

VORLESUNGSSKRIPT

MOLEKULARE THERMODYNAMIK

COMPUTERLABOR MOLEKULARE SIMULATION

LEHRSTUHL FÜR THERMODYNAMIK

TECHNISCHE UNIVERSITÄT KAISERSLAUTERN

MARTIN THOMAS HORSCH

2016

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Symbolverzeichnis | 3 |
| 1 Statistische Mechanik | 5 |
| 1.1 Modellierungsansätze | 5 |
| 1.2 Das statistische Ensemble | 6 |
| 1.3 Die Dichte des Phasenraumes | 6 |
| 1.4 Der Grenzübergang zur Thermodynamik | 7 |
| 1.5 Trajektorien | 8 |
| 1.6 Quasiergodische Systeme | 8 |
| 1.7 Der Satz von Liouville | 9 |
| 1.8 Das mikrokanonische Ensemble | 9 |
| 1.9 Die Zustandssumme | 10 |
| 1.10 Die Entropie | 11 |
| 1.11 Das NVE-Ensemble: Zusammenfassung | 12 |
| 1.12 Das kanonische Ensemble | 12 |
| 1.13 Die Temperatur | 13 |
| 1.14 Die Maxwellverteilung | 14 |
| 1.15 Der Gleichverteilungssatz | 15 |
| 1.16 Weitere Ensembles | 16 |
| 1.17 Die freie Energie | 17 |
| 1.18 Zustandssumme und Zustandsgleichung | 17 |
| 1.19 Die Idealgasgleichung | 18 |
| 1.20 Quantenmechanik und statistische Mechanik | 19 |
| 1.21 Tiefe Temperaturen | 20 |
| 1.22 Statistische Mechanik: Zusammenfassung | 20 |
| 2 Molekulare Simulation | 23 |
| 2.1 Molekulare Kraftfeldmethoden | 23 |
| 2.2 Elektrostatische Wechselwirkungen | 24 |
| 2.3 Kurzreichweitige Wechselwirkungen | 25 |
| 2.4 Das Hartkugelmodell | 26 |
| 2.5 Das Lennard-Jones-Potential | 26 |
| 2.6 Molekulare Modelle | 27 |
| 2.7 Molekulare Modellierung: Zusammenfassung | 28 |
| 2.8 Monte-Carlo-Simulation | 28 |
| 2.9 Der Metropolisalgorithmus | 29 |
| 2.10 Molekulardynamik | 30 |
| 2.11 Langreichweitige Effekte | 30 |
| 2.12 Thermodynamische Randbedingungen | 31 |
| 2.13 Thermostate | 32 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.14 | Berechnung von Zustandsgrößen | 32 |
| 2.15 | Das Massieupotential | 34 |
| 2.16 | Paarkorrelation | 34 |
| 2.17 | Die Virialgleichung | 36 |
| 2.18 | Fehlerrechnung | 36 |
| 2.19 | Molekulare Simulation: Zusammenfassung | 37 |
| 3 | Phasengleichgewichte und Nichtgleichgewichte | 39 |
| 3.1 | Das thermodynamische Gleichgewicht | 39 |
| 3.2 | Das chemische Potential | 39 |
| 3.3 | Simulation von Phasengleichgewichten | 41 |
| 3.4 | Grenzflächeneigenschaften | 43 |
| 3.5 | Die Oberflächenspannung | 43 |
| 3.6 | Adsorption | 44 |
| 3.7 | Die Gibbs-Adsorptionsgleichung | 45 |
| 3.8 | Einfluss der Systemgröße | 46 |
| 3.9 | Phasengleichgewichte: Zusammenfassung | 46 |
| 3.10 | Transportprozesse | 47 |
| 3.11 | Selbstdiffusion | 47 |
| 3.12 | Autokorrelation | 48 |
| 3.13 | Aktivierete Prozesse | 49 |
| 3.14 | Das Potential der mittleren Kraft | 49 |
| | Literaturverzeichnis | 51 |

Symbolverzeichnis

| | |
|---|---|
| A | Helmholtz'sche freie Energie |
| $\mathcal{A}, \mathcal{B}, \mathcal{C}$ | Komponenten |
| a, b, c | Reelle Zahlen |
| B | Virialkoeffizient |
| C | Wärmekapazität |
| D | Diffusionskoeffizient (fickscher Diffusionskoeffizient oder Selbstdiffusionskoeffizient) |
| \bar{D} | Maximale Variation eines Freiheitsgrades |
| \mathcal{D}, \mathbf{D} | Dipol |
| E | Energie (E^{kin} kinetisch, E^{pot} potentiell) |
| e | Elementarladung |
| F, \mathbf{F} | Kraft |
| f | Funktion einer oder mehrerer Variablen, z.B. die mayersche f -Funktion $f^{\text{M}}(r)$ |
| G | Gibbs'sche freie Enthalpie |
| g | Paarkorrelation |
| H | Enthalpie |
| $\mathcal{H}, \hat{\mathcal{H}}$ | Hamiltonian (Gesamtenergie) |
| h | Planck'sches Wirkungsquantum ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Js) |
| \hbar | Reduziertes plancksches Wirkungsquantum $\hbar = h/2\pi$ |
| \mathbf{h} | Totale Korrelation |
| i, j, k, l | Laufende ganzzahlige Indizes (z.B. zur Identifikation von Molekülen) |
| J, \mathbf{J} | Stoffstromdichte (oder andere Stromstärke in einem Transportprozess) |
| K | Anzahl der Komponenten in einem Gemisch |
| k_{B} | Boltzmannkonstante ($k_{\text{B}} = 1,38065 \cdot 10^{23}$ J/K), ist hier nach Konvention gleich 1 |
| L | Linearer Transportkoeffizient (nach Onsager) |
| ℓ | Länge (z.B. Kantenlänge) |
| M, \mathcal{N} | Anzahl der Systeme (auch Anzahl der makroskopischen Freiheitsgrade \mathcal{N}^{FG}) |
| \mathcal{M} | Polarisierbarkeit |
| m | Masse |
| \tilde{m} | Dämpfungskonstante |
| N | Teilchenzahl (auch Anzahl der mikroskopischen Freiheitsgrade N^{FG}) |
| \mathbb{N} | Menge der natürlichen Zahlen; Konvention: $\mathbb{N}_0 = \mathbb{N} \cup \{0\}$ |
| \mathcal{O} | Symbol «Ordnung von» |
| P | Druck |
| p, \mathbf{p} | Impuls |
| Q | Wärme |
| Q | Elektrische Ladung |
| q, \mathbf{q} | Ort |
| $\dot{\mathbf{q}}$ | Wärmestromdichte |
| \mathbb{R} | Menge der reellen Zahlen |

| | |
|--------------------------|---|
| r, \mathbf{r} | Abstand (gelegentlich auch als Radius bezeichnet) |
| S | Entropie |
| \dot{S} | Dissipation |
| s, \mathbf{s} | Strecke |
| s^E | spezifische Grenzflächenentropie |
| T | Temperatur (z.B. kritische Temperatur T_c) |
| t | Zeit |
| u | Potential |
| V | Volumen |
| v, \mathbf{v} | Geschwindigkeit |
| w | Wahrscheinlichkeit |
| X | Treibende Kraft (nach Onsager) |
| x, y, z | Kartesische Koordinaten |
| \mathbf{x}, \mathbf{y} | Zusammensetzung, auf die Stoffmenge bezogen (in mol mol ⁻¹) |
| Z | Zustandssumme |
| α | Oberfläche |
| β | Kehrwert der Temperatur |
| Γ | Phasenraum |
| Γ' | Teilraum des Phasenraumes |
| Γ^E | Adsorption |
| γ | Oberflächenspannung |
| γ | Mikrozustand |
| δ | Diracfunktion |
| ε | Energieparameter (bzw. elektrische Feldkonstante ε_0) |
| η | Scherviskosität |
| $\bar{\eta}$ | Packungsdichte |
| Θ_D | Debyetemperatur |
| ϑ | Winkel |
| κ | Federstärke |
| Λ | Längeneinheit für die Separation von Ort und Impuls |
| λ | Wärmeleitfähigkeit |
| μ | Chemisches Potential |
| $\tilde{\mu}$ | Reduziertes residuelles chemisches Potential |
| Ξ | Multipolmoment |
| ξ | Korrelationslänge |
| Π | Virial |
| ρ | Dichte (auch Phasenraumdichte) |
| σ | Längenparameter |
| τ | Relaxationszeit |
| Φ | Massieupotential |
| φ | Anzahl koexistierender Phasen |
| χ | Mikroskopische Observable |
| ψ | Wellenfunktion |
| Ω | Landau'sches großkanonisches Potential |
| ω | Frequenz |

1 Statistische Mechanik

Alle Begriffe und Größen der Thermodynamik ergeben sich natürlich, einfach und streng aus den Begriffen der Statistik. — L. D. Landau und E. M. Lifschitz [1]

1.1 Modellierungsansätze

Die molekulare Thermodynamik und Simulation beruht auf der klassisch-mechanischen (d.h. nicht quantenmechanischen) und partikelbasierten (d.h. nicht kontinuumsmechanischen) Darstellung der Materie und der in ihr wirkenden Kräfte.

| Kontinuumsmechanik | Molekulare Mechanik | Quantenmechanik |
|--|---|---|
| Kontinuierliche Materie und Energie | Diskrete Masse, kontinuierliche Energie | Energie diskret, Teilchen mit Doppelnatur |
| Treibende Gradienten (Fick, Fourier, Ohm, ...) | Wechselwirkung zwischen Molekülen | Energieniveaus |
| Transportkoeffizienten | Klassisch-mechanisches Kraftfeld | Wellenfunktionen |

Erst seit Anfang des 20. Jahrhunderts zeichnet sich endgültig die Erkenntnis ab, dass die Materie aus diskreten Teilchen besteht. Entscheidend dafür waren die Arbeiten von Thomson zur Kathodenstrahlung (Entdeckung des Elektrons) sowie von Einstein und Smoluchowski [2] zur brownischen Bewegung. Davor war die Existenz von Molekülen umstritten.

Die Quantelung der von einem System erreichbaren Energieniveaus beeinflusst die Thermodynamik z.B. über die Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen (siehe Abschnitt 1.21). Auch dieser Zusammenhang wurde erstmals von Einstein hergestellt.

Auf Grundlage eines molekularen, klassisch-mechanischen Modellierungsansatzes behandelt die molekulare Thermodynamik

- die Modellierung der intermolekularen Wechselwirkungen,
- den Zusammenhang zwischen Wechselwirkungen und Stoffeigenschaften,
- den Zusammenhang zwischen den verschiedenen Modellebenen.

Ergebnisse molekularer Simulationen können (gemeinsam mit Experimentaldaten) genutzt werden, um die Randbedingungen und Transportkoeffizienten für kontinuumsmechanische Rechnungen genauer zu charakterisieren. Die molekulare Modellierung ihrerseits stützt sich oft auf quantenmechanische Rechnungen z.B. zur Ladungsverteilung in einem Molekül.

1.2 Das statistische Ensemble

In der phänomenologischen Thermodynamik wird ein System dem Kontinuumsansatz entsprechend durch seinen Makrozustand beschrieben. Wenige makroskopische Freiheitsgrade genügen, z.B. die Dichte ρ , die Temperatur T und die Zusammensetzung x . Die statistische Mechanik betrachtet Mikrozustände eines Systems:

- Impulskordinaten \mathbf{p} aller N Teilchen
- Ortskordinaten \mathbf{q} aller N Teilchen

Das Paar $\gamma = (\mathbf{p}, \mathbf{q})$ bezeichnet man als den Mikrozustand, $\mathbf{q} = (q_{1x}, q_{1y}, \dots, q_{Nz})$ auch als die Konfiguration des Systems.

Ein System mit N Molekülen hat sehr viele mikroskopische Freiheitsgrade, z.B. $3N$ für rotationssymmetrische Massenpunkte oder $6N$ bei Berücksichtigung einer äußeren Rotation der Moleküle. In einem statistischen Ensemble werden die Mikrozustände vieler Systeme betrachtet, die gemeinsam einen bestimmten Makrozustand abbilden.

| Abgeschlossene Systeme | Geschlossene Systeme | Offene Systeme | Mechanisch gekoppelte Systeme |
|---------------------------------------|---|--|---|
| Für Einzelsysteme konstant: N, V, E | Für Einzelsysteme konstant: N, V Energieaustausch (Wärmeübertragung) Insgesamt konstant: $\sum E$ | Für Einzelsysteme konstant: V Austausch von Energie und Materie Insgesamt konstant: $\sum N, \sum E$ | Für Einzelsysteme konstant: N Energieaustausch (Volumenarbeit) Insgesamt konstant: $\sum V, \sum E$ |
| «mikrokanonisch» | «kanonisch» | «großkanonisch» | «isotherm-isobar» |

Thermodynamische Größen wie die Temperatur oder die Entropie beziehen sich auf das Ensemble, nicht auf ein einzelnes System.

1.3 Die Dichte des Phasenraumes

Der Phasenraum Γ ist die Menge der Mikrozustände eines Systems.¹ Für ein System aus N Massenpunkten ist er $6N$ -dimensional mit

$$\gamma = (p_{1x}, p_{1y}, \dots, p_{Nz}, q_{1x}, q_{1y}, \dots, q_{Nz}), \quad (1.1)$$

$$\Gamma = \mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3 \times \dots \times \mathbb{R}^3 \times V \times V \times \dots \times V. \quad (1.2)$$

Die M Systeme eines statistischen Ensemble befinden sich zu einem gegebenen Zeitpunkt im Zustand $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_M$. Im Mittel, d.h. als statistischer Erwartungswert, ergibt sich eine

¹Vgl. hierzu §1 (Die statistische Verteilung) von Landau und Lifschitz [1].

Verteilung. Diese Phasenraumdichte $\rho(\gamma)$ ist proportional² zur Anzahl der Systeme, die sich durchschnittlich in einem gegebenen Mikrozustand γ befinden

$$\int_{\Gamma'} dp_{1x} \cdots dp_{Nz} dq_{1x} \cdots dq_{Nz} \rho(\gamma) \sim \langle |\{1 \leq i \leq M \mid \gamma_i \in \Gamma'\}| \rangle. \quad (1.3)$$

Die eckigen Klammern bezeichnen hier einen statistischen Erwartungswert und im Folgenden insbesondere die Mittelung über ein Ensemble. Dabei ist $\Gamma' \subseteq \Gamma$ ein zusammenhängender Teilbereich des Phasenraumes.

Für die hochdimensionalen Differentiale verwenden wir auch die Schreibweise

$$d\mathbf{p} = dp_{1x} dp_{1y} \cdots dp_{Nz}, \quad (1.4)$$

$$d\mathbf{q} = dq_{1x} dq_{1y} \cdots dq_{Nz}, \quad (1.5)$$

$$d\gamma = d\mathbf{p} d\mathbf{q}. \quad (1.6)$$

Von den insgesamt M Systemen des Ensemble befinden sich im Mittel

$$\langle |\{1 \leq i \leq M \mid \gamma_i \in \Gamma'\}| \rangle = \frac{M \int_{\Gamma'} d\gamma \rho(\gamma)}{\int_{\Gamma} d\gamma \rho(\gamma)} \quad (1.7)$$

in der Teilmenge Γ' des Phasenraumes Γ . Wie im Folgenden diskutiert wird, hängt die Phasenraumdichte $\rho(\gamma)$ nicht nur von γ ab, sondern auch von den intermolekularen Wechselwirkungen und vom Ensemble.

1.4 Der Grenzübergang zur Thermodynamik

Übergang zu thermodynamisch relevanten Ensembles:

- Große Teilchenzahl, d.h. $N \rightarrow \infty$
- Gesetz der großen (System-)Zahl, d.h. $M \rightarrow \infty$

Die meisten Systeme in der Thermodynamik sind makroskopisch mit $10^{20} < N < 10^{30}$, also mit praktisch unendlich vielen Molekülen.³ Beim Grenzübergang $N \rightarrow \infty$ sind zumeist einige intensive Größen konstant, z.B. die Dichte ρ oder der Druck P und die Temperatur T . Alle extensiven Größen (wie N , V , E , S , ...) gehen dadurch gegen unendlich.

Ensembles mit begrenzter Systemzahl M , in denen statistisch unwahrscheinliche Mikrozustände für längere Zeit unbesetzt bleiben können, sind streng genommen nicht Gegenstand der Thermodynamik, sondern der Kinetik. Für $M \rightarrow \infty$ beschreibt $\rho(\gamma)$ nicht nur einen Erwartungswert, sondern die tatsächliche Verteilung der Mikrozustände aller Systeme im Phasenraum.

Makroskopische Stoffeigenschaften ergeben sich im thermodynamischen Grenzfall ($M \rightarrow \infty$ und $N \rightarrow \infty$) als Ensemblemittel einer mikroskopischen Observablen

$$\langle \chi \rangle = \frac{\int_{\Gamma} d\gamma \chi(\gamma) \rho(\gamma)}{\int_{\Gamma} d\gamma \rho(\gamma)}. \quad (1.8)$$

²Durch den Einsatz des Proportionalitätszeichens \sim vereinfachen wir hier und im Folgenden die Darstellung auf Kosten der mathematischen Strenge, um die für unsere Anwendung entscheidenden Punkte in den Vordergrund stellen zu können.

³Eine wichtige Ausnahme davon ist die Thermodynamik kleiner Systeme [3], in der es explizit um Phänomene geht, die nur für vergleichsweise geringe Teilchenzahlen zu beobachten sind.

1.5 Trajektorien

Die Trajektorie $\gamma(t)$ eines Systems ist die zeitliche Abfolge seiner Mikrozustände. Sie ergibt sich aus einem Anfangswert $\gamma(t_0)$ und den Bewegungsgleichungen, z.B. nach Hamilton

$$\begin{aligned}\dot{p}_i &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} = F_i, \\ \dot{q}_i &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m}.\end{aligned}\tag{1.9}$$

Dabei ist m die Teilchenmasse und i einer der mikroskopischen Freiheitsgrade.

$$\mathcal{H}(\gamma) = \mathcal{H}(p_{1x}, p_{1y}, \dots, p_{Nz}, q_{1x}, q_{1y}, \dots, q_{Nz}) = E^{\text{kin}}(\mathbf{p}) + E^{\text{pot}}(\mathbf{q})\tag{1.10}$$

ergibt hier die Gesamtenergie des Systems und wird als *Hamiltonian* (Hamiltonfunktion) bezeichnet. Das Hamiltonian setzt sich aus der kinetischen Energie

$$E^{\text{kin}}(\mathbf{p}) = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 = \frac{1}{2m} \sum_{1 \leq j \leq N} (p_{jx}^2 + p_{jy}^2 + p_{jz}^2)\tag{1.11}$$

und der potentiellen Energie $E^{\text{pot}}(\mathbf{q})$ zusammen.

