

1. NEWTON MECHANIK

Darstellung von Bahnkurven

$$\mathbf{r} = x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y + z\mathbf{e}_z := \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = R$$

Achtung $\mathbf{r} \neq R$

Dies kann man gut sehen anhand einem gedrehten KS' sehen:

$$\mathbf{r} = x'\mathbf{e}'_x + y'\mathbf{e}'_y + z'\mathbf{e}'_z := \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = R'$$

2. LAGRANGE MECHANIK

1) Lagrangegleichungen 1. Art

Verallgemeinerung der Newtonschen Axiome zur Lösung von Problemen mit Zwangsbedingungen g .

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F} + \mathbf{Z} \quad \text{Zwangskraft: } \mathbf{Z} \quad (2.1)$$

Definition 2.1

Holonomie/Integrable Zwangsbedinungen: Sind Zwangsbedingungen die als Gleichungen zwischen den Ortsvariablen \mathbf{r}_i des Systems und der Zeit in flogender Form formuliert werden können:

$$g_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t) = 0 \quad \alpha = 1, \dots, R \quad (R\text{-Zw.Bed.})$$

Definition 2.2

Anholonome Zwangsbedingungen: Sind Zwangsbedingungen die nicht als holonome Zwangsbedingungen geschrieben werden können e.g. Ungleichungen oder:

$$g_\alpha(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \dot{\mathbf{r}}_1, \dot{\mathbf{r}}_2, \dots, \dot{\mathbf{r}}_N, t) = 0 \quad \alpha = 1, \dots, R$$

Note: Zwangsbedingungen für ein Teilchen

1. Eine Zwangsbed. \Rightarrow Einschränkung auf Fläche.
2. Zwei unab. Zwangsbed. \Rightarrow Einschränkung auf Kurve.
3. Drei unab. Zwangsbed. \Rightarrow alle drei Koordinaten x, y, z sind festgelegt, keine Bewegung mehr erlaubt.

Note: Zwangsbedungen für mehrere Teilchen

1. Die mögliche Anzahl R der Bedingungen ist durch $R \leq 3N - 1$ begrenzt.
2. Damit ist die Anzahl der Freiheitsgrade $f = 3N - R$.

Definition 2.3 Rheonome Zwangsbedingung: Sind zeitabhängige Zwangsbedingungen im Gegensatz dazu sind **skleronome Zwangsbedingungen** zeitunabhängig.

Zwangskräfte \mathbf{Z}

Problem: wir kennen nur die Zwangsbedingungen g sind nach eq. (2.1) aber an den Zwangskräften \mathbf{Z} interessiert.

Idee: Eine Einschränkung eines Teilchens durch eine holonome Zw. g beschränkt die Bewegung des Teilchens auf eine Fläche ein. Dies bedeutet aber wiederum das sich das Teilchen frei auf der Fläche bewegen kann und dies wiederum impliziert das die Kraft nur orthogonal wirken kann:

$$g(\mathbf{r}, t) = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \mathbf{Z} \parallel \text{grad } g(\mathbf{r}, t) \\ \Rightarrow \text{Ansatz: } \mathbf{Z}(\mathbf{r}, t) = \lambda(t) \text{grad } g(\mathbf{r}, t)$$

Lagrangegleichungen 1. Art

$$m_n \ddot{\mathbf{x}}_n = \mathbf{F}_n + \sum_{\alpha=1}^R \lambda_\alpha \frac{\partial g_\alpha(x_1, \dots, x_{3N}, t)}{\partial x_n} \quad (2.2)$$

$$g_\alpha(x_1, \dots, x_{3N}, t) = 0 \quad \alpha = 1, \dots, R \quad n = 1, \dots, 3N$$

Bemerkunge

1. $3N + R$ Gleichungen für $3N + R$ unbekannte Funktionen $x_n(t)$ und $\lambda_\alpha(t)$.
2. $3N$ dgl. 2. Ordnung.
3. R algb. Gleichungen.

Vorgehen

1. Formulierung der Zwangsbedingungen g und Aufstellung der Lagrangegleichungen.
2. Elimination der λ_α .
3. Lösung der Bewegungsgleichungen $\Rightarrow \mathbf{x}$ und bestimmung der Integrationskonstanten.
4. Bestimmung der Zwangskräften.

2) Lagrangegleichungen 2. Art

Ist man an den Zwangskräften nicht explizit interessiert ist es bequemer eine Formulierung zu wählen, bei der die Zwangskräfte \mathbf{Z} aus den Bewegungsgleichungen eleminiert werden.

Idee: Bei R Zwangsbedingungen g sind nur $f = 3N - R$ der $3N$ kartesischen Koordinaten voneinander unabhängig. \Rightarrow wir können f verallgemeinerte koordinaten wählen.

$$\text{Generalisierte Koordinaten} \quad q_1, q_2, \dots, q_f$$

1. Diese müssen alle andern Koordinaten festlegen: $x_n = x_n(q_1, q_2, \dots, q_f, t) \quad n = 1, 2, \dots, 3N$
2. Die Zwangsbed. für beliebige Werte der q_i erfüllen. $g_\alpha(x_1(q_1, \dots, q_f, t), \dots, x_{3N}(q_1, \dots, q_f, t), t) \equiv 0$

Definition 2.4 Lagrangefunktion:

$$\mathcal{L}(q, \dot{q}, t) = K(q, \dot{q}, t) - W(q, \dot{q}, t) \quad (2.3)$$

Definition 2.5 Lagrange Gleichungen 1. Art:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{x}}_k} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{x}_k} + \sum_{\alpha=1}^R \lambda_\alpha \frac{\partial g_\alpha}{\partial \mathbf{x}_k} \quad k = 1, \dots, f \quad (2.4)$$

Definition 2.6 Euler-Lagrange Gleichungen (2. Art):

$$\frac{d}{dt} \underbrace{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}_k}}_{\text{Kan. Imp.}} = \underbrace{\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}_k}}_{\text{Kan. Kraft}} \quad \Leftrightarrow \quad \underbrace{\frac{d}{dt} p}_{\text{2.Newt. Axiom}} = F \quad k = 1, \dots, f \quad (2.5)$$

Bemerkungen

1. Nur $f = 3N - R$ anstatt $3N + R$ -Gleichungen für die Lagrange Gleichung 1. Art.
2. System von f Dgl.s 2. Ordnung für die Bahnkurven $\mathbf{q}_k(t)$.
3. Benötigt $2f$ Anfangsbedingungen für $\mathbf{q}_k(0)$ und $\dot{\mathbf{q}}_k(0)$.
4. Aufstellung für komplexe Systeme viel einfacher als dass Aufstellen der Bewegungsgleichungen selbst, da die L.G. 2. Art eine skalare Grösse ist. \Rightarrow Obwohl die Newton Gleichung nur $3N$ gekoppelte Dgl. 2. Ord. ($m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F}(\mathbf{r})$) hat wird häufig die L.G. 2. Art bevorzugt.
5. Nicht nur für **Inertialsysteme** gültig.
6. Für konservative Kräfte gilt $\mathbf{W}(q, \dot{q}, t) = W(q, t)$, da W wegunabhängig/eine Zustandsgrösse sein muss (=eine Grösse die nur vom Ort und der Zeit abhängt).
7. Euler-Lagrange Formulierung ist gleichbedeutend mit Newtons zweitem Gesetz.

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}_k} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial r_k} = m_k \ddot{\mathbf{r}} - \mathbf{F}_k = 0$$

Newtonsche Herleitung

Die Zwangsbed. müssen für beliebige q_i gelten und sind damit unabhängig von den verallg. Koordinaten.

$$\frac{dg_\alpha}{dq_k} = 0 \stackrel{\text{Chain R.}}{\Leftrightarrow} \sum_n^{3N} \frac{\partial g_\alpha}{\partial x_n} \frac{\partial x_n}{\partial q_k} = 0 \quad k = 1, \dots, f$$

Equation (2.2) / $\cdot \partial x_n / \partial q_k$

$$\sum_{n=1}^{3N} m_n \ddot{x}_n \frac{\partial x_n}{\partial q_k} = \sum_{n=1}^{3N} \mathbf{F}_n \frac{\partial x_n}{\partial q_k} + 0 \quad k = 1, \dots, f$$

$$\begin{aligned} 1. \quad & \frac{d}{dt} x_n(q(t), t) = \sum_k \frac{\partial x_n}{\partial q_k} \dot{q}_k + \frac{\partial x_n}{\partial t} \\ 2. \quad & \frac{\partial \dot{x}_n(q, \dot{q}, t)}{\partial \dot{q}_k} = \frac{\partial x_n(q, t)}{\partial q_k} \\ 3. \quad & \text{Für konservative Kräfte gilt :} \\ & F_n = -\text{grad } W(q_i(t), t) = -\frac{\partial W}{\partial x_n} \\ \Rightarrow & \frac{\partial x_n}{\partial q_k} F = -\frac{\partial x_n}{\partial q_k} \frac{\partial W}{\partial x_n} = -\frac{\partial W}{\partial q_k} \\ \Rightarrow & \sum_{n=1}^{3N} m_n \ddot{x}_n \frac{\partial x_n}{\partial q_k} = \sum_{n=1}^{3N} -\frac{\partial W}{\partial q_k} \quad k = 1, \dots, f \end{aligned}$$

Proof Sei: $K = \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2$ und bemerke:

$$\begin{aligned} 1. \quad & \frac{d}{dt} \frac{\partial}{\partial \dot{\mathbf{q}}_k} K \stackrel{\text{C.R.}}{=} \frac{d}{dt} m \mathbf{v} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \dot{\mathbf{q}}_k} \stackrel{\text{P.R.}}{=} m \frac{d\mathbf{v}}{dt} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \dot{\mathbf{q}}_k} + m \mathbf{v} \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \dot{\mathbf{q}}_k} \\ 2. \quad & \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \dot{\mathbf{q}}_k} = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{q}_k} \quad \text{and} \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathbf{x}(q_k(t), t)}{\partial \mathbf{q}_k} \stackrel{\text{Schwartz}}{=} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}_k} \frac{d\mathbf{x}}{dt} \\ \Rightarrow & \sum_{n=1}^{3N} \frac{d}{dt} \frac{\partial K}{\partial \dot{\mathbf{q}}_k} - m \mathbf{v}_n \frac{\partial}{\partial \dot{\mathbf{q}}_k} \mathbf{v}_n = \sum_{n=1}^{3N} -\frac{\partial W}{\partial \mathbf{q}_k} \\ 3. \quad & \frac{\partial K}{\partial \mathbf{q}_k} \stackrel{\text{P.R.}}{=} m \mathbf{v} \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial \mathbf{q}_k} \quad \text{and} \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial W(q_i(t), t)}{\partial \dot{\mathbf{q}}_k} = 0 \\ \Rightarrow & \frac{d}{dt} \frac{\partial (K - W)}{\partial \dot{\mathbf{q}}_k} = \frac{\partial (K - W)}{\partial \mathbf{q}_k} \end{aligned}$$

□

Beispiel: freie Kreisbewegung

3) Hamiltonsches Prinzip

Definition 2.7 Wirkunsfunktional:

$$S[q] := \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(q, \dot{q}, t) dt = \int_{t_1}^{t_2} K(q, \dot{q}, t) - W(q, \dot{q}, t) dt$$

Principle 2.1 Hamilton Prinzip: Die Wahre entwicklung q eines Systems beschrieben durch N generalisierten Koordinaten $\mathbf{q} = (q_1, \dots, q_N)$, im Konfigurationsraum \mathbb{R}^f , zwischen zwei Zuständen $q(t_1)$ und $q(t_2)$ ist ein **stationärer Punkt**(=Pkt. an dem die Variation Null ist).

$$\delta S \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.6)$$

Bemerkung

Dies ist einlächend wenn man sich überlegt dass man für den Weg des geringsten Widerstandes eine möglichst kleine kinetische Energie und grosse pot. Energie möchte.

Proof Herleitung der E.L. Gl. mittels Hamiltonprinzip

$$\text{Sei: } \mathbf{y}_\epsilon(v) := \mathbf{q}(t) + \epsilon \mathbf{v}(t) \quad \text{mit} \quad v \in C_0^\infty$$

$$\text{Sei: } \Phi_\epsilon := \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(\mathbf{y}(t), \dot{\mathbf{y}}(t), t) dt = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}_\epsilon dt$$

Wir wissen das **S**[\mathbf{x}] ein Minimum für $\mathbf{x} = \mathbf{q}$ hat $\Rightarrow \Phi(\epsilon)$ muss ein Minimum für $\epsilon = 0$ haben.

$$\begin{aligned} \Phi'(\epsilon) &= \frac{d \mathcal{L}_\epsilon}{d \epsilon} = \frac{d}{d \epsilon} \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}_\epsilon dt = \int_{t_1}^{t_2} \frac{d \mathcal{L}_\epsilon}{d \epsilon} dt \\ \frac{d \mathcal{L}_\epsilon}{d \epsilon} &= \frac{\partial \mathcal{L}_\epsilon}{\partial t} \frac{dt}{d \epsilon} + \frac{\partial \mathcal{L}_\epsilon}{\partial \mathbf{y}_\epsilon} \frac{d \mathbf{y}_\epsilon}{d \epsilon} + \frac{\partial \mathcal{L}_\epsilon}{\partial \dot{\mathbf{y}}_\epsilon} \frac{d \dot{\mathbf{y}}_\epsilon}{d \epsilon} \\ &= \frac{\partial \mathcal{L}_\epsilon}{\partial \mathbf{y}_\epsilon} v(t) + \frac{\partial \mathcal{L}_\epsilon}{\partial \dot{\mathbf{y}}_\epsilon} \dot{v}(t) \end{aligned}$$

Wenn $\epsilon = 0$ gilt $\mathbf{y}_\epsilon = \mathbf{q}(t)$ und $\mathcal{L}_\epsilon = \mathcal{L}(q, \dot{q}, t)$

$$\begin{aligned} \Phi'(0) &= \left. \frac{d \Phi}{d \epsilon} \right|_{v=0} = \int_{t_1}^{t_2} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}} v(t) + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} \dot{v}(t) \right] \\ &\stackrel{\text{I.B.P.}}{=} \int_{t_1}^{t_2} \left[\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} \right] v(t) + \underbrace{\left[v(t) \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}} \right]}_{=0} \bigg|_{t_1}^{t_2} \end{aligned}$$

$$0 \stackrel{\text{F.L.C.V}}{=} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{q}} - \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{q}}}$$

□

4) Hamilton Formulation

Definition 2.8 Symmetrie: Invarianz eines Systems unter einer Transformationsoperation.

Definition 2.9 Symmetrietransformation: Transformation die den Zustand eines physikalischen Systems nicht ändert.

Definition 2.10 Erhaltungsgrösse: Physikalische Grösse Q die zeitlich konstant ist.

$$\frac{d}{dt} Q = 0 \quad \Leftrightarrow \quad Q = \text{consty}$$

Definition 2.11 Zyklische Variable: Variable von der die Lagrangefunktion nicht abhängig ist.

5) Noether Theorem

Theorem 2.1 Noether Theorem: Zu jeder kontinuierlichen Symmetrie eines physikalischen Systems gehört eine Erhaltungsgrösse.

$$\mathcal{L}(T(\mathbf{q}_i)) = \mathcal{L}(\mathbf{q}_i) \longrightarrow \text{Erhaltungsgrösse} \quad (2.7)$$

Zeittranslations-Invarianz	\longrightarrow	Energieerhaltung
Translations-Invarianz	\longrightarrow	Impulserhaltung
Dreh-Invarianz	\longrightarrow	Drehimpulserhaltung
Spezielle Symmetrie	\longrightarrow	Spez. Erhaltungsgrössen

6) Hamilton Formalismus

Definition 2.12 Hamiltonfunktion:

$$H = \mathbf{T} + \mathbf{W} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \quad (2.8)$$

Die Hamiltonfunktion kann auch in abhängigkeit der Lagrange Funktion eq. (2.3) formuliert werden.

$$H = \sum_{i=1}^f \mathbf{p}_i \dot{\mathbf{q}}_i - \mathcal{L}(q, \dot{q}, t) \quad (2.9)$$

Bemerkungen

- 1. Die $2f$ Variablen $\boldsymbol{q} = q_1, \dots, q_f$ und $\boldsymbol{p} = p_1, \dots, p_f$ heissen **kanonische Variablen** des Set.
- 2. Die Hamilton Funktion beschreibt die Gesamtenergie falls:
 - a) Die Zwangsbed. nicht explizit von der Zeit abhängen.
 - b) Die potentielle Energie unabhängig von der Geschwindigkeit ist, also nur vom Zustand abhängt.
$$\Rightarrow H(\boldsymbol{p}(t), \boldsymbol{q}(t)) = H(\boldsymbol{p}(0), \boldsymbol{q}(0)) = E$$

Proof

$$\begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \\ &= \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} + \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0 \end{aligned}$$

□

Proof using theorem 2.1 $\mathcal{L}(t + \delta t) = \mathcal{L}(t)$

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} \delta t = \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} \dot{q}_i - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \right) \delta t \\ &\stackrel{\text{eq. (2.3)}}{=} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} - \left[\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \frac{d}{dt} \dot{q}_i \right] \right) \delta t \\ &\stackrel{\text{P.R.}}{=} \frac{d}{dt} \underbrace{\left(\mathcal{L} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i \right)}_{=:-H} \delta t \Rightarrow H = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i - \mathcal{L} = \text{const} \end{aligned}$$

□

Definition 2.13 Hamilton Bewegungsgleichungen:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (2.10)$$

Bemerkung

- 1. Reduktion von f Dgl.s 2. Ordnung [eq. (2.5)] zu 2·f gekoppelten Dgls 1. Ordnung
- 2. Ermöglicht viele schlaue transformationen.
- 3. Wieder unabhängig vom Inertialsystem.

Proof

$$\begin{aligned} d\mathcal{L} &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} d\dot{q}_i + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_i} dq_i + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} dt \\ &\stackrel{\text{eq. (2.5)}}{=} p_i d\dot{q}_i + \dot{p}_i dq_i + \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} dt \quad \text{mit} \quad \dot{p} = \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i} \\ \\ dH &= dp_i \dot{q}_i + p_i d\dot{q}_i - p_i d\dot{q}_i - \dot{p}_i dq_i - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} dt \\ &= dp_i \dot{q}_i - \dot{p}_i dq_i - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} dt \\ \Rightarrow \text{E.g.:} \quad \left. \frac{\partial H}{\partial t} \right|_{d\boldsymbol{p}=d\boldsymbol{q}=0} &= - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} \stackrel{K=T(q,\dot{q})}{=} \frac{\partial W}{\partial t} \end{aligned}$$

□

7) Lagrange Multiplikator Methode

Definition 2.14 Lagrange Multiplikator Methode:

3. PHÄNOMENOLOGISCHE THERMODYNAMIK

Definition 3.1 Zustandsvariablen: Grössen die den Zustand eines Systems eindeutig festlegen.

$f \stackrel{z.B.}{=} (E, V, N), (T, V, N), (T, P, N), (S, V, N), \dots$

\Rightarrow Zustandsgrössen müssen wegunabhängig sein $\oint df = 0$.

Definition 3.2 Zustands-funktionen/grössen: Sind grössen die alleine durch Zustandsvariablen eindeutig bestimmt werden und damit nur vom momentan Zustand abhängen.

Zustandsgrössen: $p, T, V, n, S, U, H, A, G, m$

Thermod. Potentiale

Definition 3.3 Prozessgrössen: Sind wegabhängige Grössen und sind damit keine Zustandsgrössen.

Prozessgrössen: $\Delta W, \Delta Q, \dots$

Thermodynamische Schreibweise

1. Wert= $S \stackrel{e.g.}{=} S(T, V) \stackrel{e.g.}{=} S(E, V)$
Wichtig: $S(E, V)$ und $S(T, V)$ sind verschiedene Funktionen d.h.
 $S = S(E, V) = f(E, V) = S(T, V) = g(T, V)$.

