

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VIII
Tabellenverzeichnis	XI
1 Einführung	1
2 Grundlagen der Statistischen Physik	5
2.1 Einführung	5
2.2 Einige Grundbegriffe der Wahrscheinlichkeitsrechnung	7
2.2.1 Wahrscheinlichkeit für diskrete Verteilungen	7
2.2.2 Wahrscheinlichkeit für kontinuierliche Verteilungen	8
2.2.3 Mittelwerte und Schwankungen	9
2.3 Einige Grundbegriffe der klassischen Mechanik	10
2.3.1 Bewegungsgleichungen	10
2.3.2 Hamilton-Funktion für Systeme mit N Teilchen	11
2.4 Einige Grundbegriffe der Statistischen Physik	12
2.4.1 Statistik im Phasenraum	12
2.4.2 Verteilungsfunktionen	15
2.4.3 Liouvillescher Satz	18
2.4.4 Virtuelle Gesamtheiten nach Gibbs	19
2.4.5 Meß-, Zeit- und Ensemblemittel	21
2.4.6 Thermodynamische Funktionen und Relationen	22
2.4.7 Thermodynamische Größen aus der Zustandssumme	25
2.4.8 Thermodynamische Größen aus der radialen Verteilungsfunktion	27
2.4.9 Transportgrößen aus Korrelationsfunktionen	31
2.4.10 Die Langevin-Gleichung	37
3 Intra- und intermolekulare Wechselwirkungspotentiale	42
3.1 Quantenmechanik der zwischenmolekularen Wechselwirkung	43
3.2 Klassische Ansätze der zwischenmolekularen Wechselwirkung	44
3.3 Störungstheorie der langreichweitigen intermolekularen Wechselwirkung	45
3.4 Potentialfunktionen bei mittleren und großen Abständen	46
3.4.1 Attraktive Wechselwirkung	46
3.4.2 Repulsive Wechselwirkung	47
3.4.3 Das Potential der nichtbindenden Wechselwirkung	48
3.5 Nichtadditive Beiträge zur zwischenmolekularen Wechselwirkung	49
3.6 Das Potential äußerer Felder	50
3.7 Molekulare Systeme	51
3.7.1 Starre Molekülmodelle	51
3.7.2 Molekülmodelle mit inneren Freiheitsgraden	52
3.7.3 Torsionsenergie	54
3.7.4 H-Brücken-Potential	55
3.8 Zusammenfassung	55

3.9	Zur Bestimmung der Parameter empirischer Potentialfunktionen	57
3.9.1	Die Parameter des Lennard-Jones-Potentials	57
3.9.2	Die Mischungsregel von Lorentz-Berthelot	59
4	Molekulardynamik (MD) – Ziele, Aufgaben, Methoden	60
4.1	Molekulardynamische Simulationen – Grundgedanken –	60
4.2	Der prinzipielle Ablauf einer MD-Simulation	60
4.3	Algorithmen zur Trajektorienberechnung	61
4.3.1	Harte Kugeln, <i>square-well</i> -Potential	62
4.3.2	Kontinuierliche Potentiale	65
4.3.3	Simulation mehratomiger Moleküle	68
4.3.4	Die Gesamtenergie als Kontrollgröße	73
4.4	Periodische Randbedingungen	74
4.5	Potential <i>cutoff</i> und <i>shifted forces</i>	75
4.5.1	Der <i>cutoff</i> -Radius	76
4.5.2	Die <i>minimum-image</i> -Konvention	76
4.5.3	<i>shifted forces</i>	77
4.6	Nachbarschaftstabellen, <i>linked-cell</i> -Technik	77
4.7	<i>multiple-time-step</i> -Methode	79
4.8	Vorgabe von Druck und Temperatur	79
4.9	Langreichweitige Wechselwirkungen	80
5	Erweiterte Molekulardynamik-Methoden	85
5.1	Erweiterte klassische Gleichgewichtsensemble	85
5.1.1	Bildung nicht-mikrokanonischer Ensemble	86
5.1.2	Bewegungsgleichungen für erweiterte Systeme	88
5.1.3	Bewegungsgleichungen bei zusätzlichen Zwängen	90
5.2	Klassische Nicht-Gleichgewichtsensemble	91
5.3	Quanten-Molekulardynamik	95
6	Direkte Simulation der Boltzmann-Gleichung	99
6.1	Allgemeines	99
6.2	Die Boltzmann-Gleichung	99
6.3	Abkoppeln des Strömungsterms	101
6.4	Dynamisches Monte-Carlo -Verfahren, zufällige Stöße	102
6.5	Die Algorithmen von Nanbu und Bird	102
7	Auswertung	106
7.1	Gleichgewichtseigenschaften	106
7.1.1	Thermodynamische Größen	106
7.1.2	Auswertung von radialen Verteilungsfunktionen	108
7.1.3	<i>cutoff</i> -Korrekturen	110
7.2	Dynamische Größen aus Gleichgewichtssimulationen	111
7.2.1	Auswertung von Korrelationsfunktionen im MD-Lauf	112
7.2.2	Auswertung der Teilchenverschiebungen im MD-Lauf	114
7.2.3	Zur Fehlerabschätzung bei MD- und MC- Simulationen	116
8	Abriß der Monte-Carlo-Methode (H.-L. Vörtler)	119
8.1	Grundbegriffe	119