Die klassisch-mechanischen Bewegungsgleichungen sind deterministisch und zeitsymmetrisch. Also genügt der Anfangszustand $\gamma(t)$, um eine eindeutige Trajektorie zu definieren. Lässt man die Trajektorie rückwärts ablaufen, wobei das Vorzeichen der Impulskoordinaten umgekehrt wird, so ist auch das eine gültige Lösung von Gl. (1.9). Das Zeitmittel einer Observablen ist gegeben durch

$$\bar{\chi} = \frac{1}{t_1 - t_0} \int_{t_0}^{t_1} dt \chi(\gamma(t)).\tag{1.12}$$

Ergodenhypothese: Der Anteil der $M \rightarrow \infty$ Systeme eines Ensemble, die sich im Zustand $\gamma \in \Gamma$ befinden, ist gleich dem Anteil des Zeitintervalls $\Delta t = t_1 - t_0 \rightarrow \infty$, den jedes Einzelsystem im Zustand γ verbringt. Dann sind Ensemblemittel und Zeitmittel gleich

$$\langle \chi \rangle = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \bar{\chi}.\tag{1.13}$$

1.6 Quasiergodische Systeme

Die Ergodenhypothese gilt für «ergodische» Ensembles. Oft lässt sich nur schwer beweisen, ob die Ergodenhypothese wirklich gilt. Dennoch konvergiert das Zeitmittel typischer Observablen für $\Delta t \rightarrow \infty$ in der Praxis fast immer gegen das Ensemblemittel.

Erklärung: Zwar hält sich ein System vielleicht nur in einem Teilraum $\Gamma' \subset \Gamma$ des Phasenraumes auf. Dennoch ist Γ' aber homogen genug (bzgl. der betrachteten Observablen), und Γ' ist groß genug – und dadurch für Γ insgesamt repräsentativ. Ein solches System verhält sich in Bezug auf χ *quasiergodisch*.

Beispiel: Kugelförmige Volumina mit $N - 1$ «normal» wechselwirkenden und einem «unsichtbaren», anfangs in der Mitte stehenden Teilchen, das nur von der Wand hart reflektiert wird (und also immer hin- und zurückfliegt). In den verschiedenen Systemen des Ensemble bewege sich das Teilchen anfangs in jeweils unterschiedliche Richtungen. Dieses Ensemble ist nicht ergodisch. Für «normale» Eigenschaften ist das aber egal, da nur das unsichtbare Teilchen davon betroffen ist, das diese nicht beeinflusst.

1.7 Der Satz von Liouville

Ausgangspunkt: Ensemble mit Phasenraumdichte $\rho(\gamma)$, die ausschließlich von γ abhängt (statt z.B. auch von der Zeit). Diese Annahme in der statistischen Mechanik der Gleichgewichtszustände ohne Einschränkung zulässig. Dann gilt die Kontinuitätsbedingung⁴

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla(\rho \dot{\gamma}) \quad (1.14)$$

für die Zeitableitung der Phasenraumdichte im unbewegten Koordinatensystem. Da aber $\rho(\gamma)$ zeitunabhängig ist, gilt $\partial \rho / \partial t = 0$ und damit

$$0 = \nabla(\rho \dot{\gamma}) = \dot{\gamma} \nabla \rho + \rho \nabla \dot{\gamma} = \frac{D\rho}{Dt} + \rho \left(\sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial p_i} \dot{p}_i + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial q_i} \dot{q}_i \right), \quad (1.15)$$

wobei $D\rho/Dt = \dot{\gamma} \nabla \rho$ die Zeitableitung der Phasenraumdichte im mitbewegten Koordinatensystem bezeichnet.

Fragestellung: Wie ändert sich $\rho(\gamma(t))$ entlang der Trajektorie eines Einzelsystems, d.h. bei Integration der Bewegungsgleichungen? Einsetzen von Gl. (1.9) ergibt nach dem Satz von Schwarz⁵

$$\left(\sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial p_i} \dot{p}_i + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = \sum_{i=1}^{3N} \left(-\frac{\partial}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} + \frac{\partial}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \right) = 0, \quad (1.16)$$

und damit ist

$$\frac{D\rho}{Dt} = 0. \quad (1.17)$$

Der so bewiesene Satz von Liouville lautet: Die Phasenraumdichte ist entlang einer Trajektorie konstant. Also ist $\rho(\gamma)$ eine Erhaltungsgröße der klassisch-mechanischen Bewegungsgleichungen und kann darum selbst nur von Erhaltungsgrößen abhängen. Diese sind

- Die Energie $E = \mathcal{H}(\gamma)$ des Gesamtsystems,
- Impuls und Drehimpuls der gerichteten Bewegung des Gesamtsystems,

sowie beliebige Kombinationen daraus. Betrachten wir nur solche Ensembles, in denen die Systeme als ganze sich nicht bewegen, dann bleibt nur die Energie. Also muss sich $\rho(\gamma)$ im allgemeinen als $\rho(\mathcal{H}(\gamma))$ schreiben lassen.

1.8 Das mikrokanonische Ensemble

Systeme im mikrokanonischen Ensemble sind abgeschlossen, ihre Teilchenzahlen $N_i = N$, Volumina $V_i = V$ und Energieniveaus $E_i = E$ sind gleich und konstant («NVE-Ensemble»):

| | | | | |
|---------------|---------------|---------------|-----|---------------|
| (1) N, V, E | (2) N, V, E | (3) N, V, E | ... | (M) N, V, E |
|---------------|---------------|---------------|-----|---------------|

⁴Der Divergenzoperator ∇ kann als Vektor gedacht werden, der sich aus den partiellen Differentiationsoperatoren bzgl. aller Dimensionen des betrachteten Raumes zusammensetzt, hier also $\nabla = (\partial/\partial p_{1x}, \partial/\partial p_{1y}, \dots, \partial/\partial q_{Ny}, \partial/\partial q_{Nz})$.

⁵Ist $\chi(q, q', \dots)$ eine unter anderem von q und q' abhängige Zustandsgröße, dann kann die Reihenfolge der partiellen Ableitungen vertauscht werden: $\partial[\partial\chi/\partial q']/\partial q = \partial[\partial\chi/\partial q]/\partial q'$.

Da E konstant ist und $\rho = \rho(\mathcal{H}(\gamma))$ nur von der Energie abhängen darf, ist auch $\rho(\gamma)$ konstant, d.h. alle zulässigen Mikrozustände γ mit $\mathcal{H}(\gamma) = E$ sind gleich wahrscheinlich.

Fragestellung: Mit welcher Wahrscheinlichkeit $w(\Gamma')$ befindet sich ein System des NVE-Ensemble in einem Bereich $\Gamma' \subseteq \Gamma$ des Phasenraumes?

$$w(\Gamma') = \frac{\int_{\Gamma'} d\gamma \rho(\gamma)}{\int_{\Gamma} d\gamma \rho(\gamma)} = \frac{\int_{\Gamma'} d\gamma \delta(\mathcal{H}(\gamma) - E)}{\int_{\Gamma} d\gamma \delta(\mathcal{H}(\gamma) - E)} \quad (1.18)$$

Dabei ist die Phasenraumdichte durch die Diracfunktion δ gegeben. Diese ist null, wenn ihr Argument von null verschieden ist, und unendlich an der Stelle null, sodass

$$\int_{\Gamma'} d\gamma \delta(0) = \|\Gamma'\| \quad (1.19)$$

die «Größe» von Γ' angibt. Also ist $\int_{\Gamma'} d\gamma \rho(\gamma)$ hier ein Maß für die in Γ' enthaltene Hyperfläche mit der «richtigen» Energie $\mathcal{H}(\gamma) = E$.

1.9 Die Zustandssumme

Die Anzahl der verfügbaren Mikrozustände wird auch als Zustandssumme bezeichnet (engl.: *partition function*). Sie ergibt sich durch Normierung des Phasenraumintegrals über die Phasenraumdichte $\int_{\Gamma} d\gamma \rho(\gamma)$.

Diskretisierung: Nach der heisenbergschen Unschärferelation können zwei «komplementäre» Größen wie die Orts- und Impulskoordinaten p_i und q_i desselben Freiheitsgrades i nur in einem Bereich $\Delta p_i \Delta q_i \geq h$ eingegrenzt werden; dabei ist $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Js das plancksche Wirkungsquantum. Mit $3N$ Freiheitsgraden entspricht ein Quantenzustand daher einem Phasenraumvolumen⁶ von h^{3N} .

$$\implies \text{Diskretisierungsfaktor: } \frac{1}{h^{3N}}.$$

Symmetrie: In der Darstellung⁷ als $\gamma = (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ sind alle Moleküle eindeutig gekennzeichnet. Tatsächlich beschreiben alle $N!$ Permutationen von N identischen Molekülen aber den gleichen Zustand. Berücksichtigt man diese Symmetrie durch den statistischen Vorfaktor $1/N!$, so ergibt sich die Zustandssumme zu

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \frac{1}{N!} \int_{\Gamma} d\gamma \rho(\gamma). \quad (1.20)$$

Bei der Berechnung der Zustandssumme eines Gemisches (z.B. aus \mathcal{A} und \mathcal{B}) ist die Unterscheidbarkeit der verschiedenartigen Moleküle für den statistischen Vorfaktor zu beachten. Dieser wäre dann etwa $1/(N_{\mathcal{A}}! N_{\mathcal{B}}!)$.

⁶Durch die Diskretisierung wird das Phasenraumintegral auch entdimensioniert, denn $d\gamma \rho(\gamma)$ hat die Einheit $(\text{Js})^{3N}$.

⁷Notation: $\mathbf{q} = (\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$ und $\mathbf{q}_i = (q_{ix}, q_{iy}, q_{iz})$.

1.10 Die Entropie

Bei der Kombination $\mathcal{N} \in \mathbb{N}$ jeweils abgeschlossener Teilsysteme

$$\boxed{\boxed{(1) \ N_1, V_1, E_1} \quad \boxed{(2) \ N_2, V_2, E_2} \quad \cdots \quad \boxed{(\mathcal{N}) \ N_{\mathcal{N}}, V_{\mathcal{N}}, E_{\mathcal{N}}}} \quad \boxed{}$$

zu einem großen System⁸ wird der Phasenraum $\Gamma = \Gamma_1 \times \Gamma_2 \times \cdots \times \Gamma_{\mathcal{N}}$ wie auch die Zustandssumme $Z = Z_1 \cdot Z_2 \cdot \dots \cdot Z_{\mathcal{N}}$ potenziert. Die als Logarithmus der Zustandssumme⁹ definierte Entropie

$$S = \ln Z = \ln \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\Gamma} d\gamma \delta(\mathcal{H}(\gamma) - E) = S_1 + \cdots + S_{\mathcal{N}} \quad (1.21)$$

ist dann eine extensive Größe.

Beispiel: Moleküle eines idealen Gases haben keine Ausdehnung und wechselwirken nicht miteinander, d.h. es ist $E^{\text{pot}} = 0$ und damit $\mathcal{H}(\gamma) = E^{\text{kin}}(\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/2m$. Für diesen analytisch lösbaren Fall ergibt sich die Entropie

$$\begin{aligned} S &= \ln Z \\ &= \ln \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \left[\int_{V^N} d\mathbf{q} \right] d\mathbf{p} \delta(\mathcal{H}(\mathbf{p}) - E). \end{aligned} \quad (1.22)$$

Das Volumenintegral über die Ortskoordinaten in eckigen Klammern ergibt sich zu V^N . Die Separation in einen Orts- und einen Impulsbeitrag wird möglich

$$S = \ln \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} + \ln \left(\frac{\Lambda}{h} \right)^{3N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{p} \delta(p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + \cdots + p_{Nz}^2 - 2mE), \quad (1.23)$$

wenn die Argumente der Logarithmen jeweils bzgl. einer Längeneinheit Λ reduziert werden.¹⁰ Mit der Approximation nach Stirling

$$\ln j! \approx j(\ln j - 1) \quad (1.24)$$

vereinfacht sich der Ortsbeitrag zu

$$\ln \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \approx N \left(1 + \ln \frac{V}{N \Lambda^3} \right) = N(1 - \ln \rho \Lambda^3). \quad (1.25)$$

Das Integral über $\delta(\mathbf{p}^2 - 2mE)$

$$\int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{p} \delta(\mathbf{p}^2 - 2mE) \sim \frac{3N \pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (2mE)^{(3N-1)/2}, \quad (1.26)$$

⁸Bitte beachten: Zu einem System, nicht zu einem Ensemble.

⁹Oft findet man die Schreibweise $S = k_B \ln Z_{\text{NVE}}$ mit der Boltzmannkonstante $k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23}$ J/K.

Hier definieren wir $k_B = 1$, wodurch die Umrechnung zwischen Energie und Temperatur in diesem und vielen weiteren Ausdrücken entfällt. Es gilt dann einfach $1 \text{ K} = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J}$.

¹⁰Der genaue Wert von Λ ist hier beliebig, denn insgesamt heben sich die Logarithmen von Λ wieder auf.

vgl. Gl. (1.23), ist ein Maß für die Oberfläche der Hyperkugel mit dem Radius $\sqrt{2mE}$. Mit der stirlingschen Näherung ergibt sich ein Impulsbeitrag von

$$S - N(1 - \rho\Lambda^3) \approx \frac{3N}{2} \left(1 + \ln \frac{2\pi m E}{3N/2} \frac{\Lambda^2}{h^2} \right) + \mathcal{O}(\ln N). \quad (1.27)$$

Vernachlässigt man den – für große N unerheblichen – zu $\ln N$ proportionalen Beitrag, dann ist die Entropie des idealen Gases gegeben durch

$$S = N \left(\frac{5}{2} - \ln \Lambda^3 \rho + \frac{3}{2} \ln \frac{4\pi \Lambda^2 m}{3h^2} \frac{E}{N} \right). \quad (1.28)$$

Dieses Ergebnis wird als Sackur-Tetrode-Gleichung bezeichnet.

1.11 Das NVE-Ensemble: Zusammenfassung

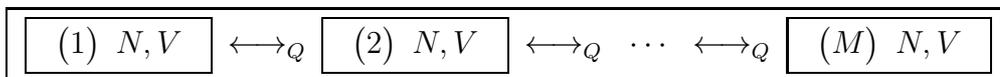
Ein Mikrozustand $\gamma = (\mathbf{p}, \mathbf{q})$ enthält die Impuls- und Ortskoordinaten aller Teilchen. Der Phasenraum $\Gamma = \mathbb{R}^{3N} \times V^N$ ist die Menge der Mikrozustände. Ein mikrokanonisches Ensemble besteht aus vielen abgeschlossenen Teilsystemen, für die N , V und E einen bestimmten konstanten Wert haben.

Die Phasenraumdichte $\rho(\gamma)$ ist proportional zum Anteil der Systeme im Zustand γ und nach der Ergodenhypothese auch zum Zeitanteil. Die Trajektorie eines Systems ist die zeitliche Abfolge seiner Mikrozustände. Entlang einer Trajektorie ist die Phasenraumdichte konstant.

Im NVE-Ensemble ist $\rho(\gamma)$ durch die Diracfunktion $\delta(\mathcal{H}(\gamma) - E)$ gegeben. $\mathcal{H}(\gamma)$ ist die Energie eines Mikrozustandes, E die Systemenergie. Die Zustandssumme ist das Phasenraumintegral über die Phasenraumdichte. Im NVE-Ensemble ergibt sich aus ihrem Logarithmus die Entropie $S(N, V, E) = \ln Z_{\text{NVE}}$.

1.12 Das kanonische Ensemble

Im NVT-Ensemble sind die Systeme geschlossen, aber nicht abgeschlossen. Sie können Energie in Form von Wärme austauschen.



Das Gesamtensemble ist allerdings abgeschlossen, seine Gesamtenergie

$$M \langle E \rangle = \sum_{i=1}^M E_i \quad (1.29)$$

ist also konstant. Um die entsprechende Zustandssumme

$$Z_{\text{NVT}} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\gamma \rho_{\text{NVT}}(\gamma) \quad (1.30)$$

bestimmen zu können, stellt sich die Frage nach der kanonischen Phasenraumdichte $\rho_{\text{NVT}}(\gamma)$. Da das kanonische Ensemble als ganzes abgeschlossen ist, kann man das Gesamtensemble auch

als Teilsystem eines mikrokanonischen Ensemble betrachten.¹¹ Dessen Phasenraumdicke ist bereits bekannt.

Annahme: Die M Systeme des NVT-Ensemble bzw. ihre Mikrozustände $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_M$ seien statistisch unabhängig.¹² Dann ergibt sich die Phasenraumdicke ρ_{NVT} aus einer statistisch-mechanischen Analyse des thermischen Gleichgewichts:

$$M \text{ Systeme des NVT-Ensemble} \equiv \text{ Einzelsystem eines mikrokanonischen Ensemble,}$$

$$\prod_{i=1}^M \rho_{\text{NVT}}(\gamma_i) \sim \rho_{MN, MV, M\langle E \rangle}(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_M). \quad (1.31)$$

1.13 Die Temperatur

Aufgrund der Annahme der statistischen Unabhängigkeit der Teilsysteme, vgl. Gl. (1.31), gilt für die kanonische Phasenraumdicke weiter

$$\rho_{\text{NVT}}(\gamma_1) \sim \int_{\Gamma^{M-1}} d\gamma_2 d\gamma_3 \cdots d\gamma_M \rho_{MN, MV, M\langle E \rangle}(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_M), \quad (1.32)$$

wobei die mikrokanonische Zustandssumme durch

$$\rho_{MN, MV, M\langle E \rangle}(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_M) = \delta \left(\sum_{i=1}^M \mathcal{H}(\gamma_i) - M \langle E \rangle \right) \quad (1.33)$$

gegeben ist. Mit der Notation

$$E' = \sum_{i=1}^M \mathcal{H}(\gamma_i) \quad (1.34)$$

lässt sich Gl. (1.32) umformen in

$$\rho_{\text{NVT}}(\gamma_1) \sim \int_{\Gamma^{M-1}} d\gamma_2 \cdots d\gamma_M \delta(\mathcal{H}(\gamma_1) + E'(\gamma_2, \dots, \gamma_M) - M \langle E \rangle). \quad (1.35)$$

Statt über den Phasenraum soll jetzt über E' integriert werden

$$d\gamma_2 d\gamma_3 \cdots d\gamma_M = |\Gamma'(E')| dE', \quad (1.36)$$

wobei $|\Gamma'(E')|$ ein Maß für die Größe des Teilbereiches von Γ^{M-1} sein soll, für den $\mathcal{H}(\gamma_2) + \mathcal{H}(\gamma_3) + \cdots + \mathcal{H}(\gamma_M) = E'$ gilt. Dies entspricht aber gerade der mikrokanonischen Zustandssumme

$$|\Gamma'(E')| \sim Z_{N', V', E'} = \exp S(N', V', E') \quad (1.37)$$

¹¹Die Unterscheidung zwischen Ensemble und Systemen ist unbedingt zu beachten. Im aktuellen Gedankenexperiment geht es um ein NVE-Ensemble, dessen Teilsysteme selbst einzelne NVT-Ensembles sind.

