

Wyznaczenie funkcji termodynamicznych - model wieloatomowego gazu molekularnego (D. McQuarrie "Statistical Thermodynamics", Harper & Row)

$$Q(N, V, T) = \sum_j e^{-\frac{E_j(N, V)}{kT}}$$

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}$$

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}$$

$$F = -kT \ln Q$$

Molekularna oscylacyjna funkcja podziału

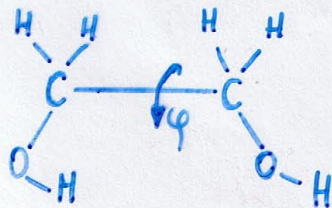
$$q_{\text{vib}} = \sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}} = \prod_{j=1}^{3N-6} \frac{e^{-\theta_j/2T}}{1 - e^{-\theta_j/T}} \quad \theta_j = \frac{h\nu_j}{k}$$

$$Q = \frac{(q_{\text{el}} q_{\text{vib}})^N}{N!}$$

$$E = Nk \sum_{j=1}^{3N-6} \left(\frac{\theta_j}{2} + \frac{\theta_j e^{-\theta_j/T}}{1 - e^{-\theta_j/T}} \right)$$

Przykłady

1. Glikol etylenowy (Melberg & Rasmussen, J. Molec. Structure, 57, 215-239 (1979))



§ Symulacje energii swobodnej

$$H(\vec{p}, \vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

Zespół kanoniczny (N, V, T) .

$$F(N, V, T) = -kT \ln Z(N, V, T)$$

$$Z(N, V, T) = \frac{\iint \exp(-H(\vec{p}, \vec{r})/kT) d\vec{p} d\vec{r}}{h^{3N} N!}$$

N - nierozdzielalnych cząstek
 h - stała Plancka

$$h^{3N} N! = \iint d\vec{p} d\vec{r}$$

Prawdopodobieństwo $\pi(\vec{p}, \vec{r})$ znalezienia systemu w mikroskopowym stanie (\vec{r}, \vec{p}) jest:

$$\begin{aligned} \pi(\vec{p}, \vec{r}) &= \frac{\exp[-H(\vec{p}, \vec{r})/kT]}{\iint \exp[-H(\vec{p}, \vec{r})/kT] d\vec{p} d\vec{r}} \\ &= \frac{\exp[-H(\vec{p}, \vec{r})/kT]}{h^{3N} N! Z} \end{aligned}$$

Średnia po zespole:

$$\langle Q \rangle = \iint Q(\vec{p}, \vec{r}) \pi(\vec{p}, \vec{r}) d\vec{p} d\vec{r}$$

-2-

$$\langle Q \rangle = \frac{\iint Q(\vec{p}, \vec{r}) \exp[-H(\vec{p}, \vec{r})/kT] d\vec{p} d\vec{r}}{\iint \exp[-H(\vec{p}, \vec{r})/kT] d\vec{p} d\vec{r}}$$

Прямая

$$E(N, V, T) = \iint H(\vec{p}, \vec{r}) \pi(\vec{p}, \vec{r}) d\vec{p} d\vec{r} \\ = \langle H \rangle$$

$F(N, V, T)$ - энергия свободна
(Helmholtz free energy)

$$\boxed{F(N, V, T)} = -kT \ln Z(N, V, T) \quad (*) \\ = -kT \ln \left\{ \frac{\iint \exp[-H(\vec{p}, \vec{r})/kT] d\vec{p} d\vec{r}}{h^{3N} N!} \right\}$$

$$= -kT \ln \left\{ \frac{\iint \exp[-H(\vec{p}, \vec{r})/kT] d\vec{p} d\vec{r}}{\iint \exp[+H(\vec{p}, \vec{r})/kT] \exp[-H(\vec{p}, \vec{r})/kT] d\vec{p} d\vec{r}} \right\}$$

$$= kT \ln \iint \exp[+H(\vec{p}, \vec{r})/kT] \pi(\vec{p}, \vec{r}) d\vec{p} d\vec{r} \\ = kT \ln \langle \exp[+H/kT] \rangle$$

$$F = E - TS$$

$$S(N, V, T) = - \frac{\partial F}{\partial T}$$

$$\boxed{S = \frac{E(N, V, T) - F(N, V, T)}{T}}$$

$$= \frac{\langle H \rangle}{T} - k \ln \langle \exp [H/kT] \rangle$$

G - entalpia swobodna
(Gibbs free energy)

$$G(N, P, T) = -k \ln \Delta(N, P, T)$$

$$= -kT \ln \left\{ \frac{\iiint \exp[-(H(\vec{p}, \vec{r}) + PV)/kT] d\vec{p}^3 d\vec{r}^3 dV}{h^{3N} N!} \right\}$$

$\Delta(N, P, T)$ - izotermiano-izobaryczna funkcja rozdzielna

W przypadku gdy układ posiada stabilną strukturę (ciało stałe, sekcja, makromolekuły) dostępna przestrzeń konfiguracyjna jest ograniczona.

