

Thermodynamik: 1. Hauptsatz

- Energieerhaltung:
Arbeit plus Wärmeentwicklung gleich Änderung der inneren Energie

$$\Delta E = w + q$$

- kein Perpetuum Mobile der 1. Art
(also: keine Maschine verrichtet Arbeit ohne Brennstoff)

- differentielle Form:

$$dE = dw + dq$$

$$\oint dE = 0$$

Energie ist eine *Zustandsfunktion*

Thermodynamik: 2. Hauptsatz

- Entropie ist eine Zustandsfunktion
- Wärme kann nicht 100%ig in Arbeit umgewandelt werden
- kein Perpetuum Mobile der 2. Art
- differentielle Form:

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$
$$\oint dS = 0$$

dabei ist T die Temperatur und q_{rev} die bei *reversibler Prozessführung* ausgetauschte Wärme

Thermodynamik

Kombination von 1. und 2. Hauptsatz:

$$dE = dq + dw = dq_{rev} + dw_{rev} \quad (\text{weil } E \text{ eine Zustandsfunktion ist})$$

$$dE = TdS - pdV \quad (\text{in einem abgeschlossenen Einkomponentensystem})$$

$$dE = TdS - pdV + \mu dN \quad (\text{in einem offenen Einkomponentensystem})$$

$$dE = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{in einem Mehrkomponentensystem})$$

(Druck p , Volumen V , chemisches Potential μ und Teilchenzahl N)

Thermodynamik

Da die Energie eine Zustandsfunktion ist, ist dE ein exaktes Differential. Außerdem sind S , p und N Zustandsvariablen. Deshalb gilt

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

was wiederum bedeutet, daß aus $S(N, V, E)$ alle anderen Zustandsvariablen berechnet werden können, gemäß

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,N}$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N}$$

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}$$

Thermodynamik: 3. Hauptsatz

wir haben dabei implizit angenommen, daß die Integrationskonstante trivial ist, d.h., daß für $T \rightarrow 0$ die Entropie gegen einen trivialen konstanten Wert geht.

Normalerweise setzt man diese Konstante gleich null.

Man bezeichnet die Tatsache, daß die Entropie am absoluten Nullpunkt gegen Null geht, allgemein als **3. Hauptsatz der Thermodynamik**.

Grundlagen der Statistischen Mechanik: Isoliertes System

weder Energie- noch Materieaustausch mit der Umgebung

makroskopisch:

$U, V,$
N_1, N_2, \dots

wohldefinierte innere Energie U , Volumen V und Teilchenzahl(en) N_i

Prozesse laufen so ab, daß S maximiert wird.

Endzustand aller Prozesse ist der Gleichgewichtszustand.

Grundlagen der Statistischen Mechanik: Isoliertes System

mikroskopisches Bild:

klassisch

$$V, N_1, N_2, \dots$$
$$\vec{q}_i$$
$$\vec{p}_i$$

(i : Partikelindex)

quantenmechanisch

$$V, N_1, N_2, \dots$$
$$\psi_j, \epsilon_j,$$
$$n_j$$

(j : Zustandsindex)

Grundlagen der Statistischen Mechanik: Isoliertes System

klassisch:

System ist eindeutig durch Angabe der Koordinaten \vec{q}_i und Impulse \vec{p}_i der Atome (Elektronen, Moleküle, "Teilchen") i definiert.

Die innere Energie ist gleich des Wertes der klassischen **Hamiltonfunktion** H , die von den Koordinaten und Impulsen abhängt.

$$E = U = H(\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\})$$

Hier ist

$$H = E_{kin}(\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}) + E_{pot}(\{\vec{q}_i\})$$

Die **potentielle Energie** E_{pot} beschreibt die intermolekularen oder interatomaren Wechselwirkungen. Sie heißt **konservativ**, wenn E_{pot} **keine** Funktion der Impulse \vec{p}_i ist.

Die **kinetische Energie** $E_{kin} = \frac{1}{2} \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{m_i}$ kann (z. B. in kurvilinearen Koordinatensystemen) auch von den $\{\vec{q}_i\}$ abhängen.

Grundlagen der Statistischen Mechanik: Isoliertes System

quantenmechanisch:

System ist eindeutig durch Angabe der Zustände ψ_j , deren Energieniveaus ϵ_j und Besetzungszahlen n_j bestimmt.

$$\epsilon_j \psi_j = \hat{H} \psi_j \quad \hat{H} = (\hat{H})(\{\hat{q}_i, \hat{p}_i\})$$

$$E = \sum_j n_j \epsilon_j$$

$\hat{H} = \hat{H}(\hat{q}_i, \hat{p}_i)$ ist der Hamiltonoperator
(das quantenmechanische 'Äquivalent' der Hamiltonfunktion)

V und N_i gehen bereits in die Berechnung der Energieeigenwerte des Systems ein.

Isoliertes System: quantenmechanische Zustände

Interpretationsmöglichkeiten für die ψ_j

- als **Vielteilchenzustände** des Gesamtsystems:

also: alle $n_j = 0$ außer $n_k = 1$, d.h., das System befindet sich zu einem Zeitpunkt t_1 im Zustand ψ_k .

Da das System **mikroskopisch** zeitabhängig ist, befindet es sich zu einem späteren Zeitpunkt t_2 in einem anderen Zustand, z. B. ψ_l . Dann ist $n_l = 1$.

Es gibt sehr viele dieser Zustände k und l . Sie besitzen alle die **gleiche Energie**, das System besitzt also viele **energetisch entartete** Zustände. Ein Weg wäre nun, die ψ_j alle zu berechnen.

Dies ist für $N \approx 10^{23}$ unmöglich!!!!.

Isoliertes System: quantenmechanische Zustände

- Man nimmt an, daß die Moleküle näherungsweise voneinander unabhängig sind (z. B. in verdünnten Gasen),
oder daß sich kollektive Quasi-Teilchen definieren lassen, wie z. B. Phononen (in periodischen Festkörpern),
oder daß sich das System in einer anders gearteten Weise (näherungsweise) in Untersysteme zerlegen lässt,
so daß eine **Einteilchennäherung** möglich ist.
Es gibt dann z.B. eine große Zahl von molekularen Energieniveaus, deren Besetzungszahlen > 1 sein können (analog eine große Zahl von Phononenniveaus, deren Besetzung 0 oder 1 ist).

Isoliertes System: quantenmechanische Zustände

In jedem Fall gibt es mehr als ein n_j , dessen Wert von 0 verschieden ist.

Es gilt also allgemein

$$E = \sum_j n_j \epsilon_j \quad \text{und} \quad N = \sum_j n_j$$

Man wird in jedem Fall zu einer Verteilung von Besetzungszahlen für einen gegebenen Zustand des Gesamtsystems gelangen. Die vielen entarteten Zustände zeichnen sich jeder durch einen speziellen Wert des Vektors

$$\vec{n} = \{n_1, n_2, n_3, \dots\}$$

aus!

Wenn das Einteilchensystem sehr viel mehr Zustände als Teilchen besitzt, wird n_i sehr selten größer als 1 sein.

Isoliertes System: klassische Zustände

Jede Systemkonfiguration, bei der alle Teilchen sich im Volumen V befinden und die Summe aus kinetischer und potentieller Energie gleich der Gesamtenergie ist, stellt einen **mikroskopischen Zustand** dar.

Anmerkung: Frage: wie groß darf δq oder δp sein, damit das System sich in zwei "wirklich" unterschiedlichen Konfigurationen befindet?

Antwort: größenordnungsmäßig $\delta q \delta p \geq \hbar/2$

genaue Rechnung: $\delta q \delta p = h$

Klassische Dynamik: Newton'sche Bewegungsgleichungen

Kraft = Masse mal Beschleunigung $F = m \cdot a = m \cdot \ddot{q}$

$$\dot{q} = \frac{p}{m} \quad \dot{p} = F$$

wobei q die Teilchenposition und p der Teilchenimpuls ist.

Klassische Dynamik: Hamilton'sche Bewegungsgleichungen

- das System verhalte sich hamiltonisch, d. h., es sei durch eine Hamiltonfunktion $\mathcal{H} = \mathcal{V}(\{q_k\}) + \mathcal{T}(\{q_k, p_k\})$ beschrieben, aus der sich die **Hamiltonschen Bewegungsgleichungen** ableiten lassen:

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

- in kartesischen Koordinaten hängt die kinetische Energie nur von den $\{p_k\}$ ab:

$$\mathcal{T} = \mathcal{T}(\{p_k\}) = \sum_k \frac{p_k^2}{2m_k}$$

die Bewegungsgleichungen lauten dann:

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} = \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \quad \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = \frac{\partial \mathcal{T}}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i} = \dot{q}_i \quad \Longrightarrow \quad m_i \ddot{q}_i = -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial q_i}$$

(Äquivalenz der Newtonschen und Hamiltonschen Bewegungsgleichungen)

Klassische statistische Mechanik

Im folgenden seien folgende Annahmen erfüllt:

- das System verhält sich klassisch
- hinreichend gut isoliertes System
- Wechselwirkungen zwischen den Atomen / Molekülen können durch eine **Potentialfunktion** beschrieben werden

Die Newtonsche Dynamik (Bewegungsgleichungen) beschreiben also die Evolution des Systems durch die **Trajektorie** $\{q_i(t), p_i(t)\}$ in einem (6N-dimensionalen) **Phasenraum**.

