

wichtige begriffe der Thermodynamik

Ines Ahrens

28. Mai 2016

1 Begriffe

Die Kraft ist die Ableitung des Potentials. Hamiltonglg beschreibt die Energie der Zustände im Phasenraum abhängig von Impuls- und Ortskoordinaten.

<https://www.univie.ac.at/physikwiki/images/8/80/DerPhasenraum.pdf>

1.1 Feld

Referenz: Wiki: Feld(Physik)

Ein Feld beschreibt die räumliche Verteilung einer physikalischen Größe. Beispielsweise kann die räumliche Verteilung der Temperatur einer Herdplatte durch ein Temperaturfeld beschrieben werden oder die räumliche Verteilung der Dichte in einem Körper durch ein Massendichtefeld.

1.2 Fluss

Referenz: Wiki: Fluss(Physik)

Als Fluss werden verschiedene physikalische Größen bezeichnet, die sich als Produkt eines Feldes und einer Fläche ergeben. Beispiele sind magnetische Fluss, elektrischer Fluss, Volumenstrom.

1.3 Freiheitsgrad

Referenz: Wiki: Freiheitsgrad

Als Freiheitsgrad F bzw. f wird die Zahl der voneinander unabhängigen (und in diesem Sinne „frei wählbaren“) Bewegungsmöglichkeiten eines Systems bezeichnet. Die einzelnen Bewegungsmöglichkeiten werden auch Freiheiten genannt. Ein starrer Körper im Raum hat demnach den Freiheitsgrad $f = 6$, denn man kann den Körper in drei voneinander unabhängige Richtungen bewegen (Translation) und um drei voneinander unabhängige Achsen drehen (Rotation).

Jedes Molekül mit n Atomen hat allgemein $f = 3n$ Freiheitsgrade, weil man für jedes Atom drei Koordinaten braucht, um seine Position zu definieren. Diese kann man formal in Translations-, Rotations- und innere Schwingungsfreiheitsgrade einteilen:

$$f = f_{\text{trans}} + f_{\text{rot}} + f_{\text{vib}} \quad (1)$$

$$\Rightarrow f_{\text{vib}} = 3n - f_{\text{trans}} - f_{\text{rot}} \quad (2)$$

Komplexe Moleküle mit vielen Atomen haben daher viele Schwingungsfreiheitsgrade (siehe Molekülschwingung) und liefern somit einen hohen Beitrag zur Entropie.

1.4 innere energie

Referenz: Wiki: Innere Energie

Die innere Energie U ist die gesamte für thermodynamische Umwandlungsprozesse zur Verfügung stehende Energie eines physikalischen Systems, das sich in Ruhe und im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die innere Energie setzt sich aus einer Vielzahl anderer Energieformen zusammen, sie ist nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik in einem abgeschlossenen System konstant.

1.5 makrozustand

Referenz: Wiki: Makrozustand

Ein Makrozustand beschreibt in der Thermodynamik und statistischen Physik ein System mit vielen Freiheitsgraden (also z. B. ein Gas, das aus 1 mol ca. 10^{23} Einzelteilchen besteht) durch einige wenige Zustandsvariablen, wie Energie, Temperatur, Volumen, Druck, chemische Zusammensetzung oder Magnetisierung.

In der Mechanik lässt sich ein System aus N Teilchen vollständig beschreiben, indem man jedem Teilchen einen Orts- und Geschwindigkeitsvektor zuordnet. Man spricht hier von einem Mikrozustand. Dieser kann durch einen Punkt im Phasenraum dargestellt werden.

Für viele Teilchen (Teilchenzahl $N \sim 10^{23}$) ist es jedoch praktisch unmöglich, einen mikroskopischen Anfangszustand zu bestimmen oder die Bewegungsgleichung für das System zu lösen. In chaotischen Systemen ist die Bestimmung der Bahn des Systems auch prinzipiell unmöglich, da kleinste Änderungen der Anfangsbedingungen zu beliebig großen Abweichungen führen.

Die mikroskopische Lösung der Bewegungsgleichung ist aber auch gar nicht notwendig, da die makroskopischen Eigenschaften nur von wenigen Parametern abhängen.

