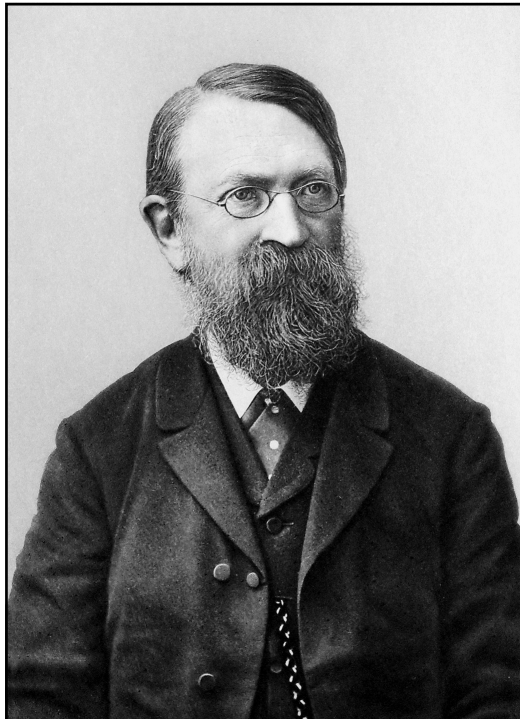


Thermodynamik in der Strukturbiologie
(B.Sc. Biochemie)

**Mikroskopische Bewegung—
makroskopische Thermodynamik**

Wintersemester 2018/19

Peter Güntert



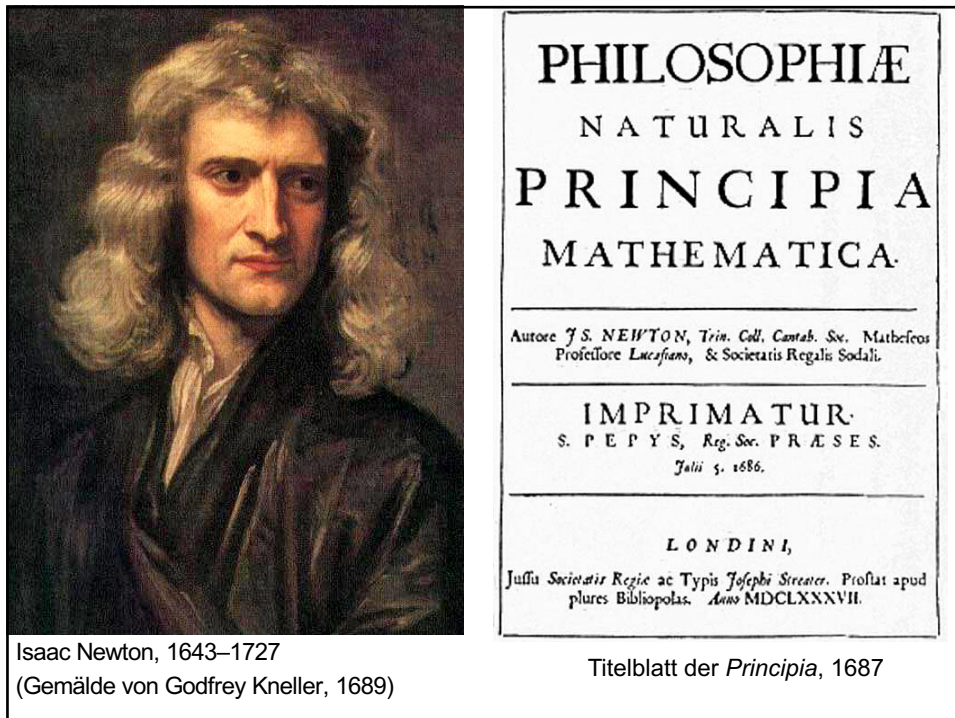
“Ich glaube nicht, dass Atome
existieren.”
(1897)

Ernst Mach, 1838–1916

Makroskopische Beschreibung von Vielteilchensystemen

Klassische Thermodynamik:

- Zustand des Systems wird beschrieben durch wenige, makroskopisch messbare Größen:
 - Anzahl Teilchen N
 - Volumen V
 - Temperatur T
 - Druck P



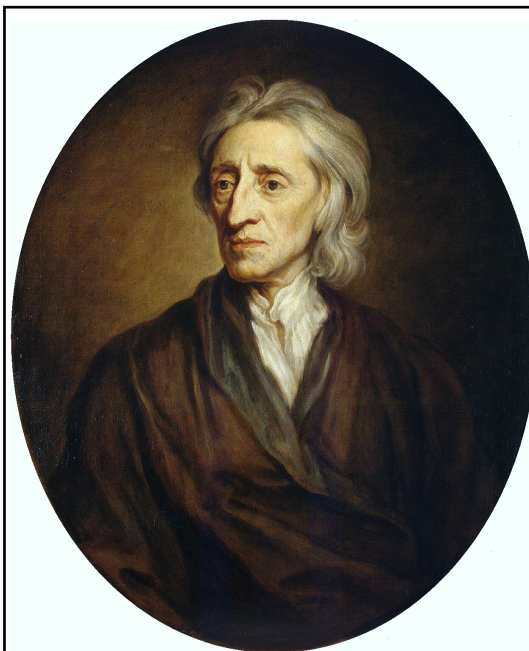
Isaac Newton, 1643–1727
(Gemälde von Godfrey Kneller, 1689)

