

# Simulation von Sorptionsphänomenen an ionischen Grenzflächen und in Polymernetzwerken

Dissertation  
zur Erlangung der Doktorwürde  
im Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften  
(Fachrichtung Theoretische Chemische Physik)  
der Bergischen Universität

vorgelegt von

Enno Oyen  
geboren in Wilhelmshaven

Wuppertal, im Mai 2010

Diese Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20101103-113517-0

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20101103-113517-0>]

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>3</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>7</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>9</b>
<b>Vorbemerkung</b>	<b>11</b>
Wäßrige NaCl-Lösung an NaCl(001)-Grenzfläche . . . . .	11
Quellung von Polymernetzwerken . . . . .	12
<b>1 Grundlagen der Simulation molekularer Systeme</b>	<b>13</b>
1.1 Einleitung . . . . .	13
1.2 Kleine Modelle für große Systeme . . . . .	17
1.3 Effektive Paarpotentiale . . . . .	21
1.3.1 Modellierung nichtbindender Wechselwirkungen . . . . .	21
1.3.1.1 Das Lennard-Jones-Potential . . . . .	22
1.3.1.2 Coulomb-Wechselwirkungen . . . . .	25
1.3.1.3 Das Born-Mayer-Potential . . . . .	28
1.3.1.4 Modelle dieser Arbeit . . . . .	28
1.3.2 Modellierung bindender Wechselwirkungen . . . . .	29
1.3.3 Das SPC/E-Modell als unpolarisierbares WassermodeLL . . . . .	31
1.4 Molekulardynamik . . . . .	35
1.4.1 Integratoren für stetige Potentiale . . . . .	36
1.4.2 Zwangsbedingungen . . . . .	42
1.4.3 Aufgaben der Molekulardynamik . . . . .	44
1.4.4 Berechnung einiger thermodynamischer Größen . . . . .	47
1.4.4.1 Temperaturberechnung . . . . .	47
1.4.4.2 Druckberechnung . . . . .	48

1.4.5	Erweiterungen der Molekulardynamik . . . . .	51
1.4.5.1	Temperaturregelung nach Berendsen . . . . .	52
1.4.5.2	Druckregelung nach Berendsen . . . . .	55
1.4.6	Beschleunigung der Molekulardynamik . . . . .	59
1.5	Monte-Carlo-Verfahren . . . . .	62
1.5.1	Monte-Carlo-Simulationen nach dem Metropolis-Schema . . . . .	62
1.5.2	Molekulardynamik- oder Monte-Carlo-Simulation? . . . . .	72
1.5.3	Bestimmung chemischer Potentiale . . . . .	73
1.6	Einsatz zweier Simulationsschichteln . . . . .	80
1.6.1	Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Simulationen . . . . .	81
1.6.2	Die Molekulardynamik-Monte-Carlo-Hybridmethode . . . . .	87
1.6.3	Weitere Zwei-Schichtel-Simulationsverfahren . . . . .	94
1.6.3.1	Vereinfachte Gibbs-Ensemble-Molekulardynamik . . . . .	95
1.6.3.2	Molekulardynamik mit Regelung der chemischen Potenti- aldifferenz . . . . .	98
1.7	Simulation polarisierbarer Modelle . . . . .	104
1.7.1	Das Modell des Ladungsgleichgewichts . . . . .	106
1.7.2	Die Methode der fluktuierenden Partialladungen . . . . .	110
1.7.3	Das SPC/E-P-Modell als polarisierbares Wassermode- ll . . . . .	115
1.8	Behandlung unbegrenzter Potentiale . . . . .	120
1.8.1	Langreichweitekorrkturen für kurzreichweitige Wechselwirkungen . . . . .	121
1.8.2	Ewald-Summation für Coulomb-Wechselwirkungen . . . . .	126
1.8.2.1	Die traditionelle Ewald-Summation . . . . .	128
1.8.2.2	Particle-mesh-Verfahren: die SPME-Methode . . . . .	139
1.8.2.3	Ewald-Summation beim Ladungsgleichgewichtsmodell . . . . .	153
1.9	Auswertung der Simulationsdaten . . . . .	157
1.9.1	Verteilungsfunktionen zur Beschreibung der Struktur . . . . .	158
1.9.2	Das Potential der mittleren Kraft . . . . .	162
1.9.3	Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung der Dynamik . . . . .	164
<b>2</b>	<b>Wäßrige NaCl-Lösung an NaCl(001)-Grenzfläche</b>	<b>167</b>
2.1	Einleitung . . . . .	167
2.2	Modelle und Methoden . . . . .	171
2.2.1	Atomistische Modelle . . . . .	171
2.2.2	Details der Simulationen . . . . .	174
2.2.3	Simulierte Modellsysteme . . . . .	175

2.3	Ergebnisse . . . . .	179
2.3.1	Struktur und Dynamik der in SPC/E-P-Wasser gelösten Ionen . . .	179
2.3.1.1	Dichteprofile der Ionen und durchschnittliche Potentiale der mittleren Kraft . . . . .	179
2.3.1.2	Die Beweglichkeit der Ionen . . . . .	186
2.3.1.3	Hydratationszahlen . . . . .	190
2.3.1.4	Zweidimensionale radiale Verteilungsfunktionen . . . . .	192
2.3.1.5	Temperaturabhängigkeit der Dichteprofile und der durch- schnittlichen Potentiale der mittleren Kraft . . . . .	196
2.3.2	Vergleich unterschiedlicher Wassermodelle . . . . .	198
2.3.3	Dipolmomentprofile des SPC/E-P-Wassers . . . . .	200
2.4	Diskussion und Schlußfolgerungen . . . . .	202
2.5	Zusammenfassung . . . . .	203
<b>3</b>	<b>Quellung von Polymernetzwerken</b>	<b>207</b>
3.1	Einleitung . . . . .	207
3.1.1	Membranverfahren zur Stofftrennung . . . . .	207
3.1.2	Experimente zur Netzwerkquellung . . . . .	213
3.1.3	Simulation von Polymeren und Netzwerken . . . . .	215
3.1.4	Motivation und Gliederung dieses Kapitels . . . . .	221
3.2	Modell und Methode . . . . .	224
3.3	Lösungsmittelfreie Netzwerke . . . . .	226
3.3.1	Theoretische Betrachtung der Finite-size-Effekte . . . . .	230
3.3.2	Simulation verschieden großer Systeme und Vergleich mit theoreti- schen Ergebnissen . . . . .	233
3.4	Netzwerkquellung durch einen Reinstoff . . . . .	238
3.5	Netzwerkquellung durch binäre Mischungen . . . . .	252
3.5.1	Phasengleichgewicht bei binärer Mischung (ohne Netzwerk) . . . . .	252
3.5.2	Wahl einiger Parameter für die Netzwerkquellungssimulationen . . .	259
3.5.3	Finite-size-Effekte bei den Netzwerkquellungssimulationen . . . . .	261
3.5.4	Ergebnisse der Netzwerkquellungssimulationen . . . . .	272
3.5.4.1	Einfluß der Temperatur, des Drucks und der Lösungsmit- telzusammensetzung . . . . .	272
3.5.4.2	Einfluß der Teilchengröße . . . . .	286
3.6	Zusammenfassung . . . . .	288
<b>A</b>	<b>Verteilungsfunktionen und PMF (heterogen)</b>	<b>293</b>
A.1	Herleitung der Gleichung (1.288) . . . . .	296
A.2	Herleitung der Gleichung (1.291) . . . . .	298

<b>B Zur Theorie der Finite-size-Effekte</b>	<b>301</b>
B.1 Detaillierte Herleitung der Gleichung (3.3) . . . . .	301
B.2 Diffusionsgleichung für $u(\vec{r}) \rightarrow 0$ . . . . .	304
<b>C Dokumentation des Programms <i>MD_MC.f</i></b>	<b>305</b>
C.1 Eingabebeschreibung . . . . .	306
C.2 Ausgabebeschreibung . . . . .	311
C.3 Konstanten und häufige programminterne Variablen . . . . .	316
C.4 Kurzbeschreibung der Programmmodule . . . . .	321
C.5 Kompilieren des Programms <i>MD_MC.f</i> . . . . .	332
<b>D Inhalt der beigefügten CD</b>	<b>333</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>335</b>
<b>Index (Register)</b>	<b>351</b>
<b>Danksagung</b>	<b>359</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Zyklische Randbedingungen in einer Dimension . . . . .	18
1.2	Zwei-Schachtel-Simulation des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichts eines Reinstoffs . . . . .	81
1.3	Zwei-Schachtel-Simulation der Netzwerkquellung durch eine binäre Mischung	89
2.1	Momentaufnahme eines heterogenen Systems . . . . .	172
2.2	Dichteprofile der Kristallionen . . . . .	177
2.3	Dichte wäßriger NaCl-Lösungen als Funktion der Salzkonzentration . . . .	178
2.4	Konzentrations- bzw. normierte Dichteprofile für Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , O und H . . .	180
2.5	Zeitlicher Verlauf der Anzahl adsorbierter Natriumionen . . . . .	182
2.6	Normierte Dichteprofile und durchschnittliche Potentiale der mittleren Kraft für Na <sup>+</sup> und Cl <sup>-</sup> . . . . .	184
2.7	Integral über Differenz der Na <sup>+</sup> - und Cl <sup>-</sup> -Konzentration . . . . .	185
2.8	Beispieldiagramme zur Ermittlung der Ionenaufenthaltszeit in grenzflächenparallelen Schichten . . . . .	187
2.9	Aufenthaltszeit $\tau$ und Diffusionskoeffizient $D_{xy}$ der Ionen in grenzflächenparallelen Schichten . . . . .	188
2.10	Radiale Verteilungsfunktionen zwischen gelösten Ionen und Sauerstoffatomen des Wassers . . . . .	191
2.11	Hydratationszahl von Na <sup>+</sup> als Funktion des Grenzflächenabstandes . . . .	192
2.12	Zweidimensionale radiale Verteilungsfunktionen der gelösten Ionen an der Grenzfläche . . . . .	193
2.13	Zweidimensionale radiale Verteilungsfunktionen zwischen Lösungs- und Kristallionen an der Grenzfläche . . . . .	195
2.14	Normierte Dichteprofile und durchschnittliche Potentiale der mittleren Kraft bei drei verschiedenen Temperaturen . . . . .	197
2.15	Normierte Dichteprofile und durchschnittliche Potentiale der mittleren Kraft bei zwei unterschiedlichen Wassermodellen . . . . .	199
2.16	Dipolmomentprofile bei verschiedenen Bulk-Konzentrationen bzw. Temperaturen . . . . .	201
3.1	Voll ausgedehntes Netzwerk . . . . .	225

3.2	Bindungslängenverteilung eines trockenen Netzwerkes . . . . .	227
3.3	Zeitlicher Verlauf und Systemgrößenabhängigkeit der Teilchenzahldichten trockener Netzwerke . . . . .	228
3.4	Äquilibriertes trockenes Netzwerk . . . . .	229
3.5	Rohrmodell der Netzwerkketten . . . . .	231
3.6	Systemgrößenabhängigkeit der Dichte des Netzwerkes vom Typ 1 . . . . .	234
3.7	Systemgrößenabhängigkeit der Dichte der Netzwerke vom Typ 2 . . . . .	235
3.8	Drei verschiedene Anpassungsformeln für die Systemgrößenabhängigkeit der Netzwerkdichte . . . . .	237
3.9	Zeitlicher Verlauf der Absorption bei unterschiedlich vielen Teilchenüberführungen . . . . .	240
3.10	Abhängigkeit des Quellungsverhaltens eines Netzwerkes vom Typ 1 von der Häufigkeit der Teilchenüberführung . . . . .	242
3.11	Temperatur- und Druckabhängigkeit des Quellungsverhaltens mit Langreichweiterektur des Drucks ( $N_{net} = 256$ ) . . . . .	244
3.12	Abhängigkeit des chemischen Potentials im Netzwerk von der Anzahl absorbierter Teilchen . . . . .	246
3.13	Temperatur- und Druckabhängigkeit des Quellungsverhaltens ohne Langreichweiterektur des Drucks ( $N_{net} = 256$ ) . . . . .	248
3.14	Systemgrößenabhängigkeit des Quellungsverhaltens eines Netzwerkes vom Typ 1 . . . . .	250
3.15	Zeitliche Entwicklung extensiver und intensiver Größen bei der Simulation der Gas-Flüssigphasen-Koexistenz einer binären Mischung . . . . .	254
3.16	Dampfdruckdiagramm und Trennfaktor einer binären Mischung . . . . .	256
3.17	Beeinflussung der Teilchenüberführungswahrscheinlichkeit . . . . .	260
3.18	Systemgrößenabhängigkeit des Quellungsverhaltens eines Netzwerkes vom Typ 2 bei $p = 0,5$ und $1,5 \leq T \leq 2,0$ . . . . .	264
3.19	Detaillierte Darstellung der Systemgrößenabhängigkeit des Quellungsverhaltens bei $p = 0,5$ und $T = 1,6$ bzw. $1,7$ . . . . .	266
3.20	Logarithmische Auftragung der Finite-size-Korrekturen gegen die Systemgröße bei $p = 0,5$ und $T = 1,6$ bzw. $1,7$ . . . . .	267
3.21	Systemgrößenabhängigkeit des Quellungsverhaltens eines Netzwerkes vom Typ 2 bei $T = 1,2$ und $p = 0,2$ bzw. $0,5$ . . . . .	268
3.22	Logarithmische Auftragung der Finite-size-Korrekturen gegen die Systemgröße bei $T = 1,2$ und $p = 0,2$ bzw. $0,5$ . . . . .	270
3.23	Temperatur- und Druckabhängigkeit des Quellungsverhaltens eines Netzwerkes vom Typ 2 (thermodynamischer Limes) . . . . .	273
3.24	Konzentrationsabhängigkeit des Quellungsverhaltens eines Netzwerkes vom Typ 2 . . . . .	275
3.25	Konzentrationsabhängigkeit der (Partial-)Absorptionsfähigkeit(en) . . . . .	277
3.26	Gleichgewichtsdiagramm der Absorption im Netzwerk . . . . .	282

# Tabellenverzeichnis

1.1	Umrechnungsfaktoren zwischen Lennard-Jones- und „realen“ Einheiten . . .	24
1.2	Parameter des unpolarisierbaren SPC/E-Wassermodells . . . . .	33
1.3	Parameter des polarisierbaren SPC/E-P-Wassermodells . . . . .	119
2.1	Parameter der Ion-Ion- und der Ion-Wasser-Wechselwirkungen . . . . .	173
2.2	MD-Simulationen wäßriger Phasen an der NaCl(001)-Grenzfläche . . . . .	176
3.1	Modell- und Simulationsparameter für beide lösungsmittelfreien Netzwerke	226
3.2	Modellparameter für Netzwerkquellung durch Lennard-Jones-Reinstoff . . .	239
3.3	Modell- und Simulationsparameter für die binäre Mischung . . . . .	252
3.4	Modellparameter für Netzwerkquellung durch binäre Lennard-Jones- Mischungen . . . . .	261
3.5	Thermodynamische Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Absorp- tion . . . . .	279
3.6	Einfluß der Teilchengröße auf das Quellungsverhalten bei hoher Tempera- tur . . . . .	286
C.1	Spaltenbelegung der Datei(en) für Energien etc. . . . .	312
C.2	Spaltenbelegung der Datei für chemische Potentiale etc. . . . .	313
C.3	Spaltenbelegung der Teilchenüberführungsdatei . . . . .	314
C.4	Globale Variablen . . . . .	317



# Vorbemerkung

In der vorliegenden Arbeit wird die Simulation mathematischer Modelle für zwei unterschiedliche Systeme behandelt, nämlich

- für die Grenzfläche zwischen einem Natriumchloridkristall und einer wäßrigen Kochsalzlösung und
- für die Quellung ungeladener Polymernetzwerke durch Fluide ungeladener Teilchen, insbesondere durch binäre Mischungen.

Während beim ersten System vor allem die (selektive) Adsorption gelöster Ionen an der Grenzfläche charakterisiert wird, wird beim zweiten System die (selektive) Absorption der einzelnen Mischungskomponenten im Netzwerk untersucht. In beiden Fällen werden Wechselwirkungen zwischen klassischen Teilchen durch phänomenologische Kraftfelder beschrieben.

Die zur Simulation verwendeten Molekulardynamiktechniken und Monte-Carlo-Schritte sowie einige Grundlagen werden im ersten Kapitel dieser Arbeit vorgestellt. Im zweiten Kapitel werden die Grenzflächensimulationen und im dritten die Quellungsexperimente behandelt. Sowohl das zweite als auch das dritte Kapitel beginnen mit einer ausführlichen Einleitung in das jeweilige Thema und schließen mit einer Zusammenfassung ab, so daß die beiden Teilprojekte der vorliegenden Arbeit hier nur kurz vorgestellt zu werden brauchen.

## Kapitel 2: Wäßrige Natriumchloridlösung an der NaCl(001)-Grenzfläche

Die Grenzfläche zwischen einer Natriumchloridlösung und einem NaCl-Kristall dient als Beispiel für wäßrige Elektrolytlösungen im Kontakt mit ungeladenen ionischen Oberflächen. Die Oberfläche von Alkalihalogenidpartikeln in ihrer gesättigten Lösung besitzt erhebliche Bedeutung bei solchen Vorgängen und Verfahren wie der Korrosion, der tertiären Erdölförderung, der Kristallisation und der Flotation, die technisch u. a. zur Trennung löslicher Salze wie NaCl und KCl eingesetzt wird. Ferner bilden atmosphärische Meersalzpartikel, die zum großen Teil aus NaCl bestehen und die wohl die Hauptquelle für reaktive Chlorverbindungen in der Atmosphäre darstellen, manchmal wasserbedeckte Kristalle anstelle konzentrierter wäßriger Lösungen oder wasserfreier Minerale.

Die NaCl(001)-Grenzfläche im Kontakt mit wäßriger Kochsalzlösung wird bei Normaldruck und hauptsächlich bei 298 K mittels klassischer Molekulardynamiksimulationen behandelt. Bei den eingesetzten chemisch realistischen Modellen wird jedes Atom durch ein Wechselwirkungszentrum (Teilchen) repräsentiert. Mit Hilfe einer polarisierbaren Version des starren SPC/E-Wassersmodells, nämlich des SPC/E-P-Modells mit variablen Partialladungen, werden die Struktur und Dynamik der Lösungslionen an der Grenzfläche und im Inneren der Lösung untersucht. Dabei werden die Verteilung der Ionen senkrecht zur Grenzfläche (auch in Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur), Hydratationszahlen, die Verteilung der Ionen parallel zur Grenzfläche sowie Ionenbeweglichkeiten parallel und senkrecht zur Grenzfläche bestimmt. Es zeigt sich, daß die Natriumionen an der metastabilen NaCl(001)-Grenzfläche selektiv adsorbiert werden und daß ihre Beweglichkeit infolge der Adsorption stark eingeschränkt wird. Bei entsprechenden Simulationen mit dem unpolarisierbaren SPC/E-Modell wird solch eine starke exotherme Natriumionenadsorption nicht beobachtet, d. h. die Polarisation des Lösungsmittels kann Ionenverteilungen in der Nähe polarer, aber ungeladener Grenzflächen signifikant beeinflussen. Im Falle des SPC/E-P-Wassers werden auch Dipolmomentprofile berechnet.

### Kapitel 3: Quellung von Polymernetzwerken

Werden die einzelnen Bestandteile eines Gemisches von einem (unvernetzten) Polymer oder Polymernetzwerk unterschiedlich absorbiert, so können die Komponenten dadurch (teilweise) getrennt werden. Dies wird bei Trennoperationen mittels Löslichkeitsmembranen ausgenutzt, also z. B. bei der Meerwasserentsalzung durch Umkehrosmose, der Dialyse zur Blutwäsche bei nierenkranken Patienten und der Luftzerlegung mittels Gaspermeation. Einige chemische Sensoren basieren auf der selektiven Quellung von Polymeren und Netzwerken durch bestimmte Substanzen. Netzwerke sind häufig stabiler als unvernetzte Polymere.

Hier werden regelmäßig verknüpfte kovalente Polymernetzwerke durch binäre Mischungen von Lennard-Jones-Fluiden gequollen und auf etwaige bevorzugte Absorption einer einzelnen Mischungskomponente untersucht. Bei den verwendeten groben Modellen werden jeweils mehrere Netzwerkmonomere bzw. ein ganzes Lösungsmittelmolekül zu einem Wechselwirkungszentrum zusammengefaßt. Mit einer Molekulardynamik–Monte-Carlo–Hybridmethode werden das gequollene Netzwerk (die Gelphase) und die Lösungsphase in zwei getrennten Schachteln simuliert, wobei das chemische Gleichgewicht zwischen den Schachteln mit dem Teilchenübertragungsschritt des Gibbs-Ensemble–Monte-Carlo–Verfahrens eingestellt wird. Verschiedene Eigenschaften gequollener Netzwerke hängen ebenso wie die Dichte trockener Netzwerke von der Systemgröße, also von der Anzahl explizit simulierter Teilchen ab (Finite-size-Effekte). Eine Beziehung zur Extrapolation der Dichte trockener Netzwerke auf unendliche Systemgröße wird hergeleitet und auf Gелеigenschaften übertragen. Quellungs- und Trennungseigenschaften werden als Funktion der Temperatur, des Drucks und der Lösungszusammensetzung erhalten.

# Kapitel 1

## Grundlagen der Simulation molekularer Systeme

### 1.1 Einleitung

Das dynamische Verhalten eines atomaren bzw. molekularen Systems, das aus Atomkernen und Elektronen besteht, wird im Rahmen der nichtrelativistischen Quantenmechanik durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung beschrieben. Da die Elektronen eine viel kleinere Masse als die Atomkerne besitzen, können die Elektronen- und Kernbewegung im allg. separiert werden, was als Born-Oppenheimer-Näherung bezeichnet wird: Die Elektronenverteilung paßt sich jeder Änderung der Kernpositionen praktisch sofort an, so daß die elektronische Schrödinger-Gleichung für fixierte Kernpositionen gelöst werden kann; daraus wird das effektive Potential, in dem sich die Kerne bewegen, erhalten. Da die meisten Atomkerne bei Raumtemperatur in guter Näherung als klassische Teilchen (Punktmassen) beschrieben werden können, braucht in vielen Fällen nicht die Kern-Schrödinger-Gleichung für die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion der Atomkerne gelöst zu werden, sondern es genügt, die klassisch-mechanischen Gleichungen für die Positionen und Geschwindigkeiten der Kerne zu lösen. Nach dem elektrostatischen Hellmann-Feynman-Theorem ergibt sich die Kraft auf einen bestimmten Atomkern innerhalb eines Moleküls als Summe der klassischen Coulomb-Wechselwirkungen dieses Kerns mit allen anderen Kernen und mit einer kontinuierlichen Ladungsverteilung, die genau der Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der Elektronen entspricht, wie sie durch Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung erhalten wird [1].

Ein Verfahren, bei dem die Trajektorien der Atomkerne in kleinen (zeitlichen) Schritten berechnet werden und bei dem in jedem Schritt die jeweilige Ladungsverteilung ermittelt wird, indem die elektronische Schrödinger-Gleichung für die aktuellen Kernpositionen gelöst wird, wird als Ab-initio-Molekulardynamik bezeichnet. Da die exakte quantenmechanische Behandlung der Elektronen sehr aufwendig ist, können mit dieser Methode jedoch nur wenige Atome für kurze Zeit simuliert werden. Deshalb ist 1985 von Car und Parrinello [2] eine weitere Vereinfachung eingeführt und auf ein aus acht Atomen bestehendes Modell eines Siliciumkristalls angewandt worden: Bei ihrem als Car-Parrinello-

Molekulardynamik bekannten Verfahren wird die Molekulardynamik zur Berechnung der Kerntrajektorien so mit einer dichtefunktionaltheoretischen Behandlung der Elektronen verknüpft, daß die elektronischen Freiheitsgrade durch zusätzliche fiktive Koordinaten in der Molekulardynamik berücksichtigt werden. Die reale Bewegung der Atomkerne und die fiktive Bewegung der Elektronen werden also simultan behandelt, und die Elektronen relaxieren während der Simulation durch kontinuierliche fiktive Abkühlung. Selbst mit dieser Strategie können nur relativ kleine Systeme über kurze Simulationszeiten behandelt werden. So kann in der heutigen Zeit z. B. ein aus ca. 100 Molekülen bestehendes Modell für flüssiges Wasser für ca. 10 ps simuliert werden; die Ergebnisse der Car-Parrinello-Molekulardynamik erweisen sich in bestimmten Fällen wohl wegen der kleinen Teilchenzahlen und Simulationszeiten als nicht reproduzierbar, zumal auch die schwierige Wahl einer angemessenen fiktiven Elektronenmasse ein Problem darstellt [3].

Sollen größere Systeme über längere Zeiten simuliert werden, so kann die elektronische Schrödinger-Gleichung nicht einmal näherungsweise in jedem Simulationsschritt gelöst werden, sondern die Wechselwirkungen zwischen den Atomkernen müssen durch phänomenologische Kraftfelder, die nur von den Kernpositionen abhängen und die vor der Simulation zu definieren sind, beschrieben werden [4, 5]. Jedes konservative Kraftfeld läßt sich durch den zugehörigen Ausdruck für die potentielle Energie, das (ausschließlich ortsabhängige) Potential, charakterisieren. Solche empirischen Potentiale, die nicht nur mit Hilfe quantenmechanischer Rechnungen, sondern auch aus experimentellen Daten gewonnen werden, stellen die eigentliche Grundlage der in der vorliegenden Arbeit behandelten Simulationen molekularer Systeme dar. Die Aufgabe der Simulation besteht darin, aus den vorgegebenen Wechselwirkungen auf mikroskopischer Ebene die Eigenschaften des makroskopischen Systems zu berechnen.

Das Potential  $U$  einer Anordnung aus  $N$  isotropen Punktmassen kann in Beiträge, die von den Positionen  $\{\vec{r}\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$  der einzelnen Teilchen abhängen, Paarwechselwirkungen, Dreikörperterme usw. entwickelt werden:

$$U(\{\vec{r}\}) = \sum_i u_i(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} u_{ijk}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (1.1)$$

Die erste Summe beschreibt den Einfluß äußerer Felder, der hier nicht betrachtet werden soll. Die Summationen über die Terme  $u_{ij}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ ,  $u_{ijk}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k)$  usw. erfolgen über diskrete Teilchenpaare, -tripel usw. Die Bedeutung der Gl. (1.1) besteht darin, daß die Größe der Vielkörperterme mit wachsender Zahl beteiligter Teilchen in vielen Fällen rasch abnimmt, so daß nur die Paarwechselwirkungen und die Dreikörperterme berücksichtigt zu werden brauchen [4]. Da die Behandlung von Mehrkörperwechselwirkungen, z. B. der gegenseitigen (induzierten) Polarisation von Molekülen, sehr viel Aufwand erfordern kann, werden häufig auch die Dreikörperterme trotz ihrer insbesondere bei dichten Systemen signifikanten Größe nicht explizit im verwendeten Potentialausdruck berücksichtigt, so daß effektive Paarpotentiale  $U^{eff}$ , die nur von den Teilchenabständen  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  abhängen, erhalten werden:

$$U^{eff}(\{\vec{r}\}) = \sum_i \sum_{j>i} u_{ij}^{eff}(r_{ij}) \quad (1.2)$$

Der Term  $u_{ij}^{eff}(r_{ij})$  beschreibt also nicht die tatsächliche Wechselwirkung  $u_{ij}(r_{ij})$  eines isolierten Teilchenpaares  $(i, j)$  mit dem Abstand  $r_{ij}$ , sondern der verwendete Ausdruck für  $u_{ij}^{eff}$  enthält verschiedene Parameter, die so angepaßt werden, daß z. B. bestimmte experimentelle Tatsachen bei Simulationen mit dem effektiven Paarpotential reproduziert werden. Da die Mehrkörperwechselwirkungen in diesem Potential implizit enthalten sind und da deren Bedeutung u. a. stark von der Dichte des Systems abhängt, werden unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen im allg. unterschiedliche Werte für die Anpassungsparameter, d. h. unterschiedliche effektive Paarpotentiale, erhalten. Als effektive Wechselwirkung  $u_{ij}^{eff}$  zweier Teilchen kann sowohl ein Potential, das bei allen Abständen  $r_{ij} > 0$  stetig von  $r_{ij}$  abhängt, (wie z. B. das Coulomb-Potential zweier Punktladungen) als auch ein solches, das Sprungstellen aufweist, (z. B. das Potential der harten Kugeln) angenommen werden. Beim Einsatz empirischer Paarpotentiale ist es heute realistisch, etwa 10 000 Teilchen über 10 ns bis 100 ns zu simulieren. Es sind jedoch auch schon Systeme mit viel mehr Wechselwirkungszentren (z. B. mit 1 000 000 Teilchen [6]) simuliert worden. Die obere Grenze der Systemgröße ergibt sich nicht nur aus der Komplexität des verwendeten Potentials und der erforderlichen Simulationsdauer, sondern sie hängt auch davon ab, ob die Simulation großer Systeme signifikant mehr oder bessere Informationen als diejenige kleiner Systeme liefert, also ob der zusätzliche Aufwand gerechtfertigt ist.

Nicht nur in verdünnten fluiden Phasen (wie z. B. Gasen), sondern auch in homogenen kondensierten Phasen werden die Struktur und die Dynamik oft gut durch effektive Paarpotentiale beschrieben. Jedoch kann bezweifelt werden, ob es an den Phasengrenzen heterogener Systeme gerechtfertigt ist, die (induzierte) Polarisation von Molekülen zu vernachlässigen. Warum sollte z. B. das mittlere Dipolmoment eines an einer Grenzfläche adsorbierten Moleküls genauso groß wie das durchschnittliche Dipolmoment desselben Moleküls im Inneren einer fluiden Phase sein? Zur Berücksichtigung solcher Effekte können effektive Paarpotentiale so erweitert werden, daß einige Anpassungsparameter (z. B. die Größe der Partialladungen der Atome eines Moleküls) von der Umgebung des Moleküls abhängen, was allerdings den Rechenaufwand der Simulation beträchtlich erhöhen kann. Solche polarisierbaren Modelle können in einem weiteren Bereich eingesetzt werden als unpolarisierbare Modelle, die ausschließlich auf effektiven Paarpotentialen beruhen.

Bei der Behandlung mathematischer Modelle, die auf empirischen Potentialen basieren, werden zwar die Details der elektronischen Wechselwirkung und der chemischen Bindung vernachlässigt, aber dabei können größere Modelle über längere Zeiten simuliert werden als bei der quantenmechanischen Behandlung mittels semiempirischer oder gar Ab-initio-Methoden (s. o.). Neben den bisher betrachteten chemisch realistischen Modellen, bei denen das verwendete Potential explizit von den Positionen aller Atome abhängt, gibt es weiter vereinfachte empirische Potentiale: Bei den sogenannten United-atom-Modellen werden kleine Atomgruppen zu effektiven Wechselwirkungszentren zusammengefaßt, so daß z. B. die Methyl- und Methylengruppen von n-Alkanen als jeweils ein Pseudoatom (engl. „united atom“) betrachtet werden; bei groben (engl. „coarse-grained“) Modellen werden größere Atomgruppen, wie z. B. einzelne oder sogar mehrere Monomereinheiten von Polymerketten, als jeweils ein Teilchen betrachtet. Während die chemische Struktur bei den United-atom-Modellen zwar stark vereinfacht, aber noch erkennbar ist, werden

die chemischen Details in groben Modellen nicht mehr abgebildet. Auch diese Vereinfachungen dienen der Rechenzeiterparnis, so daß größere Längen- und Zeitskalen der Simulation zugänglich werden, aber dafür muß im Modell auf weitere strukturelle Details verzichtet werden. Wird die atomistische Struktur der Materie völlig vernachlässigt, so werden makroskopische Modelle, die z. B. mittels Elastizitätstheorie, Hydrodynamik oder Finite-Elemente-Methoden behandelt werden, erhalten.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind (polarisierbare und unpolarisierbare) chemisch realistische Modelle (siehe Kap. 2) sowie (unpolarisierbare) grobe Modelle (siehe Kap. 3) simuliert worden. Die zahlreichen bei solchen Simulationen erzeugten Mikrozustände werden durch viele mechanische Größen, wie die Positionen und Geschwindigkeiten aller Teilchen, charakterisiert. Die relativ wenigen thermodynamischen, strukturellen und dynamischen Eigenschaften des Makrozustandes, die ja mittels Simulation ermittelt werden sollen, werden mit Hilfsmitteln aus der statistischen Mechanik aus den mechanischen Größen der Mikrozustände gewonnen.

Die Simulation mathematischer Modelle liegt sowohl in methodischer Hinsicht als auch in bezug auf ihre Bedeutung zwischen experimenteller Wissenschaft und traditioneller Theorie, und die Computersimulation stellt eine dritte Säule wissenschaftlicher Erkenntnis dar. Im Verlaufe der Simulationen werden zwar keine Experimente an realen (physikalischen) Systemen durchgeführt, sondern rein mathematische Modelle behandelt, so daß die Simulation als theoretische Methode betrachtet werden kann. Aber diese Modelle werden in „Computereperimenten“ anhand vieler Beispiele (Mikrozustände) behandelt, so daß bestimmte Größen wie im Experiment durch Mittelung erhalten werden, anstatt daß die Ergebnisse durch rein analytische Rechnungen (mit notwendigen Näherungen) gewonnen werden. Die Bedeutung der Simulation liegt darin, daß einige ihrer Ergebnisse sowohl mit experimentellen Beobachtungen als auch mit Vorhersagen analytischer Theorien verglichen werden können. Durch Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimentellen Fakten wird deutlich, wie gut oder schlecht das simulierte mathematische Modell den betrachteten Teil der physikalischen Realität beschreibt, ohne daß zusätzliche Näherungen eingeführt werden müssen, wie sie zur analytischen Behandlung desselben Modells erforderlich sind; d. h. so kann das Modell getestet werden. Und durch Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Resultaten traditioneller analytischer Theorien, die auf dem simulierten Modell basieren, wird deutlich, wie gut oder schlecht die Theorie das Modell unter den simulierten Bedingungen beschreibt, wie stark also die bei der analytischen Behandlung des Modells unvermeidlichen Näherungen das Ergebnis beeinflussen; d. h. so kann die Theorie getestet werden.

## 1.2 Kleine Modelle für große Systeme

Obwohl makroskopische Systeme molarer Größenordnung aus  $10^{23}$  Atomen bestehen, werden wegen der begrenzten Rechenzeit selbst beim Einsatz empirischer Potentiale im allg. nur  $10^2$  bis  $10^4$  Teilchen (in einigen Fällen auch  $10^6$  oder mehr Teilchen, s. o.) explizit in den zu simulierenden Modellen berücksichtigt, so daß jeweils nur ein kleiner Ausschnitt des makroskopischen Systems simuliert wird. Bei einem im Vakuum schwebenden Modell (bei freien Randbedingungen) kann häufig nicht verhindert werden, daß sich die Teilchen im Verlaufe einer Simulation stetig voneinander entfernen, d. h. die Dichte eines Gases kontinuierlich abnimmt und ein Flüssigkeitstropfen verdampft. Auch ist es nicht sinnvoll, die Teilchen in einem Modellgefäß einzuschließen, denn selbst bei Systemen aus 10 000 oder gar 1 000 000 Teilchen befindet sich ein signifikanter Anteil der Teilchen an der Grenzfläche, so daß Grenzflächeneffekte, die bei makroskopischen Phasen vernachlässigt werden können, die Simulationsergebnisse zu stark beeinflussen. Soll das Innere einer ausgedehnten Phase fernab von allen Grenzflächen, das als Bulk-Phase bezeichnet wird, simuliert werden, so sind modellbedingte Grenzflächen zu vermeiden. Also muß die unendliche Ausdehnung der Phase, die das Modellsystem umgibt, nachgeahmt werden. Dazu können die aus der Festkörperphysik bekannten zyklischen Randbedingungen, die auch periodische oder Born-von-Kármánsche Randbedingungen genannt werden, eingesetzt werden [4, 5, 7].

Beim Einsatz zyklischer Randbedingungen wird die Simulationsschachtel mit den explizit simulierten Teilchen durch Translationen so im Raum vervielfacht, daß ein unendlich ausgedehntes Gitter entsteht und die zentrale Simulationsschachtel eine Elementarzelle des Kristalls bildet. Jedes die zentrale Schachtel verlassende Teilchen wird durch ein identisches Teilchen, das an der gegenüberliegenden Seite mit derselben Geschwindigkeit in die Schachtel eintritt, ersetzt, so daß die Teilchenzahl konstant gehalten wird. Für ein eindimensionales System werden die zyklischen Randbedingungen in Abb. 1.1 veranschaulicht. Eine (endliche) Strecke, auf der sich endlich viele (hier zwei) Teilchen befinden, kann durch Verbindung beider Enden zu einem Kreis geschlossen werden, so daß das System trotz seiner Endlichkeit keinen „Rand“ besitzt [Abb. 1.1(a)]. In einer äquivalenten Darstellung [Abb. 1.1(b)] wird die zentrale Simulationsstrecke so vervielfacht, daß ein (unendlich langer) eindimensionaler Kristall mit der Simulationsstrecke als Elementarzelle erhalten wird. In einem mechanischen Bild kann man sich vorstellen, daß jedes Teilchen auf der zentralen Simulationsstrecke durch ein masseloses, reibungslos bewegliches starres Gestänge mit allen seinen (unendlich vielen) Bildteilchen in den anderen Elementarzellen verbunden ist, so daß die Translationssymmetrie des Modells bei beliebigen Teilchenbewegungen aufrechterhalten wird. Wird ein zweidimensionales System so simuliert, daß sich die explizit simulierten Teilchen innerhalb eines Rechteckes befinden, bedeutet der Einsatz zyklischer Randbedingungen, daß das Rechteck zu einem (endlichen) Torus gefaltet wird, indem die jeweils gegenüberliegenden Seiten zusammengefügt werden, oder daß das Rechteck zu einem (unendlich ausgedehnten) zweidimensionalen Kristall vervielfacht wird. Im dreidimensionalen Fall kann man sich wohl vorstellen, wie die zentrale Simulationsschachtel – in dieser Arbeit stets ein Würfel oder Quader – unter Bildung eines raumerfüllenden Kristalls vervielfacht wird, nicht aber, wie die jeweils gegenüberliegenden Flächen eines

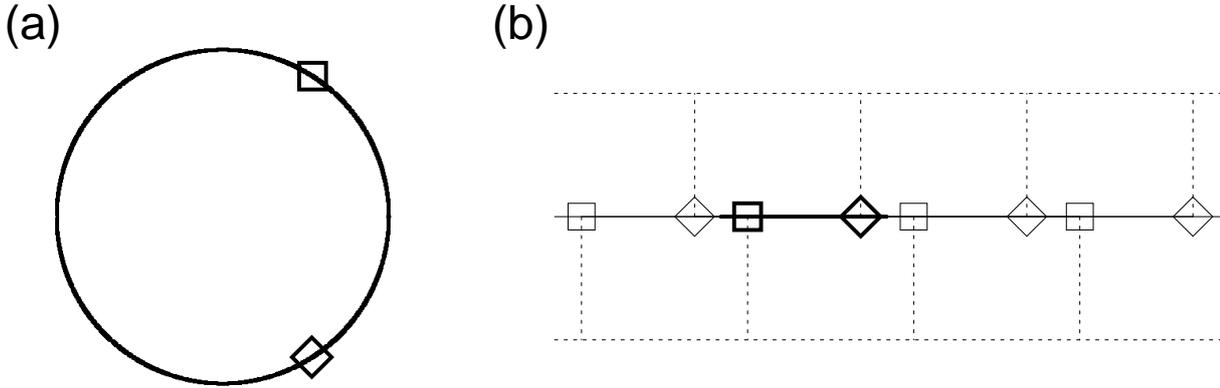


Abbildung 1.1: Darstellung der zyklischen Randbedingungen in einer Dimension: (a) zwei Teilchen (als Quadrat und Raute dargestellt) auf einem Kreis als endlichem System; (b) zentrale Simulationsstrecke (fett gedruckt) mit zwei Teilchen (fett gedruckte Symbole) auf der (dünnen durchgezogenen) Geraden als einem unendlichen System mit den Bildteilchen (dünne Symbole); jedes Teilchen ist mittels eines starren Gestänges (punktierete Linien) mit allen seinen Bildern verbunden.

Würfels bzw. Quaders (unter Bildung eines vierdimensionalen Hypertorus) miteinander verbunden werden.

Wird ein System mit zyklischen Randbedingungen als Kristall betrachtet, so wird deutlich, daß bei der Berechnung der gesamten potentiellen Energie nicht nur die Wechselwirkungen zwischen den explizit simulierten Teilchen innerhalb der zentralen Simulationsschachtel einzubeziehen sind, sondern daß dabei auch alle Wechselwirkungen der explizit simulierten Teilchen mit allen (unendlich vielen!) Bildteilchen berücksichtigt werden müssen. Wenn das Potential z. B. ausschließlich (effektive) Paarwechselwirkungen  $u_{ij}$ , die nur vom Abstand  $|\vec{r}_{ij}|$  zweier Teilchen  $i$  und  $j$  abhängen, umfaßt, so gilt für die potentielle Energie  $U_{tot}$  der  $N$  Teilchen in der zentralen Simulationsschachtel:

$$U_{tot}(\{\vec{r}\}) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{a}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N u_{ij}(|\vec{r}_{ij} + \vec{a}|) \quad (1.3)$$

$i \neq j$  für  $\vec{a} = \vec{0}$

mit der Summation über alle (unendlich vielen) Gittervektoren  $\vec{a}$  des Kristalls. Handelt es sich bei der Simulationsschachtel um einen Quader, der durch die (zueinander senkrechten) Vektoren  $\vec{L}_x$ ,  $\vec{L}_y$  und  $\vec{L}_z$  aufgespannt wird, so werden die Gittervektoren gemäß

$$\vec{a} = n_x \vec{L}_x + n_y \vec{L}_y + n_z \vec{L}_z = \sum_{\alpha=x,y,z} n_\alpha \vec{L}_\alpha \quad (1.4)$$

mit beliebigen ganzen Zahlen  $n_x$ ,  $n_y$  und  $n_z$  erhalten. Die Summe über alle Gittervektoren  $\vec{a}$  umfaßt also eine Dreifachsumme über alle ganzen Zahlen  $n_x$ ,  $n_y$  und  $n_z$ . Die Summe in Gl. (1.3) enthält u. a. die Wechselwirkung eines jeden Teilchens in der zentralen Simulationsschachtel mit allen seinen Bildern ( $i = j$  mit  $\vec{a} \neq \vec{0}$ ). In einer Näherung, die als

Konvention des nächsten Bildes (engl. „minimum image convention“) bezeichnet wird, wird nicht wie in Gl. (1.3) über alle Gittervektoren  $\vec{a}$  summiert, sondern

- alle Wechselwirkungen zwischen einem Teilchen und seinen Bildern ( $i = j$ ) werden vernachlässigt,
- und im Falle verschiedener Teilchen bzw. ihrer Bilder ( $i \neq j$ ) wird jeweils nur ein einziger Gittervektor  $\vec{a}$  berücksichtigt, so daß der Abstand  $|\vec{r}_{ij} + \vec{a}|$  minimal wird.

Dies bedeutet, daß für jedes der  $N$  Teilchen in der zentralen Simulationsschachtel lediglich die Wechselwirkungen mit dem jeweils nächstgelegenen Bild der anderen  $N - 1$  Teilchen (in der zentralen oder einer benachbarten Schachtel) berechnet werden. Also befinden sich alle Bildteilchen, mit denen ein bestimmtes explizit simuliertes Teilchen wechselwirkt, in einer parallel verschobenen Simulationsschachtel, deren Mittelpunkt durch das explizit simulierte Teilchen definiert wird. Da als Simulationsschachtel keine Kugel verwendet werden kann, hängt der maximale Teilchenabstand, bis zu dem eine Wechselwirkung nach der Konvention des nächsten Bildes berücksichtigt wird, von der Raumrichtung ab. Um diese Richtungsabhängigkeit zu vermeiden, wird zusätzlich jede Paarwechselwirkung  $u_{ij}$  zwischen zwei Teilchen  $i$  und  $j$  mit Abstand  $r_{ij}$  sphärisch begrenzt:

$$u_{ij}^{cut}(r_{ij}) = \begin{cases} u_{ij}(r_{ij}) & \text{für } r_{ij} \leq r_{cut} \\ 0 & \text{für } r_{ij} > r_{cut} \end{cases} \quad (1.5)$$

mit der Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$ , die auch Abschneideradius (engl. „cutoff radius“) genannt wird ( $u_{ij}^{cut}$  = begrenztes Potential,  $u_{ij}$  = unbegrenztes Potential). Eine zu Gl. (1.5) analoge Beziehung gilt für die Kräfte zwischen den Teilchen, d. h. an der Sprungstelle des Potentials (für  $r_{ij} = r_{cut}$ ) werden keine unendlichen Kräfte angenommen. Wegen der Konvention des nächsten Bildes kann die Wechselwirkungsgrenze im Falle eines Quaders als Simulationsschachtel höchstens halb so groß wie die kürzeste Seite der Schachtel gewählt werden.

Die hier beschriebene Art, die Teilchenwechselwirkung räumlich zu begrenzen, erscheint gerechtfertigt, weil die Paarpotentiale  $u_{ij}$  der nichtbindenden Wechselwirkungen gegen Null gehen, wenn der Teilchenabstand  $r_{ij}$  gegen Unendlich geht, so daß  $u_{ij}(r_{cut})$  für eine „hinreichend große“ Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$  sehr klein wird. Allerdings wächst die Anzahl der Teilchenpaare in einem bestimmten Abstandsintervall im dreidimensionalen Raum proportional zum Quadrat des Abstandes, so daß die Summen der vernachlässigten Wechselwirkungen von (Bild-)Teilchenpaaren mit Abständen oberhalb der Wechselwirkungsgrenze, also die erforderlichen Langreichweiterekturen zu verschiedenen Größen, sehr groß, ja einzelne Teilbeiträge sogar unendlich groß werden können. Die Langreichweiterekturen, deren näherungsweise Berechnung durch die sphärische Begrenzung der Paarwechselwirkungen vereinfacht wird, sowie ein Alternativverfahren werden in Abschnitt 1.8 im Detail behandelt. Wird ein nach Gl. (1.5) begrenztes Potential verwendet, ohne daß Langreichweiterekturen berechnet werden, so wird ein anderes Modell als dasjenige des unbegrenzten Potentials simuliert, und die Ergebnisse hängen

von der Wechselwirkungsgrenze als einem Potentialparameter ab; soll (näherungsweise) ein Modell auf Basis des unbegrenzten Potentials simuliert werden, so müssen die Langreichweitekorrekturen berücksichtigt werden.

Werden aus mehreren Kraftzentren bestehende Teilchen (z. B. mehratomige Moleküle) simuliert, so kann es ungünstig sein, die Paarwechselwirkung zwischen zwei Wechselwirkungszentren  $i$  und  $j$  einfach nach Gl. (1.5) zu ermitteln, also bei der Entscheidung, ob zwei Kraftzentren miteinander wechselwirken, nur den Abstand  $r_{ij}$  der beiden Kraftzentren in Betracht zu ziehen, ohne die Positionen der anderen Kraftzentren der beteiligten komplexen Teilchen zu berücksichtigen („atom-based cutoff“). Ein solches Vorgehen würde z. B. bei neutralen Molekülen mit Partiaalladungen dazu führen, daß in einigen Fällen Wechselwirkungen zwischen geladenen Teilchen statt Multipolen berechnet würden. Deshalb werden in solch einem Fall entweder alle oder keine Wechselwirkungen zwischen zwei vorgegebenen komplexen Teilchen berücksichtigt („residue-based cutoff“).

Wird ein Modell mit zyklischen Randbedingungen simuliert, so gelten zwar der Energie- und der Impulserhaltungssatz der Mechanik, jedoch stellt der Drehimpuls keine Erhaltungsgröße dar, weil das Modell nicht rotationsinvariant ist. Auch können in Systemen mit zyklischen Randbedingungen weder Dichteschwankungen noch Phononen, deren Wellenlängen die Länge der Simulationsschachtel übertreffen, auftreten, so daß auf diese Weise weder Systeme sehr nahe am kritischen Punkt des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtes mit makroskopischen Dichteschwankungen noch langwellige Phononen in Festkörpern simuliert werden können [4]. Auch bei anderen Eigenschaften kann die korrelierte Bewegung der explizit simulierten Teilchen in der zentralen Schachtel und aller ihrer Bilder in den anderen Schachteln, d. h. die durch die zyklischen Randbedingungen verursachte Translationssymmetrie des Modells, zu Artefakten führen. Diese Artefakte, die aus der begrenzten Größe der zentralen Simulationsschachtel, also aus der begrenzten Anzahl explizit simulierter Teilchen resultieren, heißen Finite-size-Effekte. Da mittels Simulation thermodynamische Grenzwerte, d. h. die Eigenschaften makroskopischer Systeme, die prinzipiell aus unendlich vielen (praktisch aus extrem vielen) expliziten Teilchen bestehen, ermittelt werden sollen, muß stets überprüft werden, ob eine mittels Simulation bestimmte Größe eines Modells signifikant von der Anzahl explizit simulierter Teilchen abhängt. Günstigstenfalls sind keine Finite-size-Effekte zu beobachten, oder sie sind vernachlässigbar klein. Andernfalls sind diese Effekte zu eliminieren (siehe z. B. Kapitel 3 dieser Arbeit, insbesondere die Abschnitte 3.3, 3.4 und 3.5.3).

Da in Computersimulationen nicht allzuvielen Teilchen behandelt werden können, sind nicht nur künstliche (durch das Modell bedingte) Grenzflächen zu vermeiden, sondern auch reale Grenzflächen heterogener Systeme (wie z. B. im Falle des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtes) sind problematisch, wenn die Eigenschaften der beteiligten Bulk-Phasen ermittelt werden sollen. Schließlich müssen in einer Schachtel, die mehrere Phasen enthält, sehr viele Teilchen explizit simuliert werden, damit die Ergebnisse nicht von den Beiträgen der Grenzfläche(n) dominiert werden. Wie Phasengleichgewichte ohne explizite Grenzflächen simuliert werden können, wird in Abschnitt 1.6 ausführlich behandelt; ein solches Verfahren ist bei den in Kapitel 3 beschriebenen Simulationen von Phasengleichgewichten eingesetzt worden. Sollen jedoch die Eigenschaften der Grenzfläche selbst bestimmt

werden, so muß diese selbstverständlich explizit simuliert werden, wie es bei den in Kapitel 2 dargestellten Simulationen eines wäßrigen Elektrolyten an einer Mineraloberfläche gemacht worden ist.

## 1.3 Effektive Paarpotentiale

Bei den zur Simulation atomarer und molekularer Systeme eingesetzten empirischen Potentialen wird zwischen bindenden und nichtbindenden Wechselwirkungen unterschieden. Alle Wechselwirkungsterme, die unmittelbar aus kovalenten Bindungen resultieren, die z. B. von momentanen Bindungslängen, also den Abständen aneinander gebundener Atome, oder von momentanen Bindungswinkeln abhängen, werden als „bindend“ bezeichnet. Alle anderen Wechselwirkungen heißen „nichtbindend“. Eine bindende Wechselwirkung zwischen mehreren Teilchen schließt eine nichtbindende Wechselwirkung zwischen denselben Teilchen (z. B. die Coulomb-Wechselwirkung kovalent gebundener geladener Teilchen) nicht aus. Den einfachsten Fall empirischer Potentiale stellen Paarpotentiale nach Gl. (1.2) bzw. Gl. (1.3) als Summen kugelsymmetrischer (ausschließlich abstandsabhängiger) Terme  $u_{ij}(r_{ij})$  dar. Solche effektiven Paarpotentiale umfassen keine Winkel- oder Diederwinkelsterme, sondern nur bindende Wechselwirkungen zwischen unmittelbar gebundenen Teilchen und nichtbindende Wechselwirkungen.

### 1.3.1 Modellierung nichtbindender Wechselwirkungen

Neutrale Teilchen mit kugelsymmetrischer Ladungsverteilung (und ohne ungepaarte Elektronen) stoßen sich bei kleinen Abständen ab, ziehen sich bei großen Abständen an und besitzen einen charakteristischen Gleichgewichtsabstand. Die Austauschwechselwirkung der Elektronen wegen des Pauli-Prinzips und die durch die Elektronen abgeschirmte Coulomb-Abstoßung der Atomkerne, deren Energiebeiträge exponentiell mit zunehmendem Abstand abnehmen, bewirken die Abstoßung bei kleinen Teilchenabständen. Die Anziehung zweier Teilchen  $i$  und  $j$  bei großen Abständen  $r_{ij}$  resultiert aus der Dispersionswechselwirkung, deren Behandlung mittels quantenmechanischer Störungstheorie im Falle (kugelsymmetrischer) neutraler Atome im S-Zustand ergibt, daß der führende Term der Dispersionsenergie proportional zu  $1/r_{ij}^6$  ist [8]. Dasselbe Ergebnis wird erhalten, wenn zwei polarisierbare Teilchen ohne permanentes Dipolmoment klassisch betrachtet werden, so daß die konzertierte Schwankung der wechselseitig induzierten Dipolmomente eine effektive Anziehung bewirkt. Trotzdem handelt es sich bei der Dispersionswechselwirkung um einen quantenmechanischen Effekt [5]. Alternativ zum Exponentialansatz für die Abstoßungsenergie und zur störungstheoretischen Betrachtung der Dispersionswechselwirkung kann die Wechselwirkung zweier Teilchen  $i$  und  $j$  im Rahmen der Quantenmechanik auch wie die Bindung eines zweiatomigen Moleküls behandelt werden, d. h. die Wechselwirkungsenergie  $u_{ij}(r_{ij})$  wird als Differenz der Energie beider Teilchen im Abstand  $r_{ij}$  und der Energie der beiden einzelnen (unendlich weit voneinander entfernten) Teilchen betrachtet. Da dabei eine kleine Differenz zweier großer Zahlen berechnet werden muß,

müssen die beiden Energien sehr genau ermittelt werden, so daß z. B. einfache Hartree-Fock-Rechnungen nicht zur Beschreibung der Dispersionswechselwirkung ausreichen [9].

### 1.3.1.1 Das Lennard-Jones-Potential

Sehr häufig werden die nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen zwei neutralen Teilchen  $i$  und  $j$  im Abstand  $r_{ij}$  durch das Lennard-Jones(LJ)-Potential

$$u_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (1.6)$$

mit zwei von der Art der beiden Teilchen abhängigen anzupassenden Konstanten  $A_{ij}$  und  $B_{ij}$  modelliert ( $A_{ij}, B_{ij} > 0$ ). Während der zweite Summand die Abstandsabhängigkeit der Dispersionswechselwirkung richtig beschreibt, wird die Teilchenabstoßung bei kleinen Abständen als proportional zu  $r_{ij}^{-12} = (r_{ij}^{-6})^2$  angenommen. Dieser Ausdruck kann viel schneller als der eigentlich korrekte Exponentialterm berechnet werden und ist im allg. ausreichend genau, weil im thermodynamischen Gleichgewicht nur wenige Teilchenpaare sehr kleine Abstände besitzen. Dieses (unbegrenzte) Lennard-Jones-Potential wird in zahlreichen Arbeiten folgendermaßen ausgedrückt [4]:

$$u_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \cdot \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1.7)$$

mit zwei (teilchensortenabhängigen) Anpassungskonstanten  $\epsilon_{ij}$  und  $\sigma_{ij}$ . Der Energieparameter  $\epsilon_{ij}$  gleicht dem negativen Wert des Potentials  $u_{ij}^{LJ}$  an seinem Minimum und gibt somit die Tiefe des Potentials an. Der Abstandsparameter  $\sigma_{ij}$  gibt den Nullstellenabstand von  $u_{ij}^{LJ}$  an und charakterisiert so die Größe der wechselwirkenden Teilchen. Der Beitrag des Teilchens  $j$  zur Lennard-Jones-Kraft, die auf das Teilchen  $i$  wirkt, lautet

$$\vec{f}_{ij}^{LJ}(\vec{r}_{ij}) = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_{ij}} u_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = 24\epsilon_{ij} \cdot \left[ 2 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \cdot \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \quad (1.8)$$

mit  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ . In einer dritten Formulierung des Lennard-Jones-Potentials wird neben dem Energieparameter  $\epsilon_{ij}$  nicht die Nullstelle des Potentials (der Abstandsparameter  $\sigma_{ij}$ ), sondern der Abstand  $\tilde{\sigma}_{ij} = \sigma_{ij} \sqrt[6]{2}$  des Potentialminimums (die Summe der Van-der-Waals-Radien der beiden Teilchen  $i$  und  $j$ ) verwendet:

$$u_{ij}^{LJ}(r_{ij}) = \epsilon_{ij} \cdot \left[ \left( \frac{\tilde{\sigma}_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\tilde{\sigma}_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (1.9)$$

In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich die Formulierung nach Gl. (1.7) für das Lennard-Jones-Potential benutzt, und der Begriff „Abstandsparameter“ bezieht sich stets

auf die Nullstelle  $\sigma_{ij}$  des Potentials.<sup>1</sup> Bisher ist hier nur das unbegrenzte LJ-Potential betrachtet worden. Wird eine Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$  eingeführt, so geht Gl. (1.7) in die zu Gl. (1.5) analoge Beziehung

$$u_{ij}^{LJ,cut}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon_{ij} \cdot \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] & \text{für } r_{ij} \leq r_{cut} \\ 0 & \text{für } r_{ij} > r_{cut} \end{cases} \quad (1.10)$$

über.

Wie bereits angedeutet, hängen Energie- und Abstandsparameter des LJ-Potentials von der jeweiligen Sorte der wechselwirkenden Teilchen (z. B. im Falle eines isolierten Atoms vom chemischen Element und im Falle eines Moleküls bzw. einer Atomgruppe von dessen chemischer Struktur) ab, so daß für alle Teilchen  $i$  einer bestimmten Sorte und für alle Teilchen  $j$  derselben oder einer anderen vorgegebenen Sorte die Parameter  $\epsilon_{ij}$  und  $\sigma_{ij}$  jeweils denselben Wert annehmen. Deshalb können die LJ-Parameter  $\epsilon$  und  $\sigma$  nicht nur mit den Nummern der einzelnen Teilchen, sondern auch mit den entsprechenden Teilchensorten indiziert werden. Werden Systeme aus unterschiedlichen Lennard-Jones-Teilchen simuliert, so werden jeweils ein Energie- und ein Abstandsparameter für jede Teilchensorte benötigt, um die Wechselwirkungen zwischen identischen Teilchen zu beschreiben, und für jedes diskrete Paar verschiedener Teilchensorten wird ein weiteres LJ-Parameterpaar gebraucht, um die Kreuzwechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Teilchen zu modellieren. Da es sehr aufwendig ist, zahlreiche Parameter durch Anpassung an experimentelle Daten zu ermitteln, werden in vielen Fällen nicht alle gebrauchten Energie- und Abstandsparameter einzeln bestimmt, sondern die Parameter für die Kreuzwechselwirkung verschiedener Teilchen werden mittels (empirischer) Mischungsregeln (bzw. Kombinationsregeln) aus den Parametern für die Wechselwirkung identischer Teilchen bestimmt. Seien  $\epsilon_i$  und  $\sigma_i$  der Energie- und Abstandsparameter der LJ-Wechselwirkung eines Teilchens  $i$  mit einem anderen Teilchen derselben Sorte (bzw. die Wechselwirkungsparameter der Teilchensorte  $i$ ), und seien ferner  $\epsilon_j$  und  $\sigma_j$  die entsprechenden Größen eines weiteren Teilchens  $j$  (bzw. der Teilchensorte  $j$ ), so können der Energieparameter  $\epsilon_{ij}$  und der Abstandsparameter  $\sigma_{ij}$  der Wechselwirkung zwischen Teilchen  $i$  und  $j$  (bzw. der Kreuzwechselwirkung zwischen den Teilchensorten  $i$  und  $j$ ) z. B. nach den sehr weit verbreiteten (aber nicht einzigartigen) Lorentz-Berthelot-Mischungsregeln [4, 5] berechnet werden:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \cdot \epsilon_j} \quad (\text{Berthelot-Regel}) \quad (1.11)$$

$$\text{und } \sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (\text{Lorentz-Regel}). \quad (1.12)$$

<sup>1</sup>Das Programm, das für die in Kapitel 2 beschriebenen Simulationen eingesetzt worden ist, basiert auf dem kommerziellen Programmpaket *AMBER 4.1* [10, 11]. In diesem Programmpaket dienen zur Definition eines einzelnen Atomtyps der Energieparameter  $\epsilon_{ij}$  und die Hälfte des Abstands  $\tilde{\sigma}_{ij}$  am Potentialminimum nach Gl. (1.9) für zwei Atome  $i$  und  $j$  desselben Typs. In der Parameterdatei, die vom Molekulardynamik-Modul *sander* eingelesen wird, werden die Größen  $A_{ij}$  und  $B_{ij}$  nach Gl. (1.6) abgespeichert.

Im für die Berechnungen des Kapitels 3 verwendeten Programm *MD\_MC.f* werden die Lennard-Jones-Wechselwirkungen durch Energieparameter  $\epsilon_{ij}$  und Abstandsparameter  $\sigma_{ij}$  nach Gl. (1.7) charakterisiert.

Tabelle 1.1: Umrechnungsfaktoren zwischen Lennard-Jones- und „realen“ Einheiten für verschiedene Größen, basierend auf dem Energieparameter  $\epsilon$ , dem Abstandsparameter  $\sigma$  und der Teilchenmasse  $m$  der Bezugskomponente (mit der Boltzmann-Konstanten  $k_B$ ). Für  $\sigma$  und  $\epsilon/k_B$  werden hier für Argon die Werte nach Verlet [12] und für United-atom-Methan diejenigen nach Aytz [13] zugrunde gelegt.

Physikalische Größe	Eine Lennard-Jones-Einheit (1 LJ-Einheit) gleicht:		
	allgemein	beim Argon	beim United-atom-Methan
Energie	$\epsilon$	$1,654 \cdot 10^{-21}$ J ( $\hat{=}$ 0,996 kJ/mol)	$2,053 \cdot 10^{-21}$ J ( $\hat{=}$ 1,236 kJ/mol)
Länge	$\sigma$	3,405 Å (= 340,5 pm)	3,79 Å (= 379 pm)
Masse	$m$	$6,634 \cdot 10^{-26}$ kg ( $\hat{=}$ 39,95 g/mol)	$2,664 \cdot 10^{-26}$ kg ( $\hat{=}$ 16,04 g/mol)
Temperatur	$\epsilon/k_B$	119,8 K	148,7 K
Druck	$\epsilon/\sigma^3$	419 bar	377 bar
Zeit	$\sigma \sqrt{m/\epsilon}$	2,16 ps	1,37 ps
Teilchenzahldichte	$\sigma^{-3}$	$0,0253$ Å $^{-3}$	$0,0184$ Å $^{-3}$
(Massen-)Dichte	$m/\sigma^3$	$1,680$ g/cm $^3$	$0,489$ g/cm $^3$

In diesem Falle wird das Potential eines Modellsystems mit ausschließlich Lennard-Jones-Wechselwirkungen durch Angabe der LJ-Parameterpaare  $(\epsilon_i, \sigma_i)$  aller seiner Komponenten (Teilchensorten)  $i$  und ggf. der Wechselwirkungsgrenze vollständig charakterisiert.

Nicht nur bei der Simulation von Reinstoffen, sondern auch bei der Behandlung komplexerer Systeme ist es oft sinnvoll, anstelle der üblichen Einheiten (z. B. des SI-Systems) charakteristische Größen des Modells als Einheiten zu verwenden, was dem Einsatz reduzierter Größen entspricht. Im Falle der Lennard-Jones-Einheiten werden Energien  $E$ , Längen  $L$ , Massen  $M$  und Temperaturen  $T$  mit Hilfe des Energieparameters  $\epsilon$ , des Abstandsparameters  $\sigma$  und der Teilchenmasse  $m$  eines simulierten Reinstoffes bzw. einer als Referenzsubstanz gewählten Komponente einer simulierten Mischung folgendermaßen in reduzierte (durch einen Stern markierte) Größen umgerechnet:

$$E^* = \frac{E}{\epsilon}, \quad L^* = \frac{L}{\sigma}, \quad M^* = \frac{M}{m} \quad \text{und} \quad T^* = \frac{T}{\epsilon/k_B} \quad (1.13)$$

mit der Boltzmann-Konstanten  $k_B$ . Somit stellen  $\epsilon$ ,  $\sigma$  und  $m$  der Bezugskomponente sowie  $\epsilon/k_B$  die Lennard-Jones-Einheiten der Energie, Länge, Masse und Temperatur dar; und  $\epsilon^*$ ,  $\sigma^*$  und  $m^*$  der Referenzteilchen sowie  $k_B^*$  besitzen den Wert Eins. Aus den Gleichungen (1.13) folgen die Faktoren zur Umrechnung aller anderen mechanischen und thermodynamischen Größen in Lennard-Jones-Einheiten. Einige dieser Umrechnungsfaktoren werden in Tab. 1.1 angegeben. In dieser Tabelle werden exemplarisch zwei in der Literatur zu findende Parametersätze für Lennard-Jones-Substanzen aufgelistet, nämlich für Argon als ein atomares Edelgas und für Methan als eine mit der United-atom-Näherung

modellierte molekulare Spezies. Die Daten in Tab. 1.1 besagen z. B., daß mit einer Simulation des LJ-Reinstoffs bei  $T^* = 1$  und  $p^* = 1$  u. a. sowohl Argon bei 119,8 K und 419 bar als auch Methan bei 148,7 K und 377 bar behandelt werden. In der vorliegenden Arbeit werden Lennard-Jones-Einheiten bei der Behandlung der Netzwerke, Gele und Lennard-Jones-Fluide in Kap. 3 durchgängig, aber ausschließlich „reale“ Einheiten bei der Beschreibung der Elektrolytsimulationen in Kap. 2 verwendet. Da der Einsatz von LJ-Einheiten stets explizit erwähnt wird, werden reduzierte Größen fortan nicht mehr durch einen Stern gekennzeichnet.

In der Literatur werden sehr viele Arbeiten zum Phasenverhalten von Lennard-Jones-Reinstoffen, insbesondere zum Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht (z. B. Dampfdruckkurven), beschrieben. Als Beispiele für das LJ-Fluid mit unbegrenzter Wechselwirkung (mit Langreichweitekorrekturen) seien hier die Arbeiten von Adams [14, 15], Hansen et al. [16], Hentschke et al. [5], Lotfi et al. [17] sowie Panagiotopoulos (et al.) [18, 19] genannt. Da die kritischen Daten des Fluids nicht unmittelbar bestimmt werden können, sondern aus Daten unterkritischer Fluide extrapoliert werden müssen, und da die verschiedenen zur Extrapolation benutzten Methoden zu unterschiedlichen systematischen Fehlern führen können, variieren die in der Literatur angegebenen Werte für die kritische Temperatur  $T_{crit}$ , den kritischen Druck  $p_{crit}$  und die kritische Dichte  $\rho_{crit}$ , wie an folgenden Beispielen deutlich wird (alle Angaben in Lennard-Jones-Einheiten für unbegrenzte LJ-Wechselwirkungen, Zahlenwerte z. T. gerundet):  $T_{crit} = 1,30$  [15, 20], 1,31 [17, 21, 22], 1,32 [23], 1,35 [5, 24];  $p_{crit} = 0,12$  [20], 0,125 [21], 0,13 [15, 17, 22, 23], 0,14 [24], 0,145 [5];  $\rho_{crit} = 0,30$  [21], 0,31 [5, 17], 0,31 bis 0,32 [20], 0,32 [22, 23], 0,33 [15], 0,35 [24]. Somit liegen die kritischen Daten des LJ-Fluids wohl in folgenden Bereichen:  $1,30 \lesssim T_{crit} \lesssim 1,35$ ,  $0,12 \lesssim p_{crit} \lesssim 0,145$  und  $0,30 \lesssim \rho_{crit} \lesssim 0,35$ . Für die Temperatur  $T_{trip}$  und den Druck  $p_{trip}$  am Tripelpunkt dieses LJ-Systems werden u. a. die folgenden Werte (in LJ-Einheiten) genannt:  $T_{trip} = 0,69$  [20], 0,69 bis 0,70 [25];  $p_{trip} = 0,001$  [20, 25]. Die Dichten der drei koexistierenden Phasen betragen nach Lit. [20, 25] 0,002 (Gas), 0,85 (Flüssigkeit) bzw. 0,96 (Feststoff) LJ-Einheiten.

### 1.3.1.2 Coulomb-Wechselwirkungen

Die Ladung eines Atomkerns und des ihn unmittelbar umgebenden Teils der Elektronenwolke, also die Nettoladung eines Atomions bzw. die Partiaalladung eines Atoms innerhalb eines Moleküls, kann als Punktladung modelliert werden; und solche Punktladungen befinden sich bei den meisten Modellen an den Positionen der betreffenden Atom(kern)e. Das Wechselwirkungspotential  $u_{ij}^C$  zweier Punktladungen  $q_i$  und  $q_j$ , die sich im Vakuum an den Orten  $\vec{r}_i$  und  $\vec{r}_j$  befinden, also den Abstand  $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$  mit  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$  aufweisen, lautet gemäß dem Coulombschen Gesetz:

$$u_{ij}^C(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{ij}} \quad (1.14)$$

mit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_0$  des Vakuums. Befinden sich die beiden Punktladungen nicht im Vakuum, sondern in einem kontinuierlichen Dielektrikum als impliziten

Lösungsmittel, so ist  $\varepsilon_0$  mit der relativen Dielektrizitätskonstanten des Mediums als einem Anpassungsparameter zu multiplizieren. Das Coulomb-Potential kann auch wie folgt ausgedrückt werden:

$$u_{ij}^C(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0} \cdot J(r_{ij}) \quad (1.15)$$

$$\text{mit } J(r_{ij}) = \frac{1}{r_{ij}} \text{ für Punktladungen.} \quad (1.16)$$

Statt durch Punktladungen können Ionen- und Partialladungen auch durch kontinuierliche Ladungsverteilungen mit positionsabhängigen Ladungsdichten  $\rho^q$  repräsentiert werden. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen zwei Ladungsverteilungen  $\rho_i^q$  und  $\rho_j^q$  mit den Gesamtladungen  $q_i = \int \rho_i^q(\vec{r}) d\vec{r}$  und  $q_j = \int \rho_j^q(\vec{r}) d\vec{r}$  wird durch das Potential

$$u^C(\rho_i^q, \rho_j^q) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \iint \rho_i^q(\vec{r}_1) \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \rho_j^q(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (1.17)$$

charakterisiert (hier und im folgenden jeweils Integration über den gesamten Raum). Seien nun  $\rho_i^q$  eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung mit dem Symmetriezentrum  $\vec{r}_i$  und  $\rho_j^q$  eine solche mit dem Symmetriezentrum  $\vec{r}_j$ , so sind die Ladungsverteilungen

$$\frac{1}{q_i} \cdot \rho_i^q(\vec{r}_i + \vec{r}) = \rho_i(r) \quad \text{und} \quad \frac{1}{q_j} \cdot \rho_j^q(\vec{r}_j + \vec{r}) = \rho_j(r) \quad (1.18)$$

kugelsymmetrisch bezüglich  $\vec{r}$  (also nur von  $r = |\vec{r}|$  abhängig) und normiert ( $\int \rho_i(r) d\vec{r} = \int \rho_j(r) d\vec{r} = 1$ ). Damit liefert Gl. (1.17) mit den Substitutionen  $\vec{r}_1 = \vec{r}_i + \vec{r}$  und  $\vec{r}_2 = \vec{r}_j + \vec{r}'$  die Beziehung

$$u_{ij}^C(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0} \iint \rho_i(r) \frac{1}{|\vec{r}_{ij} + \vec{r} - \vec{r}'|} \rho_j(r') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1.19)$$

für das Coulomb-Potential zweier kugelsymmetrischer Ladungsverteilungen mit dem Abstandsvektor  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$  der beiden Symmetriezentren (Ladungsschwerpunkte), den Gesamtladungen  $q_i$  und  $q_j$  sowie den normierten Ladungsverteilungen  $\rho_i$  und  $\rho_j$ . Dies entspricht Gl. (1.15) mit dem Coulomb-Integral

$$J_{ij}(r_{ij}) = \iint \rho_i(r) \frac{1}{|\vec{r}_{ij} + \vec{r} - \vec{r}'|} \rho_j(r') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1.20)$$

anstelle des Terms  $J(r_{ij})$  nach Gl. (1.16). Das Coulomb-Potential  $u_{ij}^C$  und das Coulomb-Integral  $J_{ij}$  der beiden kugelsymmetrischen Ladungsverteilungen hängen also nur vom Abstandsbetrag  $r_{ij}$  ab.

Eine Ladungsverteilung  $\rho_i$  zur Modellierung einer Ionen- oder Partialladung sollte nur in der Nähe des betreffenden Ions oder Atoms eine signifikante Größe besitzen, so daß zwei solche Ladungsverteilungen  $\rho_i$  und  $\rho_j$  sich bei großen Abständen  $r_{ij}$  wie Punktladungen

verhalten und das Coulomb-Integral  $J_{ij}(r_{ij})$  nach Gl. (1.20) durch  $1/r_{ij}$  nach Gl. (1.16) angenähert werden kann:

$$\lim_{r_{ij} \rightarrow \infty} \frac{J_{ij}(r_{ij})}{1/r_{ij}} = 1. \quad (1.21)$$

Diese Tatsache wird auch zur Beschleunigung von Simulationen ausgenutzt, indem das Coulomb-Integral nur bei kleinen Abständen  $r_{ij}$  der Ladungsschwerpunkte (bei den Simulationen dieser Arbeit für  $r_{ij} \leq 5 \text{ \AA}$ ) exakt berechnet und bei großen Abständen (hier für  $r_{ij} > 5 \text{ \AA}$ ) durch  $1/r_{ij}$  ersetzt wird. Ferner sollten die Ladungsverteilungen eine solche Form besitzen, daß das Coulomb-Integral  $J_{ij}(r_{ij})$  nach Gl. (1.20) (im Gegensatz zum Fall der Punktladungen) nicht bei Annäherung und Überlappung der Ladungswolken divergiert:

$$\lim_{r_{ij} \rightarrow 0} J_{ij}(r_{ij}) = J_{ij}(0) \quad (1.22)$$

mit endlichem  $J_{ij}(0)$ .

Bei den Simulationen der vorliegenden Arbeit wird die Verteilung  $\rho_i$  der positiven oder negativen (Partial-)Ladung eines Atoms bzw. Ions  $i$  nach Rappé und Goddard [26] durch ein einziges  $n_i$ s-Slater-Orbital  $\phi_i^{slat}$  beschrieben:

$$\rho_i(r) = \phi_i^{slat}(r)^2 \quad (1.23)$$

$$\text{mit } \phi_i^{slat}(r) = \mathcal{N}_i r^{n_i-1} e^{-\zeta_i r} \quad (1.24)$$

mit der Hauptquantenzahl  $n_i$  der Valenzelektronen des Teilchens  $i$ , dem (positiven) Valenzorbitalexponenten  $\zeta_i$  und dem Normierungsfaktor  $\mathcal{N}_i$ . Obwohl der Valenzorbitalexponent nach

$$\zeta_i = \frac{2n_i + 1}{2R_i} \quad (1.25)$$

aus dem Atom- bzw. Ionenradius  $R_i$  abgeschätzt werden kann, muß dessen genauer Wert durch Anpassung z. B. an experimentelle Daten ermittelt werden. Wird ein sehr großer Wert für den Valenzorbitalexponenten gewählt, so stellt die Ladungsverteilung eine gute Näherung für eine Punktladung dar. Die Integration in Gl. (1.20) kann nach Einsetzen der Ausdrücke (1.23) und (1.24) explizit ausgeführt werden. Das recht komplexe Ergebnis und weitere Details können bei Stöckelmann nachgelesen werden (siehe Abschnitt 2.7.3 und Anhang B in Lit. [27]). In den Simulationen muß nicht unbedingt der exakte mit den Slater-Orbitalen erhaltene Ausdruck für das Coulomb-Integral  $J_{ij}(r_{ij})$  verwendet werden, sondern dieser Ausdruck kann zwecks Rechenzeiterparnis durch eine einfachere Näherung ersetzt werden, sofern diese Näherung neben den Gleichungen (1.21) und (1.22) auch die Bedingung, daß die Steigung für verschwindenden Teilchenabstand gegen Null geht, erfüllt:

$$\lim_{r_{ij} \rightarrow 0} \left( \frac{d}{dr_{ij}} J_{ij}(r_{ij}) \right) = 0. \quad (1.26)$$

Eine mögliche Näherungsfunktion mit an das exakte Coulomb-Integral angepaßten Koeffizienten wird in Lit. [27] (Abschnitt 2.7.6) angegeben.

### 1.3.1.3 Das Born-Mayer-Potential

Die Paarwechselwirkung zwischen zwei Ionen  $i$  und  $j$  im Abstand  $r_{ij}$  wird oft als Summe der Coulomb-Wechselwirkung und des Born-Mayer-Potentials

$$u_{ij}^{BM}(r_{ij}) = b_{ij} \cdot \exp[-a_{ij} r_{ij}] \quad (1.27)$$

mit zwei positiven Anpassungskonstanten  $a_{ij}$  und  $b_{ij}$  modelliert [5, 9, 27]. Im Gegensatz zum Lennard-Jones-Potential beschreibt das Born-Mayer-Potential die exponentielle Abstandsabhängigkeit der Teilchenabstoßung bei kleinen Abständen korrekt. Dagegen werden die Dispersionswechselwirkungen beim Born-Mayer-Potential völlig vernachlässigt, was gerechtfertigt ist, weil die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Ionen die Dispersionswechselwirkungen im allg. deutlich übertreffen.

### 1.3.1.4 Modelle dieser Arbeit

Die beschriebenen Potentiale sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit folgendermaßen zur Modellierung nichtbindender Wechselwirkungen eingesetzt worden. Bei den in Kap. 2 behandelten Simulationen wäßriger Kochsalzlösungen an einer Natriumchloridkristalloberfläche wird jede Ion-Ion-Wechselwirkung durch eine Summe aus einem Born-Mayer-Term und der Coulomb-Wechselwirkung repräsentiert, und die Kräfte zwischen den Wassermolekülen sowie die Wasser-Ion-Wechselwirkungen werden jeweils als Summe aus Lennard-Jones- und Coulomb-Termen dargestellt. Während es sich bei den Partialladungen des SPC/E-Wassersmodells (siehe Abschnitt 1.3.3) um Punktladungen handelt, werden die ausgedehnten Ionenladungen sowie die Partialladungen des SPC/E-P-Wassersmodells (siehe Abschnitt 1.7.3) jeweils durch ein Slater-Orbital charakterisiert. Sowohl das Born-Mayer- als auch das Lennard-Jones-Potential werden bei den Simulationen des Kap. 2 stets sphärisch begrenzt [entsprechend Gl. (1.10) beim LJ-Potential]. Dagegen werden die nichtbindenden Wechselwirkungen bei den in Kap. 3 behandelten Simulationen von Netzwerken, Gelen und Fluiden ausschließlich durch das Lennard-Jones-Potential modelliert, und dieses wird im allg. nicht begrenzt (Einsatz von Langreichweitekorrekturen, siehe Abschnitt 1.8.1). Die LJ-Parameter der Kreuzwechselwirkungen werden mit Hilfe der Lorentz-Berthelot-Mischungsregeln [hier nur Lorentz-Regel nach Gl. (1.12) relevant] berechnet.

### 1.3.2 Modellierung bindender Wechselwirkungen

Die potentielle Energie eines isolierten zweiatomigen Moleküls hängt nur von dem Abstand  $r_{ij}$  der beiden Atome  $i$  und  $j$ , der momentanen Bindungslänge, ab. Wird das Bindungspotential  $u^{bond}$  an seinem Minimum, dem Gleichgewichtsabstand  $r_0$  (des nicht rotierenden Systems), in eine Taylor-Reihe zweiter Ordnung entwickelt, so wird das harmonische Federpotential erhalten:

$$u^{bond}(r_{ij}) = \frac{1}{2}k_f(r_{ij} - r_0)^2 \quad (1.28)$$

mit der Kraftkonstanten  $k_f$ . Die Kraft  $\vec{f}^{bond}$ , die auf ein Teilchen am Ort  $\vec{r}_i$  wegen der Bindung an ein Teilchen am Ort  $\vec{r}_j$  wirkt, wird gemäß

$$\vec{f}^{bond}(\vec{r}_{ij}) = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_{ij}} u^{bond}(r_{ij}) = -k_f(r_{ij} - r_0) \cdot \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (1.29)$$

mit dem Abstandsvektor  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$  berechnet und gehorcht dem Hookeschen Gesetz. Selbstverständlich hängen sowohl die Kraftkonstante  $k_f$  als auch der Gleichgewichtsabstand  $r_0$  von der Art der beiden gebundenen Teilchen  $i$  und  $j$  ab. Aber in der vorliegenden Arbeit wird nur eine Sorte derart verbundener Teilchen betrachtet, so daß  $k_f$ ,  $r_0$  und folglich auch  $u^{bond}$  und  $\vec{f}^{bond}$  hier nicht mit „ $ij$ “ indiziert werden. Die bindenden Wechselwirkungen der flexiblen Netzwerke, deren Quellungsverhalten in Kap. 3 behandelt wird, werden ausschließlich mit dem harmonischen Federpotential beschrieben, d. h. der Bindungsanteil des Netzwerkpotentials wird nur von der Streckung bzw. Stauchung der Bindungen, nicht aber von den Winkeln, die jeweils zwei Bindungen einschließen, beeinflußt. Auch kovalente Bindungen werden in dieser Arbeit also mit radialsymmetrischen Paarpotentialen modelliert. Der gesamte Beitrag  $U^{bond}$  der bindenden Wechselwirkungen zum Potential des Systems beträgt

$$U^{bond}(\{\vec{r}\}) = \frac{1}{2}k_f \sum_i \sum_{j>i} (r_{ij} - r_0)^2, \quad (1.30)$$

$i, j$  gebunden

und die aus den Bindungen resultierende Kraft auf Teilchen  $i$  wird nach

$$\vec{F}_i^{bond}(\{\vec{r}\}) = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U^{bond}(\{\vec{r}\}) = -k_f \sum_{\substack{j \neq i \\ j \text{ an } i \text{ gebunden}}} \left[ (r_{ij} - r_0) \cdot \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \right] \quad (1.31)$$

erhalten. Hier wird die Größe  $r_0$  auch in bezug auf Netzwerke als Gleichgewichtsabstand bzw. Bindungslänge bezeichnet, obwohl  $r_0$  wegen des Einflusses verschiedener (z. B. nicht-bindender) Potentialterme nicht unbedingt exakt dem Gleichgewichtsabstand aller Bindungen gleicht, d. h. das Minimum des Potentials im allg. nicht die Bedingung  $r_{ij} = r_0$  für alle Paare  $(i, j)$  gebundener Teilchen erfüllt [5]. (Die Größe  $r_0$  gleicht nur bei zweiatomigen Molekülen ohne rotationsbedingte Zentrifugaldehnung in jedem Fall exakt dem Gleichgewichtsabstand.) Jedoch werden in der vorliegenden Arbeit sehr große Kraftkonstanten

verwendet, so daß der Unterschied zwischen  $r_0$  und den „echten“ Gleichgewichtsabständen vernachlässigt werden kann. Während hier, der üblichen Konvention folgend, die Größe  $k_f$  als Kraftkonstante bezeichnet wird, finden sich in der Literatur auch Beispiele [13, 28], bei denen sich der Begriff der Kraftkonstante im Zusammenhang mit Netzwerken auf  $k_f/2$  bezieht.<sup>2</sup> Daß im Bindungspotential nach Gl. (1.30) alle Anharmonizitäten vernachlässigt werden, ist wegen der bei den üblichen Simulationstemperaturen geringen Schwingungsamplitude gerechtfertigt. Die so modellierten Bindungen können grundsätzlich (auch bei beliebig hohen Temperaturen) nicht dissoziieren, d. h. Gl. (1.30) beschreibt stabile Bindungen, die im Verlaufe der Simulation weder neu gebildet noch gelöst werden, so daß die Konnektivität des Netzwerkes erhalten bleibt und die Summe in Gl. (1.30) auch bei Verwendung zyklischer Randbedingungen nur endlich viele Terme umfaßt – im Gegensatz zum Fall der nichtbindenden Wechselwirkungen [siehe Gl. (1.3) und zugehörige Diskussion].

Da viele Bindungsschwingungen hohe Frequenzen aufweisen, so daß sie mittels Molekulardynamik nur mit einem kurzen Integrationszeitschritt, also mit hohem Rechenaufwand aufgelöst werden können, und da die geringen Amplituden der Bindungsschwingungen oft vernachlässigt werden können, werden häufig Modelle mit starren Bindungen simuliert [4]. Mit der Zwangsbedingung, daß die Abstände gebundener Teilchen nie von ihrem jeweiligen Gleichgewichtswert abweichen, können größere Systeme über längere Zeit simuliert werden als ohne sie, was allerdings nur sinnvoll ist, wenn die interessierenden Eigenschaften nicht von den Bindungsschwingungen dominiert werden. Das Bindungspotential  $u_{ij}^{bond}$  zweier Teilchen  $i$  und  $j$ , deren Abstand  $r_{ij}$  stets dem Soll-Wert  $r_{ij,0}$  zu gleichen hat, läßt sich als Paarpotential ausdrücken:

$$u_{ij}^{bond}(r_{ij}) = \begin{cases} 0 & \text{für } r_{ij} = r_{ij,0} \\ \infty & \text{für } r_{ij} \neq r_{ij,0} \end{cases} . \quad (1.32)$$

Bei den starren Wassermolekellen, die für die in Kap. 2 beschriebenen Simulationen verwendet worden sind, werden die Bindungslängen und -winkel der Wassermoleküle konstant gehalten, indem nicht nur jeder intramolekulare Sauerstoff-Wasserstoff-Abstand, sondern auch der Abstand der beiden Wasserstoffatome innerhalb eines jeden Moleküls fixiert wird.

---

<sup>2</sup>Auch im Programm *MD\_MC.f* wird  $k_f/2$  statt  $k_f$  als Eingabewert benutzt.

### 1.3.3 Das SPC/E-Modell als unpolarisierbares Wassermmodell

Während ein isoliertes Wassermolekül (in verdünnter Gasphase) nur ein Dipolmoment von 1,84 D besitzt [29], weisen die Moleküle im flüssigen Wasser bei Raumtemperatur und Normaldruck ein Dipolmoment von  $(2,9 \pm 0,6)$  D auf, was aus Daten von Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten ermittelt und erst im Jahr 2000 veröffentlicht worden ist [30]. (Dem Verfasser der vorliegenden Arbeit ist kein weiterer Versuch, das Dipolmoment der Wassermoleküle in der Flüssigkeit experimentell zu bestimmen, bekannt, was neben dem beträchtlichen angegebenen Fehler darauf hinweist, daß dies mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist.) Die o. a. Dipolmomente zeigen, daß die Wassermoleküle sich in der Flüssigphase gegenseitig stark polarisieren. Dabei handelt es sich nicht um Paar-, sondern um Mehrkörperwechselwirkungen. Trotzdem werden flüssiges Wasser und andere polare Flüssigkeiten mittels effektiver Paarpotentiale modelliert, indem den Flüssigkeitsmolekülen höhere fixierte Partialladungen als isolierten Molekülen zugeordnet werden, so daß die Moleküle in der kondensierten Phase ein konstantes effektives Dipolmoment oberhalb des Gasphasenwertes besitzen. Somit wird der induzierte Teil des Dipolmomentes der Moleküle, der aus der Verschiebungspolarisation resultiert, als konstanter Mittelwert im Modell berücksichtigt. Mittels solcher unpolarisierbaren Modelle, die auf effektiven Paarpotentialen basieren, kann reines Wasser im allg. recht gut beschrieben werden [5]. Sollen große Systeme mit etwa tausend Wassermolekülen simuliert werden, so müssen die Wechselwirkungen schnell berechnet werden können [27]. Also muß das verwendete Modell sowohl einfach (wenige Wechselwirkungszentren) als auch starr (keine hochfrequenten Bindungsschwingungen) sein. Zur Simulation großer wäßriger Systeme dienen in den letzten Jahren hauptsächlich das TIP4P-Modell („4-Point Transferable Intermolecular Potential“) [31] und das SPC/E-Modell („Extended Simple Point Charge model“) [32], die neuparametrisierte Version des SPC-Modells („Simple Point Charge model“) [33], weil diese einfachen Modelle viele experimentelle Eigenschaften reinen Wassers reproduzieren [5]. All diese starren, unpolarisierbaren Modelle sind auch chemisch realistisch, d. h. jedes Atom wird durch ein Wechselwirkungszentrum repräsentiert. Beim SPC- und SPC/E-Modell besteht jedes Wassermolekül aus drei Kraftzentren, die sich an den Orten der Punktmassen befinden, also mit den Atomen identisch sind. Aber es gibt auch komplexere Modelle mit weiteren z. T. masselosen Wechselwirkungszentren, wie z. B. das TIP4P-Modell mit einer negativen Punktladung als viertem Kraftzentrum auf der Winkelhalbierenden des HOH-Winkels. Wird ein solches Modell mit mindestens einem masselosen Kraftzentrum mittels Molekulardynamik (MD) simuliert, so werden spezielle Tricks zur Lösung der Bewegungsgleichungen benötigt. Deshalb werden bei MD-Simulationen im allg. das SPC- und das SPC/E-Modell gegenüber dem TIP4P-Modell bevorzugt.

Das SPC/E-Modell umfaßt (wie das SPC-Modell) zwei Arten von Paarwechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen:

- Lennard-Jones(LJ)-Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen (aber keine Beteiligung von Wasserstoffatomen an LJ-Wechselwirkungen) und
- Coulomb-Wechselwirkungen zwischen allen auf verschiedenen Molekülen lokalisier-

ten Punktladungen, wobei jedes Wasserstoffatom eine positive und jedes Sauerstoffatom eine negative Partialladung trägt (keine Berücksichtigung der konstanten intramolekularen Wechselwirkungen).

Also läßt sich das Wechselwirkungspotential  $u^{SPC/E}$  zwischen einem SPC/E-Molekül  $i$ , dessen Atome sich an den Orten  $\vec{r}_O^{(i)}$ ,  $\vec{r}_{H1}^{(i)}$  und  $\vec{r}_{H2}^{(i)}$  befinden, sowie einem weiteren SPC/E-Molekül  $j$  mit den Atompositionen  $\vec{r}_O^{(j)}$ ,  $\vec{r}_{H1}^{(j)}$  und  $\vec{r}_{H2}^{(j)}$  wie folgt ausdrücken [5]:

$$u^{SPC/E}(\vec{r}_O^{(i)}, \vec{r}_{H1}^{(i)}, \vec{r}_{H2}^{(i)}, \vec{r}_O^{(j)}, \vec{r}_{H1}^{(j)}, \vec{r}_{H2}^{(j)}) = 4\epsilon_{OO} \cdot \left[ \left( \frac{\sigma_{OO}}{|\vec{r}_O^{(i)} - \vec{r}_O^{(j)}|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{OO}}{|\vec{r}_O^{(i)} - \vec{r}_O^{(j)}|} \right)^6 \right] + \sum_{\substack{k=O,H1,H2 \\ \text{(Molekül } i)}} \sum_{\substack{l=O,H1,H2 \\ \text{(Molekül } j)}} \frac{q_k q_l}{4\pi\epsilon_0 \cdot |\vec{r}_k^{(i)} - \vec{r}_l^{(j)}|} \quad (1.33)$$

mit dem LJ-Energieparameter  $\epsilon_{OO}$ , dem LJ-Abstandsparameter  $\sigma_{OO}$ , der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_0$  des Vakuums, der konstanten Partialladung  $q_H$  ( $= q_{H1} = q_{H2}$ ) aller Wasserstoffatome und der Partialladung  $q_O$  ( $= -2q_H$ ) aller Sauerstoffatome. Die potentielle Energie  $U^{SPC/E}$  eines Systems aus  $M$  SPC/E-Molekülen, deren  $N = 3M$  Atome die Positionen  $\{\vec{r}\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$  einnehmen, ergibt sich durch Addition der Wechselwirkungen aller Molekülpaare:

$$U^{SPC/E}(\{\vec{r}\}) = \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M u^{SPC/E}(\vec{r}_O^{(i)}, \vec{r}_{H1}^{(i)}, \vec{r}_{H2}^{(i)}, \vec{r}_O^{(j)}, \vec{r}_{H1}^{(j)}, \vec{r}_{H2}^{(j)}) \quad (1.34)$$

[hier alle diskreten Paare mit  $j > i$  berücksichtigt, also eine etwaige Begrenzung des Potentials vernachlässigt; Gl. (1.34) gilt wie Gl. (1.2) für ein endliches System und ist beim Einsatz zyklischer Randbedingungen durch eine Gl. (1.3) entsprechende Formel ggf. mit weiteren Näherungen zu ersetzen]. In analoger Weise wird die Wechselwirkung eines SPC/E-Moleküls mit einem Atomion in Kap. 2 durch eine Lennard-Jones-Wechselwirkung des Sauerstoffatoms des Wassermoleküls mit dem Ion sowie durch die Coulomb-Wechselwirkungen der drei SPC/E-Partialladungen mit der Ionenladung beschrieben.

Das SPC/E-Modell ist (wie das ursprüngliche SPC-Modell) so parametrisiert worden, daß u. a. die experimentelle Flüssigkeitsdichte und Verdampfungsenthalpie reinen Wassers in Simulationen reproduziert werden [32]. Zur Parametrisierung wurden jeweils 216 starre Moleküle mit einer Wechselwirkungsgrenze von 9 Å bei einer Temperatur von 300 K und einem Druck von 1 bar ohne jegliche Langreichweitekorrekturen simuliert, d. h. sowohl das Lennard-Jones- als auch das Coulomb-Potential wurden begrenzt. Die so erhaltenen Parameter des SPC/E-Modells sowie einige weitere Modelldaten werden in Tab. 1.2 aufgeführt. Die Geometrie des SPC/E-Modells weicht von der Struktur des isolierten Wassermoleküls, das eine Bindungslänge  $r_{OH,0} = 0,957$  Å und einen Bindungswinkel  $\theta_{HOH,0} = 104,5^\circ$  besitzt [29], signifikant ab, was erst ermöglicht, die experimentelle radiale Verteilungsfunktion der Sauerstoffatome im flüssigen Wasser bei großen Abständen zu reproduzieren [27].

Tabelle 1.2: Modellparameter des unpolarisierbaren SPC/E-Wassers nach [32] und weitere Modelldaten ( $e$  = Elementarladung).

Größe	Symbol	Wert
Bindungslänge	$r_{\text{OH},0}$	1 Å (= 100 pm)
Bindungswinkel	$\theta_{\text{HOH},0}$	109,47° (= Tetraederwinkel)
LJ-Energieparameter	$\epsilon_{\text{OO}}$	0,6502 kJ/mol ( $\hat{=}$ $1,080 \cdot 10^{-21}$ J)
LJ-Abstandsparameter	$\sigma_{\text{OO}}$	3,166 Å (= 316,6 pm)
Sauerstoffpartialladung	$q_{\text{O}}$	-0,8476 $e$ (= $-1,358 \cdot 10^{-19}$ C)
Wasserstoffpartialladung	$q_{\text{H}}$	0,4238 $e$ (= $6,790 \cdot 10^{-20}$ C)
resultierendes Dipolmoment	$\mu$	2,35 D (= $7,84 \cdot 10^{-30}$ Cm)
Sauerstoffatommasse	$m_{\text{O}}$	16,00 g/mol ( $\hat{=}$ $2,657 \cdot 10^{-26}$ kg)
Wasserstoffatommasse	$m_{\text{H}}$	1,008 g/mol ( $\hat{=}$ $1,674 \cdot 10^{-27}$ kg)

Der Tetraederwinkel des SPC/E-Modells entspricht insofern der Struktur des hexagonalen Eises  $I_h$  [29], das bei der Kristallisation flüssigen oder gasförmigen Wassers unter Normaldruck entsteht, als daß beim Eis  $I_h$  jedes Sauerstoffatom fast tetraedrisch von jeweils vier anderen Sauerstoffatomen umgeben ist und alle von benachbarten Sauerstoffatomen gebildeten OOO-Winkel etwa 109,5° betragen. Jedoch besitzen die Wassermoleküle auch im Eis  $I_h$  einen HOH-Bindungswinkel von ca. 105°. Beim SPC/E-Modell übertrifft der LJ-Abstandsparameter  $\sigma_{\text{OO}}$  der Sauerstoff-Sauerstoff-Wechselwirkung mit 3,166 Å deutlich die Bindungslänge  $r_{\text{OH},0} = 1$  Å, so daß die gegenseitige Abstoßung der Sauerstoffatome bei kleinen Abständen verhindert, daß sich die entgegengesetzt geladenen Sauerstoff- und Wasserstoffatome allzunahe kommen, obwohl das Modell keine explizite OH-Abstoßung enthält. Da sogar der halbe LJ-Abstandsparameter ( $0,5 \sigma_{\text{OO}} = 1,583$  Å) größer als die Bindungslänge ist, werden die Wasserstoffatome beim SPC/E-Modell durch die LJ-Abstoßung der Sauerstoffatome sozusagen versteckt. Das Dipolmoment  $\mu = 2,35$  D des SPC/E-Modells liegt deutlich oberhalb des experimentellen Gasphasenwertes von 1,84 D und widerspricht dem Flüssigkeitswert von  $(2,9 \pm 0,6)$  D nicht (s. o.). Die Autoprotolyse des Wassers kann vernachlässigt werden, weil bei 298 K nur ein Ionenpaar (ein Oxonium- und ein Hydroxidion) auf fünf- bis sechshundert Millionen Wassermoleküle kommt.

Im folgenden soll der Punkt, der bei der Parametrisierung des SPC/E-Modells, nicht aber bei derjenigen des SPC-Modells berücksichtigt worden ist, erläutert werden. Da das effektive Dipolmoment des Wassers in der Flüssigphase das Gasphasendipolmoment signifikant übertrifft, muß die Ladungsverteilung innerhalb eines Moleküls bei der Verdampfung und Kondensation verändert werden; und das Dipolmoment sowie die höheren Multipolmomente der Flüssigkeitsmoleküle besitzen einen signifikanten induzierten Anteil. Die potentielle Energie der Coulomb-Wechselwirkung zwischen induzierten Momenten ist kleiner als die Wechselwirkungsenergie permanenter Momente gleicher Größe [32, 27]. Wird die Kondensation von Wasserdampf, also der Übergang isolierter Wassermoleküle mit Gasphasendipolmoment in eine kondensierte Phase aus Molekülen mit Flüssigphasendipolmoment

betrachtet, so kann die Änderung der potentiellen Energie mittels eines gedachten Zwischenzustandes aus isolierten Wassermolekülen mit Flüssigphasendipolmoment aus zwei Beiträgen zusammengesetzt werden, und zwar

- aus der Polarisationsenergie  $U_{pol}$ , die zur Polarisation isolierter Moleküle aufgebracht werden muß, und
- aus der Energie  $U_{fixQ}$ , die bei der Kondensation der polarisierten Moleküle bei fixierter Ladungsverteilung (wie bei permanenten Multipolmomenten) frei wird.

Bei polarisierbaren Modellen (siehe Abschnitt 1.7), bei denen die Ladungsverteilung innerhalb eines Moleküls nicht festgehalten wird und bei denen sich in verschiedenen Phasen unterschiedliche mittlere Ladungsverteilungen ergeben können, muß diese Polarisationsenergie  $U_{pol}$  zwar explizit berücksichtigt werden, aber dies trifft nicht auf unpolarisierbare Modelle (mit konstantem  $U_{pol}$ ) zu, so daß die Polarisationsenergie im allg. (z. B. beim SPC-Modell) vernachlässigt wird. Diese Vernachlässigung führt zu einem Fehler bei der Berechnung der Verdampfungsenthalpie, weil das effektive Potential ja nur die Flüssigkeit, nicht aber die Gasphase sinnvoll beschreibt. Wird die Verdampfungsenthalpie zur Parametrisierung eines Modells herangezogen, aber die Polarisationsenergie vernachlässigt (wie beim SPC-Modell geschehen, s. o.), so werden falsche Werte für die Modellparameter erhalten. Die Bedeutung der bei der Parametrisierung des SPC/E-Modells berücksichtigten Polarisationsenergie wird anhand der folgenden Daten des SPC/E-Modells klar [32]: Die (unkorrigierte) Änderung der potentiellen Energie bei der Kondensation polarisierter Moleküle mit fixierter Ladungsverteilung beträgt  $U_{fixQ} = -46,6$  kJ/mol, und die Polarisationskorrektur nimmt den Wert  $U_{pol} = 5,2$  kJ/mol an, so daß sich die gesamte Änderung der potentiellen Energie zu  $U = U_{fixQ} + U_{pol} = -41,4$  kJ/mol ergibt, was dem experimentellen Wert von  $-41,5$  kJ/mol [32] sehr nahe kommt.

Wie bei der Parametrisierung des SPC/E-Modells (s. o.) werden die Lennard-Jones-Wechselwirkungen auch bei den Wassermodellen der vorliegenden Arbeit (siehe Abschnitt 2.2.1) in einem Abstand  $r_{cut} = 9$  Å begrenzt. Die Coulomb-Wechselwirkungen werden hier jedoch nicht auf einen kleinen Bereich eingeschränkt, sondern diese langreichweitigen Wechselwirkungen werden mit der Ewald-Summation (siehe Abschnitt 1.8.2) behandelt. Bei Simulationen mit begrenzten Coulomb-Potentialen ist es üblich, die Wechselwirkung auf Basis ganzer Moleküle (und nicht einzelner Atome) abzugrenzen, d. h. zwei Wassermoleküle wechselwirken genau dann miteinander, wenn mindestens einer der neun intermolekularen Atomabstände kleiner als die Wechselwirkungsgrenze oder gleich dieser ist, und in diesem Fall werden alle Wechselwirkungen unabhängig von den individuellen Atomabständen berücksichtigt, so daß die Dipole nicht in Teilchen mit Nettoladung aufgespalten werden („residue-based cutoff“). Allerdings werden in dieser Arbeit sowohl die Lennard-Jones-Wechselwirkungen als auch der direkt berechnete Anteil der elektrostatischen Wechselwirkungen (Ewald-Summation im Ortsraum) auf Basis der einzelnen Atome begrenzt („atom-based cutoff“). In Abschnitt 1.7.3 wird eine polarisierbare Version des SPC/E-Modells, das SPC/E-P-Modell, vorgestellt.

## 1.4 Molekulardynamik

Die Bewegung von  $N$  Punktmassen  $m_i$  (mit  $i = 1, 2, 3, \dots, N$ ), die über konservative Kräfte wechselwirken, wird in der klassischen Mechanik durch die Newtonschen Bewegungsgleichungen beschrieben:

$$m_i \cdot \ddot{\vec{r}}_i = \vec{F}_i(\{\vec{r}\}) = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\{\vec{r}\}), \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (1.35)$$

mit den Teilchenpositionen  $\{\vec{r}\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$ , der gesamten auf das Teilchen  $i$  wirkenden Kraft  $\vec{F}_i$  und dem Potential  $U$ . Die Modelle der vorliegenden Arbeit enthalten nur Kräfte, die weder von der Geschwindigkeit der Teilchen noch explizit von der Zeit abhängen, so daß hier zunächst ausschließlich ortsabhängige Potentiale  $U(\{\vec{r}\})$  betrachtet werden. (Allerdings hängen die beim Modell des Ladungsgleichgewichts in Abschnitt 1.7.1 verwendeten Potentiale auch von den Partiaalladungen der Teilchen ab.) Gl. (1.35) stellt ein System aus  $3N$  gekoppelten (im allg.) nichtlinearen gewöhnlichen Differentialgleichungen zweiter Ordnung dar. Diese Bewegungsgleichungen sind prinzipiell deterministisch, d. h. der Zustand eines Systems ist, falls die Anfangsbedingungen (z. B. Positionen und Geschwindigkeiten aller Teilchen zu einem Zeitpunkt) und Randbedingungen genau bekannt sind, für alle (vergangenen und zukünftigen) Zeitpunkte eindeutig und vollständig bestimmt. Jedoch sind die Anfangs- und Randbedingungen weder im Experiment noch bei Computersimulationen beliebig genau bekannt, so daß der Determinismus in der Praxis im allg. nur für begrenzte Zeit mit begrenzter Genauigkeit gilt. Von wenigen Ausnahmen (wie z. B. dem Kepler-Problem mit  $N = 2$ ) abgesehen, können die klassischen Bewegungsgleichungen (1.35) nicht analytisch, sondern nur numerisch gelöst werden. Die numerische Integration dieser Gleichungen wird als (klassische) Molekulardynamik (MD) bezeichnet. Im Verlaufe einer MD-Simulation wird also, ausgehend vom Anfangszustand eines Systems und die jeweiligen Randbedingungen berücksichtigend, der Zustand des Systems zu anderen (früheren oder späteren) Zeitpunkten berechnet, also die Systemtrajektorie im Phasenraum ermittelt. Die Molekulardynamik-Methode wird z. B. in Lit. [4, 5, 9, 34, 35] behandelt. Da die Modelle dieser Arbeit in kartesischen Koordinaten sinnvoll beschrieben werden können, wird hier zunächst nur die Newtonsche Formulierung der Bewegungsgleichungen (s. o.) verwendet. (Erst bei der Behandlung der Methode der fluktuierenden Partiaalladungen in Abschnitt 1.7.2 wird der Lagrange-Formalismus benötigt; und auf die Hamiltonsche Mechanik wird nur im Zusammenhang mit Ergebnissen der statistischen Mechanik in Abschnitt 1.4.4 zurückgegriffen.)

Da zur Berechnung der Kraft auf ein Teilchen die Ortsableitung des Potentials  $U$  gebraucht wird, hängt die Vorgehensweise bei der Molekulardynamik davon ab, ob  $U$  eine stetige Funktion der Teilchenpositionen  $\{\vec{r}\}$  ist oder nicht [4]. (Eine etwaige Unstetigkeitsstelle an der Wechselwirkungsgrenze des Potentials soll hier nicht betrachtet werden.) Falls das Potential eine (günstigstenfalls sogar beliebig oft) stetig differenzierbare Funktion der Teilchenorte ist, so verändern sich die Positionen und Geschwindigkeiten der Teilchen allmählich, also stetig in der Zeit, so daß die Positions- und Geschwindigkeitskoordinaten in Taylor-Reihen nach der Zeit entwickelt werden können. Im Falle eines solchen weichen Potentials kann die Systemtrajektorie in hinreichend kleinen Zeitschritten näherungsweise

kontinuierlich berechnet werden, d. h. das Differentialgleichungssystem (1.35) wird schrittweise gelöst (siehe den folgenden Abschnitt 1.4.1). Jedoch kann ein Modell mit unstetigem Potential, z. B. ein System harter Kugeln, nicht in dieser Weise simuliert werden. Schließlich ändern sich die Teilchengeschwindigkeiten bei den Stößen der harten Kugeln plötzlich, also unstetig in der Zeit, während die Geschwindigkeiten zwischen den Stößen konstant bleiben, so daß die Teilchenkoordinaten nicht in Taylor-Reihen nach der Zeit entwickelt werden können. In diesem Falle muß jeder einzelne Stoß identifiziert und explizit behandelt werden, indem jeweils zunächst der Zeitpunkt der nächsten Kollision bestimmt wird, danach alle Teilchenpositionen zur Stoßzeit ermittelt werden und abschließend die neuen Geschwindigkeiten der beiden kollidierenden Teilchen berechnet werden.

### 1.4.1 Integratoren für stetige Potentiale

Die in der vorliegenden Arbeit benutzten Algorithmen zur Integration der Bewegungsgleichungen (1.35) basieren auf einem schon in den 1960er Jahren von Verlet [12] bei Molekulardynamiksimulationen eingesetzten Verfahren. Zur Ableitung dieses **ursprünglichen Verlet-Algorithmus** wird die Position  $\vec{r}_i$  eines Teilchens  $i$  kurz nach und kurz vor dem Entwicklungszeitpunkt  $t$  bis zur dritten Ordnung in jeweils eine Taylor-Reihe entwickelt:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \cdot \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \cdot \vec{a}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{6} \cdot \vec{b}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (1.36)$$

$$\text{und } \vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \Delta t \cdot \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \cdot \vec{a}_i(t) - \frac{\Delta t^3}{6} \cdot \vec{b}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (1.37)$$

mit der Geschwindigkeit  $\vec{v}_i = \dot{\vec{r}}_i$ , der Beschleunigung  $\vec{a}_i = \ddot{\vec{r}}_i$  und der Zeitableitung  $\vec{b}_i = \dddot{\vec{r}}_i$  der Beschleunigung des Teilchens  $i$  sowie einer (hinreichend kleinen) Zeitspanne  $\Delta t$ . Die Zeitabhängigkeit der Beschleunigung  $\vec{a}_i$  resultiert nur daraus, daß die Teilchenpositionen  $\{\vec{r}\}$  und somit die ortsabhängige Kraft  $\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i$  auf das Teilchen  $i$  der Masse  $m_i$  mit der Zeit variieren. Addition der Gleichungen (1.36) und (1.37) liefert die folgende Vorschrift für das schrittweise Vorrücken der Position des Teilchens  $i$ :

$$\boxed{\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2 \cdot \vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \Delta t^2 \cdot \vec{a}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4)}. \quad (1.38)$$

Die neue Position  $\vec{r}_i(t + \Delta t)$  eines jeden Teilchens wird also aus der Position  $\vec{r}_i(t)$  und Beschleunigung  $\vec{a}_i(t)$  des aktuellen Zeitschrittes sowie der Position  $\vec{r}_i(t - \Delta t)$  des unmittelbar vorhergehenden Zeitschrittes ermittelt. Die Teilchengeschwindigkeiten, die zwar nicht zur Berechnung der Positionstrajektorien, wohl aber z. B. der kinetischen Energie gebraucht werden, können mittels der nach Subtraktion der Gleichungen (1.36) und (1.37) erhaltenen Beziehung

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (1.39)$$

nachträglich ermittelt werden.

Bei der numerischen Integration von Differentialgleichungen (z. B. mit dem dargestellten Verlet-Algorithmus) weicht die berechnete von der exakten Lösung aus zwei Gründen ab. Zum einen basiert die Integration auf einer oder mehreren abgebrochenen Taylor-Reihe(n), wird aber mit einem endlichen (diskreten) Zeitschritt  $\Delta t$  ausgeführt, so daß statt der eigentlichen Differentialgleichung eine sie annähernde Differenzgleichung gelöst wird. Zum anderen werden bei numerischen Berechnungen reelle Zahlen durch rationale Zahlen (z. B. Dezimalbrüche endlicher Stellenzahl) angenähert. Der Unterschied zwischen der exakten Lösung der Differentialgleichung und der exakten Lösung der Differenzgleichung wird als Abbruchfehler oder Diskretisierungsfehler bezeichnet. Der Unterschied zwischen der exakten und der numerischen Lösung der Differenzgleichung heißt Rundungsfehler. Bei der Durchführung einer Molekular-dynamik-Simulation kommt es nicht nur auf lokale Fehler, die jeweils im Verlaufe eines einzelnen Zeitschrittes auftreten, an, sondern häufig sind globale Fehler, also die während einer Simulation über viele Schritte akkumulierten Abweichungen, relevant. Eine MD-Simulation läuft nur dann stabil, wenn die verschiedenen Fehler wichtiger Größen, wie z. B. der Energie, sich nicht gegenseitig verstärken, sondern sich global in etwa gegenseitig aufheben. Andernfalls ist die Simulation instabil, und z. B. die Energie zeigt zumindest eine allmähliche Drift. Mit zunehmendem Zeitschritt wächst der globale (wie der lokale) Abbruchfehler. Im Gegensatz dazu wächst der globale Rundungsfehler einer MD-Simulation vorgegebener Gesamtdauer bei abnehmendem Zeitschritt, weil bei vielen kleinen Zeitschritten mehr rundungsfehlerbehaftete Rechenoperationen als bei wenigen großen Zeitschritten ausgeführt werden müssen. Deshalb existiert bei jeder MD-Simulation ein optimaler Zeitschritt mit minimalem Fehler. Jedoch wird zur Rechenzeitersparnis im allg. ein größerer (noch akzeptabler, s. u.) als dieser optimale Zeitschritt gewählt, so daß Abbruchfehler gegenüber Rundungsfehlern dominieren. Dies gilt insbesondere, wenn wie bei den Simulationen dieser Arbeit 64-Bit-Zahlen (sogenannte „doppelt genaue“ Zahlen mit 15 bis 16 signifikanten Dezimalstellen) eingesetzt werden. Werden jedoch 32-Bit-Zahlen (sogenannte „einfach genaue“ Zahlen mit 6 bis 7 signifikanten Dezimalstellen) verwendet, gilt dies wegen des größeren Rundungsfehlers nicht unbedingt.

Der oben beschriebene ursprüngliche Verlet-Algorithmus reproduziert die zeitliche Reversibilität der klassischen Mechanik exakt (Teilchenorte  $\vec{r}_i(t - \Delta t)$  und  $\vec{r}_i(t + \Delta t)$  zu früherer bzw. späterer Zeit in der Positionsgleichung (1.38) vertauschbar). Dieser Algorithmus zeigt sogar bei langen (noch akzeptablen) Zeitschritten eine ausgezeichnete Energieerhaltung [4] und ist sehr stabil [5]. Ein wesentlicher Nachteil besteht allerdings darin, daß die Geschwindigkeiten umständlich behandelt werden. Ferner kann in bestimmten Fällen ein sehr großer Rundungsfehler entstehen, weil in Gl. (1.38) ein kleiner Term der Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^2)$  zu einem großen Term der Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^0)$  addiert wird. Deshalb sind weitere algebraisch äquivalente Versionen des Verlet-Algorithmus entwickelt worden. Algebraische Äquivalenz bedeutet hier, daß die mittels der neuen Versionen erzeugten Positionstrajektorien bis auf Rundungsfehler mit den Trajektorien des ursprünglichen Verlet-Algorithmus übereinstimmen. Zwei der Weiterentwicklungen des Verlet-Verfahrens, nämlich der Leapfrog- und der Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus, sollen hier vorgestellt werden.

Beim **Leapfrog-Verlet-Algorithmus** werden nicht nur Größen nach vollständiger Abarbeitung ganzer Zeitschritte, sondern auch solche in der Mitte der Zeitintervalle betrachtet.

Aus der Taylor-Reihenentwicklung der Teilchenpositionen am Ende und zu Beginn eines Zeitschrittes um die Zeitschrittmittle gemäß

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{2} \cdot \vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t^2}{8} \cdot \vec{a}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (1.40)$$

$$\text{und } \vec{r}_i(t) = \vec{r}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) - \frac{\Delta t}{2} \cdot \vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t^2}{8} \cdot \vec{a}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (1.41)$$

wird nach Subtraktion der Gl. (1.41) von der Gl. (1.40) (und Umformung) die folgende Vorschrift zum Vorrücken der Positionen erhalten:

$$\boxed{\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \cdot \vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \mathcal{O}(\Delta t^3)} \quad (1.42)$$

In analoger Weise liefert die Subtraktion der Taylor-Entwicklungen der Halbschrittgeschwindigkeiten des nachfolgenden und des vorhergehenden Zeitschrittes nach

$$\vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \cdot \vec{a}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{8} \cdot \vec{b}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (1.43)$$

$$\text{und } \vec{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}_i(t) - \frac{\Delta t}{2} \cdot \vec{a}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{8} \cdot \vec{b}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (1.44)$$

die folgende Beziehung zur Aktualisierung der Geschwindigkeiten:

$$\boxed{\vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + \Delta t \cdot \vec{a}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^3)} \quad (1.45)$$

Bei der Leapfrog-Version des Verlet-Algorithmus überspringen also die Zeitpunkte bekannter Positionen ( $t, t + \Delta t, t + 2\Delta t, \dots$ ) die Zeitpunkte bekannter Geschwindigkeiten ( $t - \Delta t/2, t + \Delta t/2, t + 3\Delta t/2, \dots$ ) und umgekehrt, was ans Bockspringen (engl. „leapfrog“) erinnert. Die beim Leapfrog-Verlet-Algorithmus explizit nach Gl. (1.45) berechneten Geschwindigkeiten weisen einen kleineren lokalen Fehler als die beim ursprünglichen Verlet-Verfahren nachträglich mit Gl. (1.39) ermittelten Geschwindigkeiten auf [Fehlerordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^3)$  statt  $\mathcal{O}(\Delta t^2)$ ]. Der entscheidende Vorteil besteht darin, daß Simulationen mit der Leapfrog-Version weniger als solche mit dem ursprünglichen Verlet-Algorithmus durch Rundungsfehler beeinflußt werden, denn in den Gleichungen (1.42) und (1.45) wird jeweils ein Term der Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^1)$  [statt eines Terms der Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^2)$  in Gl. (1.38)] zu einem Term der Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^0)$  addiert. Jedoch werden die Geschwindigkeiten beim Leapfrog-Verlet-Algorithmus zu anderen Zeiten als die Positionen bestimmt, was z. B. bei der Berechnung der Gesamtenergie als Summe der geschwindigkeitsabhängigen kinetischen und der positionsabhängigen potentiellen Energie ungünstig ist. Deshalb werden die Geschwindigkeiten zu Zeiten bekannter Positionen folgendermaßen angenähert:

$$\vec{v}_i(t) = \frac{1}{2} \cdot \left[ \vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \vec{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) \right] + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (1.46)$$

[Gl. (1.46) nach Addition der Gleichungen (1.43) und (1.44) erhalten]. Beim Einsatz des Leapfrog-Verlet-Algorithmus werden im allg. die aktuellen Positionen  $\{\vec{r}(t)\}$  und die früheren Halbschrittgeschwindigkeiten  $\{\vec{v}(t - \Delta t/2)\}$  aller Teilchen gespeichert. Zunächst werden aus den Positionen die aktuellen Kräfte (Aufruf der Kraftroutine) und Beschleunigungen  $\{\vec{a}(t)\}$  berechnet. Anschließend werden mittels Gl. (1.45) die späteren Halbschrittgeschwindigkeiten  $\{\vec{v}(t + \Delta t/2)\}$  und dabei ggf. die aktuellen Geschwindigkeiten  $\{\vec{v}(t)\}$  nach Gl. (1.46) bestimmt. Zum Schluß werden die Positionen nach Gl. (1.42) vorgerückt.

Beim **Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus** [36] (engl. „velocity-Verlet algorithm“) sind die Positionen  $\{\vec{r}\}$  und Geschwindigkeiten  $\{\vec{v}\}$  (sowie die Beschleunigungen  $\{\vec{a}\}$ ) der Teilchen zur selben Zeit bekannt. Die Positionen werden einfach mittels einer Taylor-Reihe zweiter Ordnung vorgerückt:

$$\boxed{\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \cdot \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \cdot \vec{a}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^3)} \quad (1.47)$$

Wird die Halbschrittgeschwindigkeit eines Teilchens  $i$  um die Anfangs- und Endzeit des betreffenden Zeitschrittes in eine Taylor-Reihe entwickelt, so wird neben der obigen Gl. (1.43) die Beziehung

$$\vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}_i(t + \Delta t) - \frac{\Delta t}{2} \cdot \vec{a}_i(t + \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{8} \cdot \vec{b}_i(t + \Delta t) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (1.48)$$

erhalten. Nach Gleichsetzung der Formeln (1.43) und (1.48) sowie Umformungen, bei denen berücksichtigt wird, daß  $\Delta t^2/8 \cdot [\vec{b}_i(t) - \vec{b}_i(t + \Delta t)] = \mathcal{O}(\Delta t^3)$  ist, wird die folgende Vorschrift zur Aktualisierung der Geschwindigkeiten gewonnen:

$$\boxed{\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \cdot [\vec{a}_i(t) + \vec{a}_i(t + \Delta t)] + \mathcal{O}(\Delta t^3)} \quad (1.49)$$

Beim Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus sind nicht nur die Positionen und Geschwindigkeiten der Teilchen gleichzeitig bekannt, sondern der lokale Abbruchfehler der beiden Gleichungen (1.47) und (1.49) besitzt (mindestens) die Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^3)$ , so daß die Energie ziemlich genau berechnet wird. Die Tatsache, daß die Positionen und Geschwindigkeiten simultan bekannt sind, ist auch günstig, wenn die Geschwindigkeiten zur Einstellung einer vorgegebenen Temperatur skaliert werden (siehe Abschnitt 1.4.5.1). Allerdings können Rundungsfehler Simulationen mit dem Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus in der hier angegebenen Form stärker beeinflussen als solche mit der Leapfrog-Version, weil in der Positionsgleichung (1.47) nicht nur ein Term der Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^1)$ , sondern auch ein solcher der Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^2)$  zu einem Term der Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^0)$  addiert wird. Da zur Aktualisierung der Geschwindigkeiten nach Gl. (1.49) die Beschleunigungen zu zwei Zeitpunkten benötigt werden, werden die neuen Geschwindigkeiten in zwei Schritten, zwischen denen die neuen Beschleunigungen berechnet werden, ermittelt. Also wird der Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus so umgesetzt, daß zunächst die Positionen gemäß

Gl. (1.47) vorgerückt und die Halbschrittgeschwindigkeiten nach

$$\vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \cdot \vec{a}_i(t) \quad (1.50)$$

berechnet werden, daß danach die Kraftroutine aufgerufen wird und daß zuletzt die Aktualisierung der Geschwindigkeiten gemäß

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{2} \cdot \vec{a}_i(t + \Delta t) \quad (1.51)$$

abgeschlossen wird.

Wie bereits auf Seite 37 bemerkt worden ist, sind der ursprüngliche, der Leapfrog- und der Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus algebraisch äquivalent, d. h., werden die Geschwindigkeiten aus den Differenzgleichungen (1.42) und (1.45) der Leapfrog-Variante oder aus den entsprechenden Gleichungen (1.47) und (1.49) des Geschwindigkeits-Verlet-Verfahrens eliminiert, so wird wieder die Positionsgleichung (1.38) des ursprünglichen Verlet-Algorithmus erhalten. Folglich weisen die Teilchenpositionen bei allen drei Verlet-Algorithmen identische globale Abbruchfehler auf, obwohl der lokale Abbruchfehler beim ursprünglichen Verfahren die Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^4)$ , aber bei den anderen beiden Versionen die Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^3)$  besitzt. Beim Leapfrog- und beim Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus kompensieren sich also die über das Ursprungsverfahren hinausgehenden lokalen Abbruchfehler zumindest teilweise. Umformungen auf Basis der Gleichungen (1.42) und (1.46) im Falle der Leapfrog-Version sowie Umformungen der Geschwindigkeits-Verlet-Gleichungen (1.47) und (1.49) zeigen, daß sowohl die beim Leapfrog-Algorithmus nach Gl. (1.46) angenäherten Geschwindigkeiten zu Zeiten bekannter Positionen als auch die mit dem Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus berechneten Geschwindigkeiten mit den nach Gl. (1.39) approximierten Geschwindigkeiten des Ursprungsverfahrens übereinstimmen. Somit werden, abgesehen von Rundungsfehlern, die Geschwindigkeiten beim Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus nur scheinbar genauer als bei den anderen beiden Verfahren bestimmt. Wegen der algebraischen Äquivalenz verhalten sich alle hier vorgestellten Versionen des Verlet-Algorithmus langfristig identisch, wenn die Abbruchfehler (aufgrund der üblichen langen Zeitschritte) gegenüber den Rundungsfehlern dominieren.

Bei akzeptablen Zeitschritten liefern alle Varianten des Verlet-Algorithmus trotz ihrer Einfachheit hinreichend genaue Ergebnisse und sind numerisch stabil. Werden die im wesentlichen zeitlich reversiblen Verlet-Algorithmen mit den zeitirreversiblen, auch für Molekulardynamik-Simulationen eingesetzten Prädiktor-Korrektor-Verfahren verglichen, so zeigt sich bei mittleren bis großen (noch akzeptablen) Zeitschritten, daß die Verlet-Methoden bei stark divergenten Potentialen vom Lennard-Jones-Typ die Energieerhaltung besser erfüllen [34] und vor allem bei langen Simulationen wesentlich genauer sind [9] als Prädiktor-Korrektor-Verfahren. Bei den Verlet-Algorithmen und beim Prädiktor-Korrektor braucht die Kraftberechnung, für die die meiste Prozessorzeit einer MD-Simulation benötigt wird, nur einmal pro Zeitschritt durchgeführt zu werden. Die zur Lösung verschiedener Differentialgleichungen gebräuchlichen Runge-Kutta-Verfahren

höherer Ordnung, die mehrere Aufrufe der Krafroutine je Zeitschritt erfordern, werden praktisch nie bei MD-Simulationen eingesetzt. Während die Verlet-Algorithmen bei akzeptablen Zeitschritten eine gute langfristige Energieerhaltung aufweisen, aber schon bei einem etwas zu großen Zeitschritt instabil werden (Energiedrift!), existiert bei den Prädiktor-Korrektor-Verfahren kein so enger Grenzbereich zwischen noch geeigneten und zu großen Zeitschritten [34]. Bei Einsatz eines Verlet-Algorithmus kann die Zeitschrittwahl einfach so erfolgen, daß zunächst aus mehreren MD-Simulationen mit verschiedenen Zeitschritten (ohne Verwendung eines Thermostaten oder Barostaten, siehe Abschnitt 1.4.5) ermittelt wird, bei welchen Zeitschritten die Simulation des betreffenden Systems unter bestimmten thermodynamischen Bedingungen langfristig stabil ist und bei welchen nicht, und daß anschließend ein „sicherer“ Zeitschritt etwas unterhalb des maximalen akzeptablen Wertes gewählt wird. (Dies funktioniert natürlich nur, wenn das simulierte Modell, wie z. B. ein Lennard-Jones-Fluid aus kugelsymmetrischen Wechselwirkungszentren, eine gute Energieerhaltung zuläßt, was allerdings bei komplexen Molekülen mit begrenzten Potentialen nicht unbedingt zutrifft [11].) Als weiterer Anhaltspunkt bei der Zeitschrittwahl dient die Faustregel, daß der Zeitschritt deutlich kleiner als die kleinste Relaxationszeit und die kleinste Schwingungsdauer des simulierten Systems sein soll. Zur Integration der Bewegungsgleichungen (1.35) werden die verschiedenen Verlet-Algorithmen sehr häufig eingesetzt. In früherer Zeit, als auf 32-Bit-Rechnern simuliert wurde, wurde die Leapfrog-Version wegen des kleineren Rundungsfehlers bei „einfach genaueren“ Zahlen bevorzugt. Dagegen stellt das Geschwindigkeits-Verlet-Verfahren aufgrund der günstigen Eigenschaft, daß Positionen und Geschwindigkeiten unmittelbar und gleichzeitig bestimmt werden, wohl den attraktivsten der heute bekannten Algorithmen dar [4].

Im Molekulardynamik-Modul *sander* des kommerziellen Programmpaketes *AMBER 4.1* [10, 11] werden die Bewegungsgleichungen mit dem Leapfrog-Verlet-Algorithmus integriert.<sup>3</sup> Auf diesem Programmpaket basiert das Programm, welches für die in Kap. 2 beschriebenen Grenzflächen- u. a. Simulationen benutzt worden ist. Der Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus dient zur Lösung der Bewegungsgleichungen im Programm *MD\_MC.f*, das für die in Kap. 3 dargestellten Simulationen von Phasengleichgewichten, Netzwerken und Gelen im Rahmen der vorliegenden Arbeit angefertigt worden ist und in Anhang C beschrieben wird. Die in Kap. 3 angegebenen MD-Zeitschritte sind nach dem o. a. Verfahren gewählt worden.

---

<sup>3</sup>Molekulardynamik-Simulationen mit dem Programmpaket *AMBER 4.1* weisen, obwohl ein Verlet-Algorithmus als Integrator verwendet wird, selbst bei Lennard-Jones-Fluiden keine gute Energieerhaltung auf (siehe Abschnitt 1.4.6), so daß MD-Simulationen mit *AMBER 4.1* durch einen Thermostaten stabilisiert werden müssen und die im Text beschriebene einfache Zeitschrittwahl nicht möglich ist.

### 1.4.2 Zwangsbedingungen

Wird das zu simulierende Modell ausschließlich durch stetige Potentiale, wie z. B. das Lennard-Jones-, das Coulomb- oder das Born-Mayer-Potential zur Modellierung nichtbindender Wechselwirkungen bzw. das harmonische Federpotential für bindende Wechselwirkungen, beschrieben, so können die Bewegungsgleichungen mit den im vorhergehenden Abschnitt 1.4.1 beschriebenen Verfahren ohne weitere Ergänzungen integriert werden. Jedoch können Modelle mit starren Bindungen, die durch das Potential der Gl. (1.32) charakterisiert werden, so nicht behandelt werden. Die Fixierung des Abstandes zweier Teilchen  $i$  und  $j$  auf den Soll-Wert  $r_{ij,0}$  stellt die folgende Zwangsbedingung für die Positionen  $\vec{r}_i$  und  $\vec{r}_j$  beider Teilchen dar:

$$[\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t)]^2 = r_{ij,0}^2 \quad \text{zu allen Zeiten } t. \quad (1.52)$$

Umfaßt das Modell sowohl weiche Potentiale als auch starre Bindungen, so kann ein besonders einfaches Integrationsverfahren eingesetzt werden [34, 37]. Dabei werden in jedem einzelnen Zeitschritt der Simulation zunächst die Bewegungsgleichungen ohne Berücksichtigung der Zwangsbedingungen integriert und danach alle Koordinaten so (in der Praxis geringfügig) korrigiert, daß nach Abschluß des Zeitschrittes wieder alle Zwangsbedingungen erfüllt werden. Zur Koordinatenkorrektur dient ein iteratives Relaxationsverfahren, das als *SHAKE* bezeichnet wird. Beim *SHAKE*-Algorithmus werden nicht alle Zwangsbedingungen zugleich behandelt, sondern eine starre Bindung nach der anderen wird abgearbeitet, so daß jeweils eine einzelne Zwangsbedingung erfüllt wird. Seien  $\vec{r}_i$  und  $\vec{r}_j$  die Positionen zweier verbundener Teilchen  $i$  und  $j$  unmittelbar vor der Behandlung der starren Bindung zwischen ihnen als der aktuellen Zwangsbedingung (im aktuellen Iterationsschritt), und seien  $\vec{r}'_i$  und  $\vec{r}'_j$  die entsprechenden Teilchenpositionen danach, so besitzt die Koordinatenkorrektur die folgende allgemeine Form [34]:

$$\vec{r}'_i = \vec{r}_i - \frac{\gamma}{m_i} \cdot \vec{r}_{ij} \quad (1.53)$$

$$\vec{r}'_j = \vec{r}_j + \frac{\gamma}{m_j} \cdot \vec{r}_{ij} \quad (1.54)$$

mit einer kleinen Zahl  $\gamma$ , den Massen  $m_i$  und  $m_j$  der beiden Teilchen sowie dem Teilchenabstandsvektor  $\vec{r}_{ij}$ . Bei dieser Korrektur der Koordinaten werden die Massen so berücksichtigt, daß der Schwerpunkt der beiden Teilchen nicht verschoben wird. Die Zwangsbedingung (1.52) liefert die Gleichung

$$[\vec{r}'_i - \vec{r}'_j]^2 = r_{ij,0}^2 \quad (1.55)$$

zur Bestimmung von  $\gamma$ , d. h.  $\gamma$  wird berechnet, indem  $\vec{r}'_i$  und  $\vec{r}'_j$  nach Gl. (1.53) bzw. (1.54) in Gl. (1.55) eingesetzt werden und die so erhaltene Beziehung (zumindest näherungsweise) nach  $\gamma$  aufgelöst wird. Da zur Erfüllung einer Zwangsbedingung im allg. andere schon abgehandelte Zwangsbedingungen verletzt werden müssen, genügt es nicht, einmal alle starren Bindungen durchzugehen, sondern das Verfahren muß solange wiederholt werden, bis jede Zwangsbedingung mit einer vorgegebenen Mindestgenauigkeit erfüllt

wird. Eine aufeinanderfolgende Behandlung aller Zwangsbedingungen stellt also nur einen Schritt dieses Iterationsverfahrens dar. Jede einzelne Zwangsbedingung wird durch dieses Relaxationsverfahren in jedem Zeitschritt (innerhalb der vorgegebenen Toleranz) genau erfüllt, obwohl bei der numerischen Integration der Bewegungsgleichungen Abbruch- und Rundungsfehler auftreten und im Verlaufe einer Simulation akkumuliert werden. Ferner ermöglicht es der *SHAKE*-Algorithmus, die Bewegungsgleichungen eines Systems mit Zwangsbedingungen in kartesischen Koordinaten zu integrieren.