¹²Streng genommen kann das nur für den Grenzübergang $M \rightarrow \infty$ gelten, da die Systemenergien durch Gl. (1.29) miteinander gekoppelt sind. Außerdem wird hier im mikrokanonischen Ensemble von lokalen Dichtefluktuationen abgesehen. Diese Vereinfachung ist für kleine Volumina unzulässig, im thermodynamischen Grenzfall $N \rightarrow \infty$ aber korrekt.

für ein System mit der Teilchenzahl $N' = (M - 1)N$, dem Volumen $V' = (M - 1)V$ und der Energie E' . Folglich ist

$$\rho_{\text{NVT}}(\gamma_1) \sim \int_0^{M\langle E \rangle} dE' \exp(S(N', V', E')) \delta(\mathcal{H}(\gamma_1) + E' - M\langle E \rangle), \quad (1.38)$$

wobei der Integrand aufgrund der Diracfunktion nur an einer einzigen Stelle von null verschieden ist, nämlich für $E' = M\langle E \rangle - \mathcal{H}(\gamma_1)$. Damit ergibt sich die kanonische Phasenraumdichte zu

$$\rho_{\text{NVT}}(\gamma_1) \sim \exp S(M\langle E \rangle - \mathcal{H}(\gamma_1)), \quad (1.39)$$

$$\sim \exp \left(S(M\langle E \rangle) - \mathcal{H}(\gamma_1) \left[\frac{\partial S}{\partial E} \right]_{N', V'} + \mathcal{O}([\mathcal{H}(\gamma_1)]^2) \right), \quad (1.40)$$

$$= \exp \left(-\frac{\mathcal{H}(\gamma_1) \partial S}{\partial E} + \dots \right), \quad (1.41)$$

wobei N' und V' konstant sind und nicht variiert werden. Für $E' \gg \mathcal{H}(\gamma_1)$ bzw. den Grenzübergang $M \rightarrow \infty$ kann der Beitrag höherer Ordnung vernachlässigt werden, und die Phasenraumdichte geht über in die Boltzmannverteilung¹³

$$\rho_{\text{NVT}}(\gamma) = \exp \left(-\mathcal{H}(\gamma_1) \left[\frac{\partial S}{\partial E} \right]_{N', V'} \right) = \exp \left(-\frac{\mathcal{H}(\gamma_1)}{T} \right). \quad (1.42)$$

So ergibt sich ρ_{NVT} unmittelbar aus der Temperatur T .

1.14 Die Maxwellverteilung

Die Boltzmannverteilung lässt sich in Beiträge der intermolekularen Wechselwirkung und der einzelnen Impulskoordinaten aufspalten

$$\rho_{\text{NVT}}(\gamma) = \exp \left(-\frac{\mathcal{H}(\gamma_1)}{T} \right) = \exp \left(-\frac{E^{\text{pot}}(\mathbf{q})}{T} \right) \exp \left(\frac{-p_{1x}^2}{2mT} \right) \cdots \exp \left(\frac{-p_{Nz}^2}{2mT} \right). \quad (1.43)$$

Demnach sind verschiedene Impulskoordinaten p_i und p_j voneinander unabhängig, ihre (Wahrscheinlichkeits-)Verteilung

$$\rho_{\text{NVT}}(\gamma) \sim \rho_{\text{NVT}}(p_i) \cdot \prod_{j \neq i} \rho_{\text{NVT}}(p_j) \cdot \rho_{\text{NVT}}(\mathbf{q}) \quad (1.44)$$

hängt nur von T ab. Somit lässt sich ein quantitativer Zusammenhang zwischen Molekularbewegung und Temperatur herstellen. Durch Normierung auf

$$\int_{-\infty}^{\infty} dp_i \rho_{\text{NVT}}(p_i) = 1 \quad (1.45)$$

¹³Aus der (phänomenologischen) Thermodynamik bekannt: $(\partial E / \partial S)_{N, V} = T$.

mit

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-ax^2) = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (1.46)$$

ergibt sich die Maxwellverteilung

$$\rho_{\text{NVT}}(p_i) = \frac{\exp(-p_i^2/2mT)}{\int dp_i \exp(-p_i^2/2mT)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi mT}} \exp\left(-\frac{p_i^2}{2mT}\right). \quad (1.47)$$

Diese Verteilung entspricht einer gaußschen Glockenkurve. Der Anteil der Impulskoordinaten mit $|p_i| > p^{\text{ref}}$ ist durch die gaußsche Fehlerfunktion gegeben¹⁴

$$2 \int_{p^{\text{ref}}}^{\infty} dp_i \rho_{\text{NVT}}(p_i) = 1 - \text{erf}\left(\frac{p^{\text{ref}}}{\sqrt{2mT}}\right). \quad (1.48)$$

1.15 Der Gleichverteilungssatz

Fragestellung: Wie hoch ist der Beitrag eines mikroskopischen Freiheitsgrades zur kinetischen Energie im Ensemblemittel? Mit

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 \exp(-ax^2) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} \quad (1.49)$$

ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle E_i^{\text{kin}} \rangle_{\text{NVT}} &= \left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle_{\text{NVT}} = \int_{-\infty}^{\infty} dp_i \rho_{\text{NVT}}(p_i) \frac{p_i^2}{2m}, \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dp_i \frac{1}{\sqrt{2\pi mT}} \exp\left(\frac{-p_i^2}{2mT}\right) \frac{p_i^2}{2m}, \\ &= \frac{T}{2}. \end{aligned} \quad (1.50)$$

Analog lässt sich der mittlere Beitrag eines harmonischen Oszillators zur potentiellen Energie nachweisen

$$\langle E_i^{\text{pot}} \rangle_{\text{NVT}} = \left\langle \frac{\kappa q_i^2}{2} \right\rangle_{\text{NVT}} = \frac{T}{2}. \quad (1.51)$$

Dies ist auch der übliche Ansatz für die voll angeregten inneren Vibrationsfreiheitsgrade eines Moleküls. Demnach ergibt sich die isochore Idealgaswärmekapazität¹⁵ eines Reinstoffes oder Gemisches

$$\begin{aligned} \lim_{\rho \rightarrow 0} C_V &= \lim_{\rho \rightarrow 0} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} = \lim_{\rho \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial E^{\text{kin}}}{\partial T} \right)_{N,V} + \left(\frac{\partial E_{\text{osz}}^{\text{pot}}}{\partial T} \right)_{N,V} \right], \\ &= \frac{1}{2} N_{\text{ext}}^{\text{FG}} + N_{\text{osz}}^{\text{FG}}, \end{aligned} \quad (1.52)$$

¹⁴Die Schreibweise erf steht für *error function*.

¹⁵D.h. die isochore Wärmekapazität C_V im Grenzfall einer verschwindend geringen Dichte. Der Beitrag der intermolekularen Wechselwirkungen zur Gesamtenergie kann dann vernachlässigt werden.

unmittelbar aus der Gesamtzahl der äußeren Freiheitsgrade $N_{\text{ext}}^{\text{FG}}$ sowie der im inneren der Moleküle schwingenden harmonischen Oszillatoren $N_{\text{osz}}^{\text{FG}}$, d.h. aus der Stoffmenge und der molekularen Struktur.¹⁶

1.16 Weitere Ensembles

Das großkanonische Ensemble (μ VT-Ensemble) besteht aus offenen Systemen.¹⁷

$$\boxed{(1) V \longleftrightarrow_{N,Q} \quad (2) V \longleftrightarrow_{N,Q} \quad (3) V \longleftrightarrow_{N,Q} \quad \cdots \quad \longleftrightarrow_{N,Q} \quad (M) V}$$

Die großkanonische Phasenraumdicke ist

$$\rho_{\mu\text{VT}}(N, \mathbf{p}, \mathbf{q}) = \exp\left(\frac{N\mu - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{T}\right). \quad (1.53)$$

Dabei ist μ das chemische Potential, und N (und damit die Dimension des Phasenraumes) ist variabel. Das Ensemblemittel einer mikroskopischen Observablen χ ergibt sich im μ VT-Ensemble aus dem Ausdruck

$$\langle \chi \rangle_{\mu\text{VT}} = \frac{1}{Z_{\mu\text{VT}}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \mathbf{dp} \int_{V^N} \mathbf{dq} \rho_{\mu\text{VT}}(N, \mathbf{p}, \mathbf{q}) \chi(N, \mathbf{p}, \mathbf{q}). \quad (1.54)$$

Im isotherm-isobaren Ensemble (NPT-Ensemble) sind die Systeme durch bewegliche Kolben miteinander verknüpft und damit mechanisch gekoppelt. Außerdem können sie Wärme austauschen:

$$\boxed{(1) N \quad \left| \begin{array}{l} \longleftrightarrow^Q \\ \longleftrightarrow^V \end{array} \right. \quad (2) N \quad \left| \begin{array}{l} \longleftrightarrow^Q \\ \longleftrightarrow^V \end{array} \right. \quad (3) N \quad \left| \begin{array}{l} \longleftrightarrow^Q \\ \longleftrightarrow^V \end{array} \right. \quad \cdots \quad \left| \begin{array}{l} \longleftrightarrow^Q \\ \longleftrightarrow^V \end{array} \right. \quad (M) N}$$

Die Phasenraumdicke ergibt sich dadurch zu

$$\rho_{\text{NPT}}(V, \mathbf{p}, \mathbf{q}) = \exp\left(\frac{-PV - \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q})}{T}\right), \quad (1.55)$$

und das isotherm-isobare Ensemblemittel einer Observablen ist

$$\langle \chi \rangle_{\text{NPT}} = \frac{1}{Z_{\text{NPT}}} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \mathbf{dp} \int_0^{\infty} dV \int_{V^N} \mathbf{dq} \rho_{\text{NPT}}(V, \mathbf{p}, \mathbf{q}) \chi(V, \mathbf{p}, \mathbf{q}). \quad (1.56)$$

Im Volumenintegral sind dabei die Integrationsgrenzen variabel.

¹⁶Die inneren Freiheitsgrade tragen doppelt bei ($1/2 + 1/2$), sowohl über die kinetische als auch die potentielle Energie.

¹⁷In der (phänomenologischen) Thermodynamik wird ein offenes System auch als *Kontrollraum* bezeichnet.

1.17 Die freie Energie

Das einem Ensemble entsprechende thermodynamische Potential hat die Dimension einer Energie und ergibt sich aus der Zustandssumme

$$\boxed{\text{NVT}} \quad -T \ln Z_{\text{NVT}} = -T \ln \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\gamma \exp\left(\frac{-\mathcal{H}(\gamma)}{T}\right),$$

$$= \text{helmholtzsche freie Energie } A, \quad (1.57)$$

$$\boxed{\text{NPT}} \quad -T \ln Z_{\text{NPT}} = -T \ln \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\mathbb{R}^{3N}} d\mathbf{p} \int_0^\infty dV \int_{V^N} d\mathbf{q} \exp\left(\frac{-PV - \mathcal{H}(\gamma)}{T}\right),$$

$$= \text{gibbssche freie Enthalpie } G, \quad (1.58)$$

$$\boxed{\mu\text{VT}} \quad -T \ln Z_{\mu\text{VT}} = -T \ln \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma(N)} d\gamma \exp\left(\frac{N\mu - \mathcal{H}(\gamma)}{T}\right),$$

$$= \text{landausches großkanonisches Potential } \Omega. \quad (1.59)$$

Auf Englisch nennt man alle diese Größen *free energy*. In einem irreversiblen Prozess unter den jeweiligen Randbedingungen (z.B. N , P und T) wird das entsprechende thermodynamische Potential (z.B. die freie Enthalpie) minimiert.

Ein mikrokanonisches thermodynamisches Potential wäre z.B. gegeben durch $-T \ln Z_{\text{NVE}} = -TS$ oder durch $-E \ln Z_{\text{NVE}} = -ES$. Gewöhnlich wird im NVE-Ensemble aber direkt über die Entropie argumentiert.

1.18 Zustandssumme und Zustandsgleichung

Eine Zustandsgleichung stellt einen Zusammenhang zwischen thermodynamischen Stoffdaten her:

- «Thermisch» → Druck P oder Kompressibilitätsfaktor $P/\rho T$, typisch z.B. $P(\rho, T)$
- «Kalorisch» → Energie, Enthalpie, freie Energie, ... z.B. der Form $H(N, P, T)$

In der axiomatischen Thermodynamik bestehen darüberhinaus formale Beziehungen zwischen den thermodynamischen Größen, die sich im Guggenheimschema ablesen lassen:

$$\begin{array}{ccccc} S & \leftarrow & E & \rightarrow & V \\ \uparrow & & & & \uparrow \\ H & & & & A \\ \downarrow & & & & \downarrow \\ P & \leftarrow & G & \rightarrow & T \end{array}$$

«Schon eure Väter hatten alle präzise geeichte Thermometer.»

Aus einer «fundamentalen» Zustandsgleichung, etwa der Form $A(N, V, T)$, können alle übrigen Größen durch Differentiation und elementare algebraische Operationen berechnet werden (d.h. ohne Integration).

«Die Zustandssumme enthält die gesamte Thermodynamik»,¹⁸ wenn ihre Abhängigkeit von den thermodynamischen Randbedingungen, z.B. $Z_{NVT}(N, V, T)$, genau bekannt ist. Jedes statistische Ensemble erlaubt es (mit $M \rightarrow \infty$ und ggf. $N \rightarrow \infty$), alle thermodynamischen Größen zu untersuchen.

Die Maxwellrelationen, die man ebenfalls aus dem Guggenheimschema ablesen kann, stellen einen weiteren Zusammenhang zwischen Stoffeigenschaften her, z.B.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N,T} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial}{\partial T} T \ln Z_{NVT} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial}{\partial V} T \ln Z_{NVT} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{N,V}. \quad (1.60)$$

Grundlage für die Kommutation der Differentiationsoperatoren ist der Satz von Schwarz.

1.19 Die Idealgasgleichung

Die Idealgasgleichung ist eine thermische Zustandsgleichung. Sie gibt den Zusammenhang zwischen P , ρ und T für ein ideales Gas an, d.h. für $\mathcal{H}(\gamma) = \mathbf{p}^2/2m$. Dann ist

$$\begin{aligned} P &= - \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{N,T}, \\ &= T \left(\frac{\partial \ln Z_{NVT}}{\partial V}\right)_{N,T}, \\ &= T \frac{\partial}{\partial V} \ln \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Gamma} d\gamma \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\gamma)}{T}\right), \\ &= T \frac{\partial}{\partial V} \ln \left[\frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int_{V^N} \mathbf{dq} \cdot \left(\frac{\Lambda}{h}\right)^{3N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \mathbf{dp} \exp\left(\frac{-\mathbf{p}^2}{2mT}\right) \right]. \end{aligned} \quad (1.61)$$

Mit der stirlingschen Näherung

$$\ln \frac{1}{N!} \approx N \ln \frac{1}{N} + N \quad (1.62)$$

ergibt sich

$$P = T \frac{\partial}{\partial V} \left[N \ln \frac{V}{\Lambda^3 N} + N + \ln \left(\left[\frac{\Lambda}{h}\right]^{3N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \mathbf{dp} \exp \frac{-\mathbf{p}^2}{2mT} \right) \right], \quad (1.63)$$

wobei nur der erste Summand von V abhängt. Der Rest fällt bei der Ableitung weg, und es folgt

$$P = \frac{T \partial}{\partial V} \left(N \ln \frac{V}{\Lambda^3} \right) = \rho T. \quad (1.64)$$

Die Abweichung realer Stoffdaten vom Idealverhalten ergibt sich aus dem Beitrag der potentiellen Energie, d.h. der (intra- und) intermolekularen Wechselwirkung zur Zustandssumme.

¹⁸J. Vrabec.

1.20 Quantenmechanik und statistische Mechanik

In der Quantenmechanik werden die Mikrozustände eines Systems durch Wellenfunktionen $\psi(\mathbf{q})$ abgebildet. Nach der Schrödingergleichung¹⁹

$$\hat{\mathcal{H}}\psi = \frac{-\hbar}{2m}\nabla^2\psi + \psi E^{\text{pot}}(\mathbf{q}) = E\psi \quad (1.65)$$

ist ψ eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators $\hat{\mathcal{H}}$. Werden zusätzliche Randbedingungen vorgegeben, dann ergeben sich diskrete Energieniveaus E_j als Eigenwerte von $\hat{\mathcal{H}}$ (mit zugehörigen Eigenfunktionen ψ_j).