2. Partielle Ableitung
 $\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} := \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V$

3. Totales Differential von Zustandsfunktionen f
 $df = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} dy$
 $= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy := a(x, y) dx + b(x, y) dy$

Aus der zweimaligen Differenzierbarkeit von $f(x, y)$ und dem Satz von Schwarz folgt:

$\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_y$

$\underbrace{a(x, y) dx + b(x, y) dy}_{\text{vollstd. Differenzial}} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_y$

Definition 3.4 Phase: Ist ein Stoff (=reine Phase) oder Stoffgemisch (=Mischphase) in dem es keine Trennflächen zwischen makroskopischen Teilen des System gibt, an denen sich Eigenschaften und Zusammensetzung voneinander unterscheiden \Rightarrow räumlich konst. Eigenschaften.

Definition 3.5 Homogenes System: System das nur aus einer Phase besteht.

Definition 3.6 Heterogenes System: System das aus mehrern Phasen besteht.

Definition 3.7 Offenes System: Stoffaustausch über die Grenzen des Systems ist möglich.

Definition 3.8 Geschlossenes System: Stoffaustausch über die Grenzen des Systems ist nicht möglich.

Definition 3.9 Abgeschlossenes/Isoliertes System: System das weder Materie (=geschlossenes System) noch Energie mit seiner Umgebung austauschen kann.

Definition 3.10 Extensive Grössen: Sind propartional zur Grösse des Systems, also zu den Stoffmengen des Systems.
Geg.: $a + b =$ homogenes System und f eine Zustandsgrösse.
 $f = f_a + f_b \iff f$ extensiv

E.g.: m, V, G, n, U, S, \dots

Definition 3.11 Intensive Grössen: Bleiben bei Änderung der Systemrösse, unter sonst gleichen Bedingungen konstant.
 $f = f_a = f_b \iff f$ intensiv

E.g.: T, P , Energiedichte,...

Bemerkung

1. Mit Ausnahme des Volumens werden extensive Grössen i.d.R. klein geschrieben.

2. Extensive Grössen können in intensive Grössen umgewandelt werden.

$f_{\text{int.}} = \frac{f_{\text{ext.}}}{N_{\text{Sys.}}}$ (3.1)

1) Thermodynamische Zustandsgleichungen

Setzen die Zustandsgrössen p, V, T, n zueinander in Beziehung.

Rule 3.1 Ideales Gasgesetz:

$p = \frac{nR \tau}{V}$ (3.2)

Annahmen

1. Gasteilchen werden als starre Kügelchen angesehen (\cong nicht verformbar).

2. Keine W.W. zwischen Teilchen: da die Bewegungsenergie der Teilche viel grösser ist als die zwischenmolekulare Kräfte (=elekt. W.W.).

3. Betrachtung der Teilchen als Punktmassen: da der Abstand der Teilchen gegenüber ihrem Abstand zueinander und dem zu verfügung stehendem Volumen sehr klein ist.

4. Die Zusammenstösse der Teilchen miteinander und mit der Wand sollen vollkommen elastisch sein, d.h. es geht dabei keinerlei Energie verloren.

Gültigkeitsbereich

1. Für hohe Temperaturen $T \uparrow$ und kleine Drücke $p \downarrow$, da hierdurch das Volumen gross wird.

2. Vorallem für Wasserstoff und Edelgase, aufgrund des kleinen Radius und der "unverformbarkeit".

Rule 3.2 Van der Waals Gleichung:

$p = -\frac{a}{n^2} + \frac{RT}{n - b}$ mit a, b Stoffabhängige Parameter (3.3)

Verbesserung

Beachtet Eigenvolumen der Teilchen und V.d.W. Wechselwirkungen realer Gase.

2) Kalorische Zustands-/Energiegleichungen

Definition 3.12 Thermodynamische Potentiale: Sind Zustandsgrössen mit der dimension Energie, die das Verhalten thermodynamischer Systeme im Gleichgewicht vollständig beschreiben.

Diese sind: S, U, H, A, G und das grosskanonische Ensemble Ω .

Problem: beschreibung des inneren energetischen Zustands/thermodynamische potential eines Systems ist allein durch die thermodynamischen Zustandsgleichungen nicht möglich.

\Rightarrow Kalorische Zustandsgleichungen:

$U = U(T, V) \quad H = H(T, p)$ (3.4)

1. Innere/Interne Energie U

Innere Energie eines Systems ist bestimmt durch:

1. E_{kin} der Teilchen.

2. E_{pot} der Systembestandteile.

3. E_{vib} und E_{rot} der Teilchen.

4. Die Energie der chemischen Bindung der Teilchen.

Rule 3.3 1. Hauptsatz der Thermodynamik I: Die innere Energie U eines isolierten Systems ist konstant.

Rule 3.4 1. Hauptsatz der Thermodynamik II: Bei einem System $U_{\text{Sys.}}$, dass mit seiner Umgebung U_{Umg} in Kontakt steht, muss die Gesamtenergie U_{Tot} erhalten bleiben.

\Updownarrow

$\Delta U_{\text{Tot}} = \Delta U_{\text{Sys}} + \Delta U_{\text{Umg}} = 0 \quad \Delta U_{\text{Sys}} = -\Delta U_{\text{Umg}}$ (3.5)

Definition 3.13 Wärmekapazität $V = \text{const.}$

$dq \stackrel{V=\text{const.}}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \quad c_V := \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ (3.6)

c_V beschreibt also das Verhältnis von zugeführter Wärme vs Temperaturänderung bei konstantem Druck:

$c_V = \frac{dq}{dT} \quad \text{oder} \quad dq = c_V dT$ (3.7)

Molare Wärmekapazität

$C_{V,m} = c_V / m$ (3.8)

Spezifische Wärmekapazität

$C_{V,m} = c_V / n$ (3.9)

Rule 3.5 1. Hauptsatz der Thermodynamik III: In einem geschlossenem System, in dem keine chemische Reaktionen oder Phasenübergänge stattfinden besteht die Änderung der inneren Energie aus einer Änderung der Wärme q , Arbeit W oder kombination von beidem.

\Updownarrow

\nearrow Heat added to the system \nwarrow Work done by Syst.

$dU = dq + dW = dq - dW$ (3.10)

\searrow Work done on Syst.

Mit $W = W_{\text{Vol}} + W_{\text{Elekt}} = -p dV + W_{\text{Elekt}}$

Tot. Differential $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

$= dq - p dV$

eq. (3.20) $= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

$= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

Definition 3.14 Fundamentalgleichung: Für eine rev Zustandsänderung ($dq_{\text{rev.}} = T dS$) in einem geschlossenen System gilt:

$dU = T dS - p dV$ (3.11)

2. Wärmekapazität $V = \text{const}$

Betrachten wir die Änderung der inneren Energie U bei konstantem Volumen $\partial U / \partial V = 0$, so fällt uns auf dass keine Volumenarbeit verrichtet wird:

$-p dV = 0$ da $dV = 0 \Rightarrow W = 0$.

$\Rightarrow dU = dq \quad \text{für} \quad V = \text{const und } W_{\text{elek}} = 0$

Vergleichen wir nun mit dem totalen differential von U , so folgt wieder eq. (3.6)

3. Verschiedene Arten von Prozessen

Definition 3.15 Isothermer Prozess: $T = \text{const}$ (3.12)

Definition 3.16 Isochorer Prozess: $V = \text{const}$ (3.13)

Definition 3.17 Isobarer Prozess: $p = \text{const}$ (3.14)

Definition 3.18 Adiabatischer Prozess: $q = \text{const}$ (3.15)

Verschiedene Arten von Arbeit

1. Expansion gegen konst. Druck=Isobarer Prozess:

$W = -p_{\text{ext}} \int_{V_E}^{V_A} dV = -p_{\text{ext}} (V_E - V_A)$

2. Reversible isotherme Expansion:

$W = - \int_{V_E}^{V_A} p(V, T) dV \stackrel{i.d.G.}{=} -nRT \int_{V_E}^{V_A} \frac{dV}{V}$
 $= -nRT \ln \frac{V_E}{V_A}$

3. Isochore Expansion und freie Expansion ins Vakuum $p_{\text{ext}} = 0$

$p_{\text{ext}} = 0 \Rightarrow W = 0$

4. Enthalpie H

Die meisten Reaktionen im Labor laufen in offenen Gefässen ab, sie laufen also nicht bei constantem Volumen sondern unter konstantem Druck ab. Wir suchen daher eine neues Zustandsfunktionen die für konstanten Druck besonders einfach wird.

Definition 3.19 Enthalpie:

$H := U + p \cdot V \quad \text{und} \quad dH = dq + V dp = T dS + V dp$ (3.16)

Totales Diff. $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$

$= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$

$p = \text{const} \quad dH = dq \quad \text{für} \quad W_{\text{elek.}} = 0$

Bemerkungen

1. H ist eine Zustandskuntion da sie aus Zustandsfunktionen zusammengesetzt ist.

2. $dH = dU + d(pV) = dq - p dV + p dV + dpV$

5. Wärmekapazität $p = \text{const}$

Betrachten wir die Änderung der Enthalpie H bei konstantem Druck $\partial H / \partial p = 0$, so fällt uns auf dass : $-V dp = 0$.

$\Rightarrow dH = dq \quad \text{für} \quad p = \text{const und } W_{\text{elek}} = 0$

Vergleichen wir nun mit dem totalen differential von H , so folgt:

Definition 3.20 Wärmekapazität $p = \text{const.}$

$dq \stackrel{p=\text{const.}}{=} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \quad c_p := \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ (3.17)

c_p beschreibt also das Verhältnis von zugeführter Wärme vs Temperaturänderung bei konstantem Druck:

$c_p = \frac{dq}{dT} \quad \text{oder} \quad dq = c_p dT$ (3.18)

3) Spontanität von Prozessen

Definition 3.21 Reversibler Prozess: 1. Sind reibungslos, da Reibung Wärme produziert.

2. Quasi Statisch = Prozess befindet sich immer so gut wie im Glg, als im Quasigleichgewicht.

Bemerkung

In der Makrowelt gibt es keine wirklichen reversiblen Prozesse.

Rule 3.6 2. Hauptsatz der Thermodynamik: Es gibt keine Zustandsänderung, deren einziges Ergebnis die Übertragung von Wärme q von von einem Körper niederer Temperatur auf einen Körper höherer ist.

\Updownarrow

$dS_{\text{Syst.}} > 0 \quad \text{für spontane Prozesse in abgeschlossenen Systemen}$ (3.19)

Proof Für abgeschlossene Systeme definition 3.9 gilt $dq = 0$. Mit der Clausiussche Ungleichung definition 3.23 folgt dann sofort der 2. HS. \square

Definition 3.22 Entropie: Da Wärme eine Prozessgrösse ist definieren wir eine neue Zustandsfunktion, die den 2. Hauptsatz der Thermodynamik rule 3.7 mathematisch beschreibt:

$$dS_{\text{Syst.}} = \frac{dq_{\text{rev.}}}{T} \tag{3.20}$$

1. Clausiussche Ungleichung

Unter **reversiblen** Prozessbedingungen wird mehr Arbeit verrichtet als unter **irreversiblen**.

Dies ist, da Arbeit eine Prozessgrösse ist und in der Form von Wärme verloren geht. Da die innere Energie eine Zustandsfunktion ist gilt:

$$\begin{aligned} dU &= dq + dW = dq_{\text{rev.}} + dW_{\text{rev.}} \\ \Rightarrow dq_{\text{rev.}} - dq &= dW - dW_{\text{rev.}} \geq 0 \\ \Rightarrow dq_{\text{rev.}} &\geq dq \Rightarrow \frac{dq_{\text{rev.}}}{T} \geq \frac{dq}{T} \end{aligned}$$

Definition 3.23 Clausiussche Ungleichung:

$$dS \geq \frac{dq}{T} \tag{3.21}$$

Umgebungsentropie

Die Umgebung entspricht einem Reservoir konstanten Volumens $\Rightarrow \Delta U_{\text{mg.}} \stackrel{V=\text{const}}{=} \Delta q_{\text{Umg.}}$. Da die innere Energie eine Zustandsgrösse ist (=Wegunabhängig), hängt sie nicht davon ab ob ein Prozess reversible od. irreversible abläuft:

$$\Delta S_{\text{Umg.}} = \frac{dq_{\text{Umg.}}}{T} \tag{3.22}$$

Bemerkungen

1. Arbeit erfordert eine geordnete Teilchenbewegung.
2. Um Wärme von einem System niedriger Temperatur T_1 zu einem System höherer Temperatur T_2 zuzuführen, müssen wir Arbeit am System verrichten. Dies erfordert zwar Ordnung und damit eig. eine Verminderung der Entropie des Systems, allerdings bleibt die Entropie für das ges. System = Syst. + Umgb. für reversible Prozesse konstant. Für irreversible Prozesse geht Arbeit in Form von Reibungswärme verloren $\Rightarrow dS > 0$.

Rule 3.7 3. Hauptsatz der Thermodynamik/Nernst Theorem: Es ist nicht möglich ein System bis zum absoluten Nullpunkt abzukühlen.

2. Weitere Thermodynamische Potentiale

Betrachten wir die Clausiussche Ungleichung bei bei konstantem Volumen $dq_V \stackrel{V=\text{const}}{=} dU$ bzw. konstantem

Druck $dq_P \stackrel{p=\text{const}}{=} dH$ so folgt mit definition 3.23:

$$\frac{dU}{dT} - T \frac{dS}{dT} \leq 0 \quad \text{für} \quad V = \text{const} \tag{3.23}$$

$$\frac{dH}{dT} - T \frac{dS}{dT} \leq 0 \quad \text{für} \quad p = \text{const} \tag{3.24}$$

Definition 3.24 Freie/Helmoltz Energie:

$$F := U - TS \tag{3.25}$$

$$\begin{aligned} \text{Tot. Differential} \quad dF &:= dU - d(TS) \\ &= -p dV - S dT \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \end{aligned}$$

Definition 3.25 Freie Enthalpie/Gibbs Energie:

$$G := H - TS \tag{3.26}$$

$$\begin{aligned} \text{Tot. Differential} \quad G &:= dH - d(TS) \\ &= V dp - S dT \\ &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \end{aligned}$$

Spontanität von Prozessen

Mit eqs. (3.23) und (3.24) folgt für die Spontanität von Prozessen

$$dF(T, V) \leq 0 \quad \text{für} \quad V = \text{const} \tag{3.27}$$

$$dG(T, p) \leq 0 \quad \text{für} \quad p = \text{const} \tag{3.28}$$

Exothermer Prozess $\Delta H > 0$

Wärme wird an Umgebung abgegeben.

Endothermer Prozess $\Delta H < 0$

Wärme wird von Umgebung aufgenommen.

Exergonischer Prozess $\Delta U > 0$

Prozess läuft freiwillig ab.

Endergoner Prozess $\Delta U < 0$

Prozess läuft nicht freiwillig ab.

Bemerkung

$$\begin{aligned} dF &= dq_{\text{rev.}} - p dV - T dS - dTS \\ \Rightarrow dF &= -p dV - S dT \\ dG &= T dS + V dp - T dS - dTS \\ \Rightarrow dG &= V dp - S dT \end{aligned}$$

Relationen

Aus den totalen Differentialen der einzlnen Potentiale lassen die folgenden Beziehungen ablesen:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \tag{3.29}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_S = -p \tag{3.30}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V \tag{3.31}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \tag{3.32}$$

Maxwell Relationen

Mittels des Satzes von Schwartz und eqs. (3.29) to (3.32) lassen sich die so genannten Maxwell Relationen Herleiten z.B. angewendet auf die innere Energie:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right]_S &= \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right]_V \\ \left[\frac{\partial}{\partial V} T\right]_S &= \left[\frac{\partial}{\partial S} (-p)\right]_V \end{aligned}$$

Rule 3.8 Maxwell-Relationen:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{3.33}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{3.34}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa} \tag{3.35}$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\beta \tag{3.36}$$

4) Das Chemische potential

Einleitung

Bis jetzt haben wir die Änderung der thermodynamischen Potential nur für Systeme mit konstanten Stoffmengn betrachtet. Da chemische Reaktionen aber Reaktanten (=Reaktionspartner) verbrauchen und Produkte erzeugen erfordert es jedoch, dass wir die Definitionen der Potentiale Anpassen.

$$\begin{aligned} \text{z.B.} \quad dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, n_1, n_2, \dots} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, n_1, n_2, \dots} dT \\ &\quad + \sum_i^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j \neq i} dn_i \end{aligned}$$

Definition 3.26 Partielle Molare Grössen Y_i : Die partielle molare Grösse Y_i einer Mischkomponente i ist definiert als die Änderung von Y bei zugabe von 1mol der Komponente i , bei konstanten anderen Grössen.

$$\text{Sei:} \quad Y = Y(x_1, x_1, \mathbf{n}) \quad Y_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{x_1, x_2, n_j \neq i}$$

Definition 3.27 Chemisches Potential: $j \neq i$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j} \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, p, n_j} \tag{3.37}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V, T, n_j} \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j} \tag{3.38}$$

Definition 3.28 Thermodynamischen Potentiale:

$$U = T dS - p dV + \mu dN \tag{3.39}$$

$$F = -S dT - p dV + \mu dN \tag{3.40}$$

$$H = T dS + V dp + \mu dN \tag{3.41}$$

$$G = -S dT + V dp + \mu dN \tag{3.42}$$

Duhem-Gibbs-Relation

Das chemische Potential hat eine besonders einfache Beziehung zur freien Enthalpie $G = G(T, p, N)$: Als extensive Grösse lässt sich G schreiben als:

$$G(T, p, N) \stackrel{eq. (3.1)}{=} n G_m(T, p, N)$$

Mit $G = n\mu$ folgt dann für das totale Differential:

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i \stackrel{eq. (3.42)}{=} -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dn_i$$

Definition 3.29 Duhem-Gibss-Relation:

$$\sum_i n_i d\mu_i = -S dT + V dp \tag{3.43}$$

Grosskanonisches Potential

$$\begin{aligned} \Omega &= F - n\mu = U - TS - n\mu \\ d\Omega &= -S dT - p dV - n d\mu \\ \Rightarrow \Omega &= \Omega(T, V, \mu) \end{aligned}$$

Bemerkungen

1. Aus eq. (3.43) folgt das T und p die natürlichen Variablen des chemischen Potentials sind:
 $\mu = \mu(T, p)$
2. Im Glg. ist das chem. Pot. jedes einzelnen Stoffes der Ganzen Mischung Gleich.

4. STATISTISCHE THERMODYNAMIK

1) Einleitung

Axiom 4.1 First Probability Axiom: The probability of an event is a non-negative real number.
$$P(E) \in \mathbb{R}, \quad P(E) \geq 0, \quad \forall E \in F \quad (4.1)$$
$$F : \text{Event Space} \quad E : \text{Event}$$

Axiom 4.2 Second Probability Axiom: The sum of the probabilities of all events equals to one \iff there is a certainty that anything will happen:

$$P(\Omega) = 1 \iff \sum_r p_r = 1 \quad (4.2)$$

Ω : Sample Space $F \subseteq \Omega$

Axiom 4.3 Third Probability Axiom: If two sets are disjoint, then the sum of either happening is the sum of their probabilities.

$$P\left(\bigcup_{i=1}^{\infty} E_i\right) = \sum_i P(E_i) \quad (4.3)$$

Definition 4.1 Permutation $N!$: Auf wieviele Arten lassen sich N unterscheidbare Objekte (e.g. Kugeln verschiedener Farbe) anordnen.

$$P(N) = N! \quad (4.4)$$

Bemerkung

Für die erste Kugel gibt es n mögliche Anordnungen, für die Zweite dann noch (n-1) usw.