Bei den Größen  $\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}'_i$  und  $\vec{r}'_j$  der Gleichungen (1.53) und (1.54) handelt es sich um Teilchenkoordinaten des aktuellen Zeitschrittes  $t + \Delta t$ . (Die Anfangswerte  $\{\vec{r}\}$  des ersten Iterationsschrittes stammen aus der Lösung der Bewegungsgleichungen zur Zeit  $t + \Delta t$  unter Vernachlässigung der Zwangsbedingungen, und die Endwerte  $\{\vec{r}'\}$  des letzten Iterationsschrittes stellen die korrigierten Koordinaten zur Zeit  $t + \Delta t$  dar.) Jedoch werden z. B. bei der Originalform des *SHAKE*-Algorithmus [37], die zusammen mit dem ursprünglichen Verlet-Algorithmus als Integrator eingesetzt wird, die konstanten Abstandsvektoren  $\vec{r}_{ij}$  des vorhergehenden Zeitschrittes  $t$  in den Gleichungen (1.53) und (1.54) verwendet. Diese Korrektur der Koordinaten zur Zeit  $t + \Delta t$  bedeutet anschaulich, daß auf die Teilchen  $i$  und  $j$  entgegengesetzt orientierte Zwangskräfte gleichen Betrages angewandt werden und daß diese Kräfte die Richtung des Abstandsvektors  $\vec{r}_{ij}$  zur Zeit  $t$  besitzen. Nach Lit. [37] liefert jedes konvergente Verfahren, bei dem alle Zwangsbedingungen durch Koordinatenkorrekturen der Form

$$\vec{r}'_i = \vec{r}_i + \sum_j \frac{g_{ij}}{m_i} \cdot \vec{r}_{ij}(t) \quad (1.56)$$

erfüllt werden, gleichwertige Ergebnisse wie eine exakte Methode. Dabei wird über alle Teilchen  $j$  summiert,  $m_i$  sind die Teilchenmassen, und

$$g_{ij} = \begin{cases} g_{ji} & \text{für alle Paare } (i,j) \text{ verbundener Teilchen} \\ 0 & \text{für alle anderen Paare} \end{cases} \quad (1.57)$$

Auch die Geschwindigkeiten der Teilchen können ggf. in ähnlicher Weise korrigiert werden, so daß die Relativgeschwindigkeit zweier gebundener Teilchen nach der Korrektur senkrecht zur Bindungsrichtung steht [34]. Als Ansatz dient die Zeitableitung der Zwangsbedingung (1.52), also  $2\vec{r}_{ij} \cdot \dot{\vec{r}}_{ij} = 0$ . Werden die Bewegungsgleichungen ohne Zwangsbedingungen mit dem Leapfrog-Verlet-Algorithmus integriert, so kann die korrigierte Halbschrittgeschwindigkeit aus der Differenz der korrigierten Positionen ermittelt werden [38]:

$$\vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \frac{\vec{r}'_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t)}{\Delta t} \quad (1.58)$$

mit dem Zeitschritt  $\Delta t$ .

Im Molekulardynamik-Modul *sander* des Programmpaketes *AMBER 4.1* [10, 11] werden die Längen starrer Bindungen mit Hilfe des *SHAKE*-Algorithmus konstant gehalten. Im Falle eines starren Wassermoleküls aus drei Wechselwirkungszentren kann prinzipiell auch eine nichtiterative analytische Version dieses Verfahrens verwendet werden [39].

### 1.4.3 Aufgaben der Molekulardynamik

Im Verlaufe einer Molekulardynamik(MD)-Simulation wird eine Folge von mechanischen Zuständen, die das System zu bestimmten Zeitpunkten einnimmt, erzeugt. Solch ein momentaner mechanischer Zustand eines Systems aus  $N$  Teilchen wird eindeutig beschrieben, indem z. B. die kartesischen Positionskoordinaten  $\{\vec{r}\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$  aller  $N$  Teilchen sowie ihre Geschwindigkeiten  $\{\vec{v}\}$  oder Impulse  $\{\vec{p}\}$  mit  $\vec{p}_i = m_i \vec{v}_i = m_i \dot{\vec{r}}_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, N$ ) zum jeweiligen Zeitpunkt angegeben werden. Die Positions- und Impulskoordinaten können als Koordinaten des (bei  $N$  Teilchen  $6N$ -dimensionalen) Phasenraumes aufgefaßt werden. Ein Punkt  $\Gamma = (\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\})$  im Phasenraum definiert also einen mechanischen Zustand des Systems, einen Mikrozustand, und somit den momentanen Wert  $A(\Gamma)$  jeder mechanischen Größe  $A$ . (Allgemein kann ein Punkt im Phasenraum durch beliebige, also nicht notwendigerweise kartesische, unabhängige Koordinaten und durch die zu diesen konjugierten Impulse charakterisiert werden.) Mittels MD-Simulationen sollen aber makroskopische Gleichgewichts- und Transporteigenschaften klassischer Modellsysteme aus vielen Teilchen berechnet werden, wie z. B. die potentielle Energie oder Diffusionskoeffizienten. Der Zustand eines makroskopischen Systems, der Makrozustand, wird durch wenige Größen charakterisiert, z. B. durch die Teilchenzahlen aller Komponenten, das Volumen und die gesamte Energie im Falle eines abgeschlossenen (isolierten) Systems. Zur Ermittlung der wenigen thermodynamischen u. a. Größen eines Makrozustandes aus den vielen mechanischen Größen der Mikrozustände werden Hilfsmittel aus der klassischen statistischen Mechanik eingesetzt.

Eine im Experiment beobachtete Eigenschaft  $A_{Exp}$  stellt das Zeitmittel einer momentanen Größe  $A(\Gamma)$  über lange (prinzipiell: unendlich lange) Zeit  $t$  dar [4]:

$$A_{Exp} = \langle A \rangle_{\text{Zeit}} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(\Gamma(\tau)) d\tau . \quad (1.59)$$

Auch bei MD-Simulationen werden zeitliche Mittelwerte momentaner Eigenschaften  $A(\Gamma)$  bestimmt. Jedoch wird nur über eine endliche Simulationszeit gemittelt, die behandelten Systeme bestehen aus etwa tausend statt z. B.  $10^{23}$  Teilchen, und die momentanen Größen werden zu  $M$  diskreten Zeitpunkten  $t_1, t_2, t_3, \dots, t_M$  berechnet, so daß eine durch MD-Simulation zu ermittelnde makroskopische Eigenschaft  $A_{MD}$  wie folgt berechnet wird:

$$A_{MD} = \langle A \rangle_{\text{Zeit}} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(\Gamma(t_i)) . \quad (1.60)$$

Während bei MD-Simulationen jeweils über die zeitliche Entwicklung eines einzigen Systems (also über seine Trajektorie im Phasenraum) gemittelt wird, werden in der üblichen statistischen Mechanik (unendlich) viele Systeme, die ein Ensemble bilden, zu einem Zeitpunkt betrachtet. Unter einem Ensemble versteht man in der klassischen statistischen Mechanik eine Ansammlung unabhängiger Systeme (Mikrozustände) bzw. der sie repräsentierenden Punkte  $\Gamma$  im Phasenraum [4, 5]. Ein solches Ensemble wird mathematisch durch eine Dichtefunktion  $f_{Ens}$ , die die Wahrscheinlichkeitsdichte  $f_{Ens}(\Gamma)$  an jedem

Punkt  $\Gamma$  im Phasenraum angibt, beschrieben. Die Dichtefunktion wird durch die vorgegebenen makroskopischen Größen, d. h. durch den Makrozustand, bestimmt (z. B.  $f_{NVT}$  bei einem geschlossenen System mit konstantem Volumen im Kontakt mit einem Wärmebad definierter Temperatur und  $f_{NpT}$  bei einem isotherm-isobaren System). Befindet sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht, so hängt  $f_{Ens}$  nicht von der Zeit ab. In der klassischen statistischen Mechanik wird eine makroskopische Größe durch Integration über den gesamten Phasenraum als Ensemblemittelwert  $A_{Ens}$  erhalten:

$$A_{Ens} = \langle A \rangle_{\text{Ensemble}} = \int A(\Gamma) f_{Ens}(\Gamma) d\Gamma \quad (1.61)$$

mit der normierten Wahrscheinlichkeitsdichte  $f_{Ens}$ . Die Annahme, daß dieser Ensemblemittelwert sowie die zeitlichen Mittelwerte des Experiments und der MD-Simulation nach Gl. (1.59) bzw. Gl. (1.60) äquivalent sind, basiert auf der sogenannten Quasi-ergodenhypothese, nach der jede noch so kleine Umgebung eines jeden beliebigen dem System zugänglichen Phasenraumpunktes  $\Gamma = (\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\})$  in endlicher Zeit von der Trajektorie getroffen wird [40]. (Die ältere, strengere Ergodenhypothese, die besagt, daß die Trajektorie jeden Phasenraumpunkt  $\Gamma$  mit  $f_{Ens}(\Gamma) \neq 0$  irgendwann einmal erreicht, ihm also nicht nur beliebig nahe kommt, ist als widerlegt anzusehen [41].) Die Quasi-ergodenhypothese besitzt zweifache Bedeutung, denn zum einen wird das Vorgehen der statistischen Mechanik durch die Übereinstimmung des Ensemblemittels mit dem experimentellen Zeitmittel gerechtfertigt, und zum anderen erlaubt es die Äquivalenz des Ensemblemittels und des zeitlichen Mittelwertes einer MD-Simulation, die in einer MD-Simulation erzeugten Daten mit den Methoden der statistischen Mechanik auszuwerten. Allerdings ist es im allg. schwierig festzustellen, ob ein System ergodisch ist, ob also Ensemble- und Zeitmittel (für unendliche Zeiten) übereinstimmen [5]. Diese Annahme wird z. B. bei der Simulation metastabiler Zustände nicht erfüllt.

Einem abgeschlossenen System entspricht das mikrokanonische Ensemble, die Gesamtheit aller Mikrozustände eines Systems mit konstanten Werten für die Teilchenzahl  $N$  (bzw. Teilchenzahlen bei Mischungen), das Volumen  $V$  und die gesamte (innere) Energie  $E$ . Die (klassische) Wahrscheinlichkeitsdichte  $f_{NVE}$  des mikrokanonischen Ensembles hängt nur von der vorgegebenen Energie  $E$  und der Hamilton-Funktion  $H$  ab [4]:

$$f_{NVE}(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\}) \sim \delta(H(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\}) - E) \quad (1.62)$$

mit der Diracschen Deltadistribution  $\delta$ . Da die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Potentiale  $U$  weder von den Teilchengeschwindigkeiten noch unmittelbar von der Zeit abhängen, hier also nur konservative Systeme behandelt werden, gibt die Hamilton-Funktion die Energie, die Summe der kinetischen Energie  $K$  und der potentiellen Energie  $U$ , als Funktion der Teilchenpositionen in beliebigen Koordinaten und der zu ihnen konjugierten Impulse an; z. B. gilt im Falle kartesischer Koordinaten:  $H(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\}) = K(\{\vec{p}\}) + U(\{\vec{r}\})$ . Die Zustandssumme  $Q_{NVE}$  des mikrokanonischen Ensembles lautet für ein System aus  $N$  identischen, quantenmechanisch ununterscheidbaren Teilchen ohne innere Struktur in quasiklassischer Form:

$$Q_{NVE} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \iint \delta(H(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\}) - E) d\{\vec{r}\} d\{\vec{p}\} \quad (1.63)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$ . Aus der vom Ensemble abhängigen Zustandssumme können thermodynamische Größen berechnet werden, wie z. B. die Entropie  $S$  des Systems im Falle des mikrokanonischen Ensembles:

$$S = k_B \ln Q_{NVE} \quad (1.64)$$

mit der Boltzmann-Konstanten  $k_B$ .

Werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen (1.35) eines  $N$ -Teilchen-Systems, das ein konstantes durch zyklische Randbedingungen fixiertes Volumen einnimmt, in unveränderter Form integriert und wird die Energie perfekt erhalten, so werden Zustände des mikrokanonischen Ensembles erzeugt. Da neben der Energie auch der Impuls erhalten wird, kann auf diese Weise nur ein Teil dieses Ensembles durchmustert werden, nämlich derjenige mit dem vorgegebenen Gesamtimpuls  $\vec{p}_{tot} = \sum_{i=1}^N \vec{p}_i$ , der im allg. gleich Null gewählt wird. (Der einzige wesentliche Unterschied besteht darin, daß das vollständige mikrokanonische Ensemble  $3N$ , aber die Teilmenge konstanten Impulses nur  $3N - 3$  Freiheitsgrade besitzt.) Eben diese Erzeugung von Zuständen des mikrokanonischen Ensembles stellt eine wesentliche Aufgabe der Molekulardynamik (MD) dar [4]. Damit aus den mittels MD generierten Mikrozuständen richtige Mittelwerte erhalten werden, müssen diese Zustände (in etwa) zu einem einzigen mikrokanonischen Ensemble gehören, d. h. die Energie muß (neben dem Impuls) gut erhalten werden. Zu diesem Zweck brauchen keine exakten Trajektorien erzeugt zu werden. Eine Stärke der Molekulardynamik liegt jedoch darin, daß mit ihr auch dynamische Eigenschaften der simulierten Systeme untersucht und Zeitkorrelationsfunktionen genau berechnet werden können. Dazu müssen die Bewegungsgleichungen für Zeitspannen, die mit den Korrelationszeiten der interessierenden Eigenschaften vergleichbar sind, im wesentlichen exakt gelöst werden [4]. Für längere Zeitspannen brauchen die Bewegungsgleichungen nur näherungsweise gelöst zu werden. Deshalb werden MD-Simulationen nicht dadurch beeinträchtigt, daß kein Integrationsalgorithmus über sehr lange Zeit praktisch die exakte Lösung der Bewegungsgleichungen liefert.

Die Molekulardynamik dient somit nicht dazu, ausgehend von einem exakt bekannten Anfangszustand eines Systems (einem bestimmten Mikrozustand), alle zukünftigen (Mikro-)Zustände des Systems genau vorherzusagen, sondern mittels MD soll das mittlere Verhalten eines Systems, das zu Beginn durch bestimmte makroskopische Größen charakterisiert wird, vorausberechnet werden, d. h. statistische Aussagen über einen Makrozustand sollen gewonnen werden [35]. Darum sind die exakten Trajektorien selbst nicht relevant, sondern mittels MD sollen lediglich die beiden oben behandelten Aufgaben erfüllt, nämlich Zustände des mikrokanonischen Ensembles erzeugt und die Dynamik des Systems innerhalb der begrenzten Korrelationszeit beschrieben werden.

### 1.4.4 Berechnung einiger thermodynamischer Größen

Die (innere) Energie  $E$  eines makroskopischen Systems stellt den Mittelwert der momentanen durch die Hamilton-Funktion  $H$  gegebenen Energien der einzelnen Mikrozustände dar, so daß für  $N$  Punktmassen (in kartesischen Koordinaten) gilt:

$$E = \langle H(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\}) \rangle = \langle K(\{\vec{p}\}) \rangle + \langle U(\{\vec{r}\}) \rangle \quad (1.65)$$

mit den Teilchenpositionen  $\{\vec{r}\}$ , den Impulsen  $\{\vec{p}\}$  und der (momentanen) potentiellen Energie  $U$ . Die (momentane) kinetische Energie  $K$  wird nach

$$K(\{\vec{p}\}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^2 \quad (1.66)$$

aus den Massen  $m_i$  sowie den aktuellen Impulsen  $\vec{p}_i$  oder Geschwindigkeiten  $\vec{v}_i$  der  $N$  Teilchen ermittelt.

#### 1.4.4.1 Temperaturberechnung

In der statistischen Mechanik wird der verallgemeinerte Gleichverteilungssatz für ein System mit der Hamilton-Funktion  $H$  bei der Temperatur  $T$  hergeleitet [40]:

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} k_B T \quad (1.67)$$

mit dem Kronecker-Delta  $\delta_{ij}$  und der Boltzmann-Konstanten  $k_B$ ;  $x_i$  steht hier für eine beliebige (nicht unbedingt kartesische) Koordinate  $q_i$  oder den zu ihr konjugierten Impuls  $p_i$ , ebenso  $x_j$  (siehe auch [4, 5]). Sei  $i = j$ , und sei  $x_i = x_j$  ein (verallgemeinerter) Impuls  $p_i$ , so folgt mit der Hamiltonschen Bewegungsgleichung  $\dot{q}_i = \partial H / \partial p_i$ :

$$k_B T = \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \langle p_i \dot{q}_i \rangle \quad (1.68)$$

für jede unabhängige Koordinate  $q_i$  und den konjugierten Impuls  $p_i$ . Werden  $N$  Teilchen im dreidimensionalen Raum ohne Zwangsbedingungen betrachtet, so wird nach Einsetzen kartesischer Koordinaten und Summation über alle Teilchen die Beziehung

$$3Nk_B T = \sum_{i=1}^N \langle \vec{p}_i \cdot \vec{v}_i \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^2 \right\rangle = 2\langle K \rangle \quad (1.69)$$

und somit für die Temperatur die Formel

$$T = \frac{2\langle K \rangle}{3Nk_B} \quad (1.70)$$

erhalten. Falls die Bewegung des Systems durch  $N_{ZB}$  unabhängige Zwangsbedingungen eingeschränkt wird, so gilt [4]:

$$T = \frac{2\langle K \rangle}{(3N - N_{ZB})k_B} \quad (1.71)$$

Wird der Schwerpunkt des Systems festgehalten (Gesamtimpuls  $\vec{p}_{tot} = \vec{0}$ ), so ist  $N_{ZB} = 3$ . Zusätzlich muß die Anzahl aller fixierten Bindungslängen (z. B. starrer Wassermoleküle) zu  $N_{ZB}$  addiert werden. So wird die makroskopische Temperatur aus den Teilchengeschwindigkeiten der Mikrozustände berechnet, ohne daß das Potential  $U$  berücksichtigt zu werden braucht. Bei Simulationen wird im allg. eine sogenannte momentane Temperatur  $\mathcal{T}$  (engl. „instantaneous temperature“) aus jeweils einer Konfiguration bestimmt, so daß die Mittelung über (unendlich) viele Konfigurationen die Temperatur ergibt:  $T = \langle \mathcal{T} \rangle$ . Diese momentane Temperatur kann z. B. gemäß

$$\mathcal{T} = \frac{2K}{(3N - N_{ZB})k_B} \quad (1.72)$$

mit der gesamten (momentanen) kinetischen Energie  $K$  definiert werden.

#### 1.4.4.2 Druckberechnung

Wird der in Gl. (1.67) angegebene verallgemeinerte Gleichverteilungssatz für den Fall  $i = j$  auf eine (generalisierte) Positionskoordinate  $q_i$  als  $x_i = x_j$  angewendet, so folgt mit der Hamiltonschen Bewegungsgleichung  $\dot{p}_i = -\partial H/\partial q_i$  mit dem zu  $q_i$  konjugierten Impuls  $p_i$  [40]:

$$k_B T = \left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = -\langle q_i \dot{p}_i \rangle \quad (1.73)$$

(siehe auch [4, 5]). Werden  $N$  Teilchen im dreidimensionalen Raum in kartesischen Koordinaten betrachtet und wird über die Koordinaten aller Teilchen summiert, so wird der Virialsatz (in kartesischen Koordinaten) erhalten; befinden sich die Teilchen im Innenraum eines verschlossenen Behälters, so ergibt sich die Kraft  $\vec{F}_i$  auf ein Teilchen  $i$  als Summe einer internen Kraft  $\vec{F}_i^{intern}$  aus Wechselwirkungen mit den anderen Teilchen im Behälter und einer externen Kraft  $\vec{F}_i^{extern}$ , die von außen (also von der Behälterwand) ausgeübt wird:

$$-3Nk_B T = \underbrace{\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle}_W = \underbrace{\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{extern} \right\rangle}_{W_{extern}} + \underbrace{\left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{intern} \right\rangle}_{W_{intern}} \quad (1.74)$$

mit der Position  $\vec{r}_i$  des Teilchens  $i$ , dem Virial  $W$ , dem externen Virial  $W_{extern}$  und dem internen Virial  $W_{intern}$ . Bei einem isotropen System wirkt die mittlere externe Kraft senkrecht zur Behälteroberfläche  $A$ , also (anti)parallel zum normierten nach außen weisenden Normalenvektor  $\vec{n}$  des jeweiligen Flächenelements  $dA$ , und das externe Virial kann als Integral über die geschlossene Behälteroberfläche  $A$  dargestellt und mittels des Gaußschen Satzes in ein Integral über das Behältervolumen  $V$  umgeformt werden [40]:

$$W_{extern} = -p \int_A (\vec{r} \cdot \vec{n}) dA = -p \int_V (\vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{r}) dV = -3pV \quad (1.75)$$

mit dem richtungsunabhängigen Druck  $p$  (die Beziehung  $\vec{\nabla}_{\vec{r}} \cdot \vec{r} = 3$  ausnutzend). Wenn die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen ausschließlich durch Paarpotentiale beschrieben werden, so daß die interne Kraft auf Teilchen  $i$  sich gemäß  $\vec{F}_i^{intern} = \sum_{j=1, (j \neq i)}^N \vec{f}_{ij}$  als Summe der Beiträge  $\vec{f}_{ij}$  der anderen Teilchen  $j$  ergibt, kann das interne Virial durch die Teilchenabstände  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$  anstelle der Positionen ausgedrückt werden [4]:

$$W_{intern} = \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \vec{r}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij} \right\rangle \quad (1.76)$$

[Summation über alle diskreten Teilchenpaare  $(i, j)$  mit  $j > i$ ]. Einsetzen des externen Virials nach Gl. (1.75) und des internen Virials nach Gl. (1.76) in Gl. (1.74) liefert nach Umformung für den Druck:

$$p = \underbrace{\frac{Nk_B T}{V}}_{\text{idealer Anteil}} + \underbrace{\frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \vec{r}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij} \right\rangle}_{\text{Exzeßanteil}}. \quad (1.77)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann der makroskopische Druck aus den mechanischen Daten der Mikrozustände gewonnen werden [Temperatur nach Gl. (1.71)]. Entgegen der Herleitung gilt Gl. (1.77) auch bei unendlich ausgedehnten Systemen mit zyklischen Randbedingungen [4], wobei die Doppelsumme über alle diskreten Atompaaire des (sehr großen) endlichen Systems mit dem Volumen  $V$  durch eine Summe über alle Gittervektoren und Paare explizit simulierter Teilchen [analog zu Gl. (1.3) für die potentielle Energie] zu ersetzen ist und  $V$  dann das Volumen der Simulationsschachtel bezeichnet. Wie im Falle der Temperatur kann für einzelne Konfigurationen des simulierten Systems auch ein momentaner Druck  $\pi$  (engl. „instantaneous pressure“) mit der Eigenschaft  $\langle \pi \rangle = p$  definiert werden, z. B. gemäß

$$\pi = \frac{Nk_B \mathcal{T}}{V} + \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \vec{r}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij}, \quad (1.78)$$

wobei auch die (mittlere oder vorgegebene) Temperatur  $T$  anstelle des momentanen Wertes  $\mathcal{T}$  eingesetzt werden kann.

Bei einem kugelsymmetrischen Paarpotential  $u_{ij}$ , das nur vom Abstand  $r_{ij}$  zweier Teilchen  $i$  und  $j$  abhängt, gilt für den Summanden der Doppelsumme  $\vec{r}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij} = -r_{ij} \cdot du_{ij}/dr_{ij}$  und somit für den momentanen Druck:

$$\pi = \frac{Nk_B \mathcal{T}}{V} + \frac{1}{V} \left\{ -\frac{1}{3} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N r_{ij} \frac{du_{ij}}{dr_{ij}} \right\} \quad (1.79)$$

[auch hier ggf.  $T$  statt  $\mathcal{T}$ ; bei unbegrenztem Potential mit separat berechneter Langreichweitekorrektur nach Gl. (1.204), siehe Abschnitt 1.8.1]. Der Term  $r_{ij} \cdot du_{ij}/dr_{ij}$ , der in

Lit. [4] intermolekulare Paarvirialfunktion genannt wird, wird z. B. im Falle des Lennard-Jones(LJ)-Potentials  $u_{ij}^{LJ}$  der Gl. (1.7) und des harmonischen Federpotentials  $u^{bond}$  der Gl. (1.28) wie folgt berechnet:

$$r_{ij} \frac{du_{ij}^{LJ}}{dr_{ij}} = 24\epsilon_{ij} \cdot \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 - 2 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} \right] \quad (1.80)$$

beim LJ-Potential mit dem Energieparameter  $\epsilon_{ij}$  und dem Abstandsparameter  $\sigma_{ij}$  sowie

$$r_{ij} \frac{du^{bond}}{dr_{ij}} = k_f(r_{ij} - r_0)r_{ij} \quad (1.81)$$

beim Federpotential mit der Kraftkonstanten  $k_f$  und dem Gleichgewichtsabstand  $r_0$ . [Der in Gl. (1.79) in geschweiften Klammern eingeschlossene Term heißt in Lit. [4] „interner Virial“, aber hier wird mit diesem Begriff die Größe  $W_{intern}$  in Gl. (1.74) bzw. Gl. (1.76) bezeichnet.]

Wird ein atomares System, das ausschließlich aus Punktmassen ohne innere Struktur (als Modelle für einzelne Atome oder kleine Moleküle in der United-atom-Näherung) besteht, simuliert, so kann der Druck im isotropen Falle nach den bisherigen Ausführungen eindeutig aus den Teilchenpositionen, Geschwindigkeiten und Kräften berechnet werden. Jedoch gibt es bei molekularen Systemen, die auch Teilchen aus mehreren Wechselwirkungszentren enthalten, zwei Möglichkeiten der Druckberechnung [5]. Zum einen kann der Druck auf Basis aller Atome und der zwischen ihnen wirkenden inter- und intramolekularen Kräfte berechnet werden, wobei auch die aus Zwangsbedingungen resultierenden Kräfte berücksichtigt werden müssen. Zum anderen können die Moleküle bei der Druckberechnung jeweils als Einheit behandelt werden, so daß nur die Positionen und Geschwindigkeiten der Molekülschwerpunkte sowie die gesamte zwischen je zwei Molekülen wirkende Kraft in die o. a. Gleichungen eingesetzt zu werden brauchen, wie es z. B. im Molekulardynamik-Modul *sander* des Programmpakets *AMBER 4.1* [10, 11] geschieht. Bei kleinen flexiblen Molekülen liefern beide Methoden praktisch den gleichen (mittleren) Druck  $p$ , aber die momentanen Werte  $\pi$  schwanken bei der atombezogenen Druckberechnung viel stärker als bei der molekülbezogenen. Im Falle starrer Moleküle werden mit beiden Verfahren sogar identische momentane Drücke erhalten. Jedoch ist bei ausgedehnten Molekülen, insbesondere bei makromolekularen Systemen wie Netzwerken, nur die Berechnung des Druckes auf Basis der einzelnen Atome sinnvoll, so daß die atombezogene Variante im Programm *MD-MC.f* zur Netzwerk- und Gelsimulation benutzt wird.

Bei anisotropen Systemen ist der Druck keine skalare Größe, sondern ein Tensor zweiter Stufe. So wird für den momentanen Drucktensor  $\boldsymbol{\pi}$  eines Systems aus  $N$  Teilchen, die sich im Volumen  $V$  befinden und die ausschließlich über Paarpotentiale miteinander wechselwirken, z. B. die folgende Beziehung anstelle der Gl. (1.78) angegeben [38]:

$$\boldsymbol{\pi} = \frac{1}{V} \left\{ \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i \vec{v}_i^T + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \vec{r}_{ij} \vec{f}_{ij}^T \right\} \quad (1.82)$$

mit der Masse  $m_i$  und Geschwindigkeit  $\vec{v}_i$  des Teilchens  $i$ , dem Abstandsvektor  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$  sowie der von Teilchen  $j$  auf Teilchen  $i$  ausgeübten Kraft  $\vec{f}_{ij}$ . Hier werden die Spaltenvektoren  $\vec{v}_i$  bzw.  $\vec{r}_{ij}$  als Matrizen mit den Zeilenvektoren  $\vec{v}_i^T$  bzw.  $\vec{f}_{ij}^T$  multipliziert. Der momentane hydrostatische Druck, der als Mittelwert der Hauptdiagonalelemente des momentanen Drucktensors  $\boldsymbol{\pi}$  definiert wird [5], stimmt mit der im isotropen Fall gültigen Gl. (1.78) überein. Bei orthorhombischen Systemen (mit quaderförmigen Elementarzellen) sind alle Nebendiagonalelemente des (mittleren) Drucktensors  $\mathbf{p} = \langle \boldsymbol{\pi} \rangle$  (nicht jedoch diejenigen von  $\boldsymbol{\pi}$ ) gleich Null. Deshalb brauchen bei Simulationen nur die Hauptdiagonalelemente von  $\mathbf{p}$  und  $\boldsymbol{\pi}$  berechnet zu werden, und diese stellen den in die jeweilige Raumrichtung (also in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung) wirkenden mittleren bzw. momentanen Druck dar. Diese Vereinfachung wird u. a. im Molekulardynamik-Modul *sander* des Programmpakets *AMBER 4.1* ausgenutzt.

### 1.4.5 Erweiterungen der Molekulardynamik

Die Newtonschen Bewegungsgleichungen (1.35) eines Systems aus  $N$  Punktmassen  $m_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, N$ ) können auch als ein System aus  $6N$  gekoppelten gewöhnlichen Differentialgleichungen erster Ordnung geschrieben werden:

$$\dot{\vec{r}}_i = \vec{v}_i \quad (1.83)$$

$$\text{und } \dot{\vec{v}}_i = \frac{1}{m_i} \vec{F}_i \quad (1.84)$$

mit der Position  $\vec{r}_i$  und Geschwindigkeit  $\vec{v}_i$  des  $i$ -ten Teilchens sowie der durch das Potential  $U$  bestimmten Kraft  $\vec{F}_i(\{\vec{r}\}) = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\{\vec{r}\})$  auf dieses Teilchen. Werden diese Bewegungsgleichungen in unveränderter Form für ein System mit vorgegebenem konstanten Volumen  $V$  gelöst, so werden durch diese  $NVE$ -Simulation Zustände des mikrokanonischen Ensembles erzeugt (siehe Abschnitt 1.4.3). Häufig ist es sinnvoll, nicht die innere Energie  $E$ , sondern die Temperatur  $T$  des Systems vorzugeben und konstant zu halten; und zusätzlich kann ein bestimmter Druck  $p$  anstelle des Volumens  $V$  als unabhängige Variable gewählt werden. Schließlich werden die meisten Experimente auch isotherm und isobar durchgeführt, und Stoffeigenschaften werden für bestimmte Temperaturen und Drücke tabelliert. Wird die Molekulardynamik(MD)-Methode entsprechend modifiziert, so wird eine  $NVT$ - bzw.  $NpT$ -Simulation statt einer  $NVE$ -Simulation ausgeführt. Zur Temperatur- und Druckeinstellung bzw. -regelung bei MD-Simulationen sind verschiedene Verfahren entwickelt worden [4, 5, 9, 34]. In einem neueren Übersichtsartikel [42] werden einige Algorithmen zur Temperaturkontrolle beschrieben und hinsichtlich ihrer Vor- und Nachteile diskutiert. Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit ausschließlich die einfachen, stabilen Verfahren von Berendsen und Mitarbeitern [38] eingesetzt worden sind, werden nur diese hier vorgestellt.

### 1.4.5.1 Temperaturregelung nach Berendsen

Ein einfaches Verfahren, die Temperatur eines Systems bei einer Molekulardynamik(MD)-Simulation zu regulieren, besteht darin, in jedem Zeitschritt alle Teilchengeschwindigkeiten mit einem gemeinsamen Skalierungsfaktor  $\lambda$ , der von der momentanen Ist-Temperatur  $\mathcal{T}$  und der Soll-Temperatur  $T_0$  abhängt, zu multiplizieren und somit die kinetische Energie zu erhöhen bzw. zu erniedrigen. Beim Berendsen-Thermostaten [38] wird dieser Faktor so gewählt, daß der Energiestrom  $\dot{Q}$ , die Ableitung der Systemenergie nach der Zeit, analog zu einem experimentellen System im Kontakt mit einem äußeren Wärmebad die Proportionalitätsbeziehung  $\dot{Q} \sim T_0 - \mathcal{T}$  erfüllt. Durch den Berendsen-Thermostaten wird ein simuliertes System global schwach an ein externes Wärmebad gekoppelt, wobei das System lokal möglichst wenig gestört wird [38]. Der Ansatz  $\Delta Q/\Delta t \sim T_0 - \mathcal{T}$  für die in einem MD-Zeitschritt der Länge  $\Delta t$  dem System zugeführte Energie  $\Delta Q$  liefert für den Faktor  $\lambda$  zur Skalierung der Teilchengeschwindigkeiten [5]:

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \cdot \left(\frac{T_0}{\mathcal{T}} - 1\right)} \quad (1.85)$$

$$\text{bzw. } \lambda = 1 + \frac{\Delta t}{2\tau_T} \cdot \left(\frac{T_0}{\mathcal{T}} - 1\right) + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (1.86)$$

mit der Temperaturrelaxationszeit  $\tau_T$  (Bedeutung: s. u.). Eleganter als die schlichte Geschwindigkeitsskalierung ist es, die Temperaturregelung in die Bewegungsgleichungen zu integrieren. Während Gl. (1.83) erhalten bleibt, wird Gl. (1.84) im Falle des Berendsen-Thermostaten um eine Art „Reibungsterm“ erweitert:

$$\dot{\vec{v}}_i = \frac{1}{m_i} \vec{F}_i - \zeta \vec{v}_i \quad (1.87)$$

mit einem für alle Teilchen gleichen, ggf. auch negativen „Reibungskoeffizienten“

$$\zeta = \frac{1 - \lambda}{\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t) = \frac{1}{2\tau_T} \cdot \left(1 - \frac{T_0}{\mathcal{T}}\right) + \mathcal{O}(\Delta t). \quad (1.88)$$

Dies bedeutet, daß die momentane Temperatur  $\mathcal{T}$  der Gleichung

$$\frac{d\mathcal{T}}{dt} = \frac{T_0 - \mathcal{T}}{\tau_T} \quad (1.89)$$

gehört, sich also (zumindest im Prinzip) der Soll-Temperatur  $T_0$  exponentiell mit der Temperaturrelaxationszeit  $\tau_T$  annähert. In der Praxis wird dieser exponentielle Verlauf von den auch bei *NVE*-Simulationen auftretenden statistischen Schwankungen der kinetischen Energie und somit der momentanen Temperatur überlagert. Die o. a. Überlegungen lassen sich auch umkehren, so daß, ausgehend von der Temperaturverlaufsgleichung (1.89) und der modifizierten Bewegungsgleichung (1.87) mit einem exakten

$\zeta$  nach Gl. (1.88), ein Geschwindigkeitsskalierungsfaktor  $\lambda$  erhalten wird, wobei die Form nach Gl. (1.85) wie diejenige nach Gl. (1.86) nur bis zur ersten Ordnung in  $\Delta t$  exakt ist [38].

Da der Berendsen-Thermostat prinzipiell eine gleichmäßige Temperaturanpassung ohne Schwingungen bewirkt, erweist er sich selbst nach einer sprunghaften Änderung der Soll-Temperatur als numerisch stabil. Zudem ist er allgemein zuverlässig und einfach umzusetzen. Durch die Wahl der Temperaturrelaxationszeit kann die Stärke der Kopplung des simulierten Systems an das virtuelle Wärmebad variiert werden, so daß etwaige Kopplungseffekte einfach untersucht werden können und die Kopplungsstärke der Anwendung angepaßt werden kann [38]. Eine lokale Temperaturkopplung durch stochastische Stöße einzelner simulierter Teilchen mit virtuellen Wärmebadteilchen fehlt beim Berendsen-Thermostaten (im Gegensatz zu einigen anderen Thermostaten), d. h. das System wird durch die ausschließlich globale Kopplung so gesteuert, als ob sich die momentane Temperatur  $\mathcal{T}$  wie die Temperatur  $T = \langle \mathcal{T} \rangle$  verhält [42]. Deshalb wird die Dynamik des Systems bei hinreichend schwacher Kopplung kaum beeinflußt. Beim Einsatz des Berendsen-Thermostaten bleiben die Bewegungsgleichungen deterministisch, aber nicht zeitlich reversibel. Da der signifikante, stochastische Beitrag der Teilchenstöße zur Schwankung der momentanen Temperatur vernachlässigt wird, werden diese Schwankungen beim Berendsen-Thermostaten unterschätzt [42], so daß im allg. durch solche *NVT*-Simulationen kein kanonisches Ensemble erzeugt wird und die Schwankungsformeln der statistischen Mechanik nicht angewendet werden können. Jedoch können aus solchen Simulationen Mittelwerte, die nicht signifikant von der Kopplungsstärke abhängen, gewonnen werden [5, 38].

Bei *NVT*-Simulationen mit einigen Thermostaten, wie z. B. demjenigen nach Berendsen, tritt wegen der Geschwindigkeitsskalierung ein Artefakt, das bei *NVE*-Simulationen unbekannt ist, auf [42, 43, 44]. Die häufige gleichmäßige Skalierung aller Teilchengeschwindigkeiten bewirkt, daß im Verlaufe einer MD-Simulation Energie von hochfrequenten auf niederfrequente Bewegungen übertragen wird, so daß die [durch Gl. (1.68) ausgedrückte] Gleichverteilung der kinetischen Energie verletzt wird, wenn die Energie während der Simulation nicht schnell genug in die hochfrequenten Bewegungen zurücktransportiert wird. Insbesondere wandert dabei kinetische Energie von der ungeordneten thermischen Bewegung der einzelnen Teilchen in die koordinierte Bewegung aller Teilchen mit der Frequenz Null, also in die Translation des gesamten Systems (und bei freien Randbedingungen in die Rotation, aber hier werden nur Systeme mit zyklischen Randbedingungen betrachtet). Da diese Translation während der Simulation nicht mit den inneren Bewegungen des Systems koppelt, nimmt der Gesamtimpuls zunächst allmählich und dann plötzlich zu, während gleichzeitig die inneren Freiheitsgrade abgekühlt und im Extremfall sogar eingefroren werden, so daß die Temperatur der inneren Bewegungen weit unterhalb der aus der gesamten kinetischen Energie ermittelten (scheinbaren) Temperatur liegen kann. So wird aus dem ursprünglich ruhenden simulierten System, z. B. einem Fluid, ggf. ein schnell bewegter Fest- oder gar starrer Körper, der in der Literatur als „flying ice-cube“ bzw. als „flying block of ice“ bezeichnet wird. Durch die analytische Behandlung eines einfachen Systems mit nur zwei Freiheitsgraden, nämlich eines Systems aus zwei durch eine harmonische (Hookesche) Feder verbundenen Punktmassen im eindimensionalen Raum,

haben Harvey, Tan und Cheatham [43] zeigen können, daß dieses Problem nicht durch numerische Fehler (wie z. B. Rundungsfehler), sondern durch die Geschwindigkeitsskalierung verursacht wird. Da der Skalierungsfaktor auf Basis der aktuellen kinetischen Energie (also der momentanen Temperatur  $\mathcal{T}$ ) zum Zeitpunkt der Skalierung und nicht auf Basis einer mittleren kinetischen Energie (also der Temperatur  $T$ ) berechnet wird, wird nach ihren Erkenntnissen die Schwingungsenergie im Mittel erniedrigt, während die Translationsenergie durch den Thermostaten erhöht wird, so daß allmählich Energie von der Schwingung zur Translation überführt wird, bis die Schwingung praktisch vollständig eingefroren ist. Das hier beschriebene Artefakt wird in MD-Simulationen einfach dadurch vermieden oder zumindest abgeschwächt, daß der Gesamtimpuls des Systems zu geeigneten Zeitpunkten auf Null gesetzt wird, indem die aktuelle Schwerpunktgeschwindigkeit von allen Teilchengeschwindigkeiten subtrahiert wird. Diese gezielte Geschwindigkeitsubtraktion ist gegenüber der alternativen Methode, allen Teilchen gelegentlich neue zufällige Geschwindigkeiten zuzuordnen, zu bevorzugen, weil bei der Geschwindigkeitsneuedefinition die dynamische Information (Geschwindigkeitskorrelation) der MD-Simulation verlorengeht [44].

Sollen nicht die Bewegungsgleichungen (1.83) und (1.84) für eine *NVE*-Simulation, sondern die Bewegungsgleichungen (1.83) und (1.87) für eine *NVT*-Simulation mit dem Berendsen-Thermostaten mit  $\zeta$  nach Gl. (1.88) mit Hilfe des Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus integriert werden, so ist in den Gleichungen (1.47) und (1.49) zur schrittweisen Aktualisierung der Positionen und Geschwindigkeiten die Beschleunigung  $\vec{a}_i$  des Teilchens  $i$  grundsätzlich durch den Term  $\vec{F}_i/m_i - \zeta\vec{v}_i$  zu ersetzen. Somit lautet die neue Gleichung zum Vorrücken der Positionen:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \cdot \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \cdot \left[ \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} - \zeta(t) \cdot \vec{v}_i(t) \right] + \mathcal{O}(\Delta t^3). \quad (1.90)$$

Da das simulierte System durch den Berendsen-Thermostaten nur schwach an das virtuelle Wärmebad gekoppelt werden soll, muß der Betrag des „Reibungskoeffizienten“  $\zeta$  stets sehr klein sein, so daß  $\zeta$ -behaftete Terme der Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^2)$  vernachlässigt werden können. Damit wird wieder die ursprüngliche Gl. (1.47) zum Vorrücken der Positionen erhalten (mit  $\vec{a}_i = \vec{F}_i/m_i$ ), aber diese ist hier nur noch exakt bis zur ersten (statt zweiten) Ordnung in  $\Delta t$ . Die Gleichung zur Geschwindigkeitsaktualisierung nimmt zunächst folgende Form an:

$$\begin{aligned} \vec{v}_i(t + \Delta t) &= \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \cdot \left[ \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} - \zeta(t) \cdot \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{F}_i(t + \Delta t)}{m_i} - \zeta(t + \Delta t) \cdot \vec{v}_i(t + \Delta t) \right] \\ &+ \mathcal{O}(\Delta t^3). \end{aligned} \quad (1.91)$$

Diese Gleichung kann vereinfacht werden, indem  $\zeta\vec{v}_i$  gemäß

$$\begin{aligned} \zeta(t + \Delta t) \cdot \vec{v}_i(t + \Delta t) &= [\zeta(t) + \mathcal{O}(\Delta t)] \cdot [\vec{v}_i(t) + \Delta t \cdot \dot{\vec{v}}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^2)] \\ &= \zeta(t) \cdot \vec{v}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t) \end{aligned} \quad (1.92)$$

entwickelt wird. Falls  $\zeta$  nicht exakt, sondern wie in Gl. (1.88) nur bis zur nullten Ordnung in  $\Delta t$  gegeben ist, stellt die Entwicklung von  $\zeta$  keine zusätzliche Näherung dar. Der lineare Term und alle weiteren Terme höherer Ordnung in der Entwicklung von  $\vec{v}_i$  können vernachlässigt werden, weil  $\vec{v}_i$  mit einem betragsmäßig sehr kleinen  $\zeta$  (s. o.) multipliziert wird. Einsetzen von  $\zeta\vec{v}_i$  nach Gl. (1.92) in Gl. (1.91) liefert die folgende Formel zur schrittweisen Geschwindigkeitsaktualisierung in einer *NVT*-Simulation mit dem Berendsen-Thermostaten nach dem Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus:

$$\boxed{\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) - \Delta t \cdot \zeta(t) \cdot \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2} \cdot \left[ \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} + \frac{\vec{F}_i(t + \Delta t)}{m_i} \right] + \mathcal{O}(\Delta t^2)} \quad (1.93)$$

(siehe auch Lit. [45]).

Sowohl im Molekulardynamik-Modul *sander* des Programmpakets *AMBER 4.1* [10, 11] als auch im Programm *MD\_MC.f* wird die Temperatur mittels des Berendsen-Thermostaten geregelt, wobei die Soll-Temperatur  $T_0$  und die Temperaturrelaxationszeit  $\tau_T$ , die die Kopplungsstärke bestimmt, vom Benutzer vorgegeben werden. In *sander* werden die Teilchengeschwindigkeiten beim Einsatz des Thermostaten in jedem MD-Schritt mit dem durch Gl. (1.85) gegebenen Skalierungsfaktor multipliziert. Der Gesamtimpuls des Systems wird beim Start von *sander* auf Null gesetzt, so daß dies beim mehrfachen Aufruf des Programms in regelmäßigen zeitlichen Abständen erfolgen kann. Im Programm *MD\_MC.f* wird der Thermostat in den Bewegungsgleichungen so berücksichtigt, daß bei *NVT*-Simulationen die Gleichungen (1.47) und (1.93) zur Positions- bzw. Geschwindigkeitsaktualisierung dienen und  $\zeta$  in jedem MD-Schritt nach Gl. (1.88) berechnet wird. Der Gesamtimpuls des Systems wird jeweils auf Null gesetzt, wenn der Anteil der aus der Translation des Gesamtsystems resultierenden kinetischen Energie an der gesamten kinetischen Energie einen vom Benutzer definierten (sehr kleinen!) Wert überschreitet.

#### 1.4.5.2 Druckregelung nach Berendsen

Im thermodynamischen Gleichgewicht nimmt der Druck einer homogenen Phase mit wachsender (sinkender) Dichte zu (ab), wenn alle anderen intensiven Größen konstant gehalten werden. Deshalb liegt es nahe, den Druck in einer MD-Simulation zu regeln, indem das Volumen des simulierten Systems vergrößert wird, wenn der momentane Ist-Druck  $\pi$  den Soll-Druck  $p_0$  übertrifft, und indem das Volumen im umgekehrten Fall  $\pi < p_0$  vermindert wird. Bei einem isotropen System können dazu in jedem MD-Schritt die Längen der Simulationsschachtel und die Teilchenkoordinaten mit einem einzigen von  $\pi$  und  $p_0$  abhängigen Skalierungsfaktor  $\mu$  multipliziert werden. Dieser Faktor wird beim Berendsen-Barostaten so gewählt, daß für die relative zeitliche Änderung des Volumens  $V$  die folgende Beziehung gilt:  $\dot{V}/V \sim \pi - p_0$  [5, 38]. Analog zum Berendsen-Thermostaten wird ein System durch den Berendsen-Barostaten global schwach an ein externes „Volumenbad“ konstanten Drucks gekoppelt, wobei das System lokal möglichst wenig gestört wird [38]. Wie die Regelung der Temperatur kann auch die Druckregelung in die Bewegungsgleichungen in-

tegiert werden. Dabei wird Gl. (1.83) für die zeitliche Entwicklung der Teilchenpositionen wie folgt modifiziert:

$$\dot{\vec{r}}_i = \vec{v}_i + \eta \vec{r}_i \quad (1.94)$$

$$\text{mit } \eta = \frac{\mu - 1}{\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t). \quad (1.95)$$

In einer  $NpT$ -Simulation mit dem Berendsen-Thermostaten und -Barostaten wird die unmittelbare Zeitabhängigkeit der Geschwindigkeiten wie in einer  $NVT$ -Simulation mit dem Berendsen-Thermostaten durch Gl. (1.87) beschrieben. Die Länge  $L$  einer kubischen Simulationsschachtel ändert sich gemäß

$$\dot{L} = \eta L \quad (1.96)$$

(und somit das Simulationsvolumen gemäß  $\dot{V} = 3\eta V$ ). Die in den Gleichungen (1.94) und (1.96) auftretende Größe  $\eta$  wird beim Berendsen-Barostaten nach

$$\eta = -\frac{\kappa_T}{3\tau_p} \cdot (p_0 - \pi) \quad (1.97)$$

mit der isothermen Kompressibilität  $\kappa_T$  und der Druckrelaxationszeit  $\tau_p$  bestimmt, so daß mit Gl. (1.95) für den Skalierungsfaktor  $\mu$  die folgenden Formeln erhalten werden:

$$\mu = 1 - \frac{\kappa_T \cdot \Delta t}{3\tau_p} \cdot (p_0 - \pi) + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (1.98)$$

$$\text{bzw. } \mu = \left[ 1 - \frac{\kappa_T \cdot \Delta t}{\tau_p} \cdot (p_0 - \pi) \right]^{1/3} + \mathcal{O}(\Delta t^2). \quad (1.99)$$

Prinzipiell wird zur Berechnung von  $\eta$  und  $\mu$  die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T$  des Systems gebraucht. Da jedoch nur das Verhältnis  $\kappa_T/\tau_p$  relevant ist und da  $\tau_p$  in einem größeren sinnvollen Bereich variiert werden kann (s. u.), wird kein besonders genauer Wert von  $\kappa_T$  benötigt [5]. Der Berendsen-Barostat bewirkt, daß sich der momentane Druck  $\pi$  gemäß der Beziehung

$$\frac{d\pi}{dt} = \frac{p_0 - \pi}{\tau_p} \quad (1.100)$$

ändert und sich folglich im Idealfall dem Soll-Druck  $p_0$  exponentiell mit der Druckrelaxationszeit  $\tau_p$  nähert. Dieser Zeitverlauf kann jedoch von erheblichen statistischen Schwankungen des momentanen Drucks überlagert werden.

Da der Berendsen-Barostat analog zum Berendsen-Thermostaten konstruiert worden ist, ist auch er numerisch stabil, zuverlässig und einfach umzusetzen [38]. Die Kopplungsstärke des Barostaten kann durch die Wahl der Druckrelaxationszeit  $\tau_p$  (genauer: des Verhältnisses  $\tau_p/\kappa_T$ ) variiert werden. Die statischen Mittelwerte des simulierten Systems und die dynamischen Eigenschaften der einzelnen Teilchen werden nicht signifikant durch die Kopplungsstärke des Berendsen-Barostaten beeinflusst [38], sofern die Kopplung in einem sinn-

vollen Bereich liegt. Allerdings wird die Energie beim Einsatz des Berendsen-Barostaten nicht allzugut erhalten [43], was z. B. dazu führen kann, daß die mittlere Temperatur einer  $NpT$ -Simulation trotz des Thermostaten von ihrem Soll-Wert abweicht, wenn eine zu starke Kopplung durch den Barostaten (zu kleine Druckrelaxationszeit  $\tau_p$ ) oder eine zu schwache Kopplung durch den Thermostaten (zu große Temperaturrelaxationszeit  $\tau_T$ ) gewählt wird. Die Größe der Schwankungen der Systemeigenschaften wird im allg. deutlich durch die Kopplung verändert, und in  $NpT$ -Simulationen mit dem Berendsen-Thermostaten und -Barostaten wird keines der üblichen Ensembles der statistischen Mechanik erzeugt, so daß bei solchen Simulationen die Schwankungsformeln der statistischen Mechanik nicht angewendet werden können [38]. Trotzdem liefern derartige  $NpT$ -Simulationen sinnvolle Mittelwerte für statische und dynamische Eigenschaften, wenn die Kopplungsstärken adäquat gewählt werden.

Zur Integration des Berendsen-Barostaten in den Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus, d. h. zur Lösung der Bewegungsgleichungen (1.94) und (1.87) in einer  $NpT$ -Simulation anstelle der Bewegungsgleichungen (1.83) und (1.87) in einer  $NVT$ -Simulation [mit  $\zeta$  und  $\eta$  nach Gl. (1.88) bzw. (1.97)], muß die Gleichung (1.47) zum schrittweise Vorrücken der Positionen modifiziert werden, indem  $\vec{v}_i$  durch  $\vec{r}_i$  und  $\vec{a}_i$  durch  $\ddot{\vec{r}}_i$  ersetzt wird. Durch Differenzieren der Gl. (1.94) und Einsetzen von  $\dot{\vec{v}}_i$  und  $\dot{\vec{r}}_i$  nach Gl. (1.87) bzw. Gl. (1.94) wird der folgende Ausdruck für  $\ddot{\vec{r}}_i$  erhalten:

$$\ddot{\vec{r}}_i = \dot{\vec{v}}_i + \dot{\eta}\vec{r}_i + \eta\dot{\vec{r}}_i = \frac{1}{m_i}\vec{F}_i + (\eta - \zeta)\vec{v}_i + (\dot{\eta} + \eta^2)\vec{r}_i. \quad (1.101)$$

Damit liefert die o. a. Modifikation der Gl. (1.47) die folgende Beziehung:

$$\begin{aligned} \vec{r}_i(t + \Delta t) &= \vec{r}_i(t) + \Delta t \cdot [\vec{v}_i(t) + \eta(t) \cdot \vec{r}_i(t)] \\ &+ \frac{\Delta t^2}{2} \cdot \left[ \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} + [\eta(t) - \zeta(t)] \cdot \vec{v}_i(t) + [\dot{\eta}(t) + \eta(t)^2] \cdot \vec{r}_i(t) \right] \\ &+ \mathcal{O}(\Delta t^3). \end{aligned} \quad (1.102)$$

Da das simulierte System sowohl durch den Berendsen-Thermostaten als auch durch den Berendsen-Barostaten nur schwach an das Wärme- bzw. „Volumenbad“ gekoppelt wird, besitzen die Größen  $\zeta$  und  $\eta$  jeweils einen kleinen Betrag, so daß  $\zeta$ - und  $\eta$ -behaftete Terme der Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^2)$  vernachlässigt werden können. Somit ergibt sich die Gleichung

$$\boxed{\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \cdot \eta(t) \cdot \vec{r}_i(t) + \Delta t \cdot \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \cdot \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} + \mathcal{O}(\Delta t^2)} \quad (1.103)$$

als Vorschrift zum schrittweisen Vorrücken der Positionen in einer  $NpT$ -Simulation nach dem Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus. Die in  $NVT$ -Simulationen zur Geschwindigkeitsaktualisierung eingesetzte Gl. (1.93) wird auch in  $NpT$ -Simulationen verwendet, denn die unmittelbare Zeitabhängigkeit der Geschwindigkeiten nach Gl. (1.87) wird durch den

Berendsen-Barostaten nicht beeinflußt. Die Länge  $L$  des Simulationswürfels wird bei jedem MD-Schritt gemäß

$$L(t + \Delta t) = L(t) \cdot [1 + \eta(t) \cdot \Delta t] \quad (1.104)$$

skaliert.

Wird kein atomares System aus strukturlosen Teilchen, sondern ein molekulares System simuliert und wird der Berendsen-Barostat nicht direkt in die Bewegungsgleichungen integriert, sondern durch Skalierung der Teilchenpositionen mit dem Faktor  $\mu$  nach Gl. (1.98) bzw. (1.99) umgesetzt, so können die Positionen auf zwei Arten skaliert werden: Zum einen können die einzelnen Positionen aller Atome wie bei einem atomaren System mit  $\mu$  multipliziert werden, ohne daß die Molekülstruktur berücksichtigt wird; zum anderen kann der Schwerpunkt eines jeden Moleküls mit  $\mu$  multipliziert und das Molekül als Ganzes verschoben werden, so daß die Bindungslängen konstant gehalten werden. Während es bei großen flexiblen Molekülen (insbesondere bei Netzwerken) sinnvoll ist, die einzelnen Atompositionen zu skalieren, ist die Skalierung der Molekülschwerpunkte bei kleinen Molekülen mit inneren Zwangsbedingungen zu bevorzugen. Allerdings können auch bei kleinen starren Molekülen die einzelnen Atompositionen skaliert werden, wenn die daraus resultierende Verletzung der Zwangsbedingungen in jedem MD-Schritt durch *SHAKE* aufgehoben und folglich nicht fortgepflanzt wird [38].

Während der momentane Druck  $\pi$  und die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T$  bei den bisher betrachteten isotropen Systemen Skalare sind, handelt es sich bei diesen Größen im Falle anisotroper Systeme um Tensoren zweiter Stufe, so daß bei anisotropen Systemen z. B. ein tensorieller Positions- und Längenskalierungsfaktor  $\boldsymbol{\mu}$  aus einer zu Gl. (1.98) analogen Tensorgleichung bestimmt wird. Bei orthorhombischen Systemen (mit quaderförmigen Elementarzellen) gilt, daß alle Tensoren diagonal sind (oder als diagonal angenommen werden können) [38], so daß jede Tensorgleichung drei skalaren Gleichungen entspricht (je eine Gleichung für die  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung des kartesischen Koordinatensystems). Zum Beispiel können die drei Skalierungsfaktoren  $\mu_x$ ,  $\mu_y$  und  $\mu_z$  mittels der Beziehung

$$\mu_\alpha = \left[ 1 - \frac{\kappa_T \cdot \Delta t}{\tau_p} \cdot (p_0 - \pi_\alpha) \right]^{1/3}, \quad \alpha = x, y, z \quad (1.105)$$

[anstelle der Gl. (1.99)] aus den in die jeweilige Raumrichtung wirkenden momentanen Drücken  $\pi_x$ ,  $\pi_y$  und  $\pi_z$  ermittelt werden. Dabei kann die isotherme Kompressibilität als isotrop angenommen werden, weil sie nur die Geschwindigkeit der Soll-Druck-Einstellung und die Größe der Druckschwankungen beeinflußt.

Sowohl im Molekulardynamik-Modul *sander* des Programmpakets *AMBER 4.1* [10, 11] als auch im Programm *MD\_MC.f* wird der Druck mittels des Berendsen-Barostaten geregelt, und bei beiden Programmen werden neben dem Soll-Druck  $p_0$  die Druckrelaxationszeit  $\tau_p$  und die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T$  vom Benutzer definiert. Im MD-Modul *sander* bewirkt der Barostat, daß die Kantenlängen der Simulationsschachtel und die Teilchenpositionen in jedem MD-Schritt isotrop oder anisotrop skaliert werden, indem entweder die drei Kantenlängen und alle Positionskomponenten mit dem durch Gl. (1.99) gegebenen Faktor  $\mu$  multipliziert werden oder indem für alle drei Raumrichtungen  $\alpha = x, y, z$  die

Kantenlänge in  $\alpha$ -Richtung und die  $\alpha$ -Komponente aller Teilchenpositionen mit  $\mu_\alpha$  nach Gl. (1.105) multipliziert werden. Das Programm *sander* ermöglicht es, die Positionen der einzelnen Atome oder die Molekülschwerpunkte zu skalieren (bei den in dieser Arbeit mit *sander* simulierten Systemen beide Varianten gleichwertig, da stets *SHAKE* eingesetzt). Im Programm *MD\_MC.f* wird bei *NpT*-Simulationen neben dem Berendsen-Thermostaten auch der Barostat in die Bewegungsgleichungen integriert, so daß die Positionen gemäß Gl. (1.103) und die Geschwindigkeiten nach Gl. (1.93) aktualisiert sowie die Kantenlängen des Simulationswürfels in jedem MD-Schritt entsprechend Gl. (1.104) skaliert werden. Die Größen  $\zeta$  und  $\eta$  werden in jedem Zeitschritt mittels Gl. (1.88) bzw. Gl. (1.97) berechnet. Das schrittweise Vorrücken der Teilchenpositionen nach Gl. (1.103) entspricht der isotropen Skalierung der einzelnen Atompositionen.

### 1.4.6 Beschleunigung der Molekulardynamik

Sollen die potentielle Energie eines Systems aus  $N$  Teilchen, deren Wechselwirkungen ausschließlich durch Paarpotentiale beschrieben werden, und die zwischen diesen Teilchen wirkenden Kräfte berechnet werden, so sind jeweils  $N(N - 1)/2$  Beiträge diskreter Paare  $(i, j)$  von Teilchen  $i$  und  $j$  zu berücksichtigen [Faktor  $1/2$ , da Paar  $(i, j) =$  Paar  $(j, i)$ ]. Selbst wenn das Potential so begrenzt wird, daß nur Teilchen, deren Abstand eine vorgegebene Wechselwirkungsgrenze nicht überschreitet, miteinander wechselwirken, müssen doch in jedem MD-Zeitschritt im Prinzip alle  $N(N - 1)/2$  Teilchenabstände berechnet und mit der Wechselwirkungsgrenze verglichen werden. Während der Aufwand der Kraftberechnung in dieser einfachen Form also in etwa proportional zum Quadrat der Teilchenzahl  $N$  wächst, nimmt der Prozessorzeitbedarf aller anderen Teile eines Molekulardynamikprogramms (z. B. des Integrators) nur proportional zu  $N$  zu, so daß bei großen zu simulierenden Systemen (häufig schon bei Systemen aus etwa hundert Teilchen) die weitaus meiste Rechenzeit zur Ermittlung der Kräfte (und der potentiellen Energie) benötigt wird. Da Teilchenpaare mit Abständen oberhalb der Wechselwirkungsgrenze keinen Beitrag liefern, sind verschiedene Verfahren, mit denen ein Großteil der überflüssigen Berechnungen vermieden werden kann, wie z. B. die Verlet-Nachbarschaftsliste, entwickelt worden [4].

Die Verlet-Nachbarschaftsliste basiert auf der Tatsache, daß sich die Teilchenpositionen und somit auch die Teilchenabstände im Verlauf einer MD-Simulation mit stetigen Potentialen nur allmählich ändern. Dem ursprünglichen Vorschlag von Verlet [12] folgend, wird alle  $N_{list}$  MD-Zeitschritte (z. B.  $N_{list} = 20$ ) eine Nachbarschaftsliste erstellt, indem alle  $N(N - 1)/2$  Abstände berechnet werden und für jedes Teilchen  $i$  ermittelt wird, welche anderen Teilchen  $j$  dem Teilchen  $i$  „benachbart“ sind. Zwei Teilchen  $i$  und  $j$  gelten dabei als „Nachbarn“, wenn ihr Abstand  $r_{ij}$  nicht größer als ein Listenkugelradius  $r_{list}$  ist, wobei  $r_{list}$  etwas größer als die größte Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$  im System zu wählen ist. Zur Kraftberechnung werden in den nächsten  $N_{list} - 1$  MD-Schritten für jedes einzelne Teilchen nur die aufgelisteten „Nachbarteilchen“ berücksichtigt, d. h. nur die Abstände der in der Nachbarschaftsliste enthaltenen Teilchenpaare werden überhaupt mit der Wechselwirkungsgrenze verglichen. Die Kraftberechnung bleibt exakt, wenn die Differenz  $r_{list} - r_{cut}$  so groß ist, daß vor der nächsten Aufstellung der Liste (also in  $N_{list} - 1$

MD-Schritten) kein ungelistetes Teilchen  $j$  in die Wechselwirkungskugel eines Teilchens  $i$  eindringt, d. h. wenn alle Teilchenabstände  $r_{ij}$ , die zur Zeit der Listenerstellung größer als  $r_{list}$  sind, bis zur nächsten Listenaktualisierung größer als  $r_{cut}$  bleiben. Da der Listenkugelradius  $r_{list}$  (und somit  $r_{list} - r_{cut}$ ) zur Rechenzeitersparnis nicht allzugroß gewählt werden kann, muß die Verlet-Nachbarschaftsliste recht häufig aktualisiert werden, damit die Kraftberechnung nicht verfälscht wird. Allerdings kann die zeitintensive Erneuerung der Liste nicht allzuoft (oder gar in jedem MD-Schritt) erfolgen. In der Praxis wird die Verlet-Nachbarschaftsliste im allg. nicht in einem zweidimensionalen Feld, dessen  $i$ -te Zeile (oder Spalte) die „Nachbarn“  $j$  des Teilchens  $i$  enthält, gespeichert, sondern zur Speichersparnis in zwei eindimensionalen Feldern abgelegt. Im ersten Feld werden zunächst die „Nachbarn“ des ersten Teilchens, dann diejenigen des zweiten Teilchens, anschließend diejenigen des dritten Teilchens usw. abgespeichert. Im zweiten Feld wird kodiert, an welcher Stelle des ersten Feldes sich die „Nachbarn“ eines bestimmten Teilchens  $i$  befinden, indem für jedes Teilchen  $i$  z. B. die Anzahl der „Nachbarn“ oder die Position des ersten „Nachbarn“ im ersten Feld gespeichert wird.

Eine vereinfachte Version der Verlet-Nachbarschaftsliste, bei der die Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$  als Listenkugelradius  $r_{list}$  dient ( $r_{cut} - r_{list} = 0$ ) und bei der die Abstände der aufgelisteten Teilchenpaare im Verlauf der Kraftberechnung nicht erneut mit der Wechselwirkungsgrenze verglichen werden, wird im Molekulardynamik-Modul *sander* des Programmpakets *AMBER 4.1* [10, 11] verwendet. Dies bedeutet, daß die Wechselwirkung zweier Teilchen in allen  $N_{list}$  Zeitschritten bis zur nächsten Listenaktualisierung genau dann berücksichtigt wird, wenn der Teilchenabstand zur Zeit der letzten Listenerstellung nicht größer als die Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$  gewesen ist – unabhängig vom aktuellen Teilchenabstand  $r_{ij}$ ! Folglich werden Wechselwirkungen einiger Teilchenpaare ( $i, j$ ) mit  $r_{ij} > r_{cut}$  in Betracht gezogen und umgekehrt Wechselwirkungen anderer Teilchenpaare mit  $r_{ij} < r_{cut}$  vernachlässigt, so daß die potentielle Energie und die Kräfte nur näherungsweise oder gar falsch berechnet werden. Je größer die Anzahl  $N_{list}$  bis zur erneuten Listenaktualisierung ist, desto größer ist dieser Fehler, der nur im Falle der zeitverschwendenden Neuerstellung der Nachbarschaftsliste in jedem MD-Schritt ( $N_{list} = 1$ ) verschwindet. So ist hier zwischen der Simulationsgenauigkeit bei häufiger Listenerstellung (kleinem  $N_{list}$ ) und der Rechengeschwindigkeit bei seltener Listenerneuerung (großem  $N_{list}$ ) abzuwägen. Am Beispiel der Simulation von SPC-Wasser mit *AMBER 4.1* wird in Lit. [46] dargelegt, daß eben diese grobe Behandlung der anziehenden Dispersionswechselwirkungen (bei  $N_{list} > 1$ ) zu einem stetigen Energieverlust führt, so daß die Temperatur in vermeintlichen *NVE*-Simulationen kontinuierlich sinkt und der Thermostat in *NVT*-Simulationen das System ständig nachheizt. Bei Simulationen reiner Lennard-Jones-Fluide ist eine noch schlechtere Energieerhaltung als beim SPC-Wasser zu beobachten [46].

Die hier beschriebenen Probleme können vermieden werden, indem – wie bei der ursprünglichen Verlet-Nachbarschaftsliste (s. o.) – ein Listenkugelradius  $r_{list}$  oberhalb der Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$  (also  $r_{list} - r_{cut} > 0$ ) gewählt und die Liste erneuert wird, sobald auch nur ein Teilchenabstand, der zum Zeitpunkt der Listenerstellung  $r_{list}$  übertroffen hat,  $r_{cut}$  unterschreitet. Eine wesentliche Verbesserung der Verlet-Nachbarschaftsliste besteht darin, daß nicht eine (sicherheitshalber ziemlich kleine) Anzahl  $N_{list}$  von MD-Schritten

zwischen zwei aufeinanderfolgenden Listenaktualisierungen festgelegt, sondern im Verlaufe der Simulation automatisch bestimmt wird, wann die Liste zu erneuern ist [4]. Bei einer MD-Simulation mit konstantem Volumen wird dazu in jedem Schritt die Verschiebung (Positionsänderung) aller Teilchen seit der letzten Listenaufstellung ermittelt. Sobald die Summe der beiden größten Beträge dieser Teilchenverschiebungen die Differenz  $r_{list} - r_{cut}$  überschreitet, wird die Nachbarschaftsliste erneuert. (Dieses Kriterium ist hinreichend streng, denn selbst im ungünstigsten Fall zweier Teilchen, die sich mit entgegengesetzt gerichteten Geschwindigkeiten annähern, kann sich der Abstand höchstens um  $r_{list} - r_{cut}$  ändern, bevor die Liste erneuert wird.) Bei dieser Variante der Verlet-Nachbarschaftsliste braucht nur ein Listenkugelradius  $r_{list}$  (aber kein  $N_{list}$ ) gewählt zu werden. Je größer  $r_{list}$  ist, desto seltener muß die Liste aktualisiert werden, aber desto mehr „Nachbarn“ müssen beim aufwendigen Vergleich der Teilchenabstände mit der Wechselwirkungsgrenze in jedem MD-Schritt berücksichtigt werden, so daß es einen optimalen mittleren Wert von  $r_{list}$  gibt.

Die verbesserte Verlet-Nachbarschaftsliste mit automatischer Listenaktualisierung wird im Programm *MD\_MC.f* nicht nur bei Simulationen mit konstantem Volumen eingesetzt, sondern auch bei Variation des Volumens, z. B. in *NpT*-Simulationen. Sowohl bei der Ermittlung aller Teilchenverschiebungen seit der letzten Listenaufstellung als auch beim Vergleich der beiden größten Beträge mit der Differenz aus Listenkugelradius  $r_{list}$  und Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$  ist zu beachten, daß alle Teilchenpositionen zur Zeit der letzten Listenerneuerung und der benutzte Listenkugelradius auf die aktuelle Länge der Simulationsschachtel skaliert werden müssen. Also wird der Betrag  $\Delta r_i$  der Verschiebung des Teilchens  $i$  gemäß

$$\Delta r_i(t) = \left| \vec{r}_i(t) - \frac{L(t)}{L(t_{list})} \cdot \vec{r}_i(t_{list}) \right| \quad (1.106)$$

aus der Position  $\vec{r}_i$  und Simulationsschachtellänge  $L$  zum aktuellen Zeitpunkt  $t$  sowie den entsprechenden Größen zur Zeit  $t_{list}$  der letzten Listenaktualisierung berechnet; und die Liste wird erneut aufgestellt, sobald die beiden größten Verschiebungsbeträge  $\Delta r_a$  und  $\Delta r_b$  die Bedingung

$$\Delta r_a + \Delta r_b \geq \frac{L(t)}{L(t_{list})} \cdot r_{list} - r_{cut} \quad (1.107)$$

erfüllen. Da der optimale Listenkugelradius mit zunehmender Schachtellänge wächst, ist es z. B. bei *NpT*-Simulationen sinnvoll,  $r_{list}$  automatisch der jeweiligen Schachtelgröße anzupassen. Im Programm *MD\_MC.f* dient einfach das gewichtete Mittel der (konstanten) Wechselwirkungsgrenze und der halben Kantenlänge des Simulationswürfels (z. Z. der Listenerstellung) als Listenkugelradius:

$$r_{list} = (1 - \gamma) \cdot r_{cut} + \gamma \cdot \frac{L}{2} \quad (1.108)$$

mit einem benutzerdefinierten Gewichtungsfaktor  $\gamma$  ( $0 < \gamma \leq 1$ ). Das optimale  $\gamma$  hängt weniger stark als das optimale  $r_{list}$  von der Schachtelgröße ab, und die Rechenzeit wird in der Nähe des Optimums nur geringfügig von  $\gamma$  beeinflusst. Bei den in Kap. 3 beschriebenen Simulationen ist im allg.  $\gamma = 0,15$  verwendet worden.

## 1.5 Monte-Carlo-Verfahren

Im Gegensatz zur deterministischen Molekulardynamik handelt es sich bei Monte-Carlo-Verfahren um stochastische Methoden, die auf Zufallszahlen beruhen. Zur Berechnung insbesondere mehrdimensionaler Integrale, wie sie in der statistischen Mechanik bei der Integration über den gesamten Phasenraum oder über einen Teil desselben auftreten, werden häufig Monte-Carlo(MC)-Methoden eingesetzt. Bei der MC-Integration wird der Integrand nicht an regelmäßig angeordneten Stützstellen, sondern an zufällig ausgewählten Punkten bestimmt. Hier sollen nur die Widom-Methode [47, 48] zur Berechnung chemischer Exzeßpotentiale und das Metropolis-Schema der Monte-Carlo-Simulation beschrieben werden. Der 1953 von Metropolis et al. [49] eingeführte MC-Algorithmus zur Integration über den Konfigurationsraum wird der Molekulardynamik als Alternativmethode gegenübergestellt. Die hier dargestellten sowie weitere MC-Methoden werden z. B. in Lit. [4, 5, 35] sowie in [9, 27, 40] ausführlich behandelt.

### 1.5.1 Monte-Carlo-Simulationen nach dem Metropolis-Schema

Bestimmt werden soll eine makroskopische Größe  $A$ , die nur von den Teilchenpositionen  $\{\vec{r}\}$  (also nicht von den Impulsen  $\{\vec{p}\}$ ) abhängt. Dazu soll der Ensemblemittelwert der klassischen statistischen Mechanik nach Gl. (1.61) durch Integration über den Phasenraum berechnet werden:

$$\langle A \rangle_{Ens} = \iint A(\{\vec{r}\}) f_{Ens}(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\}) d\{\vec{r}\} d\{\vec{p}\} \quad (1.109)$$

mit der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $f_{Ens}$  des entsprechenden Ensembles. Zum Beispiel wird das einem geschlossenen System entsprechende kanonische Ensemble, die Gesamtheit aller Mikrozustände eines Systems mit konstanten Werten der Teilchenzahl(en)  $N$ , des Volumens  $V$  und der Temperatur  $T$ , durch die folgende Dichtefunktion charakterisiert:

$$f_{NVT}(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\}) = \frac{\exp\left[-\frac{H(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\})}{k_B T}\right]}{\iint \exp\left[-\frac{H(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\})}{k_B T}\right] d\{\vec{r}\} d\{\vec{p}\}} \quad (1.110)$$

mit der Hamilton-Funktion  $H$  und der Boltzmann-Konstanten  $k_B$ . Bei den in der vorliegenden Arbeit ausschließlich betrachteten konservativen Systemen ergibt sich die Hamilton-Funktion als Summe der impulsabhängigen kinetischen Energie  $K$  und der positionsabhängigen potentiellen Energie  $U$  [also  $H(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\}) = K(\{\vec{p}\}) + U(\{\vec{r}\})$ ], so daß die kanonische Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion in einen positions- und einen impulsab-

hängigen Faktor separiert werden kann:

$$f_{NVT}(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\}) = f_{NVT}^{(r)}(\{\vec{r}\}) \cdot f_{NVT}^{(p)}(\{\vec{p}\}) \quad (1.111)$$

$$\text{mit} \quad f_{NVT}^{(r)}(\{\vec{r}\}) = \frac{\exp\left[-\frac{U(\{\vec{r}\})}{k_B T}\right]}{\int \exp\left[-\frac{U(\{\vec{r}\})}{k_B T}\right] d\{\vec{r}\}} \quad (1.112)$$

$$\text{und} \quad f_{NVT}^{(p)}(\{\vec{p}\}) = \frac{\exp\left[-\frac{K(\{\vec{p}\})}{k_B T}\right]}{\int \exp\left[-\frac{K(\{\vec{p}\})}{k_B T}\right] d\{\vec{p}\}} \quad (1.113)$$

Wird zunächst  $f_{NVT}$  nach Gl. (1.111) in Gl. (1.109) und dann in die so gewonnene Beziehung  $f_{NVT}^{(r)}$  nach Gl. (1.112) eingesetzt, so ergibt sich für den kanonischen Ensemblemittelwert der Größe  $A$ :

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_{NVT} &= \int A(\{\vec{r}\}) f_{NVT}^{(r)}(\{\vec{r}\}) d\{\vec{r}\} \cdot \underbrace{\int f_{NVT}^{(p)}(\{\vec{p}\}) d\{\vec{p}\}}_{=1} \\ &= \int A(\{\vec{r}\}) f_{NVT}^{(r)}(\{\vec{r}\}) d\{\vec{r}\} \end{aligned} \quad (1.114)$$

$$\text{bzw.} \quad \langle A \rangle_{NVT} = \frac{\int A(\{\vec{r}\}) \exp\left[-\frac{U(\{\vec{r}\})}{k_B T}\right] d\{\vec{r}\}}{\int \exp\left[-\frac{U(\{\vec{r}\})}{k_B T}\right] d\{\vec{r}\}} \quad (1.115)$$

Zur Berechnung des Ensemblemittels braucht also nicht über den gesamten Phasenraum, sondern nur über den Konfigurationsraum der Teilchenpositionen integriert zu werden. Die in Gl. (1.115) auftretenden Integrale können im allg. nicht analytisch, sondern nur numerisch gelöst werden. Dabei erweist es sich als problematisch, daß über den hochdimensionalen Konfigurationsraum (mit  $3N$  Dimensionen bei  $N$  Teilchen) integriert werden muß und daß die Integranden für die allermeisten Konfigurationen (mit einzelnen sehr kleinen Teilchenabständen und folglich äußerst hoher potentieller Energie) einen vernachlässigbar kleinen Betrag besitzen, so daß nur wenige Konfigurationen signifikant zum Wert des Integrals beitragen. Deshalb können die zur numerischen Integration von Funktionen einer Variablen gebräuchlichen Verfahren, wie z. B. die Trapez- oder die Simpsonsche Regel, in diesem Fall nicht angewendet werden. Sinnvollerweise bilden die Stützstellen, an denen der Integrand berechnet wird, kein geordnetes Gitter, sondern diese Stützstellen werden zufällig, aber geschickt gewählt, d. h. zur Integration wird ein Monte-Carlo-Verfahren eingesetzt.

Der Wert eines bestimmten Integrals kann als einfacher oder gewichteter Mittelwert einer geeigneten Funktion erhalten werden. Sei z. B. das Integral

$$G = \int g(\{\vec{r}\}) d\{\vec{r}\} \quad (1.116)$$

über den Konfigurationsraum mit einer beliebigen im gesamten Integrationsbereich integrierbaren Funktion  $g$  zu bestimmen. Und sei  $f$  eine beliebige positive Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion im Integrationsbereich von  $G$ , also  $f(\{\vec{r}\}) > 0$  für alle Punkte  $\{\vec{r}\}$  und  $\int f(\{\vec{r}\}) d\{\vec{r}\} = 1$  (Normierung), so läßt sich das Integral als Mittelwert der Funktion  $g/f$  gemäß der Verteilung  $f$  darstellen:

$$G = \int \frac{g(\{\vec{r}\})}{f(\{\vec{r}\})} \cdot f(\{\vec{r}\}) d\{\vec{r}\} = \left\langle \frac{g(\{\vec{r}\})}{f(\{\vec{r}\})} \right\rangle_f. \quad (1.117)$$

Werden  $M$  Konfigurationen  $\{\vec{r}\}_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, M$ ) gemäß der Verteilung  $f$  erzeugt, so kann das Integral  $G$  durch folgenden Mittelwert angenähert werden:

$$G_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \frac{g(\{\vec{r}\}_i)}{f(\{\vec{r}\}_i)}. \quad (1.118)$$

Dabei gelten  $\lim_{M \rightarrow \infty} G_M = G$  und  $G \approx G_M$  für „hinreichend große“  $M$ . Bei einer Monte-Carlo-Integration werden die Konfigurationen zufällig (aber entsprechend der Verteilung  $f$ ) ausgewählt („sample mean integration“). Im Sonderfall einer konstanten Verteilungsfunktion  $f$  werden die Punkte  $\{\vec{r}\}_i$  im Konfigurationsraum gleichverteilt gewählt („random sampling“), und das Integral wird als einfacher (ungewichteter) Mittelwert erhalten („uniform sample mean integration“). Jedoch können die Integrale der Gl. (1.115) so nicht ermittelt werden, weil der Term  $\exp[-U(\{\vec{r}\})/k_B T]$  für die allermeisten Konfigurationen vernachlässigbar klein ist (s. o.). Somit sind zwei Probleme zu lösen: Zum einen muß eine geeignete (normierte!) Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $f_{MC}$  für die MC-Integration gefunden und zum anderen ein Verfahren zur Erzeugung von Konfigurationen gemäß dieser Verteilung konstruiert werden.

Auf den ersten Blick erscheint es sinnvoll, bei der Bestimmung des Ensemblemittels  $\langle A \rangle_{NVT}$  von Gl. (1.115) auszugehen sowie Zähler und Nenner einzeln zu berechnen. Eine scheinbar geeignete Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $f_{MC}$  der zu erzeugenden Konfigurationen erfüllt die Beziehung

$$f_{MC}(\{\vec{r}\}) \sim \exp \left[ -\frac{U(\{\vec{r}\})}{k_B T} \right]. \quad (1.119)$$

Allerdings kann der unbekannte Normierungsfaktor, das Reziproke des dem Konfigurationsintegral entsprechenden Nenners in Gl. (1.115), praktisch nicht bestimmt werden. Deshalb ist es sinnvoll, von Gl. (1.114) auszugehen und  $f_{NVT}^{(r)}$  nach Gl. (1.112) als Verteilungsfunktion  $f_{MC}$  zu wählen, denn signifikant ist der Integrand im Falle einer mechanischen Größe  $A$  genau an den Stellen des Konfigurationsraumes mit signifikantem  $f_{NVT}^{(r)}$ .

Schließlich erfüllt die Wahl  $f_{MC} = f_{NVT}^{(r)}$  auch die Proportionalitätsbeziehung (1.119), und  $f_{NVT}^{(r)}$  ist definitionsgemäß normiert, wenn auch mit unbekanntem Normierungsfaktor. Die durch die ungleichförmige Verteilungsfunktion  $f_{MC}$  bewirkte Bevorzugung wichtiger Bereiche großen Integrandens (hier also der Bereiche des Konfigurationsraumes, die besonders stark zum Ensemblemittelwert beitragen) gegenüber anderen Bereichen bei der MC-Integration wird als „importance sampling“ bezeichnet. Gebraucht wird also ein Verfahren, mit dem eine Folge von Konfigurationen, deren Verteilung der Proportionalität (1.119) gehorcht, gebildet werden kann, obwohl nur die relative Wahrscheinlichkeitsdichte bekannt ist. Ein solches Verfahren haben Metropolis et al. [49] entwickelt (s. u.), so daß eine mittels Monte-Carlo-Simulation zu bestimmende makroskopische Größe  $A_{MC}$  als einfaches Konfigurationsmittel erhalten wird:

$$A_{MC} = \left\langle A(\{\vec{r}\}) \right\rangle_{\text{Konfigurationen}} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(\{\vec{r}\}_i). \quad (1.120)$$

Beim Metropolis-Schema der Monte-Carlo-Integration wird somit nicht über den Konfigurationsraum integriert, indem jede Konfiguration bei der Zufallswahl mit der gleichen Wahrscheinlichkeit erhalten und bei der Mittelwertbildung mit dem Faktor  $\exp[-U(\{\vec{r}\})/k_B T]$  gewichtet wird, sondern nach Metropolis et al. [49] wird integriert, indem jede Konfiguration mit einer zu  $\exp[-U(\{\vec{r}\})/k_B T]$  proportionalen Wahrscheinlichkeit ausgewählt wird und indem alle so erhaltenen Konfigurationen gleich gewichtet werden. Gleichung (1.120) entspricht der Mittelungsgleichung (1.60) der Molekulardynamik (MD), aber im Gegensatz zu den zeitlich geordneten Phasenraumpunkten der MD weisen die Konfigurationen einer Monte-Carlo-Simulation keine systematische Ordnung auf, wenngleich unmittelbar aufeinanderfolgende Konfigurationen aus praktischen Gründen sehr ähnlich sein können.

Da eine Folge von Konfigurationen, die gemäß der relativen Wahrscheinlichkeitsdichte (1.119) verteilt sind, auf viele verschiedene Weisen gebildet werden kann, wird ein möglichst einfacher und allgemein anwendbarer Algorithmus benutzt. Dazu wird eine Markowsche Kette (engl. „Markov chain“) von Konfigurationen erzeugt, so daß die gewünschte Verteilung  $f_{MC}$  irgendwann als Grenzverteilung  $f$  erreicht wird. Unter einer Markowschen Kette (genauer: einer homogenen Markowschen Kette erster Ordnung) versteht man eine Zufallsfolge von Ereignissen bzw. Zuständen (hier: Konfigurationen) mit den beiden folgenden Eigenschaften:

- Es gibt nur endlich viele mögliche Zustände  $i$  mit der jeweiligen Wahrscheinlichkeit  $f_i$  [hier: Konfigurationen  $\{\vec{r}\}_i$  mit der Wahrscheinlichkeit  $f(\{\vec{r}\}_i)$ ].
- Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines bestimmten Zustandes als  $k$ -tes Glied der Folge hängt nur vom unmittelbar vorhergehenden Zustand (dem Folglied Nr.  $k - 1$ ), nicht aber von weiter zurückliegenden Zuständen (Gedächtnislosigkeit) oder der Position des aktuellen Zustandes in der Folge ab. Sei  $\pi_{mn}$  die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand  $m$  zum Zustand  $n$ , d. h. die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Zustand  $m$  direkt in den Zustand  $n$  übergeht. Dann ergibt sich die

Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines jeden Zustandes  $n$  (einer jeden Konfiguration  $\{\vec{r}\}_n$ ) an der Stelle  $k$  der Folge gemäß der folgenden Gleichung:

$$\underbrace{f^{(k)}(\{\vec{r}\}_n)}_{f_n^{(k)}} = \sum_i \underbrace{f^{(k-1)}(\{\vec{r}\}_i)}_{f_i^{(k-1)}} \cdot \pi_{in} \quad (1.121)$$

mit der Summation über alle Zustände  $i$  mit ihren Wahrscheinlichkeiten an der unmittelbar vorhergehenden Folgenstelle  $k - 1$ .

Die einzelnen Wahrscheinlichkeiten  $f_i^{(k)}$  erfüllen die Bedingung  $\sum_i f_i^{(k)} = 1$  an jeder Folgenstelle  $k$ , und für die Elemente  $\pi_{mn}$  der Übergangsmatrix gilt:

$$\sum_i \pi_{mi} = 1 \quad \text{für alle } m. \quad (1.122)$$

Die Tatsache, daß es prinzipiell unendlich viele Konfigurationen  $\{\vec{r}\}_i$  gibt, stellt kein Problem dar, denn die wesentlichen Ergebnisse können auf den kontinuierlichen Konfigurationsraum übertragen werden, wobei die Wahrscheinlichkeiten in Wahrscheinlichkeitsdichten übergehen. Ferner kann bei der MC-Simulation eines Systems mit zyklischen Randbedingungen im kanonischen Ensemble (*NVT-Simulation*) nur eine endliche (wenn auch sehr große) Anzahl von Konfigurationen generiert werden, wenn die Teilchenpositionen wie üblich durch endliche Dezimalbrüche dargestellt werden. Die Markowsche Kette der Konfigurationen muß ergodisch sein, d. h. jeder Zustand muß von jedem anderen Zustand aus (ggf. über endlich viele Schritte) erreicht werden können. Irgendwann muß die Konfigurationsfolge die zu erzeugende Grenzverteilung erreichen, so daß die Wahrscheinlichkeiten  $f_i$  der einzelnen Konfigurationen  $i$  sich nicht mehr ändern. Deshalb müssen die gesuchten Übergangswahrscheinlichkeiten  $\pi_{mn}$  die Bedingungen

$$f_n = \sum_i f_i \pi_{in} \quad \text{für alle } n \quad (1.123)$$

mit den bekannten relativen Grenzwahrscheinlichkeiten  $f_i$  erfüllen [analog zu Gl. (1.121), aber hier dieselben Wahrscheinlichkeiten auf der linken und rechten Seite]. Da die Elemente  $\pi_{mn}$  der Übergangsmatrix so nicht eindeutig bestimmt sind, kann das Problem vereinfacht werden, indem zusätzlich verlangt wird, daß ein Zustand  $m$  genauso oft direkt in einen anderen Zustand  $n$  übergeht wie umgekehrt Zustand  $n$  in Zustand  $m$ :

$$f_m \cdot \pi_{mn} = f_n \cdot \pi_{nm} \quad \text{für alle } m, n \quad (1.124)$$

mit den Grenzwahrscheinlichkeiten  $f_m$  und  $f_n$  der beiden Zustände  $m$  und  $n$ . Auch durch diese unnötig strenge Bedingung der mikroskopischen Reversibilität, die im Zusammenhang mit MC-Simulationen als Detailed-balance-Bedingung bezeichnet wird, werden die Übergangswahrscheinlichkeiten  $\pi_{mn}$  noch nicht eindeutig festgelegt.

Bei Monte-Carlo-Simulationen nach dem Metropolis-Schema werden, ausgehend von einer beliebigen (sinnvollen) Startkonfiguration, weitere Konfigurationen erzeugt, indem jedes einzelne Glied der Markowschen Konfigurationskette mittels der beiden folgenden Teilschritte ins jeweilige Folgeglied überführt wird:

1. Aus der aktuellen (alten) Konfiguration  $\{\vec{r}\}_m$  wird mittels eines Zufallsprozesses versuchsweise eine weitere (neue) Konfiguration  $\{\vec{r}\}_n$  generiert, wobei die neue Konfiguration der alten sehr ähnlich (im Konfigurationsraum „benachbart“) ist. Der Zufallsprozeß muß so konstruiert werden, daß eine bestimmte Konfiguration  $\{\vec{r}\}_i$  mit derselben Wahrscheinlichkeit  $\alpha_{ij}$  in eine andere Konfiguration  $\{\vec{r}\}_j$  übergeht wie umgekehrt  $\{\vec{r}\}_j$  in  $\{\vec{r}\}_i$  ( $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ ), daß also die der Markowschen Kette zugrundeliegende (unterliegende, engl. „underlying“) Matrix der Elemente  $\alpha_{ij}$  symmetrisch ist.
2. Tatsächlich in die Konfigurationsfolge übernommen wird die Versuchskonfiguration mit der Akzeptanzwahrscheinlichkeit

$$P_{mn} = \min \left( 1, \frac{f_n}{f_m} \right) \quad (1.125)$$

mit der (relativen) Wahrscheinlichkeit  $f_m$  der alten Konfiguration, der (relativen) Wahrscheinlichkeit  $f_n$  der neuen Konfiguration und der Minimumsfunktion  $\min$  [d. h.  $\min(x, y) = x$  für  $x \leq y$  und  $\min(x, y) = y$  für  $x > y$ ]. Ist die neue Konfiguration mindestens so wahrscheinlich wie die alte ( $f_n \geq f_m$ ), wird sie also stets akzeptiert ( $P_{mn} = 1$ ). Andernfalls wird sie nur mit der Wahrscheinlichkeit  $P_{mn} = f_n/f_m < 1$  angenommen, indem eine zwischen null und eins gleichverteilte Zufallszahl  $Z$  erzeugt und die neue Konfiguration nur im Falle  $Z < P_{mn}$  akzeptiert wird (Akzeptanzkriterium). Wird die Versuchskonfiguration verworfen, wird die alte Konfiguration auch als neues Glied der Markowschen Kette betrachtet, also (mindestens) doppelt gezählt.

Bei Anwendung dieses Metropolis-Schemas ergibt sich die Übergangswahrscheinlichkeit  $\pi_{mn}$  von einer Konfiguration  $\{\vec{r}\}_m$  in eine andere Konfiguration  $\{\vec{r}\}_n$  gemäß

$$\pi_{mn} = \alpha_{mn} \cdot P_{mn} \quad \text{für alle } m, n, \quad (1.126)$$

so daß die Detailed-balance-Bedingung nach Gl. (1.124) wegen der Symmetrie der zugrundeliegenden Matrix und der Akzeptanzwahrscheinlichkeit gemäß Gl. (1.125) stets erfüllt wird. Da die Akzeptanzwahrscheinlichkeit nach Gl. (1.125) aus dem Verhältnis  $f_n/f_m$  der Wahrscheinlichkeit der neuen und der alten Konfiguration ermittelt wird, braucht nur die relative Wahrscheinlichkeit aller möglichen Konfigurationen bekannt zu sein. Im ersten Teilschritt des Metropolis-Schemas ist eine Versuchskonfiguration so zu erzeugen, daß die erhaltene Markowsche Konfigurationskette ergodisch ist. Wie bei allen Monte-Carlo-Methoden wird auch bei diesen Simulationen ein guter Zufallszahlengenerator – hier zur Erzeugung gleichverteilter Zufallszahlen zwischen null und eins – benötigt: Zum einen sollen die Zufallszahlen eine gute Statistik aufweisen, d. h. die Zufallszahlen sollen möglichst gleichverteilt und unkorreliert sein; zum anderen soll die Zufallszahlenfolge eine möglichst hohe Wiederkehrperiode besitzen.

Bei einer Metropolis-Monte-Carlo-Simulation im kanonischen Ensemble, einer  $NVT$ -Simulation, dienen die beiden folgenden Teilschritte zur Erzeugung einer neuen Konfiguration:

1. Eine Versuchskonfiguration wird durch zufällige Bewegung eines einzelnen oder mehrerer Teilchen erzeugt. Zum Beispiel wird ein zufällig ausgewähltes isotropes Teilchen  $i$ , das in der alten Konfiguration die Position  $\vec{r}_i^{(alt)}$  einnimmt, zufällig verschoben, so daß seine neue Position  $\vec{r}_i^{(neu)}$  in der Versuchskonfiguration wie folgt erhalten wird:

$$\vec{r}_i^{(neu)} = \vec{r}_i^{(alt)} + \Delta\vec{r} \quad \text{mit} \quad \Delta\vec{r} = \Delta r_{max} \cdot \begin{pmatrix} 2Z_1 - 1 \\ 2Z_2 - 1 \\ 2Z_3 - 1 \end{pmatrix} \quad (1.127)$$

mit der vor dem MC-Schritt festzulegenden maximalen Verschiebung  $\Delta r_{max}$  in eine Richtung sowie drei zwischen null und eins gleichverteilten Zufallszahlen  $Z_1$ ,  $Z_2$  und  $Z_3$ . Auf diese Weise kann jedes Teilchen sehr viele, aber nur endlich viele Positionen einnehmen, wenn es sich in einem System mit zyklischen Randbedingungen befindet und wenn seine Position durch einen endlichen Dezimalbruch repräsentiert wird.

2. Die neue Konfiguration wird mit der Wahrscheinlichkeit

$$P_{move} = \min \left( 1, \exp \left[ -\frac{\Delta U}{k_B T} \right] \right) \quad (1.128)$$

$$\text{mit} \quad \Delta U = U^{(neu)} - U^{(alt)} = U(\{\vec{r}\}^{(neu)}) - U(\{\vec{r}\}^{(alt)})$$

akzeptiert, wobei  $U^{(alt)}$  und  $U^{(neu)}$  die jeweilige potentielle Energie der alten bzw. neuen Konfiguration  $\{\vec{r}\}^{(alt)}$  bzw.  $\{\vec{r}\}^{(neu)}$  bezeichnen. Eine Teilchenbewegung, die zur Verminderung der potentiellen Energie führt, wird also stets angenommen, während eine Versuchskonfiguration, deren potentielle Energie diejenige der alten Konfiguration übertrifft, nur mit der Wahrscheinlichkeit  $\exp[-\Delta U/k_B T]$  akzeptiert wird (alte Konfiguration bei Ablehnung der neuen erneut zu zählen).

Mit dem ersten Teilschritt können prinzipiell alle Konfigurationen isotroper Teilchen im kanonischen Ensemble als Versuchskonfiguration erzeugt werden, so daß eine ergodische Konfigurationsfolge erhalten wird. Da eine Teilchenverschiebung  $\Delta\vec{r}$  mit derselben Wahrscheinlichkeit wie die Umkehrung  $-\Delta\vec{r}$  auftritt, ist die der Markowschen Kette zugrundeliegende Matrix symmetrisch. Die Häufigkeit, mit der die Konfigurationen in der Grenzverteilung auftreten, entspricht tatsächlich der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $f_{NVT}^{(r)}$  des kanonischen Ensembles nach Gl. (1.112), obwohl nur die relative Wahrscheinlichkeitsdichte  $f_{NVT}^{(r)}(\{\vec{r}\}) \sim \exp[-U(\{\vec{r}\})/k_B T]$  bekannt ist. Nach wievielen Gliedern der Markowschen Kette die Grenzverteilung erreicht wird, so daß mit der Mittelung über Konfigurationen nach Gl. (1.120) zur Bestimmung einer makroskopischen Größe begonnen werden kann, und wieviele Monte-Carlo-Schritte dann für eine bestimmte Genauigkeit gebraucht werden, hängt davon ab, wie weit ein Teilchen maximal in eine Richtung verschoben werden kann. Wird diese maximale Verschiebung  $\Delta r_{max}$  zu groß gewählt, so werden nur sehr wenige Teilchenbewegungsversuche akzeptiert, aber bei zu kleinem  $\Delta r_{max}$  ähneln sich aufeinanderfolgende Konfigurationen sehr stark. Die maximale Teilchenverschiebung sollte

deshalb so gewählt werden, daß der Konfigurationsraum möglichst effizient durchmustert wird, d. h. daß möglichst viele statistisch unabhängige Konfigurationen mit möglichst geringem Rechenaufwand erzeugt werden.

Dieses von Metropolis et al. [49] für Monte-Carlo-Simulationen im kanonischen Ensemble entwickelte Schema kann auch auf andere Ensembles übertragen werden. Bei Simulationen im isotherm-isobaren Ensemble, das sich durch fixierte Werte der Teilchenzahl(en)  $N$ , des Drucks  $p$  und der Temperatur  $T$  auszeichnet, wird das Volumen der hier als kubisch angenommenen Simulationsschachtel variiert. Deshalb ist es bei solchen  $NpT$ -Simulationen sinnvoll, die Teilchenpositionen  $\vec{r}_i$  durch mit der Simulationswürfellänge  $L$  skalierte Positionen

$$\vec{s}_i = \frac{1}{L} \cdot \vec{r}_i \quad (1.129)$$

zu ersetzen. Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $f_{NpT}$  des isotherm-isobaren Ensembles hängt wie die potentielle Energie  $U$  von den skalierten Positionen  $\{\vec{s}\} = \vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3, \dots, \vec{s}_N$  der  $N$  hier als isotrop betrachteten Teilchen und vom Volumen  $V$  ab, und sie gehorcht der folgenden Beziehung:

$$f_{NpT}(\{\vec{s}\}, V) \sim V^N \cdot \exp \left[ -\frac{U(\{\vec{s}\}, V) + pV}{k_B T} \right] \quad (1.130)$$

(Faktor  $V^N$  aus Substitution der Positionen  $\{\vec{r}\}$  durch die skalierten Positionen  $\{\vec{s}\}$ ). Das Volumen stellt also eine weitere Variable (neben den skalierten Teilchenkoordinaten) dar. Eine Möglichkeit, solche  $NpT$ -Monte-Carlo-Simulationen durchzuführen, besteht darin, daß in einem MC-Schritt entweder eine Teilchenbewegung wie bei einer  $NVT$ -Simulation [mit einer Akzeptanzwahrscheinlichkeit nach Gl. (1.128)] oder eine Volumenänderung probiert wird. Analog zum Metropolis-Schema besteht auch ein Volumenänderungsversuch aus zwei Teilschritten, die z. B. folgendermaßen lauten können:

1. Probeweise wird das Volumen  $V^{(alt)}$  der aktuellen (alten) Konfiguration zufällig geändert, so daß das Volumen  $V^{(neu)}$  der (neuen) Versuchskonfiguration wie folgt erhalten wird:

$$V^{(neu)} = V^{(alt)} + \Delta V \quad \text{mit} \quad \Delta V = \Delta V_{max} \cdot (2Z - 1) \quad (1.131)$$

mit einer vor dem MC-Schritt adäquat gewählten maximalen Volumenänderung  $\Delta V_{max}$  und einer zwischen null und eins gleichverteilten Zufallszahl  $Z$ .  $\Delta V_{max}$  sollte wie  $\Delta r_{max}$  so festgelegt werden, daß der Konfigurationsraum möglichst effizient durchmustert wird (s. o.). Da die skalierten Koordinaten  $\{\vec{s}\}$  konstant gehalten werden, werden die Positionen  $\{\vec{r}\}$  den neuen Simulationsschachtellängen angepaßt.

2. Angenommen wird die Volumenänderung mit der Akzeptanzwahrscheinlichkeit

$$P_{vol} = \min \left( 1, \left\{ \left( \frac{V^{(neu)}}{V^{(alt)}} \right)^N \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta U + p\Delta V}{k_B T} \right] \right\} \right) \quad (1.132)$$

$$\text{mit } \Delta U = U^{(neu)} - U^{(alt)} = U(\{\vec{s}\}, V^{(neu)}) - U(\{\vec{s}\}, V^{(alt)})$$

$$\text{und } \Delta V = V^{(neu)} - V^{(alt)} \quad (\text{s. o.}).$$

Bei der Bestimmung der Potentialenergiedifferenz  $\Delta U$  muß ggf. beachtet werden, daß die potentielle Energie  $U^{(alt)}$  beim alten Volumen  $V^{(alt)}$  mit einer anderen Langreichweitekorrektur als die potentielle Energie  $U^{(neu)}$  beim neuen Volumen  $V^{(neu)}$  zu berechnen ist.

Üblicherweise wird jeweils nach einer bestimmten im voraus festgelegten Anzahl von Teilchenbewegungsversuchen eine Volumenänderung probiert, obwohl bei einem solchen Vorgehen die Detailed-balance-Bedingung verletzt wird. Bei einem exakteren Verfahren wird vor jedem MC-Schritt zufällig ausgewählt, ob eine Teilchenbewegung oder eine Volumenänderung versucht wird, so daß nur die Wahrscheinlichkeiten der beiden Möglichkeiten vorgegeben werden.

Beim großkanonischen Ensemble besitzen neben dem Volumen  $V$  und der Temperatur  $T$  die chemischen Potentiale aller Teilchensorten konstante Werte, aber die Teilchenzahlen können variieren. Im Falle eines Reinstoffes isotroper Teilchen mit dem chemischen Potential  $\mu$  hängt die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $f_{\mu VT}$  von der Teilchenzahl  $N$  (und der aus den skalierten Positionen  $\{\vec{s}\}$  zu erhaltenden potentiellen Energie  $U$ ) ab und erfüllt die folgende Proportionalität:

$$f_{\mu VT}(\{\vec{s}\}, N) = f_{\mu VT}(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3, \dots, \vec{s}_N) \sim \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \cdot \exp \left[ -\frac{U(\{\vec{s}\})}{k_B T} + \frac{N\mu}{k_B T} \right] \quad (1.133)$$

mit der thermischen Wellenlänge

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (1.134)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$  und der Teilchenmasse  $m$  (beim Einsatz von Lennard-Jones-Einheiten oft  $\Lambda^* = 1$  angenommen). Bei einer Monte-Carlo-Simulation im großkanonischen Ensemble muß die Teilchenzahl variiert werden, d. h. einzelne Teilchen müssen dem simulierten System hinzugefügt bzw. aus diesem entfernt werden können. Eine solche  $\mu VT$ -Simulation kann z. B. so organisiert werden, daß neben den Teilchenbewegungsversuchen, die genauso wie bei  $NVT$ -Simulationen erfolgen und mit der durch Gl. (1.128) gegebenen Wahrscheinlichkeit akzeptiert werden, zwei weitere aus jeweils zwei Teilschritten bestehende MC-Schritte ausgeführt werden:

- Hinzufügen (engl. „**addition**“) eines Teilchens:  
Zunächst wird in die alte Konfiguration mit  $N$  Teilchen probeweise ein weiteres Teilchen an einer gleichverteilt zufällig ausgewählten Position eingesetzt. Angenommen

wird die neue Konfiguration mit  $N + 1$  Teilchen dann mit der Akzeptanzwahrscheinlichkeit

$$P_{ad} = \min \left( 1, \left\{ \frac{V}{\Lambda^3 (N + 1)} \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta U}{k_B T} + \frac{\mu}{k_B T} \right] \right\} \right) \quad (1.135)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } \Delta U &= \text{„}U(N + 1)\text{“} - \text{„}U(N)\text{“} \\ &= U(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3, \dots, \vec{s}_N, \vec{s}_{N+1}) - U(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3, \dots, \vec{s}_N) \end{aligned}$$

und sonst verworfen.

- Entfernung (engl. „**removal**“) eines Teilchens:  
Im ersten Teilschritt wird eines der  $N$  Teilchen der alten Konfiguration zufällig gewählt und versuchsweise aus dem simulierten System herausgenommen. Im zweiten Teilschritt wird die neue Konfiguration mit  $N - 1$  Teilchen akzeptiert oder abgelehnt, und zwar mit der Akzeptanzwahrscheinlichkeit

$$P_{rm} = \min \left( 1, \left\{ \frac{\Lambda^3 N}{V} \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta U}{k_B T} - \frac{\mu}{k_B T} \right] \right\} \right) \quad (1.136)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } \Delta U &= \text{„}U(N - 1)\text{“} - \text{„}U(N)\text{“} \\ &= U(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3, \dots, \vec{s}_{N-1}) - U(\vec{s}_1, \vec{s}_2, \vec{s}_3, \dots, \vec{s}_{N-1}, \vec{s}_N) \end{aligned}$$

(hier so ausgedrückt, als ob nach zufälliger Ummumerierung der Teilchen beim Entfernungsversuch Teilchen  $N$  ausgewählt wird).

Bei der Berechnung der potentiellen Energie der alten und der neuen Konfiguration muß ggf. die Langreichweiterektur berücksichtigt werden. Damit die Detailed-balance-Bedingung erfüllt wird, müssen Teilcheneinsetzungen und -entfernungen mit gleicher Häufigkeit versucht werden, und vor jedem MC-Schritt muß zufällig bestimmt werden, ob ein Teilchen bewegt, hinzugefügt oder entnommen werden soll. Da nur ganze Teilchen eingesetzt oder entfernt werden können, die Teilchenzahl  $N$  also keine stetige Variable darstellt, kann eine  $\mu VT$ -Simulation nicht durch geschickte Wahl einer maximalen Teilchenzahländerung (vergleichbar mit der Wahl optimaler Werte von  $\Delta r_{max}$  und  $\Delta V_{max}$  bei  $NpT$ -Simulationen, s. o.) beschleunigt werden. Insbesondere bei sehr dichten Systemen nimmt die Akzeptanzwahrscheinlichkeit eines Teilchenzahländerungsschrittes häufig sehr kleine Werte an, denn ein neu ins System eingeführtes Teilchen überlappt in den allermeisten Fällen mit anderen Teilchen [„ $U(N + 1)$ “ und somit  $\Delta U$  in Gl. (1.135) extrem groß], und bei der Entnahme eines Teilchens müssen im allg. sehr starke attraktive Wechselwirkungen überwunden werden [„ $U(N - 1)$ “  $\gg$  „ $U(N)$ “ und folglich äußerst großes  $\Delta U$  in Gl. (1.136)]. Deshalb sind solche  $\mu VT$ -Simulationen bei dichten Systemen besonders aufwendig oder gar unmöglich.

Werden verschiedene (hier behandelte oder weitere) statistisch-mechanische Ensembles eingesetzt, so werden im thermodynamischen Grenzwert (d. h. bei Behandlung unendlich

großer Systeme) stets dieselben Mittelwerte erhalten [4, 40]. Wird z. B. der Mittelwert einer Größe sowohl im kanonischen Ensemble mit der Teilchenzahl  $N$ , dem Volumen  $V$  und der Temperatur  $T$  als auch im mikrokanonischen Ensemble mit derselben Teilchenzahl  $N$ , demselben Volumen  $V$  und der mittleren Energie  $\langle E \rangle_{NVT}$  des kanonischen Ensembles als konstante Energie  $E$  berechnet, so wird in beiden Fällen dasselbe Ergebnis erhalten. Diese Tatsache wird als Äquivalenz der Ensembles bezeichnet. Jedoch können sich die Schwankungen einzelner Größen sehr stark voneinander unterscheiden, so daß in der statistischen Mechanik unterschiedliche Schwankungsformeln für die verschiedenen Ensembles gelten. Ferner weisen Mittelwerte, die durch Behandlung von Systemen mit endlicher Teilchenzahl  $N$  in verschiedenen Ensembles gewonnen werden, Unterschiede der Ordnung  $\mathcal{O}(1/N)$  auf. Falls nur Mittelwerte bestimmt werden sollen, kann also jedes geeignete Ensemble der statistischen Mechanik als Simulationsgrundlage dienen, wenn das System „hinreichend groß“ ist und folglich etwaige Finite-size-Effekte „hinreichend klein“ sind oder wenn aus den Simulationsergebnissen endlicher Systeme der thermodynamische Grenzwert der zu bestimmenden Größe extrapoliert wird.

### 1.5.2 Molekulardynamik- oder Monte-Carlo-Simulation?

Während bei einer deterministischen Molekulardynamik(MD)-Simulation eine Systemtrajektorie im Phasenraum erzeugt wird, liefert eine stochastische Monte-Carlo(MC)-Simulation Punkte im Konfigurationsraum. Aus den Konfigurationen einer MC-Simulation können im allg. nur statische Eigenschaften berechnet werden, aber mittels MD sind auch dynamische Eigenschaften des simulierten Systems zugänglich.

Monte-Carlo-Methoden können in einfacher Weise an viele verschiedene Ensembles angepaßt werden, so daß die Verteilung der mittels MC-Simulation erhaltenen Konfigurationen dem jeweiligen Ensemble entspricht. Dagegen werden bei der Molekulardynamik besondere Techniken benötigt, wenn in einem anderen als dem mikrokanonischen Ensemble simuliert werden soll. Bei vielen MD-Verfahren entspricht die Verteilung der generierten Phasenraumpunkte keinem der üblichen Ensembles der statistischen Mechanik. So wird z. B. in MD-Simulationen mit dem Berendsen-Thermostaten kein kanonisches Ensemble erzeugt, und beim zusätzlichen Einsatz des Berendsen-Barostaten wird nicht das isotherm-isobare Ensemble erhalten. Trotzdem liefern solche MD-Simulationen bei sinnvoller Wahl bestimmter Simulationsparameter dieselben Mittelwerte, wie sie aus Simulationen in einem exakten Ensemble der statistischen Mechanik gewonnen werden, was der Äquivalenz der Ensembles entspricht.

Ein wesentlicher Vorteil von Monte-Carlo-Simulationen besteht darin, daß mittels MC-Verfahren auch Prozesse, die in einem Konfigurationsraum aus diskreten Punkten (auf einem Gitter) ablaufen, simuliert werden können. Dagegen erfordert die Molekulardynamik einen stetigen Konfigurationsraum, so daß Kräfte als Ortsableitung berechnet werden können. In MC-Simulationen können auch physikalisch unrealistische Schritte eingesetzt werden, z. B. können in einem MC-Schritt Teilchen in einem verdünnten Gas sehr weit verschoben oder zwei unterschiedliche Teilchen trotz großer Entfernung voneinander vertauscht werden. Durch solche MC-Schritte können langsame Prozesse beschleunigt wer-

den, und ein MC-Schritt entspricht vielen MD-Zeitschritten. Mit Hilfe von Monte-Carlo-Techniken kann insbesondere auch die Anzahl der Teilchen in der Simulationsschachtel auf sehr einfache Weise variiert werden.

Neben der dynamischen Information bietet die Molekulardynamik eine Reihe weiterer Vorzüge gegenüber Monte-Carlo-Simulationen. Der einfache MD-Algorithmus kann im stetigen Konfigurationsraum, vor allem (aber nicht nur) bei stetigen Potentialen, allgemein angewendet werden. Besonders eignet sich die Molekulardynamik zur Simulation kondensierter Phasen hoher Dichte, während MC-Simulationen solcher Systeme durch allzugerade Akzeptanzwahrscheinlichkeiten behindert werden. Komplexe Systeme, in denen sich viele Teilchen koordiniert bewegen, können mittels MD ohne Schwierigkeiten simuliert werden, aber MC-Simulationen z. B. von Polymeren oder gar von Netzwerken können nur mit speziellen dem jeweiligen Modell angepaßten Schritten durchgeführt werden, weil einfache MC-Schritte im allg. eine verschwindend kleine Akzeptanzwahrscheinlichkeit aufweisen.

### 1.5.3 Bestimmung chemischer Potentiale

In einer Simulation werden mechanische Größen (z. B. die Energie und der Druck) einfach durch Mittelung einer geeigneten Funktion der Teilchenpositionen  $\{\vec{r}\}$  und Impulse  $\{\vec{p}\}$  (wie z. B. der Hamilton-Funktion  $H$  oder eines momentanen Druckes) erhalten, was im Falle der Molekulardynamik durch Gl. (1.60) und bei Monte-Carlo-Simulationen mittels Gl. (1.120) beschrieben wird. Auf diese Weise können aber die Entropie sowie mit ihr zusammenhängende Größen (wie die Freie Energie, die Freie Enthalpie und das chemische Potential) nicht bestimmt werden, denn diese Größen können nicht sinnvoll als Mittelwert einer Funktion der Phasenraumkoordinaten dargestellt werden, sondern sie hängen unmittelbar vom zugänglichen Phasenraumvolumen, also von der Zustandssumme des Systems ab. Der Zusammenhang zwischen der Entropie  $S$  eines abgeschlossenen Systems und der mikrokanonischen Zustandssumme  $Q_{NVE}$  wird z. B. durch Gl. (1.64) beschrieben. Die Freie Energie  $F$  eines geschlossenen Systems wird aus der kanonischen Zustandssumme  $Q_{NVT}$  gemäß der Beziehung

$$F = -k_B T \ln Q_{NVT} \quad (1.137)$$

mit der Boltzmann-Konstanten  $k_B$  und der Temperatur  $T$  erhalten. Die kanonische Zustandssumme lautet z. B. für ein System aus  $N$  identischen (quantenmechanisch ununterscheidbaren), strukturlosen Teilchen in quasiklassischer Form:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \iint \exp \left[ -\frac{H(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\})}{k_B T} \right] d\{\vec{r}\} d\{\vec{p}\} \quad (1.138)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$ . Für reale Systeme kann die Zustandssumme (genauer: ihr Exzeßanteil) im allg. nicht berechnet werden, so daß praktisch weder die Entropie mittels Gl. (1.64) noch die Freie Energie nach Gl. (1.137) ermittelt werden kann. Allerdings kann der Exzeßanteil des chemischen Potentials, die Differenz zwischen dem chemischen Potential einer Teilchensorte und demjenigen eines idealen Gases unter

identischen Bedingungen, mit Hilfe eines Tricks durch Mittelung einer geeigneten Größe über die Konfigurationen einer Simulation bestimmt werden, obwohl die zu mittelnde Größe nicht in einfacher Weise von den Positionen oder Geschwindigkeiten der simulierten Teilchen abhängt. Dieses Verfahren, das sowohl auf Widom [47] als auch auf Jackson und Klein [48] zurückgeht und bei dem virtuelle Testteilchen in die simulierten Konfigurationen eingesetzt werden, wird hier zunächst am Beispiel des kanonischen Ensembles für einen Reinstoff aus isotropen (kugelsymmetrischen) Teilchen dargestellt.

Werden zwei geschlossene Systeme, deren sehr große Teilchenzahlen sich nur um eins, also kaum unterscheiden ( $N$  bzw.  $N + 1$  Teilchen) und die jeweils das Volumen  $V$  und die Temperatur  $T$  besitzen, betrachtet, so gilt für das chemische Potential  $\mu$  des Reinstoffes:

$$\begin{aligned}\mu &= \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} \approx F(N + 1, V, T) - F(N, V, T) \\ &= -k_B T \cdot \ln \frac{Q_{NVT}(N + 1, V, T)}{Q_{NVT}(N, V, T)}\end{aligned}\quad (1.139)$$

mit der Freien Energie  $F$  nach Gl. (1.137) und der kanonischen Zustandssumme  $Q_{NVT}$  des jeweiligen Systems. Da die Hamilton-Funktion  $H$  aller Systeme der vorliegenden Arbeit gleich der Summe der impulsabhängigen kinetischen Energie und der ortsabhängigen potentiellen Energie  $U$  ist, kann die durch Gl. (1.138) gegebene kanonische Zustandssumme des  $N$ -Teilchen-Systems als Produkt eines impulsabhängigen (einem idealen Gas entsprechenden) Anteils und eines von den Teilchenpositionen abhängigen Exzeßanteils dargestellt werden. Während der ideale Anteil analytisch berechnet werden kann, trifft dies beim Exzeßanteil im allg. nicht zu, so daß für die Zustandssumme des  $N$ -Teilchen-Systems die folgende Beziehung erhalten wird:

$$Q_{NVT}(N, V, T) = \underbrace{\frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}}}_{\text{idealer Anteil}} \cdot \underbrace{\frac{1}{V^N} \int \exp \left[ -\frac{U(\{\vec{r}\})}{k_B T} \right] d\{\vec{r}\}}_{\text{Exzeßanteil}} \quad (1.140)$$

mit den Positionen  $\{\vec{r}\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$  der  $N$  Teilchen und der thermischen Wellenlänge  $\Lambda$  nach Gl. (1.134). Wird die potentielle Energie eines Systems aus  $N+1$  Teilchen in einen Beitrag  $U$  des  $N$ -Teilchen-Systems, das bei Entfernung des Teilchens Nr.  $N+1$  entsteht, und in die Potentialänderung  $\phi$  bei Wiedereinführung des  $(N+1)$ ten Teilchens (also bei Paarpotentialen die Wechselwirkung  $\phi$  des Teilchens Nr.  $N+1$  mit den anderen  $N$  Teilchen) aufgespalten, so lautet die Zustandssumme des  $N+1$ -Teilchen-Systems:

$$\begin{aligned}Q_{NVT}(N+1, V, T) &= \\ &= \frac{V^{N+1}}{(N+1)! \Lambda^{3N+3}} \cdot \frac{1}{V^{N+1}} \iint \exp \left[ -\frac{U(\{\vec{r}\}) + \phi(\{\vec{r}\}, \vec{r}_{N+1})}{k_B T} \right] d\{\vec{r}\} d\vec{r}_{N+1}\end{aligned}\quad (1.141)$$

(also auch hier  $\{\vec{r}\}$  ohne  $\vec{r}_{N+1}$ ). Werden die Zustandssummen nach Gl. (1.140) und (1.141) in Gl. (1.139) eingesetzt und wird das Ergebnis für große Teilchenzahlen  $N$  umgeformt,

so wird die folgende Beziehung für das chemische Potential  $\mu$  eines Reinstoffs im kanonischen Ensemble als Summe des idealen chemischen Potentials  $\mu_{id}$  und des chemischen Exzeßpotentials  $\mu_{ex}$  erhalten:

$$\mu = \mu_{id} + \mu_{ex} \quad (1.142)$$

$$\text{mit } \mu_{id} = k_B T \cdot \ln \frac{N \Lambda^3}{V} \quad (1.143)$$

$$\text{und } \mu_{ex} = -k_B T \cdot \ln \left( \frac{1}{V} \left\langle \int \exp \left[ -\frac{\phi(\{\vec{r}\}, \vec{r}_{N+1})}{k_B T} \right] d\vec{r}_{N+1} \right\rangle_{NVT} \right). \quad (1.144)$$

Der ideale Anteil des chemischen Potentials kann analytisch berechnet werden. Beim Einsatz von Lennard-Jones-Einheiten wird die thermische Wellenlänge  $\Lambda$  im allg. gleich eins gesetzt, d. h. für das chemische Potential wird ein anderer als der übliche Nullpunkt gewählt. In der Formel für das chemische Exzeßpotential bezeichnet  $\langle \dots \rangle_{NVT}$  das kanonische Ensemblemittel einer ausschließlich von den Positionen  $\{\vec{r}\}$  der  $N$  Teilchen abhängigen (also impulsunabhängigen) Größe nach Gl. (1.114) bzw. (1.115), und bei dieser Größe handelt es sich hier um ein Integral über die Position  $\vec{r}_{N+1}$  eines zusätzlichen Teilchens. Die Konfigurationen, über die das Integral zu mitteln ist, können mittels einer  $NVT$ -Monte-Carlo- oder einer entsprechenden Molekulardynamik-Simulation erzeugt werden. Das Integral über  $\vec{r}_{N+1}$  wird numerisch als ungewichteter Mittelwert einer geeigneten Größe, also nach Gl. (1.117) mit der konstanten Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $f = 1/V$  berechnet („random sampling“ zur Monte-Carlo-Integration), so daß das chemische Exzeßpotential wie folgt erhalten wird:

$$\mu_{ex} = -k_B T \cdot \ln \left\langle \left\langle \exp \left[ -\frac{\phi(\{\vec{r}\}, \vec{r}_{N+1})}{k_B T} \right] \right\rangle_{\text{Einsetzungen}} \right\rangle_{NVT}. \quad (1.145)$$

Bei dieser auf Widom, Jackson und Klein [47, 48] zurückgehenden Methode zur Berechnung des chemischen Exzeßpotentials werden in einer  $NVT$ -Simulation zahlreiche Konfigurationen aus  $N$  realen Teilchen mit den Positionen  $\{\vec{r}\}$  erzeugt, in diese Konfigurationen werden virtuelle Testteilchen an gleichverteilt zufällig ausgewählten Positionen  $\vec{r}_{N+1}$  eingesetzt, in allen Fällen wird die Wechselwirkungsenergie  $\phi$  des Geisterteilchens (also die Änderung der potentiellen Energie durch die Testteilcheneinsetzung) bestimmt, und der Boltzmann-Faktor in Gl. (1.145) wird sowohl für jede Konfiguration über die Testteilcheneinsetzungen als auch über die Konfigurationen realer Teilchen gemittelt. Die  $N$  realen Teilchen werden durch die Testteilchen nicht beeinflusst. Diese Test- bzw. Geisterteilchen-Methode zur Bestimmung chemischer Exzeßpotentiale wird im allg. als Widom-Methode bezeichnet, d. h. der unabhängige Beitrag von Jackson und Klein wird vernachlässigt. Dabei ist zu beachten, daß nicht über das chemische Potential selbst, sondern über den Boltzmann-Faktor gemittelt werden muß, so daß erhebliche Fehler entstehen können, wenn viele mit zu wenigen Konfigurationen oder Geisterteilcheneinsetzungen erhaltene Werte des chemischen Exzeßpotentials nachträglich gemittelt werden.

Die ursprünglich im kanonischen Ensemble abgeleitete Widom-Methode kann auch auf andere Ensembles übertragen werden (siehe [4, 5, 35] und dort zitierte Arbeiten). So wird

z. B. im mikrokanonischen Ensemble die folgende Gleichung für das chemische Exzeßpotential erhalten:

$$\mu_{ex} = -k_B \langle T \rangle \cdot \ln \left( \frac{1}{\langle T \rangle^{3/2}} \cdot \left\langle T^{3/2} \cdot \exp \left[ -\frac{\phi(\{\vec{r}\}, \vec{r}_{N+1})}{k_B T} \right] \right\rangle \right) \quad (1.146)$$

mit der momentanen Temperatur  $T$  der einzelnen in einer  $NVE$ -Simulation erzeugten Konfigurationen sowie der Mittelung  $\langle \dots \rangle$  über viele Konfigurationen realer Teilchen und über zahlreiche Geisterteilcheneinsetzungen. Im isotherm-isobaren Ensemble gilt die Beziehung

$$\mu_{ex} = -k_B T \cdot \ln \left( \frac{1}{\langle V \rangle} \cdot \left\langle V \cdot \exp \left[ -\frac{\phi(\{\vec{r}\}, \vec{r}_{N+1})}{k_B T} \right] \right\rangle \right) \quad (1.147)$$

mit dem Volumen  $V$  der einzelnen mittels einer  $NpT$ -Simulation erhaltenen Konfigurationen sowie der Mittelung  $\langle \dots \rangle$  über Konfigurationen und Testteilcheneinsetzungen. (Als ideales chemisches Potential wird hier im isotherm-isobaren Fall das chemische Potential eines idealen Gases gleicher durchschnittlicher Dichte und nicht wie in Lit. [35] dasjenige eines idealen Gases gleichen Drucks angenommen.)

Die hier angegebenen Gleichungen (1.145), (1.146) und (1.147) zur Bestimmung des chemischen Exzeßpotentials  $\mu_{ex}$  nach Widom lassen sich wie folgt zusammenfassen:

$$\mu_{ex} = -k_B \langle T \rangle \cdot \ln \left( \frac{1}{\langle V \rangle \cdot \langle T \rangle^{3/2}} \cdot \left\langle V \cdot T^{3/2} \cdot \exp \left[ -\frac{\phi(\{\vec{r}\}, \vec{r}_{N+1})}{k_B T} \right] \right\rangle \right) \quad (1.148)$$

$$\text{mit } T = \begin{cases} \text{momentane Temperatur } T \text{ bei } NVE\text{-Simulationen} \\ \text{Soll-Temperatur } T_0 \text{ bei } NVT\text{- und } NpT\text{-Simulationen} \end{cases} \quad (1.149)$$

$$\text{und } V = \begin{cases} \text{vorgegebenes Volumen bei } NVE\text{- und } NVT\text{-Simulationen} \\ \text{Volumen einer einzelnen Konfiguration bei } NpT\text{-Simulationen} \end{cases} \quad (1.150)$$

sowie mit der Boltzmann-Konstanten  $k_B$  und der Wechselwirkungsenergie  $\phi$  der Testteilchen. Die Mittelungen  $\langle \dots \rangle$  erfolgen über die simulierten Konfigurationen der  $N$  Teilchen mit den Positionen  $\{\vec{r}\}$  und über die Geisterteilcheneinsetzungen an gleichverteilt zufällig ausgewählten Orten  $\vec{r}_{N+1}$  (also z. T. Scheinmittelung konstanter Werte für  $T$  und  $V$ ). Das ideale chemische Potential lautet zusammengefaßt für das mikrokanonische, kanonische und isotherm-isobare Ensemble:

$$\mu_{id} = k_B \langle T \rangle \cdot \ln \frac{N \Lambda^3}{\langle V \rangle} \quad (1.151)$$

mit der Teilchenzahl  $N$ , der Temperatur  $T$  nach Gl. (1.149), dem Volumen  $V$  nach Gl. (1.150) und der thermischen Wellenlänge  $\Lambda$ , die durch Gl. (1.134) definiert wird (in Lennard-Jones-Einheiten oft  $\Lambda^* = 1$  angenommen). Wird kein Reinstoff, sondern eine Mischung simuliert und soll das chemische Potential  $\mu_i$  einer Mischungskomponente  $i$  be-

stimmt werden, so muß zur Bestimmung des idealen Anteils die Gesamtteilchenzahl  $N$  in Gl. (1.151) [wie auch in Gl. (1.143)] durch die Anzahl  $N_i$  der Teilchen der betreffenden Komponente ersetzt werden, und bei der Ermittlung des chemischen Exzeßpotentials nach Gl. (1.148) (bzw. den o. a. Spezialfällen) werden ausschließlich Geisterteilchen der Komponente  $i$  ins System eingesetzt. Wenn die Teilchen über ein unbegrenztes Potential wechselwirken, muß die Wechselwirkungsenergie  $\phi$  der Widom-Testteilchen einschließlich der in Abschnitt 1.8.1 angegebenen Langreichweitekorrektur berechnet werden. Bei  $NVT$ -Simulationen (näherungsweise auch bei  $NVE$ - und  $NpT$ -Simulationen ohne allzu große Schwankungen der momentanen Temperatur bzw. des Volumens) ergibt sich das chemische Exzeßpotential als Summe eines direkt berechneten Anteils und der Langreichweitekorrektur nach Gl. (1.205) [siehe Abschnitt 1.8.1]. Im Programm *MD\_MC.f*, mit dem die in Kap. 3 beschriebenen Simulationen durchgeführt worden sind, können die chemischen Potentiale bei  $NVE$ -,  $NVT$ - und  $NpT$ -Simulationen in der hier beschriebenen Weise, also die idealen Anteile gemäß Gl. (1.151) und die Exzeßanteile mit der Widom-Methode nach Gl. (1.148) einschließlich der Langreichweitekorrektur gemäß Gl. (1.205) berechnet werden. Dabei werden jeweils kumulierte Mittelwerte ausgegeben, d. h. es wird über verschieden lange Zeitspannen mit identischem Anfangszeitpunkt gemittelt und das Ergebnis als Funktion der Mittelungszeitspanne bzw. des Endzeitpunktes abgespeichert, so daß aus der graphischen Auftragung die Genauigkeit der berechneten chemischen Potentiale abgeschätzt werden kann.

Soll das chemische Exzeßpotential einer Spezies in einer verdünnten Phase (z. B. einem Gas) oder dasjenige einer Substanz aus kleinen Teilchen (Atomen oder einfachen Molekülen) in einer nicht allzudichten Flüssigkeit ermittelt werden, so ist die hier beschriebene Widom-Methode gut geeignet. Jedoch versagt diese Testteilchen-Methode häufig bei dichten Flüssigkeiten (und bei Festkörpern) sowie im Falle großer komplexer Moleküle, denn die allermeisten Geisterteilchen überlappen mit realen Teilchen, so daß die Potentialänderung  $\phi$  bei der Teilcheneinsetzung extrem groß und der Boltzmann-Faktor [z. B. in Gl. (1.148)] vernachlässigbar klein wird. Einen signifikanten Beitrag zum chemischen Exzeßpotential liefern somit nur die wenigen Testteilchen, die an Positionen, an denen sie keine allzustranke Abstoßung durch reale Teilchen erfahren, also in sogenannte „Löcher“ eingesetzt werden. Dies entspricht der extrem niedrigen Akzeptanzwahrscheinlichkeit der Teilcheneinsetzungsversuche bei  $\mu VT$ -Simulationen dichter Systeme. In solchen Fällen ist es häufig sinnvoll, die wenigen „Löcher“ anstelle der viel zahlreicheren Teilchen zu betrachten. Die Vorstellung, daß Flüssigkeiten „Löcher“ molekularer Größenordnung (neben kleineren und größeren „Löchern“) enthalten, ist bereits in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts geprägt worden; und im Falle des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtes kann aus einfachen statistisch-mechanischen Überlegungen abgeschätzt werden, daß die Konzentration der „Löcher“ molekularer Größenordnung in der Flüssigkeit ungefähr der Konzentration der Teilchen im Dampf entspricht [50]. Da in dichten Systemen (z. B. in Flüssigkeiten mit niedrigem Dampfdruck) nur sehr wenige derartige „Löcher“ auftreten und bei kleinen Systemen viele Konfigurationen überhaupt keine „Löcher“ enthalten, müssen in solche Systeme extrem viele Geisterteilchen eingesetzt werden, so daß es besonders aufwendig (oder gar unmöglich) ist, das chemische Exzeßpotential einer Spezies mit Hilfe der Widom-Methode (zumindest in der hier vorgestellten einfachen Form) zu berechnen.

Problematisch ist dies insbesondere bei Simulationen, während der chemische Potentiale quasikontinuierlich berechnet werden müssen (siehe Abschnitt 1.6.3.2).

Soll das chemische Potential einer linearen Kette aus mehreren Wechselwirkungszentren in einer dichten Phase bestimmt werden, so eignet sich die Widom-Methode nicht, denn dabei werden sowohl die Konformationen als auch die Einsetzungspositionen der Testketten gleichverteilt zufällig ausgewählt, so daß die allermeisten Geisterketten mit sich selber bzw. mit realen Teilchen überlappen. Zur Berechnung des chemischen Exzeßpotentials dient in solchen Fällen die Rosenbluth-Methode, bei der die Geisterketten bevorzugt in passende „Löcher“ zwischen den realen Teilchen eingesetzt werden, ohne daß diese Ketten mit sich selber überlappen (also „importance sampling“ statt „random sampling“). Dabei gelten die Gleichungen des Widom-Verfahrens [z. B. Gl. (1.148)] jedoch nicht. Im Gegensatz zu einem Widom-Testteilchen wird eine Geisterkette beim Rosenbluth-Verfahren nicht in einem Schritt eingesetzt, sondern diese Kette wird gliedweise aufgebaut, so daß an einer zufällig ausgewählten Stelle eine Testkette mit einer zufälligen Konformation entsteht. Hier wird nur kurz die prinzipielle Vorgehensweise dargestellt; Details und insbesondere die Rechtfertigung der Rosenbluth-Methode zur Berechnung chemischer Exzeßpotentiale können in Lit. [35] (Abschnitt 14.2) nachgelesen werden. Die wesentlichen Punkte des Verfahrens werden am Beispiel des Kettenwachstumsschrittes deutlich. Gegeben sei eine Testkette aus  $i - 1$  Gliedern (Monomeren), dann dienen die folgenden Schritte zum Anhängen des  $i$ -ten Glieds:

1. Versuchsweise werden  $k$  Probeglieder an sinnvoll (ggf. zufällig) gewählten Positionen erzeugt, z. B. in einem vorgegebenen Abstand zum letzten Glied  $i - 1$ . Für jedes Probeglied  $j$  ( $j = 1, 2, 3, \dots, k$ ) werden die Wechselwirkungsenergie  $\Phi^{(i)}(j)$  und der zugehörige Boltzmann-Faktor  $\exp[-\Phi^{(i)}(j)/k_B T]$  berechnet, wobei das Probeglied sowohl mit dem schon vorhandenen Teil der Geisterkette (den Gliedern 1 bis  $i - 1$ ) als auch mit allen realen Teilchen im System wechselwirkt.
2. Anschließend werden das Rosenbluth-Gewicht

$$w_i = \sum_{j=1}^k \exp \left[ -\frac{\Phi^{(i)}(j)}{k_B T} \right] \quad (1.152)$$

und die Wahrscheinlichkeiten

$$P^{(i)}(j) = \frac{1}{w_i} \cdot \exp \left[ -\frac{\Phi^{(i)}(j)}{k_B T} \right], \quad j = 1, 2, 3, \dots, k \quad (1.153)$$

für die Wahl der einzelnen Probeglieder  $j$  ermittelt.