Titelblatt der *Principia*, 1687

Mikroskopische Beschreibung von Vielteilchensystemen

Klassische Mechanik (oder analog für Quantenmechanik):

- N Teilchen: $i = 1, \dots, N$
- Massen m_i
- Koordinaten \mathbf{r}_i
- Geschwindigkeiten $\mathbf{v}_i = d\mathbf{r}_i/dt$
- Mikroskopischer Zustand des Systems zum Zeitpunkt t bestimmt durch Koordinaten und Geschwindigkeiten aller N Teilchen: $3N$ Freiheitsgrade, $6N$ Parameter
- Bewegung folgt Newtons Gesetz: $m_i \mathbf{a}_i = \mathbf{F}_i$
- Beschleunigungen $\mathbf{a}_i = d\mathbf{v}_i/dt = d^2\mathbf{r}_i/dt^2$
- Wechselwirkung: Kräfte \mathbf{F}_i potenzielle Energie $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$



John Locke, 1632–1704
(Gemälde von Godfrey Kneller, 1697)

224 ELEMENTS OF

whole body, tho' it be most eminently plac'd in the ends of the fingers.

By this sense the tangible qualities of bodies are discern'd; as *hard, soft, smooth, rough, dry, wet, clammy*, and the like.

But the most considerable of the qualities, that are perceiv'd by this sense, are *heat*, and *cold*.

The due temperament of those two opposite qualities, is the great instrument of nature, that she makes use of, in most, if not all, her productions.

Heat, is a very brisk agitation of the insensible parts of the object, which produces in us that sensation, from whence we denominate the object *hot*: so what in our sensation is heat, in the object is nothing but motion. This appears by the way, whereby heat is produc'd: for we see that the rubbing of a brass-nail upon a board, will make it very hot; and the axle-trees of carts and coaches are often hot, and sometimes to a degree, that it sets them on fire, by the rubbing of the nave of the wheel upon it.

On the other side, the utmost degree of *Cold*, is the cessation of that motion of the insen-

Elements of Natural Philosophy (1720)

Statistische Mechanik (Statistische Thermodynamik):

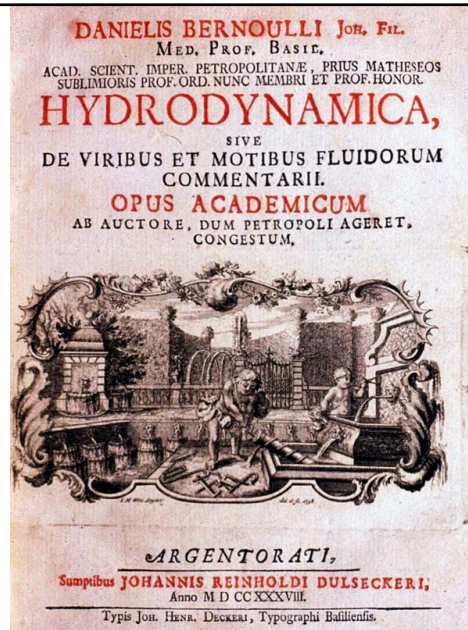
- Können Gesetze der klassischen Thermodynamik aus der Mechanik hergeleitet werden?
- Es ist nicht möglich, die Newtonschen Bewegungsgleichungen für ein System mit vielen (d.h. mehr als 2!) wechselwirkenden Teilchen exakt zu lösen.
- Aber kann das Verhalten makroskopischer thermodynamischer Größen trotzdem hergeleitet werden?
- Betrachten ein System, das aus sehr vielen gleichartigen Teilchen besteht
- Mittelung über nicht direkt beobachtbare Freiheitsgrade

Widerspruch zwischen Mechanik und Thermodynamik?

