



Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation

Die klassische statistische Mechanik wurde von Maxwell, Boltzmann und Gibbs Ende des 19. Jahrhunderts entwickelt. In dem Ansatz werden makroskopische Zustände von

Systemen als Verteilungen klassischer Phasenraumpunkte (bestehend aus Impulsen und Positionen von Molekülen) so dargestellt, dass sie mit potenziellen externen makroskopischen thermodynamischen Zwängen, die auf das System einwirken, vereinbar sind. Mit dem Aufkommen der Quantenmechanik in den 1920er Jahren wurde der Ansatz der statistischen Mechanik neu formuliert: Es wird jetzt von Verteilungen eines Systems zwischen diskreten Quantenzuständen ausgegangen. Der quantenmechanische Ansatz ist vom Konzept her einfacher, mathematisch konsistenter und wurde in den meisten Lehrbüchern über statistische Mechanik, die seitdem veröffentlicht wurden, als Grundgedanke formuliert.

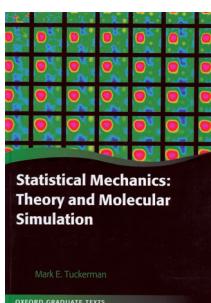
Als die Methoden der klassischen Moleküldynamik und Monte-Carlo-Simulationen breite Anwendung fanden, war es wieder wichtig, mit den Methoden der klassischen statischen Mechanik vertraut zu sein. In den klassischen Molekülsimulationen werden Molekülbewegungen und -positionen mit den klassischen Newton-Bewegungsgesetzen berechnet und die Ergebnisse werden hinsichtlich der Prinzipien der klassischen statistischen Mechanik interpretiert. Das vorliegende Lehrbuch ist eine moderne Abhandlung über die klassische und quantenmechanische statistische Mechanik, wobei Anwendungen von Molekülsimulationen besonders berücksichtigt werden.

Der Schwerpunkt des Lehrbuchs liegt auf den Beschreibungen der Prinzipien der statistischen Mechanik. Obwohl einige Methoden detailliert erläutert werden, kann man nicht von einer Einführung in Molekülsimulationsverfahren sprechen. Die Ausführungen sind streng mathematisch ausgerichtet und für Studierende der Chemie und der Physik gedacht. Angehende Chemiker, die einen Einführungskurs in Quantenmechanik/Quantenchemie absolviert haben, verfügen über ausreichende Grundkenntnisse, um den Ausführungen folgen zu können. Kenntnisse in Quantenmechanik sind im ersten Teil des Buchs zwar nicht unbedingt notwendig – in Kapitel 9 werden die Prinzipien der Quantenmechanik kurz erklärt –, aber tragen sehr zum Verständnis der Kapitel über die klassische Mechanik bei. Einige Aussagen der klassischen Mechanik beruhen auf quantenmechanischen Analoga, und ohne die Zusammenhänge zu erwähnen, erscheint das Ganze für Unerfahrene

etwas rätselhaft. So wird beispielsweise in Kapitel 3 der Zeitentwicklungsoperator für die Integration klassischer Bewegungsgleichungen verwendet. Dieses Kapitel ist für diejenigen, die mit der zeit-abhängigen Schrödinger-Gleichung vertraut sind, sehr leicht verständlich. Die Verlet- und „Multiple-timescale“-Algorithmen werden als spezifische Beispiele des Zeitentwicklungsoperator-Ansatzes abgeleitet.

Dass in dem Buch viele moderne Simulationsmethoden – einige stammen von dem Autor selbst – behandelt werden, die in anderen Lehrbüchern kaum so ausführlich beschrieben werden, ist für Anfänger in der Praxis sehr nützlich. Neben den allgemeinen Beschreibungen erhält der Leser wertvolle Hintergrundinformationen und hilfreiche Erläuterungen. Folgende Methoden werden behandelt: Der „Reference-system-propagator“-Algorithmus (RESPA) in Kapitel 3, die Nosé-Hoover-Ketten in Kapitel 4, „Replica-exchange“- und „Transition-path-sampling“-Methoden in Kapitel 7, die Jarzynski-Ungleichung in Kapitel 8, Freie-Energie-Methoden wie Metadynamik und „Umbrella-Sampling“ in Kapitel 8 und Feynman-Pfadintegral-Methoden in Kapitel 12.

Die ersten acht Kapitel können als Einführung in die klassischen Methoden gesehen werden. In Kapitel 1 werden die Grundlagen der Methoden der klassischen statistischen Mechanik vermittelt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem Lagrange-Formalismus. Didaktisch sinnvoll werden die für Molekülsimulationen notwendigen Techniken der klassischen Mechanik mit Blick auf die theoretischen Grundlagen der Mechanik und der statistischen Mechanik präsentiert. Beispielsweise werden in Kapitel 1 der Euler-Winkel und Quaternionen-basierte Methoden für die Bewegung starrer Körper zusammen mit anderen Anwendungen des Lagrange-Formalismus beschrieben. Die Grundlagen der statistischen Mechanik sowie fundamentale Beschreibungen mikrokanonischer, kanonischer, isobarer und makrokanonischer Ensembles findet der Leser in den Kapiteln 2–6. Unter anderem wird in diesen Kapiteln auch auf Nosé-basierte Thermostate und Andersen/Parrinello-Rahman-Barostat-Methoden für Molekülsimulationen eingegangen. Die Lagrange-Faktoren werden, abweichend von der in vielen anderen Publikationen gezeigten Praxis, nicht direkt für die Herleitung der Zustandssummen verwendet. In Kapitel 7 werden aufbauend auf den bisher vorgestellten Ensemble-Techniken Monte-Carlo-Methoden beschrieben. Auf spezielle Techniken, die für das Sampling von Zuständen hoher Energie verwendet werden können, wird besonders eingegangen. In Kapitel 8 stehen moderne Molekülsimulationsmethoden für die Berechnung der thermodynamischen Freien Energie in physikalischen und chemischen Prozessen im Mittelpunkt.