Punkte in diesem 6N-dimensionalen Phasenraum (3N **Freiheitsgrade** für die Koordinaten q_i der N Atome 3N **Freiheitsgrade** für die Impulse p_i der N Atome) bezeichnet man häufig durch das Symbol Γ .

das System ist dynamisch: $\Gamma = \Gamma(t)$

die Trajektorie des Systems durchläuft nacheinander die für ein bestimmtes System in Frage kommenden Punkte Γ (die **Mikrozustände**)

Klassische statistische Mechanik

Makroskopische Eigenschaften

Makroskopische Observable O_{Makro} sind dann offensichtlich(?) zeitliche Mittelwerte \bar{O} über die Trajektorie während der Beobachtungszeit T

$$O_{Makro} = \bar{O} = \frac{1}{T} \int_0^T O(\Gamma(t)) dt$$

für $T \rightarrow \infty$ erwartet man, daß die Trajektorie alle möglichen Zustände des Systems durchläuft.

Klassische statistische Mechanik

Makroskopische Eigenschaften

vergessen wir die zeitliche Abfolge der Zustände und nehmen wir an, daß zu irgendwelchen Zeitpunkten t_i stichprobenartig Zustände Γ_i herausgegriffen werden

Dann ist in einem isolierten System folgendes plausibel

Postulat der gleichen *a priori* Wahrscheinlichkeiten

Das System befindet sich mit gleicher Wahrscheinlichkeit in einem beliebigen der mit dem vorgegebenen Makrozustand kompatiblen Mikrozustände

Das Postulat bildet das Rückgrat der statistischen Mechanik!!

Die Gesamtzahl der möglichen Mikrozustände ist eine systemabhängige Größe

$$\Omega(N, V, E)$$

Entropie und Mikrozustände

Betrachtet man das thermodynamische Gleichgewicht als den **wahrscheinlichsten Makrozustand**, so ist ebenfalls plausibel, daß der makroskopische Gleichgewichtszustand dadurch charakterisiert ist, daß die Zahl Ω maximal ist.

Makroskopisch ist der Gleichgewichtszustand auch durch die Forderung, daß die **Entropie maximal wird**, charakterisiert.

Offensichtlich muß also S eine monoton steigende Funktion von Ω sein!

Welche?

Entropie und Mikrozustände

S ist eine extensive Größe.

Bringt man also zwei isolierte Systeme 1 und 2 zusammen, so ist $S = S_1 + S_2$.

Die Zahl der mikroskopischen Zustände ist $\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$, da für jede Konfiguration (Mikrozustand) des Systems 1 alle Ω_2 Zustände des Systems 2 möglich sind.

miteinander vereinbar ist dies nur, wenn gilt $S \propto \ln \Omega$.

nach Boltzmann gilt:

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

Boltzmannkonstante $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$

Anmerkung: $S = 0 \iff \Omega = 1$

Ensembletheorie

Def.: Die Gesamtheit aller Mikrozustände, die mit den makroskopischen Systemgrößen kompatibel ist, bilden ein **Ensemble**

Die einzelnen Mikrozustände nennt man **Ensemblemitglieder**; sie sind gedankliche Kopien des Systems.

2 Betrachtungsweisen:

1. Die einzelnen Ensemblemitglieder stellen den Zustand des Systems zu verschiedenen Zeiten t_i dar. Wenn die Zeiten t_i nach aufsteigender Zeit geordnet werden, dann spiegeln sie also die zeitliche Evolution des Systems wieder. Sie stellen eine *Diskretisierung* der Phasenraumtrajektorie dar.
2. Die einzelnen Ensemblemitglieder stellen den Zustand vieler *äquivalenter* Systeme (zum gleichen Zeitpunkt t) dar. Dies ist der Standpunkt der **Ensembletheorie**.

Ensembletheorie: Ergodenhypothese

Ist die Ensembleinterpretation nützlich?

ja, wenn folgendes wahr ist:

Ergodenhypothese: (Boltzmann 1981)

Ein System ist *ergodisch*, wenn die ungestörte Bewegung des Systems — über einen beliebig langen Zeitraum verfolgt — letztendlich *jeden Punkt* im Phasenraum, der mit einem bestimmten Wert der Energie E vereinbar ist, durchläuft.

Ensembletheorie: Quasiergodenhypothese

wegen der kontinuierlichen Natur der klassischen Variablen ist dies nur näherungsweise erfüllt. \implies

Quasiergodenhypothese:

Ein System ist *quasiergodisch*, wenn die ungestörte Bewegung des Systems — über einen beliebig langen Zeitraum verfolgt — letztendlich *die Nachbarschaft jedes Punktes* im Phasenraum, der mit einem bestimmten Wert der Energie E vereinbar ist, durchläuft.

nicht beweisbar

man nimmt oft an, daß, wenn sich das System hinreichend ergodisch verhält, die Untermenge der (wie auch immer) generierten Ensemblemitglieder *repräsentativ* für das gesamte Ensemble ist, was in der Praxis oft, jedoch nicht immer, erfüllt ist.

Dies ist häufig ein heikler Punkt für die *Bewertung* der erhaltenen Simulationsergebnisse!!

Ensembletheorie: Mittelwerte

Konsequenz:

In einem ergodischen System ist der Ensemblemittelwert $\langle O \rangle$ zu irgendeiner Zeit t gleich dem Langzeitmittelwert \bar{O} irgendeines Ensemblemitgliedes.

$$\bar{O} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t O(t') dt'$$

$$\langle O \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_i O(\Gamma_i(t))$$

$$\bar{O} = \langle O \rangle$$

(Meßgröße) (Theorie: statistische Mechanik)

Die Zahl der Mikrozustände in einem System mit N Atomen ist von der Größenordnung 10^N , also $10^{10^{23}}$. Es ist also offensichtlich unmöglich, ein komplettes Ensemble zu generieren.

Ensembletheorie: Computersimulation

man benötigt also:

- analytische Verfahren, um über alle Ensemblemitglieder mitteln zu können.
(Domäne der “traditionellen” statistischen Mechanik)
- numerische Verfahren, die Ensemblemitglieder generieren, über deren Eigenschaften gemittelt werden kann.
(Domäne der Computersimulation)
Problem: es können nur endlich viele, z. B. $10^7 - 10^{10}$ statt $10^{10^{23}}$ Zustände generiert werden.

Computersimulationen stellen eine Methode dar, um repräsentative Ensemblemitglieder zu generieren!

Computersimulationen müssen repräsentative Ensemblemitglieder generieren!

Ensembletheorie: Charakterisierung eines Ensembles

- die makroskopischen Größen (“kompletter” Satz von thermodynamischen Variablen zur Beschreibung des Systems)
- eine Dichtefunktion im Phasenraum $\rho(\Gamma)$
 $\rho(\Gamma)d\Gamma$ ist die Zahl der Ensemblemitglieder im Phasenraumbereich

$$[\Gamma; \Gamma + d\Gamma] = \left(\begin{array}{cc} x_1, & x_1 + dx_1 \\ y_1, & y_1 + dy_1 \\ z_1, & z_1 + dz_1 \\ \dots & \\ z_N, & z_N + dz_N \\ p_{x_1}, & p_{x_1} + dp_{x_1} \\ \dots & \\ p_{z_N}, & p_{z_N} + dp_{z_N} \end{array} \right)$$

Ensembletheorie: Charakterisierung eines Ensembles

- eine Zustandssumme Z (zur Normierung der Dichtefunktion)
- ein dazugehöriges thermodynamisches Potential Φ

$$\Phi = -\ln Z$$

wobei gelten muß, daß Φ im Gleichgewicht minimal ist.

Die Ensembletheorie geht auf Gibbs zurück (1902)

Liouville-Theorem

Das Liouville-Theorem schränkt die Wahl der Dichtefunktionen für stationäre Ensembles sehr stark ein.

Stationäre Ensembles $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ sind solche, die Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht beschreiben.

(Ein System im Ggw. hat naturgemäß keine zeitabhängige Dichteverteilung!)

Liouville-Theorem:

$$0 = \frac{d\rho(\{q_i, p_i\}, t)}{dt}$$

Der Phasenraum eines Systems ist inkompressibel (sein "Volumen" ist constant).

Liouville-Theorem

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial q_i}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial p_i}{\partial t}$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i} - \sum_{i=1}^N \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

(Hamiltonsche Bewegungsgleichungen (äquivalent zu Newtonschen Bewegungsgleichungen))

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\}$$

$$\implies \{\rho, H\} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)$$

muß also im Gleichgewicht gleich Null sein.

Dies ist zum Beispiel dann erfüllt, wenn ρ eine explizite Funktion von H , nicht aber von den q_i und p_i ist.

Mikrokanonisches Ensemble

- beschreibt isoliertes System: $U = E = \text{const}$, $N = \text{const}$, $V = \text{const}$
- Dichtefunktion $\rho(\Gamma) = \rho_0 \delta(H - E)$
(erfüllt Liouville-Theorem)
- Zustandssumme $Z = \Omega = 1/\rho_0$
- thermodynamisches Potential $\Phi = -\frac{S}{k}$
(aus $S = k \ln \Omega$; wird in der Tat minimal, da im isolierten System S im Ggw. maximal wird)
- Ensemblemittelwert einer Observablen: $\langle O \rangle = \frac{1}{N} \sum_i O(\Gamma_i)$

Kanonisches Ensemble

- beschreibt geschlossenes System: $T = \text{const}$, $N = \text{const}$, $V = \text{const}$
- Dichtefunktion $\rho(\Gamma) = \rho_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$
(“Boltzmannfaktor”)
- Zustandssumme $Z = Q_{NVT} = \sum_i \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$
- thermodynamisches Potential $\Phi = -\frac{A}{kT}$
(also freie Helmholtz-Energie $A = -kT \ln Q_{NVT}$)
- Ensemblemittelwert einer Observablen: $\langle O \rangle = \frac{\sum_i O(\Gamma_i) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}$

Großkanonisches Ensemble

- beschreibt offenes System: $T = \text{const}$, $\mu = \text{const}$, $V = \text{const}$

- Dichtefunktion $\rho(\Gamma) = \exp\left(-\frac{E}{kT} + \frac{\mu N}{kT}\right)$

- Zustandssumme $Z = Q_{\mu VT} = \Xi = \sum_N \exp\left(\frac{\mu N}{kT}\right) \cdot Q_{NVT}$

- thermodynamisches Potential $\Phi = -\frac{PV}{KT}$

(also $pV = kT \ln Q_{\mu VT}$)

- Ensemblemittelwert einer Observablen: $\langle O \rangle = \frac{\sum_i O(\Gamma_i) \exp\left(-\frac{E(\Gamma_i)}{kT} + \frac{\mu N(\Gamma_i)}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E}{kT} + \frac{\mu N(\Gamma_i)}{kT}\right)}$

Isobar-isothermes Ensemble

Mikrokanonisches, kanonisches, und großkanonisches Ensemble sind die am häufigsten verwendeten.