Definition 4.2 Poly/Multinomialkoeffizient: Gibt es unter N Objekten n_1 gleiche (e.g. 5 rote) sowie n_2, \dots, n_k gleiche so ist die Wahrscheinlichkeit/mögliche Anzahl an Anordnungen geringer.
Dies liegt daran das es uns gleich ist ob die 1. oder 5. rote Kugel neben einer schwarzen liegt.

$$P\left(\begin{matrix} N! \\ n_1!, \dots, n_k! \end{matrix}\right) = \frac{N!}{n_1! \cdot \dots \cdot n_k!} \quad (4.5)$$

Definition 4.3 Mikrozustand: Ist ein eindeutig spezifizierter Zustand des Systems.
z.B. die spezifische Anordnung von Energie auf einen Oszillator.

Definition 4.4 Besetzungszahlen a_i : Anzahl a_i der Einheiten die den i -ten (mikro-)Zustand besetzen.

Definition 4.5 Konfiguration $\{a_0, a_1, \dots, a_n\}$: Ist die Angabe der Besetzungszahlen a_0, a_1, \dots aller Mikrozustände eines Systems in der Form $\{a_0, a_1, \dots, a_n\}$.
Entspricht damit der Momentanen Anordnung der gesamten, dem System zu verfügung stehenden Energie E_{tot} über die verfügbaren Zustände des Systems.

Bemerkung

- 1. Dabei entspricht a_0 der Anzahl an Moleküle die den Zustand E_0 besetzen, usw.
- 2. Die Konfiguration ändert sich ständig, da sich die Besetzungszahlen der Niveaus ändern.

Definition 4.6 Makrozustand: Spezifiziert die makroskopischen Eigenschaften, wie etwa Druck od. Temperatur eines Systems.
Die makroskopischen Eigenschaften ergeben sich dabei aus den gemittelten Werten, der Eigenschaften der Mikrozustände.

Wahr. für Mikrozust. 1 \hookleftarrow
Makrozustand $= \{p_k\} = (p_1, \dots, p_N)$
Wahr. für Mikrozust. k \hookleftarrow

Idee

Wir interessieren uns eig. nur für die makroskopischen Eigenschaften des System und nicht für die exakten Mikrozustände.

Definition 4.7 Ensemble: Betrachte eine grosse Anzahl von Systemen gleicher makroskopischer Eigenschaften (\cong Kopien).

Ensemble Durchschnitt/Scharmittel

Der Wert einer makroskopischen Observable $\langle X \rangle$ lässt sich aus einer Summe berechnen.
Dabei multipliziert man die Wahrscheinlichkeiten p_i , $i \in \{1, \dots, N\}$ der N Mikrozustände mit dem Wert der Observablen X_i der entsprechenden Mikrozustände.
 \Rightarrow der Makrozustand kann also durch ein **statistisches Ensemble** repräsentiert werden.

Definition 4.8 Ensemble Durchschnitt/Scharmittel:

\nwarrow Anzahl an Mikrozuständen

$$\langle X \rangle = \sum_i^N p_i X_i \quad (4.6)$$

Definition 4.9 Zeitmittel:

$$\overline{X(t)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t X(\tau) d\tau \quad (4.7)$$

Bemerkung

Nach einer unendlich langen Zeit werden alle möglichen Mikrozustände durchlaufen.

Rule 4.1 Erdogenhypothese: Für $\lim_{t \rightarrow \infty}$ gilt:

$$\overline{X(t)} = \langle X \rangle \quad (4.8)$$

Schlussfolgerung

1. man kann die Entwicklung über einen langen Zeitraum verfolgen und über diese Zeit mitteln, also den Zeitmittelwert bilden, oder.
Ein Würfel wird unter den gleichen Bedingungen n-mal geworfen.
2. man kann alle möglichen Zustände betrachten und über diese mitteln, also das sogenannte Scharmittel (Ensemble-Mittel) bilden.
n-Gleichartige Würfel werden einmal geworfen.

Bemerkungen

1. Gilt nur für Systeme im Gleichgewicht.
2. Nachteil 1 des Zeitmittel: benötigt Anfangsbedingung.
3. Nachteil 2 des Zeitmittel: Eine Trajektorie (Bahnkurve) im Phasenraum besucht jeden Mikrozustand (Punkt) nur selten.

Fragen

- ① Welche Energiekonfiguration ist am Wahrscheinlichsten?
- ② Sind alle Mikrozustände gleich wichtig?
- ③ Wie Approximiert man die Mikrozustände?

Definition 4.10 ?? ② Gleichgewicht:

Sind Makrozustände maximaler Entropie in denen bestimmte makroskopische Observablen (in abh. des Ensembles) konstante Werte annehmen.

Bemerkung

Wie Wahrscheinlich ein Mikrozustand ist, wird von den äusseren Bedingungen abhängen, dem dass System unterworfen ist.

Postulate 4.1 Gleicher a priori Wahrscheinlichkeiten: Für ein **isoliertes** System definition 3.9 im Gleichgewicht sind alle Mikrozustände eines **Ensembles** gleichwahrscheinlich.

$p_i = \text{const}$

\Rightarrow die Art des Ensembles hängt von der Art der konstanten Observablen $\langle X \rangle$ ab.

Definition 4.11 Gewicht: Ist die Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten einer gegebenen Konfiguration $\{a_0, a_1, \dots, a_n\}$ in einem System von N Teilchen.
Damit Entspricht das Gewicht einer gegebenen Energiekonfiguration also der Anzahl an Mikrozustände.

$$W^{eq.} \stackrel{(4.5)}{=} \binom{N}{a_0, a_1, \dots, a_n} = \frac{N!}{a_0! \cdot a_1! \cdot \dots \cdot a_n!} = \frac{N!}{\prod_i a_i!} \quad (4.9)$$

N: Anzahl der Einheiten, über die die Energie verteilt wird.

Corollary 4.1 Diskrete Gleichverteilung (Laplace Experiment): Nach postulate 4.1 folgt für die Wahrscheinlichkeitsverteilung die Gleichverteilung:

$$P(A) = \frac{|A|}{|\Omega|} = \frac{\text{Anzahl günstiger Fälle}}{\text{Anzahl möglicher Fälle}} \quad (4.10)$$

Definition 4.12 Wahrscheinlichkeit einer Konfiguration $i := \{a_0, a_1, \dots, a_n\}$: Ist nach corollary 4.1 gleich:

$$P_i = \frac{W_i}{W_1 + \dots + W_N} = \frac{W_i}{\sum_j W_j} \quad (4.11)$$

Definition 4.13 ?? ① Dominante Konfiguration: Ist die Konfiguration $j := \{a_0, a_1, \dots, a_n\}$ mit dem Grössten Gewicht $W_j = \max_i W_i$ und damit diejenige mit der grössten Wahrscheinlichkeit:

$$P_j = \max_i \frac{W_i}{W_1 + \dots + W_N} = \max_i \frac{W_i}{\sum_k W_k} \quad (4.12)$$

Bemerkungen

1. $W = 1 \iff$ es gibt nur eine einzige Möglichkeit diese Konfiguration zu realisieren/die Energien auf die Mikrozustände aufzuteilen \Rightarrow sehr unwahrscheinlich.
2. Wenn sich das System aus N teilchen vergrössert, so sinkt zwar die **absolute Wahrscheinlichkeit** der einzelnen Konfigurationen. Dies liegt daran das die Gewichte der Konfigurationen grösser werden.
 \Rightarrow Zähler in eq. (4.12) wächst im vergleich zum Nenner Stärker.
Allerdings sinkt die Wahrscheinlicheit der Dominanten Konfiguration langsamer im vergleich zu den Anderen.
 \Rightarrow die **relative Wahrscheinlichkeit**/das Gewicht nimmt also im Vergleich zu den anderen Konfigurationen zu.
Resultat: für sehr grösse Systeme/im Limit $N \rightarrow \infty$ wird also nur noch die Dominante Konfiguration zu beobachten sein.

2) Die Boltzmann-Verteilung

Es stellt sich nun die Frage wie sich diese dominanten Konfiguration identifizieren lässt.

Wir wissen das die dominante Konfiguration das grösste Gewicht hat \Rightarrow Um die dominante Konfiguration $\{a_i^{\text{max}}\}_{i=1}^n$ zu berechnen suchen wir das Maximum des Gewichts definition 4.11.

Da W bei molekularen Systemen sehr gross ist, und es zu vereinfachen führt erweist es sich als einfacher $\ln W$ zu maximieren.

$$dW \iff d \ln W$$

Dabei verlangen wir zwei Einschränkungen:

$$N = \sum_i a_i \iff \text{Anzahl der Teichen ist konstant} \quad (4.13)$$

$$E_{\text{tot}}^{eq.} \stackrel{(4.6)}{=} \sum_i a_i E_i \iff \text{Energie ist konstant} \quad (4.14)$$

Bemerkung

Dies Einschränkungen entsprechen gleich dem kanonischen Ensemble, wie wir im nächsten Abschnitt sehen werden.

Achtung: die Energien der einzelnen Mikrozustände E_i sind nicht konstant, die Temperatur aber schon \Rightarrow nicht mit dem mikrokanonischen Ensemble verwechseln.

Problem: die a_i sind nicht länger unabhängig voneinander \Rightarrow können nicht einfach partiell nach allen a_i ableiten.

Lösung: Lagrange Multiplikator Methode section 7.

Zwangsbedingungen

$$C_1 = \sum_i a_i - N \stackrel{!}{=} 0 \quad (4.15)$$

$$C_2 = \sum_i a_i E_i - E_{\text{tot}} \stackrel{!}{=} 0 \quad (4.16)$$

Lagrange Funktion

$$\mathcal{L} = \ln W - \alpha C_1 - \beta C_2 = \ln \left(\frac{N!}{\prod_i a_i!} \right) - \alpha C_1 - \beta C_2$$

$$= \ln(N!) - \sum_i \ln(a_i!) - \alpha C_1 - \beta C_2$$

$$\stackrel{eq. (11.2)}{=} N \ln N - N - \sum_i (a_i \ln a_i - a_i) - \alpha C_1 - \beta C_2$$

Maximum

Mit: $\frac{\partial N}{\partial a_j} = 0$ und $\frac{\partial \sum_i a_i}{\partial a_j} = 1$ folgt:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial a_j} \stackrel{eq. (11.3)}{=} \ln a_j - \alpha - \beta E_j \stackrel{!}{=} 0$$

$$a_j = e^{-\alpha} e^{-\beta E_j} \quad (4.17)$$

Damit haben wir einen Ausdruck für die Besetzungszahlen der dominanten Konfiguration gefunden.

Wahrscheinlichkeiten

Für die Wahrscheinlichkeiten der Bestungszahlen der Dominanten Konfiguration \iff Wahrscheinlicheiten der Mikrozustände, erhalten wir:

$$p_j = \frac{a_j}{N} = \frac{e^{-\alpha} e^{-\beta E_j}}{\sum_k^n a_k} = \frac{e^{-\alpha} e^{-\beta E_j}}{\sum_k^n e^{-\alpha} e^{-\beta E_k}} = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_k^n e^{-\beta E_k}} \Rightarrow a_j = e^{-\beta E_j}$$

Wahrscheinlichkeiten

Für den Mittelwert einer Observablen O folgt dann mit eq. (4.6):

$$\overline{O} = \frac{1}{N} \sum_i a_i O_i \stackrel{eq. (4.19)}{=} \sum_i p_i O_i = \frac{\sum_i O_i e^{-\beta E_j}}{\sum_k e^{-\beta E_k}}$$

$$a_j = e^{-\beta E_j} \quad (4.18)$$

$$p_r = \frac{a_r}{N} = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_k^n e^{-\beta E_k}} := \frac{e^{-\beta E_r}}{Z(N, V, T)} \quad (4.19)$$

$$Z(N, V, T) = \sum_k^n e^{-\beta E_k} \quad (4.20)$$

$$\overline{O} = \frac{1}{Z(N, V, T)} \sum_i^n O_i e^{-\beta E_i} \quad (4.21)$$

$$\frac{p_r}{p_j} = \frac{a_r}{a_j} = \exp[-\beta(E_r - E_j)] \quad (4.22)$$

Definition 4.14 Boltzmann Verteilung: Die Boltzmann Verteilung ist eine Wahrscheinlichkeiterteilung von verschiedenen Teilchen in einem System über verschiedene Zustände.
 Sie besagt das die Wahrscheinlichkeit eines Teilchens X , bei konstanter Temperatur T im Zustand x zu sein mit steigender Energie exponentiell abnimmt.

$$P(X = x) \propto e^{-\beta E(x)} = c(\beta) \cdot \frac{1}{\exp(-\beta E(x))} \quad (4.23)$$

3) Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung

4) Zustandsumme/Partizipationsfunktion

Definition 4.15 Zustandssumme:

- Ist ein Mass für die Zahl von Zuständen, die für ein System bei gegebener Temperatur thermisch erreichbar sind.
- Ist die Summe der Wahrscheinlichkeitsterme über alle Energieniveaus.
- Ist notwendig um die Summe der Wahrscheinlichkeiten zu normieren.

$$\sum_r^n p_r = \sum_r^n \frac{e^{-\beta E_r}}{Z(N, V, T)} = \frac{Z(N, V, T)}{Z(N, V, T)} = 1$$

Eigenschaften

- Für $E_0 = 0$ folgt für $\lim_{T \rightarrow 0} Z = 1 \Rightarrow$ alle Teilchen sind im Grundzustand und der Anteil der Teilchen im Angeregten Zustand ist Null.
- Für $E_0 = 0$ folgt für $\lim_{T \rightarrow \infty} Z = \infty \Rightarrow$ jeder Wahrscheinlichkeitsterm der Zustandssummer ist $e^{-\infty} = 1 \Rightarrow$ Zustandssumme ist gleich der Zahl der Molekülzustände (in Makroskopischen Systemen also ∞) \iff alle Zustände sind erreichbar. Angeregten Zustand ist Null.

5) Das Mikrokanonische Ensemble (N, V, E)

Definition 4.16 Mikrokanonisches Zustandssumme $Z = Z(N, V, E)$: Anzahl der Mikrozustände ψ , eines isolierten Systems zu gegebenem N, V und E , deren Energie E_r in dem Intervall $[E - \delta E, E]$ liegt.

Bemerkung

Für ein abgeschlossenes System ist die Energie zwar eine Erhaltungsgrösse
 \Rightarrow Die Energie E_r (Eigenwerte der Lsg. der stationären Schröd. Gl.) der Mikrozustände müssen eig. mit E übereinstimmen. Die Energie E kann jedoch nur mit einer endlichen Genauigkeit δE bestimmt werden ($\delta E \ll E$)
 \Rightarrow Zähle alle ϕ_r im infinitesimal schmalen Intervall $[E - \delta E, E]$

Bemerkung: $E_r \ll \overbrace{(E - E_r)}^{\text{System (Bad)}} \approx E \Rightarrow E_r \leq E$

Rule 4.2 Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes:
 Nach postulate 4.1 folgt für die Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes ψ_r .

$$p_r = \begin{cases} \frac{1}{Z(N, V, E)} & \text{für } E - \delta E \leq E_r \leq E \\ 0 & \text{für sonst} \end{cases} \quad (4.24)$$

Rule 4.3 Diskrete Mikrokanonische Zustandssumme:
 Aus axiom 4.2 folgt Quantenmechanisch:

$$Z(N, V, E) = \sum_{E - \delta E \leq E_r \leq E} 1 \quad (4.25)$$

Rule 4.4 Stetige Mikrokanonische Zustandssumme:
 Nach der Molekülmechanik gilt:

$$Z(N, V, E) = \int_{E - \delta E}^E \rho \, dE = \int_{E - \delta E}^E \rho \, d^3N \, \mathbf{r} \, d^3N \, \mathbf{p} \quad (4.26)$$

ρ : Zustandsdichte

Verknüpfung zur phänomenologischen Thermodynamik (Systemtheorie)

- Bemerkung**
- Setzt abzählbare E_r voraus \rightarrow bedingt QM-Beschreibung.
- $$U \equiv E \stackrel{eq.}{=} \stackrel{(4.6)}{=} \sum_{r=1}^{Z(N, V, E)} p_r E_r \quad (\text{mikrokanonisch}) \quad (4.27)$$
 - Entropie nach Boltzmann:** Mass für die Anzahl möglicher Konfigurationen/Zustände (engl. “states” $\Rightarrow S$) \Leftrightarrow Mass für die Zustandssumme.

Beispiel

Gegeben: System aus N Teilchen, von denen jedes in einem von X versch. Zuständen sein kann.
Frage: Wieviel mögliche Konfigurationen/Zustände des 2-tes Teilchen \Downarrow

Systems gibt es? #mögl. Zustände $= X_1 \cdot X_2, \dots, X_N = X^N$
Frage: Was passiert wenn wir das Volumen der Box plötzlich vergrössern? Jedes Teilchen kann nun in $2X$ -Zuständen sein, da $V_{a+b} = 2V_a$.

Ansatz: $S = k_B \ln X^N$.

$$\Delta S = S_{\text{fin.}} - S_{\text{init.}} = k_B \ln \frac{2^N X^N}{X^N} = k_B \ln 2^N$$

#mögl. Zustd. $= 2X_1 \cdot 2X_2, \dots, 2X_N = (2X)^N$
 \Rightarrow Anzahl der möglichen Zustände/die Entropie nimmt zu
 \Rightarrow Entropie “Mass für Unordnung” Anzahl möglicher Zustände.

Statistische Entropie

Frage: Wie verknüpfen wir nun die phänomenologische Entropie $S_{\text{Syst.}}^{\text{phn.}} = \frac{d_{\text{rev.}}}{T}$ zur stat. Thermodynamik?
Problem: Phänomenologisch weiss man das die entropie **extensive** ist: $S_{a+b} = S_a + S_b$
 Für die Zustandssumme gilt allerdings, dass $Z = Z_1 \cdot Z_2$.
Ansatz: $S \sim \ln Z$ **da** $\ln(Z_1 \cdot Z_2) = \ln Z_1 + \ln Z_2$
 $\Rightarrow S, U, H, A, G$ sind also nach eq. (4.6), bei bekanntem Z im mikrokanonischen Ensembel berechenbar.

Definition 4.17 Statistische Entropie (mikrokanonisch):

$$S^{\text{stat.}} = k_B \ln Z(N, V, E) \quad (4.28)$$

Proportionalitätskonstante \neq

6) Das kanonische Ensemble (N, V, T)

Problem

Problem: das mikrokanonische Ensemble ist experimentel nicht wirklich realisierbar.
Idee: Die Temperatur ist jedoch im Vergleich zur Energie leicht einstellbar $\Rightarrow (N, V, T)$ Ensemble.
Problem: da das System Wärme mit seiner Umgebung austauschen kann handelt es sich nicht länger um ein abgeschlossenes System und wir können nicht länger postulate 4.1 benutzen.
Ziel: Berechnen der inneren Enerie \overline{U} aus den r Mikrozuständen, die **unterschiedliche** Energien E_r haben können.

$$\overline{U}_{\text{Syst}} = \langle E \rangle = \sum_r p_r E_r$$

Nebenbemerkung

Spezialfall: System = 1 Gasmolekül und Bad = Alle restlichen Gasmoleküle.

Frage: Wie bekommen wir nun einen Ausdruck für die p_r ?