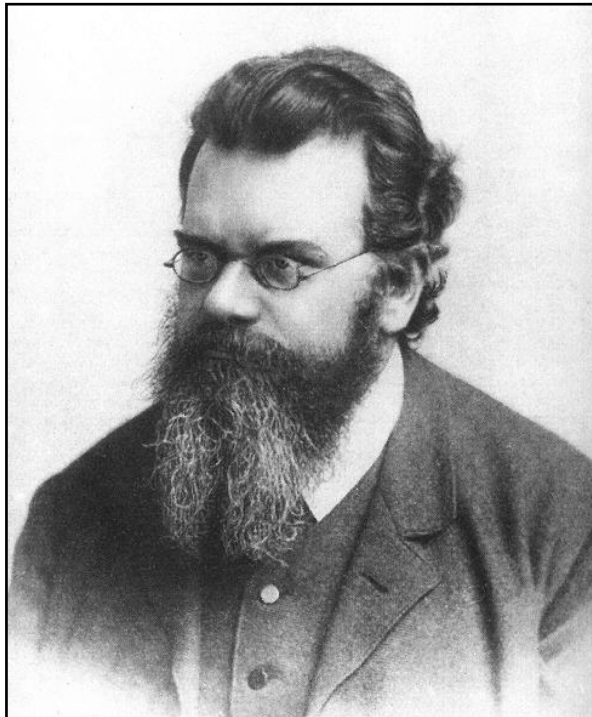
- Thermodynamik hat eine ausgezeichnete Zeitrichtung: Entropie nimmt stets zu (oder bleibt gleich)
- Klassische Mechanik (und Quantenmechanik) sind zeitumkehrinvariant: Vorgänge können genau so gut vorwärts wie rückwärts ablaufen.



Daniel Bernoulli (1700-1782)



Hydrodynamica (1738): Daniel Bernoulli versuchte als erster, eine kinetische Theorie der Gase zu formulieren.



1869

Ludwig Boltzmann, 1844–1906
 (Photo von 1902)

Hörsaal—Mikroskopisch betrachtet

- Luftmoleküle $1, \dots, N$
- Betrachten nur, ob sie sich in der linken oder rechten Hälfte des Raums befinden



- Alle Moleküle links: 1 Möglichkeit
- Moleküle $1, \dots, N/2$ links, $N/2+1, \dots, N$ rechts: 1 Möglichkeit
- Moleküle $1, 3, 5, \dots$ links; $2, 4, 6, \dots$ rechts: 1 Möglichkeit

→ Alle mikroskopischen Zustände gleich wahrscheinlich

Hörsaal—Makroskopisch betrachtet

- Wir können die einzelnen Teilchen nicht "sehen", sondern nur (näherungsweise) bestimmen, wie viele davon sich in der linken Hälfte befinden.
- Wie viele mikroskopische Möglichkeiten gibt es, dass alle N Teilchen in der linken Hälfte sind? → 1 Möglichkeit
- Wie viele mikroskopische Möglichkeiten (Zustände) gibt es, dass genau $N/2$ Teilchen in der linken Hälfte sind?

$$N(N-1)(N-2) \dots (N-N/2+1) / (N/2)! = N! / (N/2)!^2$$
 → SEHR viele Möglichkeiten

Hörsaal im thermodynamischen Gleichgewicht

- Zu jedem Zeitpunkt befindet sich das System in einem dieser mikroskopischen Zustände.
- Das System durchläuft dauernd andere mikroskopische Zustände, weil sich Teilchen von der linken in die rechte Hälfte (oder umgekehrt) bewegen.
- Makroskopisch betrachtet, strebt das System jedoch einem Zustand ("die Hälfte der Teilchen sind links") zu, der sich zeitlich nicht mehr ändert.
- Dies ist der thermodynamische Gleichgewichtszustand.