3. Ein Probeglied wird zufällig ausgewählt und als  $i$ -tes Glied an die Testkette angefügt.

Je größer der Boltzmann-Faktor eines Probegliedes ist, desto wahrscheinlicher wird es also gewählt, so daß die Kette bevorzugt in ein „Loch“ hinein wächst. Die drei o. a. Schritte werden solange wiederholt, bis die Geisterkette vollständig aufgebaut ist. Der Anfang

der Kette muß gesondert behandelt werden. Zum Beispiel wird das erste Glied an einer zufällig gewählten Stelle eingesetzt, und aus seiner Wechselwirkungsenergie  $\Phi^{(1)}(1)$  (nur Wechselwirkung mit realen Teilchen) wird sein Rosenbluth-Gewicht

$$w_1 = k \cdot \exp \left[ -\frac{\Phi^{(1)}(1)}{k_B T} \right] \quad (1.154)$$

errechnet. Für die vollständige Kette aus  $l$  Gliedern wird der Rosenbluth-Faktor

$$W = \prod_{i=1}^l \frac{w_i}{k} \quad (1.155)$$

bestimmt. Die gesamte Prozedur wird mit zahlreichen Geisterketten, die in viele verschiedene Konfigurationen realer Teilchen eingesetzt werden, wiederholt; und aus dem mittleren Rosenbluth-Faktor wird das chemische Exzeßpotential (im kanonischen Ensemble) erhalten:

$$\mu_{ex} = -k_B T \cdot \ln \langle W \rangle . \quad (1.156)$$

## 1.6 Einsatz zweier Simulationsschachteln

Sollen zwei im Gleichgewicht stehende Phasen, z. B. eine Flüssigkeit und ihr Dampf, simuliert werden, so kann die Simulationsschachtel beide Phasen, also ein heterogenes System enthalten. Dieses konzeptionell einfache Verfahren entspricht zwar der experimentellen Vorgehensweise, weist jedoch einige schwerwiegende Nachteile auf. Wird wie üblich ein kleines System simuliert, so befindet sich in diesem heterogenen System ein signifikanter Anteil der Teilchen in der Nähe der Grenzfläche, so daß die zu bestimmenden Eigenschaften der Bulk-Phasen durch Grenzflächeneffekte verfälscht werden können (siehe Abschnitt 1.2). Deshalb werden für derartige Simulationen sehr große Systeme aus sehr vielen Teilchen benötigt. Da das chemische Gleichgewicht zwischen beiden Phasen (insbesondere bei dichten Phasen) nur extrem langsam eingestellt wird, indem die Teilchen durch die Grenzfläche diffundieren, werden lange Äquilibrationszeiten beobachtet. Große Systeme über lange Zeitspannen zu simulieren, erfordert außerordentlich viel Rechenzeit. Die Kontinuumskorrekturen, die zur Simulation vieler Systeme mit unbegrenzten Potentialen dienen (siehe Abschnitt 1.8.1), können in inhomogenen Systemen nicht in einfacher Weise abgeschätzt werden.

Soll ein Phasendiagramm aus Simulationsdaten gewonnen werden, ist es wegen all dieser Schwierigkeiten sinnvoll, ausschließlich homogene Systeme, also einzelne Phasen zu simulieren. Prinzipiell ist es z. B. möglich, aus  $NVT$ - bzw.  $NpT$ -Simulationen mit Bestimmung der chemischen Potentiale (z. B. durch Einsetzen von Widom-Testteilchen für den Exzeßanteil) oder aus  $\mu VT$ -Monte-Carlo-Simulationen die Abhängigkeit der chemischen Potentiale von den thermodynamischen Bedingungen zu ermitteln, anschließend die so erhaltenen chemischen Potentiale beider Phasen zu extrapolieren und letztendlich das Phasengleichgewicht als Punkt gleicher chemischer Potentiale zu lokalisieren. Allerdings werden mehrere Simulationen benötigt, um ein Phasengleichgewicht (z. B. einen Punkt auf der Dampfdruckkurve eines Reinstoffs) genau zu bestimmen; und mit zunehmender Komponentenzahl wächst die Anzahl erforderlicher Simulationen sehr stark an, so daß dieses Vorgehen bei Mehrkomponentensystemen sehr aufwendig ist.

Zur Behandlung von Phasengleichgewichten sind spezielle Simulationsmethoden mit zwei Schachteln entwickelt worden. Bei einer solchen Zwei-Schachtel-Simulation werden gleichzeitig zwei homogene Phasen in jeweils einer Schachtel simuliert, und zwar derart, daß diese Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen, obwohl sie keinen physikalischen Kontakt besitzen, also die Teilsysteme in den beiden Schachteln nur durch unphysikalische Prozesse gekoppelt werden. Als Beispiele für solche Methoden werden im folgenden u. a. das Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Verfahren als die zuerst entwickelte Zwei-Schachtel-Simulationsmethode und ein Molekulardynamik-Monte-Carlo-Hybridverfahren, das für die in Kap. 3 dieser Arbeit beschriebenen Mehrphasensimulationen verwendet worden ist, vorgestellt. Mittels dieser Verfahren können Phasengleichgewichte direkt, aber ohne explizite Grenzfläche simuliert werden. (Wenn Eigenschaften einer Grenzflächenregion bestimmt werden sollen, so müssen selbstverständlich beide Phasen in einer Schachtel enthalten sein, wie es in Kap. 2 beschrieben wird.)

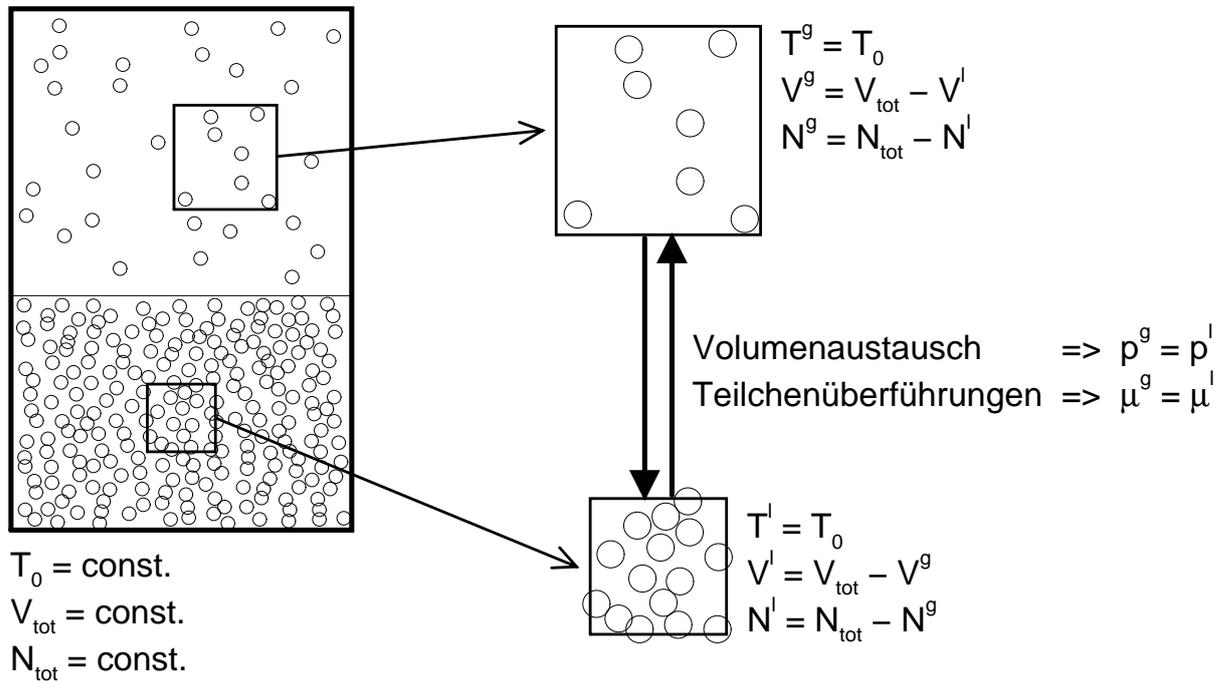


Abbildung 1.2: Simulation mit zwei Schachteln am Beispiel des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichts eines Reinstoffs: links: experimentelle Situation mit beiden Phasen in einem Gefäß; rechts: zwei Simulationsschachteln, die jeweils einen Ausschnitt aus der Gas- bzw. Flüssigphase repräsentieren und deren Volumina und Teilchenzahlen miteinander gekoppelt sind; Details im Text.

### 1.6.1 Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Simulationen

Das Prinzip der auf Panagiotopoulos [18] zurückgehenden Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Simulation als Zwei-Schachtel-Simulation soll hier zunächst anhand des in Abb. 1.2 dargestellten Gleichgewichtes zwischen einem flüssigen Reinstoff und seinem Dampf erläutert werden. Die experimentelle Situation wird auf der linken Seite der Abbildung gezeigt: Beide Phasen aus durch Kreise repräsentierten Teilchen, das Gas (oben) und die Flüssigkeit (unten), befinden sich gemeinsam in einem verschlossenen Gefäß (großen Rechteck), das aus wärmeleitendem Material besteht und von einem Wärmebad mit der vorgegebenen Soll-Temperatur  $T_0$  umgeben ist. Die Teilchenzahlen und Volumina der beiden Phasen können zwar geringfügig schwanken, aber Gas- und Flüssigphase stellen zusammen ein geschlossenes System mit konstantem Gesamtvolumen und konstanter Gesamtteilchenzahl bei der Temperatur  $T_0$  dar. Werden ein Ausschnitt des Gasvolumens und ein Ausschnitt des Flüssigkeitsvolumens (als Quadrate dargestellt) betrachtet, wobei beide Ausschnitte denselben Bruchteil ihrer jeweiligen Phase umfassen, so werden auch das Gesamtvolumen  $V_{\text{tot}}$  und (im Mittel) die Gesamtteilchenzahl  $N_{\text{tot}}$  beider Phasenausschnitte erhalten. Die rechte Seite der Abb. 1.2 zeigt das Prinzip einer Zwei-Schachtel-Simulation: Die (vergrößert dargestellten) Ausschnitte aus dem Inneren der beiden Phasen werden in jeweils

einer Schachtel simuliert. (Jede Schachtel stellt wegen der zyklischen Randbedingungen eine Elementarzelle jeweils eines unendlich ausgedehnten Kristalls dar.) Sowohl die Temperatur  $T^g$  der Gasphasenschachtel als auch die Flüssigkeitstemperatur  $T^l$  werden gleich dem Soll-Wert  $T_0$  gewählt. Zur Einstellung des mechanischen und chemischen Gleichgewichts zwischen beiden Schachteln werden diese künstlich (ohne reale Grenzfläche!) gekoppelt. Dabei werden das Volumen  $V^g$  der Gasschachtel und das Flüssigkeitsvolumen  $V^l$  so variiert, daß der Gasdruck  $p^g$  und der Druck  $p^l$  in der Flüssigkeitsschachtel (im Mittel) gleich werden, ohne daß das Gesamtvolumen  $V_{tot} = V^g + V^l$  verändert wird (Volumenaustausch). Die Gleichheit der (mittleren) chemischen Potentiale  $\mu^g$  und  $\mu^l$  in der Gas- bzw. Flüssigkeitsschachtel wird erreicht, indem Teilchen von einer Simulationsschachtel in die andere überführt werden, d. h. die Anzahl  $N^g$  der Gasteilchen sowie die Teilchenzahl  $N^l$  der Flüssigphase werden so variiert, daß die Gesamtteilchenzahl  $N_{tot} = N^g + N^l$  stets erhalten bleibt.

Ausgehend von den Monte-Carlo(MC)-Schritten und Akzeptanzwahrscheinlichkeiten bei  $NVT$ -,  $NpT$ - und  $\mu VT$ -Simulationen, entwickelte Panagiotopoulos [18] mittels Fluktuationstheorie und Argumenten der makroskopischen Thermodynamik den Formalismus der Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo(GEMC)-Simulation, insbesondere gab er die Akzeptanzwahrscheinlichkeiten der einzelnen MC-Schritte an. Panagiotopoulos et al. [19] leiteten später den Formalismus der GEMC-Methode mit ausschließlich statistisch-mechanischen Argumenten aus Elementen der  $NVT$ -, der  $NpT$ - und der  $\mu VT$ -Simulation her, verallgemeinerten das Verfahren auf Mischungen und behandelten auch den Fall, daß nicht das Gesamtvolumen der beiden Simulationsschachteln fixiert, sondern in beiden Schachteln ein Soll-Druck vorgegeben wird. Eine exakte statistisch-mechanische Betrachtung [51] lieferte die Ausdrücke für die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion des Gibbs-Ensembles im Falle konstanten Gesamtvolumens und bei vorgegebenem Druck (bis auf eine Proportionalitätskonstante).

Im folgenden wird ein beliebiges Phasengleichgewicht eines Reinstoffs aus isotropen Teilchen betrachtet. Die Simulationsschachtel 0 (null), die einen kleinen Ausschnitt des Inneren der Phase 0 darstellt, enthält  $N^{(0)}$  Teilchen im Volumen  $V^{(0)}$ , und in der Schachtel 1 (eins) als einem kleinen Ausschnitt des Inneren der Phase 1 befinden sich  $N^{(1)}$  Teilchen im Volumen  $V^{(1)}$ . Während die Teilchenzahlen  $N^{(0)}$  und  $N^{(1)}$  sowie die Volumina  $V^{(0)}$  und  $V^{(1)}$  der einzelnen Schachteln im Verlaufe der Simulation schwanken, werden die Gesamtteilchenzahl  $N_{tot} = N^{(0)} + N^{(1)}$  und das Gesamtvolumen  $V_{tot} = V^{(0)} + V^{(1)}$  erhalten; die Temperatur  $T$  wird ebenfalls vorgegeben. Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $f_{Gibbs-NVT}$  eines solchen Gibbs-Ensembles mit konstantem Gesamtvolumen erfüllt die folgende Beziehung [51, 52, 5]:

$$f_{Gibbs-NVT}(N^{(0)}, V^{(0)}, \{\vec{r}\}^{(0)}, \{\vec{r}\}^{(1)}) \sim \frac{N_{tot}!}{N^{(0)}! N^{(1)}!} \cdot V^{(0)N^{(0)}} \cdot V^{(1)N^{(1)}} \cdot \exp \left[ -\frac{U^{(0)}(\{\vec{r}\}^{(0)}) + U^{(1)}(\{\vec{r}\}^{(1)})}{k_B T} \right] \quad (1.157)$$

mit den Positionen  $\{\vec{r}\}^{(0)}$  und  $\{\vec{r}\}^{(1)}$  aller Teilchen in Schachtel 0 bzw. 1, der potentiellen Energie  $U^{(0)}$  bzw.  $U^{(1)}$  des Systems in Schachtel 0 bzw. 1 sowie der Boltzmann-Konstanten  $k_B$ . Hier gelten die Beziehungen  $N^{(1)} = N_{tot} - N^{(0)}$  und  $V^{(1)} = V_{tot} - V^{(0)}$

(s. o.). Mittels einer Monte-Carlo-Simulation kann eine ergodische Kette von Konfigurationen, die gemäß der durch Gl. (1.157) gegebenen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion verteilt sind, erzeugt werden, indem versuchsweise Teilchen innerhalb der jeweiligen Schachtel verschoben sowie die Volumina und Teilchenzahlen der einzelnen Schachteln (unter den Bedingungen  $V_{tot} = const.$  und  $N_{tot} = const.$ ) variiert werden. Dabei ist es hinreichend (aber nicht notwendig), daß die Detailed-balance-Bedingung nach Gl. (1.124) erfüllt wird. Eine Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Simulation folgt (im einfachsten Fall) dem in Abschnitt 1.5.1 behandelten Metropolis-Schema, d. h. eine neue Konfiguration wird probeweise durch einen Zufallsprozeß aus einer alten erzeugt, so daß die der Markowschen Konfigurationskette zugrundeliegende Matrix symmetrisch ist, und die neue Konfiguration wird mit der durch Gl. (1.125) gegebenen Akzeptanzwahrscheinlichkeit angenommen; wird die neue Konfiguration abgelehnt, wird die alte in der Markowschen Kette erneut gezählt. Eine Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Simulation mit konstantem Gesamtvolumen umfaßt (im einfachsten Fall isotroper Teilchen) die folgenden drei Arten von Monte-Carlo-Schritten:

- Teilchenverschiebungsschritt:

Ein zufällig ausgewähltes Teilchen (in einer zufällig ausgewählten Schachtel  $i$  mit  $i = 0, 1$ ) wird versuchsweise [z. B. gemäß Gl. (1.127)] zufällig verschoben. Die neue Konfiguration wird mit der Akzeptanzwahrscheinlichkeit

$$P_{move} = \min \left( 1, \exp \left[ -\frac{\Delta U^{(i)}}{k_B T} \right] \right) \quad (1.158)$$

angenommen, wobei  $\Delta U^{(i)}$  die Änderung der potentiellen Energie in der Schachtel  $i$  durch die Teilchenverschiebung bezeichnet. [Gl. (1.158) entspricht der Akzeptanzwahrscheinlichkeit einer Teilchenverschiebung in einer konventionellen  $NVT$ -Simulation nach Gl. (1.128).]

- Volumenänderungsschritt:

Probeweise wird das Volumen der Simulationsschachtel 0 um  $\Delta V$  vergrößert und dasjenige der Schachtel 1 um  $\Delta V$  verkleinert, wobei  $\Delta V$  gleichverteilt zufällig zwischen einem vor dem Simulationsschritt festzulegenden positiven Maximalwert  $\Delta V_{max}$  und  $-\Delta V_{max}$  als Minimalwert gewählt wird. Die neuen Volumina  $V^{(i)(neu)}$  ( $i = 0, 1$ ) der Schachteln 0 und 1 werden also aus den alten Volumina  $V^{(i)(alt)}$  gemäß  $V^{(0)(neu)} = V^{(0)(alt)} + \Delta V$  und  $V^{(1)(neu)} = V^{(1)(alt)} - \Delta V$  erhalten. Akzeptiert wird die Volumenänderung mit der Wahrscheinlichkeit

$$P_{vol} = \min \left( 1, \left\{ \left( \frac{V^{(0)(neu)}}{V^{(0)(alt)}} \right)^{N^{(0)}} \cdot \left( \frac{V^{(1)(neu)}}{V^{(1)(alt)}} \right)^{N^{(1)}} \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta U^{(0)} + \Delta U^{(1)}}{k_B T} \right] \right\} \right). \quad (1.159)$$

Bei der Berechnung der Potentialenergieänderung  $\Delta U^{(i)}$  in Schachtel  $i$  ( $i = 0, 1$ ) ist zu beachten, daß die Teilchenpositionen entsprechend der Schachtellänge skaliert werden und daß eine etwaige Langreichweitekorrektur zur potentiellen Energie mit der Dichte des Systems variiert.

- Teilchenüberführungsschritt:

Aus einer zufällig gewählten Simulationsschachtel wird versuchsweise ein zufällig ausgewähltes Teilchen in die andere Schachtel überführt und dort an einer gleichverteilt zufällig gewählten Stelle eingesetzt. Im Falle eines Teilchentransfers aus Schachtel 1 in Schachtel 0 wird die neue Konfiguration mit der folgenden Wahrscheinlichkeit akzeptiert<sup>4</sup>:

$$P_{trans} = \min \left( 1, \left\{ \frac{N^{(1)} \cdot V^{(0)}}{(N^{(0)} + 1) \cdot V^{(1)}} \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta U^{(0)} + \Delta U^{(1)}}{k_B T} \right] \right\} \right). \quad (1.160)$$

Wird die neue Konfiguration abgelehnt, so wird die alte als neue betrachtet. Bei der Berechnung der Potentialenergiedifferenzen  $\Delta U^{(0)}$  und  $\Delta U^{(1)}$  muß ggf. die Langreichweitekorrektur zur Wechselwirkungsenergie des einzusetzenden bzw. des zu entfernenden Teilchens berücksichtigt werden. Damit die Detailed-balance-Bedingung erfüllt wird, muß genauso oft versucht werden, ein Teilchen aus Schachtel 1 in Schachtel 0 zu überführen, wie umgekehrt probiert wird, ein Teilchen aus Schachtel 0 in Schachtel 1 zu überführen. Die Akzeptanzwahrscheinlichkeit des Transfers aus Schachtel 0 in Schachtel 1 ergibt sich aus Gl. (1.160) durch Vertauschung von  $N^{(0)}$  mit  $N^{(1)}$  sowie von  $V^{(0)}$  mit  $V^{(1)}$ . [Wird ein beim Abstand Null divergierendes Potential (z. B. das Lennard-Jones-Potential) verwendet, so wird, wenn sich sehr nahe an der gewählten Einsetzungsposition ein schon vorhandenes Teilchen befindet, die Wechselwirkungsenergie extrem groß und folglich die Akzeptanzwahrscheinlichkeit  $P_{trans}$  vernachlässigbar klein, so daß der Teilchenüberführungsversuch in einem solchen Fall verworfen werden kann, ohne daß die Wechselwirkungsenergien vollständig berechnet werden müssen.]

Bei solchen Gibbs-Ensemble–Monte-Carlo–Simulationen hängt es häufig von der Startkonfiguration ab, ob das Gleichgewicht in der Praxis eingestellt wird, d. h. ob innerhalb der für die Simulation zur Verfügung stehenden Zeit in den beiden Schachteln zwei verschiedene Phasen ausgebildet werden. Soll z. B. das Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht eines Reinstoffs simuliert werden und wird bei der Startkonfiguration dieselbe Dichte in beiden Schachteln gewählt, so ist es notwendig, dabei eine Dichte im instabilen Bereich des Phasendiagramms [mit  $(\partial p/\partial V)_T > 0$ ] zu wählen [18]. Dient dagegen ein metastabiles System [mit  $(\partial p/\partial V)_T < 0$ ] als Startkonfiguration, so kann das Gleichgewicht in den kleinen der Simulation zugänglichen Systemen praktisch nicht eingestellt werden.

Soll kein Reinstoff, sondern eine Mischung mittels einer Gibbs-Ensemble–Monte-Carlo(GEMC)–Simulation behandelt werden, so werden der Teilchenverschiebungs-

---

<sup>4</sup>Hier wird nicht die ursprünglich veröffentlichte [18] Akzeptanzwahrscheinlichkeit, sondern eine später hergeleitete [19] genauere Formel angegeben.

und der Volumenänderungsschritt wie oben beschrieben ausgeführt, aber der Teilchenüberführungsschritt ist für jede einzelne Komponente  $i$  separat durchzuführen. Die jeweilige Akzeptanzwahrscheinlichkeit wird erhalten, indem in Gl. (1.160) die Gesamtteilchenzahlen  $N^{(0)}$  und  $N^{(1)}$  in den beiden Schachteln durch die Anzahlen  $N_i^{(0)}$  und  $N_i^{(1)}$  der Teilchen der Komponente  $i$  in den beiden Schachteln ersetzt werden. Dabei muß die Detailed-balance-Bedingung einzeln auf jede Komponente angewendet werden, so daß ein Teilchen für einen Überführungsversuch nicht völlig zufällig ausgewählt werden kann, ohne seine Sorte zu berücksichtigen. Stattdessen muß nicht nur (mit jeweils 50%iger Wahrscheinlichkeit) gewählt werden, aus welcher Schachtel ein Teilchen entfernt werden soll, sondern auch die Sorte des zu überführenden Teilchens muß mit einer frei wählbaren, aber vor dem Monte-Carlo-Schritt festzulegenden Wahrscheinlichkeit ausgewählt werden. Bei einer GEMC-Simulation mit konstantem Gesamtvolumen wird nach der Gleichgewichtseinstellung erreicht, daß die Mittelwerte des Drucks und des chemischen Potentials einer jeden Komponente in beiden Schachteln gleich werden, obwohl weder der Druck noch die chemischen Potentiale vorgegeben oder bestimmt zu werden brauchen. Bei Mischungssimulationen können auch Konfigurationen, bei denen sich alle Teilchen einer (niedrigkonzentrierten) Komponente in einer Schachtel befinden, auftreten. Dies stellt kein Problem dar, denn der untaugliche Versuch, ein Teilchen der betreffenden Komponente aus der anderen Schachtel, die diese Komponente ja nicht enthält, zu entfernen, wird nach Gl. (1.160) niemals akzeptiert.

Sollen sich zwei Phasen im Gleichgewicht befinden, so folgt aus der Gibbsschen Phasenregel, daß im Falle eines Reinstoffes (eines Systems aus einer Komponente) nur eine intensive Variable (z. B. die Temperatur) frei gewählt werden kann, daß aber bei Mischungen (Systemen zweier oder mehrerer Komponenten) mindestens zwei intensive Variablen (z. B. die Temperatur und der Druck) frei gewählt werden können. Für die Simulation eines Phasengleichgewichtes mittels der GEMC-Methode bei einer bestimmten Temperatur folgt daraus, daß im Falle eines Reinstoffes ein konstantes Gesamtvolumen vorgegeben werden muß, während bei einer Mischung auch der Druck in beiden Schachteln gewählt werden kann. Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $f_{Gibbs-NpT}$  des Gibbs-Ensembles mit vorgegebenem Druck  $p$  erfüllt die folgende Proportionalität [51, 52, 5]:

$$f_{Gibbs-NpT}(\{N\}^{(0)}, V^{(0)}, V^{(1)}, \{\vec{r}\}^{(0)}, \{\vec{r}\}^{(1)}) \sim f_{Gibbs-NVT}(\{N\}^{(0)}, V^{(0)}, \{\vec{r}\}^{(0)}, \{\vec{r}\}^{(1)}) \cdot \exp \left[ -\frac{pV^{(0)} + pV^{(1)}}{k_B T} \right] \quad (1.161)$$

mit der Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung  $f_{Gibbs-NVT}$  des Gibbs-Ensembles mit konstantem Gesamtvolumen, den Teilchenzahlen  $\{N\}^{(0)} = N_1^{(0)}, N_2^{(0)}, N_3^{(0)}, \dots, N_k^{(0)}$  der  $k$  Mischungskomponenten in Schachtel 0, den Volumina  $V^{(0)}$  und  $V^{(1)}$  der beiden Schachteln, den Positionen  $\{\vec{r}\}^{(0)}$  und  $\{\vec{r}\}^{(1)}$  aller Teilchen in Schachtel 0 bzw. 1, der Temperatur  $T$  und der Boltzmann-Konstanten  $k_B$ . Auch hier ist für jede einzelne Komponente  $i$  die gesamte Teilchenzahl  $N_i^{(0)} + N_i^{(1)}$  in beiden Schachteln konstant, während die beiden Schachtelvolumina  $V^{(0)}$  und  $V^{(1)}$  hier voneinander unabhängig sind. Bei einer Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Simulation mit vorgegebenem Druck werden der Teilchenverschiebungs- und

-überführungsschritt genauso wie bei einer GEMC-Simulation mit konstantem Gesamtvolumen ausgeführt, aber der Volumenänderungsschritt muß auf andere Weise erfolgen. Beim Versuch, das Volumen  $V^{(i)(alt)}$  einer Schachtel  $i$  ( $i = 0, 1$ ) unabhängig vom Volumen der anderen Schachtel zu verändern, wird zunächst die Volumenänderung  $\Delta V^{(i)}$  gleichverteilt zufällig zwischen  $-\Delta V_{max}$  und  $+\Delta V_{max}$  gewählt, wobei  $\Delta V_{max}$  die vor dem Monte-Carlo-Schritt festzulegende maximale Volumenänderung bezeichnet. Für das Volumen der Schachtel  $i$  in der Versuchskonfiguration gilt dann:  $V^{(i)(neu)} = V^{(i)(alt)} + \Delta V^{(i)}$ . Akzeptiert wird die neue Konfiguration mit der Wahrscheinlichkeit

$$P_{vol} = \min \left( 1, \left\{ \left( \frac{V^{(i)(neu)}}{V^{(i)(alt)}} \right)^{N^{(i)}} \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta U^{(i)} + p\Delta V^{(i)}}{k_B T} \right] \right\} \right) \quad (1.162)$$

mit der Gesamtteilchenzahl  $N^{(i)}$  aller Komponenten in der Schachtel  $i$  sowie der Änderung  $\Delta U^{(i)}$  der potentiellen Energie in Schachtel  $i$  infolge der Volumenänderung (ggf. mit Langreichweitekorrekturen). [Gl. (1.162) entspricht der durch Gl. (1.132) gegebenen Akzeptanzwahrscheinlichkeit eines Volumenänderungsschrittes einer konventionellen  $NpT$ -Simulation.]

Wie wichtig es sein kann, daß bei einer GEMC-Simulation die Detailed-balance-Bedingung in jedem Schritt erfüllt wird, soll hier gezeigt werden, indem mögliche Ursachen für die Verletzung dieser Bedingung und daraus in einem Beispiel resultierende Artefakte angegeben werden [53]. Damit die Detailed-balance-Bedingung im Verlaufe einer GEMC-Simulation stets eingehalten wird, müssen die verschiedenen Monte-Carlo(MC)-Schritte in einer zufälligen Reihenfolge ausgeführt werden. Dazu muß jeweils zufällig gewählt werden, zu welcher Art der nächste durchzuführende MC-Schritt gehören soll, also ob eine zufällige Teilchenverschiebung, eine zufällige Volumenänderung oder eine zufällige Teilchenüberführung versucht werden soll. Beim Teilchenverschiebungsschritt ist ein zufällig ausgewähltes Teilchen in einer zufällig gewählten Schachtel in zufälliger Weise zu bewegen. Jedoch ist es allgemein üblich, die verschiedenen Arten von MC-Schritten innerhalb eines MC-Zyklus in einer festgelegten Reihenfolge auszuführen: Zunächst wird versucht, alle Teilchen der Reihe nach in zufälliger Weise zu verschieben, danach wird bei einer GEMC-Simulation mit konstantem Gesamtvolumen ein Volumenänderungsversuch unternommen, und zuletzt folgen die Teilchentransferversuche, bevor ein neuer MC-Zyklus beginnt. Obwohl bei einem derartigen Vorgehen die Detailed-balance-Bedingung verletzt wird, erscheint die Annahme, daß die Konfigurationen auch so in der gewünschten Wahrscheinlichkeitsverteilung erzeugt werden, als gerechtfertigt. Trotzdem werden bei einer GEMC-Simulation des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtes des Lennard-Jones-Reinstoffes fehlerhafte Ergebnisse erhalten, wenn innerhalb eines MC-Zyklus zu viele Teilchen überführt werden [18]. Deshalb muß die Anzahl der Teilchentransferversuche je MC-Zyklus so klein gewählt werden, daß bei der jeweiligen Akzeptanzwahrscheinlichkeit nicht allzu viele Teilchen überführt werden, bevor die einzelnen Phasen durch die anderen MC-Schritte in gewisser Weise äquilibriert werden.

Ein Phasengleichgewicht eines Mehrkomponentensystems kann mittels einer einzigen GEMC-Simulation behandelt werden, wobei die Dichte und Zusammensetzung der beiden

koexistierenden Phasen unmittelbar aus der Simulation erhalten werden. Dabei werden weder die Eigenschaften der beiden Bulk-Phasen durch Grenzflächeneffekte verfälscht, noch müssen die relevanten chemischen Potentiale bei verschiedenen Drücken und Zusammensetzungen aufwendig bestimmt werden, damit aus diesen Daten die Gleichgewichtskurve konstruiert werden kann. Die GEMC-Methode basiert darauf, daß jede Schachtel nur eine Phase enthält, weil die Freie Energie bzw. Enthalpie eines sehr kleinen Zweiphasensystems diejenige eines entsprechenden homogenen Systems wegen der Grenzflächenspannung signifikant übertrifft [52]. In der Nähe des kritischen Punktes z. B. des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtes besitzt die Grenzflächenspannung jedoch nur einen kleinen Wert, so daß die Dichten der beiden Phasen stark schwanken und GEMC-Simulationen nahe am kritischen Punkt nicht (lange) stabil sind [18]. Das GEMC-Verfahren eignet sich besonders gut zur Simulation isotroper Teilchen, die sich in Phasen nicht allzuhoher Dichte (Gasen und Flüssigkeiten) befinden. Allerdings kann die Akzeptanzwahrscheinlichkeit des Teilchenüberführungsschrittes extrem kleine Werte annehmen, wenn dichte Systeme (einige Flüssigkeiten und Festkörper) oder stark anisotrope Teilchen (aus mehreren Wechselwirkungszentren) mit dem GEMC-Verfahren in der hier dargestellten Form (ohne spezielle Tricks) simuliert werden [52]. Wie bei konventionellen  $\mu VT$ -Simulationen überlappen nämlich viele der einzusetzenden Teilchen mit schon vorhandenen, und die Entfernung von Teilchen wird durch starke anziehende Wechselwirkungen erschwert. In solchen Fällen muß besonders häufig versucht werden, ein Teilchen von einer Schachtel in die andere zu überführen. Bei GEMC- und anderen Zwei-Schachtel-Simulationen ist es nicht notwendig, daß jede Komponente des Systems in beiden Schachteln enthalten ist und zwischen diesen überführt werden kann. So kann z. B. die Quellung eines Modellnetzwerkes durch ein Fluid behandelt werden, indem in einer Schachtel das Netzwerk mit absorbiertem Lösungsmittel und in der anderen das Lösungsmittel ohne Netzwerkteilchen simuliert wird, wobei nur die Fluidteilchen zwischen beiden Simulationsschachteln ausgetauscht werden.

### 1.6.2 Die Molekulardynamik–Monte-Carlo–Hybridmethode

Sollen dichte Phasen oder komplexe Systeme, deren Teilchen sich koordiniert bewegen, also z. B. Polymere oder Netzwerke, simuliert werden, so ist im allg. die Molekulardynamik gegenüber Monte-Carlo-Verfahren zu bevorzugen. Dagegen können mit Monte-Carlo-Methoden z. B. die Teilchenzahlen einfach variiert werden. Wenn die verschiedenen für das jeweilige System relevanten Vorteile der Molekulardynamik (MD) und der Monte-Carlo(MC)-Simulation, wie sie in Abschnitt 1.5.2 diskutiert werden, gleichzeitig ausgenutzt werden sollen, ist es häufig sinnvoll, Elemente beider Verfahren miteinander zu kombinieren, d. h. eine Molekulardynamik–Monte-Carlo–Hybridmethode einzusetzen. Ein solches Hybridverfahren ist z. B. die großkanonische Molekulardynamik [54, 55], bei der innerhalb einer  $NVT$ -MD-Simulation zusätzlich Teilcheneinsatz- und -entfernungsschritte der großkanonischen MC-Simulation [z. B. mit den Akzeptanzwahrscheinlichkeiten nach Gl. (1.135) und (1.136)] ausgeführt werden, so daß das chemische Potential  $\mu$  anstelle der Teilchenzahl  $N$  konstant gehalten, also eine  $\mu VT$ -Molekulardynamik-Simulation durchgeführt wird. Dabei wird die deterministische Molekulardynamik durch stochasti-

sche MC-Schritte, die das plötzliche Auftauchen und Verschwinden einzelner Teilchen bewirken, gestört; und die Ergodizität des MD-Teils kann im allg. nicht bewiesen werden, muß also angenommen werden. Deshalb kann ein solches MD-MC-Hybridverfahren in den allermeisten Fällen nicht exakt begründet werden, sondern es muß anhand geeigneter Beispiele getestet werden, indem die Resultate des Hybridverfahrens mit den Ergebnissen anderer (etablierter) Methoden verglichen werden. Wie stark der MC-Teil innerhalb einer großkanonischen MD-Simulation an den MD-Teil gekoppelt wird, wird dadurch bestimmt, wie oft versucht wird, ein Teilchen einzusetzen oder zu entfernen. Intuitiv kann vermutet werden, daß eine großkanonische MD-Simulation scheitern kann, weil ein in die Simulationsschachtel eingesetztes Teilchen mit einem schon vorhandenen überlappt, so daß außerordentlich große Kräfte auftreten und einzelne Teilchen allzustark beschleunigt werden. Diese Befürchtung ist jedoch nicht gerechtfertigt, denn die Akzeptanzwahrscheinlichkeit einer solchen Teilcheneinsetzung ist wegen der starken Erhöhung der potentiellen Energie vernachlässigbar klein, und vor allem tritt eine solche gefährliche Konfiguration bei einer *NVE*- bzw. *NVT*-MD-Simulation mit derselben Wahrscheinlichkeit auf [55]. Mittels großkanonischer MD-Simulationen wurden z. B. Adsorptionsisothermen erhalten [27, 56]. Weitere MD-MC-Hybridmethoden dienten z. B. dazu, die elektrochemische Abscheidung eines gelösten Metalls an einer Elektrodenoberfläche [57] und eine Lipiddoppelschicht aus zwei unterschiedlichen Lipiden [58] zu simulieren. In beiden Fällen wurde die Teilchendynamik mittels MD behandelt, und in jedem MC-Schritt wurde eine Teilchenumwandlung versucht, also eine Elektronentransferreaktion (Metallatom-Metallion-Umwandlung) bzw. der Austausch eines Lipidmoleküls gegen eines der jeweils anderen Sorte. Die Verteilung der Konfigurationen, die durch ein MD-MC-Hybridverfahren erzeugt werden, entspricht im allg. keinem Ensemble der statistischen Mechanik (wie bei MD-Simulationen mit dem Berendsen-Thermostaten bzw. -Barostaten). Nur in Ausnahmefällen, wie z. B. bei einer Hybridmethode aus einer *NVT*-MD-Simulation im kanonischen Ensemble und einer *NVT*-MC-Simulation nach dem Metropolis-Schema [59], kann exakt bewiesen werden, daß das MD-MC-Hybridverfahren eine sinnvolle Verteilung der Konfigurationen oder gar eines der üblichen Ensembles generiert. In allen anderen Fällen muß eine MD-MC-Hybridmethode an geeigneten Beispielen getestet werden (s. o.). Neben den bisher behandelten Verfahren mit einer Simulationsschachtel wird in der Literatur [60] auch beschrieben, wie MD- und MC-Verfahren in einer Zwei-Schachtel-Simulation miteinander verbunden werden können. Bei solchen MD-MC-Hybridsimulationen werden mittels deterministischer MD-Techniken die beiden Phasen innerhalb ihrer jeweiligen Schachtel äquilibriert, die Temperatur geregelt und gleiche Drücke in beiden Schachteln eingestellt, während das chemische Gleichgewicht zwischen beiden Schachteln durch stochastische Teilchenüberführungsschritte der Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Methode erreicht wird. Ein prinzipiell ähnliches Verfahren, das bei den in Kap. 3 dieser Arbeit behandelten Simulationen von Phasengleichgewichten und Netzwerkquellungen eingesetzt worden ist, wird im folgenden detailliert beschrieben und hier als **die** Molekulardynamik(MD)-Monte-Carlo(MC)-Hybridmethode bezeichnet. Die MD-MC-Hybridmethode ist im Programm *MD-MC.f* implementiert.

Zunächst wird dargelegt, wie die Quellung eines Netzwerkes durch ein binäres Lösungsmittel mit dem MD-MC-Hybridverfahren simuliert wird. Auf der linken Seite der Abb. 1.3

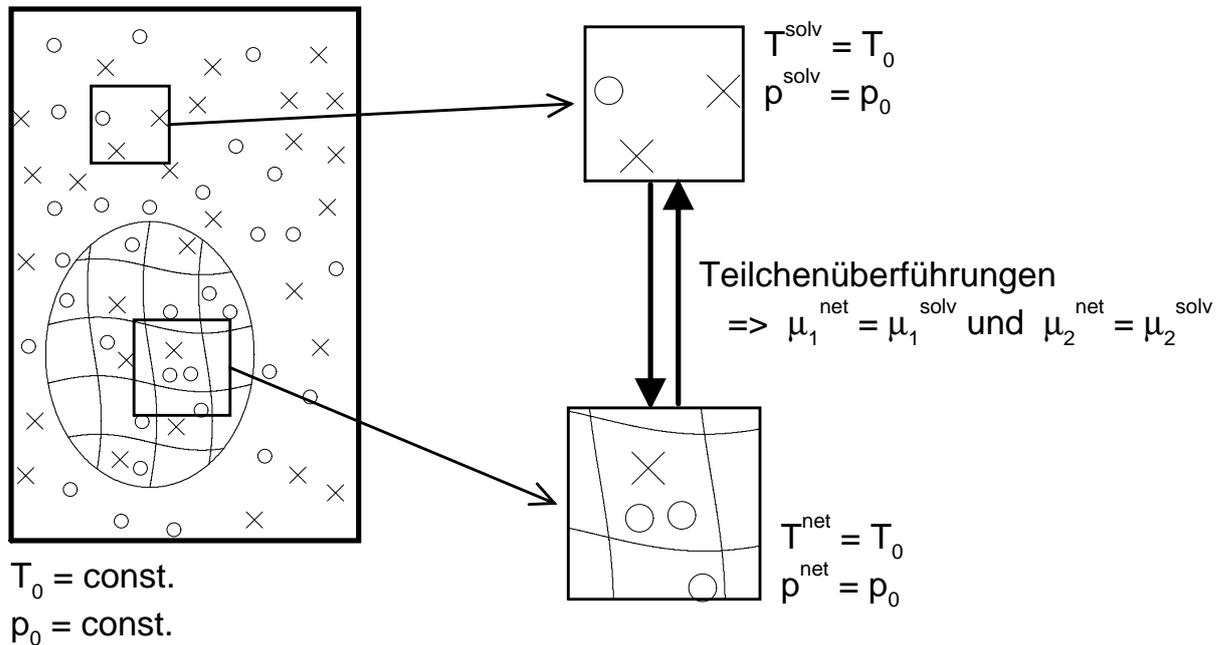


Abbildung 1.3: Zwei-Schachtel-Simulation am Beispiel der Quellung eines Netzwerkes durch eine binäre Mischung: links: Gel- und Lösungsmittelphase im direkten Kontakt (wie im Experiment); rechts: zwei Simulationsschachteln, die jeweils einen Ausschnitt des Lösungsmittels bzw. des Gels repräsentieren und deren Lösungsmittelteilchenzahlen miteinander gekoppelt sind; Details im Text.

wird ein Gelquellungsexperiment skizziert: Das als oval begrenztes Gitter dargestellte Netzwerk (mit absorbierten Lösungsmittelteilchen) befindet sich in dem Fluid aus zwei Komponenten, deren Teilchen als Kreise bzw. Kreuze repräsentiert werden; und das gesamte System, das von wärmeleitenden und mechanisch verformbaren, aber nicht stoffdurchlässigen Wänden (dem großen Rechteck) umgeben wird, befindet sich im thermischen und mechanischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung, die als Wärme- und Volumenbad dient, so daß das System stets die gewünschte Soll-Temperatur  $T_0$  und den Soll-Druck  $p_0$  besitzt. Die Teilchenzahlen in der Gel- und Lösungsmittelphase können zwar etwas schwanken, aber die Teilchenzahl jeder einzelnen Komponente in dem gesamten System ist konstant. Bei einer Zwei-Schachtel-Simulation wird sowohl beim Gel als auch beim Lösungsmittel nur ein kleiner Ausschnitt aus dem Inneren der jeweiligen Phase (als Quadrat dargestellt) betrachtet und in je einer Schachtel (mit zyklischen Randbedingungen) simuliert, was auf der rechten Seite der Abb. 1.3 skizziert ist. Im Falle der Molekulardynamik–Monte-Carlo–Hybridmethode (bei vorgegebenem Druck) dienen MD-Verfahren dazu, sowohl jede einzelne Phase innerhalb ihrer Schachtel zu äquilibrieren als auch die Soll-Temperatur  $T_0$  und den Soll-Druck  $p_0$  in beiden Phasen unabhängig voneinander einzustellen. Im Programm *MD\_MC.f* werden der Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus als Integrator sowie der Berendsen-Thermostat und Berendsen-Barostat so umgesetzt, daß in jedem MD-Zeitschritt die Teilchenpositionen nach Gl. (1.103), die

Längen der beiden Simulationsschachteln gemäß Gl. (1.104) und die Geschwindigkeiten nach Gl. (1.93) aktualisiert werden, wobei für jede einzelne Schachtel der „Reibungskoeffizient“  $\zeta$  des Thermostaten und der entsprechende Parameter  $\eta$  des Barostaten auf Basis der momentanen Temperatur  $\mathcal{T}$  bzw. des momentanen Drucks  $\pi$  in der jeweiligen Schachtel mittels Gl. (1.88) bzw. Gl. (1.97) ermittelt werden. Der MD-Teil der MD-MC-Hybridmethode bewirkt also, daß in jeder Schachtel eine  $NpT$ -MD-Simulation ausgeführt wird, so daß sowohl die Temperatur  $T^{net}$  und der Druck  $p^{net}$  in der Netzwerk- bzw. Gelschachtel als auch die Temperatur  $T^{solv}$  und der Druck  $p^{solv}$  in der Lösungsmittelschachtel (im Mittel) mit dem jeweiligen Soll-Wert und somit miteinander übereinstimmen, ohne daß die Systeme in beiden Schachteln unmittelbar aneinander gekoppelt sind. Die beiden Schachteln müssen jedoch direkt gekoppelt werden, damit zwischen ihnen das chemische Gleichgewicht eingestellt werden kann, so daß auch die chemischen Potentiale  $\mu_1^{net}$  und  $\mu_2^{net}$  beider Fluidkomponenten im Gel (im Mittel) mit den entsprechenden Werten  $\mu_1^{solv}$  und  $\mu_2^{solv}$  im Lösungsmittel übereinstimmen. Dazu wird bei der MD-MC-Hybridmethode der Teilchenübertragungsschritt des im vorigen Abschnitt 1.6.1 behandelten Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Verfahrens nach Panagiotopoulos et al. [19] (keine reale Grenzfläche!) eingesetzt, so daß die Teilchenzahlen  $N_i^{net}$  und  $N_i^{solv}$  jeder Fluidkomponente  $i$  ( $i = 1, 2$ ) in der Netzwerk- bzw. Lösungsmittelschachtel variiert werden, aber die Gesamtteilchenzahl jeder Komponente in beiden Schachteln konstant bleibt:  $N_i^{net} + N_i^{solv} = const.$  ( $i = 1, 2$ ). Im Programm *MD-MC.f* umfaßt jeder einzelne Teilchentransferversuch die folgenden fünf Schritte:

1. Die Schachtel  $\mathcal{B}^{rm}$ , aus der ein Teilchen entfernt (engl. „**remove**“) werden soll, wird zufällig ausgewählt, so daß die Netzwerkschachtel  $\mathcal{B}^{net}$  mit gleicher Wahrscheinlichkeit wie die Lösungsmittelschachtel  $\mathcal{B}^{solv}$  gleich  $\mathcal{B}^{rm}$  ist. [Die andere Schachtel  $\mathcal{B}^{ad}$  dient ggf. zur Hinzufügung (engl. „**addition**“) eines Teilchens.]
2. Die Fluidkomponente  $i$  (Lösungsmittel 1 oder 2, also  $i = 1, 2$ ) wird zufällig zur Überführung ausgewählt, wobei jede der beiden Komponenten mit einer beliebigen, aber vor der Simulation festzulegenden Wahrscheinlichkeit gewählt wird. (Zum Beispiel können die Wahrscheinlichkeiten so gewählt werden, daß bei der Komponente 1 in etwa genauso viele Teilchenüberführungsversuche akzeptiert werden wie bei der Komponente 2.)
3. In der Schachtel  $\mathcal{B}^{ad}$  wird eine Position zur Teilcheneinsetzung gleichverteilt zufällig gewählt; und die Änderung  $\Delta U^{ad}$  der potentiellen Energie infolge des Versuchs, ein Teilchen der Komponente  $i$  an der betreffenden Stelle einzusetzen, wird (ggf. mit Langreichweitekorrekturen) berechnet.
4. Eines der Teilchen der zu überführenden Komponente  $i$ , die sich in der Schachtel  $\mathcal{B}^{rm}$  befinden, wird zufällig zur Entfernung ausgewählt; und die Änderung  $\Delta U^{rm}$  der potentiellen Energie beim Teilchenentfernungsversuch wird (ggf. mit Langreichweitekorrekturen) ermittelt.

5. Akzeptiert wird der Teilchentransferversuch mit der [Gl. (1.160) entsprechenden] Wahrscheinlichkeit

$$P_{trans} = \min \left( 1, \left\{ \frac{N_i^{rm} \cdot V^{ad}}{(N_i^{ad} + 1) \cdot V^{rm}} \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta U^{ad} + \Delta U^{rm}}{k_B T} \right] \right\} \right) \quad (1.163)$$

mit den Volumina  $V^{ad}$  und  $V^{rm}$  der Schachteln  $\mathcal{B}^{ad}$  und  $\mathcal{B}^{rm}$ , den Teilchenzahlen  $N_i^{ad}$  und  $N_i^{rm}$  der zu überführenden Komponente  $i$  in den entsprechenden Schachteln vor dem Transferversuch, der Boltzmann-Konstanten  $k_B$  sowie der Temperatur  $T$ .

Bei der hier beschriebenen und im Programm *MD-MC.f* implementierten MD-MC-Hybridmethode werden kurze MD-Teilläufe und MC-Teilchentransferblöcke im stetigen Wechsel ausgeführt. Dabei umfaßt jeder einzelne MD-Teillauf eine vorgegebene Zahl von MD-Zeitschritten (und somit eine bestimmte Simulationszeit), und innerhalb eines jeden MC-Blocks wird eine vordefinierte Anzahl von Teilchenüberführungsversuchen unternommen.

Damit die Detailed-balance-Bedingung innerhalb eines jeden MC-Teilchenüberführungsblockes der MD-MC-Hybridmethode erfüllt wird, müssen sowohl die Schachtel  $\mathcal{B}^{rm}$  zur Teilchenentfernung als auch die zu überführende Teilchensorte  $i$  zufällig gewählt werden. Wie bei den in Abschnitt 1.6.1 beschriebenen Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Simulationen ist auch beim MC-Teil des MD-MC-Hybridverfahrens die Detailed-balance-Bedingung separat auf jede einzelne Komponente anzuwenden, so daß bei jeder einzelnen Komponente genauso oft versucht wird, ein Teilchen von der Netzwerkschachtel  $\mathcal{B}^{net}$  in die Lösungsmittelschachtel  $\mathcal{B}^{solv}$  zu überführen wie umgekehrt von  $\mathcal{B}^{solv}$  in  $\mathcal{B}^{net}$ . Beim o. a. Verfahren zur (versuchsweisen) Überführung eines Teilchens wird dies dadurch erreicht, daß jede Schachtel mit derselben Wahrscheinlichkeit zur Einsetzung bzw. Entfernung eines Teilchens ausgewählt wird (1. Schritt), daß ein zu überführendes Teilchen nicht völlig zufällig, sondern zuerst die Teilchensorte und dann ein Teilchen der betreffenden Komponente gewählt wird (2. und 4. Schritt) und daß die Überführungswahrscheinlichkeit einer jeden Komponente während der Simulation konstant gehalten wird (2. Schritt). Wird eine versuchsweise Änderung des Systems bei einer Monte-Carlo-Simulation abgelehnt, so wird die alte Konfiguration auch als neue gezählt. Beim MD-MC-Hybridverfahren bedeutet dies, daß die wechselnde Abfolge von MD-Teilläufen und MC-Blöcken auch dann nicht unterbrochen wird, wenn innerhalb eines MC-Blockes keine einzige Teilchenüberführung akzeptiert wird. In einem solchen Falle bilden also zwei (oder mehr) MD-Teilläufe einen kontinuierlichen MD-Teil ohne Teilchentransfers. Beim MD-MC-Hybridverfahren werden die deterministische Molekulardynamik, die eine (prinzipiell) stetige Folge von Zuständen im Phasenraum erzeugt, und ein stochastisches Monte-Carlo-Verfahren, das die Konfigurationen des Systems sprunghaft ändert, miteinander gekoppelt. Wird die MD-MC-Hybridmethode als durch MC-Schritte unterbrochene MD-Simulation betrachtet, so führen die MC-Teilchenüberführungen Sprünge in die ansonsten stetige Phasenraumtrajektorie ein, verfälschen also die durch MD gelösten Bewegungsgleichungen. Die Teilchen werden praktisch nur an sinnvollen Positionen entfernt bzw. eingesetzt, weil die Akzeptanzwahrscheinlichkeit nach Gl. (1.163) berechnet wird; aber die Geschwindigkeiten überführter Teilchen werden nicht angepaßt, so daß das System ggf.

lokal signifikant gestört werden kann. (Eine globale langfristige Störung kann dadurch nicht verursacht werden, denn in beiden Schachteln wird dieselbe Soll-Temperatur und somit dieselbe mittlere Geschwindigkeit jeder Teilchensorte vorgegeben, und der Thermostat verhindert, daß die Ist-Temperatur in einer Schachtel allzulange allzustark vom Soll-Wert abweicht.) Bei MD-MC-Hybridsimulationen muß also stets damit gerechnet werden, daß eine allzuhäufige Störung der MD durch akzeptierte MC-Teilchenüberführungen die Simulationsergebnisse verfälschen kann; und in jedem Einzelfall ist zu prüfen, wieviele Teilchenüberführungsversuche ohne Probleme durchgeführt werden können. Wie die großkanonische MD sollte auch das MD-MC-Hybridverfahren getestet werden, indem einige Ergebnisse – wo möglich – mit den Resultaten anderer Methoden verglichen werden. Das MD-MC-Hybridverfahren kann auch als Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo(GEMC)-Simulation, bei der der Teilchenverschiebungs- und der Volumenänderungsschritt durch MD-Methoden ersetzt werden, angesehen werden, so daß sich die Frage stellt, ob oder inwiefern die Detailed-balance-Bedingung erfüllt wird und ob das Verfahren ergodisch ist. Die Ergodizität muß bei den MD-Teilen angenommen werden, d.h. durch gezielte Tests (z. B. mit unterschiedlichen Startkonfigurationen) ist auszuschließen, daß metastabile Zustände simuliert werden. Die Detailed-balance-Bedingung kann für die mittels MD simulierte Phasenraumtrajektorie grundsätzlich nicht gelten, weil die Richtung der Trajektorie durch den Zeitablauf vorherbestimmt wird. Allerdings erfüllt auch die Molekulardynamik – zumindest prinzipiell bei *NVE*-Simulationen, weniger bei Simulationen mit dem Berendsen-Thermostaten bzw. -Barostaten – die Detailed-balance-Bedingung im Konfigurationsraum, denn zwei Zustände mit identischen Positionen und entgegengesetzt gleichen Geschwindigkeiten sind gleich wahrscheinlich (entsprechend der Umkehrung des Zeitpfeils). In den MD-Teilen des MD-MC-Hybridverfahrens werden das innere, das thermische und das mechanische Gleichgewicht jeder einzelnen Schachtel gleichzeitig eingestellt, so daß die Detailed-balance-Bedingung – anders als bei GEMC-Simulationen – nicht durch eine vorgegebene Reihenfolge der Teilchenverschiebungs- und Volumenänderungsschritte verletzt werden kann. Jedoch bedeutet der stetige Wechsel zwischen MD-Teilläufen und MC-Blöcken, daß die Detailed-balance-Bedingung um so weniger erfüllt wird, je mehr Teilchenüberführungsversuche innerhalb eines einzelnen MC-Blocks unternommen werden. Auch deshalb können allzuvielen Transferversuche die Simulationsergebnisse verfälschen. Wenn ein beim Abstand Null divergierendes Potential eingesetzt wird, so kann der MC-Teil des MD-MC-Hybridverfahrens (genauso wie eine GEMC-Simulation) beschleunigt werden, indem jeder Teilchenüberführungsversuch nach dem o. a. Schema verworfen wird, sobald registriert wird, daß sich die im dritten Schritt des Schemas gewählte Einsetzposition allzu nahe an einem schon vorhandenen Teilchen befindet. (Die entsprechenden Abstände werden ja zur Berechnung von  $\Delta U^{ad}$  in diesem Schritt gebraucht.) Das o. a. Schema eines Teilchentransferversuchs, das für die Quellung eines Gels durch eine binäre Lösungsmittelmischung gilt, kann (durch gezielte Vereinfachung) direkt auf Gelquellungssimulationen mit einem Reinstoff als Quellungsmittel und auf Phasengleichgewichte ohne Beteiligung eines Netzwerkes übertragen werden.

Wie bei GEMC-Simulationen ist es auch beim MD-MC-Hybridverfahren möglich, das gesamte Volumen beider Simulationsschachteln anstelle des Drucks vorzugeben. Simulationen mit vordefiniertem Gesamtvolumen eignen sich zwar nicht für Gelquellungsexpe-

rimente, wohl aber z. B. zur Behandlung von Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichten. Ein solches Gleichgewicht eines Reinstoffes muß sogar bei konstantem Gesamtvolumen simuliert werden. Die Molekulardynamik–Monte-Carlo–Hybridmethode bei konstantem Gesamtvolumen unterscheidet sich von dem oben beschriebenen MD-MC-Hybridverfahren bei vorgegebenem Druck nur darin, wie der Parameter  $\eta$  des Berendsen-Barostaten berechnet wird. Schließlich gibt es im Falle eines konstanten Gesamtvolumens keinen vorgegebenen Soll-Druck, der in Gl. (1.97) eingesetzt werden kann. Im Programm *MD\_MC.f* wird der Barostatenparameter  $\eta^{(i)}$  einer jeden Schachtel  $i$  ( $i = 0, 1$ ) zuerst analog zu Gl. (1.97) angenähert, also ein vorläufiger Wert  $\eta_{prelim}^{(i)}$  berechnet, wobei der momentane Druck der jeweils anderen Schachtel  $1-i$  als Soll-Druck angenommen wird:

$$\eta_{prelim}^{(i)} = -\frac{\kappa_T^{(i)}}{3 \tau_p^{(i)}} \cdot [\pi^{(1-i)} - \pi^{(i)}] , \quad i = 0, 1 \quad (1.164)$$

mit der isothermen Kompressibilität  $\kappa_T^{(i)}$  des Systems in Schachtel  $i$ , der für Schachtel  $i$  gewählten Druckrelaxationszeit  $\tau_p^{(i)}$  und dem momentanen Druck  $\pi$  in beiden Schachteln. Anschließend müssen  $\eta^{(0)}$  und  $\eta^{(1)}$  so korrigiert werden, daß das Gesamtvolumen  $V_{tot} = V^{(0)} + V^{(1)}$  beider Schachteln erhalten bleibt. Dazu wird im Programm *MD\_MC.f* die vorläufige Volumenänderung  $\Delta V_{prelim}^{(i)}$  jeder Schachtel  $i$  im aktuellen MD-Zeitschritt, wie sie sich aus der Schachtellängenskalisierung nach Gl. (1.104) ergibt, auf Basis des vorläufigen Wertes  $\eta_{prelim}^{(i)}$  berechnet:

$$\Delta V_{prelim}^{(i)} = 3 \Delta t \eta_{prelim}^{(i)} V^{(i)} + \mathcal{O} \left( \left[ \eta_{prelim}^{(i)} \right]^2 \right) , \quad i = 0, 1 \quad (1.165)$$

mit dem MD-Zeitschritt  $\Delta t$  und dem Volumen  $V^{(i)}$  der Schachtel  $i$  zu Beginn des aktuellen Zeitschrittes. Die Volumenänderung  $\Delta V_{prelim}^{(i)}$  mit dem kleineren Absolutbetrag ( $i = 0$  oder  $1$ ) wird endgültig umgesetzt, d. h.  $\Delta V^{(i)} = \Delta V_{prelim}^{(i)}$ ; und bei der anderen Schachtel  $1-i$  wird die entgegengesetzt gleiche Volumenänderung  $\Delta V^{(1-i)} = -\Delta V_{prelim}^{(i)}$  angewendet. Aus diesen Volumenänderungen werden die Barostatenparameter beider Schachteln wie folgt ermittelt:

$$\eta^{(i)} = \frac{1}{\Delta t} \cdot \left( \left[ 1 + \frac{\Delta V^{(i)}}{V^{(i)}} \right]^{1/3} - 1 \right) , \quad i = 0, 1 . \quad (1.166)$$

Die Näherung  $\eta^{(i)} = \Delta V^{(i)} / (3 \Delta t V^{(i)}) + \mathcal{O}(\Delta t)$ , also die Umkehrung der Gl. (1.165), kann hier nicht verwendet werden, weil das Gesamtvolumen beider Schachteln nicht nur näherungsweise, sondern exakt zu erhalten ist.

Die hier beschriebene Molekulardynamik–Monte-Carlo–Hybridmethode ist u. a. am Beispiel des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtes einer Mischung zweier Lennard-Jones-Fluide getestet worden: Wie in Abb. 3.16 zu erkennen ist, stimmen die in dieser Arbeit mittels des MD-MC-Hybridverfahrens erhaltenen Ergebnisse mit den von Panagiotopoulos et al. veröffentlichten Daten, die aus Monte-Carlo-Simulationen (z. T. im Gibbs-Ensemble) stammen, sehr gut überein (Details in Abschnitt 3.5.1 zu finden).

Wie die Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo(GEMC)-Simulation ermöglicht auch die MD-MC-Hybridmethode, ein Phasengleichgewicht eines Mehrkomponentensystems mittels einer einzigen Simulation abzuhandeln, ohne daß chemische Potentiale bei mehreren Drücken und Zusammensetzungen bestimmt werden müssen oder die Eigenschaften der Bulk-Phasen durch Grenzflächeneffekte verfälscht werden. Dabei werden die Dichte und Zusammensetzung der beiden koexistierenden Phasen automatisch erhalten. Auch Simulationen mit dem MD-MC-Hybridverfahren sind in der Nähe eines kritischen Punktes nicht lange stabil. Wird ein dichtes System simuliert, so werden auch bei der MD-MC-Hybridmethode sehr viele Teilchenüberführungsversuche benötigt, weil die Akzeptanzwahrscheinlichkeit des MC-Schrittes sehr kleine Werte annimmt. Jedoch können die Teilchenbewegung und die Volumen Anpassung sowohl bei dichten Phasen als auch bei komplexen Systemen im MD-Teil der MD-MC-Hybridmethode einfacher als in einer MC-Simulation behandelt werden. Die Verteilung der erzeugten Zustände entspricht beim MD-MC-Hybridverfahren – anders als bei GEMC-Simulationen – keinem Ensemble der statistischen Mechanik.

### 1.6.3 Weitere Zwei-Schachtel-Simulationsverfahren

Werden dichte Systeme (z. B. durch explizite Lösungsmittel gequollene Netzwerke) bzw. komplexe Teilchen (Moleküle) mittels reiner Monte-Carlo(MC)-Verfahren behandelt, so werden – wie schon gesagt – viele MC-Schritte nur mit geringer Wahrscheinlichkeit akzeptiert. Insbesondere sind Versuche, Teilchen in eine Simulationsschachtel einzusetzen, aus einer solchen zu entfernen oder von einer Schachtel in die andere zu überführen, wie sie z. B. bei  $\mu VT$ -MC-Simulationen und bei Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Simulationen unternommen werden, nur selten erfolgreich, wenn keine speziell an das zu simulierende System angepaßten, schwierig zu konstruierenden MC-Schritte verwendet werden. Auch bei allen auf Molekulardynamik (MD) basierenden Methoden, bei denen Teilchen mittels MC-Schritten eingesetzt, entfernt oder überführt werden, also z. B. bei  $\mu VT$ -MD-Simulationen und bei der in Abschnitt 1.6.2 beschriebenen MD-MC-Hybridmethode, wird dasselbe Problem beobachtet. Eine mögliche Lösung besteht darin, ein Teilchen oder mehrere Teilchen nicht plötzlich als Ganzes, sondern allmählich einzusetzen, zu entfernen oder zu überführen. Werden derartige MD-Simulationen in einer Schachtel ausgeführt, so gibt es also mindestens ein „Partialteilchen“, dessen Wechselwirkung mit den anderen Teilchen mit einem zwischen null und eins (einschließlich) liegenden Faktor skaliert wird (siehe Abschnitt 8.2.5 in [9]). Im Falle von Zwei-Schachtel-Simulationen kann mindestens ein Teilchen zwischen den beiden Schachteln aufgeteilt werden, so daß es zeitweise weder in der einen noch in der anderen Schachtel vollständig zu finden ist (siehe Abschnitt 9.3 in [9]). Da die Teilchen in der jeweiligen Schachtel nicht plötzlich auftauchen bzw. verschwinden, kann das entsprechende System während der Hinzufügung bzw. Entnahme von Teilchen allmählich äquilibrieren, was die Änderung der Teilchenzahl vereinfacht. Besonders weitgehend umgesetzt wird diese Idee bei der von Kotelyanskii und Hentschke [61, 62] vorgeschlagenen Gibbs-Ensemble-Molekulardynamik (GEMD), bei der alle Teilchen gleichzeitig zwischen beiden Simulationsschachteln aufgeteilt werden können. Da ein paar Resultate der vorliegenden Arbeit mit Literaturwerten, die mittels der vereinfachten GEMD-Variante nach Aydt (und Hentschke) [13, 63] erhalten worden sind, verglichen

werden, wird diese Variante im folgenden Abschnitt 1.6.3.1 vorgestellt. Die konzeptionell anspruchsvolle GEMD wird z. B. in den Originalarbeiten [61, 62] ausführlich behandelt und gerechtfertigt. Ein wesentlicher Nachteil des Verfahrens besteht darin, daß diese GEMD nur unter erheblichen Schwierigkeiten praktisch umgesetzt werden kann, denn die Simulationen werden stark von technischen Details und deren sehr komplexen Zusammenspiel beeinflußt, und es treten unphysikalische Phänomene auf [64]. Eine andere – im Gegensatz zur GEMD konzeptionell einfache – Zwei-Schachtel-Simulationsmethode beruht ausschließlich auf der Gleichheit des(r) chemischen Potential(s) als Bedingung für das chemische Gleichgewicht: die in Abschnitt 1.6.3.2 beschriebene Molekulardynamik mit Regelung der chemischen Potentialdifferenz, bei der jedes Teilchen genau einer Schachtel zugeordnet wird. Bei einer solchen MD-Simulation wird das chemische Potential einer jeden zu überführenden Teilchensorte in beiden Schachteln quasikontinuierlich berechnet, und einzelne Teilchen werden aus der Schachtel höheren chemischen Potentials in die Schachtel niedrigeren Potentials überführt. Auch mit dieser Methode sind Literaturwerte, mit denen einige Ergebnisse dieser Arbeit verglichen werden, gewonnen worden.

### 1.6.3.1 Vereinfachte Gibbs-Ensemble-Molekulardynamik

In diesem Abschnitt wird die vereinfachte Gibbs-Ensemble-Molekulardynamik (GEMD) nach Aydt (und Hentschke) [13, 63] vorgestellt, ohne das Verfahren im Detail zu begründen oder mit der ursprünglichen GEMD zu vergleichen. Bei dieser Zwei-Schachtel-Simulationsmethode braucht sich kein einziges Teilchen ausschließlich in einer Schachtel zu befinden, sondern alle Teilchen können gleichzeitig zwischen den beiden Schachteln aufgeteilt werden. Dazu wird jedem Teilchen  $i$  neben den kartesischen Koordinaten  $\vec{r}_i$  ein vierter Freiheitsgrad zugeordnet: die Transfervariable  $\xi_i$ , die praktisch den Anteil des Teilchens, der sich in Schachtel 1 befindet, angibt. Die Transfervariable kann alle reellen Werte zwischen null und eins (einschließlich), aber keinen anderen Wert annehmen. Die Grenzfälle  $\xi_i = 0$  und  $\xi_i = 1$  besagen, daß sich Teilchen  $i$  vollständig in Schachtel 0 bzw. 1 befindet. Ein Teilchen  $i$  mit  $0 < \xi_i < 1$  liegt in einem unphysikalischen Übergangszustand vor und wechselwirkt in beiden Schachteln, in denen es dieselbe Position  $\vec{r}_i$  und dieselbe Geschwindigkeit  $\vec{v}_i$  besitzt. Bei einem komplexen Teilchen nehmen die Transfervariablen aller Wechselwirkungszentren denselben Wert an, so daß ein Molekül nicht atomweise, sondern als Ganzes von einer Schachtel in die andere überführt wird und die intramolekularen Wechselwirkungen nicht durch Transfervariablen beeinflußt werden.

Die (intermolekularen) nichtbindenden Wechselwirkungen liefern bei der GEMD den folgenden Gesamtbeitrag  $U^{nb}$  zur potentiellen Energie  $U$  des Systems:

$$U^{nb}(\{\vec{r}\}, \{\xi\}, V^{(0)}, V^{(1)}) =$$

$$\underbrace{\sum_{i=1}^{N_{tot}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{tot}} \left[ u_{ij}^{nb}(r_{ij}^{(1)}) \cdot \xi_i \xi_j \right]}_{\text{Schachtel 1}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_{tot}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{tot}} \left[ u_{ij}^{nb}(r_{ij}^{(0)}) \cdot (1 - \xi_i)(1 - \xi_j) \right]}_{\text{Schachtel 0}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_{tot}} g(\xi_i)}_{\text{Übergang}} \quad (1.167)$$

mit den Positionen  $\{\vec{r}\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{N_{tot}}$  der insgesamt  $N_{tot}$  Teilchen in den beiden

Schachteln und deren Transfervariablen  $\{\xi\} = \xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots, \xi_{N_{tot}}$ , den Schachtelvolumina  $V^{(0)}$  und  $V^{(1)}$ , den unter Berücksichtigung der Konvention des nächsten Bildes für jede einzelne Schachtel  $k$  ( $k = 0, 1$ ) separat berechneten Teilchenabständen  $r_{ij}^{(k)} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ , den nichtbindenden (effektiven) Paarwechselwirkungen  $u_{ij}^{nb}$  zwischen Teilchen  $i$  und  $j$  sowie dem Transferpotential  $g$ . Die beiden Doppelsummen erstrecken sich über alle diskreten Teilchenpaare  $(i, j)$  mit  $i < j$ . Die erste Doppelsumme beschreibt den Beitrag der Schachtel 1 zur potentiellen Energie des Systems und die zweite den Beitrag der Schachtel 0. Mit Hilfe des letzten Terms in Gl. (1.167), der Summe über alle Teilchen, kann die Teilchenzahl im Übergangszustand zusätzlich beeinflusst werden. Der Abstand  $r_{ij}^{(k)}$  zweier Teilchen  $i$  und  $j$  in Schachtel  $k$  hängt nicht nur von den (in beiden Schachteln identischen) Teilchenpositionen  $\vec{r}_i$  und  $\vec{r}_j$  ab, sondern wegen der Konvention des nächsten Bildes auch von den Schachtellängen bzw. den Volumina der Simulationswürfel. Also können zwei Teilchen, die sich im Übergangszustand befinden und folglich in beiden Schachteln miteinander wechselwirken, zwei unterschiedliche Abstände besitzen ( $r_{ij}^{(0)} \neq r_{ij}^{(1)}$ ). Deshalb hängt die potentielle Energie  $U^{nb}$  auch von den Volumina  $V^{(0)}$  und  $V^{(1)}$  ab. Das Transferpotential  $g$  kann ziemlich frei gewählt werden, sofern es die folgenden Bedingungen erfüllt:

- Keine Schachtel wird bevorzugt, d. h.  $g(0) = g(1)$ .
- Allein die Tatsache, daß sich ein Teilchen  $i$  im Übergangszustand befindet, erhöht die potentielle Energie:  $g(\xi_i) > g(0)$  für  $0 < \xi_i < 1$ .
- Das Transferpotential muß bewirken, daß sich nach der Äquilibration des Systems nur wenige, aber nicht vernachlässigbar wenige Teilchen im Übergangszustand befinden. Einerseits stören die Teilchen im unphysikalischen Übergangszustand das System, so daß die richtigen Ensemblemittelwerte nur mit wenigen Transferteilchen angenähert werden können. Andererseits darf das Transferpotential die Teilchenüberführung zwischen den Schachteln nicht völlig unterbinden, damit überhaupt ein Gleichgewicht eingestellt werden kann.

Aydt (et al.) [13, 63] verwenden das folgende Transferpotential:

$$g(\xi_i) = \begin{cases} \omega [\tanh(\nu\xi_i) + \tanh(\nu(1 - \xi_i)) - 1] & \text{für } 0 \leq \xi_i \leq 1 \\ \infty & \text{sonst} \end{cases} \quad (1.168)$$

mit den Konstanten  $\omega$  und  $\nu$ . Während der Parameter  $\omega$  im wesentlichen die Höhe der Potentialbarriere definiert, bestimmt der Parameter  $\nu$  die Steilheit des Potentials  $g$  in der Nähe von  $\xi_i = 0$  und  $\xi_i = 1$  und somit die Breite des Potentialwalls. Durch die Wahl der beiden Parameter des Transferpotentials kann die Anzahl der Teilchen im Übergangszustand gesteuert werden. Wenn sich mindestens ein Teilchen im unphysikalischen Übergangszustand aufhält, sind die Teilchenzahlen in den einzelnen Schachteln und einige andere Größen wie die Dichten nicht eindeutig festgelegt. Deshalb werden die Teilchenzahl in Schachtel 1 und diejenige in Schachtel 0 hier wie folgt definiert:

$$N^{(1)} = \sum_{i=1}^{N_{tot}} \xi_i \quad \text{und} \quad N^{(0)} = \sum_{i=1}^{N_{tot}} (1 - \xi_i) \quad (1.169)$$

(entsprechende Definitionen für andere Größen). Die notwendige Bedingung, daß die Gesamtteilchenzahl erhalten bleibt, wird hier gemäß  $N_{tot} = N^{(0)} + N^{(1)} = const.$  erfüllt.

Zahlreiche nichtbindende Paarwechselwirkungen, wie z.B. das Lennard-Jones-Potential  $u_{ij}^{LJ}$  nach Gl. (1.7), divergieren bei kleinen Abständen:  $u_{ij}^{LJ}(r_{ij}) \rightarrow \infty$  für  $r_{ij} \rightarrow 0$ . Dies kann zu numerischen Problemen führen, wenn sich zwei Teilchen  $i$  und  $j$ , die sich fast vollständig in verschiedenen Schachteln befinden (z.B.  $\xi_i \approx 0$  und  $\xi_j \approx 1$ ) und folglich praktisch nicht miteinander wechselwirken sollten, in einer Schachtel sehr nahe kommen (z.B.  $r_{ij}^{(1)} \approx 0$ ), so daß der entsprechende Beitrag zur potentiellen Energie nach Gl. (1.167) [z.B.  $u_{ij}^{LJ}(r_{ij}^{(1)}) \cdot \xi_i \xi_j$ ] übermäßig groß wird. Zur Erhöhung der numerischen Stabilität des Algorithmus werden solche Geisterkollisionen entschärft, indem jede divergente Paarwechselwirkung bei kleinen Abständen durch die parabolische Funktion  $u_{ij}^{cap}$  ersetzt wird:

$$u_{ij}^{cap}(r_{ij}) = -\chi_{ij} \cdot (r_{ij} + b)^2 + \zeta_{ij} \quad (1.170)$$

mit zu definierenden Konstanten  $\chi_{ij} > 0$ ,  $\zeta_{ij}$  und  $b$ . (Mit einer Wahl  $b \neq 0$  wird der Scheitelpunkt der Parabel so verschoben, daß die  $u_{ij}^{cap}$  entsprechende Kraft beim Abstand Null nicht verschwindet.) Bei Aydt (et al.) [13, 63] wird das begrenzte Lennard-Jones-Potential entsprechend modifiziert und zur Beschreibung aller nichtbindenden Wechselwirkungen  $u_{ij}^{nb}$  eingesetzt:

$$u_{ij}^{nb}(r_{ij}) = \begin{cases} u_{ij}^{cap}(r_{ij}) & \text{für } r_{ij} < d_{ij} \\ u_{ij}^{LJ}(r_{ij}) & \text{für } d_{ij} \leq r_{ij} < r_{cut} \\ 0 & \text{für } r_{ij} \geq r_{cut} \end{cases} \quad (1.171)$$

mit der Parabelfunktion  $u_{ij}^{cap}$  nach Gl. (1.170), dem Lennard-Jones-Potential  $u_{ij}^{LJ}$  z.B. nach Gl. (1.7), einer sogenannten inneren Wechselwirkungsgrenze  $d_{ij}$  und der Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$ . Die Parameter  $\chi_{ij}$  und  $\zeta_{ij}$  der Parabelfunktion werden (bei vorgegebenem  $b$ ) so bestimmt, daß das Potential  $u_{ij}^{nb}$  und die erste Ableitung an der inneren Wechselwirkungsgrenze stetig sind. Die innere Wechselwirkungsgrenze  $d_{ij}$  ist so zu wählen, daß die beiden folgenden Anforderungen erfüllt werden: Zum einen muß der Einfluß unphysikalischer Geisterkollisionen ausgeschaltet oder zumindest auf ein akzeptables Maß reduziert werden, was eine untere Grenze für  $d_{ij}$  definiert; zum anderen darf die Parabelfunktion  $u_{ij}^{cap}$  die Wechselwirkung zwischen Teilchen, die sich praktisch in derselben Schachtel befinden, nicht oder zumindest kaum beeinflussen, so daß der kleinste bei einer Ein-Schachtel-Simulation beobachtete Teilchenabstand eine obere Grenze für  $d_{ij}$  darstellt. Zum Beispiel kann bei Lennard-Jones-Systemen häufig  $d_{ij} = 0,7 \sigma_{ij}$  mit dem Abstandsparameter  $\sigma_{ij}$  gewählt werden.

Zur Beschreibung der Teilchenbewegung im dreidimensionalen Raum, also der zeitlichen Entwicklung der Teilchenpositionen und -geschwindigkeiten, wird auch bei GEMD-Simulationen die Kraft  $\vec{F}_i$  auf jedes einzelne Teilchen  $i$  gebraucht; und diese Kraft hängt im allg. von den Positionen  $\{\vec{r}\}$  und Transfervariablen  $\{\xi\}$  aller Teilchen ab:

$$\vec{F}_i(\{\vec{r}\}, \{\xi\}, V^{(0)}, V^{(1)}) = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\{\vec{r}\}, \{\xi\}, V^{(0)}, V^{(1)}), \quad i = 1, 2, 3, \dots, N_{tot} \quad (1.172)$$

mit der gesamten potentiellen Energie  $U$ , die neben dem Beitrag  $U^{nb}$  der nichtbindenden Wechselwirkungen nach Gl. (1.167) auch die Beiträge der intramolekularen Wechselwirkungen enthält. Die zeitliche Änderung der Transfervariablen  $\{\xi\}$  wird bei der GEMD mittels der folgenden Bewegungsgleichungen, die den Newtonschen Bewegungsgleichungen (1.35) für die Teilchenpositionen  $\{\vec{r}\}$  entsprechen, behandelt:

$$m_i^{(\xi)} \cdot \ddot{\xi}_i = -\frac{\partial}{\partial \xi_i} U^{nb}(\{\vec{r}\}, \{\xi\}, V^{(0)}, V^{(1)}), \quad i = 1, 2, 3, \dots, N_{tot} \quad (1.173)$$

mit der zur Teilchenmasse  $m_i$  proportionalen Transfermasse  $m_i^{(\xi)}$  eines jeden Teilchens  $i$ . Die Temperatur des Systems wird mit Hilfe des Berendsen-Thermostaten geregelt, indem die Teilchengeschwindigkeiten  $\{\vec{v}\}$  gleichmäßig skaliert werden, ohne daß die Zeitableitungen der Transfervariablen beeinflußt werden. Zur Druckregelung dient der Berendsen-Barostat, wobei in beiden Schachteln ein gemeinsamer Soll-Druck vorgegeben wird. Die Längen der Simulationsschachteln, nicht jedoch die Teilchenpositionen werden skaliert.

Die hier dargestellte deterministische GEMD umfaßt ausschließlich Verfahren der Molekulardynamik (also keine Monte-Carlo-Schritte) und ermöglicht die gleichzeitige Überführung aller Teilchen. Aydt et al. [63] kommen zum Ergebnis, daß der GEMD-Algorithmus dazu geeignet ist, ziemlich große Moleküle zwischen dichten Phasen zu überführen. Allerdings treten bei der praktischen Umsetzung der GEMD große Probleme auf [64] (siehe Seite 95).

### 1.6.3.2 Molekulardynamik mit Regelung der chemischen Potentialdifferenz

Ein System befindet sich genau dann im chemischen Gleichgewicht, wenn das chemische Potential jeder Komponente überall, also bei Systemen aus mehreren Phasen in allen Phasen gleich ist. Befindet sich ein System nicht im chemischen Gleichgewicht, so fließt jede Komponente aus den Gebieten (Phasen), in denen sie ein höheres chemisches Potential als in anderen besitzt, in die Gebiete (Phasen) niedrigeren chemischen Potentials, bis dadurch das Gleichgewicht erreicht wird. Ausgehend von diesen Tatsachen, ist ein konzeptionell sehr einfaches Zwei-Schachtel-Simulationsverfahren entwickelt worden. Bei dieser Methode werden beide Systeme eine Zeitlang mittels Molekulardynamik (MD) ohne jegliche Teilchenüberführung simuliert, also z. B. zwei unabhängige  $NpT$ -MD-Simulationen bei derselben Soll-Temperatur und demselben Soll-Druck ausgeführt, wobei in beiden Schachteln das chemische Potential einer jeden zu überführenden Teilchensorte berechnet wird. Bei jeder Komponente wird nach einer vorgegebenen Zeit (mindestens) ein Teilchen aus der Schachtel, in der diese Komponente das höhere chemische Potential besitzt, in die andere Schachtel (mit niedrigerem chemischen Potential) überführt. Die MD-Simulation mit Bestimmung der chemischen Potentiale und der Teilchentransfer werden im fortlaufenden Wechsel wiederholt, so daß die chemischen Potentiale quasikontinuierlich berechnet und die Teilchenzahlen in den beiden Schachteln auf Basis der chemischen Potentialdifferenz(en) angepaßt werden, wobei die Gesamtteilchenzahl einer jeden Komponente in beiden Schachteln erhalten bleibt. Die Teilchenüberführung, die (prinzipiell) den Betrag der chemischen Potentialdifferenz aller

Komponenten vermindert, wechselt sich also stetig mit der Berechnung der jeweiligen chemischen Potentialdifferenz ab, d. h. dieses Verfahren regelt die (quasikontinuierlich berechnete) chemische Potentialdifferenz mit dem Soll-Wert Null, so daß die Methode in der vorliegenden Arbeit als „Molekulardynamik mit Regelung der chemischen Potentialdifferenz“ bezeichnet wird. Hier werden die Teilchen – anders als bei der Gibbs-Ensemble-Molekulardynamik (GEMD) – plötzlich überführt, und jedes Teilchen wird zu jedem Zeitpunkt eindeutig einer bestimmten Schachtel zugeordnet, so daß die potentielle Energie und andere Größen – wie bei Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo(GEMC)-Simulationen und bei der Molekulardynamik(MD)-Monte-Carlo(MC)-Hybridmethode – für beide Schachteln getrennt voneinander berechnet werden können. Jedoch kann z. B. der Beitrag der nichtbindenden Wechselwirkungen zur potentiellen Energie des Gesamtsystems aus beiden Schachteln auch analog zu der bei der GEMD gültigen Gl. (1.167) berechnet werden, wobei die Transfervariablen  $\xi_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, N_{tot}$ ) aller  $N_{tot}$  Teilchen ausschließlich die ganzzahligen Werte Null und Eins annehmen können. Die Molekulardynamik mit Regelung der chemischen Potentialdifferenz kann wie MD-MC-Hybrid- und GEMC-Simulationen nicht nur bei vorgegebenem Druck, sondern auch bei konstantem Gesamtvolumen beider Schachteln durchgeführt werden. Bei Gelquellungsexperimenten wird aber der Druck, bei dem die Netzwerk- und die Lösungsmittelschachtel simuliert werden, vorgegeben; und ausschließlich die Lösungsmittelteilchen werden zwischen den Schachteln überführt, so daß nur das chemische Potential einer jeden Lösungsmittelkomponente bestimmt zu werden braucht.

An dieser Stelle werden Details einer bestimmten Variante der Molekulardynamik mit Regelung der chemischen Potentialdifferenz, nämlich der Version nach Lu und Hentschke [28, 65, 66], angegeben, denn nur diese Variante ist für die vorliegende Arbeit relevant. Bei den MD-Teilläufen werden die Temperatur und der Druck in beiden Schachteln mit dem Berendsen-Thermostaten bzw. -Barostaten geregelt. Das chemische Potential wird nach Gl. (1.142) als Summe eines idealen und eines Exzeßanteils berechnet, wobei die einzelnen Anteile mittels für  $NpT$ -Simulationen geeigneter Formeln bestimmt werden: Der ideale Anteil wird gemäß Gl. (1.151), der Exzeßanteil isotroper Teilchen mittels der Widom-Methode nach Gl. (1.147) und der Exzeßanteil linearer Ketten mittels der Rosenbluth-Methode nach einer für  $NpT$ -Simulationen geeigneten Version [65] der Gl. (1.156) erhalten. Bei der Version nach Lu et al. wird genau dann, wenn der Betrag der chemischen Potentialdifferenz einen vorgegebenen Mindestwert erreicht, ein und nur ein zufällig gewähltes Teilchen überführt, was zu folgenden wichtigen Konsequenzen führt:

- Zum einen findet bei fast gleichen chemischen Potentialen in beiden Schachteln kein Teilchentransfer statt, so daß – zumindest im Prinzip – überflüssige Oszillationen der Teilchenzahlen nahe am bzw. im Gleichgewicht vermieden werden. Falls kein Teilchen überführt wird, so wird ein weiterer MD-Teillauf mit unveränderten Teilchenzahlen ausgeführt, und auf Basis der dabei ermittelten chemischen Potentiale wird erneut entschieden, ob und ggf. von welcher Schachtel in welche Schachtel ein Teilchen überführt wird. Somit können in der Nähe des Gleichgewichts viele MD-Teilläufe ohne Teilchentransfer unmittelbar aufeinanderfolgen.
- Zum anderen wird auch dann, wenn sich die chemischen Potentiale in den beiden Si-

mulationsschachteln sehr stark voneinander unterscheiden, nur ein einziges Teilchen zwischen zwei MD-Teilläufen überführt, so daß das Gleichgewicht insbesondere bei großen Systemen im allg. nur sehr langsam eingestellt wird.

Bei der von Lu et al. benutzten Variante der Molekulardynamik mit Regelung der chemischen Potentialdifferenz werden die Teilchenpositionen bei der Überführung von einer Schachtel in die andere nicht verändert, d. h. jedes überführte Teilchen erhält in der Schachtel, in die es eingesetzt wird, die Position, die es in der Schachtel, aus der es entfernt wird, innegehabt hat. Da die Teilchenpositionen in beiden Schachteln nicht miteinander korreliert sind, wird das Teilchen also an einer zufälligen (willkürlichen) Stelle eingesetzt („random sampling“ der Einsetzpositionen). Dies gilt auch für die Positionen einzelner Glieder kettenartiger Teilchen, so daß auch die Konformationen der Ketten beim Transfer unverändert bleiben. Obwohl schon wegen der Temperatur- und Druckregelung nach Berendsen keine Verteilung, die einem der üblichen Ensembles der statistischen Mechanik entspricht, erzeugt wird, muß eine derartige Teilcheneinsetzung als bedenklich betrachtet werden, denn so werden unverhältnismäßig viele hochenergetische Konfigurationen mit kleinen Teilchenabständen generiert. Dies widerspricht auch der Idee des „importance sampling“, wie es z. B. bei Monte-Carlo-Simulationen nach dem Metropolis-Schema angewendet wird. Ein solches Problem kann bei MD-MC-Hybrid- und GEMC-Simulationen grundsätzlich nicht auftreten, weil die Akzeptanzwahrscheinlichkeit des Teilchenüberführungsschrittes u. a. von der Einsetzposition abhängt. Bei der hier betrachteten MD mit Regelung der chemischen Potentialdifferenz muß vorausgesetzt werden, daß das durch eine Teilcheneinsetzung gestörte System schnell äquilibriert, so daß der Einfluß, den die wenigen durch Teilcheneinsetzung erzeugten hochenergetischen Konfigurationen auf die simulierten Mittelwerte ausüben, vernachlässigt werden kann. Die Tatsache, daß durch die praktisch gleichverteilt zufällige Teilcheneinsetzung vermieden wird, niederenergetische Konfigurationen willkürlich zu bevorzugen, kann als einziger Vorteil angeführt werden. Jedoch handelt es sich dabei nur scheinbar um ein sinnvolles Argument, denn die Entscheidung, ob und ggf. in welcher Weise ein Teilchen überführt wird, (Berechnung chemischer Potentiale) einerseits sowie die eigentliche Überführung andererseits erfolgen bei der MD mit Regelung der chemischen Potentialdifferenz unabhängig voneinander (anders als bei MD-MC-Hybrid- und GEMC-Simulationen).

Obwohl die Molekulardynamik mit Regelung der chemischen Potentialdifferenz prinzipiell ein sehr einfaches Verfahren ist, treten bei der praktischen Umsetzung häufig erhebliche Probleme auf, weil chemische Potentiale explizit – und zwar quasikontinuierlich! – berechnet werden müssen und weil die Teilchen – wie gerade beschrieben – willkürlich eingesetzt werden. Die Berechnung chemischer Exzeßpotentiale ist insbesondere in dichten Phasen mit sehr wenigen „Löchern“ oft sehr aufwendig (siehe S. 77 in Abschnitt 1.5.3), so daß die chemischen Potentiale in den kurzen Zeitspannen der MD-Teilläufe nicht beliebig genau bestimmt werden können. Die chemischen Potentiale müssen jedoch mindestens so genau berechnet werden, daß die Richtung der Teilchenüberführung zuverlässig ermittelt werden kann, d. h. aus welcher Schachtel ein Teilchen in welche Schachtel zu überführen ist. Da die dazu ggf. notwendigen vielen Testteilcheneinsetzungen und langen MD-Teilläufe sehr viel Rechenzeit beanspruchen, muß stets zwischen der erforderlichen Genauigkeit

und der Dauer der Simulation abgewogen werden. Deshalb wird hier detailliert dargelegt, wie genau die chemischen Potentiale mindestens berechnet werden müssen und was geschieht, wenn sie zu ungenau berechnet werden. Damit richtige Simulationsergebnisse erhalten werden, muß die chemische Potentialdifferenz, die aus einem MD-Teillauf gewonnen wird, im Gleichgewicht möglichst genauso oft kleiner als null (bzw. die negative Mindestdifferenz für einen Teilchentransfer) wie größer als null (bzw. die Mindestdifferenz für eine Teilchenüberführung) sein, weil dann genauso viele Teilchen von einer Schachtel in die andere überführt werden wie umgekehrt. Anders formuliert bedeutet dies: Der Median der chemischen Potentialdifferenz muß „hinreichend nahe“ bei null liegen. Wird eine Stichprobe aus endlich vielen Werten betrachtet, so versteht man unter dem Median eine Zahl, die die Hälfte der Stichprobe mit den größeren Werten von der anderen Hälfte mit den kleineren Werten trennt. Genauer wird der Median einer Verteilung von Werten so definiert, daß mindestens die Hälfte der Werte kleiner als der Median oder genauso groß wie dieser ist und daß mindestens die Hälfte der Werte größer als der Median oder genauso groß wie dieser ist. Falls bei einer Molekulardynamiksimulation mit Regelung der chemischen Potentialdifferenz das chemische Potential einer Phase (z. B. eines Gases) ziemlich genau und dasjenige einer anderen Phase (z. B. einer Flüssigkeit) ungenau berechnet wird, muß der Median des ungenauen chemischen Potentials „hinreichend genau“, also so genau ermittelt werden, wie das chemische Potential der anderen Phase zu bestimmen ist. Jedoch sind die Werte, die bei der ungenauen Berechnung eines chemischen Exzeßpotentials in einer dichten Phase erhalten werden, nicht symmetrisch um den exakten Wert verteilt, sondern (viel) zu große Werte treten viel öfter als (etwas) zu kleine auf, weil Geisterteilchen, die in „Löcher“ eingesetzt werden, die entscheidenden Beiträge zum Exzeßpotential liefern, aber viele Konfigurationen kleiner dichter Systeme kein passendes „Loch“ besitzen und die seltenen „Löcher“ bei zu wenigen Testteilcheneinsetzungen kaum (wenn überhaupt) registriert werden. Deshalb ist es nicht nur sinnlos, ungenau ermittelte chemische Exzeßpotentiale nachträglich zu mitteln (siehe Abschnitt 1.5.3, speziell S. 75: Boltzmann-Faktor zu mitteln!), sondern auch der Median zahlreicher ungenauer Werte ist im allg. (viel) zu groß, also sehr ungenau oder gar falsch. So ist z. B. im Rahmen der vorliegenden Arbeit das Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht eines Lennard-Jones-Reinstoffes mittels Molekulardynamik mit Regelung der chemischen Potentialdifferenz simuliert worden. Bei solchen Simulationen ist insbesondere bei niedrigen Temperaturen (nahe am Tripelpunkt) beobachtet worden, wie sich eine zu geringe Zahl von Testteilcheneinsetzungen in die Flüssigphase auf das Ergebnis auswirkt. Während der Median der (grob) ermittelten Werte für das chemische Potential der Flüssigkeit signifikant größer als das exakte chemische Potential der Flüssigphase ist, wird das chemische Potential der Gasphase mit wenig Aufwand ziemlich genau bestimmt. Die Gasphase wird im Verlaufe der Simulation so eingestellt, daß das chemische Potential der Gasphase im Mittel dem Median der chemischen Potentiale der Flüssigkeit gleicht, weil dann genauso viele Teilchen von der Gasphasenschachtel in die Flüssigphasenschachtel wie umgekehrt von der Flüssigkeit in die Gasphase überführt werden (s. o.). Deshalb werden das chemische Potential und folglich die Dichte und der Druck der Gasphase, also auch der Dampfdruck zu groß berechnet (z. T. nicht in linearer, sondern nur in logarithmischer Auftragung zu sehen). Auch die (teilweise falschen) nachträglich gemittelten chemischen Potentiale beider Phasen unter-

scheiden sich voneinander. Wenn dieser Fehler vermieden werden soll, werden vor allem bei tiefen Temperaturen viele Geisterteilcheneinsetzungen in die Flüssigphase (und ggf. viele statistisch unabhängige Konfigurationen, also lange MD-Teilläufe) gebraucht. Der zentrale Punkt dieses Absatzes läßt sich wie folgt zusammenfassen: Bei MD-Simulationen mit Regelung der chemischen Potentialdifferenz müssen die chemischen Exzeßpotentiale in den einzelnen MD-Teilläufen (mindestens) so genau berechnet werden, daß der Median eines jeden chemischen Potentials in einer Phase so genau ermittelt wird, wie das chemische Potential derselben Komponente in der anderen Phase zu bestimmen ist. Darum werden in manchen Fällen unbedingt extrem lange MD-Teilläufe mit äußerst vielen Testteilcheneinsetzungen gebraucht.

Auch die Tatsache, daß bei der von Lu et al. [28, 65, 66] benutzten Version der MD mit Regelung der chemischen Potentialdifferenz die überführten Teilchen an zufälligen Stellen eingesetzt werden (s. o.), kann zu großen Problemen führen. Schließlich werden einige Teilchen sehr nahe an schon vorhandenen eingefügt, so daß das zusätzliche Teilchen jeweils eine starke Abstoßung erfährt und die entsprechende Konfiguration nicht nur eine übermäßig große potentielle Energie (s. o.), sondern auch einen extrem hohen momentanen (Exzeß-)Druck besitzt. Dieser Effekt, der vor allem bei Teilcheneinsetzungen in dichten Phasen (z. B. Flüssigkeiten) auftritt, bewirkt das Artefakt, daß das Volumen der Simulationsschachtel durch den Barostaten plötzlich sehr stark vergrößert (und danach wieder verkleinert) wird, so daß die Schachtel im Mittel ein zu großes Volumen besitzt. Da das von Lu et al. zur Beschreibung der nichtbindenden Wechselwirkungen verwendete Lennard-Jones-Potential beim Abstand Null divergiert, muß es bei kleinen Abständen durch ein nichtdivergentes Potential ersetzt werden, damit numerisch stabile Simulationen durchgeführt werden können. Dazu wird die nichtbindende Wechselwirkung zweier Teilchen, deren Abstand eine vorgegebene innere Wechselwirkungsgrenze unterschreitet, wie bei der in Abschnitt 1.6.3.1 beschriebenen Gibbs-Ensemble-Molekulardynamik durch eine umgekehrte Parabel nach Gl. (1.170) modelliert, d. h. Lu et al. beschreiben alle nichtbindenden Wechselwirkungen mit dem modifizierten begrenzten LJ-Potential nach Gl. (1.171). Durch die Verwendung der parabolischen Funktion wird auch der momentane Druck von Konfigurationen mit allzukleinen Teilchenabständen verringert, so daß die plötzlichen starken Volumenvergrößerungen abgeschwächt werden. Jedoch werden die Simulationsergebnisse in diesem Fall von der gewählten inneren Wechselwirkungsgrenze  $d$  beeinflusst; und bei der Wahl eines geeigneten Wertes sind die beiden folgenden Punkte abzuwägen: Einerseits muß  $d$  mindestens so groß gewählt werden, daß auch bei einzelnen kleinen Teilchenabständen keine allzuhohen momentanen Drücke auftreten, also das oben beschriebene Artefakt „hinreichend klein“ bleibt; andererseits darf  $d$  höchstens so groß gewählt werden, daß die Wechselwirkungen zwischen Teilchen, die sich schon „sehr lange“ in derselben Schachtel befinden, nicht signifikant beeinflusst werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist am Beispiel des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichts des Lennard-Jones-Reinstoffes bei einer Temperatur von 1,15 LJ-Einheiten untersucht worden, wie sich die Größe der inneren Wechselwirkungsgrenze  $d$  auf die Ergebnisse solcher MD-Simulationen auswirkt. Je kleiner  $d$  gewählt wird, desto geringer wird die mittlere Flüssigkeitsdichte und desto größer die mittlere potentielle Energie je Teilchen in der Flüssigkeit. Während die simulierten Mittelwerte z. B. bei  $d \approx 0,7 \sigma$  ( $\sigma$  = Abstandsparameter des LJ-Potentials) kaum von  $d$

beeinflusst werden, hängen sie z. B. bei  $d \approx 0,5 \sigma$  signifikant von  $d$  ab. Die momentanen Werte schwanken bei  $d = 0,5 \sigma$  viel stärker als bei  $d = 0,7 \sigma$ . Während bei  $d = 0,7 \sigma$  kaum signifikante plötzliche Volumenvergrößerungen beobachtet werden, treten diese Artefakte bei  $d = 0,5 \sigma$  deutlich auf. Simulationen bei  $d = 0,4 \sigma$  und bei  $d = 1,0 \sigma$  liefern keine sinnvollen Resultate. Bei derartigen Simulationen des LJ-Fluids kann das Problem also gelöst werden, indem ein geeigneter Wert für die innere Wechselwirkungsgrenze gewählt wird (z. B.  $0,6 \sigma \lesssim d \lesssim 0,9 \sigma$  sinnvoll bei  $T = 1,15$  LJ-Einheiten). Allerdings kann nicht vorausgesetzt werden, daß dies auch bei anderen (komplexeren) Systemen funktioniert. Insbesondere bei Systemen, die nur langsam relaxieren und sich folglich nur allmählich von Störungen durch Teilcheneinsetzungen an ungünstigen Positionen erholen, können die Ergebnisse ggf. verfälscht werden, wenn die MD-Teilläufe zwischen den einzelnen Teilchenüberführungen nicht allzulang sind. Deshalb ist bei derartigen Simulationen stets zu überprüfen, ob die Ergebnisse von der Länge der MD-Teilläufe abhängen. Die hier beschriebenen Probleme, die aus der Einfügung von Teilchen in der Nähe schon vorhandener Teilchen resultieren, können selbstverständlich einfach dadurch vermieden werden, daß die zu überführenden Teilchen nicht an willkürlich (zufällig) gewählten Orten, sondern gezielt in „Löcher“ oder zumindest an „hinreichend geeigneten“ Positionen eingesetzt werden, so daß das System schnell relaxieren kann. So kann z. B. auf die Anpassung der Position des zu überführenden Teilchens verzichtet werden, wenn das aus der Schachtel mit dem höheren chemischen Potential zu entfernende Teilchen nicht zufällig gewählt, sondern gezielt so ausgesucht wird, daß es (unmittelbar nach dem Transfer) in der Schachtel mit dem niedrigeren chemischen Potential eine möglichst geringe potentielle Energie besitzt [64]. Jedoch werden die Teilchen beim von Lu et al. benutzten Verfahren an willkürlichen Orten eingesetzt (s. o.).

Dr. Zhong-Yuan Lu hat die in diesem Abschnitt behandelte Variante der MD mit Regelung der chemischen Potentialdifferenz nach Lu und Hentschke [28, 65, 66] in einer von Dr. Ewald Mirko Ayt modifizierten Version [13] des kommerziellen Programmpakets *AMBER 3.0* [67] implementiert. Ein für Simulationen mit dem LJ-Reinstoff (auch als Quellungsmittel) geeignetes Programm von Z.-Y. Lu liegt dem Verfasser dieser Arbeit vor und ist für die o. a. Simulationen des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichts des LJ-Fluids benutzt worden. Ursprünglich war geplant, die Methode nach Lu et al. für die Phasengleichgewichts- und Netzwerkquellungssimulationen der vorliegenden Arbeit (siehe Kap. 3) einzusetzen, also Z.-Y. Lus Programm einfach auf LJ-Mischungen zu erweitern. Dieser Plan wurde u. a. wegen der mit dem Verfahren verbundenen Probleme (s. o.) aufgegeben, zumal sich Z.-Y. Lus *AMBER*-Version als äußerst ineffizientes MD-Programm erwies. Ferner hat sich gezeigt, daß die Molekulardynamik–Monte-Carlo–Hybridmethode im allg. (insbesondere bei der Simulation von Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichten von LJ-Fluiden fernab jeglicher kritischer Punkte) signifikant effizienter als die MD mit Regelung der chemischen Potentialdifferenz ist.

## 1.7 Simulation polarisierbarer Modelle

In den vorhergehenden Abschnitten dieser Arbeit werden nur Modelle, die ausschließlich auf den in Abschnitt 1.3 beschriebenen effektiven Paarpotentialen basieren, behandelt. Bei solchen Modellen wird die potentielle Energie des Systems als Summe effektiver Paarwechselwirkungen gemäß Gl. (1.2) angenähert, d. h. die in Gl. (1.1) enthaltenen Dreikörper- und weiteren Wechselwirkungen werden nicht explizit berücksichtigt. Wenn sich ein Teilchen (z. B. ein neutrales Molekül) einem anderen (womöglich geladenen) Teilchen annähert und mit jenem wechselwirkt, so wird die Elektronenverteilung (nicht nur) des ersten Teilchens deformiert, wobei Ladungsdichte verschoben wird, d. h. das Teilchen wird polarisiert. Diese Polarisation bewirkt jedoch, daß molekulare Wechselwirkungen nicht paarweise additiv sind, denn ein Molekül, das durch ein zweites polarisiert wird, wechselwirkt mit einem dritten Molekül anders, als es in Abwesenheit des zweiten Moleküls (d. h. im unpolarisierten Zustand) mit dem dritten wechselwirken würde [68]. (Der Begriff „Polarisation“ bezeichnet hier und im folgenden ausschließlich die Elektronen-Verschiebungspolarisation, also weder die Atom- bzw. Ionen-Verschiebungspolarisation, die aus der Verschiebung von Atomkernen innerhalb eines Moleküls oder von Ionen innerhalb eines Kristalls resultiert, noch die Orientierungspolarisation, die auf die Ausrichtung permanenter Dipolmomente im elektrischen Feld der Nachbarpartikel durch Drehung der Moleküle zurückzuführen ist.) Bei der gegenseitigen Polarisation verschiedener Teilchen handelt es sich also um eine Mehrkörperwechselwirkung, die beim Einsatz von Paarpotentialen nicht explizit berücksichtigt wird. Dennoch werden Wasser und andere polare Flüssigkeiten, deren Moleküle sich in der Flüssigphase gegenseitig stark polarisieren, häufig mittels effektiver Paarpotentiale gut beschrieben, wenn die fixierten Ladungen so groß gewählt werden, daß Flüssigkeitseigenschaften hinreichend genau reproduziert werden (siehe Diskussion zu Beginn des Abschnitts 1.3.3). So entspricht z. B. das Dipolmoment eines Wassermoleküls des in Abschnitt 1.3.3 beschriebenen SPC/E-Modells dem mittleren Dipolmoment der Moleküle in der Flüssigkeit und ist signifikant größer als das Dipolmoment eines Wassermoleküls in der Gasphase, d. h. das induzierte Dipolmoment wird effektiv wie ein Teil des permanenten Dipolmomentes behandelt. Solch eine Strategie wird in vielen Molekulardynamiksimulationen verfolgt, weil solche unpolarisierbaren Modelle, die auf effektiven Paarpotentialen basieren, einfacher zu programmieren sind und weniger Rechenzeit erfordern als komplexere Modelle. Jedoch hängt der induzierte Teil des Dipolmoments von den thermodynamischen Bedingungen und der genauen Zusammensetzung der Flüssigkeit ab, so daß ein unpolarisierbares Modell eigentlich nur für einen Aggregatzustand des Reinstoffs unter den thermodynamischen Bedingungen, unter denen das Modell parametrisiert worden ist, gilt. Soll ein Modell auf verschiedene Phasen übertragen oder für Mischungen unterschiedlicher Zusammensetzung eingesetzt werden, so muß die Polarisation explizit beachtet, d. h. ein polarisierbares Modell simuliert werden. Insbesondere in heterogenen Systemen (z. B. an Grenzflächen) muß die Variation der Elektronenverteilung explizit berücksichtigt werden [69].

Polarisierbare Modelle sind bereits sehr oft auf sogenannte Biomoleküle wie Proteine und auf niedermolekulare Substanzen, insbesondere Wasser, angewendet worden [68, 69, 70]. In den letzten Jahren ist ein zunehmendes Interesse an einfachen, effizienten und trotz-

dem allgemein anwendbaren polarisierbaren Kraftfeldern für Biomoleküle zu beobachten, weil Polarisierungseffekte in solchen Modellen explizit berücksichtigt werden müssen, wenn korrekte Simulationsergebnisse erhalten werden sollen [70]. Da die elektronischen Freiheitsgrade nur dann quantenmechanisch behandelt werden können, wenn kleine Systeme mit Näherungen simuliert werden, wird die Polarisierung im allg. in klassische Modelle eingefügt. In den Übersichtsartikeln von Rick und Stuart [68] sowie von Yu und van Gunsteren [70] werden verschiedene polarisierbare Modelle ausführlich dargestellt und ihre Vor- und Nachteile erörtert. Bei vielen polarisierbaren Modellen wird die Polarisierung mittels induzierter Dipolmomente eingeführt [68, 69, 70]. Beim Drude-Oszillatormodell wird die räumliche Anordnung fixierter Partiaalladungen im Molekül variiert, wobei jeder einzelne Dipol durch ein Paar entgegengesetzt gleich großer Ladungen, die mittels einer harmonischen Feder miteinander verbunden sind, repräsentiert wird. Während eine Ladung eines solchen Paares eine feste Position im Molekül einnimmt, ist die andere Ladung masselos und beweglich, so daß der Abstandsvektor zwischen den beiden Ladungen und somit das induzierte Dipolmoment stets parallel zum lokalen elektrischen Feld orientiert ist und die Beträge dieser Vektoren proportional zueinander sind, d. h. der Dipol besitzt eine isotrope Polarisierbarkeit. Eine Alternative sind Modelle mit Punktdipolen, die ebenfalls eine isotrope Polarisierbarkeit aufweisen und die sich jeweils an einer festen Position im Molekül befinden. Unter einem Punktdipol versteht man einen idealisierten Dipol der Länge Null mit einem bestimmten (nicht verschwindenden) Dipolmoment; er repräsentiert den Grenzwert einer Folge von Dipolen, bei denen die Ladungen zunehmen und der Abstand abnimmt, so daß das Dipolmoment konstant bleibt. Die induzierten Dipolmomente der Punktdipole müssen selbstkonsistent berechnet werden, denn jedes Dipolmoment hängt vom lokalen elektrischen Feld ab, und das elektrische Feld wird durch alle anderen Dipole beeinflusst. Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, daß die Behandlung von Dipolen mehr Rechenzeit erfordert als diejenige von Ladungen. Jedoch wird der Vorteil der fehlenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beim oben beschriebenen Drude-Oszillatormodell fast exakt durch die vierfache Anzahl der Ladungs-Ladungs-Wechselwirkungen aufgewogen. Das Molekulardynamik-Modul *sander* des Programmpakets *AMBER 4.1* [10, 11] ermöglicht es, Moleküle, die induzierte Punktdipole neben fixierten Punktladungen aufweisen, zu simulieren, wobei die induzierten Dipolmomente iterativ bestimmt werden, d. h. in jedem Iterationsschritt wird zunächst das elektrische Feld an jeder Punktdipolposition aus allen gegebenen Dipolmomenten (und Punktladungen) ermittelt und anschließend jedes Dipolmoment aus dem lokalen Feld errechnet. Dieses Verfahren ist jedoch rechenaufwendig [27].

Eine Alternative zu den oben beschriebenen Modellen, bei denen die Polarisierung unmittelbar auf induzierten Dipolmomenten beruht, stellt das von Rappé und Goddard [26] eingeführte Modell des Ladungsgleichgewichts dar [68, 69, 70]. Bei diesem Modell wird die Größe der Partiaalladungen variiert, also der Umgebung (dem elektrischen Feld der Nachbarmoleküle) angepaßt, ohne die Ladungspositionen im Molekül oder die Gesamtladung zu verändern. Dabei werden weder neue Wechselwirkungen (wie Punktdipole) eingeführt, noch wird die Anzahl der Ladungs-Ladungs-Wechselwirkungen erhöht, so daß das Ladungsgleichgewichtsmodell beträchtlich effizienter als die Modelle mit expliziten induzierten Dipolmomenten simuliert werden kann und die explizite Berücksichtigung

der Polarisierung keinen allzugroßen zusätzlichen Rechenaufwand erfordert. Neben diesem praktischen Vorteil besitzt das Modell des Ladungsgleichgewichts auch konzeptionelle Vorteile: Nicht nur die Dipolmomente, sondern auch weitere Multipolmomente der simulierten Moleküle können variiert werden; und innerhalb eines Moleküls können Ladungen zwischen den einzelnen Atomen verschoben werden. Jedoch wird die Polarisierung beim Ladungsgleichgewichtsmodell durch die geometrische Anordnung der Ladungszentren eingeschränkt, was sich vor allem bei symmetrischen Molekülen nachteilig auswirken kann. Soll das Modell des Ladungsgleichgewichts in Molekulardynamiksimulationen eingesetzt werden, so werden zum einen ein konkretes Modell, das jeder durch die Teilchenpositionen definierten Konfiguration eindeutig die Größe aller Partialladungen zuordnet, und zum anderen eine effiziente Methode zur Behandlung des Modells gebraucht. Das Ladungsgleichgewichtsmodell wird im folgenden Unterabschnitt 1.7.1 detailliert beschrieben, und die Methode, mit der das Modell im Rahmen der vorliegenden Arbeit simuliert worden ist, wird im darauffolgenden Unterabschnitt 1.7.2 dargestellt. Das polarisierbare Wassermodell, das bei den meisten der in Kapitel 2 behandelten Simulationen eingesetzt worden ist, basiert auf dem Ladungsgleichgewichtsmodell und wird in Abschnitt 1.7.3 vorgestellt.

### 1.7.1 Das Modell des Ladungsgleichgewichts

Das hier behandelte Modell des Ladungsgleichgewichts, das auf Rappé und Goddard [26] zurückgeht, kann auch als Modell des Elektronegativitätsausgleichs oder als Modell der fluktuierenden Partialladungen bezeichnet werden. Für das Ladungsgleichgewichts- bzw. Elektronegativitätsausgleichsmodell werden in Anlehnung an die englischen Terme „charge equilibration“, „electronegativity equalization“ und „fluctuating charge“ auch die Begriffe QEq-Modell, EE-Modell und FQ-Modell verwendet.

Das Ladungsgleichgewichtsmodell basiert auf der Idee, daß der elektrostatische Anteil der potentiellen Energie in einem System geladener Teilchen nicht ausschließlich durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Ladungen bestimmt wird, sondern daß auch die Energie, die zur Erzeugung der Ladungsverteilung aufgewendet werden muß, also die Polarisationsenergie, zu berücksichtigen ist. Die Polarisationsenergie, die nicht nur von der Größe der (Partial-)Ladungen, sondern u. a. auch von der Elektronegativität der Atome abhängt, wird hier als Summe von Beiträgen einzelner Atome betrachtet. Zunächst wird die elektrostatische potentielle Energie  $u_i^{charge}$  eines isolierten Atoms  $i$  nach der als stetige Variable betrachteten Ladung  $q_i$  des Atoms in eine Taylor-Reihe entwickelt, wobei das ungeladene Atom als Entwicklungspunkt dient:

$$u_i^{charge}(\tilde{q}_i) = u_i^{charge}(0) + \tilde{q}_i \cdot \left( \frac{\partial u_i^{charge}}{\partial q_i} \right)_{q_i=0} + \frac{1}{2} \tilde{q}_i^2 \cdot \left( \frac{\partial^2 u_i^{charge}}{\partial q_i^2} \right)_{q_i=0} + \mathcal{O}(\tilde{q}_i^3) \quad (1.174)$$

[Der Ausdruck  $u_i^{charge}(q_i) - u_i^{charge}(0)$  kann als eine Art Aufladungsenergie des Atoms  $i$  mit der Ladung  $q_i$  angesehen werden.] Wird die Taylor-Reihe zweiter Ordnung als exakt angenommen, so ergeben sich daraus die (erste) Ionisierungsenergie  $IP_i$  des Atoms  $i$ , also die Energie, die zur Entfernung eines Elektrons der Ladung  $-e$  aufgebracht werden muß,

sowie die (erste) Elektronenaffinität  $EA_i$  desselben Atoms, d. h. die Energie, die bei der Aufnahme eines Elektrons freigesetzt wird, wie folgt:

$$\begin{aligned} IP_i &= u_i^{charge}(+e) - u_i^{charge}(0) \\ &= e \cdot \left( \frac{\partial u_i^{charge}}{\partial q_i} \right)_{q_i=0} + \frac{1}{2} e^2 \cdot \left( \frac{\partial^2 u_i^{charge}}{\partial q_i^2} \right)_{q_i=0} \end{aligned} \quad (1.175)$$

$$\begin{aligned} \text{und } EA_i &= - \left[ u_i^{charge}(-e) - u_i^{charge}(0) \right] \\ &= e \cdot \left( \frac{\partial u_i^{charge}}{\partial q_i} \right)_{q_i=0} - \frac{1}{2} e^2 \cdot \left( \frac{\partial^2 u_i^{charge}}{\partial q_i^2} \right)_{q_i=0} . \end{aligned} \quad (1.176)$$

Nach Addition bzw. Subtraktion dieser Gleichungen werden die folgenden Ausdrücke für die Ableitungen erhalten:

$$\left( \frac{\partial u_i^{charge}}{\partial q_i} \right)_{q_i=0} = \frac{1}{2e} \cdot (IP_i + EA_i) = \chi_i^0 \quad (1.177)$$

$$\text{und } \left( \frac{\partial^2 u_i^{charge}}{\partial q_i^2} \right)_{q_i=0} = \frac{1}{e^2} \cdot (IP_i - EA_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot J_{ii}^0 . \quad (1.178)$$

Die erste Ableitung entspricht der Elektronegativität des isolierten neutralen Atoms  $i$  nach Mulliken und wird hier als Elektronegativitätsparameter  $\chi_i^0$  bezeichnet. Gehört das Atom  $i$  zum Element mit dem Symbol  $A$ , so sind die zweite Ableitung und die Größe  $J_{ii}^0$  proportional zur Energieänderung  $IP_i - EA_i$  der Reaktion



zweier unendlich weit voneinander entfernter Atome, also proportional zur Coulomb-Abstoßungsenergie der beiden Ionenladungsverteilungen. Die Reaktionsenergie läßt sich im Sonderfall, daß das Atom  $i$  ein einfach besetztes Valenzorbital besitzt, besonders anschaulich deuten, denn in diesem Fall gleicht sie ungefähr der Coulomb-Abstoßungsenergie der beiden Valenzelektronen im Anion  $A^-$ . Die Größe  $J_{ii}^0$  wird hier Selbstwechselwirkung genannt. [Der in Gl. (1.178) auftretende Faktor  $1/(4\pi\epsilon_0)$  mit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_0$  des Vakuums dient nur zur Vereinheitlichung der Notation in nachfolgenden Gleichungen (s. u.).] Werden die Ableitungen nach Gl. (1.177) und (1.178) in Gl. (1.174) eingesetzt, so wird die Beziehung

$$u_i^{charge}(q_i) = u_i^{charge}(0) + q_i \cdot \chi_i^0 + \frac{1}{2} \cdot \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot J_{ii}^0 \quad (1.180)$$

für die elektrostatische potentielle Energie des isolierten Atoms  $i$  als Funktion der Atomladung  $q_i$  erhalten.

Die gesamte elektrostatische Wechselwirkungsenergie umfaßt neben den Beiträgen  $u_i^{charge}$  isolierter Atome nach Gl. (1.180) auch die Coulomb-Wechselwirkung der auf verschiedenen Atomen lokalisierten (Partial-)Ladungen. Die Coulomb-Wechselwirkung  $u_{ij}^C$  zwischen zwei Teilchen  $i$  und  $j$  mit den Ladungen  $q_i$  und  $q_j$  wird durch Gl. (1.15) beschrieben, wobei die Größe  $J$  im Falle von Punktladungen durch Gl. (1.16) gegeben wird und bei kugelsymmetrischen Ladungsverteilungen durch das Coulomb-Integral  $J_{ij}$  nach Gl. (1.20) zu ersetzen ist. Hier werden nur Ladungsverteilungen mit ihren zugehörigen Coulomb-Integralen betrachtet. Die gesamte elektrostatische potentielle Energie  $U^{es}$  eines Systems aus  $N$  geladenen Teilchen, die sich an den Positionen  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N = \{\vec{r}\}$  befinden und die die Ladungen  $q_1, q_2, q_3, \dots, q_N = \{q\}$  tragen, ergibt sich zu

$$U^{es}(\{\vec{r}\}, \{q\}) = \sum_{i=1}^N u_i^{charge}(q_i) + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u_{ij}^C(r_{ij}, q_i, q_j)$$

$$= \sum_{i=1}^N \left[ u_i^{charge}(0) + q_i \cdot \chi_i^0 + \frac{1}{2} \cdot \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot J_{ii}^0 \right] + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left[ \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \cdot J_{ij}(r_{ij}) \right] \quad (1.181)$$

mit dem Abstand  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  der Teilchen  $i$  und  $j$  [hier zur Vereinfachung nur ein endliches System mit unbegrenztem Potential betrachtet, also z. B. Doppelsumme in Gl. (1.181) beim Einsatz zyklischer Randbedingungen entsprechend Gl. (1.3) zu modifizieren]. Für die Größen  $u_i^{charge}(0)$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, N$ ), die den Nullpunkt der elektrostatischen potentiellen Energie definieren, können beliebige Werte angenommen werden, z. B. alle  $u_i^{charge}(0) = 0$ . Die Selbstwechselwirkung  $J_{ii}^0$  jedes Teilchens  $i$  wird hier so gewählt, daß sie dem Wert des Coulomb-Integrals  $J_{ij}$  der Ladungsverteilung des Teilchens  $i$  und der gleichen Ladungsverteilung eines anderen identischen Teilchens  $j$  mit Abstand  $r_{ij} = 0$  bzw. dem entsprechenden Grenzwert nach Gl. (1.22) gleicht:  $J_{ii}^0 = J_{ij}(0)$ . Somit kann Gl. (1.181) vereinfacht werden:

$$U^{es}(\{\vec{r}\}, \{q\}) = \sum_{i=1}^N [q_i \cdot \chi_i^0] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[ \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \cdot J_{ij}(r_{ij}) \right]. \quad (1.182)$$

Rappé und Goddard [26] beschreiben die Ladungsverteilung eines jeden Atoms  $i$  durch ein einziges  $n_i$ s-Slater-Orbital, das durch die (vorgegebene) Hauptquantenzahl  $n_i$  der Valenzelektronen und den Valenzorbitalexponenten  $\zeta_i$  vollständig charakterisiert wird (siehe Abschnitt 1.3.1.2). Deshalb hängt das Coulomb-Integral  $J_{ij}$  lediglich vom Abstand  $r_{ij}$  der Atome  $i$  und  $j$ , von den gegebenen Hauptquantenzahlen  $n_i$  und  $n_j$  der Valenzelektronen sowie von den Valenzorbitalexponenten  $\zeta_i$  und  $\zeta_j$  der beiden Atome ab, so daß zur Auswertung der Gleichung (1.182) nur zwei anzupassende Parameter für jedes Atom  $i$  (genauer: für jede Atomsorte) gebraucht werden: der Elektronegativitätsparameter  $\chi_i^0$  und der Valenzorbitalexponent  $\zeta_i$ , wobei einer der Elektronegativitätsparameter beliebig gewählt werden kann. Die Elektronegativitätsparameter und Valenzorbitalexponenten müssen nicht unbedingt aus atomaren Daten, die experimentell ermittelt oder mittels quantenmechanischer Methoden berechnet werden, gewonnen werden, sondern sie können

auch so angepaßt werden, daß verschiedene (z. B. makroskopische) Eigenschaften molekularer Systeme in Simulationen reproduziert werden.

Ausgehend von der Idee, daß sich die Elektronenverteilung genau dann im Gleichgewicht befindet, wenn alle Elektronen innerhalb desselben Moleküls dasselbe chemische Potential besitzen, und daß dieses Gleichgewicht den elektronischen Grundzustand kennzeichnet, kann für jede (positive) Partialladung  $q_i$  eine Art chemisches Potential  $\chi_i$  definiert und mit der Elektronegativität des geladenen Atoms nach Mulliken identifiziert werden [26]:

$$\chi_i(\{\vec{r}\}, \{q\}) = \frac{\partial}{\partial q_i} U^{es}(\{\vec{r}\}, \{q\}) = \chi_i^0 + \sum_{j=1}^N \left[ \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0} \cdot J_{ij}(r_{ij}) \right],$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (1.183)$$

(zur Rechtfertigung: siehe auch [71] und dort zitierte Literatur). Dadurch, daß das chemische Potential einer Partialladung nicht nur vom Elektronegativitätsparameter  $\chi_i^0$  und von der Partialladung  $q_i$  des betreffenden Atoms, sondern auch von den Partialladungen aller anderen Atome abhängt, wird der polarisierende Einfluß der Umgebungsladungen berücksichtigt. Im folgenden wird ein System aus  $M$  Molekülen (bzw. Molekülonen) betrachtet, und jedes Molekül  $j$  ( $j = 1, 2, 3, \dots, M$ ) bestehe aus  $N^{(j)}$  Atomen. Die Bedingung, daß alle Partialladungen eines bestimmten Moleküls dasselbe chemische Potential aufweisen, liefert für jedes Molekül  $j$  jeweils  $N^{(j)} - 1$  Gleichungen:

$$\chi_1^{(j)} = \chi_2^{(j)} = \chi_3^{(j)} = \dots = \chi_{N^{(j)}}^{(j)}, \quad j = 1, 2, 3, \dots, M \quad (1.184)$$

mit dem chemischen Potential  $\chi_i^{(j)}$  der  $i$ -ten Partialladung innerhalb des  $j$ -ten Moleküls. Zusätzlich stellt die Gesamtladung  $q_{tot}^{(j)}$  eines jeden Moleküls  $j$  eine Erhaltungsgröße dar:

$$f_j(\{q\}) = q_{tot}^{(j)} - \sum_{i=1}^{N^{(j)}} q_i^{(j)} = 0, \quad j = 1, 2, 3, \dots, M \quad (1.185)$$

mit der Partialladung  $q_i^{(j)}$  des  $i$ -ten Atoms im  $j$ -ten Molekül ( $q_{tot}^{(j)} = 0$  bei neutralen Molekülen,  $q_{tot}^{(j)} \neq 0$  bei Molekülonen). Also gibt es  $N^{(j)}$  Gleichungen für jedes Molekül  $j$  und insgesamt  $\sum_{j=1}^M N^{(j)} = N$  lineare Gleichungen, die die  $N$  zu bestimmenden Partialladungen erfüllen müssen.

In der Originalarbeit von Rappé und Goddard [26] wird nicht die Erhaltung aller Molekülladungen gemäß Gl. (1.185), sondern nur die Neutralität des gesamten Systems gefordert, so daß Ladung von einem Molekül zum anderen – unabhängig von der Entfernung der Moleküle! – überführt werden kann. Jedoch führt solch eine Ladungsüberführung zwischen verschiedenen Molekülen genauso wie die Ladungsverschiebung innerhalb großer Moleküle in Simulationen des Ladungsgleichgewichtsmodells häufig zu starker Polarisation [68]. Da das Tunneln von Elektronen und somit der Ladungsaustausch bei realen Molekülen – vor allem bei großen Abständen – im allg. vernachlässigt werden kann, wird das Modell durch die Bedingung konstanter Molekülladungen an die Realität angepaßt.

Wird ein stationärer Punkt der durch Gl. (1.182) gegebenen elektrostatischen potentiellen Energie  $U^{es}$  bei festen Atompositionen  $\{\vec{r}\}$  gesucht und werden die Partiaalladungen  $\{q\}$  unter Erhaltung der Molekülladungen variiert, so werden ebenfalls die Gleichungen (1.184) und (1.185) für die Partiaalladungen des Ladungsgleichgewichtsmodells erhalten. Physikalisch sinnvoll ist nur ein Minimum von  $U^{es}$ , das einem stabilen Gleichgewicht entspricht. Somit ist die Übereinstimmung der chemischen Potentiale aller Partiaalladungen (d. h. der Mulliken-Elektronegativitäten aller geladenen Atome) innerhalb eines Moleküls äquivalent zur Minimierung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie  $U^{es}$ , wobei jeweils die Zwangsbedingungen konstanter Molekülladungen gemäß Gl. (1.185) einzuhalten sind [68, 71].

Die Partiaalladungen des Modells des Ladungsgleichgewichts müssen selbstkonsistent bestimmt werden, denn das chemische Potential jeder Partiaalladung und somit die Partiaalladung selbst wird vom lokalen elektrischen Potential beeinflusst, und dieses Potential hängt von allen anderen Partiaalladungen ab. (Dasselbe gilt für die Freiheitsgrade, mit denen die Polarisierung in anderen Modellen beschrieben wird, wie z. B. die induzierten Dipolmomente von Punktdipolen.) Als selbstkonsistente Verfahren stehen die Matrixinversion, die Iteration und die Methode der erweiterten Lagrange-Funktion zur Verfügung [68]. Sollen im Verlauf einer Molekulardynamiksimulation von  $N$  Atomen die linearen Gleichungen (1.184) und (1.185) exakt gelöst werden, so muß in jedem MD-Zeitschritt eine  $(N \times N)$ -Matrix invertiert werden. Da der erforderliche Rechenaufwand mit der Ordnung  $\mathcal{O}(N^3)$  skaliert, kann dieses Verfahren (außer bei sehr kleinen Systemen) nicht angewendet werden. Sowohl bei der Iteration, bei der abwechselnd aus den Partiaalladungen das elektrische Potential und aus dem Potential neue Werte der Partiaalladungen bestimmt werden, als auch bei der Methode der erweiterten Lagrange-Funktion, die im folgenden Unterabschnitt 1.7.2 dieser Arbeit im Detail behandelt wird, wächst der Rechenaufwand mit steigender Atomzahl genauso wie der Aufwand der Potentialberechnung. Die Methode der erweiterten Lagrange-Funktion ist effizienter als die Iteration [68].

## 1.7.2 Die Methode der fluktuierenden Partiaalladungen

Wenn das Modell des Ladungsgleichgewichts mittels Molekulardynamik simuliert wird, muß die Verteilung der Partiaalladungen  $\{q\}$  in jedem MD-Zeitschritt so bestimmt werden, daß die [durch Gl. (1.182) gegebene] elektrostatische potentielle Energie  $U^{es}$  der jeweiligen Konfiguration  $\{\vec{r}\}$  minimiert wird, wobei die Bedingung konstanter Molekülladungen einzuhalten ist (s. o.). Die Partiaalladungsverteilung, bei der sich das Minimum von  $U^{es}$  befindet, braucht jedoch nicht exakt bestimmt zu werden, sondern es genügt, eine „sehr ähnliche“ Partiaalladungsverteilung, bei der  $U^{es}$  „fast minimal“ wird, zu ermitteln. (Die berechnete Partiaalladungsverteilung darf selbstverständlich nur so stark von der exakten abweichen, daß die Simulationsergebnisse nicht signifikant verfälscht werden.) Die von Rick, Stuart und Berne [71] eingeführte Methode der fluktuierenden Partiaalladungen, die (abgeleitet vom engl. Begriff „fluctuating charge“) auch als FQ-Methode bezeichnet wird, basiert auf den folgenden beiden Ideen:

- Die Partialladungen werden wie die Positionen der Teilchen als dynamische Variablen behandelt.
- Es ist möglich, die Bewegungsgleichungen, die die zeitliche Entwicklung der Partialladungen beschreiben, so zu konstruieren, daß die damit (unter bestimmten Bedingungen) simulierten Partialladungen die elektrostatische Wechselwirkungsenergie  $U^{es}$  während der gesamten Simulation „fast minimieren“, obwohl sich die Positionen ständig verändern.

Rick et al. [71] stellen die Bewegungsgleichungen mit der Methode der erweiterten Lagrange-Funktion auf. Die Lagrange-Funktion  $L$  stellt die Differenz aus der kinetischen Energie  $K$  und der potentiellen Energie  $U$  als Funktion der in beliebigen Koordinaten gegebenen Teilchenpositionen, der Zeitableitungen dieser Positionen (Geschwindigkeiten) und der Zeit dar. Im Falle eines konservativen Systems, bei dem das Potential ausschließlich von den Teilchenpositionen (also weder von den Geschwindigkeiten noch direkt von der Zeit) abhängt, gilt in kartesischen Koordinaten:  $L(\{\vec{r}\}, \{\dot{\vec{r}}\}) = K(\{\dot{\vec{r}}\}) - U(\{\vec{r}\})$  mit den Positionen  $\{\vec{r}\}$ . Rick et al. geben für ein System aus  $M$  Molekülen  $j$  ( $j = 1, 2, 3, \dots, M$ ), die jeweils  $N^{(j)}$  Atome und genauso viele (Partial-)Ladungszentren enthalten, die folgende erweiterte Lagrange-Funktion an:

$$L(\{\vec{r}\}, \{q\}, \{\dot{\vec{r}}\}, \{\dot{q}\}) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{N^{(j)}} \left[ m_i^{(j)} \cdot \dot{\vec{r}}_i^{(j)2} \right] + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{N^{(j)}} \left[ m_q \cdot \dot{q}_i^{(j)2} \right] - U(\{\vec{r}\}, \{q\}) \quad (1.186)$$

mit der (realen) Masse  $m_i^{(j)}$  und Position  $\vec{r}_i^{(j)}$  des  $i$ -ten Atoms im  $j$ -ten Molekül, der für alle Ladungszentren gleichen (fiktiven) Ladungsmasse  $m_q$  sowie der Partialladung  $q_i^{(j)}$  des  $i$ -ten Ladungszentrums im  $j$ -ten Molekül. In den Doppelsummen der Gl. (1.186) wird über Moleküle  $j$  und Atome bzw. Ladungszentren  $i$  summiert. Während die erste Doppelsumme die (reale) kinetische Energie der Atome beschreibt, drückt die zweite Doppelsumme die fiktive kinetische Energie der Ladungen aus. Die potentielle Energie  $U$  ergibt sich als Summe der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie  $U^{es}$  nach Gl. (1.182) und aller zu  $U^{non-es}$  zusammengefaßten nichtelektrostatischen Anteile, mit denen z. B. die Dispersionswechselwirkungen und die Pauli-Abstoßung modelliert werden:

$$U(\{\vec{r}\}, \{q\}) = U^{es}(\{\vec{r}\}, \{q\}) + U^{non-es}(\{\vec{r}\}) . \quad (1.187)$$

(Die angestrebte Minimierung der elektrostatischen potentiellen Energie  $U^{es}$  durch Variation der Partialladungen  $\{q\}$  bei fixierten Positionen  $\{\vec{r}\}$  kann also durch die analoge Minimierung der gesamten potentiellen Energie  $U$  erreicht werden.)