Idee: Für das Gesamtsystem=**System**+Bad gilt noch immer das mikrokanonische Ensemble \Rightarrow alle $Z(E)$ Mikrozustände sind gleichwahrscheinlich.
Annahme: System befindet sich im r -ten Mikrozustand \Rightarrow dann gibt es noch $Z_{\text{Bad}}(E - E_r) := Z_{\text{Bad}}(N, V, E - E_r)$ Zustände für das Gesamtsstem.
 Die Wahrscheinlichkeit unter den $Z(E)$ Mikrozuständen des Gesamtsystems einen der $Z_B(N, V, E - E_r)$ Zustände zu finden ist dann nach corollary 4.1 gleich: $p_r = \frac{Z_B(E - E_r)}{Z(E)}$
Tool: Da $E_r \ll E$ können wir Taylorentwickeln:

$Z_B(E - E_r) \stackrel{\text{Taylor}}{\approx} Z_B(E) + \left. \frac{\partial Z_B(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=E} E_r + \mathcal{O}(\epsilon^2)$
 $d\epsilon = (E - E_r) - E = -E_r$
 $\mathcal{O}(\epsilon^2) = 0$ aufgrund der Definition des Bades $E_r \ll E$

Problem Konvergenz und Partielle Ableitung wird für Taylorentwicklungen für grosse Zahlen problematisch \Rightarrow wechsele auf gutartige Funktion mit ähnlichen Eigenschaften \Rightarrow Logarithmus.

$$\ln Z_B(E - E_r) = \ln Z_B(E) - \underbrace{\left. \frac{\partial \ln Z_B(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=E}}_{:=\beta} E_r + \underbrace{\mathcal{O}(E_r^2)}_{=0}$$

$$\Rightarrow \underline{Z_B(E - E_r)} = Z_B \cdot e^{-\beta \cdot E_r} \text{ mit } p_r = \frac{Z_B(E - E_r)}{Z(E)}$$

$$\Rightarrow p_r = \frac{Z_B(E)}{Z(E)} \cdot e^{-\beta E_r} \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{1}{\frac{Z(N, V, T)}{Z(N, V, T)}} \cdot e^{-\beta E_r}$$

Mit $\sum_r p_r = 1 \Rightarrow \sum_r \frac{1}{Z(N, V, T)} e^{-\beta E_r} \stackrel{!}{=} 1$

Rule 4.5 Diskrete Kanonische Zustandssumme:

$$Z(N, V, T) = \frac{Z(E)}{Z_B(E)} = \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (4.29)$$

\Downarrow **Boltzmann Faktor**

Bemerkung : $p_r = \frac{1}{Z(N, V, T)} \cdot e^{-\beta E_r} \quad (4.30)$

Rule 4.6 Stetige Kanonische Zustandssumme:

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \hat{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} \, d^3N \, \mathbf{r} \, d^3N \, \mathbf{p} \quad (4.31)$$

1. Bezug zur inneren Energie

$$\begin{aligned} U &= \sum_r p_r E_r = \sum_r \frac{e^{-\beta E_r}}{Z(N, V, T)} E_r = \frac{1}{Z(N, V, T)} \sum_r e^{-\beta E_r} E_r \\ &= \frac{1}{Z(N, V, T)} \left[-\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r e^{-\beta E_r} \right] = -\frac{1}{Z(N, V, T)} \frac{\partial Z(N, V, T)}{\partial \beta} \\ &= -\frac{\partial \ln Z(N, V, T)}{\partial \beta} \quad \text{Mit : } \frac{d \ln u(\beta)}{du} \stackrel{\text{C.R.}}{=} \frac{1}{u} \frac{\partial u(\beta)}{\partial \beta} \end{aligned}$$

Meist einfacher für berechnungen

$$\left[\text{Mit : } \frac{d\beta}{dT} = \frac{d}{dT} (k_B T)^{-1} = -k_B (k_B T)^{-2} = -\frac{1}{k_B T^2} \right]$$

$$= k_B T^2 \frac{\partial \ln Z(N, V, T)}{\partial T}$$

Definition 4.18 Statistische Energie (kanonisch):

$$\overline{U}(Z(N, V, T)) = -\frac{\partial \ln Z(N, V, T)}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial \ln Z(N, V, T)}{\partial T} \quad (4.32)$$

Bemerkung q

Wenn wir mit **q** anstelle von **Z** rechnen, dann berechnen wir das Mittel eines Mikrozustandes als die Summe über alle Mikrozustände geteilt durch die Anzahl:

$$\langle A \rangle_q = \frac{A}{N} = \frac{\sum_r p_r A_r}{N} = \frac{1}{N} \sum_r A_r p_r$$

Das bedeutet aber das wir für A_{tot} dann auch mit N multiplizieren müssen:

$$A_{\text{tot}} = N \langle A \rangle_q$$

2. Bezug zur Entropie

Mit:

$$p_r \stackrel{eq.}{=} \stackrel{(4.30)}{=} \frac{1}{Z(N, V, T)} \cdot e^{-\beta E_r}$$

$$Z(N, V, T) \stackrel{eq.}{=} \stackrel{(4.29)}{=} \sum_j e^{-\beta E_j}$$

$$S^{\text{stat.}} \stackrel{\text{Definition 4.22}}{=} -\frac{1}{\beta T} \sum_r (p_r \ln p_r) \quad \text{folgt:}$$

$$\begin{aligned} S^{\text{stat.}} &= -k_B \sum_r \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \ln \left[\frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \right] \\ &= -k_B \frac{1}{Z} \sum_r e^{-\beta E_r} [-\ln Z - \beta E_r] \\ &= k_B \frac{1}{Z} \sum_r e^{-\beta E_r} \ln Z + k_B \beta \underbrace{\sum_r \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} E_r}_{=Z(N, V, T)} \stackrel{eq.}{=} \stackrel{(4.6)}{=} \langle E \rangle \end{aligned}$$

Definition 4.19 Statistische Entropie (kanonisch):

$$S^{\text{stat.}} = k_B \ln Z(N, V, E) + \frac{\langle E \rangle}{T} \quad (4.33)$$

\Downarrow Proportionalitätskonstante

3. Bezug zum Druck

Mit:

$$-p^{\text{phn.}} \, dV \stackrel{eq.}{=} \stackrel{(4.36)}{=} \sum_r p_r \, dE_r \quad \text{folgt:}$$

$$-p^{\text{phen.}} \, dV = \sum_r p_r \, dE_r = \sum_r p_r \left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right) dV$$

$$\Rightarrow p^{\text{phen.}} = -\sum_r p_r \left(\frac{\partial E_r}{\partial V} \right)$$

Fordert man nun das $p^{\text{phen.}} = \langle p \rangle$, wobei $\langle p \rangle$ der mittlere Druck ist, so folgt:

$$p^{\text{phen.}} = \langle p \rangle = \sum_r p_r p_r = \sum_r \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} p_r$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_r \left[\left(\frac{\partial E_r(N, V, T)}{\partial V} \right) e^{-\beta E_r(N, V, T)} \right]$$

[Mit: $-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} e^{-\beta E_r} = -\frac{\beta}{\beta} e^{-\beta E_r} \frac{\partial}{\partial V} e^{\beta E_r \beta}$]

$$\text{rev.} \stackrel{\text{C.R.}}{=} \frac{1}{Z} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \left(\sum_r e^{-\beta E_r} \right) = \frac{1}{\beta} \frac{1}{Z(N, V, T)} \frac{\partial Z(N, V, T)}{\partial V}$$

$$\text{rev.} \stackrel{\text{C.R.}}{=} \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z(N, V, T)}{\partial V}$$

Definition 4.20 Statistischer Druck (kanonisch):

$$p^{\text{stat.}} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z(N, V, T)}{\partial V} \quad (4.34)$$

4. Bezug zur freien Energie F

Im kanonischen Ensemble gilt $U = \langle E \rangle$, also folgt mit Definition 4.24:

$$F = U - TS = \langle E \rangle - T \left[kb \ln Z(N, V, T) + \frac{\langle E \rangle}{T} \right]$$

$$= -k_B T \ln Z(N, V, T)$$

Definition 4.21 Statistische freie Energie (kanonisch):

$$F^{\text{stat.}} = -k_B T \ln Z(N, V, T) \quad (4.35)$$

7) Ein Allgemeiner Ausdruck für die Entropie S

$$dU^{\text{stat.}} = d \left(\sum_r p_r E_r \right) \stackrel{\text{P.R.}}{=} \sum_r E_r dp_r + \sum_r p_r dE_r$$

Recall: $dU^{\text{phn.}} = dQ_{\text{rev.}}^{\text{phn.}} - p^{\text{phn.}} dV$

$$-p^{\text{phn.}} dV \iff \sum_r p_r dE_r dQ_{\text{rev.}}^{\text{phn.}} \iff \sum_r E_r dp_r \quad (4.36)$$

Problem wir besitzen keinen Ausdruck für $E_r \Rightarrow$ finde einen Ausdruck der Form $E_r = E_r(p_r, Z(N, V, T))$

$$p_r = \frac{1}{Z(N, V, T)} e^{-\beta E_r} \Rightarrow \ln p_r = -\beta E_r - \ln Z(N, V, T)$$

$$\Rightarrow E_r = -\frac{1}{\beta} [\ln p_r + \ln Z(N, V, T)]$$

$$\Rightarrow Q_{\text{rev.}}^{\text{phn.}} = \sum_r E_r dp_r = -\frac{1}{\beta} \sum_r [\ln p_r + \ln Z(N, V, T)] dp_r$$

$$= -\frac{1}{\beta} \sum_r \ln p_r dp_r - \frac{1}{\beta} \sum_r \ln Z(N, V, T) dp_r$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{=0}$

Bemerkung $\sum_r dp_r = 0$ da $\sum_r p_r = 1$

Mit:

$$\frac{d}{dp_r} p_r \ln p_r \stackrel{\text{P.R.}}{=} \ln p_r \cdot 1 + \frac{1}{p_r} \cdot p_r$$

$$\Rightarrow d(p_r \ln p_r) = \ln p_r dp_r + dp_r$$

$$\Rightarrow d \left(\sum_r (p_r \ln p_r) \right) = \sum_r (\ln p_r dp_r) + \sum_r dp_r \quad \overset{\nabla=0}{\text{...}}$$

(4.37)

Es folgt also

$$\Rightarrow dQ_{\text{rev.}}^{\text{stat.}} = -\frac{1}{\beta} d \left[\sum_r p_r \ln p_r \right]$$

$$\Rightarrow dS_{\text{rev.}}^{\text{stat.}} = \frac{dQ_{\text{rev.}}^{\text{stat.}}}{T} = -\frac{1}{\beta T} d \left[\sum_r p_r \ln p_r \right]$$

$$\Rightarrow S_{\text{rev.}}^{\text{stat.}}(Z(N, V, T)) = -\frac{1}{\beta T} \sum_r p_r \ln p_r + \text{const.}$$

$$S^{\text{stat.}}(T = 0K) \stackrel{\text{konvent.}}{=} 0 \Rightarrow \text{const.} = 0$$

Was ist mit β ?

Idee: Ausdruck für die Entropie gilt allgemein \Rightarrow wir können unser Wissen aus dem mikrokanonischen Ensemble benutzen eq. (4.24).

$$\sum_r p_r \ln p_r \stackrel{\text{mikrok.}}{=} \sum_r \frac{1}{Z(N, V, E)} \ln \frac{1}{Z(N, V, E)}$$

$$= \frac{1}{Z(N, V, E)} \ln \frac{1}{Z(N, V, E)} \cdot \sum_r 1$$

$$= Z(N, V, E) \left[\frac{1}{Z(N, V, E)} \ln \frac{1}{Z(N, V, E)} \right] = -\ln Z(N, V, E)$$

$$S_{\text{mik.}}^{\text{stat.}} \stackrel{!}{=} S_{\text{allg.}}^{\text{stat.}} \stackrel{??}{\iff} k_B \ln Z(N, V, E) \stackrel{!}{=} \frac{1}{\beta T} \ln Z(N, V, E)$$

$$\Rightarrow \boxed{\beta = \frac{1}{k_B T}}$$

Definition 4.22 Statistische Entropie (allgemein):

$$S^{\text{stat.}} = -\frac{1}{\beta T} \sum_r (p_r \ln p_r) \text{ mit } \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (4.38)$$

Definition 4.23 Boltzmann Konstante/Faktor:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (4.39)$$

8) Das Grosskanonische Ensemble (μ, V, T)

Principle 4.1 Maximum Entropie Principle: Die Wahrscheinlichkeitsverteilung, die den momentanen Zustand am besten beschreibt ist diejenige, mit maximaler Entropie.

Problem

Für verschiedene Experimente ist es vorteilhaft anstelle Teilchenzahl N , dass chemische Potential μ vorzugeben.

E_r, N_r	$E_B = E - E_r$ $N_B = N - N_r$
Mikrozustd. r	Z_B Zustände

Frage: wie finden wir nun einen Ausdruck für die Anzahl an Mikrozuständen?

Idee: verallgemeinere das kanonische Ensemble durch Betrachtung vieler kanonischer Ensembles zu variierender Teilchenzahl N im System und nutze das **maximum Entropy Principle** um die Wahrscheinlichkeitsfunktion zu bestimmen.

$$S^{\text{stat.}} \stackrel{\text{definition 4.22}}{=} -k_B \sum_r \sum_N (p_{r,N} \ln p_{r,N})$$

\Rightarrow bestimme $\{p_{r,N}\}$ so, dass $S^{\text{stat.}}$ maximiert wird!

Problem: Nebenbedingungen für das grosskanonische Ensemble müssen eingehalten werden.

Nebenbedingungen

$$\sum_N \sum_r p_{r,N} \stackrel{!}{=} 1$$

$$\sum_N \sum_r p_{r,N} \cdot E_r^{(N)} \stackrel{!}{=} \langle E \rangle \quad (T \text{ ist konstant})$$

$$\sum_N \sum_r p_{r,N} \cdot N \stackrel{!}{=} \langle N \rangle \quad (\mu \text{ ist konstant})$$

Lagrange Multiplikator Methode

$$\mathcal{L} \equiv S - \alpha \left(\sum_{r,N} p_{r,N} - 1 \right) - \beta \left(\sum_{r,N} [p_{r,N} E_r^{(N)}] - \langle E \rangle \right) - \gamma \left(\sum_{r,N} [p_{r,N} N] - \langle N \rangle \right)$$

Ziel: $\delta \mathcal{L} \stackrel{!}{=} 0$

Mit $(i, M) \in \{(r, N)\}$ und $E_r^{(N)} := E_r(V, N_r)$ folgt dann:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_{i,M}} \stackrel{\text{eq. (11.3)}}{=} -k_B \frac{\partial p_{i,M} \ln p_{i,M}}{\partial p_{i,M}} - \alpha - \beta E_i^{(M)} - \gamma M \stackrel{!}{=} 0$$

$$= -k_B \ln p_{i,M} - k_B - \alpha - \beta E_i^{(M)} - \gamma M \stackrel{!}{=} 0$$

$$\Rightarrow 0 = -\ln p_{i,M} - \underbrace{\left(1 - \frac{\alpha}{k_B}\right)}_{:=\alpha'} - \underbrace{\left(\frac{\beta}{k_B}\right)}_{:=\beta'} E_i^{(M)} - \underbrace{\left(\frac{\gamma}{k_B}\right)}_{:=\gamma'} M$$

$$\Rightarrow p_{i,M} = e^{-\alpha' - \beta' E_i^{(M)} - \gamma' M}$$

Frage: Wie können wir diesen Ausdruck nun weiter vereinfachen?

Idee: Benutze die Normierungsbedingung.

$$\sum_N \sum_r p_{r,N} = 1 = \sum_{r,N} e^{-\alpha' - \beta' E_r^{(N)} - \gamma' N}$$

$$\Rightarrow p_{i,M} = \frac{p_{i,M}}{1} = \frac{\cancel{e^{-\alpha'}} e^{-\beta' E_i^{(M)}} e^{-\gamma' M}}{\sum_{r,N} \cancel{e^{-\alpha'}} e^{-\beta' E_r^{(N)}} e^{-\gamma' N}}$$

$$\stackrel{\text{def.}}{=} \frac{e^{-\beta' E_i^{(M)}} e^{-\gamma' M}}{Z(\mu, V, T)} \quad (4.40)$$

Analog zum kanonischen Ensemble findet man $\beta' = \frac{1}{k_B T}$ somit folgt:

$$Z(\mu, V, T) = \sum_N \underbrace{Z(N, V, T)}_{\text{kanonische Zustandssumme}} e^{-\gamma' N}$$

Bedeutung von γ

Bemerkung

Siehe auch Herleitung Section 6.

$$dU^{\text{phn.}} = T dS^{\text{phn.}} - p^{\text{phn.}} dV + \mu^{\text{phn.}} dN \quad (4.41)$$

$$dU^{\text{stat.}} = d \left(\sum_{r,N} p_{r,N} E_r^{(N)} \right) \quad (4.42)$$

$$= \sum_{r,N} E_r^{(N)} dp_{r,N} + \sum_{r,N} p_{r,N} dE_r^{(N)} \quad (4.43)$$

$$= \sum_{r,N} E_r^{(N)} dp_{r,N} + \underbrace{\sum_{r,N} p_{r,N} \frac{\partial E_r^{(N)}}{\partial V} dV}_{-(p) \equiv -p^{\text{stat.}}} \quad (4.44)$$

$$\Rightarrow \sum_{r,N} E_r^{(N)} dp_{r,N} = T dS^{\text{phn.}} + \mu^{\text{phn.}} dN \quad (4.45)$$

Mit der Hilfe von eq. (4.40) erhalten wir einen Ausdruck für $E_r^{(N)}$:

$$p_{r,N} = \frac{1}{Z(\mu, V, T)} \exp \left[-\frac{E_r^{(N)}}{k_B T} - \gamma' N \right]$$

$$\Rightarrow E_r^{(N)} = -k_B T \left\{ \ln p_{r,N} + \ln Z(\mu, V, T) + \gamma' N \right\}$$

Einsetzen in eq. (4.45) liefert:

$$\sum_{r,N} E_r^{(N)} dp_{r,N} = -k_B T \left\{ \sum_{r,N} [(\ln p_{r,N}) dp_{r,N}] + \ln Z(\mu, V, T) \sum_{r,N} dp_{r,N} + \gamma' \sum_{r,N} N dp_{r,N} \right\}$$

$\underbrace{\sum_{r,N} N dp_{r,N}}_{d\langle N \rangle \equiv dN}$

eq. (4.37)
eq. (4.38) $\stackrel{!}{=} -k_B T d \left(\sum_{r,N} p_{r,N} \ln p_{r,N} \right) - k_B T \gamma' dN$

$$\Rightarrow \gamma' = -\frac{\mu}{k_B T} \text{ und } dS^{\text{stat.}} = -k_B T d \left(\sum_{r,N} p_{r,N} \ln p_{r,N} \right)$$

Rule 4.7 Grosskanonische Zustandssumme:

$$Z(\mu, V, T) = \sum_j e^{-\beta (E_j(V, N_j) - \mu N_j)}$$

$$= \sum_j Z(N, V, T) \exp \left\{ \frac{\mu}{k_B T} N_j \right\} \quad (4.46)$$

Mit:

$$p_r = \frac{1}{Z(\mu, V, T)} e^{-\beta (E_r^{(N)} - \mu N_r)} \quad (4.47)$$

1. Bezug zur Entropie
<div> Mit: <div> $S^{\text{stat. def. 4.22}}$ $= \frac{1}{\beta T} \sum_r (p_r \ln p_r)$ </div> </div> und eq. (4.46) sowie eq. (4.47) folgt:
<div> $S^{\text{st.}} = -k_B \sum_r \frac{1}{Z} e^{-\beta \left(E_r^{(N)} - \mu N_r \right)} \ln \left[\frac{1}{Z} e^{-\beta \left(E_r^{(N)} - \mu N_r \right)} \right]$ $= -k_B \frac{1}{Z} \sum_r e^{-\beta \left(E_r^{(N)} - \mu N_r \right)} \left[-\ln Z - \beta \left(E_r^{(N)} - \mu N_r \right) \right]$ $= k_B \frac{1}{Z} \sum_r e^{-\beta \left(E_r^{(N)} - \mu N_r \right)} \ln Z$ <div> $= \underbrace{Z(\mu, V, T)}_{eq. (4.6) \langle E \rangle}$ </div> $+ k_B \beta \sum_r \frac{1}{Z} e^{-\beta \left(E_r^{(N)} - \mu N_r \right)} E_r$ $- k_B \beta \mu \sum_r \frac{1}{Z} e^{-\beta \left(E_r^{(N)} - \mu N_r \right)} N_r$ <div> $= \underbrace{\hspace{10em}}_{eq. (4.6) \langle N \rangle}$ </div> </div>
<div> <div> Definition 4.24 </div> <div> Statistische Entropie (gross kanonisch): $S^{\text{stat.}} = k_B \ln Z(N, V, E) + \frac{\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle}{T}$ <div> \hookrightarrow Proportionalitätskonstante </div> </div> </div>

6. MOLEKÜHL MECHANIK (MM)

Ziel
Bisher haben wir idealisierte Systeme betrachtet definition 5.1.
Nun wollen wir jedoch Wechselwirkungen (≡ pot. Energie) zwischen Teilchen zulassen. Hierbei müssen wir zwischen der Quantemechanik und der klassischen Molekülmechanik unterscheiden.