Zusammenhang zwischen mikro- und makroskopischen Zuständen

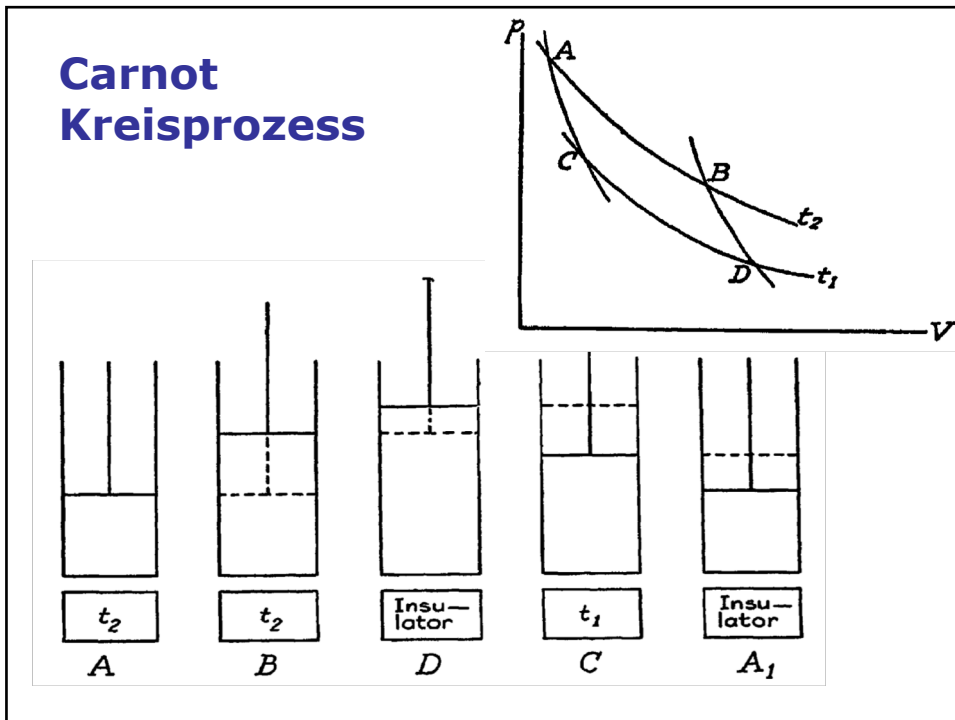
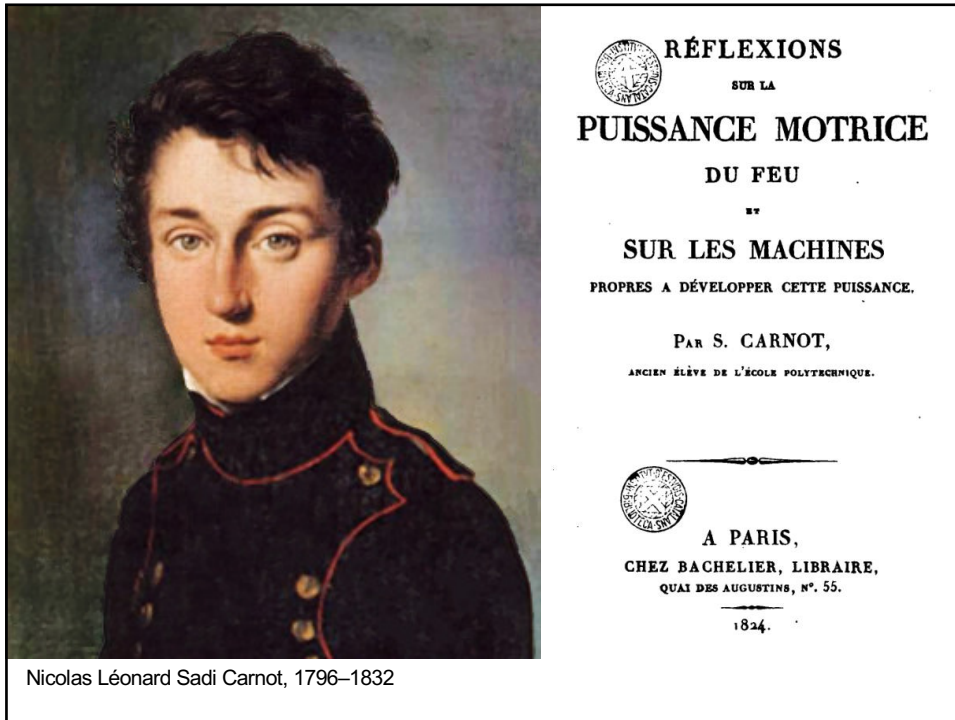
- Wir nehmen an, dass alle mikroskopischen Zustände gleich häufig auftreten.
- Es gibt jedoch sehr viel mehr mikroskopische Möglichkeiten mit $N/2$ Teilchen in der linken Hälfte als solche mit allen N (oder gar keinen) Teilchen links.
- Deshalb werden wir SEHR viel häufiger den makroskopischen Zustand "die Hälfte der Teilchen sind links" beobachten als die makroskopischen Zustände "alle Teilchen sind links" oder "keine Teilchen sind links".
- Wenn sehr viele Teilchen vorhanden sind, ist die Wahrscheinlichkeit, einen makroskopischen Zustand zu sehen, in dem die Anzahl Teilchen in der linken Hälfte signifikant von $N/2$ abweicht, vernachlässigbar klein.

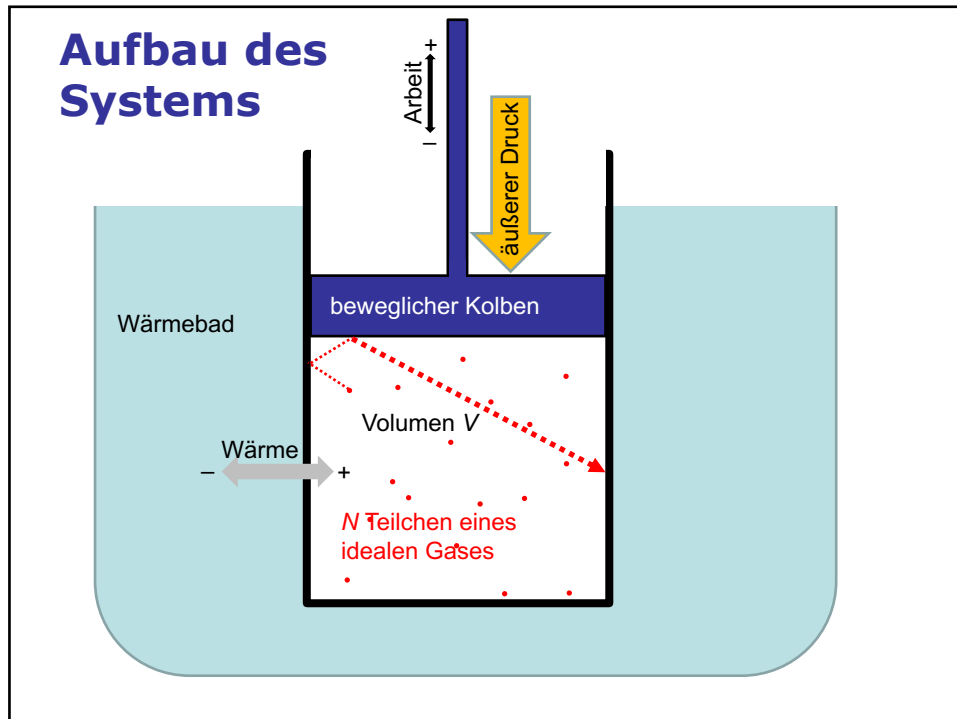
Simulation eines thermodynamischen Systems