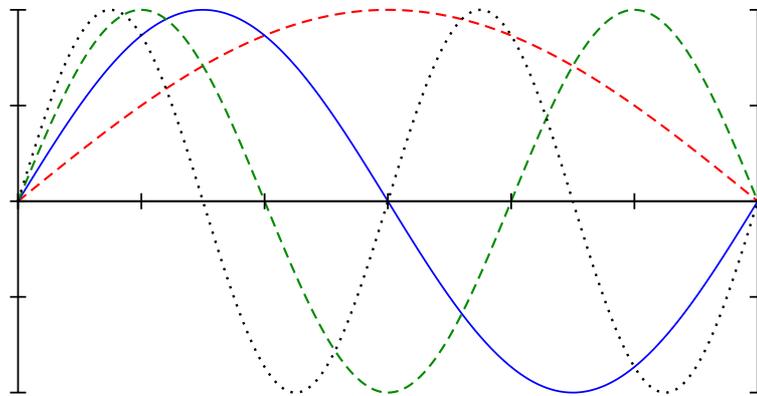
Beispiel: Für ein ideales «Teilchen im (eindimensionalen) Kasten» der Länge ℓ mit $E^{\text{pot}} = 0$ ergibt die Schrödingergleichung

$$\psi \sim \frac{d^2}{dx^2}\psi, \quad (1.66)$$

in Verbindung mit der Randbedingung

$$\psi(0) = \psi(\ell) = 0, \quad (1.67)$$

abzählbar (unendlich) viele diskrete Energieeigenwerte $E_1, E_2 = 4E_1, E_3 = 9E_1, \dots$



Bei vorgegebener Temperatur sind die Mikrozustände boltzmannverteilt

$$\rho(\psi_i) = \exp\left(\frac{-E_j}{T}\right) = \exp\left(-j^2 \frac{E_1}{T}\right). \quad (1.68)$$

- Hohes $T (\rightarrow \infty)$: Sehr viele Energieniveaus erreichbar, klassisch-mechanischer Grenzfall
- Tiefes $T (\rightarrow 0)$: Nur Grundzustand (E minimal) und z.T. das nächsthöhere Energieniveau

¹⁹Dabei ist $\hbar = h/2\pi$ das reduzierte plancksche Wirkungsquantum, und die Anwendung des Nabla- oder Divergenzoperators zum Quadrat ergibt $\nabla^2\psi = \partial^2\psi/\partial x^2 + \partial^2\psi/\partial y^2 + \partial^2\psi/\partial z^2$.

1.21 Tiefe Temperaturen

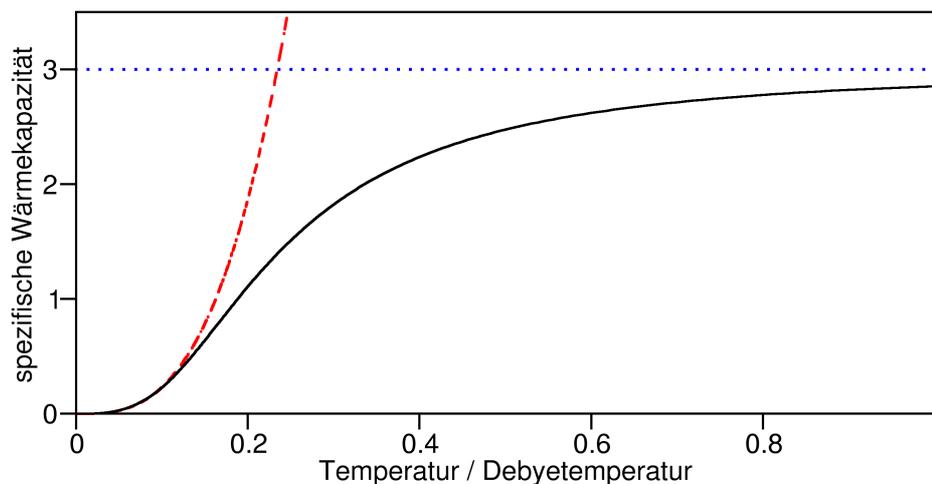
Beobachtung: Am absoluten Nullpunkt geht die isochore Wärmekapazität aller Stoffe²⁰ gegen null. Erklärungsansatz von Einstein [4] und Debye [5]: Schwingung der Atome um ihre Gitterposition, d.h. um die Konfiguration mit minimaler potentieller Energie, als quantenmechanische harmonische Oszillatoren.

- Diskrete Energieniveaus $E_j = \hbar\omega(j + 1/2)$ mit $j \in \mathbb{N}_0$
- Tiefe Temperaturen: Nur Anregungen von E_0 auf E_1 (mit $\Delta E = \hbar\omega$)
- Die Frequenz ω ist begrenzt ($\omega < \omega_D$) und ebenfalls quantisiert

Nahe am absoluten Nullpunkt gilt

$$C_V \approx \frac{12N\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3. \quad (1.69)$$

Dabei ist Θ_D die Debyetemperatur. Diese charakterisiert die schrittweise Anregung eines Freiheitsgrades bei steigender Temperatur. Bei hohen Temperaturen geht für einen Festkörper die spezifische isochore Wärmekapazität gegen drei, da jedes Atom in drei Raumrichtungen oszilliert:



Dieser Ansatz lässt sich auch auf innere Freiheitsgrade von Fluidmolekülen anwenden: Θ_D der inneren Vibration ist z.B. 310 K für I_2 und 2 200 K für O_2 .

1.22 Statistische Mechanik: Zusammenfassung

Die statistische Mechanik auf Grundlage der klassischen Bewegungsgleichungen (z.B. nach Hamilton) verknüpft die molekulare mit der makroskopischen Betrachtung. Diskutiert werden Ensembles makroskopisch gleichartiger Systeme, deren Mikrozustände sich unterscheiden, bzw. die Trajektorie eines Einzelsystems. Die Phasenraumdichte $\rho(\gamma)$ beschreibt die Häufigkeit des Auftretens von γ .

²⁰Zu beachten: Bei $T \rightarrow 0$ liegen diese als Festkörper vor.

Aus dem Phasenraumintegral über $\rho(\gamma)$ ergibt sich die Zustandssumme. Im NVE-Ensemble ist $\rho(\gamma)$ gleichverteilt, im NVT-Ensemble boltzmannverteilt. Bei einer vorgegebenen konstanten Temperatur sind alle Impulskoordinaten statistisch unabhängig und maxwellverteilt.

Aus dem Logarithmus der Zustandssumme ergeben sich für das Ensemble charakteristische Größen wie die Entropie (für N , V und E konstant), die freie Energie (für N , V und T konstant) und die freie Enthalpie (für N , P und T konstant): «Die Zustandssumme enthält die gesamte Thermodynamik.» Jedes Ensemble bietet den Zugang zu allen Stoffdaten.

2 Molekulare Simulation

2.1 Molekulare Kraftfeldmethoden

Bei der molekularen Modellierung verfolgter Ansatz:

- Die potentielle Energie des Systems hängt ausschließlich von der Position der Atomkerne (all-atom) bzw. funktionaler Gruppen ab (united-atom); höhere Abstraktion durch *coarse-graining*
- Die potentielle Energie aus der Wechselwirkung mit der Umgebung (z.B. durch Gravitation) bzw. der Impuls des Gesamtsystems wird nicht berücksichtigt
- Klassisch-mechanische Bewegungsgleichungen und Kräfte

Unter der Voraussetzung paarweiser Additivität ist die potentielle Energie

$$E^{\text{pot}}(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u_{ij}(\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i) \quad (2.1)$$

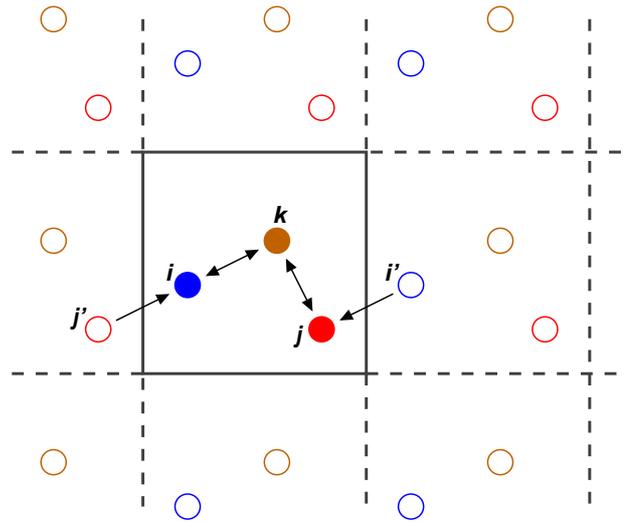
als Summe über Paarpotentiale u_{ij} gegeben, die vom Abstand¹

$$r_{ij} = |\mathbf{q}_j - \mathbf{q}_i| \quad (2.2)$$

und ggf. auch von der Orientierung der Moleküle zueinander abhängen. In vielen Fällen genügen starre Modelle, d.h. nur äußere Freiheitsgrade (Translation und Rotation des Moleküls insgesamt) werden explizit berücksichtigt, die Vibration und Rotation kovalenter Bindungen dagegen nicht.

Die periodische Randbedingung erlaubt es, mit relativ wenigen Teilchen (z.B. schon $N = 256$ können genügen) ein pseudo-unendliches System darzustellen. Dazu werden gedachte periodische Kopien des Simulationsvolumens in alle Raumrichtungen gesetzt:

¹Gelegentlich wird der Abstand zwischen zwei Molekülen als *Radius* bezeichnet, daher kommt auch die Schreibweise r .



Der *minimum image convention* zufolge wird das Paarpotential für die jeweils nächsten Kopien zweier Teilchen berechnet.²

2.2 Elektrostatische Wechselwirkungen

Auf Grundlage des coulombschen Gesetzes³

$$u_{ij} = \frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.3)$$

ergeben sich langreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen durch eine Multipolentwicklung:

| | | | | |
|--|---|----------------------------------|----------------------|---|
| $Q_i = \Xi_i^0$ Ladung | $\mathbf{D}_i = \Xi_i^1$ Dipol | Ξ_i^2 Quadrupol | Ξ_i^3 Oktopol | ... Ξ_i^j 2^j -Pol ... |
| $Q_i = \sum_k Q_{ik}$ <i>skalar</i> | $\mathbf{D}_i = \sum_k \mathbf{q}_{ik} Q_{ik}$ <i>Vektor</i> | siehe Gl. (2.4) <i>Matrix</i> | 3 -Tensor | ... j -Tensor ... |

Die Entwicklung erfolgt um das Zentrum des von null verschiedenen Multipols niedrigster Ordnung. In der Regel genügt es dann, einen oder ein oder zwei Terme zu berücksichtigen (z.B. Dipol und Quadrupol). Der Quadrupoltensor eines Moleküls ist gegeben durch

$$\begin{aligned}
 (\Xi_i^2)_{jj} &= \sum_k Q_{ik} \left(3 [q_{ik}^{(j)}]^2 - \mathbf{q}_{ik}^2 \right), \\
 (\Xi_i^2)_{jl} &= \sum_k 3 Q_{ik} q_{ik}^{(j)} q_{ik}^{(l)} \quad (\text{für } j \neq l).
 \end{aligned} \quad (2.4)$$

Die Einheit des Dipolmoments heißt Debye, $1 \text{ D} = 0,0019 \text{ eÅ}$ (Wasser: 1,85 D; CO: 0,1 D). Die Einheit des Quadrupolmoments ist ein Buckingham oder Debyeångström DÅ (CO: 2 DÅ ; CO_2 : 4,4 DÅ).

²In der Abbildung z.B. zwischen i und j' sowie zwischen i' und j , nicht aber zwischen i und j .

³Dabei ist $\epsilon_0 = 0,005526 \text{ e / VÅ}$ die elektrische Feldkonstante (bzw. Permittivität des Vakuums), und $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ ist die Elementarladung.

Die Wechselwirkung bzw. die Kraft zwischen Multipolen k -ter und l -ter Ordnung ist bis auf einen winkelabhängigen Term proportional zu

$$\begin{aligned} u(\Xi_i^k, \Xi_j^l) &\sim r_{ij}^{-k-l-1}, \\ F(\Xi_i^k, \Xi_j^l) &\sim r_{ij}^{-k-l-2}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Als langreichweitig werden Wechselwirkungen bezeichnet, die mit r^{-1} (z.B. Ladung zu Ladung) bis r^{-5} (z.B. Quadrupol zu Quadrupol) vom Abstand abhängen. Beginnend mit r^{-6} spricht man von einer kurzreichweitigen Wechselwirkung.

2.3 Kurzreichweitige Wechselwirkungen

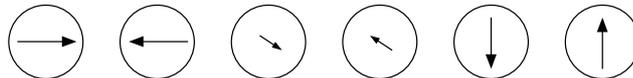
Auch die kurzreichweitigen Wechselwirkungen leiten sich aus der Coulombgleichung ab. Bei sehr geringen intermolekularen Abständen r_{ij} interagieren Orbitale benachbarter Moleküle,

- indem sie sich durchdringen, wobei E^{pot} durch die hohe Elektronendichte ansteigt,
- indem sie sich abdrängen, wodurch die Energieniveaus der Orbitale angehoben werden.

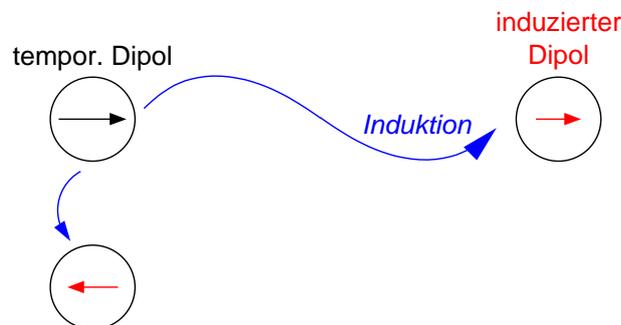
Diese *Repulsion* lässt sich näherungsweise beschreiben durch

$$u_{ij}^{\text{rep}}(r_{ij}) \sim \exp(-ar_{ij}). \quad (2.6)$$

Durch Fluktuationen der Ladungsverteilung, d.h. durch *Dispersion*, entstehen temporäre Dipole. Gleichverteilt würden diese sich aufgrund der Symmetrie der Coulombgleichung aufheben, vgl. Gl. (2.3):



Tatsächlich treten energetisch günstigere Konfigurationen aber bevorzugt auf:



Die Dispersion (auch «Londonkraft» oder «Van-der-Waals-Kraft») wirkt attraktiv. Nach London [6] hat sie für Polarisierbarkeiten \mathcal{M} mit Eigenfrequenzen ω den Betrag

$$u_{ij}^{\text{disp}}(r_{ij}) = -\frac{3\mathcal{M}_i\mathcal{M}_j}{2(\omega_i^{-1} + \omega_j^{-1})} r_{ij}^{-6} + \mathcal{O}(r_{ij}^{-7}). \quad (2.7)$$

2.4 Das Hartkugelmodell

Ein einfaches Modell für die Repulsion sind harte Kugeln mit

$$u_{ij}(r_{ij}) = \begin{cases} 0, & \text{falls } r_{ij} \geq \sigma \\ \infty, & \text{falls } r_{ij} < \sigma. \end{cases} \quad (2.8)$$

Dabei ist der Kugeldurchmesser σ der einzige Modellparameter.

Im Hartkugelmodell ist $E^{\text{pot}}(\mathbf{q})$ des Gesamtsystems entweder 0 (keine Überlappung) oder ∞ (mindestens eine Überlappung). Der konfigurationelle Anteil der Phasenraumdicke ist deshalb von T bzw. E unabhängig. Alle Konfigurationen mit $E^{\text{pot}}(\mathbf{q}) = 0$ sind gleich wahrscheinlich.

Einzige verbleibende thermodynamische Randbedingung ist die Packungsdichte $\bar{\eta} = \rho\sigma^3\pi/6$. Durch die Repulsion ergibt sich ein höherer Druck als für das ideale Gas. Die Carnahan-Starling-Zustandsgleichung [7]

$$\frac{P}{\rho T} \approx 1 + 4\bar{\eta} + 10\bar{\eta}^2 + 18\bar{\eta}^3 + \dots \quad (2.9)$$

gibt dies näherungsweise wieder. Die weiche Repulsion zwischen realen Molekülen kann durch «effektive» harte Kugeln beschrieben werden, in der Störungstheorie nach Barker und Henderson [8] beispielsweise durch

$$\sigma^{\text{eff}} = \int_0^{r'} dr \left[1 - \exp\left(\frac{-u^{\text{real}}(r)}{T}\right) \right]. \quad (2.10)$$

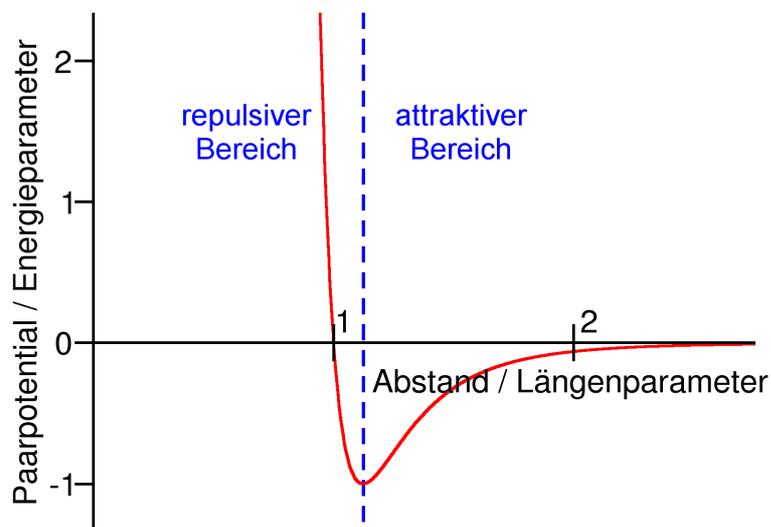
Dabei ist $0 \leq r_{ij} \leq r'$ der Ausdehnungsbereich der weichen Repulsion.

2.5 Das Lennard-Jones-Potential

Das Lennard-Jones-Potential (LJ) von J. E. Jones [9]

$$u_{ij}^{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left(\left[\frac{\sigma}{r_{ij}} \right]^{12} - \left[\frac{\sigma}{r_{ij}} \right]^6 \right), \quad (2.11)$$

mit dem Längenparameter σ und dem Energieparameter ε , berücksichtigt Dispersion und «weiche» Repulsion, also alle kurzreichweitigen Effekte.



Der Term r^{-12} für die Repulsion ist nicht realistisch, siehe Gl. (2.6), lässt sich aber gut mit r^{-6} kombinieren. Für $r_{ij} < 2^{1/6} \sigma$ ist das LJ-Potential überwiegend repulsiv, für $r_{ij} > 2^{1/6} \sigma$ überwiegend attraktiv.