Aus der erweiterten Lagrange-Funktion nach Gl. (1.186) werden die gesuchten Bewegungsgleichungen erhalten, indem das Hamiltonsche Prinzip der stationären Wirkung

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} L(\{\vec{r}(t)\}, \{q(t)\}, \{\dot{\vec{r}}(t)\}, \{\dot{q}(t)\}) dt = 0 \quad (1.188)$$

mit zwei durch eine endliche, nicht verschwindende Zeitspanne getrennten Zeitpunkten  $t_1$  und  $t_2$  angewendet wird, wobei die Erhaltung der  $M$  Molekülladungen gemäß Gl. (1.185)  $M$  stets einzuhaltende Zwangsbedingungen liefert (siehe z. B. [72, 73]). Mit dem Symbol  $\delta$  wird hier eine Variation infolge einer beliebigen infinitesimal kleinen Variation der Systemtrajektorie zwischen den festen Endpunkten zu den Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  bezeichnet. Die Lagrangeschen Bewegungsgleichungen für die Positionen lauten:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{r}_{i,\alpha}^{(j)}} - \frac{\partial L}{\partial r_{i,\alpha}^{(j)}} = \sum_{k=1}^M \lambda_k \underbrace{\frac{\partial f_k}{\partial r_{i,\alpha}^{(j)}}}_0 = 0, \quad (1.189)$$

$$j = 1, 2, 3, \dots, M, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N^{(j)}, \quad \alpha = x, y, z$$

mit der Zeit  $t$ , der  $\alpha$ -Komponente  $r_{i,\alpha}^{(j)}$  der Position  $\vec{r}_i^{(j)}$  des  $i$ -ten Atoms innerhalb des  $j$ -ten Moleküls, den  $M$  Lagrangeschen Multiplikatoren  $\lambda_k$  und den  $M$  (nicht von den Koordinaten abhängigen) Zwangsbedingungen  $f_k$  ( $k = 1, 2, 3, \dots, M$ ) nach Gl. (1.185). Nach Einsetzen der erweiterten Lagrange-Funktion aus Gl. (1.186) werden für die Positionen die zu Gl. (1.35) analogen Newtonschen Bewegungsgleichungen

$$m_i^{(j)} \cdot \ddot{\vec{r}}_i^{(j)} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i^{(j)}} U(\{\vec{r}\}, \{q\}), \quad j = 1, 2, 3, \dots, M, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N^{(j)} \quad (1.190)$$

gewonnen. Diese Gleichungen stimmen völlig mit den Bewegungsgleichungen, denen die Teilchenpositionen im Falle fixierter Ladungen gehorchen, überein. Also werden die Positionen und Geschwindigkeiten der Teilchen in einer Molekulardynamik-Simulation mit fluktuierenden, ausgedehnten Ladungsverteilungen (in einer MD-Simulation des Ladungsgleichgewichtsmodells) genauso wie bei einer MD-Simulation mit fixierten Punktladungen aktualisiert. Bei der Kraftberechnung müssen lediglich die aktuellen Werte der Partialladungen und die genaue Form des Potentials  $U$  (Punkt- oder verteilte Ladungen, d. h.  $1/r$ -Form der Coulomb-Wechselwirkung oder Coulomb-Integral) berücksichtigt werden. Die Lagrangeschen Bewegungsgleichungen für die Partialladungen lauten:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i^{(j)}} - \frac{\partial L}{\partial q_i^{(j)}} = \sum_{k=1}^M \lambda_k \underbrace{\frac{\partial f_k}{\partial q_i^{(j)}}}_{-\delta_{jk}} = -\lambda_j, \quad (1.191)$$

$$j = 1, 2, 3, \dots, M, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N^{(j)}$$

mit der Partialladung  $q_i^{(j)}$  des  $i$ -ten Ladungszentrums im  $j$ -ten Molekül und dem Kronecker-Delta  $\delta_{jk}$  [ $t$ ,  $\lambda_k$  und  $f_k$  wie in Gl. (1.189)]. Einsetzen der erweiterten Lagrange-Funktion nach Gl. (1.186) liefert:

$$m_q \cdot \ddot{q}_i^{(j)} = -\chi_i^{(j)} - \lambda_j, \quad j = 1, 2, 3, \dots, M, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N^{(j)} \quad (1.192)$$

mit dem [durch Gl. (1.183) definierten] chemischen Potential  $\chi_i^{(j)} = \partial U^{es} / \partial q_i^{(j)} = \partial U / \partial q_i^{(j)}$  der Ladung  $q_i^{(j)}$ . Der Lagrangesche Multiplikator  $\lambda_j$  wird mit Hilfe der zweiten Zeitableitung der Gl. (1.185) (der Zwangsbedingung konstanter Molekülladungen) als negativer Mittelwert des chemischen Potentials aller Partialladungen des Moleküls  $j$  identifiziert, so daß für die Partialladungen die Bewegungsgleichungen

$$m_q \cdot \ddot{q}_i^{(j)} = -\chi_i^{(j)} + \frac{1}{N^{(j)}} \cdot \sum_{k=1}^{N^{(j)}} \chi_k^{(j)}, \quad j = 1, 2, 3, \dots, M, \quad i = 1, 2, 3, \dots, N^{(j)} \quad (1.193)$$

erhalten werden. Soll ein bestehendes Molekulardynamik-Programm, mit dem Systeme mit fixierten Ladungen simuliert werden können, so erweitert werden, daß auch die hier beschriebene Methode der fluktuierenden Partialladungen angewendet werden kann, müssen lediglich

- die Berechnung der chemischen Potentiale der (Partial-)Ladungen nach Gl. (1.183)
- und die Integration der Ladungsbewegungsgleichungen (1.193) (z. B. mit einem Verlet-Algorithmus)

neu eingefügt werden. Beide Punkte müssen in jedem MD-Schritt ausgeführt werden, erfordern aber nur wenig zusätzlichen Rechenaufwand.

In einer Simulation, bei der die Methode der fluktuierenden Partialladungen eingesetzt wird, oszillieren die Partialladungen um den jeweiligen exakten Wert des Ladungsgleichgewichtsmodells. Damit die Partialladungen während der Simulation möglichst wenig von ihrem exakten Wert abweichen, müssen sie bei einer sehr niedrigen Temperatur (von wenigen Kelvin) simuliert werden. Die fiktive Ladungsmasse  $m_q$  darf weder zu klein noch zu groß gewählt werden: Einerseits muß  $m_q$  einen möglichst kleinen Wert annehmen, damit die Partialladungen sehr schnell (praktisch sofort) äquilibrieren und damit die Positions- und Ladungsfreiheitsgrade kaum (praktisch nicht) miteinander gekoppelt sind, also (praktisch) keine kinetische Energie von den bei hoher Temperatur simulierten Positionsfreiheitsgraden zu den bei sehr tiefer Temperatur zu haltenden Ladungsfreiheitsgraden fließt und somit die beiden getrennten Thermostaten nicht überfordert werden. Andererseits führt ein allzukleiner Wert der Ladungsmasse zu hochfrequenten Schwingungen der Partialladungen, so daß in einem solchen Fall ein sehr kleiner MD-Zeitschritt verwendet werden muß.

Bei Simulationen mit der Methode der fluktuierenden Partialladungen kann in ungünstigen Fällen eine sogenannte Polarisationskatastrophe auftreten [27]: Wenn die Polarisationsenergie, die zur Ladungstrennung aufzuwenden ist, auch bei einigen beliebig großen (Partial-)Ladungsbeträgen kleiner als die gewonnene elektrostatische Wechselwirkungsenergie ist, liefert die Minimierung der potentiellen Energie nicht nur endliche Ladungen (eines lokalen Potentialenergieminimums), sondern (auch) Ladungen unendlich großen Betrages, so daß das System unendlich stark polarisiert wird. Das Differentialgleichungssystem (1.193) besitzt dann keine gegen alle möglichen kleinen Abweichungen stabile Lösung, die die Oszillation jeder Partialladung um den [aus den Gleichungen (1.184)

und (1.185) zu erhaltenden] exakten Wert des Ladungsgleichgewichtsmodells beschreibt. In diesem Fall stellt die Partialladungsverteilung des Ladungsgleichgewichtsmodells kein Minimum, sondern einen Sattelpunkt (oder gar ein Maximum) der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie nach Gl. (1.182) dar. Wie Stöckelmann [27] darlegt, hängt die Stabilität des Systems von den Coulomb-Wechselwirkungen, d. h. von den Coulomb-Integralen  $J_{ij}$  einschließlich der Selbstwechselwirkungen  $J_{ii}^0$ , aber nicht von den Elektro negativitätsparametern  $\chi_i^0$  ab. Die Polarisationskatastrophe, die ausschließlich bei kleinen Ladungsabständen vorkommt, kann verhindert werden, indem entweder eine allzustarke Annäherung von Ladungen durch Abstoßung der Ladungszentren vermieden wird oder die Coulomb-Wechselwirkung zwischen verschiedenen Ladungen auch bei kleinen Abständen hinreichend klein gehalten wird, also z. B. ausgedehnte Ladungsverteilungen statt Punktladungen (mit endlichen Selbstwechselwirkungen statt Potentialdivergenz beim Abstand Null) simuliert werden. Auch bei Simulation polarisierbarer Modelle mit expliziten induzierten Dipolmomenten kann eine Polarisationskatastrophe eintreten, denn bei einem zu kleinen Abstand zwischen zwei polarisierbaren Dipolen können sich die induzierten Dipolmomente gegenseitig aufschaukeln und divergieren [70]. Das Problem kann u. a. dadurch gelöst werden, daß die Abstände zwischen den Dipolen durch Abstoßungskräfte ständig hinreichend groß gehalten werden oder daß die Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei kleinen Abständen künstlich verkleinert (gedämpft) wird.

Dr. Elmar Stöckelmann hat die in diesem Abschnitt beschriebene Methode der fluktuierenden Partialladungen von Rick, Stuart und Berne [71] im Molekulardynamik-Modul *sander* des kommerziellen Programmpakets *AMBER 4.1* [10, 11] implementiert und das ursprüngliche Programm zusätzlich so modifiziert, daß ausgedehnte Ladungsverteilungen statt Punktladungen simuliert werden können [27]. In der Stöckelmannschen Programmversion wird die Ladungsverteilung zu Beginn einer Simulation erzeugt, indem die potentielle Energie bei fixierten Teilchenpositionen durch ein Iterationsverfahren, das praktisch wie Molekulardynamik der Ladungsfreiheitsgrade bei 0 K funktioniert, minimiert wird. Anschließend werden die Partialladungen während der gesamten Simulation mittels der effizienten Methode der fluktuierenden Partialladungen dynamisch an die jeweilige Konfiguration angepaßt. Dabei werden die Gesamtladungen der Moleküle nach jedem MD-Schritt ihrem Soll-Wert angeglichen, damit die Abweichung der Molekülladungen vom jeweiligen Soll-Wert nicht durch Akkumulation numerischer Fehler beständig zunimmt. Die von E. Stöckelmann modifizierte Version des *AMBER 4.1* liegt dem Verfasser dieser Arbeit vor; und die in Kap. 2 beschriebenen Grenzflächen- u. a. Simulationen sind mit dem MD-Modul *sander* dieser in Lit. [27] ausführlich dargestellten Programmversion durchgeführt worden.

### 1.7.3 Das SPC/E-P-Modell als polarisierbares Wassermmodell

In den letzten Jahrzehnten sind äußerst viele polarisierbare Modelle zur Beschreibung flüssigen Wassers entwickelt worden (siehe [68] und dort zitierte Literaturstellen). Jedoch ist es bisher noch nicht gelungen, ein vollständig übertragbares Wassermmodell zu konstruieren [68]; d. h. es gibt noch kein Wassermmodell, das neben der Gasphase alle kondensierten Phasen (wie z. B. die Flüssigkeit unter Umgebungsbedingungen, das Eis und das überkritische Fluid) abdeckt und das auch für heterogene Systeme geeignet ist, also die Wasserpolarisation an Grenzflächen, nahe hochgeladenen gelösten Ionen und in stark hydrophober Umgebung hinreichend gut beschreibt (Stand: 2002). Für jedes zu simulierende wasserhaltige System muß also ein adäquates der bekannten Wassermodelle ausgewählt oder ein neues Modell konstruiert werden. So führten beispielsweise Rick, Stuart und Berne [71] polarisierbare Versionen zweier häufig eingesetzter unpolarisierbarer Wassermodelle, nämlich des SPC- und des TIP4P-Modells, ein. Diese polarisierbaren Modelle, die auf dem Modell des Ladungsgleichgewichts (siehe Abschnitt 1.7.1) beruhen, werden mittels der Methode der fluktuierenden Partialladungen (siehe Abschnitt 1.7.2) behandelt und als SPC-FQ-Modell („Fluctuating Charge version of the Simple Point Charge model“) bzw. als TIP4P-FQ-Modell („Fluctuating Charge version of the 4-Point Transferable Intermolecular Potential“) bezeichnet. Das SPC-FQ-Modell besitzt die Geometrie des SPC-Modells und das TIP4P-FQ-Modell diejenige des TIP4P-Modells, d. h. das TIP4P-FQ-Modell enthält im Gegensatz zum SPC-FQ-Modell ein für Molekulardynamiksimulationen ungünstiges masseloses Wechselwirkungszentrum (siehe Abschnitt 1.3.3). Wie die unpolarisierbaren Vorgängermodelle umfassen auch das SPC-FQ- und das TIP4P-FQ-Modell sowohl Lennard-Jones-Wechselwirkungen, die ausschließlich zwischen den Sauerstoffatomen wirken, als auch nicht abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Ladungen, die auf verschiedenen Molekülen lokalisiert sind, d. h. die intermolekularen Coulomb-Wechselwirkungen werden auf Basis von Punktladungen berechnet. Die bei den polarisierbaren Modellen zusätzlich zu berücksichtigenden intramolekularen Coulomb-Wechselwirkungen werden allerdings durch Coulomb-Integrale zwischen Ladungsverteilungen, die auf Slater-Orbitalen beruhen, beschrieben. Da es sich beim SPC-FQ- und TIP4P-FQ-Modell um starre Modelle handelt, also alle intramolekularen Abstände im Verlaufe der Simulation konstant gehalten werden, brauchen die Coulomb-Integrale nur einmal zu Beginn der Simulation berechnet zu werden. Die Modellierung der intermolekularen Wechselwirkungen mit dem Coulomb-Potential für Punktladungen anstelle des Coulomb-Integrals bewirkt nicht nur, daß Rechenzeit gespart wird, sondern auch, daß eine Polarisationskatastrophe bei Simulationen reinen Wassers nur vermieden werden kann, indem eine allzustarke Annäherung von Atomen verschiedener Wassermoleküle durch eine ausreichend starke Lennard-Jones-Abstoßung der Sauerstoffatome verhindert wird [27]. Stöckelmann [27, 74] berichtet, daß einige wäßrige Elektrolytlösungen nur dann stabil mit dem SPC-FQ-Modell simuliert werden können, wenn alle Coulomb-Wechselwirkungen, also auch diejenigen zwischen Wassermolekülen und Ionen sowie diejenigen zwischen verschiedenen Wassermolekülen, mit dem Coulomb-Integral modelliert werden. Deshalb hat er das SPC-FQ-Modell so verändert, daß auch die intermolekularen Wechselwirkungen mit dem Coulomb-Integral beschrieben werden, und das so erhaltene Modell neu parame-

trisiert. Diese neue Version des SPC-FQ-Modells, die er SPC/E-P-Modell („Polarizable Extended Simple Point Charge model“) [27, 74] nennt, wird im folgenden ausführlich dargestellt.

Beim SPC/E-P-Modell handelt es sich um ein chemisch realistisches, starres Wassermolekülmodell, das die Geometrie des SPC- bzw. des SPC/E-Modells (siehe Abschnitt 1.3.3) mit drei die Atome repräsentierenden Wechselwirkungszentren besitzt. Das SPC/E-P-Modell umfaßt die folgenden drei Beiträge zur potentiellen Energie:

- Lennard-Jones-Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen (wie beim SPC/E-Modell ohne Beteiligung der Wasserstoffatome),
- Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den ausgedehnten Partialladungen der Wasserstoff- und Sauerstoffatome, wobei jede (kugelsymmetrische) Ladungsverteilung durch ein 1s- bzw. 2s-Slater-Orbital charakterisiert wird, (inter- und intramolekulare Coulomb-Wechselwirkungen völlig gleichartig mittels Coulomb-Integralen beschrieben) und
- eine Polarisationsenergie, die gemäß dem Modell des Ladungsgleichgewichts (siehe Abschnitt 1.7.1) als Summe von Beiträgen einzelner Atome formuliert wird und die u. a. von den Elektronegativitäten der Atome abhängt.

Wegen des Polarisationsbeitrags stellt das Potential des SPC/E-P-Modells kein Paarpotential dar, d. h. es kann grundsätzlich weder in einer Gl. (1.2) bzw. (1.3) entsprechenden Form noch als Summe von Wechselwirkungen einzelner Molekülpaare analog zur Gl. (1.34) des SPC/E-Potentials ausgedrückt werden. Wie bereits gesagt, unterscheidet sich die Potentialfunktion des SPC/E-P-Modells von derjenigen des SPC-FQ-Modells [71] nur durch den Einsatz von Coulomb-Integralen auch für intermolekulare Wechselwirkungen und durch die Werte der angepaßten Modellparameter [27]. Die potentielle Energie  $U^{SPC/E-P}$  eines Systems aus  $M$  durch das SPC/E-P-Modell repräsentierten Wassermolekülen, deren  $N = 3M$  Atome sich an den Positionen  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N = \{\vec{r}\}$  befinden und die Partialladungen  $q_1, q_2, q_3, \dots, q_N = \{q\}$  tragen, wird also durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$\begin{aligned}
 U^{SPC/E-P}(\{\vec{r}\}, \{q\}) = & \\
 & 4\epsilon_{OO} \cdot \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M \left[ \left( \frac{\sigma_{OO}}{|\vec{r}_O^{(i)} - \vec{r}_O^{(j)}|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{OO}}{|\vec{r}_O^{(i)} - \vec{r}_O^{(j)}|} \right)^6 \right] + \sum_{i=1}^M \sum_{k=O,H1,H2} \left[ q_k^{(i)} \cdot \chi_k^0 \right] \\
 & + \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \sum_{k=O,H1,H2} \sum_{l=O,H1,H2} \left[ \frac{q_k^{(i)} q_l^{(j)}}{4\pi\epsilon_0} \cdot J_{kl}(|\vec{r}_k^{(i)} - \vec{r}_l^{(j)}|) \right] - M \cdot u^{iso} \quad (1.194)
 \end{aligned}$$

mit dem Energieparameter  $\epsilon_{OO}$  und Abstandsparameter  $\sigma_{OO}$  des Lennard-Jones-Potentials, der Position  $\vec{r}_k^{(i)}$  und Partialladung  $q_k^{(i)}$  des Atoms  $k$  ( $k = O, H1, H2$ ) innerhalb

des  $i$ -ten Wassermoleküls, dem Elektronegativitätsparameter  $\chi_k^0$  des Atoms  $k$ , der Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon_0$  des Vakuums, dem abstandsabhängigen Coulomb-Integral  $J_{kl}$  der Atome  $k$  und  $l$  sowie der (unten behandelten) unkorrigierten potentiellen Energie  $u^{iso}$  eines einzelnen isolierten SPC/E-P-Wassermoleküls. Die Lennard-Jones-Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen werden in Gl. (1.194) durch den ersten Term, die Doppelsumme über alle diskreten Molekülpaare  $(i, j)$  mit  $i < j$ , repräsentiert. Der zweite Term, in dem über alle Atome des Systems (alle Atome  $k$  aller Moleküle  $i$ ) summiert wird, und der dritte Term, in dem über alle Paare verschiedener oder identischer Atome summiert wird, beschreiben die durch Gl. (1.182) gegebene elektrostatische Wechselwirkungsenergie, die die Coulomb-Wechselwirkungen und die Polarisationsenergie umfaßt [mit der in Gl. (1.182) enthaltenen Wahl der Selbstwechselwirkung als Coulomb-Integral beim Abstand Null:  $J_{kk}^0 = J_{kl}(0)$ ]. Da die Elektronegativitätsparameter aller Wasserstoffatome gleich sind ( $\chi_{H1}^0 = \chi_{H2}^0 = \chi_H^0$ ) und da jedes Molekül  $i$  ständig neutral ist ( $q_{H1}^{(i)} + q_{H2}^{(i)} = -q_O^{(i)}$ ), kann der zweite Term der Gl. (1.194) gemäß

$$\sum_{i=1}^M \sum_{k=O,H1,H2} \left[ q_k^{(i)} \cdot \chi_k^0 \right] = (\chi_O^0 - \chi_H^0) \cdot \sum_{i=1}^M q_O^{(i)} \quad (1.195)$$

vereinfacht werden, d. h. das Potential  $U^{SPC/E-P}$  wird nicht von den einzelnen Elektronegativitätsparametern, sondern nur von ihrer Differenz beeinflusst. Im dritten Term der Gl. (1.194) hängt das Coulomb-Integral  $J_{kl}$  des Atoms  $k$  im  $i$ -ten Wassermolekül und des Atoms  $l$  im  $j$ -ten Molekül neben dem Atomabstand nur von den Hauptquantenzahlen  $n_k$  und  $n_l$  der Valenzorbitale sowie den Valenzorbitalexponenten  $\zeta_k$  und  $\zeta_l$  der beiden Atome ab (siehe Abschnitt 1.3.1.2), so daß die Zugehörigkeit der Atome  $k$  und  $l$  zu den Molekülen  $i$  und  $j$  nur bei der Abstandsberechnung beachtet zu werden braucht und die Notation  $J_{kl}$  gerechtfertigt ist. Die Tatsache, daß im ersten und dritten Term der Gl. (1.194) über alle diskreten Paare verschiedener Atome bzw. über alle Atompaare summiert wird, bedeutet, daß eine etwaige Begrenzung des Potentials an dieser Stelle nicht berücksichtigt wird. Ferner müssen der erste und der dritte Term, die hier für ein endliches System (aus  $M$  Molekülen) formuliert werden, beim Einsatz zyklischer Randbedingungen angepaßt werden. Wird ein einzelnes isoliertes SPC/E-P-Wassermolekül oder ein System aus  $M$  isolierten (unendlich weit voneinander entfernten) SPC/E-P-Molekülen betrachtet, verschwinden der zweite und dritte Term der Gl. (1.194) wegen der Polarisationsenergie und der intramolekularen Coulomb-Wechselwirkungen im allg. nicht. Diese unkorrigierte potentielle Energie  $M$  isolierter Moleküle wird im vierten Term der Gleichung subtrahiert, damit der Nullpunkt des Potentials den isolierten Molekülen entspricht. Die unkorrigierte potentielle Energie  $u^{iso}$  eines isolierten Moleküls kann aus dem Modell des Ladungsgleichgewichts analytisch bestimmt werden, indem die Partiaalladungen  $q_H^{iso}$  und  $q_O^{iso}$  des isolierten Moleküls aus den Gleichungen (1.184) und (1.185) unter Berücksichtigung der Symmetrie des Wassermoleküls ermittelt und in den zweiten und dritten Term der Gl. (1.194) eingesetzt werden. Für die Partiaalladungen werden die folgenden

Ausdrücke erhalten:

$$q_{\text{H}}^{\text{iso}} = \frac{4\pi\epsilon_0 \cdot (\chi_{\text{O}}^0 - \chi_{\text{H}}^0)}{2J_{\text{OO}}^0 + J_{\text{HH}}^0 - 4J_{\text{OH}}(r_{\text{OH},0}) + J_{\text{HH}}(r_{\text{HH},0})} \quad (1.196)$$

$$\text{und } q_{\text{O}}^{\text{iso}} = -2q_{\text{H}}^{\text{iso}} \quad (1.197)$$

mit den Selbstwechselwirkungen  $J_{\text{OO}}^0$  und  $J_{\text{HH}}^0$  eines Sauerstoff- bzw. Wasserstoffatoms, den Coulomb-Integralen  $J_{\text{OH}}$  und  $J_{\text{HH}}$  zwischen einem Sauerstoff- und einem Wasserstoffatom bzw. zwischen zwei Wasserstoffatomen, der O-H-Bindungslänge  $r_{\text{OH},0}$  sowie dem H-H-Abstand  $r_{\text{HH},0}$ ; und die unkorrigierte potentielle Energie erfüllt die Beziehung

$$u^{\text{iso}} = \frac{-4\pi\epsilon_0 \cdot (\chi_{\text{O}}^0 - \chi_{\text{H}}^0)^2}{2J_{\text{OO}}^0 + J_{\text{HH}}^0 - 4J_{\text{OH}}(r_{\text{OH},0}) + J_{\text{HH}}(r_{\text{HH},0})} \quad (1.198)$$

(siehe auch Lit. [71]). Die Wechselwirkung zwischen einem SPC/E-P-Wassermolekül und einem unpolarisierbaren Atomion wird in Kap. 2 mittels einer Lennard-Jones-Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom des Wassermoleküls und dem Ion sowie mittels der Coulomb-Wechselwirkungen der (verteilten) Wasserpartialladungen mit der ausgedehnten Ionenladung (also mit den entsprechenden Coulomb-Integralen) modelliert. Da jedes Wassermolekül auch durch die Ionen in seiner Umgebung polarisiert wird, beeinflussen die Ionen die Coulomb-Wechselwirkungen auch indirekt über die Polarisation.

Bei der Parametrisierung des SPC/E-P-Modells sind insgesamt fünf Parameter unabhängig voneinander zu variieren: der Energieparameter  $\epsilon_{\text{OO}}$  und der Abstandsparameter  $\sigma_{\text{OO}}$  des Lennard-Jones-Potentials, die Differenz  $\chi_{\text{O}}^0 - \chi_{\text{H}}^0$  der Elektronegativitätsparameter sowie die Valenzorbitalexponenten  $\zeta_{\text{O}}$  und  $\zeta_{\text{H}}$ . Stöckelmann [27, 74] hat das SPC/E-P-Modell, ausgehend von den Parametern des recht ähnlichen SPC-FQ-Modells, so parametrisiert, daß neben dem Gasphasendipolmoment die Dichte und der Selbstdiffusionskoeffizient flüssigen Wassers bei 298 K und 1 bar möglichst gut sowie das angenommene mittlere Dipolmoment von 2,4 D bis 3,0 D in der Flüssigkeit ungefähr reproduziert werden. Dazu wurden  $NpT$ -Molekulardynamik-Simulationen von 343 Wassermolekülen bei einer Soll-Temperatur von 298 K und einem Soll-Druck von 1 bar mit dem MD-Modul *sander* der von E. Stöckelmann modifizierten Version [27] des kommerziellen Programmpakets *AMBER 4.1* [10, 11] ausgeführt. Während die Lennard-Jones-Wechselwirkungen auf Basis der Sauerstoffatome im Abstand von 9 Å begrenzt wurden, wurden die Coulomb-Wechselwirkungen mittels der Ewald-Summation (siehe Abschnitt 1.8.2) behandelt. Die Ladungen wurden mit der in Abschnitt 1.7.2 dargestellten Methode der fluktuierenden Partiaalladungen variiert. Die so angepaßten Parameter und einige weitere Größen des SPC/E-P-Modells werden in Tab. 1.3 aufgelistet. Das Dipolmoment eines isolierten SPC/E-P-Moleküls beträgt 1,86 D und stimmt gut mit dem experimentellen Wasserdampfdipolmoment von 1,84 D [29] bzw. 1,855 D [27] überein. Für die Flüssigphase liefert das SPC/E-P-Modell ein mittleres Dipolmoment von 2,69 D, das im experimentell ermittelten Bereich von  $(2,9 \pm 0,6)$  D [30] liegt (siehe auch Abschnitt 1.3.3). Die

Tabelle 1.3: Modellparameter des polarisierbaren SPC/E-P-Wassers nach [27, 74] und damit erhaltene Werte verschiedener Größen [27, 74] (Bindungslänge  $r_{\text{OH},0}$  und -winkel  $\theta_{\text{HOH},0}$  wie beim SPC/E-Modell sowie neben Atommassen  $m_{\text{H}}$  und  $m_{\text{O}}$  in Tab. 1.2 zu finden;  $e$  = Elementarladung).

Größe	Symbol	Wert
Parameter der Lennard-Jones(LJ)-Wechselwirkung:		
LJ-Energieparameter	$\epsilon_{\text{OO}}$	0,377 kJ/mol ( $\hat{=}$ $6,26 \cdot 10^{-22}$ J)
LJ-Abstandsparameter	$\sigma_{\text{OO}}$	3,245 Å (= 324,5 pm)
Wechselwirkungsgrenze	$r_{\text{cut}}$	9 Å (= 900 pm)
Parameter der elektrostatischen Wechselwirkung:		
Elektronegativitätsparameter	$\chi_{\text{H}}^0$	0 kJ/(mol $e$ ) ( $\hat{=}$ 0 J/C)
	$\chi_{\text{O}}^0$	340,34 kJ/(mol $e$ ) ( $\hat{=}$ 3,5274 J/C)
Hauptquantenzahlen der Valenzelektronen	$n_{\text{H}}$	1
	$n_{\text{O}}$	2
Valenzorbitalexponenten	$\zeta_{\text{H}}$	1,89 Å <sup>-1</sup> (= 18,9 nm <sup>-1</sup> )
	$\zeta_{\text{O}}$	3,19 Å <sup>-1</sup> (= 31,9 nm <sup>-1</sup> )
Ladungsmasse	$m_q$	$28,9 \cdot 10^{-5}$ (ps/ $e$ ) <sup>2</sup> kJ/mol ( $\hat{=}$ $1,87 \cdot 10^{-11}$ Js <sup>2</sup> /C <sup>2</sup> )
resultierender Wert für ein isoliertes Molekül:		
Dipolmoment	$\mu^{iso}$	1,86 D (= $6,20 \cdot 10^{-30}$ Cm)
resultierende Flüssigkeitswerte bei $T = 298$ K und $p = 1$ bar:		
Dichte	$\rho$	1,00 g/cm <sup>3</sup>
Selbstdiffusionskoeffizient	$D$	0,25 Å <sup>2</sup> /ps (= $2,5 \cdot 10^{-5}$ cm <sup>2</sup> /s)
mittleres Dipolmoment	$\langle \mu \rangle$	2,69 D (= $8,97 \cdot 10^{-30}$ Cm)

Polarisation der Moleküle im flüssigen Wasser wird also explizit simuliert, so daß die entsprechende Polarisationsenergie – anders als beim unpolarisierbaren SPC/E-Modell – nicht nachträglich berücksichtigt zu werden braucht. Stöckelmann [27, 74] gibt weitere Daten des SPC/E-P-Modells an und beschreibt seine Untersuchung des Modells ausführlich. Bei einem SPC/E-P-Wassermolekül hängt nicht nur das Dipolmoment, sondern auch jedes höhere Multipolmoment von der Umgebung ab, weil die Ladungen variiert werden. Jedoch wird die Polarisation durch die Geometrie des Modellmoleküls eingeschränkt, z. B. kann ein SPC/E-P-Molekül nicht senkrecht zur Molekülebene polarisiert werden.

Die in Kapitel 2 der vorliegenden Arbeit beschriebenen Grenzflächen- u. a. Simulationen sind mit demselben Programm wie die o. a. Simulationen zur Parametrisierung des SPC/E-P-Modells durchgeführt worden. Dabei ist das SPC/E-P-Wassermodell exakt wie bei seiner Parametrisierung simuliert worden; z. B. sind die Lennard-Jones-Wechselwirkungen in derselben Weise begrenzt und die Coulomb-Wechselwirkungen auf dieselbe Art behandelt worden (siehe auch Diskussion im letzten Absatz des Abschnitts 1.3.3).

## 1.8 Behandlung unbegrenzter Potentiale

Bei allen im Rahmen der vorliegenden Arbeit simulierten Systemen sind zyklische Randbedingungen eingesetzt worden, d. h. die Simulationsschachtel, die endlich viele explizit berücksichtigte Teilchen enthält, stellt kein isoliertes System, sondern eine Elementarzelle eines unendlich ausgedehnten Kristalls dar, was in Abschnitt 1.2 ausführlich dargelegt wird. Somit wechselwirkt ein explizit simuliertes Teilchen nicht nur mit den anderen Teilchen in derselben Elementarzelle, sondern mit allen Teilchen des gesamten Kristalls. So wird z. B., wenn ausschließlich (effektive) Paarpotentiale betrachtet werden, die potentielle Energie der explizit simulierten Teilchen nach Gl. (1.3) berechnet, wobei nicht nur über Teilchenpaare in der Simulationsschachtel, sondern auch über alle (unendlich vielen!) Gittervektoren des Kristalls summiert wird. Da in Simulationen nur wenige (endlich viele) dieser Summanden berücksichtigt werden können, werden die nichtbindenden Wechselwirkungen nur für Teilchenpaare, deren Abstand eine vorgegebene Wechselwirkungsgrenze nicht übertrifft, direkt (d. h. durch einfache Summation) berechnet. Beispielsweise wird der Beitrag eines Teilchenpaars zur potentiellen Energie gemäß Gl. (1.5) ermittelt. Der Beitrag, den die Wechselwirkung von Teilchenpaaren mit Abständen oberhalb der Wechselwirkungsgrenze zu einer Größe liefert, wird dabei vernachlässigt und muß als Langreichweitekorrekturen nachträglich berücksichtigt werden, wenn ein System mit **un**begrenztem Potential simuliert werden soll. Im einfachsten Fall wird diese Langreichweitekorrekturen abgeschätzt, indem die diskrete Verteilung der Teilchenabstände für Abstände oberhalb der Wechselwirkungsgrenze durch eine kontinuierliche Verteilung angenähert wird, so daß der entsprechende Teil der Summe über Teilchenpaare durch ein Integral über den Teilchenabstand ersetzt werden kann. Obwohl der Integrationsbereich bis ins Unendliche reicht, kann solch eine Kontinuumskorrektur einen endlichen Wert besitzen, weil jede nichtbindende Paarwechselwirkung  $u^{nb}$  bei unendlichem Abstand verschwindet [ $u^{nb}(r) \rightarrow 0$  für  $r \rightarrow \infty$ ]. Allerdings wächst bei einem völlig ungeordneten System (einem idealen Gas) im dreidimensionalen Raum die Anzahl der Teilchenpaare, die einen Abstand zwischen  $r$  und  $r + \Delta r$  (mit sehr kleinem fixierten  $\Delta r$ ) besitzen, mit dem Quadrat des Abstands  $r$ , so daß eine derart ermittelte Kontinuumskorrektur auch unendlich große Terme enthalten kann. Wie im folgenden Unterabschnitt 1.8.1 gezeigt wird, kann (in einem dreidimensionalen System) eine Kontinuumskorrektur angewendet werden, wenn das Integral

$$\int_{r_{cut}}^{\infty} u^{nb}(r) r^2 dr \quad \left( \text{bzw.} \quad \int_{r_{cut}}^{\infty} \frac{du^{nb}(r)}{dr} r^3 dr \right) \quad (1.199)$$

mit der Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$  für die jeweilige nichtbindende Paarwechselwirkung  $u^{nb}$  konvergiert. Solch eine Wechselwirkung wird als kurzreichweitig bezeichnet, was z. B. auf das Lennard-Jones- und das Born-Mayer-Potential zutrifft. Andererseits heißt eine Paarwechselwirkung, für die die Integrale (1.199) divergieren, z. B. die Coulomb-Wechselwirkung, langreichweitig. Langreichweitige Wechselwirkungen müssen mit alternativen Verfahren, wie z. B. der in Unterabschnitt 1.8.2 beschriebenen Ewald-Summation, behandelt werden.

### 1.8.1 Langreichweitekorrkturen für kurzreichweitige Wechselwirkungen

Da die bindenden Wechselwirkungen stets direkt berechnet werden, sind Langreichweitekorrkturen nur bei nichtbindenden Wechselwirkungen, die in dieser Arbeit ausschließlich durch effektive Paarpotentiale modelliert werden, zu betrachten. Bei einem System mit zyklischen Randbedingungen wird der Beitrag, den ein Teilchen  $i$  in der zentralen Simulationsschachtel zur potentiellen Energie des gesamten Systems liefert, also die Energie  $\phi_i$ , die zur Entfernung des Teilchens  $i$  aus der Konfiguration  $\{\vec{r}\}$  aufzuwenden ist, analog zur Gl. (1.3) für die potentielle Energie berechnet:

$$\phi_i(\{\vec{r}\}) = \sum_{\vec{a}} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i \text{ für } \vec{a}=\vec{0}}}^N u_{ij}(|\vec{r}_{ij} + \vec{a}|) = \sum_{k=1}^{N_{comp}} \sum_{\vec{a}} \sum_{\substack{j \in k \\ j \neq i \text{ für } \vec{a}=\vec{0}}}^{N_k} u_{ik}(|\vec{r}_{ij} + \vec{a}|) \quad (1.200)$$

mit der Paarwechselwirkung  $u_{ij}$  und dem Abstandsvektor  $\vec{r}_{ij}$  der Teilchen  $i$  und  $j$  in der zentralen Simulationsschachtel, den Gittervektoren  $\vec{a}$ , der Gesamtzahl  $N$  der explizit simulierten Teilchen, der Anzahl  $N_{comp}$  verschiedener Teilchensorten bzw. Mischungskomponenten sowie der Anzahl  $N_k$  der explizit simulierten Teilchen der Komponente  $k$ . Die Notation  $\sum_{j \in k}^{N_k}$  bezeichnet hier die Summation über alle  $N_k$  Teilchen  $j$  der Komponente  $k$ . Die Paarwechselwirkung aller Teilchen  $j$  einer Komponente  $k$  mit dem Teilchen  $i$  wird durch dieselbe Funktion  $u_{ik}$  des Teilchenabstands ausgedrückt. Der Beitrag derjenigen Terme, bei denen der Abstandsbetrag  $|\vec{r}_{ij} + \vec{a}|$  eine vorgegebene Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$  überschreitet, zur Summe der Gl. (1.200) soll (zumindest näherungsweise) als Langreichweitekorrktur zur potentiellen Energie des Teilchens  $i$  bestimmt werden. Langreichweitekorrkturen wie diese können unter bestimmten Annahmen hergeleitet werden [4, 5]. Betrachtet werde ein homogenes System ohne jegliche Fernordnung (z. B. eine Flüssigkeit oder ein Gas). Beim direkt berechneten Teil der Summe in Gl. (1.200) werde die Wechselwirkung sphärisch begrenzt, d. h. nur die Terme mit  $|\vec{r}_{ij} + \vec{a}| \leq r_{cut}$  werden aufsummiert. Bei der Berechnung der Langreichweitekorrkturen werden keine speziellen Werte für die einzelnen Konfigurationen  $\{\vec{r}\}$  des Systems, sondern Mittelwerte über zahlreiche simulierte Konfigurationen angestrebt. Der gesamte Wechselwirkungsbeitrag, der aus Teilchenpaaren mit Abständen oberhalb der („hinreichend groß“ gewählten) Wechselwirkungsgrenze resultiert, könne zwar nicht vernachlässigt, aber berechnet werden, ohne die Struktur (die Nahordnung) des Systems zu berücksichtigen. Die mittlere Dichte der Teilchen einer jeden Komponente  $k$  sei also in allen Volumenelementen, die weiter als die Wechselwirkungsgrenze vom Teilchen  $i$  entfernt liegen, (fast) gleich der mittleren Dichte der entsprechenden Komponente  $k$  im Gesamtsystem. [Die (in Abschnitt 1.9.1 behandelte) radiale Verteilungsfunktion besitze somit bei allen Abständen oberhalb der Wechselwirkungsgrenze (in etwa) den Wert Eins.] Diese Annahmen bedeuten, daß sich das Teilchen  $i$  im Mittelpunkt einer (gedachten) Wechselwirkungskugel, deren Radius der Wechselwirkungsgrenze gleich, befindet und daß es sowohl mit den explizit simulierten Teilchen innerhalb der Wechselwirkungskugel als auch mit einem Kontinuum „verschmierter“ Teilchen außerhalb der Kugel wechselwirkt. Die Kontinuumsnäherung ermöglicht es,

die Langreichweitekorrktur zur Summe in Gl. (1.200) durch ein Integral über das Volumen außerhalb der Wechselwirkungskugel auszudrücken. So wird für die Langreichweitekorrktur  $\phi_{i,LRC}$  (LRC von engl. „long-range correction“) der potentiellen Energie  $\phi_i$  des Teilchens  $i$  der folgende Ausdruck erhalten:

$$\phi_{i,LRC} = \sum_{k=1}^{N_{comp}} \int_{r>r_{cut}} \rho_k u_{ik}^{nb}(r) d\vec{r} = \sum_{k=1}^{N_{comp}} 4\pi \frac{N_k}{V} \int_{r_{cut}}^{\infty} u_{ik}^{nb}(r) r^2 dr \quad (1.201)$$

mit der Summation über die  $N_{comp}$  Mischungskomponenten  $k$ , dem Simulationsvolumen  $V$ , der Teilchenzahl  $N_k$  und Dichte  $\rho_k = N_k/V$  der Komponente  $k$  sowie der nichtbindenden Paarwechselwirkung  $u_{ik}^{nb}$  des Teilchens  $i$  mit einem Teilchen der Komponente  $k$ . Diese Langreichweitekorrktur ist eine Kontinuumskorrektur und gleicht exakt dem Ensemblemittelwert des Beitrags aller Terme mit  $|\vec{r}_{ij} + \vec{a}| > r_{cut}$  zur Summe in Gl. (1.200) [5]. Die Anwendung einer derartigen Kontinuumskorrektur auf eine einzelne Konfiguration stellt jedoch eine Näherung dar. Bei der Berechnung chemischer Exzeßpotentiale nach der Widom-Methode [z. B. gemäß Gl. (1.148)] ist die Langreichweitekorrktur  $\phi_{i,LRC}$  der potentiellen Energie des Teilchens  $i$  ggf. zum direkt berechneten Teil der Wechselwirkungsenergie  $\phi$  des Geisterteilchens zu addieren; und bei Monte-Carlo-Schritten, bei denen ein einzelnes Teilchen eingesetzt oder entfernt wird, (z. B. in  $\mu VT$ - und in Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Simulationen) dient  $\phi_{i,LRC}$  als Langreichweitekorrktur zur Differenz  $\Delta U$  der potentiellen Energie der Versuchs- und der aktuellen Konfiguration [also auch zu  $\Delta U^{ad}$  und  $\Delta U^{rm}$  in Gl. (1.163) des Molekulardynamik-Monte-Carlo-Hybridverfahrens].

Werden die durch Gl. (1.200) gegebenen Beiträge  $\phi_i$  der einzelnen Teilchen  $i$  zur potentiellen Energie aufsummiert, wird die (doppelte) gesamte potentielle Energie nach Gl. (1.3) erhalten. Entsprechendes gilt für die Kontinuumskorrekturen, so daß die Langreichweitekorrktur  $U_{LRC}$  der gesamten potentiellen Energie folgendermaßen berechnet wird:

$$U_{LRC} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \phi_{i,LRC} = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{N_{comp}} \sum_{i \in l}^{N_l} \phi_{i,LRC} = \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{N_{comp}} N_l \phi_{l,LRC} \quad (1.202)$$

mit der Langreichweitekorrktur  $\phi_{i,LRC}$  zu  $\phi_i$ , wobei die Summation über alle  $N$  Teilchen  $i$  durch die Summation über die  $N_{comp}$  Komponenten  $l$  und die  $N_l$  Teilchen  $i$  einer jeden Komponente  $l$  ersetzt werden kann. Für alle Teilchen  $i$  einer Komponente  $l$  besitzt  $\phi_{i,LRC}$  denselben Wert  $\phi_{l,LRC}$ . Einsetzen von  $\phi_{l,LRC}$  nach Gl. (1.201) liefert für die Kontinuumskorrektur der potentiellen Energie die folgende (auch in [5] zu findende) Beziehung:

$$\begin{aligned} U_{LRC} &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_{comp}} \sum_{l=1}^{N_{comp}} \frac{N_k N_l}{V} \int_{r>r_{cut}} u_{lk}^{nb}(r) d\vec{r} \\ &= \sum_{k=1}^{N_{comp}} \sum_{l=1}^{N_{comp}} 2\pi \frac{N_k N_l}{V} \int_{r_{cut}}^{\infty} u_{lk}^{nb}(r) r^2 dr \end{aligned} \quad (1.203)$$

mit der Summation über die Komponenten  $k$  und  $l$ , den Teilchenzahlen  $N_k$  und  $N_l$  der einzelnen Komponenten, dem Simulationsvolumen  $V$ , der Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$  sowie der nichtbindenden Paarwechselwirkung  $u_{lk}^{nb}$  zwischen einem Teilchen der Sorte  $k$  und einem (anderen) Teilchen der (ggf. identischen) Sorte  $l$ . Wird das Volumen der Simulationschachtel im Verlaufe einer Monte-Carlo-Simulation variiert, wie es z. B. bei  $NpT$ - und bei Gibbs-Ensemble-Simulationen geschieht, so muß  $U_{LRC}$  bei den Volumenänderungsschritten berücksichtigt werden. Wie in Lit. [5] gezeigt wird, wird für die Langreichweitekorrekturen  $p_{LRC}$  des Drucks der folgende Ausdruck erhalten, wenn dieselben Annahmen wie im Falle der potentiellen Energie gemacht werden:

$$\begin{aligned} p_{LRC} &= \frac{-1}{6} \sum_{k=1}^{N_{comp}} \sum_{l=1}^{N_{comp}} \frac{N_k N_l}{V^2} \int_{r>r_{cut}} r \frac{du_{kl}^{nb}(r)}{dr} d\vec{r} \\ &= \sum_{k=1}^{N_{comp}} \sum_{l=1}^{N_{comp}} \frac{-2}{3} \pi \frac{N_k N_l}{V^2} \int_{r_{cut}}^{\infty} \frac{du_{kl}^{nb}(r)}{dr} r^3 dr . \end{aligned} \quad (1.204)$$

Diese Kontinuumskorrektur  $p_{LRC}$  ist bei der Bestimmung des momentanen Drucks nach Gl. (1.79) zum direkt berechneten Anteil hinzuzufügen. Wird in den Gleichungen (1.144) und (1.145), mit denen chemische Exzeßpotentiale im kanonischen Ensemble bzw. in  $NVT$ -Simulationen nach der Widom-Methode berechnet werden, die Energie der eingesetzten Testteilchen in den direkt berechneten Anteil und die Kontinuumskorrektur  $\phi_{l,LRC}$  nach Gl. (1.201) aufgeteilt, so erfüllt die Langreichweitekorrekturen  $\mu_{l,LRC}$  des chemischen Potentials der Komponente  $l$  die einfache Beziehung

$$\mu_{l,LRC} = \phi_{l,LRC} . \quad (1.205)$$

Diese Formel gilt zwar nur bei  $NVT$ -Simulationen exakt, stellt jedoch bei  $NVE$ - und  $NpT$ -Simulationen eine gute Näherung dar, wenn die momentane Temperatur bzw. das Volumen nicht allzustark schwanken. Da das Kontinuum „verschmierter“ Teilchen außerhalb der Wechselwirkungskugel kugelsymmetrisch um das Teilchen im Kugelmittelpunkt verteilt ist, ist die Kontinuumskorrektur zur Kraft stets gleich null.

Auf zahlreiche simulierte Systeme können die Kontinuumskorrekturen in der hier behandelten Form wegen der ihnen zugrundeliegenden Annahmen nicht angewendet werden. Beispielsweise besitzen die Komponenten in einem heterogenen System keine einheitliche Teilchenzahldichte im gesamten System, sondern ihre Dichten schwanken von Phase zu Phase. Ferner weisen kristalline Festkörper eine Fernordnung auf, so daß die Dichteverteilung um ein gegebenes Teilchen auch bei großen Abständen nicht als Konstante angesehen werden kann, selbst wenn über sehr viele Konfigurationen gemittelt wird. Deshalb ist die Kontinuumsnäherung im allg. weder bei heterogenen Systemen noch bei Kristallen sinnvoll. (Hier ist nicht der künstliche Kristall, den das simulierte System wegen der zyklischen Randbedingungen bildet, gemeint.) Da die Trennung zwischen dem direkt berechneten Anteil einer Wechselwirkung und dem Kontinuumsbeitrag darauf beruht, daß jedes einzelne explizit simulierte Teilchen von einer (imaginären) Wechselwirkungskugel umgeben ist, stellt jede nicht-sphärische Begrenzung der direkt berechneten Wechselwirkungen ein

Problem dar. Dieses Problem tritt z. B. auf, wenn die Wechselwirkungen nicht auf Basis einzelner Teilchen (Atome), sondern auf Basis von Teilchengruppen (Molekülen bzw. Atomgruppen) begrenzt werden („residue-based cutoff“ statt „atom-based cutoff“). Weiter dient zur Beschleunigung der Molekulardynamik im Modul *sander* des Programmpakets *AMBER 4.1* [10, 11] eine Nachbarschaftsliste, die in der Praxis ebenfalls bewirkt, daß die Wechselwirkungen nicht kugelförmig begrenzt werden (siehe Abschnitt 1.4.6). Somit ist es auch in diesen Fällen nicht sinnvoll, die hier beschriebenen Langreichweitekorrekturen anzuwenden. Selbstverständlich können die Kontinuumskorrekturen nur berechnet werden, wenn die in den Gleichungen (1.201), (1.203) und (1.204) [sowie in Gl. (1.199)] enthaltenen Integrale konvergieren, also das Wechselwirkungspotential kurzreichweitig ist. Im folgenden wird ein System, dessen nichtbindende Wechselwirkungen ausschließlich durch das Lennard-Jones(LJ)-Potential nach Gl. (1.7) beschrieben werden, betrachtet. Das System bestehe aus  $N_{comp}$  Komponenten (Teilchensorten). Im Volumen  $V$  der Simulationsschachtel befinden sich jeweils  $N_i$  Teilchen der Komponente  $i$ . Die LJ-Wechselwirkung zweier identischer Teilchen der Komponente  $i$  werde durch den Energieparameter  $\epsilon_i$  und den Abstandsparameter  $\sigma_i$  charakterisiert, die Wechselwirkung zweier unterschiedlicher Teilchen der Komponenten  $i$  und  $j$  durch die Parameter  $\epsilon_{ij}$  und  $\sigma_{ij}$ . In allen Fällen sei die Wechselwirkungsgrenze für den direkt berechneten Anteil der Wechselwirkungen gleich  $r_{cut}$ . Dann ergibt sich die Langreichweitekorrektur  $U_{LRC}^{LJ}$  der gesamten potentiellen Energie des Lennard-Jones-Systems aus Gl. (1.203) zu

$$U_{LRC}^{LJ} = \sum_{i=1}^{N_{comp}} \left\{ \frac{8}{9}\pi \cdot \frac{N_i^2}{V} \cdot \epsilon_i \sigma_i^3 \cdot \left[ \left( \frac{\sigma_i}{r_{cut}} \right)^9 - 3 \left( \frac{\sigma_i}{r_{cut}} \right)^3 \right] \right\} \\ + \sum_{i=1}^{N_{comp}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{comp}} \left\{ \frac{16}{9}\pi \cdot \frac{N_i N_j}{V} \cdot \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \cdot \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{cut}} \right)^9 - 3 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{cut}} \right)^3 \right] \right\} \quad (1.206)$$

mit der Summation über die einzelnen Komponenten  $i$  bzw. über Paare verschiedener Komponenten  $i$  und  $j$ . Aus Gl. (1.204) resultiert für die Kontinuumskorrektur  $p_{LRC}^{LJ}$  des Drucks des Lennard-Jones-Systems die Beziehung

$$p_{LRC}^{LJ} = \sum_{i=1}^{N_{comp}} \left\{ \frac{32}{9}\pi \cdot \frac{N_i^2}{V^2} \cdot \epsilon_i \sigma_i^3 \cdot \left[ \left( \frac{\sigma_i}{r_{cut}} \right)^9 - \frac{3}{2} \left( \frac{\sigma_i}{r_{cut}} \right)^3 \right] \right\} \\ + \sum_{i=1}^{N_{comp}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{comp}} \left\{ \frac{64}{9}\pi \cdot \frac{N_i N_j}{V^2} \cdot \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \cdot \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{cut}} \right)^9 - \frac{3}{2} \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{cut}} \right)^3 \right] \right\} \quad (1.207)$$

mit der Summation wie oben. Die Langreichweitekorrektur  $\phi_{i,LRC}^{LJ}$  des Beitrags, den ein Teilchen der Komponente  $i$  zur potentiellen Energie einer einzelnen Konfiguration des Lennard-Jones-Systems liefert, folgt aus Gl. (1.201) und gleicht bei  $NVT$ -Simulationen gemäß Gl. (1.205) der Kontinuumskorrektur  $\mu_{i,LRC}^{LJ}$  des chemischen (Exzeß-)Potentials der

Komponente  $i$  des LJ-Systems:

$$\mu_{i,LRC}^{LJ} = \phi_{i,LRC}^{LJ} = \sum_{j=1}^{N_{comp}} \left\{ \frac{16}{9} \pi \cdot \frac{N_j}{V} \cdot \epsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \cdot \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{cut}} \right)^9 - 3 \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{cut}} \right)^3 \right] \right\} \quad (1.208)$$

mit der Summation über Komponenten  $j$  sowie  $\epsilon_{ij} = \epsilon_i$  und  $\sigma_{ij} = \sigma_i$  für  $i = j$ . Zur Berechnung von  $\phi_{i,LRC}^{LJ}$  ist das (momentane) Volumen der jeweiligen Konfiguration einzusetzen. Wird  $\mu_{i,LRC}^{LJ}$  in einer  $NpT$ -Simulation durch Gl. (1.208) angenähert, so ist das aus der Simulation erhaltene mittlere Volumen zu verwenden.

Im Programm *MD\_MC.f* werden die hier beschriebenen Langreichweitekorrekturen bei der Behandlung der Lennard-Jones(LJ)-Wechselwirkungen berücksichtigt, so daß die nicht-bindenden Wechselwirkungen durch das **un**begrenzte LJ-Potential modelliert werden. Dabei werden die potentielle Energie und der momentane Druck einer jeden Konfiguration (auch bei *NVE*- und *NVT*-Simulationen) einschließlich der [durch Gl. (1.206) bzw. Gl. (1.207) gegebenen] Kontinuumskorrektur bestimmt. Die Langreichweitekorrektur des chemischen (Exzeß-)Potentials wird nicht nur bei *NVT*-Simulationen nach Gl. (1.208) ermittelt, sondern auch bei *NVE*- und *NpT*-Simulationen durch diese Beziehung approximiert. Bei jedem Versuch, innerhalb einer Molekulardynamik–Monte-Carlo–Hybridsimulation ein Teilchen von einer Schachtel in die andere zu überführen, wird der Beitrag, den das zu entfernende bzw. einzusetzende Teilchen zur potentiellen Energie des Systems in der jeweiligen Schachtel liefert, einschließlich der Kontinuumskorrektur nach Gl. (1.208) berechnet. Auf derartige Weise sind die meisten der in Kap. 3 beschriebenen Simulationen von Phasengleichgewichten, Netzwerken und Gelen ausgeführt worden. Werden diese Langreichweitekorrekturen (durch gezielte Änderung des Programms *MD\_MC.f*) fortgelassen, so wird dies stets explizit angegeben. Dagegen werden im MD-Modul *sander* des Programmpakets *AMBER 4.1* [10, 11] keine Kontinuumskorrekturen eingesetzt (auch nicht in der von E. Stöckelmann modifizierte Version [27]), so daß das Lennard-Jones- und das Born-Mayer-Potential der in Kap. 2 behandelten Elektrolyt- und Grenzflächensysteme begrenzt werden.

## 1.8.2 Ewald-Summation für Coulomb-Wechselwirkungen

Die Coulomb-Wechselwirkungsenergie  $u_{ij}^C$  zweier Punktladungen  $q_i$  und  $q_j$  wird durch Gl. (1.14) gegeben. Bei einem (unendlich ausgedehnten) System mit zyklischen Randbedingungen wird der Beitrag  $U^C$  der Coulomb-Wechselwirkungen zur potentiellen Energie der zentralen Simulationsschachtel erhalten, indem  $u_{ij}^C$  in Gl. (1.3) eingesetzt wird:

$$U^C(\{\vec{r}\}) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{a}} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{j=1}^N u_{ij}^C(|\vec{r}_{ij} + \vec{a}|) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{a}} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \cdot |\vec{r}_{ij} + \vec{a}|} \quad (1.209)$$

mit den Positionen  $\{\vec{r}\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$  der  $N$  Punktladungen in der zentralen Simulationsschachtel, den (unendlich vielen) Gittervektoren  $\vec{a}$  des periodischen Gitters der Schachteln, dem Ladungsabstandsvektor  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$  und der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_0$  des Vakuums. Hier werden (zunächst) ausschließlich unabhängige fixierte Punktladungen betrachtet, d. h. bei Molekülen wird nicht zwischen intra- und intermolekularen Coulomb-Wechselwirkungen unterschieden, und Ladungen variabler Größe sowie kontinuierliche Ladungsverteilungen werden erst in Abschnitt 1.8.2.3 berücksichtigt. Auf direktem Weg kann die unendliche Gittersumme (Summe über Gittervektoren  $\vec{a}$ ) in Gl. (1.209) nicht vollständig berechnet werden. Da das Coulomb-Potential langreichweitig ist, d. h. die Integrale in Gl. (1.199) divergieren, kann ein System mit unbegrenzten Coulomb-Wechselwirkungen nicht simuliert werden, indem verschiedene Größen zunächst auf Basis eines begrenzten Coulomb-Potentials ermittelt werden und anschließend die jeweilige Kontinuumskorrektur addiert wird. Die unveränderten Coulomb-Wechselwirkungen einfach zu begrenzen, ist nicht sinnvoll, denn eine derartige Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen führt (zumindest bei praktisch sinnvoller kleiner Wechselwirkungsgrenze) in dynamischen Simulationen zu Artefakten [75].

Bei geladenen Systemen divergiert die Gittersumme der Gl. (1.209), so daß bei ihrer Berechnung Ladungsneutralität vorausgesetzt werden muß. Nur in dem Fall, daß die zentrale Simulationsschachtel kein (elektrisches) Dipolmoment besitzt, ist die Gittersumme absolut konvergent, d. h. die Reihe der Absolutbeträge der Reihenglieder konvergiert, und der Wert der Gittersumme hängt nicht von der Summationsreihenfolge ab [76]. Da das Dipolmoment der Schachtel im allg. nicht verschwindet, ist die Gittersumme gewöhnlich nur bedingt konvergent, d. h. der Reihenwert wird von der Summationsreihenfolge beeinflusst, so daß die Coulomb-Wechselwirkungsenergie durch Gl. (1.209) erst dann eindeutig bestimmt wird, wenn zusätzlich angegeben wird, wie über die Gittervektoren  $\vec{a}$  zu summieren ist. Ungünstig ist auch, daß die Gittersumme nur langsam konvergiert. Diese Gittersumme ist jedoch zu ermitteln, wenn thermodynamische und strukturelle Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit mit unveränderten Coulomb-Wechselwirkungen genau berechnet werden sollen [4]. Die langreichweitigen elektrostatischen Kräfte müssen auch bei Simulation biomolekularer Systeme genau [46], bei Simulation polarisierbarer Modelle (siehe Abschnitt 1.7) sogar so genau wie möglich [68] behandelt werden. Am vollständigsten werden solche Wechselwirkungen bei der Ewald-Summation berechnet [68]. Dieses von P. P. Ewald [77] eingeführte Verfahren zur Bestimmung von Gittersummen wird z. B.

in Lit. [7] in seiner traditionellen Form und in [4, 78] kurz bzw. ausführlich in etwas erweiterter Form (mit Dipolterm, s. u.) dargestellt, wobei ausschließlich bzw. zunächst Coulomb-Wechselwirkungen betrachtet werden. Die Ewald-Summation kann auf Potentiale der Form  $u(r) \sim 1/r^p$  mit  $p \geq 1$  verallgemeinert werden, so daß die Coulomb-Wechselwirkung den Spezialfall mit  $p = 1$  darstellt [5, 79]. Ein kurzer Überblick u. a. über die Ewald-Summation ist in [46] zu finden. In zwei neueren Übersichtsartikeln wird beschrieben, wie Coulomb- und andere langreichweitige Wechselwirkungen [80] bzw. wie elektrostatische Wechselwirkungen bei biomolekularen Simulationen [81] heute behandelt werden können.

Da die Ewald-Summation bei großen Systemen einen erheblichen Rechenaufwand erfordert, wird nach effizienten Alternativen zur Ewald-Methode gesucht. Ausgehend von der Feststellung, daß die Coulomb-Wechselwirkungen in kondensierten ionischen Phasen – im Gegensatz zum Fall eines isolierten Teilchenpaares – effektiv kurzreichweitig sind, werden z. B. die elektrostatischen Wechselwirkungen bei der sogenannten Wolf-Methode [82, 83] durch modifizierte Coulomb-Wechselwirkungen modelliert, und diese sphärisch begrenzten Paarwechselwirkungen werden direkt aufsummiert. Solch ein schnelles Verfahren mit begrenztem Paarpotential muß jedoch unter den jeweiligen Simulationsbedingungen mit der Ewald-Summation als dem exakten Standard verglichen werden. Obwohl das Coulombsche Gesetz eine einfache Form besitzt, wird die mathematische Modellierung elektrostatischer Wechselwirkungen also noch heute in der Physik und im wissenschaftlichen Rechnen bearbeitet, denn wegen des mit der Systemgröße wachsenden Rechenaufwandes sollen schnellere und genauere Methoden entwickelt werden [81]. Anstatt die Ewald-Summation vollständig zu ersetzen, kann sie auch durch Particle-mesh-Verfahren angenähert und beschleunigt werden [75]. Dabei wird der Rechenaufwand der Ewald-Methode (zumindest bei großen Systemen) durch relativ schnelle, auf Gittern basierende Algorithmen reduziert. Lit. [75] enthält eine aktuelle Übersicht über verschiedene Ewald-mesh-Methoden, die mittels einer neu eingeführten einheitlichen Systematik beschrieben und verglichen werden. Drei dieser prinzipiell ähnlichen Verfahren, nämlich die Particle-particle-particle-mesh (PPPM)-Methode [84] als erstes derartiges Verfahren, die ursprüngliche Particle-mesh-Ewald (PME)-Methode [85] sowie die im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzte Smooth-particle-mesh-Ewald (SPME)-Methode [79], werden in Lit. [86] gründlich und systematisch verglichen, wobei die verschiedenen Bestandteile der Algorithmen und die zugrundeliegenden Verfahren in einheitlicher Weise dargestellt werden. Im Übersichtsartikel [46] wird u. a. ein kurzer Überblick über verschiedene Particle-mesh-Verfahren, wie z. B. die drei o. a. Methoden, gegeben. Sollen elektrostatische Wechselwirkungen in molekularen Simulationen mit explizitem Lösungsmittel berechnet werden, so werden heute am häufigsten Ewald-mesh-Verfahren eingesetzt und dabei schnelle Fourier-Transformationen benutzt [75, 81].

Die traditionelle Ewald-Summation für Coulomb-Wechselwirkungen wird im nächsten Abschnitt 1.8.2.1 dieser Arbeit im Detail vorgestellt. Im darauffolgenden Abschnitt 1.8.2.2 werden die PPPM-, die PME- und insbesondere die SPME-Methode als Particle-mesh-Verfahren behandelt. Werden polarisierbare Moleküle mit dem Modell des Ladungsgleichgewichts (siehe Abschnitt 1.7.1) simuliert, so sind bei der Ewald-Summation einige Besonderheiten, die in Abschnitt 1.8.2.3 beschrieben werden, zu beachten.

### 1.8.2.1 Die traditionelle Ewald-Summation

Die Ewald-Summation für Coulomb-Wechselwirkungen beruht auf dem Ansatz, das Reziproke des Abstands  $r$  zwischen zwei Punktladungen als ein Integral darzustellen und das Integral an einer Trennungsstelle  $\kappa$ , die als Ewald-Parameter bzw. als Ewald-Koeffizient bezeichnet wird, aufzuspalten:

$$\frac{1}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \exp[-r^2 s^2] ds = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\kappa \exp[-r^2 s^2] ds + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_\kappa^\infty \exp[-r^2 s^2] ds \quad (1.210)$$

mit frei wählbarem  $\kappa > 0$  (sinnvolle  $\kappa$ -Wahl: s. u.). Mit Hilfe dieses Tricks wird das durch Gl. (1.14) gegebene Coulomb-Potential  $u_{ij}^C$  zwischen zwei Punktladungen  $q_i$  und  $q_j$  mit dem Abstand  $r$  in einen kurzreichweitigen, als direkt bezeichneten Anteil  $u_{ij}^{dir}$  und einen langreichweitigen, reziprok (engl. „reciprocal“) genannten Anteil  $u_{ij}^{rec}$  zerlegt:

$$u_{ij}^C(r) = u_{ij}^{dir}(r) + u_{ij}^{rec}(r) \quad (1.211)$$

$$\text{mit } u_{ij}^{dir}(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_\kappa^\infty \exp[-r^2 s^2] ds = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\text{erfc}(\kappa r)}{r} \quad (1.212)$$

$$\text{und } u_{ij}^{rec}(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\kappa \exp[-r^2 s^2] ds = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\text{erf}(\kappa r)}{r} \quad (1.213)$$

mit der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_0$  des Vakuums sowie der Fehlerfunktion  $\text{erf}$  und komplementären Fehlerfunktion  $\text{erfc}$ , die als Funktionen der reellen Zahlen die Definitionsgleichungen  $\text{erf}(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x \exp[-t^2] dt$  und  $\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_x^\infty \exp[-t^2] dt$  erfüllen. (Die Herkunft der Begriffe „direkt“ und „reziprok“ sowie deren Bedeutung in diesem Zusammenhang werden weiter unten erläutert.) Der direkte Anteil  $u_{ij}^{dir}$  des Coulomb-Potentials ist so kurzreichweitig, daß er begrenzt werden kann, ohne daß Kontinuumskorrekturen benötigt werden, falls die Wechselwirkungsgrenze hinreichend groß gewählt wird. Der reziproke Anteil  $u_{ij}^{rec}$  gleicht bei großem Ladungsabstand  $r$  (fast) dem gesamten Coulomb-Potential  $u_{ij}^C$ , aber, wenn der Abstand  $r$  gegen Null geht, divergiert er nicht, sondern verläuft relativ glatt (Bedeutung: s. u.).

Im folgenden wird dargelegt, wie die Aufspaltung der Coulomb-Wechselwirkungen in einen direkten und einen reziproken Anteil physikalisch zu verstehen ist, d. h. es wird eine anschauliche Interpretation der Ewald-Summation angegeben. Gegeben seien zwei Punktladungen  $q_i$  und  $q_j$ : Die erste Ladung  $q_i$  befinde sich im Ursprung des Koordinatensystems, und die andere Ladung  $q_j$  nehme die Position  $\vec{r}$  im Abstand  $r$  vom Ursprung ein. Somit befindet sich die zweite Punktladung  $q_j$  im elektrischen Potential  $\phi(\vec{r}) = q_i/(4\pi\epsilon_0 \cdot r)$  der ersten Punktladung  $q_i$ . Wird das elektrische Potential analog zur Wechselwirkungsenergie in einen direkten und einen reziproken Anteil aufgespalten, so wird für den reziproken Anteil die Gleichung

$$\phi^{rec}(\vec{r}) = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\text{erf}(\kappa r)}{r} \quad (1.214)$$

erhalten. Aus welcher Ladungsverteilung  $\rho^{rec}$  solch ein reziprokes Potential  $\phi^{rec}$  resultiert, kann ermittelt werden, indem  $\phi^{rec}$  nach Gl. (1.214) in die Poisson-Gleichung

$$\vec{\nabla}^2 \phi(\vec{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \rho(\vec{r}), \quad (1.215)$$

die den Zusammenhang zwischen einer beliebigen Ladungsverteilung  $\rho$  und dem von ihr im Vakuum (mit der relativen Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon_r = 1$ ) erzeugten elektrischen Potential  $\phi$  beschreibt, eingesetzt und berücksichtigt wird, daß der Laplace-Operator bei kugelsymmetrischen Problemen die einfache Form  $\vec{\nabla}^2 = (1/r)(d^2/dr^2)r$  annimmt. Die so erhaltene Ladungsverteilung

$$\rho^{rec}(\vec{r}) = q_i \left( \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp[-\kappa^2 r^2] \quad (1.216)$$

stellt eine Gaußsche Glockenkurve dar und erfüllt die Beziehung  $\int_{V_{tot}} \rho^{rec}(\vec{r}) d\vec{r} = q_i$ . Also beschreibt der reziproke Anteil  $u_{ij}^{rec}$  des Coulomb-Potentials die Wechselwirkung zwischen der kontinuierlichen Ladungsverteilung  $\rho^{rec}$ , die sich durch „Ausschmierung“ der ersten Punktladung  $q_i$  ergibt, und der zweiten Punktladung  $q_j$ . Daß dieser reziproke Anteil langreichweitig ist und auch bei  $r \rightarrow 0$  nicht divergiert, entspricht dem durch das Coulomb-Integral beschriebenen Verhalten zweier kontinuierlicher Ladungsverteilungen (siehe Abschnitt 1.3.1.2). Da das elektrische Potential  $\phi$  gemäß der Poisson-Gleichung (1.215) linear von der erzeugenden Ladungsverteilung  $\rho$  abhängt, muß der direkte Anteil  $u_{ij}^{dir}$  des Coulomb-Potentials die Wechselwirkung der zweiten Punktladung  $q_j$  mit der durch die Gegenladungsverteilung  $-\rho^{rec}$  abgeschirmten ersten Punktladung  $q_i$  charakterisieren, was sowohl die Kurzreichweitigkeit des direkten Anteils als auch die Divergenz bei  $r \rightarrow 0$  erklärt. Selbstverständlich können die Rollen der beiden Punktladungen  $q_i$  und  $q_j$  vertauscht werden. Bei der Ewald-Summation wird die Wechselwirkung zwischen zwei Punktladungen also durch die Summe der Wechselwirkungen der einen Punktladung mit den beiden folgenden Gebilden ersetzt:

- mit einer ausgedehnten (kontinuierlichen) Ladungsverteilung, deren Gesamtladung der zweiten Punktladung gleicht, und
- mit der insgesamt neutralen Anordnung aus der zweiten Punktladung und der ausgedehnten Ladungsverteilung mit umgekehrtem Vorzeichen.

Die anschauliche Bedeutung des Ewald-Parameters  $\kappa$  besteht darin, daß er die Breite der durch Gl. (1.216) gegebenen Ladungsverteilung definiert.

Wird der Ausdruck  $u_{ij}^C$  für eine einzelne Coulomb-Paarwechselwirkung nach Gl. (1.211) in die Gleichung (1.209) für die gesamte Coulomb-Wechselwirkungsenergie  $U^C$  in einem System mit zyklischen Randbedingungen eingesetzt, so ergibt sich  $U^C$  nach weiteren Umformungen im Rahmen der traditionellen Ewald-Summation wie folgt:

$$U^C(\{\vec{r}\}) = U^{dir}(\{\vec{r}\}, \kappa) + U^{rec}(\{\vec{r}\}, \kappa) + U^{self}(\kappa) \quad (1.217)$$

mit der direkten Summe  $U^{dir}$ , der reziproken Summe  $U^{rec}$  und dem Selbstwechselwirkungsterm  $U^{self}$ . (Der in der Literatur zu findende Dipolterm  $U^{dipole}(\{\vec{r}\})$  tritt bei der traditionellen Ewald-Summation nicht auf [77, 7].) Die einzelnen Terme werden in den folgenden Absätzen ausführlich behandelt, wobei auch ihre Namen erklärt werden.

Die direkte Summe  $U^{dir}$ , der direkte Anteil der gesamten Coulomb-Wechselwirkungsenergie, enthält die direkten Beiträge  $u_{ij}^{dir}$  zu den einzelnen Paarwechselwirkungen nach Gl. (1.212) und lautet:

$$U^{dir}(\{\vec{r}\}, \kappa) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{a}} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j \text{ für } \vec{a}=\vec{0}}}^N \frac{q_i q_j \cdot \operatorname{erfc}(\kappa \cdot |\vec{r}_{ij} + \vec{a}|)}{4\pi\epsilon_0 \cdot |\vec{r}_{ij} + \vec{a}|} \quad (1.218)$$

mit den (unendlich vielen) Gittervektoren  $\vec{a}$  des Simulationsschachtelgitters, der Anzahl  $N$  explizit simulierter Punktladungen und dem Abstandsvektor  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$  zwischen den Ladungen  $q_i$  und  $q_j$ . Diese direkte Summe, die nur kurzreichweitige Wechselwirkungen jeweils zwischen einer Punktladung und einer abgeschirmten Punktladung umfaßt, konvergiert nicht nur absolut, sondern sogar exponentiell schnell. Da die Summation unmittelbar im Ortsraum, dem „direkten Raum“, ausgeführt werden kann, wird diese Summe als „direkt“ bezeichnet. Je größer der Ewald-Parameter  $\kappa$  gewählt wird, d. h. je enger die Ladungsverteilung nach Gl. (1.216) ist und je besser eine entsprechende Gegenladungsverteilung eine Punktladung abschirmt, desto schneller konvergiert die direkte Summe, d. h. desto weniger Gittervektoren  $\vec{a}$  müssen explizit berücksichtigt werden. Bei hinreichend großem Ewald-Parameter ist es möglich, die Konvention des nächsten Bildes, also nur einen Gittervektor für jedes Ladungspaar  $(q_i, q_j)$  zu verwenden und zusätzlich den direkten Anteil der Coulomb-Wechselwirkung sphärisch zu begrenzen, so daß die direkte Summe durch den folgenden Ausdruck sehr gut genähert wird:

$$U^{dir}(\{\vec{r}\}, \kappa) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{\substack{j=i+1 \\ r_{ij} \leq r_{cut}}}^N \frac{q_i q_j \cdot \operatorname{erfc}(\kappa r_{ij})}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{ij}} \quad (1.219)$$

mit der Summation über diskrete Ladungspaare  $(q_i, q_j)$  mit  $i < j$ , dem mittels der Konvention des nächsten Bildes berechneten Ladungsabstand  $r_{ij}$  und der Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$ . Wird bei einer Molekulardynamik-Simulation mit dem MD-Modul *sander* des Programmpakets *AMBER 4.1* [10, 11] die Ewald-Summation benutzt, so wird die direkte Summe nach Gl. (1.219) berechnet, wobei dieselbe Wechselwirkungsgrenze wie bei der Berechnung der Lennard-Jones-Wechselwirkungen eingesetzt wird.

Die reziproke Summe  $U^{rec}$  in Gl. (1.217), der reziproke Anteil der gesamten Coulomb-Wechselwirkungsenergie, umfaßt die reziproken Beiträge  $u_{ij}^{rec}$  zu den einzelnen Paarwechselwirkungen nach Gl. (1.213) und wird zunächst folgendermaßen formuliert:

$$U^{rec}(\{\vec{r}\}, \kappa) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{a}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\kappa \exp[-|\vec{r}_{ij} + \vec{a}|^2 \cdot s^2] ds \quad (1.220)$$

Damit die reziproke Summe als Funktion der Positionen  $\{\vec{r}\}$  bzw. Abstände  $\vec{r}_{ij}$  der Ladungen die Periodizität des Simulationsschachtelgitters mit den Gittervektoren  $\vec{a}$  besitzt und die unten angegebene Fourier-Reihenentwicklung ausgeführt werden kann, werden die Summanden mit  $i = j$  und  $\vec{a} = \vec{0}$  hier – anders als in den Gleichungen (1.209) und (1.218) – mitgezählt, was nachträglich zu korrigieren ist (s. u.). Die folgenden vereinfachten Umformungen der reziproken Summe, die sich z. T. an Lit. [7] anlehnen, stellen keinen exakten Beweis, sondern nur eine Skizze dar. (Hier wird z. B. vernachlässigt, daß die Summationsreihenfolge den Wert einer bedingt konvergenten Reihe beeinflusst. Eine mathematisch strenge Behandlung der Ewald-Summation ist z. B. in [87, 76] zu finden.) Die reziproke Summe der Gl. (1.220) kann auch wie folgt ausgedrückt werden:

$$U^{rec}(\{\vec{r}\}, \kappa) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \cdot J^{rec}(\vec{r}_{ij}, \kappa) \quad (1.221)$$

$$\text{mit} \quad J^{rec}(\vec{r}_{ij}, \kappa) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{a}} \int_0^{\kappa} \exp[-|\vec{r}_{ij} + \vec{a}|^2 \cdot s^2] ds. \quad (1.222)$$

Obwohl die Größe  $J^{rec}$  in Gl. (1.221) in gewisser Weise dem in Abschnitt 1.3.1.2 eingeführten Coulomb-Integral und der im nächsten Abschnitt 1.8.2.2 definierten Einflußfunktion entspricht, dient  $J^{rec}$  hier nur als Abkürzung für den durch Gl. (1.222) gegebenen Ausdruck. Da  $J^{rec}$  als Funktion des Ladungsabstands  $\vec{r}_{ij}$  periodisch hinsichtlich der Gittervektoren  $\vec{a}$  ist, kann  $J^{rec}$  in eine Fourier-Reihe entwickelt werden:

$$J^{rec}(\vec{r}_{ij}, \kappa) = \sum_{\vec{g}} J_{\vec{g}}^{rec}(\kappa) \cdot \exp[i\vec{g} \cdot \vec{r}_{ij}] \quad (1.223)$$

mit der (nicht mit dem Ladungsindex  $i$  zu verwechselnden) imaginären Einheit  $i$ , der Summe  $\sum_{\vec{g}}$  über alle Vektoren  $\vec{g}$  des reziproken Gitters und den (vom Ewald-Parameter  $\kappa$  abhängigen) Fourier-Reihenkoeffizienten  $J_{\vec{g}}^{rec}$ . Die reziproken Gittervektoren erfüllen die Gleichung

$$\vec{g} = m_x \vec{L}_x^* + m_y \vec{L}_y^* + m_z \vec{L}_z^* = \sum_{\alpha=x,y,z} m_\alpha \vec{L}_\alpha^* \quad (1.224)$$

mit beliebigen ganzen Zahlen  $m_x$ ,  $m_y$  und  $m_z$  sowie den folgendermaßen definierten Basisvektoren  $\vec{L}_\alpha^*$  ( $\alpha = x, y, z$ ) des reziproken Gitters:

$$\vec{L}_\alpha \cdot \vec{L}_\beta^* = 2\pi\delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 0 & \text{für } \alpha \neq \beta \\ 2\pi & \text{für } \alpha = \beta \end{cases} \quad \text{mit } \alpha, \beta = x, y, z \quad (1.225)$$

mit den Basisvektoren  $\vec{L}_\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) des Simulationsschachtelgitters im Ortsraum und dem Kronecker-Delta  $\delta_{\alpha\beta}$ . Bei einem orthorhombischen System, dessen quaderförmige Elementarzellen durch die Vektoren  $\vec{L}_x$ ,  $\vec{L}_y$  und  $\vec{L}_z$  aufgespannt werden, werden die reziproken Basisvektoren gemäß  $\vec{L}_\alpha^* = 2\pi\vec{L}_\alpha/L_\alpha^2$  ( $\alpha = x, y, z$ ) berechnet. [Einige Autoren

definieren die reziproken Basisvektoren nicht nach Gl. (1.225), sondern gemäß  $\vec{L}_\alpha \cdot \vec{L}_\beta^* = \delta_{\alpha\beta}$  ( $\alpha, \beta = x, y, z$ ), so daß jeder reziproke Gittervektor  $\vec{g}$  bzw. sein Betrag  $g$  in den Formeln durch  $2\pi\vec{g}$  bzw.  $2\pi g$  zu ersetzen ist.] Jede Summe über alle reziproken Gittervektoren, wie z. B. diejenige in Gl. (1.223), stellt eine Dreifachsumme über alle ganzen Zahlen  $m_x$ ,  $m_y$  und  $m_z$  der Gl. (1.224) dar. Die in Gl. (1.223) benötigten Fourier-Reihenoeffizienten  $J_{\vec{g}}^{rec}$  erfüllen die folgende Gl. (1.226), die umgeformt wird:

$$J_{\vec{g}}^{rec}(\kappa) = \frac{1}{V} \int_V J^{rec}(\vec{r}_{ij}, \kappa) \cdot \exp[-i\vec{g} \cdot \vec{r}_{ij}] d\vec{r}_{ij} \quad (1.226)$$

$$= \frac{1}{V} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{\vec{a}} \int_V \int_0^\kappa \exp[-|\vec{r}_{ij} + \vec{a}|^2 \cdot s^2] ds \cdot \exp[-i\vec{g} \cdot (\vec{r}_{ij} + \vec{a})] d\vec{r}_{ij} \quad (1.227)$$

$$= \frac{1}{V} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{V_{tot}} \int_0^\kappa \exp[-r^2 s^2] ds \cdot \exp[-i\vec{g} \cdot \vec{r}] d\vec{r} \quad (1.228)$$

mit dem Volumen  $V$  der (endlichen) Simulationsschachtel und dem gesamten (unendlichen) Raum  $V_{tot}$ . Zunächst wird  $J^{rec}$  nach Gl. (1.222) in Gl. (1.226) eingesetzt und der Integrand mit dem Term  $\exp[-i\vec{g} \cdot \vec{a}]$ , der für alle Ortsraum-Gittervektoren  $\vec{a}$  und alle reziproken Gittervektoren  $\vec{g}$  gleich eins ist, multipliziert, was zu Gl. (1.227) führt. In dieser Gleichung wird über das Volumen  $V$  jeweils einer Schachtel integriert und anschließend über alle (unendlich vielen) Schachteln mit den Gittervektoren  $\vec{a}$  summiert, was einer Integration über den gesamten Raum  $V_{tot}$  entspricht, so daß Gl. (1.228) erhalten wird. Die beiden Integrationen werden vertauscht und ausgeführt:

$$J_{\vec{g}}^{rec}(\kappa) = \frac{1}{V} \int_0^\kappa \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{V_{tot}} \exp[-(r^2 s^2 + i\vec{g} \cdot \vec{r})] d\vec{r} ds \quad (1.229)$$

$$= \frac{1}{V} \int_0^\kappa \frac{2\pi}{s^3} \cdot \exp\left[-\frac{g^2}{4s^2}\right] ds \quad (1.230)$$

$$= \frac{4\pi}{V} \cdot \frac{1}{g^2} \cdot \exp\left[-\frac{g^2}{4\kappa^2}\right]. \quad (1.231)$$

Die so ermittelten Fourier-Reihenoeffizienten  $J_{\vec{g}}^{rec}$  werden in die durch Gl. (1.223) gegebene Fourier-Reihe für  $J^{rec}$  eingesetzt, wobei der divergente Term mit  $\vec{g} = \vec{0}$  fortgelassen wird (Korrektur: s. u.):

$$J^{rec}(\vec{r}_{ij}, \kappa) = \frac{4\pi}{V} \cdot \sum_{\vec{g} \neq \vec{0}} g^{-2} \exp\left[-\frac{g^2}{4\kappa^2}\right] \cdot \exp[i\vec{g} \cdot \vec{r}_{ij}] \quad (1.232)$$

$$= \frac{4\pi}{V} \cdot \sum_{\vec{g} \neq \vec{0}} g^{-2} \exp\left[-\frac{g^2}{4\kappa^2}\right] \cdot \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{ij}). \quad (1.233)$$

Da zu jedem reziproken Gittervektor  $\vec{g}$  bei der Summation auch das Inverse  $-\vec{g}$  auftritt und da  $g^{-2} \exp[-g^2/(4\kappa^2)]$  eine gerade Funktion von  $\vec{g}$  ist, verschwinden die Imaginärteile

bei der Summation in Gl. (1.232), so daß Gl. (1.233) erhalten wird. Einsetzen von  $J^{rec}$  in Gl. (1.221) liefert für die reziproke Summe der Coulomb-Wechselwirkungsenergie

$$U^{rec}(\{\vec{r}\}, \kappa) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \cdot \frac{4\pi}{V} \sum_{\vec{g} \neq \vec{0}} g^{-2} \exp\left[-\frac{g^2}{4\kappa^2}\right] \cdot \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{ij}) \quad (1.234)$$

$$= \frac{1}{2\epsilon_0 V} \sum_{\vec{g} \neq \vec{0}} g^{-2} \exp\left[-\frac{g^2}{4\kappa^2}\right] \cdot S(\vec{g}) \cdot S(-\vec{g}) \quad (1.235)$$

mit dem elektrostatischen Strukturfaktor

$$S(\vec{g}) = \sum_{j=1}^N q_j \exp[i\vec{g} \cdot \vec{r}_j]. \quad (1.236)$$

Anstelle der Doppelsumme über Teilchenpaare  $(i, j)$  bzw. Ladungspaare  $(q_i, q_j)$  der Gl. (1.234) kann also die Einfachsumme über Teilchen  $j$  bzw. Ladungen  $q_j$  der Gl. (1.236) ausgewertet werden. Die Bezeichnung „reziproke Summe“ rührt daher, daß in den Gleichungen (1.234) und (1.235) über die reziproken Gittervektoren  $\vec{g}$  summiert, der Anteil  $U^{rec}$  der Coulomb-Wechselwirkungsenergie also im reziproken Raum berechnet wird. Die reziproke Summe konvergiert nicht nur absolut, sondern auch exponentiell schnell mit  $g = |\vec{g}|$ . Diese gute Konvergenz der Fourier-Reihe beruht letztlich darauf, daß der in den reziproken Paarwechselwirkungen nach Gl. (1.213) auftretende Term  $\text{erf}(\kappa r)/r$  (insbesondere bei kleinem Ewald-Parameter  $\kappa$ ) eine glatte Funktion des Abstands  $r$  ist, d. h. daß diese Funktion auch bei kleinem Abstand langsam schwankt und auch bei  $r \rightarrow 0$  nicht divergiert. Die reziproke Summe beschreibt langreichweitige Wechselwirkungen jeweils zwischen einer Punktladung und einer ausgedehnten Ladungsverteilung. Je kleiner der Ewald-Parameter  $\kappa$  gewählt wird, je breiter bzw. glatter also die durch Gl. (1.216) charakterisierte Ladungsverteilung ist, desto schneller konvergiert die reziproke Summe, d. h. desto weniger reziproke Gittervektoren  $\vec{g}$  brauchen bei der Summation in Gl. (1.234) bzw. (1.235) explizit berücksichtigt zu werden.

Die oben skizzierte Herleitung der Gleichungen (1.234) und (1.235) für die reziproke Summe enthält zwei bereits erwähnte Näherungen: Zum einen werden die Summanden mit  $\vec{a} = \vec{0}$  und  $i = j$  in Gl. (1.220) nicht ausgeschlossen; zum anderen wird der divergente Term mit dem reziproken Gittervektor  $\vec{g} = \vec{0}$  in der Fourier-Reihe für den in Gl. (1.222) definierten Ausdruck  $J^{rec}$  [also in den Gl.en (1.232) und (1.233)] und folglich auch in der reziproken Summe vernachlässigt. Die erste Näherung ist einfach zu korrigieren, denn die überzähligen Summanden in Gl. (1.220), die durch  $\vec{a} = \vec{0}$  und  $i = j$  bzw. durch  $|\vec{r}_{ij} + \vec{a}| = 0$  charakterisiert werden und die die Wechselwirkung der Punktladungen mit der jeweiligen sie selbst abschirmenden Ladungsverteilung beschreiben, können unmittelbar berechnet werden. Die nachträgliche Subtraktion dieser Selbstwechselwirkungen führt zum Selbstwechselwirkungsterm

$$U^{self}(\kappa) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \cdot \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (1.237)$$

in der durch Gl. (1.217) gegebenen Ewald-Summe für die Coulomb-Wechselwirkungsenergie.

Im Gegensatz zur ersten kann die zweite der o. a. Näherungen, nämlich die Vernachlässigung des Fourier-Reihengliedes mit dem reziproken Gittervektor  $\vec{g} = \vec{0}$  in der reziproken Summe, nicht in einfacher Weise aufgehoben werden. Ewald [77] rechtfertigt diese Näherung mit der Ladungsneutralität der Elementarzelle, denn für  $\vec{g} = \vec{0}$  besitzt der elektrostatische Strukturfaktor  $S(\vec{g})$  eines neutralen Systems nach Gl. (1.236) den Wert Null, so daß der Term mit  $\vec{g} = \vec{0}$  in Gl. (1.235) verschwindet. Jedoch gelangen Hentschke et al. [5], die untersuchen, wie sich der gesamte in Gl. (1.234) enthaltene Ausdruck  $g^{-2} \exp[-g^2/(4\kappa^2)] \cdot \cos(\vec{g} \cdot \vec{r}_{ij})$  beim Grenzübergang  $g = |\vec{g}| \rightarrow 0$  verhält, zum Ergebnis, daß die Neutralität der Simulationsschachtel ( $\sum_{i=1}^N q_i = 0$ ) notwendig, aber nicht hinreichend für das Verschwinden des Terms mit  $\vec{g} = \vec{0}$  in der reziproken Summe ist. Sie finden, daß der Term mit  $\vec{g} = \vec{0}$  einen Beitrag, der proportional zum Quadrat des Dipolmoments  $\sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i$  der Simulationsschachtel ist, liefert, daß also der Term mit  $\vec{g} = \vec{0}$  in der reziproken Summe nur vernachlässigt werden kann, wenn das Schachteldipolmoment verschwindet. Erst die mathematisch strenge Behandlung der Gittersumme der Gl. (1.209) führt zu eindeutigen Ergebnissen. De Leeuw et al. [87] sowie Smith [76] leiten exakte Ausdrücke für die gesamte Coulomb-Wechselwirkungsenergie einer einzelnen Elementarzelle in einem unendlichen Kristall, also für die Coulomb-Energie der zentralen Simulationsschachtel des wegen der zyklischen Randbedingungen unendlich ausgedehnten Systems, her, wobei sie verschiedene klar definierte Bedingungen voraussetzen. Sie berechnen zunächst die gesamte Coulomb-Energie einer Elementarzelle in der Mitte eines endlichen Kristalls, der aus sehr vielen identischen Elementarzellen besteht und von einem dielektrischen Kontinuum umgeben wird, und gehen dann zum Grenzwert unendlicher Kristallgröße über. So wird die Coulomb-Wechselwirkungsenergie als Summe aus der traditionellen Ewald-Summe nach Gl. (1.217) und aus einem Dipolterm  $U^{dipole}$ , der proportional zum Quadrat des Dipolmoments der Elementarzelle ist, erhalten. Trotz des Grenzübergangs zu unendlicher Kristallgröße hängt der Dipolterm sowohl von der Form des endlichen Kristalls als auch von der Dielektrizitätskonstanten des umgebenden Kontinuums ab. (Die Kristallform definiert die Reihenfolge, in der die einzelnen Elementarzellen berücksichtigt werden, also die Summationsreihenfolge der bedingt konvergenten Reihe.) Im Falle eines (in etwa) kugelförmigen Kristalls aus kubischen Elementarzellen wird der Dipolterm z. B. wie folgt berechnet [78, 86, 80]:

$$U^{dipole}(\{\vec{r}\}) = \frac{|\vec{\mu}_{box}|^2}{2\epsilon_0 V \cdot (2\epsilon'_r + 1)} \quad (1.238)$$

mit dem Dipolmoment  $\vec{\mu}_{box} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i$  der zentralen Simulationsschachtel, der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_0$  des Vakuums, dem Schachtelvolumen  $V$  und der relativen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon'_r$  des umgebenden dielektrischen Kontinuums. In allen Fällen wird der Dipolterm  $U^{dipole}$  gleich null, wenn das Schachteldipolmoment verschwindet oder als umgebendes dielektrisches Kontinuum ein metallischer Leiter mit  $\epsilon'_r = \infty$  gewählt wird, d. h. Leiterrandbedingungen (engl. „conducting boundary conditions“, „tin foil boundary conditions“ oder „metallic boundary conditions“) eingesetzt werden. Der Fall  $U^{dipole} = 0$  entspricht der traditionellen Ewald-Summitation.

Sollen die elektrostatischen Wechselwirkungen bei der Simulation eines bestimmten Systems mittels Ewald-Summation berechnet werden, so stellt sich die Frage, ob und ggf. in welcher Form der Dipolterm zu berücksichtigen ist. Damit diese Frage auf Basis physikalischer Argumente diskutiert werden kann, wird hier in Anlehnung an Smith [76] (siehe auch [88]) anschaulich dargelegt, aus welchen physikalischen Effekten der Dipolterm resultiert. Besitzt die gewählte Elementarzelle eines Kristalls ein nicht verschwindendes Dipolmoment, das im allg. vom gewählten Ursprung abhängt, also bei Parallelverschiebung der Elementarzelle variiert, so weist ein aus einer solchen Elementarzelle konstruierter makroskopischer (endlicher) Kristall ein makroskopisches Gesamtdipolmoment auf, und das Gesamtdipolmoment eines solchen ferroelektrischen Kristalls divergiert beim Grenzübergang zu unendlich vielen Elementarzellen. Das makroskopische Gesamtdipolmoment, das auch durch nicht neutralisierte Oberflächenladungen der einzelnen Elementarzellen bzw. des makroskopischen Kristalls hervorgerufen werden kann, bewirkt, daß sich jede Elementarzelle mit ihrem Dipol in einem elektrischen Feld befindet. Bei einem endlichen Kristall beeinflussen folglich das Dipolmoment der Elementarzelle und ggf. – falls Oberflächenladungen ein Dipolmoment bewirken – die Oberflächenstruktur den Bulk-Wert der Coulomb-Wechselwirkungsenergie. Selbst bei einem unendlich ausgedehnten Kristall hängt die Coulomb-Energie von der gewählten Elementarzelle (mit nicht verschwindendem Dipolmoment) und von der Form der endlichen (auf unendliche Größe zu extrapolierenden) Kristalle, also von der Art der Kristallbeschreibung ab. Somit ist der Dipolterm eine (evtl. artifizielle) Eigenschaft u. a. der gewählten Modellelementarzelle und nicht des zu beschreibenden Systems. Smith [76] äußert die Vermutung (siehe auch [88]), daß beim experimentellen Kristallwachstum die Oberflächen so strukturiert werden, daß ein etwaiges Dipolmoment des gesamten Kristalls verschwinde, denn eine starke Ladungstrennung sei bei realen Kristallen im allg. nicht stabil. Deshalb seien die meisten Ionenkristalle nicht ferroelektrisch. Und deshalb, so nimmt Smith an, müsse der Dipolterm bei der Ewald-Summation vernachlässigt werden, wenn die erhaltenen Ergebnisse mit dem Experiment verglichen werden sollen, was den Erfolg der traditionellen Ewald-Summation erkläre. Die Frage, ob und ggf. wie der Dipolterm beim Einsatz der Ewald-Summation in Simulationen zu berücksichtigen ist, wird in der Literatur auch an anderen Stellen diskutiert. Roberts et al. [89] sagen einerseits, daß der Dipolterm bei Simulationen ferroelektrischer Kristalle mit einbezogen werden solle, weil bei derartigen Kristallen eine Polarisierung zu erwarten sei, was dem Auftreten von Oberflächenladungen entspreche. Andererseits plädieren sie dafür, bei Simulationen ungeordneter Systeme (z. B. Flüssigkeiten) im allg. Leiterrandbedingungen zu bevorzugen, denn eine etwaige Polarisierung der Simulationsschachtel resultiere aus der geringen Systemgröße und sei somit ein Finite-size-Effekt, ein Artefakt, das durch Leiterrandbedingungen elegant korrigiert werde (siehe auch [90, 88]). Dennoch könne es, so behaupten Boresch et al. [91], in manchen Fällen sinnvoll sein, auch bei Simulationen ungeordneter homogener Systeme den Dipolterm zu verwenden und dabei als relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon'_r$  der Umgebung diejenige des simulierten Systems zu wählen. Bei der Behandlung des Dipolterms gilt wie auch bei der Wahl anderer Randbedingungen, daß bei der Parametrisierung einer Potentialfunktion dieselben Randbedingungen wie bei der eigentlichen Simulation einzusetzen sind [90, 89].

Bei der traditionellen Ewald-Summation wird der Gesamtbeitrag  $U^C$  der Coulomb-Wechselwirkungen zur potentiellen Energie also mittels Gl. (1.217) berechnet, wobei die direkte Summe  $U^{dir}$  nach Gl. (1.218) bzw. (1.219), die reziproke Summe  $U^{rec}$  gemäß Gl. (1.234) bzw. (1.235) und der Selbstwechselwirkungsterm  $U^{self}$  mittels Gl. (1.237) bestimmt werden. Bei ferroelektrischen Systemen ist auch ein Dipolterm  $U^{dipole}$  zu addieren. Im Molekulardynamik-Modul *sander* des Programmpakets *AMBER 4.1* [10, 11] wird bei der Ewald-Summation jedoch kein Dipolterm berücksichtigt. Die Bedeutung der Ewald-Summation besteht darin, daß die bedingt und langsam konvergente Reihe der Gl. (1.209) für die Coulomb-Wechselwirkungsenergie beim Einsatz zyklischer Randbedingungen durch eine Summe zweier absolut und schnell konvergenter Reihen, nämlich der direkten und der reziproken Summe, sowie zweier Korrekturterme, nämlich des Selbstwechselwirkungs- und ggf. des Dipolterms, ersetzt wird. Die Tatsache, daß der Reihenwert der bedingt konvergenten Reihe nicht eindeutig bestimmt ist, sondern von der Summationsreihenfolge abhängt, spiegelt sich in einer gewissen Beliebigkeit des Dipolterms wider. Im folgenden wird nur noch die traditionelle Ewald-Summe (ohne Dipolterm) betrachtet. Enthält das zu simulierende System Moleküle und werden einige intramolekulare Coulomb-Wechselwirkungen im Modell ausgeschlossen, so müssen bei der Ewald-Summation die Terme der ausgeschlossenen Wechselwirkungen fortgelassen oder nachträglich subtrahiert werden, was nicht nur für die potentielle Energie, sondern auch für die Kräfte und den Druck (s. u.) gilt und in Lit. [79] sowie dort zitierten Arbeiten detailliert behandelt wird.

Bei Molekulardynamik-Simulationen werden Kräfte und Exzeßdrücke (d. h. Virialterme) benötigt. Die Coulomb-Kraft  $\vec{F}_i^C$ , die auf eine einzelne Ladung  $q_i$  wirkt, wird als negative Ableitung (Gradient) der Coulomb-Wechselwirkungsenergie  $U^C$  nach der Ladungsposition  $\vec{r}_i$  erhalten. Bei der traditionellen Ewald-Summation gemäß Gl. (1.217) setzt sich die Coulomb-Kraft aus einem direkten (im Ortsraum berechneten, von der direkten Summe  $U^{dir}$  der Coulomb-Energie abgeleiteten) Anteil  $\vec{F}_i^{dir}$  und einem reziproken (im reziproken Raum berechneten, von der reziproken Summe  $U^{rec}$  der Coulomb-Energie abgeleiteten) Anteil  $\vec{F}_i^{rec}$  zusammen, denn der Selbstwechselwirkungsterm der potentiellen

Energie hängt nicht von den Ladungspositionen ab und liefert somit keinen Beitrag zur Kraft:

$$\vec{F}_i^C(\{\vec{r}\}) = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U^C(\{\vec{r}\}) = \vec{F}_i^{dir}(\{\vec{r}\}, \kappa) + \vec{F}_i^{rec}(\{\vec{r}\}, \kappa) \quad (1.239)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } \vec{F}_i^{dir}(\{\vec{r}\}, \kappa) &= -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U^{dir}(\{\vec{r}\}, \kappa) \\ &= \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i \text{ und} \\ r_{ij} \leq r_{cut}}}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left( \frac{2\kappa}{\sqrt{\pi}} \exp[-\kappa^2 r_{ij}^2] + \frac{\text{erfc}(\kappa r_{ij})}{r_{ij}} \right) \cdot \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \end{aligned} \quad (1.240)$$

$$\begin{aligned} \text{und } \vec{F}_i^{rec}(\{\vec{r}\}, \kappa) &= -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U^{rec}(\{\vec{r}\}, \kappa) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{g} \neq \vec{0}} \frac{4\pi\vec{g}}{g^2} \exp\left[-\frac{g^2}{4\kappa^2}\right] \cdot \sin(\vec{g} \cdot \vec{r}_{ij}) \end{aligned} \quad (1.241)$$

mit den Positionen  $\{\vec{r}\}$  aller  $N$  Ladungen, dem Ewald-Parameter  $\kappa$ , dem Ladungsabstand  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$  bzw.  $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$ , der Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$ , der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_0$  des Vakuums, dem Volumen  $V$  der Simulationsschachtel sowie den Vektoren  $\vec{g}$  des reziproken Gitters und deren Beträgen  $g$  [Ewald-Parameter wegen Gl. (1.240) hinreichend groß zu wählen, s. u.]. Der Coulomb-Beitrag  $\pi^C$  zum Tensor  $\pi$  des momentanen Exzeßdrucks eines anisotropen Systems umfaßt bei der traditionellen Ewald-Summation einen direkten Anteil  $\pi^{dir}$  und einen reziproken Anteil  $\pi^{rec}$  (siehe Lit. [79]):

$$\pi^C(\{\vec{r}\}) = \pi^{dir}(\{\vec{r}\}, \kappa) + \pi^{rec}(\{\vec{r}\}, \kappa) \quad (1.242)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } \pi^{dir}(\{\vec{r}\}, \kappa) &= \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{\substack{j=i+1 \\ r_{ij} \leq r_{cut}}}^N \left\{ \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left( \frac{2\kappa}{\sqrt{\pi}} \exp[-\kappa^2 r_{ij}^2] + \frac{\text{erfc}(\kappa r_{ij})}{r_{ij}} \right) \cdot \right. \\ &\quad \left. \frac{\vec{r}_{ij} \vec{r}_{ij}^T}{r_{ij}^2} \right\} \end{aligned} \quad (1.243)$$

$$\begin{aligned} \text{und } \pi^{rec}(\{\vec{r}\}, \kappa) &= \frac{1}{2\epsilon_0 V^2} \cdot \sum_{\vec{g} \neq \vec{0}} \left\{ g^{-2} \exp\left[-\frac{g^2}{4\kappa^2}\right] \cdot S(\vec{g}) S(-\vec{g}) \cdot \right. \\ &\quad \left. \left[ \mathbf{E} - \left( 2 + \frac{g^2}{2\kappa^2} \right) \cdot \frac{\vec{g} \vec{g}^T}{g^2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (1.244)$$

mit der Summation über diskrete Ladungspaare  $(q_i, q_j)$  in Gl. (1.243), dem elektrostatischen Strukturfaktor  $S(\vec{g})$  nach Gl. (1.236) und der Einheitsmatrix  $\mathbf{E}$  [Ewald-Parameter  $\kappa$

wegen Gl. (1.243) hinreichend groß zu wählen, s. u.]. Der Term  $\vec{r}_{ij}\vec{r}_{ij}^T$  in Gl. (1.243) sowie der Ausdruck  $\vec{g}\vec{g}^T$  in Gl. (1.244) bezeichnen jeweils die Matrizenmultiplikation des Spaltenvektors  $\vec{r}_{ij}$  bzw.  $\vec{g}$  mit dem entsprechenden Transponierten als Zeilenvektor. Die Berechnung des direkten Anteils sowohl der Kraft mittels Gl. (1.240) als auch des Exzeßdrucks mittels Gl. (1.243) ist nur dann möglich, wenn der Ewald-Parameter  $\kappa$  so groß gewählt wird, daß bei der Summation im Ortsraum (also auch bei der Berechnung der Ladungsabstände  $\vec{r}_{ij}$ ) die Konvention des nächsten Bildes benutzt werden kann und die kurzreichweitigen Wechselwirkungen für Abstände oberhalb der Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$  völlig vernachlässigt werden können. Dies entspricht der Berechnung der direkten Summe der Coulomb-Wechselwirkungsenergie mittels Gl. (1.219). [Die Formel, mit der der direkte Anteil der Coulomb-Kraft bei jedem beliebigen Ewald-Parameter berechnet werden kann und in der – wie in Gl. (1.218) zur Ermittlung der direkten Summe der Coulomb-Energie – über die Gittervektoren  $\vec{a}$  summiert wird, ist z. B. in Lit. [80] zu finden. Eine entsprechende, also für beliebige Ewald-Parameter geeignete Gleichung für den direkten Anteil des Exzeßdrucktensors wird in Lit. [79] angegeben.]

Bei der Ewald-Summation werden alle Größen durch zwei unendliche, aber schnell konvergente Reihen, die direkte und die reziproke Summe, (ggf. zuzüglich weiterer schnell zu berechnender Korrekturterme) dargestellt. Dazu wird das ursprüngliche (langreichweitige) Potential in einen kurzreichweitigen und einen langreichweitigen (glatten) Anteil aufgespalten. Der kurzreichweitige Anteil liefert die Terme der direkten Summe, die unmittelbar im Ortsraum ausgeführt wird. Der langreichweitige Anteil führt zur reziproken Summe, die als eine Art Langreichweiterektur zur direkten Summe aufgefaßt werden kann. Bei der Ewald-Summation für langreichweitige Potentiale wird also – anders als bei den in Abschnitt 1.8.1 behandelten Kontinuumskorrekturen für kurzreichweitige Potentiale – nicht das ursprüngliche Potential, sondern nur ein kurzreichweitiger Anteil desselben direkt im Ortsraum ausgewertet, und die reziproke Summe tritt an die Stelle der Kontinuumskorrektur. Die Ewald-Summe enthält keine Kontinuums- oder andere Näherung, ist also prinzipiell exakt, wenn von Abbruchfehlern, die wegen der Approximation der direkten und der reziproken Summe durch endliche Reihen auftreten, abgesehen wird. Die Wahl des Ewald-Parameters beeinflusst die direkte und die reziproke Summe einer physikalischen Größe (sowie etwaige Korrekturterme) so, daß die gesamte Ewald-Summe nicht von diesem Parameter abhängt. Wenn ein sehr kleiner Ewald-Parameter eingesetzt wird, werden eine große direkte und eine kleine reziproke Summe erhalten, so daß die direkte Summe mit einer großen Wechselwirkungsgrenze (und ggf. ohne Konvention des nächsten Bildes) aufwendig bestimmt werden muß, aber die reziproke Summe mit wenigen Summanden, also mit wenigen reziproken Gittervektoren genau berechnet werden kann. Anschaulich entspricht dieser Fall des kleinen Ewald-Parameters einer weiten Ladungsverteilung nach Gl. (1.216), so daß eine Punktladung durch die zugehörige Gegenladungsverteilung schlecht abgeschirmt wird und die direkte Summe nur langsam konvergiert, jedoch die reziproke Summe als Fourier-Reihe einer relativ glatten Funktion schnell konvergiert. Umgekehrt führt ein sehr großer Ewald-Parameter zu einer kleinen direkten und einer großen reziproken Summe, so daß die direkte Summe mit einer kleinen Wechselwirkungsgrenze genau ermittelt werden kann, bei der Berechnung der reziproken Summe allerdings viele reziproke Gittervektoren explizit berücksichtigt werden müssen.

Ein großer Ewald-Parameter bedeutet anschaulich, daß Gl. (1.216) eine enge Ladungsverteilung beschreibt, so daß eine Punktladung durch die Gegenladungsverteilung gut abgeschirmt wird und die direkte Summe schnell konvergiert, aber die reziproke Summe als Fourier-Reihe einer schnell variierenden Funktion nur langsam konvergiert. In der Praxis ist ein mittlerer Ewald-Parameter zu wählen, so daß sowohl die direkte als auch die reziproke Summe mit vertretbarem Aufwand mit der erforderlichen Genauigkeit bestimmt werden können. Zum Beispiel kann dieser Parameter so festgelegt werden, daß die Abbruchfehler der beiden Summen bei jeweils vorgegebener Summandenanzahl (in etwa) gleich werden. Im Molekulardynamik-Modul *sander* des Programmpakets *AMBER 4.1* [10, 11] wird ein anderer Ansatz verfolgt, indem der Ewald-Parameter  $\kappa$  so groß (aber nicht zu groß!) gewählt wird, daß die direkte Summe innerhalb der Wechselwirkungsgrenze der kurzreichweitigen Lennard-Jones-Wechselwirkungen konvergiert. Wegen des so erhaltenen recht großen Ewald-Parameters müssen in der reziproken Summe viele Terme berechnet werden, was mit Hilfe der im nächsten Abschnitt 1.8.2.2 behandelten Smooth-particle-mesh-Ewald-Methode schnell geschieht. Damit die direkte Summe innerhalb der Wechselwirkungsgrenze konvergiert, also der Fehler durch die Begrenzung der direkten Summe beschränkt wird, darf der in Gl. (1.212) enthaltene Ausdruck  $\text{erfc}(\kappa r)/r$  für Abstände  $r$  oberhalb der Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$  eine kleine vorgegebene Toleranz nicht überschreiten [79]. Diese Toleranz wird beim Einsatz des MD-Moduls *sander* des Programmpakets *AMBER 4.1* vom Benutzer als sogenannte „direct sum tolerance“ (in  $\text{\AA}^{-1}$ ) definiert; und in *sander* wird der Ewald-Parameter  $\kappa$  in einem Iterationsverfahren so bestimmt, daß der Term  $\text{erfc}(\kappa r_{cut})/r_{cut}$  praktisch der benutzerdefinierten Toleranz gleicht ( $\kappa$ -Abweichung  $< 10^{-15} \text{\AA}^{-1}$ ). Bei den in Kap. 2 beschriebenen Elektrolyt- und Grenzflächensimulationen sind stets eine Wechselwirkungsgrenze von  $9 \text{\AA}$ , eine Toleranz von  $10^{-6} \text{\AA}^{-1}$  und somit ein Ewald-Parameter von ca.  $0,35 \text{\AA}^{-1}$  (genau:  $\kappa = 0,34883 \text{\AA}^{-1}$ ) verwendet worden.

### 1.8.2.2 Particle-mesh-Verfahren: die Smooth-particle-mesh-Ewald-Methode

In den vorhergehenden Abschnitten der vorliegenden Arbeit werden alle Wechselwirkungen zwischen Teilchenpaaren explizit betrachtet, so daß sich die potentielle Energie, also z. B. auch ihr Coulomb-Anteil nach Gl. (1.209), als (ggf. unendliche) Summe von Paarwechselwirkungen ergibt. In dieser Betrachtungsweise resultiert die Kraft auf ein einzelnes Teilchen (engl. „particle“) aus der Fernwechselwirkung dieses Teilchens mit jedem anderen Teilchen (engl. „particle“) im System. Mittels einer solchen Particle-particle(PP)-Methode kann ein System mit ausschließlich kurzreichweitigen Wechselwirkungen effizient behandelt werden, indem das entsprechende System mit sphärisch begrenzten Wechselwirkungen simuliert wird und ggf. die in Abschnitt 1.8.1 beschriebenen Kontinuumskorrekturen angewendet werden, so daß die physikalischen Größen des ursprünglichen Systems mit unbegrenzten Wechselwirkungen erhalten werden. Soll ein System mit langreichweitigen Wechselwirkungen simuliert werden, so erweist sich die PP-Methode jedoch häufig als zu aufwendig, weil allzuvielen Teilchenpaare explizit berücksichtigt werden müssen. Eine andere, aber äquivalente Betrachtung des zu simulierenden Systems (siehe Lit. [84]), die im folgenden dargelegt wird, führt zur Particle-mesh(PM)-Methode, mit der die langreichweitigen

Wechselwirkungen effizienter als mit der PP-Methode behandelt werden können. Gegeben sei eine Ansammlung von Punktladungen in einem durch zyklische Randbedingungen unendlich ausgedehnten System; und innerhalb der zentralen Simulationsschachtel befinden sich  $N$  Ladungen  $\{q\} = q_1, q_2, q_3, \dots, q_N$  an den Positionen  $\{\vec{r}\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$ . Das elektrische Potential  $\phi(\vec{r}_i)$  am Ort  $\vec{r}_i$  der Ladung  $q_i$ , das durch die übrigen  $N-1$  Ladungen innerhalb der Zentralschachtel und durch die Bilder aller  $N$  Ladungen in den unendlich vielen anderen Schachteln erzeugt wird, ist durch die folgende Gleichung gegeben:

$$\phi(\vec{r}_i) = \sum_{\vec{a}} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i \text{ für } \vec{a}=\vec{0}}}^N \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0 \cdot |\vec{r}_{ij} + \vec{a}|} \quad (1.245)$$

mit der Summation über die (unendlich vielen) Gittervektoren  $\vec{a}$  des Kristallgitters der Simulationsschachteln, der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_0$  des Vakuums und dem Ladungsabstand  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ . Die Coulomb-Wechselwirkungsenergie  $U^C$  wird gemäß

$$U^C(\{\vec{r}\}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi(\vec{r}_i) \quad (1.246)$$

berechnet. Das Potential  $\phi$  existiert nicht nur an den Ladungspositionen, sondern durchdringt als Feld den gesamten Raum. Dieses Potentialfeld kann näherungsweise durch seine Werte an ausreichend vielen, regelmäßig im Raum angeordneten Punkten, also auf einem hinreichend engmaschigen Gitter dargestellt werden. (Das fiktive Gitter zur Potentialnäherung, das aus endlich vielen Punkten innerhalb der Simulationsschachtel besteht, darf nicht mit dem Gitter der unendlich vielen Bilder der Simulationsschachtel verwechselt werden.) Die hier für das elektrische Potential und die Coulomb-Wechselwirkungsenergie angestellten Überlegungen lassen sich auf das elektrische Feld und die Coulomb-Kräfte übertragen, d. h. die Coulomb-Kräfte werden nicht auf Fernwechselwirkungen zwischen Ladungspaaren zurückgeführt, sondern als Resultat der Wechselwirkung einzelner Ladungen mit dem lokalen elektrischen Feld angesehen, und dieses Feld kann ebenfalls auf einem Gitter diskretisiert werden. Auch die Ladungsverteilung kann auf dem Gitter angenähert werden, selbst wenn es sich nicht um eine kontinuierliche Ladungsverteilung, sondern um eine Ansammlung von Punktladungen handelt. Diese Betrachtungen legen nahe, die Coulomb-Wechselwirkungsenergie (und die Coulomb-Kräfte) in drei Schritten zu berechnen:

1. **Ladungsverteilung auf das Gitter:** Aus den Größen und Positionen der Punktladungen werden die Ladungen der Gitterpunkte ermittelt.
2. **Lösung der Poisson-Gleichung auf dem Gitter:** Aus den Ladungen der Gitterpunkte wird das elektrische Potential an den Gitterpunkten berechnet (und daraus das elektrische Feld an den Gitterpunkten).
3. **Interpolation des Potentials:** Aus dem elektrischen Potential (Feld) an den Gitterpunkten wird das Potential (Feld) an den Punktladungspositionen interpoliert (Feld zur Kraftberechnung).

Da hier jeweils die Wechselwirkung zwischen einem geladenen Teilchen (engl. „particle“) und einem auf einem Gitter (engl. „mesh“) diskretisierten Potential- bzw. Kraftfeld betrachtet wird, wird dieses Verfahren als Particle-mesh(PM)-Methode bezeichnet.

Im folgenden werden die drei Schritte der Particle-mesh-Methode im Detail beschrieben:

1. **Ladungsverteilung auf das Gitter:** Die Ladungsdichte, die von den  $N$  Punktladungen  $\{q\} = q_1, q_2, q_3, \dots, q_N$ , die sich an den Positionen  $\{\vec{r}\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$  befinden, erzeugt wird, wird auf die Punkte

$$\vec{R} = \begin{pmatrix} R_x \\ R_y \\ R_z \end{pmatrix} \quad (1.247)$$

des Gitters verteilt, d. h. durch die Gitterladungen  $Q(\vec{R})$  angenähert. Seien  $L_\alpha$  die Länge der zentralen Simulationsschachtel in  $\alpha$ -Richtung ( $\alpha = x, y, z$ ),  $K_\alpha$  die Anzahl der äquidistanten Gitterpunkte in  $\alpha$ -Richtung und somit  $L_\alpha/K_\alpha$  die Maschenweite in diese Richtung, so erfüllen die Komponenten  $R_\alpha$  der Gitterpunkte  $\vec{R}$  die Beziehung

$$R_\alpha = k_\alpha \cdot \frac{L_\alpha}{K_\alpha}, \quad k_\alpha = 0, 1, 2, \dots, K_\alpha - 1, \quad \alpha = x, y, z. \quad (1.248)$$

Die Ladung  $Q(\vec{R})$  an einem Gitterpunkt  $\vec{R}$  wird aus den Punktladungen  $q_i$  und deren Positionen  $\vec{r}_i$  nach der folgenden Vorschrift [84, 86] bestimmt:

$$Q(\vec{R}) = \sum_{i=1}^N q_i \cdot W(\vec{r}_i - \vec{R}) \quad (1.249)$$

mit einer geraden Wichtungsfunktion  $W$ , die angibt, wie eine einzelne Punktladung auf die Gitterpunkte (in räumlicher Nähe) zu verteilen ist: Der Bruchteil  $W(\vec{r}_i - \vec{R})$  einer Punktladung am Ort  $\vec{r}_i$  wird dem Gitterpunkt  $\vec{R}$  zugeordnet. Damit die Notation übersichtlich bleibt, werden die zyklischen Randbedingungen in Gl. (1.249) und weiteren Formeln nicht explizit erwähnt, sondern es wird stillschweigend vorausgesetzt, daß z. B. der Abstandsvektor  $\vec{r}_i - \vec{R}$  zwischen der Punktladungsposition  $\vec{r}_i$  und dem Gitterpunkt  $\vec{R}$  stets gemäß der Konvention des nächsten Bildes bestimmt wird, daß also kein Komponentenbetrag des Abstandsvektors die halbe Schachtellänge in der jeweiligen Richtung übertrifft ( $|r_{i,\alpha} - R_\alpha| \leq \frac{1}{2}L_\alpha$ ). Für die Wichtungsfunktion  $W$  wird eine Produktform, bei der die einzelnen Faktoren jeweils nur von einer einzigen Komponente des Abstandsvektors  $\vec{r}_i - \vec{R}$  abhängen, angenommen [84, 86]. Bei den Faktoren als komponentenweisen Wichtungsfunktionen handelt es sich jeweils um eine Interpolationsfunktion  $W^{(P)}$   $P$ -ter Ordnung, d. h. eine Punktladung wird in jede Raumrichtung auf  $P$  Gitterpunkte, also insgesamt auf  $P^3$  Gitterpunkte verteilt:

$$W(\vec{r}_i - \vec{R}) = W^{(P)}(u_x) \cdot W^{(P)}(u_y) \cdot W^{(P)}(u_z) = \prod_{\alpha=x,y,z} W^{(P)}(u_\alpha) \quad (1.250)$$

mit der in Vielfachen der Maschenweite  $L_\alpha/K_\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) gegebenen  $\alpha$ -Komponente  $u_\alpha$  des Abstandsvektors  $\vec{r}_i - \vec{R}$  zwischen Punktladungsort  $\vec{r}_i$  und Gitterpunkt  $\vec{R}$ :

$$u_\alpha = (r_{i,\alpha} - R_\alpha) \cdot \frac{K_\alpha}{L_\alpha} = r_{i,\alpha} \cdot \frac{K_\alpha}{L_\alpha} - k_\alpha, \quad \alpha = x, y, z \quad (1.251)$$

[auch hier Konvention des nächsten Bildes vorausgesetzt, d. h.  $|r_{i,\alpha} - R_\alpha| \leq \frac{1}{2}L_\alpha$  (s. o.) und folglich  $|u_\alpha| \leq \frac{1}{2}K_\alpha$ , so daß die Annahme  $W^{(P)}(u_\alpha) = 0$  für  $|u_\alpha| > \frac{1}{2}K_\alpha$  notwendig ist]. Die Interpolationsordnung  $P$  der komponentenweisen Wichtungsfunktion  $W^{(P)}$  wird klein (im allg. kleiner als wegen der Konvention des nächsten Bildes notwendig) gewählt, so daß eine einzelne Punktladung nur auf wenige Gitterpunkte verteilt wird (Rechenzeitersparnis). Dies bedeutet, daß  $W^{(P)}$  und somit die Gesamtwichtungsfunktion  $W$  einen kleinen Träger besitzen. Unter dem Träger einer Funktion, deren Wertebereich ausschließlich aus reellen Zahlen besteht, versteht man diejenige Teilmenge des Definitionsbereiches, deren Elemente durch die Funktion auf eine andere Zahl als die Null abgebildet werden. Bei der Particle-mesh-Methode (und auch bei der Particle-particle-particle-mesh-Methode, s. u.) nach Hockney und Eastwood [84] wird als komponentenweise Wichtungsfunktion  $W^{(P)}$  ein (gerader) Spline  $P$ -ter Ordnung, der in folgender Weise rekursiv definiert wird [84, 86], verwendet:

$$W^{(1)}(u) = \begin{cases} 1 & \text{für } |u| \leq \frac{1}{2} \\ 0 & \text{für } |u| > \frac{1}{2} \end{cases} \quad (1.252)$$

$$\text{und } W^{(P+1)}(u) = [W^{(P)} * W^{(1)}](u) = \int_{-\infty}^{\infty} W^{(P)}(u-v) \cdot W^{(1)}(v) dv \quad (1.253)$$

mit dem Symbol  $*$  für die Faltung. Unter einem Spline versteht man eine abschnittsweise definierte Funktion, die innerhalb eines jeden Abschnitts einem Polynom gleicht und die an den Abschnittsgrenzen, den sog. Knoten, „glatt“ (d. h. mehrfach stetig differenzierbar) ist. Die Ordnung  $P$  eines mit den Gleichungen (1.252) und (1.253) definierten Splines  $W^{(P)}$  gleicht der Anzahl der Abschnitte im Träger, also der Anzahl der Teilpolynome. Ein solcher Spline mindestens dritter Ordnung ( $P > 2$ ) ist  $(P-2)$ -mal stetig differenzierbar [86]. Beim Grenzübergang zu unendlicher Ordnung ( $P \rightarrow \infty$ ) geht der Spline  $W^{(P)}$  in eine Gaußsche Glockenkurve über [86]. Zum Beispiel lautet die Gleichung für den kubischen Spline, den Spline vierter Ordnung ( $P = 4$ ), folgendermaßen:<sup>5</sup>

$$W^{(4)}(u) = \begin{cases} \frac{1}{2}|u|^3 - |u|^2 + \frac{2}{3} & \text{für } |u| \leq 1 \\ \frac{1}{6}(2 - |u|)^3 & \text{für } 1 < |u| \leq 2 \\ 0 & \text{für } |u| > 2 \end{cases} . \quad (1.254)$$

<sup>5</sup>Gl. (1.254) kann aus Literaturangaben einfacher als aus der in den Gl.en (1.252) und (1.253) gegebenen Definition hergeleitet werden: Ausgehend vom in Lit. [79] zu findenden sog. „cardinal B-spline“ zweiter Ordnung und von der dortigen Rekursionsformel (4.1), wird der „cardinal B-spline“ vierter Ordnung ermittelt und diese Funktion so modifiziert, daß sein Graph parallel zur Abszisse verschoben wird. Ein alternativer Weg basiert auf den Angaben im Anhang E der Lit. [86].

Die Wichtungsfunktion  $W$  muß nicht nur gerade sein und einen kleinen Träger besitzen (s. o.), sondern sie hat noch weitere Anforderungen, von denen im folgenden einige erwähnt werden, zu erfüllen [86]. Bei der Verteilung einer jeden Punktladung auf die Gitterpunkte muß die Ladung insgesamt erhalten bleiben, d. h. für jede beliebige Position  $\vec{r}$  in der Simulationsschachtel muß die Beziehung  $\sum_{\vec{R}} W(\vec{r} - \vec{R}) = 1$  mit der Summation über alle Gitterpositionen  $\vec{R}$  gelten. Die Diskretisierungsfehler, d. h. die numerischen Fehler, die daraus resultieren, daß die ursprüngliche Punktladungsverteilung durch die Gitterladungen angenähert wird, sind insbesondere bei großen Abständen der ursprünglichen Punktladungen so klein wie möglich zu halten (Lokalisierung der Diskretisierungsfehler). Die Wichtungsfunktion  $W$  soll so „glatt“ sein, daß sich jede Gitterladung  $Q$  an ihrer festen Position  $\vec{R}$  **stetig** verändert, wenn die Positionen  $\{\vec{r}\}$  der fixierten Ladungen  $\{q\}$  infolge der Teilchenbewegung stetig variieren.

2. **Lösung der Poisson-Gleichung auf dem Gitter:** Aus den Gitterladungen  $Q(\vec{R})$  wird das elektrische Potential  $\phi(\vec{R})$  an jedem Gitterpunkt  $\vec{R}$  mittels eines schnellen Algorithmus ermittelt, d. h. die Poisson-Gleichung (1.215) wird auf dem Gitter gelöst. Die allgemeine Lösung dieses Problems ist durch die Faltung der Gitterladungen  $Q$  mit einer Einflußfunktion  $J$ , welche die Wechselwirkung je zweier Gitterladungen beschreibt, gegeben (siehe z. B. [84], Abschnitt 6-5-4):

$$\phi(\vec{R}) = \sum_{\vec{R}'} \frac{Q(\vec{R}')}{4\pi\epsilon_0} \cdot J(\vec{R} - \vec{R}') = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot [Q * J](\vec{R}) \quad (1.255)$$

mit der Summation über alle Gitterpunkte  $\vec{R}'$  und dem Faltungssymbol  $*$ , das hier eine diskrete Faltung (Summation statt Integration) bezeichnet. Die Einflußfunktion  $J$  erfüllt im Falle zweier Punktladungen die Beziehung

$$J(\vec{R} - \vec{R}') = \frac{1}{|\vec{R} - \vec{R}'|} \quad (1.256)$$

und entspricht bei zwei ausgedehnten Ladungsverteilungen dem in Abschnitt 1.3.1.2 behandelten Coulomb-Integral. Die Punktladungseinflußfunktion der Gl. (1.256) wird bei der Particle-mesh-Methode (und bei der Particle-particle-particle-mesh-Methode) so modifiziert, daß verschiedene numerische Fehler so weit wie möglich aufgehoben werden [84, 86]. Zur schnellen diskreten Faltung der Gitterladungen  $Q$  mit der Einflußfunktion  $J$  kann z. B. der Faltungssatz, gemäß dem die Fourier-Transformierte der Faltung gleich dem Produkt der Fourier-Transformierten ist, ausgenutzt werden:

$$[Q * J](\vec{R}) = [\mathcal{F}^{-1}(\mathcal{F}Q \cdot \mathcal{F}J)](\vec{R}) \quad (1.257)$$

mit dem Fourier-Transformationsoperator  $\mathcal{F}$  und dem Operator  $\mathcal{F}^{-1}$  der Rücktransformation [84, 86]. Dieser Weg ist sehr effizient, weil die (dreidimensionale diskrete)

schnelle Fourier-Transformation (FFT, von engl. „fast Fourier transformation“) eingesetzt wird. (In der Literatur wird häufig die Fourier-Transformierte  $\mathcal{F}J$  statt  $J$  selbst als Einflußfunktion bezeichnet.) Es gibt auch zahlreiche weitere Methoden, mit denen die Poisson-Gleichung im reziproken Raum (mittels Fourier-Transformation) oder im Ortsraum (mit diskretisiertem Laplace-Operator) schnell gelöst werden kann und die bei verschiedenen Particle-mesh-Verfahren eingesetzt werden [84, 75]. Das elektrische Feld an einem Gitterpunkt wird durch numerische Differentiation aus dem elektrischen Potential an benachbarten Gitterpunkten erhalten.

Die Lösung der Poisson-Gleichung auf dem Gitter wird hier nur skizziert, so daß die Formeln eher grob als mathematisch exakt sind. Zum Beispiel stellt die Summation über die Gitterpunkte  $\vec{R}'$  in Gl. (1.255) eine Dreifachsumme über die Zahlen  $k_x$ ,  $k_y$  und  $k_z$  zur Bestimmung der Gitterpunkt-komponenten mit Gl. (1.248) dar.

3. **Interpolation des Potentials:** Aus den Werten  $\phi(\vec{R})$  des elektrischen Potentials an den Gitterpunkten  $\vec{R}$  wird das Potential  $\phi(\vec{r}_i)$  am Ort  $\vec{r}_i$  der Ladung  $q_i$  wie folgt interpoliert:

$$\phi(\vec{r}_i) = \sum_{\vec{R}} W(\vec{r}_i - \vec{R}) \cdot \phi(\vec{R}) \quad (1.258)$$

mit einer Wichtungsfunktion  $W$ . Das elektrische Feld wird in analoger Weise interpoliert, so daß aus dem Feld an der Position  $\vec{r}_i$  die Kraft auf die Ladung  $q_i$  erhalten wird. Hier wird im allg. dieselbe Wichtungsfunktion wie bei der Verteilung der Ladungen auf das Gitter im ersten Schritt verwendet, was nicht nur die Rechnung vereinfachen kann, sondern auch prinzipiell sinnvoll ist (Bedeutung für die Impulserhaltung im simulierten System in Lit. [84, 86] behandelt).

Obwohl die Lösung der Poisson-Gleichung auf dem Gitter einen Umweg erfordert, ist die hier beschriebene Particle-mesh-Methode schnell. Das liegt zum einen daran, daß die Rechenzeit, die zur Ladungsverteilung auf das Gitter (1. Schritt) und zur Potentialinterpolation (3. Schritt) benötigt wird, durch die Wahl einer Wichtungsfunktion mit kleinem Träger begrenzt werden kann und daß diese Rechenzeit bei großen Systemen nur proportional zur Anzahl  $N$  der ursprünglichen Punktladungen (und nicht proportional zu  $N^2$ ) wächst. Zum anderen kann die Poisson-Gleichung auf einem Gitter viel effizienter als im Kontinuum gelöst werden (2. Schritt), indem z. B. die schnelle Fourier-Transformation eingesetzt wird. Für die gesamte Coulomb-Wechselwirkungsenergie  $U^C$  nach Gl. (1.246) ergibt sich bei der PM-Methode unter Berücksichtigung der Gl.en (1.258), (1.249) und (1.255) die folgende Näherung:

$$U^C(\{\vec{r}\}) \approx \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}'} Q(\vec{R}) \cdot Q(\vec{R}') \cdot J(\vec{R} - \vec{R}') \quad (1.259)$$

$$= \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{R}} Q(\vec{R}) \cdot [Q * J](\vec{R}) \quad (1.260)$$

mit der Summation über alle Gitterpunkte  $\vec{R}$  bzw.  $\vec{R}'$ , der Gitterladung  $Q(\vec{R})$  am Punkt  $\vec{R}$ , der Einflußfunktion  $J$  und dem Symbol  $*$  für die diskrete Faltung.

Besonders gut eignet sich die Particle-mesh-Methode zur Simulation von Systemen mit ausschließlich langsam variierenden Potentialen, also zur Behandlung von Paarwechselwirkungen, die sich als Funktion des Abstandes nur allmählich ändern. Treten jedoch auch schnell variierende Potentiale auf, so können die Schwankungen der Paarwechselwirkungen nur auf einem Gitter mit kleiner Maschenweite aufgelöst werden, so daß viele Gitterpunkte und folglich ein hoher Rechenaufwand benötigt werden, damit keine allzuungenauen Ergebnisse erhalten werden. Die Coulomb-Paarwechselwirkung  $u^C(r) \sim 1/r$  zwischen zwei Punktladungen variiert bei kleinen Abständen  $r$  schnell (und divergiert sogar bei  $r \rightarrow 0$ ), so daß Systeme von Punktladungen nicht mit der PM-Methode simuliert werden können, ohne die Wechselwirkungen zwischen Ladungen geringen Abstands zu verfälschen. Das Coulomb-Potential ist aber auch langreichweitig, so daß Wechselwirkungen zwischen weit entfernten Ladungen nicht mit der Particle-particle-Methode berechnet werden können. Da Punktladungssysteme also weder mit der PP-Methode allein noch ausschließlich mit der PM-Methode simuliert werden können, dient dazu ein Hybrid aus beiden Verfahren: die von Hockney und Eastwood (siehe Lit. [84] und dort zitierte Arbeiten) entwickelte Particle-particle-particle-mesh (PPPM)-Methode. Der Ansatz besteht darin, die Einflußfunktion  $J$  für Punktladungen (auf triviale Weise) aufzuspalten [78, 86, 80]:

$$J(r) = \frac{1}{r} = \frac{f(r)}{r} + \frac{1-f(r)}{r} \quad (1.261)$$

mit einer Trennfunktion  $f$ , die die beiden folgenden Bedingungen erfüllen muß:

- Die durch den ersten Term  $f(r)/r$  charakterisierte Paarwechselwirkung ist kurzreichweitig (und kann jenseits eines bestimmten Abstandes sogar völlig vernachlässigt werden), so daß dieser Potentialbeitrag mittels der PP-Methode (ohne Kontinuumskorrekturen) berechnet werden kann (und schnell variierend sein darf).
- Die durch den zweiten Term  $[1-f(r)]/r$  beschriebene Wechselwirkung ist für alle Abstände  $r$  langsam variierend, so daß dieser Potentialbeitrag mit der PM-Methode ermittelt werden kann (und langreichweitig sein darf).

Bei der Particle-particle-particle-mesh (PPPM)-Methode wird ein Teil der Paarwechselwirkungen [entsprechend dem Term  $f(r)/r$ ] mit der PP-Methode und ein anderer Teil (entsprechend dem Term  $[1-f(r)]/r$ ) mit der PM-Methode berechnet. Die Trennfunktion  $f$  wird durch die beiden o. a. Bedingungen nicht eindeutig festgelegt, sondern kann – innerhalb dieses Rahmens! – frei gewählt werden.

Wird bei der Particle-particle-particle-mesh-Methode eine Trennfunktion  $f$  gemäß  $f(r) = \text{erfc}(\kappa r)$  mit einem  $\kappa > 0$  angenommen, so entspricht die der PPPM-Methode zugrundeliegende Gl. (1.261) dem Ansatz zur Ewald-Summation nach Gl. (1.211) [mit den Gl.en (1.212) und (1.213)] mit dem Ewald-Parameter  $\kappa$ . Während der kurzreichweitige Potentialbeitrag, der bei der PPPM-Methode mittels des PP-Teils behandelt wird, bei der Ewald-Summation zur direkten Summe führt, resultiert die reziproke Summe

der Ewald-Summation aus dem langreichweitigen, glatten (d. h. langsam variierenden) Potentialbeitrag, der innerhalb der PPPM-Methode mit dem PM-Teil berechnet wird. Darden et al. [85] haben die im vorhergehenden Abschnitt 1.8.2.1 dargestellte traditionelle Ewald-Summation so modifiziert, daß die reziproke Summe auf einem regelmäßigen Gitter im Ortsraum interpoliert, also analog zur PM-Methode berechnet wird. Bei diesem als Particle-mesh-Ewald(PME)-Methode bezeichneten Verfahren und allen seinen Varianten wird die direkte Summe wie bei der traditionellen Ewald-Summation mittels der PP-Methode berechnet (Änderungen weder beim Selbstwechselwirkungs- noch beim Dipolterm nötig), so daß im Rest dieses Abschnitts 1.8.2.2 nur die auf dem Gitter berechnete reziproke Summe im Detail betrachtet werden muß. Beim Einsatz der PME-Methode in einer Simulation wird der Ewald-Parameter ziemlich groß gewählt, so daß die direkte Summe (mittels der Konvention des nächsten Bildes und einer kleinen Wechselwirkungsgrenze) schnell berechnet wird. Bei der Ermittlung der reziproken Summe müssen dann zwar sehr viele reziproke Gittervektoren explizit berücksichtigt werden, aber die reziproke Summe wird wegen der Interpolation auf dem Gitter effizient berechnet.