Daneben wird noch das isotherm-isobare Ensemble verwendet:

- $T = \text{const}, P = \text{const}, N = \text{const}$

- Dichtefunktion $\rho(\Gamma) = \exp\left(-\frac{E}{kT} + \frac{-pV}{kT}\right)$

- Zustandssumme $Z = Q_{NPT} = \Xi = \int_V \exp\left(\frac{-pV}{kT}\right) \cdot Q_{NVT}$

- thermodynamisches Potential $\Phi = -\frac{G}{kT}$

(also freie Gibbs-Energie $G = -kT \ln Q_{NPT}$)

- Ensemblemittelwert einer Observablen: $\langle O \rangle = \frac{\sum_i O(\Gamma_i) \exp\left(-\frac{E(\Gamma_i)}{kT} - \frac{pV(\Gamma_i)}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E}{kT} - \frac{pV(\Gamma_i)}{kT}\right)}$

Zustandssummen

Wir haben die Zustandssumme als “Summe über Zustände” eingeführt

z.B. im kanonischen Ensemble: $Z = Q_{NVT} = \sum_i \exp \left[-\frac{E_i(\{q_k, p_k\})}{kT} \right]$

Diese Definition birgt keine Probleme für eine **quantenmechanische Beschreibung** des Systems in einem festen Volumen V , da dort die Zustände **diskret** und damit abzählbar sind.

In der Praxis sind auch in einem quantenmechanisch beschriebenen System mit **makroskopischem Volumen V** die Translationszustände **quasikontinuierlich**:

Teilchen im Kasten mit Länge $V^{1/3}$: $E_i = \frac{h^2}{2mV^{2/3}}i^2 = \epsilon i^2$

für ein Proton in $V = 1\text{cm}^3$: $\epsilon = [6.625 \cdot 10^{-34}]^2 / [2 \cdot 1.008 \cdot 1.6605 \cdot 10^{-27} \cdot 10^{-4}] \approx 1.3 \cdot 10^{-36} J$

Zustandssummen

andererseits ist bei 298 K: $kT \approx 4.1 \cdot 10^{-21} J$

d. h., $kT/\epsilon \approx 3 \cdot 10^{15} \implies i \approx 5 \cdot 10^7$

maW: bei Raumtemperatur gibt es ungefähr 10^6 Translationszustände pro Kelvin und Freiheitsgrad.

D. h., mit experimentell handhabbarer Temperaturkontrolle kann man bei Raumtemperatur selbst für ein einzelnes Proton die diskrete Natur der Translation kaum feststellen.

für

- ein größeres Volumen
- größere Atommasse
- und besonders: eine große Anzahl von Atome

wird die Zustandsdichte noch wesentlich größer

Zustandssummen

bei einer klassischen Beschreibung sind die Zustände des Systems durch die Angabe aller Koordinaten und Impulse $\{q_k, p_k\}$ **kontinuierlich** beschrieben. Man geht daher von der **Summe über Zustände** zum **Integral über den Phasenraum** über :

im kanonischen Ensemble:

$$Z = Q_{NVT} = \sum_i \exp \left[-\frac{E_i(\{q_k, p_k\})}{kT} \right] \longrightarrow Z = \omega \int d\Gamma \exp \left[-\frac{E_i(\{q_k, p_k\})}{kT} \right]$$

mit $d\Gamma = dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N}$;

\int ist ein $6N$ -dimensionales Integral

Zustandssummen

Wie groß ist der Proportionalitätsfaktor ω ? Antwort: $\omega = \frac{1}{N! h^{3N}}$

Die Argumentation ist komplex, jedoch kann man die Richtigkeit der Formel z. B. durch die statistisch-mechanische Behandlung des idealen Gases verifizieren.

vereinfacht: $N!$ ist eine Konsequenz der Ununterscheidbarkeit der Atome
 h^{3N} ist eine Konsequenz der Unschärferelation

Die freie Energie des idealen Gases

Kann man mit dem ganzen Formalismus irgendetwas ausrechnen?

Ja, z. B. die Eigenschaften des idealen Gases

man startet von der Beziehung

$$\begin{aligned} A &= -kT \ln Q \\ &= -kT \ln \left(\frac{1}{N! h^{3N}} \int \int d\Gamma \exp \left[-\frac{E(\{q_k, p_k\})}{kT} \right] \right) \end{aligned}$$

für das ideale Gas gilt: $E(\{q_k, p_k\}) = E(\{p_k\}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} = \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{p_\alpha^2}{2m_\alpha}$

das ideale Gas befinde sich im Volumen V , also gilt:

$$\int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} = \prod_{i=1}^N \left(\int_V dx_i dy_i dz_i \right) = V^N$$

alle Teilchen mögen die gleiche Masse $m_i = m$ haben

Die freie Energie des idealen Gases

also gilt:

$$\begin{aligned} A &= -kT \ln \left[\frac{1}{N! h^{3N}} V^N \int \dots \int \exp \left(- \sum_{\alpha=1}^{3N} \frac{p_{\alpha}^2}{2mkT} \right) \prod_{\alpha=1}^{3N} dp_{\alpha} \right] \\ &= -kT \ln \left[\frac{1}{N! h^{3N}} V^N \prod_{\alpha=1}^{3N} \left(\int dp_{\alpha} \exp \left(- \frac{p_{\alpha}^2}{2mkT} \right) \right) \right] \\ &= -kT \ln \left[\frac{1}{N! h^{3N}} V^N \left(\int dp \exp \left(- \frac{p^2}{2mkT} \right) \right)^{3N} \right] \\ &= -kT \ln \left[\frac{1}{N! h^{3N}} V^N \left(\sqrt{2mkT} \int dx \exp(-x^2) \right)^{3N} \right] \\ &= -kT \ln \left[\frac{1}{N! h^{3N}} V^N \left(\sqrt{2mkT} \sqrt{\pi} \right)^{3N} \right] \\ &= -kT \ln \left[\frac{1}{N!} V^N \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \right] \\ &= -kT \ln \left[\frac{1}{N!} V^N \Lambda^{3N} \right] \end{aligned}$$

mit der de Broglie'schen ("thermischen") Wellenlänge $\Lambda = \sqrt{2\pi mkT/h^2}$

Die freie Energie des idealen Gases

also:

$$\begin{aligned} A &= -kT \ln \left[\frac{1}{N!} V^N \Lambda^{3N} \right] \\ &= kT [\ln(N!) - NkT \ln V - 3N \ln \Lambda] && \text{(Stirlingsche Formel: } \ln(N!) \approx N \ln N - N) \\ &= NkT [-\ln V - 3 \ln \Lambda + \ln N - 1] \end{aligned}$$

Partielle Ableitungen von A

$$P := - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T} = +NkT \frac{1}{V} \quad \Longrightarrow \quad \boxed{\text{Zustandsgleichung: } pV = NkT}$$

$$\begin{aligned} S &:= - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{N,V} = -Nk [-\ln V - 3 \ln \Lambda + \ln N - 1] + 3NkT \frac{\partial \ln \Lambda}{\partial T} \\ &= -Nk [-\ln V - 3 \ln \Lambda + \ln N - 1] + 3NkT \frac{1}{2T} \\ &= -Nk [-\ln V - 3 \ln \Lambda + \ln N - 1] + \frac{3}{2}Nk \end{aligned}$$

Die freie Energie des idealen Gases

Ferner gilt $A = U - TS$ oder

$$\begin{aligned}U &= A + TS \\&= NkT [-\ln V - 3 \ln \Lambda + \ln N - 1] \\&\quad - NkT [-\ln V - 3 \ln \Lambda + \ln N - 1] + \frac{3}{2}NkT \\&= \frac{3}{2}NkT \quad \boxed{kT/2 \text{ pro Freiheitsgrad}}\end{aligned}$$

Die innere Energie

mikroskopisch:

$$\begin{aligned}U &= A + TS \\&= A - T \cdot \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{N,V} \\&= -kT \ln Q - T \left[-k \ln Q - kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \right] \\&= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \\&= kT^2 \frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{N,V} \\&= kT^2 \frac{1}{Q} \frac{1}{N! h^{3N}} \int \int d\Gamma \frac{E(\{q_k, p_k\})}{kT^2} \exp \left[-\frac{E(\{q_k, p_k\})}{kT} \right] \\&= \frac{\int d\Gamma E(\{q_k, p_k\}) \exp \left[-\frac{E(\{q_k, p_k\})}{kT} \right]}{\int d\Gamma \exp \left[-\frac{E(\{q_k, p_k\})}{kT} \right]} = \langle E \rangle\end{aligned}$$

die innere Energie ist ein einfacher Mittelwert (im kanonischen Ensemble)