- (Computer-)Experimentelle statistische Mechanik
- Mikroskopische Bewegung simulieren
- Makroskopische Parameter messen (berechnen)
- Mit Ergebnissen der klassischen Thermodynamik vergleichen

Ideales Gas

- Viele gleichartige Teilchen
- Keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen
- Zustandsgleichung: $PV = Nk_B T$
- Boltzmann-Konstante k_B verknüpft Energieskala mit Temperaturskala: $U = f/2 Nk_B T$
(f = Anzahl Freiheitsgrade eines Teilchens; $f = 3$ für ein einatomiges Gas)
- Kann Zustandsgleichung aus mikroskopischer Beschreibung (bzw. Simulation) der Teilchenbewegung erhalten werden?





Aufbau des Systems

- N einatomige Teilchen zufällig in einen rechteckigen Behälter mit Kantenlängen $\text{box}(1)$, $\text{box}(2)$, $\text{box}(3)$ setzen:
 → Positionen $x(k,i)$, $k = 1,2,3$, $i = 1, \dots, n$
 $0 \leq x(k,i) \leq \text{box}(k)$
- Den Teilchen zufällige Geschwindigkeiten zuordnen, so dass die Gesamtenergie einen gegebenen Wert $E = nk_B T_{\text{init}}$ hat:
 → Geschwindigkeiten $v(k,i)$, $k = 1,2,3$, $i = 1, \dots, n$
- D.h. Temperatur \propto mittlere (kinetische) Energie eines Teilchens. Weil wir ein ideales Gas betrachten, gibt es keine Wechselwirkung zwischen den Teilchen und folglich keine potenzielle Energie im Innern des Systems.

Ablauf der Simulation

- Simulation verläuft in mehreren Abschnitten (stages), in denen unterschiedliche Bedingungen herrschen, die durch Systemparameter festgelegt werden.
- In jedem Abschnitt s wird das System über eine Zeit t_s simuliert, indem kurze Zeitschritte Δt durchgeführt werden.
- Makroskopische thermodynamische Variablen wie Temperatur, Druck, Volumen, innere Energie, Wärmeübertrag, Arbeit usw. werden berechnet und aufgezeichnet.
- Die mikroskopische Bewegung der einzelnen Teilchen wird zwar berechnet, aber nicht aufgezeichnet.

Skalierung

- Der Rechner ist nicht in der Lage, die Bewegung für eine echt makroskopische Anzahl ($\approx 10^{23}$) Teilchen zu verfolgen.
- Statt dessen wird "nur" eine große (10^4 – 10^6) aber nicht makroskopische Anzahl n von Teilchen explizit berechnet.
- Die Ergebnisse werden anschließend auf die gewünschte makroskopische Teilchenzahl N skaliert, indem die extensiven Variablen (z.B. Energien) mit N/n multipliziert werden. Ausgenommen sind die Boxgröße bzw. das Volumen, die immer den makroskopischen Wert haben.
- Das bedeutet, dass die explizite Simulation mit einem sehr stark verdünnten Gas durchgeführt wird, man aber annimmt, dass es für jedes der n explizit simulierten Teilchen N/n Teilchen gibt, die sich exakt gleich wie dieses verhalten.

Fluktuationen

- Da Fluktuationen etwa proportional zu $1/\sqrt{N}$ sind, wird deren Größe in der Simulation um einen Faktor $\sqrt{N/n}$ überschätzt. Sie sind also weit größer als in einem echten makroskopischen System.

Einheiten

- Alle Größen werden in SI Basiseinheiten (K, m, s, kg, J, Pa) ein- und ausgegeben.