Zu einem bestimmten Makrozustand, der durch wenige makroskopischen Zustandsvariablen festgelegt ist, sind sehr viele Mikrozustände möglich. Diese bilden eine kontinuierlich verteilte Gesamtheit im Phasenraum. Der Makrozustand wird also durch ein statistisches Konzept bestimmt (Wahrscheinlichkeitsverteilung der Mikrozustände). Die Schwankungen der makroskopischen Größen werden aufgrund der hohen Teilchenzahlen vernachlässigbar gering.

Mit makroskopischen Größen kann man so makroskopische, deterministische Gesetze aufstellen. Kennt man z.B. für ein Gas die makroskopischen Zustandsgrößen Volumen, Temperatur und Teilchenzahl, so lässt sich der Druck eindeutig berechnen (Thermische Zustandsgleichung idealer Gase).

1.6 intensive und extensive Größe

Referenz: Wiki: Intensive Größe

Eine intensive Größe ist eine Zustandsgröße, die sich bei unterschiedlicher Größe des betrachteten Systems nicht ändert.

Eine extensive Größe ist eine Zustandsgröße, die sich mit der Größe des betrachteten Systems ändert. Beispiele hierfür sind Masse, Stoffmenge, Volumen, Entropie sowie die thermodynamischen Potentiale (innere Energie, freie Energie, Enthalpie und freie Enthalpie).

1.7 Entropie

Referenz: Wiki: Entropie

Die Entropie ist eine fundamentale thermodynamische Zustandsgröße mit der SI-Einheit Joule pro Kelvin, also J/K.

Die in einem System vorhandene Entropie ändert sich bei Aufnahme oder Abgabe von Wärme. In einem abgeschlossenen System, bei dem es keinen Wärme- oder Materieaustausch mit der Umgebung gibt, kann die Entropie nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik nicht abnehmen. Mit anderen Worten: Entropie kann nicht vernichtet werden. Es kann im System jedoch Entropie entstehen. Prozesse, bei denen dies geschieht, werden als irreversibel bezeichnet. Entropie entsteht z. B. dadurch, dass mechanische Energie durch Reibung in thermische Energie umgewandelt wird. Da die Umkehrung dieses Prozesses nicht möglich ist, spricht man auch von einer „Energieentwertung“.

In der statistischen Mechanik stellt die Entropie eines Makrozustands ein Maß für die Zahl der zugänglichen, energetisch gleichwertigen Mikrozustände dar. Makrozustände höherer Entropie haben mehr Mikrozustände und sind daher statistisch wahrscheinlicher als Zustände niedrigerer Entropie. Folglich bewirken die inneren Vorgänge in einem sich selbst überlassenen System im statistischen Mittel eine Annäherung an den Makrozustand, der bei gleicher Energie die höchstmögliche Entropie hat. Da in einem anfänglich gut geordneten System durch innere Prozesse die Ordnung nur abnehmen kann, wird diese Interpretation des Entropiebegriffs umgangssprachlich häufig dadurch umschrieben, dass Entropie ein „Maß für Unordnung“ sei. Allerdings ist Unordnung kein physikalischer Begriff und hat daher auch kein physikalisches Maß. Besser ist es, die Entropie als ein „Maß für die Unkenntnis des atomaren Zustands“ zu begreifen, obwohl auch Unkenntnis kein physikalisch definierter Begriff ist.

1.8 Thermodynamik

Referenz: Wiki: Thermodynamik

Die Thermodynamik beschäftigt sich mit der Möglichkeit, durch Umverteilen von Energie zwischen ihren verschiedenen Erscheinungsformen Arbeit zu verrichten. Die Grundlagen der Thermodynamik wurden aus dem Studium der Volumen-, Druck-, Temperaturverhältnisse bei Dampfmaschinen entwickelt.

Man unterscheidet zwischen offenen, geschlossenen und abgeschlossenen (isolierten) thermodynamischen Systemen. Bei einem offenen System fließt – im Gegensatz zum geschlossenen – Materie über die Systemgrenze, abgeschlossene Systeme sind auch Energiedicht. Nach dem Energieerhaltungssatz bleibt darin die Summe aller Energieformen (thermische, chemische, Federspannung, Magnetisierung usw.) konstant.