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VIII
Tabellenverzeichnis	XI
1 Einführung	1
2 Grundlagen der Statistischen Physik	5
2.1 Einführung	5
2.2 Einige Grundbegriffe der Wahrscheinlichkeitsrechnung	7
2.2.1 Wahrscheinlichkeit für diskrete Verteilungen	7
2.2.2 Wahrscheinlichkeit für kontinuierliche Verteilungen	8
2.2.3 Mittelwerte und Schwankungen	9
2.3 Einige Grundbegriffe der klassischen Mechanik	10
2.3.1 Bewegungsgleichungen	10
2.3.2 Hamilton-Funktion für Systeme mit N Teilchen	11
2.4 Einige Grundbegriffe der Statistischen Physik	12
2.4.1 Statistik im Phasenraum	12
2.4.2 Verteilungsfunktionen	15
2.4.3 Liouvillescher Satz	18
2.4.4 Virtuelle Gesamtheiten nach Gibbs	19
2.4.5 Meß-, Zeit- und Ensemblemittel	21
2.4.6 Thermodynamische Funktionen und Relationen	22
2.4.7 Thermodynamische Größen aus der Zustandssumme	25
2.4.8 Thermodynamische Größen aus der radialen Verteilungsfunktion	27
2.4.9 Transportgrößen aus Korrelationsfunktionen	31
2.4.10 Die Langevin-Gleichung	37
3 Intra- und intermolekulare Wechselwirkungspotentiale	42
3.1 Quantenmechanik der zwischenmolekularen Wechselwirkung	43
3.2 Klassische Ansätze der zwischenmolekularen Wechselwirkung	44
3.3 Störungstheorie der langreichweitigen intermolekularen Wechselwirkung	45
3.4 Potentialfunktionen bei mittleren und großen Abständen	46
3.4.1 Attraktive Wechselwirkung	46
3.4.2 Repulsive Wechselwirkung	47
3.4.3 Das Potential der nichtbindenden Wechselwirkung	48
3.5 Nichtadditive Beiträge zur zwischenmolekularen Wechselwirkung	49
3.6 Das Potential äußerer Felder	50
3.7 Molekulare Systeme	51
3.7.1 Starre Molekülmodelle	51
3.7.2 Molekülmodelle mit inneren Freiheitsgraden	52
3.7.3 Torsionsenergie	54
3.7.4 H-Brücken-Potential	55
3.8 Zusammenfassung	55