Zeitschritt

In jedem Zeitschritt wird durchgeführt:

- Die Positionen der Teilchen werden linear fortbewegt:
 $x(k,i) \rightarrow x(k,i) + \Delta t v(k,i)$
- **“Boxer”**: Teilchen, die dadurch den Behälter verlassen würden, werden durch elastischen Stoß gegen die Wand im Behälter behalten.
- **“Heater”**: Falls das System mit einem Wärmebad gekoppelt ist, übernehmen Teilchen in Wandnähe die Energieverteilung des Wärmebads.
- **“Mixer”**: Auch in einem idealen Gas ist ein geringe Wechselwirkung notwendig, um Energieaustausch zwischen Teilchen zu ermöglichen.
- **“Reporter”**: Werte von (makroskopischen) Größen notieren

Boxer: Wechselwirkung mit Wänden

- Feststellen, ob ein Teilchen die Box verlassen hat:
 $x(k,i) < 0$ oder $x(k,i) > \text{box}(k)$
- Starre Wand: Teilchen wird reflektiert:
 $x(k,i) \rightarrow -x(k,i)$, falls $x(k,i) < 0$ oder
 $x(k,i) \rightarrow 2 \text{box}(k) - x(k,i)$, falls $x(k,i) > \text{box}(k)$
 $v(k,i) \rightarrow -v(k,i)$
- Bewegliche Wand (Kolben): Elastischer Stoß mit Kolben, der eine gegebene (große) Masse hat.
 \rightarrow Kolben wird nach außen gedrückt
 \rightarrow System leistet Arbeit; Teilchen fliegt weniger schnell zurück, als wenn die Wand fest wäre.
 Umgekehrt: falls äußere Kraft auf den Kolben drückt, komprimiert er das System; Teilchen nimmt beim Zusammenstoß kinetische Energie vom Kolben auf.

Heater: Wärmebad

- Für einen gegebenen kleinen Anteil f_{heater} der Teilchen, die sich einer Wand am nächsten befinden, werden die Geschwindigkeiten so skaliert, dass ihre Verteilung im Mittel der Temperatur T_{heater} des Wärmebads entspricht:
- $v(k,i) \rightarrow v_{\text{new}}(k,i) = v(k,i) r T_{\text{heater}}/T_i$
 Dabei ist:
 $T_i = \frac{1}{2} m_i v(i)^2$ die kinetische Energie des Teilchens i
 r eine exponentiell verteilte Zufallszahl mit Mittelwert 1
 D.h. die betreffenden Teilchen erhalten Energien entsprechend einer Boltzmann-Verteilung mit Temperatur T_{heater} .
- Bei diesem Vorgang wird für das Teilchen i die Wärmemenge $Q_i = \frac{1}{2} m_i v_{\text{new}}(i)^2 - \frac{1}{2} m_i v(i)^2$ vom Wärmebad auf das System übertragen

Mixer: zufälliger Energieaustausch

- Wähle $n_{\text{mix}} \times 2$ Teilchen zufällig
- Ordne jedem so gewählten Paar von Teilchen neue zufällige Geschwindigkeiten zu, so dass die Energie für das Teilchenpaar erhalten bleibt.
- Die Gesamtenergie des Systems bleibt unverändert.

Systemparameter

```

title='Adiabatic expansion'

# ----- initial parameter values -----

ntotal=6.02214E23      # total number of particles (1 mol)
n=50000               # number of simulated particles
mass=4.64951E-26     # mass of particles [kg] (N2 molecule)
box=1.0,1.0,0.25     # initial box size [m]
tempinit=300.0       # initial temperature [K]
seed=3771             # random number generator seed
dt=2.0E-5            # time step [s]
wallmass=0           # boxer: mass of movable wall [kg] (0 for rigid wall)
rheat=1000.0         # heater: heating events per particle and unit time [1/s]
rmix=100.0           # mixer: mixing events per particle and unit time [1/s]
dtprint=0.001        # time interval for reporting [s]
dtave=0.001          # time interval for averaging [s]
report='Time,Step,Temperature,Volume,Pressure,ExtPressure,Energy,Work,Heat,Ideality'
                    # quantities to report
#plotfile='start*.grf' # plot file (* will be replaced by an incrementing counter)

```

Parameter für Simulationsabschnitte

```
# ----- stage-specific parameter values -----

stage='Equilibrium'
duration=0.1          # duration [s]

stage='Isothermal expansion'
duration=0.5          # duration [s]
tempheater=300.0      # heat bath temperature [K]
wallmass=0.02         # mass of movable wall [kg] (0 for rigid wall)
pressex=4988.7        # external pressure at end of stage [Pa]
```

Allgemeine Systemparameter

- **ntotal:** Totale (skalierte) Anzahl Teilchen
(z.B. `ntotal=6.022E23` für 1 Mol)
- **n:** Anzahl Teilchen, die simuliert werden (z.B. `n=100000`)
- **mass:** Masse der Teilchen
(z.B. `mass=4.64951E-26` kg für N_2)
- **box(1:3):** Größe der quaderförmigen Simulationsbox
(z.B. `box=1.0,1.0,0.25` m)
- **tempinit:** Starttemperatur, zum Setzen der Anfangsgeschwindigkeiten (z.B. `tempinit=300` K)
- **iseed:** Startwert für Zufallszahlengenerator
(z.B. `iseed=3771`)