Zustandssummen

für das ideale Gas war die **Separierung** der Zustandssumme in Zustandssummen pro Freiheitsgrad vollständig, maW:

$$\begin{aligned} \int d\Gamma &= \int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \\ &= (\int dq_1) \cdot (\int dq_2) \dots (\int dq_{3N}) \cdot (\int dp_1) \dots (\int dp_{3N}) \end{aligned}$$

für **konservative Systeme** in **kartesischen Koordinaten** kann man generell kinetische und potentielle Beiträge separieren:

$$E(\{q_k, p_k\}) = \mathcal{T}(\{p_k\}) + \mathcal{V}(\{q_k\})$$

und damit auch die Zustandssumme

Zustandssummen

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int d\Gamma \exp \left[-\frac{E(\{q_k, p_k\})}{kT} \right] \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int d\Gamma \exp \left[-\frac{\mathcal{T}(\{p_k\}) + \mathcal{V}(\{q_k\})}{kT} \right] \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \exp \left[-\frac{\mathcal{T}(\{p_k\}) + \mathcal{V}(\{q_k\})}{kT} \right] \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} \int dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \exp \left[-\frac{\mathcal{T}(\{p_k\})}{kT} \right] \cdot \exp \left[-\frac{\mathcal{V}(\{q_k\})}{kT} \right] \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \left(\int dq_1 \dots dq_{3N} \exp \left[-\frac{\mathcal{V}(\{q_k\})}{kT} \right] \right) \cdot \left(\int dp_1 \dots dp_{3N} \exp \left[-\frac{\mathcal{T}(\{p_k\})}{kT} \right] \right) \\ &= \frac{1}{N!h^{3N}} \left(\int dq_1 \dots dq_{3N} \exp \left[-\frac{\mathcal{V}(\{q_k\})}{kT} \right] \right) \cdot \left(\int dp_1 \dots dp_{3N} \exp \left[-\sum_{k=1}^{3N} \frac{p_k^2}{2mkT} \right] \right) \\ &= \frac{1}{N!} \left(\int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} \exp \left[-\frac{\mathcal{V}(\{q_k\})}{kT} \right] \right) \cdot \Lambda^{3N} \end{aligned}$$

Konfigurationsintegral

Man nennt

$$Z_N = \int dq_1 \int dq_2 \dots \int dq_{3N} \exp \left[-\frac{\mathcal{V}(\{q_k\})}{kT} \right] \quad \text{Konfigurationsintegral}$$

Für das ideale Gas kann man Z_N ausrechnen und erhält V^N .

Die analytische Berechnung des Konfigurationsintegrals ist im allgemeinen Fall nicht oder nur näherungsweise möglich.

Das Konfigurationsintegral ist der “nichttriviale”, das kinetische Energieintegral der “triviale” Beitrag zur Zustandssumme

Dichtefunktion und Mittelwerte

Die Dichtefunktion im Phasenraum ist mit

$$\rho(\{q_k, p_k\}) = \frac{1}{Q} \cdot \frac{1}{N!h^{3N}} \exp \left[-\frac{E(\{q_k, p_k\})}{kT} \right]$$

so definiert, dass $\int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \rho(\{q_k, p_k\}) = 1$

Ein Ensemblemittelwert einer Observablen $O(\{q_k, p_k\})$ ist definiert als:

$$\begin{aligned} \langle O \rangle &= \int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \rho(\{q_k, p_k\}) O(\{q_k, p_k\}) \\ &= \frac{\int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} O(\{q_k, p_k\}) \exp \left[-\frac{E(\{q_k, p_k\})}{kT} \right]}{\int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \exp \left[-\frac{E(\{q_k, p_k\})}{kT} \right]} \end{aligned}$$

Ensemblemittelwerte

hängt O nur von den q_k ab, so kann man wieder kinetische und potentielle Beiträge separieren

$$\begin{aligned}\langle O \rangle &= \frac{\int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} O(\{q_k\}) \exp \left[-\frac{E(\{q_k, p_k\})}{kT} \right]}{\int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \exp \left[-\frac{E(\{q_k, p_k\})}{kT} \right]} \\ &= \frac{\left(\int dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \exp \left[-\frac{\mathcal{T}(\{p_k\})}{kT} \right] \right) \cdot \left(\int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} O(\{q_k\}) \exp \left[-\frac{\mathcal{V}(\{q_k\})}{kT} \right] \right)}{\left(\int dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \exp \left[-\frac{\mathcal{T}(\{p_k\})}{kT} \right] \right) \cdot \left(\int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} \exp \left[-\frac{\mathcal{V}(\{q_k\})}{kT} \right] \right)} \\ &= \frac{\left(\int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} O(\{q_k\}) \exp \left[-\frac{\mathcal{V}(\{q_k\})}{kT} \right] \right)}{\left(\int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} \exp \left[-\frac{\mathcal{V}(\{q_k\})}{kT} \right] \right)} \\ &= \frac{1}{Z_N} \left(\int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} O(\{q_k\}) \exp \left[-\frac{\mathcal{V}(\{q_k\})}{kT} \right] \right)\end{aligned}$$

Es wurde “über die Impulse integriert” (gemittelt).

Ensemblemittelwerte

hängt O nur von den p_k ab, gilt analog:

$$\begin{aligned}\langle O \rangle &= \frac{\int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} O(\{p_k\}) \exp \left[-\frac{E(\{q_k, p_k\})}{kT} \right]}{\int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \exp \left[-\frac{E(\{q_k, p_k\})}{kT} \right]} \\ &= \frac{\left(\int dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} O(\{p_k\}) \exp \left[-\frac{\mathcal{T}(\{p_k\})}{kT} \right] \right) \cdot \left(\int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} \exp \left[-\frac{\mathcal{V}(\{q_k\})}{kT} \right] \right)}{\left(\int dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \exp \left[-\frac{\mathcal{T}(\{p_k\})}{kT} \right] \right) \cdot \left(\int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} \exp \left[-\frac{\mathcal{V}(\{q_k\})}{kT} \right] \right)} \\ &= \frac{\left(\int dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} O(\{p_k\}) \exp \left[-\frac{\mathcal{T}(\{p_k\})}{kT} \right] \right)}{\left(\int dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \exp \left[-\frac{\mathcal{T}(\{p_k\})}{kT} \right] \right)}\end{aligned}$$

Es wurde “über die Koordinaten integriert” (gemittelt).

Mittelwert der kinetischen Energie

$$O(\{q_k, p_k\}) = O(\{p_k\}) = \mathcal{T}(\{p_k\}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i}$$

also

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{T} \rangle &= \frac{\left(\int dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} O(\{p_k\}) \exp \left[-\frac{\mathcal{T}(\{p_k\})}{kT} \right] \right)}{\left(\int dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \exp \left[-\frac{\mathcal{T}(\{p_k\})}{kT} \right] \right)} \\ &= \frac{\left(\int dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} \exp \left[-\frac{\mathcal{T}(\{p_k\})}{kT} \right] \right)}{\left(\int dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \exp \left[-\frac{\mathcal{T}(\{p_k\})}{kT} \right] \right)} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^{3N} \left(\int dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} \exp \left[-\frac{\mathcal{T}(\{p_k\})}{kT} \right] \right)}{\left(\int dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \exp \left[-\frac{\mathcal{T}(\{p_k\})}{kT} \right] \right)} \end{aligned}$$

von den $3N$ Integralen im Zähler und im Nenner sind jeweils $3N - 1$ paarweise gleich, lediglich die Integrale $\int dp_i$ sind voneinander verschieden:

Mittelwert der kinetischen Energie

also

$$\begin{aligned}\langle \mathcal{T} \rangle &= \frac{\int_{\sum_{i=1}^{3N}} dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} \exp \left[-\frac{\mathcal{T}(\{p_k\})}{kT} \right]}{\int dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} \exp \left[-\frac{\mathcal{T}(\{p_k\})}{kT} \right]} \\ &= \frac{\int dp_i \frac{p_i^2}{2m_i} \exp \left[-\frac{p_i^2}{2m_i kT} \right]}{\int dp_i \exp \left[-\frac{p_i^2}{2m_i kT} \right]} \\ &= \dots \\ &= \boxed{\frac{3N}{2} kT} \quad \text{Äquipartitionstheorem}\end{aligned}$$

Mittelwert der inneren Energie

wir hatten gesehen, daß

$$\begin{aligned}U &= A + TS \\&= \frac{\int d\Gamma E(\{q_k, p_k\}) \exp\left[-\frac{E(\{q_k, p_k\})}{kT}\right]}{\int d\Gamma \exp\left[-\frac{E(\{q_k, p_k\})}{kT}\right]} \\&= \frac{\int d\Gamma (\mathcal{T}(\{p_k\}) + \mathcal{V}(\{q_k\})) \exp\left[-\frac{\mathcal{T}(\{p_k\}) + \mathcal{V}(\{q_k\})}{kT}\right]}{\int d\Gamma \exp\left[-\frac{\mathcal{T}(\{p_k\}) + \mathcal{V}(\{q_k\})}{kT}\right]} \\&= \langle \mathcal{T} \rangle + \frac{\int dq_1 dq_2 \dots dq_{3N} \mathcal{V}(\{q_k\}) \exp\left[-\frac{\mathcal{V}(\{q_k\})}{kT}\right]}{Z_N} \\&= \langle \mathcal{T} \rangle + \langle \mathcal{V} \rangle = \frac{3N}{2} kT + \langle \mathcal{V} \rangle\end{aligned}$$

Wenn $\mathcal{V} = 0$, erhalten wir wieder die Formel für das ideale Gas!

Andere Mittelwerte

- man kann fragen: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes Atom k einen bestimmten Impuls in, z. B. x -Richtung besitzt, **unabhängig von seinem Ort, und unabhängig von den Orten und Impulsen der anderen Atome?**

⇒ **Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung $p(\mathbf{v}_x)$**

es handelt sich um eine Mittelung über alle $3N$ Koordinaten und über $3N - 1$ Impulse

- Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes Atom k an einem bestimmten Ort (x, y, z) ist?