2.6 Molekulare Modelle

Typische Modellbausteine:

- Punktladungen, -dipole und -quadrupole
- Lennard-Jones und Abwandlungen:
 - Mie-Potential,⁴ d.h. Attraktion $\sim r^{-b}$ und Repulsion $\sim r^{-c}$
 - Buckingham-Potential [12], d.h. Attraktion $\sim r^{-6}$ und Repulsion $\sim \exp(-ar)$
- Harmonische Potentiale (proportional zum Quadrat der Auslenkung) im Molekülinneren

Parametrierung der Modelle:

- Teilweise quantenmechanisch (z.B. für Elektrostatik, Bindungslängen und -winkel)
- Anpassung an Stoffdaten, ggf. durch multikriterielle Optimierung bzgl. mehrerer Zielgrößen

Je nach Ansatz wird die molekulare Struktur verschieden hoch aufgelöst:

- All-atom: Jedem Atom entspricht ein Wechselwirkungszentrum (z.B. LJ oder Partialladung)
- United-atom: Abbildung der funktionalen Gruppen,⁵ z.B. $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{NH}_2$.
- Coarse-grained (grobkörnig), Beispiele:
 - Mie-Potential für Wasser (rotationssymmetrisch, ohne Elektrostatik)
 - Piktographische Modellierung größerer Moleküle
- Abstrakte Modelle («für Physiker»), z.B. harte Kugeln

Das Kraftfeld für ein Gemisch ergibt sich aus

- der «gleichen» Wechselwirkung $A \leftrightarrow A, B \leftrightarrow B, C \leftrightarrow C, \dots$
- der «ungleichen» Wechselwirkung $A \leftrightarrow B, A \leftrightarrow C, B \leftrightarrow C, \dots$

⁴Dieses wird zu Unrecht Mie zugeschrieben, der in seiner Theorie von einer Taylorentwicklung des Paarpotentials um $r = \sigma$ ausgeht [10]. Korrekter wäre eine Benennung nach Grüneisen [11].

⁵Oft unterscheiden sich All-Atom- und United-Atom-Modelle nur darin, wie die Wasserstoffatome behandelt werden.

Die durch Punktladungen und -multipole modellierte Elektrostatik ist trivial kombinierbar: Für verschiedenartige Moleküle gilt das coulombsche Gesetz genauso wie für gleichartige. Für Dispersion und Repulsion sind «ungleiche» Parameter $\sigma_{AB}, \epsilon_{AB}, \dots$ nötig. Einen Ausgangspunkt für weitere Optimierungen stellt die Lorentz-Mischungsregel [13]

$$\sigma_{AB} \approx \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B) \quad (2.12)$$

für den Längenparameter dar, in Kombination mit der Berthelot-Mischungsregel für den Energieparameter [14]

$$\epsilon_{AB} \approx \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}. \quad (2.13)$$

Die Lorentzregel ist für den Spezialfall harter Kugeln exakt, die Berthelotregel ist in jedem Fall rein empirisch.

2.7 Molekulare Modellierung: Zusammenfassung

| | Wechselwirkung | Kraftfeldmodell |
|------------------------|---|--|
| <i>Langreichweitig</i> | → elektrostatisch (Ladungsverteilung) | Punktladungen, Punktpolaritäten (Multipole) |
| <i>Kurzreichweitig</i> | → dispersiv → repulsiv | Lennard-Jones-Potential |
| <i>Intramolekular</i> | → voll angeregt → teilweise angeregt → nicht angeregt | harmonisches Potential (nur bei nicht-trivialen Effekten) Starre molekulare Modelle |

Je mehr Wissen und Detailtiefe im Modell steckt, desto zuverlässiger kann es für Extrapolationen genutzt werden.

2.8 Monte-Carlo-Simulation

Herausforderungen für die molekulare Simulation:

- Zustandsgrößen aus hochdimensionalen Integralen

$$\langle \chi \rangle = \frac{\int_{\Gamma} d\gamma \chi(\gamma) \rho(\gamma)}{\int_{\Gamma} d\gamma \rho(\gamma)} \quad (2.14)$$

- Realistische Ergebnisse erfordern Mikrozustände mit Teilchenzahlen $N \gg 100$
- Für N Massenpunkte ist Γ ein $6N$ -dimensionaler Raum. Ein naiver numerischer Ansatz mit einem Gitter aus ($> 2^{6N}$) Stützstellen ist undurchführbar.

«Monte Carlo» (MC) als ursprüngliche Idee von Metropolis und Ulam [15]:

- Auswahl einer vergleichsweise geringen Anzahl zufälliger Konfigurationen. Diese sind repräsentativ, denn «der Phasenraum ist homogen»,⁶ vgl. Abschnitt 1.6.
- Entkopplung von Ort und Impuls, z.B.

$$\rho(\boldsymbol{\gamma}) = \exp\left(-\frac{E^{\text{kin}}(\mathbf{p})}{T}\right) \exp\left(-\frac{E^{\text{pot}}(\mathbf{q})}{T}\right), \quad (2.15)$$

und implizite Behandlung der Impulskoordinaten (analytisch).

Wird jede der zufälligen Konfigurationen $\mathbf{q}^{(1)}, \mathbf{q}^{(2)}, \dots$ über ihren konfigurationellen Beitrag zur Phasenraumdicke gewichtet, so folgt für den Mittelwert einer mikroskopischen Observablen nach diesem Ansatz zunächst

$$\langle \chi \rangle \approx \frac{\sum_k \chi(\mathbf{q}^{(k)}) \rho(\mathbf{q}^{(k)})}{\sum_k \rho(\mathbf{q}^{(k)})}. \quad (2.16)$$

2.9 Der Metropolisalgorithmus

Problem bei hohen Dichten oder großen Teilchenzahlen: Die gleichverteilt zufällige Auswahl einer Konfiguration $\mathbf{q} \in V^N$ führt *fast immer* zu mindestens einer Überlappung im stark repulsiven Bereich. Dann ist $E^{\text{pot}}(\mathbf{q})$ extrem hoch und $\rho(\mathbf{q})$ praktisch gleich null. Die eigentlich signifikanten Beiträge zur Zustandssumme bzw. den thermodynamischen Zustandsgrößen werden so kaum oder gar nicht gefunden.

Lösungsansatz von Metropolis *et al.* [16]: Die jeweils nächste Konfiguration $\mathbf{q}^{(k+1)}$ soll durch die geringfügige Veränderung eines günstigen, bereits «akzeptierten» $\mathbf{q}^{(k)}$ erfolgen. Der Metropolisalgorithmus führt dementsprechend die folgenden Schritte iterativ⁷ aus:

- Wähle gleichverteilt ein Teilchen i sowie drei Zufallszahlen c_x, c_y und c_z zwischen -1 und $+1$.
- Verschiebe⁸ Teilchen i um $\bar{D}s$, d.h. erzeuge eine Testkonfiguration \mathbf{q}' mit $\mathbf{q}'_j = \mathbf{q}_j^{(k)}$ für $i \neq j$ und $\mathbf{q}'_i = \mathbf{q}_i^{(k)} + \bar{D}s$.
- Berechne die Akzeptanzwahrscheinlichkeit w für die Testkonfiguration \mathbf{q}' nach dem Metropoliskriterium

$$w(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \min\left(1, \frac{\rho(\mathbf{q}')}{\rho(\mathbf{q}^{(k)})}\right). \quad (2.17)$$

Für $\rho(\mathbf{q}') > \rho(\mathbf{q})$ gilt $w = 1$, sonst ist $0 < w < 1$.

- Wähle gleichverteilt eine Zufallszahl c' zwischen 0 und 1. Ist $c' \leq w$, dann wird die Testkonfiguration akzeptiert,⁹ und es ist $\mathbf{q}^{(k+1)} = \mathbf{q}'$. Falls eine Zufallszahl $c' > w$ gewählt wurde, wird \mathbf{q}' verworfen und die Ausgangskonfiguration wiederverwendet: $\mathbf{q}^{(k+1)} = \mathbf{q}^{(k)}$.

⁶J. Vrabec.

⁷Als «einen MC-Schritt» bezeichnet man aber in der Regel nicht die einzelne Ausführung dieser Schleife, sondern jeweils N Iterationen.

⁸Der Parameter \bar{D} , der ausdrückt, um welchen Betrag sich eine Teilchenkoordinate in einem Schritt höchstens ändert, wird typischerweise so gewählt, dass etwa die Hälfte der Testkonfigurationen akzeptiert und die Hälfte verworfen werden.

⁹Falls die Testkonfiguration \mathbf{q}' wahrscheinlicher ist als die Ausgangskonfiguration \mathbf{q} , gilt $\rho(\mathbf{q}') > \rho(\mathbf{q})$ und nach dem Metropoliskriterium wird \mathbf{q}' mit $w = 1$ auf jeden Fall akzeptiert. In diesem Fall kann darauf verzichtet werden, eine Zufallszahl c' zu wählen.

Da die Phasenraumdichte $\rho(\mathbf{q})$ hier bereits im Akzeptanzkriterium berücksichtigt wird, fällt sie in der Mittelung weg. Es ist also kein gewichtetes, sondern ein ungewichtetes arithmetisches Mittel zu bilden

$$\langle \chi \rangle \approx \frac{1}{l} \sum_{k=1}^l \chi(\mathbf{q}^{(k)}). \quad (2.18)$$

2.10 Molekulardynamik

Die Molekulardynamik (MD) verfolgt die Trajektorie eines Systems durch numerische Integration der Bewegungsgleichungen, z.B. nach Verlet [17]

$$\begin{aligned} q_k(t + \Delta t) - q_k(t) &= q_k(t) - q_k(t - \Delta t) + \Delta t^2 \ddot{q}_k, \\ q_k(t + \Delta t) &= 2q_k(t) - q_k(t - \Delta t) - \frac{\Delta t^2}{m} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Die Beschleunigung $\ddot{q}_k = F_k/m = -\partial \mathcal{H} / m \partial q_k$ ergibt sich dabei aus der auf den jeweiligen Freiheitsgrad insgesamt wirkenden Kraft.

Bei einem Schema, das als «leapfrog» (Springfrosch) bezeichnet wird, werden Koordinaten und Kräfte zu ganzen, die Geschwindigkeiten aber zu *halben* Zeitschritten berechnet. Die folgenden Schritte werden dabei iteriert:

1. Ortsberechnung $q_k(t) = q_k(t - \Delta t) + \Delta t \dot{q}_k(t - \Delta t/2)$
2. Kraftberechnung $F_k(t) = -\partial \mathcal{H} / \partial q_k$
3. Geschwindigkeitsberechnung $\dot{q}_k(t + \Delta t/2) = \dot{q}_k(t - \Delta t/2) + \Delta t \ddot{q}_k(t)$

Der Integrationszeitschritt liegt bei der MD-Simulation von Festkörpern typischerweise etwa bei $\Delta t \approx 1$ fs, bei Fluiden je nach Dichte und Temperatur bei $2 \text{ fs} \leq \Delta t \leq 5 \text{ fs}$. Die Molekulardynamik erlaubt so den Zugang zu

- Zeitmitteln mikroskopischer Observablen,
- Stoffeigenschaften, die über die Zeit definiert sind (z.B. Transportkoeffizienten),
- Nichtgleichgewichten und Dissipation.

2.11 Langreichweitige Effekte

Bei paarweiser Additivität ist die potentielle Energie durch die Summe aller Paarpotentiale gegeben, siehe Gl. (2.1). Für große N verursacht es aber einen hohen Aufwand, der Ordnung $\mathcal{O}(N^2)$, die $N(N - 1)/2$ Paare vollständig zu berücksichtigen. Lösungsansatz: Unterscheidung zwischen Nah- und Fernbereich durch Einführung eines Abschneideradius r_c (z.B. 1,5 nm).

Im Nahbereich ($r_{ij} < r_c$) wird die Wechselwirkung durch die diskrete Natur der Teilchen bestimmt. Die Paarpotentiale werden explizit ausgewertet; Aufwand: $\mathcal{O}(\rho N)$. Im Fernbereich ist die Näherung einer kontinuierlichen Verteilung (z.B. mit konstanter Dichte) zulässig. Die Wechselwirkungen jenseits des Abschneideradius ($r_{ij} \geq r_c$) werden deshalb implizit durch eine Abschneidekorrektur berücksichtigt.

Der langreichweitige Beitrag der Dispersion (bzw. des LJ-Potentials) zur potentiellen Energie kann in einem homogenen System durch

$$E_{\text{LRC}}^{\text{LJ}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{r_c}^{\infty} dr \cdot 4\pi r^2 \cdot \rho \cdot 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 = -\frac{8\pi}{3} \frac{\sigma^6}{r_c^3} \rho N \quad (2.20)$$

angenähert werden. Für den Gesamtbeitrag des LJ-Potentials

$$E^{\text{LJ}}(\mathbf{q}) \approx -\frac{8\pi\sigma^6\rho N}{3r_c^3} + \sum_{\{i,j\}}^{r_{ij} < r_c} u_{ij}^{\text{LJ}}(r_{ij}) \quad (2.21)$$

sind auf diesem Weg deutlich weniger Paarbeiträge explizit auszuwerten.

Methoden zur Berechnung des langreichweitigen Beitrags elektrostatischer Wechselwirkungen:

- Reaktionsfeld: Annahme eines dielektrischen Kontinuums im Fernbereich, das die Polarität im Nahbereich ausgleicht [18, 19]
- Ewald-Summation: Berechnung von $E_{r>r_c}^{\text{pot}}$ über eine Fouriertransformation der Ladungsverteilung [20]
- *Fast multipole*: Hierarchische Unterteilung des Simulationsvolumens in mehrere Ebenen kleinerer Teilvolumina [21, 22]

2.12 Thermodynamische Randbedingungen

Monte-Carlo-Simulation:

- Das Metropolis-kriterium hängt über $\rho(\mathbf{q}) \sim \int d\mathbf{p} \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ von den thermodynamischen Randbedingungen ab
- Isobare Simulation (NPT-Ensemble): Variables Volumen mit skalierten Koordinaten $(\mathbf{p}', \mathbf{q}') = V^{-1/3}(\mathbf{p}, \mathbf{q})$; die an der Umgebung geleistete Volumenarbeit PV muss berücksichtigt werden
- Großkanonische Simulation: Variable Teilchenzahl durch Testaktionen mit $\Delta N = \pm 1$
 - Aktion für $\Delta N = +1$: Einsetzung eines Teilchens an einer zufälligen Stelle
 - Aktion für $\Delta N = -1$: Löschung eines zufälligen Teilchens
(Akzeptanzwahrscheinlichkeit jeweils nach dem Metropolis-kriterium)

Molekulardynamik-Simulation:

- Regelung von μ wie in einer MC-Simulation [23]
- Regelung von P durch einen Barostaten, z.B. nach Andersen [24]:

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}', \mathbf{q}', V) = \frac{1}{2m} (V^{1/3} \mathbf{p}')^2 + E^{\text{pot}}(V^{1/3} \mathbf{q}') + \frac{1}{2} \tilde{m} \dot{V}^2 + PV \quad (2.22)$$

($\tilde{m} \dot{V}^2/2$: Kinetische Energie der Systemgrenze)

- Regelung von T durch einen Thermostaten

2.13 Thermostate

Gleichverteilungssatz (vgl. Abschnitt 1.15): Jeder (voll angeregte) Freiheitsgrad trägt im Mittel $T/2$ zur kinetischen Energie des Systems bei.

MC \rightarrow Separation von Orts- und Impulskoordinaten

MD \rightarrow Regelung der ungerichteten Molekularbewegung durch einen Thermostaten

- Isokinetisch: Reskalierung aller p_k der Translation um den Faktor $\sqrt{3NmT/p^2}$, analoge Behandlung der übrigen Freiheitsgrade $\Rightarrow E^{\text{kin}}$ bleibt konstant

(Probleme: Die Fluktuation von E^{kin} im NVT-Ensemble wird nicht abgebildet, bei schweren Integrationsfehlern «gefriert» der Rest des Systems)

- Andersen [24]: Zufällige maxwellverteilte Neuzuweisung einzelner p_i (problematisch bei der Simulation von Nichtgleichgewichten, z.B. einer Strömung)
- Nosé-Hoover [25, 26]: Zusätzlicher Freiheitsgrad c skaliert die Impulskoordinaten mit $\mathbf{p}' = c\mathbf{p}$ und

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}, c) = E^{\text{kin}}(c, \mathbf{p}') + E^{\text{pot}}(\mathbf{q}) + 3NT \ln c, \quad (2.23)$$

dadurch ergibt sich die korrekte Maxwellverteilung.