Bei der Einführung der ursprünglichen Particle-mesh-Ewald-Methode gehen Darden et al. [85] von der reziproken Summe  $U^{rec}$  der Coulomb-Wechselwirkungsenergie in der Form der Gl. (1.234) aus. Diese reziproke Summe wird auch durch Gl. (1.221) gegeben, wobei der Term  $J^{rec}$  als eine Art Einflußfunktion des reziproken Anteils nach Gl. (1.233) bestimmt wird. Dieser Term  $J^{rec}$ , der vom Abstand  $\vec{r}_{ij}$  zwischen den Ladungen  $q_i$  und  $q_j$  abhängt, wird bei der PME-Methode nicht direkt, sondern analog zur Particle-mesh-Methode ermittelt, indem  $J^{rec}$  zunächst auf einem fiktiven Ortsraumgitter innerhalb der zentralen Simulationsschachtel berechnet und anschließend der Wert von  $J^{rec}$  beim Ladungsabstand  $\vec{r}_{ij}$  interpoliert wird. Bei der Berechnung von  $J^{rec}$  auf dem Gitter, dessen Punkte  $\vec{R}$  auch hier durch die Gl.en (1.247) und (1.248) definiert werden, wird der Ausdruck  $J^{rec}(\vec{R} - \vec{R}', \kappa)$  für alle Abstände  $\vec{R} - \vec{R}'$ , die zwischen Paaren  $(\vec{R}, \vec{R}')$  fiktiver Gitterpunkte auftreten können, mit dem gewählten Ewald-Parameter  $\kappa$  bestimmt. Wenn das Simulationsvolumen konstant gehalten wird, so daß sich die fiktiven Gitterpunkte  $\vec{R}$  innerhalb der zentralen Simulationsschachtel und die reziproken Gittervektoren  $\vec{g}$  des realen Gitters der Schachteln nicht verändern, brauchen die Terme  $J^{rec}(\vec{R} - \vec{R}', \kappa)$  nur einmal zu Beginn der Simulation berechnet und abgespeichert zu werden. Falls das Volumen sich im Verlaufe der Simulation allmählich ändert, genügt es, die Terme  $J^{rec}(\vec{R} - \vec{R}', \kappa)$  in großen zeitlichen Abständen zu aktualisieren. Deshalb können bei der Berechnung von  $J^{rec}$  auf dem Gitter sehr viele reziproke Gittervektoren berücksichtigt werden, ohne die Simulation signifikant zu verzögern. Bei der PME-Methode wird die Anzahl der  $\vec{g}$ -Vektoren, über die sinnvollerweise summiert wird, jedoch dadurch begrenzt, daß auf einem endlichen Ortsraumgitter keine beliebig großen reziproken Gittervektoren dargestellt werden können [86]. Der zu bestimmende Term  $J^{rec}(\vec{r}_{ij}, \kappa)$  wird bei der ursprünglichen Particle-mesh-Ewald-Methode folgendermaßen interpoliert [85]:

$$J^{rec}(\vec{r}_{ij}, \kappa) \approx \sum_{\vec{R}} W(\vec{r}_i - \vec{R}) \sum_{\vec{R}'} W(\vec{r}_j - \vec{R}') \cdot J^{rec}(\vec{R} - \vec{R}', \kappa) \quad (1.262)$$

mit einer Wichtungsfunktion  $W$ , der Position  $\vec{r}_i$  ( $\vec{r}_j$ ) der Ladung  $q_i$  ( $q_j$ ), dem Ladungsabstand  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$  und der Summation über die Gitterpunkte  $\vec{R}$  und  $\vec{R}'$ . Da eine

Wichtungsfunktion mit einem kleinen Träger gewählt wird, kann die Interpolation schnell durchgeführt werden. Wird  $J^{rec}$  nach Gl. (1.262) in Gl. (1.221) eingesetzt, so wird klar, daß die reziproke Summe der Coulomb-Wechselwirkungsenergie bei der PME-Methode folgendermaßen angenähert wird:

$$\begin{aligned} U^{rec}(\{\vec{r}\}, \kappa) &\approx \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{R}} \sum_{i=1}^N q_i W(\vec{r}_i - \vec{R}) \sum_{\vec{R}'} \sum_{j=1}^N q_j W(\vec{r}_j - \vec{R}') \cdot J^{rec}(\vec{R} - \vec{R}', \kappa) \\ &= \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{R}} Q(\vec{R}) \sum_{\vec{R}'} Q(\vec{R}') \cdot J^{rec}(\vec{R} - \vec{R}', \kappa) \end{aligned} \quad (1.263)$$

$$= \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{R}} Q(\vec{R}) \cdot [Q * J^{rec}](\vec{R}, \kappa) \quad (1.264)$$

mit Ladungen  $Q$ , die – wie die bei der Particle-mesh-Methode benötigten Gitterladungen an den Punkten  $\vec{R}$  – mit Gl. (1.249) berechnet werden. Bei der mittels  $*$  symbolisierten Faltung wird der Faltungssatz [siehe Gl. (1.257)] ausgenutzt, und die (dreidimensionale diskrete) schnelle Fourier-Transformation (s. o.) wird eingesetzt [85]. Die für die Particle-mesh-Ewald-Methode gültige Gl. (1.264) entspricht der Gl. (1.260) der Particle-mesh-Methode, d. h. die Interpolation von  $J^{rec}$  gemäß Gl. (1.262) bei der PME-Methode führt prinzipiell zum selben Ergebnis für die Coulomb-Energie wie die drei Schritte der PM-Methode (abgesehen vom Austausch der bei der PM-Methode eingesetzten Einflußfunktion  $J$  für die gesamte Coulomb-Wechselwirkung durch den entsprechenden Term  $J^{rec}$  für den reziproken Anteil bei der Ewald-Summation). Während die Punktladungseinflußfunktion bei der PM-Methode zur Aufhebung numerischer Fehler modifiziert wird (und ebenso die entsprechende Einflußfunktion des PM-Teils bei der PPPM-Methode), wird der entsprechende Term  $J^{rec}$  bei der PME-Methode in seiner ursprünglichen Form auf dem Gitter ermittelt, d. h. die Ausdrücke  $J^{rec}(\vec{R} - \vec{R}', \kappa)$  werden für alle möglichen Gitterpunktabstände  $\vec{R} - \vec{R}'$  mit der unveränderten Gl. (1.233) berechnet. Deshalb muß die Wichtungsfunktion  $W$  bei der PME-Methode so gewählt werden, daß die numerischen Fehler bei einem nicht allzugroßen fiktiven Ortsraumgitter (bei sinnvollen Anzahlen  $K_x$ ,  $K_y$  und  $K_z$  der Gitterpunkte in den drei Raumrichtungen) möglichst klein gehalten werden. Wie in Lit. [86] dargelegt wird, wird die Lokalisierung der Diskretisierungsfehler nur mittels der Lagrange-Interpolation erreicht. Dabei werden abschnittsweise definierte Lagrange-Polynome (siehe Lit. [85, 86] und dort zitierte Arbeiten sowie Lit. [79]) anstelle der bei der PM-Methode (und bei der PPPM-Methode) eingesetzten Splines als Interpolationsfunktionen  $W^{(P)}$   $P$ -ter Ordnung verwendet, und die Wichtungsfunktion  $W$  wird nach den Gl.en (1.250) und (1.251) als Produkt der komponentenweisen Wichtungsfunktionen  $W^{(P)}$  berechnet. Somit beschreibt die Gl. (1.262) eine mehrdimensionale abschnittsweise Interpolation mit Lagrange-Polynomen [85]. Im Gegensatz zu den  $(P-2)$ -mal stetig differenzierbaren Splines  $P$ -ter Ordnung (s. o.) sind die abschnittsweise definierten Lagrange-Polynome grundsätzlich nur abschnittsweise differenzierbar. Bei gerader Ordnung sind sie zwar stetig, aber an den Abschnittsgrenzen nicht stetig differenzierbar, und

bei ungerader Ordnung sind sie nicht einmal stetig [86]. Zumindest bei gerader Ordnung der Lagrange-Polynome ändert sich die gemäß Gl. (1.264) angenäherte reziproke Summe der Coulomb-Wechselwirkungsenergie stetig mit den Teilchenpositionen [85, 79]. Da die abschnittsweise definierten Lagrange-Polynome nicht überall differenzierbar sind, kann der reziproke Anteil der Kraft auf eine Ladung bei der PME-Methode nicht direkt angenähert werden, indem die reziproke Summe der Coulomb-Energie nach der Ladungsposition abgeleitet wird. Deshalb wird bei der PME-Methode zur Kraftberechnung ein weiterer Interpolationsschritt benötigt. Die Verwendung des unveränderten Terms  $J^{rec}$  als einer Art reziproker Einflußfunktion anstelle einer zur Minimierung numerischer Fehler modifizierten Form führt bei der ursprünglichen Particle-mesh-Ewald-Methode also zu einem erhöhten Aufwand bei der Kraftberechnung.

Bevor die Smooth-particle-mesh-Ewald(SPME)-Methode als Weiterentwicklung der ursprünglichen Particle-mesh-Ewald-Methode vorgestellt wird, wird hier zunächst die PME-Methode in einer Form, die dem Vorgehen bei der SPME-Methode entspricht, behandelt. Als Ausgangspunkt dient dabei die reziproke Summe  $U^{rec}$  der Coulomb-Wechselwirkungsenergie nach Gl. (1.235) mit dem durch Gl. (1.236) gegebenen elektrostatischen Strukturfaktor  $S$ . Der Strukturfaktor wird approximiert, indem die in ihm enthaltenen komplexen Exponentialausdrücke  $\exp[i\vec{g} \cdot \vec{r}_j]$  mit der imaginären Einheit  $i$ , dem reziproken Gittervektor  $\vec{g}$  und der Position  $\vec{r}_j$  der Ladung  $q_j$  durch die entsprechenden Werte  $\exp[i\vec{g} \cdot \vec{R}]$  an Punkten  $\vec{R}$  eines fiktiven Gitters im Ortsraum interpoliert werden, wobei die Gitterpunkte  $\vec{R}$  und ihre Komponenten  $R_\alpha$  durch die Gl.en (1.247) und (1.248) gegeben sind [79]. Sei  $g_\alpha$  die  $\alpha$ -Komponente ( $\alpha = x, y, z$ ) des Vektors  $\vec{g}$  und  $r_{j,\alpha}$  diejenige von  $\vec{r}_j$ , so lautet die Interpolationsgleichung im eindimensionalen Fall für die  $\alpha$ -Richtung:

$$\begin{aligned} \exp[ig_\alpha r_{j,\alpha}] &\approx b_\alpha(g_\alpha) \cdot \sum_{R_\alpha} W^{(P)} \left( (r_{j,\alpha} - R_\alpha) \frac{K_\alpha}{L_\alpha} \right) \cdot \exp[ig_\alpha R_\alpha] \\ &= b_\alpha(g_\alpha) \cdot \sum_{k_\alpha} W^{(P)} \left( \frac{r_{j,\alpha} \cdot K_\alpha}{L_\alpha} - k_\alpha \right) \cdot \exp \left[ ig_\alpha \cdot \frac{k_\alpha L_\alpha}{K_\alpha} \right] \end{aligned} \quad (1.265)$$

mit der Simulationsschichtlänge  $L_\alpha$  und Anzahl  $K_\alpha$  fiktiver Gitterpunkte in  $\alpha$ -Richtung, einer Interpolationsfunktion  $W^{(P)}$   $P$ -ter Ordnung als komponentenweiser Wichtungsfunktion sowie einem Korrekturfaktor  $b_\alpha$ . Auch hier wird vorausgesetzt, daß alle Abstände (also z. B. der Term  $r_{j,\alpha} - R_\alpha$ ) entsprechend der Konvention des nächsten Bildes berechnet werden. Da die komponentenweise Wichtungsfunktion  $W^{(P)}$  einen kleinen Träger besitzt, umfaßt die Summation über die Gitterpunkte  $R_\alpha$  des eindimensionalen Systems bzw. über die ganzen Zahlen  $k_\alpha = 0, 1, 2, \dots, K_\alpha - 1$ , die diese Gitterpunkte gemäß Gl. (1.248) charakterisieren, nur wenige Terme. Somit wird jeder Exponentialausdruck  $\exp[ig_\alpha r_{j,\alpha}]$  als eine Linearkombination der entsprechenden Werte  $\exp[ig_\alpha R_\alpha]$  an wenigen nahe gelegenen Gitterpunkten angenähert [88]. Bei der ursprünglichen Particle-mesh-Ewald-Methode werden als Interpolationsfunktion  $W^{(P)}$  abschnittsweise definierte Lagrange-Polynome gerader Ordnung  $P$  (s. o.) verwendet [79], und bei dieser PME-Methode nehmen die Korrekturfaktoren  $b_\alpha(g_\alpha)$  für alle reziproken Gittervektoren  $\vec{g}$  und alle Richtungen  $\alpha$  stets den Wert Eins an. (Aber bei der unten behandelten Smooth-particle-mesh-Ewald-Methode

werden andere Interpolationsfunktionen eingesetzt, so daß von Eins verschiedene Korrekturfaktoren benötigt werden.) Für ein dreidimensionales System ergibt sich aus dem ersten Teil der Gl. (1.265) die folgende Beziehung zur Interpolation der Exponentialausdrücke:

$$\begin{aligned} \exp[i\vec{g} \cdot \vec{r}_j] &= \prod_{\alpha=x,y,z} \exp[ig_\alpha r_{j,\alpha}] \\ &\approx b_x(g_x)b_y(g_y)b_z(g_z) \cdot \sum_{\vec{R}} W(\vec{r}_j - \vec{R}) \cdot \exp[i\vec{g} \cdot \vec{R}] \end{aligned} \quad (1.266)$$

mit der Wichtungsfunktion  $W$ , deren Zusammenhang mit der komponentenweisen Wichtungsfunktion  $W^{(P)}$  durch die Gl.en (1.250) und (1.251) angegeben wird. Einsetzen des interpolierten Exponentialausdrucks nach Gl. (1.266) in Gl. (1.236) liefert für den Strukturfaktor die folgende Näherung:

$$\begin{aligned} S(\vec{g}) &\approx b_x(g_x)b_y(g_y)b_z(g_z) \cdot \sum_{\vec{R}} \left( \sum_{j=1}^N q_j \cdot W(\vec{r}_j - \vec{R}) \right) \cdot \exp[i\vec{g} \cdot \vec{R}] \\ &= b_x(g_x)b_y(g_y)b_z(g_z) \cdot \sum_{\vec{R}} Q(\vec{R}) \exp[i\vec{g} \cdot \vec{R}] \end{aligned} \quad (1.267)$$

$$= \underbrace{b_x(g_x)b_y(g_y)b_z(g_z)}_{=1 \text{ bei Original-PME}} \cdot [\mathcal{F}Q](\vec{g}) \quad (1.268)$$

mit den  $N$  Punktladungen  $q_j$ , den Ladungen  $Q$ , die für die einzelnen Gitterpunkte  $\vec{R}$  analog zu den Gitterladungen der Particle-mesh-Methode mit Gl. (1.249) berechnet werden, und der (diskreten) Fourier-Transformierten  $\mathcal{F}Q$  der Ladung  $Q$  als Funktion der Gitterpunkte. Wenn der gemäß Gl. (1.267) genäherte Strukturfaktor (anstelle des exakten Strukturfaktors) in die Gl. (1.235) für die reziproke Summe der Coulomb-Wechselwirkungsenergie eingesetzt, die bei der PME-Methode gültige Beziehung  $b_x(g_x)b_y(g_y)b_z(g_z) = 1$  ausgenutzt und die Definition des Terms  $J^{rec}$  in Gl. (1.232) berücksichtigt wird, so wird die Gl. (1.263) der PME-Methode erhalten. Also ist die durch Gl. (1.266) beschriebene Interpolation der Exponentialterme des elektrostatischen Strukturfaktors äquivalent zu der bei der ursprünglichen Formulierung der PME-Methode benutzten, durch Gl. (1.262) definierten Interpolation des Ausdrucks  $J^{rec}$  als einer Art reziproken Einflußfunktion, wenn jeweils dieselbe Wichtungsfunktion  $W$  verwendet wird. Wird bei der im letzten Absatz behandelten Interpolation der komplexen Exponentialausdrücke  $\exp[i\vec{g} \cdot \vec{r}_j]$  nach Gl. (1.266) eine überall stetig differenzierbare Wichtungsfunktion  $W$  eingesetzt, so können der mit Gl. (1.267) angenäherte Strukturfaktor und die damit gemäß Gl. (1.235) berechnete reziproke Summe der Coulomb-Wechselwirkungsenergie analytisch nach der Position  $\vec{r}_j$  einer jeden Ladung  $q_j$  abgeleitet werden, d. h. der reziproke Anteil der Coulomb-Kräfte kann einfach durch analytische Differentiation bestimmt werden. Die Wichtungsfunktion  $W$  nach Gl. (1.250) [mit Gl. (1.251)] ist überall stetig

differenzierbar, wenn als Interpolationsfunktion  $W^{(P)}$   $P$ -ter Ordnung eine überall stetig differenzierbare Funktion verwendet wird, also z. B. kein abschnittsweise definiertes Lagrange-Polynom der ursprünglichen Particle-mesh-Ewald-Methode als Interpolationsfunktion dient. Deshalb werden bei der von Essmann et al. [79] eingeführten Smooth-particle-mesh-Ewald (SPME)-Methode sogenannte „cardinal B-splines“ mindestens dritter Ordnung als komponentenweise Wichtungsfunktionen  $W^{(P)}$  mit vorzugsweise (aber nicht unbedingt) gerader Ordnung  $P$  benutzt. Diese „cardinal B-splines“ können z. B. definiert werden, indem der Spline erster Ordnung mittels der Beziehung

$$W^{(1)}(u) = \begin{cases} 1 & \text{für } 0 \leq u \leq 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (1.269)$$

festgelegt wird und alle Splines höherer Ordnung ( $W^{(P)}$  mit  $P > 1$ ) rekursiv mittels Gl. (1.253) bestimmt werden [88, 86], d. h. die „cardinal B-splines“ unterscheiden sich von den durch die Gl.en (1.252) und (1.253) definierten geraden Splines der Particle-mesh(PM)- bzw. der Particle-particle-particle-mesh(PPPM)-Methode nur darin, daß  $W^{(1)}$  nach Gl. (1.269) statt Gl. (1.252) definiert wird und folglich der Graph einer jeden Funktion parallel zur Abszisse verschoben ist. Beispielsweise wird der kubische „cardinal B-spline“ (d. h. derjenige vierter Ordnung) aus Gl. (1.254) erhalten, indem der Träger  $[-2, 2]$  durch  $[0, 4]$  sowie die Variable  $u$  auf der rechten Seite und in den Abschnittsdefinitionen durch  $u-2$  ersetzt wird. Trotz der Graphenverschiebung werden mit „cardinal B-splines“ dieselben Ergebnisse wie mit den Splines der PM- bzw. der PPPM-Methode erhalten, weil der Fehler, den die Splineverschiebung bei der Ladungsverteilung auf das Gitter (beim ersten Schritt der PM-Methode) verursacht, bei der Interpolation des Potentials (beim dritten Schritt der PM-Methode mit derselben Wichtungsfunktion wie beim ersten Schritt) genau aufgehoben wird [86]. In Lit. [79] und dort zitierten Arbeiten werden die „cardinal B-splines“ mit Hilfe einer anderen Rekursionsformel, die sich besonders gut für praktische Rechnungen eignet, definiert und weitere Eigenschaften dieser Funktionen angegeben: Zum Beispiel besitzt ein „cardinal B-spline“  $W^{(P)}$   $P$ -ter Ordnung äquidistante Knoten bei den ganzzahligen Abszissenwerten des Intervalls  $[0, P]$ , das den Träger bildet; und ein derartiger Spline mindestens dritter Ordnung ( $P \geq 3$ ) ist  $(P-2)$ -mal stetig differenzierbar. Anschaulich beschreibt ein „cardinal B-spline“  $P$ -ter Ordnung die Wahrscheinlichkeitsdichte der Summe von  $P$  unabhängigen, gleichmäßig im Intervall  $[0, 1]$  verteilten Zufallszahlen (siehe [79] und dort zitierte Literatur). Wird bei der durch Gl. (1.265) beschriebenen Interpolation der komplexen Exponentialausdrücke  $\exp[ig_\alpha r_{j,\alpha}]$  ein derartiger Spline eingesetzt, so werden sogenannte Euler-Exponential-Splines (siehe [79] und dort zitierte Arbeiten) erhalten: Im Falle gerader Ordnung  $P$  gilt Gl. (1.265) mit einem „cardinal B-spline“ als Interpolationsfunktion  $W^{(P)}$  und einem im allg. von eins verschiedenen Korrekturfaktor  $b_\alpha(g_\alpha)$  ( $\alpha = x, y, z$ ; Bedeutung aller anderen Größen: s. o.). Der Korrekturfaktor  $b_\alpha$  hängt nicht nur von der  $\alpha$ -Komponente  $g_\alpha$  des reziproken Gittervektors  $\vec{g}$ , sondern auch von der Ordnung  $P$  des verwendeten Splines sowie von der Länge  $L_\alpha$  der Simulationsschachtel und der Anzahl  $K_\alpha$  fiktiver Gitterpunkte (also der Maschenweite  $L_\alpha/K_\alpha$ ) in  $\alpha$ -Richtung ab, ist aber unabhängig von der  $\alpha$ -Komponente  $r_{j,\alpha}$  der Position  $\vec{r}_j$  der Ladung  $q_j$  [79, 88, 86]. Numerische Fehler, die bei der ursprünglichen PME-Methode

durch die Lagrange-Interpolation klein gehalten werden, werden durch den Korrekturfaktor  $b_\alpha$  minimiert, d. h. ohne einen solchen Korrekturfaktor können derartige Fehler bei der Spline-Interpolation der SPME-Methode signifikante Werte annehmen, wenn keine allzu große Gitterpunktzahl  $K_\alpha$  (bzw. allzukleine Maschenweite  $L_\alpha/K_\alpha$ ) gewählt wird. Wie bei der PME-Methode werden auch bei der Smooth-particle-mesh-Ewald-Methode die Interpolationsgleichung (1.266) für den Exponentialausdruck  $\exp[i\vec{g} \cdot \vec{r}_j]$  des dreidimensionalen Systems sowie die Gl.en (1.267) und (1.268) für den Strukturfaktor  $S$  erhalten (aber bei der SPME-Methode im allg.  $b_\alpha(g_\alpha) \neq 1!$ ). Einsetzen des Strukturfaktors nach Gl. (1.267) in Gl. (1.235) ergibt für die reziproke Summe  $U^{rec}$  der Coulomb-Wechselwirkungsenergie die folgende Näherung der Smooth-particle-mesh-Ewald-Methode:

$$U^{rec}(\{\vec{r}\}, \kappa) \approx \frac{1}{2\varepsilon_0 V} \sum_{\vec{g} \neq \vec{0}} \left\{ \frac{1}{g^2} \exp\left[-\frac{g^2}{4\kappa^2}\right] \cdot \right. \\ \left. B(\vec{g}) \sum_{\vec{R}} Q(\vec{R}) \sum_{\vec{R}'} Q(\vec{R}') \exp[i\vec{g} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')] \right\} \\ = \frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{\vec{R}} Q(\vec{R}) \sum_{\vec{R}'} Q(\vec{R}') \cdot J_{\text{SPME}}^{rec}(\vec{R} - \vec{R}', \kappa) \quad (1.270)$$

$$= \frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{\vec{R}} Q(\vec{R}) \cdot [Q * J_{\text{SPME}}^{rec}](\vec{R}, \kappa) \quad (1.271)$$

$$\text{mit } B(\vec{g}) = b_x(g_x)b_y(g_y)b_z(g_z) \cdot b_x(-g_x)b_y(-g_y)b_z(-g_z) \quad (1.272)$$

$$\text{und } J_{\text{SPME}}^{rec}(\vec{R} - \vec{R}', \kappa) = \frac{4\pi}{V} \sum_{\vec{g} \neq \vec{0}} B(\vec{g}) \frac{1}{g^2} \exp\left[-\frac{g^2}{4\kappa^2}\right] \exp[i\vec{g} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')] \quad (1.273)$$

mit den Positionen  $\{\vec{r}\}$  der ursprünglichen Punktladungen  $\{q\}$ , dem Ewald-Parameter  $\kappa$ , der Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon_0$  des Vakuums, dem Volumen  $V$  der zentralen Simulationsschachtel, den reziproken Gittervektoren  $\vec{g}$  und ihren Beträgen  $g$ , den oben behandelten Korrekturfaktoren  $b_\alpha(g_\alpha)$  ( $\alpha = x, y, z$ ), den Punkten  $\vec{R}$  bzw.  $\vec{R}'$  des fiktiven Ortsraumgitters, den mittels Gl. (1.249) berechneten Ladungen  $Q$ , der imaginären Einheit  $i$  sowie dem Symbol  $*$  für die Faltung. Die mit der SPME-Methode gemäß Gl. (1.271) angenäherte reziproke Summe der Coulomb-Energie unterscheidet sich von der entsprechenden Näherung der ursprünglichen PME-Methode nach Gl. (1.264) nur dadurch, daß der in der PME-Gleichung auftretende, nach Gl. (1.232) zu berechnende Term  $J^{rec}$  als eine Art Einflußfunktion des reziproken Anteils beim Übergang zur SPME-Gleichung durch den in Gl. (1.273) definierten Term  $J_{\text{SPME}}^{rec}$  als eine Art **modifizierte** Einflußfunktion des reziproken Anteils ersetzt wird. Wie ein Vergleich der Gl.en (1.232) und (1.273) für  $J^{rec}$  bzw.  $J_{\text{SPME}}^{rec}$  zeigt, wird jeder Summand der „reziproken Einflußfunktion“ bei der SPME-Methode durch den Ausdruck  $B(\vec{g})$ , in dem alle Korrekturfaktoren  $b_\alpha(g_\alpha)$  gemäß

Gl. (1.272) zusammengefaßt werden, korrigiert. Bei der SPME-Methode werden durch diese Korrektur bestimmte numerische Fehler minimiert (Lokalisierung der Diskretisierungsfehler, s. o.), was bei der PME-Methode durch die Lagrange-Interpolation erreicht wird. Da die Terme  $J_{\text{SPME}}^{\text{rec}}(\vec{R} - \vec{R}', \kappa)$  nicht von den schnell variierenden Positionen  $\{\vec{r}\}$  der Ladungen  $\{q\}$ , sondern nur von fixierten bzw. sich allmählich ändernden Größen (wie z. B. den fiktiven Gitterpunkten  $\vec{R}$  und den reziproken Gittervektoren  $\vec{g}$ ) abhängen, braucht die Berechnung von  $J_{\text{SPME}}^{\text{rec}}$  auf dem Gitter bei der SPME-Methode – wie diejenige von  $J^{\text{rec}}$  bei der PME-Methode – nicht in jedem Zeitschritt einer Molekulardynamik-Simulation durchgeführt zu werden. Auch bei der SPME-Methode werden die Faltungen auf Basis des Faltungssatzes [siehe Gl. (1.257)] mit Hilfe der (dreidimensionalen diskreten) schnellen Fourier-Transformation berechnet.

Der entscheidende Vorteil der Spline-Interpolation, wie sie bei der Smooth-particle-mesh-Ewald-Methode verwendet wird, gegenüber der Lagrange-Interpolation bei der ursprünglichen PME-Methode besteht darin, daß die „cardinal B-splines“ mindestens dritter Ordnung im Gegensatz zu den abschnittsweise definierten Lagrange-Polynomen überall stetig differenzierbar sind, so daß der reziproke Anteil der Coulomb-Kräfte bei der SPME-Methode ermittelt werden kann, indem die reziproke Summe der Coulomb-Wechselwirkungsenergie analytisch nach den Ladungspositionen abgeleitet wird. Deshalb erübrigt sich der zusätzliche Interpolationsschritt, der bei der PME-Methode zur Kraftberechnung benötigt wird. In Lit. [86] wird eine Gleichung zur (näherungsweisen) Berechnung des reziproken Anteils  $\vec{F}_i^{\text{rec}}$  der Coulomb-Kraft auf die Ladung  $q_i$  bei der Smooth-particle-mesh-Ewald-Methode hergeleitet, indem der reziproke Anteil  $U^{\text{rec}}$  der Coulomb-Energie in der Form der Gl. (1.270) nach der Position  $\vec{r}_i$  der Ladung  $q_i$  abgeleitet und beachtet wird, daß der in Gl. (1.273) definierte Term  $J_{\text{SPME}}^{\text{rec}}(\vec{R} - \vec{R}', \kappa)$  nicht von den Positionen  $\{\vec{r}\}$  der Ladungen  $\{q\}$ , sondern nur von den Gitterpunkten  $\vec{R}$  abhängt und daß  $J_{\text{SPME}}^{\text{rec}}$  eine gerade Funktion bezüglich der ersten Variablen  $\vec{R} - \vec{R}'$  ist. Das Ergebnis lautet wie folgt (siehe auch [79]):

$$\begin{aligned} \vec{F}_i^{\text{rec}}(\{\vec{r}\}, \kappa) &= -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U^{\text{rec}}(\{\vec{r}\}, \kappa) \\ &\approx \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\vec{R}} [\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} Q](\vec{R}) \cdot [J_{\text{SPME}}^{\text{rec}} * Q](\vec{R}, \kappa) \end{aligned} \quad (1.274)$$

mit dem Ewald-Parameter  $\kappa$ , der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_0$  des Vakuums, den nach Gl. (1.249) berechneten Ladungen  $Q$  und dem Symbol  $*$  der Faltung. (Der Ausdruck  $[\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} Q](\vec{R})$  existiert wegen der Differenzierbarkeit der Wichtungsfunktion.) Beim Einsatz der SPME-Methode hängen die Kräfte auf die Ladungen  $\{q\}$  stetig von den Ladungspositionen  $\{\vec{r}\}$  ab, was nicht bei jedem schnellen Algorithmus zur Behandlung langreichweiger Wechselwirkungen der Fall ist [79]. Im Gegensatz zur Energie wird der Impuls in Simulationen mit dem SPME-Algorithmus nicht erhalten, so daß der in Abschnitt 1.4.5.1 beschriebene Energietransport von hoch- zu niederfrequenten Bewegungen verstärkt wird, was bei Simulationen mit dem Berendsen- oder einem ähnlichen Thermostaten bewirken kann, daß die Abkühlung der inneren Freiheitsgrade und das gleichzeitige Wachstum des Gesamtimpulses beschleunigt werden. Dieses Problem kann einfach gelöst werden, indem

z. B. in jedem Zeitschritt der Molekulardynamik die mittlere auf jedes Atom wirkende Nettokraft subtrahiert wird [79]. Zur Berechnung des reziproken Anteils  $\pi^{rec}$  des momentanen Drucktensors mittels Gl. (1.244) wird bei der Smooth-particle-mesh-Ewald-Methode der nach Gl. (1.267) angenäherte Strukturfaktor  $S$  (mit im allg. von eins verschiedenen Korrekturfaktoren  $b_x$ ,  $b_y$  und  $b_z$ ) eingesetzt. Wird die Druckberechnung nachträglich in ein Simulationsprogramm (mit Kraft- und Potentialberechnung) eingefügt, so kann der zusätzliche Rechenaufwand im Falle der SPME-Methode vernachlässigt werden [79]. Da das Prozedere bei der SPME-Methode hier nur skizziert wird, wird für numerische Details und Hinweise zur praktischen Umsetzung des Verfahrens auf die Originalarbeit [79] verwiesen.

Das Molekulardynamik-Modul *sander* des Programmpakets *AMBER 4.1* [10, 11] bietet die Möglichkeit, die Coulomb-Wechselwirkungen mit der Ewald-Summation zu berechnen, wobei die reziproke Summe der jeweiligen Größe mit der Smooth-particle-mesh-Ewald-Methode ermittelt wird [79].<sup>6</sup> In Lit. [79] wird die Implementierung der SPME-Methode in *AMBER 4.1* im Detail beschrieben. Bei den in Kap. 2 behandelten Grenzflächen- u. a. Simulationen mit *AMBER 4.1* ist die SPME-Methode benutzt worden. In allen Fällen wurde die Anzahl  $K_\alpha$  der Punkte des fiktiven Gitters in jeder Raumrichtung  $\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) in etwa gleich dem Zahlenwert der in Ångström gemessenen Simulationsschachtellänge  $L_\alpha$  in derselben Raumrichtung oder etwas größer gewählt, so daß die Maschenweite  $L_\alpha/K_\alpha$  ungefähr 1 Å oder etwas weniger betrug. Die Interpolationsordnung  $P$  wurde stets gleich vier gesetzt, d. h. als Interpolationsfunktion  $W^{(P)}$  diente stets ein kubischer „cardinal B-spline“, der (bis auf die Graphenverschiebung parallel zur Abszisse) dem geraden Spline der Gl. (1.254) entspricht.

### 1.8.2.3 Ewald-Summation beim Modell des Ladungsgleichgewichts

Beim Einsatz des polarisierbaren SPC/E-P-Wassermodells, das auf dem Modell des Ladungsgleichgewichts basiert, (siehe Abschnitt 1.7) werden die Ladungen u. a. der Wassermoleküle als kugelsymmetrische Ladungsverteilungen, also nicht als Punktladungen modelliert. Der gesamte Beitrag, den die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen solchen ausgedehnten Ladungsverteilungen zur potentiellen Energie des Systems liefern, ist bei einem endlich großen System durch die Doppelsumme in Gl. (1.181), durch diejenige in Gl. (1.182) ohne die Selbstwechselwirkung mit  $i = j$  oder – bei reinem SPC/E-P-Wasser – durch den dritten Term der Gl. (1.194) ohne die Selbstwechselwirkung mit  $i = j$  und  $k = l$  gegeben. Bei einem durch zyklische Randbedingungen unendlich ausgedehnten System ist diese Coulomb-Wechselwirkungsenergie jedoch gleich dem folgenden Ausdruck,

---

<sup>6</sup>In der Literatur [5, 27] ist auch die falsche Behauptung, daß im Programmpaket *AMBER ab* der Version 3.0 bzw. im Programmpaket *AMBER 4.1* die (ursprüngliche) PME-Methode nach [85] implementiert worden sei, zu finden. In das MD-Modul von *AMBER 3.0a* wurde die PME-Methode tatsächlich eingeführt [85].

der sinnvollerweise in zwei Terme aufgespalten wird [74]:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{\vec{a}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[ \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \cdot J_{ij}(|\vec{r}_{ij} + \vec{a}|) \right] &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{a}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[ \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{|\vec{r}_{ij} + \vec{a}|} \right] + \\ &\frac{1}{2} \sum_{\vec{a}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[ \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left( J_{ij}(|\vec{r}_{ij} + \vec{a}|) - \frac{1}{|\vec{r}_{ij} + \vec{a}|} \right) \right] \quad (1.275) \end{aligned}$$

mit den (unendlich vielen) Gittervektoren  $\vec{a}$  des Simulationsschachtelgitters, den  $N$  (ausgedehnten) Ladungen  $q_1, q_2, q_3, \dots, q_N = \{q\}$  innerhalb der zentralen Simulationsschachtel, der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon_0$  des Vakuums, dem Coulomb-Integral  $J_{ij}(r)$  der Ladungen  $q_i$  und  $q_j$  mit dem Abstand  $r$  zwischen den Symmetriezentren sowie dem Abstandsvektor  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$  zwischen den Ladungsschwerpunkten  $\vec{r}_i$  von  $q_i$  und  $\vec{r}_j$  von  $q_j$  innerhalb der Zentralschachtel. Die erste Mehrfachsumme auf der rechten Seite der Gl. (1.275) charakterisiert langreichweitige Coulomb-Wechselwirkungen zwischen Punktladungen im unendlichen System und entspricht Gl. (1.209), kann also mittels der in den vorhergehenden Abschnitten behandelten Ewald-Summation für Punktladungen berechnet werden. Da das Coulomb-Integral  $J_{ij}(r)$  für große Ladungsabstände  $r$  gemäß Gl. (1.21) durch  $1/r$  angenähert werden kann, beschreiben die Summanden der zweiten Mehrfachsumme auf der rechten Seite der Gl. (1.275) kurzreichweitige Wechselwirkungen, so daß diese Summe direkt ermittelt werden kann. Dabei genügt es z. B. bei den in dieser Arbeit simulierten Systemen, ausschließlich Summanden mit  $|\vec{r}_{ij} + \vec{a}| \leq 5 \text{ \AA}$  zu berücksichtigen, d. h. in allen Fällen kann die Konvention des nächsten Bildes angewendet und auf Kontinuumskorrekturen verzichtet werden. Soll ein Programm, in dem die Ewald-Summation für Punktladungen bereits implementiert ist, so verändert werden, daß die mit dem Coulomb-Integral beschriebenen Wechselwirkungen zwischen Ladungsverteilungen behandelt werden können, so muß lediglich die Berechnung der kurzreichweitigen Wechselwirkungen, nicht aber die Ewald-Summation angepaßt werden. Auf diese Weise hat Dr. Elmar Stöckelmann das Molekulardynamik-Modul *sander* des kommerziellen Programmpaketes *AMBER 4.1* [10, 11] modifiziert [74] (vgl. auch [27]).

Wegen der Aufspaltung der Coulomb-Wechselwirkungsenergie der ausgedehnten Ladungsverteilungen nach Gl. (1.275) brauchen zur Behandlung verschiedener Größen zunächst nur Punktladungen anstelle der Ladungsverteilungen betrachtet zu werden, so daß das Coulomb-Integral jeweils durch den reziproken Abstand ersetzt werden kann. Der kurzreichweitige Anteil wird dann nachträglich zur entsprechenden Größe addiert. Wird ein System mit dem Modell des Ladungsgleichgewichts simuliert, so wird in allen Schritten das chemische Potential  $\chi_i = \partial U / \partial q_i = \partial U^{es} / \partial q_i$  einer jeden variablen Partialladung  $q_i$  mit der gesamten potentiellen Energie  $U$  und deren elektrostatischen Anteil  $U^{es}$  gebraucht. Im Falle eines endlichen Systems wird der elektrostatische Anteil  $U^{es}$  der potentiellen Energie nach Gl. (1.181) bzw. (1.182) und das chemische Potential  $\chi_i$  nach Gl. (1.183) berechnet. Bei einem wegen zyklischer Randbedingungen unendlich ausgedehnten System, das mittels der Ewald-Summation behandelt wird, wird die elektro-

statische Energie  $U^{es}$  etwas anders als in Gl. (1.181) berechnet: Während die Einfachsumme über die Beiträge isolierter Atome, der erste Term in Gl. (1.181), beim unendlichen System genauso berechnet wird wie beim endlichen, ist die Doppelsumme über die Coulomb-Paarwechselwirkungen, der zweite Term in Gl. (1.181), beim unendlichen System durch die Coulomb-Wechselwirkungsenergie  $U^C$  nach Gl. (1.209) zu ersetzen. Somit ist die Coulomb-Energie  $U^C$ , die auch mittels Gl. (1.246) mit dem durch Gl. (1.245) gegebenen elektrischen Potential  $\phi$  ermittelt werden kann, partiell nach jeder Partialladung  $q_i$  abzuleiten, also  $\partial U^C / \partial q_i$  zu bestimmen. Damit die berechneten chemischen Potentiale der Ladungen durch die (künstliche) Periodizität des simulierten Systems nicht allzustark verfälscht werden, wird bei der Ermittlung des Ausdrucks  $\partial U^C / \partial q_i$  nur die Partialladung  $q_i$  in der zentralen Simulationsschachtel (mit  $\vec{a} = \vec{0}$ ) variiert, d. h. die Bilder von  $q_i$  in allen anderen Schachteln (mit  $\vec{a} \neq \vec{0}$ ) werden konstant gehalten. Nach Stöckelmann (Abschnitt 2.7.5 in [27]) wird aus den Gl.en (1.246) und (1.245) mittels Produktregel und weiterer Umformungen die folgende Beziehung erhalten:<sup>7</sup>

$$\begin{aligned} \frac{\partial U^C}{\partial q_i(\vec{a} = \vec{0})} &= \frac{1}{2} \phi(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N q_j \cdot \frac{\partial \phi(\vec{r}_j)}{\partial q_i(\vec{a} = \vec{0})} \\ &= \frac{1}{2} \phi(\vec{r}_i) + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{ij}}}_{\approx 0} \approx \frac{1}{2} \phi(\vec{r}_i). \end{aligned} \quad (1.277)$$

Stöckelmann nimmt an, daß der zweite Term in Gl. (1.277) (die Summe über  $j$ ) gegenüber dem ersten Term  $[1/2 \cdot \phi(\vec{r}_i)]$  vernachlässigt werden kann. Analog zur Coulomb-Wechselwirkungsenergie  $U^C$  [siehe Gl. (1.217)] wird auch das elektrische Potential  $\phi$  am

<sup>7</sup>Wenn neben der Partialladung  $q_i$  in der Zentralschachtel auch alle ihre Bildladungen auf dieselbe Weise variiert würden, so würde die auch für ein endliches System gültige Beziehung  $\partial U^C / \partial q_i = \phi(\vec{r}_i)$  erhalten.

Da bei der Ermittlung von  $\partial U^C / \partial q_i$  nur die Partialladung  $q_i$  in der zentralen Simulationsschachtel variiert und somit die Periodizität des unendlich ausgedehnten Systems bei der Ableitung durchbrochen wird, kann auch ein anderer als der übliche Bezugspunkt für die Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungsenergie gewählt werden: Anstelle eines Systems mit unendlich weit voneinander entfernten Ladungen (bzw. eines Systems ohne Ladungen) wird als Bezugspunkt ein System, bei dem sich innerhalb der Zentralschachtel keine Ladungen, aber alle Ladungen in den Bildschachteln an ihren Plätzen befinden, gewählt. Die zur Einfügung der Ladungen in die Zentralschachtel aufzuwendende Energie wird in diesem Falle nicht nach Gl. (1.209) bzw. nach Gl. (1.246) [mit Gl. (1.245)], sondern wie folgt berechnet:

$$U^C(\{\vec{r}\}) = \sum_{\vec{a} \neq \vec{0}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\tilde{q}_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \cdot |\vec{r}_{ij} + \vec{a}|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{\tilde{q}_i \tilde{q}_j}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{ij}} \quad (1.276)$$

mit den Ladungen  $\{\tilde{q}\} = \tilde{q}_1, \tilde{q}_2, \tilde{q}_3, \dots, \tilde{q}_N$  an den Positionen  $\{\vec{r}\}$  in der Zentralschachtel und den zugehörigen Bildladungen  $\{q\}$ . Dieser Ansatz führt zur Beziehung  $\partial U^C / \partial \tilde{q}_i = \phi(\vec{r}_i)$  mit dem elektrischen Potential  $\phi$  nach Gl. (1.245), also auch zur Gleichung eines endlichen Systems.

Die Stöckelmannsche Gl. (1.277) mit dem Faktor  $1/2$  stellt also nicht die einzig mögliche Wahl dar.

Ort  $\vec{r}_i$  der Partialladung  $q_i$  bei der Ewald-Sumimation als Summe eines direkten Anteils  $\phi^{dir}$ , eines reziproken Anteils  $\phi^{rec}$  und eines Selbstwechselwirkungsterms  $\phi^{self}$  dargestellt (siehe Abschnitt 2.7.5 in [27]):

$$\phi(\vec{r}_i) = \phi^{dir}(\vec{r}_i) + \phi^{rec}(\vec{r}_i) + \phi^{self}(\vec{r}_i) \quad (1.278)$$

$$\text{mit } \phi^{dir}(\vec{r}_i) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i, r_{ij} \leq r_{cut}}}^N \frac{q_j \cdot \text{erfc}(\kappa r_{ij})}{4\pi\epsilon_0 \cdot r_{ij}}, \quad (1.279)$$

$$\phi^{rec}(\vec{r}_i) = \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0} \cdot J^{rec}(\vec{r}_{ij}, \kappa) \quad (1.280)$$

$$\text{und } \phi^{self}(\vec{r}_i) = -\frac{2\kappa}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \quad (1.281)$$

mit dem Ewald-Parameter  $\kappa$  und dem durch Gl. (1.233) gegebenen Term  $J^{rec}$ . Hier werden Leiterrandbedingungen angenommen, so daß in Gl. (1.278) kein Dipolterm auftritt. Bei der Berechnung des direkten Anteils mit Gl. (1.279) wird vorausgesetzt, daß der Ewald-Parameter so groß gewählt wird, daß die Konvention des nächsten Bildes angewendet werden kann und nur Summanden, bei denen der Ladungsabstand  $r_{ij}$  eine vorgegebene Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$  nicht überschreitet, explizit berücksichtigt werden müssen. Der reziproke Anteil  $\phi^{rec}(\vec{r}_i)$  des elektrischen Potentials an der Ladungsposition  $\vec{r}_i$  kann bei der im letzten Abschnitt 1.8.2.2 behandelten Smooth-particle-mesh-Ewald-Methode angenähert werden, indem zunächst der reziproke Anteil  $\phi^{rec}(\vec{R})$  des elektrischen Potentials an jedem Punkt  $\vec{R}$  des fiktiven Ortsraumgitters analog zu Gl. (1.255) berechnet wird und anschließend der Ladungspositionswert  $\phi^{rec}(\vec{r}_i)$  entsprechend Gl. (1.258) aus den Werten  $\phi^{rec}(\vec{R})$  auf dem Gitter interpoliert wird:<sup>8</sup>

$$\phi^{rec}(\vec{r}_i) \approx \sum_{\vec{R}} W(\vec{r}_i - \vec{R}) \cdot \sum_{\vec{R}'} \frac{Q(\vec{R}')}{4\pi\epsilon_0} \cdot J_{SPME}^{rec}(\vec{R} - \vec{R}', \kappa) \quad (1.282)$$

$$= \sum_{\vec{R}} W(\vec{r}_i - \vec{R}) \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot [Q * J_{SPME}^{rec}](\vec{R}, \kappa) \quad (1.283)$$

mit der Wichtungsfunktion  $W$  nach Gl. (1.250) [mit Gl. (1.251) und einem „cardinal B-spline“ als Interpolationsfunktion  $W^{(P)}$ ], den gemäß Gl. (1.249) ermittelten Ladungen  $Q$ , dem in Gl. (1.273) definierten Term  $J_{SPME}^{rec}$  als einer Art reziproken Einflußfunktion der SPME-Methode sowie dem Symbol  $*$  der (diskreten) Faltung. Da eine Wichtungsfunktion  $W$  mit einem kleinen Träger verwendet wird und da das Faltungsprodukt  $Q * J_{SPME}^{rec}$  sowieso zur Berechnung sowohl der reziproken Summe  $U^{rec}$  der

<sup>8</sup>Dies entspricht dem Vorgehen bei der in Lit. [27] angenommenen (ursprünglichen) Particle-mesh-Ewald-Methode.

Coulomb-Wechselwirkungsenergie nach Gl. (1.271) als auch des reziproken Anteils  $\vec{F}_i^{rec}$  der Coulomb-Kraft nach Gl. (1.274) gebraucht wird, kann bei der Behandlung der elektrostatischen Wechselwirkungen mit der SPME-Methode der reziproke Anteil  $\phi^{rec}$  des elektrischen Potentials gemäß Gl. (1.283) und folglich auch das chemische Potential  $\chi_i = \partial U / \partial q_i$  der Partiaalladung  $q_i$  ziemlich schnell berechnet werden. Deshalb ist ein polarisierbares Modell kaum aufwendiger zu simulieren als das entsprechende unpolarisierbare Modell, wenn das Modell des Ladungsgleichgewichts zur Einführung der Polarisation dient und mit Hilfe der Methode der fluktuierenden Partiaalladungen simuliert wird. Bei der Implementierung der Methode der fluktuierenden Partiaalladungen in das Programmpaket *AMBER 4.1* [10, 11] hat Dr. Elmar Stöckelmann auch die Berechnung des chemischen Potentials der Ladungen auf Basis der hier dargestellten Ideen in das Molekulardynamik-Modul *sander* eingefügt [27].

## 1.9 Auswertung der Simulationsdaten

Bei einer Molekulardynamik(MD)-Simulation wird eine Trajektorie im Phasenraum erzeugt; und mittels einer Monte-Carlo(MC)-Simulation wird eine Folge von Konfigurationen erhalten. In beiden Fällen können verschiedene Größen als Mittelwerte berechnet werden, indem über die einzelnen Punkte im Phasen- bzw. Konfigurationsraum gemittelt wird (siehe Abschnitte 1.4.3 und 1.5.1). Diese Durchschnitte, mit denen die Ensemblemittelwerte der entsprechenden Größen angenähert werden, können mit experimentellen Meßgrößen verglichen werden. Bei der Mittelung wird vorausgesetzt, daß die einzelnen simulierten Zustände jeweils mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit auftreten, daß also die Phasenraumpunkte bzw. Konfigurationen die vorgegebene Gleichgewichtsverteilung erfüllen. Da eine Simulation im allg. an einem willkürlichen (oft sogar physikalisch unrealistischen) Punkt im Phasen- bzw. Konfigurationsraum begonnen wird, muß das simulierte System äquilibriert werden, bevor mit der Mittelung begonnen werden kann. Der Teil einer MD- bzw. MC-Simulation, in dem die Gleichgewichtsverteilung noch nicht erreicht ist und in dem sich verschiedene Mittelwerte noch signifikant verändern, wird als Äquilibrierungsphase bezeichnet. Nachdem die Gleichgewichtsverteilung erreicht worden ist, bleiben alle Mittelwerte über viele Simulationsschritte konstant, auch wenn dies wegen allmählicher statistischer Schwankungen häufig nur schwer zu erkennen ist. In dieser Produktionsphase werden die Mittelwerte berechnet. Bei MD-Simulationen können unterschiedliche Artefakte, wie z. B. eine schlechte Energieerhaltung wegen eines zu langen MD-Zeitschritts oder der in Abschnitt 1.4.5.1 beschriebene Energietransport von hoch- zu niederfrequenten Bewegungen beim Einsatz des Berendsen-Thermostaten, dazu führen, daß die simulierten Phasenraumpunkte wieder von der Gleichgewichtsverteilung abweichen und folglich einige berechnete Mittelwerte erneut eine Drift zeigen, also die Produktionsphase nicht beliebig lange andauert. In der Produktionsphase einer MD-Simulation können z. B. die innere Energie, die Temperatur und der Druck jeweils als Mittelwert einer geeigneten Funktion der Teilchenpositionen und -impulse berechnet werden (siehe Abschnitt 1.4.4). Eine makroskopische Größe, die nicht als Durchschnitt einer geeigneten Funktion der Phasenraumkoordinaten dargestellt werden kann, kann nur mit einem alternativen Verfahren bestimmt

werden, wie z. B. das chemische Potential mit Hilfe der Testteilchen-Methode (siehe Abschnitt 1.5.3). Im folgenden Abschnitt 1.9.1 der vorliegenden Arbeit wird beschrieben, wie einige Verteilungsfunktionen einzelner Strukturelemente (z. B. der Teilchenabstände) durch Mittelung über einzelne Konfigurationen berechnet werden. Wie aus solchen Verteilungsfunktionen die entsprechenden effektiven Wechselwirkungen zwischen den Teilchen ermittelt werden, wird in Abschnitt 1.9.2 dargelegt. In Abschnitt 1.9.3 wird behandelt, wie Diffusionskoeffizienten aus den zeitlich geordneten Konfigurationen einer MD-Simulation bestimmt werden. Weitere in der vorliegenden Arbeit benötigte Größen (z. B. die Hydrationszahl gelöster Ionen und der Quellungsgrad eines Polymernetzwerkes) werden in den Kapiteln 2 und 3 an den entsprechenden Stellen definiert, und dort wird auch ihre Berechnung im Detail behandelt.

### 1.9.1 Verteilungsfunktionen zur Beschreibung der Struktur

Betrachtet wird eine bestimmte Teilchenanordnung, z. B. ein Abstand oder ein Winkel zwischen vorgegebenen Teilchen, als Strukturelement in einem beliebigen (homogenen oder heterogenen) System. Die Verteilungsfunktion des Strukturelements gibt das Verhältnis der Wahrscheinlichkeitsdichte, mit der die betreffende Teilchenanordnung im System auftritt, zur Wahrscheinlichkeitsdichte derselben Anordnung bei völlig zufälliger Verteilung der Teilchen an. Wird beispielsweise die Wahrscheinlichkeitsdichte, irgendein Teilchen einer bestimmten Sorte in der Nähe einer Position  $\vec{r}_1$  und gleichzeitig irgendein anderes Teilchen derselben bzw. einer anderen festgelegten Sorte nahe einer Position  $\vec{r}_2$  zu finden, zur entsprechenden Wahrscheinlichkeitsdichte in einem idealen Gas ins Verhältnis gesetzt, so wird die Paarverteilungsfunktion  $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  der Teilchensorte(n), die auch als Paarkorrelationsfunktion bezeichnet wird, erhalten. Bei einem System, das aus  $N$  identischen Teilchen besteht und das die durchschnittliche Teilchenzahldichte  $\rho$  besitzt, wird die Paarverteilungsfunktion im kanonischen Ensemble wie folgt berechnet [4]:

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2} \cdot \int f_{NVT}^{(r)}(\{\vec{r}\}) d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 d\vec{r}_5 \dots d\vec{r}_N \quad (1.284)$$

mit dem positionsabhängigen Faktor  $f_{NVT}^{(r)}$  der kanonischen Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion nach Gl. (1.112), also der kanonischen Wahrscheinlichkeitsdichte  $f_{NVT}^{(r)}(\{\vec{r}\})$  am Punkt  $\{\vec{r}\}$  im Konfigurationsraum, und der Integration über die Positionen aller Teilchen außer denjenigen der Teilchen 1 und 2. Das Integral in Gl. (1.284) beschreibt die Wahrscheinlichkeitsdichte, Teilchen 1 nahe  $\vec{r}_1$  und gleichzeitig Teilchen 2 nahe  $\vec{r}_2$  (sowie alle anderen Teilchen irgendwo) zu finden. Das Produkt aus dem Integral und dem Faktor  $N(N-1)$  gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte, irgendein Teilchen nahe  $\vec{r}_1$  und irgendein anderes Teilchen nahe  $\vec{r}_2$  zu finden, an. Diese Wahrscheinlichkeitsdichte ist bei einem idealen Gas für alle Positionen  $\vec{r}_1$  und  $\vec{r}_2$  gleich  $\rho^2$ .

Bei einem homogenen und isotropen Fluid hängt die Paarverteilungsfunktion  $g$  wegen der Translationsinvarianz des Systems nicht von den beiden einzelnen Positionen  $\vec{r}_1$  und  $\vec{r}_2$ , sondern nur vom Teilchenabstandsvektor  $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$  ab, und wegen der Rotationsinvarianz ist  $g$  sogar nur vom Abstandsbetrag  $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  abhängig, so daß gilt:  $g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g(r)$ .

In diesem Fall wird die Paarverteilungsfunktion im allg. als radiale Verteilungsfunktion bezeichnet und in Anlehnung an den englischen Begriff „radial distribution function“ als RDF abgekürzt. (Manche Autoren verwenden die Begriffe RDF, Paarverteilungsfunktion und Paarkorrelationsfunktion synonym, obwohl die RDF einen Sonderfall der Paarverteilungs- bzw. -korrelationsfunktion darstellt.) Der Wert  $g(r)$  der RDF an der Stelle  $r$  gleicht der relativen Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, daß zwei Teilchen in etwa den Abstand  $r$  besitzen bzw. daß sich ungefähr im Abstand  $r$  von einem Teilchen irgendein anderes befindet, wobei das ideale Gas gleicher Dichte als Bezugspunkt dient, d. h.  $g$  ist so normiert, daß beim idealen Gas  $g(r) = 1$  für alle Abstände  $r$  gilt. Da ein homogenes und isotropes Fluid keine Fernordnung aufweist, geht die RDF für unendlich große Teilchenabstände gegen eins [ $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$ ]. Bei der praktischen Berechnung der radialen Verteilungsfunktion wird die durchschnittliche Anzahl der Teilchen, die sich in einer dünnen Kugelschale um ein Bezugsteilchen im Mittelpunkt befinden, durch die Zahl der Teilchen, die dieselbe mit einem idealen Gas der Systemdichte  $\rho$  gefüllte Kugelschale enthält, dividiert:

$$g(r) \approx \frac{\langle \Delta N \rangle}{\rho \cdot \frac{4}{3}\pi \cdot \left[ \left( r + \frac{\Delta r}{2} \right)^3 - \left( r - \frac{\Delta r}{2} \right)^3 \right]} \approx \frac{\langle \Delta N \rangle}{\rho \cdot 4\pi r^2 \Delta r} \quad (1.285)$$

mit dem mittleren Radius  $r$  und der Dicke  $\Delta r$  der Kugelschale (also dem inneren Radius  $r - \Delta r/2$  und dem äußeren Radius  $r + \Delta r/2$ ) sowie der in der Kugelschale zu findenden Teilchenzahl  $\Delta N$ , die über Bezugsteilchen und verschiedene Konfigurationen gemittelt wird. Falls die Kugelschale unendlich dünn wird (d. h.  $\Delta r \rightarrow 0$  und folglich  $\Delta N \rightarrow 0$ ), so wird Gl. (1.285) im thermodynamischen Grenzwert (also für  $N \rightarrow \infty$ ) exakt.

Bei einem ebenen System kann die im dreidimensionalen Raum definierte radiale Verteilungsfunktion (RDF) auf den zweidimensionalen Fall übertragen werden, wobei jeweils ein Kreisring anstelle einer Kugelschale um ein Bezugsteilchen betrachtet und die Abstandsberechnung so angepaßt wird, daß der Abstand  $r$  zwischen den Teilchen 1 und 2 an den Positionen  $\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \end{pmatrix}$  und  $\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \end{pmatrix}$  mittels der Beziehung  $r = [(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2]^{1/2}$  anstelle

der im dreidimensionalen Raum mit den Teilchenpositionen  $\begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{pmatrix}$  und  $\begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{pmatrix}$  gültigen

Formel  $r = [(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{1/2}$  ermittelt wird. Eine zweidimensionale radiale Verteilungsfunktion, die hier als 2D-RDF abgekürzt wird, kann auch im dreidimensionalen Raum sinnvoll definiert werden, wenn ein heterogenes System mit einer ebenen Grenzfläche betrachtet wird, so daß z. B. in einem System aus einem Festkörper und einem Fluid die Verteilung der Fluidteilchen innerhalb der zur Grenzfläche parallelen Schichten charakterisiert werden kann. Im folgenden wird angenommen, daß die ebene Grenzfläche zwischen fester und fluider Phase senkrecht zur  $z$ -Achse des kartesischen Koordinatensystems liegt. Also werden grenzflächenparallele Fluidschichten der Dicke  $\Delta z$  betrachtet, die Positionen der Teilchen in einer solchen Schicht auf die  $xy$ -Ebene projiziert und die Verteilungsfunktionen der Projektionsabstände berechnet. Bei der praktischen Berechnung einer solchen zweidimensionalen radialen Verteilungsfunktion  $g_2$  wird die mittlere

Zahl der Teilchen, die sich in einem dünnen Hohlzylinder um das Bezugsteilchen auf der Zylinderachse befinden, durch die entsprechende Teilchenzahl eines idealen Gases mit der durchschnittlichen Dichte  $\rho$  der jeweiligen Schicht geteilt (also auch 2D-RDF bezüglich idealem Gas normiert):

$$g_2(r) \approx \frac{\langle \Delta N \rangle}{\rho \cdot \pi \left[ \left( r + \frac{\Delta r}{2} \right)^2 - \left( r - \frac{\Delta r}{2} \right)^2 \right] \cdot \Delta z} = \frac{\langle \Delta N \rangle}{\rho \cdot 2\pi r \Delta r \cdot \Delta z} \quad (1.286)$$

mit dem mittleren Radius  $r$ , der Dicke  $\Delta r$  und der Höhe  $\Delta z$  des Hohlzylinders sowie der Zahl  $\Delta N$  der Teilchen, die der Hohlzylinder enthält, die sich also in der Schicht der Dicke  $\Delta z$  befinden und deren auf die  $xy$ -Ebene projizierter Abstand vom Referenzteilchen zwischen  $r - \Delta r/2$  und  $r + \Delta r/2$  liegt. Die Teilchenzahl  $\Delta N$  wird über Bezugsteilchen in der Schicht und unterschiedliche Konfigurationen gemittelt. Neben der Verteilung **einer** Teilchensorte innerhalb einer grenzflächenparallelen Schicht kann mit der hier beschriebenen 2D-RDF auch die Verteilung zweier verschiedener Teilchensorten in der Schicht charakterisiert werden, indem die Abstände zwischen unterschiedlichen Teilchen auf die  $xy$ -Ebene projiziert werden. Ferner kann die 2D-RDF auf zwei verschiedene grenzflächenparallele Schichten verallgemeinert werden, indem die Positionen bestimmter Teilchen, die sich in den beiden Schichten befinden, auf die  $xy$ -Ebene projiziert werden und indem dann die Verteilungsfunktion der Projektionsabstände für Teilchen aus unterschiedlichen Schichten ermittelt wird. Sinnvollerweise wird eine solche verallgemeinerte 2D-RDF nicht auf zwei Fluidschichten, sondern auf eine Fluidschicht und eine Schicht des (kristallinen) Festkörpers angewendet (s. u.). Jede 2D-RDF wird so normiert, daß bei völlig zufälliger Verteilung der Teilchen innerhalb ihrer jeweiligen Schicht  $g_2(r) = 1$  für alle Projektionsabstände  $r$  gilt. Die Genauigkeit, mit der eine radiale Verteilungsfunktion (also auch eine 2D-RDF) berechnet wird, hängt nicht unmittelbar von der Teilchenzahl, sondern von der Anzahl berücksichtigter Teilchenpaare  $[\frac{1}{2}N(N-1)$  bei  $N$  identischen Teilchen,  $N_1N_2$  bei  $N_1$  Teilchen der einen und  $N_2$  Teilchen der anderen Sorte] ab, so daß die Genauigkeit einer 2D-RDF besonders stark mit wachsender Schichtdicke zunimmt und keine allzudünnen Schichten benutzt werden können, wenn verlässliche Ergebnisse erhalten werden sollen.

Bei der Berechnung der zweidimensionalen radialen Verteilungsfunktion (2D-RDF) zwischen Fluidteilchen im hier betrachteten heterogenen System wird implizit angenommen, daß die Verteilung der Fluidteilchen innerhalb einer grenzflächenparallelen Schicht allein (oder zumindest primär) vom Projektionsabstand  $r$  abhängt, daß also die Position der Fluidteilchen in bezug auf den Festkörper (fast) irrelevant ist. Somit wird das System bei fixiertem Festkörper als invariant bezüglich jeder Translation des Fluids parallel zur Grenzfläche und bezüglich der Rotation des Fluids um eine zur Grenzfläche senkrechte Achse angesehen, d. h. die Korrugation der Festkörpergrenzfläche, die auch bei einem defektfreien Kristall als Festkörper auftritt, wird vernachlässigt. Unter Korrugation versteht man bei der Wechselwirkung eines kugelsymmetrischen Teilchens mit einer ebenen Oberfläche eines defektfreien Kristalls die Welligkeit (die in etwa periodische Unebenheit) der Äquipotentialflächen. Diese Korrugation, die aus der atomistischen Struktur des Kristalls resultiert, darf nicht mit der Rauigkeit der Oberfläche infolge verschiedener Kristalldefekte (z. B. Adatome und Stufen) verwechselt werden. Wird beim simulierten Modell die

Korrugation der Grenzfläche berücksichtigt, so ist der Wert  $g_2(r)$  der zweidimensionalen radialen Verteilungsfunktion zwischen Fluidteilchen beim Projektionsabstand  $r$  also ein Durchschnitt von im allg. unterschiedlichen Werten  $g_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  einer Art zweidimensionalen Paarverteilungsfunktion, wobei über Paare  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  von Positionsprojektionen, die die Bedingung  $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2| = r$  erfüllen, gemittelt wird. Aber mit Hilfe der verallgemeinerten 2D-RDF zwischen einer grenzflächenparallelen Fluidschicht und einer solchen Kristallschicht kann untersucht werden, wie die Fluidstruktur von der Korrugation des Festkörpers beeinflusst wird.

Weiterhin wird das heterogene System aus Festkörper und Fluid mit der ebenen Grenzfläche, die senkrecht auf der  $z$ -Achse des kartesischen Koordinatensystems steht, betrachtet. Nun beschreibe der dreikomponentige Vektor  $\vec{r}_S$  die Lage des Kristalls bzw. der Grenzfläche; bei  $\vec{r}_S$  kann es sich etwa um die Position des Schwerpunktes der äußeren Kristallschicht handeln. Und der ebenfalls dreikomponentige Vektor  $\vec{r}_i$  bezeichne eine Position in der Fluidphase, also z. B. den Ort des Fluidteilchens  $i$ . Da sich die potentielle Energie einer Konfiguration bei der Translation des gesamten Systems nicht ändert, hängt der Wert  $g(\vec{r}_S, \vec{r}_i)$  der Paarverteilungsfunktion nur von der relativen Lage  $\vec{r} = \vec{r}_i - \vec{r}_S$  des Fluidteilchens zum Kristall bzw. zur Grenzfläche ab, so daß die mittlere Verteilung der Fluidteilchen bei vorgegebener Kristallstruktur durch die Verteilungsfunktion  $g(\vec{r}) = g(x, y, z)$  vollständig charakterisiert wird. Diese Funktion  $g(x, y, z)$  wird in der vorliegenden Arbeit Positionsverteilungsfunktion genannt; und ihr Wert  $g(\vec{r})$  gibt die Wahrscheinlichkeitsdichte, ein beliebiges Fluidteilchen (einer bestimmten Sorte) im System nahe der Relativposition  $\vec{r}$  zu finden, im Verhältnis zur entsprechenden Wahrscheinlichkeitsdichte bei völlig zufälliger Verteilung der Teilchen innerhalb der Fluidphase an. Bei einem makroskopischen System mit vernachlässigbarem Anteil der Grenzfläche an der Gesamtteilchenzahl ist  $g(x, y, z)$  gleich dem Verhältnis der Teilchenzahldichte an der Position  $(x, y, z)$  zur Teilchenzahldichte in der Bulk-Phase, so daß für alle Bulk-Positionen  $g(x, y, z) = 1$  gilt. Die Positionsverteilungsfunktion hängt wegen der Korrugation der Kristallgrenzfläche nicht nur vom Grenzflächenabstand  $z$  der Fluidphasenposition, sondern auch von der Projektion  $(x, y)$  der Position auf die Grenzfläche ab. Für einzelne Teilchensorten innerhalb des Fluids wird in Kap. 2 der vorliegenden Arbeit anstelle der vollständigen Positionsverteilungsfunktion  $g(x, y, z)$  jedoch das normierte Dichteprofil  $g(z)$  nach folgender Gleichung ermittelt:

$$g(z) = \frac{\rho(z)}{\rho_{bulk}} \approx \frac{\langle \Delta N \rangle}{A \Delta z \cdot \rho_{bulk}} \quad (1.287)$$

mit der mittleren (d. h. über eine grenzflächenparallele Schicht und über viele Konfigurationen gemittelten) Teilchenzahldichte  $\rho(z)$  der betreffenden Teilchensorte im Abstand  $z$  von der Grenzfläche, der Teilchenzahldichte  $\rho_{bulk}$  derselben Teilchensorte in der Bulk-Phase, der entsprechenden Teilchenzahl  $\Delta N$  in der grenzflächenparallelen Schicht mit dem mittleren Abstand  $z$  von der Grenzfläche, dem Flächeninhalt  $A$  der Grenzfläche und der Dicke  $\Delta z$  der Schicht. Auch die Anzahl  $\Delta N$  der Teilchen, die sich in der Schicht befinden und deren Abstand von der Grenzfläche also zwischen  $z - \Delta z/2$  und  $z + \Delta z/2$  liegt, wird über viele Konfigurationen gemittelt. Selbstverständlich kann das normierte Dichteprofil nicht nur aus der in Gl. (1.287) benutzten Teilchenzahldichte  $\rho$ , sondern auch

mittels anderer Konzentrationsmaße bestimmt werden. Wird z. B. die Molarität (Stoffmengenkonzentration)  $c$  verwendet, so ist in Gl. (1.287) die Teilchenzahl  $\Delta N$  durch die Stoffmenge  $\Delta n$  in der Schicht zu ersetzen. Da jedes Dichteprofil bezüglich der Bulk-Phase normiert wird, gilt:  $\lim_{z \rightarrow \infty} g(z) = 1$ . Solch ein normiertes Dichteprofil stellt, wie in Anhang A (insbesondere in Abschnitt A.1) gezeigt wird, den Mittelwert der Positionsverteilungsfunktion  $g(x, y, z)$  über eine grenzflächenparallele Ebene des Flächeninhalts  $A$  dar:

$$g(z) = \frac{1}{A} \cdot \iint_A g(x, y, z) dx dy . \quad (1.288)$$

### 1.9.2 Das Potential der mittleren Kraft<sup>9</sup>

Wird die Verteilung der Teilchen in einem homogenen und isotropen Fluid durch die radiale Verteilungsfunktion  $g$  beschrieben, so wird die effektive Wechselwirkung zwischen den Teilchen nach Chandler [92] durch das folgendermaßen definierte Potential  $w$  der mittleren Kraft charakterisiert:

$$w(r) = -k_B T \cdot \ln g(r) \quad (1.289)$$

mit dem Teilchenabstand  $r$ , der Boltzmann-Konstanten  $k_B$  und der Temperatur  $T$ . Das Potential der mittleren Kraft, dessen Name weiter unten klar wird, wird nach dem englischen Ausdruck „potential of mean force“ häufig als PMF abgekürzt. Werden die Teilchen 1 und 2 innerhalb des Fluids an der Position  $\vec{r}_1$  bzw.  $\vec{r}_2$  festgehalten, ohne daß die Beweglichkeit der anderen Teilchen eingeschränkt wird, so wird die mittlere Kraft auf Teilchen 1, also die effektive Kraft zwischen den beiden fixierten Teilchen, folgendermaßen berechnet, wie Chandler [92] im kanonischen Ensemble nachweist (siehe auch [40]):

$$-\left\langle \vec{\nabla}_{\vec{r}_1} U(\{\vec{r}\}) \right\rangle_{\vec{r}_1, \vec{r}_2 \text{ fest}} = k_B T \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_1} \ln g(r) \quad (1.290)$$

mit der von den Teilchenpositionen  $\{\vec{r}\}$  abhängigen potentiellen Energie  $U$  und dem Abstand  $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$  zwischen den beiden festgehaltenen Teilchen. Zur Herleitung dieser Gleichung wird über die Positionen aller beweglichen Teilchen gemittelt und nach weiteren (nicht offensichtlichen) Umformungen die Gleichung (1.284) für die Paarverteilungsfunktion ausgenutzt. Mit der Definition des Potentials der mittleren Kraft nach Gl. (1.289) folgt, daß die rechte Seite der Gl. (1.290) gleich dem negativen Gradienten  $-\vec{\nabla}_{\vec{r}_1} w(r)$  des PMFs  $w$  ist. Der (negative) Gradient des PMFs zwischen zwei strukturlosen (kugelsymmetrischen) Teilchen in der homogenen Lösung aller übrigen Teilchen gleicht also der mittleren Kraft zwischen den Teilchen, falls die beiden Teilchen festgehalten werden und über die Konfigurationen aller übrigen Teilchen gemittelt wird (vgl. [92]). Deshalb wird  $w$  als Potential der mittleren Kraft bezeichnet. Und für den reversiblen Vorgang, bei dem der Abstand zweier zunächst unendlich weit voneinander entfernter Teilchen innerhalb

---

<sup>9</sup>Herr Prof. Dr. Reinhard Hentschke hat mich darauf aufmerksam gemacht, daß in Lit. [92] das Potential der mittleren Kraft in einem homogenen, isotropen Fluid behandelt wird, und vorgeschlagen, die entsprechenden Überlegungen auf heterogene Systeme zu übertragen.

des Fluids so auf den Wert  $r$  vermindert wird, daß die Verteilung aller anderen Teilchen stets im (dynamischen) Gleichgewicht ist, muß die Arbeit  $w(r)$  aufgewendet werden. Da die Teilchenzahl, das Volumen und die Temperatur bei diesem Vorgang konstant gehalten werden, stellt  $w(r)$  die Änderung der Freien Energie dar. Beispielsweise behandeln Degève et al. [93] ein Modell für eine wäßrige Kochsalzlösung mittels  $NVT$ -Monte-Carlo-Simulationen, ermitteln die radiale Verteilungsfunktion für verschiedene Ionensorten und berechnen daraus mit Gl. (1.289) das jeweilige Potential der mittleren Kraft. Diese Gleichung (1.289) gilt nicht nur im kanonischen, sondern z. B. auch im großkanonischen Ensemble [41].

Im folgenden wird das bereits im unmittelbar vorhergehenden Abschnitt 1.9.1 beschriebene heterogene System, das aus einem (kristallinen) Festkörper und einer fluiden Phase besteht und dessen ebene Grenzfläche senkrecht zur  $z$ -Achse des kartesischen Koordinatensystems liegt, behandelt. Dabei wird ein strukturloses Teilchen innerhalb des Fluids nahe der Kristallgrenzfläche mit Korrugation betrachtet; und dieses Fluidteilchen  $i$  am Ort  $\vec{r}_i$  besitze die relative Position  $\vec{r} = \vec{r}_i - \vec{r}_S$  in bezug auf einen Fixpunkt  $\vec{r}_S$  im Kristall bzw. an der Grenzfläche (z. B. den Schwerpunkt der äußeren Kristallschicht). Die mittlere auf ein solches grenzflächennahes Fluidteilchen wirkende Kraft kann nur dann analog zur beim homogenen, isotropen Fluid gültigen Gleichung (1.290) berechnet werden, wenn die Verteilungsfunktion  $g$  der betreffenden Teilchensorte eine Funktion der vollständigen Relativposition  $\vec{r}$  ist, also gilt:  $g(\vec{r}) = g(x, y, z)$ . Die Tatsache, daß die Teilchenverteilung wegen der Korrugation nicht nur vom Grenzflächenabstand  $z$ , sondern auch von der Position  $(x, y)$  innerhalb der grenzflächenparallelen Ebenen abhängt, ist also explizit zu berücksichtigen, so daß z. B. das Dichteprofil  $g(z)$  hier nicht ausreicht. In Anhang A (speziell in Abschnitt A.2) wird Chandlers Behandlung des Potentials der mittleren Kraft (PMFs) in einem homogenen, isotropen Fluid auf das heterogene System übertragen, und dabei wird die folgende Beziehung zwischen der Positionsverteilungsfunktion  $g$  und dem Potential  $w$  der mittleren Kraft im heterogenen System erhalten:

$$w(\vec{r}) = w(x, y, z) = -k_B T \cdot \ln g(x, y, z) . \quad (1.291)$$

Der negative Gradient  $-\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} w(\vec{r})$  des PMFs  $w$  gleicht der Kraft, die im Mittel auf das Fluidteilchen  $i$  wirkt, wenn sowohl das Teilchen  $i$  am Ort  $\vec{r}_i$  als auch der Kristall- bzw. Grenzflächenfixpunkt am Ort  $\vec{r}_S$  festgehalten werden und über die Konfigurationen aller anderen Teilchen bzw. Freiheitsgrade gemittelt wird, so daß die Bezeichnung „Potential der mittleren Kraft“ auch hier gerechtfertigt ist. Wird ein ursprünglich unendlich weit von der Grenzfläche entferntes Fluidteilchen so an die Fluidphasenposition mit dem Abstand  $\vec{r}$  vom Kristall- bzw. Grenzflächenfixpunkt gebracht, daß die Verteilung aller anderen Teilchen bzw. Freiheitsgrade sich stets im Gleichgewicht befindet, dann ist für diesen reversiblen Vorgang die Arbeit  $w(\vec{r})$  aufzubringen.

Während das Potential der mittleren Kraft (PMF)  $w(r)$  beim homogenen, isotropen Fluid nach Gl. (1.289) aus der radialen Verteilungsfunktion  $g(r)$  berechnet wird, wird das PMF  $w(\vec{r}) = w(x, y, z)$  beim hier betrachteten heterogenen System gemäß Gl. (1.291) aus der Positionsverteilungsfunktion  $g(x, y, z)$  ermittelt. Analog zu diesen PMF-Berechnungen kann im heterogenen System auf Basis des normierten Dichteprofiles  $g(z)$  nach Gl. (1.287)

ein durchschnittliches Potential der mittleren Kraft  $w(z)$  (Herkunft des Namens: s. u.) definiert werden:

$$w(z) = -k_B T \cdot \ln g(z) . \quad (1.292)$$

Aus dieser Definition des durchschnittlichen PMFs  $w(z)$  folgt mit der Gleichung (1.291) für das PMF  $w(x, y, z)$  und der Darstellung des normierten Dichteprofiles  $g(z)$  als Mittelwert der Positionsverteilungsfunktion  $g(x, y, z)$  in Gl. (1.288) die Beziehung

$$w(z) = -k_B T \cdot \ln \left( \frac{1}{A} \cdot \iint_A \exp \left[ -\frac{w(x, y, z)}{k_B T} \right] dx dy \right) \quad (1.293)$$

mit der Integration über die grenzflächenparallele Ebene, die sich in der Fluidphase im Abstand  $z$  von der Grenzfläche befindet und die den Flächeninhalt  $A$  der Grenzfläche besitzt. Somit repräsentiert der Ausdruck  $w(z)$  eine Art Mittelwert des PMFs  $w(x, y, z)$  in einer grenzflächenparallelen Ebenen, also ein durchschnittliches Potential der mittleren Kraft. In Kapitel 2 dieser Arbeit werden die durchschnittlichen PMFs als molare Größen angegeben, d. h. die Boltzmann-Konstante in Gl. (1.292) wird durch die ideale Gaskonstante ersetzt. Für die hier definierten Größen werden in der Literatur auch andere Bezeichnungen verwendet, wie z. B. der Ausdruck „Profil der Freien Energie“ bzw. „Profil der Freien Enthalpie“ (engl. „free-energy profile“). So untersuchen z. B. Rose et al. [94] mit Hilfe von *NVE*-Molekulardynamik(MD)-Simulationen die Adsorption eines einzelnen in Wasser gelösten Natrium- bzw. Chloridions an einer Platingrenzfläche mit Korrugation und bestimmen das durchschnittliche PMF, welches sie Profil der Freien Energie nennen. Dagegen benutzen Shinto et al. [95] die Begriffe „Profil der Freien Energie“ und „Potential der mittleren Kraft“ synonym für das (ungemittelte) PMF, das sie auf einer Senkrechten zur Grenzfläche [also an einem festen Punkt  $(x, y)$  auf jeder grenzflächenparallelen Ebene als Funktion des Grenzflächenabstandes  $z$ ] wie folgt bestimmen: Beispielsweise fixieren sie in einer MD-Simulation ein einzelnes Natrium- bzw. Chloridion in einer wäßrigen Phase nahe einer NaCl(100)-Grenzfläche auf der Senkrechten, die ein Gegenion auf der Grenzfläche schneidet, aber schränken die Beweglichkeit der Wassermoleküle nicht ein; sie bestimmen in der Simulation die mittlere Kraft auf das festgehaltene Ion und integrieren diese (stets senkrecht zur Grenzfläche wirkende) Kraft über den Grenzflächenabstand, so daß das PMF auf der Senkrechten erhalten wird.

### 1.9.3 Diffusionskoeffizienten zur Beschreibung der Dynamik

Aus einer Trajektorie im Phasenraum, die mittels Molekulardynamik erzeugt wird, können neben statischen auch dynamische Größen des simulierten Systems ermittelt werden. So kann z. B. der Diffusionskoeffizient  $D$  einer Mischungskomponente (ebenso wie der Selbstdiffusionskoeffizient eines Reinstoffes) mit Hilfe der folgenden Einstein-Beziehung bestimmt werden [4, 5, 40]:

$$D = \frac{1}{2d} \cdot \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle = \frac{1}{2d} \cdot \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle}{t} \quad (1.294)$$

mit der Raumdimension  $d$ , der Zeitdauer  $t$  und der Teilchenposition  $\vec{r}$ . Wird eine homogene Lösung im dreidimensionalen Raum ( $d = 3$ ) behandelt, so bezeichnet  $\vec{r}(0)$  den Ort eines Teilchens zur Zeit  $t = 0$  (also im Zeitsprung) und  $\vec{r}(t)$  den Ort desselben Teilchens zur Zeit  $t$  (also eine Zeitdauer  $t$  nach dem Zeitsprung). In diesem Falle wird das Abstandsquadrat in Gl. (1.294) sowohl über alle Teilchen eines Reinstoffes bzw. einer Mischungskomponente als auch über verschiedene Zeitsprünge (genauer: über unkorrelierte Zeitabschnitte entlang der Trajektorie) gemittelt. Der Fall  $d = 2$  charakterisiert nicht nur ein homogenes System auf einer Ebenen, sondern auch ein heterogenes System im Raum, wenn die Grenzfläche eben ist und nur die zweidimensionale Bewegung der Teilchen parallel zur Grenzfläche betrachtet wird. Liegt die Grenzflächenebene in einem solchen heterogenen System senkrecht zur  $z$ -Achse des kartesischen Koordinatensystems, so beschreibt der Diffusionskoeffizient  $D = D_{xy}$  die Teilchenbewegung parallel zur  $xy$ -Ebene. In einem solchen Falle repräsentiert  $\vec{r}(0)$  die auf die  $xy$ -Ebene projizierte Position eines Teilchens zur Zeit  $t = 0$  (im Zeitsprung) und  $\vec{r}(t)$  die ebenfalls auf die  $xy$ -Ebene projizierte Position desselben Teilchens zur Zeit  $t$ . Und die Mittelung in Gl. (1.294) erstreckt sich sowohl über verschiedene Zeitsprünge als auch über alle Teilchen (einer bestimmten Sorte), die sich in einer dünnen grenzflächenparallelen Schicht (d. h. in einem kleinen Grenzflächenabstandsintervall) befinden.

Wird bei der praktischen Berechnung eines Diffusionskoeffizienten die numerische Differentiation nach Gl. (1.294) ausgeführt, so können wegen der statistischen Fluktuationen, die aus der geringen Teilchenzahl und der endlichen Simulationsdauer resultieren, selbst dann irritierende Ergebnisse erhalten werden, wenn nicht der Diffusionskoeffizient einer gelösten Substanz niedriger Konzentration, sondern der Selbstdiffusionskoeffizient eines Reinstoffes bestimmt werden soll. Deshalb ist es sinnvoll, das mittlere (projizierte) Abstandsquadrat  $\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle$  gegen die Zeit aufzutragen und aus der Steigung im linearen Bereich den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. So sind die in Abschnitt 2.3.1.2 angegebenen Diffusionskoeffizienten ermittelt worden.

Bei der Berechnung von Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Einstein-Beziehung müssen alle verwendeten Teilchentrajektorien stetig sein, d. h. kein Teilchen, das die Simulationschachtel verläßt, darf durch sein Bild, das sich an der gegenüberliegenden Seite in die Schachtel hineinbewegt, ersetzt werden. Deshalb können sich nicht ständig alle Teilchen in der zentralen Simulationsschachtel aufhalten. Falls die im Verlaufe einer Simulation abgespeicherten Konfigurationen nur („zurückgefaltete“) Positionen innerhalb der Zentralschachtel umfassen, müssen die („entfalteten“) Positionen der stetigen Trajektorien nachträglich berechnet werden, indem zu jeder Ortskomponente ein (ggf. negatives) ganzzahliges Vielfaches der entsprechenden Schachtellänge addiert wird. Dabei muß vorausgesetzt werden, daß sich bei der Simulation kein Teilchen innerhalb der Zeitspanne, die zwischen zwei unmittelbar aufeinanderfolgenden Abspeicherungen der Teilchenpositionen vergeht, um mehr als die halbe Schachtellänge in die jeweilige Richtung bewegt.



# Kapitel 2

## Wäßrige Natriumchloridlösung an der NaCl(001)-Grenzfläche<sup>1,2</sup>

### 2.1 Einleitung

Modelle für die elektrische Doppelschicht an der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem wäßrigen Elektrolyten wurden und werden in der Forschung intensiv bearbeitet (siehe z. B. den Übersichtsartikel [98]). Wasser bzw. wäßrige Lösungen im Kontakt mit mineralischen Oberflächen sind seltener untersucht worden, aber einige Beispiele für Molekulardynamik(MD)-Simulationen mit phänomenologischen Potentialen umfassen wäßrige Phasen an Magnesiumoxid [99], am Alumosilicat Kaolinit [100, 101] und an Natriumchlorid. Im letzteren Falle reichen die mittels klassischer MD-Simulationen behandelten Systeme mit Salz-Wasser-Grenzfläche von der Wasseradsorption auf NaCl-Kristallen [102, 56, 74] bis zu kondensierten wäßrigen Phasen im Kontakt mit NaCl-Kristallen [74, 103, 104, 95]. Die quantenmechanischen Verfahren zur Behandlung von NaCl(001)-Grenzflächen mit Wasser umfassen sowohl semiempirische, Hartree-Fock- und Dichtefunktionalrechnungen (letztere mit dem Embedded-cluster-Ansatz) zur Untersuchung der Wasseradsorption auf sauberen Oberflächen [105, 106, 107] als auch einen Embedded-cluster-Dichtefunktional-Ansatz für die Bulk-Wasser-Salz-Grenzfläche, an der Wassermoleküle und Natrium- und Chloridionen adsorbiert werden [108].

Wäßrige Natriumchloridlösungen an NaCl-Kristalloberflächen dienen nicht nur als Beispiel für wäßrige Elektrolyte im Kontakt mit ionischen Grenzflächen, sondern sie sind auch selber von Bedeutung. Die aus selektiver Ionenadsorption resultierende Oberflächenladung von Alkalihalogenidpartikeln in ihrer gesättigten Lösung (insbesondere das Ladungsvorzeichen) besitzt erhebliche Bedeutung bei solchen Vorgängen und Verfahren wie der Korrosion, der tertiären Erdölförderung, der Kristallisation und der Flotation [109].

---

<sup>1</sup>Dieses Kapitel folgt im wesentlichen der Darstellung in Lit. [96] (mit freundlicher Genehmigung überarbeitet, ©2002 American Chemical Society). Die wichtigsten Ergebnisse sind auch in der vorläufigen (z. T. überholten) Abhandlung [97] zu finden.

<sup>2</sup>Dieses Kapitel gibt den Forschungsstand im Jahre 2001 wieder, und neuere Arbeiten anderer Autoren werden hier nicht berücksichtigt.

Die Flotation wird im industriellen Maßstab u. a. zur Trennung löslicher Salze wie NaCl und KCl eingesetzt: Die Suspension hydrophiler Salzpartikel in ihrer gesättigten Lösung enthält zusätzlich einen Sammler, ein Tensid, das selektiv an die Partikel eines einzigen Salzes gebunden wird und so deren Oberfläche hydrophobiert. Luftblasen, die in der Suspension verteilt werden, transportieren die an ihnen haftenden hydrophoben Partikel an die Oberfläche, wo diese „flotierenden“ Teilchen abgeschöpft werden können. Miller et al. [109] haben gezeigt, daß die entscheidende Adsorption der geladenen Sammler durch die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Sammlerladungen und den Oberflächenladungen der Alkalihalogenidpartikel erklärt werden kann. Mehr als 80 % aller Kaliumminerale werden weltweit auf diese Weise gewonnen (Stand: frühe 1990er Jahre) [110]. Die Grenzfläche zwischen Natriumchlorid und Wasser bzw. wäßrigen Lösungen spielt auch in der Umweltchemie eine wichtige Rolle, weil atmosphärische Meersalzpartikel mit NaCl als Hauptbestandteil manchmal wasserbedeckte Kristalle statt konzentrierte wäßrige Lösungen oder wasserfreie Minerale bilden [111]. Durch die Wasserschicht können Reaktionen der NaCl-Oberfläche mit Schadstoffen wie nitrosen Gasen und Salpetersäure modifiziert werden [112]. In der Atmosphäre sind Meersalzpartikel wahrscheinlich die Hauptquelle für reaktive Chlorverbindungen, die das empfindliche Ozongleichgewicht beeinflussen und organische Substanzen oxidieren [113].

In der Literatur finden sich zahlreiche Artikel, in denen die Modellierung homogener Natriumchloridlösungen behandelt wird. Die verwendeten Methoden umfassen Monte-Carlo-Simulationen [93, 114], die Molekulardynamik [115, 116, 117, 118, 119, 120, 121] und auf Integralgleichungstheorie beruhende Rechnungen [122, 123, 124]. In den meisten dieser Arbeiten werden starre, unpolarisierbare Wassermoleküle wie das TIP4P-, das SPC- und das SPC/E-Modell (siehe Abschnitt 1.3.3) eingesetzt. Nur ein paar Autoren benutzen flexible oder polarisierbare Modelle. Obwohl homogene Systeme einfacher zu simulieren sind als inhomogene Lösungen an Grenzflächen, gibt es seit langem bekannte und dennoch ungelöste Probleme, wie z. B. die radialen Verteilungsfunktionen (RDFs) der Ionen in wäßrigen NaCl-Lösungen. Experimentell sind diese RDFs nicht zugänglich, weil die aus Neutronenstreuexperimenten gewonnenen Daten nicht genau genug sind [124]. Zudem beschränkt sich die experimentelle Charakterisierung der Struktur in Wasser gelöster Natriumionen auf die erste Hydrathülle [125]. Also können die RDFs der Ionen in Elektrolytlösungen mittlerer Konzentration nur durch molekulare Simulation bestimmt werden. Dabei treten allerdings sowohl praktische als auch prinzipielle Probleme auf: Zum einen werden zur Gewinnung der RDFs der Ionen aus Molekulardynamik-Simulationen wäßriger NaCl-Lösungen ziemlich lange Simulationszeiten von mehreren Nanosekunden gebraucht, weil die wenigen Ionen nur langsam diffundieren [118, 119]. Zum anderen – und das ist noch schlimmer – werden für die Ionen der NaCl-Lösungen unterschiedliche RDFs erhalten, wenn die Wechselwirkungen der Wassermoleküle und der Ionen mit verschiedenen Potentialen beschrieben werden [119, 124].

Ein Beispiel für die Untersuchung eines inhomogenen Systems mittels Molekulardynamik liefern Kohlmeyer et al. [126], die eine Wasser-Metall-Grenzfläche sowohl mit einem polarisierbaren als auch mit einem unpolarisierbaren Wassermolekülmodell simuliert und dabei folgendes beobachtet haben: Das Dichteprofil der Sauerstoff- und Wasserstoffatome hängt bei ihren Modellen kaum von der Polarisation ab, und das Dipolmoment der polarisier-

baren Wassermoleküle wird an der Wand nur leicht gegenüber der Bulk-Phase erniedrigt, obwohl die Hydratationsschichten eine viel höhere Dichte als das Wasser in der Bulk-Phase aufweisen. Die Autoren sind zu dem Ergebnis gelangt, daß die Polarisierung der Wassermoleküle in Modellen für Metall-Wasser-Grenzflächen vernachlässigt werden kann. Bestätigt wird diese Schlußfolgerung durch den Vergleich von Ergebnissen, die bei MD-Simulationen von Wasser nahe an NaCl(001)-Grenzflächen mit dem unpolarisierbaren SPC/E-Wassermodell [104] bzw. mit dem polarisierbaren SPC/E-P-Modell [74] erhalten worden sind: In beiden Fällen werden mehrere Hydratationsschichten aus immobilisierten Wassermolekülen und ähnliche Dichteprofile der Sauerstoff- und Wasserstoffatome beobachtet; und das Dipolmoment der polarisierbaren Wassermoleküle ist an der Grenzfläche nur ein bißchen kleiner als in der Bulk-Phase.

Trotzdem hat sich bei Simulationen nichtpolarisierbarer Wassermoleküle an einer NaCl(001)-Oberfläche mittels MD herausgestellt, daß die Wasseradsorption stark vom genauen Wert des Dipolmoments abhängt [56]. Deshalb argumentieren Stöckelmann et al. dafür, bei der Simulation von Wasser im stark inhomogenen elektrischen Feld nahe an einer ionischen Grenzfläche die Polarisierung explizit zu berücksichtigen. Außerdem haben Stuart et al. [127] beobachtet, daß sich die Polarisierung der Wassermoleküle deutlich, aber die Polarisierung der Chloridionen nicht auf die Solvation von Chloridionen in Wassercluster-Modellen auswirkt. Die Wasserstruktur an einer Wand kann auch die Verteilung von Ionen beeinflussen oder gar bestimmen [128, 129]. Selbst die Unterschiede zwischen den Dichteprofilen von Natrium- und Chloridionen, die bei Simulation wäßriger Elektrolyte an einer Metallelektrode mit identischen Metall-Ion-Potentialen für Kationen und Anionen auftraten, konnten allein auf die unterschiedliche Hydratation der Ionen zurückgeführt werden [130]. Durch einen Vergleich der Ergebnisse, die mit zwei einfachen, auf harten Kugeln basierenden Elektrolytmodellen, nämlich dem sogenannten „restricted primitive model“ und dem „molecular solvent model“, an einer Wand erhalten werden, haben Patra et al. [131, 132, 133] gezeigt, daß verstärkte Schichtbildung auftritt und die Dichteprofile der Ionen beträchtlich oszillieren, wenn die Lösungsmittelteilchen explizit behandelt werden, anstatt ein dielektrisches Kontinuum als implizites Lösungsmittel zu verwenden, was auch die Bedeutung von Lösungsmittelleffekten unterstreicht. Also kann man derzeit sowohl dafür als auch dagegen argumentieren, daß die Polarisierung des Lösungsmittels explizit berücksichtigt wird. Daher ist bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten MD-Simulationen wäßriger Kochsalzlösungen an der NaCl(001)-Kristalloberfläche ein effizientes polarisierbares Wassermodell eingesetzt worden, und die Simulationsergebnisse werden unmittelbar mit denjenigen, die mit einem ähnlichen unpolarisierbaren Modell erhalten werden, verglichen.

Hydratationsschichten sind bereits in Sauerstoffatom-Dichteprofilen, die aus Röntgenstreuexperimenten an einem wäßrigen Elektrolyten im Kontakt mit geladenen Ag(111)-Oberflächen stammen, beobachtet worden [134]. Im Gegensatz dazu gibt es bisher kaum experimentelle Daten zu Ionenverteilungen in Elektrolytlösungen an festen Grenzflächen. Fenter et al. [135], die oberflächenspezifische Röntgenbeugung und Röntgenabsorptionsspektroskopie an der Rutil(110)-Elektrolyt-Grenzfläche mit adsorbierten Rubidium- und Strontiumionen durchführten, konnten zwar Ionenpositionen innerhalb des starren Teils der elektrischen Doppelschicht sowie die Verteilung der Ionen zwischen der starren und der

diffusen Schicht, aber kein Dichteprofil von Ionen bestimmen. Ionendichteprofile können somit nur aus Simulationen oder mittels anderer theoretischer Verfahren erhalten werden. Schon 1989 haben Ohtaki et al. [103] mittels Molekulardynamik simuliert, wie ein Natriumchloridkristall sich in Wasser auflöst, und dabei beobachtet, daß ein positiv geladener Kristall entsteht, weil sich innerhalb ihrer äußerst kurzen Simulationsdauer von 7 ps mehrere Chlorid-, aber keine Natriumionen vom Kristall ablösen. Die Autoren analysierten diesen kinetischen Effekt und konnten so die Verdrängung der Chloridionen aus dem Kristall auf die Abstoßung des Chlorids durch die von den Natriumionen des Kristalls angezogenen Wassermoleküle zurückführen. Dem Verfasser der vorliegenden Arbeit sind nur zwei Veröffentlichungen, in denen wäßrige Elektrolyte an der (meta)stabilen NaCl(001)-Grenzfläche behandelt werden, bekannt (abgesehen von Lit. [96]): rein klassische MD-Simulationen von Shinto et al. [95] und ein teilweise quantenmechanischer Embedded-cluster-Ansatz von Stefanovich et al. [108]. In diesen Arbeiten wird kein Elektrolyt endlicher Konzentration, sondern ein einzelnes Natrium- bzw. Chloridion in wäßriger Phase an der NaCl(001)-Grenzfläche simuliert, und das Wasser wird entweder als Ansammlung unpolarisierbarer Moleküle mit innerer Struktur [95] oder als dielektrisches Kontinuum [108] behandelt. Darum besteht Grund zu der folgenden Annahme: Indem mäßig bis hochkonzentrierte wäßrige NaCl-Lösungen an der NaCl(001)-Grenzfläche so simuliert werden, daß die Wassermoleküle auf das lokale elektrische Feld reagieren können, können neue Erkenntnisse über Struktur und Dynamik von Elektrolyten an ungeladenen ionischen Grenzflächen gewonnen werden.

**Sowohl die Struktur als auch die Dynamik wäßriger Kochsalzlösungen endlicher Konzentration im Kontakt mit der NaCl(001)-Oberfläche sind also im Verlaufe der Arbeiten, die in diesem Kapitel behandelt werden, zu untersuchen.** Die atomistische Struktur und im allg. auch die Polarisierbarkeit der Wassermoleküle müssen explizit berücksichtigt werden, denn **ein Ziel der Arbeiten besteht darin, die Bedeutung der Lösungsmittelpolarisation zu klären.** Damit hinreichend große Systeme über eine ausreichend lange Zeitspanne simuliert werden können, wird ausschließlich klassische Molekulardynamik eingesetzt, und auch das polarisierbare Wassermodell muß effizient zu behandeln sein. Die in dieser Untersuchung simulierten Modelle und verwendeten Methoden werden im unmittelbar folgenden Abschnitt 2.2 angegeben. Danach werden in Abschnitt 2.3 die Ergebnisse ausführlich dargestellt, wobei hauptsächlich Natrium- und Chloridionen in SPC/E-P-Wasser an der Salzgrenzfläche bezüglich Struktur und Dynamik charakterisiert werden. Dieser Abschnitt enthält auch einen kurzen Vergleich mit einem System mit SPC/E-Wasser sowie Dipolmomentprofile von SPC/E-P-Wasser. Anschließend werden in Abschnitt 2.4 die Ergebnisse diskutiert und einige Schlußfolgerungen gezogen. Eine Zusammenfassung findet sich am Ende dieses Kapitels in Abschnitt 2.5. In der kommentierten Literaturliste auf der beiliegenden CD (siehe Anhang D) sind auch zahlreiche für dieses Kapitel relevante Literaturstellen zu finden.

## 2.2 Modelle und Methoden

Die hier betrachteten heterogenen Systeme bestehen aus kristallinem Natriumchlorid, das mit einer wäßrigen Natriumchloridlösung (unterschiedliche Konzentrationen bei verschiedenen Systemen) oder mit reinem Wasser in Kontakt steht. Die ebene, senkrecht zur  $z$ -Achse des kartesischen Koordinatensystems liegende Grenzfläche wird in allen Fällen durch eine NaCl(001)-Kristallschicht gebildet. Eine Momentaufnahme der zentralen Simulationsschachtel wird in Abb. 2.1 gezeigt. In dieser Darstellung besitzen die Sauerstoff- (rot) und Wasserstoffatome (weiß) insbesondere im Verhältnis zu den Natrium- (blau) und Chloridionen (grün) zu kleine Durchmesser, so daß die wenigen gelösten Ionen zwischen den vielen Wassermolekülen deutlich zu erkennen sind. Die wäßrige Phase ist also in Wirklichkeit dichter, als sie in Abb. 2.1 erscheint. Da zyklische Randbedingungen in allen drei Raumrichtungen des kartesischen Koordinatensystems verwendet werden, wird die in zwei Richtungen unendlich weit ausgedehnte Kristallplatte von wäßrigen Schichten umgeben, und die Flüssigkeitsschicht befindet sich zwischen zwei Kristalloberflächen. Jede der beiden Grenzflächen wird in der vorliegenden Arbeit durch die Positionen der Ionen der äußersten Kristallschicht definiert, so daß  $z = 0$  der mittleren  $z$ -Komponente dieser Ionenpositionen entspricht. (Solch eine analog zu Lit. [27, 74] definierte Grenzfläche liegt nicht auf der realen, nicht exakt zu lokalisierenden Phasengrenze, sondern eindeutig in der Kristallphase.)

### 2.2.1 Atomistische Modelle

In dieser Arbeit ist hauptsächlich das polarisierbare SPC/E-P-Wassermodell, das von Stöckelmann et al. [27, 74] stammt und das in Abschnitt 1.7.3 ausführlich beschrieben wird, eingesetzt worden, aber auch das in Abschnitt 1.3.3 behandelte unpolarisierbare SPC/E-Modell von Berendsen et al. [32] ist benutzt worden. Die Partiaalladungen des SPC/E-P-Wassers werden im Verlaufe der Simulationen an das lokale elektrische Feld angepaßt, was mit Hilfe der auf dem Ladungsgleichgewichtsmodell von Rappé et al. (siehe Abschnitt 1.7.1) basierenden Methode der fluktuierenden Partiaalladungen von Rick, Stuart und Berne (siehe Abschnitt 1.7.2) geschieht. Anders als die Punktladungen des SPC/E-Wassers werden die räumlich ausgedehnten Ladungen des SPC/E-P-Modells durch Slater-Orbitale mit dem jeweiligen Atom im Symmetriezentrum charakterisiert (siehe Abschnitt 1.3.1.2). Die unpolarisierbaren Natrium- und Chloridionen besitzen jeweils eine positive bzw. negative Elementarladung. Die Verteilung der Ionenladungen wird wie diejenige der Partiaalladungen des SPC/E-P-Wassers mittels Slater-Orbitalen beschrieben. Die Wechselwirkung zweier Ionen wird als Summe des Born-Mayer-Potentials nach Gl. (1.27) und der Coulomb-Wechselwirkung modelliert. Die Wechselwirkung eines Ions mit einem Wassermolekül setzt sich additiv aus der durch Gl. (1.7) beschriebenen Lennard-Jones-Wechselwirkung des Ions mit dem Sauerstoffatom des Wassers und der Coulomb-Wechselwirkung der Ionenladung mit den drei Partiaalladungen des Wassermoleküls zusammen. Die Modellparameter, mit denen die Wechselwirkungen zwischen den Ionen und diejenigen der Ionen mit dem Wasser beschrieben werden, sind in Tab. 2.1 zu finden. Im Gegensatz zur unbegrenzten Coulomb-Wechselwirkung werden die Born-Mayer-

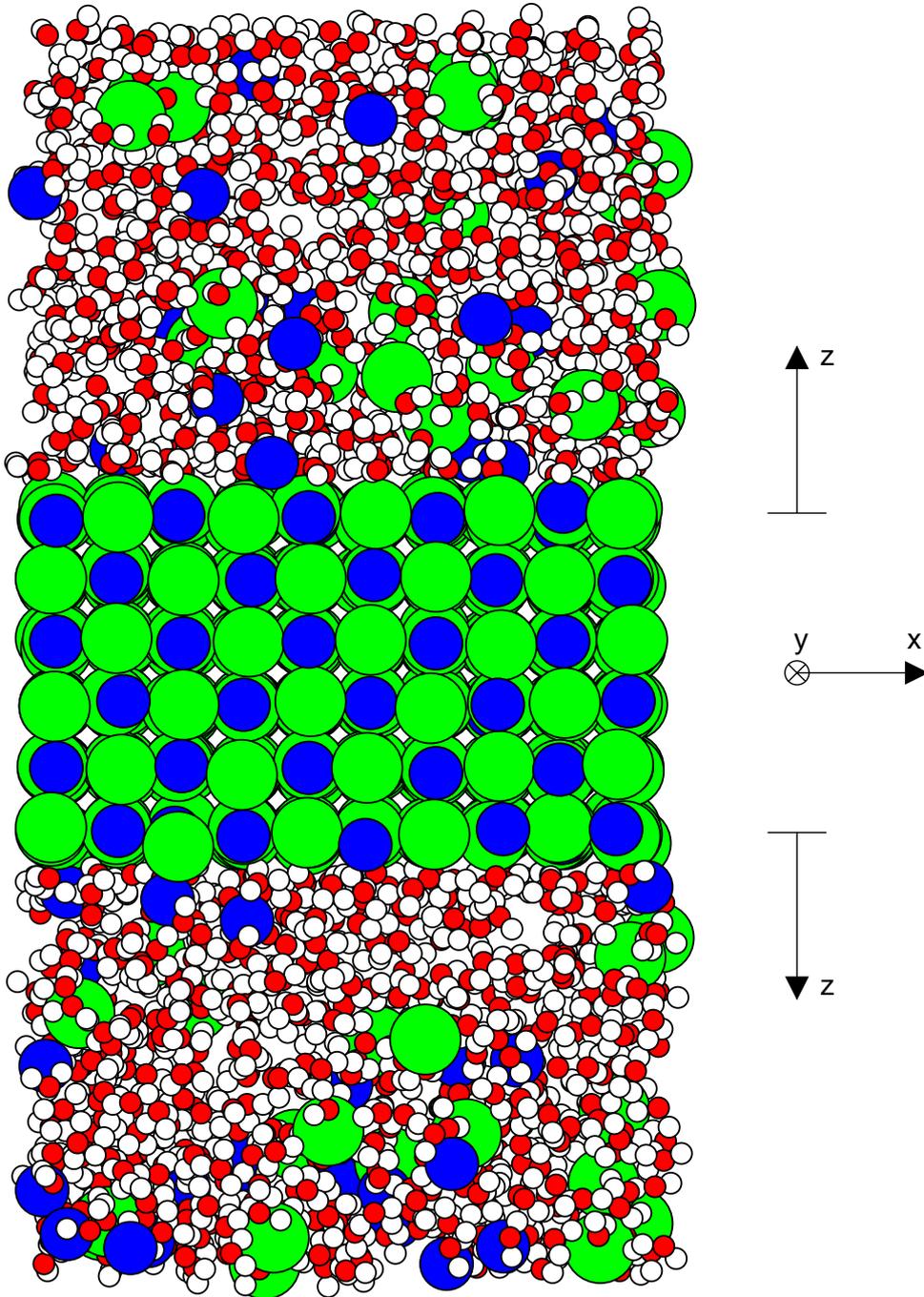


Abbildung 2.1: Eine Momentaufnahme des zentralen Simulationsquaders eines heterogenen Systems aus NaCl-Kristall und wässriger NaCl-Lösung mit NaCl(001) als Grenzfläche (Schnappschuß aus MD-Lauf X, siehe Tab. 2.2 in Abschnitt 2.2.3). Blau: Natriumionen, grün: Chloridionen, rot: Sauerstoffatome, weiß: Wasserstoffatome (Radien der Atomkugeln nicht maßstäblich, siehe Text). In allen drei Raumrichtungen werden zyklische Randbedingungen eingesetzt, so daß der Kristall zwischen zwei Lösungsphasen und umgekehrt die Lösung zwischen zwei Kristallen liegt.

Tabelle 2.1: Modellparameter der Wechselwirkungen zwischen den Ionen und der Wechselwirkungen zwischen Ionen und Wassermolekülen nach [27, 74]. Die elektrostatischen Parameter beschreiben die Coulomb-Wechselwirkungen der ausgedehnten, durch die Gleichungen (1.23) und (1.24) charakterisierten Ladungsverteilungen der Ionen. Die Born-Mayer- und die Lennard-Jones-Parameter beziehen sich auf die Gl.en (1.27) und (1.7) für die Wechselwirkungen der Ionen untereinander bzw. der Ionen mit den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle. (Die Parameter der Wassermoleküle werden in den Tabellen 1.2 und 1.3 angegeben.)

Größe	Symbol	Wert
Elektrostatische Parameter der Natrium- und Chloridionen:		
Hauptquantenzahlen der Valenzelektronen	$n_{\text{Na}}$	2
	$n_{\text{Cl}}$	3
Valenzorbitalexponenten	$\zeta_{\text{Na}}$	$2,45 \text{ \AA}^{-1} (= 24,5 \text{ nm}^{-1})$
	$\zeta_{\text{Cl}}$	$1,90 \text{ \AA}^{-1} (= 19,0 \text{ nm}^{-1})$
Born-Mayer-Parameter der Ion-Ion-Wechselwirkungen:		
Anpassungskonstanten $a$	$a_{\text{NaNa}}$	$3,1357 \text{ \AA}^{-1} (= 31,357 \text{ nm}^{-1})$
	$a_{\text{NaCl}}$	$4,2335 \text{ \AA}^{-1} (= 42,335 \text{ nm}^{-1})$
	$a_{\text{ClCl}}$	$2,7193 \text{ \AA}^{-1} (= 27,193 \text{ nm}^{-1})$
Anpassungskonstanten $b$	$b_{\text{NaNa}}$	$49310 \text{ kJ/mol} (\hat{=} 8,188 \cdot 10^{-17} \text{ J})$
	$b_{\text{NaCl}}^3$	$575400 \text{ kJ/mol} (\hat{=} 9,555 \cdot 10^{-16} \text{ J})$
	$b_{\text{ClCl}}$	$149200 \text{ kJ/mol} (\hat{=} 2,478 \cdot 10^{-16} \text{ J})$
Lennard-Jones-Parameter der Ion-Wasser-Wechselwirkungen:		
LJ-Energieparameter	$\epsilon_{\text{ONa}}$	$0,418 \text{ kJ/mol} (\hat{=} 6,94 \cdot 10^{-22} \text{ J})$
	$\epsilon_{\text{OCl}}$	$0,167 \text{ kJ/mol} (\hat{=} 2,77 \cdot 10^{-22} \text{ J})$
LJ-Abstandsparameter <sup>4</sup>	$\sigma_{\text{ONa}}$	$2,65 \text{ \AA} (= 265 \text{ pm})$
	$\sigma_{\text{OCl}}$	$3,60 \text{ \AA} (= 360 \text{ pm})$

<sup>3</sup>In Lit. [27] (Tab. A.3) und Lit. [74] (Tab. II) wird ein falscher Wert für die (dort mit  $A$  bezeichnete) Anpassungskonstante  $b$  des Born-Mayer-Potentials für die Kreuzwechselwirkung zwischen Natrium- und Chloridionen angegeben, obwohl alle in Lit. [27, 74] beschriebenen Berechnungen mit dem richtigen (hier aufgeführten) Wert für  $b_{\text{NaCl}}$  durchgeführt worden sind (soweit dem Verfasser der vorliegenden Arbeit bekannt).

<sup>4</sup>Einige der in Lit. [27, 74] beschriebenen Ergebnisse sind mit den veralteten LJ-Abstandsparametern  $\sigma_{\text{ONa}} = 2,70 \text{ \AA}$  und  $\sigma_{\text{OCl}} = 3,65 \text{ \AA}$  erhalten worden, obwohl in Tab. A.2 der Lit. [27] und Tab. II der Lit. [74] nur die nachgebesserten, in dieser Arbeit ausschließlich verwendeten Werte angegeben werden. Die geringen Ergebnisunterschiede, die aus dieser kleinen Variation der LJ-Abstandsparameter resultieren, können nur mit langen MD-Simulationen eindeutig nachgewiesen werden. So kann z. B. aus einer 3 ns dauernden Simulation eines (vorher 400 ps lang äquilibrierten) Systems aus kristallinem Natriumchlorid und reinem Wasser geschlossen werden, daß das Dipolmoment des reinen Wassers unmittelbar an der NaCl(001)-Grenzfläche ca. 2,63 D beträgt (siehe Abb. 2.16(a) dieser Arbeit bzw. Abb. 11(a) in Lit. [96]), wenn die nachgebesserten Parameter benutzt werden, aber bei Einsatz der veralteten Parameter im Bereich zwischen 2,60 D und 2,62 D liegt (siehe Abb. 5.5(b) in Lit. [27] bzw. Abb. 6(b) in Lit. [74]).

und die Lennard-Jones-Wechselwirkung im Abstand von 9 Å begrenzt. Für die Kristallionen und die gelösten Ionen werden dieselben Wechselwirkungsparameter benutzt.

Die in Tab. 2.1 angegebenen Wechselwirkungsparameter stammen aus Arbeiten von Stöckelmann (et al.) [27, 74]. Die Valenzorbitalexponenten und die Born-Mayer-Parameter der Ionen sind aus Kristalleigenschaften (Energie, Struktur, Kompressibilität) erhalten worden. Die Lennard-Jones-Parameter der Ion-Wassersauerstoff-Wechselwirkungen sind mittels Molekulardynamik-Simulationen einer 0,33molaren Kochsalzlösung aus 1000 SPC/E-P-Wassermolekülen und sechs NaCl-Ionenpaaren bei einer Soll-Temperatur von 298 K und einem Soll-Druck von 1 bar so optimiert worden, daß sowohl die erste Bande der experimentell bekannten radialen Verteilungsfunktion zwischen Chloridionen und Wassersauerstoffatomen als auch die experimentelle Dichte der Lösung reproduziert werden. (Auch die Hydratationszahl der Natriumionen, die Diffusionskoeffizienten der Ionen und die Hydratationsenthalpie von NaCl werden hinreichend genau reproduziert.) Das von Stöckelmann (et al.) [27, 74] bei den Simulationen zur Parametrisierung der Ion-Wasser-Wechselwirkungen eingesetzte Programm ist in derselben Weise auch für die Simulationen der vorliegenden Arbeit benutzt worden (siehe den folgenden Abschnitt 2.2.2). Da die an das SPC/E-P-Wassermodell angepaßten LJ-Parameter der Ion-Wasser-Wechselwirkungen in allen Simulationen dieser Arbeit verwendet worden sind, kann mittels der Simulation mit SPC/E-Wasser nur aufgeklärt werden, wie das Wassermodell die Simulationsergebnisse beeinflusst.

## 2.2.2 Details der Simulationen

Alle hier beschriebenen MD-Simulationen sind mit der von Dr. E. Stöckelmann [27] modifizierten Version des kommerziellen Programmpakets *AMBER 4.1* [10, 11] durchgeführt worden. Im MD-Modul *sander* von *AMBER 4.1* werden die langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen mit der Smooth-particle-mesh-Ewald (SPME)-Methode von Essmann et al. [79] behandelt (siehe Abschnitt 1.8.2, insbesondere Abschnitt 1.8.2.2). Stöckelmann hat die Methode der fluktuierenden Partiaalladungen (siehe Abschnitt 1.7.2) in das Modul *sander* eingeführt und das Programm so modifiziert, daß ausgedehnte Ladungsverteilungen anstelle der Punktladungen simuliert werden können<sup>5</sup> (siehe Abschnitt 1.8.2.3) und daß das Born-Mayer- neben dem Lennard-Jones-Potential eingesetzt werden kann.

Die Temperatur wird mit dem Berendsen-Thermostaten (siehe Abschnitt 1.4.5.1) geregelt und beträgt hier im allg. 298 K, aber auch ein paar Simulationen bei 323 K bzw. 348 K werden beschrieben (Temperaturrelaxationszeit  $\tau_T = 0,2$  ps). Der Druck (Soll-Wert von 1 bar) wird mit dem Berendsen-Barostaten (siehe Abschnitt 1.4.5.2) angepaßt (Druckrelaxationszeit  $\tau_p = 0,2$  ps, isotherme Kompressibilität  $\kappa_T = 4,46 \cdot 10^{-5}$  bar<sup>-1</sup>), indem die Längen der Simulationsschachtel und die Teilchenpositionen anisotrop skaliert werden.

---

<sup>5</sup>Das Stöckelmansche *sander* ermöglicht es, entweder jede Ladung im simulierten System als Punktladung oder aber jede Ladung als durch ein Slater-Orbital beschriebene Ladungsverteilung zu behandeln. Enthält ein System sowohl Punkt- als auch ausgedehnte Ladungen, so muß jede Punktladung durch eine ziemlich schmale Ladungsverteilung (mit ausreichend großem Valenzorbitalexponenten) angenähert werden.

Bindungslängen und -winkel der Wassermoleküle werden mit dem SHAKE-Algorithmus festgehalten (siehe Abschnitt 1.4.2). Der verwendete MD-Zeitschritt beträgt in allen Fällen 1 fs. Der bei der Ewald-Summation direkt berechnete Anteil verschiedener Größen (die direkte Summe) wird (wie die Lennard-Jones- und Born-Mayer-Paarwechselwirkungen) nur für Teilchenabstände bis zur Wechselwirkungsgrenze von 9 Å bestimmt. Einige Eingabevariablen für die Ewald-Summation und speziell für die SPME-Methode werden am Ende der Abschnitte 1.8.2.1 und 1.8.2.2 (auf den Seiten 139 und 153) aufgeführt. Zahlreiche weitere Details nicht nur zur Ewald-Summation sind an den entsprechenden Stellen in Kap. 1 zu finden.

Die Positionen der Kristallionen werden nicht festgehalten, so daß diese Ionen schwingen und sich (im Prinzip) vom Kristall ablösen können. Wenn sich alle gelösten Ionen zu Beginn einer Simulation in der Nähe einer der beiden Grenzflächen befinden, kann die Äquilibration verfolgt werden, indem die Ionendichteprofile nahe bei den Grenzflächen miteinander verglichen werden. (Eine alternative Größe zur Beobachtung der Gleichgewichtseinstellung wird in Abschnitt 2.3.1.1 exemplarisch behandelt.) Bei den hier behandelten Simulationen wäßriger Kochsalzlösungen am Kochsalzkristall werden die Zeitmittelwerte gewöhnlich im Verlaufe einer Produktionsphase von 8 ns bis 9 ns im Anschluß an eine 3 ns bis 4 ns dauernde Äquilibrationsphase berechnet. Eine solche MD-Simulation über insgesamt 12 ns erfordert auf einem mit 500 MHz getakteten EV6-Prozessor einer Compaq-Workstation XP1000 ungefähr vierzig Tage Prozessorzeit. Die hier benötigten Simulationszeiten übertreffen die entsprechenden zur Simulation reinen Wassers am Salzkristall bzw. einer homogenen Salzlösung gebrauchten Zeiten, die von mehreren hundert Pikosekunden bis wenige Nanosekunden reichen (Begründung des Unterschieds: siehe Abschnitt 2.3.1.2), d. h. mit einer naiven Betrachtung der Salzlösung am Salzkristall als eine Art Zusammenfassung der beiden anderen Systeme kann der Simulationsaufwand nicht realistisch abgeschätzt werden.

### 2.2.3 Simulierte Modellsysteme

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten MD-Simulationen wäßriger Phasen an der NaCl(001)-Grenzfläche werden in Tab. 2.2 aufgelistet. In den meisten Fällen ist eine Lösung von NaCl in SPC/E-P-Wasser, die mit einem Salzkristall aus sechs Schichten in Kontakt steht, bei 298 K simuliert worden. Aber es gibt auch ein System (I) mit reinem Wasser als Flüssigkeit, ein System (XIV), das SPC/E-Wasser enthält, ein System (VIII) mit einem Salzkristall aus neun Schichten und zwei Simulationen (IXb, IXc) bei erhöhter Temperatur. Die anderen Systeme unterscheiden sich voneinander durch die Anzahl gelöster Ionenpaare und somit durch die Salzkonzentration oder durch die Anzahl der Ionen in jeder grenzflächenparallelen Kristallschicht, wobei diese Ionenzahl Werte von 64, 100 bzw. 144 annimmt. Wird die Anzahl der Ionen pro Kristallschicht erhöht, so wird die Querschnittsfläche parallel zur Grenzfläche vergrößert und folglich die Statistik der Ionendichteprofile etc. verbessert, aber die Dicke der Lösungsschicht wird verkleinert, weil die Anzahl der Wassermoleküle konstant gehalten wird. In ungünstigen Fällen kann die Flüssigkeitsschicht so dünn werden, daß kein Bereich, in dem die Kationen- und die Anionenkonzentration konstant und gleich sind, also keine Bulk-Phase auftritt (Systeme II

Tabelle 2.2: Liste der MD-Simulationen wäßriger Phasen an der NaCl(001)-Grenzfläche. Die Lösungsphase enthält in allen Fällen 1000 Wassermoleküle. Die Kristallschichten, die senkrecht zur  $z$ -Achse liegen, stellen quadratische Anordnungen aus 64, 100 bzw. 144 Ionen dar. Ungefähre Bulk-Konzentrationen in Klammern kennzeichnen Systeme, die wegen zu geringer Dicke der Lösungsschicht keine Bulk-Lösungsphase aufweisen.

MD-Lauf	Wassermodell	Temperatur [K]	Anzahl der Kristallionen	Anzahl der Kristallschichten	Anzahl gelöster Ionenpaare	NaCl-Konzentration in der Bulk-Phase [mol/l]
I	SPC/E-P	298	864	6	0	0
II	SPC/E-P	298	600	6	5	(0,2 bis 0,3)
III	SPC/E-P	298	384	6	5	0,25
IV	SPC/E-P	298	600	6	10	0,55
V	SPC/E-P	298	384	6	10	0,55
VI	SPC/E-P	298	864	6	20	(ca. 1)
VII	SPC/E-P	298	600	6	20	1,02
VIII	SPC/E-P	298	900	9	20	1,11
IXa	SPC/E-P	298	384	6	20	1,07
IXb	SPC/E-P	323	384	6	20	1,09
IXc	SPC/E-P	348	384	6	20	1,05
X	SPC/E-P	298	600	6	40	2,16
XI	SPC/E-P	298	600	6	80	4,17
XII	SPC/E-P	298	600	6	160	7,72
XIII	SPC/E-P	298	600	6	320	12,8
XIV	SPC/E	298	600	6	40	2,34

und VI). Werden z. B. die Systeme der MD-Läufe IXa, VII und VI, deren NaCl-Kristall sechs grenzflächenparallele Schichten besitzt und deren wäßrige Phase aus 1000 SPC/E-P-Wassermolekülen und 20 gelösten Ionenpaaren besteht, also eine Bulk-Konzentration von etwa 1 mol/l aufweist, bei 298 K betrachtet, so zeigt sich bei der Erhöhung der Ionenzahl pro Kristallschicht von 64 (IXa) über 100 (VII) auf 144 (VI), daß die mittlere Länge der Simulationsschachtel in  $x$ - und  $y$ -Richtung (parallel zur Grenzfläche) von 22,8 Å (IXa) über 28,4 Å (VII) auf 34,1 Å (VI) zunimmt, daß die durchschnittliche Schachtellänge in  $z$ -Richtung von 76 Å (IXa) über 55 Å (VII) auf 43 Å (VI) abnimmt und daß die mittlere Dicke der Lösungsschicht, also der durchschnittliche Abstand beider Grenzflächen, von etwa 60 Å (IXa) über ca. 40 Å (VII) auf knapp unter 30 Å (VI) schrumpft.

Die NaCl(001)-Grenzfläche hat sich bei allen in Tab. 2.2 aufgeführten Systemen für die Dauer der Simulation als metastabil erwiesen: Von einem Kristall, der in Kontakt mit reinem Wasser oder einer verdünnten Lösung steht, werden keine Ionen abgelöst, und Kristallisation erfolgt nicht einmal aus der am höchsten konzentrierten Lösung. (Allerdings kann der NaCl-Kristall in anderen Fällen teilweise aufgelöst werden, z. B. beim Einsatz des

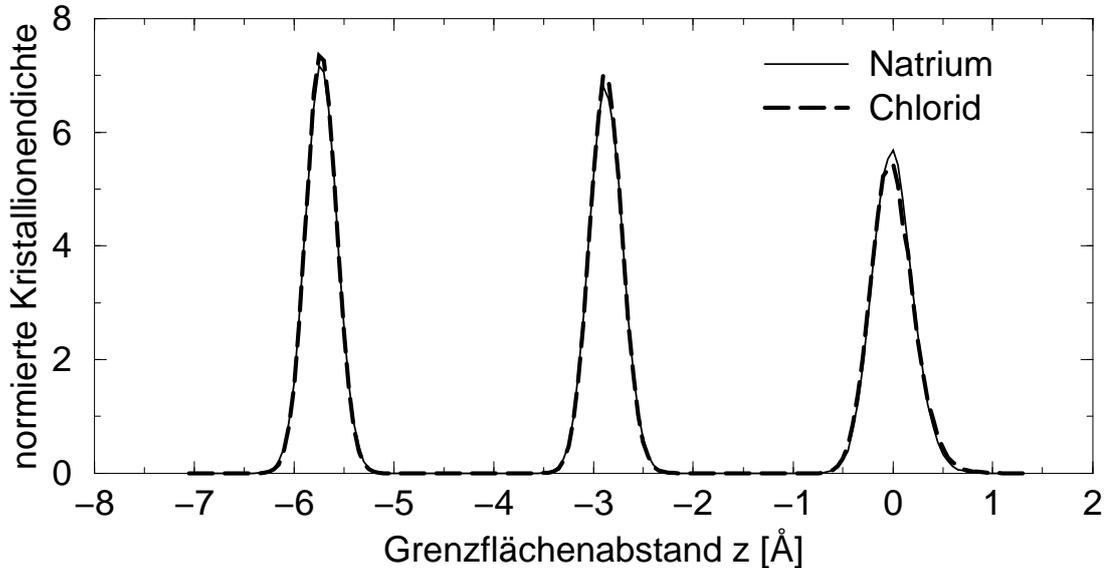


Abbildung 2.2: Charakterisierung der Verteilung der Kristallionen senkrecht zur Grenzfläche: über (0,05 Å dicke) grenzflächenparallele Schichten gemittelte Dichte der Kristallnatrium- bzw. -chloridionen als Funktion des Abstandes  $z$  von der Grenzfläche ( $z < 0$  auf Kristallseite). Die Ionendichteprofile sind hier so normiert, daß bei Gleichverteilung aller Ionen einer Schicht über ein  $z$ -Intervall, das dem Abstand zweier benachbarter Kristallschichten gleicht, innerhalb dieses  $z$ -Intervalls ein Wert von Eins erhalten wird (über beide Grenzflächen gemittelte Daten aus MD-Simulation VI).

SPC/E-Wassermodells für die angrenzende NaCl-Lösung in einer Simulation bei 348 K.) Die metastabilen Kristalle der in Tab. 2.2 zu findenden Systeme werden kaum von der Lösungsphase beeinflusst: Die in Abb. 2.2 für eine Simulation gezeigten Dichteprofile der Natrium- und Chloridionen des Kristalls in  $z$ -Richtung sind bei allen Elektrolytkonzentrationen praktisch identisch und nur an der Grenzfläche ein bißchen verbreitert. Wie bei der guten Übereinstimmung der Natrium- und Chloridionenverteilung im Kristall zu erwarten ist, besitzen die einzelnen Kristallschichten kein permanentes Dipolmoment, und bei den äußersten Kristallschichten gleicht die mittlere  $z$ -Komponente der Ionenpositionen (hier  $z = 0$ ) der  $z$ -Komponente des Schwerpunktes.

Da die experimentelle Löslichkeit von NaCl in Wasser bei 298 K etwa 5,4 mol/l beträgt [136], was 111 Ionenpaaren in 1000 Wassermolekülen entspricht, müssen die Lösungen der MD-Simulationen XII und XIII als übersättigt betrachtet werden, so daß diese Systeme nur in besonderen Fällen berücksichtigt werden. Hier soll noch erwähnt werden, daß die bei 298 K erhaltene Dichte  $\rho_{bulk}$  der Bulk-Lösungen sehr gut mit der experimentell bei den entsprechenden Bulk-NaCl-Konzentrationen  $c_{bulk}$  bestimmten Dichte [137] übereinstimmt (vgl. die Abbildung 2.3, die auch Daten homogener Systeme aus 1000 SPC/E-P-Wassermolekülen und 20 bzw. 80 NaCl-Ionenpaaren enthält). Jedoch wird in den Simulationen bei erhöhter Temperatur die Dichte  $\rho_{bulk}$  der Bulk-Phase unterschätzt (wie im Falle des reinen SPC/E-P-Wassers [27]).

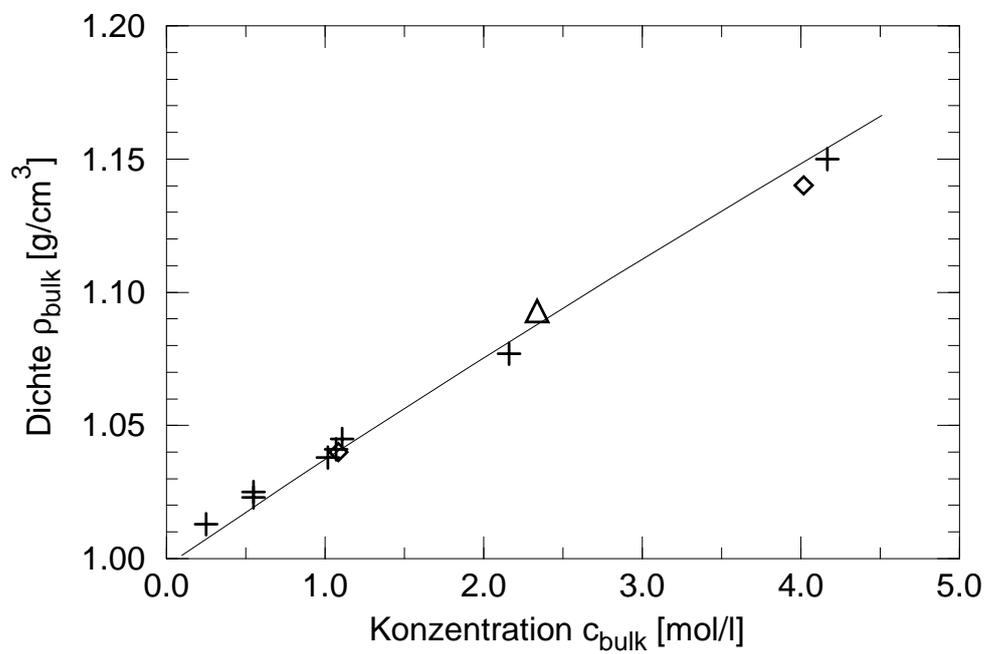


Abbildung 2.3: Abhängigkeit der Dichte  $\rho_{\text{bulk}}$  wäßriger NaCl-Lösungen von der Salzkonzentration  $c_{\text{bulk}}$  bei 298 K und 1 bar. Durchgezogene Linie: experimentelle Daten [137]; Pluszeichen: Bulk-Lösung an einem NaCl-Kristall mit dem SPC/E-P-Wassermodell; Raute: homogene Lösung mit dem SPC/E-P-Modell; Dreieck: Bulk-Lösung an einem NaCl-Kristall mit dem SPC/E-Modell.

## 2.3 Ergebnisse

### 2.3.1 Struktur und Dynamik der in SPC/E-P-Wasser gelösten Ionen

#### 2.3.1.1 Dichteprofile der Ionen und durchschnittliche Potentiale der mittleren Kraft

Zur Beschreibung der Teilchenverteilung senkrecht zur Grenzfläche, also in  $z$ -Richtung dienen auf die Bulk-Phase normierte Dichteprofile der einzelnen Atomsorten [siehe Abschnitt 1.9.1, insbesondere Gl. (1.287)] sowie nicht normierte Konzentrationsprofile. Hier wird die Grenzfläche mit  $z = 0$  durch die mittlere Positionskomponente der Ionen der äußersten Kristallschicht in  $z$ -Richtung definiert (siehe Abschnitt 2.2). Konzentrationsprofile von Natrium- und Chloridionen, die aus MD-Simulationen mit NaCl-Konzentrationen von ca. 1 mol/l in der Bulk-Phase stammen, werden in Abb. 2.4(a) gezeigt. Sowohl die Konzentrationsprofile der Natriumionen als auch diejenigen der Chloridionen sind jeweils untereinander fast identisch, was selbst dann gilt, wenn keine Bulk-Phase mit konstanter und gleicher Konzentration der Natrium- und Chloridionen beobachtet wird (Lauf VI). Dies bedeutet einerseits, daß die Anzahl der Ionen an der Kristalloberfläche, also die Ausdehnung der Grenzfläche bzw. die Dicke der Lösungsschicht, im hier betrachteten Bereich (Läufe VI, VII und IXa) die Konzentrationsprofile nicht signifikant beeinflusst. Der Vergleich der Systeme VII und VIII, die sich nur in der Anzahl der Kristallschichten (sechs bzw. neun Schichten) unterscheiden, zeigt andererseits, daß Finite-size-Effekte schon bei einem Sechs-Schichten-Kristall ausgeschlossen werden können. Die markantesten Merkmale der Konzentrationsprofile in Abb. 2.4(a) sind die starke selektive Adsorption der Natriumionen und das Fehlen der Chloridionen an der Grenzfläche. Zum Vergleich werden die normierten Dichteprofile der Sauerstoff- und Wasserstoffatome des Wassers in Abb. 2.4(b) gezeigt. Diese Profile werden – außer in den (hier nicht dargestellten) Fällen mit übersättigter Bulk-Lösung – nur geringfügig von den gelösten Ionen beeinflusst; und sie zeigen die schon von Stöckelmann (et al.) [27, 74] beobachteten drei Hydratationsschichten als Maxima. Die Hydratationsschichten mit besonders hoher Wasserdichte werden durch die Minima im Sauerstoffatomdichteprofil bei Grenzflächenabständen von 2,8 Å, 5,0 Å und ca. 7 Å [Stöckelmann (et al.): 2,9 Å, 4,8 Å und 6,8 Å] begrenzt. Die adsorbierten Natriumionen im Abstandsbereich von 1,5 Å bis 3,5 Å mit einer maximalen Natriumkonzentration in 2,5 Å Entfernung von der Grenzfläche befinden sich in der ersten Hydratationsschicht bzw. zwischen der ersten und zweiten Hydratationsschicht, so daß keine Wassermoleküle zwischen die adsorbierten und die Kristallionen passen. Befinden sich zu Beginn einer Simulation keine bzw. zu viele adsorbierte Ionen an einer Grenzfläche, so wird jeweils dieselbe Ionenverteilung erhalten, d. h. die reversibel adsorbierten Ionen stehen mit der Bulk-Phase im Gleichgewicht. Da die Kristallschichten kein permanentes elektrisches Dipolmoment in  $z$ -Richtung aufweisen, können die Natriumadsorption und das Fehlen des Chlorids an der Grenzfläche nicht durch elektrostatische Wechselwirkungen mit einem polarisierten Kristall verursacht werden.