3.9	Zur Bestimmung der Parameter empirischer Potentialfunktionen	57
3.9.1	Die Parameter des Lennard-Jones-Potentials	57
3.9.2	Die Mischungsregel von Lorentz-Berthelot	59
4	Molekulardynamik (MD) – Ziele, Aufgaben, Methoden	60
4.1	Molekulardynamische Simulationen – Grundgedanken –	60
4.2	Der prinzipielle Ablauf einer MD-Simulation	60
4.3	Algorithmen zur Trajektorienberechnung	61
4.3.1	Harte Kugeln, <i>square-well</i> -Potential	62
4.3.2	Kontinuierliche Potentiale	65
4.3.3	Simulation mehratomiger Moleküle	68
4.3.4	Die Gesamtenergie als Kontrollgröße	73
4.4	Periodische Randbedingungen	74
4.5	Potential <i>cutoff</i> und <i>shifted forces</i>	75
4.5.1	Der <i>cutoff</i> -Radius	76
4.5.2	Die <i>minimum-image</i> -Konvention	76
4.5.3	<i>shifted forces</i>	77
4.6	Nachbarschaftstabellen, <i>linked-cell</i> -Technik	77
4.7	<i>multiple-time-step</i> -Methode	79
4.8	Vorgabe von Druck und Temperatur	79
4.9	Langreichweitige Wechselwirkungen	80
5	Erweiterte Molekulardynamik-Methoden	85
5.1	Erweiterte klassische Gleichgewichtsensemble	85
5.1.1	Bildung nicht-mikrokanonischer Ensemble	86
5.1.2	Bewegungsgleichungen für erweiterte Systeme	88
5.1.3	Bewegungsgleichungen bei zusätzlichen Zwängen	90
5.2	Klassische Nicht-Gleichgewichtsensemble	91
5.3	Quanten-Molekulardynamik	95
6	Direkte Simulation der Boltzmann-Gleichung	99
6.1	Allgemeines	99
6.2	Die Boltzmann-Gleichung	99
6.3	Abkoppeln des Strömungsterms	101
6.4	Dynamisches Monte-Carlo -Verfahren, zufällige Stöße	102
6.5	Die Algorithmen von Nanbu und Bird	102
7	Auswertung	106
7.1	Gleichgewichtseigenschaften	106
7.1.1	Thermodynamische Größen	106
7.1.2	Auswertung von radialen Verteilungsfunktionen	108
7.1.3	<i>cutoff</i> -Korrekturen	110
7.2	Dynamische Größen aus Gleichgewichtssimulationen	111
7.2.1	Auswertung von Korrelationsfunktionen im MD-Lauf	112
7.2.2	Auswertung der Teilchenverschiebungen im MD-Lauf	114
7.2.3	Zur Fehlerabschätzung bei MD- und MC- Simulationen	116
8	Abriß der Monte-Carlo-Methode (H.-L. Vörtler)	119
8.1	Grundbegriffe	119

8.2	Einfaches (naives) MC	120
8.2.1	Berechnung der Volumina und Oberflächen von Molekülen	120
8.2.2	Zufällig besetzte Gitter, <i>random walk</i> und Perkolation	121
8.2.3	Statistische Geometrie und poröse Medien	123
8.3	MC-Simulation von Viel-Teilchensystemen (<i>importance sampling</i>)	127
8.3.1	Kanonisches Ensemble und Metropolis-Algorithmus	127
8.3.2	Praktische Realisierung: Hartkugelfluid	130
8.3.3	Simulationen in anderen Ensembles	132
8.3.4	Gibbs-Ensemble-Simulationen (Phasengleichgewichte)	134
9	Anwendungen	138
9.1	Allgemeines	138
9.2	Wäßrige Elektrolytlösungen	139
9.2.1	Potentiale	139
9.2.2	Struktur der Lösungen	142
9.2.3	Energiebeziehungen	157
9.2.4	Dynamische Eigenschaften wäßriger Elektrolytlösungen	160
9.2.5	Elektrolytlösungen an Metalloberflächen	170
9.3	MD-Simulationen zur Diffusion von Gastmolekülen in Zeolithen	181
9.3.1	Wahl der Wechselwirkungs-Parameter	184
9.3.2	Der Einfluß der Kationen auf die Diffusion	187
9.3.3	Die gegenseitige Thermalisierung der Gastmoleküle	190
9.3.4	Trajektorienstudien	192
9.3.5	Ein analytisches Potentialmodell	198
9.3.6	Nicht-Gleichgewichts-Simulationen zur Diffusion in Zeolithen	201
9.3.7	Simulationen von Zeolithen mit blockierten Fenstern	212
9.3.8	Fraktale Eigenschaften der Trajektorien	213
10	Anhang	215
10.1	Maßeinheiten	215
10.2	Einige Eigenschaften der Fourier-Transformierten	217
10.3	Ein MD-Programm für ein Gemisch von Lennard-Jones-Molekülen	217
10.4	Zur Vektorisierung von FORTRAN Programmen	228
	Literaturverzeichnis	232
	Sachwortverzeichnis	247