Problem
Zustands**summe** → TD-Funktionen
Verbindung mit der QM nur möglich, da wir diskrete, abzählbare Energiezustände/Eigenwerte haben ⇒ nur lösbar für einfache Modellsysteme.

Problem: In der klassische Mechanik für molekulare Objekte (MM) sind die Energien allerdings **kontinuierlich** und damit nicht abzählbare ⇒ **Summe** über Zustände nicht einfach berechenbar.

Pot. Energie : W = {
 ↯ Zustandsenergie diskret durchnum.
 QM : Bekannt für Elementarteilchen.
 MM : leicht berechenbar.
 ↯ Zustandsenergie kontinuierlich

- Vorgehensweise**
- ① Finde einen analytischen Ausdruck oder eine "vernünftige" Approximation für die pot. Energie **W** in eine klassischen mech. Beschreibung.
 - ② Bestimme **Z** und draus TD-Funktionen.

Principle 6.1 Korrespondenzprinzip:
Für makroskopische Systeme muss die q.m. Beschreibung in die klassische Mechanik übergehen.
 $\lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{q_n} (\text{Disk. q.m. Energie})_{q_n} \iff \text{kont. Energie}$

1) Berechnung von W = 0

1. Translation (≡ Teilchen im 3D Kasten)

Betrachte System aus N Teilchen **ohne** W.W. (**W** = 0).

Klassisch: $H = E_{\text{kin.}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + 0$
QM: $\hat{H} = E_{\text{kin.}}(q_n^{(i)}, q_n^{(i)}, q_n^{(i)}) + 0$
 $= \sum_i \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (q_n^{(i)} + q_n^{(i)} + q_n^{(i)}) \quad \forall i$

Ztr. Quantenmechanisch

$Z_{\text{tr.}}^{\text{QM}}(N, V, T) = \frac{Z_{\text{tr.}}^N}{N!} = \prod_i \frac{1}{N!} \sum_{q_n^{(i)}, q_n^{(i)}, q_n^{(i)}} e^{-\frac{1}{k_B T} E_{\text{kin.}}^{\text{QM}}}$

Da L eine Makroskopische Grösse ist, kann man die Summe im Limes durch ein Integral ersetzen:

$\sum_{q_n^x} e^{-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} q_n^2} \xrightarrow[\text{K.P.}]{\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{q_n^x \rightarrow x}{1}} \int_0^\infty e^{-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} x^2} dx$
Mit $\int_0^\infty e^{-\beta \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} x^2} dx \xrightarrow[\frac{1}{2}]{\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{(11.5)}{2}} = \left(\frac{2mL^2}{4\beta\pi\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}}$
 $z_{\text{tr.}} = z_x^{\text{tr.}} \cdot z_y^{\text{tr.}} \cdot z_z^{\text{tr.}} = \left(\frac{2mL^2}{4\beta\pi\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}}$

$z_{\text{tr.}} = \left(\frac{mL^2}{2\beta\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} = L^3 \cdot \left(\frac{m}{2\beta\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} = V \cdot \left(\frac{m}{2\beta\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}$
(6.1)

Ztr. Kklassisch

Ansatz: $e^{-\beta H_{\text{kl.}}} = \exp \left[-\beta \left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \right) \right]$
 $z_{\text{kl.}}^{\text{tr.}} = c \underbrace{\left(\int_{-\infty}^\infty d^3N r \right)}_{V^N} \cdot \int_{-\infty}^\infty e^{-\beta \left(\frac{p_x^{(i)2} + p_y^{(i)2} + p_z^{(i)2}}{2m} \right)} d^3N p$
 $= c \underbrace{\left(\int_{-\infty}^\infty d^3N r \right)}_{V^N} \cdot \int_{-\infty}^\infty \exp \left[-\beta \left(\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \right) \right] d^3N p$
 $e_{q.} \stackrel{(11.5)}{=} c V^N [2\pi m k_B T]^{\frac{3N}{2}}$
 $z_{\text{kl.}}^{\text{tr.}} \stackrel{\text{K.P.}}{=} z_{\text{QM}}^{\text{tr.}} \Rightarrow c = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}}$
 $z_{\text{kontin.}}^{\text{tr.}} = \frac{V^N}{N! h^{3N}} [2\pi m k_B T]^{\frac{3N}{2}}$ (6.2)

2. Rotation (≡ starrer Rotator)

Wiederholung: $z^{\text{rot.}} = \sum_{qJ} \left[(2qJ + 1) e^{-\beta E_{\text{rot}}^{qJ}} \right]$
 $E_{\text{rot}}^{qJ} = qJ(qJ + 1) \frac{\hbar^2}{2I}$

Annahme: für ein makroskopisches System kann die Summe als kontinuierlich betrachtet werden.
Mit Hilfe der Substitution $u := qJ(qJ + 1) = qJ^2 + qJ$ folgt dann:

$\Rightarrow \frac{du}{dqJ} = 2qJ + 1 \Rightarrow dqJ = \frac{du}{2qJ + 1}$
 $z_{\text{kontin.}}^{\text{rot.}} \approx \int_0^\infty (2qJ + 1) e^{-\frac{\beta \hbar^2 qJ(qJ+1)}{2I}} dqJ = \int_0^\infty e^{-\frac{\beta \hbar^2 u}{2I}} du$
 $e_{q.} \stackrel{(11.5)}{=} \left[-\frac{2I}{\beta \hbar^2} e^{-\frac{\beta \hbar^2 u}{2I}} \right] \Big|_0^\infty = \left(0 - \left(-\frac{2I}{\beta \hbar^2} \right) \right)$
 $z_{\text{kontin.}}^{\text{rot.}} = \frac{2I}{\beta \hbar^2}$ (6.3)

2) Berechnung von W ≠ 0

Für **W** ≠ 0 ergibt sich für die kanonische Zustands**funktion:**
 $Z(N, V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty e^{-\beta \hat{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} d^3N \mathbf{r} d^3N \mathbf{p}$
 $\hat{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = E_{\text{kin}}(\mathbf{p}^N) + \mathbf{W}(\mathbf{r}^N)$
Mit Ortskoordinaten: $\mathbf{r}^N = (r_1, \dots, r_N)$
Impulskoordinaten: $\mathbf{p}^N = (p_1, \dots, p_N)$
Frage: wie kann/soll man **W(r^N)** wählen?

Ansatz: Zerlegung+Parameterisierung

- 1. Zerlegung: Abhängig davon was man beschreiben möchte: Atome, Atomgruppen ≡ **“united Atom”** (z.B. Methylgruppen) = **Coarse grained**.
⇒ bestimmt durch “Teilchen im System”
- 2. Parameterisierung: Empirisch oder aus E_{el.}.

Idee: Moleküle werden durch Stäbe, Kugeln, Scheiben, ... repräsentiert.
Frage: was sind die Freiheitsgrade dieser Entitäten?
W = Bindende W.W. + Nicht bindende W.W.

1. Bindende/Intramolekulare W.W.

Streckschwingung
Für diese intramolekularen Freiheitsgrade ist es üblich folgende Beiträge für **W** zu definieren:

Streckschwingung (harm. Parabelpotential)

$\mathbf{W}^{\text{Bond}}(\mathbf{r}^N) = \sum_i \frac{1}{2} k_i^{\text{bond}} [b_i(\mathbf{r}^N) - b_i^0]^2 \quad \forall i \in \text{Bonds}$
Mit: k_i^{bond} : Kraftkonstante
 $b_i(\mathbf{r}^N)$: Abstand von zwei Atomen zu denen eine chem. Bindung postuliert wird
 b_i^0 : Glg. Bindungslänge der *i*-ten Bindung
⇔ Minimums $E_{el.}$

Biegeschwingung (harm. Parabelpotential)

$\mathbf{W}^{\text{angle}}(\mathbf{r}^N) = \sum_j \frac{1}{2} k_j^{\text{angle}} [\theta_j(\mathbf{r}^N) - \theta_j^0]^2 \quad \forall j \in \text{Angle}$
Mit: k_j^{angle} : Kraftkonstante
 $\theta_j(\mathbf{r}^N)$: Bindungswinkel von zwei Atomen zu denen eine chem. Bind. postuliert wird
 θ_j^0 : Glg. Bindungswinkel der *j*-ten Bindung
⇔ Minimums $E_{el.}$

Torsion

$\mathbf{W}^{\text{torsion}}(\mathbf{r}^N) = \sum_k \frac{1}{2} k_k^{\text{torsion}} \{1 + \cos[m_k \Phi_k(\mathbf{r}) - \delta_k]\}$
 $\forall k \in \text{Diederwinkel}$ **Mit:** Φ_k Diederwinkel

Fitparameter

$k_i^{\text{bond}}, k_i^{\text{bond}}, m_k, \delta_k$

2. Nicht bindende Wechselwirkungen

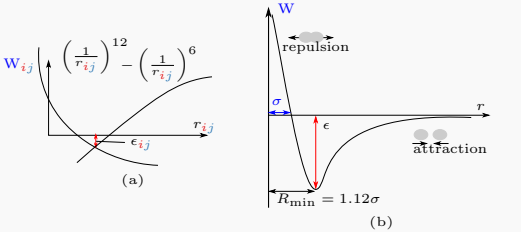
Coulomb W.W./Ladung Van der Waals WW
Für diese intermolekularen Freiheitsgrade ist es üblich folgende Beiträge für **W** zu definieren:

Coulomb W.W.

$\mathbf{W}^{\text{Coulomb}}(\mathbf{r}^N) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$

Van der Waals W.W. (6-12-/Lenard-Jones Potential)

$\mathbf{W}^{\text{VdW}}(\mathbf{r}^N) = \sum_{\text{Paare } i < j} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$
Mit: ϵ_{ij} : Potentialtopftiefe
 $\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12}$: Abstoßend & kurzreichweitige Energie
⇒ Dominiert bei kurzer Reichweite
 $\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6$: Anziehend & langreichweitige Energie
⇒ Dominiert bei langer Reichweite



R_{min}
 $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla \mathbf{W}(\mathbf{r}) = \frac{d}{dr} 4\epsilon \left[-\sigma^{12} r^{-12} + \sigma^6 r^{-6} \right]$
 $= 4\epsilon \left[12\sigma^{12} r^{-13} - 6\sigma^6 r^{-7} \right] \stackrel{!}{=} 0 \iff r^6 = 2\sigma^6$
 $R_{\text{min}} = \sqrt[6]{2} \sigma$ (6.4)

Fitparameter

$q_i, q_j, \epsilon_{ij}, \sigma_{ij}$

Nebenbemerkung

- 1. **Paarpotentialnäherung:** Mehrkörperwechselwirkung wurde vernachlässigt.
- 2. Die Kräfte auf alle “Teilchen” des Systems erhält man als Gradienten der pot. Energie
 $\mathbf{F}_i = -\nabla_i \mathbf{W}(\mathbf{r}^N) = \left(\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial y_i}, \frac{\partial}{\partial z_i} \right)^T$

Kraft die von Atom j verursacht wird und auf Atom i wirkt

$f_{x_i} = - \sum_{i \neq j} \frac{\partial \mathbf{W}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}_{ij}}{\partial x_i}$
Ein Nachb^{ar}atom = $-\frac{\partial \mathbf{W}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \cdot \frac{\partial \mathbf{r}_{ij}}{\partial x_i}$
 $\frac{\partial \mathbf{W}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{\partial \mathbf{r}_{ij}} = 4\epsilon_{ij} \left[-12 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} + 6 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \frac{1}{r_{ij}}$
 $\frac{\partial \mathbf{r}_{ij}}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$
 $= \frac{1}{2} \left[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} 2(x_i - x_j)$
 $= \frac{x_{ij}}{r_{ij}}$
 $f_{x_i} = -4\epsilon_{ij} \left[-12 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} + 6 \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \frac{x_{ij}}{r_{ij}^2}$

Damit ergibt sich

$\mathbf{W} = \mathbf{W}^{\text{bond}} + \mathbf{W}^{\text{angle}} + \mathbf{W}^{\text{torsion}} + \mathbf{W}^{\text{Coul.}} + \mathbf{W}^{\text{VdW}}$ (6.5)

3) Berechnung der Zustandsfunktion

Wir haben nun einen analytischen Ausdruck für W gefunden und können nun die komplette Zustandsfunktion berechnen:

$$\begin{aligned} Z(N, V, T) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \iint_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \hat{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} d^{3N} \mathbf{r} d^{3N} \mathbf{p} \\ \hat{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) &= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + W(\mathbf{r}^N) \\ Z(N, V, T) &\stackrel{W \neq 0}{=} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \right) d^{3N} \mathbf{p} \\ &\quad \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta W(\mathbf{r}^N)} d^{3N} \mathbf{r} \\ &\stackrel{??}{=} \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_i^N (2\pi m_i k_B T)^{\frac{3}{2}} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta W(\mathbf{r}^N)} d^{3N} \mathbf{r} \end{aligned}$$

Mit der Annahme gleicher Massen: $m_i = m \quad \forall i$ folgt:

$$= \underbrace{\frac{1}{N!} \left(2\pi h^{-2} m k_B T \right)^{\frac{3N}{2}}}_{\equiv f} \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta W(\mathbf{r}^N)} d^{3N} \mathbf{r}}_{\equiv Q(N, V, T)}$$

Damit ergibt sich für Observablen Ω :

$$\begin{aligned} \langle \Omega \rangle_{N, V, T} &= \frac{\iint_{-\infty}^{\infty} \Omega(\mathbf{r}^N) e^{-\beta \hat{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)} d^{3N} \mathbf{r} d^{3N} \mathbf{p}}{Z(N, V, T)} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Omega(\mathbf{r}^N) \cdot e^{-\beta W(\mathbf{r}^N)} d^{3N} \mathbf{r} \cdot \underbrace{f(\mathbf{p}^N)}_{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta W(\mathbf{r}^N)} d^{3N} \mathbf{r} \cdot \underbrace{f(\mathbf{p}^N)}_{\int_{-\infty}^{\infty} \Omega(\mathbf{r}^N) p_r(\mathbf{r}^N) d^{3N} \mathbf{r}}}}{\int_{-\infty}^{\infty} \Omega(\mathbf{r}^N) p_r(\mathbf{r}^N) d^{3N} \mathbf{r}} \\ &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} \Omega(\mathbf{r}^N) p_r(\mathbf{r}^N) d^{3N} \mathbf{r} \end{aligned}$$

Definition 6.1 Konfigurationszustandssumme/integral:

$$Q(N, V, T) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta W(\mathbf{r}^N)} d^{3N} \mathbf{r} \quad (6.6)$$

Mit : $p_r(\mathbf{r}^N) = \frac{e^{-\beta W(\mathbf{r}^N)}}{Q(N, V, T)} \quad (6.7)$

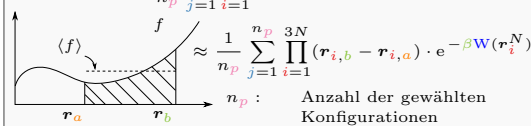
und : $\langle \Omega \rangle_{N, V, T} = \int_{-\infty}^{\infty} \Omega(\mathbf{r}^N) p_r(\mathbf{r}^N) d^{3N} \mathbf{r} \quad (6.8)$

1. Berechnung von $Q(N, V, T)$

Problem: Analytische Lösung i.d.R. nicht möglich.
⇒ Numerische Integration.
Problem: Bei 10 Gitterpunkten pro Freiheitsgrad ergeben sich 10^{3N} Punkte an denen der Integrand zu berechnen ist. Mit $N = 10^{24}$ Teilchen schon nicht mehr möglich.

4) Stochastische Lösungen/Samplingsmethoden

1. Random Sampling

$$\begin{aligned} Q(N, V, T) &= \int_{\mathbf{r}^N} e^{-\beta W(\mathbf{r}^N)} d\mathbf{r}^N \quad \mathbf{r} = (r_x, r_y, r_z) \\ &= \left\langle e^{-\beta W(\mathbf{r}^N)} \right\rangle \underbrace{\prod_i^{3N} (\mathbf{r}_{i,b} - \mathbf{r}_{i,a})}_{\text{Volumen der Domain}} \\ &\approx \frac{1}{n_p} \sum_{j=1}^{n_p} \prod_{i=1}^{3N} (\mathbf{r}_{i,b} - \mathbf{r}_{i,a}) \cdot e^{-\beta W(\mathbf{r}_i^N)} \\ &\approx \frac{1}{n_p} \sum_{j=1}^{n_p} \prod_{i=1}^{3N} (\mathbf{r}_{i,b} - \mathbf{r}_{i,a}) \cdot e^{-\beta W(\mathbf{r}_i^N)} \end{aligned}$$


n_p : Anzahl der gewählten Konfigurationen

Note

- Die n_p Konfigurationen im Intervall $[\mathbf{r}_a^N, \mathbf{r}_b^N]$ werden zufällig gewählt.
- Alle \mathbf{r}_i^N haben dieselbe Wahrscheinlichkeit.
- Sehr ineffizient, da n_p sehr gross sein muss.

2. Importance Sampling

Idee: beprobe/sample nicht zufällig sondern wähle die $\{\mathbf{r}_i^N\}$ anhand einer Wahrscheinlichkeitsverteilung, so dass der **Boltzmann Faktor** $e^{-\beta W(\mathbf{r}_i^N)}$ gross wird.

3. Metropolis-Monte-Carlo Algorithm (Variante des Importance Sampling)

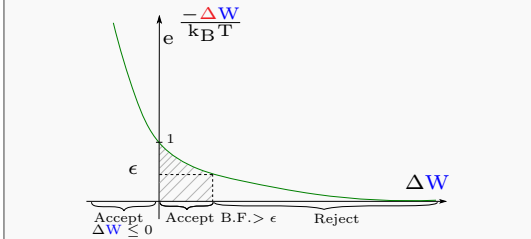
Grundidee:

- Zufällige Auswahl an Konfigurationen \mathbf{r}_i^N .
- Übernahme oder verwirfe die Konfigurationen \mathbf{r}_i^N auf Grund der Boltzmann Verteilung.
- Berechne $\langle \Omega \rangle_{N, V, T}$ aus den akzeptierten \mathbf{r}_i^N .

Konkrete Implementation

Voraussetzung: grosse Anzahl an Schritten.

- Generiere eine neue Konfiguration: $\mathbf{r}_{i+1}^N = \mathbf{r}_i^N + \Delta \mathbf{r}^N$
 $\Delta \mathbf{r}^N$: gibt verschiedene Möglichkeiten dies zu wählen.
- Berechne die Änderung der Energie
 $\Delta W = W(\mathbf{r}_{i+1}^N) - W(\mathbf{r}_i^N)$
- Akzeptiere \mathbf{r}_{i+1}^N auf Grund der Boltzmann-Verteilung falls:
 - $\Delta W \leq 0$ (pot. Energie nimmt ab) **oder**
2. $\Delta W > 0$ **und** $e^{-\frac{\Delta W}{k_B T}} > \epsilon$
Mit der Zufallszahl: $\epsilon \in [0, 1]$
ansonsten verwirfe \mathbf{r}_{i+1}^N .
- Repeat.



Parameter des MC-Algorithmus

- Anzahl der Schritte.
- $\Delta \mathbf{r}^N$.

Effizienz der Beprobung

- Schrittgrösse $\Delta \mathbf{r}$ sehr/zu gross $\Rightarrow \Delta W$ gross:
 $\Rightarrow e^{-\frac{\Delta W}{k_B T}} \approx 0 \quad \Rightarrow e^{-\frac{\Delta W}{k_B T}} \text{ i.d.R. } \not\approx \epsilon$
 \Rightarrow verwerfen für $\Delta W > 0$ so gut wie immer.
 - Schrittgrösse $\Delta \mathbf{r}$ zu klein:
Limitierte Beprobung, suchen nur kleinen Teil des Raumes ab.
- ⇒ Effizienz hängt von der Balance zwischen der Schrittgrösse und der Akzeptanz/Verwerfungsrate ab.