Die Thermodynamik bringt die Prozessgrößen Wärme und Arbeit an der Systemgrenze mit den Zustandsgrößen in Zusammenhang, welche den Zustand des Systems beschreiben. Dabei wird zwischen intensiven Zustandsgrößen (beispielsweise Temperatur T , Druck p , Konzentration n und chemisches Potential μ) und extensiven Zustandsgrößen (beispielsweise innere Energie U , Entropie S , Volumen V und Teilchenzahl N) unterschieden.

Auf der Basis von vier fundamentalen Hauptsätzen sowie materialspezifischen, empirischen Zustandsgleichungen zwischen den Zustandsgrößen (siehe z. B. Gasgesetz) erlaubt die Thermodynamik durch die Aufstellung von Gleichgewichtsbedingungen Aussagen darüber, welche Änderungen an einem System möglich sind (beispielsweise welche chemischen Reaktionen oder Phasenübergänge ablaufen können, aber nicht wie) und welche Werte der intensiven Zustandsgrößen dafür erforderlich sind. Sie dient zur Berechnung von frei werdender Wärmeenergie, von Druck-, Temperatur- oder Volumenänderungen, und hat daher große Bedeutung für das Verständnis und die Planung von Prozessen in Chemieanlagen, bei Wärmekraftmaschinen sowie in der Heizungs- und Klimatechnik.

1.9 thermodynamisches Potential

referenz: Wiki: Thermodynamisches Potential

Thermodynamische Potentiale sind in der Thermodynamik Größen, die von ihrem Informationsgehalt her das Verhalten eines thermodynamischen Systems im Gleichgewicht vollständig beschreiben. Sie entsprechen vom Informationsgehalt der inneren Energie U , deren natürliche Variablen S (Entropie), V (Volumen), N (Teilchenanzahl), die alle extensiv sind (Fundamentalgleichung).

Thermodynamische Potentiale, die Energien sind, lassen sich durch Legendre-Transformation aus der inneren Energie $U(S,V,N)$ herleiten, haben jedoch anders als diese eine oder mehrere intensive Größen als natürliche Variablen (T , p , μ) (Temperatur, Druck, chemisches potential). Die intensiven Größen entstehen bei der Koordinatentransformation als Ableitungen der inneren Energie nach ihren extensiven Variablen.

Daneben gibt es weitere thermodynamische Potentiale, die keine Energien sind, beispielsweise die Entropie $S(U,V,N)$.

Ein Extremwert (auch max) eines thermodynamischen Potentials zeigt das thermodynamische Gleichgewicht an.

So hat sich nach dem Anschluss eines abgeschlossenen Systems an ein anderes ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt, sobald die Entropie des Gesamtsystems maximal ist. In diesem Fall sind auch alle intensiven Parameter der beiden Systeme jeweils gleich.

Außerdem fassen thermodynamische Potentiale die Zustandsgleichungen des Systems zusammen, da diese durch Differenzieren eines thermodynamischen Potentials nach seinen abhängigen Variablen zugänglich sind.

1.10 Legendre Transformation

Referenz: Wiki: Legendre Transformation

Wichtiges mathematisches Verfahren zur Variablentransformation. $f \in C^1(\mathbb{R})$. Die Legendre-Transformation überführt nun diese Funktion $f(x)$ in eine Funktion $g(u)$ mit der unabhängigen Variable u , die die Ableitung der Funktion $f(x)$ nach x ist. Eine entsprechende Rücktransformation ist auch möglich.

Die Kurve (rot) kann, statt die Punktmenge anzugeben, aus der sie besteht, auch durch die Menge aller Tangenten charakterisiert werden, die sie einhüllen. Genau das passiert bei der Legendre-Transformation. Die Transformierte, $g(u)$, ordnet der Steigung u einer jeden Tangente deren Y-Achsenabschnitt zu. Es ist also eine Beschreibung derselben Kurve – nur über einen anderen Parameter, nämlich u statt x .

1.11 chemisches Potential

Referenz: Wiki

Das chemische Potential oder chemische Potenzial μ ist eine intensive thermodynamische Zustandsgröße, die Möglichkeiten eines Stoffes charakterisiert,

- mit anderen Stoffen zu reagieren (chemische Reaktion);
- in eine andere Zustandsform überzugehen (Phasenübergang);
- sich im Raum umzuverteilen (Diffusion).