⇒ **Einteilchendichte $\rho(\mathbf{x}, y, z)$**

(wg. der Homogenität ist in einer Flüssigkeit $\rho = \text{const.}$, nicht aber an einer Grenzfläche oder in einem Festkörper)

Mittelung über $3N$ Impulse und $3N - 3$ Koordinaten

Andere Mittelwerte

- Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, ein bestimmtes Atom k in einem Abstand z von der Oberfläche, unabhängig von seiner x und y -Position über der Oberfläche zu finden?

⇒ **Dichteprofil $\rho(z)$**

Mittelung über $3N$ Impulse und $3N - 1$ Koordinaten

- Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß in einer atomaren Flüssigkeit, z. B. Argon, zwei Atome k und m einen Abstand r voneinander besitzen?

Koordinatentransformation: $(x_k, y_k, z_k, x_m, y_m, z_m) \longrightarrow (x_k, y_k, z_k, r, \theta, \phi)$
mit dem Abstand $r = \sqrt{(x_m - x_k)^2 + (y_m - y_k)^2 + (z_m - z_k)^2}$ und θ und ϕ zwei (Euler)Winkeln, die die Orientierung des Verbindungsvektors $\vec{x}_m - \vec{x}_k$ beschreiben.

⇒ **Paarkorrelationsfunktion $g(r)$**

Mittelung über $3N$ Impulse und $3N - 1$ Koordinaten

(d. h. über alle Koordinaten außer über r)

Andere Mittelwerte

- Wie sieht die Konformationsverteilung Butan, gelöst in DMSO, aus?

Koordinatentransformation:

(kart. Koordinaten der C-Atome in Butan)

→ (interne Koordinaten mit Torsionswinkel ϕ)

⇒ **Verteilung der Torsionswinkel $p(\phi)$**

unabhängig von allen anderen internen Koordinaten und Geschwindigkeiten

Mittelung über $3N$ Impulse und $3N - 1$ Koordinaten

(d. h. über alle Koordinaten außer über ϕ)

man kann dann als nächstes **definieren**, welche Bereiche der ϕ -Koordinate einer “trans”-Konfiguration entspricht und welche Bereiche einer “gauche”-Konfiguration entspricht.

Integration von $p(\phi)$ über die entsprechenden Bereiche ergibt dann Anteile von trans und gauche-Konfigurationen

Beispiel für ein **grundsätzliches Problem**: die Definition z. B. der der trans-Konformation zugeordneten Bereiche ist bis zu einem gewissen Grad **arbiträr!**

Andere Mittelwerte

- “Reaktionswahrscheinlichkeit” für die Umwandlung von Sessel- in Wannenform von Cyclohexan in flüssiger Phase?

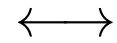
⇒ **Ratenkonstanten der Reaktionskinetik**

kompliziertere Verteilungsfunktionen / Mittelwerte
→ (vielleicht später)

Computersimulationen können zur Berechnung solcher Mittelwerte herangezogen werden, in der Regel **ohne** daß die Zustandssummen explizit ausgewertet werden müssen

Simulationsmethoden

deterministisch



stochastisch

Molekulardynamik

Brownsche
Dynamik

Langevin
Dynamik

Force-bias
Monte Carlo

Monte Carlo

Molekulardynamik

- das System verhalte sich hamiltonisch, d. h., es sei durch eine Hamiltonfunktion $\mathcal{H} = \mathcal{V}(\{q_k\}) + \mathcal{T}(\{q_k, p_k\})$ beschrieben, aus der sich die **Hamiltonschen Bewegungsgleichungen** ableiten lassen:

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

- in kartesischen Koordinaten hängt die kinetische Energie nur von den $\{p_k\}$ ab:

$$\mathcal{T} = \mathcal{T}(\{p_k\}) = \sum_k \frac{p_k^2}{2m_k}$$

die Bewegungsgleichungen lauten dann:

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} = \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \quad \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = \frac{\partial \mathcal{T}}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i} = \dot{q}_i \quad \Longrightarrow \quad m_i \ddot{q}_i = -\frac{\partial \mathcal{V}}{\partial q_i}$$

(Äquivalenz der Newtonschen und Hamiltonschen Bewegungsgleichungen)

Molekulardynamik

- Ein Hamiltonsches System besitzt konstante Energie $E = \mathcal{H}$, also stellt die Trajektorie von N Teilchen in einem Volumen V (oder äquivalent: der Dichte $\rho = N/V$) eine Serie von Zuständen des **Mikrokanonischen Ensembles** dar.
- wir nehmen an, daß die Zustände **repräsentativ** sind, daß also der Trajektorienmittelwert einer Observablen O

$$M(O) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N O(\Gamma(t_i)) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N O(t_i) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N O(t_0 + i \cdot \Delta t)$$

eine gute Näherung für den **Ensemblemittelwert** darstellt.

$M(O)$ ist eine *Stichprobe* im statistischen Sinne.

- Annahme der Ergodizität: $\lim_{N \rightarrow \infty} M(O) = \langle O \rangle = \bar{O}$
also: ein kurzes Stück der Trajektorie sei eine gute Näherung.

Molekulardynamik

- Δt ist dabei die Diskretisierung, die festlegt, in wieviele Intervalle die Trajektorie zum Zweck der Mittelwertbestimmung zerlegt wird.
- Δt ist nicht frei wählbar:
- es muß gewährleistet sein, daß 2 aufeinander folgende Zeitpunkte *hinreichend verschiedene* Zustände darstellen.
- insbesondere ist Δt **nicht** gleich der Länge des Integrationszeitschrittes (s.u.).
- “hinreichend verschieden” wird später so definiert, daß **keine Korrelationen** zwischen den Eigenschaften der Zustände existieren.
- m.a.W: hat man N Zeitschritte simuliert, so heißt dies **nicht**, daß man über eine statistische Stichprobe aus N Einzelmessungen verfügt.

Endliche Differenzmethoden

eine Standardmethode zur Lösung gewöhnlicher Differentialgleichungen wie z. B.

$$m_i \ddot{q}_i = - \frac{\partial \mathcal{V}(\{q_k\})}{\partial q_i} \quad i = 1, \dots, N$$

basiert auf der Approximation der Differentialquotient durch endliche Differenzenquotienten, z. B.

$$\dot{q}_i = \frac{dq_i}{dt} \approx \frac{\delta q_i}{\delta t}$$

wobei δt ein kleines aber endliches Zeitintervall, δq_i die dazugehörige Differenz der Orte des Teilchens ist, also

$$\dot{q} \approx \frac{q(t_{end}) - q(t_{an})}{t_{end} - t_{an}}$$

Wahl von δt :

- deutlich kleiner als die Zeit, in der sich das Atom um eine Länge vergleichbar seines Durchmessers bewegt.
- deutlich kleiner als die Periode der schnellsten Schwingung (Bewegungsmode), an der das Atom beteiligt ist

Der Verlet-Algorithmus

Zweck: Lösung einer oder mehrerer gekoppelter Differentialgleichungen 2. Ordnung vom Typ $\ddot{y}(x) = f(y)$, also eines Spezialfalles der allgemeinen DGL $\ddot{y}(x) = f(\dot{y}, y, x)$. Mit $y \rightarrow q_i$ (q_i sei eine Koordinate, z. B., x_1, y_3, z_{137}) und $x \rightarrow t$ läßt sich das Verfahren auf die Newtonschen EOMs (“equations of motion”) anwenden.

In diesem Falle ist $f_i(q_i)$ die auf die Koordinate q_i wirkende **Kraft**, die sich aus dem Wechselwirkungspotential \mathcal{V} ergibt

$$m_i \ddot{q}_i(t) = f_i(q_i) = -\frac{\partial \mathcal{V}(\{q_k\})}{\partial q_i}$$

Verlet-Algorithmus

Taylorentwicklung für kurzes Zeitinkrement δt :

$$\text{vorwärts: } q_i(t + \delta t) = q_i(t) + \dot{q}_i(t) \cdot \delta t + \frac{1}{2}\ddot{q}_i(t) \cdot (\delta t)^2 \pm \dots$$

$$\text{rückwärts: } q_i(t - \delta t) = q_i(t) + \dot{q}_i(t) \cdot (-\delta t) + \frac{1}{2}\ddot{q}_i(t) \cdot (-\delta t)^2 \pm \dots$$

$$\text{Aufaddieren: } q_i(t + \delta t) + q_i(t - \delta t) = 2q_i(t) + \ddot{q}_i(t) \cdot (\delta t)^2$$

Nach Umformen erhält man: $q_i(t + \delta t) = 2q_i(t) - q_i(t - \delta t) + \ddot{q}_i(t) \cdot (\delta t)^2$

hat man $q_i(t + \delta t)$ auf diese Weise bestimmt, so läßt sich daraus $q_i(t + 2\delta t)$ berechnen:
mit $t' := t + \delta t$ wird $q_i(t + \delta t) \rightarrow q_i(t')$ und $q_i(t) \rightarrow q_i(t' - \delta t)$,
was man wieder in die Gleichung einsetzen kann.

Verlet-Algorithmus

Startproblem ($t = 0$): Normalerweise gibt man bei einem Anfangswertproblem im Falle einer DGL 2. Ordnung zwei Größen vor, hier: $q_i(0)$ und $\dot{q}_i(0)$.

Der Algorithmus verlangt stattdessen $q_i(0 - \delta t)$!