Nebenbemerkung

Wir benutzen hier die Boltzmann-Gewichtung und beproben das kanonische Ensemble.
⇒ falls man ein anderes Ensemble beproben will muss man sich überlegen wie man dies am besten macht.

4. Replica Exchange Simulation/Parallel tempering

Recall:

$$Z_{\text{klassisch}}(N, V, T) \sim Q(N, V, T) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta W(\mathbf{r}^N)} d^{3N} \mathbf{r}$$

Problem: MD-Simulationen erfordern häufig **ergodisches** Pepoben von (Energie)konfigurationsräume mit vielen Minima und Barrieren zwischen den Minima. Diese sind bei Raumtemperatur nur schwer zu durchqueren \Rightarrow Die Ergebnisse der MD-Simulationen sind oft durch die Wahl der Startbedingungen (initial conditions) beschränkt.

Frage: können wir dieses Problem der limitierten Beprobung beheben?

Idee: Es geht uns draum das Integral zu sampeln, wie wir auf das Ergebnis kommen/die \mathbf{r}_i^N wählen ist nicht so relevant.
⇒ simuliere simultan viele unabhängige Kopien von Ensembles/Systemen e.g. k und k' und vertausche die entsprechenden Konfigurationen \mathbf{r}_k^N mit $\mathbf{r}_{k'}^N$ von Zeit zu Zeit. Typischerweise werden die Kopien so gewählt, dass das eine Extrem der Kopien das System ist das wir beproben wollen und das andere Extrem ein System ist in dem die Barrieren leichter überwunden werden können.

Kopien können dabei simuliert werden für:

- Verschiedene Thermodynamische Randbedingungen (z.B. Temperatur).
- Verschiedene Hamilton-Funktionen (z.B. verschiedene Kraftfelder).

Vorgehen

In bestimmten Intervallen werden nun die Konfigurationen/Koordinaten \mathbf{r}_k^N und $\mathbf{r}_{k'}^N$ zweier Kopien k und k' mit einer Wahrscheinlichkeit p ausgetauscht.

$$p(k \leftrightarrow k') = \min \left(1, e^{\Delta} \right) := \begin{cases} 1 & \text{für } \Delta \leq 0 \\ e^{\Delta} & \text{für } \Delta > 0 \end{cases} \quad (6.9)$$

Temperatur : $\Delta_T \equiv \left[\frac{1}{k_B T_k} - \frac{1}{k_B T_{k'}} \right] \left[H(\mathbf{r}_{k'}^N) - H(\mathbf{r}_k^N) \right]$

Verschiedene Kraftfelder : $\Delta_W \equiv \left[\frac{H(\mathbf{r}_{k'}^N, \mathbf{W}_k) - H(\mathbf{r}_k^N, \mathbf{W}_k)}{k_B T} \right] - \left[\frac{H(\mathbf{r}_{k'}^N, \mathbf{W}_{k'}) - H(\mathbf{r}_k^N, \mathbf{W}_{k'})}{k_B T} \right]$

7. MOLEKÜL DYNAMIK (MD)

Idee: Beprobung des Konfigurationsraumes durch Verfolgung einer Trajektorie, unter Verwendung einer adequaten Bewegungsgleichung.
In anderen Worten: Beprobung durch explizite zeitliche Propagation des Systems per Newton Bewegungsgleichung.

MD-Simulation und andere Ensemble

Die Lösung der Bewegungsgleichung konserviert die Energie \Rightarrow **Mikrokanonisches Ensemble!**

Frage: wie kommen wir zurück zum **kanonische Ensemble**?
 Stochastische Beprobung unter Verwendung des Boltzmann-Gewichts \iff MMC.

Zu lösen

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\nabla_i \mathbf{W}(\mathbf{r}^N(t)) \quad \nabla_i = \left(\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial y_i}, \frac{\partial}{\partial z_i} \right) \quad (7.1)$$

Diese Dgl 2. Ordnung kann zu zwei Dgls 1. Ordnung reduziert werden:

$$\dot{\mathbf{r}}(t) = \mathbf{v}(t) \quad \text{und} \quad \dot{\mathbf{v}}(t) = \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}(t))}{m} \quad (7.2)$$

Problem

Analytische Lösung auf Grund der Form des Kraftfeldes **W** nicht möglich \Rightarrow Diskretisierung.

1) Leap Frog Algorithmus

1. Gitter von äquidistanten Punkten $\{t_n\}_{n=1}^M$.
2. Maschenweite (Stepsize): $\Delta \frac{t}{2}$.
3. Δt wird in abhängig von der Dynamik des Systems gewählt, damit die komplette Dynamik erfasst wird. Δt typischerweise ≈ 10 fs.

Notation: $\mathbf{r}^N \iff \mathbf{r}_i \quad \forall i$

Gegeben: $\mathbf{r}_i(t'_n)$ zum Zeitpunkt $t'_n \stackrel{\text{e.g.}}{=} t_0$.

Gesucht: $\mathbf{r}_i(t_n + \Delta t) \quad \forall i \Rightarrow$ Taylor Entwicklung.

$\mathbf{r}_i(t'_n + \Delta t) =$

$$\mathbf{r}_i(t'_n) + \Delta t \left. \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right|_{t'_n} + \frac{1}{2} \Delta t^2 \left. \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \right|_{t'_n} + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

Problem: $\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}$ ist nicht explizit bekannt.

Idee: wähle den Zeitschritt geschickt um $\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}$ zu eliminieren.

$$\mathbf{r}_i \left(t'_n + \frac{\Delta t}{2} \right) = \quad (7.3)$$

$$= \mathbf{r}_i(t'_n) + \frac{\Delta t}{2} \left. \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right|_{t'_n} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta t}{2} \right)^2 \left. \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \right|_{t'_n} + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

$$\mathbf{r}_i \left(t'_n - \frac{\Delta t}{2} \right) = \quad (7.4)$$

$$= \mathbf{r}_i(t'_n) - \frac{\Delta t}{2} \left. \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right|_{t'_n} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta t}{2} \right)^2 \left. \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \right|_{t'_n} + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

$$\text{eq. (7.3)} - \text{eq. (7.4)} = \cancel{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\Delta t}{\cancel{\frac{1}{2}}} \left. \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right|_{t'_n} + \mathcal{O}(2 \cdot \Delta t^3)$$

$$\Rightarrow \mathbf{r}_i \left(t'_n + \frac{\Delta t}{2} \right) = \mathbf{r}_i \left(t'_n - \frac{\Delta t}{2} \right) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i(t'_n) + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

Kosmetik: um dies nun wieder zu ganzen Zeitschritten umzuwandeln setzen wir einfach: $t'_n = t_n + \frac{\Delta t}{2}$:

$$\Rightarrow \mathbf{r}_i(t_n + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t_n) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i \left(t_n + \frac{\Delta t}{2} \right) + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

Problem: $\mathbf{v}_i \left(t_n + \frac{\Delta t}{2} \right)$ ist auch unbekannt \Rightarrow Taylor entwicklung.

$$\mathbf{v}_i \left(t_n + \frac{\Delta t}{2} \right) = \quad (7.5)$$

$$= \mathbf{v}_i(t_n) + \frac{\Delta t}{2} \left. \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \right|_{t_n} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta t}{2} \right)^2 \left. \frac{d^2 \mathbf{v}_i}{dt^2} \right|_{t_n} + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

$$\mathbf{v}_i \left(t_n - \frac{\Delta t}{2} \right) = \quad (7.6)$$

$$= \mathbf{v}_i(t_n) - \frac{\Delta t}{2} \left. \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \right|_{t_n} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta t}{2} \right)^2 \left. \frac{d^2 \mathbf{v}_i}{dt^2} \right|_{t_n} + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

$$\text{eq. (7.5)} - \text{eq. (7.6)} = \cancel{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\Delta t}{\cancel{\frac{1}{2}}} \left. \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \right|_{t_n} + \mathcal{O}(2 \cdot \Delta t^3)$$

$$\Rightarrow \mathbf{v}_i \left(t_n + \frac{\Delta t}{2} \right) = \mathbf{v}_i \left(t_n - \frac{\Delta t}{2} \right) + \mathbf{a}_i(t_n) \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

Mit Newton $F_i = m_i \mathbf{a}_i$ und $-\nabla_i \mathbf{W}(\mathbf{r}^N(t))$ folgt:

Definition 7.1 Leap-Frog Algorithm:

$$\mathbf{v}_i \left(t_n + \frac{\Delta t}{2} \right) = \mathbf{v}_i \left(t_n - \frac{\Delta t}{2} \right) - \frac{\Delta t}{m_i} \nabla_i \mathbf{W}(\mathbf{r}^N(t_n))$$

$$\mathbf{r}_i(t_n + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t_n) + \Delta t \cdot \mathbf{v}_i \left(t_n + \frac{\Delta t}{2} \right) \quad (7.7)$$

$$\text{Error} = \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

$\mathbf{r}_i(t_n + \Delta t)$ wird berechnet aus:

1. Ort zum Zeitpunkt t_n .
2. Geschwindigkeit zu den Zeiten: $t_n - \frac{\Delta t}{2}$ und $t_n + \frac{\Delta t}{2}$.
3. Der Kraft zum Zeitpunkt t_n .

Initialisierung des Algorithmus

- ① Lege Position aller "Teilchen" vernünftig fest. Leicht machbar: chem. vernünftige Struktur.
- ② Bestimme Anfangsgeschwindigkeiten anand von stat. Überlegungen:
 1. Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung **oder**
 2. Mittler gleichverteilte Geschwindigkeitsverteilung.

Geschwindigkeitsverteilungen

1. Maxwell-Boltzmann-Geschwindikeitsverteilung

2. Gleichverteilung

2) Verlet-Algorithmus

Entwickle um $\mathbf{r}(t \pm \Delta t)$: **Nebenbemerkung:** indices der einfachheit halber weggelassen.

$$\begin{aligned} \underline{\mathbf{r}(t + \Delta t)} &= \mathbf{r}(t) + \Delta t \left. \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right|_t + \frac{1}{2} \Delta t^2 \left. \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} \right|_t + \\ &+ \frac{1}{6} \Delta t^3 \left. \frac{d^3 \mathbf{r}}{dt^3} \right|_t + \mathcal{O}(\Delta t^4) \end{aligned} \quad (7.8)$$

$$\begin{aligned} \underline{\mathbf{r}(t - \Delta t)} &= \mathbf{r}(t) - \Delta t \left. \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right|_t + \frac{1}{2} \Delta t^2 \left. \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} \right|_t - \\ &- \frac{1}{6} \Delta t^3 \left. \frac{d^3 \mathbf{r}}{dt^3} \right|_t + \mathcal{O}(\Delta t^4) \end{aligned} \quad (7.9)$$

Mit eq. (7.8)-eq. (7.9) folgt:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) + \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t) \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

Problem

1. $\mathbf{a}(t)$ unbekannt \Rightarrow benutze **Differenzquotient**.
2. Bei MD-simulationen wird die Energie nicht automatische erhalten \Rightarrow sollten darauf achten das $E = E_{\text{kin.}} + W = \text{konstant}$.
Problem: v in $E_{\text{kin.}} = \frac{1}{2} m v^2$ ist hier nicht bekannt, aber mit Taylor folgt auch:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2)$$

Problem: Fehler nicht mehr $\mathcal{O}(\Delta t^4)$ sondern $\mathcal{O}(\Delta t^2)$.

Definition 7.2 Störmer/Verlet-Algorithmus:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) + \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t) \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (7.10)$$

$$\mathbf{a}(t) = \frac{d^2 \mathbf{r}(t)}{dt^2} = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - 2\mathbf{r}(t) + \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t^2}$$

3-Punkte-Zentraldifferenzenquotient

$$\text{Error} = \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

$$E = K + W \quad \text{mit} \quad \mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (7.11)$$

Proof

$$\begin{aligned} \mathbf{a}(t) &= \frac{d^2 \mathbf{r}(t)}{dt^2} = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)}{\Delta t} - \frac{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t} \\ &= \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - 2\mathbf{r}(t) + \mathbf{r}(t - \Delta t)}{\Delta t^2} \end{aligned}$$

□

Vorteil

1. Kommt ohne halbe Zeitschritte aus.
2. Kommt ohne Geschwindigkeit aus.

3) Velocity-Verlet-Algorithmus

$$\text{Recall eq. (7.2):} \quad \dot{\mathbf{r}}(t) = \mathbf{v}(t) \quad \text{und} \quad \dot{\mathbf{v}}(t) = \frac{\mathbf{F}(\mathbf{r}(t))}{m}$$

Mit Taylor folgt dann wieder:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \left. \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right|_t + \frac{1}{2} \Delta t^2 \left. \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} \right|_t + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

Für $\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2}$ benutzen wir $\mathbf{a}(t) = -\frac{\nabla \mathbf{W}(t)}{m}$ und für $\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{v}(t)$.

Für $\dot{\mathbf{v}}(t)$ folgt dann analog:

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \Delta t \left. \frac{d\mathbf{v}}{dt} \right|_t + \frac{1}{2} \Delta t^2 \left. \frac{d^2 \mathbf{v}}{dt^2} \right|_t + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

Für $\frac{d\mathbf{v}}{dt}$ benutzen wir wieder $\mathbf{a}(t) = -\frac{\nabla \mathbf{W}(t)}{m}$ und für $\frac{d\mathbf{a}}{dt} = \frac{d^2 \mathbf{v}}{dt^2}$ benutzen wir wieder Taylor:

$$\mathbf{a}(t + \Delta t) = \mathbf{a}(t) + \Delta t \left. \frac{d\mathbf{a}}{dt} \right|_t + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (7.12)$$

Es ist ausreichen bis zur Ordnung $\mathcal{O}(\Delta t^2)$ zu entwickeln da wir einen Ausdruck für $\frac{\Delta t^2}{2} \left. \frac{d^2 \mathbf{v}}{dt^2} \right|_t$ suchen: eq. (7.12) $\cdot \frac{\Delta t}{2}$:

$$\frac{\Delta t^2}{2} \left. \frac{d\mathbf{a}}{dt} \right|_t = \frac{\Delta t}{2} (\mathbf{a}(t + \Delta t) - \mathbf{a}(t)) + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

Definition 7.3 Velocity-Verlet:

$$\textcircled{1} \quad \mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \left. \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right|_t + \frac{1}{2} \Delta t^2 \left. \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} \right|_t + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

$$\textcircled{2} \quad \mathbf{a}(t + \Delta t) = -\frac{\nabla \mathbf{W}(t + \Delta t)}{m}$$

$$\textcircled{3} \quad \mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t)}{2} \Delta t$$

$$\text{Error} = \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (7.13)$$

Nebenbemerkungen

1. Für den Velocity-Verlet Algorithmus müssen wir zur Initialisierung auch einmal $\mathbf{v}(t)$ bestimmen/setzen.
2. Alle drei Algorithmen sind Zeitinvariant, sind also symmetrisch bezüglich der Zeit.

8. STOCHASTISCHE MOLEKÜL DYNAMIK

1) SMD/Langerin-Dynamik

Einführung

Ist eine stochastische Variante der MD zur Beschreibung komplexer Systeme.

Aufgabenstellung: simulation von “Teilchen” die einer schneller fluktuierenden Umgebung ausgesetzt sind Bsp.:

- 1. Fettblasen in Suppe.
- 2. Polymere in Lösung.
- 3. Pollen in einem Wassertropfen.
- 4. Gefragt sind nicht die exakten Werte von $\mathbf{v}(t)$ und $\mathbf{r}(t)$ sondern deren Wahrscheinlichkeitsverteilung.

Die (Lösungsmittel-)Teilchen verursachen rasch variierende stochastische Kräfte und Dämpfung. **Idee:** Wenn die explizite Dynamik dieser Umgebung nicht von Interesse ist, dann ist die Dynamik des Systems mittels zusätzlichen Reibungsterms und einer fluktuierenden Stochastischen Kraft \mathbf{F}^{st} modellierbar.

Nebenbemerkung

Ist ein Spezialfall der Brownschen Dynamik (Brownian MD).

Rule 8.1 Langerin-Gleichung (pro. Teilchen):

$$m\dot{\mathbf{v}} + \underbrace{m\gamma\mathbf{v}}_{\text{ratio}} = \mathbf{F} + \underbrace{\mathbf{F}^{\text{st}}}_{\text{actio}} \quad (8.1)$$

$$\gamma : \text{ \textbf{Atomarer Reibungskoeffizient} } \quad (8.2)$$

Bemerkungen

- 1. Die Langevin Gleichung ist eine stochastische Differentialgleichung.
- 2. Da $\mathbf{F}(t)$ eine Zufallsvariabel ist, muss auch $\mathbf{v}(t)$ eine Zufallsvariabel sein.

Formale analytische Lösung für $F \equiv 0$

$$\mathbf{F} = 0 \iff \mathbf{W} = 0 \iff \text{freies Teilchen} \quad (8.3)$$

γ Materialkonstante/Reibungskoeffizient

Ansatz
$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}_0 \cdot e^{-\gamma t} + \frac{e^{-\gamma t}}{m} \int_0^t e^{\gamma t'} \mathbf{F}^{\text{st}}(t') dt' \quad (8.4)$$

Proof

$$\frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} \stackrel{\text{P.R.}}{=} -\gamma \left[\mathbf{v}_0 e^{-\gamma t} + \frac{e^{-\gamma t}}{m} \int_0^t e^{-\gamma t'} \mathbf{F}^{\text{st}}(t') dt' \right] + \frac{e^{-\gamma t}}{m} \mathbf{F}^{\text{st}}(t) = -\gamma \mathbf{v}(t) + \frac{\mathbf{F}^{\text{st}}(t)}{m}$$
$$\Rightarrow m \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} + m\gamma \mathbf{v}(t) = \mathbf{F}^{\text{st}} \quad \square$$

2) Mittlere Grössen

Sind besonders wichtig/nützlich für die Langerindynamik, da \mathbf{F}^{st} eine Stochstische Kraft ist.

Recall :eq. (4.8)
$$\overline{\mathbf{v}(t)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle \mathbf{v}(t) \rangle}{\text{Scharmittel}}$$

Annahmen:

- ① Die Fluktuationen zeigen keine Tendenz und geben im Mittel 0.

$$\langle \mathbf{F}^{\text{st}}(t) \rangle = 0 \quad (8.5)$$

- ② Es gibt keine Korrelation zwischen Stößen der Teilchen d.h. Stöße der Teilchen zwischen t_1 und t_2 sind unkorreliert und werden als unabhängige Zufallsvariablen betrachtet.

Autokorrelationsfunktion/Gleitender Mittelwert

$$\langle \mathbf{F}^{\text{st}}(t_1) \cdot \mathbf{F}^{\text{st}}(t_2) \rangle \propto \delta(t_1 - t_2) := \begin{cases} 1 & \text{für } t_1 = t_2 \\ 0 & \text{für } t_1 \neq t_2 \end{cases} \quad (8.6)$$

1. Mittlere Geschwindigkeit für ein Teilchen

$$\langle \underline{\mathbf{v}(t)} \rangle = \left\langle \mathbf{v}_0 e^{-\gamma t} + \frac{e^{-\gamma t}}{m} \int_0^t e^{\gamma t'} \mathbf{F}^{\text{st}}(t') dt' \right\rangle = \mathbf{v}_0 e^{-\gamma t} + \frac{e^{-\gamma t}}{m} \int_0^t e^{\gamma t'} \underbrace{\langle \mathbf{F}^{\text{st}}(t') \rangle}_{\stackrel{!}{=} 0} dt'$$
$$\Rightarrow \langle \mathbf{v}(t) \rangle = \mathbf{v}_0 e^{-\gamma t} \Rightarrow \bar{\mathbf{v}}(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\mathbf{v}_0 e^{-\gamma t} \right) = 0 \quad (8.7)$$

Bemerkung

Die mittlere Geschwindigkeit verschwindet also, dies macht Sinn, da $\mathbf{F} = -\nabla W = 0$. \iff nur \mathbf{F}^{st} bewegt das Teilchen und diese Kraft verschwindet im Mittel \Rightarrow auch \mathbf{v}^{st} sollte im mittel Verschwinden.