Es ist damit geeignet zur Beschreibung aller Arten von stofflichen Umsetzungen, auch von Reaktionen, an denen Photonen, Phononen, Elektronen oder Defektelektronen beteiligt sind.

Eine Reaktion, Umwandlung oder Umverteilung kann nur dann freiwillig stattfinden, wenn das chemische Potential im Endzustand kleiner ist als im Ausgangszustand:

Das chemische Potential ist definiert durch die Gibbssche Fundamentalgleichung der inneren Energie U :

$$dU = T dS - p dV + \sum \mu_i dn_i$$

Dabei ist

- T die absolute Temperatur,
- S die Entropie,

- p der Druck,
- V das Volumen und
- n_i die Stoffmenge der Systemkomponente i .

Daraus folgt, dass das chemische Potential aus der Funktion $U(S, V, n_i)$ berechnet werden kann:

$$\Rightarrow \mu_i := \left(\frac{\partial U(S, V, n_j)}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}$$

Der Index gibt die konstant zu haltenden Größen an. Die n_j sind die Stoffmengen aller Systemkomponenten außer n_i .

1.12 Fundermentalgleichung

Referenz: Wiki: Fundermentalgleichung

Die Fundamentalgleichung der Thermodynamik (auch Fundamentalrelation oder Gibbssche Fundamentalgleichung nach Josiah Willard Gibbs) ist Ausgangspunkt der formalen Thermodynamik. Sie ist die wichtigste charakteristische Funktion und beschreibt die Menge aller Gleichgewichtspunkte eines thermodynamischen Systems als Funktion der Zustandsgröße innere Energie U von allen extensiven Größen X_i : $U = U(X_i)$. In nichtmagnetischen Einstoffsystemen vereinfachen sich die natürlichen Variablen zu Entropie S , Volumen V und Stoffmenge n : $U = U(S, V, n)$

Analog gilt dies auch für nichtmagnetische Mehrstoffsysteme mit k verschiedenen Stoffen: $U = U(S, V, n_1, \dots, n_k)$. Äquivalent kann die Funktion auch angegeben werden in der Form $\Leftrightarrow S = S(U, V, n_1, \dots, n_k)$

Beide Funktionen beinhalten jeweils die gesamte thermodynamische Information des betrachteten Systems. Die mathematische Struktur der Thermodynamik ist damit festgelegt. Weitere, vor allem physikalische, Inhalte werden durch den Anschluss an die Hauptsätze gefunden.

Häufig wird auch eine differentielle Schreibweise verwendet:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} \cdot dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} \cdot dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S} \cdot dn_i$$

Mit den Definitionen für die Temperatur T , den Druck p und das chemische Potential μ folgt:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu \cdot dn$$

Unter der Voraussetzung einer konstanten Stoffmenge ($dn = 0$) vereinfacht sich dies weiter zu:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV$$

Hieraus geht hervor, dass die Zustandsgleichungen im Prinzip die ersten Ableitungen der Fundamentalgleichung sind.

Die Legendre-Transformation der Fundamentalrelation führt auf die thermodynamischen Potentiale: freie Energie, Enthalpie und Gibbs-Energie.

1.13 Gibbs-Energie

Referenz: Wiki: Gibbs-Energie

Die Gibbs-Energie, auch Freie Enthalpie oder gibbsche freie Energie oder Gibbs Potential G ist ein thermodynamisches Potential mit den natürlichen unabhängigen Variablen Temperatur T , Druck p und Teilchenzahl N . Die Gibbs-Energie ist eine extensive Zustandsgröße.

Die Gibbs-Energie ist das angepasste chemische Potential für das NPT-Ensemble (isotherm-isobares Ensemble).

Die Änderung ΔG der Gibbs-Energie während einer chemischen Reaktion unter isothermen und isobaren Bedingungen ist das entscheidende Kriterium dafür, ob, unter welchen Bedingungen und in welchem Umfang eine Umsetzung der beteiligten Stoffe tatsächlich abläuft:

$\Delta G < 0$: exergone Reaktion, die unter den gegebenen Bedingungen (Konzentrationen) freiwillig abläuft; $\Delta G = 0$: Gleichgewichtssituation, Hin- und Rückreaktion laufen in gleichem Maße ab. $\Delta G > 0$: endergone Reaktion, deren Ablauf in der angegebenen Richtung Energiezufuhr erfordern würde.