Es ist also ein Startschritt erforderlich:

$$t = 0 : \quad q_i(\delta t) = q_i(0) + \dot{q}_i(0) \cdot \delta t + \frac{1}{2} f_i(\{q_k(0)\})$$

$$\text{Danach:} \quad q_i(2\delta t) = \mathcal{P}(q_i(\delta t), q_i(0))$$

$$\text{und allgemein} \quad q_i(t + \delta t) = \mathcal{P}(q_i(t), q_i(t - \delta t))$$

$$\text{mit } \boxed{\mathcal{P}(x_k, x_{k-1}) = 2x_k - x_{k-1} + f(x_k)(\delta t)^2}$$

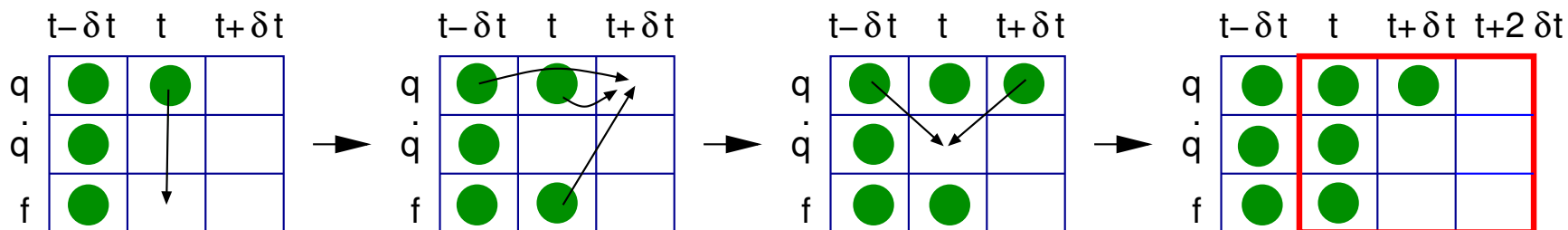
Bestimmung der Geschwindigkeiten durch Subtraktion der beiden Taylorentwicklungen

$$q_i(t + \delta t) - q_i(t - \delta t) = 2\dot{q}_i\delta t$$

$$\text{also } \boxed{\dot{q}_i = \frac{q_i(t + \delta t) - q_i(t - \delta t)}{2\delta t}} \quad (\text{“zentrale Differenz”})$$

Verlet-Algorithmus

Datenfluss



Vorzüge

zeitlich umkehrbar

einfach

Nachteile

Geschwindigkeiten werden “asynchron” berechnet

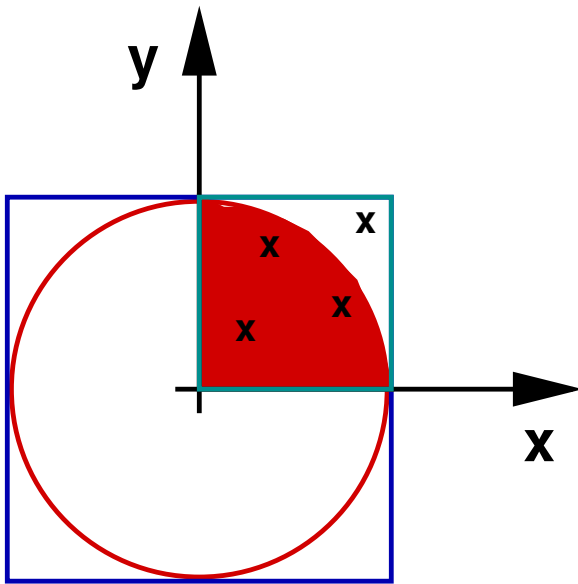
Fehler von \dot{q} ist 2. Ordnung in δt

Monte Carlo Methoden

(entwickelt während des II. Weltkriegs von von Neumann, Ulam, und Metropolis zur Untersuchung der Diffusion von Neutronen in spaltbaren Materialien)

- Name rührt daher, daß massiver Gebrauch von Zufallszahlen gemacht wird
- es gibt eine Vielzahl verschiedener Monte Carlo-Schemata, die vorstellbar und/oder getestet sind.
- wichtigstes: **Metropolis Monte Carlo Methode**
- Zweck: Generierung einer **Trajektorie im Phasenraum**, die Stichproben eines gewählten statistisch-mechanischen Ensembles erstellt.
- maW: die Wahrscheinlichkeit, einen Punkt im Phasenraum entlang dieser Trajektorie zu finden, muß konsistent mit der Dichteverteilung ρ des Ensembles sein
- letztendlich ist die Trajektorie weniger interessant als die Mittelwerte von Observablen, die makroskopisch meßbar sind:
⇒ Berechnung von **multidimensionalen Integralen vom Typ** $\langle O \rangle = \int E(\Gamma)\rho(\Gamma)d\Gamma$
- nichttriviale Aufgabe, MC ist die **einzig**e Methode für vieldimensionale Integrale

Monte Carlo Integration: “hit and miss” Algorithmus



Problem: numerische Abschätzung der Fläche des Einheitskreises oder, dazu äquivalent, numerische Bestimmung von π

- zunächst generiert man einen Satz von Paaren unabhängiger Zufallszahlen, die von einer uniformen (gleichförmigen) Verteilung von Zufallszahlen auf dem Intervall $[0; 1]$ “gezogen” werden. Jedes Paar von Zufallszahlen bestimmt einen Punkt in der (x,y) -Ebene.

- als nächstes berechnet man den Abstand $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ vom Ursprung
- Vergleiche r mit 1:
 - wenn $r \leq 1$, dann hat der “Versuchsschuß” den Kreis getroffen;
 - wenn $r > 1$, dann hat er ihn verfehlt.

Monte Carlo Integration: “hit and miss” Algorithmus

- das Ergebnis ist statistischer Natur: jeder Punkt (x) hat die gleiche Wahrscheinlichkeit.
- man registriert die Zahl τ_{shot} der Schüsse und die Zahl τ_{hit} der Treffer im roten Gebiet.
- offensichtlich gilt:

$$\frac{\tau_{hit}}{\tau_{shot}} \approx \frac{\text{Fläche des Einheitsviertelkreises}}{\text{Fläche des Einheitsquadrates}} = \frac{\pi}{4} \quad \Longrightarrow \quad \pi \approx \frac{4\tau_{hit}}{\tau_{shot}}$$

- Die Grundlage des Algorithmus ist die Generierung von $2\tau_{shot}$ Zufallszahlen (s.u.)
- **Schätzwert** für π hängt von der Zahl der Schüsse ab, der Fehler ist von der Größenordnung $1/\sqrt{\tau_{shot}}$ [$\mathcal{O}(\tau_{shot}^{-1/2})$]
- \Longrightarrow für 10^8 Versuche kann man eine Genauigkeit von $1/10^4$, also 4 Stellen erwarten (z. B. 3.14173 statt 3.14159...)

Monte Carlo Integration: “Sample Mean Integration”

- allgemeiner anwendbar als der “hit and miss”-Algorithmus
- genauerer Schätzwert für das Integral
- man betrachte dazu das Integral $F = \int_{x_1}^{x_2} dx f(x) = \int_{x_1}^{x_2} dx \rho(x) \left(\frac{f(x)}{\rho(x)} \right)$
mit einer beliebigen Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktion ρ .
- es werde eine Anzahl Versuche τ gemacht, wovon jeder darin besteht, eine Zufallszahl ζ_τ aus der Verteilung $\rho(x)$ im Intervall $[x_1; x_2]$ zu ziehen.
- offensichtlich gilt: $F = \left\langle \frac{f(\zeta_\tau)}{\rho(\zeta_\tau)} \right\rangle_{\text{Versuche}}$
 $\langle \dots \rangle_{\text{Versuche}}$ ist der Mittelwert über alle Versuche

Monte Carlo Integration: “Sample Mean Integration”

- in unserem Beispiel: $\frac{\pi}{4} = \int_0^1 dx \sqrt{1-x^2}$, also $f(x) = \sqrt{1-x^2}$.
- einfachste Anwendung: $\rho(x)$ ist uniform

$$\rho(x) = \begin{cases} \frac{1}{x_2-x_1} & \text{wenn } x_1 \leq x \leq x_2 \\ 0 & \text{andernfalls} \end{cases}$$

- dann kann F abgeschätzt werden durch

$$\begin{aligned} F &= \left\langle \frac{f(\zeta_\tau)}{\rho(\zeta_\tau)} \right\rangle &= \frac{1}{\tau_{max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{max}} \frac{f(\zeta_\tau)}{\rho(\zeta_\tau)} \\ &= \frac{1}{\tau_{max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{max}} \frac{f(\zeta_\tau)}{\frac{1}{x_2-x_1}} &= \frac{x_2-x_1}{\tau_{max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{max}} f(\zeta_\tau) \\ &= \frac{x_2-x_1}{\tau_{max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{max}} \sqrt{1-\zeta_\tau^2} \end{aligned}$$

(vgl. Simpson-Regel)

Monte Carlo Integration: “Sample Mean Integration”

- natürlich ist das Verfahren für eine einfache 1-dimensionale Integration **nicht konkurrenzfähig** zur normalen numerischen Integration (mit Hilfe der Simpson-Regel oder der Trapezregel)
- mit Hilfe der Simpson-Regel würden z. B. schon 10^4 Schritte ausreichen, um π auf 7 Stellen zu berechnen (im Ggs. zu 10^8 Schritten für eine Genauigkeit von 4 Stellen)

Monte Carlo Integration: “Sample Mean Integration”

- **aber:**

für die vieldimensionalen Integrale der statistischen Mechanik ist die “Sample Mean Integration” die **einzig sinnvolle Methode**, eine vernünftige Wahl von $\rho(x)$ vorausgesetzt.

- man betrachte z. B. das Konfigurationsintegral $Z_{NVT} = \int d\vec{r} \exp(-\beta\mathcal{V}(\{q_k\}))$ für ein System aus nur $N = 100$ Atomen in einem Würfel der Kantenlänge L ($V = L^3$).