Parameter für die Simulation

- **duration:** Dauer eines Simulationsabschnitts (z.B. `duration=0.2 s`)
- **dt:** Zeitschritt (z.B. `dt=2.0E-5 s`)

Parameter für bewegliche Wand

- Die obere Wand in z-Richtung wird als beweglich angenommen. Alle anderen Wände sind fest. D.h. der Wert von `box(3)` kann sich während der Simulation ändern.
- **pressex**: Externer Druck (z.B. `pressex=9977.4 Pa`)
- **pressex0**: Externer Druck am Anfang des Simulationsabschnitts (z.B. `pressex0=9977.4 Pa`)
 Der externe Druck zur Zeit $0 \leq t \leq 0.75 \times \text{duration}$ ist

$$p(t) = \text{pressex0} + (\text{pressex} - \text{pressex0}) \cdot t / (0.75 \times \text{duration}).$$
 Während der restlichen Zeit $0.75 \times \text{duration} < t \leq \text{duration}$ ist

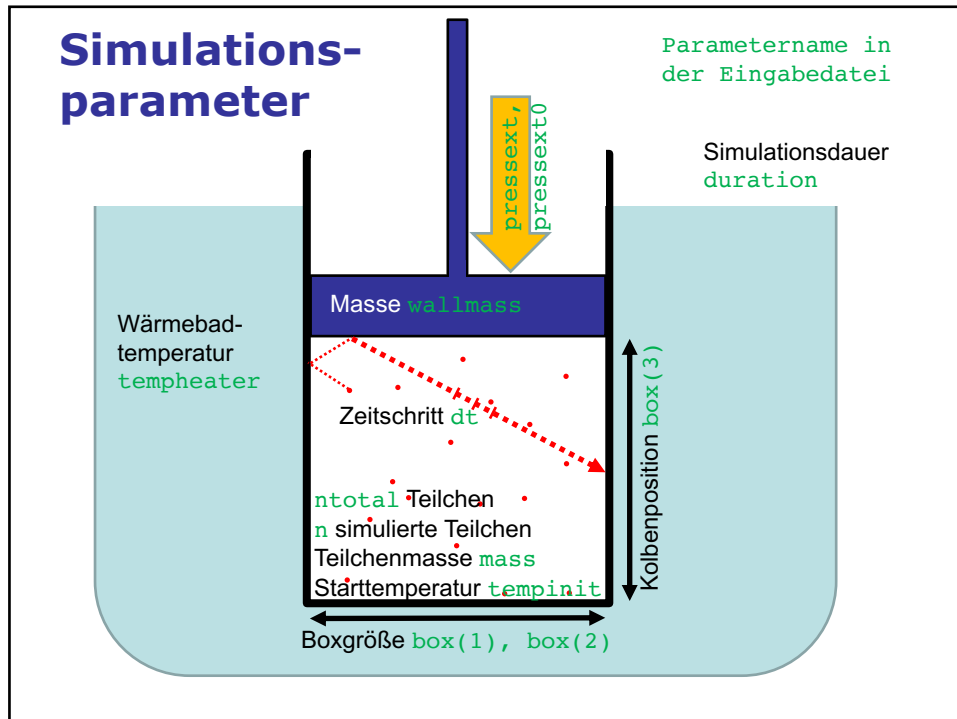
$$p(t) = \text{pressex}$$
- **wallmass**: Masse des Kolbens (z.B. `wallmass=0.2 kg`)
 Falls `wallmass` ≤ 0 , ist die Wand fest: konstantes Volumen

Parameter für das Wärmebad

- **tempheater**: Temperatur des Wärmebads
(z.B. tempheater=600 K)
- **rheat**: Bruchteil aller Teilchen, die pro Zeiteinheit in Kontakt mit dem Wärmebad kommen (z.B. rheat=1000 s⁻¹)
In einem Zeitschritt dt erhalten die $n \times \text{rheat} \times dt$ Teilchen, die am nächsten an einer Wand sind, neue Geschwindigkeiten, die der Energieverteilung des Wärmebads entsprechen.

Parameter für Mixing

- **rmix**: Bruchteil aller Teilchen, deren Geschwindigkeiten pro Zeiteinheit mit einen anderen Teilchen "gemixt" werden (z.B. rmix=100 s⁻¹).



Parameter für Output

- **dtprint:** Zeitintervall für Output (z.B. `dtprint=0.001 s`)
- **dtave:** Zeitintervall für Mittelung (z.B. `dtave=0.001 s`)
Es werden über die Zeitdauer `dtave` gemittelte Größen ausgegeben
- **report:** Größen, die tabelliert werden (z.B. `report='Time,Temp,Pressure,Volume,Heat,Work'`)
- **plotfile:** Name des Plotfiles (z.B. `plotfile='plot.grf'`)
Die mit dem Parameter `report` gewählten Größen werden gegen die Zeit aufgetragen. Der Plotfilename muss die Endung `.grf` haben. Falls der Plotfilename einen `*` enthält, wird dieser durch einen Zähler, der in jedem Lauf des Programms erhöht wird, ersetzt.