1.14 Thermodynamisches System

Referenz: Wiki: Thermodynamisches System

Ein thermodynamisches System ist ein räumlich eingegrenzt betrachtetes physikalisches System, für das eine Bilanzgleichung wie eine Energiebilanz oder, bei offenen Systemen, eine Stoffbilanz aufgestellt werden kann. Beim geschlossenen System werden nur die Energien (Wärme und Arbeit) betrachtet, die über die Systemgrenze fließen und dadurch mit der Änderung der inneren Energie den Zustand des Systems verändern. Bei einem isolierten System findet keinerlei Austausch mit der Umgebung statt.

1.15 thermodynamisches Gleichgewicht

Referenz: Wiki: Gleichgewicht(Physik – > Thermodynamik)

Allgemein ist ein Gleichgewicht die Ausgeglichenheit aller Potentiale und Flüsse in einem System.

Ein System ist im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn es in einem stationären Zustand ist, in dem alle makroskopischen Flüsse verschwinden. Dann gilt grundsätzlich das Kräftegleichgewicht aus Gibbs freier Enthalpie. Das heißt, dass die Thermodynamischen Potenziale kein Gefälle haben, die eine Änderung der Potentialgrößen des Systems antreiben.

1.16 Kraftfeld

Referenz: Wiki: Kraftfeld(Computerphysik)

In der Computerphysik und verwandten Disziplinen ist ein Kraftfeld (englisch: force field) eine Parametrisierung der potentiellen Energie. Wenn auf ein bestimmtes Kraftfeld verwiesen wird, so wird sowohl auf die funktionelle Form des Kraftfeldes, als auch auf einen speziellen (festgelegten) Parameterset verwiesen.

Häufig enthalten Kraftfelder Terme für Beiträge zur potentiellen Energie, die durch chemische Bindungen vermittelt werden sowie Terme für Wechselwirkungen, die nicht durch chemische Bindungen vermittelt werden:

$$E = E_{\text{bonded}} + E_{\text{nonbonded}}.$$

Der Beitrag $E_{\text{nonbonded}}$ enthält häufig ein Lennard-Jones-Potential-Term und einen Coulomb-Potential-Term. Der Beitrag E_{bonded} enthält häufig Terme, welche die Torsion von Bindungen, Bindungswinkel und Bindungslängen beschreiben.

Der Term der die Bindungslänge zwischen Atomtypen der Sorte A und B beschreibt, kann z.B. die Form $E_{AB} = k_{AB}(r_{AB}^0 - r)^2$ annehmen, wobei die Federkonstante k_{AB} sowie der Gleichgewichtsabstand r_{AB}^0 Parameter sind. Da beispielsweise Kohlenstoffatome je nach dem ob eine Doppel- oder Einfachbindung vorliegt andere Gleichgewichtsabstände und Federkonstanten haben, verwendet man zur Charakterisierung der anzuwendenden Parameter nicht lediglich Elementsymbole, sondern Atomtypen. Bei der (alleinigen) Wahl der obigen funktionellen Form zur Beschreibung der Bindungslänge wäre das Brechen von Bindungen nicht möglich. Es gibt jedoch reaktive Kraftfelder (wie beispielsweise ReaxFF), die das Brechen von Bindungen beschreiben können.

Die Wahl der Parameter eines Kraftfeldes erfolgt so, dass es in Computersimulationen bestimmte Aspekte möglichst exakt wiedergeben kann.

1.17 Ensemble

Referenz: Wiki: Ensemble(Physik)

Ein Ensemble oder eine Gesamtheit ist in der statistischen Physik eine Menge gleichartig präparierter Systeme von Teilchen im thermodynamischen Gleichgewicht.