- $d\vec{r}$ repräsentiert eine 300-dimensionale Integration!

eine **extrem ungenaue** Integration mit der Simpson-Regel würde 10 Funktionsauswertungen in jeder “Richtung” erfordern, um den Bereich $[0; L]$ vernünftig aufzuspannen

⇒ 10^{300} Funktionsauswertungen

unmöglich

- außerdem würde der Integrand für die überwältigende Mehrzahl der Funktionsauswertungen aufgrund eines ungünstigen Boltzmannfaktors (ungünstige Überlappung von Atomen, sogenannte “bad contacts”) praktisch gleich Null sein und **nur wenige** Punkte (Konfigurationen) würden signifikant zum Integral beitragen

Monte Carlo Integration: “Sample Mean Integration”

Das “Sample-mean Integration” Verfahren sähe also folgendermaßen aus:

- wähle eine **zufällige** Konfiguration (Punkt im 300-dimensionalen Konfigurationsraum), indem 300 Zufallszahlen im Bereich $[0; L]$, als Tripel zusammengefasst, die Koordinaten jedes Atoms bestimmen
- berechne potentielle Energie $\mathcal{V}(\tau)$ und den Boltzmannfaktor
- wiederhole diese beiden Schritte **viele** Male.
- das Konfigurationsintegral kann dann abgeschätzt werden mittels

$$Z_{NVT} = \frac{V^N}{\tau_{max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{max}} \exp[-\beta\mathcal{V}(\tau)]$$

- man kann erwarten, daß man weniger als 10^{300} Konfigurationen für eine vernünftige Schätzung benötigt
- **aber** wieder würde die überwältigende Mehrzahl der Konfigurationen zu einem Boltzmannfaktor ≈ 0 führen (“**unnötige Arbeit**”)

Monte Carlo Integration: “Sample Mean Integration”

- \implies für dichte Flüssigkeiten übersteigt der Rechenzeitbedarf der Methode die Fähigkeiten heutiger (und wohl auch zukünftiger) Computer
- Die Methode wurde angewandt auf die Untersuchung der strukturellen Eigenschaften von Fluiden aus harten Kugeln bei niedriger Dichte (Alder et al, 1955)
- die Probleme mit den vieldimensionalen Integralen der statistischen Mechanik kommen daher, daß die Verteilung **extrem scharfe Maxima der Dichtefunktion** besitzt und riesige Regionen die Dichte $\rho \approx 0$ besitzen!
- Analoge Probleme treten bei der Berechnung von Ensemblemittelwerten auf:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{NVT} = \frac{\int d\vec{r} \mathcal{A} \exp(-\beta \mathcal{V}(\{\vec{r}\}))}{\int d\vec{r} \exp(-\beta \mathcal{V}(\{\vec{r}\}))} \approx \frac{\sum_{\tau=1}^{\tau_{max}} \mathcal{A}(\tau) \exp(-\beta \mathcal{V}(\tau))}{\sum_{\tau=1}^{\tau_{max}} \exp(-\beta \mathcal{V}(\tau))}$$

- für realistische Dichten kann das Problem gelöst werden, indem die Zufallskoordinaten von einer **nichtgleichförmigen** Verteilung ermittelt werden.
- \implies **Importance Sampling** (Metropolis-Sampling)

Importance Sampling

Zufallszahlen werden von einer nichtgleichförmigen Verteilung $\rho(x)$ ausgewählt, wodurch die Funktionsauswertungen auf die Regionen im Phasenraum konzentriert werden, die die **wichtigen** (“important”) Beiträge zur Zustandssumme machen:

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{NVT} = \int d\Gamma \rho_{NVT}(\Gamma) \mathcal{A}(\Gamma)$$

mit $\rho_{NVT}(\Gamma) = \frac{1}{Z_{NVT}} \exp[-\beta \mathcal{V}(\Gamma)]$. Der Integrand lautet also $\mathcal{A}(\Gamma) \rho_{NVT}(\Gamma)$.

Sammelt man nun Konfigurationen von einer (frei wählbaren) Verteilung ρ , so kann man das Integral abschätzen als

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{NVT} = \left\langle \frac{\mathcal{A} \rho_{NVT}}{\rho} \right\rangle_{Versuche}$$

Für die meisten Funktionen $\mathcal{A}(\Gamma)$ ist der Integrand $\rho_{NVT} \mathcal{A}$ nur dort signifikant, wo ρ_{NVT} signifikant ist. In diesem Falle sollte also **die Wahl $\rho = \rho_{NVT}$** eine akkurate Abschätzung des Integrals ermöglichen.

(funktioniert meistens, nicht immer!)

Metropolis Monte Carlo

- im Falle $\rho = \rho_{NVT}$ gilt also $\langle \mathcal{A} \rangle_{NVT} = \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{Versuche}}$
- wir haben das Problem nur *neu formuliert*, jedoch nicht gelöst!
- Das Problem lautet nun:
Wie kann ich eine kanonische Verteilung generieren?
- Ein solches Verfahren wurde von Metropolis et al. (1953) entwickelt.
- die Schwierigkeit:
Wie findet man eine Methode, die eine *Sequenz* von *zufälligen Zuständen* so generiert, daß *nach Ende der Simulation* jeder Zustand mit der adäquaten Wahrscheinlichkeit vorkam?
- Dies ist möglich, und sogar so, daß man **nie** den Normierungsfaktor von ρ_{NVT} , also die Zustandssumme selbst, berechnen muß.
- die Methode:
Generierung einer Markov-Kette

Markov-Ketten

Definition: Eine Markov-Kette ist eine Sequenz von Versuchen (“Versuchskonfigurationen”), die folgenden zwei Bedingungen genügt:

- a) Das Ergebnis jedes Versuchs gehört zu einer **endlichen** Menge möglicher Ergebnisse, $\{\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \dots, \Gamma_m, \dots, \Gamma_n, \dots\}$, dem **Zustandsraum**.
 - b) Das Ergebnis jedes Versuchs hängt **allein vom unmittelbar vorhergehenden** Zustand ab.
-

- 2 Zustände Γ_m und Γ_n sind über eine **Übergangswahrscheinlichkeit** Π_{mn} verknüpft, die die Wahrscheinlichkeit für den Übergang vom Zustand Γ_m nach Γ_n (kurz m nach n) darstellen.
- in einem endlichen Zustandsraum, kann man die Verteilungsfunktion ρ als Vektor $\vec{\rho} = (\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n)$ charakterisieren
- die Π_{mn} sind dann die Elemente einer Matrix **Π**

Markov-Ketten

- man startet mit einer Anfangsverteilung $\vec{\rho}^{(1)}$.
- die Verteilungsfunktion

$$\text{nach einem Schritt: } \vec{\rho}^{(2)} = \mathbf{\Pi} \cdot \vec{\rho}^{(1)}$$

$$\text{nach 2 Schritten: } \vec{\rho}^{(3)} = \vec{\rho}^{(2)} \cdot \mathbf{\Pi} = \vec{\rho}^{(1)} \cdot \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{\Pi}$$

$$\dots \quad \vec{\rho}^{(4)} = \vec{\rho}^{(1)} \cdot \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{\Pi}$$

and so on

- schließlich wird dies zu einer **Grenzverteilung** $\vec{\rho}$ konvergieren:

$$\vec{\rho} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \vec{\rho}^{(1)} \mathbf{\Pi}^\tau$$

- die Wahrscheinlichkeit, daß ein Übergang vom Zustand m in irgendeinen Zustand (des endlichen Zustandsraumes) passiert, inkl. des Übergangs $m \rightarrow m$ (kein Übergang), ist gleich 1 (100%).
- eine solche Matrix $\mathbf{\Pi}$ mit $\sum_n \Pi_{mn} = 1$ heißt **stochastische Matrix** (da ihre Zeilen sich zu 1 addieren).

Markov-Ketten

- Wenn also die Grenzverteilung existiert, dann muß offensichtlich folgende Eigenwertgleichung gelten:

$$\vec{\rho} \cdot \mathbf{\Pi} = \vec{\rho} = \vec{\rho} \cdot \mathbf{1}$$

oder $\sum_m \rho_m \Pi_{mn} = \rho_n$

- Perron-Frobenius-Theorem: In einer irreduziblen Markovkette (eine, in der jeder Zustand von jedem anderen Zustand aus erreicht werden kann) gibt es einen linksseitigen Eigenwert 1, für den der Eigenvektor gleich der Grenzverteilung ist. Die anderen Eigenwerte sind kleiner als 1 und bestimmen die Konvergenzrate.
- ρ ist unabhängig von der Anfangsverteilung $\vec{\rho}^{(1)}$
- Dies ist eine extrem wichtige Eigenschaft:
Konsequenz: thermodynamische Ergebnisse hängen nicht von der Wahl des Anfangszustand ab!

Beispiel für eine Markovkette

Zuverlässigkeit des Rechenzentrums:

Man beobachtet:

- Wenn heute alles funktioniert, dann wird es auch morgen mit 60%iger Wahrscheinlichkeit funktionieren!
- Wenn heute nichts geht, dann ist die Wahrscheinlichkeit 70%, daß morgen auch nichts funktioniert!

Der Zustandsraum hat 2 Zustände (1. Zustand: \uparrow 2. Zustand: \downarrow)

$$\Pi = \begin{pmatrix} 0.6 & 0.4 \\ 0.3 & 0.7 \end{pmatrix}$$

Wie sehen die Aussichten aus, in den nächsten Tagen arbeiten zu können?