Statistical Mechanics:
Theory and Molecular
Simulation
Von Mark E. Tuckerman.
Oxford University Press,
2010. 712 S., geb.,
90.00 \$.—ISBN 978-
0198525264

Ab Kapitel 9, in dem einige Prinzipien der Quantenmechanik vorgestellt werden, widmet sich der Autor der Quantenmechanik und der statistischen Quantenmechanik. Angesichts des hohen Niveaus der Behandlung der klassischen Mechanik in den vorangehenden Kapiteln erscheint dieses Kapitel eher elementar, wie z.B. die Formen der Wellengleichungen des harmonischen Oszillators zeigen. Dennoch bietet es eine gute Grundlage für die Ausführungen in den späteren Kapiteln. In Kapitel 10 werden Gleichgewichtsensembles unter dem Aspekt Quantenmechanik beschrieben, wobei vor allem auf die Dichtematrix zur Darstellung des Systemzustands eingegangen wird. Die Folgen der quantenmechanischen Behandlung eines idealen Gases auf dessen statistische Mechanik werden in Kapitel 11 aufgezeigt. Hier werden ideale Fermi- und Bose-Gase detailliert behandelt.

Kapitel 12, in dem Feynman-Pfadintegral-Methoden in Mittelpunkt stehen, ist wohl einer der nützlichsten Abschnitte des Buchs. Es wird gezeigt, wie klassische dynamische Methoden in quantenmechanischem Zusammenhang genutzt werden können, um das quantenmechanische Verhalten von Systemen rechnerisch abzuschätzen.

In den Kapiteln 13–16 werden ausgewählte, spezielle Themen behandelt. Die klassische und quantenmechanische zeitabhängige statistische Mechanik werden in den Kapiteln 14 und 15 beschrieben. Insbesondere werden die klassische „Linear-response“-Theorie (Green-Kubo-Beziehungen und Transportkoeffizienten), die quantenmechanische zeitabhängige Störungstheorie (spektroskopische Anwendungen) und die quantenmechanische „Linear-response“-Theorie diskutiert. In Kapitel 15 wird die Langevin-Gleichung eingeführt und ihre Verallgemeinerung erörtert. In diesen Methoden werden stochastische Störungen in dem mechanischen System erzeugt, um den Effekt, den die Umgebung auf das System ausübt, zu modellieren. In Kapitel 16 befasst sich der Autor mit kritischen Phänomenen und der statistischen

mechanischen Untersuchung von Phasenübergängen, wobei das Ising-Modell zur Veranschaulichung der betreffenden Prinzipien verwendet wird.

Jedes Kapitel des Buchs endet mit einem Abschnitt mit Aufgaben. Das Lernen von Begriffen steht hier im Vordergrund, und die meisten Aufgaben erfordern hohes Denkvermögen.

Fazit: Dieses Buch ist besonders für jene sehr wertvoll, die bereits Grundwissen oder Erfahrung in Quantenmechanik, statistischer Mechanik, Moleküldynamik und Monte-Carlo-Simulationen haben. Einige Moleküldynamik-Methoden wie Verlet- oder „Leap-frog“-Algorithmus, Ewald-Summation, Neighbor-List-Algorithmus werden nur kurz beschrieben, während fundamentalere Methoden detailliert abgehandelt werden. Einige traditionelle Themen der klassischen statistischen Mechanik wie die Anwendungen der statistischen Mechanik in der Molekülspektroskopie (Zustandssummen der Translation, Rotation und Schwingung), Kraftfelder und makrokanonische Monte-Carlo-Simulationen von Adsorptionsisothermen nichtidealener Gase werden nicht behandelt. Informationen über diese Themen findet der interessierte Leser aber in vielen anderen Lehrbüchern und Übersichtsartikeln. Die mathematischen Ausführungen in dem Buch sind oft sehr anspruchsvoll, aber klar und nachvollziehbar. An manchen Stellen könnten sie etwas gestrafft werden, ohne dass die Verständlichkeit darunter leiden würde.

Das Buch ist hervorragend für jene geeignet, die sich für Entwicklungen von Molekülsimulationsverfahren interessieren und sich ein profundes Verständnis über diese Techniken und ihr Potenzial aneignen wollen.

Saman Alavi
Steacie Institute for Molecular Sciences
National Research Council of Canada

DOI: [10.1002/ange.201105752](https://doi.org/10.1002/ange.201105752)