1.18 kanonisches Ensemble(NVT)

Referenz: Wiki: kanonisches Ensemble, Moleküldynamik Simulation – > NVT Ensemble

Das kanonische Ensemble (auch NVT-Ensemble oder Gibbs-Ensemble) ist in der statistischen Physik ein System mit festgelegter Teilchenzahl in einem konstanten Volumen, das Energie mit einem Reservoir austauschen kann und mit diesem im thermischen Gleichgewicht ist. Dies entspricht einem System mit vorgegebener Temperatur, wie ein geschlossenes System (kein Teilchenaustausch) in einem Wärmebad (makroskopisches System, das sehr viel größer ist als das betrachtete System).

Um das NVT Ensemble zu realisieren, wird zusätzlich ein Thermostat benötigt.

1.19 mikrokanonisches ensemble (NVE)

Referenz: Wiki: Moleküldynamik Simulation – > NVE Ensemble

Das mikrokanonische Ensemble beschreibt ein System, das isoliert ist und keine Partikel (N), Volumen (V) oder Energie (E) mit der Umgebung austauscht.

Für ein System mit N Partikeln, zugehörigen Koordinaten X und Geschwindigkeiten V kann man folgendes Paar gewöhnlicher Differentialgleichungen aufstellen:

$$F(X) = -\nabla U(X) = M\dot{V}(t) \quad (3)$$

$$V(t) = \dot{X}(t). \quad (4)$$

Dabei beschreibt F die Kraft M die Masse t die Zeit. Die potenzielle Energie $U(X)$ beschreibt die Wechselwirkung der Atome und Moleküle. $U(X)$ wird auch Kraftfeld genannt. Es wird durch zwei Teile definiert: Erstens die mathematische Form (d.h. der funktionale Ansatz für die einzelnen Wechselwirkungsarten, meist der klassischen Mechanik entlehnt) und zweitens die atomspezifischen Parameter. Letztere erhält man aus spektroskopischen Experimenten, Beugungsexperimenten (Röntgenbeugung) und/oder quantenmechanischen Berechnungen (Quantenchemie) sowie in manchen Kraftfeldern auch aus makroskopischen Messwerten (experimentell), die durch die Parametrierung erfüllt werden sollen. Daher kann es für einen Kraftfeldansatz verschiedene Parametersätze geben.

Die Parametrisierung eines Kraftfeldes mit einem großen Anwendungsbereich ist eine große Herausforderung. Bei der Durchführung von MD-Simulationen ist die Wahl des richtigen Kraftfeldes eine wichtige Entscheidung. Generell sind Kraftfelder immer nur auf solche Systeme anwendbar, für die sie parametrisiert sind (z. B. Proteine oder Silikate).

1.20 Isotherm-isobares Ensemble(NPT)

Referenz: Wiki: Moleküldynamik Simulation – > NPT Ensemble

Um das NPT-Ensemble zu realisieren benötigt man neben einem Thermostat zusätzlich ein Barostat.

1.21 Moleküldynamik

Referenz: Wiki Moleküldynamik-Simulation

Moleküldynamik oder Molekulardynamik (MD) bezeichnet Computersimulationen in der molekularen Modellierung, bei denen Wechselwirkungen zwischen Atomen und Molekülen und deren sich daraus ergebende räumliche Bewegungen iterativ berechnet und dargestellt werden. Bei der Modellierung von komplexen Systemen mit einer Vielzahl an beteiligten Atomen werden hauptsächlich Kraftfelder oder semiempirische Methoden verwendet, da der Rechenaufwand zur Anwendung von quantenmechanischen Verfahren (ab-initio-Methoden) hierbei zu groß wäre.

Die MD-Methode spielt eine große Rolle in der Simulation von Flüssigkeiten, wie z. B. Wasser oder wässrigen Lösungen, wo strukturelle und dynamische Eigenschaften in experimentell schwer zugänglichen Bereichen (z. B. von Druck und Temperatur) berechnet werden können.

Aus Sicht der statistischen Physik erzeugt eine MD-Simulation Konfigurationen, die bestimmten thermodynamischen Ensembles entsprechen. Monte-Carlo-Simulationen erzeugen vergleichbare Konfigurationen unter Verwendung der Zustandssumme dieser Ensembles.