Beispiel für eine Markovkette

Fall I: Heute funktioniert der Rechner

(good news?)

also: $\vec{\rho}^{(1)} = (1, 0)$

morgen? $\vec{\rho}^{(2)} = \vec{\rho}^{(1)} \cdot \mathbf{\Pi} = (0.6, 0.4)$

übermorgen? $\vec{\rho}^{(3)} = \vec{\rho}^{(2)} \cdot \mathbf{\Pi} = (0.48, 0.52)$

$$\vec{\rho}^{(4)} = \vec{\rho}^{(3)} \cdot \mathbf{\Pi} = (0.444, 0.556)$$

$$\vec{\rho}^{(5)} = \vec{\rho}^{(4)} \cdot \mathbf{\Pi} = (0.4332, 0.5668)$$

...

$$\vec{\rho} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \vec{\rho}^{(1)} \cdot \mathbf{\Pi}^\tau = (0.4286, 0.5714)$$
$$= (3/7, 4/7)$$

Beispiel für eine Markovkette

Fall II: Heute funktioniert der Rechner nicht

(bad news?)

also: $\vec{\rho}^{(1)} = (0, 1)$

morgen? $\vec{\rho}^{(2)} = \vec{\rho}^{(1)} \cdot \mathbf{\Pi} = (0.3, 0.7)$

übermorgen? $\vec{\rho}^{(3)} = \vec{\rho}^{(2)} \cdot \mathbf{\Pi} = (0.39, 0.61)$

$\vec{\rho}^{(4)} = \vec{\rho}^{(3)} \cdot \mathbf{\Pi} = (0.417, 0.583)$

$\vec{\rho}^{(5)} = \vec{\rho}^{(4)} \cdot \mathbf{\Pi} = (0.4251, 0.5749)$

\implies In vier Tagen sind unsere Chancen, arbeiten zu können, praktisch unabhängig von der heutigen Situation!

Metropolis Monte Carlo

- für das kanonische Ensemble kennen wir die stochastische Matrix der Übergangswahrscheinlichkeiten nicht
- stattdessen kennen wir aber die Grenzverteilung

$$\frac{\rho_n}{\rho_m} = \frac{\exp(-\beta\mathcal{V}_n)}{\exp(-\beta\mathcal{V}_m)} = \exp[-\beta(\mathcal{V}_n - \mathcal{V}_m)]$$

- es gibt viele Möglichkeiten, dies zu erreichen. \implies Wahlfreiheit
- insbesondere können wir die unnötig strenge Bedingung der **mikroskopischen Reversibilität** fordern:

$$\rho_m \Pi_{mn} = \rho_n \Pi_{nm} \iff \frac{\rho_n}{\rho_m} = \frac{\Pi_{mn}}{\Pi_{nm}}$$

das bedeutet, daß das Verhältnis der *direkten* Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den beiden Zuständen gleich ρ_m/ρ_n ist: die anderen Übergänge müssen also das korrekte Verhältnis nicht erzwingen.

Metropolis Monte Carlo

Die Wahl von Metropolis et al.:

$$\Pi_{mn} = \alpha_{mn} \quad \text{wenn } \rho_n \geq \rho_m \quad \text{und } m \neq n$$

$$\Pi_{mn} = \alpha_{mn}(\rho_n/\rho_m) \quad \text{wenn } \rho_n < \rho_m \quad \text{und } m \neq n \quad (\text{also } \Pi_{mn} < \alpha_{mn})$$

$$\Pi_{mm} = 1 - \sum_{n \neq m} \Pi_{mn}$$

α_{mn} ist eine symmetrische stochastische Matrix: $\alpha_{mn} = \alpha_{nm}$

meist wird $\alpha_{mn} = \text{const.}$ gewählt.

Metropolis Monte Carlo

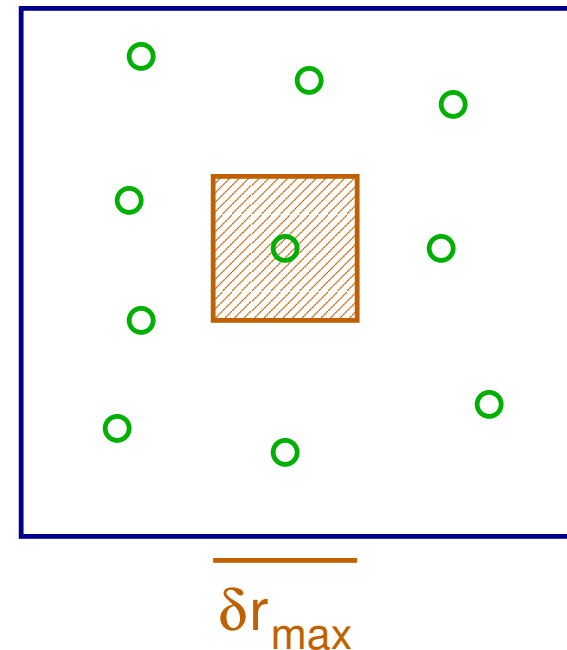
Beweis:

- nach Voraussetzung ist α_{mn} eine stochastische Matrix, also $\sum_m \alpha_{mn} = 1$
- daher gilt: $\sum_{m \neq n} \Pi_{mn} < 1$,
weil der Faktor ρ_n/ρ_m nur dann benutzt wird, wenn er kleiner als 1 ist.
- also $\Pi_{mn} < \alpha_{mn}$ für alle $m \neq n$.
- man definiert $\Pi_{nn} := 1 - \sum_{m \neq n} \Pi_{mn}$,
also ist $\mathbf{\Pi}$ eine stochastische Matrix.
- wenn $\rho_n > \rho_m$, dann ist $\Pi_{mn} = \alpha_{mn}$ und $\Pi_{nm} = \alpha_{nm}(\rho_m/\rho_n)$
- also: $\Pi_{nm}\rho_n = \alpha_{nm}\rho_m = \alpha_{mn}\rho_m = \Pi_{mn}\rho_m$
- und damit ist auch die mikroskopische Reversibilität erfüllt und jeder Zustand erscheint mit der korrekten kanonischen Wahrscheinlichkeit

Metropolis Monte Carlo: Implementation

- starte von einem Zustand m , definiert durch Angabe aller Atomkoordinaten.
- * suche zufällig ein Atom aus
- ziehe 3 Zufallszahlen aus dem Intervall $[0; 1]$ und verschiebe das ausgewählte Atom entsprechend dieser Zufallszahlen innerhalb eines Volumens $(2\delta r_{max})^3$ um die Position des gewählten Atoms

nach der Verschiebung befindet sich das Atom irgendwo (mit gleicher Wahrscheinlichkeit) in der schraffierten Region



Metropolis Monte Carlo: Implementation

- dieser Schritt definiert α :
 $\alpha_{mn} = 1/N_R$ wenn die Endposition innerhalb des schraffierten Bereiches
 $\alpha_{mn} = 0$ andernfalls
 N_R ist die große (aber, wegen der endlichen Genauigkeit der Zahlendarstellung im Rechner, immer endliche) Zahl der Zustände mit dem Atom i irgendwo in der schraffierten Region.
- δr_{max} ist ein **geeignet gewählter** Parameter
- berechne $(\mathcal{V}_n - \mathcal{V}_m)$ und daraus ρ_n/ρ_m
- **Fall α** wenn $\rho_n > \rho_m$, dann akzeptiere die Verschiebung und gehe zurück zu *
- wenn $\rho_m \geq \rho_n$, dann akzeptiere die Verschiebung mit einer Wahrscheinlichkeit $\rho_n/\rho_m = \exp[-\beta(\mathcal{V}_n - \mathcal{V}_m)]$ folgendermaßen:
 - a) berechne $\exp[-\beta(\mathcal{V}_n - \mathcal{V}_m)]$ (< 1 und > 0)
 - b) ermittle eine Zufallszahl im Intervall $[0; 1]$.

Metropolis Monte Carlo: Implementation

- **Fall β** wenn die Zufallszahl kleiner als $\exp[-\beta(\mathcal{V}_n - \mathcal{V}_m)]$ ist, dann akzeptiere die Verschiebung und gehe zurück zu *
- **Fall γ** wenn nicht, dann akzeptiere die Verschiebung nicht, man ändere also die Koordinaten von Atom i nicht, zähle den Zustand m **noch einmal** und gehe zurück zu * (Π_{mm} -Fall!)

Monte Carlo Simulation: dieser Zyklus wird millionen- oder milliardenfach wiederholt

Bemerkungen

- δr_{max} wird normalerweise so gewählt, daß die mittlere Akzeptanzrate ungefähr 50 % beträgt:
 - sehr hohe Akzeptanz bedeutet geringe Energieunterschiede und damit **langsame Bewegung durch den Konfigurationsraum** (δr_{max} ist klein!)
 - sehr niedrige Akzeptanz bedeutet, daß die meisten Energieänderungen sehr ungünstig sind, weil δr_{max} zu groß ist und daher häufig eine signifikante Überlappung des Atoms i mit anderen Atomen zustande kommt
- eine typische Simulation dauert 10^5 bis 10^6 Durchgänge (1 Durchgang (“pass”) = eine versuchte Verschiebung / Atom)
- Akzeptanzrate von 0.5 ist nicht notwendigerweise das Optimum. Dies hängt von Systemgröße, Wechselwirkungsenergie, Temperatur, Dichte etc. ab.
- Man kann die zugrundeliegende stochastische Matrix α auch verändern, z. B. so, daß mehrere oder alle Atome gleichzeitig verschoben werden.

Bemerkungen

- man kann nicht über alle Zustände summieren
⇒ Z_{NVT} ist nicht direkt berechenbar
- Konsequenz: es gibt kein direktes Verfahren, um die thermodynamischen Größen “statistischer Natur” wie A , S und μ zu berechnen.
- dies gelingt mit Hilfe anderer Techniken wie
Thermodynamische Integration
Umbrella Sampling
Großkanonische Monte Carlo-Methoden