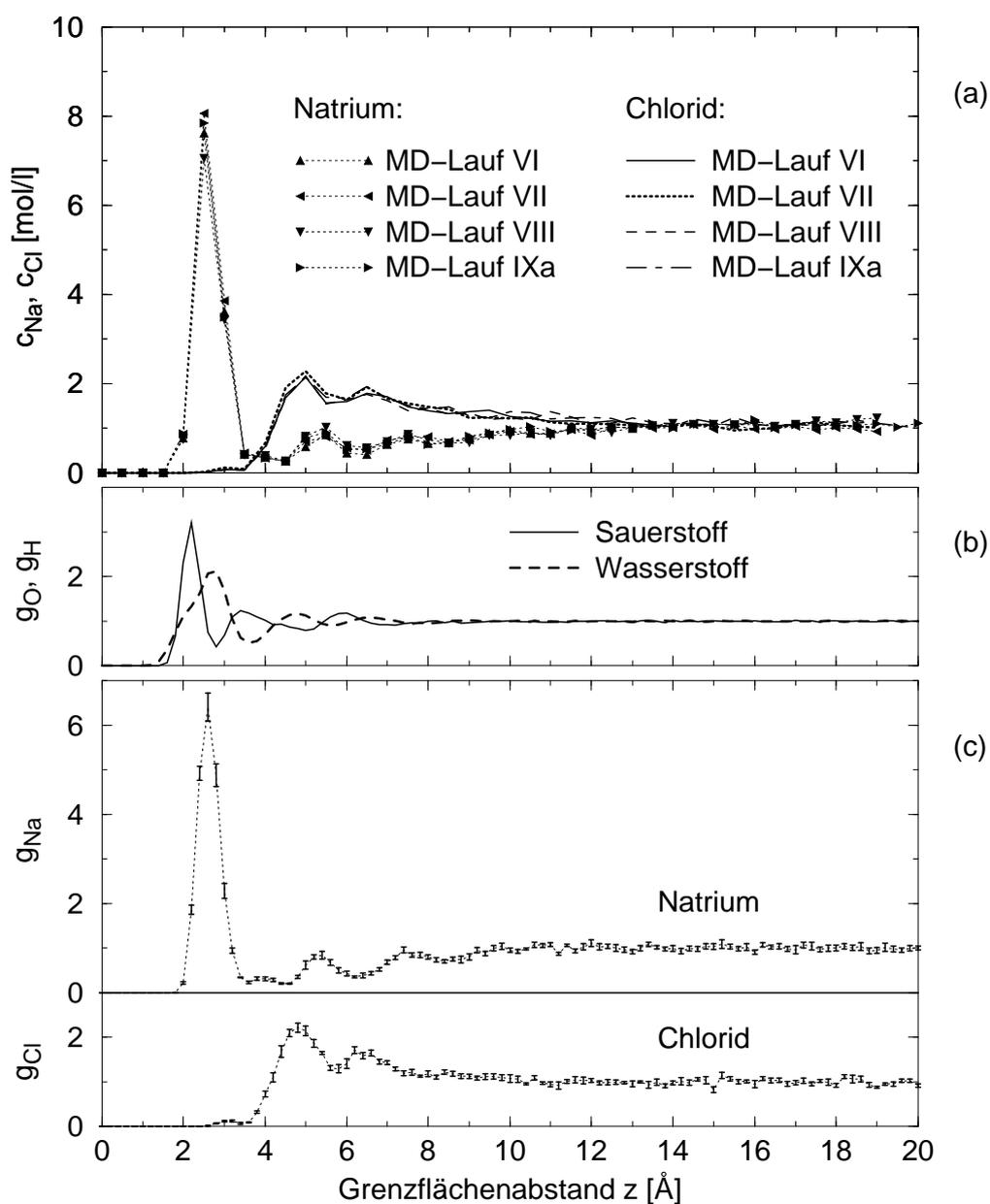


Abbildung 2.4: (a) Konzentrationsprofile  $c_{\text{Na}}(z)$  und  $c_{\text{Cl}}(z)$  der Natrium- und Chloridionen in  $z$ -Richtung senkrecht zur Grenzfläche, wie sie aus MD-Simulationen mit NaCl-Konzentrationen von ca. 1 mol/l in der Bulk-Phase gewonnen werden. (b) Auf die Bulk-Phase normierte Sauerstoff- und Wasserstoffatomdichte  $g_{\text{O}}$  bzw.  $g_{\text{H}}$  ( $g_{\text{O}_{\text{bulk}}} = g_{\text{H}_{\text{bulk}}} = 1$  wegen Normierung) als Funktion des Abstandes  $z$  von der Grenzfläche (MD-Lauf IXa). (c) Normierte Ionendichteprofile  $g_{\text{Na}}$  und  $g_{\text{Cl}}$  in  $z$ -Richtung für MD-Lauf X. Die Fehlerbalken beruhen auf sechs unabhängigen Trajektorien, die durch Aufteilung der 9 ns dauernden Produktionsphase in drei je 3 ns lange Abschnitte und durch getrennte Betrachtung der beiden Grenzflächen erhalten werden. [Die Profile in Teil (a) sind über  $0,5$  Å dicke, diejenigen in Teil (b) und (c) über  $0,2$  Å dicke grenzflächenparallele Schichten gemittelt.]

Bevor der untere Teil (c) der Abb. 2.4 betrachtet wird, wird hier zunächst die Äquilibration zweier simulierter Systeme am Beispiel der in Abb. 2.5 dargestellten zeitlichen Entwicklung der Natriumionenadsorption an den beiden einzelnen Grenzflächen behandelt. Bei beiden Simulationen befinden sich in der Startkonfiguration alle Ionen auf einer Seite der wäßrigen Phase, und zwar in der Nähe der oberen Grenzfläche, so daß am Anfang viele Natriumionen an der oberen, aber keine an der unteren Grenzfläche adsorbiert werden. Da die Adsorption reversibel ist, gleichen sich die Anzahlen der an beiden Grenzflächen adsorbierten Ionen im Verlaufe der Simulation an. In beiden Simulationen wird das thermodynamische Gleichgewicht im Verlaufe einer 3 ns bis 4 ns dauernden Äquilibrationsphase eingestellt. In der nachfolgenden Produktionsphase stimmen auch die (über hinreichend lange Zeit gemittelten) Ionendichteprofile an beiden Grenzflächen miteinander überein. Man beachte aber, daß die Schwankungen der Anzahl adsorbierter Natriumionen selbst bei einer etwa halbmolaren Bulk-Lösung dieselbe Größenordnung wie die mittleren Ionenzahlen besitzen [siehe Teil (a) der Abb. 2.5], denn während der Produktionsphase werden an jeder Grenzfläche nur sehr wenige Natriumionen (im zeitlichen Mittel etwa anderthalb Ionen) adsorbiert. Wird ein System ohne starke Grenzflächenadsorption einer Ionensorte simuliert (siehe Abschnitt 2.3.2), so kann die Äquilibration z. B. verfolgt werden, indem die Anzahl aller Ionen, die sich näher an einer bestimmten Grenzfläche als an der anderen befinden, anstelle der Anzahl adsorbierter Ionen gegen die Zeit aufgetragen wird.

In Abb. 2.4(c), also bei einem System mit etwa zweimolarer Bulk-Lösung ist die Feinstruktur, die die Ionenverteilungen senkrecht zur Grenzfläche aufweisen, deutlicher als in Abb. 2.4(a), also bei den Systemen mit ungefähr einmolarer Bulk-Lösung zu erkennen: Das normierte Natriumionendichteprofil in Abb. 2.4(c) besitzt nicht nur eine ausgeprägte Bande mit einem Maximum bei 2,6 Å, sondern auch eine äußerst niedrige Dichte bei 3,5 Å bis 4,5 Å, ein kleines Maximum bei 5,2 Å bis 5,4 Å sowie ein weiteres Minimum bei 6,2 Å; im Chloridionendichteprofil gibt es zwei kleine, aber signifikante Maxima bei 4,6 Å bis 5,0 Å und bei 6,2 Å bis 6,6 Å, also im Bereich zwischen 4 Å und 7 Å mit höherer Chloridkonzentration als in der Bulk-Phase. Die drei jeweils 3 ns langen Produktionsphasenabschnitte, auf denen die Berechnung der in Abb. 2.4(c) gezeigten Fehlerbalken beruht, sind statistisch unabhängig, weil die längsten Aufenthaltszeiten von Ionen geringer Beweglichkeit in den 4 Å dicken Lösungsschichten unmittelbar an den Grenzflächen weniger als 1,5 ns betragen (siehe Abschnitt 2.3.1.2). Obwohl das System X vierzig gelöste Ionenpaare enthält, werden in der 9 ns langen Produktionsphase durchschnittlich nur vier bis fünf Natriumionen an jeder Grenzfläche adsorbiert [siehe Abb. 2.5(b)], was erklärt, warum zum Nachweis der Feinstruktur der Ionendichteprofile mindestens eine ca. zweimolare Bulk-NaCl-Lösung benötigt wird. Diese Feinstruktur kann nicht auf direkte Wechselwirkungen zwischen gelösten und Kristallionen zurückgeführt werden, so daß die Ionenverteilungen zumindest im Grenzflächenabstandsbereich zwischen 4 Å und 7 Å stark von der Wasserstruktur an der Grenzfläche (in den Hydratationsschichten) beeinflusst werden müssen.

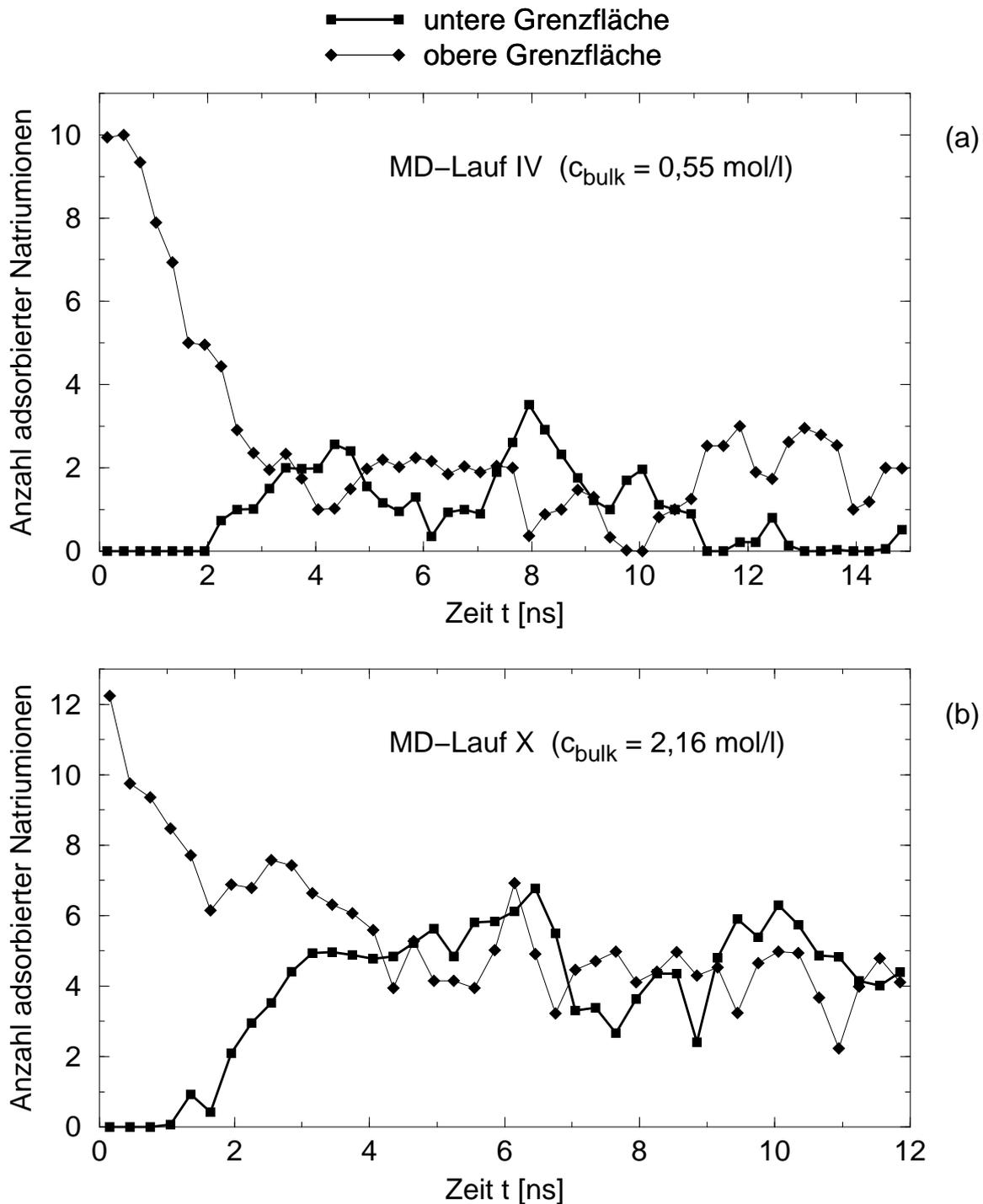


Abbildung 2.5: Zeitlicher Verlauf der Anzahl der adsorbierten Natriumionen mit einem geringeren Abstand als  $4 \text{ \AA}$  von der jeweiligen Grenzfläche in zwei MD-Simulationen. Symbole: Durchschnitte über jeweils 300 ps (Streckenzüge nur zur Orientierung); NaCl-Konzentration  $c_{\text{bulk}}$  in der Bulk-Phase über Produktionsphase gemittelt.

Für Systeme, deren unterschiedliche NaCl-Konzentration in der Bulk-Phase von etwa 0,5 mol/l bis ca. 4 mol/l reicht, werden die normierten Natrium- und Chloridionendichteprofile in den Teilen (a) und (b) der Abb. 2.6 dargestellt. Alle Natriumionendichteprofile weisen bei  $z \approx 2,5 \text{ \AA}$  ein Adsorptionsmaximum mit fünf- bis achtfacher Bulk-Dichte auf, und diese Profile stimmen selbst in ihrer Feinstruktur gut miteinander überein. Dagegen hängt das Chloridionendichteprofil von der NaCl-Konzentration in der Bulk-Phase ab (Wechselspiel zwischen Einfluß der Hydratationsschichten und Coulomb-Kräften weiter unten als wahrscheinlicher Mechanismus für das verschiedene Verhalten der Natrium- und Chloridionen diskutiert). Die breite erste Bande im Chloridionendichteprofil wird mit abnehmender Bulk-Konzentration wegen der zunehmenden effektiven Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkungen noch verbreitert. Ferner ist die Feinstruktur, die bei einer Bulk-Konzentration von etwa 2 mol/l deutlich zu erkennen ist, in den Fällen mit ungefähr ein- oder viermolarer Bulk-Lösung nicht so offensichtlich, und bei einer Bulk-Konzentration von ca. 0,5 mol/l existiert keine solche Feinstruktur. Die niedrige normierte Dichte der Chloridionen bei einem Abstand von etwa 3  $\text{\AA}$ , also unmittelbar an der Grenzfläche nimmt mit steigender Bulk-Konzentration zu. Allerdings erreicht diese Dichte nur im Falle der ungefähr 13molaren (übersättigten) Bulk-Lösung so große Werte, daß die Beweglichkeit der Ionen bestimmt werden kann (siehe Abschnitt 2.3.1.2). Das Dichteprofil der Natriumionen hängt bei Abständen von mehr als etwa 4  $\text{\AA}$  kaum von der NaCl-Konzentration in der Bulk-Phase ab, d. h. dieses Profil wird von den elektrostatischen Kräften zwischen den Ionen nicht signifikant beeinflusst, sondern allein von der Hydratationsschichtstruktur bestimmt. Im Gegensatz dazu wird das Chloridionendichteprofil in diesem Abstandsbereich auch von den Coulomb-Wechselwirkungen beeinflusst, was zur beobachteten Konzentrationsabhängigkeit (Verbreiterung der ersten Bande bei abnehmender Konzentration) führt. Hier kann der Einfluß der Hydratationsschichten auf die Chloridionenverteilung nicht von demjenigen der elektrostatischen Wechselwirkungen unterschieden werden, aber es soll erwähnt werden, daß die charakteristischen Längen beider Effekte bei den hier behandelten Simulationen dieselbe Größenordnung besitzen: Die Hydratationsschichten sind insgesamt etwa 5  $\text{\AA}$  dick, und die Debye-Länge beträgt in 4molarer bis 0,5molarer (homogener) NaCl-Lösung bei 298 K ungefähr 1,5  $\text{\AA}$  bis 4  $\text{\AA}$ . Die Debye-Länge  $r_D$  eines (1,1)-Elektrolyten, also eines Elektrolyten aus einfach positiv bzw. negativ geladenen Kationen und Anionen, wird gemäß

$$r_D = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2F^2 c_{bulk}}} \quad (2.1)$$

mit der Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon$  des Wassers, der idealen Gaskonstanten  $R$ , der Temperatur  $T$ , der Faraday-Konstanten  $F$  und der Konzentration (Molarität)  $c_{bulk}$  berechnet [138]. (Selbstverständlich stellen diese Debye-Längen nur grobe Abschätzungen dar, denn die Debye-Hückel-Theorie der Elektrolyte gilt ja nur bei Konzentrationen unterhalb von 0,001 mol/l bis 0,01 mol/l.) Für die Natrium- und Chloridionen wird das (in Abschnitt 1.9.2 behandelte) durchschnittliche Potential der mittleren Kraft (PMF), das mittels Gl. (1.292) aus dem Dichteprofil in Teil (a) bzw. (b) der Abb. 2.6 erhalten wird, in Teil (c) bzw. (d) der Abb. 2.6 gezeigt. Die kleinen Absolutbeträge, die das durchschnittliche PMF in beiden Fällen aufweist, sind bemerkenswert. Beispielsweise korrespondiert

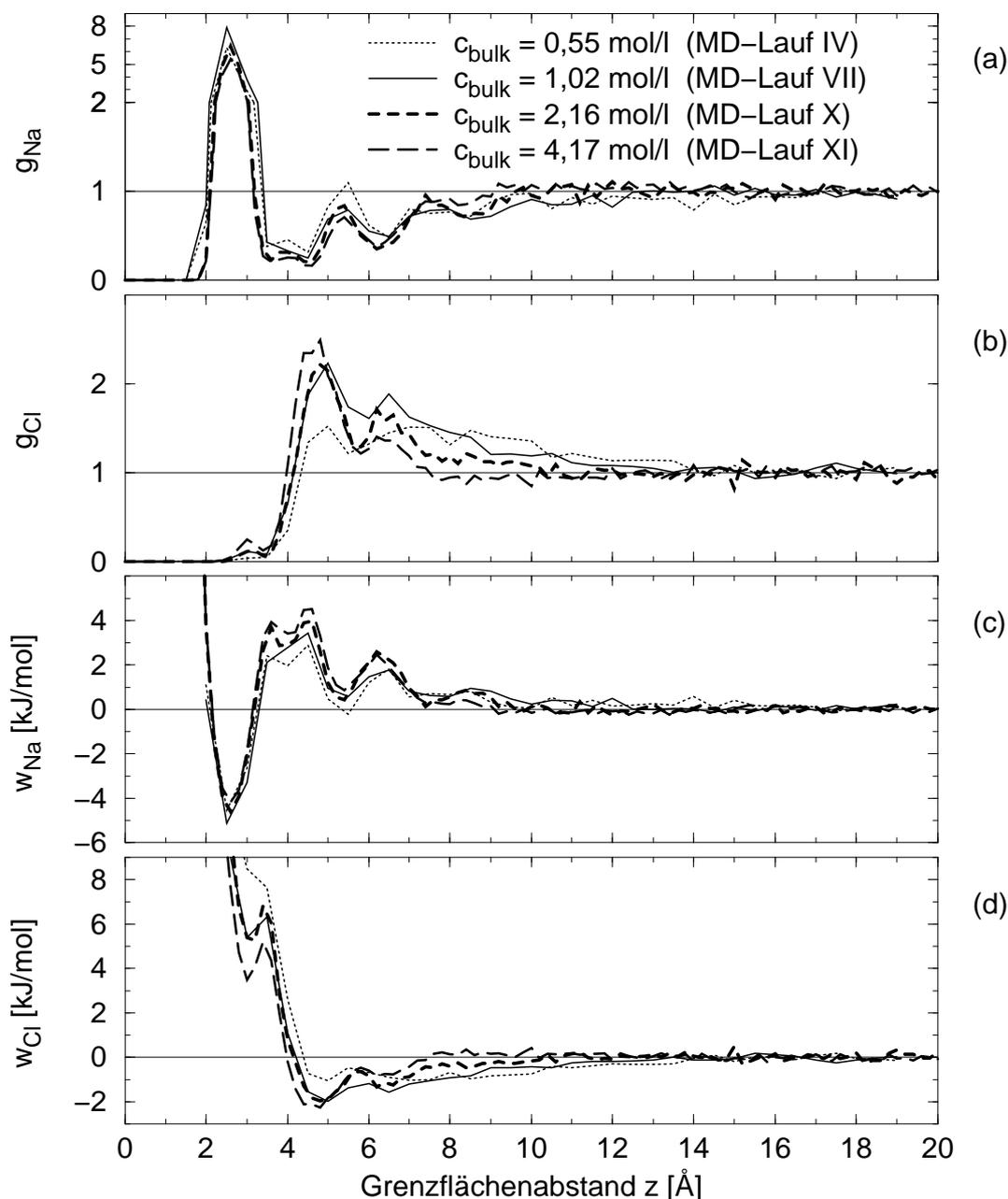


Abbildung 2.6: (a) Bezüglich der Bulk-Phase normiertes Natriumionendichteprofil  $g_{\text{Na}}(z)$  in  $z$ -Richtung für unterschiedlich konzentrierte Lösungen. (b) Normierte Chloridionendichte  $g_{\text{Cl}}(z)$  als Funktion des Abstandes  $z$  von der Grenzfläche. (c) Durchschnittliches Potential der mittleren Kraft (PMF)  $w_{\text{Na}}(z)$  der Natriumionen. (d) Durchschnittliches PMF  $w_{\text{Cl}}(z)$  der Chloridionen. In der für alle vier Abbildungsteile gültigen Legende wird die NaCl-Konzentration  $c_{\text{bulk}}$  in der jeweiligen Bulk-Phase (neben der römischen Nummer) für die vier betrachteten MD-Simulationen angegeben. (Alle Größen sind bei den Läufen IV und VII über  $0,5 \text{ \AA}$  dicke, aber bei den Läufen X und XI über  $0,2 \text{ \AA}$  dicke grenzflächenparallele Schichten gemittelt.)

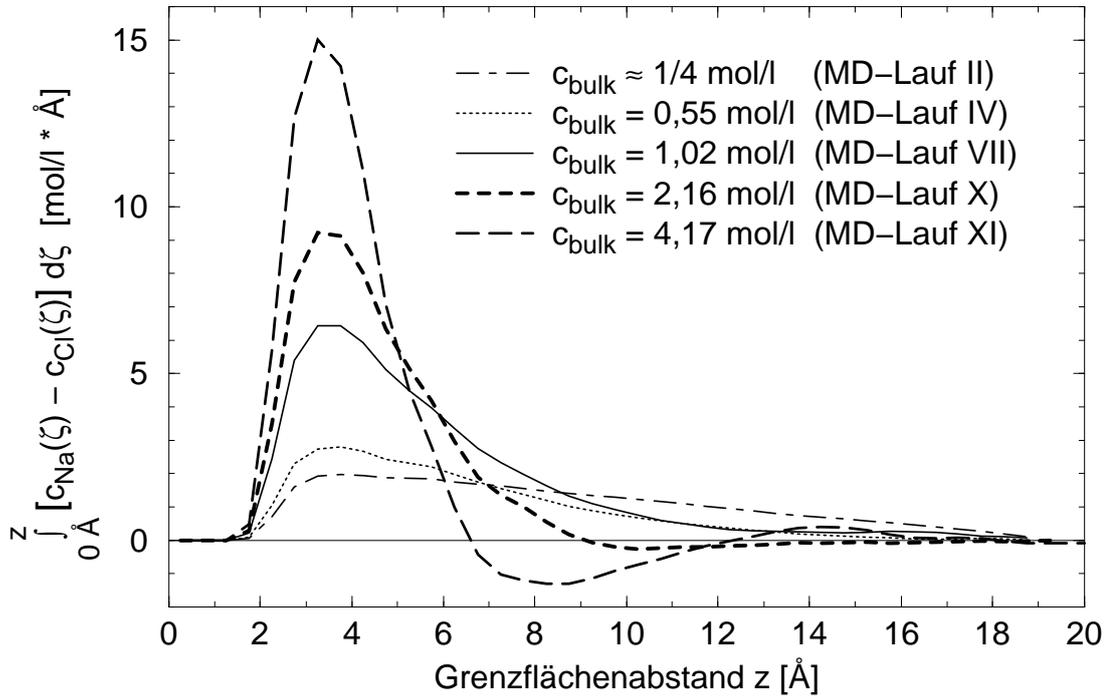


Abbildung 2.7: Über den Grenzflächenabstandsbereich von 0 Å bis  $z$  integrierte Differenz der Natrium- und Chloridionenkonzentration, also der Term (2.2), als Funktion des Abstandes  $z$ .

die starke Natriumionenadsorption mit einem Tiefstwert des durchschnittlichen PMFs von nur -5 kJ/mol bis -4 kJ/mol bei einem Grenzflächenabstand von ca. 2,5 Å. Allerdings wird bei dieser Darstellung vernachlässigt, daß das Potential der mittleren Kraft auch von der  $x$ - und  $y$ -Komponente der Teilchenposition, also von der Lage parallel zur Grenzfläche abhängt (siehe Abschnitt 1.9.2). Außerdem kann die Adsorption und Desorption der Ionen schwerlich beschrieben werden, ohne die aktuelle Wasserstruktur (um das jeweilige Ion herum) explizit zu berücksichtigen.

Wird die Differenz zwischen der Natrium- und Chloridionenkonzentration über den Bereich von der Grenzfläche bis zu einem bestimmten Grenzflächenabstand  $z$  integriert und der so erhaltene Term

$$\int_0^z [c_{\text{Na}}(\zeta) - c_{\text{Cl}}(\zeta)] d\zeta, \quad (2.2)$$

der proportional zur Nettoladung der Ionen zwischen der Grenzfläche und einer grenzflächenparallelen Ebenen im Abstand  $z$  ist, gegen den Abstand  $z$  aufgetragen, so wird die Darstellung der Abb. 2.7 erhalten. Der bei ca. 2 Å beginnende Bereich, in dem der Term (2.2) wegen der Natriumionenadsorption und wegen der unvollständigen Abschirmung durch Chloridionen positive Werte annimmt, wird mit wachsender Konzentration schmaler. Während der Term (2.2) bei einer NaCl-Konzentration von bis zu 1 mol/l in der Bulk-Phase (Simulationen II, IV und VII) bei größeren Abständen als etwa 3 Å, also dem

Abstand der höchsten Nettoionenladung, stetig abnimmt, zeigt die Kurve für eine ungefähr viermolare Bulk-Lösung (Simulation XI) in diesem Abstandsbereich ein oszillierendes Verhalten, und die Schwingungen nehmen sogar noch zu, wenn die Bulk-Konzentration über die experimentelle Löslichkeit von NaCl in Wasser angehoben wird (hier nicht dargestellt). In den hier betrachteten Fällen geht die von der Grenzfläche beeinflusste Lösungsschicht bei Grenzflächenabständen zwischen 10 Å und 20 Å in die Bulk-Phase über, wobei der Abstand von der Bulk-Konzentration abhängt.

### 2.3.1.2 Die Beweglichkeit der Ionen

Die Beweglichkeit der Ionen in  $z$ -Richtung, also senkrecht zur Grenzfläche wird durch Aufenthaltszeiten  $\tau$  der Ionen in grenzflächenparallelen Schichten charakterisiert. Hier wird  $\tau$  ermittelt, indem die durchschnittliche (über verschiedene Zeitursprünge gemittelte) Anzahl  $N(t)$  der Ionen, die sich nach einer Zeitdauer  $t$  immer noch in der Schicht befinden, ohne diese zwischenzeitlich zu verlassen (also Exkursionszeit = null), gegen die Zeit aufgetragen und das Ergebnis an die folgende Beziehung angepaßt wird:

$$N(t) = N(0) \cdot \exp \frac{-t}{\tau} \quad (2.3)$$

mit der (ursprünglichen) mittleren Ionenzahl  $N(0)$  in der Schicht. (Verläßt ein Ion die Schicht für eine sehr kurze Zeit, in der keine Konfiguration abgespeichert wird, so wird diese Exkursion des Ions bei der praktischen Auswertung nicht erfaßt.) Die Aufenthaltszeit wird aus dem linearen Bereich der logarithmischen Auftragung von  $N(t)$  gegen die Zeit erhalten, was in Abb. 2.8 exemplarisch für die Natriumionen in einigen Schichten gezeigt wird. Da die Aufenthaltszeit im allg. stark von der Schichtdicke abhängt, werden in allen Fällen dieser Arbeit 4 Å dicke Schichten benutzt. In Abb. 2.8 ist zu erkennen, daß die Ionenzahlen  $N(t)$  die Gl. (2.3) nur eine bestimmte Zeitlang (näherungsweise) erfüllen, weil die geringe Anzahl der nach langer Zeitdauer noch in einer Schicht zu findenden Ionen starken statistischen Schwankungen unterliegt. Wie die so bestimmte Aufenthaltszeit der Natrium- und Chloridionen vom mittleren Abstand der Schicht von der nächsten Grenzfläche abhängt, wird in den Teilen (a) und (b) der Abb. 2.9 dargestellt. Die Aufenthaltszeiten der adsorbierten Natriumionen reichen von 500 ps bis 1100 ps, während die anderen Natriumionen nur Aufenthaltszeiten von 30 ps bis 70 ps aufweisen, d. h. die Beweglichkeit der Natriumionen wird durch die Grenzflächenadsorption etwa um einen Faktor Zwanzig reduziert. Im Gegensatz dazu variieren die Aufenthaltszeiten der Chloridionen nur um einen Faktor Drei (20 ps bis 60 ps). Diese Ergebnisse werden kaum von der NaCl-Konzentration beeinflusst, was nicht nur bei einer ungefähren Bulk-Konzentration im Bereich von 1/4 mol/l bis 1 mol/l (vgl. Abb. 2.9), sondern auch bei einer Bulk-Konzentration von bis zu etwa 4 mol/l (nicht gezeigt) gilt. Die geringe Beweglichkeit der adsorbierten Natriumionen führt dazu, daß sowohl zur Äquilibrierung einer wäßrigen Kochsalzlösung an der NaCl(001)-Kristalloberfläche als auch zur Berechnung zuverlässiger Mittelwerte dieses Systems über längere Zeit simuliert werden muß als im Falle reinen Wassers an der NaCl(001)-Grenzfläche bzw. im Falle einer homogenen Salzlösung (siehe Abschnitt 2.2.2).

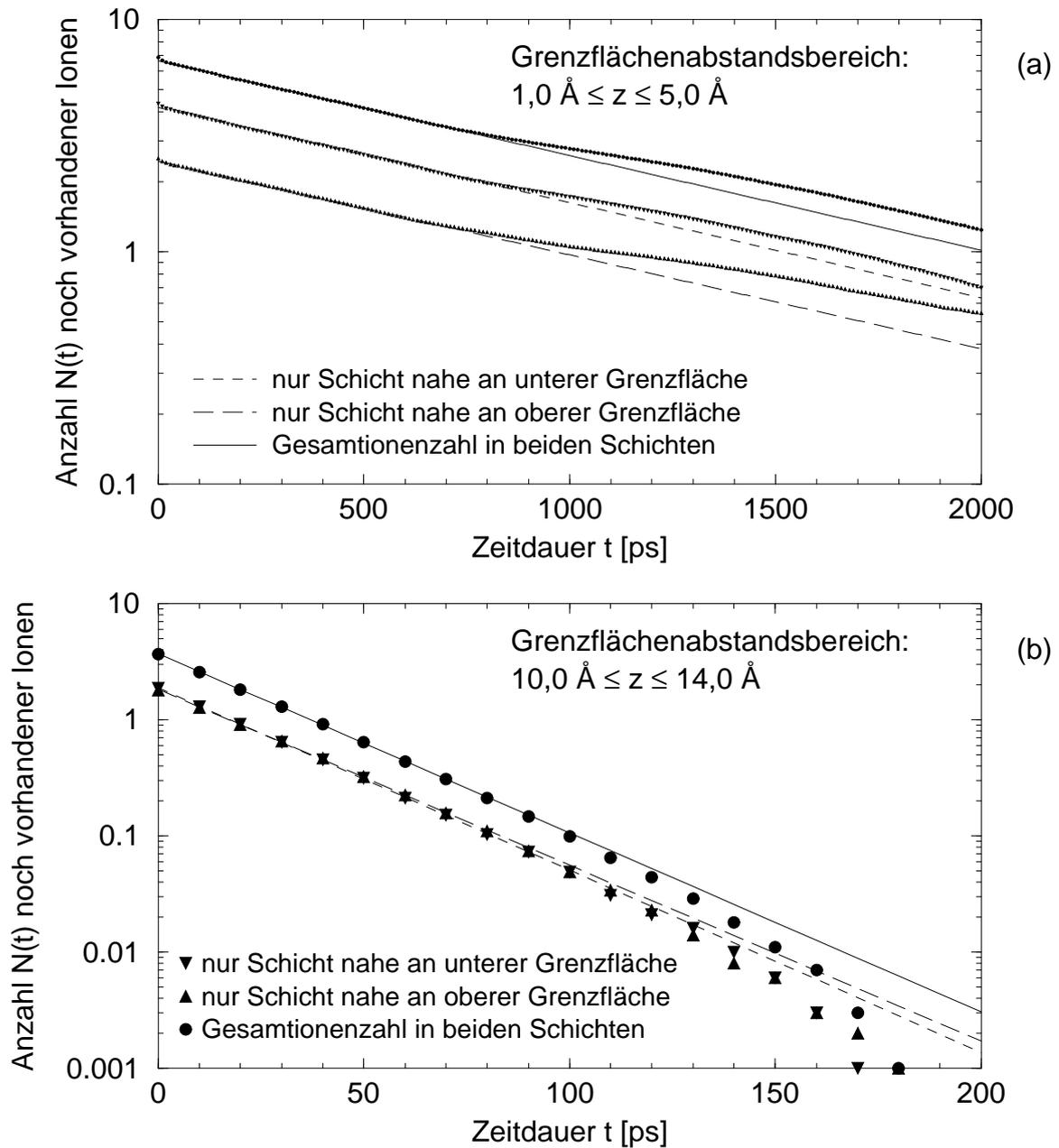


Abbildung 2.8: Logarithmische Auftragung der durchschnittlichen Anzahl  $N(t)$  der Natriumionen, die sich mindestens für die Zeitdauer  $t$  ununterbrochen in einer  $4 \text{ \AA}$  dicken grenzflächenparallelen Schicht aufhalten, gegen die Zeit  $t$  zur Ermittlung der Aufenthaltszeit. Die Symbole markieren jeweils alle  $10 \text{ ps}$  ermittelte Ionenanzahlen für zwei Schichten mit kleinem (Teil a) bzw. großem (Teil b) Abstand von der nächsten Grenzfläche bei MD-Lauf VII. Die Strecken zeigen Anpassungen an den jeweiligen linearen Bereich [also gemäß Gl. (2.3)]. Beide Legenden gelten für beide Abbildungsteile [obwohl Symbole in (a) viel kleiner als in (b)].

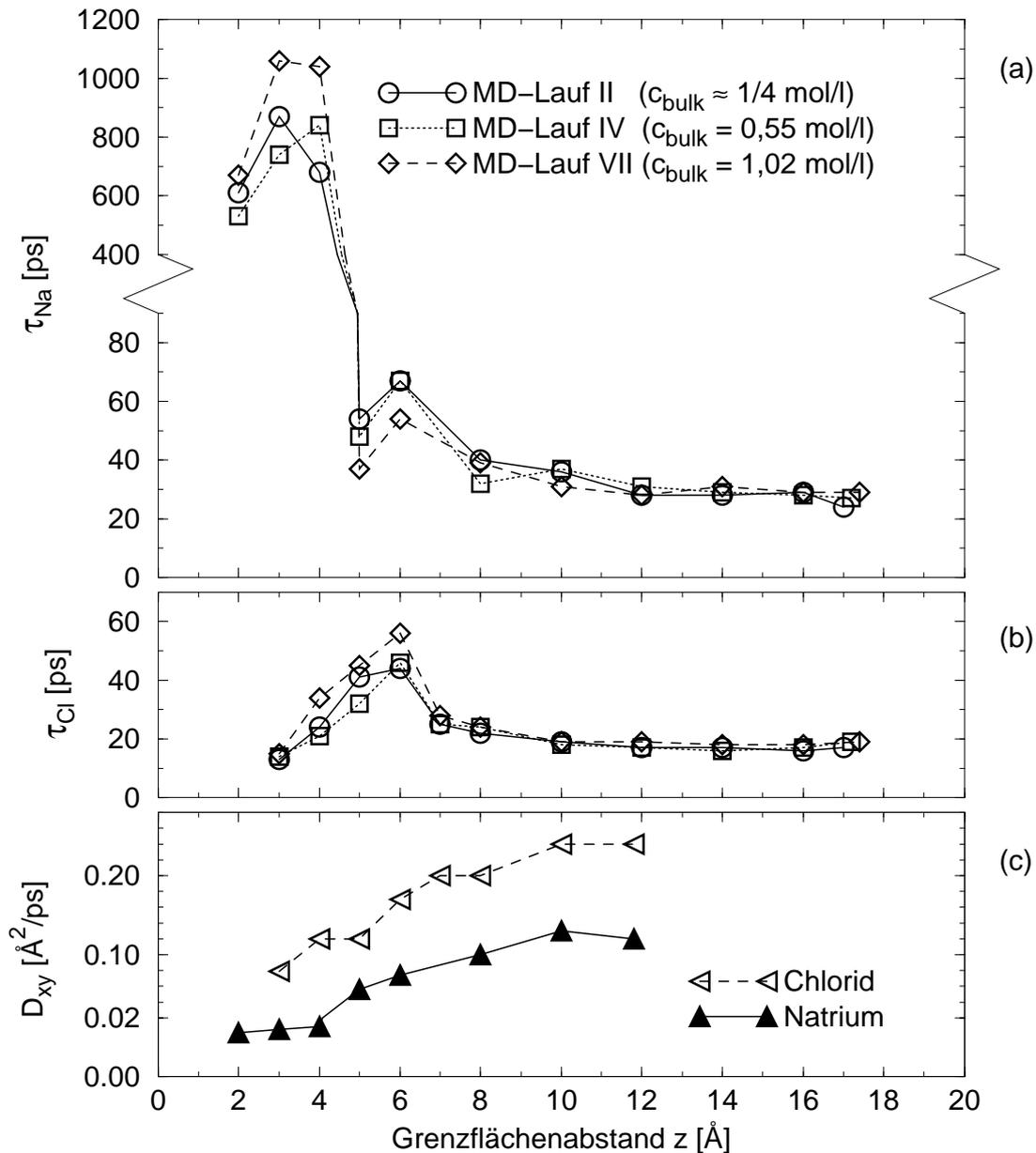


Abbildung 2.9: (a) Durchschnittliche Aufenthaltszeit  $\tau_{\text{Na}}$  der Natriumionen in einer 4 Å dicken grenzflächenparallelen Schicht als Funktion des mittleren Abstandes  $z$  der Schicht von der nächsten Grenzfläche. Die Bulk-Konzentrationen  $c_{\text{bulk}}$  reichen von etwa 1/4 mol/l bis ca. 1 mol/l. (b) Durchschnittliche Aufenthaltszeit  $\tau_{\text{Cl}}$  der Chloridionen in einer 4 Å dicken grenzflächenparallelen Schicht als Funktion des mittleren Abstandes  $z$  der Schicht von der nächsten Grenzfläche. Die betrachteten Systeme, Bulk-Konzentrationen  $c_{\text{bulk}}$  und zugehörigen Symbole sind mit denjenigen in Teil (a) identisch. (c) Mittlerer Diffusionskoeffizient  $D_{xy}$  für die Diffusion der Natrium- bzw. Chloridionen parallel zur Grenzfläche in einer 4 Å dicken grenzflächenparallelen Schicht als Funktion des mittleren Abstandes  $z$  der Schicht von der nächsten Grenzfläche. Ausschließlich Daten des MD-Laufs VI.

Der Diffusionskoeffizient  $D_{xy}$  der (zweidimensionalen) Bewegung der Ionen parallel zur Grenzfläche wird mittels der als Einstein-Beziehung bekannten Gl. (1.294) bestimmt (siehe Abschnitt 1.9.3). Das Symbol  $\vec{r}$  in Gl. (1.294) bezeichnet hier also die Projektion einer Ionenposition auf die  $xy$ -Ebene. Gemittelt wird jeweils über alle in einer 4 Å dicken grenzflächenparallelen Schicht enthaltenen Natrium- bzw. Chloridionen. Wie in Abschnitt 1.9.3 angegeben, wird  $D_{xy}$  aus der Steigung des linearen Bereiches in der Auftragung des mittleren Projektionsabstandsquadrats gegen die Zeit erhalten. So gewonnene Diffusionskoeffizienten der Natrium- und Chloridionen werden in Abb. 2.9(c) gegen den mittleren Abstand der Schicht von der nächsten Grenzfläche aufgetragen. Hier wird nur das System der MD-Simulation VI mit besonders kleiner Ausdehnung der Lösungsphase in  $z$ -Richtung (siehe S. 176) betrachtet, denn insbesondere bei Systemen mit dicker Lösungsphase zwischen den beiden Kristalloberflächen wird beobachtet, daß sich die Schwerpunkte der Lösungsphase und des Kristalls in unregelmäßiger Weise relativ zueinander bewegen, weil ja nur der Schwerpunkt des Gesamtsystems während der Simulation festgehalten wird. Dieses Artefakt bewirkt, daß die auf einen ruhenden Kristall bezogenen Diffusionskoeffizienten  $D_{xy}$  der grenzflächenparallelen Bewegung bei großen Grenzflächenabständen  $z$  zu große Werte annehmen und von der Dicke der Lösungsschicht abhängen. Aber diese Diffusionskoeffizienten hängen bei kleineren Grenzflächenabständen  $z$  als 8 Å bis 10 Å (im Bereich der am Kristall haftenden Flüssigkeitsschichten) nicht von der Lösungsschichtdicke ab und können beim System VI auch für größere Abstände  $z$  relativ zuverlässig bestimmt werden. Wie in Abb. 2.9(c) zu erkennen ist, wird der Diffusionskoeffizient der Natriumionen durch die Adsorption an der Grenzfläche um einen Faktor Fünf bis Zehn reduziert, während die Diffusionskoeffizienten der Chloridionen sich nur um einen Faktor Zwei bis Drei unterscheiden, d. h. die Adsorption vermindert auch die Natriumionenbeweglichkeit parallel zur Grenzfläche, aber nicht so stark wie die Beweglichkeit senkrecht zur Grenzfläche.

Die Chloridionendichte unmittelbar an der Grenzfläche (bis zu einem Abstand von 3,5 Å) ist nur beim System mit ca. 13molarer Bulk-Lösung (MD-Lauf XIII) groß genug für eine genaue Untersuchung. Obwohl die Beweglichkeit der Teilchen in einer übersättigten Bulk-Lösung geringer als in einer ungesättigten Lösung ist, können somit die adsorbierten Natriumionen mit Chloridionen im selben Abstandsbereich ( $z \leq 4$  Å) verglichen werden: Während sich die Chloridionen senkrecht zur Grenzfläche schneller bewegen als die Natriumionen (Aufenthaltszeit  $\tau$ : 200 ps bis 300 ps bei  $\text{Cl}^-$ , etwa 800 ps bei  $\text{Na}^+$ ), diffundieren die Chloridionen viel langsamer parallel zur Grenzfläche als die Natriumionen (Diffusionskoeffizient  $D_{xy}$ : 0,0004 Å<sup>2</sup>/ps bei  $\text{Cl}^-$ , 0,01 Å<sup>2</sup>/ps bei  $\text{Na}^+$ ). Der mittlere Abstand  $d$ , den ein Ion direkt an der Grenzfläche durch Diffusion zurücklegt und der mit der Einstein-Smoluchowski-Beziehung [138] für die Diffusion in zwei Dimensionen, also gemäß

$$d = \sqrt{4D_{xy}\tau} \quad (2.4)$$

berechnet wird, beträgt somit etwa 0,6 Å im Falle des Chlorids und ca. 6 Å beim Natrium, d. h. die adsorbierten Natriumionen diffundieren parallel zur Kristalloberfläche, während die Chloridionen in der Nähe der Oberfläche lediglich schwingen. (Zum Vergleich: In einer NaCl(001)-Schicht beträgt der mittlere Abstand zwischen benachbarten Ionen gleicher Ladung 4,0 Å.) Das unterschiedliche Verhalten der Natrium- und Chloridionen kann mit der

Hydratationsstruktur erklärt werden: Die Sauerstoffatome der Wassermoleküle in der ersten Hydratationsschicht befinden sich nahe an den Natriumionen des Kristalls und bilden so ein zweidimensionales Gitter (siehe Abschnitt 5.1.2, insbesondere Abb. 5.6 in Lit. [27]). Während die adsorbierten Natriumionen Zwischengitterplätze der Sauerstoffatomanordnung in der Nähe der Chloridionen des Kristalls besetzen (siehe Abschnitt 2.3.1.4) und folglich diffundieren können, ohne das Gitter zu zerstören, erfordert die Diffusion der Chloridionen parallel zur Grenzfläche, daß Sauerstoffatome an den Natriumionen des Kristalls ersetzt werden.

### 2.3.1.3 Hydratationszahlen

Die Hydratationszahl eines Natriumions wird hier als die Anzahl der Sauerstoffatome innerhalb der ersten Hydrathülle des Ions definiert, wobei die erste Hydrathülle durch das erste Minimum der radialen Verteilungsfunktion (RDF) zwischen Natriumionen und Sauerstoffatomen begrenzt wird. Solch eine RDF wird in Abb. 2.10(a) für unterschiedlich weit von der nächsten Grenzfläche entfernte Lösungslösungen gezeigt. Diese RDF, die praktisch nicht vom Grenzflächenabstand der Ionen abhängt (abgesehen von den grenzflächennächsten Ionen mit  $z_{\text{Na}} = 2 \text{ \AA}$ ), besitzt eine spitze intensive Bande mit einem Maximum bei einem Na-O-Abstand von  $2,2 \text{ \AA}$  sowie ein Minimum bei  $2,8 \text{ \AA}$  bis  $3,2 \text{ \AA}$ . Da die RDF ein deutliches erstes Minimum aufweist, ist die erste Hydrathülle der Natriumionen klar definiert. Die Auftragung der mittleren Hydratationszahl der Natriumionen in einer grenzflächenparallelen Schicht von  $1 \text{ \AA}$  Dicke gegen den durchschnittlichen Abstand der Schicht von der nächsten Grenzfläche wird in Abb. 2.11 gezeigt. Die an der Grenzfläche adsorbierten Natriumionen besitzen Hydratationszahlen im Bereich von  $4,2$  bis  $4,4$ , aber bei allen anderen Natriumionen liegt diese Zahl zwischen  $5,0$  und  $5,2$ . Die Hydrathülle eines Natriumions verliert also bei der Adsorption im Durchschnitt fast ein Wassermolekül, was die Vorstellung, daß sich zwischen den adsorbierten und den Kristallionen keine Wassermoleküle befinden, unterstützt.

Wie in Abb. 2.10(b) zu erkennen ist, ist auch die radiale Verteilungsfunktion (RDF) zwischen gelösten Chloridionen und Sauerstoffatomen praktisch unabhängig vom Grenzflächenabstand der Ionen (abgesehen von den grenzflächennahen Ionen mit  $z_{\text{Cl}} = 4 \text{ \AA}$ ), und die RDF zeigt ein Maximum bei einem Cl-O-Abstand von  $3,1 \text{ \AA}$  bis  $3,2 \text{ \AA}$  sowie ein Minimum bei  $3,8 \text{ \AA}$  bis  $4,1 \text{ \AA}$ . Das erste Minimum dieser RDF ist nur schwach ausgeprägt, d. h. die erste Hydrathülle der Chloridionen ist nicht klar definiert. Die Hydratationszahlen, die nicht so genau wie bei den Natriumionen ermittelt werden können, liegen bei den Chloridionen (unabhängig vom Grenzflächenabstand) etwa zwischen  $6$  und  $7,5$ .

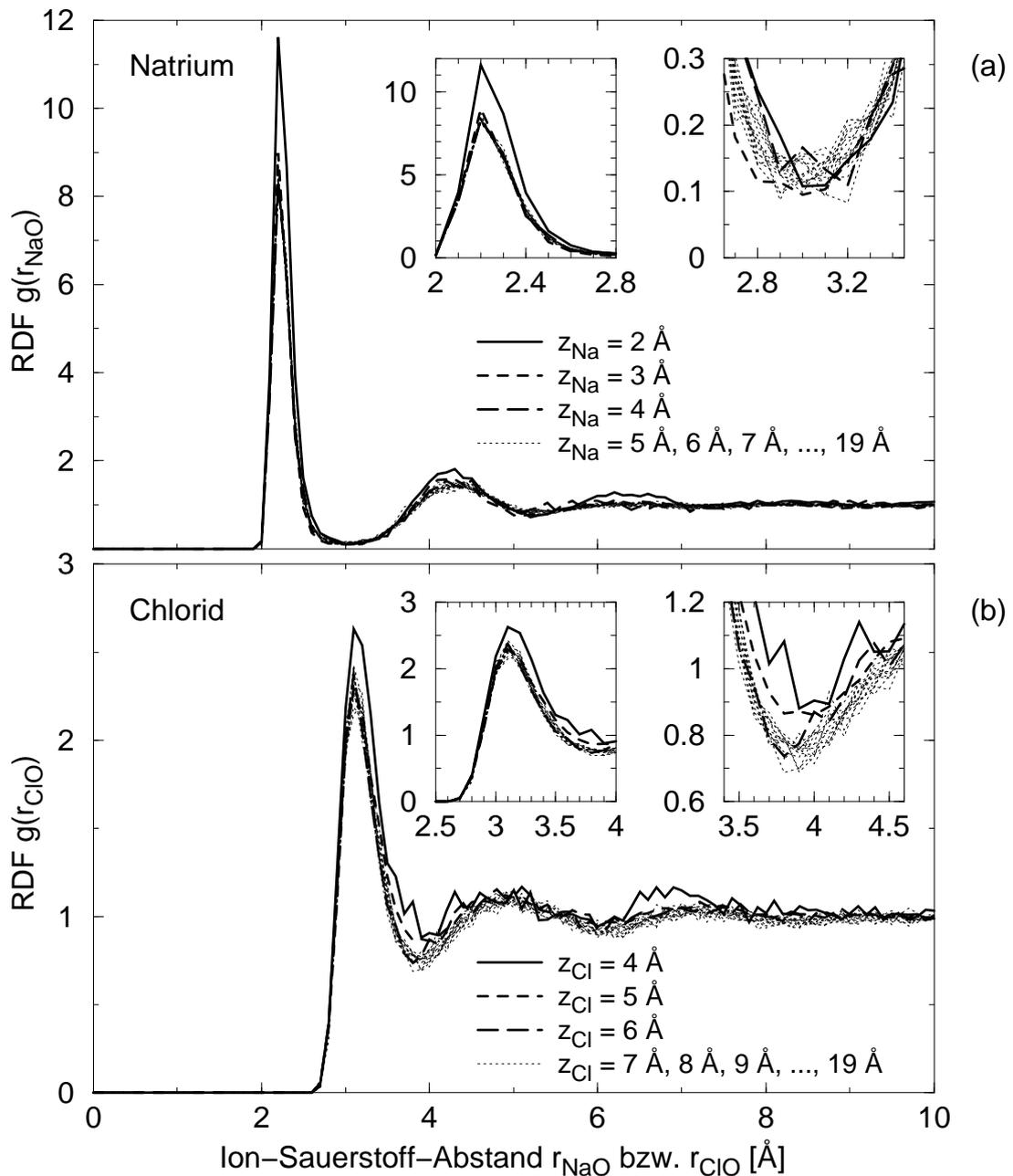


Abbildung 2.10: Radiale Verteilungsfunktionen (RDFs) zwischen gelösten Natrium- (a) bzw. Chloridionen (b) und Sauerstoffatomen der Wassermoleküle für verschiedene mittlere Grenzflächenabstände  $z$  ( $z_{\text{Na}}$  bzw.  $z_{\text{Cl}}$ ) der Ionen in einer jeweils 1 Å dicken grenzflächenparallelen Schicht (Daten aus MD-Lauf VII). Bei der Normierung der RDFs wird berücksichtigt, daß die Sauerstoffatome nicht in die Kristallphase eindringen können, d. h. im Nenner der Gl. (1.285) wird das Volumen der dünnen Kugelschale bei Bedarf durch dasjenige der durch die Grenzfläche abgeschnittenen Kugelschale ersetzt. (Hier wird nicht die formale Grenzfläche mit  $z = 0$  verwendet, sondern die reale Phasengrenze angenähert, indem der Kristall an beiden Seiten um einen halben Schichtabstand erweitert wird.)

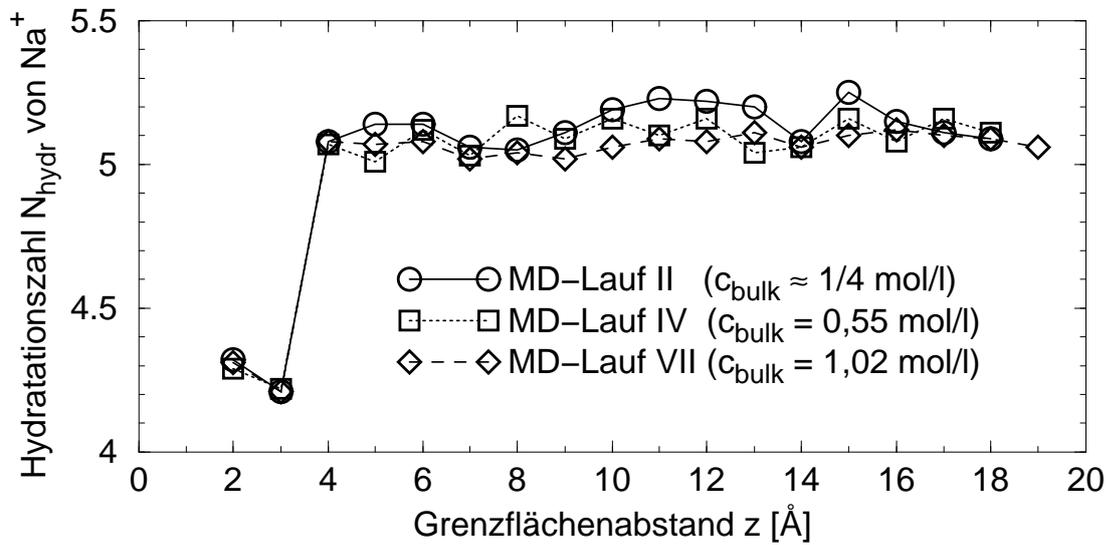


Abbildung 2.11: Durchschnittliche Hydratationszahl  $N_{hydr}$  der Natriumionen in einer grenzflächenparallelen Schicht von 1 Å Dicke als Funktion des mittleren Abstandes  $z$  der Schicht von der nächsten Grenzfläche bei drei verschiedenen NaCl-Konzentrationen  $c_{bulk}$  in der Bulk-Phase.

#### 2.3.1.4 Zweidimensionale radiale Verteilungsfunktionen

Die Verteilung gelöster Ionen innerhalb einer (dünnen) Schicht parallel zu den Grenzflächen wird charakterisiert, indem die Positionen der in der Schicht enthaltenen Ionen auf die grenzflächenparallele  $xy$ -Ebene projiziert und Verteilungsfunktionen der Projektionsabstände berechnet werden. Bei solchen Verteilungsfunktionen, die analog zu radialen Verteilungsfunktionen in homogener Lösung (bzw. in der Bulk-Phase) berechnet werden, handelt es sich um die in Abschnitt 1.9.1 eingeführten zweidimensionalen radialen Verteilungsfunktionen (2D-RDFs). Da die Genauigkeit der 2D-RDFs stark von der Anzahl der Ionen abhängt, sind alle in dieser Arbeit gezeigten 2D-RDFs für ein System mit ungefähr viermolarer NaCl-Lösung als Bulk-Phase (MD-Simulation XI) berechnet worden. Selbst in diesem Falle (mit insgesamt 80 Ionenpaaren in der Lösungsphase) beträgt die durchschnittliche Anzahl der an jeder Grenzfläche adsorbierten Natriumionen ( $z_{\text{Na}} \leq 4$  Å) nur etwa acht. Die entsprechende Anzahl der Chloridionen (mit  $z_{\text{Cl}} \leq 3,5$  Å) ist noch kleiner, nämlich ungefähr gleich 0,3. In diesem Fall besteht eine Kristallschicht aus 100 Ionen, also aus 50 Ionenpaaren.

Im oberen Teil der Abb. 2.12 wird nicht nur die zweidimensionale radiale Verteilungsfunktion (2D-RDF) der an der Grenzfläche adsorbierten Natriumionen gezeigt, sondern der Abbildungsteil enthält auch die 2D-RDF der Natriumionen in der Bulk-Phase und die 2D-RDF der Natriumionen in der äußersten Kristallschicht. Die 2D-RDF der adsorbierten Ionen zeigt weder die breite Bande, die die 2D-RDF der Bulk-Phase im Bereich um 3,5 Å aufweist, noch die schmale Bande der 2D-RDF des Kristalls bei 4 Å. Bei größeren Projektionsabständen als 5 Å bis 6 Å verhält sich die 2D-RDF der adsorbierten Natri-

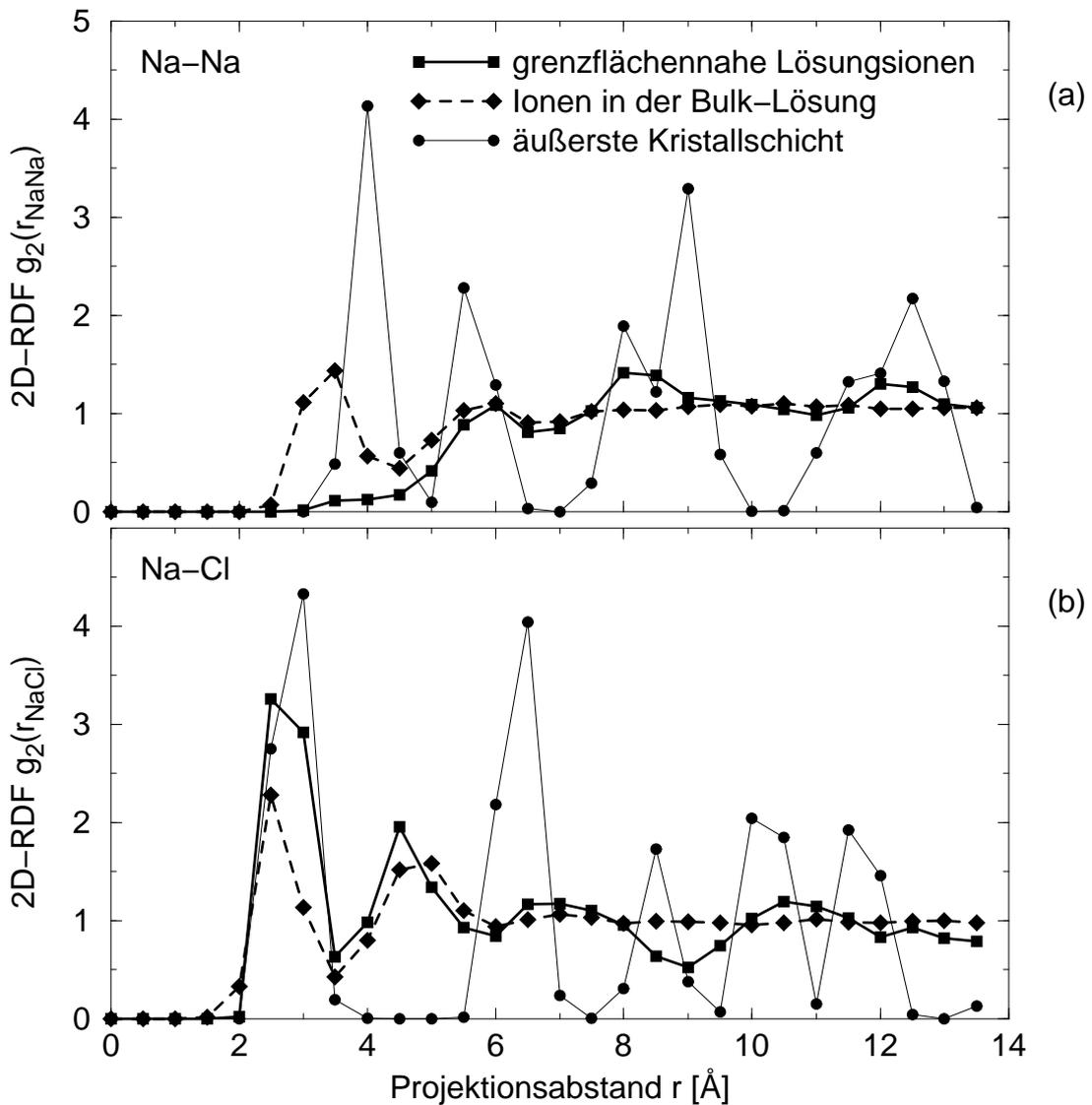


Abbildung 2.12: Verteilung der grenzflächennahen Lösungslionen: 2D-RDF  $g_2$  als Funktion des auf die  $xy$ -Ebene projizierten Abstandes  $r_{\text{NaNa}}$  (oberer Teil) bzw.  $r_{\text{NaCl}}$  (unterer Teil) zwischen den Ionen (System XI). In beiden Teilen der Abbildung bezieht sich die dicke durchgezogene Kurve (mit Quadraten) auf die Ionen nahe an der Grenzfläche, also mit  $z_{\text{Na}} \leq 4$  Å und  $z_{\text{Cl}} \leq 3,5$  Å. [Werden die 2D-RDFs für die beiden Grenzflächen einzeln betrachtet, so zeigen die 2D-RDFs der Natriumionen Unterschiede in der Größenordnung der (quadratischen) Symbole in Teil (a), d. h. die Maxima bei 6 Å, 8 Å und 12 Å sowie die Schulter bei 4 Å sind statistisch signifikant; und beide 2D-RDFs zwischen Natrium- und Chloridionen besitzen die Bande bei 2,5 Å bis 3 Å sowie das Maximum bei 4,5 Å des in Teil (b) gezeigten Durchschnitts.] Zum Vergleich zeigen die dicke gestrichelte Kurve (mit Rauten) die entsprechende (über sechs Schichten von jeweils 2 Å Dicke gemittelte) Ionenverteilung in der Bulk-Lösung und die dünne durchgezogene Linie (mit Kreisen) solch eine Ionenverteilung innerhalb der äußersten Kristallschicht.

umionen wie diejenige der Bulk-Phase – abgesehen von den kleinen Maxima bei 8 Å und 12 Å (und bei 6 Å), die den Banden der 2D-RDF des Kristalls in diesem Abstandsreich entsprechen. Die 2D-RDF zwischen adsorbierten Natriumionen und Chloridionen mit Grenzflächenabständen  $z_{Cl} \leq 3,5$  Å ist im unteren Teil der Abb. 2.12 zu finden, wo auch die 2D-RDFs zwischen Natrium- und Chloridionen in der Bulk-Phase und in der äußersten Kristallschicht dargestellt werden. Im großen und ganzen ähnelt die 2D-RDF der gelösten Ionen an der Grenzfläche der entsprechenden 2D-RDF der Bulk-Phase.

Die zweidimensionalen radialen Verteilungsfunktionen (2D-RDFs) zwischen Lösungsionen, die sich unmittelbar an der Grenzfläche befinden, und ihren jeweiligen Gegenionen in der äußersten Kristallschicht werden im oberen Teil der Abb. 2.13 gezeigt. Zum Vergleich wird auch die 2D-RDF der Natrium- und Chloridionen in zwei benachbarten Kristallschichten aufgetragen. All diese Funktionen besitzen bei kleinen Projektionsabständen unterhalb von 1 Å besonders große Werte, d. h. die gelösten Ionen werden bevorzugt an ihren jeweiligen Gegenionen auf der Kristalloberfläche adsorbiert. Die Projektionspositionen der gelösten Ionen sind breiter verteilt als diejenigen der Kristallionen, und die adsorbierten Natriumionen unterscheiden sich deutlich von den grenzflächennahen Chloridionen: Die 2D-RDF zwischen adsorbierten Natriumionen und Chloridionen der äußersten Kristallschicht zeigt an, daß eine signifikante Anzahl derartiger Ionenpaare einen Projektionsabstand im Bereich um 2 Å besitzt (auch ein Hinweis auf die Diffusion der adsorbierten Natriumionen parallel zur Grenzfläche), während die anderen beiden 2D-RDFs in diesem breiten Bereich (fast) gleich null sind (also keine Diffusion grenzflächennaher gelöster Chloridionen parallel zur Grenzfläche). Die 2D-RDF der Ionen aus benachbarten Kristallschichten ähnelt selbst bei größeren Projektionsabständen als 2 Å bis 3 Å eher der 2D-RDF zwischen grenzflächennahen Chloridionen und Natriumionen der äußersten Kristallschicht als der 2D-RDF zwischen adsorbierten Natriumionen und Chloridionen der äußersten Kristallschicht. Im unteren Teil der Abb. 2.13 werden die 2D-RDFs zwischen gelösten Natrium- bzw. Chloridionen, die sich unmittelbar an der Grenzfläche befinden, und den jeweils gleichen Ionen in der äußersten Kristallschicht sowie die 2D-RDF zwischen gleichen Ionen in zwei benachbarten Kristallschichten gezeigt. Insbesondere die ausgeprägten, bei Projektionsabständen von 3 Å bzw. 6,5 Å zu findenden Maxima in der 2D-RDF gleicher Ionen in benachbarten Kristallschichten sind in der 2D-RDF zwischen Chloridionen in der Lösung und im Kristall, aber nicht in der 2D-RDF zwischen adsorbierten Natriumionen und denjenigen im Kristall deutlich als Banden zu erkennen. Diese Ergebnisse bedeuten, daß die wenigen gelösten Chloridionen mit Grenzflächenabständen  $z_{Cl} \leq 3,5$  Å besser als die vielen adsorbierten Natriumionen zur Kristallstruktur von NaCl passen, daß also die Natriumionenadsorption nicht einfach als partielle Kristallisation allein infolge der Wechselwirkung zwischen adsorbierten und Kristallionen angesehen werden kann. Die (hier nicht angegebenen) Ergebnisse, die in MD-Simulationen mit übersättigter NaCl-Lösung als Bulk-Phase erhalten worden sind, sind praktisch identisch.

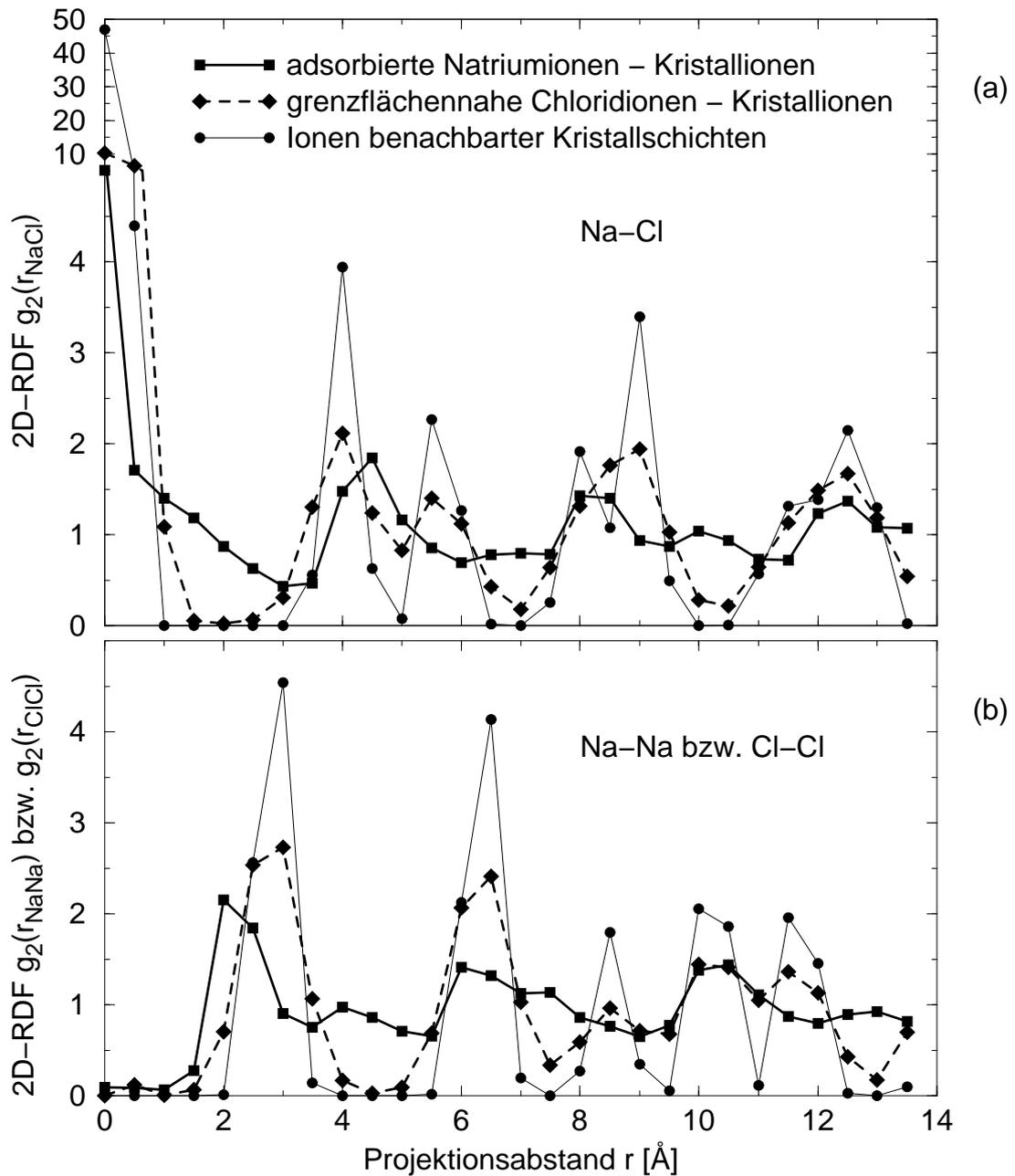


Abbildung 2.13: Verteilung der grenzflächennahen Lösungionen bezüglich der Oberflächenionen des Kristalls: 2D-RDF  $g_2$  als Funktion des auf die  $xy$ -Ebene projizierten Abstandes  $r_{\text{NaCl}}$  (oberer Teil a),  $r_{\text{NaNa}}$  bzw.  $r_{\text{ClCl}}$  (unterer Teil b) zwischen den Ionen (System XI). Dicke durchgezogene Linie (mit Quadraten): 2D-RDF zwischen adsorbierten Natriumionen ( $z_{\text{Na}} \leq 4 \text{ \AA}$ ) und Chloridionen (a) bzw. Natriumionen (b) des Kristalls; dicke gestrichelte Linie (mit Rauten): 2D-RDF zwischen grenzflächennahen Chloridionen ( $z_{\text{Cl}} \leq 3,5 \text{ \AA}$ ) und Natriumionen (a) bzw. Chloridionen (b) des Kristalls; dünne durchgezogene Linie (mit Kreisen): die entsprechende für benachbarte Kristallschichten berechnete Funktion (zum Vergleich).

### 2.3.1.5 Temperaturabhängigkeit der Dichteprofile und der durchschnittlichen Potentiale der mittleren Kraft

Dichteprofile einzelner Atomsorten und dazugehörige durchschnittliche Potentiale der mittleren Kraft (PMFs), die mittels Simulation desselben Systems bei drei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 298 K bis 348 K erhalten worden sind, werden in Abb. 2.14 gezeigt. Die Natriumionen werden in allen Fällen selektiv an der Grenzfläche adsorbiert, aber das Ausmaß der Adsorption nimmt mit steigender Temperatur ab und erreicht bei 348 K ungefähr die Hälfte des Raumtemperaturwertes. Mit wachsender Temperatur werden die in den Teilen (a) und (b) der Abb. 2.14 gezeigten normierten Dichteprofile der Natrium- und Chloridionen insgesamt glatter, d. h. die Gleichverteilung der Ionen wird zunehmend begünstigt. Vor allem nimmt das erste Maximum beider Ionen-dichteprofile mit steigender Temperatur signifikant ab, während das erste Maximum in den Dichteprofilen der Sauerstoff- und Wasserstoffatome [Teile (c) und (d) der Abb. 2.14] kaum von der Temperatur abhängt. Deshalb kann der Temperatureinfluß auf die Natriumionenadsorption an der Grenzfläche nicht auf eine drastische Änderung der Struktur der Hydratationsschichten zurückgeführt werden, sondern die Adsorption muß exotherm sein. Soll die Adsorptionsenthalpie abgeschätzt werden, indem ein angenommenes Gleichgewicht zwischen adsorbierten und in der Bulk-Phase gelösten Natriumionen in ähnlicher Weise wie die im nächsten Kapitel betrachtete Netzwerkquellung durch ungeladene Fluidteilchen bei der Abschätzung der Adsorptionsenthalpie (siehe S. 279) behandelt wird, so werden sehr grobe Näherungen benötigt: Insbesondere muß der Einfluß der Chloridionenverteilung vernachlässigt werden, und, weil kein individueller Aktivitätskoeffizient der Natriumionen, sondern nur ein mittlerer Aktivitätskoeffizient der Natrium- und Chloridionen bestimmt werden kann, muß der Aktivitätskoeffizient (also das chemische Exzeßpotential) der Natriumionen (in hochkonzentrierter Elektrolytlösung!) als unabhängig von der (lokalen) Konzentration angesehen werden, so daß die Aktivitäten in der Rechnung durch Konzentrationen ersetzt werden können. Wegen der aus diesen Näherungen resultierenden, unbekannt systematischen Fehler kann die Adsorptionsenthalpie der Natriumionen hier nicht zuverlässig abgeschätzt werden. Die durchschnittlichen PMFs der Natrium- und Chloridionen, die mit Gl. (1.292) aus den Dichteprofilen in den Teilen (a) und (b) der Abb. 2.14 berechnet worden sind und die in den Teilen (e) und (f) derselben Abbildung gezeigt werden, hängen nur geringfügig von der Temperatur ab. So wird z. B. der kleinste Wert des durchschnittlichen PMFs der Natriumionen (beim Grenzflächenabstand von 2,5 Å) lediglich um 1,4 kJ/mol (von -4,9 kJ/mol auf -3,5 kJ/mol) erhöht, wenn die Temperatur um 50 K zunimmt. Der Versuch, die Freie Adsorptionsenthalpie der Natriumionen aus den durchschnittlichen PMFs und daraus die Adsorptionsenthalpie zu ermitteln, erfordert dieselben groben Näherungen wie die oben erwähnte Behandlung eines Verteilungsgleichgewichts der Natriumionen.

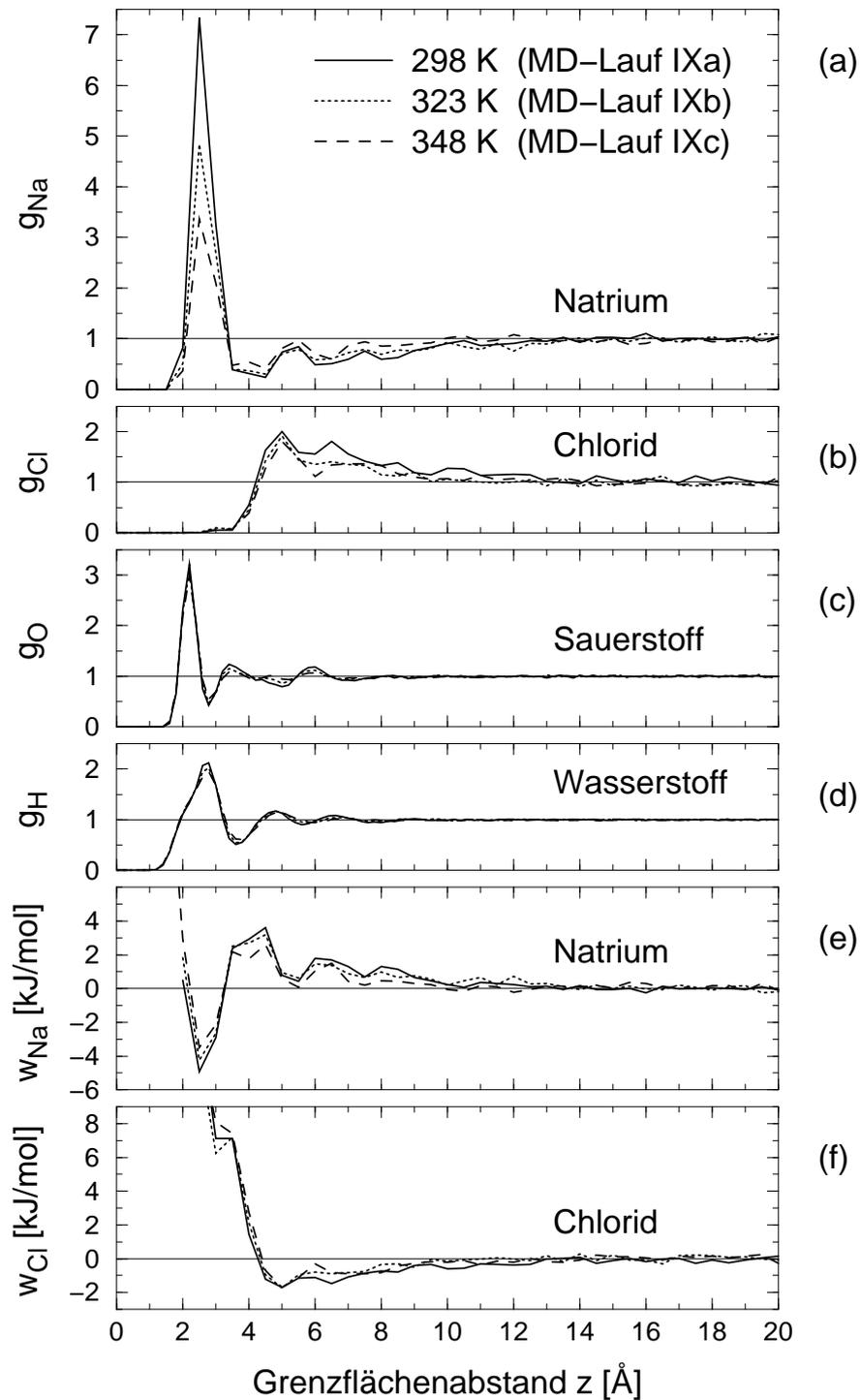


Abbildung 2.14: Normiertes Dichteprofil  $g(z)$  für jede einzelne Atomsorte (Teile a bis d) bzw. durchschnittliches Potential  $w(z)$  der mittleren Kraft für beide Ionensorten (Teile e und f) als Funktion des Abstandes  $z$  von der nächsten Grenzfläche bei drei verschiedenen Temperaturen. (Alle Größen der Ionen sind über  $0,5$  Å dicke, aber  $g_{\text{O}}$  und  $g_{\text{H}}$  über  $0,2$  Å dicke grenzflächenparallele Schichten gemittelt.)

### 2.3.2 Vergleich unterschiedlicher Wassermodelle

Zur Untersuchung der Frage, ob bzw. wie das Wassermodell die Ergebnisse beeinflusst, sind zwei MD-Simulationen mit verschiedenen Wassermodellen, nämlich dem polarisierbaren SPC/E-P-Modell (MD-Lauf X) und dem unpolarisierbaren SPC/E-Wasser (MD-Lauf XIV), durchgeführt worden, aber in beiden Fällen sind dieselben Ion-Ion- und Ion-Wasser-Wechselwirkungen sowie dieselbe Kristallgröße, Anzahl gelöster Ionen und Wassermolekülzahl eingesetzt worden. Die so erhaltenen Resultate werden in Abb. 2.15 dargestellt. Das wichtigste Ergebnis besteht darin, daß die beim SPC/E-P-Wasser beobachtete starke, selektive Natriumionenadsorption beim SPC/E-Wasser nicht auftritt. Das Dichteprofil der Natriumionen in SPC/E-Wasser zeigt eine Feinstruktur, zu der zwei nicht allzuhohe Maxima beim Grenzflächenabstand von 4,0 Å bzw. 5,2 Å und eine Schulter bei 2 Å bis 3 Å gehören. Die mit den beiden Wassermodellen erhaltenen Dichteprofile der Chloridionen unterscheiden sich voneinander zwar signifikant, aber weniger deutlich als diejenigen der Natriumionen. Wird die Nettoladung der Ionen, die sich zwischen der Grenzfläche und einer grenzflächenparallelen Ebenen im Abstand  $z$  von weniger als 6 Å bis 8 Å befinden, berechnet, indem die Differenz zwischen der Natrium- und Chloridionendichte im Bereich von 0 Å bis  $z$  über den Grenzflächenabstand integriert wird, so erweist sich diese Nettoladung selbst beim SPC/E-Wasser als positiv, aber als viel kleiner als beim polarisierbaren Modell, d. h. die Natriumionen werden in beiden Fällen bevorzugt adsorbiert, und dieser Effekt wird noch deutlich verstärkt, wenn die Polarisation der Wassermoleküle explizit berücksichtigt wird. Das Dichteprofil der Sauerstoff- und Wasserstoffatome des SPC/E-P- bzw. SPC/E-Wassers hängt in weiten Bereichen nicht oder kaum vom verwendeten Wassermodell ab: Insbesondere die erste Bande des Sauerstoffatomdichteprofiles mit einem Maximum bei 2,0 Å bis 2,2 Å sowie die erste Bande des Wasserstoffatomdichteprofiles mit einem Maximum bei 2,6 Å bis 2,8 Å und einer Schulter bei etwa 2 Å sind bei beiden Wassermodellen fast identisch. Allerdings unterscheiden sich die Sauerstoffatomdichteprofile im Bereich der schwach ausgeprägten zweiten und dritten Bande (zwischen 3 Å und 6 Å) merklich voneinander. Die durchschnittlichen PMFs, die aus den Dichteprofilen im oberen Teil der Abb. 2.15 nach Gl. (1.292) erhalten werden, werden im unteren Teil derselben Abbildung gezeigt. Während die durchschnittlichen PMFs im Falle der Sauerstoff- bzw. Wasserstoffatome (abgesehen von den Sauerstoff-PMFs bei 3 Å bis 6 Å) nahezu identisch sind, unterscheiden sich die durchschnittlichen PMFs bei den Natrium- bzw. Chloridionen signifikant, wenn auch nur wenig voneinander. Selbst das Potential der Natriumionen beim Grenzflächenabstand von 2,6 Å wird lediglich um ca. 8 kJ/mol verringert, wenn die Polarisation explizit in das Wassermodell eingeführt wird.

Beim Vergleich der mit den beiden Wassermodellen erhaltenen Ionenverteilungen wird deutlich, daß die Wassermoleküle die Verteilung insbesondere der Natriumionen nicht nur beeinflussen, sondern sogar bestimmen. Die an der Grenzfläche beobachtete starke Natriumionenadsorption, die beim SPC/E-P-, aber nicht beim SPC/E-Wasser auftritt, kann nicht auf unmittelbare Wechselwirkungen zwischen gelösten und Kristallionen zurückgeführt werden, sondern wird durch die Hydratationsschichten verursacht, so daß kleine, in den Sauerstoff- und Wasserstoffatomdichteprofilen nicht klar zu erkennende Unterschie-

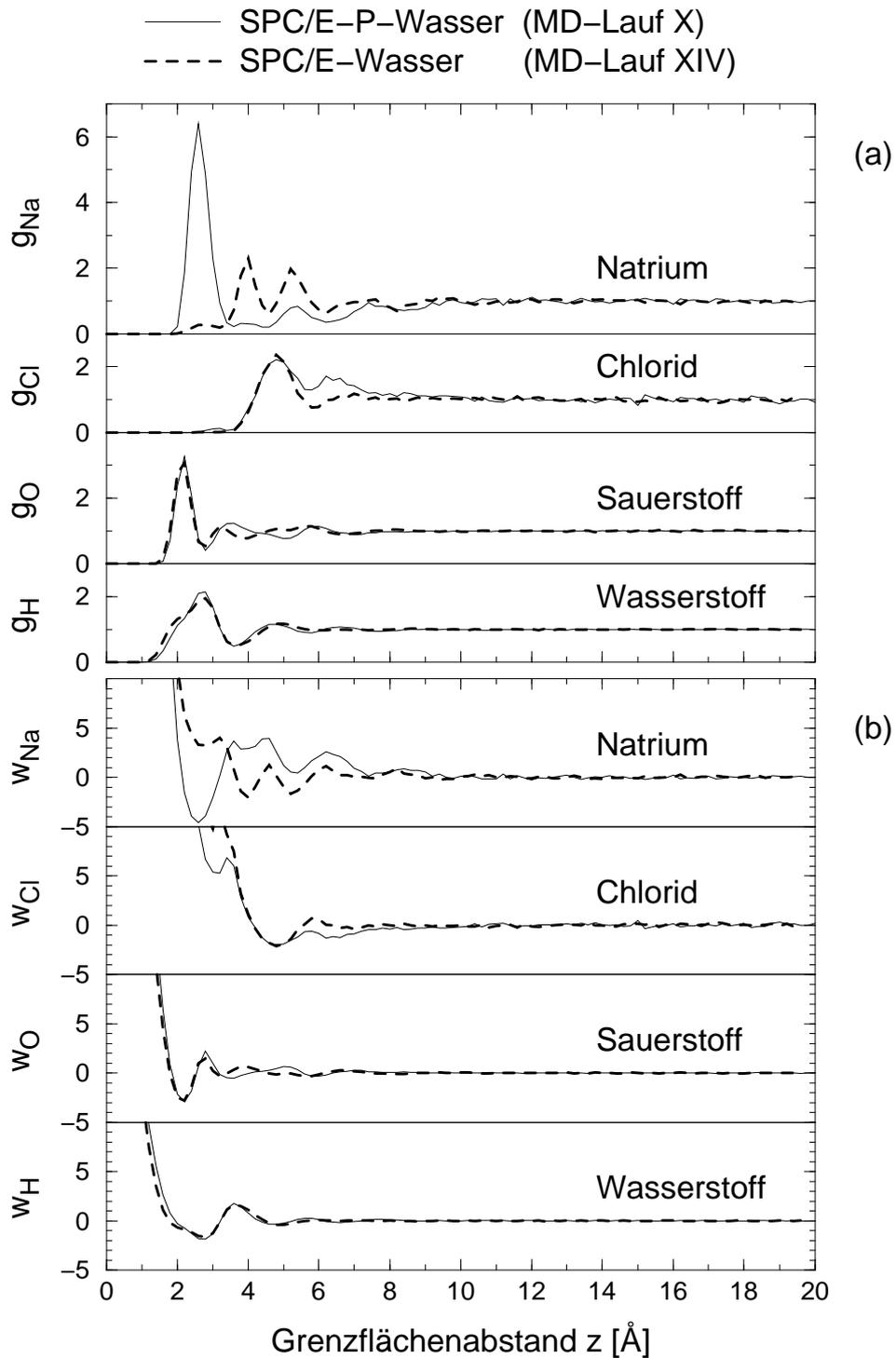


Abbildung 2.15: Normiertes Dichteprofil  $g(z)$  (oberer Teil) und durchschnittliches Potential der mittleren Kraft  $w(z)$  (unterer Teil) als Funktion des Abstands  $z$  für jede einzelne Atomsorte beim Einsatz zweier unterschiedlicher Wassermodele (alle Größen über  $0,2 \text{ \AA}$  dicke Schichten gemittelt). Die PMFs sind in der Einheit  $\text{kJ/mol}$  gegeben.

de in der Wasserstruktur zu sehr großen Unterschieden in den Ionenverteilungen führen können. Also beeinflusst die NaCl(001)-Oberfläche die Verteilung der gelösten Ionen durch die an der Grenzfläche ausgebildeten Hydratationsschichten.

### 2.3.3 Dipolmomentprofile des SPC/E-P-Wassers

Für reines SPC/E-P-Wasser und drei NaCl-Lösungen verschiedener Bulk-Konzentration im Kontakt mit der NaCl(001)-Grenzfläche zeigt die Abbildung 2.16(a) das Dipolmomentprofil, also die Auftragung des mittleren Dipolmomentbetrags derjenigen polarisierbaren Wassermoleküle, deren Schwerpunkt jeweils in einer dünnen grenzflächenparallelen Schicht liegt, gegen den mittleren Grenzflächenabstand der Schicht. Das durchschnittliche Dipolmoment des reinen Wassers beträgt in der Bulk-Phase ungefähr 2,70 D, fällt aber unmittelbar an der Grenzfläche auf 2,63 D ab, was mit den Ergebnissen von Stöckelmann (et al.) [27, 74] übereinstimmt (vgl. aber Fußnote 4 auf S. 173). Bei den Wassermolekülen mit einem größeren Grenzflächenabstand  $z$  als ca. 5 Å, also bei den Molekülen im Bereich von der dritten Hydratationsschicht bis in die Bulk-Phase nimmt das Dipolmoment mit wachsender NaCl-Konzentration leicht ab, und es erreicht einen Wert von 2,67 D in etwa viermolarer Bulk-Lösung. Im Gegensatz dazu nimmt das durchschnittliche Dipolmoment der Wassermoleküle bei  $z \leq 2,4$  Å, also direkt an der Grenzfläche zu, wenn die NaCl-Konzentration in der Bulk-Phase erhöht wird (gültig bei ungesättigter Bulk-Lösung). Im Falle der ungefähr viermolaren Bulk-Phase ist das durchschnittliche Dipolmoment bei  $z \leq 2,0$  Å (mit 2,68 D) sogar etwas größer als der Wert (von 2,67 D) in der Bulk-Phase. Alle Dipolmomentprofile weisen eine gewisse Feinstruktur auf: ein deutliches Maximum von 2,70 D bis 2,71 D bei Abständen von 3,2 Å bis 3,6 Å in der zweiten Hydratationsschicht (2,8 Å bis 5,0 Å), zumindest ein schwach ausgeprägtes Maximum bei 5,6 Å bis 6,0 Å in der dritten Hydratationsschicht (5,0 Å bis ca. 7 Å) und zwei (z. T. schwach ausgeprägte) Minima, die sich ungefähr an der Grenze zwischen der ersten und zweiten bzw. zwischen der zweiten und dritten Hydratationsschicht befinden.

Die Abnahme des Dipolmoments in der Bulk-Phase bei zunehmender Salzkonzentration kann damit erklärt werden, daß die Ionen die Wasserstruktur stören. Allerdings wird das durchschnittliche Dipolmoment des Wassers in der ungefähr viermolaren Bulk-Lösung im Vergleich zum reinen Wasser nur um 0,03 D erniedrigt, während das Dipolmoment des SPC/E-P-Wasserdampfes (1,86 D, siehe Tab. 1.3) den Flüssigphasenwert um etwa 0,8 D unterschreitet. Diese Interpretation wird dadurch bestätigt, daß das Dipolmoment mit steigender Temperatur generell abnimmt, wie anhand der in Abb. 2.16(b) gezeigten Dipolmomentprofile zu erkennen ist. Wenn die Temperatur von 298 K auf 348 K erhöht wird, bleibt die Struktur der Dipolmomentprofile im großen und ganzen erhalten, aber die Details der Struktur werden unschärfer. Die Abnahme des mittleren Dipolmoments der Wassermoleküle in der etwa einmolaren Bulk-Lösung mit steigender Temperatur entspricht der von Stöckelmann [27] beim reinen SPC/E-P-Wasser in homogener Phase beobachteten Reduktion des Dipolmoments von ca. 2,7 D bei etwa 300 K auf ca. 2,6 D bei etwa 350 K.

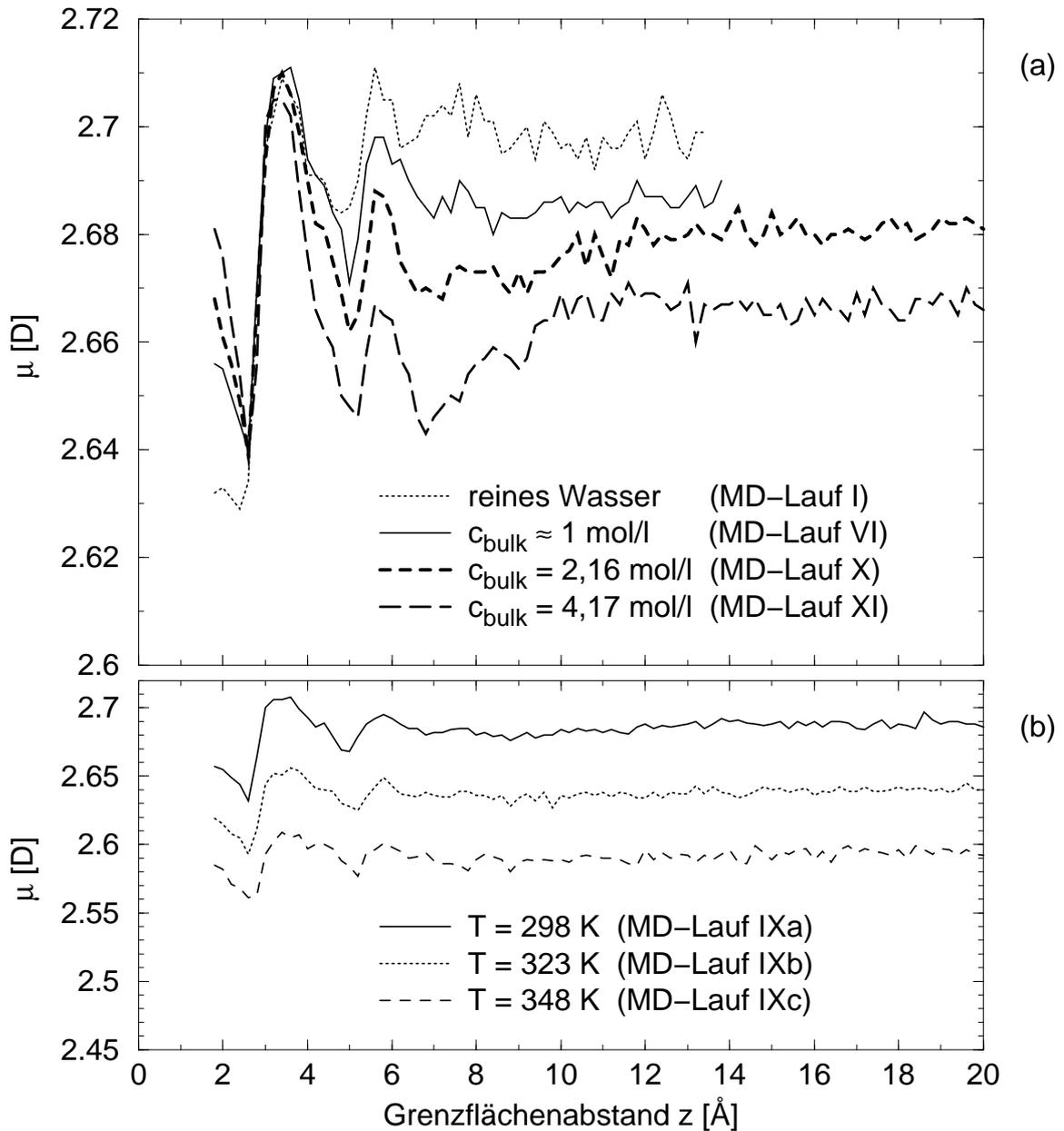


Abbildung 2.16: Durchschnittliches Dipolmoment  $\mu$  des SPC/E-P-Wassers jeweils in einer  $0,2 \text{ \AA}$  dicken grenzflächenparallelen Schicht als Funktion des mittleren Abstandes  $z$  der Schicht von der nächsten Grenzfläche. Abhängigkeit des Dipolmomentprofils: (a) von der Bulk-Konzentration  $c_{\text{bulk}}$  bei einer Temperatur von 298 K, (b) von der Temperatur  $T$  bei etwa einmolaren Bulk-Lösungen.

## 2.4 Diskussion und Schlußfolgerungen

Die in diesem Kapitel vorgestellten Molekulardynamik-Simulationen haben ergeben, daß bei allen verwendeten Modellen für wäßrige Kochsalzlösungen im Kontakt mit der NaCl(001)-Grenzfläche zumindest eine schwache selektive Natriumionenadsorption auftritt. Beim SPC/E-P-Wassermodell ist diese Adsorption stark und exotherm. Diese Beobachtung steht im Einklang damit, daß NaCl-Partikel in gesättigter Salzlösung eine Oberflächenladung mit positivem Vorzeichen besitzen, was Miller et al. [109] experimentell nachgewiesen haben, indem sie die elektrophoretische Beweglichkeit der Partikel im Ungleichgewicht (d. h. bei Auflösung) mittels Laser-Doppler-Elektrophorese (zur Bestimmung kleinster Partikelgeschwindigkeiten) gemessen haben. Die Schlußfolgerungen, die Ohtaki et al. [103] aus der simulierten Auflösung eines NaCl-Kristalls in Wasser gezogen haben (vgl. Abschnitt 2.1, S. 170), weisen darauf hin, daß die Wassermoleküle selbst dann die Adsorption der Natriumionen verursachen können, wenn die Natriumionen stärker als die Chloridionen hydratisiert werden.

Bei der Simulation der Adsorption von Ionen und SPC/E-Wassermolekülen an der sauberen NaCl(001)-Oberfläche (im Vakuum) erhielten Shinto et al. [95] für die Adsorption sowohl der Natrium- als auch der Chloridionen an ihren jeweiligen Gegenionen eine Adsorptionsenergie von ungefähr -20 kJ/mol. Die von ihnen angegebene Adsorptionsenergie für Wasser hängt stark von der Adsorptionsstelle auf der Oberfläche ab und beträgt ca. -10 kJ/mol an einem Chloridion bzw. -43 kJ/mol an einem Natriumion [104]. Auch das SPC/E-P-Wasser von Stöckelmann (et al.) [27, 74] wird bevorzugt an den Natriumionen einer solchen NaCl(001)-Oberfläche adsorbiert, und die Autoren bestimmten an dieser Stelle eine Adsorptionsenergie von -36 kJ/mol. Diese Zahlen weisen darauf hin, daß an den Chloridionen der NaCl(001)-Oberfläche die Adsorption der Natriumionen gegenüber der Wasseradsorption begünstigt wird und daß an den Oberflächennatriumionen die Wasseradsorption gegenüber derjenigen der Chloridionen bevorzugt wird. Die Zahlen passen auch zu der Hydratationsstruktur, die bei Simulation kondensierter Wasserphasen an der NaCl(001)-Grenzfläche mit dem SPC/E- [104] bzw. SPC/E-P-Modell [27] beobachtet worden ist: Die Sauerstoffatome der ersten Hydratationsschicht befinden sich in beiden Fällen nahe an den Natriumionen des Kristalls.

Bei kondensierten wäßrigen Phasen im Kontakt mit der NaCl(001)-Grenzfläche verhält sich die Ionenadsorption jedoch nicht analog zur Adsorption an der sauberen Oberfläche. Beispielsweise ist das von Shinto et al. für Natrium- und Chloridionen in SPC/E-Wasser an der NaCl(001)-Grenzfläche erhaltene (ungemittelte) Potential der mittleren Kraft (PMF) im allg. viel größer als die potentielle Energie der Ionen beim entsprechenden Abstand von der sauberen Oberfläche [95]. Das PMF der adsorbierten Natriumionen ist sogar positiv, und das PMF der Natriumionen besitzt Energiebarrieren von etwa 10 kJ/mol, die in der Potentialkurve der Natriumionen an der sauberen Oberfläche nicht vorkommen, was den Einfluß der Hydratationsschichten unterstreicht. Hier ist zu bemerken, daß die im Rahmen der vorliegenden Arbeit berechneten durchschnittlichen PMFs der Ionen im allg. unterhalb der von Shinto et al. bestimmten (und von ihnen auch als „Profile der Freien Energie“ bezeichneten) PMFs liegen. Shinto et al. [95] haben ihre PMFs jeweils durch Integration der auf ein gelöstes Ion wirkenden Kraft entlang einer Senkrechten zur

Grenzfläche durch ein Gegenion auf der Kristalloberfläche ermittelt, während die durchschnittlichen PMFs dieser Arbeit aus über grenzflächenparallele Schichten gemittelten Ionendichteprofilen berechnet worden sind (siehe Abschnitt 1.9.2). Stefanovich et al. [108] haben die Adsorption von Natrium- und Chloridionen sowie von Wassermolekülen sowohl an der NaCl(001)-Grenzfläche im Kontakt mit einem dielektrischen Kontinuum als Wassermodell als auch an der sauberen NaCl(001)-Oberfläche untersucht, und sie haben im Falle der kondensierten Wasserphase viel kleinere Absolutbeträge für die Adsorptionsenergie als im anderen Falle erhalten. Die Verfasser sind zu dem Schluß gekommen, daß an der NaCl(001)-Wasser-Grenzfläche adsorbierte Wassermoleküle eher hydratisierten Molekülen, die durch die Grenzfläche gestört werden, als an der sauberen Oberfläche adsorbierten Wassermolekülen, die durch die wäßrige Phase gestört werden, entsprechen.

Dennoch ermöglichen die Unterschiede zwischen dem SPC/E-Wassermodell und seiner polarisierbaren Version, dem SPC/E-P-Modell, die folgende Interpretation für die bevorzugte Adsorption der Natriumionen nahe an der Kristalloberfläche. Das Wasser wird ziemlich stark an die Natriumionen des Kristalls gebunden, und die Wasserstruktur wird unter dieser Randbedingung optimiert, was mit der niedrigen Chloridionenkonzentration bei Grenzflächenabständen unterhalb von 4 Å im Einklang steht. Wahrscheinlich deformieren die gelösten Natriumionen beim Bestreben, die günstigen Plätze an den Chloridionen der Kristalloberfläche zu besetzen, die Wasserstruktur nahe der Grenzfläche. Die resultierende Spannung wird leichter abgebaut, wenn das Wassermodell zusätzliche Freiheitsgrade durch Ladungsumverteilung besitzt. Diese Argumentation untermauert auch die Ansicht, daß ein polarisierbares Modell in stark heterogener Umgebung besser geeignet ist als ein unpolarisierbares Modell. Jedoch gibt es keine quantitativen experimentellen Daten, mit denen entschieden werden kann, welches der beiden Wassermodelle die Realität besser beschreibt. Also sind zur Klärung dieser Frage weitere Experimente und Simulationen experimentell stabiler Grenzflächen erforderlich.

## 2.5 Zusammenfassung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit, der in diesem Kapitel beschrieben wird, sind chemisch realistische Modelle für wäßrige Kochsalzlösungen im Kontakt mit kristallinem Natriumchlorid mittels Molekulardynamik simuliert worden. Insbesondere die strukturellen und dynamischen Eigenschaften der gelösten Ionen werden charakterisiert. Hier stellt sich auch die Frage nach der Bedeutung der Wasserpolarisation.

Die Grenzflächeneigenschaften von Alkalihalogenidpartikeln in ihrer gesättigten Lösung besitzen erhebliche technische Bedeutung, z. B. bei der industriellen Trennung von Natrium- und Kaliumchlorid durch Flotation. Da atmosphärische Meersalzpartikel zum großen Teil aus Natriumchlorid bestehen und in einigen Fällen wasserbedeckte Kristalle bilden, spielt die Grenzfläche zwischen NaCl-Kristall und wäßriger Phase auch in der Umweltchemie eine Rolle.

Die im Rahmen dieser Arbeit simulierten heterogenen Systeme bestehen jeweils aus einem Kochsalzkristall mit beweglichen Ionen sowie einer wäßrigen Phase, und jede Grenz-

fläche wird durch eine NaCl(001)-Schicht gebildet. In den meisten Fällen handelt es sich bei der wässrigen Phase um eine Kochsalzlösung unterschiedlicher Konzentration, wird das Wasser durch das polarisierbare SPC/E-P-Modell mit variablen Partialladungen beschrieben und beträgt die Simulationstemperatur 298 K. Aber in zwei Fällen wird bei erhöhter Temperatur simuliert, und in jeweils einem Fall besteht die wässrige Phase aus reinem SPC/E-P-Wasser bzw. aus einer Kochsalzlösung, die mit dem unpolarisierbaren SPC/E-Wassermodell behandelt wird. Unabhängig vom eingesetzten Wassermodell werden stets dieselben Ion-Ion-Wechselwirkungen sowie dieselben an das SPC/E-P-Modell angepaßten Ion-Wasser-Wechselwirkungen benutzt. Hier werden nur Fälle, in denen sich die NaCl(001)-Grenzfläche im Kontakt mit der wässrigen Phase als metastabil erweist, betrachtet. Die in den Simulationen der vorliegenden Arbeit erhaltene Dichte wässriger NaCl-Lösungen (in der Bulk-Phase) stimmt bei 298 K und 1 bar sehr gut mit dem jeweiligen experimentellen Wert überein.

Die Verteilung der gelösten Natrium- und Chloridionen senkrecht zur NaCl(001)-Grenzfläche wird durch Dichteprofile und daraus berechnete durchschnittliche Potentiale der mittleren Kraft (PMFs) charakterisiert. Mit dem SPC/E-P-Wassermodell wird untersucht, wie die Dichteprofile und durchschnittlichen PMFs der Ionen bei 298 K von der Salzkonzentration in der Bulk-Phase und wie sie im Falle etwa einmolarer Bulk-Lösungen von der Temperatur abhängen. Mit dem SPC/E-Wassermodell werden die Ionendichteprofile und zugehörigen durchschnittlichen PMFs für ein System bei 298 K ermittelt. Zum Vergleich werden auch die Dichteprofile der Sauerstoff- und Wasserstoffatome der Wassermoleküle sowie in einigen Fällen auch deren durchschnittliche PMFs bestimmt. Dipolmomentprofile der SPC/E-P-Wassermoleküle werden in Abhängigkeit von der Salzkonzentration in der Bulk-Lösung und von der Temperatur ermittelt. Alle folgenden Größen der Ionen in der Nähe der Grenzfläche und in der Bulk-Phase werden mit dem SPC/E-P-Modell bei 298 K berechnet. Zweidimensionale radiale Verteilungsfunktionen dienen zur Charakterisierung der Ionenverteilung parallel zur NaCl(001)-Grenzfläche. Die Hydratationszahlen der Ionen (insbesondere der Natriumionen) werden unter Berücksichtigung der radialen Verteilungsfunktion zwischen den jeweiligen Ionen und den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle gewonnen. Die Beweglichkeit der Ionen senkrecht zur Grenzfläche wird durch die Ionenaufenthaltszeit in dünnen grenzflächenparallelen Schichten, diejenige parallel zur Grenzfläche durch den Diffusionskoeffizienten der zweidimensionalen Bewegung beschrieben.

Bei allen im Rahmen der vorliegenden Arbeit simulierten heterogenen Systemen ist beobachtet worden, daß die Natriumionen der Salzlösung selektiv an der NaCl(001)-Grenzfläche adsorbiert werden. Beim Einsatz des SPC/E-P-Wassermodells ist diese Natriumionenadsorption stark und exotherm. Dieser Natriumionenadsorption entspricht die experimentelle Beobachtung, daß Natriumchloridpartikel in ihrer gesättigten Lösung eine positive Oberflächenladung besitzen [109]. Wie in dieser Arbeit gezeigt worden ist, resultiert die Natriumionenadsorption nicht aus direkten Wechselwirkungen der adsorbierten Ionen mit dem NaCl-Kristall, sondern aus der Struktur der Hydratationsschichten an der NaCl(001)-Grenzfläche. Die Hydratationsstruktur verursacht auch die Feinstruktur, die in den Ionendichteprofilen und in den Dipolmomentprofilen des SPC/E-P-Wassers zu erkennen ist. Werden die mit dem SPC/E- und dem SPC/E-P-Wassermodell erhaltenen

Dichteprofile miteinander verglichen, so wird klar, daß kleine Unterschiede in der Wasserstruktur zu großen Unterschieden in den Ionenverteilungen führen können. Insbesondere das Natriumionendichteprofil wird stark durch die Wasserpolarisation beeinflusst, obwohl solch ein großer Effekt in den Dichteprofilen der Sauerstoff- und Wasserstoffatome nicht auftritt. Die bei 298 K mit dem SPC/E-P-Wassermodell erhaltenen, auf die Konzentration der Bulk-Phase normierten Dichteprofile der Natriumionen hängen kaum von der Bulk-Konzentration ab, d. h. allein die Hydratationsstruktur bestimmt die Natriumionendichteprofile. Dagegen werden die entsprechenden Dichteprofile der Chloridionen signifikant von der Bulk-Konzentration beeinflusst, was auf die Bedeutung der elektrostatischen Wechselwirkungen hinweist, auch wenn die Feinstruktur der Chloridionendichteprofile aus der Hydratationsstruktur resultiert. Die durchschnittlichen Potentiale der mittleren Kraft besitzen in allen Fällen ziemlich kleine Absolutbeträge. Durch die starke Grenzflächenadsorption im Falle des SPC/E-P-Wassers wird die Beweglichkeit der Natriumionen insbesondere senkrecht zur Grenzfläche sehr stark verringert, während die Chloridionenbeweglichkeit in geringerem Maße mit dem Grenzflächenabstand variiert. Die adsorbierten Natriumionen diffundieren parallel zur Grenzfläche, aber nicht die grenzflächennahen Chloridionen. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß die erste Hydratationsschicht, deren Wasser-Sauerstoffatome sich an den Natriumionen der Kristalloberfläche befinden, durch die Diffusion der gelösten Natriumionen, die sich an den „Zwischengitterplätzen“ der Hydratationsstruktur nahe den Chloridionen der Kristalloberfläche aufhalten, nicht allzustark gestört wird, während diffundierende Chloridionen mit Wasser-Sauerstoffatomen um die Positionen an den Kristallnatriumionen konkurrieren.

Da sich beim Einsatz des SPC/E-P-Wassermodells die an der NaCl(001)-Grenzfläche adsorbierten Natriumionen in der ersten bzw. zwischen der ersten und zweiten Hydratationsschicht aufhalten, können sich keine Wassermoleküle zwischen den adsorbierten Natriumionen und den Kristallionen befinden. Ferner wird die durchschnittliche Hydratationszahl der Natriumionen durch die Adsorption fast um eins erniedrigt. Trotzdem kann die Adsorption der Natriumionen nicht als partielle Kristallisation infolge direkter Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten und den Kristallionen angesehen werden, denn die Anordnung der wenigen grenzflächennahen Chloridionen paßt besser als diejenige der vielen adsorbierten Natriumionen zur Kristallstruktur von NaCl, was in zweidimensionalen radialen Verteilungsfunktionen zu erkennen ist. Wird die Wechselwirkung von Natrium- und Chloridionen sowie von SPC/E- und SPC/E-P-Wassermolekülen mit einer sauberen NaCl(001)-Oberfläche im Vakuum betrachtet, so kann aus Literaturdaten [95, 104, 27, 74] geschlossen werden, daß an den Natriumionen der Kristalloberfläche bevorzugt Wassermoleküle statt Chloridionen und an den Kristallchloridionen selektiv Natriumionen statt Wassermoleküle gebunden werden. Dennoch kann die Natriumionenadsorption an der NaCl(001)-Grenzfläche im Kontakt mit einer wäßrigen Lösung nicht erklärt werden, ohne die Hydratationsschichten zu berücksichtigen. Schließlich kann die Ionenadsorption an der NaCl(001)-Grenzfläche zu einer kondensierten wäßrigen Phase nicht unmittelbar mit der Ionenadsorption an der NaCl(001)-Oberfläche im Vakuum verglichen werden; z. B. kann das (durchschnittliche) Potential der mittleren Kraft der Ionen in der wäßrigen Lösung an der NaCl(001)-Grenzfläche nicht mit der potentiellen Energie der Ionen im Vakuum an der NaCl(001)-Oberfläche identifiziert werden.

Man kann sich fragen, wie die Hydratationsschichten aus SPC/E- bzw. SPC/E-P-Wassermolekülen an der NaCl(001)-Grenzfläche die unterschiedliche Natriumionenverteilung im Detail bewirken. Die Struktur und Dynamik des Wassers in den Hydratationsschichten, in der Hydrathülle der Natriumionen und in der Bulk-Phase können hinsichtlich dieser Frage analysiert werden. Allerdings ist es nur sinnvoll, stark vom verwendeten Wassermodell abhängige Eigenschaften detailliert zu untersuchen, wenn die betreffenden Eigenschaften so mit experimentellen Daten verglichen werden können, daß die Modelle bewertet werden können.

# Kapitel 3

## Quellung von Polymernetzwerken<sup>1</sup>

### 3.1 Einleitung

#### 3.1.1 Membranverfahren zur Stofftrennung

Nicht nur in der präparativen Chemie, d. h. bei der Darstellung reiner Substanzen im Labormaßstab, spielt die Auftrennung von Stoffgemischen eine wesentliche Rolle, sondern auch in der chemischen Technologie und in der analytischen Chemie werden Stofftrennungen im sehr großen bzw. kleinen Maßstab durchgeführt. In der belebten Natur bewirken biologische Membranen (z. B. Zellwände), die verschiedene Stoffe selektiv von einer Phase auf der einen Membranseite in die Phase auf der anderen Membranseite transportieren, daß Stoffe getrennt werden bzw. bleiben. Während biologische Stoffwechselfvorgänge von Membranen dominiert werden, berühren sich die verschiedenen Phasen bei den allermeisten technischen Trennvorgängen direkt [139]. So stehen z. B. das Gas und die Flüssigkeit bei der Destillation unmittelbar miteinander in Kontakt. Dasselbe gilt für die beiden Phasen bei Extraktionen sowie für die flüssige und feste Phase bei der Kristallisation.

Die Tatsache, daß Destillationen und andere konventionelle Trennverfahren mit energieintensiven Phasenumwandlungen verbunden sind, bedeutet, daß insbesondere viele Trennoperationen in der petrochemischen Grundstoffindustrie sehr energieaufwendig sind. Immerhin fallen bei der Trennung gasförmiger und flüssiger Mischungen mehr als die Hälfte der Energiekosten in der chemischen Industrie an [140]. Gemische aus Flüssigkeiten mit geringen Siedepunktdifferenzen (z. B. die isomeren Xylole und Benzol-Cyclohexan-Mischungen) können nur mit extrem großem Aufwand durch Destillation getrennt werden, und dies ist bei Azeotropen mit gleicher Zusammensetzung von Gas- und Flüssigphase überhaupt nicht möglich, so daß energieaufwendige und teure Alternativwege beschritten werden [141]. So werden z. B. die Xylolisomere durch fraktionierte Tieftemperaturkristallisation getrennt [140], wobei hohe Kühlkosten entstehen. Die industrielle Aromaten-Aliphaten-Trennung erfolgt durch Extraktivdestillation mit einer großen Menge eines Tetraethylglycol-Wasser-Gemisches als Schleppmittel [140]. Extraktiv- und

---

<sup>1</sup>In diesem Kapitel wird der Stand der Forschung im Jahre 2005 dargestellt, ohne daß neuere Arbeiten anderer Autoren berücksichtigt werden.

Azeotropdestillationen zeichnen sich nicht nur durch einen relativ großen Aufwand aus, sondern mit ihnen sind auch besondere Risiken verbunden, denn die verwendeten Hilfsstoffe, die Schleppmittel, können die Produkte verunreinigen und die Umwelt belasten [142, 141]. Auch die Reindarstellung von Gasen (wie z. B. der Grundchemikalien Sauerstoff, Stickstoff, Ammoniak, Ethen und Propen) durch Tieftemperaturdestillation oder durch Adsorptions- und Waschverfahren ist sehr aufwendig [143], vor allem im Falle der Trennung von Gemischen aus Alkanen und Alkenen mit geringen Siedepunktsdifferenzen [140].

Viele Stoffgemische können mittels Membranen einfacher als mit den konventionellen Verfahren getrennt werden. Unter Membranen versteht man in diesem Zusammenhang teildurchlässige Trennmedien, die den Transport einzelner Mischungskomponenten zwischen zwei Phasen selektiv behindern [139, 144]. Bei Membrantrennverfahren wird ein fluides (flüssiges oder gasförmiges) Ausgangsgemisch in eine durch die Membran hindurchtretende Fraktion, das Permeat, und eine zurückgehaltene Fraktion, das Retentat, aufgetrennt. Die Differenz zwischen den chemischen Potentialen einzelner oder aller Komponenten in den beiden Phasen, die den Stofftransport durch die Membran antreibt, kann u. a. aus Unterschieden in den Konzentrationen oder (Partial-)Drücken in den beiden Phasen resultieren. Die Trennwirkung einer Membran beruht darauf, daß die Transportgeschwindigkeit einer jeden Komponente nicht nur von der äußeren Triebkraft, sondern auch von der Konzentration und Teilchenbeweglichkeit der jeweiligen Komponente in der Membran abhängen. Neben anorganischen Materialien (z. B. keramischem Aluminiumoxid) und modifizierten natürlichen Polymeren (wie Cellulose) dienen hauptsächlich künstlich hergestellte Polymere wie Silikone, Polyvinylalkohol, Polyethersulfone und Polyimide als Festkörpermembranen [139, 144, 145, 146, 147, 140]. Membrantrennverfahren erfordern im allg. keine energieintensiven Phasenumwandlungen. Deshalb sind sie unabhängig von Phasengleichgewichten wie dem Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht, das jeder Destillation zugrunde liegt, so daß Membranverfahren insbesondere bei der Trennung von Azeotropen und von Komponenten mit geringen Siedepunktsdifferenzen vorteilhaft sind [141, 142]. Auch zur Trennung thermisch empfindlicher Verbindungen eignen sich Membranverfahren besonders.

Der Stoffdurchtritt durch eine Membran, die Permeation, kann in Abhängigkeit von der Mikrostruktur der Membran durch zwei Mechanismen als Grenzfälle beschrieben werden: das Porenflußmodell für poröse Membranen und das Lösungs-Diffusions-Modell für (nicht-poröse bzw. dichte) Löslichkeitsmembranen [139, 144, 148]. Durch poröse Membranen können nur Teilchen, die kleiner als die (statischen) Poren sind, hindurchtreten, während größere Teilchen zurückgehalten werden; d. h. das Porenflußmodell beschreibt eine Trennung nach Teilchengröße durch einen Siebeffekt. Dies stellt eine Erweiterung der klassischen Filtration von Suspensionen auf Bereiche kleinerer Partikelgrößen dar (z. B. Mikro-, Ultra- und Nanofiltration). Im Gegensatz dazu lösen sich die zu trennenden Komponenten in einer Löslichkeitsmembran (z. B. einer homogenen Polymerschicht) wie in einer Flüssigkeit und bewegen sich durch Diffusion fort. Die Membranhohlräume, in denen sich die gelösten Teilchen befinden, besitzen molekulare Größenordnung und verändern sich durch die Schwingungen der Membranteilchen (z. B. der Polymersegmente) ständig. Der Lösungs-Diffusions-Mechanismus umfaßt also drei Schritte: erstens den

Stoffübergang von der Ausgangsmischung in die Membran (Absorption), zweitens die Diffusion der gelösten Teilchen durch die Membran und drittens den Stoffübergang von der Membran ins Permeat (Desorption ggf. unter Verdampfung flüssiger Komponenten). Die Trennwirkung einer dichten Membran beruht somit auf unterschiedlichen Löslichkeiten und Diffusionsgeschwindigkeiten der einzelnen Komponenten in der Membran, so daß auch Teilchen ähnlicher Größe getrennt werden können. Da große Permeationsraten nur bei hoher Löslichkeit der durchtretenden Komponente(n) in der Membran erhalten werden können, eignen sich polare (hydrophile) Membranen (z. B. aus Polyvinylalkohol) gut zur Wasserabtrennung aus Lösungsmittelgemischen und hydrophobe Membranen (z. B. aus Silikonen) gut zur Entfernung organischer Bestandteile aus wäßrigen Phasen. Der Einsatz von Löslichkeitsmembranen zur Stofftrennung konkurriert mit konventionellen thermischen Trennverfahren wie Destillation, Verdampfung, Kondensation, Extraktion und Kristallisation.

Die gebräuchlichen Membrantrennverfahren werden u. a. in Lit. [139, 144, 148] behandelt. Hier sollen nur vier auf Löslichkeitsmembranen basierende Verfahren vorgestellt werden: nämlich die Umkehrosmose, die Dialyse, die Pervaporation und die Gaspermeation. Der Einsatz der Umkehrosmose bei der Meerwasserentsalzung und der Dialyse bei der Blutwäsche nierenkranker Menschen ist bereits voll etabliert. Mit der Umkehrosmose kann das reine Lösungsmittel aus Lösungen niedermolekularer Substanzen gewonnen werden. Dabei werden die Lösung und das reine Lösungsmittel durch eine semipermeable (für das Lösungsmittel viel besser als für die gelösten Stoffe durchlässige) Membran voneinander getrennt. Da auf die Lösung ein höherer als der osmotische Druck ausgeübt wird, strömt das Lösungsmittel entgegen der Osmose aus der Lösung ins reine Lösungsmittel. Die Dialyse dient zur Abtrennung niedermolekularer Stoffe aus makromolekularen Lösungen und Suspensionen, die durch eine Membran von einer flüssigen Aufnehmerphase getrennt werden. Dabei diffundieren niedermolekulare Substanzen schneller als hochmolekulare durch die Membran. Als Triebkraft der Permeation dienen Konzentrationsdifferenzen zwischen beiden Flüssigkeiten. Bei der Blutwäsche werden Giftstoffe aus dem Blut der Patienten (z. B. Harnstoff) in eine physiologische Salzlösung transportiert, aber hochmolekulare Stoffe wie Zucker und Proteine werden zurückgehalten. Ende der 1990er Jahre entfiel u. a. wegen der Blutwäsche etwa die Hälfte des mit Membrantrennungen erzielten Umsatzes auf den medizinischen Bereich [145].

Bei der Pervaporation, die zur Trennung von Flüssigkeiten dient, wird das Permeat bei der Desorption aus der Membran ins Vakuum oder in einen Trägergasstrom verdampft. Sie ist also im Gegensatz zu den anderen Membranverfahren mit einem Phasenübergang verbunden: Die Membran absorbiert die durchtretende(n) Komponente(n) aus einer Flüssigphase und gibt sie an eine Gasphase ab. Die Entwässerung organischer Flüssigkeiten (vor allem Ethanol und 2-Propanol) mittels hydrophiler Membranen (hauptsächlich aus vernetztem Polyvinylalkohol), die seit Mitte der 1980er Jahre kommerziell betrieben wird, stellt die erste großindustrielle Anwendung der Pervaporation dar und ist (zumindest bis 2003) die wichtigste Anwendung geblieben [142]. Im industriellen Maßstab werden nur zwei flüssige organische Mischungen durch Pervaporation mittels kommerziell erhältlicher Polymermembranen getrennt (Stand: 2003), nämlich Cyclohexan-Benzol-Gemische sowie Mischungen aus Methanol und Methyl-tert.-butylether (MTBE) [142]. Die in Lit. [141]

ausführlich behandelte Methanol-MTBE-Trennung besitzt erhebliche wirtschaftliche Bedeutung, denn MTBE, das dem Benzin als Antiklopfmittel zugesetzt wird, wird technisch aus Isobuten und Methanol im Überschuß hergestellt, und Methanol und MTBE bilden ein Azeotrop. Die konventionelle Methanol-MTBE-Trennung durch aufwendige Destillation, Brechen des Azeotrops durch Wäsche mit Wasser und eine weitere Destillation zur Methanolrückgewinnung stellt einen der schwierigsten Prozesse in der chemischen Industrie dar.

Bei der Gaspermeation wird ein Gemisch verschiedener Gase mittels einer Druckdifferenz teilweise durch eine Membran gepreßt, d. h. die Partialdruckdifferenz der membrangängigen Komponente(n) bildet die Triebkraft für die Permeation. Die Entfernung von Kohlendioxid, Wasserdampf, Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff und anderen Verunreinigungen aus Erdgas durch Gaspermeation (u. a. mittels Membranen aus unvernetztem Polyimid) ist in der Praxis bereits gut etabliert [140]. Dadurch kann auch das Kohlendioxid, das bei der tertiären Erdölförderung im überkritischen Zustand in die Quellen eingeleitet wird, aus dem Erdgas, das bei der Entspannung des Erdöls freigesetzt wird, zurückgewonnen werden, so daß dieses Erdgas in eine Pipeline eingespeist werden kann und nicht am Ort der Ölförderung verbrannt zu werden braucht [146, 140]. Auch Wasserstoff wird industriell mittels Gaspermeation mit Polymermembranen aus verschiedenen Gasmischungen abgetrennt. Schließlich begann die kommerzielle Nutzung der Membrantechnologie 1979 mit der Wasserstoffrückgewinnung aus den Produktgasströmen der Ammoniak- und der Oxosynthese [143]. Die Luftzerlegung mittels Gaspermeation wird zur Darstellung sauerstoffangereicherter Luft (für medizinische Zwecke) und reinen Stickstoffs (als Schutzgas gebraucht) im großen Maßstab durchgeführt [140]. Weiterhin werden Benzindämpfe in Tanklagern und Umfüllstationen aus der Luft, die den Tanks bei der Wiederbefüllung entweicht, mittels Gaspermeation zurückgewonnen [139, 145].

Jedes Membrantrennverfahren nach dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus erfordert eine geeignete (Polymer-)Membran, so daß Membrantrennungen in vielen Fällen erst durch Entwicklung von (speziellen) Polymermembranen mit der jeweiligen Trennaufgabe angepaßten Eigenschaften ermöglicht werden [144]. Die wichtigsten Größen zur Charakterisierung einer Trennmembran sind ihre Permeabilität und Selektivität. Unter Permeabilität versteht man die Durchlässigkeit der Membran, d. h. das Verhältnis aus dem Permeatfluß durch die Membran (durchtretende Substanzmenge je Membranfläche und Zeit) zur Triebkraft der Permeation (z. B. Druck- oder Konzentrationsdifferenz zwischen Ausgangsgemisch und Permeat im Verhältnis zur Membrandicke). Mit Selektivität wird die Trenngüte der Membran, also das Verhältnis der Permeabilität der leicht membrangängigen Substanz(en) zu derjenigen der im wesentlichen zurückgehaltenen Komponente(n), bezeichnet. Je größer die Permeabilität und die Selektivität sind, desto besser ist die Membran für die jeweilige Stofftrennung geeignet. Wird jedoch ein Membranmaterial für eine bestimmte Trennaufgabe variiert, so zeigt sich in der Praxis, daß eine große Selektivität nur bei kleiner bis mittlerer Permeabilität und eine große Permeabilität nur bei kleiner bis mittlerer Selektivität erreicht werden kann [143]. Da in vielen Fällen nicht genau bekannt ist, wie die chemische Struktur eines Polymers die Stofftrenneigenschaften einer aus dem Polymer hergestellten Membran beeinflusst, müssen Membranmaterialien häufig mit aufwendigen Experimenten optimiert werden [143]. So wird z. B. in Lit. [149] beschrie-

ben, wie der Zusammenhang zwischen der chemischen Struktur bestimmter Polymere und den Gastrenneigenschaften aus ihnen hergestellter Membranen untersucht wird, indem einige Poly(etherketon)e mit bestimmten Strukturmerkmalen dargestellt werden und die Permeabilität aus ihnen hergestellter Membranen für Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid und Methan gemessen wird. Sowohl die Absorption niedermolekularer Teilchen durch eine Polymermembran als auch die Diffusion der Teilchen in der Membran werden nicht nur durch die Wechselwirkungen zwischen dem Gelösten und dem Polymer bestimmt, sondern auch durch das sich stetig verändernde Volumen, das wegen der Konformationseinschränkungen nicht durch Polymerketten ausgefüllt wird [141, 140]. Für dieses sogenannte „freie Volumen“ existiert zwar keine allgemein anerkannte genaue Definition, aber dieser semiquantitative Begriff erweist sich bei der Interpretation der Kettenbeweglichkeit und Permeabilität von Polymeren als nützlich [150]. Experimentell kann die Verteilung des „freien Volumens“ im Polymer (also die Größenverteilung der „Löcher“ von molekularer Größenordnung) durch Positronen-Lebensdauer-Spektroskopie und durch Tieftemperaturabsorption von Stickstoff ermittelt werden. Bei Permeationsversuchen besitzen Edelgase mehrere Vorteile, denn diese chemisch inerten Gase wechselwirken nur schwach mit den Membranpolymeren, und sie besitzen sehr verschiedene Atomgrößen. Solche Experimente haben z. B. ergeben, daß die Permeabilität dünner Membranen aus Polyethylenterephthalat oder gestrecktem Polypropylen für Helium und Neon nicht vom Gasdruck abhängt, daß aber die Permeabilität im Falle des gestreckten Polypropylens für Argon und vor allem für Krypton und Xenon mit wachsendem Druck zunimmt [151]. Diese Druckabhängigkeit wird mit einer Art Kapillarkondensation der schwereren Edelgase im „freien Volumen“ des Polymers und der daraus resultierenden höheren Löslichkeit erklärt.

Ein weiteres Problem der Membrantrennverfahren besteht darin, daß viele Polymermembranen von den zu trennenden (insbesondere flüssigen organischen) Mischungen angegriffen, d. h. gequollen oder gar aufgelöst werden. Durch Membranquellung wird zwar die Permeabilität erhöht, aber die Selektivität drastisch verringert [142, 141, 140]. Deshalb müssen solche Membranen stabilisiert werden. Dazu werden die Polymerstränge durch Einführung zusätzlicher (vor allem kovalenter) Bindungen miteinander verknüpft, so daß ein dreidimensionales Netzwerk entsteht [142]. Solch eine chemische Vernetzung wird z. B. bei Polyvinylalkohol und Polydimethylsiloxan eingesetzt [145]. Dadurch werden jedoch das „freie Volumen“ im Polymer sowie die Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit kleiner Moleküle in der Membran verringert, so daß die Permeabilität sinkt [141]. Aus diesem Grund wird auch mit Polymergemischen und mit der Polymerfixierung auf anorganischen Trägern (siehe z. B. [147]) experimentiert. Bei Trennungen von Gasen (wie z. B. Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid und Methan) zeichnen sich bestimmte unvernetzte Polyimide als Membranmaterial durch ihre mechanische und thermische Stabilität sowie durch relativ große Permeabilität und Selektivität aus [147]. Jedoch quellen und plastifizieren Polyimide, sobald sie „höheren“ Kohlenwasserstoffen wie Propan und Propen oder unter hohem Druck stehendem Kohlendioxid ausgesetzt werden; durch Aromaten werden sie z. T. sogar aufgelöst. Wie Staudt-Bickel [140] weiter darlegt, sind kovalent vernetzte Polyimidmembranen quellungsresistent, so daß mit ihnen auch Mischungen aus Propan und Propen, Kohlendioxid-Methan-Gemische unter hohem Druck und aromatenhaltige Mischungen (z. B. Benzol/Cyclohexan) im kommerziellen Maßstab getrennt werden können.

Kovalente Polymernetzwerke stellen also ein vielversprechendes, wenn auch im Detail bisher unverstandenes Material für Trennmembranen dar. Die Simulation mathematischer Modelle solcher Netzwerke stellt einen Ansatz zum Verständnis dieser Substanzen dar.

In der analytischen Chemie werden Membranen hauptsächlich zur Substanztrennung bei der Probenvorbereitung eingesetzt; dünne Polymerschichten können aber auch als Meßfühler (chemische Sensoren) dienen (s. u.) [152]. Die in der Spurenanalytik (z. B. Umweltanalytik) erforderliche Probenvorbereitung umfaßt die Isolierung bzw. Anreicherung der zu bestimmenden Substanzen, der Analyte, vor ihrem instrumentellen Nachweis. Verschiedene Membrantrennverfahren, die mit den üblichen Trenn- und Detektionsmethoden der analytischen Chemie (wie der Gas- und Flüssigkeitschromatographie sowie der Massenspektrometrie) gekoppelt werden, werden im Übersichtsartikel [152] sehr ausführlich behandelt. Beispielsweise permeieren die Analyte bei der Gasdiffusionstrennung eine inerte (und folglich in selektive) Membran im gasförmigen Zustand. Dabei werden sowohl poröse als auch nicht-poröse, sowohl hydrophobe als auch hydrophile Membranen (z. B. nicht-poröse hydrophobe Membranen aus Silikongummi) eingesetzt. Die zu extrahierende Phase und das Extraktionsmittel können flüssig oder gasförmig sein, und die Gasdiffusionstrennung wird u. a. zur Bestimmung von Spurengasen (Schwefeldioxid, Stickoxide, Ammoniak etc.) in der Luft und zur Messung von Chlor und Ammoniak in wäßrigen Phasen verwendet. Bei der Dialyse (s. o.), die primär zur Analyse von (Ab-)Wasser und biologischem Material dient, diffundieren die nachzuweisenden gelösten kleinen Moleküle und Ionen durch eine hydrophile, in Wasser quellbare Membran. Wegen der Inselektivität der Membran können mehrere Komponenten gleichzeitig bestimmt werden, und der gezielte Nachweis einzelner Komponenten erfordert selektive Detektionsmethoden. Mit Hilfe der Membranfiltration mit porösen Membranen werden z. B. Aerosole in Luft bestimmt und wäßrige Lösungen filtriert. In Lit. [153] wird beschrieben, wie organische Verbindungen aus wäßrigen Proben mittels Membranextraktion in ein flüssiges bzw. gasförmiges Extraktionsmittel überführt werden, so daß sie aus diesem angereichert und dann nachgewiesen werden können. Bei der Membranextraktion handelt es sich nach [153] um eine Extraktion, bei der die beiden Phasen durch eine Polymermembran voneinander getrennt werden und die Analyte die Membran passieren. Flüchtige bis mittelflüchtige Verbindungen (z. B. Benzol, Xylol und Phenole) werden aus der wäßrigen Phase in einen Strom aus gereinigter Luft bzw. in einen Stickstoffstrom überführt, wobei sich (unvernetztes) dichtes Silikongummi sehr gut als Membranpolymer eignet. Dagegen erweist sich solches Silikon bei der Überführung mittel- bis schwerflüchtiger Analyte (z. B. Tri- bis Hexachlorbenzol) aus der wäßrigen Phase in Heptan als unbrauchbar, weil (unvernetztes) Silikon durch das flüssige organische Lösungsmittel angegriffen (gequollen) wird, so daß nicht-poröses Hochdruckpolyethylen als Membranmaterial zu bevorzugen ist. Da die Membranextraktion zuverlässig (wenige Fehlerquellen) und kostengünstig ist, wird sie als eine vielversprechende Probenvorbereitungstechnik für die Analytik wäßriger Proben betrachtet [153].