2.14 Berechnung von Zustandsgrößen

Mittelwerte mikroskopischer Observablen ergeben sich aus den in der Simulation erzeugten Mikrozuständen $\gamma^{(1)}, \gamma^{(2)}, \dots, \gamma^{(k)}$ bzw. den Konfigurationen $\mathbf{q}^{(1)}, \mathbf{q}^{(2)}, \dots, \mathbf{q}^{(k)}$ durch einfache Mittelung

$$\langle \chi(\gamma) \rangle = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{1}{k} \sum_{l=1}^k \chi(\gamma^{(l)}) \quad \text{in der MD}, \quad (2.24)$$

$$\langle \chi(\gamma) \rangle = \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{1}{k} \sum_{l=1}^k \frac{\int_{\mathbb{R}^{3N}} \mathbf{dp} \chi(\mathbf{p}, \mathbf{q}^{(l)}) \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}^{(l)})}{\int_{\mathbb{R}^{3N}} \mathbf{dp} \rho(\mathbf{p}, \mathbf{q}^{(l)})} \quad \text{in der MC}. \quad (2.25)$$

Beispiele (kanonisches Ensemble):

$$\text{Energie } E = \langle \mathcal{H} \rangle, \quad (2.26)$$

$$\text{Isochore Wärmekapazität } C_V = \frac{1}{T^2} (\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2) = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V}. \quad (2.27)$$

Im isotherm-isobaren Ensemble ist die isotherme Kompressibilität gegeben durch

$$- \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{N,T} = \frac{1}{\langle V \rangle T} (\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2). \quad (2.28)$$

Eine entscheidende statistisch-mechanische Größe, die z.B. für die Druckberechnung in molekularen Simulationen benötigt wird, ist der Virial II , d.h. die Summe aus Kraft mal Abstand

über alle intermolekularen Wechselwirkungen. Aus dem Paarpotential $u_{ij}(r_{ij})$ ergibt sich also über die von j auf i ausgeübte Kraft

$$\mathbf{F} = \frac{du_{ij}}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (2.29)$$

der Beitrag

$$\Pi_{ij} = -\mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij} = -\frac{du_{ij}}{dr_{ij}} r_{ij} \quad (2.30)$$

zum Virial

$$\Pi = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \Pi_{ij}. \quad (2.31)$$

Dieser tritt bei der Druckberechnung auf, z.B. bei Betrachtung einer differentiellen Volumenänderung durch Koordinatenreduktion für einen Würfel mit der Kantenlänge ℓ , d.h. $\mathbf{q}' = \mathbf{q}/\ell$ und $r'_{ij} = r_{ij}/\ell$. Mit $V = \ell^3$ ist

$$dV = 3\ell^2 d\ell, \quad (2.32)$$

und über die kanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z_{\text{NVT}} &= \frac{1}{N!} \left(\frac{\ell}{h}\right)^{3N} \int_{\mathbb{R}^{3N}} \mathbf{dp} \exp\left(\frac{-\mathbf{p}^2}{2mT}\right) \cdot \ell^{-3N} \int_{V^N} \mathbf{dq} \exp\left(-\sum_{\{i,j\}} \frac{u_{ij}(r_{ij})}{T}\right) \\ &= Z^{\text{id}} \cdot Z^{\text{conf}} \end{aligned} \quad (2.33)$$

ergibt sich der Druck

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{N,T} = \frac{T}{3\ell^2} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ell}\right)_{N,T} = \frac{T}{3V} \frac{\ell \partial}{\partial \ell} (\ln Z^{\text{id}} + \ln Z^{\text{conf}}), \quad (2.34)$$

wobei Beitrag des Idealanteils Z^{id} dem Druck des idealen Gases $P^{\text{id}} = \rho T$ entspricht, vgl. Abschnitt 1.19. Aus dem Virial Π lässt sich der konfigurationelle Beitrag berechnen und damit der reale Gesamtdruck

$$\begin{aligned} P &= \rho T + \frac{T}{3V} \frac{\ell \partial}{\partial \ell} \ln Z^{\text{conf}}, \\ &= \rho T + \frac{T}{3V Z^{\text{conf}}} \frac{\ell \partial}{\partial \ell} \ell^{-3N} \int_{V^N} \mathbf{dq} \exp\left[-\frac{1}{T} \sum u_{ij}(r_{ij})\right]. \end{aligned} \quad (2.35)$$

In reduzierten Koordinaten ergibt dies

$$\begin{aligned} P &= \rho T + \frac{\ell T}{3V Z^{\text{conf}}} \int_{0,0,\dots,0}^{1,1,\dots,1} \mathbf{dq}' \frac{\partial}{\partial \ell} \exp\left[-\frac{1}{T} \sum u_{ij}(\ell r'_{ij})\right], \\ &= \rho T + \frac{\ell T}{3V Z^{\text{conf}}} \int_{(0,1)^{3N}} \mathbf{dq}' \left[-\frac{1}{T} \sum \frac{\partial}{\partial \ell} u_{ij}(\ell r'_{ij})\right] \exp\left(-\frac{E^{\text{pot}}(\ell \mathbf{q}')}{T}\right), \\ &= \rho T - \frac{\ell}{3V} \left\langle \sum_{\{i,j\}} \frac{\partial u_{ij}(\ell r'_{ij})}{\partial \ell} \right\rangle_{\text{NVT}}, \end{aligned} \quad (2.36)$$

was sich als Virialausdruck darstellen lässt

$$P = \rho T - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{\{i,j\}} l r'_{ij} \frac{du_{ij}}{dr_{ij}} \right\rangle_{\text{NVT}} = \rho T + \frac{\langle \Pi \rangle}{3V}. \quad (2.37)$$

Die Zustandssumme selbst lässt sich auf diesem Weg nicht berechnen. Die Ableitungen der Zustandssumme sind der molekularen Simulation aber zugänglich und können in einem kohärenten Ansatz systematisch bestimmt werden.

2.15 Das Massiepotential

Durch die systematische Berechnung vieler Ableitungen der Zustandssumme lässt sich besonders viel Information aus einer Simulation gewinnen. Ansatz über

$$\begin{aligned} \text{Massiepotential } \Phi &= \frac{A}{NT} \\ &= -\frac{\ln Z_{\text{NVT}}}{N} = -\frac{1}{N} (\ln Z_{\text{NVT}}^{\text{id}} + \ln Z_{\text{NVT}}^{\text{konf}}), \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$\text{Partielle Ableitungen } \Phi_{kl} = \beta^k \rho^l \frac{\partial^{k+l} \Phi}{\partial \beta^k \partial \rho^l} = \Phi_{kl}^{\text{id}} + \Phi_{kl}^{\text{konf}}. \quad (2.39)$$

Dabei ist $\beta = 1/T$ der Kehrwert der Temperatur. Vorgehensweise nach Lustig [27]:

- Für kleine k, l kann Φ_{kl} aus Ensemblemitteln mikroskopischer Observablen bestimmt werden, z.B. im NVT-Ensemble
- Die Ableitungen nach $1/T$ ergeben sich aus Energiefluktuationen (z.T. höherer Ordnung):

$$\Phi_{30}^{\text{konf}} = \frac{1}{NT^3} \left(\langle [E^{\text{pot}}]^3 \rangle - 3 \langle E^{\text{pot}} \rangle \langle [E^{\text{pot}}]^2 \rangle + 2 \langle E^{\text{pot}} \rangle^3 \right) \quad (2.40)$$

- Ableitungen nach ρ ergeben sich aus Virialausdrücken (z.T. höherer Ordnung), Φ_{kl} enthält die l -te Ableitung von $u_{ij}(r_{ij})$

Anwendung:

- Parametrierung von Zustandsgleichungen / Extrapolation
- Effiziente Berechnung vieler verschiedener Zustandsgrößen

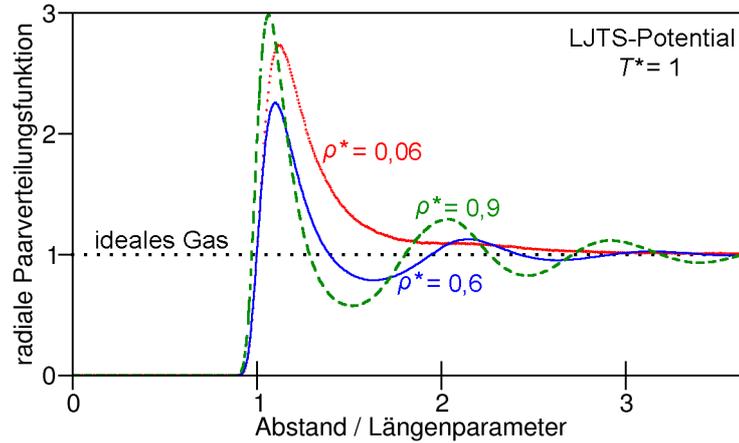
2.16 Paarkorrelation

Die Paarkorrelation $g(r)$, auch radiale Paarverteilungsfunktion oder RDF (radial distribution function) genannt, drückt die lokale Dichte bei gegebenem Abstand r von einem Molekül aus. Sie wird bezüglich der Gesamtdichte ρ normiert, sodass $g(r) \rightarrow 1$ für $r \rightarrow \infty$ gilt, d.h.

$$\begin{aligned} g(r) &\equiv \frac{dN}{dV} \frac{1}{\rho}, \\ &= \frac{V}{4\pi r^2} \langle \delta(r_{ij} - r) \rangle, \end{aligned} \quad (2.41)$$

für eine Diracfunktion mit

$$\int_0^{\infty} dr \delta(r_{ij} - r) = 1 \quad \forall r_{ij}. \quad (2.42)$$



Für ein ideales Gas ist $g(r) = 1$ unabhängig von r .

Wenn die RDF exakt bekannt ist, lassen sich (bei paarweiser Additivität) alle thermodynamischen Größen berechnen, z.B. die potentielle Energie

$$E^{\text{pot}} = \frac{N}{2} \int_0^{\infty} dr 4\pi r^2 \rho g(r) u(r). \quad (2.43)$$

Die RDF ist im Bereich der harten Abstoßung gleich null, d.h. $g(r) \rightarrow 0$ für $u(r) \rightarrow \infty$; sie steigt tendenziell an, wenn das Paarpotential niedriger wird. Erklärung: $u(r)$ geht als Beitrag zu $E^{\text{pot}}(\mathbf{q})$ exponentiell in die Boltzmannverteilung ein.

Beispiel: Kanonisches Ensemble für ein System mit zwei Teilchen, wobei das erste Teilchen ohne Einschränkung im Mittelpunkt des kugelförmigen Systemvolumens ruht. Dann ist

$$\rho_{\text{NVT}}(\gamma) = \exp\left(-\frac{\mathcal{H}(\gamma)}{T}\right) = \exp\left(\frac{-\mathbf{p}_2^2}{2mT}\right) \exp\left(-\frac{u_{12}(r_{12})}{T}\right), \quad (2.44)$$

$$\begin{aligned} g(r) &\sim \langle \delta(r_{12} - r) \rangle \sim \frac{1}{4\pi r^2} \int_V d\mathbf{q}_2 \delta(r_{12} - r) \exp\left(-\frac{u_{12}(r_{12})}{T}\right), \\ &= \exp\left(-\frac{u(r)}{T}\right), \end{aligned} \quad (2.45)$$

denn die Diracfunktion $\delta(r_{12} - r)$ liefert nur für $r_{12} = r$ einen Beitrag, sodass $\int d\mathbf{q}_2 \delta(r_{12} - r)$ die Größe der Kugeloberfläche mit dem Radius r ergibt, also $4\pi r^2$. Die Gleichheit aus Gl. (2.45) folgt aus der Bedingung $g(r) \rightarrow 1$ für $r \rightarrow \infty$.

2.17 Die Virialgleichung

Die Virialgleichung ist die – im Prinzip exakte – Taylorentwicklung

$$\frac{P}{T} = \sum_{k=1}^{\infty} B_k \rho^k = \rho + B_2 \rho^2 + B_3 \rho^3 + B_4 \rho^4 + \dots \quad (\text{«Leiden-Form»}) \quad (2.46)$$

der Abweichung vom Idealverhalten. Die Parameter B_k heißen Virialkoeffizienten, und der «erste» Virialkoeffizient ist immer gleich 1. Die mayersche f^M -Funktion

$$f^M(r) = \exp\left(-\frac{u(r)}{T}\right) - 1 = \begin{cases} -1 & \text{bei harter Repulsion,} \\ \text{positiv} & \text{für } u < 0, \\ 0 & \text{für } r \rightarrow \infty, \end{cases} \quad (2.47)$$

führt zur ähnlich aufgebauten *Clusterexpansion* der kanonischen Phasenraumdicke nach Mayer [28]

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{T}\right) &= \exp\left(\frac{-\mathbf{p}^2}{2mT}\right) \prod_{\{i,j\}} \exp\left(\frac{-u_{ij}}{T}\right), \\ &= \exp\left(\frac{-\mathbf{p}^2}{2mT}\right) \prod_{\{i,j\}} (f_{ij}^M + 1) \\ &= \exp\left(\frac{-\mathbf{p}^2}{2mT}\right) \left[1 + \sum f_{ij}^M + \sum f_{ij}^M f_{i'j'}^M + \sum f_{ij}^M f_{i'j'}^M f_{i''j''}^M \dots\right] \end{aligned} \quad (2.48)$$

Der zweite Virialkoeffizient $B = B_2$ ist gegeben durch

$$B(T) = - \int_0^{\infty} dr 2\pi r^2 f^M(r). \quad (2.49)$$

Bei überwiegend attraktiver Wechselwirkung ist $B(T)$ negativ.

Allgemein ergibt sich der k -te Virialkoeffizient jeweils aus der Wechselwirkung zwischen k Teilchen. Diese lässt sich über das Produkt der f^M -Funktionen für Cluster ausdrücken, d.h. für Graphen, in denen die miteinander wechselwirkenden Moleküle verbunden sind.

2.18 Fehlerrechnung

Numerische Methoden sind unvermeidlich fehlerbehaftet:

- Begrenzte Gültigkeit des Simulationsergebnisses
- Abweichung zwischen Modelleigenschaften und realen Stoffdaten

Ansätze zur Abschätzung der Simulationsgenauigkeit:

- Durchführung mehrerer Simulationsläufe
- Blockweise Mittelung (Schritt 1 bis 100 000, Schritt 100 001 bis 200 000, ...)

- Schwankung eines laufenden bzw. akkumulierten Mittelwertes

Angegeben wird häufig die einfache, doppelte bzw. dreifache Standardabweichung oder ein Konfidenzintervall, in dem der tatsächliche Wert liegen «muss». Bei der molekularen Simulation ist es dabei entscheidend, zwischen einer Äquilibrations- und einer Produktionsphase zu trennen.

Für den absoluten Fehler $\Delta\chi$ bzw. den relativen Fehler $\delta\chi$ einer zusammengesetzten Größe $\chi(a, b)$ ist die Fehlerfortpflanzung zu beachten

$$\delta\chi(a, b) = \frac{\Delta\chi}{|\chi|} = \frac{1}{|\chi|} \left(\left| \frac{\partial\chi}{\partial a} \right| \Delta a + \left| \frac{\partial\chi}{\partial b} \right| \Delta b \right). \quad (2.50)$$

Besonders fehleranfällig sind deshalb kleine Abweichungen zwischen großen Zahlen (Fluktuationsgrößen wie C_V), bei denen sich ein riesiger relativer Fehler ergeben kann, und Ausdrücke, bei denen ein betragsmäßig kleiner Ausdruck im Nenner steht (daraus kann sich ein großer absoluter Fehler ergeben).

2.19 Molekulare Simulation: Zusammenfassung

- Molekulare Modellierung der Wechselwirkungen durch klassisch-mechanische Paarpotentiale: All-atom, united-atom, coarse-grained
- Langreichweitig: Elektrostatik (Punktladungen und -polaritäten), kurzreichweitig: Disperison und Repulsion (LJ) \Rightarrow Anpassung an Stoffdaten
- Monte Carlo (MC): Stochastische Berechnung eines Ensemblemittels, Abbildung der Phasenraumdicke durch das Metropolis-kriterium
- Molekulardynamik (MD): Numerische Integration der Bewegungsgleichungen, Berechnung von Gleichgewichtseigenschaften im zeitlichen Mittel und Simulation von Nichtgleichgewichten
- Temperaturregelung durch Thermostaten, Druckregelung (Variation von V) durch Barostaten, chemisches Potential (Variation von N) durch stochastische Testaktionen
- Thermodynamische Zustandsgrößen als Ensemblemittel mikroskopischer Observablen \Rightarrow Ableitungen von Z , aber nicht Z selbst
- Die molekulare Nahordnung wird durch die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ beschrieben

3 Phasengleichgewichte und Nichtgleichgewichte

3.1 Das thermodynamische Gleichgewicht

Für das thermodynamische Gleichgewicht von φ Phasen mit K Komponenten gelten die Bedingungen:

$$\begin{aligned}
 T' &= T'' = \dots = T^{(\varphi)} && \Rightarrow \text{thermisches Gleichgewicht} \\
 \mu'_1 &= \mu''_1 = \dots = \mu_1^{(\varphi)} \\
 &\vdots && \vdots \\
 \mu'_K &= \mu''_K = \dots = \mu_K^{(\varphi)} && \Rightarrow \text{stoffliches Gleichgewicht} \\
 P' &= P'' = \dots = P^{(\varphi)} && \Rightarrow \text{mechanisches Gleichgewicht}
 \end{aligned}$$

Ein Phasengleichgewicht wird also durch $K + 2$ thermodynamische Variablen charakterisiert, die in allen Phasen jeweils den gleichen Wert annehmen müssen. In jeder der φ koexistierenden Phasen ergibt sich zudem eine Randbedingung

$$f^{(i)}(T^{(i)}, \mu_1^{(i)}, \dots, \mu_K^{(i)}, P^{(i)}) = 0, \quad 1 \leq i \leq \varphi, \quad (3.1)$$

durch die Zustandsgleichung für das jeweilige Gemisch.

Daraus folgt die gibbs'sche Phasenregel: Ein System mit φ Phasen und K Komponenten, d.h. mit $K + 2$ in allen Phasen identischen Variablen und einer zusätzlichen Randbedingung pro Phase, verfügt über

$$\mathcal{N}^{\text{FG}} = K - \varphi + 2 \quad (3.2)$$

makroskopische thermodynamische Freiheitsgrade, die unabhängig voneinander variiert werden können, ohne dass sich die Anzahl der Phasen ändert.