Theorem 8.1 Satz von Fubini:

Corollary 8.1 Quadrat von Integralen:

$$\left(\int_a^b f(x) dx \right)^2 = \int_a^b \int_a^b f(x) f(y) dx dy \quad (8.8)$$

2. Mittlere kinetische Energie $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2$

Um die kinetische Energie zu berechnen benötigen wir $\mathbf{v}(t)^2$.

$$\langle \underline{\mathbf{v}(t)^2} \rangle = \left\langle \left(\mathbf{v}_0 e^{-\gamma t} + \frac{e^{-\gamma t}}{m} \int_0^t e^{\gamma t'} \mathbf{F}^{\text{st}}(t') dt' \right)^2 \right\rangle = \mathbf{v}_0^2 e^{-2\gamma t} + 2 \mathbf{v}_0 \frac{e^{-2\gamma t}}{m} \int_0^t e^{\gamma t'} \underbrace{\langle \mathbf{F}^{\text{st}}(t') \rangle}_{\stackrel{!}{=} 0} dt' + \left(\frac{e^{-\gamma t}}{m} \int_0^t e^{\gamma t'} \mathbf{F}^{\text{st}}(t') dt' \right)^2 \stackrel{\text{Fub. Th.}}{=} \mathbf{v}_0^2 e^{-2\gamma t} + \frac{e^{-\gamma t}}{m^2} \int_0^t \int_0^t e^{\gamma(t'+t'')} \underbrace{\langle \mathbf{F}^{\text{st}}(t') \cdot \mathbf{F}^{\text{st}}(t'') \rangle}_{\stackrel{!}{=} \text{!} \delta(t'-t'')}} dt' dt''$$

$$t' \equiv t'' \quad \mathbf{v}_0^2 e^{-2\gamma t} + \frac{e^{-\gamma t}}{m^2} c \int_0^t e^{2\gamma t'} dt' = \mathbf{v}_0^2 e^{-2\gamma t} + \frac{c e^{-\gamma t}}{m^2} \left[\frac{1}{2\gamma} e^{2\gamma t'} \right]_0^t = \mathbf{v}_0^2 e^{-2\gamma t} - \frac{c e^{-2\gamma t}}{2\gamma m^2} + \frac{c}{2\gamma m^2}$$

Damit folgt:

$$\overline{\mathbf{v}(t)^2} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \underline{\mathbf{v}(t)^2} \rangle = \frac{c}{2\gamma m^2}$$

Theorem 8.2 Äquipartitionstheorem: Im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T besitzt jeder Freiheitsgrad f die gleiche mittlere Energie $\langle E \rangle = \frac{1}{2} k_B T$:

$$\langle E \rangle = \frac{f}{2} k_B T f : \text{Anzahl an Freiheitsgraden} \quad (8.9)$$

Bemerkung

Ein punktförmiges Teilchen hat drei Translationsfreiheitsgrade

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (8.10)$$

Bestimmung von c

Mit dem Äquipartitionstheorem eq. (8.9) und dem Fakt das die Energie eins Gases durch die kinetische Energie der Atome gegeben ist $E_{kin} = \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2$ (pro. Teilchen), folgt:

$$\overline{\mathbf{v}(t)^2} = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \underline{\mathbf{v}(t)^2} \rangle = \frac{c}{2\gamma m^2} \stackrel{!}{=} \frac{2\bar{E}_{kin}}{m} \stackrel{\text{eq. (8.9)}}{=} \frac{3k_B T}{m} \Rightarrow c = 6\gamma m k_B T$$

Definition 8.1 Autokorrelationsfunktion:

$$\langle \mathbf{F}^{\text{st}}(t_1) \cdot \mathbf{F}^{\text{st}}(t_2) \rangle = 6\gamma m k_B T \delta(t' - t'') \quad (8.11)$$

Theorem 8.3

Second Fundamental Theorem of Calculus:

$$\frac{d}{dx} \int_a^x f(t) dt = f(x) \quad (8.12)$$

Einleitung:

Diffusion und mittleres Verschiebungsquadrat

Unter Diffusion versteht man die Durchmischung von zwei oder mehreren verschiedenen, miteinander in Berührung stehenden Stoffen.

Diese Durchmischung entsteht durch die thermische Bewegung (Brown'sche Molekularbewegung) der Teilchen und verläuft gleichmäßig in alle Richtungen.

Die treibende Kraft der Diffusion ist der lokale Konzentrationsunterschied der diffundierenden Teilchen. Die Diffusion führt ohne Einwirkung von äußeren Kräften zum Abbau des Konzentrationsgradienten.

Die Geschwindigkeit der Diffusion wird über das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle \mathbf{r}^2 \rangle$ beschrieben.

3. Das Mittlere Verschiebungsquadrat

Ist ein Maß für die Strecke, die ein Teilchen im Mittel, von einem gewissen Referenzpunkt $\mathbf{r}(t_0) = \mathbf{r}_0$ in einer gewissen Zeit zurücklegt. Das mittlere Auslenkungs/Verschiebungsquadrat ist definiert durch:

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0|^2 \rangle \stackrel{\mathbf{r}_0=0}{=} \langle \mathbf{r}(t)^2 \rangle \text{ mit } \mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 + \int_0^t \underline{\mathbf{v}(t')} dt'$$

$$\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0 = \int_0^t \underline{\mathbf{v}(t')} dt' \stackrel{\text{eq. (8.4)}}{=} \int_0^t \left[\mathbf{v}_0 \cdot e^{-\gamma t'} + \frac{e^{-\gamma t'}}{m} \int_0^{t'} e^{\gamma t''} \mathbf{F}^{\text{st}}(t'') dt'' \right] dt'$$

$$= \mathbf{v}_0 \left[-\frac{1}{\gamma} e^{-\gamma t'} \right]_0^t + \int_0^t \underbrace{\frac{e^{-\gamma t'}}{m} \int_0^{t'} e^{\gamma t''} \mathbf{F}^{\text{st}} dt''}_{\substack{\text{u'} \\ \text{v}}} dt'$$

$$\stackrel{\text{P.I.}}{=} \frac{\mathbf{v}_0}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{m} \left[\underbrace{-\frac{e^{-\gamma t'}}{\gamma}}_{\text{u}} \int_0^{t'} \underbrace{e^{\gamma t''} \mathbf{F}^{\text{st}} dt''}_{\text{v}} \right]_0^t$$

$$= \frac{\mathbf{v}_0}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \left[-\frac{1}{m} \int_0^t \underbrace{\left[\underbrace{\frac{e^{-\gamma t'}}{\gamma}}_{\text{u}} \cdot \underbrace{\frac{d}{dt'} \int_0^{t'} e^{\gamma t''} \mathbf{F}^{\text{st}} dt''}_{\text{v'}} \right]}_{\text{eq. (8.12)}} dt' \right]$$

$$\stackrel{\text{eq. (8.12)}}{=} -\frac{1}{m} \int_0^t \underbrace{\frac{e^{-\gamma t'}}{\gamma}}_{\text{u}} \underbrace{e^{\gamma t'} \mathbf{F}^{\text{st}}}_{\text{v'}} dt' = -\frac{1}{m} \int_0^t \mathbf{F}^{\text{st}} dt'$$

$$= \frac{\mathbf{v}_0}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \left[-\frac{1}{\gamma m} e^{-\gamma t} \int_0^t e^{\gamma t''} \mathbf{F}^{\text{st}} dt'' - (-0) \right]$$

$$+ \frac{1}{\gamma m} \int_0^t \mathbf{F}^{\text{st}} dt'$$

$$= \frac{\mathbf{v}_0}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) + \frac{1}{\gamma m} \int_0^t (1 - e^{-\gamma(t-t')}) \mathbf{F}^{\text{st}} dt'$$

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0|^2 \rangle$$

$$\langle |\underline{\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0}|^2 \rangle \stackrel{\text{eq. (8.8)}}{=} \frac{\mathbf{v}_0^2}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2 + \frac{1}{\gamma^2 m^2} \int_0^t \int_0^t \left[\left\langle (1 - e^{-\gamma(t-t')}) \mathbf{F}_t^{\text{st}} \cdot (1 - e^{-\gamma(t-t'')}) \mathbf{F}_{t''}^{\text{st}} \right\rangle \right] dt' dt''$$

$$\stackrel{\text{eq. (8.9)}}{=} \dots + \frac{1}{\gamma^2 m^2} \int_0^t \int_0^t \left[\dots \underbrace{\langle \mathbf{F}^{\text{st}}(t') \cdot \mathbf{F}^{\text{st}}(t'') \rangle}_{\substack{\text{eq. (8.11)} \\ 6\gamma m k_B T \delta(t'-t'')}} \right] dt' dt''$$

$$t' \equiv t'' \quad \frac{\mathbf{v}_0^2}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2 + \frac{6\gamma m k_B T}{\gamma^2 m^2} \int_0^t (1 - e^{-\gamma(t-t')})^2 dt'$$

$$= \dots + \frac{6k_B T}{\gamma m} \int_0^t [1 - 2e^{-\gamma(t-t')} + e^{-2\gamma(t-t')}] dt'$$

$$= \dots + \frac{6k_B T}{\gamma m} \left[t' + \frac{2}{\gamma} e^{-\gamma(t-t')} - \frac{1}{2\gamma} e^{-2\gamma(t-t')} \right]_0^t$$

$$= \dots + \frac{6k_B T}{\gamma m} \left[t + \frac{2}{\gamma} - \frac{1}{2\gamma} - \frac{2}{\gamma} e^{-\gamma t} + \frac{1}{2\gamma} e^{-2\gamma t} \right] = \frac{\mathbf{v}_0^2}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})^2 + \frac{3k_B T}{\gamma^2 m} [2\gamma t + 3 - 4e^{-\gamma t} + e^{-2\gamma t}]$$

Damit folgt dann:

$$\overline{\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0)^2 \rangle} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0)^2 \rangle}{\text{phänomenologische Th.}} = \frac{6k_B T}{m\gamma} \stackrel{!}{=} 6Dt$$

$D \equiv \frac{k_B T}{m\gamma} \quad \text{Diffusionskoeffizient}$

(8.13)

Phänomenologische Diffusionstheorie

1. **Ficksches Gesetz:**

Flussdichte durch Konzentrationsgradienten.

$$\mathbf{J}_{\text{Flussdichte}} = -D \underbrace{\nabla c(\mathbf{r}, t)}_{\text{Konzentrationsgadietn}} \stackrel{\text{Konzentration}}{=} -D \nabla c(\mathbf{r}, t) \quad (8.14)$$

2. **Kontinuitätsgleichung:**

Differentielle Massen/Stofferhaltung.

$$\frac{dc(\mathbf{r}, t)}{dt} = -\text{div } \mathbf{J} = -\nabla \cdot \mathbf{J} \quad (8.15)$$

3. **Ficksches Gesetz/Diffusionsgleichung:**

Flussdichte durch Konzentrationsgradienten.

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot (-D \nabla c) = D \Delta c \quad (8.16)$$

Nebenbemerkung

Damit kann der atomare Reibungskoeffizient γ eq. (8.2) also entweder experimentel bestimmt werden oder berechnet werden.

3) Algorithmus der Langerindynamik $W \neq 0$

Bisher wurde $\mathbf{F} = -\nabla W = 0$ also Null betrachtet um eine analytische Lösung zu finden.

Nun betrachten wir den Fall $\mathbf{F} = -\nabla W \neq 0$. Eine Lösung kann hier nur noch numerisch gefunden werden.

$$m\dot{\mathbf{v}} + \underbrace{m\gamma\mathbf{v}}_{\text{ratio}} = \mathbf{F} + \underbrace{\mathbf{F}^{\text{st}}}_{\text{actio}}$$

Anpassen des Ansatzes eq. (8.4) mit $t_0 < t$ liefert dann:

①
$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}_0 e^{-\gamma(t-t_0)} + \frac{e^{-\gamma t}}{m} \int_{t_0}^t e^{\gamma t'} (\mathbf{F}(t') + \mathbf{F}^{\text{st}}(t')) dt' \quad (8.17)$$

②
$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(t_0) + \int_{t_0}^t \mathbf{v}(t') dt' \quad (8.18)$$

Solution via Leap Frog

4) Fluktuationen

Definition 8.2 Varianz: Ist der Mittelwert der quadrierten Abweichung einer Observablen O von ihrem Mittelwert $\langle O \rangle$:

$$\begin{aligned} \left\langle (O - \langle O \rangle)^2 \right\rangle &= \left\langle O^2 - 2O \langle O \rangle + \langle O \rangle^2 \right\rangle \\ &= \langle O \rangle^2 - 2 \langle O \rangle \langle O \rangle + \langle O \rangle^2 = \left\langle O^2 \right\rangle - \langle O \rangle^2 \end{aligned} \quad (8.19)$$

Definition 8.3 Fluktuationen: Sind Zufällige Abweichungen von Systemeigenschaften vom Durchschnitt, eines Systems im Gleichgewicht. Als Mass für die Fluktuation einer Observable O kann die Varianz dienen.

$$\text{Fluktuation} \equiv \left\langle O^2 \right\rangle - \langle O \rangle^2 \quad (8.20)$$

Kanonisches Ensemble

(N, V, T) =konstant⇒ E darf fluktuieren.

Recall

$$\underline{Z(N, V, T)} = \sum_r e^{-\beta E_r} \quad \text{und} \quad p_r = \frac{1}{\underline{Z(N, V, T)}} \cdot e^{-\beta E_r}$$

Mit
$$\underline{U(Z(N, V, T))} = \sum_r p_r E_r = - \frac{\partial \ln Z(N, V, T)}{\partial \beta} \quad (8.21)$$

Studiere: die Änderung der inneren Energie mit der Temperatur $T \propto \beta$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(-\underline{U})}{\partial \beta} &= \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right) \\ &\stackrel{\text{C.R.}}{=} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) \stackrel{\text{P.R.}}{=} \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z} \right) \frac{\partial Z}{\partial \beta} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \\ &\stackrel{\text{eq. (8.23)}}{=} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 + \frac{1}{Z} \sum_r E_r^2 e^{-\beta E_r} \\ &\stackrel{\text{eq. (8.21)}}{=} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 + \sum_r p_r E_r^2 \\ &\stackrel{\text{Revers C.R.}}{=} - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)^2 + \left\langle E^2 \right\rangle \\ &\stackrel{\text{eq. (8.21)}}{=} - \left(- \langle E \rangle \right)^2 + \left\langle E^2 \right\rangle = \left\langle E^2 \right\rangle - \langle E \rangle^2 \end{aligned}$$

Wir können allerdings auch einen anderen Ausdruck ableiten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} (- \langle E \rangle) &= \frac{\partial(-\underline{U})}{\partial \beta} = - \frac{\partial \underline{U}}{\partial \frac{1}{k_B T}} = -k_B \frac{\partial \underline{U}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial T^{-1}} \\ &= -k_B \frac{\partial \underline{U}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial T^{-1}} = -k_B \frac{\partial \underline{U}}{\partial T} \frac{\partial (T^{-1})^{-1}}{\partial T^{-1}} \\ &\stackrel{\text{C.R.}}{=} \frac{k_B}{T^{-2}} \frac{\partial \underline{U}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial T^{-1}} = \frac{k_B}{T^{-2}} \frac{\partial \underline{U}}{\partial T} = k_B T^2 \frac{\partial \underline{U}}{\partial T} \\ &\stackrel{\text{phän. Thermod.}}{=} \frac{k_B T^2 c_V}{\text{eq. (3.6)}} \end{aligned}$$

Gleichsetzen der beiden Ausdrücke liefert dann:

$$\left\langle E^2 \right\rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 c_V \quad (8.22)$$

Bemerkungen

$$\frac{\partial^2 \underline{Z}}{\partial \beta^2} \stackrel{\text{C.R.}}{=} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(- \sum_r E_r e^{-\beta E_r} \right) \stackrel{\text{C.R.}}{=} \sum_r E_r^2 e^{-\beta E_r} \quad (8.23)$$

$$\frac{\partial \underline{Z}^{-1}}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_r E_r e^{-\beta E_r} \right)^{-1} \stackrel{\text{C.R.}}{=} - \underline{Z}^{-2} \frac{\partial \underline{Z}}{\partial \beta} \quad (8.24)$$

Nebenbemerkung

- Die Fluktuation der inneren Energie nimmt also mit steigender Temperatur zu, was enläuchtend ist.
- $\left\langle E^2 \right\rangle - \langle E \rangle^2$ kann mittels Computersimulationen bestimmt werden z.B. bei gefährlichen Stoffen.
- c_V kann aber auch Experimentel bestimmt werden.

Isotherm-isobares Ensemble

(N, p, T) =konstant⇒ V darf fluktuieren.

$$\left\langle V^2 \right\rangle - \langle V \rangle^2 = k_B T^2 V \kappa \quad (8.25)$$

Isotherme Kompressibilität κ

Grosskanonisches Ensemble

(μ, V, T) =konstant⇒ N darf fluktuieren.

$$\left\langle N^2 \right\rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{\text{Tglichdichte } \eta}{\text{Isotherme Kompressibilität } \kappa} \quad (8.26)$$

9. TYPEN VON SYSTEMEIGENSCHAFTEN

Überblick

- Strukturelle Eigenschaften:
 - Teilchenposition
 - Radiale Verteilungsfunktion
 - Orientierungskorrelationsfunktion
 - Lösungsmittelzugängliche Flächen (z.B. wohin fliesst das Wasser)
 - Gyrationradius=Trägheitsradius (radius of gyration)
- Thermodynamische Eigenschaften:
 - Energie/Freie Energie
 - Wärmekapazität
 - Entropie
 - Kompressibilität
 - Thermodynamischer Ausdehnungskoeffizient
 - ...
- Dynamische Eigenschaften:
 - Diffusion
 - Viskosität
- Elektrodmgagnetisch Eigenschaften:
 - Dielektrische Permittivität
 - Spektroskopische Eigenschaften (NMR, IR,...)