Vernetzte und unvernetzte Polymerschichten werden in der analytischen Chemie auch als chemische Sensoren verwendet [154]. Die auf einer inerten Trägeroberfläche fixierte sensitive Schicht wechselwirkt dabei selektiv mit der nachzuweisenden Substanz bzw. Substanzklasse und ändert ihre physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der

Analytkonzentration in der Probe; z. B. nimmt die Dicke einer Polymerschicht infolge Quellung bei der Absorption von Fremdmolekülen zu. Diese Änderung muß in ein elektronisches Signal umgewandelt werden. Dazu wird die Polymerschichtdicke in Lit. [154] optisch (mittels reflektometrischer Interferenzspektroskopie) gemessen. In anderen Fällen werden die Lichtabsorption oder die Masse der sensitiven Schicht vermessen. Mit Hilfe geeigneter Sensorsysteme können die Analyte in unvorbehandelten Proben schnell bestimmt werden. Gegenüber thermischen und chemischen Einflüssen sind Polymerschichten stabiler als hochselektive Biosensoren (wie immobilisierte Enzyme), und die Stabilität wird durch Vernetzung erhöht. Beschrieben wird in Lit. [154] u. a. die Bestimmung von Benzin in Tankstellenabwässern mit sensitiven gummiartigen Polysiloxanschichten, die gelöste Moleküle schnell und reversibel sorbieren und desorbieren können. Dabei erfolgt eine gewisse Stofftrennung durch selektive Absorption der Analyte in der Polymerschicht, jedoch keine Desorption in eine zweite Fluidphase. Die bei vielen Membrantrennverfahren unerwünschte Quellung des Polymers bzw. Netzwerks stellt hier den entscheidenden Vorgang dar.

### 3.1.2 Experimente zur Netzwerkquellung

In den letzten Jahren ist nicht nur die Quellung von Polymernetzwerken durch Reinstoffe, sondern auch diejenige durch Mischungen untersucht worden. Bei diesen Experimenten stellt die relative Volumen- bzw. Massenzunahme des Netzwerks beim Kontakt mit Substanzen, die zumindest teilweise absorbiert werden, die wichtigste Meßgröße dar. Das Verhältnis des Volumens bzw. der Masse des gequollenen Netzwerkes, des Gels, zur entsprechenden Größe desselben Netzwerkes in einem bestimmten Bezugszustand wird als Quellungsgrad bezeichnet. Als Bezugszustand kann z. B. das (möglichst) lösungsmittelfreie Netzwerk oder das frisch dargestellte Netzwerk, das noch Synthesereagenzien oder Lösungsmittel enthält, gewählt werden.

Bei der Quellung von Polyethylenoxid-Netzwerken mit flüssigem Wasser und Wasserdampf wird beobachtet, daß der Quellungsgrad mit wachsender Temperatur abnimmt; und das Phasenverhalten des Lösungsmittels zeigt sich darin, daß die Ableitung des Quellungsgrades nach der Temperatur am Siedepunkt des Wassers eine Unstetigkeitsstelle besitzt [155]. Ebenfalls untersucht worden ist, wie das Quellungsverhalten neutraler Polymernetzwerke auf der Basis von Acrylamid und verschiedenen N-alkylsubstituierten Acrylamiden [156] sowie entsprechender Polyelektrolytnetzwerke mit Sulfonsäuregruppen [157] in Wasser als Quellungsmittel von der Temperatur abhängt. Polyelektrolytnetzwerke entstehen durch Einführung geladener Gruppen (und der zugehörigen Gegenionen) ins Netzwerk. Während einige dieser Netzwerke bei tiefen Temperaturen stärker als bei hohen gequollen werden, wird der Quellungsgrad in anderen Fällen nicht allzusehr von der Temperatur beeinflusst. Auch durch Zugabe von Salzen und Neutralmolekülen zum wäßrigen Quellungsmittel kann der Quellungsgrad der Hydrogele (der mit Wasser bzw. wäßrigen Lösungen gequollenen Gele) beeinflusst werden. So werden z. B. bestimmte ungeladene hydrophile Polyacrylamide in wäßrigen Natriumcitrat- und Natriumacetatlösungen schwächer gequollen als in reinem Wasser, während dieselben Netzwerke in wäßrigen Kochsalzlösungen und Lösungen verschiedener Zucker (Fructose, Glucose, Saccharose) stärker als in reinem Wasser gequollen

werden [158]. Dieser bisher nicht verstandene Einfluß gelöster Substanzen auf das Quellungsverhalten von Modellgelen spielt auch bei der Behandlung fester hoch wasserhaltiger Nahrungsmittel eine Rolle.

Neben Wasser werden auch andere Quellungsmittel verwendet. So ist z. B. das Quellungsverhalten eines vernetzten Copolymerisats aus 80 % Acrylamid und 20 % N-tert.-Butyl-acrylamid in unterschiedlichen Flüssigkeiten bei Raumtemperatur untersucht worden [156]. Wasser, Ethylenglycol und Dimethylsulfoxid (DMSO) quellen das Copolymerisat mehr als zehnmals so stark wie Methanol, Ethanol, 2-Propanol, Isobutanol, Tetrahydrofuran und Aceton. Dagegen erweisen sich Wasser, Ethylenglycol und DMSO im Falle von Poly(N-tert.-butyl-acrylamid)-Netzwerken als schlechtere Quellungsmittel als die anderen genannten Lösungsmittel [156]. Handelt es sich beim Quellungsmittel um ein Gemisch, so kann dessen Zusammensetzung die Quellung von Netzwerken in einfacher oder komplexer Weise beeinflussen. So wächst z. B. der Quellungsgrad eines Polyelektrolytnetzwerkes auf der Basis von Polyacrylamid mit Sulfonsäuregruppen in Wasser-DMSO-Mischungen mit steigendem Wasseranteil stetig [157]. Dagegen hängt der Quellungsgrad vernetzter Copolymerisate aus 60 % N-tert.-Butyl-acrylamid und ca. 40 % Acrylamid mit oder ohne einem Sulfonsäuremonomer im Kontakt mit Mischungen aus Wasser und DMSO bzw. aus Wasser und Ethanol in komplexer Weise von der Lösungsmittelzusammensetzung ab, und Mischungen bestimmter Zusammensetzung quellen die Gele viel weniger als die jeweiligen Reinstoffe [157]. Die Quellung verschiedener (sich gegenseitig durchdringender) neutraler und Polyelektrolyt-Netzwerke auf der Basis von Acrylamid und 1-Vinyl-2-pyrrolidon in Wasser-Aceton-Mischungen wird in Lit. [159] behandelt. Dabei wächst der Quellungsgrad mit zunehmendem Wasseranteil insbesondere bei den Polyelektrolytnetzwerken stark an. Ferner ist das Quellungsverhalten von Poly(acryloyl-L-prolinmethylester)-Gelen im Kontakt mit Wasser-Alkohol-Gemischen studiert und dabei eine recht komplexe Abhängigkeit des Quellungsgrades von der Zusammensetzung des Quellungsmittels gefunden worden [160].

Im Kontakt mit reinem Wasser zeigen viele neutrale Hydrogele ziemlich hohe Quellungsgrade (oberhalb von zehn bezogen auf das lösungsmittelfreie Netzwerk) [159]. Diese Quellungsgrade können durch den Einbau ionischer Gruppen ins Polymernetzwerk noch stark vergrößert werden; und je größer der Anteil dissozierbarer Gruppen im entstehenden Polyelektrolytnetzwerk ist, desto größer ist der Quellungsgrad bei vergleichbaren Gelen in Wasser [157]. Im Extremfall werden sogenannte Superabsorber, die sehr viel Flüssigkeit aufnehmen können und die z. B. für Windeln verwendet werden, erhalten. Ein schwerwiegendes Problem bei vielen Gelquellungsexperimenten besteht darin, daß sich das Quellungs-gleichgewicht nur langsam einstellt, so daß die Gele mindestens eine Woche lang und z. T. sogar bis zu einem Monat im Lösungsmittel gequollen werden müssen [159, 156, 157]. Deshalb stellt sich die Frage, ob aus der Simulation mathematischer Modelle chemisch realistischer Netzwerke und Lösungsmittel wichtige Informationen für die Planung der Quellungs-experimente gewonnen werden können.

### 3.1.3 Simulation von Polymeren und Netzwerken

Ein Überblick über die Modellierung neutraler und ionischer Hydrogele einschließlich experimenteller Beobachtungen wird in Lit. [161] gegeben. Bei den mathematischen Modellen wird zwischen makroskopischen Modellen, bei denen die atomistische Struktur der Materie nicht berücksichtigt wird, und mikroskopischen (atomistischen bzw. molekularen) Modellen unterschieden. Mechanistisches Verständnis kann nur mittels molekularer Modelle, die mit rechenzeitintensiven Methoden wie Monte-Carlo- und Molekulardynamik-Verfahren simuliert werden müssen, gewonnen werden.

Molekulare Modelle für die Absorption von Gasen (wie Stickstoff und Sauerstoff) in (unvernetzten) glasartigen Polymeren, nämlich in bestimmten Polyimiden [162] und Polyetheretherketonen [163], sind simuliert worden, weil diese Polymere vielversprechende Materialien für nicht-poröse Gastrennmembranen darstellen. Dabei sind insbesondere die Löslichkeiten und Diffusionskoeffizienten der Gase im Polymer bestimmt worden. Die simulierten amorphen Polymere bestehen aus recht starren Ketten und besitzen ziemlich offene Strukturen mit großem „freies Volumen“. Bei den chemisch realistischen Polymermodellen (wenn auch nicht bei den Gasmodellen) werden alle Atome explizit berücksichtigt, d. h. das Wechselwirkungspotential hängt von den Koordinaten jedes einzelnen Atoms ab, was der Situation bei den Grenzflächensimulationen in Kapitel 2 der vorliegenden Arbeit entspricht. Basierend auf der Annahme, daß die Polymerstruktur durch die Gasabsorption nicht beeinflusst wird, wird jeweils ein unendlich verdünntes Gas (entsprechend einem einzigen absorbierten Teilchen) simuliert. Da Gase in glasartigen Polymeren sehr langsam diffundieren, wird das normale Diffusionsverhalten nicht in der Zeitspanne, die durch Molekulardynamik(MD)-Simulationen abgedeckt werden kann, beobachtet, so daß Diffusionskoeffizienten nicht unmittelbar aus MD-Simulationen ermittelt werden können. Deshalb wählten sowohl Heuchel et al. [162] bei den Polyimiden als auch Tocci et al. [163] bei den Polyetheretherketonen noch zu Beginn des 21. Jahrhunderts eine andere Strategie, die hier nur kurz skizziert werden soll:

1. Zunächst wird mit einem sehr aufwendigen Verfahren ein „Molekülpackungsmodell“, eine einzelne vollständig äquilibrierte Konfiguration, der ungeordneten Polymerkette erzeugt. Diese Prozedur, bei der auch (temporäre) Hilfsmoleküle eingesetzt werden, umfaßt sowohl Koordinatenvariationen zur Verminderung der potentiellen Energie des Modells (sogenannte „Energieminimierung“) als auch Molekulardynamikteile.
2. Danach wird jeweils ein Gasteilchen an vielen verschiedenen Stellen des „Molekülpackungsmodells“ eingesetzt, und die Wechselwirkungen des Testteilchens mit allen Polymerteilchen werden berechnet, was der Geisterteilchen-Methode zur Berechnung des chemischen Exzeßpotentials nach Widom entspricht. Aus den so gewonnenen Daten einer einzigen Konfiguration des amorphen Polymers wird die Gaslöslichkeit bestimmt. Zusätzlich werden die Bereiche des „Molekülpackungsmodells“, in denen das Testteilchen eine niedrige potentielle Energie besitzt, als „Löcher“, die zusammen das „freie Volumen“ bilden, identifiziert. Zwischen den „Löchern“ werden Übergangspfade nicht allzuhoher potentieller Energie des Testteilchens und zugehörige Sprungwahrscheinlichkeiten identifiziert.

3. Abschließend wird die Diffusion eines einzelnen Gasteilchens mit einer Monte-Carlo-Methode simuliert, wobei ausschließlich die „Löcher“ und die Sprungwahrscheinlichkeiten zwischen ihnen berücksichtigt werden. Die Diffusion erfolgt also nach einem Sprungmechanismus, d. h. die Gasteilchen schwingen jeweils eine Zeitlang um eine bestimmte Position (in einem „Loch“) und springen ab und zu schnell in ein benachbartes „Loch“ der Polymermatrix.

Bei den letzten beiden Schritten handelt es sich um die Methode des Übergangszustandes von Gusev und Suter (siehe Lit. [162, 163] und dort zitierte Arbeiten). Den Simulationen liegen also sehr grobe Modellannahmen zugrunde. Da Löslichkeiten und Diffusionskoeffizienten von Gasen in Polymeren auch experimentell nur sehr ungenau bestimmt werden können, wird heute ein Faktor von drei bis fünf zwischen experimentellen und simulierten Werten allgemein als sinnvolle Übereinstimmung betrachtet [162, 163]. Bei Kohlendioxid und größeren Gasmolekülen, deren Absorption die Polymerstruktur signifikant verändert, ist die Methode des Übergangszustandes nicht anwendbar, und es werden noch größere Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Werten gefunden [162].

Die oben beschriebene Simulationsstrategie basiert auf der Annahme, daß Größe und Verteilung des „freien Volumens“ sich im Verlauf einer Simulation nicht allzu stark ändern, so daß eine einzige Konfiguration zur Ermittlung der Daten ausreicht, was bei ziemlich offenen Strukturen (mit großem „freiem Volumen“) realistisch erscheint. Werden jedoch Systeme mit sehr kleinem „freiem Volumen“ – seien es z. B. dicht gepackte Kristalle oder dichte amorphe Strukturen aus relativ flexiblen Molekülen – betrachtet, so können Anzahl und Größenverteilung der „Löcher“ zwischen den einzelnen Konfigurationen stark variieren. Dies gilt z. B. für Epoxidharze, wie sie bei der Aushärtung mancher Zweikomponentenkleber entstehen. Deshalb beschränkten Dömötör und Hentschke [164] bei der Simulation idealisierter (regelmäßig verknüpfter) Netzwerke auf der Basis eines realistischen Epoxidharzes einen anderen Weg, um die Gleichgewichtsquellung durch Wasser zu ermitteln. Bei ihrer Methode werden mehrere äquilibrierte Modelle des Harzes mit verschiedenen Wassergehalten mittels Molekulardynamik bei konstanten vorgegebenen Werten für die Temperatur, den Druck und die Teilchenzahl simuliert, wobei das chemische Potential des Wassers durch Mittelung über hinreichend viele Konfigurationen erhalten wird. Die aufwendige Berechnung des chemischen Exzeßpotentials muß wegen der hohen Dichte des Netzwerkes mit einer speziellen Variante der Widom-Geisterteilchen-Methode durchgeführt werden. Durch Vergleich des chemischen Potentials des Wassers im Harz mit demjenigen des reinen Wassers wird der Wassergehalt des Harzes im Gleichgewicht bestimmt. Auch bei diesen Simulationen wird jedes Atom des Netzwerkes (und des Wassers) im Modell durch ein Wechselwirkungszentrum repräsentiert.

Werden zwecks Rechenzeiterparnis mehrere Atome zu einem Wechselwirkungszentrum zusammengefaßt, so wird das sogenannte United-atom-Modell erhalten. So können z. B. bei Kohlenwasserstoffen die Kohlenstoffatome mit den direkt an sie gebundenen Wasserstoffatomen „verschmolzen“ werden, so daß ein Methanmolekül sowie eine Methyl-, Methylen- und Methingruppe jeweils durch ein Wechselwirkungszentrum dargestellt werden. Fukuda [165] schildert, wie mit Hilfe des United-atom-Modells die Absorption kleiner Moleküle (wie z. B. Methan, Ethan und Propan) in amorphem Polyethylen modelliert

wird. In der Arbeit werden die (unvernetzten) Polymermoleküle als lineare Ketten verknüpfter Wechselwirkungszentren mittels isotherm-isobarer Molekulardynamik simuliert. Das chemische Exzeßpotential der kleinen Moleküle wird durch eine spezielle Variante der Widom-Testteilchen-Methode berechnet, d. h. die Teilchen werden nur virtuell ins Polymer eingesetzt. Zur Ermittlung der Löslichkeitskoeffizienten wird also wie bei der Simulation von Netzwerkquellungen nach Dömötör et al. [164] (s. o.) über mehrere Konfigurationen gemittelt. Jedoch wird bei Fukuda angenommen, daß die Polymermodelle durch Absorption nicht verändert (z. B. gequollen) werden. Ohne diese Annahme, aber auch mit dem United-atom-Modell beschreiben Banaszak et al. [166] die Absorption von Ethylen und 1-Hexen in Polyethylen sowie in Copolymerisaten aus Ethylen und wenig 1-Hexen. Simuliert wird ihr Modell mit einem isotherm-isobaren Monte-Carlo-Verfahren, bei dem die Anzahl der Polymerteilchen und das chemische Potential (nicht aber die Zahl) der absorbierten Moleküle konstant gehalten werden. Dabei werden insbesondere für die Verschiebung der Polymerwechselwirkungszentren sowie für die Einsetzung und Entfernung der gelösten Teilchen speziell an das Modell angepaßte Monte-Carlo-Schritte benötigt.

Zur Simulation von Netzwerken und Gelen dienen anstelle des United-atom-Modells oft noch gröbere Modelle, bei denen nicht nur wenige Atome, sondern mehrere Monomereinheiten eines Polymers zu jeweils einem Wechselwirkungszentrum bzw. Teilchen zusammengefaßt werden. So ein grobes Modell kann nicht mit einer bestimmten Substanz identifiziert werden, sondern es repräsentiert eine ganze Klasse chemisch verschiedener Netzwerke oder Gele. Mit Hilfe solcher groben Modelle simulierten Escobedo und de Pablo zum ersten Mal die Quellung von Netzwerken durch explizit berücksichtigte Lösungsmittelteilchen (d. h. durch explizite Lösungsmittel), was 1997 veröffentlicht wurde [167, 168]. In diesen Arbeiten und in einem weiteren Artikel [169] derselben Autoren wird beschrieben, wie kovalente flexible Modellnetzwerke mit vierfach koordinierten Verzweigungsstellen und mit konstanten Bindungslängen durch explizite Lösungsmittel gequollen werden. Ein kovalent gebundenes Netzwerk besitzt die Eigenschaft, daß die stabilen (kovalenten) Netzwerkbindungen im Laufe der Simulation nicht gebrochen und auch keine neuen Bindungen gebildet werden. Bei flexiblen Netzwerken hängt die potentielle Energie nicht von Bindungswinkeln ab, sondern nur die Bindungslängen können fixiert sein. Die von Escobedo und de Pablo simulierten Netzwerke sind regelmäßig verknüpft, d. h. wird das Netzwerk so weit expandiert, wie es wegen der konstanten Bindungslängen möglich ist, so entsteht ein regelmäßiger Kristall, ohne daß sich dabei verschiedene Teilchen oder Bindungen gegenseitig durchdringen oder einzelne Bindungen zwischenzeitlich gebrochen werden müssen. Bei diesen „diamantartigen“ Netzwerken besetzen nach einer solchen Ausdehnung die Verzweigungsstellen die Gitterpunkte eines Diamantgitters, während sich die linearen Ketten einheitlicher Länge zwischen jeweils benachbarten Gitterpunkten erstrecken. Escobedos und de Pablos Netzwerke sind also völlig defektfrei, denn alle Kettenenden sind an Verzweigungsstellen gebunden, alle Verzweigungsstellen sind abgesättigt (vierfach koordiniert), und es gibt keine Verschlaufungen (Schleifen bzw. Knoten) im Netzwerk. Bei den in den ersten beiden Artikeln [167, 168] beschriebenen Gelen werden alle Teilchen als harte Kugeln modelliert, d. h. die nichtbindende Wechselwirkungsenergie zwischen zwei beliebigen Teilchen ist bei kleinerem Teilchenabstand als der Summe der beiden Kugelradien unendlich groß und andernfalls gleich null. Sowohl einzelne harte Kugeln unterschiedlicher Größe

als auch lineare Ketten aus mehreren harten Kugeln dienen als Lösungsmittelteilchen; auch binäre Mischungen werden als Quellungsmittel eingesetzt [168]. Etwas realistischer als durch das Potential der harten Kugeln werden die nichtbindenden Wechselwirkungen in der dritten hier betrachteten Arbeit von Escobedo und de Pablo [169] modelliert, nämlich durch ein Rechteckpotential und ein modifiziertes Lennard-Jones(LJ)-Potential. Ein Rechteckpotential besitzt unterhalb eines bestimmten Teilchenabstandes den Wert Unendlich, oberhalb eines zweiten größeren Abstandes den Wert Null und zwischen diesen beiden Abständen einen endlichen negativen Wert. Beim modifizierten LJ-Potential der Lit. [169] handelt es sich um ein verschobenes LJ-Potential mit sehr kleiner Wechselwirkungsgrenze (von  $1,57 \sigma$ ; keine Langreichweitekorrekturen), das bei kleinen Abständen (unterhalb von  $0,96 \sigma$ ) wie bei harten Kugeln als unendlich groß angesehen wird. Die Modellparameter sind so gewählt, daß die Modelle möglichst effizient simuliert werden können.

Die oben beschriebenen Modelle wurden von Escobedo und de Pablo [167, 168, 169] mittels eines Monte-Carlo(MC)-Verfahrens simuliert. Die verwendete („gitterfreie“) MC-Methode ermöglicht es, die Teilchenpositionen kontinuierlich zu variieren. Bei den Gelsimulationen besitzen nicht nur die Temperatur, der Druck und die Netzwerkteilchenzahl, sondern auch das chemische Potential des Quellungsmittels bzw. die chemischen Potentiale der beiden Quellungsmittelkomponenten einen konstanten vorgegebenen Wert, so daß die chemischen Potentiale vorher aus isotherm-isobaren MC-Simulationen des Lösungsmittels bestimmt werden müssen. Für die Simulation solcher Netzwerke mittels MC-Verfahren werden sowohl zur Verschiebung der Netzwerkteilchen als auch zur Volumen Anpassung sehr komplexe Simulationsmethoden gebraucht, weil auch bei diesen MC-Schritten die Bindungslängen nicht verändert werden dürfen. Escobedo und de Pablo untersuchten u. a. die Abhängigkeit des Quellungsverhaltens vom Druck [167] und der Temperatur [169] sowie die unterschiedliche Absorption einzelner Komponenten aus Lösungsmittelgemischen [168]. In Lit. [170] geben dieselben Autoren u. a. einen Überblick darüber, wie kovalent gebundene Netzwerke und durch Quellung aus ihnen entstehende Gele anhand grober Modelle theoretisch behandelt werden können.

Die Quellung kovalent gebundener flexibler Netzwerke durch explizite Reinstofflösungsmittel wurde auch von Aydt, Lu und Hentschke [63, 13, 28, 65, 66] mittels grober Modelle simuliert. Die regelmäßige Verknüpfung ihrer defektfreien Netzwerke entspricht jedoch nicht dem Diamantgitter, sondern einem kubisch-primitiven Kristallgitter, an dessen Gitterpunkten sich die sechsfach koordinierten Verzweigungsstellen befinden. Benachbarte Verzweigungsstellen werden durch lineare Ketten gleicher Länge miteinander verbunden. Alle nichtbindenden Wechselwirkungen werden mittels eines begrenzten Lennard-Jones-Potentials [siehe Gl. (1.10), ohne Langreichweitekorrekturen] modelliert; dieses Potential wird jedoch aus technischen Gründen (siehe Abschnitte 1.6.3.1 und 1.6.3.2) bei kleinen Teilchenabständen durch eine umgekehrte Parabel ersetzt. Die Netzwerkbindungen werden durch ein harmonisches Federpotential [siehe Gl. (1.28)], also ebenfalls realistischer als bei Escobedo und de Pablo (s. o.), dargestellt. Bei den von Aydt, Lu und Hentschke verwendeten, auf Molekulardynamik beruhenden Verfahren werden das gequollene Gel und das Lösungsmittel gleichzeitig in jeweils einer Schachtel simuliert, wobei die Temperatur und der Druck in beiden Schachteln mittels Berendsen-Thermostat und -Barostat [38]

(siehe Abschnitt 1.4.5) eingestellt werden. Zur Einstellung des chemischen Gleichgewichts zwischen der Netzwerk- und der Lösungsmittelschachtel werden die Teilchen des Quellungsmittels zwischen den beiden Schachteln auf zwei verschiedene Weisen überführt: Während bei der Methode nach Aydt und Hentschke [63, 13] dazu eine vereinfachte Version der Gibbs-Ensemble-Molekulardynamik (siehe Abschnitt 1.6.3.1) verwendet wird, wird nach Lu und Hentschke [28, 65, 66] das chemische Potential des Lösungsmittels in beiden Simulationsschachteln quasikontinuierlich berechnet und die Überführung der Lösungsmittelteilchen so gesteuert, daß der Betrag der chemischen Potentialdifferenz vermindert wird (Molekulardynamik mit Regelung der chemischen Potentialdifferenz in Abschnitt 1.6.3.2 beschrieben). Die simulierten Lösungsmittelteilchen bestehen aus einem einzigen Lennard-Jones-Teilchen [63, 13, 28, 66] oder aus Ketten mehrerer solcher linear verknüpften Wechselwirkungszentren [63, 13, 65, 66]. Aydt, Lu und Hentschke ermittelten nicht nur statische Eigenschaften ihrer Modellnetzwerke, wie z. B. Quellungsgrade, unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen, sondern auch dynamische Größen wie Diffusionskoeffizienten des im Gel absorbierten und des reinen Lösungsmittels.

Als letztes Beispiel für Quellungssimulationen unter Verwendung expliziter Lösungsmittel soll hier die Arbeit von Kenkare, Hall und Khan [171] betrachtet werden. Wie im Falle der vorher beschriebenen Arbeiten handelt es sich bei den von Kenkare et al. simulierten Systemen um grobe Modelle für flexible kovalent gebundene Netzwerke und entsprechende Gele. Jedoch werden die Netzwerke nach Kenkare et al. nur unregelmäßig verknüpft, so daß fast defektfreie Netzwerke mit dreifach koordinierten Verzweigungsstellen entstehen. Diese Systeme weisen einen sehr geringen Anteil an freien Ketten, unverknüpften Kettenenden, ungesättigten Verzweigungsstellen und Verschlaufungen (Schleifen bzw. Knoten) auf. Alle Teilchen werden als harte Kugeln simuliert, aber die Netzwerkbindungsängen werden nur in etwa konstant gehalten. Kenkare et al. [171] beschreiben, wie ihre Modellgele mittels einer Molekulardynamik–Monte-Carlo–Hybridmethode bei vorgegebenen Werten für den Druck, die Netzwerkteilchenzahl und das chemische Potential des Lösungsmittels im Gel simuliert werden. Während dabei einzelne Teilchen mittels Molekulardynamiktechniken, wie sie auch bei MD-Simulationen von Fluiden harter Kugeln eingesetzt werden, verschoben werden, werden mittels verschiedener Monte-Carlo-Schritte das Volumen der Simulationsschachtel eingestellt und einzelne Teilchen eingesetzt bzw. entfernt. Bei Netzwerkquellungs-simulationen besitzt die Molekulardynamik gegenüber Monte-Carlo-Verfahren den Vorteil, daß in MD-Simulationen keine komplexen, speziell an das jeweilige System angepaßten MC-Schritte benötigt werden [171]. Da Äquilibrationen bei Gelquellungs-simulationen (insbesondere bei hohen Dichten) sehr langsam erfolgen [168], müssen für solche Rechnungen effiziente Simulationsmethoden und sehr viel Computerzeit eingesetzt werden [171]. Deshalb sind in der Literatur nur wenige Beispiele für die Simulation von Netzwerkquellungen durch explizite Lösungsmittel zu finden; und im allgemeinen werden grobe Modelle verwendet.

Ohne den diskontinuierlichen Aufbau der Materie völlig zu vernachlässigen, können selbst die oben behandelten groben Gelmodelle noch weiter vereinfacht werden, indem die effektive (u. a. durch die Lösungsmittelteilchen vermittelte) Kraft zwischen zwei nicht unmittelbar miteinander verbundenen Netzwerkteilchen als nichtbindende Wechselwirkung der beiden Netzwerkteilchen betrachtet wird. Dies entspricht ungefähr (aber nicht exakt)

dem Vorgehen bei der Ermittlung des Potentials der mittleren Kraft (PMF) zwischen zwei kugelsymmetrischen Teilchen in einer homogenen Lösung (siehe Abschnitt 1.9.2). Somit werden die aus verknüpften Teilchen aufgebauten Netzwerke im Vakuum als impliziten Lösungsmittel gequollen, und der mittlere Einfluß des Quellungsmittels wird nur durch das Potential zwischen den Netzwerkteilchen berücksichtigt. So beschreiben z. B. Chen, Bhawe, Cohen und Escobedo in neueren Arbeiten [172, 173] Monte-Carlo-Simulationen, bei denen ein gutes implizites Lösungsmittel für Netzwerke so modelliert wird, daß die nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen den Netzwerkteilchen durch ein rein abstoßendes Lennard-Jones-Potential (mit dem Abstand des Potentialminimums als Wechselwirkungsgrenze) repräsentiert werden. Bei solchen Simulationen werden die Temperatur, die (Netzwerk-)Teilchenzahl und der osmotische Druck (anstelle des Gesamtdrucks und des chemischen Potentials eines expliziten Quellungsmittels) vorgegeben, so daß weder ein chemisches Potential berechnet zu werden braucht noch einzelne Teilchen eingesetzt bzw. entfernt werden müssen. Die Näherung des impliziten Lösungsmittels erscheint gerechtfertigt, weil einige Ergebnisse mit älteren Resultaten [168] aus Gelquellungssimulationen mit expliziten Lösungsmitteln übereinstimmen [172]. In den beiden Arbeiten von Chen, Bhawe et al. wird u. a. gezeigt, wie das Quellungsverhalten ihrer unregelmäßig verknüpften kovalenten Modellnetzwerke mit maximal vierfach koordinierten Verzweigungsstellen durch die Verschlaufung (Knoten- bzw. Schleifendichte) des Netzwerkes beeinflußt wird. Während Chen, Cohen und Escobedo [172] flexible Netzwerke einsetzten, simulierten Bhawe, Cohen und Escobedo [173] halbflexible Netzwerke (mit Abhängigkeit der potentiellen Energie von den Bindungswinkeln). Zwei weitere Beispiele für die Simulation von Netzwerkquellungen durch implizite Lösungsmittel mittels Monte-Carlo-Verfahren stellen die Arbeiten von Schneider und Linse [174] sowie von Sommer und Lay [175] dar. Das defektfreie Netzwerk nach Schneider et al. besteht aus regelmäßig verknüpften harten Kugeln. Dagegen sind die Netzwerke nach Sommer et al. unregelmäßig verknüpft; und die Teilchenpositionen können – im Gegensatz zu den anderen hier betrachteten Simulationen – nur bestimmte diskrete Werte (auf einem Gitter) annehmen. Mit Hilfe der Molekulardynamik studierten z. B. Grest et al. [176] das elastische Verhalten und Pütz et al. [177] das Quellungsverhalten verschlaufter Polymeregele mit impliziten Lösungsmitteln. Auf die zahlreichen (auch älteren) Arbeiten zum Elastizitätsverhalten lösungsmittelfreier Netzwerke wie Lit. [178] soll hier nicht näher eingegangen werden; ein kurzer Überblick über einige Computersimulationen solcher reinen Netzwerke ist z. B. bei Kremer [179] zu finden.

Das Quellungsverhalten von Polyelektrolytnetzwerken ist schon häufig mittels Simulation grober Modelle untersucht worden. Bei solchen Simulationen werden im allg. elektrisch geladene defektfreie kovalente Netzwerke mit expliziten Gegenionen im dielektrischen Kontinuum, das als implizites Lösungsmittel dient, gequollen. Als Beispiel sollen hier Molekulardynamiksimulationen von Mann, (Everaers,) Holm und Kremer [180, 181] genannt werden, ebenso Monte-Carlo-Simulationen von Schneider und Linse [174, 182] mit kontinuierlichen Koordinaten sowie von Yan und de Pablo [183] mit diskreten Teilchenpositionen. Simulationen ergeben, daß Polyelektrolytgele viel stärker quellen als entsprechende ungeladene Polymernetzwerke unter gleichen thermodynamischen Bedingungen [174]. Im Gegensatz zu diesen Arbeiten simulierten Lu und Hentschke [184] die Quellung eines de-

fektfreien Polyelektrolytnetzwerkes nicht mit einem impliziten Lösungsmittel, sondern mit expliziten Lösungsmittelteilchen mit einem Dipolmoment.

### 3.1.4 Motivation und Gliederung dieses Kapitels

Sowohl unvernetzte Polymere als auch Polymernetzwerke werden im industriellen Maßstab für Löslichkeitsmembranen zur Stofftrennung verwendet und in chemischen Sensoren als sensitive Schichten eingesetzt, wie in Abschnitt 3.1.1 ausführlich dargelegt worden ist. Insbesondere durch kovalente Bindungen verknüpfte Netzwerke erweisen sich als stabiler als unvernetzte Polymere. Deshalb besitzen die Quellung solcher Netzwerke durch Stoffgemische und die dabei ggf. zu beobachtende selektive Absorption einzelner Komponenten durch das jeweilige Netzwerk eine große Bedeutung. Die Trennung einzelner Komponenten eines Gemisches beruht dabei auf unterschiedlichen Löslichkeiten (und Teilchenbeweglichkeiten) der Komponenten im Netzwerk. Mit Löslichkeitsmembranen können verschiedene Substanzen mit sehr ähnlicher Teilchengröße getrennt werden. Jedoch wird für jede Trennaufgabe eine jeweils speziell angepaßte Membran aus einem Material mit passenden Trenneigenschaften benötigt. Wie diese Trenneigenschaften von der chemischen Struktur des Membranpolymers und der zu trennenden Stoffe abhängen, wird in vielen Fällen nicht verstanden. Im allg. ist auch nicht klar, wie das Quellungsverhalten von Hydrogelen von der Struktur des Lösungsmittels oder im Falle wäßriger Lösungen vom Gelösten beeinflusst wird (siehe Abschnitt 3.1.2). Deshalb erscheint es sinnvoll, die langwierigen Quellungsexperimente und aufwendigen Versuchsreihen mit verschiedenen Trennmembranen durch Modellierung der entscheidenden Vorgänge zu ergänzen. Dabei ist nicht nur zu untersuchen, wie das Quellungs- und Trennverhalten der Modellnetzwerke von den thermodynamischen Bedingungen (insbesondere der Temperatur) abhängt, sondern auch zu klären, wie die Struktur und das Phasenverhalten des Lösungsmittels sowie im Falle von Mischungen die Lösungsmittelzusammensetzung die Netzwerkquellung und die selektive Absorption beeinflussen.

Je detaillierter ein Modell die chemische Struktur des Netzwerkes und der Quellungsmittel beschreibt, desto genauer kann das Quellungsverhalten eines gegebenen speziellen Systems simuliert werden, aber desto mehr Computerzeit erfordert die Simulation. So ist es z. B. bis heute im allg. nicht möglich, die Quellung eines kleinen, aber hinreichend großen Netzwerkmodells, bei dem jedes einzelne Atom durch ein klassisches Teilchen modelliert wird und bei dem die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen durch phänomenologische Potentiale beschrieben werden, ohne weitere Näherungen zu simulieren. Deshalb werden in der Literatur weitere erforderliche Näherungen beschrieben (siehe Abschnitt 3.1.3): Bei groben Modellen werden jeweils mehrere Atome zu einem Wechselwirkungszentrum zusammengefaßt und die Wechselwirkungen zwischen den Modellteilchen durch möglichst einfache Modellpotentiale beschrieben; bei speziellen Methoden wird z. B. der Einfluß der Lösungsmittelabsorption (Quellung!) aufs Netzwerk vernachlässigt oder (bei offenen Systemen mit viel „freiem Volumen“) gar nur eine einzige Konfiguration in Betracht gezogen. Grobe Modelle ermöglichen es, grundlegende Effekte, die allgemein bei verschiedenen Netzwerken beobachtet werden, zu verstehen, ohne daß die ganze Komplexität realer Netzwerke berücksichtigt werden muß. Dabei werden allerdings die für jeden Einzelfall

wichtigen chemischen Details ausgeblendet. So kann z. B. der Einfluß der Teilchengröße aufs Quellungsverhalten separat vom Einfluß anderer Modellparameter studiert, also die Auswirkung entropischer und energetischer (enthalpischer) Effekte (zumindest näherungsweise) getrennt werden. Besonders gut eignen sich dazu chemisch inerte Lösungsmittel, deren Teilchen aus jeweils einem Wechselwirkungszentrum bestehen und bei denen ein die Teilchengröße charakterisierender Modellparameter variiert wird. Wird ein kovalentes (stabiles) Modellnetzwerk regelmäßig verknüpft, so werden der Einfluß der Unordnung und derjenige von Fehlstellen aufs Quellungsverhalten ausgeschaltet, so daß diese Einflüsse später gezielt untersucht werden können. Solche gezielten Strukturvariationen wie bei diesen Modellen gelingen bei der experimentellen Synthese von Netzwerken nicht. Ein großer Vorteil grober Modelle besteht darin, daß sie ohne allzugroße Näherungen der Simulationsmethode behandelt werden können. So können nicht nur starre Netzwerke mit großem „freien Volumen“, sondern auch dichte Systeme und flexible Netzwerke simuliert werden, obwohl das Absorptionsverhalten dichter Systeme nicht mittels einer einzigen Konfiguration sinnvoll beschrieben werden kann und flexible Netzwerke bei der Lösungsmittelabsorption signifikant verändert (z. B. gequollen) werden.

Während die Quellung eines Modellnetzwerkes durch ein Reinstofflösungsmittel auch mit einem impliziten (im Wechselwirkungspotential der Netzwerkteilchen integrierten) Lösungsmittel modelliert werden kann, werden im Falle eines Gemisches als Quellungsmittel explizite Lösungsmittelteilchen gebraucht. Schließlich soll ja u. a. die An- bzw. Abreicherung einzelner Mischungskomponenten im Netzwerk untersucht werden. Mittels expliziter Lösungsmittel kann auch studiert werden, wie sich die molekulare Struktur der Fluide (z. B. die Teilchengröße) auf die Gelquellung auswirkt. In diesem Zusammenhang ist auch zu bedenken, daß die im vorhergehenden Kapitel 2 beschriebene Adsorption von Natriumionen einer wäßrigen Kochsalzlösung an der Grenzfläche zwischen der Lösung und einem Natriumchloridkristall aus der molekularen Struktur des Wassers resultiert, also nicht mit einem impliziten (Kontinuums-)Lösungsmittel simuliert werden kann. Ferner kann mit expliziten Lösungsmitteln untersucht werden, wie das Quellungsverhalten eines Modellgels vom Aggregatzustand eines Lösungsmittels und von der Zusammensetzung einer Lösungsmittelmischung abhängt. Nicht zuletzt erlaubt der Einsatz expliziter Lösungsmittel, geeignete Methoden zu testen und etwaige auftretende technische Probleme zu lösen, so daß auch abgeschätzt werden kann, wie aufwendig Quellungssimulationen mit expliziten Lösungsmitteln sind. Immerhin werden bei chemisch realistischen Modellen stets explizite Lösungsmittel benötigt.

**Das Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Arbeiten besteht darin, das Quellungsverhalten grober Modelle für regelmäßig verknüpfte kovalente Polymernetzwerke im Kontakt zu Lösungsmittelmischungen zu erkunden und eine etwaige selektive Absorption einzelner Mischungskomponenten durch das Gel zu charakterisieren.** Dabei sollen die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen mit stetigen Potentialen (wie dem Lennard-Jones-Potential) beschrieben werden, denn solche Potentiale sind realistischer als Potentiale mit Sprungstellen (wie z. B. dasjenige der harten Kugeln). Die regelmäßige Verknüpfung der Netzwerke soll den von Aydt, Lu und Hentschke [63, 13, 28, 65, 66, 184] simulierten Netzwerken mit sechsfach koordinierten Verzweigungsstellen entsprechen. Die Simulationsmethode soll so allgemein verwendet oder

zumindest so erweitert werden können, daß sie auch auf weniger grobe (realistischere) Modelle angewendet werden kann, falls der Rechenzeitbedarf dabei nicht zu hoch wird. Also sind trotz des Netzwerkes spezielle ans Modell angepaßte Monte-Carlo-Schritte zu vermeiden, so daß nach Möglichkeit Molekulardynamiktechniken, die auch für dichte Systeme geeignet sind, eingesetzt werden sollen. Da die Berechnung chemischer Exzeßpotentiale bei dichten Systemen sehr viel Computerzeit beanspruchen kann, sollte möglichst auf die explizite Ermittlung chemischer Potentiale verzichtet werden. Dazu eignen sich z. B. Simulationstechniken, bei denen – wie bei der Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Methode von Panagiotopoulos [18] – gleichzeitig zwei Phasen in jeweils einer Schachtel simuliert werden. Da zur Ermittlung von Quellungsgraden nicht nur Geleigenschaften (z. B. Volumina), sondern auch die entsprechenden Eigenschaften lösungsmittelfreier Netzwerke benötigt werden, sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch solche Netzwerke simuliert worden. Bei der Simulation solcher trockenen Netzwerke und insbesondere bei Quellungs-simulationen mit Reinstofflösungsmitteln sind unerwartete Beobachtungen gemacht worden, so daß diese Fälle vor der eigentlich zu simulierenden Gelquellung durch binäre Lösungsmittelgemische untersucht worden sind. Dargestellt werden die Ergebnisse in diesem Kapitel, das wie folgt gegliedert ist. Nach einer zusammenfassenden Beschreibung der simulierten Modelle und der eingesetzten Simulationsmethoden im nächsten Abschnitt (3.2) werden (in Abschnitt 3.3) die lösungsmittelfreien Netzwerke behandelt. Die Resultate, die bei der simulierten Gelquellung durch einen Reinstoff erhalten worden sind, werden anschließend (in Abschnitt 3.4) beschrieben und – soweit möglich – mit in der Literatur zu findenden Ergebnissen verglichen. Danach wird (in Abschnitt 3.5) das Quellungsverhalten von Gelen im Kontakt mit binären Lösungsmittelmischungen einschließlich der Trennwirkung behandelt, wobei auch auf das Phasenverhalten eines binären Lösungsmittelgemisches (Abschnitt 3.5.1) und auf die Wahl der Modellparameter (Abschnitt 3.5.2) eingegangen wird. Im letzten Abschnitt (3.6) dieses Kapitels werden die Ergebnisse zusammengefaßt. Die kommentierte Literaturliste auf der beiliegenden CD (siehe Anhang D) enthält auch einige für dieses Kapitel relevante Literaturstellen.

## 3.2 Modell und Methode

An dieser Stelle sollen die wichtigsten für die Netzwerksimulationen relevanten Punkte zusammengefaßt werden, denn sie unterscheiden sich von den Modellen und Methoden, die für die im vorhergehenden Kapitel 2 behandelten Simulationen ionischer Grenzflächen verwendet worden sind. Eine ausführliche Behandlung einzelner Punkte ist in Kap. 1 zu finden.

Alle nichtbindenden Wechselwirkungen werden durch das Lennard-Jones-Potential nach Gl. (1.7) beschrieben. Bei verschiedenen Teilchensorten (Netzwerkknoten, Teilchen eines oder zweier expliziter Lösungsmittel) wird die Lorentz-Mischungsregel für den Abstandsparameter  $\sigma$  nach Gl. (1.12) benutzt, während die Energieparameter  $\epsilon$  und die Massen aller Teilchen stets gleich sind. Im allg. werden die üblichen Langreichweitekorrekturen nach Abschnitt 1.8.1 verwendet (außer in den Fällen, wo deren Vernachlässigung explizit angegeben wird). Die bindenden Wechselwirkungen werden durch das harmonische Federpotential nach Gl. (1.28) mit relativ großer Kraftkonstante modelliert, so daß die Bindungslängen in etwa (aber nicht völlig) konstant gehalten werden, ohne daß dazu ein spezieller Algorithmus (wie z. B. das für die Wassermodele benutzte *SHAKE*) eingesetzt werden muß. Die Bindungswinkel beeinflussen die potentielle Energie des Systems nicht. Zwei miteinander verbundene Teilchen weisen neben der bindenden keine nichtbindende Wechselwirkung auf. Jedes Netzwerk besteht aus regelmäßig verknüpften zwei- bzw. sechsfach koordinierten Wechselwirkungszentren, so daß es bei voller Ausdehnung einen kubisch-primitiven Kristall bildet und jedes  $n_B$ -te ( $n_B = 2, 4$  bzw. 15) Zentrum einer jeden in  $x$ -,  $y$ - oder  $z$ -Richtung verlaufenden Polymerkette auch zu zwei weiteren (jeweils senkrecht stehenden) Polymerketten gehört, wie es in Abb. 3.1 exemplarisch gezeigt wird. Die sechsfach koordinierten Verzweigungsstellen sind also durch Oligomere aus jeweils  $n_B - 1$  Monomeren (d. h. durch Monomere, Trimere bzw. Tetradekamere) miteinander verbunden.

Die in diesem Kapitel behandelten Simulationen sind mit dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstellten Programm *MD-MC.f*, das in Anhang C ausführlich beschrieben wird, durchgeführt worden (Ausnahme explizit angegeben). Während lösungsmittelfreie Netzwerke mittels Molekulardynamik simuliert werden, dient zur Modellierung der Netzwerkquellung eine Molekulardynamik–Monte-Carlo–Hybridmethode (siehe Abschnitt 1.6.2). Dabei wird das chemische Gleichgewicht zwischen zwei Simulationsschachteln, die die Gelphase bzw. ein Lösungsmittelbad repräsentieren, dadurch erreicht und aufrechterhalten, daß die Lösungsmittelteilchen dem Teilchenübertragungsschritt der Gibbs-Ensemble–Monte-Carlo–Methode (siehe Abschnitt 1.6.1) unterworfen werden. Im Molekulardynamik-Teil des Programms werden die Bewegungsgleichungen mit dem Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus integriert, und der Berendsen-Thermostat und Berendsen-Barostat werden eingesetzt (siehe Abschnitt 1.4.5). Zur Druckeinstellung werden die Längen der kubischen Simulationsschachtel(n) isotrop skaliert. Bevor der Monte-Carlo-Schritt zur Teilchenüberführung erstmals ausgeführt wird, werden beide Simulationsschachteln thermisch und mechanisch äquilibriert, so daß die Einstellung des chemischen Gleichgewichts nicht durch unphysikalische Startbedingungen verzögert wird.

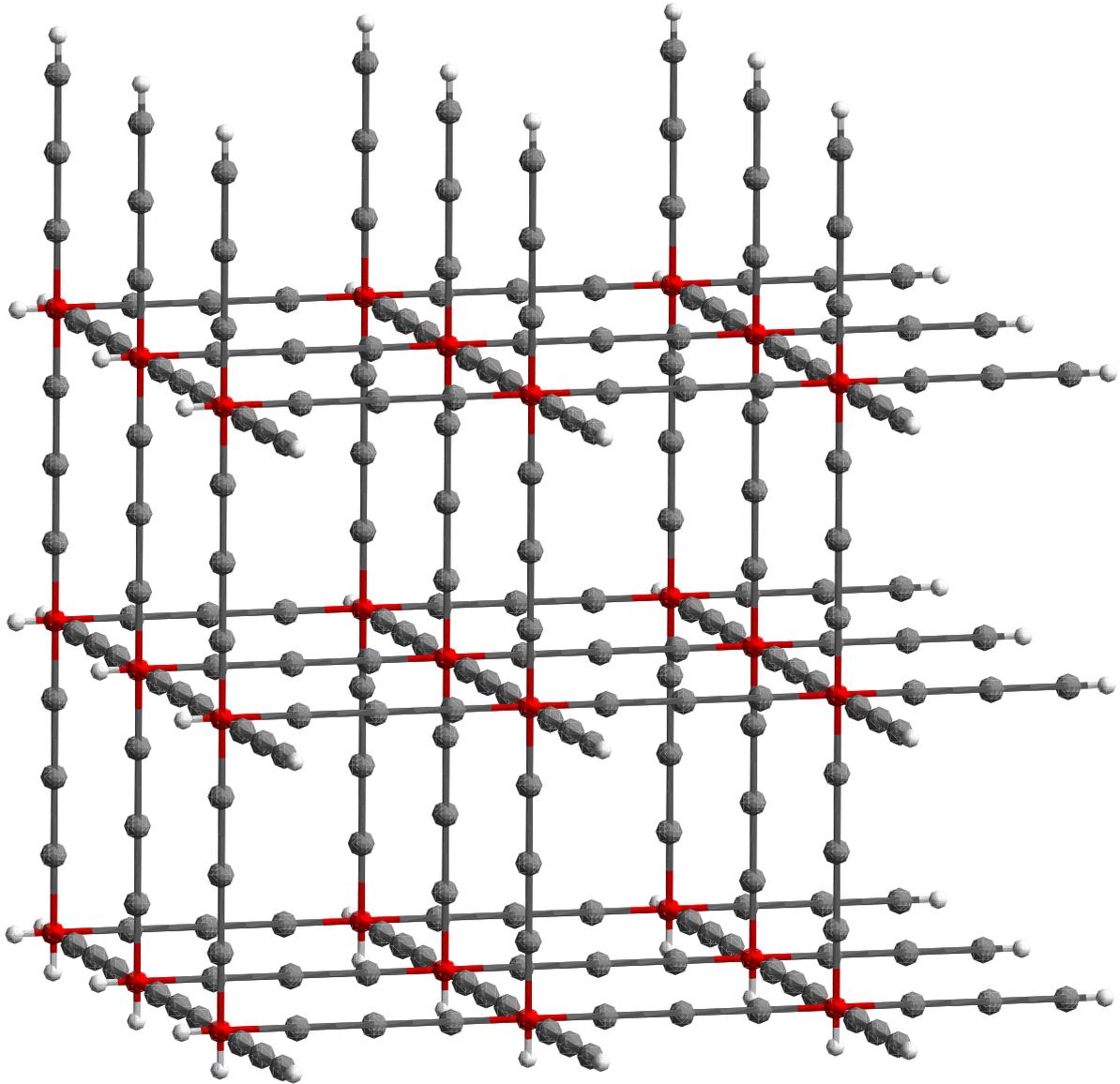


Abbildung 3.1: Voll ausgedehntes Netzwerk mit  $n_B = 4$  aus  $3^3$  Elementarzellen. Die roten und grauen Kugeln stellen sechs- bzw. zweifach koordinierte Wechselwirkungscentren dar, die Verbindungsstrecken die Netzwerkbindungen. Zur Verdeutlichung der Struktur werden die Kugelradien viel kleiner als die kovalenten Radien der Wechselwirkungscentren gewählt, so daß die Netzwerkdichte zu klein erscheint. Die unendliche Fortsetzung des Gitters wird durch die weißen Kugeln angedeutet: Diese befinden sich jeweils in der Mitte der Bindungen, die die Begrenzung der zentralen Simulationsschachtel schneiden.

Tabelle 3.1: Modell- und Simulationsparameter für lösungsmittelfreie Netzwerke (in Lennard-Jones-Einheiten)

Größe	Symbol	Netzwerk vom Typ 1	Netzwerk vom Typ 2
LJ-Energieparameter	$\epsilon_{net}$	1	1
LJ-Abstandsparameter	$\sigma_{net}$	1	1
Teilchenmasse	$m_{net}$	1	1
Wechselwirkungsgrenze	$r_{cut}$	2,36 bzw. 3,15 bzw. 4,73	2,5 bzw. 3,0
Gleichgewichtsabstand verbundener Netzwerkknoten (Bindungslänge)	$r_0$	1,245	1,0
Kraftkonstante der Netzwerkbindung <sup>2</sup>	$k_f$	7842	10 000
Anzahl der Netzwerkbindungen zwischen zwei benachbarten Verzweigungsstellen	$n_B$	2	2 bzw. 4 bzw. 15
MD-Zeitschritt	$\Delta t$	0,0016	0,002
Temperaturrelaxationszeit (für Thermostat)	$\tau_T$	$\approx 0,08$	0,1
Verhältnis der Druckrelaxationszeit zur isothermen Kompressibilität (für Barostat)	$\tau_p/\kappa_T$	$\approx 30$	20

### 3.3 Lösungsmittelfreie Netzwerke

Bevor die Quellung von Netzwerken durch Fluide behandelt wird, sollen reine Netzwerke betrachtet werden. Zur Klarheit werden diese Netzwerke in der vorliegenden Arbeit als lösungsmittelfrei bzw. trocken bezeichnet. Die Modellparameter und einige für die Simulationen wichtige Größen werden in Tab. 3.1 angegeben. Das Netzwerk vom Typ 1, das dem von Lu und Hentschke [28] für ihre Quellungssimulationen mit einem Lennard-Jones(LJ)-Reinstoff verwendeten Netzwerk entspricht, dient hier zum Vergleich mit diesen Literaturwerten (siehe Abschnitt 3.4). Die Quellexperimente mit binären LJ-Mischungen werden mit dem Netzwerk vom Typ 2 durchgeführt (siehe Abschnitt 3.5). Die Anzahlen  $n_B$  der Netzwerkbindungen zwischen zwei benachbarten Verzweigungsstellen sind im allg. ziemlich klein, d. h. hier werden stark verzweigte (engmaschige) Netzwerke betrachtet.

<sup>2</sup>Definition der Kraftkonstante: siehe Abschnitt 1.3.2, insbesondere die Gleichungen (1.28) bis (1.31)

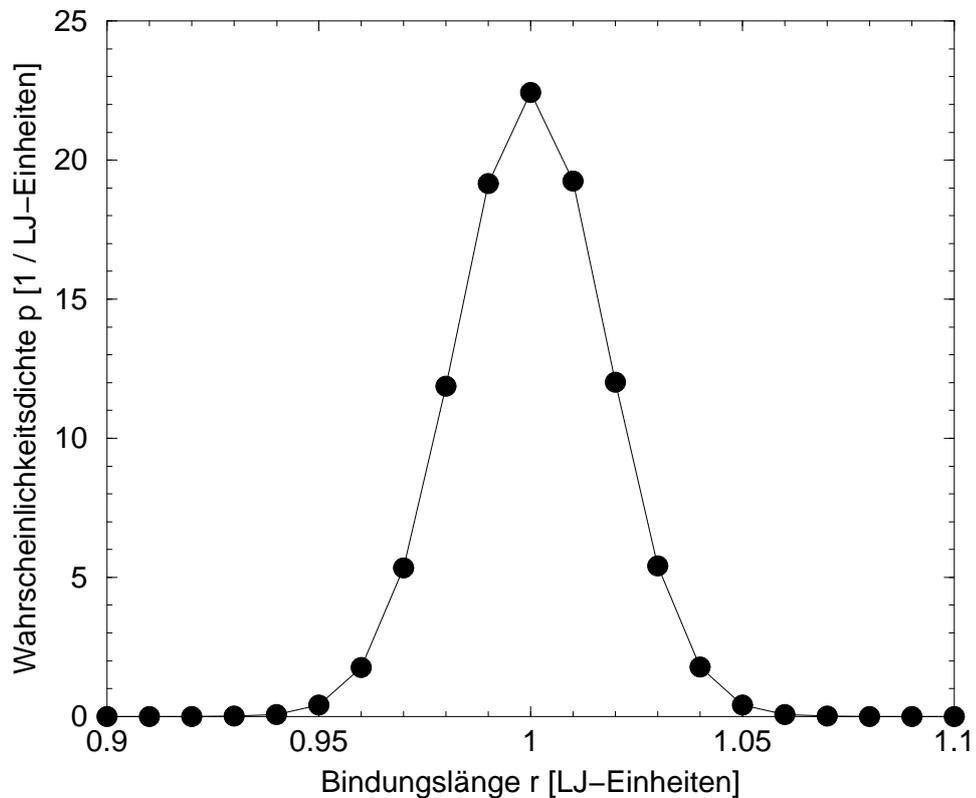


Abbildung 3.2: Bindungslängenverteilung eines trockenen Netzwerkes aus einer NVE-Simulation: engmaschiges Netzwerk vom Typ 2 (siehe Tab. 3.1) mit jeweils  $n_B = 2$  Netzwerkbindungen zwischen zwei benachbarten Verzweigungsstellen; insgesamt 256 Wechselwirkungszentren bei einer Dichte von ca. 0,875 LJ-Einheiten und einer mittleren Temperatur von etwa 3,0 LJ-Einheiten (mittlerer Druck von 1 bis 2 LJ-Einheiten); Streckenzug nur zur Klarheit.

Während die Modellparameter des ersten Netzwerkes (Typ 1) Lit. [28] entnommen worden sind, werden die Werte für das zweite Netzwerk (Typ 2) im Rahmen dieser Arbeit definiert. In diesem Abschnitt werden alle Größen in Lennard-Jones(LJ)-Einheiten angegeben. Insbesondere die Kraftkonstante  $k_f$  der Netzwerkbindung muß geeignet gewählt werden, denn sie soll einerseits so groß sein, daß die Bindungslängen „hinreichend konstant“ gehalten werden. Andererseits treten bei Wahl einer sehr großen Kraftkonstanten Bindungsschwingungen hoher Frequenzen auf, so daß ein entsprechend kleiner Zeitschritt für die Molekulardynamik(MD)-Simulationen benutzt werden muß. In Abb. 3.2, welche die Bindungslängenverteilung für ein sehr engmaschiges Netzwerk zeigt, ist zu erkennen, daß praktisch keine Bindungslänge um mehr als 5% vom Soll-Wert 1,00 abweicht, wenn die Kraftkonstante  $k_f = 10^4$  verwendet wird. (Die Wahrscheinlichkeitsdichte ist so normiert, daß das Integral über sie gleich eins ist.) Die Größenordnung des maximal möglichen Zeitschrittes kann aus einer Überschlagsrechnung grob abgeschätzt werden: Die Schwingung eines Federpendels mit  $k_f = 10^4$  und einer Masse  $m = 1$  besitzt eine Periode

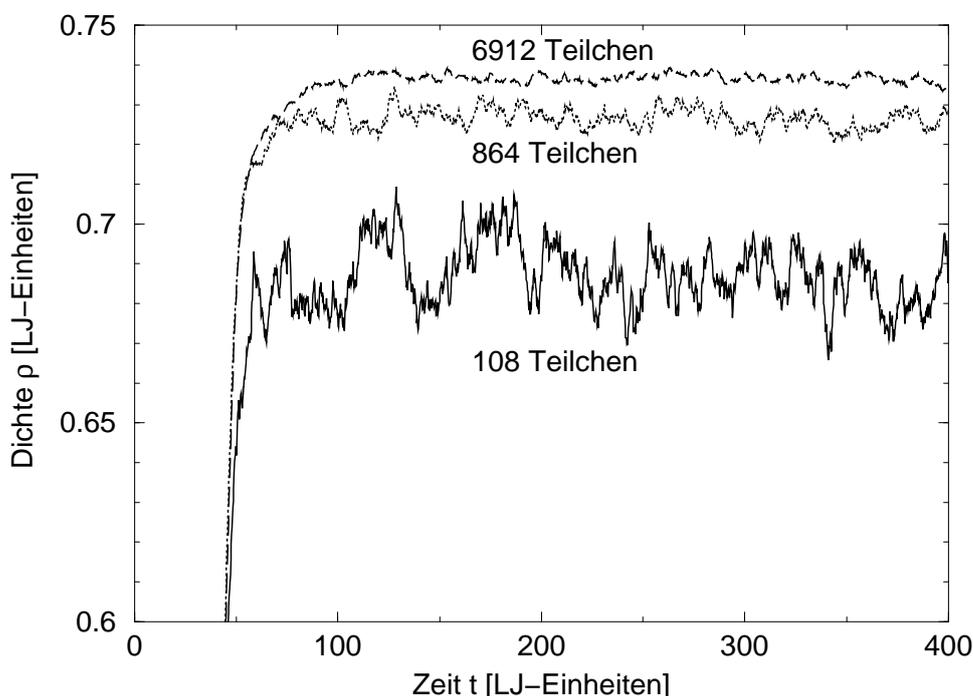


Abbildung 3.3: Zeitlicher Verlauf und Systemgrößenabhängigkeit der Teilchenzahldichten trockener Netzwerke bei NpT-Simulationen: Netzwerk vom Typ 1 (siehe Tab. 3.1) mit  $r_{cut} = 2,36$  bei  $T = 1,15$  und  $p = 0,219$  (alle Angaben in LJ-Einheiten); bei voller Ausdehnung bestehen die Netzwerke aus  $3^3$  (durchgezogene Kurve),  $6^3$  (gepunktete Kurve) bzw.  $12^3$  (lang gestrichelte Kurve) Elementarzellen aus jeweils vier Teilchen.

$T = 2\pi\sqrt{m/k_f} \approx 0,06$ , so daß der MD-Zeitschritt höchstens etwa  $\Delta t = T/10 \approx 0,006$  betragen darf, also der gewählte Zeitschritt  $\Delta t = 0,002$  nicht verkleinert zu werden braucht.<sup>3</sup>

Die zeitliche Entwicklung der Dichte lösungsmittelfreier Netzwerke, wie sie bei isotherm-isobaren MD-Simulationen zu beobachten ist, wird in Abb. 3.3 am Beispiel des ersten Netzwerkes gezeigt. Alle dargestellten Dichteverläufe sind unter gleichen Bedingungen (Soll-Temperatur  $T$ , Soll-Druck  $p$ ) erhalten worden; nur die Systemgrößen, d. h. die Anzahlen explizit berücksichtigter Teilchen, unterscheiden sich. In allen Fällen wird die Simulation bei kleineren als den Gleichgewichtsdichten begonnen. Dies ist notwendig, denn andernfalls wird das Netzwerk bei der Äquilibration sehr stark aufgeheizt (d. h. der Thermostat reagiert bei der eingestellten Temperaturrelaxationszeit  $\tau_T$  zu träge), und es treten unphysikalische Effekte auf: Die Programmausführung wird abgebrochen, falls der Zeitschritt nicht stark verringert wird, oder die Gleichgewichtsdichte hängt von der Dichte der Startkonfiguration ab. Diese Probleme werden dadurch vermieden, daß stets ein voll ausgedehntes oder gar überdehntes Netzwerk (Bindungslängen  $\gtrsim$  Gleichgewichtsabstand

<sup>3</sup>Hier wird angenommen, daß die höchste Frequenz der Netzwerk-Normalschwingungen dieselbe Größenordnung wie die Frequenz des Federpendels besitzt.

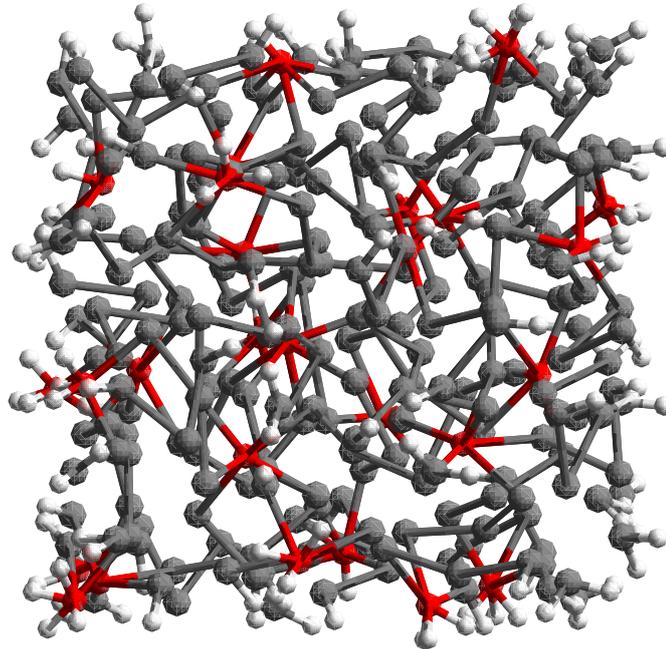


Abbildung 3.4: Trockenes Netzwerk vom Typ 2 nach Äquilibrierung bei  $T = 1,2$  und  $p = 0,5$ . Es handelt sich um die in Abb. 3.1 gezeigte Struktur ( $n_B = 4$ ) in etwa im selben Maßstab; Erklärung der Symbole: siehe Abb. 3.1.

gebundener Teilchen) als Startkonfiguration gewählt wird. Zusätzlich wird jedes System bei konstantem Volumen äquilibriert (nicht in Abb. 3.3 gezeigt), bevor das Volumen zur Einstellung des Soll-Druckes variiert wird. Ein Vergleich der aus Abb. 3.3 abzulesenden Gleichgewichtsdichten im Bereich von 0,68 bis 0,74 mit der Dichte des voll ausgedehnten Netzwerkes, die in allen Fällen der Abb. 3.3 etwa 0,26 beträgt, zeigt, daß es sich bei den äquilibrierten Systemen nicht um voll ausgedehnte Netzwerke (also regelmäßige Kristalle) handeln kann, sondern daß die Netzwerke im Verlaufe der Äquilibrierung zusammengefalzt werden, ohne daß die Bindungslängen allzustark verändert werden. Dieser Effekt äußert sich deutlich in den Bindungswinkeln bzw. ihren Kosinuswerten. Werden nur solche Bindungswinkel, die beim voll ausgedehnten Netzwerk  $180^\circ$  betragen, betrachtet (Unterscheidung nur bei sechsfach koordinierten Zentren relevant), so wird im Falle der zweifach koordinierten Teilchen ein mittlerer Kosinus von  $-0,3$  bis  $-0,2$  (statt  $-1,0$ ) und bei den sechsfach koordinierten Zentren ein solcher von etwa  $-0,45$  erhalten, was Bindungswinkeln von  $100^\circ$  bis  $110^\circ$  bzw.  $115^\circ$  bis  $120^\circ$  entspricht (Daten für Bedingungen der Abb. 3.3). Diese Falzung des Netzwerkes resultiert daraus, daß eine zusammengeknäulte Kette eine höhere Entropie als eine gestreckte Kette besitzt, so daß eine thermodynamische (hier insbesondere entropische) Kraft das Netzwerk zusammenzieht, was im folgenden Unterabschnitt 3.3.1 quantitativ behandelt wird. Durch einen Vergleich des voll ausgedehnten Netzwerkes in Abb. 3.1 mit dem in Abb. 3.4 gezeigten äquilibrierten Netzwerk mit gleicher Teilchenzahl und Bindungskonnektivität wird diese Zusammenfalzung auch anschaulich deutlich.

In Abb. 3.3 ist auch zu erkennen, daß die Gleichgewichtsdichte trockener Netzwerke (bei gegebenem  $T$  und  $p$ ) mit wachsender Systemgröße signifikant ansteigt. Die Bezeichnung Systemgröße bezieht sich auf die Größe der Simulationsschachtel, die wegen der zyklischen Randbedingungen eine Elementarzelle eines unendlich ausgedehnten Gitters bildet. Die beobachteten Dichteunterschiede, die im Prozentbereich liegen, deuten darauf hin, daß die simulierten Dichten grundsätzlich unterhalb des thermodynamischen Grenzwertes (der Dichte eines Systems aus unendlich vielen explizit berücksichtigten Netzwerkzentren) liegen. Diese Finite-size-Effekte wären leicht zu verstehen, wenn die Wechselwirkungsgrenze mit wachsender Systemgröße zunehmen würde und wenn die nichtbindenden Wechselwirkungen ohne Langreichweiterekorrekturen zum Lennard-Jones-Potential berechnet würden, weil dann die Anzahl anziehender Wechselwirkungen mit wachsender Systemgröße zunehmen würde. Im vorliegenden Fall wird jedoch die Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$  konstant gehalten, und stets wird mit Langreichweiterekorrekturen gerechnet. Deshalb stellen sich die Fragen, wie diese Finite-size-Effekte zu erklären sind und ob ggf. aus den simulierten Dichten der Systeme endlicher Größe auf den thermodynamischen Limes geschlossen werden kann. Diese Punkte werden im folgenden Unterabschnitt theoretisch behandelt.

### 3.3.1 Theoretische Betrachtung der Finite-size-Effekte trockener Netzwerke<sup>4</sup>

In diesem Abschnitt soll eine Beziehung zwischen der Dichte  $\rho$  eines trockenen Netzwerkes unter gegebenen Bedingungen (Temperatur  $T$ , Druck  $p$ ) und der Systemgröße, d. h. der Anzahl  $N$  explizit simulierter Teilchen, hergeleitet werden. Der entscheidende Einfluß der Netzwerk-*elastizität* wird mit dem Ansatz des selbstkonsistenten Feldes (siehe z. B. Lit. [186]) beschrieben. Dabei wird angenommen, daß jede der ungefähr in  $x$ -,  $y$ - bzw.  $z$ -Richtung verlaufenden Polymerketten des (in Abb. 3.5(a) skizzierten) Netzwerkes durch benachbarte Ketten in einem effektiven Rohr eingeschlossen wird, weil die Nachbarketten ein Potential  $u(\vec{r})$  verursachen und sich die Teilchen der betrachteten Kette in diesem bewegen. Dieses Rohrmodell wird in Abb. 3.5(b) veranschaulicht. Da der Abstandsvektor zwischen einem LJ-Wechselwirkungszentrum in der eigentlichen Simulationsschachtel und dem zugehörigen Bildteilchen in einer Nachbarschachtel durch die Größe der würfelförmigen Schachteln festgelegt wird, bewirken die zyklischen Randbedingungen, daß sich unendlich lange Polymerketten wie endliche Ketten mit festgehaltenen Endpunkten verhalten. Das hier dargestellte Rohrmodell sollte nicht mit einem von Edwards [187] eingeführten Modell, das in der Literatur (z. B. [188, 189, 176, 190]) auch als „tube model“ bezeichnet wird, verwechselt werden. In Edwards' Modell werden die Verzweigungsstellen von Polymernetzwerken als fixierte Endpunkte von Polymerketten betrachtet.

Wird eine Kette aus  $n + 1$  auf einem kubischen Gitter angeordneten Gliedern betrachtet und befinden sich die fixierten Endpunkte an den Positionen  $\vec{r}_1$  bzw.  $\vec{r}_{n+1}$ , so kann die Zustandssumme  $Q_{n+1}$  dieser Kette wie folgt dargestellt werden:

$$Q_{n+1}(\vec{r}_1, \vec{r}_{n+1}) = \frac{1}{6} \sum_{\vec{r}_n} Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}_n) \exp[-\beta u(\vec{r}_{n+1})] \quad (3.1)$$

<sup>4</sup>Diese Betrachtung, die ich Herrn Prof. Dr. Reinhard Hentschke verdanke, folgt Lit. [185].

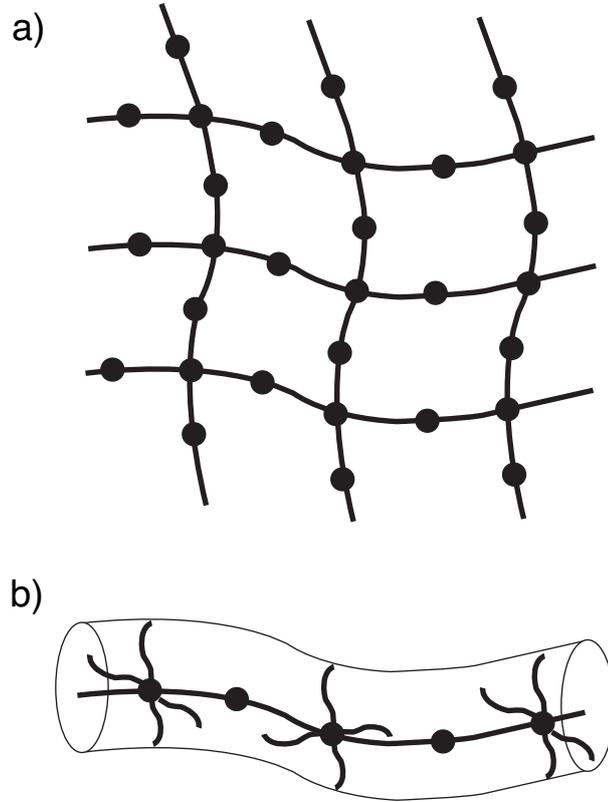


Abbildung 3.5: (a) Zweidimensionale Darstellung des am stärksten vernetzten ( $n_B = 2$ ) dreidimensionalen Netzwerkes (Kreise: Lennard-Jones-Zentren); (b) Rohrmodell der Netzwerkketten (für dieses Netzwerk mit  $n_B = 2$ ): Gezeigt wird ein Abschnitt des Rohres, das sich über die gesamte Simulationsschachtel erstreckt (Abb. aus Lit. [185], © 2005 American Institute of Physics).

mit  $\beta = T^{-1}$  (Boltzmann-Konstante  $\equiv 1$  LJ-Einheit) und dem Potential  $u(\vec{r})$  am Ort  $\vec{r}$ . Dabei wird über die sechs nächsten Nachbarn  $\vec{r}_n$  des Gitterpunktes  $\vec{r}_{n+1}$  summiert. Wird  $Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}_n)$  in eine Taylor-Reihe um  $Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}_{n+1})$  entwickelt (vgl. Lit. [186]), so wird, wie in Anhang B.1 gezeigt wird, die Differentialgleichung

$$\left( \frac{\partial}{\partial n} - \frac{a^2}{6} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 + \beta u(\vec{r}) \right) Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}) = 0 \quad (3.2)$$

mit der effektiven Bindungslänge  $a$  (kleinster Abstand zweier Gitterpunkte) erhalten. Der Grenzübergang  $u(\vec{r}) \rightarrow 0$  führt auf die Diffusionsgleichung für ungeordnete Bewegung, deren Lösung (siehe Anhang B.2) jedoch die beobachteten Finite-size-Effekte nicht erklären kann. Gl. (3.2) besitzt die Form der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung der nichtrelativistischen Quantenmechanik, so daß die aus der Quantenmechanik bekannten Lösungsstrategien angewendet werden können. Die Lösung wird in die Eigenfunktionen  $\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r})$  des Operators  $-\frac{a^2}{6} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 + \beta u(\vec{r})$  mit den Eigenwerten  $\epsilon_i$  entwickelt, d. h. der Ansatz

$Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}) = \sum_i \exp[-n\epsilon_i] \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r})$  wird verwendet. Dies führt unter der Annahme nicht-entarteter Eigenwerte und unter Vernachlässigung des zweiten und aller höher angeregten Zustände zu folgender Gleichung für die Freie Energie (Helmholtz-Energie)  $F_n$  einer Kette aus  $n$  Gliedern<sup>5</sup> (siehe Anhang B.1):

$$\beta F_n = -\ln Q_n \approx n\epsilon_0 - \ln(\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r})) - \frac{\psi_1(\vec{r}_1, \vec{r})}{\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r})} \exp[-(\epsilon_1 - \epsilon_0)n]. \quad (3.3)$$

Wird die Position  $\vec{r}_1$  des einen Kettenendes festgehalten, so ergibt sich die Kraft auf das andere Kettenende am Ort  $\vec{r}$  zu

$$-\vec{\nabla}_{\vec{r}} F_n \approx \frac{1}{\beta} \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}} \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r})}{\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r})} + \frac{1}{\beta} \frac{\vec{\nabla}_{\vec{r}} \psi_1(\vec{r}_1, \vec{r})}{\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r})} \exp[-(\epsilon_1 - \epsilon_0)n]. \quad (3.4)$$

Die thermodynamische Kraft  $-\vec{\nabla}_{\vec{r}} F_n$  besitzt neben dem entropischen Anteil, der bewirkt, daß sich eine ausgestreckte Kette zusammenzieht, wegen des Rohrpotentials  $u(\vec{r})$  auch einen energetischen Anteil, der vom Wechselwirkungspotential der Netzwerkteilchen (Lennard-Jones- und Parabelpotential) abhängt. Da die Kettenlänge  $n$  proportional zur Länge  $L$  der Simulationsschachtel ist und da die Teilchenzahl  $N$  proportional zu  $L^3$  ist, gilt:  $n \sim N^{1/3}$ . Wegen der Proportionalität zwischen der Anzahl der Ketten und  $L^2$  ist der elastische Druck, der aus den Zugkräften entlang der Polymerketten resultiert, proportional zum Kraftbeitrag einer einzelnen Kette nach Gl. (3.4). Deshalb kann die Teilchenzahlabhängigkeit des elastischen Druckes  $p_{el}$  analog zu Gl. (3.4) wie folgt ausgedrückt werden:

$$p_{el} \approx T(A - B \exp[-\alpha N^{1/3}]). \quad (3.5)$$

Grundsätzlich handelt es sich bei den Größen  $A$ ,  $B$  und  $\alpha$  zwar um Konstanten. Da jedoch das effektive Rohrpotential  $u(\vec{r})$ , das auf die Teilchen einwirkt, von den thermodynamischen Bedingungen abhängt, sind auch  $A$ ,  $B$  und  $\alpha$  Funktionen der Temperatur und des Druckes.

Eine Zustandsgleichung für das gesamte Netzwerk wird erhalten, indem der elastische Druck  $p_{el}$  in die Van-der-Waals-Gleichung, die den Zustand eines Fluids aus ungebundenen Lennard-Jones-Teilchen bei Flüssigkeitsdichte gut beschreibt, eingesetzt wird:

$$p + a\rho^2 + p_{el} = \frac{\rho T}{1 - b\rho} \quad (3.6)$$

mit den üblichen Van-der-Waals-Konstanten  $a$  und  $b$ . Der elastische Beitrag zum Druck besitzt ein positives Vorzeichen, weil er (wie der  $a$ -Term) effektiv eine anziehende Wechselwirkung beschreibt. Wird diese Gleichung (z. B. mit einem Computeralgebrasystem wie Mathematica<sup>®</sup> [191]) nach der Dichte  $\rho$  aufgelöst und wird der so erhaltene Ausdruck nach

<sup>5</sup>Der letzte Summand der Gl.en (3.3) und (3.4) besitzt jeweils das entgegengesetzte Vorzeichen wie die entsprechenden (inkorrekten) Gleichungen in Lit. [185], aber dies ist für die folgenden Überlegungen nicht relevant.

Potenzen von  $\exp[-\alpha N^{1/3}]$  bis zur ersten Ordnung entwickelt, so wird folgende Gleichung erhalten:

$$\rho = \rho_\infty + C \exp[-\alpha N^{1/3}] . \quad (3.7)$$

Der thermodynamische Limes  $\rho_\infty$  der Dichte und die Größe  $C$  hängen wie  $\alpha$  und die Größen  $A$  und  $B$  in Gl. (3.5) nur von den thermodynamischen Bedingungen (und dem Modellpotential) ab. Gl. (3.7) stellt die gesuchte Beziehung zwischen der Dichte eines lösungsmittelfreien Netzwerkes und der Systemgröße dar.

Da die Form der Finite-size-Korrekturen nach Gl. (3.7) schon in der Freien Energie nach Gl. (3.3) auftaucht, kann erwartet werden, daß auch andere Größen, die von einer Freien Energie mit diesem Finite-size-Beitrag abgeleitet werden, zumindest in erster Näherung dieselbe Systemgrößenabhängigkeit zeigen. Dieser Punkt wird später im Zusammenhang mit Netzwerkquellungssimulationen ausführlich behandelt (siehe insbesondere Abschnitt 3.5.3).

### 3.3.2 Simulation verschieden großer Systeme und Vergleich mit theoretischen Ergebnissen

Unterschiedlich große trockene Netzwerke vom Typ 1 sind unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen mittels Molekulardynamik simuliert worden. Wie in diesen Fällen die Teilchenzahldichte von der Systemgröße abhängt, wird im oberen Teil der Abb. 3.6 gezeigt. Die entsprechenden Ergebnisse für Netzwerke vom Typ 2, die sich z. T. auch im Vernetzungsgrad unterscheiden, sind im oberen Teil der Abb. 3.7 zu finden. Die thermodynamischen Grenzwerte der Dichten, die bei den größten simulierten Systemen (zumindest fast) erreicht werden, hängen qualitativ wie die Dichten normaler niedermolekularer Fluide von der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$  ab: Dichtezunahme bei sinkendem  $T$  und wachsendem  $p$  (bei Netzwerken vom Typ 2 nur mittlerer Vernetzungsgrad mit  $n_B = 4$  betrachtet). Wie in Abb. 3.7 (oben) auch zu erkennen ist, nimmt die Grenzdichte des Netzwerkes vom Typ 2 bei gegebenem  $T$  und  $p$  mit wachsendem Vernetzungsgrad zu, was auf die thermodynamische Kraft  $-\vec{\nabla}_{\vec{r}} F_n$  nach Gl. (3.4), insbesondere auf den entropischen Hauptbeitrag, der ja das Zusammenziehen einer gestreckten Kette bewirkt, zurückzuführen ist.

Die Dichte des voll ausgedehnten Netzwerkes vom Typ 1 (also eines regelmäßigen Kristalls, bei dem keine Bindungslänge vom Gleichgewichtsabstand abweicht und bei dem alle Bindungswinkel gleich  $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$  sind) beträgt ca. 0,26. Dieser Wert wird von allen in Abb. 3.6 (oben) aufgetragenen Netzwerkdichten (0,57 bis 0,86) deutlich übertroffen, d. h. alle Netzwerke sind im Gleichgewicht stark zusammengefaltet, was bereits auf S. 229 exemplarisch gezeigt worden ist. Die Dichten der voll ausgedehnten Netzwerke vom Typ 2 betragen 0,5 beim höchsten hier betrachteten Vernetzungsgrad ( $n_B = 2$ ), ungefähr 0,16 beim mittleren Vernetzungsgrad ( $n_B = 4$ ) und nur etwa 0,013 beim niedrigsten Vernetzungsgrad ( $n_B = 15$ ). Die hohen Dichten in Abb. 3.7 (oben) (0,69 bis 0,96) zeigen, daß auch diese Netzwerke nicht den offenen Strukturen voll ausgedehnter Netzwerke ähneln und daß der Unterschied umso größer ist, je kleiner der Vernetzungsgrad ist. Daß

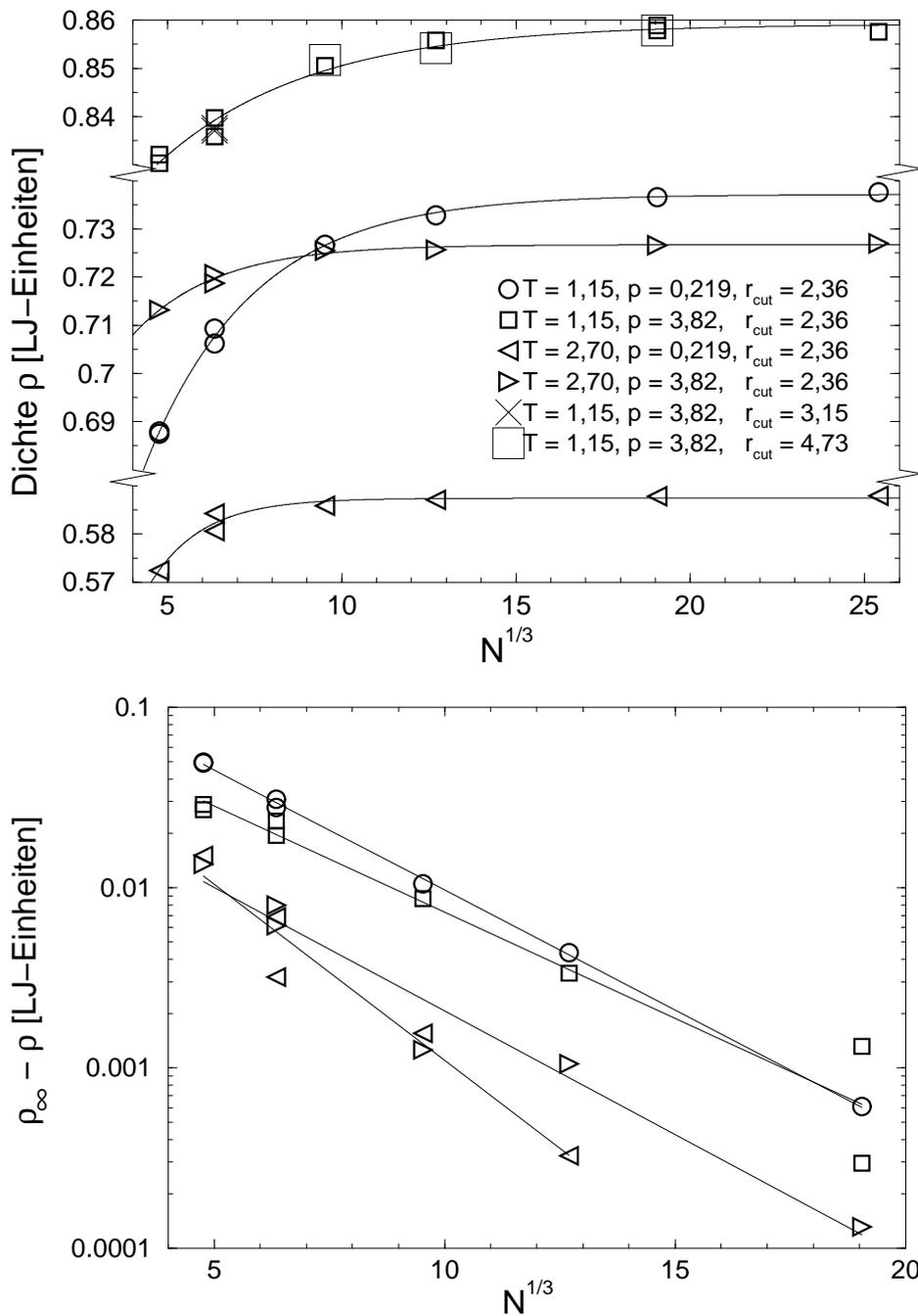


Abbildung 3.6: Oben: Teilchenzahldichte  $\rho = N/V$  des Netzwerkes vom Typ 1 (siehe Tab. 3.1) als Funktion der Systemgröße  $N^{1/3}$  ( $N =$  Anzahl der Netzwerkteilchen) bei verschiedenen Temperaturen  $T$ , Drücken  $p$  und Wechselwirkungsgrenzen  $r_{cut}$ . Die Kurven stellen Anpassungen der jeweils mit  $r_{cut} = 2,36$  erhaltenen Datensätze an die auf Basis der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Theorie hergeleiteten Gl. (3.7) dar.

Unten: Logarithmische Auftragung der Dichtedifferenz  $\rho_\infty - \rho$  gegen  $N^{1/3}$  für vier der oben dargestellten Fälle (Symbole wie oben) mit Anpassungsgeraden. Der thermodynamische Limes  $\rho_\infty$  wird jeweils aus der oben vorgenommenen Kurvenanpassung erhalten ( $\rho_\infty = 0,737, 0,859, 0,587$  bzw.  $0,727$ ).

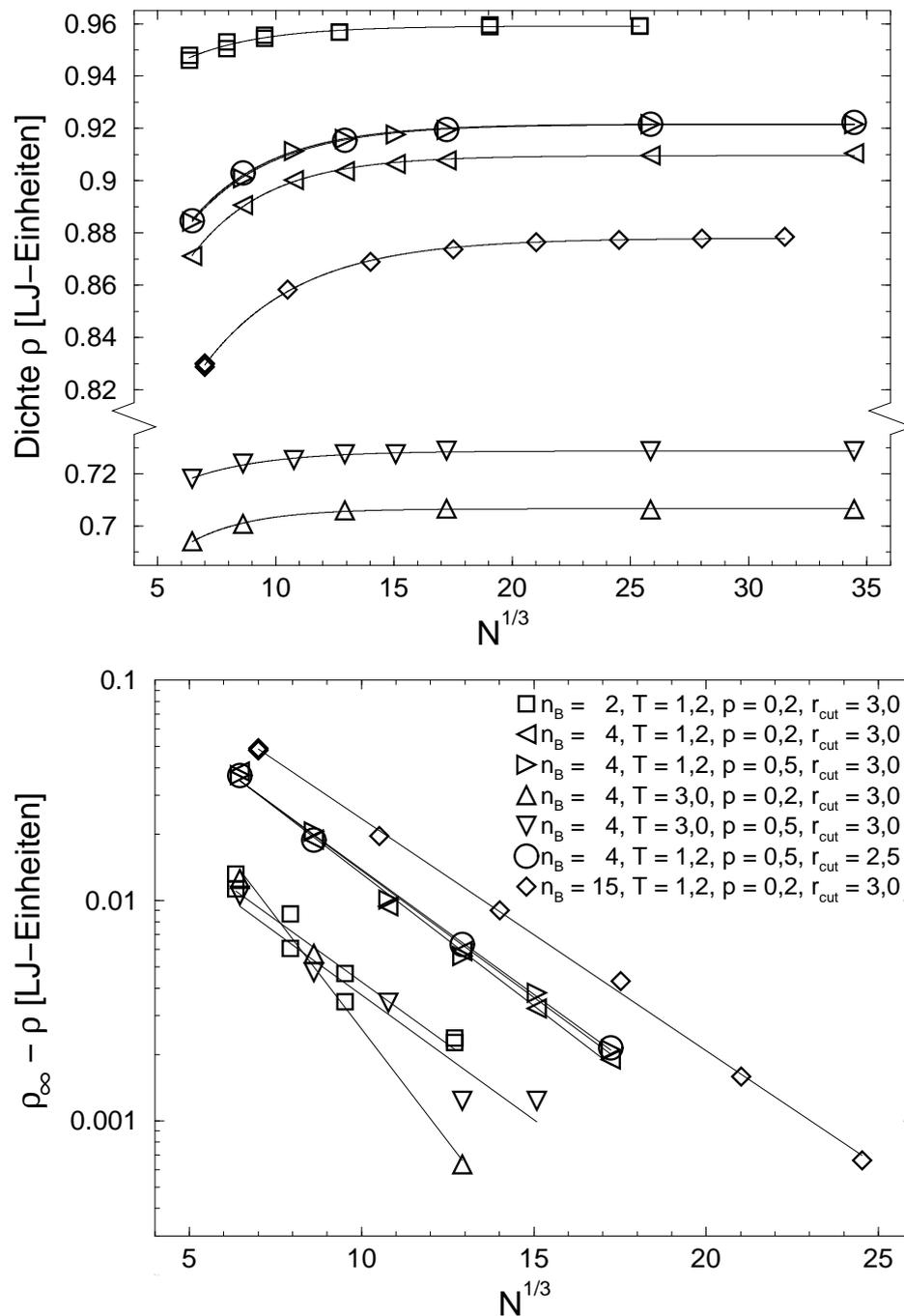


Abbildung 3.7: Oben: Teilchenzahldichte  $\rho = N/V$  der Netzwerke vom Typ 2 (siehe Tab. 3.1) als Funktion der Systemgröße  $N^{1/3}$  ( $N =$  Anzahl der Netzwerkteilchen) bei hohem ( $n_B = 2$ ) bis niedrigem ( $n_B = 15$ ) Vernetzungsgrad sowie (bei mittlerem Vernetzungsgrad) bei unterschiedlichen Temperaturen  $T$ , Drücken  $p$  und Wechselwirkungsgrenzen  $r_{cut}$ ; Legende im unteren Abbildungsteil. Die Kurven stellen Anpassungen der Datensätze an Gl. (3.7) dar.

Unten: Logarithmische Auftragung der Dichtedifferenz  $\rho_\infty - \rho$  gegen  $N^{1/3}$  mit Anpassungsgeraden. Der thermodynamische Limes  $\rho_\infty$  wird jeweils aus der oben vorgenommenen Kurvenanpassung erhalten ( $\rho_\infty = 0,959, 0,910, 0,922, 0,707, 0,729, 0,922$  bzw.  $0,878$ ).

diese hohen Netzwerkdichten nicht nur durch den anziehenden Teil der Lennard-Jones-Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, sondern auch durch die Netzwerkbindungen verursacht werden, ist durch einen Vergleich der Netzwerkdichten mit den Dichten von LJ-Fluiden (ohne zusätzliche Bindungen) unter gleichen Bedingungen zu erkennen. Bei  $T = 1,2$  und  $p = 0,5$  besitzt ein LJ-Fluid z. B. eine Dichte von 0,68, aber ein Netzwerk vom Typ 2 ( $n_B = 4$ ) eine Dichte von 0,92. Bei  $T = 3,0$  (und demselben überkritischen Druck) beträgt die Fluidichte nur noch 0,17, während die Netzwerkdichte lediglich auf 0,73 absinkt. Selbst die Dichte einer LJ-Füssigkeit in der Nähe des Tripelpunktes ( $T = 0,7$ ,  $p =$  Dampfdruck des LJ-Fluids) ist mit ca. 0,84 kleiner, als alle bei  $T = 1,2$  erhaltenen Grenzdichten der Netzwerke vom Typ 2 es sind.<sup>6</sup>

Aus dem oberen Teil der Abbildungen 3.6 und 3.7 ist zu erkennen, daß die Dichten der Netzwerke beider Typen unter allen Bedingungen mit wachsender Systemgröße zunehmen. Die durch Finite-size-Effekte verursachten relativen Unterschiede zwischen der größten und der kleinsten unter den jeweiligen Bedingungen beobachteten Dichte liegen bei den Netzwerken vom Typ 1 zwischen 2 % (nach rechts weisende Dreiecke in Abb. 3.6) und 7 % (Kreise in Abb. 3.6). Bei den Netzwerken vom Typ 2 liegen diese Unterschiede zwischen 1 % (Quadrate in Abb. 3.7,  $n_B = 2$ ) und 6 % (Rauten in Abb. 3.7,  $n_B = 15$ ). Bei geringem Vernetzungsgrad treten also größere Finite-size-Effekte auf als bei hohem Vernetzungsgrad (bei  $T = 1,2$  und  $p = 0,2$ ). In keinem Fall beeinflusst die Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$  die Netzwerkdichte. Obwohl die Dichteunterschiede maximal nur wenige Prozente betragen, können sie das chemische Potential absorbiertes Lösungsmittelteilchen stark verändern und somit das Quellungsverhalten eines Netzwerkes signifikant beeinflussen (siehe Abschnitte 3.4 und 3.5.3). Der im vorhergehenden Abschnitt theoretisch abgeleitete Zusammenhang zwischen der Netzwerkdichte und der Systemgröße gemäß Gl. (3.7) wird überprüft, indem die Datensätze an Gl. (3.7) angepaßt werden. Da die Anpassungskurven im oberen Teil der Abbildungen 3.6 und 3.7 gut mit den Datenpunkten übereinstimmen, wird im unteren Teil der Abbildungen jeweils die Differenz zwischen der aus der Anpassung erhaltenen thermodynamischen Grenzdichte  $\rho_\infty$  und der Dichte  $\rho$  bei endlicher Systemgröße logarithmisch gegen die dritte Wurzel der Teilchenzahl  $N$  aufgetragen, was, wenn Gl. (3.7) erfüllt ist, eine Gerade ergibt. Da die Dichtestreuung bei großen Systemen in einigen Fällen bewirkt, daß der Term  $\rho_\infty - \rho$  als Argument des Logarithmus negativ wird, werden einige Daten für Systeme aus etwa 7 000 oder mehr LJ-Zentren in Abb. 3.6 (unten) fortgelassen, ebenso einige Daten für Systeme mit Teilchenzahlen oberhalb 5 000 bis 20 000 in Abb. 3.7 (unten). Wie deutlich zu erkennen ist, gibt die vorgeschlagene Auftragung nach Gl. (3.7) die Systemgrößenabhängigkeit der Netzwerkdichte gut wieder, insbesondere in den Fällen mit den größten Finite-size-Effekten (Kreise in Abb. 3.6 und Rauten in Abb. 3.7). Die zu überprüfende Gl. (3.7) ist also über einen weiten Temperatur- und Druckbereich gültig.

---

<sup>6</sup>Die extrem hohen Netzwerkdichten erschweren die Simulation von Phasengleichgewichten ungemein: Zum einen werden bei der Berechnung des chemischen Exzeßpotentials nach der Widom-Methode (siehe Abschnitt 1.5.3) äußerst viele Geisterteilcheneinsetzungen benötigt, weil nur wenige Konfigurationen überhaupt „Löcher“ besitzen (siehe S. 77). Zum anderen müssen beim Teilchenüberführungsschritt der GEMC-Methode (siehe Abschnitt 1.6.1) viele Überführungsversuche unternommen werden, denn die Akzeptanzrate ist bei hohen Dichten sehr gering (siehe auch Abschnitt 3.5.2).

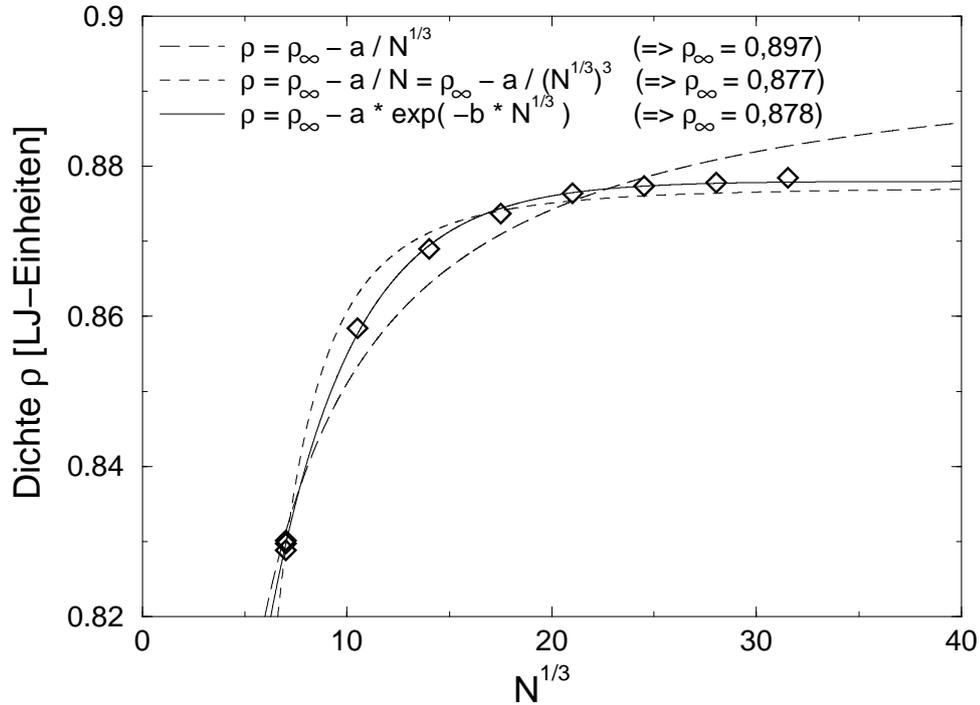


Abbildung 3.8: Die Systemgrößenabhängigkeit der Teilchenzahldichte eines weitmaschigen Netzwerkes vom Typ 2 ( $n_B = 15$ ) bei  $T = 1,2$  und  $p = 0,2$  ( $r_{cut} = 3,0$ , ein Fall aus Abb. 3.7) wird an die drei verschiedenen angegebenen Beziehungen angepaßt (mit den Konstanten  $\rho_\infty$ ,  $a$  und  $b$ ).

Hier stellt sich die Frage, ob die wegen der endlichen Systemgröße erforderlichen Korrekturen der Netzwerkdichte  $\rho$ , die sog. Finite-size-Korrekturen  $\rho_\infty - \rho(N)$ , nicht auch durch einen einfacheren Ausdruck als den Exponentialterm  $\exp[-\alpha N^{1/3}]$  in Gl. (3.7) hinreichend genau beschrieben werden können. Schließlich skalieren die Finite-size-Korrekturen bei Computersimulationen im allg. mit dem Reziproken des Volumens  $V$  (bzw. der Teilchenzahl  $N \sim V$ ) oder der Länge  $L$  ( $\sim N^{1/3}$ ) der Simulationsschachtel. So ist z. B. der führende Term der Finite-size-Korrektur zum chemischen Potential niedermolekularer Flüssigkeiten proportional zu  $N^{-1}$  [192, 193]. Nicht nur in der Nähe des kritischen Punktes, wo räumliche Dichteschwankungen das Verhalten der Systeme beherrschen, werden Finite-size-Effekte in Abhängigkeit von der Länge statt vom Volumen des Systems betrachtet, sondern auch weit weg vom kritischen Punkt gibt es Eigenschaften, deren Finite-size-Korrekturen entsprechend skalieren. Die Wärmeleitfähigkeit kristalliner Systeme, die von der mittleren freien Weglänge der Phononen abhängt, besitzt z. B. Finite-size-Korrekturen, welche sich als proportional zu  $L^{-1}$  erweisen [194]. Die o. a. Frage, ob die Finite-size-Korrekturen zur Dichte lösungsmittelfreier Netzwerke nur durch den Exponentialterm hinreichend genau beschrieben werden können, wird exemplarisch anhand eines Datensatzes untersucht, was in Abb. 3.8 gezeigt wird. Zum Vergleich werden die Simulationsergebnisse (Raute) für  $\rho(N)$  mit drei verschiedenen Beziehungen angepaßt. Unter der (etwas willkürli-

chen) Annahme, daß die Finite-size-Korrekturen  $\rho_\infty - \rho(N)$  proportional zu  $L^{-1} \sim N^{-1/3}$  sind, wird die lang gestrichelte Kurve erhalten. Der (ebenfalls etwas willkürliche) Ansatz  $\rho_\infty - \rho(N) \sim V^{-1} \sim N^{-1}$  ergibt die kurz gestrichelte Kurve. Keine dieser beiden Kurven nähert die Datenpunkte besonders gut an. Im Gegensatz dazu führt die Anpassung auf Basis von Gl. (3.7) zur durchgezogenen Kurve, die die Datenpunkte ziemlich gut approximiert. Der theoretisch begründete Ansatz liefert also die beste quantitative Übereinstimmung, so daß die beiden anderen Ideen verworfen werden.

Gleichung (3.7) besitzt in zweifacher Hinsicht Bedeutung. Zum einen zeigt die beschriebene quantitative Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen, daß die Annahme, die der im vorhergehenden Abschnitt 3.3.1 entwickelten Theorie zugrunde liegt, tatsächlich gerechtfertigt ist: Die Netzwerkelastizität liefert den entscheidenden Beitrag zum Finite-size-Effekt der Dichte, weil die Einschränkung der Netzwerkkonformation infolge der zyklischen Randbedingungen an die Länge der Simulationsschachtel gekoppelt ist. Zum anderen ermöglicht Gl. (3.7) es, den thermodynamischen Limes  $\rho_\infty$  der Dichte aus wenigen Simulationen kleiner Systeme durch Extrapolation abzuschätzen, was im Vergleich zur Simulation großer Systeme sehr viel Zeit spart. Besonders wichtig ist dies in den Fällen, in denen praktisch nur kleine Systeme simuliert werden können, weil z. B. explizite Lösungsmittel oder Details der chemischen Struktur berücksichtigt werden sollen. Allerdings wird in den folgenden Abschnitten auch deutlich, daß die Gl. (3.7) für die Netzwerkdichte nicht unkritisch auf solche Eigenschaften, die von der Dichte abhängen, übertragen werden kann, also ggf. doch große Systeme simuliert werden müssen.

### 3.4 Netzwerkquellung durch einen Lennard-Jones-Reinstoff

Die Simulation von Gelen (d. h. von gequollenen Netzwerken) im Gleichgewicht mit einem Lennard-Jones(LJ)-Reinstoff sollte ursprünglich nur dazu dienen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse mit denjenigen von Lu und Hentschke [28] zu vergleichen und somit das hier verwendete Programm *MD\_MC.f* zu testen. Bei diesen Simulationen sind jedoch unerwartete Resultate, die auch für die im nächsten Abschnitt 3.5 zu behandelnde Netzwerkquellung durch binäre LJ-Mischungen relevant sind, erhalten worden.

Wesentliche Modell- und Simulationsparameter der Netzwerkquellung durch einen LJ-Reinstoff werden in Tab. 3.1 (Netzwerk vom Typ 1) und in Tab. 3.2 angegeben. Die Netzwerk- und Lösungsmittelteilchen besitzen den gleichen LJ-Energieparameter  $\epsilon$  und die gleiche Masse, aber unterschiedliche LJ-Abstandsparameter  $\sigma$ . Die in diesem Abschnitt verwendeten LJ-Einheiten beziehen sich stets auf die Netzwerkteilchen. Bei den im stetigen Wechsel ausgeführten kurzen Molekulardynamik(MD)-Läufen und Monte-Carlo(MC)-Teilchenüberführungen umfaßt jeder MD-Teillauf jeweils 50 Zeitschritte (also 0,08 LJ-Zeiteinheiten), aber die Anzahl der in einem MC-Teillauf unternommenen Teilchentransferversuche wird in verschiedenen Simulationen sehr unterschiedlich gewählt. Wichtig ist dabei in erster Linie das Verhältnis der Zahl von Überführungsversuchen je MC-Teil zur

Tabelle 3.2: Modellparameter für Netzwerkquellung durch Lennard-Jones-Reinstoff (in LJ-Einheiten bezüglich des Netzwerkes). Weitere Modell- und Simulationsparameter sind in Tab. 3.1 (Netzwerk vom Typ 1) zu finden.

Größe	Symbol	Zahlenwert
LJ-Energieparameter des Fluids	$\epsilon_1$	1
LJ-Abstandsparameter des Fluids	$\sigma_1$	0,788
Teilchenmasse des Fluids	$m_1$	1
Wechselwirkungsgrenze	$r_{cut}$	1,97 bzw. 2,29 bzw. 2,36

Dauer eines MD-Teillaufes, d. h. die Anzahl der MC-Transferversuche je MD-Zeiteinheit (bzw. die Zahl der je MD-Zeiteinheit überführten Fluidteilchen).

Die Quellung der Netzwerke unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen wird hier durch den Quellungsgrad und durch die Absorptionsfähigkeit je Netzwerkteilchen charakterisiert (wie in Lit. [28]). Sei  $V_{gel}$  das Volumen, das ein Gel im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Lösungs- bzw. Quellungsmedium besitzt, und sei  $V_{net}$  das Volumen des trockenen Netzwerkes unter identischen thermodynamischen Bedingungen, so wird der Quellungsgrad  $q$  nach

$$q = \frac{V_{gel}}{V_{net}} \quad (3.8)$$

berechnet. Die Absorptionsfähigkeit  $A$  je Netzwerkteilchen beschreibt das Verhältnis der Anzahl  $N_{abs}$  im Gleichgewicht absorbiertes Fluidteilchen zur Zahl  $N_{net}$  der Netzwerkteilchen:

$$A = \frac{N_{abs}}{N_{net}}. \quad (3.9)$$

Neben dem hier definierten (volumenbezogenen) Quellungsgrad  $q$  wird in der Literatur [155] auch ein massenbezogener Quellungsgrad  $q_m$  verwendet: Dieser stellt das Verhältnis der Gelmasse  $m_{gel}$  zur Masse  $m_{net}$  des trockenen Netzwerkes dar. Da Netzwerk- und Fluidteilchen bei allen in der vorliegenden Arbeit betrachteten Systemen dieselbe Masse besitzen, gilt hier:

$$q_m = \frac{m_{gel}}{m_{net}} = \frac{m_{abs} + m_{net}}{m_{net}} = \frac{N_{abs} + N_{net}}{N_{net}} = A + 1 \quad (3.10)$$

mit der Masse  $m_{abs}$  des absorbierten Quellungsmediums.

Wie sich die Zahl der Lösungsmittelteilchen in der Netzwerkschachtel im Verlaufe einer Simulation mit der MD-MC-Hybridmethode entwickelt, wird in Abb. 3.9 am Beispiel eines Netzwerkes aus 256 Teilchen gezeigt (Details in der Bildunterschrift). Beide Simulationsvolumina sind vor Beginn der MD-MC-Simulation (bei  $t = 0$ ) thermisch und mechanisch (mit

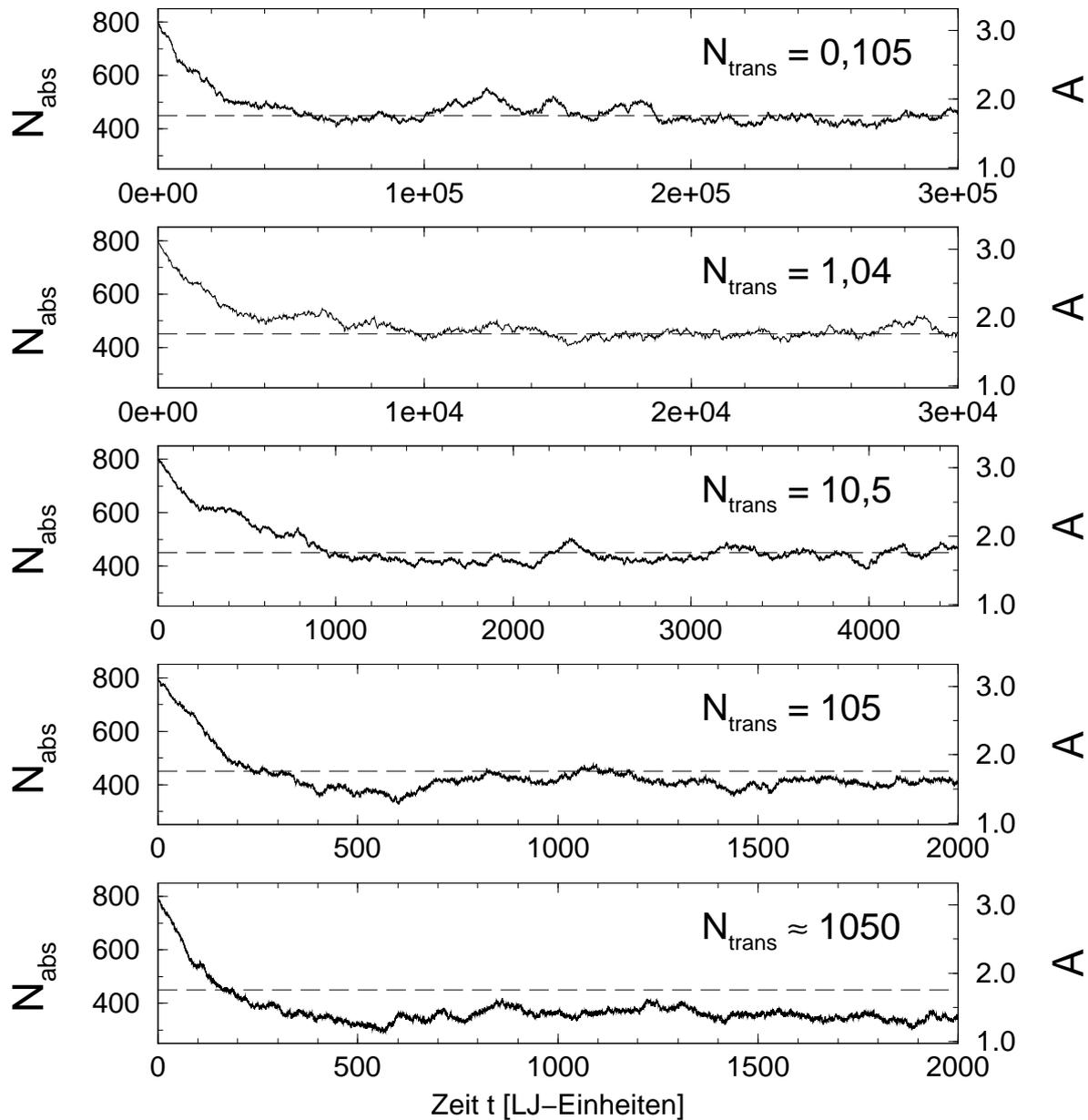


Abbildung 3.9: Zeitlicher Verlauf der Lösungsmittelteilchenzahl  $N_{abs}$  in der Netzwerkschachtel (und der Absorptionsfähigkeit  $A$ ) bei unterschiedlich vielen Teilchenaustauschen:  $N_{trans}$  ist die Anzahl (akzeptierter) Teilchenüberführungen je LJ-Zeiteinheit im äquilibrierten System. Ohne Fluid besteht das voll ausgedehnte Netzwerk vom Typ 1 aus  $4^3$  Elementarzellen aus jeweils vier Wechselwirkungszentren (also aus insgesamt 256 Teilchen). In allen Fällen wird bei  $T = 1,15$  und  $p = 3,82$  mit insgesamt 1000 Lösungsmittelteilchen simuliert ( $r_{cut} = 1,97$ ). Die gestrichelten Strecken bei  $N_{abs} = 450$  dienen nur zur Orientierung.

800 Lösungsmittelteilchen in der Netzwerkschachtel) äquibriert worden, so daß die Teilchenzahleentwicklung in der Äquibrierungsphase die Einstellung des chemischen Gleichgewichts beschreibt. Alle fünf Simulationen finden unter denselben thermodynamischen Bedingungen statt, allerdings unterscheiden sich die Anzahlen der Teilchenüberführungsversuche je LJ-Zeiteinheit jeweils um Zehnerpotenzen. Nach der Äquibrierung werden in einer LJ-Zeiteinheit durchschnittlich  $N_{trans}/2$  Fluidteilchen von der Netzwerk- in die Lösungsmittelschachtel und ebenso viele Fluidteilchen von der Lösungsmittel- in die Netzwerkschachtel überführt. Man beachte, daß sich die Zeitskalen in den verschiedenen Teilen der Abb. 3.9 sehr stark voneinander unterscheiden. Je weniger Teilchen pro Zeiteinheit zwischen den Simulationsschachteln überführt werden, desto länger dauert die Äquibrierungsphase und desto geringer ist die Frequenz der Teilchenzahloszillationen in der Produktionsphase (d. h. nach der Einstellung des Gleichgewichtes). Folglich werden bei geringer Teilchentransferhäufigkeit besonders lange Simulationen benötigt, damit sinnvolle Mittelwerte der Anzahl  $N_{abs}$  absorbierter Teilchen (und der Absorptionsfähigkeit) erhalten werden. Die hier gefundenen relativ starken Teilchenzahlschwankungen werden bei den Netzwerkquellungs-simulationen von Aydt (und Hentschke) [13, 63] mittels vereinfachter Gibbs-Ensemble-Molekulardynamik nicht beobachtet. Jedoch treten bei Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Simulationen von Phasengleichgewichten zwischen flüssigen und gasförmigen Lennard-Jones-Reinstoffen bzw. -Mischungen starke Oszillationen der Dichten und Zusammensetzungen der Phasen auf [18, 19].

Während der Gleichgewichtswert von  $N_{abs}$  in den MD-MC-Läufen der oberen drei Teile der Abb. 3.9 etwa 450 beträgt, also nicht signifikant von der Häufigkeit des Teilchenaustausches abhängt, zeigen die unteren beiden Teilabbildungen, daß dieser Wert mit wachsender Teilchentransferhäufigkeit abnimmt, falls die Anzahl erfolgreicher Überführungsversuche pro LJ-Zeiteinheit viel größer als zehn ist. Allzu häufiger Teilchentransfer liefert also bei der MD-MC-Hybridmethode ungenaue Ergebnisse. In diesem Falle liegt der optimale Wert von  $N_{abs}$  in etwa bei zehn, und eine weitere Simulation mit  $N_{abs} \approx 1$  ist zur Absicherung der Ergebnisse notwendig. Auf den ersten Blick mag es überraschen, daß die Gleichgewichtsverteilung offensichtlich durch zu viele Teilchenaustausche binnen zu kurzer Zeit gestört wird, obwohl das Akzeptanzkriterium der Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Methode [Gl. (1.160)] so gewählt ist, daß bei der reinen Monte-Carlo-Methode das entsprechende Ensemble der statistischen Mechanik erhalten wird (siehe Abschnitt 1.6.1). Dabei ist jedoch zu bedenken, daß die Teilchengeschwindigkeiten beim Teilchentransfer im MD-MC-Hybridalgorithmus nicht angepaßt werden und daß hier nur Teilchen des Lösungsmittels, nicht aber des Netzwerkes zwischen den Simulationsschachteln ausgetauscht werden, also eine gewisse Asymmetrie zwischen den verschiedenen Teilchensorten besteht (vgl. die Diskussion in Abschnitt 1.6.2: MD-MC-Hybridmethode als durch MC-Schritte gestörte MD bzw. als MC-Verfahren mit starken MD-Anteilen zu betrachten).

Die Abhängigkeit des Quellungsgrades und der Absorptionsfähigkeit je Netzwerkteilchen von der Häufigkeit des Teilchenaustausches wird in Abb. 3.10 für verschiedene thermodynamische Bedingungen dargestellt (für ein Netzwerk aus 256 Teilchen). Die beiden bei  $T = 1,15$  und  $p = 3,82$  erhaltenen Datensätze zeigen, daß die Größe der Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$  die Ergebnisse nicht allzusehr beeinflußt. Die Temperatur  $T = 1,15$  liegt unterhalb und  $T = 2,70$  oberhalb der kritischen Temperatur des Quellungsmittels. Während der

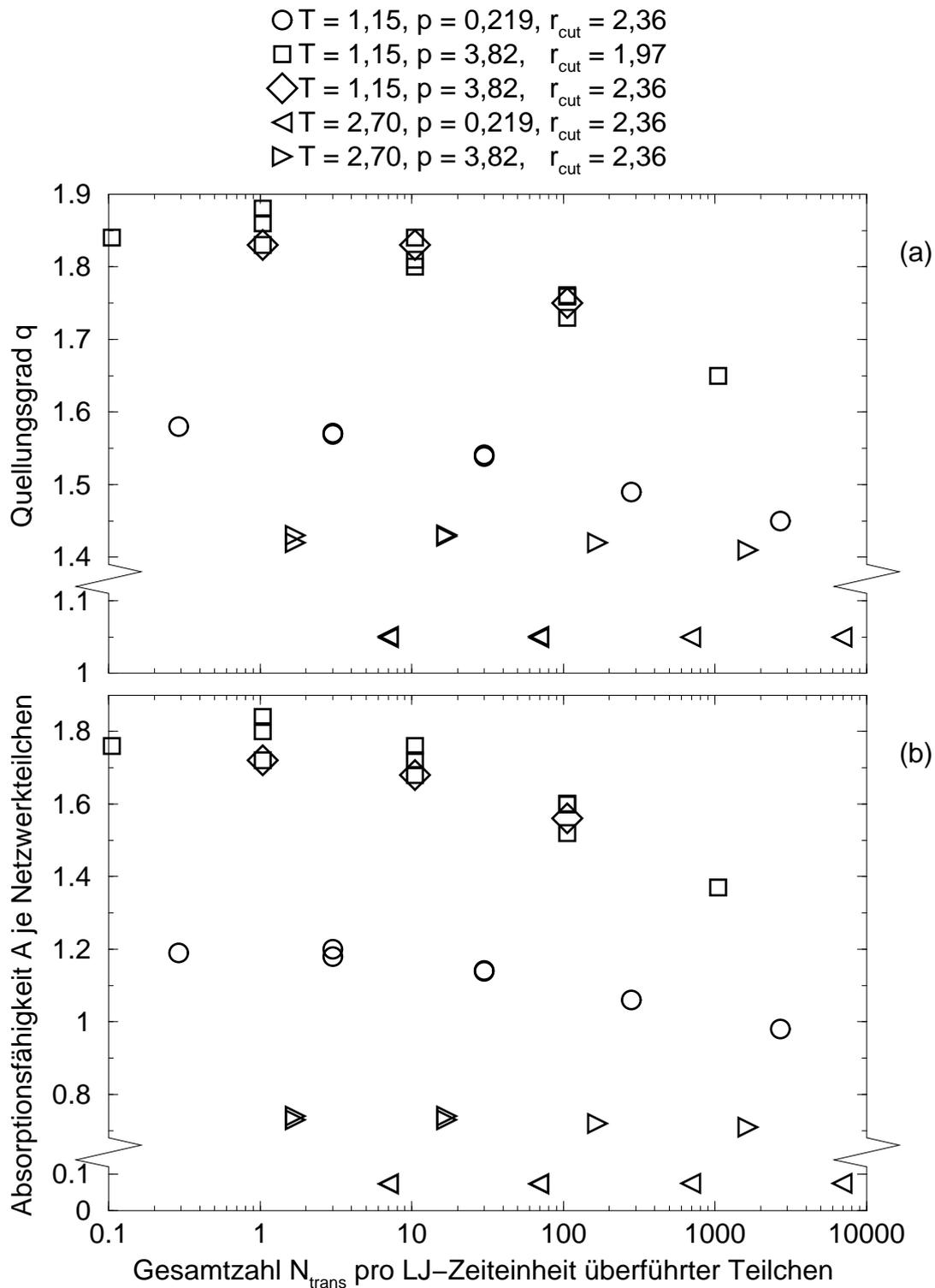


Abbildung 3.10: Abhängigkeit des Quellungsverhaltens eines Netzwerkes vom Typ 1 von der Häufigkeit der Teilchenüberführung unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen:  $N_{\text{trans}}$  wie in Abb. 3.9; dieselben Teilchenzahlen und dasselbe Netzwerk wie in Abb. 3.9.

Druck  $p = 0,219$  ( $= 0,107 \epsilon_1/\sigma_1^3$ ) in bezug auf das Lösungsmittel unterkritisch ist, ist  $p = 3,82$  ( $= 1,87 \epsilon_1/\sigma_1^3$ ) überkritisch. Wie in Abb. 3.10 zu erkennen ist, hängt das Quellungsverhalten des simulierten Netzwerkes bei der hohen Temperatur nicht signifikant von der Anzahl  $N_{trans}$  akzeptierter Teilchenaustausche pro LJ-Zeiteinheit ab. Aber bei der niedrigen Temperatur besitzt die Transferhäufigkeit bei  $N_{trans} \gtrsim 10$  einen deutlichen Einfluß auf die Ergebnisse. Insbesondere bei niedrigen Temperaturen muß die Anzahl der MC-Teilchenüberführungsversuche deshalb sorgfältig gewählt werden. Während zu viele Teilchenaustausche wegen systematischer Fehler zu ungenauen oder gar falschen Ergebnissen führen, werden bei zu wenigen Austausch eine langsame Äquilibration und niederfrequente Schwingungen in der Produktionsphase beobachtet (s.o.), so daß über extrem lange Zeiten simuliert werden muß.

Ergebnisse, die bei Netzwerkquellungsexperimenten unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen erhalten worden sind, werden in Abb. 3.11 dargestellt und insbesondere mit den von Lu und Hentschke [28] erhaltenen Resultaten, aber auch mit einigen von Aydt (und Hentschke) [63, 13] veröffentlichten Daten verglichen. In allen Fällen wird die Quellung eines Netzwerkes aus 256 Teilchen unter Verwendung von insgesamt 1000 Lösungsmittelteilchen simuliert. Lu und Hentschke setzen Molekulardynamiksimulationen mit Regelung der chemischen Potentialdifferenz ein, d. h. sie berechnen das chemische Potential des Lösungsmittels in beiden Simulationsschachteln über eine kurze Zeitspanne grob und überführen auf der Basis der chemischen Potentiale jeweils ein Teilchen des Lösungsmittels von einem Simulationsvolumen ins andere (siehe Abschnitt 1.6.3.2). Aydt (und Hentschke) benutzen Gibbs-Ensemble-Molekulardynamik mit Vereinfachungen (siehe Abschnitt 1.6.3.1). Die in der vorliegenden Arbeit mittels der MD-MC-Hybridmethode erhaltenen Quellungsgrade  $q$  und Absorptionsfähigkeiten  $A$  je Netzwerkteilchen (gefüllte Symbole in Abb. 3.11) zeigen in allen betrachteten Fällen monotone Temperatur- und Druckabhängigkeit:  $q$  und  $A$  nehmen mit wachsendem Druck (bei konstanter Temperatur) zu und mit steigender Temperatur (bei konstantem Druck) ab. Der bei  $T = 1,15$  beobachtete besonders starke Anstieg von  $q$  und  $A$  mit zunehmendem Druck bei kleinen Drücken ist auf den Gas-Flüssigkeits-Phasenübergang des Lösungsmittels beim Dampfdruck von ca. 0,06 zurückzuführen. Die Literaturwerte<sup>7</sup> weichen teilweise kaum und teilweise beträchtlich von den hier erhaltenen Resultaten ab, und diese Werte zeigen ein komplizierteres Bild. Bei  $T = 2,70$  hängen  $q$  und  $A$  nach Lu et al. in ähnlicher Weise vom Druck ab, wie es in dieser Arbeit gefunden wird, jedoch nimmt der Unterschied zwischen den hier erhaltenen Daten und den Literaturwerten mit wachsendem Druck zu. Bei derselben Temperatur weist die Auftragung des Quellungsgrades gegen den Druck nach Aydt (und Hentschke) ein breites Maximum auf, unterscheidet sich also prinzipiell von den beiden anderen Druckabhängigkeiten von  $q$ . Die Ergebnisse von Aydt (und Hentschke) [63, 13] sollten bereits von Lu und Hentschke [28] korrigiert worden sein. Bei  $T = 1,15$  sinken  $q$  und  $A$  nach Lu und Hentschke mit zunehmendem Druck bzw. sind in etwa konstant – im Gegensatz zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit. Die von Lu et al. bei  $T = 1,15$  ge-

<sup>7</sup>In Lit. [28, 63] werden die Temperaturen und Drücke in Vielfachen der kritischen Werte angegeben, wobei eine kritische Temperatur  $T_{crit} = 1,28 \epsilon_1$  ( $= 1,28$ ) und ein kritischer Druck  $p_{crit} = 0,123 \epsilon_1/\sigma_1^3$  ( $= 0,251$ ) angenommen werden. Einige der in Lit. [28] angegebenen Simulationsparameter sind zu korrigieren:  $\Delta t = 3,79 \cdot 10^{-4}$ ,  $\tau_T = 3,79 \cdot 10^{-2}$ ,  $\tau_p/\kappa_T = 1,84 \cdot 10^3$  (jeweils in den Einheiten der Lit. [28]).

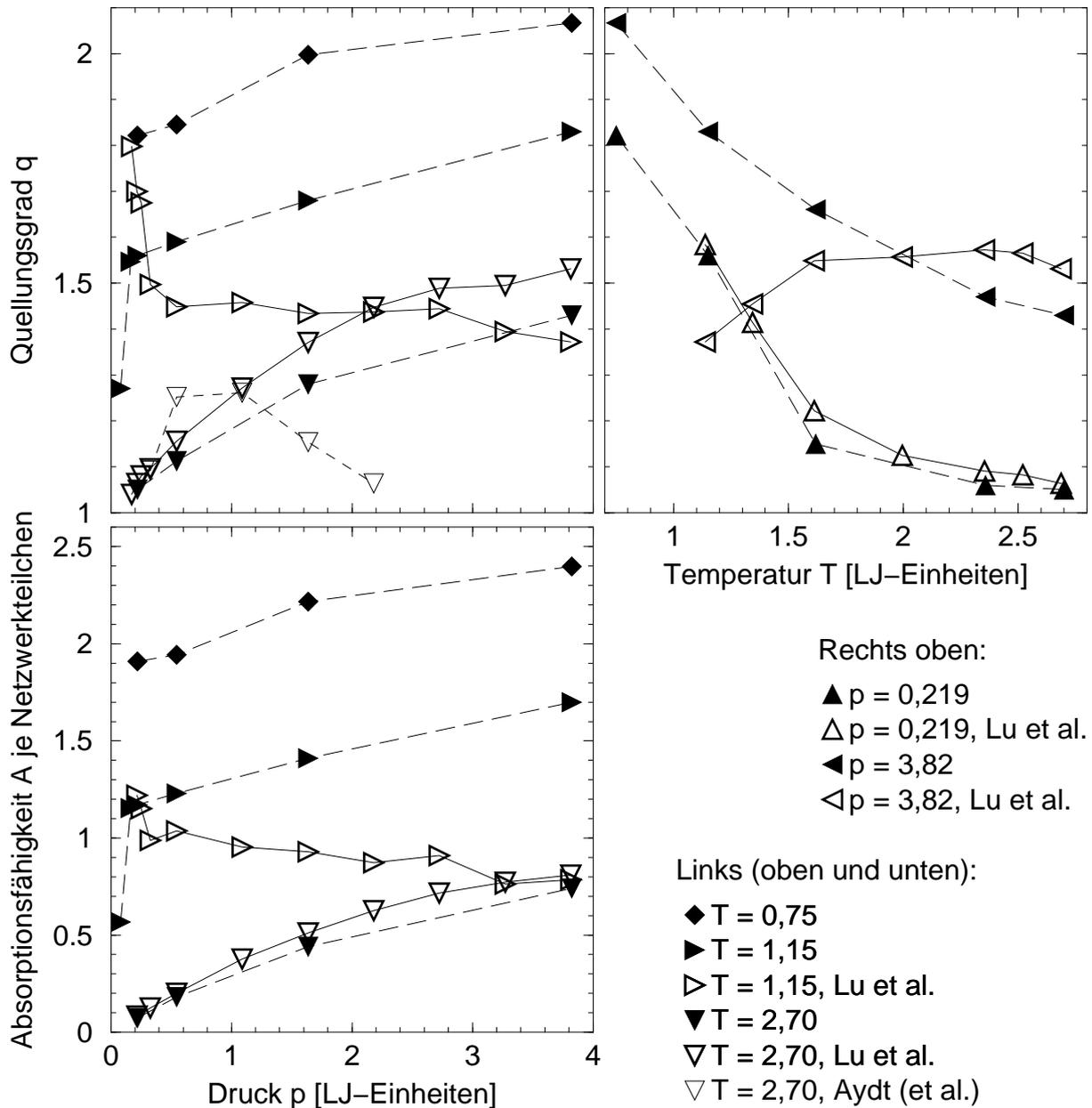


Abbildung 3.11: Temperatur- und Druckabhängigkeit des Quellungsverhaltens eines Netzwerkes vom Typ 1 aus 256 Teilchen ( $n_B = 2$ , voll ausgedehntes Netzwerk aus  $4^3$  Elementarzellen) im Vergleich zu Literaturwerten: Die gefüllten Symbole zeigen Mittelwerte aus jeweils zwei bis fünf Simulationen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit  $r_{cut} = 2,36$  und mit Langreichweitekorrekturen zum Druck und zur potentiellen Energie durchgeführt worden sind. Die offenen Symbole repräsentieren die Ergebnisse von Lu und Hentschke [28] sowie Aydt (und Hentschke) [63, 13] (nur  $q$  gegen  $p$ ). Die Streckenzüge dienen nur der Übersicht.

fundene Zunahme von  $q$  und  $A$  bei abnehmendem Druck kann hier weder bei der besonders tiefen Temperatur  $T = 0,75$  noch bei einem geringeren als den von Lu et al. betrachteten Drücken (vgl. obige Anmerkung zum Phasenübergang des Quellungsmittels) reproduziert werden. Die Auftragung von  $q$  gegen die Temperatur zeigt, daß die Ergebnisse von Lu et al. und die hier erhaltenen Resultate bei  $p = 0,219$  qualitativ übereinstimmen, aber daß  $q$  bei  $p = 3,82$  in unterschiedlicher Weise von der Temperatur abhängt. Besonders große Abweichungen treten also bei niedriger Temperatur und hohem Druck auf. Hier stellt sich die Frage, ob diese Abweichungen durch (kleine) Unterschiede der simulierten Modelle oder durch Artefakte mindestens bei einer der verwendeten Methoden verursacht werden. Hinsichtlich der Behandlung des Lennard-Jones-Potentials für Abstände oberhalb der Wechselwirkungsgrenze unterscheiden sich die eingesetzten Modelle tatsächlich: In der vorliegenden Arbeit werden die üblichen Langreichweitekorrekturen zum Druck (im MD-Teil) und zur potentiellen Energie (zur Berechnung der Überführungswahrscheinlichkeit im MC-Teil) benutzt; dagegen berücksichtigen Lu und Hentschke diese Kontinuumskorrekturen nur bei der Berechnung der chemischen Potentiale, nicht aber bei den Druckberechnungen; Aydt (und Hentschke) führen überhaupt keine Langreichweitekorrekturen durch.