3.2 Das chemische Potential

Das chemische Potential μ ergibt sich als Ableitung der freien Energie

$$dA = -P dV - S dT + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (3.3)$$

wobei

$$A = -T \ln Z_{\text{NVT}} = -T \ln Z_{\text{NVT}}^{\text{id}} Z_{\text{NVT}}^{\text{conf}} \quad (3.4)$$

ist. Durch diesen Separationsansatz ergibt sich

$$\mu_i = -T \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{NVT}}}{\partial N_i} \right)_{N_{j \neq i}, V, T} = \mu_i^{\text{id}} + T \tilde{\mu}_i. \quad (3.5)$$

Dabei bezeichnet man $\tilde{\mu}_i$ als das reduzierte residuelle chemische Potential der Komponente i . Für einen Reinstoff aus als Massenpunkte beschriebenen Molekülen ist

$$Z_{\text{NVT}} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \mathbf{dp} \exp \left(-\frac{E^{\text{kin}}}{T} \right) \int \mathbf{dq} \exp \left(-\frac{E^{\text{pot}}}{T} \right). \quad (3.6)$$

Dabei ist

$$\int \mathbf{dp} \exp \left(-\frac{E^{\text{kin}}}{T} \right) = (2\pi m T)^{3N/2} = \left(\frac{h}{\Lambda} \right)^{3N} \quad (3.7)$$

für die thermische Wellenlänge $\Lambda = h(2\pi m T)^{-1/2}$. Also ist¹

$$Z_{\text{NVT}} = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} V^N \cdot \frac{1}{V^N} \int \mathbf{dq} \exp \left(-\frac{E^{\text{pot}}}{T} \right). \quad (3.8)$$

Aus der Ableitung des linken Faktors ergibt sich mit der stirlingschen Näherung

$$\mu^{\text{id}} = -T \frac{\partial}{\partial N} \left(N \ln \frac{V}{\Lambda^3} - \ln N! \right) \approx T \ln \rho \Lambda^3, \quad (3.9)$$

und aus der Ableitung des rechten Faktors

$$Z^{\text{conf}}(N, V, T) = V^{-N} \int \mathbf{dq} \exp \left(-\frac{E^{\text{pot}}}{T} \right) \quad (3.10)$$

ergibt sich das reduzierte residuelle chemische Potential

$$\tilde{\mu} = - \left(\frac{\partial \ln Z^{\text{conf}}}{\partial N} \right)_{V, T} \approx - \ln \frac{Z^{\text{conf}}(N+1, V, T)}{Z^{\text{conf}}(N, V, T)}. \quad (3.11)$$

Unter Verwendung der Notation

$$\Delta E_{N+1}^{\text{pot}} = E_{N+1}^{\text{pot}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{q}_{N+1}) - E_N^{\text{pot}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \quad (3.12)$$

für die von einem zusätzlichen Molekül mit den Ortskoordinaten \mathbf{q}_{N+1} verursachte Änderung der potentiellen Energie bzw.

$$\exp \left(-\frac{E_{N+1}^{\text{pot}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{q}_{N+1})}{T} \right) = \exp \left(-\frac{\Delta E_{N+1}^{\text{pot}}}{T} \right) \exp \left(-\frac{E_N^{\text{pot}}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)}{T} \right) \quad (3.13)$$

¹Der Wert von h beeinflusst nur einen von der Temperatur abhängigen, aber von der Dichte unabhängigen Beitrag zum idealen chemischen Potential. Zur Normierung von μ kann für h auch ein Wert eingesetzt werden, der vom tatsächlichen planckschen Wirkungsquantum abweicht. Für das Lennard-Jones-Potential empfiehlt sich die Konvention $h = \sigma \sqrt{2\pi m T}$, dadurch ist $\Lambda = \sigma$.

folgt mit Gl. (3.10) und (3.11)

$$\begin{aligned}\tilde{\mu} &= -\ln \frac{V^{-N-1} \int \mathbf{d}\mathbf{q}_1 \cdots \mathbf{d}\mathbf{q}_N \left[\int \mathbf{d}\mathbf{q}_{N+1} \exp(-\Delta E_{N+1}^{\text{pot}}/T) \right] \exp(-E_N^{\text{pot}}/T)}{V^{-N} \int \mathbf{d}\mathbf{q}_1 \cdots \mathbf{d}\mathbf{q}_N \exp(-E_N^{\text{pot}}/T)} \\ &= -\ln \left\langle \frac{1}{V} \int \mathbf{d}\mathbf{q}_{N+1} \exp\left(-\frac{\Delta E_{N+1}^{\text{pot}}}{T}\right) \right\rangle_{\text{NVT}}.\end{aligned}\quad (3.14)$$

Also ist $\tilde{\mu}$ der Mittelwert von $\exp(-\Delta E_{N+1}^{\text{pot}}/T)$

- für eine (ungewichtete) Volumenmittelung über \mathbf{q}_{N+1} und
- für eine (mit dem Boltzmannfaktor gewichtete) Verteilung der Ortskoordinaten \mathbf{q}_1 bis \mathbf{q}_N entsprechend dem kanonischen Ensemble für N Moleküle, unbeeinflusst vom zusätzlichen Molekül $N+1$.

Das zusätzliche Molekül wird auch als *Testteilchen* bezeichnet. Eine direkte Umsetzung dieses Ansatzes ist die widomsche Testteilchenmethode zur Berechnung des chemischen Potentials:

- Führe eine normale (z.B. kanonische) MC-/MD-Simulation durch.
- Setze zwischen den eigentlichen Simulationsschritten *virtuelle* Testteilchen, die den Verlauf der normalen Simulation nicht beeinflussen, mit zufälligen Ortskoordinaten \mathbf{q}_{N+1} ein und bestimme $\Delta E_{N+1}^{\text{pot}}$.

Daraus ergibt sich $\langle \exp(-\Delta E_{N+1}^{\text{pot}}/T) \rangle$ und über $\tilde{\mu}$ das chemische Potential.² Die widomsche Testteilchenmethode versagt allerdings bei großen Molekülen, die nicht als ganze eingesetzt werden können, oder bei hohen Dichten.

3.3 Simulation von Phasengleichgewichten

Das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht³ eines Reinstoffs entspricht dem Schnittpunkt einer Isotherme im μ - P -Diagramm mit sich selbst, denn dort sind μ , P und T für Dampf und Flüssigkeit gleich. Die Steigung einer solchen Isotherme ergibt sich aus Gl. (3.5) als

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu^{\text{id}}}{\partial P}\right)_T + T \left(\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial P}\right)_T, \quad (3.15)$$

und mit der Gibbs-Duhem-Gleichung

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\rho} \quad (3.16)$$

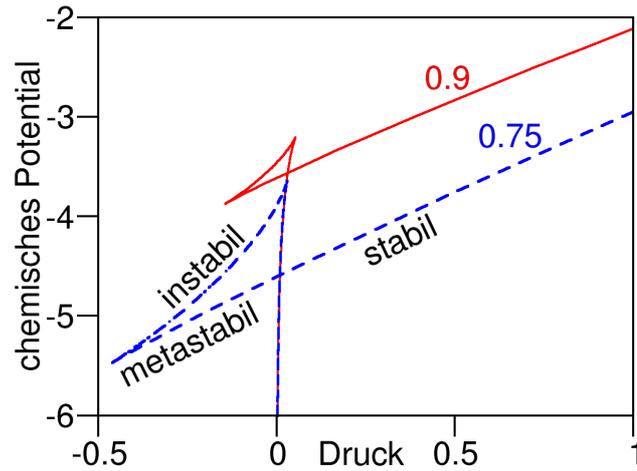
$$\left(\frac{\partial \mu^{\text{id}}}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\rho^{\text{id}}} = \frac{T}{P} \quad (3.17)$$

folgt

$$\left(\frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho^{\text{id}}}\right) = \frac{1}{\rho T} - \frac{1}{P}. \quad (3.18)$$

²Die Ausdrücke für ein Gemisch sind analog. Für μ_i ist ein Testteilchen der Komponente i einzusetzen.

³Abgekürzt VLE für «vapour-liquid equilibrium».



Zwei Isothermen ($T = 0.75$ und 0.9ε) des LJTS-Fluids im μ - P -Diagramm, dargestellt in LJ-Einheiten, d.h. in ε für das chemische Potential und in ε/σ^3 für den Druck. Die Steigung der Isothermen entspricht nach Gl. (3.16) dem molaren Volumen, d.h. der steile Ast gehört zum Dampf und der flache Ast zur flüssigen Phase.

Die NPT +Testteilchen-Methode von Möller und Fischer [29] betrachtet auf dieser Grundlage die beiden Phasen getrennt voneinander. Gegeben seien die Temperatur T , die Zusammensetzung der flüssigen Phase \mathbf{x} und ein Schätzwert $P_k \approx P^s(T, \mathbf{x})$ für den Dampfdruck:

1. NPT -Simulation der flüssigen Phase beim geschätzten Dampfdruck P_k
 - $\implies \mu'(P_k, T, \mathbf{x})$ über die widomsche Testteilchenmethode;
 - \implies Ableitungen von μ' über ρ' und isotherme Kompressibilität $(\partial \ln V / \partial P)_{N,T}$.
2. NPT -Simulation der Dampfphase
 - $\implies \tilde{\mu}''(P_k, T, \mathbf{y})$ und $\rho''(P_k, T, \mathbf{y})$.
3. Expansion bzgl. $\Delta P = P - P_k$ (T und \mathbf{x} konstant), für einen Reinstoff gegeben durch

$$\mu'(P) \approx \mu'(P_k) + \frac{\Delta P}{\rho'} - \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_{N,T} \frac{\Delta P^2}{2\rho'}, \quad (3.19)$$

$$\tilde{\mu}''(P) \approx \tilde{\mu}''(P_k) + \left(\frac{1}{T\rho''(P_k)} - \frac{1}{P_k} \right) \Delta P, \quad (3.20)$$

Bestimmung von P^s und \mathbf{y} über $\mu'(P^s, T, \mathbf{x}) = \mu''(P^s, T, \mathbf{y})$.

Die Methode kann iterativ durchgeführt werden, dann ist der Dampfdruck P^s , der sich über den Schätzwert P_k ergeben hat, der Ausgangswert P_{k+1} für die nächste Iteration. Die Extrapolation ist für die flüssige Phase besonders genau. Oft genügt irgendein geratener Druck, z.B. $P_0 = 0$, um den flüssigen Arm im μ - P -Diagramm abzuschätzen.

Die Grand-Equilibrium-Methode von Vrabec und Hasse [30] nutzt dies aus. Die Schritte 2 und 3 der NPT +Testteilchen-Methode sind dort zu einer pseudo-großkanonischen Simulation des Dampfes kombiniert, bei der ein chemisches Potential vorgegeben wird, das sich im Lauf der Simulation an den aktuellen Druck anpasst. Dieser konvergiert schließlich gegen den Sättigungsdampfdruck bei T und \mathbf{x} . In der Regel genügt dabei eine einzige Iteration.

3.4 Grenzflächeneigenschaften

Phänomenologische Sichtweise:

- Die Phasengrenze ist eine Fläche (zweidimensional)
- Thermodynamisches Gleichgewicht (thermisch, stofflich, mechanisch)

Molekulare Sichtweise:

- Kontinuität zwischen fluiden Phasen (dreidimensionaler Grenzbereich)
- Statistische Fluktuation um den Gleichgewichtszustand

Ansatz von Gibbs: Anwendung der phänomenologischen Thermodynamik auf eine auf molekularer Ebene willkürlich positionierte *trennende Fläche* (dividing surface). Die trennende Fläche unterteilt das Systemvolumen

$$V = V' + V'' \quad (3.21)$$

und nimmt selbst kein Volumen in Anspruch. Thermodynamische Eigenschaften des Gesamtsystems setzen sich aus denen der einzelnen (homogenen) Phasen und einem Exzessbeitrag zusammen, z.B.

$$A = A' + A'' + A^E. \quad (3.22)$$

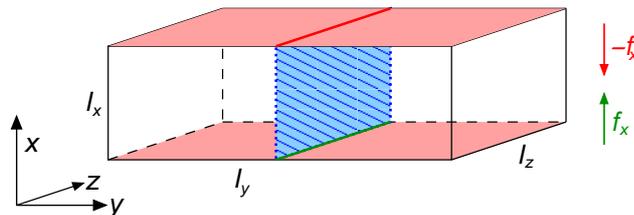
(Nur für das Volumen gibt es keinen solchen Exzessbeitrag.) Die thermodynamischen Gesetze für so definierte Grenzflächeneigenschaften sind allgemeingültig, die genauen Werte können von der gewählten Position der trennenden Fläche abhängen.

3.5 Die Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung γ ist die auf die Größe der Grenzfläche α bezogene freie Exzessenergie

$$\gamma = \left(\frac{\partial A^E}{\partial \alpha} \right)_{N,V,T} = \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} [A - A' - A''] \right)_{N,V,T} = \left(\frac{\partial A}{\partial \alpha} \right)_{N,V,T}. \quad (3.23)$$

(Die freie Energie A' bzw. A'' der homogenen Referenzsysteme ist von der Größe der Grenzfläche unabhängig.)



Für eine ebene Grenzfläche in einem quaderförmigen Volumen gelte $V = l_x l_y l_z$ und $\alpha = l_x l_z$. Der Druck $P = -(\partial A / \partial V)_{N,T}$ ist anisotrop und hängt von der Art der Volumenänderung ab

$$\begin{aligned} P_x &= -\frac{l_x}{V} \left(\frac{\partial A}{\partial l_x} \right)_{N,T,l_y,l_z} = P_t, \\ P_y &= -\frac{l_y}{V} \left(\frac{\partial A}{\partial l_y} \right)_{N,T,l_x,l_z} = P_n, \\ P_z &= -\frac{l_z}{V} \left(\frac{\partial A}{\partial l_z} \right)_{N,T,l_x,l_y} = P_t. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Dabei ist P_n der Normaldruck und P_t der Tangentialdruck. Für eine differentielle Verzerrung mit

$$d \ln \ell_x + d \ln \ell_y + d \ln \ell_z = 0 \quad (3.25)$$

gilt $dV = 0$ und

$$d \ln \alpha = d \ln \ell_x + d \ln \ell_z = -d \ln \ell_y = -\frac{d \ell_y}{\ell_y}. \quad (3.26)$$

Die Änderung der freien Energie entspricht

$$dA = -\frac{P_t V}{\ell_x} d \ell_x - \frac{P_n V}{\ell_y} d \ell_y - \frac{P_t V}{\ell_z} d \ell_z = (P_t - P_n) V d \ln \ell_y, \quad (3.27)$$

und die Oberflächenspannung ist

$$\gamma = \frac{dA}{d\alpha} = -\frac{\ell_y dA}{\alpha d \ell_y} = -\frac{(P_t - P_n) V d \ln \ell_y}{\alpha d \ln \ell_y} = \ell_y (P_n - P_t). \quad (3.28)$$

Also ergibt sich γ aus der Abweichung zwischen P_n und P_t .

3.6 Adsorption

Adsorption ist die Anlagerung eines Fluids an einer Grenzfläche. Thermodynamisch wird auch der grenzflächenbezogene Exzess der Stoffmenge

$$\Gamma^E = \frac{N^E}{\alpha} = \frac{1}{\alpha} (N - \rho' V' - \rho'' V'') \quad (3.29)$$

als Adsorption bezeichnet. Dieser ergibt sich aus einem planaren Dichteprofil $\rho(y)$ als

$$\Gamma^E = \int_{-\infty}^{y_0} dy [\rho(y) - \rho'] + \int_{y_0}^{\infty} dy [\rho(y) - \rho'']. \quad (3.30)$$

Auf einer Seite der trennenden Fläche wird dabei die flüssige Phase als Referenzsystem angesetzt ($y < y_0$), auf der anderen Seite der Dampf ($y > y_0$).

Die Position der trennenden Fläche kann so gewählt werden, dass $\Gamma^E = 0$ gilt. Dies ist die *äquimolare* Grenzfläche. In einem Gemisch können sich auch einzelne Komponenten i an der Grenzfläche anreichern oder abreichern, dann ist bzgl. der äquimolaren Grenzfläche $\sum_i \Gamma_i^E = 0$.

Die Adsorption $\Gamma_{\mathcal{A},\mathcal{B}}^E$ der Komponente \mathcal{A} bzgl. der Komponente \mathcal{B} ist durch die Position y_0 der trennenden Fläche gegeben, für die $\Gamma_{\mathcal{B},\mathcal{B}}^E = 0$ gilt. Diese Definition der Adsorption wird insbesondere in den folgenden Fällen bevorzugt:

- \mathcal{A} ist ein Fluid, \mathcal{B} ist ein Festkörper;
- \mathcal{A} ist der Leichtsieder, \mathcal{B} ist der Schwersieder;
- Beide Phasen enthalten deutlich mehr \mathcal{B} als \mathcal{A} .

3.7 Die Gibbs-Adsorptionsgleichung

Ähnlich wie die thermodynamischen Zustandsgrößen homogener Fluide lassen sich auch grenzflächenbezogene Exzesseigenschaften zueinander in Beziehung setzen. Wie hängen Oberflächenspannung und Adsorption miteinander zusammen?

Plausibel und bekannt ist (z.B. für Tenside): Moleküle, die sich bevorzugt an die Grenzfläche anlagern, senken die freie Energie der Grenzfläche und damit γ

$$\Gamma_A^E > 0 \implies (\mu_A \text{ steigt} \leftrightarrow \gamma \text{ sinkt}). \quad (3.31)$$

Für ein System mit einer planaren fluiden Grenzfläche (μ_i , P , T in beiden Phasen gleich) ist das totale Differential der freien Energie gegeben durch

$$dA = \sum_i \mu_i dN_i - P dV - S dT + \gamma d\alpha. \quad (3.32)$$

Außerdem gilt

$$A = G - PV = \left(\sum_i \mu_i N_i + \gamma \alpha \right) - PV. \quad (3.33)$$

Durch die Ableitung dieser Summe nach der Produktregel ergibt sich

$$dA = \sum_i (\mu_i dN_i + N_i d\mu_i) - P dV - V dP + \gamma d\alpha + \alpha d\gamma, \quad (3.34)$$

und durch Subtraktion « Gl. (3.34) – Gl. (3.32) » daraus

$$0 = \sum_i N_i d\mu_i - V dP + S dT + \alpha d\gamma, \quad (3.35)$$

d.h. eine um den Grenzflächenbeitrag zur freien Energie ergänzte Version der Gibbs-Duhem-Gleichung. Stellen wir dieser die Gibbs-Duhem-Gleichung für die beiden homogenen Phasen als Referenzsysteme gegenüber

$$0 = \sum_i N_i' d\mu_i - V' dP + S' dT, \quad (3.36)$$

$$0 = \sum_i N_i'' d\mu_i - V'' dP + S'' dT, \quad (3.37)$$

dann ergibt sich durch die Subtraktion « Gl. (3.35) – Gl. (3.36) – Gl. (3.37) » die Gibbs-Adsorptionsgleichung

$$0 = \sum_i N_i^E d\mu_i + S^E dT + \alpha d\gamma. \quad (3.38)$$

Die entsprechenden auf die Größe der Grenzfläche α normierten Exzessgrößen sind die Adsorption $\Gamma_i^E = N_i^E/\alpha$ und die spezifische Grenzflächenentropie $s^E = S^E/\alpha$. Die Gibbs-Adsorptionsgleichung lässt sich auch folgendermaßen schreiben:

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i^E d\mu_i - s^E dT, \quad (3.39)$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_{j \neq i}} = -\Gamma_i^E. \quad (3.40)$$

3.8 Einfluss der Systemgröße

Die meisten homogenen Zustände lassen sich schon mit $N \leq 500$ bei guter Genauigkeit simulieren (auch VLE). Grund ist das exponentielle Abklingen der totalen Korrelationsfunktion

$$|\mathbf{h}(r)| = |g(r) - 1| \sim \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \quad \text{für } r \rightarrow \infty. \quad (3.41)$$

Die Korrelationslänge ξ ist gleichzeitig die charactersistische Längenskala fluider Grenzflächen, die u.a. die Grenzflächendicke bestimmt. Beim Übergang zum kritischen Punkt ($T \rightarrow T_c$) divergiert die Korrelationslänge ($\xi \rightarrow \infty$).

Mögliche Effekte der endlichen Systemgröße in einer molekularen Simulation:

- Im kanonischen Ensemble stellt sich ggf. trotz $T < T_c$ und $\rho' > \rho > \rho''$ kein Phasengleichgewicht ein, sondern ein homogener Zustand.
- Im großkanonischen Ensemble hat ggf. die parametrisierte Zustandssumme $Z_{\mu}VT(\rho)$ zwei Maxima für verschiedene Dichten ρ' und ρ'' , obwohl $T > T_c$ ist.
- Eigenschaften der an einer Phasengrenzfläche koexistierenden Phasen können maßgeblich von denen des homogenen Fluids abweichen.