Wichtige Ausgabegrößen

Größen können mit dem Parameter **report** ausgewählt werden:

- **Time:** Simulationszeit
- **Step:** Nummer des Zeitschritts
- **Temp:** Temperatur = mittlere kin. Energie pro Teilchen
- **Energy:** Innere Energie ($= 3/2 Nk_B T$)
- **Pressure:** (interner) Druck (\rightarrow Boxer)
- **ExtPressure:** äußerer Druck (\rightarrow Boxer)
- **Volume:** Volumen des Systems ($= \text{box}(1) \times \text{box}(2) \times \text{box}(3)$)
- **Heat:** Wärme, die ins System übertragen wurde (\rightarrow Heater)
- **Work:** Arbeit, die das System geleistet hat (\rightarrow Boxer)
- **dHeat:** ins System übertragen Wärme (\rightarrow Heater)
- **dWork:** vom System geleistete Arbeit (\rightarrow Boxer)
- **Ideality:** $PVI/(Nk_B T)$ ($= 1$ für ideales Gas im Gleichgewicht)

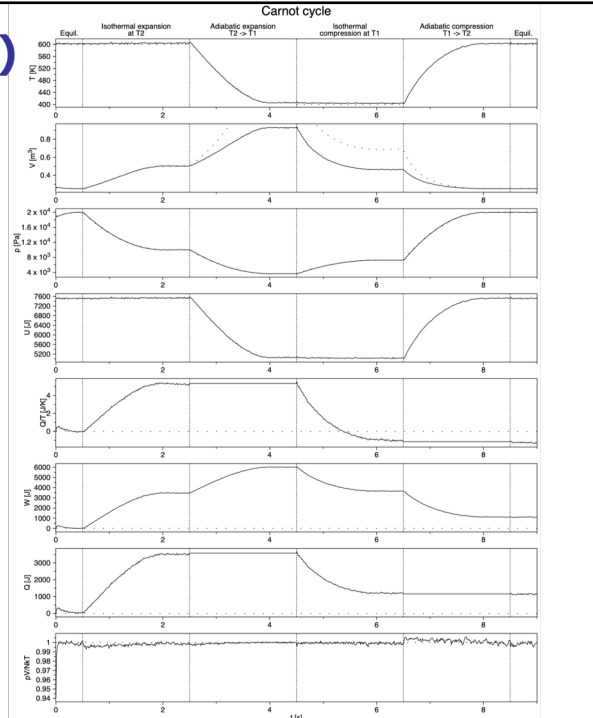
Zusätzliche Ausgabegrößen

Größen können mit dem Parameter **report** ausgewählt werden:

- **dEntropy:** dQ/T
- **Entropy:** Sum of dQ/T
- **E-E0-H+W:** Energy-Energy0-Heat+Work (sollte 0 sein)
- **MaxDisp:** Maximale Strecke, die ein Teilchen pro Zeitschritt zurückgelegt hat
- **vwall:** Geschwindigkeit des beweglichen Kolbens
- **%Heat/E:** Wärme/Energie des Systems, in %
- **%Coll:** % Teilchen, die auf eine Wand gestoßen sind

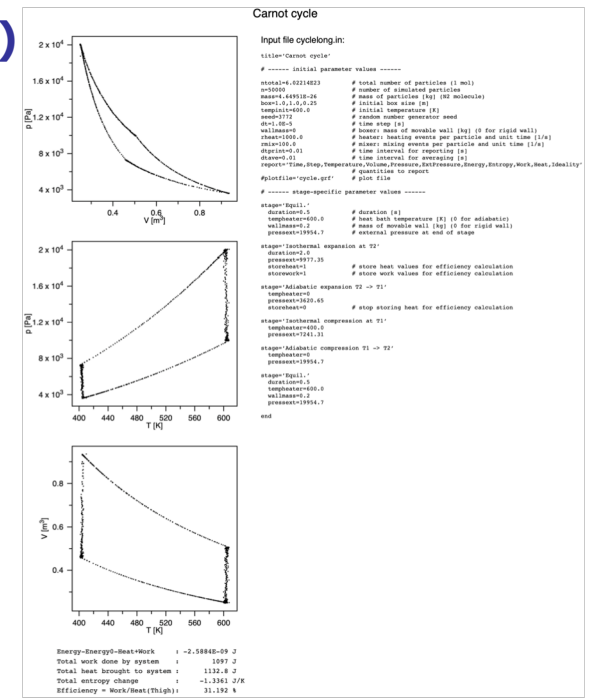
Plot (Seite 1)

Abschnitte der Simulation werden durch senkrechte Linien abgegrenzt.



Plot (Seite 2)

Zustandsdiagramme, Kopie der Parameterdatei



Aufgaben

<http://www.bpc.uni-frankfurt.de/guentert/wiki/index.php/Teaching>