Możliwość wyznaczenia z symulacji $\Pi(\vec{p}, \vec{r})$ i wykonania wielowymiarowej całkowania.

Ciepota, dyfuzja, etc. - możliwość wyznaczenia jedynie różnic energii swobodnej i różnic entropii.

Idea - dokonujemy jakiejś zmiany w systemie i pozwalamy mu na adaptowanie się do nowej sytuacji

Wprowadzamy parametr λ $H = H(\vec{p}, \vec{r}; \lambda)$

$$Z = Z(\lambda)$$

$$F = F(\lambda)$$

$$\Delta F_{BA} = F(\lambda_B) - F(\lambda_A) = \int_{\lambda_A}^{\lambda_B} F'(\lambda) d\lambda$$

$$F'(\lambda) = \frac{dF}{d\lambda}$$

$$F'(\lambda) = \iint \frac{\partial H(\vec{p}, \vec{r}; \lambda)}{\partial \lambda} \pi(\vec{p}, \vec{r}; \lambda) d\vec{p} d\vec{r}$$

$$= \left\langle \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} \quad (2.41)$$

UWAGA ! $\langle \dots \rangle_{\lambda}$. Prawdopodobieństwo $\pi(\vec{p}, \vec{r}; \lambda)$ oraz średnie $\langle \dots \rangle_{\lambda}$ są zależne od λ .

Analogia z możliwością wystąpienia różnic energii swobodnej pomiędzy stanami o różnej temperaturze.

$N, V - \text{const.}, \lambda = \frac{1}{T}$

$$\frac{\partial \left(\frac{F}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} = \langle H \rangle = E$$

$$\frac{F(N, V, T_B)}{T_B} - \frac{F(N, V, T_A)}{T_A} = \int_{\frac{1}{T_A}}^{\frac{1}{T_B}} \langle H \rangle_{\left(\frac{1}{T} \right)} d\left(\frac{1}{T} \right)$$

Termodynamiczne całkowanie
("thermodynamic integration")

Identyfikując $\lambda = V$ ($N, T = \text{const.}$)

oraz ~~o~~ wykorzystując

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -P$$

mamy

$$F(N, V_B, T) - F(N, V_A, T) = - \int_{V_A}^{V_B} P dV$$

W Rozkład energii swobodnej na wkłady pochodzące od poszczególnych typów oddziaływań.

$$F(N, V, T) = E(N, V, T) - TS(N, V, T)$$

Wykorzystując funkcję podziału

$$F(N, V, T) = -kT \ln Z(N, V, T)$$

$$Z(N, V, T) = \frac{\iint e^{-H(p, q)/kT} dp dq}{\iint dp dq}$$

$$\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_N)$$

$$\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_N)$$

Energia swobodna F jest wielkością globalną

$$F = -kT \ln \frac{\iint e^{-H(p, q)/kT} dp dq}{\iint e^{+H(p, q)/kT} e^{-H(p, q)/kT} dp dq}$$

$$= +kT \ln \frac{\iint e^{+H/kT} e^{-H/kT} dp dq}{\iint e^{-H/kT} dp dq}$$

$$= +kT \ln \left\langle e^{+H/kT} \right\rangle_{N, V, T}$$

$$e^{(H_1+H_2)/kT} = 1 + \frac{H_1+H_2}{kT} + \frac{(H_1+H_2)^2}{2(kT)^2} + \dots$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \dots$$

$$F = kT \ln \left\langle e^{\frac{H_1+H_2}{kT}} \right\rangle$$

$$\approx \langle H_1 \rangle \langle H_2 \rangle + \frac{1}{kT} [\langle H_1 H_2 \rangle - \langle H_1 \rangle \langle H_2 \rangle]$$

$$+ O(kT)^{-2}$$

$$= E_1 + E_2 - TS$$

Energia swobodna całego układu zawiera w sobie sumę energii składników oraz człon korelacyjny pomiędzy H_1 i H_2 .

Dla danego układu usunięcie lub dotorenie określonych oddziaływań, np. elektrostatycznych, zmieni naturę stanów termicznie osiągalnych jako i populacje ~~u~~ tych stanów.

Nowa energia swobodna nie może być niestety wyrażona jako wyjściowa energia swobodna minus energia swobodna związana z oddziaływaniami, które zostały usunięte.