Das simulierte Volumenelement wird am Anfang mit den zu untersuchenden Teilchen gefüllt. Anschließend folgt die Equilibrierung: es werden für jedes Teilchen die Kräfte berechnet, die auf es aufgrund seiner Nachbarn wirken, und die Teilchen entsprechend dieser Kräfte in sehr kleinen Zeitschritten bewegt. Nach einigen Schritten (bei einem guten, passenden Kraftmodell) gelangt das Probenvolumen in ein thermisches Gleichgewicht, und die Teilchen fangen an, sich sinnvoll zu bewegen. Nun können aus den Kräften und Bewegungen der Teilchen Druck und Temperatur berechnet und schrittweise verändert werden.

MD-Simulationen finden meist unter periodischen Randbedingungen statt: jedes Teilchen, das das simulierte Volumen auf einer Seite verlässt, taucht auf der gegenüberliegenden wieder auf, alle Wechselwirkungen finden auch über diese Grenzen hinweg direkt statt. Dazu werden identische Kopien des simulierten Volumens nebeneinandergesetzt, so dass der dreidimensionale Raum die Oberfläche eines flachen, vierdimensionalen Torus bildet. Da dabei zu jedem Teilchen in den benachbarten Zellen ($3 \times 3 \times 3 - 1 = 26$) Kopien entstehen, werden kurzreichweitige Wechselwirkungen nur zu dem einen, nächstliegenden dieser identischen Bildteilchen berechnet.

1.22 Nuclear Magnetic Resonance

Referenz: Wiki: Kernspinresonanz

Kernspinresonanz, auch magnetische Kernresonanz oder kernmagnetische Resonanz, ist ein (kern)physikalischer Effekt, bei dem Atomkerne einer Materialprobe in einem konstanten Magnetfeld elektromagnetische Wechselfelder absorbieren und emittieren. Die Kernspinresonanz ist die Grundlage der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie), eine der Standardmethoden bei der Untersuchung von Atomen, Molekülen, Flüssigkeiten und Festkörpern.

1.23 Enthalpie

Referenz: Wiki: Enthalpie

Die Enthalpie H ist eine Energie, die sich aus innerer Energie U , Druck p und Volumen V zusammensetzt: $H = U + pV$

Die Enthalpie H ist ebenso wie die Variablen U , p und V eine Zustandsgröße. Die natürlichen Variablen der Enthalpie sind die Entropie und der Druck.

Die Enthalpie beschreibt in der Physik den Energieaufwand von Phasenumwandlungen und den Energiegehalt von Stoffen, sie beschreibt in der Chemie den Energieumsatz chemischer Reaktionen.

Die innere Energie besteht aus der thermischen Energie – beruhend auf der ungerichteten Bewegung der Moleküle (Kinetische Energie, Rotationsenergie, Schwingungsenergie) –, der chemischen Bindungsenergie und der potentiellen Energie der Atomkerne. Hinzu kommen Wechselwirkungen mit elektrischen und

magnetischen Dipolen. Sie nimmt ungefähr proportional zur Temperatur des Systems zu und ist am absoluten Nullpunkt gleich der Nullpunktenergie.

Die Volumenänderungsarbeit $\int p dV$ ist in diesem Fall anschaulich die Arbeit, die bei konstantem Druck gegen den Druck p verrichtet werden muss, um das Volumen V zu erzeugen, das vom System im betrachteten Zustand eingenommen wird. Sofern der Druck nicht zwangsläufig konstant sein muss, spricht man jedoch von der Verschiebearbeit pV .

Differenziell ausgedrückt wird aus $H = U + pV$

$$dH = dU + d(pV) = TdS - pdV + Vdp + pdV = TdS + Vdp.$$

Die Enthalpie H enthält zusätzlich zur inneren Energie U das Produkt $p \cdot V$. Dieser Term ist die Energie, die als Arbeit erforderlich war oder gewesen wäre, um dem System in seiner Umgebung Platz zu verschaffen.

Beispiel: Welche Arbeit müssen Sie aufbringen, um eine Wassermenge von einem Kubikmeter in ein Becken zu drücken, dessen Wasserspiegel 100 m höher liegt?