1. Mittlere Atomposition

$$\left\langle \mathbf{r}_i \right\rangle = \frac{1}{t} \int_0^t \mathbf{r}_i(t') dt' \approx \frac{1}{\text{Diskret. } N_t} \sum_{n=0}^{N_t} \mathbf{r}_i(t_n) \quad (9.1)$$

N_t :Anzahl der Zeitschritte

Nützlichkeit

Zum Beispiel zur Berechnung von Fluktuationen in Atompositionen:

$$\sqrt{\left\langle (\mathbf{r}_i - \langle \mathbf{r}_i \rangle)^2 \right\rangle} = \sqrt{\frac{1}{N_t} \sum_{n=0}^{N_t} [\mathbf{r}_i - \langle \mathbf{r}_i \rangle]^2}$$

⇒ Experimentelle Messgrösse um die Fluktuation zu berechnen.
(Kristallographie: β -Faktor von Atom i)

2. Radius of Gyration

$$\begin{aligned} R_{\text{Gyr}} &= \sqrt{\frac{1}{N_a} \sum_{n=0}^{N_a} [\mathbf{r}_i(t_n) - \mathbf{R}_{\text{CM}}(t_n)]^2} \\ \mathbf{R}_{\text{CM}}(t_n) &= \frac{1}{M} \sum_{n=0}^{N_a} m_n \mathbf{r}_i(t_n) \quad (\text{Massenschwerpunkt}) \\ M &= \sum_{n=0}^{N_a} m_n \quad (\text{Massenschwerpunkt}) \\ N_a : & \quad \# \text{ Atome im Molekül} \end{aligned}$$

3. Root Mean Square Atom Positon (RMSD)

Ist ein Mass für die Ähnlichkeit zweier Konfigurationen m und n :

$$\text{RMSD}(m, n) = \sqrt{\frac{1}{N_a} \sum_{i=1}^{N_a} [\mathbf{r}_i(m) - \mathbf{r}_i(n)]^2}$$

4. Diffusionskoeffizient

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\left\langle [\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t_0)]^2 \right\rangle}{6t}$$

5. Radiale Verteilungsfunktion

Gegeben: System von N Teilchen in einem Volumen mit Partikelkoordinaten \mathbf{r}_i , $i = 1, \dots, N$. Die potentielle Energie als Resultat von Teilchen-Teilchen W.W. ist $\underline{W}_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Die Wahrscheinlichkeit einer elementaren Konfiguration, also das Auffinden von Partikel 1 in $d\mathbf{r}_1$, Partikel 2 in $d\mathbf{r}_2$ usw. ist gegeben durch:

$$\underline{P}^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N = \frac{e^{-\beta \underline{W}_N}}{\underline{Q}(N, V, T)} d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \quad (9.2)$$

Die totale Nummer der Teilchen ist riesig, so dass $\underline{P}^{(N)}$ nicht sehr nützlich ist. Es ist aber auch möglich die Wahrscheinlichkeit einer **reduzierten Konfiguration** zu berechnen, bei der die Position von legdlich $n < N$ Teilchen $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$ fixiert ist. Die restlichen $N - n$ Teilchen können sich dann frei bewegen. ⇒ damit müssen wir dann noch über die restlichen Koordinaten $\mathbf{r}_{n+1}, \dots, \mathbf{r}_N$ integrieren:

$$\Rightarrow \underline{P}^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\underline{Q}(N, V, T)} \int \cdots \int e^{-\beta \underline{W}} d_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N \quad (9.4)$$

Falls es identische Partikel gibt, ist es von grösserer Interesse die Wahrscheinlichkeit zu berechnen das n gleiche Teilchen die Positionen $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$, (in beliebigen Permutationen) besetzen.

$$\Rightarrow \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N - n)!} \underline{P}^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (9.5)$$

Definition 9.1 Korrelations Funktion $g^{(n)}$:

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \rho^n g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \quad (9.6)$$

$$\begin{aligned} g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) &= \frac{N!}{(N - n)!} \\ &\cdot \frac{1}{\underline{Q}(N, V, T)} \int \cdots \int e^{-\beta \underline{W}} d_{n+1} \cdots d\mathbf{r}_N \end{aligned} \quad (9.7)$$

Formale Eigenschaften

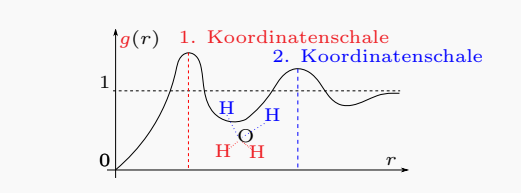
- Kurz vs. Langreichweitig
$$\begin{aligned} \text{Kurzreichweitig} \quad \lim_{\mathbf{r} \rightarrow 0} g(\mathbf{r}) &= 0 \quad (9.8) \\ \text{Langreichweitig} \quad \lim_{\mathbf{r} \rightarrow \infty} g(\mathbf{r}) &= 1 \quad (9.9) \end{aligned}$$
-

$$\iiint_0^\infty g(\mathbf{r}) \rho d\mathbf{x} d\mathbf{y} d\mathbf{z} = \int_0^\infty g(\mathbf{r}) \rho \underbrace{4\pi \mathbf{r}^2}_{d\mathbf{x} d\mathbf{y} d\mathbf{z} = \mathbf{r}^2 d\mathbf{r} \sin \theta d\theta d\phi} d\mathbf{r} = N - 1 \quad (9.10)$$

Bemerkungen

- $\rho = \frac{V}{N}$ durchschnittliche Dichte.
- Falls das System aus sphärischen Koordinaten besteht dann hängt Korrelationsfunktion zwischen zwei Partikeln $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_n)$ nur von deren Distanz $\mathbf{r}_{12} = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ ab. Sei nun Partikel 1 das Zentrum des Koordinatensystems, so entspricht $\rho \cdot g(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ der Durchschnittlichen Zahl der Teilchen (unter den verbleibenden $(N - 1)$ die im Volumen $d\mathbf{r}$ um das Zentrum \mathbf{r} gefunden werden.
- Dies ist z.B. wichtig um zu bestimmen wieviel Wasserstoffbrücken im Mittel zu einem O -Atom in wässriger Lösung gebildet werden.

Beispiel Wasserstoffbrücken



- Hügel/1. **Koordinatenschale** entspricht den normalen zwei H-Atomen. Die weitem Extrema entsprechen weitem schwächeren H-Brücken.

⇒ $g(\mathbf{r}) \hat{=}$ Anzahl an Wasserstoffbrücken.

Spezialfall

Bei 1000° gibt es gar keine H-Brücken mehr.

Bemerkung

1) Thermodynamische Randbedingungen

Das gewählte Ensemble gibt konstante **intensive** Grössen vor z.B. T, p, μ, \dots , diese müssen von der MD-Simulation beachtet/beibehalten werden.

Methoden um dies zu verwirklichen sind:

- Constraint Methods
- Weak-Coupliong Methods (z.B. Berendsen Thermostat)
- Extended System Methoden (z.B. extended-Lagrangian-Method)
- Stochastische Methoden (Lagrangian Dynamik)

Bsp. Thermostat: $T = \text{konst}$

1. Constraint-Method

Idee: Modifiziere die Netwon Bewegungsgleichung so, dass $T = \text{konst}$.

$$m \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \underbrace{\xi \mathbf{p}_i}_{\text{Zwangskraft}} \quad (9.11)$$

Frage: wie kann ξ gewählt werden?

Wir wissen das:
$$E_{\text{kin}}^{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i(t)^2}{2m_i} \stackrel{\text{eq. (8.10)}}{=} \text{pro. Teilchen } N \frac{3}{2} k_B T(t)$$

Dies würde aber implizieren das T variern kann, was nicht sein darf.

Idee: sollten fordern das sich T nicht ändern darf.

$$T = \text{konst} \iff \frac{dT}{dt} = 0 \quad (9.12)$$
$$\iff 0 \stackrel{!}{=} \frac{d}{dt} \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i(t)^2}{2m_i} \right] \stackrel{\text{C.R.}}{=} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \frac{d\mathbf{p}_i}{dt}$$
$$= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \mathbf{F}_i - \xi \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \mathbf{p}_i = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \mathbf{F}_i - \xi \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i}$$

$$\Rightarrow \xi(t) = \frac{\sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{F}_i(t)}{2E_{\text{kin}}(t)} \quad (9.13)$$

Probleme

- $T(t_0)$ kommt in diesem Verfahren nicht vor und $T(t) = \text{konst}$. ist nicht notwendigerweise $T(t) = T(t_0) \Rightarrow$ nicht so leicht die Anfangstermperatur ein zu stellen.
- Einfaches scalen der Geschwindigkeit lässt keine Temperaturfluktuation **einzelner** Teilchen zu, die im kanonischen Ensemble aber vorhanden sind:
 $\mathbf{v}_i^{\text{new}} = \lambda \mathbf{v}_i^{\text{old}}$

$$\lambda = \sqrt{\frac{T}{T_0}} \quad \text{mit} \quad \langle T \rangle \stackrel{\text{eq. (8.10)}}{=} \frac{2}{3Nk_B E_{\text{kin}}^{\text{tot}}}$$

\Rightarrow Wenn wir nun jeden Zeitschritt die Temperatur anpassen, wird die kinetische Energie aller Teilchen einen konstanten Wert Annehmen, dies entspricht nicht dem kanonischen Ensemble.

2. Weak-Coupling/Berendson-Thermostat

Thermostate/Temperaturregler: helfen dabei korrekte Proben von bestimmten Ensembles $(N, V, Tz), (N, p, T)$ zu erhalten. Dies verwicklichen sie durch Anpassung der T Temperatur des Systems in einer bestimmten Art und Weise.

Meist wird in MD-Simulationen mittels Äquipartitionstheorem eq. (8.9) die Temperatur T , über die kinetische (gesamt) Energie des Systems berechnet. MD-Simulationen sind meistens relativ klein und weisen daher eher grössere Fluktuationen auf.

Ohne Fluktuationen der Temperatur \iff kin. Energie einzelner Teilchen können MD-Simulationen jedoch nicht die Korrekten Bewegungsgleichungen, die z.B. mit dem Kanonischen Ensemble übereinstimmen beschreiben. Das Ziel des Thermostat ist es daher dafür zu sorgen das:

- Die korrekte gemittelte Temperatur des Systems konstant bleibt.
- Die Fluktuationen die korrekte Grösse aufweisen.

Im Beredson Thermostat wird die Temperatur des Systems, über die Geschwindigkeiten so skaliert, dass die Fluktuationen exponentiell mit einer Zeitkonstante λ abnehmen.

In anderen Worten: versucht das Beredson Thermostat die Abweichung der aktuellen Temperatur T von der vorgegebenen T_0 zu korregieren in dem es die Geschwindigkeiten mit einem Faktor λ multipliziert \iff Übertragungsrate der Wärme, so das sich die Systemdynamik an T_0 anpasst.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau} [T_0 - Tz(t)] \iff T = T_0 - ce^{-\frac{t}{\tau}} \quad (9.14)$$

Vorteil

Erlaubt Temperaturfluktuationen einzlner Teilchen und damit korrete Bewegungsgleichungen.

Herleitung

Idee: $\mathbf{v}_i^{\text{new}} = \lambda \mathbf{v}_i^{\text{old}}, \quad \forall i = 1, \dots, N$

$$\Rightarrow \underline{\Delta E_{\text{kin}}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \lambda^2 \mathbf{v}_i^2(t) - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2(t)$$
$$= (\lambda^2 - 1) \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2(t)$$

$\stackrel{\text{eq. (8.9)}}{f \equiv 3} (\lambda^2 - 1) N \frac{3}{2} k_B T(t)$

Für das kanonische Ensemble gilt aber auch:

$$\underline{\Delta E_{\text{kin}}} \stackrel{f \equiv 3}{=} C_V \Delta T^{\text{tot}} = N \underbrace{3 \frac{C_V^{\text{dof}}}{2} \Delta T}_{\text{pro. Teilchen}}$$

Nebenbemerkung

T ist die aktuelle Temperatur und ΔT ist Temperaturänderung pro. Zeitschritt.

$$\underline{\Delta E_{\text{kin}}} = \Delta E_{\text{kin}} \dots$$
$$\Rightarrow \Delta T = (\lambda^2 - 1) \frac{1}{2} \frac{k_B T(t)}{C_V^{\text{dof}}}$$
$$\lambda^2 = \frac{\Delta T}{T(t)} \frac{2 C_V^{\text{dof}}}{k_B} + 1$$

Frage: wie wählen wir nun λ , so das T und ΔT an die Zieltemperatur T_0 angepasst werden?

Mit der Diskretisierung von eq. (9.14) folgt:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{1}{\tau} [T_0 - T(t)] \Rightarrow \frac{\Delta T}{T(t)} = \frac{\Delta t}{\tau} \left[\frac{T_0}{Tz(t)} - 1 \right]$$
$$\lambda = \sqrt{\frac{\Delta t}{\tau} \left[\frac{T_0}{T(t)} - 1 \right] \frac{2 C_V^{\text{d}}}{k_B} + 1} \stackrel{\text{Taylor}}{\approx} \frac{\Delta t}{\tau} \left[\frac{T_0}{T(t)} - 1 \right] \frac{2 C_V^{\text{d}}}{k_B} + 1$$

Einsetzen in die Bewegungsgleichung

$$m_i \mathbf{a}_i = m_i \frac{d(\lambda \mathbf{v}_i)}{dt} \stackrel{\text{P.R.}}{=} m_i \frac{d\lambda}{dt} \mathbf{v}_i + m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \lambda = \mathbf{F}_i$$
$$\Rightarrow m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{1}{\lambda} \left[\mathbf{F}_i - m_i \frac{d\lambda}{dt} \mathbf{v}_i \right]$$

Mit:
$$\frac{d\lambda}{dt} \approx \frac{\Delta \lambda}{\Delta t} = \frac{1}{T(t)} = \frac{\Delta t}{\tau} \left[\frac{T_0}{Tz(t)} - 1 \right]$$

Folgt dann :

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - m_i \frac{C_V^{\text{dof}}}{k_B} \left[\frac{T_0}{T(t)} - 1 \right] \mathbf{v}_i \quad (9.15)$$

Probleme

- Auch der Berendson Thermostat kann die Fluktuationen nicht akkurat darstellen.
- Funktioniert schlecht in Systemen mit wenigen Freiheitsgraden z.B. zur Berechnung der freien Energie eines Systems mit Komponenten die im Glg. sehr wenig Freiheitsgrade besitzen (kleine nicht interagierende Moleküle).

3. Extended-Lagrangian-Method

Idee: Regulierung der Temperatur durch Einführung eines zusätzlichen Freiheitsgrades.

$$\mathbf{v}_i := s \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \Rightarrow \text{Konjugierter Impuls: } \mathbf{p}_s = m_i \mathbf{v}_i$$
$$\Rightarrow E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m_s \left(\frac{ds}{dt} \right)^2$$

Ankoppelung an die Temperatur durch Wahl der pot. Energie:

Wichtig für harm. Ensemble

$$\mathbf{W}_s = \underbrace{3N + 1}_{\# \text{ aller Dofs}} k_B T_0 \cdot \ln(s)$$
$$\Rightarrow \text{Lagrange Fkt. : } \mathcal{L} = E_{\text{kin}}^{\text{tot}} - \mathbf{W}^{\text{tot}} =$$
$$= \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 - \mathbf{W} + \left[\frac{1}{2} m_s \left(\frac{ds}{dt} \right)^2 - (3N - 1) k_B T_0 \ln(s) \right]$$
$$\downarrow$$

Hamilton Prinzip

Euler-Lagrange Bewegungsgleichungen

4. Langerin-Method

Idee: Benutze Langerin-Dynamik (\cong Stochastische Methode) \rightarrow Einführung eines Reibungsterms:

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - m_i \gamma_i \mathbf{v}_i + \mathbf{F}_i^{\text{st}} \Rightarrow \langle T \rangle = \frac{\langle \mathbf{F}_i^{2(st)} \rangle}{6 m_i \gamma_i k_B} \equiv T_0 \quad (9.17)$$

Berechnung der Freien Energie

Vorgehen

Eigentlich: benötigt man Z um daraus dann S und daraus dann A (oder auch G) zu berechnen.

$$A(N, V, T) = -k_B T \ln \underbrace{\left[\frac{1}{h^{3N} N!} \iint \exp \left\{ -\frac{H(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{k_B T} \right\} d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \right]}_Z$$

Allerdings interessieren wir uns nur für die Änderung der freien Energie und nicht deren exakten Wert.

Partielle Integration

$$A(N + 1, V, T) - A(N, V, T) =$$
$$-k_B T \ln \int \left\langle \exp \left(-\frac{\Delta \mathbf{W}}{k_B T} \right) \right\rangle_{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N} d^3 \mathbf{r}^{N+1} \quad (9.18)$$
$$\quad (9.19)$$

Mit : $\Delta \mathbf{W} = \mathbf{W}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N+1}) - \mathbf{W}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$

Temperatur Integration

$$\frac{A(T_b)}{T_b} - \frac{A(T_a)}{T_a} = \int_{\frac{1}{T_a}}^{\frac{1}{T_b}} \underbrace{\langle H \rangle_T}_{= U^{\text{phän.}}} d \frac{1}{T}$$
$$\quad (9.20)$$

Mit : $A = U - TS \Rightarrow \frac{A}{T} = \frac{U}{T} - S$

$$\langle H \rangle = U = \frac{d \frac{A}{T}}{dT^{-1}}$$

Druck Integration

$$A(V_b) - A(V_a) = \int_{V_a}^{V_b} p dV \quad (9.21)$$

Verallgemeinerte Integration

$$A(\lambda_b) - A(\lambda_a) = \int_{\lambda_a}^{\lambda_b} \left\langle \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda \quad (9.22)$$

10. ABSCHLUSS

In der MM ist \mathbf{W} zu wählen, dies ist unschön. Die Lösung dafür ist Quantenmchanisch zu arbeiten.

\Rightarrow Propagation der Zeitunabhängigen Schrödingergleichung (Quantendynamik).

Problem: Nur machbar für wenige Atome ~ 5 . **Lösung:** Spperiere das Problem \Rightarrow **Ab-initio Moleküldynamik** \Rightarrow Born Oppenheimer Molekül Dynamik.

- Klassische Beschreibug (Newton) der Kerne.
- QM. Beschreibung (stationäre S. GL.) der Elektronen.

1. Born Oppenheimer Näherung (BOMD)

$$m_i \mathbf{a}_i = \mathbf{F}_i = -\nabla_i E_{\text{el}} \quad (10.1)$$

Mit : $E_{\text{el}} \cong$ Eigenwerte von : $\hat{H}_{\text{el}} \Psi_{\text{el}} = E_{\text{el}} \Psi_{\text{el}}$

Damit muss für jeden Zeitschritt \iff fixe Konfiguration, die stationäre Schrödingergleichung gelöst werden.

2. Car-Parrinello MD (CPMD)

Idee: Kombiniere klassisches Kern und quantenmechanisches Elektronen

System per **extended Lagrangian**.

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 + \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^N \int d^3 \mathbf{r} |\psi_i(\mathbf{r}, t)|^2 - E_{\text{el}} \quad (10.2)$$

kin. Energie d. Kerne kin. Energie d. Elektronen

N : Gesamtzahl der Elektronen \cong Gesamtzahl der Orbitale

N : Gesamtzahl der Kerne

μ : Kopplungskosnstante \cong fiktiver Masse

Nebenbemerkung

$$\Psi_{\text{el}} \stackrel{\text{Pauli P.}}{\approx} \det(\Phi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \Phi(\mathbf{r}_N))$$

\downarrow Einelektronenfunktion=Orbital

Frage: was ist die quantenmechanische kinetische Energie von N Elektronen für Ψ_{el} ?

$$E_{\text{kin}} = \sum_{i=1}^N \left\langle \Phi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta \right| \Phi_i \right\rangle \stackrel{\text{P.1.}}{=} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \langle \nabla \Phi_i | \nabla \Phi_i \rangle$$
$$\quad (10.3)$$

\downarrow

Hamilton Prinzip

Euler-Lagrange Bewegungsgleichungen

Damit: Newton Bewegungsgleichung für die Atomkerne + Bewegungsgleichung für die Orbitale.

11. MATHEMATISCHER ANHANG

Definition 11.1

Euler-Mac Lauri-Summenformel:

$$\sum_{i=m}^n f(i) = \int_m^n f(x) \, dx + \frac{f(n) + f(m)}{2} + \sum_{j=1}^k \frac{B_{2j}}{(2j)!} (f(n)^{2j-1} - f(m)^{2j-1}) + R_{2j}(n, m)$$

B_j : Bernoulli-Zahlen R_{2j} : effektives Restglied

Definition 11.2 Stirling-Formel:

$$\ln N! = N \ln N - N$$

Proof

$$\ln N! = \ln(N \cdot (N-1) \cdots 1) = \sum_{m=1}^N \ln m$$

$$\stackrel{eq. (11.1)}{=} \int_1^N \ln x \, dx + \frac{\ln N + \ln 1}{2} + \dots \approx \int_1^N \ln x \, dx$$

$$= N \ln N - N + 1 \approx N \ln N - N$$

Rule 11.1 Differentiale:

$$\frac{d}{dx} x \ln x \stackrel{\text{P.R.}}{=} 1 \cdot \ln x + \frac{1}{x} x = \ln x + 1$$

Rule 11.2 Integrale:

$$\int 1 \cdot \ln x \, dx \stackrel{\text{P.I.}}{=} x \ln x - \int \frac{1}{x} x \, dx = x \ln x - x + C$$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} \, dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$