Wir betrachten stochastische Bewegung in einem näherungsweise quadratischen Potential der Form (Langevin Oszillator):

$$V(r) = \frac{1}{2} f (r - r_0)^2$$

wobei r_0 den Gleichgewichtsabstand darstellt und f eine Kraftkonstante. Die Einheit von f sei eV/Å^2.

In etwas vereinfachter Schreibweise ergibt sich:

$$V(x) = \frac{1}{2} f x^2 \text{ mit } x = r - r_0 .$$

Die Wahrscheinlichkeit für eine gegebene Distanz, $P(x)$, ergibt sich über den entsprechenden Boltzmann-Faktor gemäß:

$$P(x) = \frac{e^{-\frac{V(x)}{k_B T}}}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{V(x)}{k_B T}} dx}$$

----

(1) Leiten Sie den Ausdruck für die **Distanz-Verteilungsfunktion *P*(*x*) für das oben angegebene quadratische Potential** her!

Verwenden Sie dabei die Größe σ^2 bzw. σ gemäß:

$$\sigma^2 = \frac{k_B T}{f} \text{ bzw. } \sigma = \sqrt{\frac{k_B T}{f}}$$

Als Hilfe zur Bestimmung des Nenner-Integrals sei gegeben:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}} dx = \sqrt{2\pi}\sigma .$$

Diskutieren Sie die Form von P(x) bezüglich Breite der Verteilung und Temperatur-abhängigkeit! Warum erhöht sich bei Strukturaufklärungen die Auflösung häufig, wenn Daten bei tiefen Temperaturen gesammelt werden?

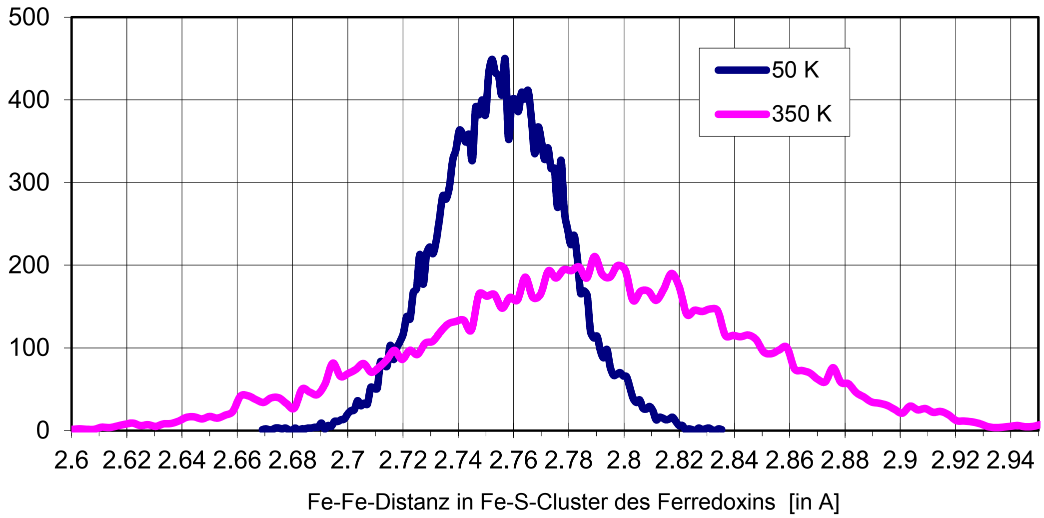
----

(2) Berechnen Sie für das erhaltene $P(x)$ aus (1) den **RMS-Wert** (root mean square deviation) und zeigen Sie so, dass für den Langevin-Oszillator gilt:

$$RMS = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 P(x) dx} = \sigma$$

Zur Berechnung des bestimmten Integrals finden Sie in Formelsammlungen:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} a^{-3/2} .$$



(3) Oben ist die Distanz-Verteilungsfunktion für die Fe-Fe Distanz in einem Fe-S Cluster eines Ferredoxins berechnet, und zwar mittels MD-Simulationen bei 50 K und bei 350 K. Die Funktion ist in erster Näherung Gauss-förmig und läßt sich beschreiben wie folgt:

$$P(x) = \frac{e^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}}}{C_{norm}} .$$

Bestimmen Sie die FWHM (full-width-at-half-maximum; volle Breite der Funktion bei der Hälfte der maximalen Höhe) unter Zuhilfenahme eines Lineals aus der Graphik!

Dann berechnen Sie den Wert von σ für beide Temperaturen unter Nutzung der Beziehung:

$$\sigma = \frac{FWHM}{2.35..}$$

Vergleichen Sie die so ermittelte **Temperaturabhängigkeit von σ** mit der für einen Langevin Oszillator erwarteten (erste Glg. unter (1))! Welcher Wert ergibt sich für die Kraftkonstante f (in eV/Å^2)? Warum ist die Amplitude der Verteilungsfunktion bei 350 K geringer als bei 50 K?

---

(4) Berechnen Sie die **mittlere potentielle Energie** des Langevin Oszillators gemäß:

$$\left\langle E_{Pot} \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} V(x)P(x)dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2} fx^2 P(x)dx$$

wiederum unter Verwendung von:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} a^{-3/2}$$

oder (schneller) unter "Nutzung" der jeweils ersten Glg. in (1) und (2)! (Anmerkung: In dem Ergebnis soll σ nicht mehr auftauchen.)

Diskutieren Sie das Ergebnis sowie die **Wärmekapazität** des Langevin-Oszillators unter der (korrekten) Annahme, dass die mittlere potentielle Energie hier genau gleich der mittleren kinetischen Energie ist!