1.24 Andersen Thermostat

Referenz: Wiki: Andersen Thermostat

The Andersen thermostat is a proposal in molecular dynamics simulation for maintaining constant temperature conditions. It is based on the reassignment of a chosen atom or molecule's velocity. The new velocity is given by Maxwell-Boltzmann statistics for the given temperature.

1.25 Berendsen thermostat

Referenz: Wiki: Berendsen Thermostat

The Berendsen thermostat is an algorithm to re-scale the velocities of particles in molecular dynamics simulations to control the simulation temperature.

In this scheme, the system is weakly coupled to a heat bath with some temperature. The thermostat suppresses fluctuations of the kinetic energy of the system and therefore cannot produce trajectories consistent with the canonical ensemble. The temperature of the system is corrected such that the deviation exponentially decays with some time constant τ .

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau}$$

Though the thermostat does not generate a correct canonical ensemble (especially for small systems), for large systems on the order of hundreds or thousands of atoms/molecules, the approximation yields roughly correct results for most calculated properties. The scheme is widely used due to the efficiency with which it relaxes a system to some target (bath) temperature. In many instances, systems are initially equilibrated using the Berendsen scheme, while properties are calculated using the widely known Nosé-Hoover thermostat, which correctly generates trajectories consistent with a canonical ensemble.

1.26 Nose-Hoover Thermostat

Referenz: Wiki: Nose-Hoover Thermostat

The Nosé–Hoover thermostat is a deterministic algorithm for constant-temperature molecular dynamics simulations. Although the heat bath of Nosé–Hoover thermostat consists of only one imaginary particle, simulation systems achieve realistic constant-temperature condition (canonical ensemble). Therefore, the Nosé–Hoover thermostat has been commonly used as one of the most accurate and efficient methods for constant-temperature molecular dynamics simulations.

In classic molecular dynamics, simulations are done in the microcanonical ensemble; a number of particles, volume, and energy have a constant value. In experiments, however, the temperature is generally controlled instead of the energy. The ensemble of this experimental condition is called a canonical ensemble. Importantly, the canonical ensemble is perfectly different from microcanonical ensemble from the viewpoint of statistical mechanics. Several methods have been introduced to keep the temperature constant while using the microcanonical ensemble. Popular techniques to control temperature include velocity rescaling, the Andersen thermostat, the Nosé–Hoover thermostat, Nosé–Hoover chains, the Berendsen thermostat and Langevin dynamics.

The central idea is to simulate in such a way that we obtain a canonical distribution: this means fixing the average temperature of the system under simulation, but at the same time allowing for a fluctuation of the temperature with a distribution typical for a canonical distribution.

In the approach of Nosé, a Hamiltonian with an extra degree of freedom for heat bath, s , is introduced;

$$\mathcal{H}(P, R, p_s, s) = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2ms^2} + \frac{1}{2} \sum_{ij, i \neq j} U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln(s)$$

where g is the number of independent momentum degrees of freedom of the system, R and P represent all coordinates \mathbf{r}_i and \mathbf{p}_i and Q is an imaginary mass which should be chosen carefully along with systems. The coordinates R , P and t in this Hamiltonian are virtual. They are related to the real coordinates as follows:

$$R' = R, \quad P' = \frac{P}{s} \quad \text{and} \quad t' = \int^t \frac{d\tau}{s},$$

where the coordinates with an accent are the real coordinates. It should be noted that the ensemble average of the above Hamiltonian at $g=3N$ is equal to the microcanonical ensemble average.

Hoover (1985) built on the Nosé method to establish what is now known as the Nosé–Hoover thermostat, which does not require the scaling of the time (or, in effect, of the momentum) by s .

1.27 Solvatisierung

Referenz: Wiki: Solvatisierung

Solvatisierung oder auch Solvation findet in, meist flüssigen, Lösungen statt. Sie basiert auf einer Attraktion oder Assoziation von Molekülen des Lösungsmittels mit Molekülen oder Ionen des gelösten Stoffes. Eine Wechselwirkung der gelösten Teilchen mit dem Lösungsmittel führt zur Stabilisation der gelösten Teilchen in der Lösung. Diese Wechselwirkungskräfte führen auch zu einer geordneten Struktur der Lösungsmittelmoleküle um das Gelöste und man spricht auch von einer Solvathülle um die gelösten Teilchen.