3.9 Phasengleichgewichte: Zusammenfassung

- Zur Simulation von Phasengleichgewichten ist die Berechnung des chemischen Potentials erforderlich, z.B. durch virtuelle Testteilchen.
- Simulationsmethoden müssen das thermische, mechanische und stoffliche Gleichgewicht zwischen koexistierenden Phasen abbilden. VLE durch Grand-Equilibrium-Simulation: NPT für die flüssige Phase, dann Pseudo- μ VT für den Dampf.
- Simulation heterogener Systeme mit expliziter Betrachtung der Grenzfläche erlaubt die Berechnung ihrer thermodynamischen Exzesseigenschaften.
- Die Oberflächenspannung γ ergibt sich aus der freien Exzessenergie A^E , die Adsorption Γ_i^E der Komponente i aus dem Exzess der Stoffmenge N_i^E .
- Die Gibbs-Adsorptionsgleichung

$$\Gamma_i^E = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{\mu_{j \neq i}, T}$$

verknüpft das chemische Potential mit der γ und Γ^E . Eine Anreicherung an der Grenzfläche bewirkt eine Verringerung der Oberflächenspannung.

3.10 Transportprozesse

Im Nichtgleichgewicht steht eine treibende Kraft, z.B. ein Druck- oder Potentialgefälle, dem entsprechenden Ausgleichsvorgang gegenüber. Dies ist mit Dissipation verbunden, außer im Grenzfall einer gegen null gehenden treibenden Kraft und eines unendlich langsamen Ausgleichsvorgangs.

Verschiedene Phänomene wie Wärme-, Stoff- und Impulsübertragung können mit den gleichen thermodynamischen und statistisch-mechanischen Ansätzen behandelt werden. Im Bereich der *linearen Antwort* (linear response) sind der Gradient und die gegenläufige Strömung proportional und durch lineare Transportkoeffizienten aneinander gekoppelt. Dann sind λ , D und η in den Gleichungen von Fick, Fourier und Newton vom Gradienten unabhängige Stoffeigenschaften:

$$\text{Wärmestromdichte } \dot{\mathbf{q}} = -\lambda \nabla T \Rightarrow \text{Wärmeleitfähigkeit } \lambda \quad (3.42)$$

$$\text{Stoffstromdichte } \mathbf{J} = -D_{ij} \rho \nabla \mathbf{x}_i \Rightarrow \text{Diffusionskoeffizient } D_{ij} \quad (3.43)$$

$$\text{Scherspannung } -P^{yz} = \eta \partial v_z / \partial y \Rightarrow \text{Scherviskosität } \eta \quad (3.44)$$

Nach dem Ansatz von Onsager für Kräfte X_k und Ströme J_k , konjugiert in Bezug auf die Dissipation

$$\dot{S} = \sum_k X_k J_k, \quad (3.45)$$

ergibt sich der zu X_k konjugierte Strom als

$$J_k = \sum_l L_{kl} X_l, \quad (3.46)$$

d.h. er enthält im Allgemeinen auch einen zu den übrigen Kräften $X_{l \neq k}$ proportionalen Beitrag. Für die Kopplungskoeffizienten L_{kl} gilt dann die Onsagerrelation

$$L_{kl} = L_{lk}. \quad (3.47)$$

3.11 Selbstdiffusion

Selbstdiffusion ergibt sich aus der zufälligen (brownschen) Bewegung einzelner Moleküle. Sie wird durch die gleichen intermolekularen Wechselwirkungen verursacht wie der diffusive Stoffübergang (ficksche Diffusion), ist aber auch im Gleichgewichtszustand vorhanden, ohne einen Gradienten als treibende Kraft.

Einfaches Modell der Selbstdiffusion: Separation der Zeitskalen; Relaxationszeit τ für einzelne Geschwindigkeitskoordinaten v_{ix} , sodass

- diese jeweils innerhalb eines Intervalls der Länge τ näherungsweise konstant sind

$$\langle v_{ix}(t) v_{ix}(t') \rangle = [v_{ix}(l\tau)]^2 \quad \forall l\tau \leq t, t' < (l+1)\tau, l \in \mathbb{N}_0, \quad (3.48)$$

- verschiedene Intervalle aber statistisch unabhängig sind

$$\langle v_{ix}(t) v_{ix}(t + \tau) \rangle = 0 \quad \forall t. \quad (3.49)$$

Die Relaxationszeit entspricht der charakteristischen Zeitskala für Kollisionen von Molekülen. Die hier gemachte Vereinfachung entspricht der Annahme, dass nach jeder Kollision die Geschwindigkeiten der beteiligten Moleküle neu maxwellverteilt werden (ohne Gedächtnis). Es handelt sich daher um einen Markovprozess.

Der Start sei zum Zeitpunkt $t = 0$ im Ursprung mit $r_0 = 0$. Zum Zeitpunkt $t = k\tau$ befinde sich das Molekül an der Stelle \mathbf{q}_k und habe die Strecke $r_k = |\mathbf{q}_k|$ zurückgelegt. Von t bis $t + \tau$ lege das Molekül den Weg s zurück, in gleichverteilt zufälliger Richtung. Dann ergibt sich der zum Zeitpunkt $t + \tau = (k + 1)\tau$ insgesamt zurückgelegte Weg als

$$r_{k+1} = \sqrt{r_k^2 + s^2 - 2r_k s \cos \vartheta(\mathbf{r}_k, \mathbf{s})}. \quad (3.50)$$

Dabei ist $\vartheta(\mathbf{r}_k, \mathbf{s})$ der Winkel zwischen \mathbf{r}_k und $\mathbf{s} = \mathbf{r}_{k+1} - \mathbf{r}_k$ mit $|\mathbf{s}| = s$. Winkelgemittelt ergibt sich der Erwartungswert

$$\langle r_{k+1}^2 \rangle - \langle r_k^2 \rangle = \langle r_{k+1}^2 - r_k^2 \rangle = s^2 - \frac{r_k s}{\pi} \int_0^{2\pi} d\vartheta \cos \vartheta = s^2, \quad (3.51)$$

Das mittlere Quadrat des durch zufällige thermische Bewegung zurückgelegten Weges (mean square displacement) ist also proportional zur Zeit

$$s \sim \tau \sqrt{\frac{T}{m}}, \quad (3.52)$$

$$\langle r^2(t) \rangle \sim \frac{\tau T}{m} t. \quad (3.53)$$

Dies entspricht der Einstein-Relation

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt \quad (3.54)$$

für den Selbstdiffusionskoeffizienten D .

3.12 Autokorrelation

Wie oben gezeigt wurde, hängt die Selbstdiffusion eng mit der zeitlichen Autokorrelation der molekularen Impuls- bzw. Geschwindigkeitskoordinaten $\langle v_{ix}(t) v_{ix}(t') \rangle$ zusammen. Der Ausdruck für den Selbstdiffusionskoeffizienten nach Green und Kubo

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} dt \langle \mathbf{v}_i(t_0) \mathbf{v}_i(t_0 + t) \rangle \quad (3.55)$$

ist äquivalent zum Ausdruck nach Einstein, vgl. Gl. (3.54)

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle [\mathbf{q}_i(t_0 + t) - \mathbf{q}_i(t_0)]^2 \rangle. \quad (3.56)$$

Analog zur Beschreibung der diffusiven Stoffübertragung durch Gl. (3.55) lassen sich nach dem Green-Kubo-Ansatz auf Autokorrelationsfunktionen beruhende Ausdrücke für die

Wärmeleitfähigkeit und die Scherviskosität formulieren

$$\lambda = \frac{V^{1/3}}{3T^2} \int_0^\infty dt \langle \dot{\mathbf{q}}(t_0) \dot{\mathbf{q}}(t_0 + t) \rangle, \quad (3.57)$$

$$\eta = \frac{1}{VT} \int_0^\infty dt \langle P^{xy}(t_0) P^{xy}(t_0 + t) \rangle, \quad (3.58)$$

sowie in entsprechender Form auch für alle übrigen linearen Transportkoeffizienten. Herausforderung bei der Berechnung von Autokorrelationsfunktionen in MD-Simulationen: Speicherung und Auswertung großer Datenmengen, v.a. für den Übergang $t \rightarrow \infty$.

3.13 Aktivierte Prozesse

Phänomenologisch betrachtet ist ein Zustand thermodynamisch

- *stabil*, wenn er einem *globalen Minimum*,
- *metastabil*, wenn er einem *lokalen Minimum*, und
- *instabil*, wenn er *keinem Minimum*

des thermodynamischen Potentials unter den gegebenen Randbedingungen entspricht, z.B. der helmholtzschen freien Energie für das kanonische Ensemble. Nur ausgehend von einem instabilen Zustand erfolgt spontan eine Änderung.

Ausgehend von einem metastabilen Zustand muss erst eine (freie) Aktivierungsenergie aufgebracht werden, um die freie Energiebarriere zu überwinden. Bei einem solchen Übergang spricht man von einem aktivierten Prozess. In der statistischen Mechanik kann dies durch Parametrierung der Zustandssumme über einen oder mehrere Ordnungsparameter abgebildet werden. Beispiele:

- Homogene Nukleation ausgehend von einem metastabilen fluiden Zustand, z.B. einem übersättigten Dampf oder einer überhitzten Flüssigphase (vgl. Diagramm in in Abs. 3.3).
- Konformationsänderungen von Makromolekülen (z.B. Proteinfaltung).
- Hysterese (Einfluss der Vorgeschichte) bei der Adsorption in nanoporösen Materialien.

Die molekulare Simulation ist im Allgemeinen gut dafür geeignet, metastabile Zustandspunkte und aktivierte Prozesse zu untersuchen.

3.14 Das Potential der mittleren Kraft

In heterogenen Systemen, z.B. an einer fluiden Phasengrenze, hängt die lokale partielle Dichte $\rho_{\mathcal{A}}(\mathbf{q})$ der Komponente \mathcal{A} auch im Gleichgewichtszustand vom Ort \mathbf{q} ab.⁴ Langfristig ist die

⁴Wir setzen hier ein mit der Phasengrenze mitbewegtes Koordinatensystem ein.

Wahrscheinlichkeit, ein beliebiges Molekül der Komponente \mathcal{A} am Ort \mathbf{q} anzutreffen, proportional zu $\rho_{\mathcal{A}}(\mathbf{q})$.

Auch wenn diese Verteilung nicht durch ein externes Potentialfeld verursacht wird, sondern durch die intermolekularen Wechselwirkungen, lässt sie sich durch ein *Potential der mittleren Kraft* (potential of mean force) abbilden

$$u_{\mathcal{A}}^F(\mathbf{q}) = -T \left(\frac{\rho_{\mathcal{A}}(\mathbf{q})}{\rho_{\mathcal{A}}^{\emptyset}} \right), \quad (3.59)$$

wobei $\rho_{\mathcal{A}}^{\emptyset}$ eine beliebige Referenzdichte ist. Für dieses Potential gilt effektiv die Boltzmannverteilung

$$\rho_{\mathcal{A}}(\mathbf{q}) = \rho_{\mathcal{A}}^{\emptyset} \exp \left(-\frac{u_{\mathcal{A}}^F(\mathbf{q})}{T} \right), \quad (3.60)$$

und die im Gleichgewichtszustand auf Moleküle der Komponente \mathcal{A} am Ort \mathbf{q} im Mittel wirkende Kraft ergibt sich aus dem Gradienten von $u_{\mathcal{A}}^F$ als

$$\langle \mathbf{F}_{\mathcal{A}}(\mathbf{q}) \rangle = -\nabla u_{\mathcal{A}}^F = T \nabla \ln \rho_{\mathcal{A}} = \frac{T}{\rho_{\mathcal{A}}} \nabla \rho_{\mathcal{A}}. \quad (3.61)$$

In der molekularen Simulation kann dieser Zusammenhang für eine Samplingtechnik genutzt werden. Selten auftretende, aber thermodynamisch wichtige Konfigurationen, z.B. Übergangszustände in einem aktivierten Prozess, werden dabei fest vorgegeben, und die mittlere Kraft wird bestimmt. Durch Integration über die Koordinaten oder einen oder mehrere Ordnungsparameter ergibt sich daraus das Potential der mittleren Kraft und mit Gl. (3.60) die Dichteverteilung im Gleichgewichtszustand.

In einem heterogenen System haben \mathbf{q} und $\dot{\mathbf{q}}$ eine Vorzugsposition bzw. eine Vorzugsrichtung.⁵ Insbesondere kann es z.B. an einer Phasengrenze einen dauerhaften Gradienten der lokalen Dichte bzw. der Zusammensetzung geben, ohne dass dadurch ein Ausgleichsvorgang induziert wird. Dies muss für die Diskussion von Transportprozessen berücksichtigt werden. Beispiel: Anstelle des zweiten Fickschen Gesetzes

$$\dot{\rho}_{\mathcal{A}} = D \nabla^2 \rho_{\mathcal{A}}, \quad (3.62)$$

wird die diffusive Stoffübertragung in einem heterogenen System durch die Smoluchowski-Gleichung

$$\dot{\rho}_{\mathcal{A}} = D \left[\nabla^2 \rho_{\mathcal{A}} + \nabla \left(\frac{\rho_{\mathcal{A}}}{T} \nabla u_{\mathcal{A}}^F \right) \right] \quad (3.63)$$

beschrieben. Auch Gl. (3.55) und (3.56) für den Selbstdiffusionskoeffizienten gelten in dieser Form nur für homogene Systeme und müssen für den heterogenen Fall modifiziert werden.

⁵Dagegen ist $\dot{\mathbf{q}}$ im Gleichgewichtszustand immer maxwellverteilt, auch für ein heterogenes System.

Literaturverzeichnis

- [1] L. D. LANDAU und E. M. LIFSCHITZ: 1979, *Statistische Physik (Band V, Teil 1)*. Berlin: Akademie-Verlag.
- [2] M. VON SMOLUCHOWSKI: 1906, 'Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen'. *Annalen der Physik* **326**(14), 756–780.
- [3] T. L. HILL: 1964, *Thermodynamics of Small Systems*. New York: W. A. Benjamin.
- [4] A. EINSTEIN: 1906, 'Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme'. *Annalen der Physik* **327**(1), 180–190.
- [5] P. DEBYE: 1912, 'Zur Theorie der spezifischen Wärmen'. *Annalen der Physik* **344**(14), 789–839.
- [6] F. LONDON: 1930, 'Über einige Eigenschaften und Anwendungen der Molekularkräfte'. *Zeitschrift für physikalische Chemie* **11**, 222–251.
- [7] N. F. CARNAHAN und K. E. STARLING: 1969, 'Equation of state for nonattracting rigid spheres'. *Journal of Chemical Physics* **51**(2), 635–636.
- [8] J. A. BARKER und D. HENDERSON: 1967, 'Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids'. *Journal of Chemical Physics* **47**(11), 4714–4721.
- [9] J. E. JONES: 1924, 'On the determination of molecular fields'. *Proceedings of the Royal Society A* **106**(738), 441–477.
- [10] G. MIE: 1903, 'Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper'. *Annalen der Physik* **316**(8), 657–697.
- [11] E. GRÜNEISEN: 1912, 'Theorie des festen Zustandes einatomiger Elemente'. *Annalen der Physik* **344**(12), 257–306.
- [12] R. A. BUCKINGHAM: 1938, 'The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon'. *Proceedings of the Royal Society of London A* **168**(933), 264–283.
- [13] H. A. LORENTZ: 1881, 'Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase'. *Annalen der Physik* **12**(1), 127–136. Addendum: *Annalen der Physik* **12**(4), 660–661.
- [14] D. BERTHELOT: 1898, 'Sur le mélange des gaz'. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences* **126**, 1703–1706, 1857–1858.
- [15] N. METROPOLIS und S. ULAM: 1949, 'The Monte Carlo method'. *Journal of the American Statistical Association* **44**(247), 335–341.

- [16] N. METROPOLIS, A. W. ROSENBLUTH, M. N. ROSENBLUTH, A. N. TELLER, und E. TELLER: 1953, 'Equation of state calculations by fast computing machines'. *Journal of Chemical Physics* **21**(6), 1087–1092.
- [17] L. VERLET: 1967, 'Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules'. *Physical Review* **159**, 98–103.
- [18] L. ONSAGER: 1936, 'Electric moments of molecules in liquids'. *Journal of the American Chemical Society* **58**(8), 1486–1493.
- [19] B. SAAGER, J. FISCHER, und M. NEUMANN: 1991, 'Reaction field simulations of monatomic and diatomic dipolar fluids'. *Molecular Simulation* **6**(1), 27–49.
- [20] P. P. EWALD: 1921, 'Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale'. *Annalen der Physik* **369**(3), 253–287.
- [21] V. ROKHLIN: 1985, 'Rapid solution of integral equations of classical potential theory'. *Journal of Computational Physics* **60**(2), 187–207.
- [22] K. N. KUDIN und G. E. SCUSERIA: 2000, 'Analytic stress tensor with the periodic fast multipole method'. *Physical Review B* **61**(8), 5141–5146.
- [23] M. LUPKOWSKI und F. VAN SWOL: 1991, 'Ultrathin films under shear'. *Journal of Chemical Physics* **95**(3), 1995–1998.
- [24] H. C. ANDERSEN: 1980, 'Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature'. *Journal of Chemical Physics* **72**(4), 2384–2393.
- [25] S. NOSÉ: 1984, 'A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble'. *Molecular Physics* **52**(2), 255–268.
- [26] W. G. HOOVER: 1985, 'Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions'. *Physical Review A* **31**(3), 1695–1697.
- [27] R. LUSTIG: 2010, 'Direct molecular NVT simulation of the isobaric heat capacity, speed of sound, and Joule-Thomson coefficient'. *Molecular Simulation* **37**(6), 457–465.
- [28] J. E. MAYER, 'The statistical mechanics of condensing systems. I'. *Journal of Chemical Physics* **5**(1), 67–73.
- [29] D. MÖLLER und J. FISCHER: 1990, 'Vapour liquid equilibrium of a pure fluid from test particle method in combination with NpT molecular dynamics simulations'. *Molecular Physics* **69**(3), 463–473.
- [30] J. VRABEC und H. HASSE: 2002, 'Grand Equilibrium: Vapour-liquid equilibria by a new molecular simulation method'. *Molecular Physics* **100**(21), 3375–3383.