Bevor der Einfluß der Langreichweitekorrekturen auf die Ergebnisse im Detail betrachtet wird, sollen zunächst die hier bei  $T = 1,15$  und  $p = 3,82$  (den Bedingungen mit den größten Abweichungen von Lus und Hentschkes Resultaten) erhaltenen Simulationsergebnisse überprüft werden. Dazu wird das chemische Potential des Quellungsmittels in einem Netzwerk aus 256 Teilchen gegen die Anzahl absorbierter Lösungsmittelteilchen (bzw. gegen die Absorption je Netzwerkteilchen) in Abb. 3.12 aufgetragen und zusätzlich das chemische Potential des reinen Lösungsmittels unter denselben thermodynamischen Bedingungen eingezeichnet, so daß sich die Gleichgewichtsabsorption aus der Gleichheit der chemischen Potentiale beider Phasen ergibt. Zur Berechnung des chemischen Exzeßpotentials wird die Geisterteilchen-Methode nach Widom (siehe Abschnitt 1.5.3) benutzt. Zur Abschätzung statistischer Fehler werden die NpT-Simulationen aus  $10^6$  MD-Schritten in jeweils zehn Teilläufe aus je  $10^5$  MD-Schritten unterteilt. Die chemischen Potentiale aus den Teilläufen können wegen relativ hochfrequenter Volumenfluktuationen als statistisch unabhängig angenommen werden. Die Fehlerbalken zeigen die mittleren Fehler der Mittelwerte der jeweils zehn Teilläufe. Diese Mittelwerte sind stets geringfügig größer als die aus den Gesamtläufen erhaltenen genaueren chemischen Potentiale (Fehlerbalken nicht völlig symmetrisch um gefüllte Kreise in Abb. 3.12), denn die Einteilung in Teilläufe und Mittelung über die daraus gewonnenen chemischen Potentiale entspricht in bezug auf das Exzeßpotential einer Mittelung über den Logarithmus in Gl. (1.147) anstelle der korrekten Mittelung über Zähler und Nenner des Argumentes des Logarithmus. Aber der systematische Fehler bei Mittelung über die Ergebnisse der Teilläufe ist hier im Vergleich zum statistischen Fehler vernachlässigbar klein. Als eine sehr vorsichtige Fehlerabschätzung werden auch das kleinste und größte aus den Teilläufen erhaltene chemische Potential dargestellt (sowohl im Falle des gequollenen Netzwerkes als auch für das reine Lösungsmittel). Beim reinen Quellungsmittel besitzt der statistische Fehler des chemischen Potentials dieselbe Größenordnung wie im Falle des gequollenen Netzwerkes. Wird die Wechselwirkungsgrenze von 1,97 auf 2,29 LJ-Einheiten erhöht, so ändert sich weder das chemische Potential

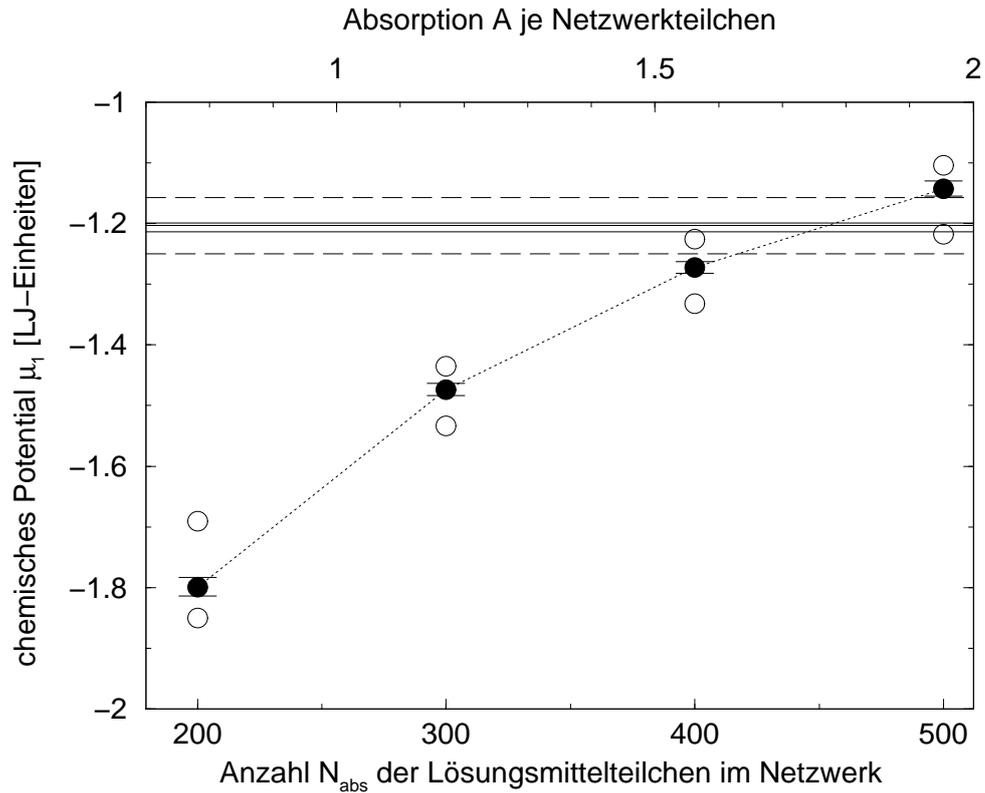


Abbildung 3.12: Abhängigkeit des chemischen Potentials  $\mu_1$  des LJ-Fluids in einem gequollenen Netzwerk vom Typ 1 von der Anzahl  $N_{abs}$  absorbierter Teilchen bei  $T = 1,15$  und  $p = 3,82$  (256 Netzwerkteilchen,  $r_{cut} = 1,97$ , mit Langreichweitekorrekturen zum Druck und chemischen Potential): Die gefüllten Kreise zeigen die mit jeweils  $10^{10}$  Einsetzungen virtueller Teilchen ( $10^6$  MD-Zeitschritte,  $10^4$  Einsetzungen je Schritt) erhaltenen Ergebnisse (punktierte Strecken nur zur Orientierung). Die offenen Kreise markieren jeweils das kleinste und größte in den zehn Teilläufen (mit je  $10^9$  Geisterteilcheneinsetzungen) erhaltene chemische Potential. Zum Vergleich zeigen die durchgezogenen waagerechten Strecken die analog erhaltenen chemischen Potentiale des reinen Lösungsmittels aus drei Simulationen und die gestrichelten waagerechten Strecken das aus den Teilläufen erhaltene kleinste und größte Potential.

des absorbierten Fluids noch dasjenige des Reinstoffes signifikant, denn hier werden stets die üblichen Langreichweitekorrekturen berücksichtigt. Die Auftragung in Abb. 3.12 zeigt, daß die Absorptionsfähigkeit  $A$  je Netzwerkteilchen unter den angegebenen thermodynamischen Bedingungen zwischen 1,5 und 2,0 liegt. Dies stimmt mit dem in dieser Arbeit mittels MD-MC-Hybridmethode erhaltenen Wert von ca. 1,7 überein (siehe Abb. 3.11), widerspricht aber dem Ergebnis  $A \approx 0,8$  von Lu und Hentschke [28]. Die Genauigkeit, mit der sich  $A$  so bestimmen läßt, wird dadurch begrenzt, daß das chemische Potential der absorbierten Lösungsmittelteilchen in der Umgebung der Gleichgewichtsabsorption nicht allzustark von  $A$  (bzw.  $N_{abs}$ ) abhängt. Beschrieben wird ein solcher Effekt auch von Escobedo und de Pablo [168], bei deren Quellungs-simulationen sowohl die Netzwerk- als auch die Lösungsmittelteilchen als harte Kugeln modelliert werden.

Im folgenden sollen die Netzwerkquellungs-simulationen von Lu und Hentschke [28] mit 256 Netzwerkteilchen und insgesamt 1000 Lösungsmittelteilchen so genau wie möglich mit der hier eingesetzten MD-MC-Hybridmethode reproduziert werden. Da Lu et al. die üblichen Langreichweitekorrekturen zum chemischen Potential benutzen, aber die Drücke nicht korrigieren, wird nun bei der MD-MC-Hybridmethode auf die Kontinuums-korrekturen zum Druck im MD-Teil verzichtet, aber die potentielle Energie wird zur Ermittlung der Teilchentransferwahrscheinlichkeit im MC-Teil weiterhin mit den Langreichweitekorrekturen berechnet. (Daß dieses Modell nach Lu et al. in sich widersprüchlich ist, soll hier nicht betrachtet werden.) Da die Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut}$  das begrenzte Lennard-Jones-Potential signifikant beeinflußt, wird hier der von Lu et al. gewählte Wert  $r_{cut} = 2,29$  benutzt. Die so erhaltenen Ergebnisse werden in Abb. 3.13 zusammen mit den Literaturwerten dargestellt. Durch das Fortlassen der Kontinuums-korrekturen zum Druck werden der Quellungsgrad  $q$  und die Absorptionsfähigkeit  $A$  je Netzwerkteilchen kaum verändert bzw. nur etwas erhöht, wie im Vergleich mit Abb. 3.11 zu erkennen ist. Insbesondere nehmen  $q$  und  $A$  auch hier im allg. mit wachsendem Druck zu und mit steigender Temperatur ab (mit einer Ausnahme bei  $T = 1,15$  und niedrigem Druck). Besonders bei niedrigem Druck stimmen bei  $T = 2,70$  die Quellungsgrade recht gut und die Absorptionsfähigkeiten sehr gut mit den Literaturwerten überein. Bei  $p = 0,219$  wird außer bei der niedrigsten Temperatur eine sehr gute Übereinstimmung der mit der MD-MC-Hybridmethode erhaltenen Quellungsgrade mit den Daten von Lu et al. beobachtet. Auch wenn genau das von Lu und Hentschke benutzte Modell simuliert wird, können deren Ergebnisse speziell bei niedriger Temperatur und hohem Druck nicht reproduziert werden.

Da dem Verfasser dieser Arbeit das von Lu et al. [28] verwendete Programm vorliegt (schließlich war ursprünglich einmal geplant gewesen, dieses Programm etwas zu erweitern und für die Simulation der Netzwerkquellung durch Mischungen zu verwenden), kann die von Lu et al. eingesetzte Methode mittels ihres Programmes auf Zuverlässigkeit getestet werden. Diese Methode beruht auf der (groben) Berechnung chemischer Potentiale über kurze Zeitspannen und auf der Überführung einzelner Teilchen von der Simulationsschachtel mit dem höheren chemischen Potential in die andere, wobei die Koordinaten des Teilchens nicht angepaßt werden. Dabei wird angenommen, daß die Relaxationszeit der Systeme in beiden Simulationsschachteln jeweils viel kleiner ist als die Zeit zwischen unmittelbar aufeinanderfolgenden Teilchenüberführungen, obwohl bei der Einsetzung Konfigurationen mit extrem kleinen Teilchenabständen entstehen können. Bei der Methode

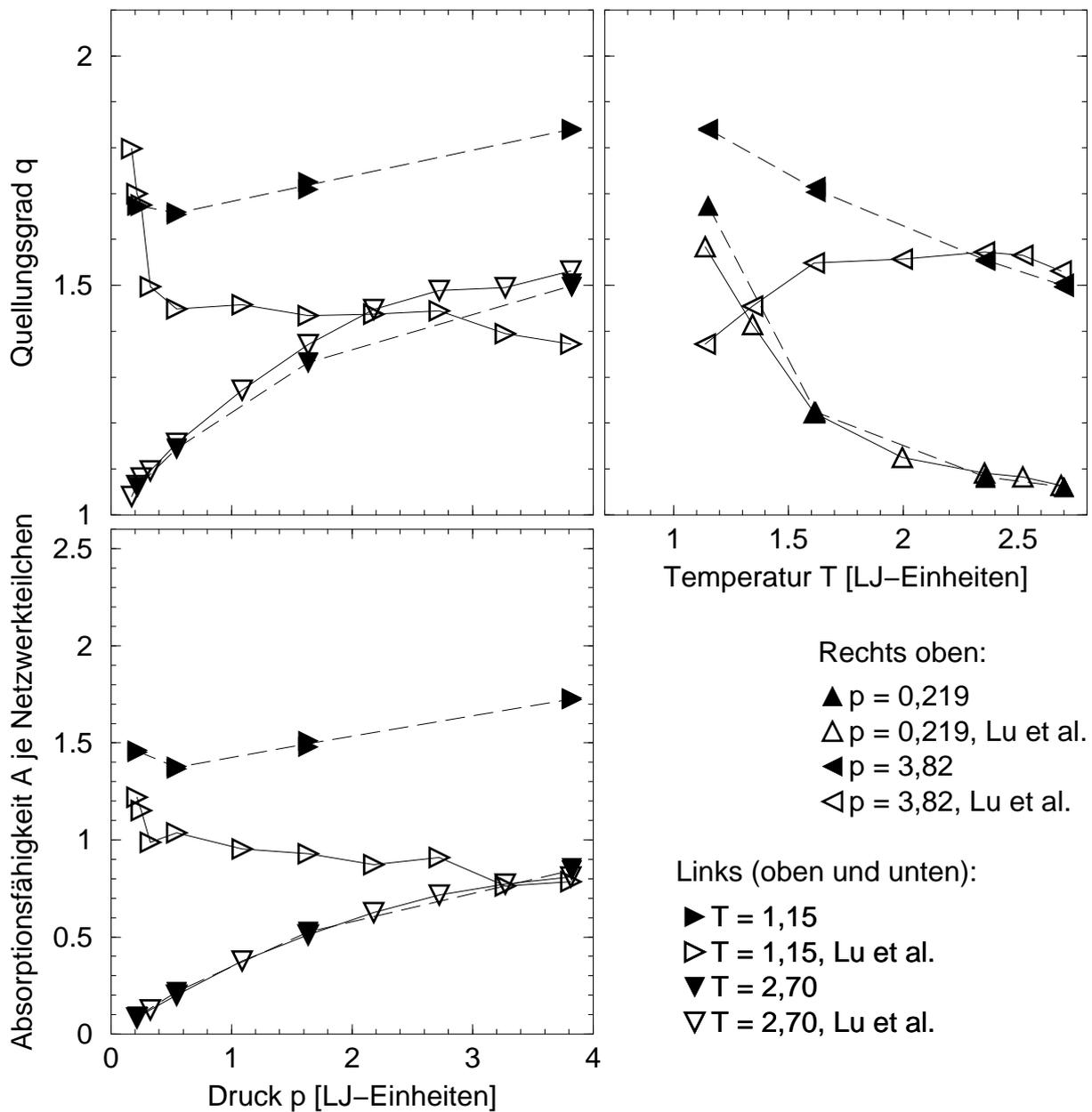


Abbildung 3.13: Temperatur- und Druckabhängigkeit des Quellungsverhaltens eines Netzwerkes vom Typ 1 aus 256 Teilchen ( $n_B = 2$ , voll ausgedehntes Netzwerk aus  $4^3$  Elementarzellen) im Vergleich zu Literaturwerten: Die gefüllten Symbole zeigen die Ergebnisse einzelner Simulationen aus dieser Arbeit mit  $r_{cut} = 2,29$  (bei jedem Druck-Temperatur-Paar jeweils mindestens zwei Läufe). In der Molekulardynamik werden die Drücke (und potentiellen Energien) ohne Langreichweitekorrekturen berechnet, jedoch werden diese Korrekturen bei der Berechnung der potentiellen Energie für die Teilchenüberführung mittels Monte-Carlo-Methode berücksichtigt. Die offenen Symbole stellen die Ergebnisse von Lu und Hentschke [28] dar. Die Streckenzüge dienen nur der Übersicht; Achsenskalierung wie in Abb. 3.11.

nach Lu et al. wird immerhin ein für kleine Abstände  $r$  modifiziertes Lennard-Jones-Potential, das für  $r \rightarrow 0$  nicht gegen Unendlich geht, verwendet [siehe Abschnitt 1.6.3.2 bzw. Gl. (1.171) in Abschnitt 1.6.3.1]. Als besonders aufschlußreich erweist sich die Simulation von Netzwerkquellungen bei  $T = 1,15$  und  $p = 3,82$ , also unter den Bedingungen der größten Diskrepanz zwischen den von Lu et al. und den hier erhaltenen Resultaten. Zunächst werden sowohl die Dauer der Teilläufe, d. h. die Zeitspanne zwischen zwei aufeinanderfolgenden Möglichkeiten der Teilchenüberführung, als auch die Anzahl der Testteilcheneinsetzungen zur Berechnung des chemischen Exzeßpotentials genauso groß gewählt wie bei Lu und Hentschke. In einer weiteren Simulation wird die Anzahl der Testteilcheneinsetzungen verzehnfacht, die Teillaufänge aber nicht verändert. In einer dritten Simulation wird zusätzlich die Länge der Teilläufe verfünffacht. Dabei ergibt sich, daß die Anzahl der Testteilcheneinsetzungen die Ergebnisse kaum beeinflußt, aber die Verfünffachung der Teillaufdauer den Quellungsgrad etwa um 0,4 und die Absorptionsfähigkeit je Netzwerkteilchen um ca. 0,7 erhöht. Also ist die (grobe) Berechnung des chemischen Potentials bei  $T = 1,15$  und  $p = 3,82$  zwar hinreichend genau, aber die Annahme, daß die Systeme innerhalb der kurzen Teilläufe von Lu et al. äquilibriert werden, kann unter diesen Bedingungen nicht zutreffen. Somit sind die von Lu et al. bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken erhaltenen Ergebnisse unzuverlässig, weil die Systeme unter diesen Bedingungen zu hohe Relaxationszeiten besitzen. Wie in Abb. 3.13 zu erkennen ist, werden durch diesen systematischen Fehler die aus den Kurvenverläufen abzulesenden Tendenzen z. T. umgekehrt und zusätzliche Strukturen als Artefakte eingeführt, weil dieser Fehler temperatur- und druckabhängig ist. In einer späteren Arbeit [65] behandeln Lu und Hentschke Netzwerkquellungssimulationen mit Lösungsmittelteilchen aus jeweils sechs linear angeordneten Wechselwirkungszentren als Modell für Kettenmoleküle mit einer ähnlichen Methode (Rosenbluth- statt Widom-Methode zur Berechnung des chemischen Exzeßpotentials, Verfahren sonst identisch). Darin weisen die Autoren darauf hin, daß weder die Anzahl der zur Berechnung des chemischen Exzeßpotentials eingesetzten Geisterteilchen noch die Simulationsdauer zwischen den Überführungen realer Teilchen die Ergebnisse beeinflußt. Sie geben jedoch nicht an, ob ihre ausführlichen Untersuchungen alle relevanten thermodynamischen Bedingungen abdecken.

Nachdem gezeigt worden ist, daß Netzwerkquellungen durch einen Reinstoff mit der in dieser Arbeit eingesetzten MD-MC-Hybridmethode (mit dem Programm *MD\_MC.f*) zuverlässig simuliert werden können, obwohl die erhaltenen Ergebnisse z. T. der bekannten Literatur widersprechen, soll nun untersucht werden, ob und ggf. wie sich die Systemgröße auf die Resultate auswirkt. In Abb. 3.14 werden die unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen erhaltenen Quellungsgrade  $q$  und Absorptionsfähigkeiten  $A$  je Netzwerkteilchen gegen die dritte Wurzel aus der Netzwerkteilchenzahl  $N_{net}$  als Maß für die Systemgröße aufgetragen. Im Gegensatz zur Lösungsmittelteilchenzahl in der Netzwerkschachtel verändert sich  $N_{net}$  während der Quellungsimulationen ja nicht. Hier werden Systeme mit 108 bis 2048 Netzwerkteilchen betrachtet. Zur Berechnung von  $q$  nach Gl. (3.8) werden sowohl das trockene Netzwerk ( $V_{net}$ ) als auch die Netzwerkquellung ( $V_{gel}$ ) in jedem Fall mit derselben Netzwerkteilchenzahl simuliert. Je größer die Anzahl  $N_{net}$  der explizit simulierten Netzwerkteilchen ist, desto kleiner werden  $q$  und  $A$  in drei Fällen, während bei der hohen Temperatur und dem niedrigen Druck (nach links weisende Drei-

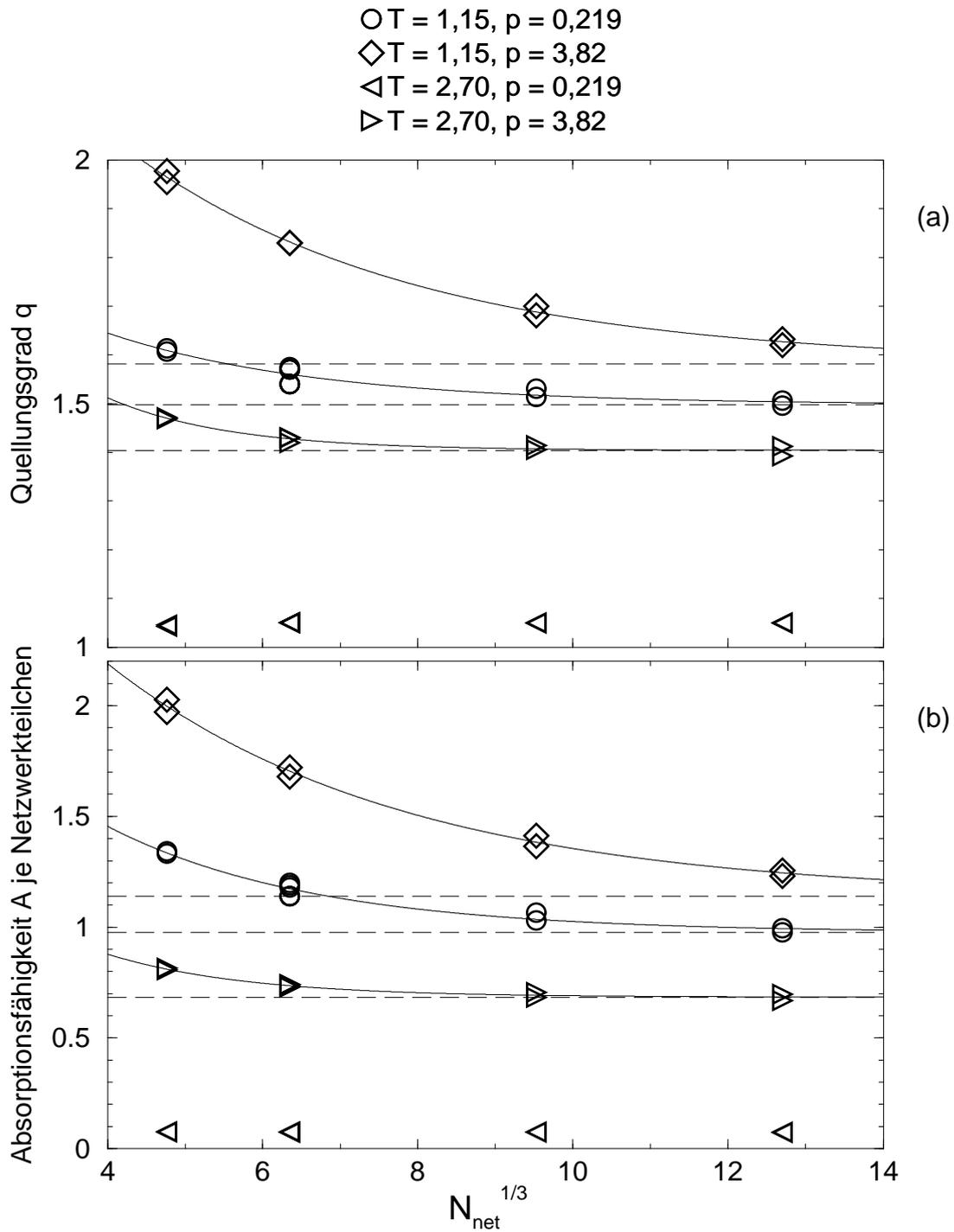


Abbildung 3.14: Abhängigkeit des Quellungsverhaltens eines Netzwerkes vom Typ 1 von der Systemgröße  $N_{net}^{1/3}$  ( $N_{net}$  = Anzahl der Netzwerkteilchen) unter verschiedenen thermodynamischen Bedingungen. Alle Daten stammen aus Simulationen mit Langreichweitemkorrektur des Drucks (und der potentiellen Energie) und mit  $r_{cut} = 2,36$ . Die Anpassung dreier Datensätze an Gl. (3.11) liefert die durchgezogenen Kurven, die erhaltenen thermodynamischen Grenzwerte werden durch die gestrichelten Strecken markiert.

ecke in Abb. 3.14) keine signifikanten Finite-size-Effekte zu beobachten sind. Besonders große Finite-size-Effekte treten bei der niedrigen Temperatur und dem hohen Druck (Rauten in Abb. 3.14) auf. Qualitativ entspricht die Abnahme von  $q$  und  $A$  mit wachsendem  $N_{net}$  der in Abschnitt 3.3 beschriebenen Zunahme der Dichte trockener Netzwerke bei steigendem  $N_{net}$ . Wie in Abschnitt 3.3.1 (auf S. 233) angedeutet wird, ist z. B. für  $q$  und  $A$  eine ähnliche Systemgrößenabhängigkeit wie für die Dichte trockener Netzwerke zu erwarten, so daß Gl. (3.7) auf diese Größen übertragen werden kann:

$$X = X_\infty + a_X \exp[-b_X N_{net}^{1/3}] \quad (3.11)$$

mit  $X = q$  bzw.  $X = A$  sowie den Konstanten  $X_\infty$ ,  $a_X$  und  $b_X$ . Die (durchgezogenen) Kurven, die durch Anpassung dreier Datensätze in den beiden Teilen der Abb. 3.14 an diese Gleichung erhalten werden, nähern die Datenpunkte gut an. (Eine detaillierte Untersuchung, wie genau solch eine Anpassung ist, erfolgt im Zusammenhang mit der Netzwerkquellung durch binäre Mischungen im Abschnitt 3.5.3.) Wird der obere Teil der Abb. 3.6 mit Abb. 3.14 verglichen, so fällt auf, daß bei Netzwerkquellungssimulationen viel größere Finite-size-Effekte als bei lösungsmittelfreien Netzwerken auftreten: Bei  $T = 1,15$  und  $p = 3,82$  liegen z. B. der Quellungsgrad und die Absorptionsfähigkeit des kleinsten simulierten Systems etwa um ein bzw. drei Viertel über dem abgeschätzten thermodynamischen Grenzwert der jeweiligen Größe, obwohl die Dichte des trockenen Netzwerkes unter denselben Bedingungen den thermodynamischen Limes nur um maximal ca. 3% unterschreitet. Bei  $T = 1,15$  und  $p = 0,219$  zeigt die Dichte des lösungsmittelfreien Netzwerkes einen besonders großen Finite-size-Effekt von ca. 7%, und der Finite-size-Effekt des Quellungsgrades besitzt in etwa dieselbe (relative) Größe, aber die größte gemessene Absorptionsfähigkeit übertrifft den erwarteten thermodynamischen Limes um mehr als ein Drittel.

Diese großen Artefakte, die aus der Simulation endlich vieler Teilchen, d. h. aus der endlichen Systemgröße, resultieren, können nicht mehr gefahrlos vernachlässigt werden, zumal sie mit den thermodynamischen Bedingungen variieren. Also sind nicht nur die von Lu und Hentschke [28, 66] publizierten Simulationen von Netzwerkquellungen durch einfache Lennard-Jones-Fluide als überprüfungs- und ggf. korrekturbedürftig anzusehen, sondern auch die Netzwerkquellungsergebnisse aus den weiteren Arbeiten dieser Serie [65, 184] sind wohl zu aktualisieren, denn in allen Fällen wird nur eine einzige (ziemlich kleine) Systemgröße betrachtet, d. h. die Finite-size-Effekte werden vollständig vernachlässigt. Aber die Reproduktion, Aktualisierung oder gar Korrektur dieser Arbeiten stellt nicht das Ziel der vorliegenden Arbeit dar, sondern hier soll die Quellung von Modellnetzwerken durch binäre Mischungen untersucht werden. Ein Vergleich der im nächsten Abschnitt 3.5 dargestellten Ergebnisse mit denjenigen der o. a. Aufsätze erübrigt sich allerdings. Abschließend bleibt festzuhalten, daß bei Netzwerkquellungssimulationen außerordentlich vorsichtig und sorgfältig gearbeitet werden muß.

Tabelle 3.3: Modell- und Simulationsparameter für die binäre Lennard-Jones-Mischung (in LJ-Einheiten)

Größe	Symbol	Zahlenwert
LJ-Energieparameter beider Komponenten	$\epsilon_1 = \epsilon_2$	1
LJ-Abstandsparameter der Komponente 1	$\sigma_1$	1
LJ-Abstandsparameter der Komponente 2	$\sigma_2$	0,769
Teilchenmasse beider Komponenten	$m_1 = m_2$	1
Wechselwirkungsgrenze	$r_{cut}$	2,5 (bzw. 3,0 bzw. 3,5)
Temperatur	T	1,15
MD-Zeitschritt	$\Delta t$	0,005
Temperaturrelaxationszeit (für Thermostat)	$\tau_T$	0,1
Verhältnis der Druckrelaxationszeit zur isothermen Kompressibilität (für Barostat)	$\tau_p/\kappa_T$	20

## 3.5 Netzwerkquellung durch binäre Mischungen von Lennard-Jones-Fluiden

### 3.5.1 Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase bei einer binären Lennard-Jones-Mischung

Bevor die Netzwerkquellung durch eine binäre Lennard-Jones(LJ)-Mischung betrachtet wird, soll zunächst das Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht einer solchen Mischung behandelt werden. Bei den Netzwerksimulationen sind nämlich diejenigen Bedingungen, bei denen das Lösungsmittel keine stabile Phase bildet, zu vermeiden. Andernfalls würde in der Lösungsmittelschachtel eine metastabile Phase simuliert, oder während der Simulation würden ggf. zwei Phasen innerhalb einer Simulationsschachtel ausgebildet.

Die Modell- und einige Simulationsparameter werden in Tab. 3.3 aufgeführt. Während beide Mischungskomponenten hinsichtlich des LJ-Energieparameters  $\epsilon$  und der Teilchenmasse identisch sind, besitzen sie unterschiedliche LJ-Abstandsparameter  $\sigma$ , so daß für das Verhältnis der Ausschlußvolumina gilt:  $(\sigma_2/\sigma_1)^3 \approx 0,45$ . Auch hier werden die Kreuzwechselwirkungen zwischen den Teilchen verschiedener Komponenten nach den Lorentz-Berthelot-Mischungsregeln [Gl. (1.12) für  $\sigma_{12}$ ] berechnet. In diesem Unterabschnitt beziehen sich alle LJ-Einheiten auf die Parameter der Komponente 1. Die üblichen Langreichweitekorrekturen werden stets berücksichtigt. Die gewählte Temperatur liegt weit oberhalb der Tripelpunkttemperatur ( $\lesssim 0,7$ ) und unterhalb der kritischen Temperatur ( $\gtrsim 1,3$ ) der reinen Komponenten. Alle Simulationen von Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichten werden wie diejenigen der Netzwerkquellungen mit der Molekulardynamik(MD)–Monte-Carlo(MC)–Hybridmethode (mit dem Programm *MD\_MC.f*) durchgeführt. Bei den abwechselnd ausgeführten kurzen MD-Läufen und MC-Teilchenüberführungen umfaßt jeder MD-Teillauf 20 Zeitschritte (also 0,1 LJ-Zeiteinheiten), während die Anzahl der Teil-

chentransferversuche variiert wird. Bei jedem Teilchenüberführungsversuch wird mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,8 (0,2) ein großes (kleines) Teilchen der Komponente 1 (2) ausgewählt, so daß die Anzahl der pro Zeiteinheit ausgetauschten Teilchen bei beiden Komponenten in etwa gleich groß ist. Bei allen Mischungssimulationen werden insgesamt 600 Teilchen verwendet (mindestens 100 Teilchen der Komponente 1 bzw. 2), während die Reinstoffe als Grenzfälle mit insgesamt 300 bzw. 500 Teilchen simuliert werden.

Die Koexistenz von Gas- und Flüssigphase einer binären Mischung kann unter folgenden Bedingungen für das mechanische Gleichgewicht simuliert werden (vgl. auch Abschnitt 1.6.1):

- Die Volumina  $V_1$  und  $V_2$  der beiden Simulationsschachteln werden unter der Bedingung eines konstanten (vorgegebenen) Gesamtvolumens  $V_{tot} = V_1 + V_2$  so eingestellt, daß die Drücke in beiden Schachteln denselben Wert annehmen.
- Das Volumen einer jeden Simulationsschachtel wird so eingestellt, daß der Druck in der Schachtel einen (vorgegebenen) Soll-Druck erreicht.

In beiden Fällen kann nur dann ein Phasengleichgewicht simuliert werden, wenn der Wert des Gesamtvolumens bzw. des Drucks geeignet gewählt wird. Bei zu großem Gesamtvolumen bzw. zu kleinem Druck wird nur eine Gasphase erhalten, wohingegen bei zu kleinem Gesamtvolumen bzw. zu großem Druck nur eine Flüssigkeit simuliert wird. In dieser Arbeit werden beide Bedingungen eingesetzt. Das Phasengleichgewicht eines Reinstoffes kann nur unter der Bedingung eines konstanten Gesamtvolumens  $V_{tot}$ , nicht aber unter der Bedingung eines (vorgegebenen) Soll-Drucks simuliert werden, denn nach der Gibbsschen Phasenregel [138]  $F = C + 2 - P$  mit der Anzahl  $F$  der Freiheitsgrade, der Komponentenzahl  $C$  und der Anzahl  $P$  der Phasen im System besitzt ein einkomponentiges System ( $C = 1$ ) aus zwei Phasen ( $P = 2$ ) nur einen Freiheitsgrad, d. h. der Dampfdruck nimmt bei vorgegebener Temperatur einen festen Wert an. Dagegen ist es bei Netzwerkquellungs-simulationen sinnvoll, nicht ein bestimmtes Gesamtvolumen zu wählen, sondern einen Soll-Druck vorzugeben, zumal nur so sichergestellt werden kann, daß das Lösungsmittel eine stabile Phase bildet (s. o.).

Die zeitliche Entwicklung einiger extensiver und intensiver Größen bei zwei Simulationen des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtes der binären LJ-Mischung wird in Abb. 3.15 dargestellt. In beiden Fällen wird mit vorgegebenem Gesamtvolumen (ohne explizit vordefinierten Druck) simuliert, und die beiden Simulationsschachteln befinden sich zu Beginn (zur Zeit  $t = 0$ ) bereits im thermischen und mechanischen Gleichgewicht, so daß die kurze Äquilibrationsphase nur auf die Einstellung des chemischen Gleichgewichts zurückzuführen ist. Hier kann jedoch auch mit willkürlichen Startsystemen gearbeitet werden, so daß das System gleichzeitig thermisch, mechanisch und chemisch äquilibriert wird, ohne daß die Gleichgewichtseinstellung allzusehr verzögert wird, falls ein instabiler Startzustand gewählt wird. Allerdings kann ein metastabiler Anfangszustand die Äquilibration praktisch verhindern, was insbesondere bei Reinstoffsimulationen mit gleichen Anfangsdichten in beiden Simulationsschachteln zum Problem werden kann [18], so daß dabei unterschiedliche Startdichten in beiden Schachteln gewählt werden sollten (oberhalb der

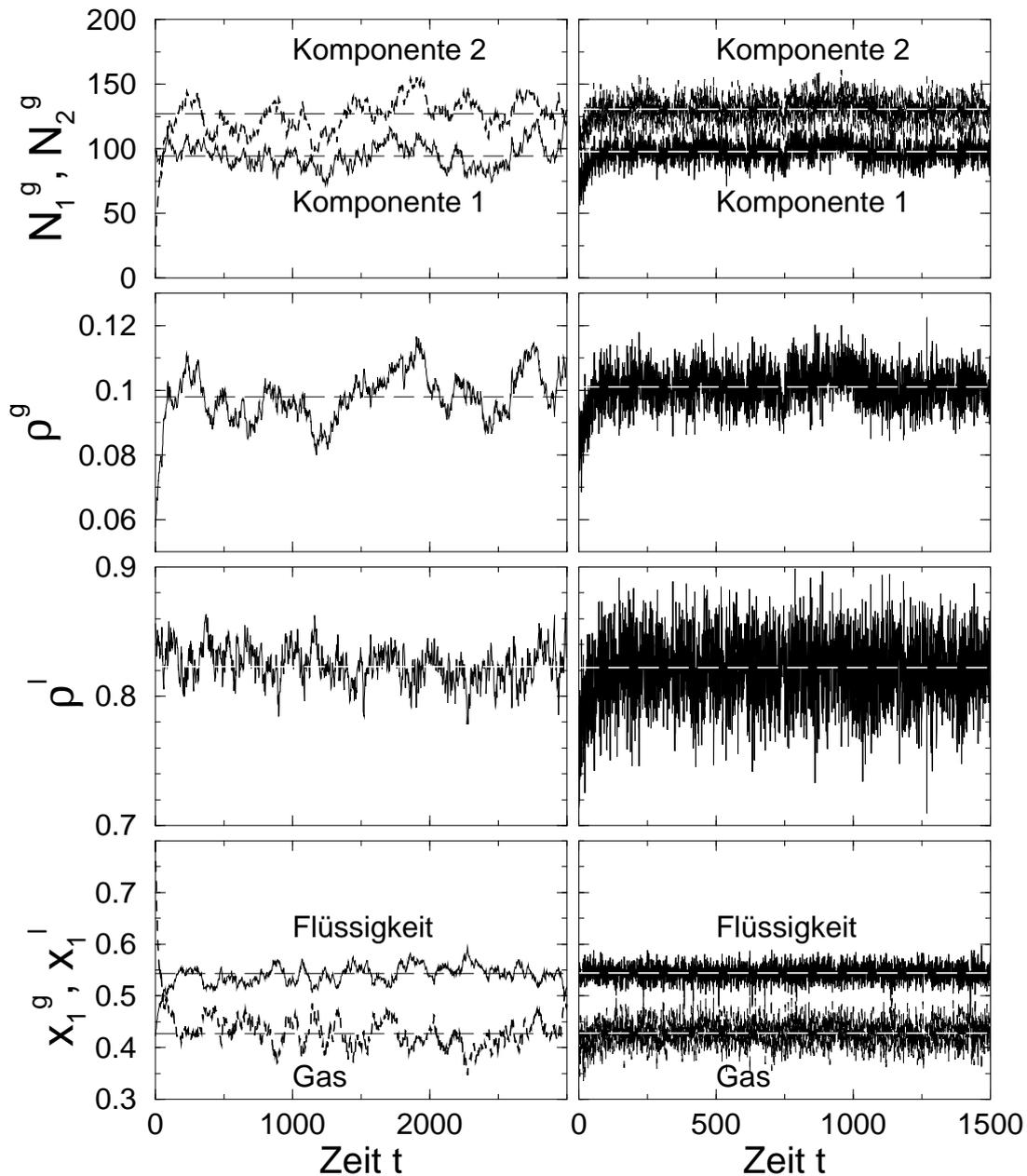


Abbildung 3.15: Zeitliche Entwicklung der Teilchenzahlen  $N_1^g$  und  $N_2^g$  beider Komponenten in der Gasphase, der Gasphasendichte  $\rho^g$ , der Flüssigkeitsdichte  $\rho^l$  sowie der Molbrüche  $x_1^g$  und  $x_1^l$  der Komponente 1 in der Gas- und Flüssigphase bei verschieden häufigem Teilchenaustausch:  $N_{trans} = 4,4$  (links) bzw.  $N_{trans} \approx 4400$  (rechts) mit der mittleren Zahl  $N_{trans}$  aller (im äquilibrierten System) je LJ-Zeiteinheit überführten Teilchen; Dichten und Zeit in LJ-Einheiten. Die (schwarzen und weißen) lang gestrichelten Horizontalen markieren die Mittelwerte (in der Produktionsphase). Beide Simulationen sind bei konstantem Gesamtvolumen  $V_{tot}$  beider Simulationsschachteln und mit insgesamt jeweils 300 Teilchen einer jeden Komponente (also im ganzen mit 600 Teilchen) durchgeführt worden.

erwarteten Flüssigkeitsdichte in einer Schachtel, unterhalb der erwarteten Gasdichte in der anderen). Die beiden Simulationen, aus denen die in Abb. 3.15 gezeigten Daten erhalten worden sind, unterscheiden sich nur in der Häufigkeit der Teilchenüberführung (alle anderen Bedingungen identisch). Obwohl bei der rechts dargestellten Simulation durchschnittlich etwa 4400 Teilchen je LJ-Zeiteinheit, also im Mittel ca. 440 Teilchen ( $\approx 70\%$  aller 600 Teilchen!) in einem MC-Block zwischen zwei unmittelbar aufeinanderfolgenden MD-Teilläufen, überführt werden, werden sinnvolle Mittelwerte erhalten. Schließlich zeigen die in beiden Simulationen gewonnenen Mittelwerte (auch der nicht gezeigte Gasdruck von 0,084 bzw. 0,085 LJ-Einheiten) keine signifikanten Unterschiede, obwohl sich die Häufigkeit der Teilchenüberführung um einen Faktor von tausend unterscheidet und die gezeigten Größen folglich mit verschiedener Frequenz oszillieren. Im Gegensatz zu den Netzwerkquellungs-simulationen (vgl. Abb. 3.9) kann die Transferhäufigkeit bei der Simulation einer binären LJ-Mischung also sehr groß gewählt werden. Jedoch muß die maximale Transferhäufigkeit auch bei Simulation einer binären LJ-Mischung um einen Faktor von zehn verringert werden, falls nicht das Gesamtvolumen beider Schachteln konstant gehalten, sondern ein bestimmter Soll-Druck vorgegeben wird, denn Simulationen mit vordefiniertem Soll-Druck sind im allg. weniger stabil (wie auch in Lit. [195] erwähnt) und zeigen schon bei geringerer Häufigkeit der Teilchenüberführung abweichende Mittelwerte als Simulationen mit fixiertem Gesamtvolumen beider Schachteln.

Im oberen Teil der Abb. 3.16 wird das simulierte Dampfdruckdiagramm der binären LJ-Mischung gezeigt, d. h. der mittlere Gasphasendruck (aus Simulationen bei konstantem Gesamtvolumen  $V_{tot}$ ) bzw. der Soll-Druck (bei Simulationen mit vordefiniertem Druck) wird gegen den Molenbruch  $x_1^g$  der Komponente 1 im Gas und gegen den Molenbruch  $x_1^l$  derselben Komponente in der Flüssigkeit aufgetragen. [Der Molenbruch der Komponente  $i$  ( $i = 1, 2$ ) in der Phase  $\eta$  ( $\eta = g, l$ ) wird bei binären Mischungen wie folgt berechnet:  $x_i^\eta = N_i^\eta / (N_1^\eta + N_2^\eta)$  mit der Teilchenzahl  $N_i^\eta$  der Komponente  $i$  in der Phase  $\eta$ . Folglich gilt für die Molenbrüche beider Komponenten:  $x_1^\eta + x_2^\eta = 1$ .] Die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse hängen nicht davon ab, ob unter der Bedingung konstanten Gesamtvolumens  $V_{tot}$  oder mit vorgegebenem Soll-Druck simuliert wird. Im allgemeinen wird eine Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut} = 2,5$  gewählt, und die Simulationen umfassen jeweils 15 000 bis 30 000 Teilläufe aus je einem MD-Teillauf und einem MC-Teilchenüberführungsblock (entsprechend einer Simulationszeit von 1 500 bis 3 000 LJ-Zeiteinheiten). Weder eine Erhöhung von  $r_{cut}$  auf 3,5 noch die Durchführung von bis zu 2,5 Millionen Teilläufen (entsprechend 250 000 LJ-Zeiteinheiten) verändern die Ergebnisse signifikant. Deshalb wird in Abb. 3.16 nicht nach den verschiedenen Simulationsbedingungen unterschieden. Dasselbe gilt für die gezeigten Literaturwerte, die ebenfalls unter verschiedenen Bedingungen erhalten worden sind. Da die Gesamtteilchenzahl bei den Mischungssimulationen größer als diejenige bei den Reinstoffsimulationen gewählt worden ist (s. o.), werden insbesondere die Drücke bei den Mischungen genauer als bei den Reinstoffen bestimmt. Zur Überprüfung der Simulationsergebnisse sind auch die chemischen Potentiale beider Komponenten in der Gas- und Flüssigphase mit der jeweils gefundenen Zusammensetzung und unter dem entsprechenden Druck in separaten NpT-MD-Simulationen (ohne Teilchenüberführung) berechnet worden (nicht gezeigt): Diese stimmen (im Rahmen der statistischen Fehler) miteinander und mit den Literaturwerten überein. Zur Berechnung des chemischen Exzeß-

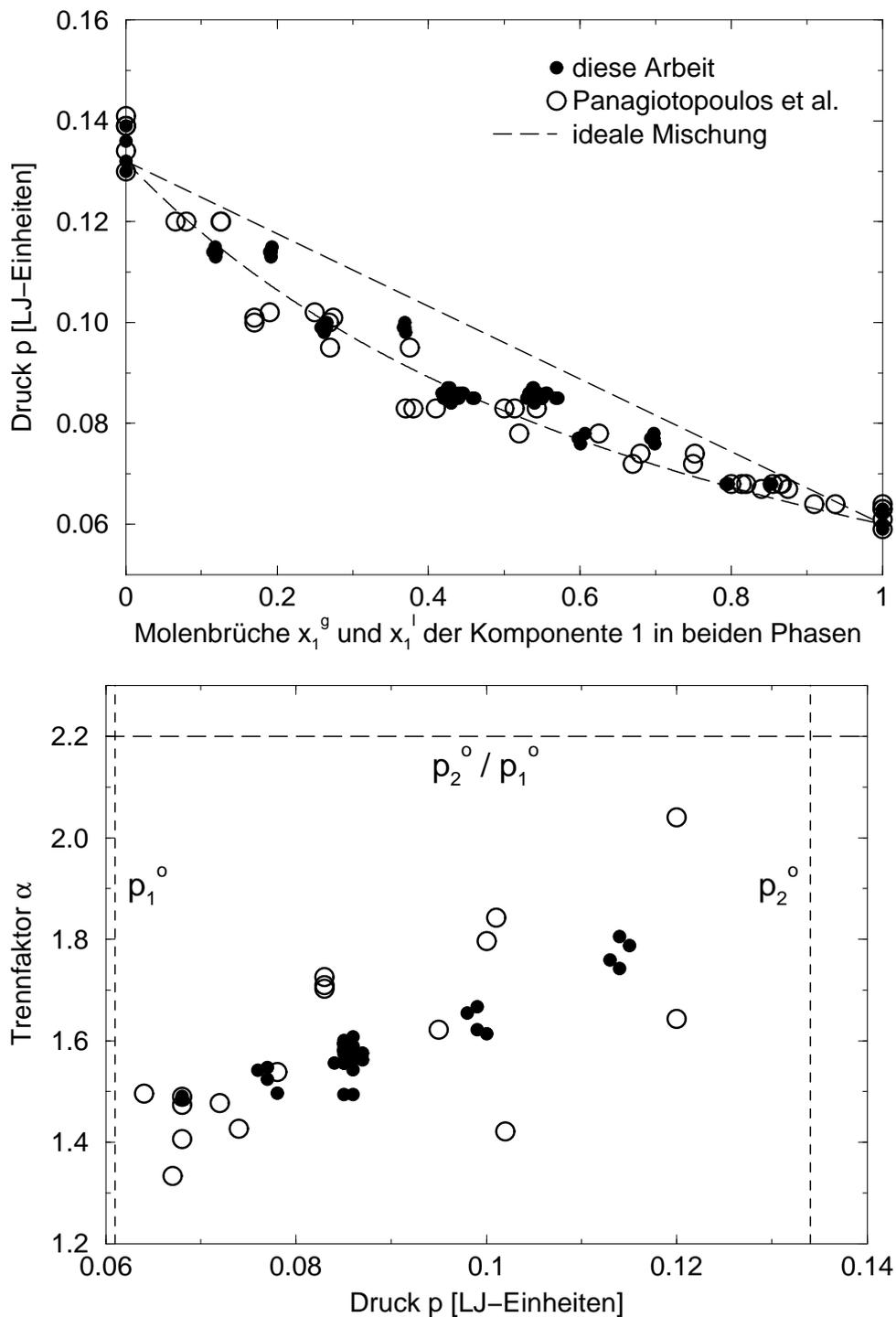


Abbildung 3.16: Koexistenz von Gas- und Flüssigphase bei einer binären LJ-Mischung. Oben: Dampfdruckdiagramm ( $p$ - $x$ -Diagramm); Daten von Panagiotopoulos et al. aus Lit. [18, 19, 196]. Unten: Druckabhängigkeit des Trennfaktors (Symbole wie oben); die Senkrechten markieren die Dampfdrücke der reinen Komponenten; die Waagerechte zeigt das Verhältnis der Dampfdrücke an.

potentials nach der Widom-Methode werden aber viel mehr Geisterteilcheneinsetzungen benötigt, als Teilchenüberführungsversuche bei der MD-MC-Hybridmethode gebraucht werden, wenn die Genauigkeiten sich in etwa entsprechen sollen; d. h. die Überprüfung eines Ergebnisses mittels Berechnung chemischer Potentiale ist viel aufwendiger als eine Simulation mit der MD-MC-Hybridmethode.

Eine ideale Mischung erfüllt das Raoult'sche (und Henry'sche) Gesetz über den gesamten Molenbruchbereich der Flüssigkeit für alle Komponenten, d. h. für die Partialdrücke  $p_i$  beider Komponenten  $i$  einer idealen binären Mischung gilt:

$$p_i = x_i^l \cdot p_i^o \quad (i = 1, 2) \quad (3.12)$$

mit dem Molenbruch  $x_i^l$  der Komponente  $i$  in der Flüssigkeit und dem Dampfdruck  $p_i^o$  der reinen Komponente  $i$ . Zusätzlich gilt das Daltonsche Gesetz für die Gasphase:

$$p_i = x_i^g \cdot p \quad (i = 1, 2) \quad (3.13)$$

mit dem Molenbruch  $x_i^g$  der Komponente  $i$  im Gas und dem (Gesamt-)Druck  $p$  (und folglich  $p = p_1 + p_2$ ). Also gilt für eine ideale binäre Mischung:

$$x_i^g \cdot p = x_i^l \cdot p_i^o \quad (i = 1, 2). \quad (3.14)$$

Daraus folgt [138] für die Abhängigkeit des Druckes von der Flüssigkeitszusammensetzung

$$p = p_2^o + (p_1^o - p_2^o)x_1^l \quad (3.15)$$

und von der Zusammensetzung der Gasphase

$$p = \frac{p_1^o p_2^o}{p_1^o + (p_2^o - p_1^o)x_1^g}. \quad (3.16)$$

Mit den Dampfdrücken  $p_1^o = 0,060$  und  $p_2^o = 0,132$  der reinen Komponenten (aus Reinstoffsimulationen) werden die gestrichelten Graphen im oberen Teil der Abb. 3.16 erhalten. Die simulierte LJ-Mischung besitzt also nicht nur ein kleines Zwei-Phasen-Gebiet, sondern verhält sich auch nahezu ideal. Insbesondere koexistieren die Gas- und Flüssigphase nur bei Drücken, die zwischen den Dampfdrücken der reinen Komponenten liegen.

Die Dampfdruckdiagramme binärer LJ-Mischungen, deren Komponenten identische LJ-Energieparameter besitzen ( $\epsilon_1 = \epsilon_2$ ), sehen bei Verwendung der Lorentz-Berthelot-Mischungsregeln auch bei anderen unterkritischen Temperaturen dem in Abb. 3.16 gezeigten ähnlich. Dies gilt auch bei einem größeren als dem hier verwendeten Unterschied zwischen den LJ-Abstandsparametern der beiden Komponenten, wie es in Lit. [197] für  $\sigma_2 = 0,5 \sigma_1$  bei Temperaturen von 0,75 bzw. 1,00 LJ-Einheiten gezeigt wird. Zur Erzeugung einer azeotropen binären LJ-Mischung weichen Panagiotopoulos et al. [196] bei der Berechnung des LJ-Energieparameters  $\epsilon_{12}$  der Kreuzwechselwirkung von den Lorentz-Berthelot-Mischungsregeln ab ( $\epsilon_1 = \epsilon_2$  und  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_{12}$ , aber  $\epsilon_{12} = 0,75 \epsilon_1$ ). Bei einer gegebenen Temperatur kann also eine binäre LJ-Mischung mit  $\epsilon_1 = \epsilon_2$  und mit Kreuzwechselwirkungen gemäß den Lorentz-Berthelot-Mischungsregeln bei einem Druck unterhalb des Dampfdruckes der schwerer flüchtigen Komponente nur als Gas und bei einem

Druck oberhalb des Dampfdruckes der leichter flüchtigen Komponente nur als Flüssigkeit vorliegen, d. h. in diesen Fällen ist die Koexistenz beider Phasen ausgeschlossen.

Bei der Beschreibung insbesondere technischer (industrieller) Stofftrennungen wird die Effektivität der Auftrennung zweier Substanzen eines Gemisches auf zwei Phasen, die sich miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, durch einen Trennfaktor ausgedrückt. Im Falle eines Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtes (also bei der Beschreibung der Destillation bzw. Rektifikation) einer binären Mischung [198, 199] wird der Trennfaktor  $\alpha$  wie folgt definiert:

$$\alpha = \frac{x_2^g/x_1^g}{x_2^l/x_1^l} = \frac{x_2^g/x_2^l}{x_1^g/x_1^l} \quad (3.17)$$

mit den Molenbrüchen  $x_1^g$  und  $x_1^l$  der schwerer flüchtigen Komponente in der Gas- bzw. Flüssigphase und den Molenbrüchen  $x_2^g$  und  $x_2^l$  der leichter flüchtigen Komponente in den beiden Phasen. Somit gilt stets:  $\alpha \geq 1$ . Je größer  $\alpha$  ist, desto einfacher ist die Mischung zu trennen (bei einem Azeotrop mit  $\alpha = 1$  keine Trennung möglich). Bei einer idealen Mischung gleicht der Trennfaktor dem Verhältnis der Dampfdrücke der reinen Komponenten:

$$\alpha = \frac{p_2^o}{p_1^o}. \quad (3.18)$$

(Wenn wie in Lit. [200] und [144] nur ideale Mischungen behandelt werden, kann der Trennfaktor auch mittels Gl. (3.18) definiert und Gl. (3.17) daraus abgeleitet werden. Gl. (3.17) gilt jedoch auch für reale (nicht-ideale) Mischungen.) Aus den Molenbrüchen  $x_1^g$  und  $x_1^l$  einer jeden Mischungssimulation, wie sie im oberen Teil der Abb. 3.16 dargestellt sind, wird der jeweilige Trennfaktor ermittelt und im unteren Teil derselben Abbildung gegen den zugehörigen Druck aufgetragen. Die Trennfaktoren der realen Mischungen hängen in etwa linear vom Druck ab, und sie sind stets etwas kleiner als der durch die Horizontale markierte Trennfaktor der idealen Mischung.

### 3.5.2 Wahl einiger Parameter für die Netzwerkquellungssimulationen

Untersucht werden soll die Quellung eines Netzwerkes vom Typ 2 (vgl. Tab. 3.1) durch eine binäre Lennard-Jones(LJ)-Mischung. Die LJ-Energieparameter  $\epsilon$  aller Teilchen (des Netzwerkes und der beiden Lösungsmittelkomponenten) sollen gleich sein, ebenso alle Teilchenmassen. Die beiden Komponenten des Quellungsmittels sollen sich also nur hinsichtlich des LJ-Abstandsparameters  $\sigma$  unterscheiden, damit der Einfluß der Teilchengröße auf das Absorptionsverhalten des Netzwerkes studiert werden kann. Hier wird der LJ-Abstandsparameter der Fluidkomponente 1 gleich demjenigen der Netzwerkteilchen gesetzt, so daß nur noch ein sinnvoller Wert für den LJ-Abstandsparameter der Komponente 2 des Lösungsmittels zu finden ist. Dabei ist nicht nur zu berücksichtigen, daß sich die beiden Abstandsparameter der Fluidkomponenten genügend voneinander unterscheiden, damit deutliche Effekte beobachtet werden können, sondern es ist auch zu beachten, daß die Versuche zur Teilchenüberführung im Monte-Carlo(MC)-Teil des Programms mit einer ausreichenden Wahrscheinlichkeit akzeptiert werden. Anderenfalls müßten nämlich zur Überführung einer bestimmten Zahl von Teilchen sehr viele Transferversuche unternommen werden, was zu einem allzu großen Rechenzeitbedarf führen würde. Bei Netzwerkquellungssimulationen nehmen die MC-Akzeptanzwahrscheinlichkeiten wegen der hohen Netzwerkdichten (vgl. Abschnitt 3.3.2) ziemlich kleine Werte an, weil es einerseits innerhalb der Netzwerke nur wenige Positionen, an denen eingesetzte Teilchen keine allzugroßen Abstoßungskräfte erfahren, (sog. „Löcher“) gibt und weil andererseits die Fluidteilchen innerhalb der Netzwerke durch starke Anziehungskräfte festgehalten werden, so daß nur wenige Teilchenentfernungen akzeptiert werden.

Betrachtet wird hier ein Netzwerk vom Typ 2, bei dem sich jeweils vier Bindungen zwischen benachbarten Verzweigungsstellen befinden ( $n_B = 4$ ) und das im voll ausgedehnten Zustand aus  $4^3$  Elementarzellen besteht, das also 640 Teilchen umfaßt. Alle LJ-Einheiten beziehen sich auf das Netzwerk. Für den LJ-Abstandsparameter  $\sigma_2$  der Fluidkomponente 2 werden die Werte 0,8, 1,25 und 1,5 probiert, und stets ist die Wechselwirkungsgrenze mindestens  $2\frac{1}{2}$ mal so groß wie der größte LJ-Abstandsparameter des Systems. Die Testsimulationen erfolgen bei Temperaturen  $T$  von 1,2 bzw. 3,0 LJ-Einheiten und bei Drücken  $p$  im Bereich von 0,2 bis 2,0 LJ-Einheiten. In Abb. 3.17 wird gezeigt, wie die Akzeptanzwahrscheinlichkeiten der Teilchenüberführungsversuche im Falle der beiden Komponenten des Quellungsmittels von  $\sigma_2$ ,  $T$  und  $p$  abhängen. (Sie werden kaum durch die Anzahl je LJ-Zeiteinheit überführter Teilchen beeinflusst.) Mit wachsendem Druck  $p$  nehmen die Akzeptanzwahrscheinlichkeiten  $P_1$  und  $P_2$  stark ab, was bei großem Abstandsparameter  $\sigma_2$  und niedriger Temperatur  $T$  besonders deutlich zu erkennen ist. Je größer der Abstandsparameter  $\sigma_2$  der Fluidkomponente 2 ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit  $P_2$  der Überführung eines Teilchens dieser Komponente: Wird  $\sigma_2$  von 0,8 auf 1,5 erhöht, so sinkt  $P_2$  bei  $T = 1,2$  auf weniger als ein Tausendstel ab. Dagegen beeinflusst  $\sigma_2$  die Überführungswahrscheinlichkeit  $P_1$  der Komponente 1 nur wenig. Bei  $T = 3,0$  sind  $P_1$  und  $P_2$  stets größer als bei  $T = 1,2$  (und sonst gleichen Bedingungen). Deshalb wird für die weiteren Untersuchungen dieser Arbeit (ausgenommen Abschnitt 3.5.4.2) der Wert 0,8 für  $\sigma_2$  gewählt. Da hohe Drücke insbesondere bei tiefen Temperaturen zu vermeiden sind,

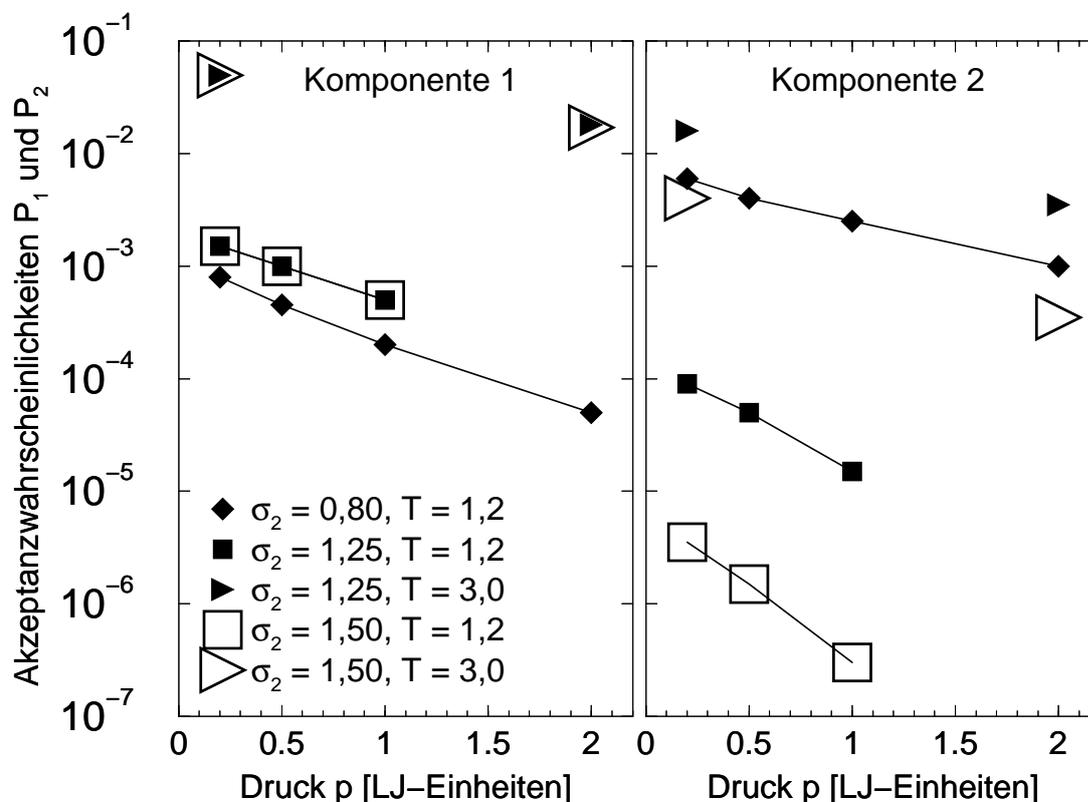


Abbildung 3.17: Einfluß des Druckes  $p$ , der Temperatur  $T$  und der Teilchengröße  $\sigma_2$  der Fluidkomponente 2 auf die Wahrscheinlichkeiten der Teilchenüberführung (Details im Text). Die Wahrscheinlichkeiten  $P_1$  (links) und  $P_2$  (rechts) geben das jeweilige Verhältnis der Anzahl akzeptierter Überführungen von Teilchen der Fluidkomponente 1 bzw. 2 zur Zahl aller MC-Überführungsversuche von Teilchen derselben Sorte (in der Produktionsphase) an. Die Streckenzüge dienen nur der Übersichtlichkeit.

werden stets  $T \geq 1,2$  und  $p \leq 0,5$  verwendet. Die Akzeptanzwahrscheinlichkeiten können auch durch Wahl einer geringeren Vernetzungsdichte (nicht in Abb. 3.17 gezeigt) erhöht werden. So werden  $P_1$  und  $P_2$  z. B. mindestens verzehnfacht, wenn bei  $T = 1,2$  und  $p = 0,2$  für  $n_B$  der Wert 15 (statt 4) eingesetzt wird. Hier sollen jedoch engmaschige Netzwerke simuliert werden, zumal bei  $n_B = 15$  viel mehr Teilchen absorbiert werden als bei  $n_B = 4$ , was wegen der zusätzlichen Lösungsmittelteilchen den Rechenzeitbedarf vergrößert.

Die gewählten Modellparameter werden in Tab. 3.4 zusammengefaßt. Das Lösungsmittel ähnelt sehr stark der binären LJ-Mischung, deren Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht im vorhergehenden Abschnitt 3.5.1 behandelt wird (hier  $\sigma_2 = 0,8$  statt 0,769, alle anderen Parameter identisch). Für das Verhältnis der Ausschlußvolumina gilt hier:  $(\sigma_2/\sigma_1)^3 \approx 0,5$ . Im allgemeinen wird mit einer Wechselwirkungsgrenze  $r_{cut} = 2,5$  gerechnet, nur in wenigen Fällen wird sie zur Kontrolle auf 5,0 angehoben (alle Simulationen mit den üblichen Langreichweitekorrekturen). Jeder Molekulardynamik-Teillauf zwischen zwei aufein-

Tabelle 3.4: Modellparameter für Netzwerkquellung durch binäre Lennard-Jones-Mischungen (in LJ-Einheiten bezüglich des Netzwerkes). Weitere Modell- und Simulationsparameter sind in Tab. 3.1 (Netzwerk vom Typ 2) zu finden.

Größe	Symbol	Zahlenwert
LJ-Energieparameter beider Fluidkomponenten	$\epsilon_1 = \epsilon_2$	1
LJ-Abstandsparameter der Fluidkomponente 1	$\sigma_1$	1
LJ-Abstandsparameter der Fluidkomponente 2	$\sigma_2$	0,8 <sup>8</sup>
Teilchenmasse beider Fluidkomponenten	$m_1 = m_2$	1
Wechselwirkungsgrenze	$r_{cut}$	2,5 (5,0)
Anzahl der Netzwerkbindungen zwischen zwei benachbarten Verzweigungsstellen	$n_B$	4

anderfolgenden Aufrufen der MC-Teilchenüberföhrungsroutine besteht aus 50 Zeitschritten (entsprechend 0,1 LJ-Zeiteinheiten). Die Häufigkeit der Teilchenüberföhrungsversuche und die Wahrscheinlichkeit, daß jeweils ein Teilchen der Komponente 1 bzw. 2 für einen solchen Versuch ausgewählt wird, werden so festgelegt, daß die Ergebnisse unter den jeweiligen Bedingungen nicht merklich von diesen Simulationsparametern abhängen und daß bei beiden Komponenten in etwa gleich viele Teilchen pro Zeiteinheit überföhrt werden.

### 3.5.3 Finite-size-Effekte bei den Netzwerkquellungssimulationen<sup>9</sup>

Die Quellung von Netzwerken vom Typ 2 (siehe Tab. 3.1) durch binäre Mischungen (siehe Tab. 3.4) wird untersucht. Neben dem Quellungsgrad  $q$  und der Absorptionsfähigkeit  $A$  je Netzwerkteilchen, mit denen auch die Netzwerkquellung durch einen Reinstoff beschrieben wird (siehe Abschnitt 3.4), wird hier ein Trennfaktor  $\alpha$ , mit dem die selektive Absorption charakterisiert wird, berechnet. Der Quellungsgrad nach Gl. (3.8) gibt das Verhältnis des Gelvolumens zum Volumen des trockenen Netzwerkes unter identischen thermodynamischen Bedingungen an. Wird die Anzahl der Lösungsmittelteilchen der Komponente  $i$  ( $i = 1, 2$ ), die sich nach der Gleichgewichtseinstellung in der Netzwerkschachtel befinden, mit  $N_i^{net}$  bezeichnet, so gilt für die Zahl  $N_{abs}$  aller absorbierten Fluidteilchen  $N_{abs} = N_1^{net} + N_2^{net}$ , und die Absorptionsfähigkeit nach Gl. (3.9) läßt sich wie folgt ausdrücken:

$$A = \frac{N_1^{net} + N_2^{net}}{N_{net}} \quad (3.19)$$

<sup>8</sup>In Abschnitt 3.5.4.2 wird auch  $\sigma_2 = 1,25$  neben  $\sigma_2 = 0,8$  benutzt.

<sup>9</sup>Diese Darstellung ist ausführlicher als diejenige in Lit. [201].

mit der Netzwerkteilchenzahl  $N_{net}$ . Der Molenbruch  $x_i^{net}$  einer Komponente  $i$  innerhalb des absorbierten Fluids wird hier folgendermaßen definiert:

$$x_i^{net} = \frac{N_i^{net}}{N_1^{net} + N_2^{net}} \quad (i = 1, 2), \quad (3.20)$$

d. h. die Netzwerkteilchen werden dabei vernachlässigt, so daß es sich bei  $x_i^{net}$  nicht um den Molenbruch der Komponente  $i$  in der gesamten Gelphase handelt. Mit der Anzahl  $N_i^{solv}$  der Teilchen der Komponente  $i$  ( $i = 1, 2$ ) in der Lösungsmittelschachtel ergibt sich der Molenbruch der Komponente  $i$  im Quellungsmittel zu  $x_i^{solv} = N_i^{solv} / (N_1^{solv} + N_2^{solv})$ . Analog zur Gl. (3.17) für das Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht einer binären Mischung wird auch die Zusammensetzung des absorbierten Fluids in der Netzwerkschachtel in Relation zur Fluidzusammensetzung in der Lösungsmittelschachtel mittels eines Trennfaktors  $\alpha$  beschrieben:

$$\alpha = \frac{x_2^{net}/x_1^{net}}{x_2^{solv}/x_1^{solv}} = \frac{x_2^{net}/x_2^{solv}}{x_1^{net}/x_1^{solv}}. \quad (3.21)$$

Falls die kleinere Komponente 2 vom Netzwerk bevorzugt absorbiert wird, ist  $\alpha > 1$ . Wenn die Netzwerkteilchenzahl (bei einer alternativen Definition von  $x_i^{net}$ ) im Nenner der Gl. (3.20) berücksichtigt wird, ändert sich der Wert des Trennfaktors nach Gl. (3.21) nicht. Ein solcher Trennfaktor dient auch zur Beschreibung der selektiven Adsorption an Festkörperoberflächen im Falle gasförmiger [202] und flüssiger [203] Mischungskomponenten.

Wie in Abschnitt 3.3 ausführlich dargelegt, hängt die Dichte trockener Netzwerke signifikant von der Anzahl explizit simulierter Teilchen ab (siehe insbesondere Abbildungen 3.6 und 3.7 in Abschnitt 3.3.2). Noch deutlichere Finite-size-Effekte werden bei den in Abschnitt 3.4 beschriebenen Netzwerkquellungssimulationen mit einem Reinstoff als Quellungsmittel beobachtet (vgl. Abb. 3.14). Da bei Quellungssimulationen mit expliziten Lösungsmitteln keine extrem großen Netzwerke verwendet und somit solche Effekte nicht a priori ausgeschlossen werden können, sind diese Finite-size-Effekte auch bei den Simulationen mit Lösungsmittelmischungen zu betrachten. Auch hier dient die Netzwerkteilchenzahl  $N_{net}$  als Maß für die Systemgröße, die durch  $N_{net}^{1/3}$  definiert wird.  $N_{net}$  liegt hier stets zwischen 270 und 5120. Im voll ausgedehnten, trockenen Zustand bestehen alle Netzwerke aus  $n_{EZ}^3$  Elementarzellen aus jeweils zehn Teilchen mit  $3 \leq n_{EZ} \leq 8$ , so daß  $N_{net} = 10 \cdot n_{EZ}^3$ . (Das kleinste System mit  $n_{EZ} = 3$  wird in Abb. 3.1 in einem solchen Zustand dargestellt.) Die Gesamtzahl aller Lösungsmittelteilchen in beiden Simulationsschachteln variiert zwischen 900 und 12 000, die Anzahl aller Teilchenüberführungsversuche in einem Monte-Carlo(MC)-Block zwischen eins und 20 000 (kleinster Wert bei  $N_{net} = 270$  und der höchsten Temperatur, größter Wert bei  $N_{net} = 5120$  und der niedrigsten Temperatur). Jede Simulation besteht aus  $10^5$  bis  $10^6$  Paaren aus je einem kurzen Molekulardynamik(MD)-Teillauf und einem MC-Block (besonders viele solche Paare bei kleinen Systemen, tiefen Temperaturen und wenigen Teilchenüberführungsversuchen je MC-Block). Somit umfassen die MD-Teile einer Simulation insgesamt  $10^4$  bis  $10^5$  LJ-Zeiteinheiten, was fünf bis fünfzig Millionen Zeitschritten entspricht. Insbesondere bei

tiefen Temperaturen, bei denen nur wenige Teilchen je Zeiteinheit überführt werden können, werden sehr lange Simulationen benötigt, weil die Anzahlen absorbiertes Teilchen niederfrequente Oszillationen zeigen (vgl. die Diskussion im Zusammenhang mit den Abbildungen 3.9 und 3.10 in Abschnitt 3.4).

In Abb. 3.18 wird gezeigt, wie die Systemgröße beim Druck  $p = 0,5$  und bei Temperaturen  $T$  zwischen 1,5 und 2,0 den Quellungsgrad  $q$ , die Absorptionsfähigkeit  $A$  je Netzwerkteilchen und den Trennfaktor  $\alpha$  beeinflusst. Da alle Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur ( $T_{crit} \lesssim 1,35$ ) der beiden Mischungskomponenten liegen, kann es innerhalb der Lösungsmittelschachtel nicht zur Ausbildung zweier Phasen oder einer metastabilen Phase kommen. Alle Systeme, mit denen die in Abb. 3.18 dargestellten Resultate erhalten worden sind, weisen eine ähnliche Zusammensetzung auf, weil die Gesamtzahl aller kleinen Fluidteilchen der Komponente 2 in beiden Simulationsschachteln in allen Fällen doppelt so groß wie die Anzahl aller großen Fluidteilchen der Komponente 1 gewählt wird. Deshalb können die bei verschiedenen Systemgrößen und Temperaturen erhaltenen Ergebnisse miteinander verglichen werden. Die Symbole in Abb. 3.18 beziehen sich auf einzelne Simulationen, so daß die statistischen Fehler anhand der Streuung der Symbole abgeschätzt werden können, obwohl bei einer Temperatur und Systemgröße jeweils nur zwei Simulationen durchgeführt worden sind. Während  $q$  und  $A$  im Vergleich zu den beobachteten Finite-size-Effekten nur geringe statistische Fehler aufweisen, zeigt  $\alpha$  vor allem bei kleinen Systemen eine ziemlich große Streuung. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß  $\alpha$  sehr empfindlich auf kleine Änderungen der Molenbrüche reagiert. Bei  $x_1^{solv} = 0,35$  bedeutet  $\alpha = 1,4$  z. B.  $x_1^{net} = 0,28$ , während  $\alpha = 1,7$  beim selben  $x_1^{solv}$ -Wert  $x_1^{net} = 0,24$  entspricht. Trotzdem ist  $\alpha$  sinnvoll definiert, denn der Trennfaktor soll nicht die Zusammensetzung einer Phase, sondern den Unterschied in der Zusammensetzung zweier Phasen charakterisieren, und in diesem Beispiel besitzt der Unterschied  $x_1^{solv} - x_1^{net}$  die deutlich verschiedenen Werte 0,07 und 0,11. Insbesondere bei niedrigen Temperaturen weisen die in Abb. 3.18 betrachteten Größen deutlichere relative Finite-size-Effekte als die in Abb. 3.7 aufgetragenen Dichten trockener Netzwerke auf (s. o.). Mit wachsender Temperatur nimmt der Einfluß der Systemgröße auf  $q$ ,  $A$  und  $\alpha$  ab. Bei der höchsten betrachteten Temperatur treten nur beim kleinsten System signifikante Finite-size-Effekte auf, d. h. bei  $T = 2,0$  dominieren im allg. die statistischen Schwankungen. Wie zu erwarten, spielen Finite-size-Effekte auch bei  $T = 3,0$  (bei  $p = 0,2$  und  $0,5$  simuliert, hier nicht gezeigt) keine Rolle, außer beim kleinsten System.

Nicht nur die Abnahme von  $q$  und  $A$ , sondern auch die Zunahme von  $\alpha$  mit wachsendem  $N_{net}$  korreliert qualitativ mit der bei lösungsmittelfreien Netzwerken beobachteten Dichtezunahme mit wachsendem  $N_{net}$ . Somit kann die Argumentation, die zu Gl. (3.11) führt, auf den Trennfaktor übertragen werden, d. h. die Hypothese lautet jetzt:

$$X = X_\infty + a_X \exp[-b_X N_{net}^{1/3}] \quad (3.22)$$

mit  $X = q$ ,  $X = A$  bzw.  $X = \alpha$  sowie den Konstanten  $X_\infty$ ,  $a_X$  und  $b_X$ . Die durch Anpassung der Daten an Gl. (3.22) erhaltenen Kurven sind ebenfalls in Abb. 3.18 eingezeichnet. Bei  $q$  und  $A$  nähern die Anpassungskurven die Datenpunkte sehr gut an; insbesondere gleichen die so erhaltenen thermodynamischen Grenzwerte  $q_\infty$  und  $A_\infty$  den jeweiligen

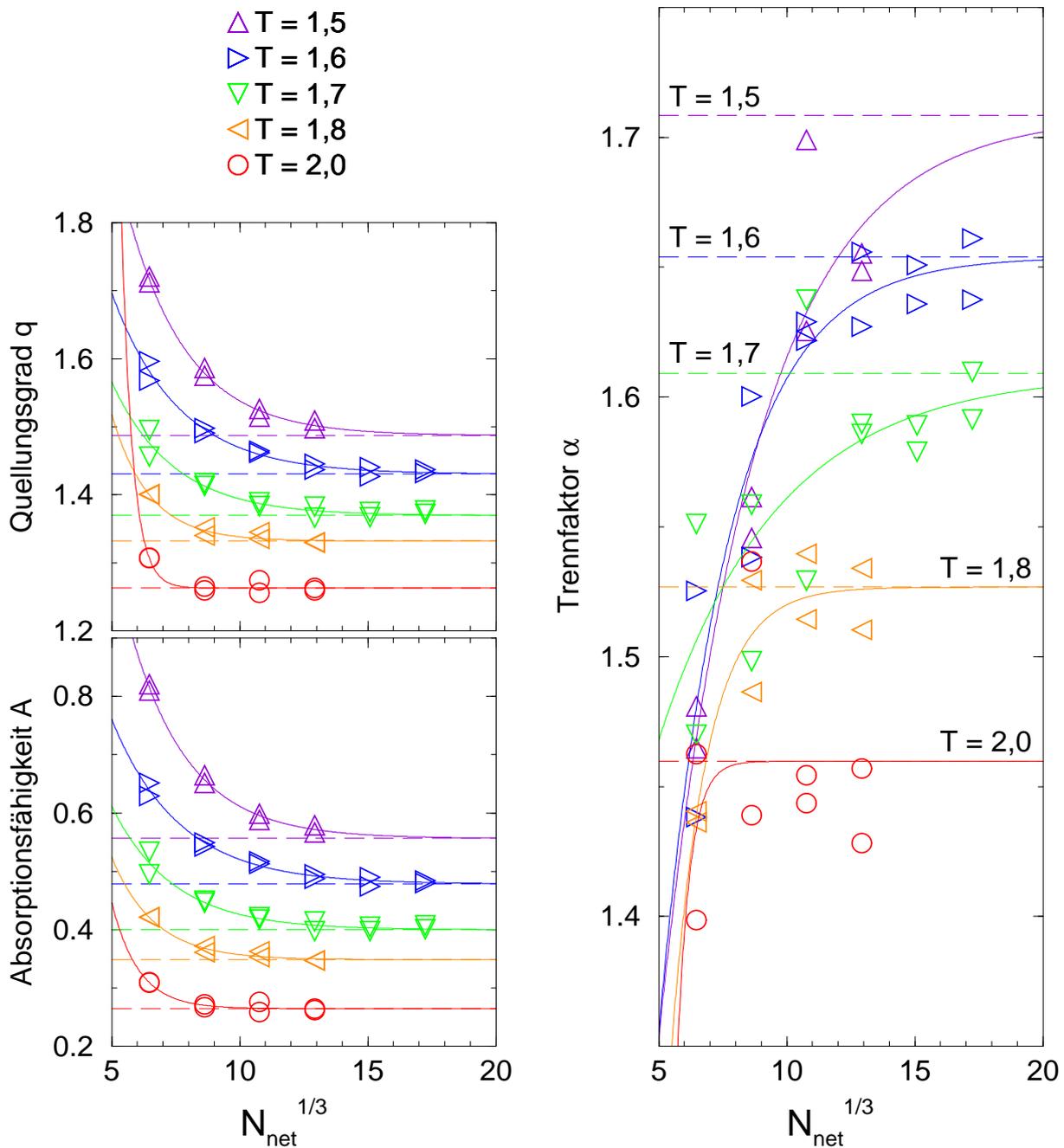


Abbildung 3.18: Systemgrößenabhängigkeit des Quellungsverhaltens eines Netzwerkes vom Typ 2 beim Druck  $p = 0,5$  LJ-Einheiten und bei verschiedenen Temperaturen  $T$  (Legende für alle drei Teilabbildungen links oben).  $N_{\text{net}}$  bezeichnet die Anzahl der explizit simulierten Netzwerkteilchen. Im Gesamtsystem aus beiden Simulationsschichteln befinden sich stets doppelt so viele kleine Teilchen der Fluidkomponente 2 wie große Teilchen der Komponente 1. Der mittlere Molenbruch  $x_1^{\text{solw}}$  der Komponente 1 in der Lösungsmittelschichtel liegt in allen Fällen zwischen 0,34 und 0,37. Anpassung der Datensätze an Gl. (3.22) liefert die durchgezogenen Kurven. Die gestrichelten Strecken markieren die erhaltenen thermodynamischen Grenzwerte.

Werten der größten Systeme (außer bei der tiefsten Temperatur, bei der  $q_\infty$  und  $A_\infty$  nicht ganz erreicht werden). Wird nur die Abb. 3.18 betrachtet, so ist bei  $\alpha$  wegen der relativ großen statistischen Fehler nicht eindeutig zu erkennen, wie genau Gl. (3.22) erfüllt wird. Immerhin stimmen die Trennfaktoren der größten Systeme im Rahmen der Datenstreuung mit den thermodynamischen Grenzwerten überein.

In Abb. 3.19 werden die bei den Temperaturen  $T = 1,6$  und  $1,7$  gewonnenen Ergebnisse detailliert dargestellt. Die Anzahl der pro Zeiteinheit ausgetauschten Lösungsmittelteilchen (d. h. die Zahl der MC-Teilchenüberführungsversuche je Zeiteinheit) beeinflusst die Werte von  $q$ ,  $A$  und  $\alpha$  nicht signifikant, obwohl der umgekehrte Eindruck entstehen kann, wenn nur eine der beiden Temperaturen betrachtet wird. Nicht nur die Kurven, die durch Anpassung aller bei einer Temperatur gewonnenen Daten der sechs verschiedenen Systemgrößen an Gl. (3.22) erhalten werden, und die so ermittelten thermodynamischen Grenzwerte werden dargestellt, sondern auch die thermodynamischen Limes, die bei Berücksichtigung ausschließlich der drei, vier bzw. fünf kleinsten Systemgrößen errechnet werden. (Da Gl. (3.22) drei anzupassende Konstanten enthält, werden mindestens drei Systemgrößen benötigt.) Wie in Abb. 3.19 zu erkennen ist, können  $q_\infty$  und  $A_\infty$  bei beiden Temperaturen mit vier verschiedenen Systemgrößen (mit maximal 2160 Netzwerkteilchen) ziemlich genau bestimmt werden. Dasselbe gilt für  $\alpha_\infty$  bei  $T = 1,6$ , während bei  $T = 1,7$  für  $\alpha_\infty$  mindestens fünf verschiedene Systemgrößen (mit bis zu 3430 Netzwerkteilchen) gebraucht werden. (Bei  $T = 1,7$  wird aus den drei kleinsten Systemgrößen  $\alpha_\infty > 100$  erhalten.) In allen Fällen konvergieren die mit zunehmender maximaler Systemgröße erhaltenen thermodynamischen Grenzwerte, und diese stimmen mit den unmittelbar aus den Simulationen der größten Systeme gewonnenen Daten überein.

Werden die Beträge der Finite-size-Korrekturen  $X_\infty - X(N_{net})$  mit  $X = q$ ,  $X = A$  bzw.  $X = \alpha$  logarithmisch gegen  $N_{net}^{1/3}$  aufgetragen, so werden bei Gültigkeit der Gl. (3.22) Geraden erhalten. Wie in den Abbildungen 3.18 und 3.19 zu erkennen ist, gilt für die Anpassungskonstante  $a_X$  in Gl. (3.22) stets:  $a_q > 0$ ,  $a_A > 0$  und  $a_\alpha < 0$ . Folglich sind die Terme  $q - q_\infty$ ,  $A - A_\infty$  und  $\alpha_\infty - \alpha$  aufzutragen. Die so aus den Daten der Abb. 3.19 erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 3.20 zu sehen. Ein paar Punkte (vor allem bei großen Systemen), bei denen das Argument des Logarithmus wegen der Streuung der Daten einen negativen Wert annimmt, müssen jedoch fortgelassen werden. Die in Abb. 3.20 gezeigten Geraden stammen nicht aus einer neuerlichen Anpassung der dargestellten Punkte, sondern sie zeigen die aus den Anpassungskurven der Abb. 3.19 errechneten Beträge der Finite-size-Korrekturen. Der erwartete Zusammenhang zwischen den Beträgen der Finite-size-Korrekturen und der Systemgröße ist bei  $q$  und  $A$  gut erfüllt; bei  $\alpha$  wird er so weit bestätigt, wie die Streuung der Daten dies zuläßt.

Wie sich die Variation der Systemgröße bei der unterkritischen Temperatur  $T = 1,2$  und bei den Drücken  $p = 0,2$  und  $0,5$  auf den Quellungsgrad  $q$ , die Absorptionsfähigkeit  $A$  je Netzwerkteilchen und den Trennfaktor  $\alpha$  auswirkt, wird in Abb. 3.21 dargestellt. Bei  $T = 1,2$  betragen die Dampfdrücke der reinen Komponenten 1 und 2 etwa  $0,08$  bzw.  $0,16$  LJ-Einheiten, so daß bei den Mischungen nur im Druckbereich zwischen  $0,08$  und  $0,16$  LJ-Einheiten Gas- und Flüssigphase koexistieren können (siehe Abschnitt 3.5.1).

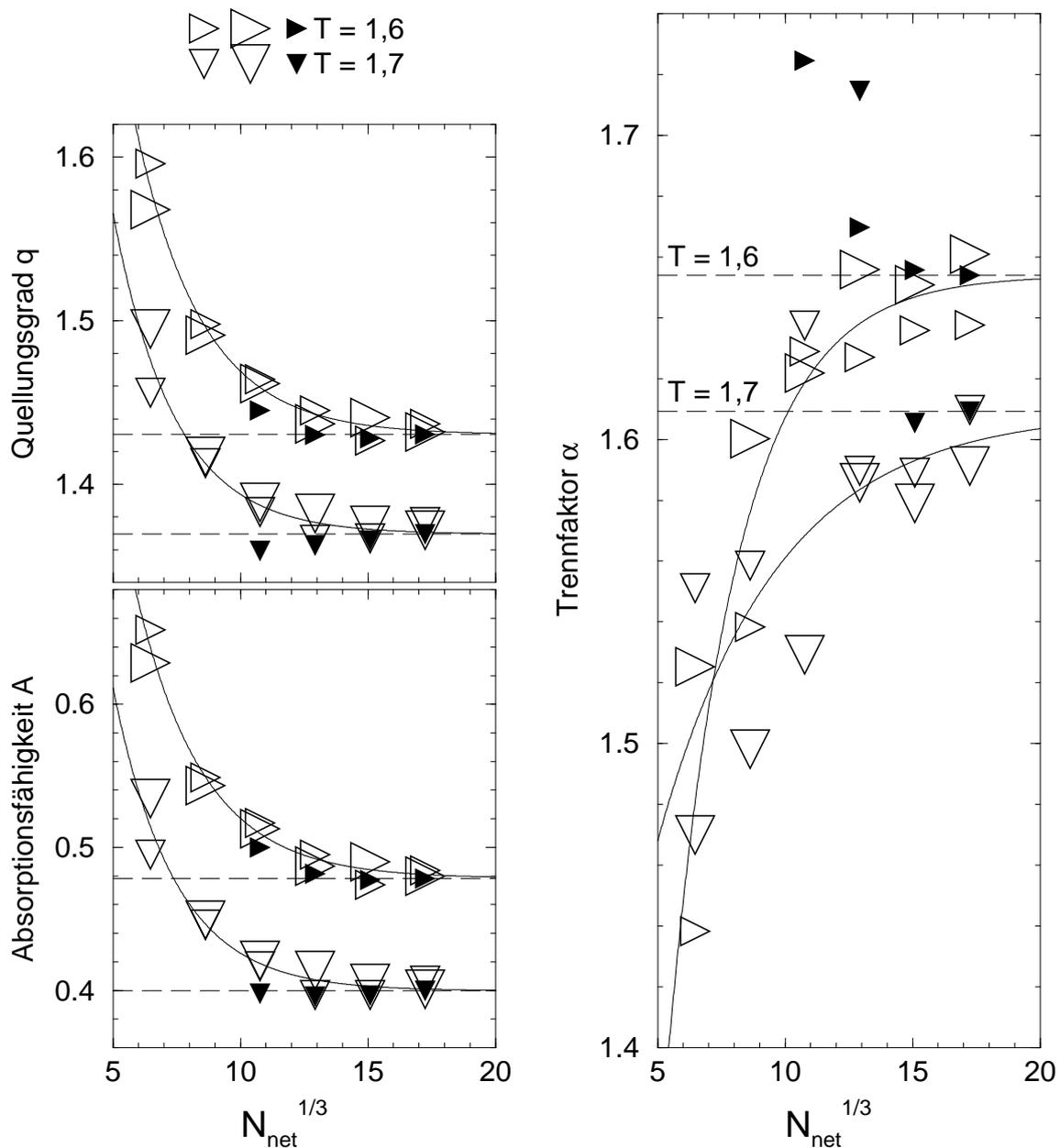


Abbildung 3.19: Detaillierte Darstellung der Systemgrößenabhängigkeit des Quellungsverhaltens bei  $p = 0,5$  und  $T = 1,6$  bzw.  $T = 1,7$  (Legende links oben). Die offenen Symbole beziehen sich auf einzelne Simulationen (Daten aus Abb. 3.18, hier  $0,35 \lesssim x_1^{solv} \lesssim 0,36$ ); im Falle der großen Symbole werden pro Zeiteinheit in etwa zehnmals so viele Fluidteilchen zwischen den Simulationsschichteln überführt wie im Falle der kleinen Symbole (jeweils unter denselben Bedingungen). Die gefüllten Symbole zeigen die thermodynamischen Grenzwerte, die durch Anpassung der Daten aus allen Simulationen mit höchstens  $N_{net}$  Netzwerkteilchen bei einer Temperatur an Gl. (3.22) erhalten werden. Wie in Abb. 3.18 stammen die durchgezogenen Kurven aus der Anpassung aller Daten an Gl. (3.22), und die gestrichelten Strecken markieren die unter Berücksichtigung aller Daten erhaltenen thermodynamischen Limes.

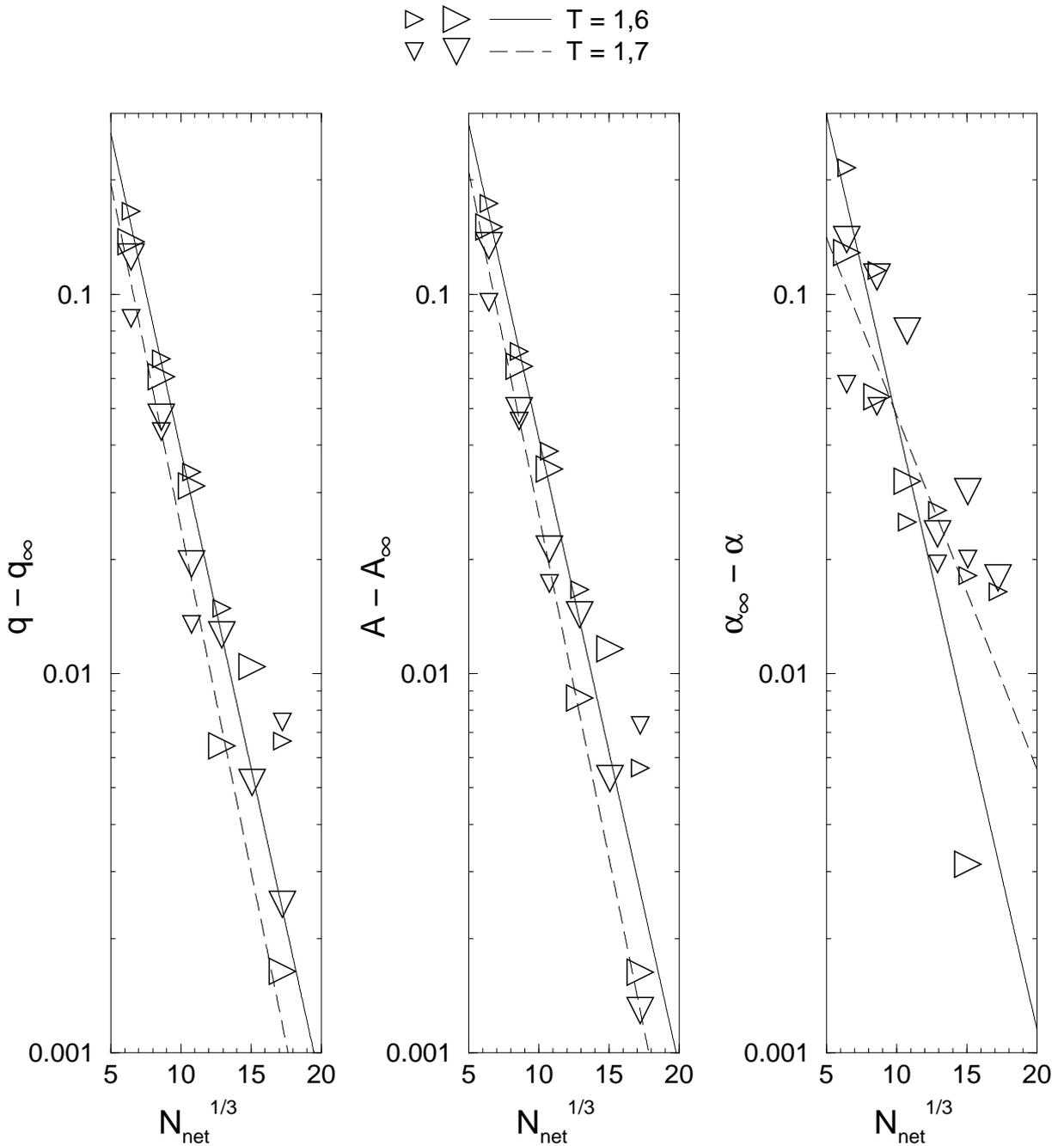


Abbildung 3.20: Logarithmische Auftragung der Beträge der Finite-size-Korrekturen zum Quellungsgrad  $q$ , zur Absorptionsfähigkeit  $A$  je Netzwerkteilchen und zum Trennfaktor  $\alpha$  gegen die Systemgröße  $N_{net}^{1/3}$  für die Simulationen der Abb. 3.19 ( $p = 0,5$ ). Die thermodynamischen Grenzwerte  $q_\infty$ ,  $A_\infty$  und  $\alpha_\infty$  stammen aus den Anpassungen in Abb. 3.18 bzw. 3.19. Die kleinen (großen) Dreiecke zeigen die Ergebnisse aus Simulationen mit wenigen (vielen) Teilchenüberführungen je Zeiteinheit. Die Geraden entsprechen den in Abb. 3.18 und 3.19 gezeigten Anpassungskurven.

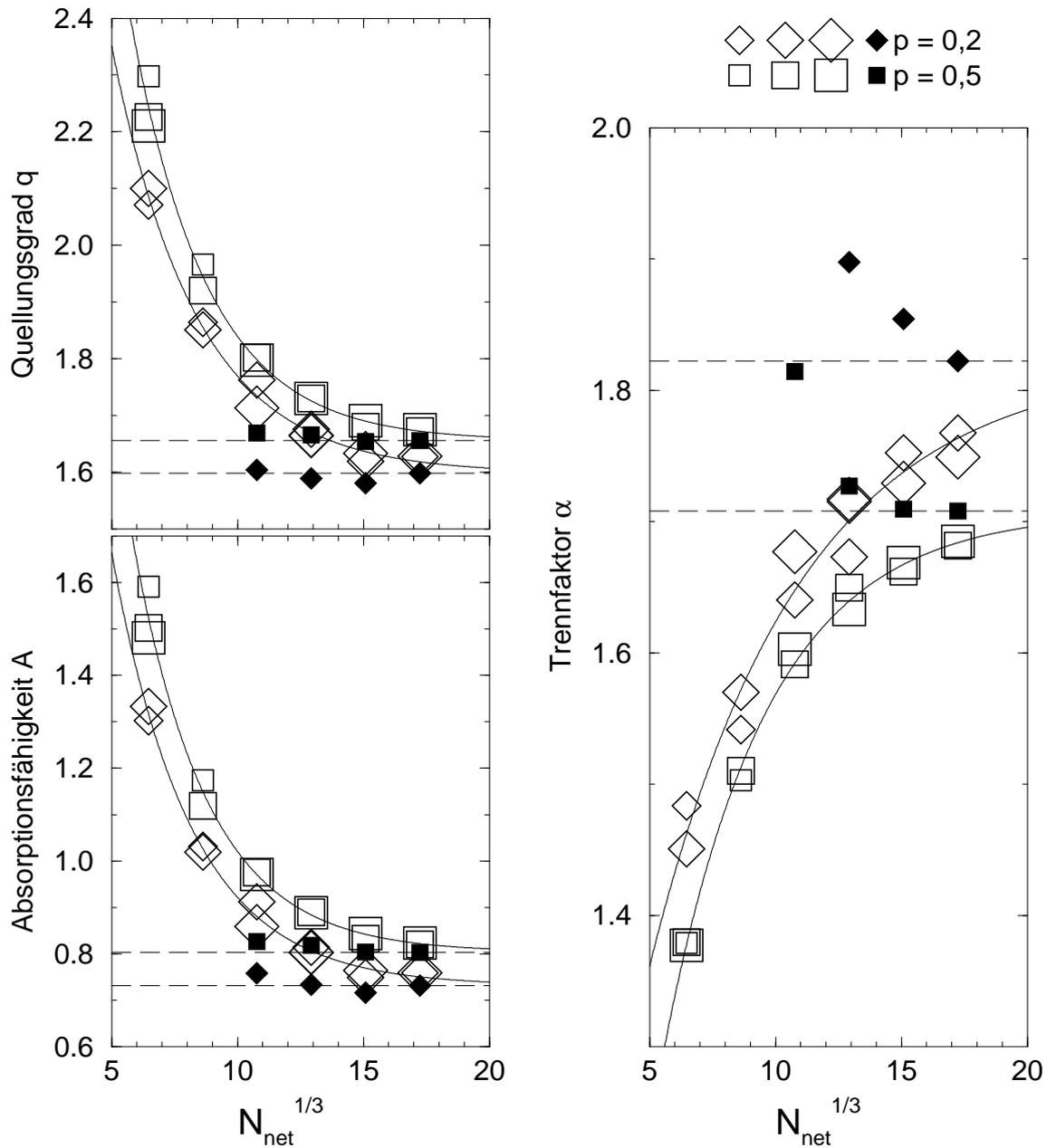


Abbildung 3.21: Systemgrößenabhängigkeit des Quellungsverhaltens bei der Temperatur  $T = 1,2$  und bei verschiedenen Drücken  $p$  (Legende rechts oben;  $N_{net}$  = Netzwerkteilchenzahl). Die offenen Symbole stellen die Ergebnisse einzelner Simulationen dar; die Zahlen der je Zeiteinheit zwischen den Simulationsschichteln überführten Fluidteilchen stehen bei den kleinen, mittleren bzw. großen Symbolen ungefähr im Verhältnis 1 : 10 : 100 (jeweils unter denselben Bedingungen). Anpassung der vollständigen Datensätze an Gl. (3.22) liefert die durchgezogenen Kurven, und die so gewonnenen thermodynamischen Grenzwerte werden durch die gestrichelten Strecken markiert. Die thermodynamischen Limes, die unter Berücksichtigung aller Simulationen mit maximal  $N_{net}$  Netzwerkteilchen erhalten werden, werden durch die gefüllten Symbole repräsentiert. Der mittlere Molenbruch  $x_1^{sol}$  der Komponente 1 in der Lösungsmittelschichtel beträgt stets etwa 0,37 bis 0,38.

Folglich liegt das Quellungsmittel in der Lösungsmittelschachtel bei  $p = 0,2$  (0,20) und 0,5 stets als Flüssigkeit, also als eine stabile Phase, vor. Auch hier enthält das Gesamtsystem aus beiden Schachteln bei allen Simulationen doppelt so viele kleine Teilchen der Fluidkomponente 2 wie große Teilchen der Komponente 1, so daß die bei unterschiedlichen Systemgrößen und Drücken erhaltenen Resultate vergleichbar sind. Die in Abb. 3.21 gezeigten offenen Symbole repräsentieren einzelne Simulationen. Bei einem Druck und einer Systemgröße sind in den meisten Fällen zwei, in wenigen Fällen aber auch drei Simulationen durchgeführt worden. Die Anzahl der je Zeiteinheit überführten Fluidteilchen wird auch bei  $T = 1,2$  so gewählt, daß sie die Ergebnisse nicht signifikant beeinflusst, wie die Auftragungen in Abb. 3.21 bestätigen. Auch die Verdopplung der Wechselwirkungsgrenze auf 5,0 LJ-Einheiten ändert die Resultate nicht signifikant. Bei  $T = 1,2$  werden viel größere relative Finite-size-Effekte beobachtet als bei den überkritischen Temperaturen, so daß die Streuung der Daten (insbesondere bei  $\alpha$ ) im Verhältnis zur Systemgrößenabhängigkeit der Ergebnisse bei der niedrigen Temperatur geringer als bei den höheren Temperaturen ist. Bei den Drücken von 0,2 bzw. 0,5 LJ-Einheiten besitzen die Finite-size-Effekte in etwa dieselbe Größe. Werden die thermodynamischen Grenzwerte, die durch Anpassung aller Daten an Gl. (3.22) erhalten werden, und die Grenzwerte, die bei Berücksichtigung ausschließlich der drei, vier bzw. fünf kleinsten Systemgrößen gewonnen werden, betrachtet (gefüllte Symbole in Abb. 3.21), so ergibt sich folgendes Bild: Bei  $q$  und  $A$  stimmen alle Grenzwerte sehr gut miteinander und gut mit den Simulationsergebnissen der größten Systeme überein, d. h. die Daten der drei kleinsten Systemgrößen genügen zur Berechnung guter Grenzwerte durch Extrapolation. Doch bei  $\alpha$  sind die Ergebnisse weniger klar. Während bei  $p = 0,5$  die mit zunehmender maximal berücksichtigter Systemgröße erhaltenen Grenzwerte  $\alpha_\infty$  sehr gut konvergieren und die Daten der vier kleinsten Systemgrößen zur Ermittlung guter  $\alpha_\infty$ -Werte ausreichen, zeigen die  $\alpha_\infty$ -Werte bei  $p = 0,2$  keine so deutliche Konvergenz, wie sie aufgrund der geringen Streuung der Simulationsdaten erwartet werden kann. (Werden nur die drei kleinsten Systemgrößen berücksichtigt, so wird bei  $p = 0,2$  sogar  $\alpha_\infty > 1000$  ermittelt.) Die Tatsache, daß stets zu große Werte für  $\alpha_\infty$  gewonnen werden, wenn nur Simulationsdaten kleiner Systeme in die Extrapolation einbezogen werden, weist auf einen systematischen Fehler, der sich vor allem bei  $p = 0,2$  (und kaum bei  $p = 0,5$ ) auswirkt, hin. Bei der Ermittlung thermodynamischer Grenzwerte durch Anpassung von Simulationsdaten an Gl. (3.22) muß also immer kritisch geprüft werden, ob bzw. wie gut Gl. (3.22) die Finite-size-Effekte der interessierenden Größe unter den jeweiligen thermodynamischen Bedingungen beschreibt.

Die Beträge der Finite-size-Korrekturen, die aus den Daten der Abb. 3.21, also bei  $T = 1,2$  sowie  $p = 0,2$  und 0,5, erhalten werden, sind in Abb. 3.22 logarithmisch gegen die Systemgröße aufgetragen. Da die Simulationsdaten in Abb. 3.21 relativ (im Vergleich zu den Finite-size-Effekten) kleine statistische Fehler aufweisen, nehmen alle zu logarithmierenden Zahlen einen positiven Wert an, so daß keine Punkte weggelassen werden müssen. Die in Abb. 3.22 eingezeichneten Geraden, die die aus den Anpassungskurven in Abb. 3.21 ermittelten Beträge der Finite-size-Korrekturen anzeigen, nähern die Datenpunkte stets sehr gut an. Dies gilt (im Rahmen der Datenstreuung) auch im Falle des Trennfaktors bei  $p = 0,2$ , obwohl dieser Fall kritisch zu betrachten ist (s. o.); d. h. aus der Auftragung der Beträge der Finite-size-Korrekturen gegen die Systemgröße kann nur die näherungs-

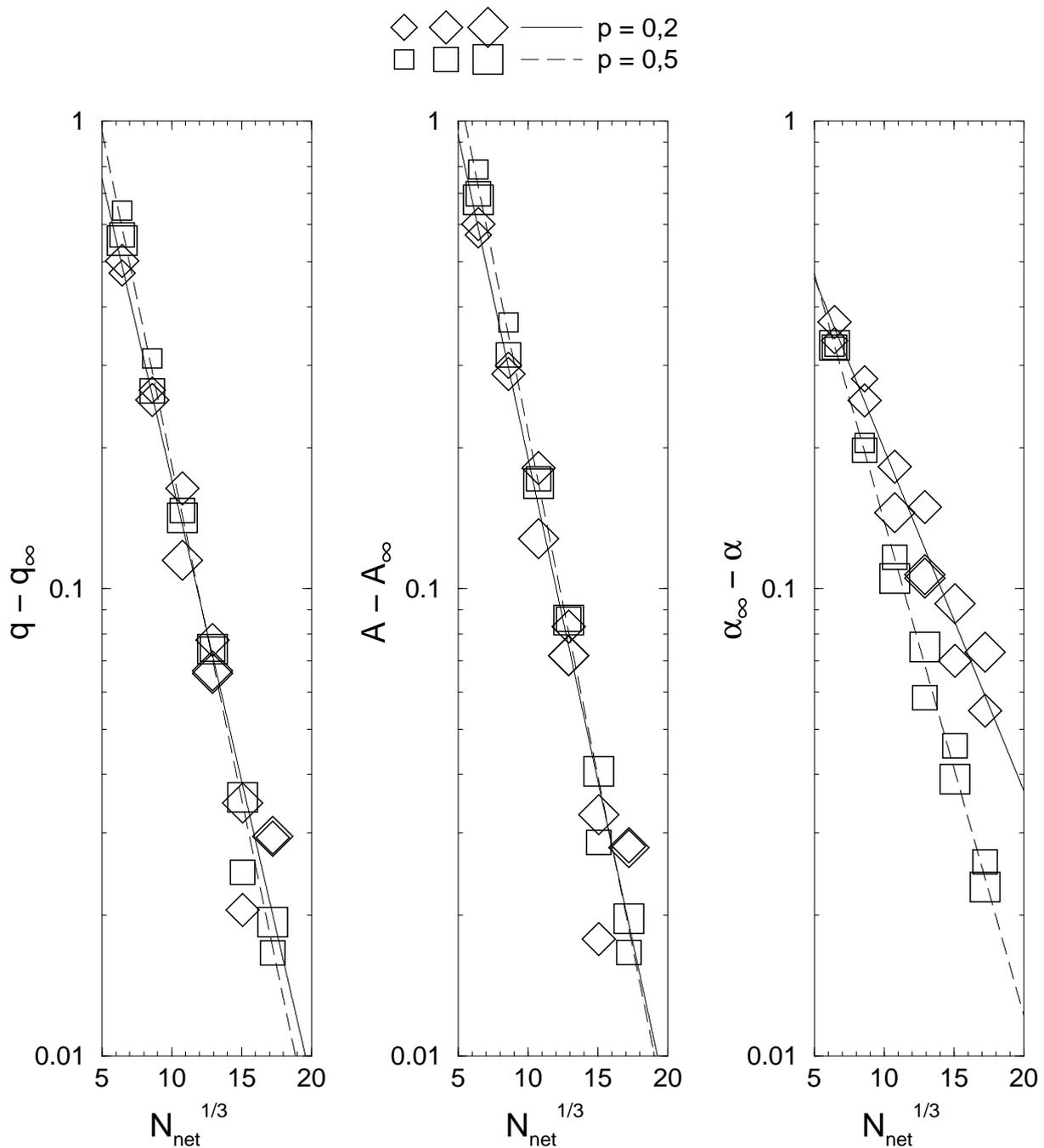


Abbildung 3.22: Logarithmische Auftragung der Beträge der Finite-size-Korrekturen zum Quellungsgrad  $q$ , zur Absorptionsfähigkeit  $A$  je Netzwerkteilchen und zum Trennfaktor  $\alpha$  gegen die Systemgröße  $N_{\text{net}}^{1/3}$  für die Simulationen der Abb. 3.21 ( $T = 1,2$ ). Die thermodynamischen Grenzwerte  $q_\infty$ ,  $A_\infty$  und  $\alpha_\infty$  stammen aus der Anpassung der vollständigen Datensätze in Abb. 3.21. Die kleinen (mittleren, großen) Symbole zeigen die Ergebnisse aus Simulationen mit wenigen (mehreren, vielen) Teilchenüberföhrungen je Zeiteinheit. Die Geraden entsprechen den Anpassungskurven in Abb. 3.21.

weise Gültigkeit der Gl. (3.22) abgelesen, nicht aber die Genauigkeit der extrapolierten thermodynamischen Limes abgeschätzt werden.

Bei  $T = 1,2$  und  $p = 0,5$  ist die Systemgrößenabhängigkeit von  $q$ ,  $A$  und  $\alpha$  auch bei unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzungen untersucht worden. Dazu sind sowohl Systeme, die insgesamt doppelt so viele große Teilchen der Fluidkomponente 1 wie kleine Teilchen der Komponente 2 in beiden Simulationsschichteln enthalten, ( $x_1^{solv} \approx 0,69$ ) als auch Systeme mit den reinen Komponenten als Quellungsmittel ( $x_1^{solv} = 0$  bzw. 1) simuliert worden. Die so erhaltenen Resultate entsprechen im wesentlichen den in den Abbildungen 3.21 und 3.22 für  $x_1^{solv} \approx 0,37$  bis 0,38 gezeigten Ergebnissen und werden deshalb nicht gesondert dargestellt. Die größten im Verlaufe dieser Arbeit beobachteten Finite-size-Effekte treten bei Netzwerkquellungs-simulationen mit der reinen Komponente 1 als Lösungsmittel auf: Der Quellungsgrad  $q$  ist bei der kleinsten Systemgröße ( $N_{net} = 270$ ) anderthalbmal so groß wie der extrapolierte thermodynamische Grenzwert  $q_\infty$ ; die Absorptionsfähigkeit  $A$  beträgt im Falle der kleinsten Systemgröße sogar etwa das  $2\frac{1}{2}$ -fache des Limes  $A_\infty$ .

Die wichtigsten Ergebnisse dieses Abschnitts lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Zur Erlangung zuverlässiger Ergebnisse für  $q$ ,  $A$  und  $\alpha$  genügt es bei hohen Temperaturen, wenige hinreichend große Systeme zu simulieren und die Ergebnisse zu mitteln.
- Bei niedrigen Temperaturen müssen jedoch unterschiedlich große Systeme simuliert werden, denn die thermodynamischen Grenzwerte sind durch Extrapolation nach Gl. (3.22) zu ermitteln bzw. abzuschätzen.

(Bei  $T = 1,2$  und  $p = 0,5$  kommen die unmittelbar aus den Simulationen der größten Systeme gewonnenen Daten den thermodynamischen Grenzwerten allerdings sehr nahe.) Die Tatsache, daß die Finite-size-Korrekturen zu  $q$ ,  $A$  und  $\alpha$  nach Gl. (3.22) dieselbe Form besitzen wie die entsprechende Korrektur der Dichte trockener Netzwerke nach Gl. (3.7), ist nicht als zufällig zu betrachten, weil auch die Finite-size-Korrektur der Freien Energie des Netzwerkes nach Gl. (3.3) dieselbe Form aufweist. Deshalb sollten die Finite-size-Korrekturen aller von dieser Freien Energie abgeleiteten Größen dieselbe Form haben, wenn die Finite-size-Effekte in erster Linie durch die Netzwerkeelastizität hervorgerufen werden und wenn die Behandlung dieser Artefakte in Abschnitt 3.3.1 für die betrachteten Größen ausreichend genau ist.

### 3.5.4 Ergebnisse der Netzwerkquellungssimulationen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse, die mit den im unmittelbar vorhergehenden Abschnitt 3.5.3 beschriebenen Verfahren erhalten worden sind, dargestellt und diskutiert. Dabei handelt es sich um die thermodynamischen Grenzwerte  $q_\infty$ ,  $A_\infty$  und  $\alpha_\infty$  des Quellungsgrades  $q$ , der Absorptionsfähigkeit  $A$  je Netzwerkknoten und des Trennfaktors  $\alpha$ . Im folgenden wird der Index  $\infty$  fortgelassen, so daß  $q$ ,  $A$  und  $\alpha$  die thermodynamischen Limes bezeichnen. Diese werden bei Temperaturen bis maximal 1,8 LJ-Einheiten durch Extrapolation der Daten aus Simulationen verschieden großer Systeme erhalten. Bei höheren Temperaturen ( $T \geq 2,0$ ) werden die Simulationsergebnisse hinreichend großer Systeme gemittelt.

#### 3.5.4.1 Einfluß der Temperatur, des Drucks und der Lösungsmittelzusammensetzung<sup>10</sup>

Hier werden ausschließlich Netzwerke vom Typ 2, die durch binäre Mischungen gequollen werden, betrachtet (Modell- und Simulationsparameter in Tabellen 3.1 und 3.4). In Abb. 3.23 wird gezeigt, wie das Quellungsverhalten des Netzwerkes einschließlich seines Trennungsverhaltens von den thermodynamischen Bedingungen abhängt. Da stets insgesamt doppelt so viele kleine wie große Fluidteilchen simuliert werden, variiert die Fluidzusammensetzung in der Lösungsmittelschachtel nicht allzusehr, so daß die verschiedenen Ergebnisse miteinander verglichen werden können. Die Fehlerbalken geben bei hohen Temperaturen ( $T \geq 2,0$ ) die mittleren Fehler der Mittelwerte von jeweils vier bis zehn unabhängigen Simulationen ausreichend großer Systeme an. Bei  $T \leq 1,8$  repräsentieren die Fehlerbalken grobe Schätzungen, die auf den Unterschieden zwischen den Ergebnissen unabhängiger Simulationen derselben Systemgröße beruhen (jeweils zwei oder drei Simulationen in jedem Fall; Unterschiede über verschiedene Systemgrößen gemittelt und zur Fehlerabschätzung etwa mit einhalb bis eins multipliziert, wobei die Entwicklung der thermodynamischen Grenzwerte mit zunehmender Größe der miteinbezogenen Systeme berücksichtigt wird). Im Vergleich zu den beobachteten Tendenzen zeigen der Quellungsgrad  $q$  und die Absorptionsfähigkeit  $A$  sehr kleine Fehler, wohingegen der Trennfaktor  $\alpha$  signifikante Fehler aufweist.

Im Bereich der thermodynamischen Bedingungen, die durch die Simulationen der Abb. 3.23 abgedeckt werden, nehmen  $q$  und  $A$  mit wachsender Temperatur ab und mit wachsendem Druck etwas zu; d. h. das Netzwerk absorbiert bei niedriger Temperatur und hohem Druck besonders viele Lösungsmittelteilchen. Auch bei der experimentellen Quellung von Polyethylenoxidgelen mit flüssigem bzw. gasförmigem Wasser als Reinstofflösungsmittel bei (unterkritischem) Atmosphärendruck (und unterkritischen Temperaturen) wird gefunden, daß der (massenbezogene) Quellungsgrad mit steigender Temperatur abnimmt [155]. Die Temperaturabhängigkeit des Quellungsverhaltens von Polyacrylamidnetzwerken in flüssigem Wasser kann durch Substitution am Amidstickstoffatom gesteuert werden [156]. Während der Quellungsgrad beim unsubstituierten Polyacrylamid

<sup>10</sup>Dieser Abschnitt folgt in wesentlichen Punkten Lit. [201].

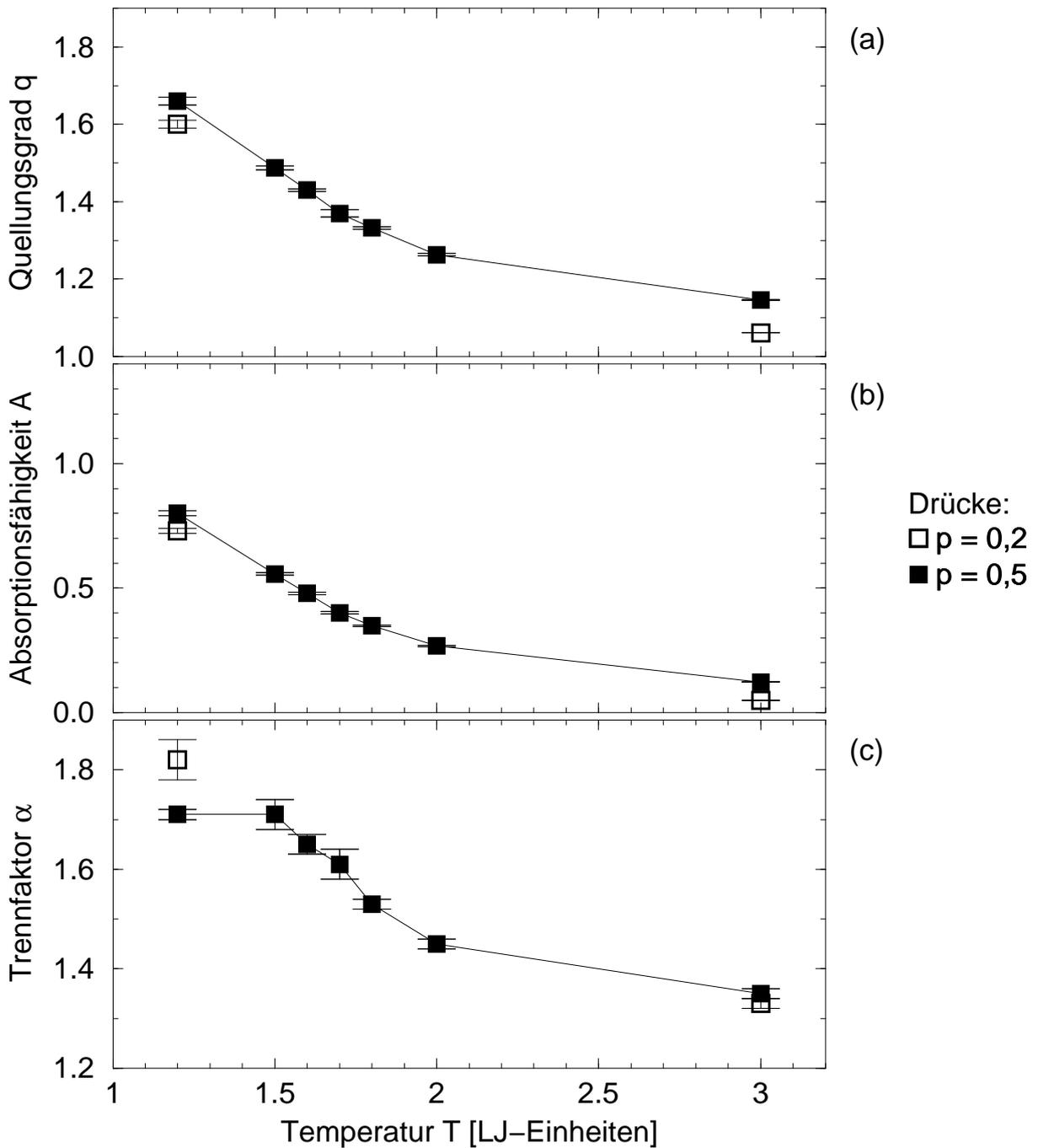


Abbildung 3.23: Temperatur- und Druckabhängigkeit des Quellungsverhaltens eines Netzwerkes vom Typ 2 (mit  $n_B = 4$ ) im thermodynamischen Limes. In allen Fällen befinden sich in den beiden Simulationsschachteln insgesamt doppelt so viele kleine Fluidteilchen der Komponente 2 wie große Teilchen der Komponente 1. Der Molenbruch  $x_1^{solv}$  der Komponente 1 in der Lösungsmittelschachtel liegt immer zwischen 0,33 und 0,38. Die Streckenzüge dienen nur der Übersichtlichkeit.

praktisch nicht von der Temperatur abhängt, werden die Netzwerke aus zahlreichen N-alkylsubstituierten Acrylamiden (z. B. das vernetzte Poly-N-isopropylacrylamid) bei tiefen Temperaturen stärker als bei hohen Temperaturen gequollen, und der Temperaturbereich der größten Temperaturempfindlichkeit des Quellungsgrades hängt vom Substituenten ab. Bei vernetzten Copolymerisaten aus Acrylamid und N-tert.-Butyl-acrylamid wird durch den Anteil der beiden Monomere bestimmt, ob der Quellungsgrad der Gele in Wasser mit steigender Temperatur deutlich abnimmt oder ob er nicht bzw. kaum von der Temperatur abhängt. Bestimmte Polyelektrolytnetzwerke auf Basis von Acrylamid und N-tert.-Butyl-acrylamid (mit Sulfonsäuregruppen) quellen in Wasser ebenfalls stärker bei tiefen als bei hohen Temperaturen [157]. Escobedo und de Pablo [169] beschreiben Computersimulationen, bei denen ein flexibles defektfreies Netzwerk mit fixierten Bindungslängen durch ein explizites Reinstofflösungsmittel gequollen wird. Dabei wird beobachtet, daß die Absorptionsfähigkeit je Netzwerkknoten bei konstantem Druck und steigender Temperatur entweder deutlich abnimmt oder aber in etwa gleich bleibt. Bei diesen Simulationen werden die nichtbindenden Wechselwirkungen nicht wie in der vorliegenden Arbeit durch das vollständige Lennard-Jones(LJ)-Potential, sondern durch ein Rechteckpotential und ein modifiziertes LJ-Potential (siehe S. 218) modelliert.

Die Frage, ob die in der vorliegenden Arbeit simulierten Netzwerke bei den größten in Abb. 3.23 gezeigten Quellungsgraden (bei  $T = 1,2$ ) schon fast voll ausgedehnt oder noch (wie die lösungsmittelfreien Netzwerke) stark zusammengefaltet sind (vgl. die Abbildungen 3.1 und 3.4), läßt sich wie folgt beantworten: Aus den in Abb. 3.7 angegebenen Dichten trockener Netzwerke wird errechnet, daß ein voll ausgedehntes Netzwerk bei  $T = 1,2$  einem Quellungsgrad  $q$  im Bereich 5,8 bis 5,9 und bei  $T = 3,0$  in etwa  $q = 4,5$  bis 4,7 entspricht (jeweils bei  $p = 0,2$  bzw. 0,5). Die Tatsache, daß die Quellungsgrade in Abb. 3.23 bedeutend kleiner als diese Maximalwerte sind, zeigt, daß auch die gequollenen Netzwerke stark zusammengefaltet sind, so daß sie unter anderen Bedingungen wohl noch stärker quellen können. In allen Fällen der Abb. 3.23 ist der Trennfaktor  $\alpha$  nach Gl. (3.21) größer als eins, d. h. die kleinen Teilchen der Fluidkomponente 2 werden bevorzugt absorbiert. Je höher die Temperatur ist, desto schwächer ist diese Trennung durch selektive Absorption ausgeprägt, denn auch  $\alpha$  sinkt (wie  $q$  und  $A$ ) mit zunehmender Temperatur (außer bei der niedrigsten Temperatur  $T = 1,2$ ). Auch  $\alpha$  wird durch den Druck schwächer beeinflusst als durch die Temperatur. Der Trennfaktor der Absorption des Lösungsmittels im Netzwerk besitzt dieselbe Größenordnung wie der Trennfaktor des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtes einer ähnlichen Mischung [siehe Abb. 3.16 (unten)] unter thermodynamischen Bedingungen, die in etwa den Netzwerkquellungssimulationen bei der niedrigsten Temperatur entsprechen. Die thermodynamischen Bedingungen der Netzwerkquellung sind jedoch nicht auf einen so engen Bereich beschränkt wie die Koexistenz von Gas- und Flüssigphase.

In den bisherigen Ausführungen sind die Konzentrationen der einzelnen Komponenten im Quellungsmittel in etwa konstant gehalten worden. Wie die Fluidzusammensetzung das Quellungsverhalten des Netzwerkes beeinflusst, wird in Abb. 3.24 für die niedrigste und höchste hier betrachtete Temperatur ( $T = 1,2$  und 3,0) sowie den Druck  $p = 0,5$  gezeigt, indem  $q$ ,  $A$  und  $\alpha$  gegen den Molenbruch der größeren Fluidteilchen in der Lösungsmittelschicht aufgetragen werden. Selbst bei der niedrigen Temperatur stellen die Si-

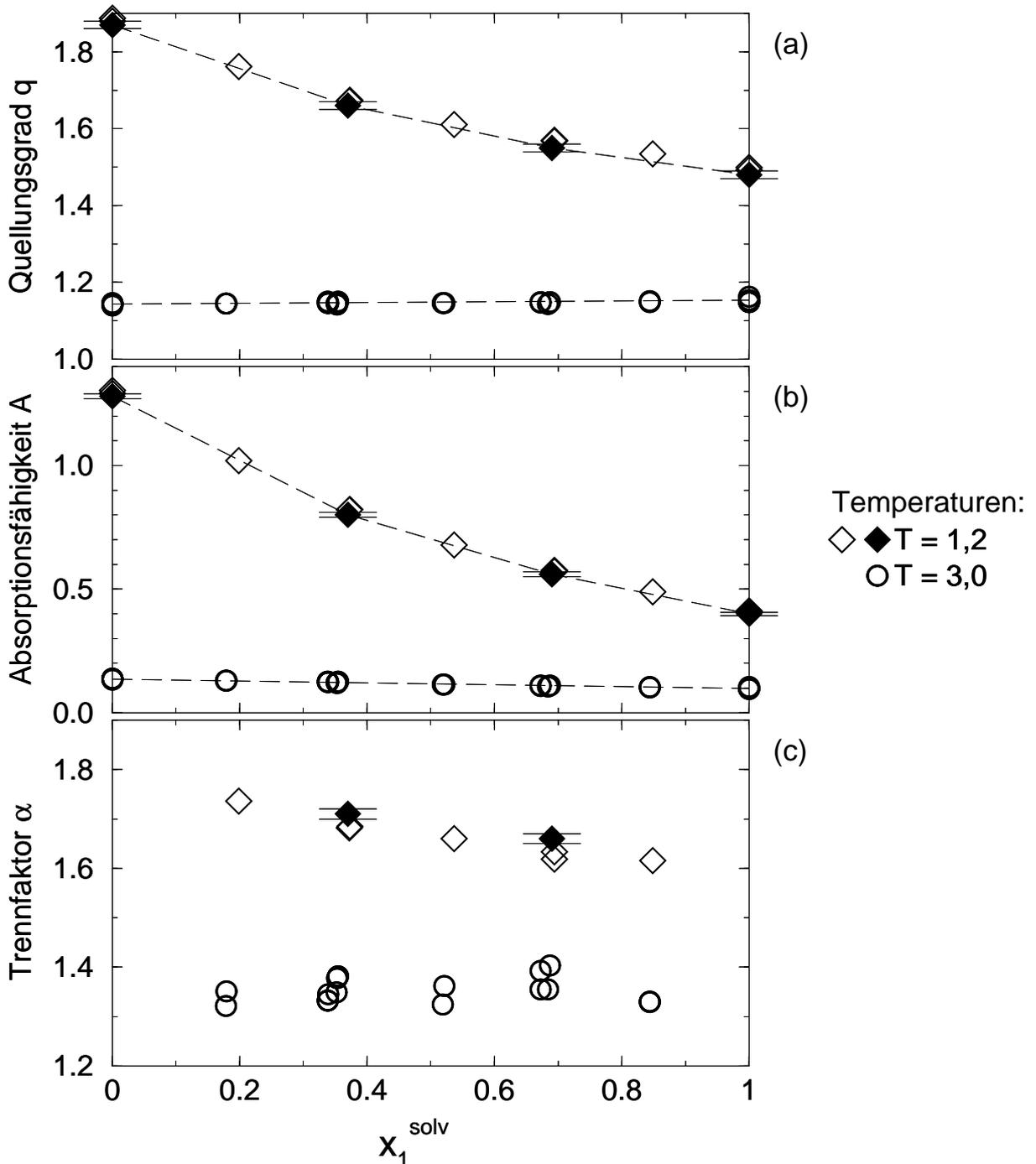


Abbildung 3.24: Konzentrationsabhängigkeit des Quellungsverhaltens eines Netzwerkes vom Typ 2 (mit  $n_B = 4$ ) beim Druck  $p = 0,5$ ;  $x_1^{solv}$  ist der Molenbruch der größeren Fluidteilchen (Komponente 1) in der Lösungsmittelschachtel. Gefüllte Rauten: extrapolierte thermodynamische Grenzwerte (aus Simulationen mit  $N_{net} = 270$  bis 5120 Netzwerkteilchen); offene Symbole: Ergebnisse einzelner Simulationen ( $N_{net} = 5120$  bei  $T = 1,2$ ;  $N_{net} = 640$  bzw. 2160 bei  $T = 3,0$ ). Die Streckenzüge dienen nur zur Orientierung. Der Ordinatenmaßstab ist in allen drei Teilabbildungen demjenigen der Abb. 3.23.

mulationsergebnisse, die mit dem größten System (mit 5120 Netzwerkteilchen) erhalten werden, hinreichend gute Näherungen für die thermodynamischen Grenzwerte dar. Die Fehler dieser Grenzwerte werden wie die in Abb. 3.23 gezeigten Fehler abgeschätzt (s. o.). In Abb. 3.24 ist zu erkennen, daß bei  $T = 1,2$  sowohl der Quellungsgrad  $q$  als auch die Absorptionsfähigkeit  $A$  abnehmen, wenn der Anteil der großen Teilchen der Komponente 1 im Fluid zunimmt. Die Abnahme von  $A$  zeigt, daß große Teilchen in geringerem Maße absorbiert werden als kleine. Obwohl das Verhältnis  $(\sigma_1/\sigma_2)^3$  der Ausschlußvolumina beider Fluidteilchensorten ca. 2,0 beträgt, gilt für die Absorptionsfähigkeiten  $A_1^o$  und  $A_2^o$  der reinen Komponenten:  $A_2^o/A_1^o \approx 3,2$ . Die bevorzugte Absorption der kleinen Teilchen ist also deutlicher ausgeprägt, als es der Fall wäre, wenn die verschiedenen Teilchen sich ein konstantes Gesamtvolumen teilen müßten, was durch das Verhalten von  $q$  bestätigt wird. Diese bevorzugte Absorption ( $\alpha > 1$ ) wird bei allen Mischungen (auch bei  $T = 3,0$ ) beobachtet. Mit wachsendem Anteil der großen Teilchen nimmt  $\alpha$  bei  $T = 1,2$  nur geringfügig ab. Bei der hohen Temperatur hängen  $q$  und  $\alpha$  praktisch (d. h. im Rahmen der statistischen Fehler) nicht von der Zusammensetzung des Lösungsmittels ab, während  $A$  kaum merklich mit zunehmendem Anteil der großen Teilchen abnimmt. Die Absorptionsfähigkeit bei beiden Temperaturen wird in den folgenden Absätzen noch genauer betrachtet. Die monotone bzw. geringfügige Abhängigkeit des Quellungsgrades von der Lösungsmittelzusammensetzung, wie sie in Abb. 3.24(a) dargestellt ist, wird in realen Systemen nicht immer beobachtet. So werden z. B. vernetzte Copolymerisate aus Acrylamid und mindestens 40 % N-tert.-Butyl-acrylamid bei Raumtemperatur durch bestimmte Mischungen aus Wasser und Dimethylsulfoxid weniger stark gequollen als durch die beiden reinen Lösungsmittel [156]. Wird die Quellung von Poly(acryloyl-L-prolinmethylester)-Gelen in Mischungen aus Wasser und einem kurzkettigen Alkohol (Methanol, Ethanol, n-Propanol, tert.-Butanol) bei 278 K betrachtet, so zeigt der Quellungsgrad als Funktion der Zusammensetzung des Quellungsmediums ein breites Minimum bei ca. 20 Vol.-% bzw. bei 20–40 Vol.-% Alkohol und ein breites Maximum bei ca. 80 Vol.-% bzw. bei 60–80 Vol.-% Alkohol [160].

In Abb. 3.25 werden die Absorptionsfähigkeiten  $A$  sowie die Produkte  $A \cdot x_i^{net}$  gegen den Molenbruch  $x_1^{solv}$  der großen Teilchen in der Lösungsmittelschachtel aufgetragen. Dabei bezeichnen  $x_i^{net}$  ( $i = 1, 2$ ) die Molenbrüche der beiden Komponenten in der Netzwerkschachtel nach Gl. (3.20), d. h. im absorbierten Lösungsmittel. Dieser Abbildung liegen dieselben Simulations- und Extrapolationsdaten zugrunde wie der Abb. 3.24. In Anlehnung an das Daltonsche Gesetz [Gl. (3.13)], das für die Partialdrücke einer Mischung idealer Gase gilt, werden die Produkte  $A \cdot x_i^{net}$  hier als Partialabsorptionsfähigkeiten bezeichnet. Mit den Gleichungen (3.19) und (3.20) ergibt sich:

$$A \cdot x_i^{net} = \frac{N_i^{net}}{N_{net}} \quad (i = 1, 2), \quad (3.23)$$

d. h. die Partialabsorptionsfähigkeit einer Komponente  $i$  gibt das Verhältnis der Anzahl  $N_i^{net}$  absorbierter Teilchen dieser Komponente zur Netzwerkteilchenzahl  $N_{net}$  an. Während die Molenbrüche  $x_1^{solv}$  und  $x_i^{net}$  im Falle einzelner Simulationen direkt gemittelt werden können, werden sie bei den extrapolierten thermodynamischen Grenzwerten folgendermaßen berechnet: Der Molenbruch  $x_1^{solv}$  der Komponente 1 im Quellungsmedium

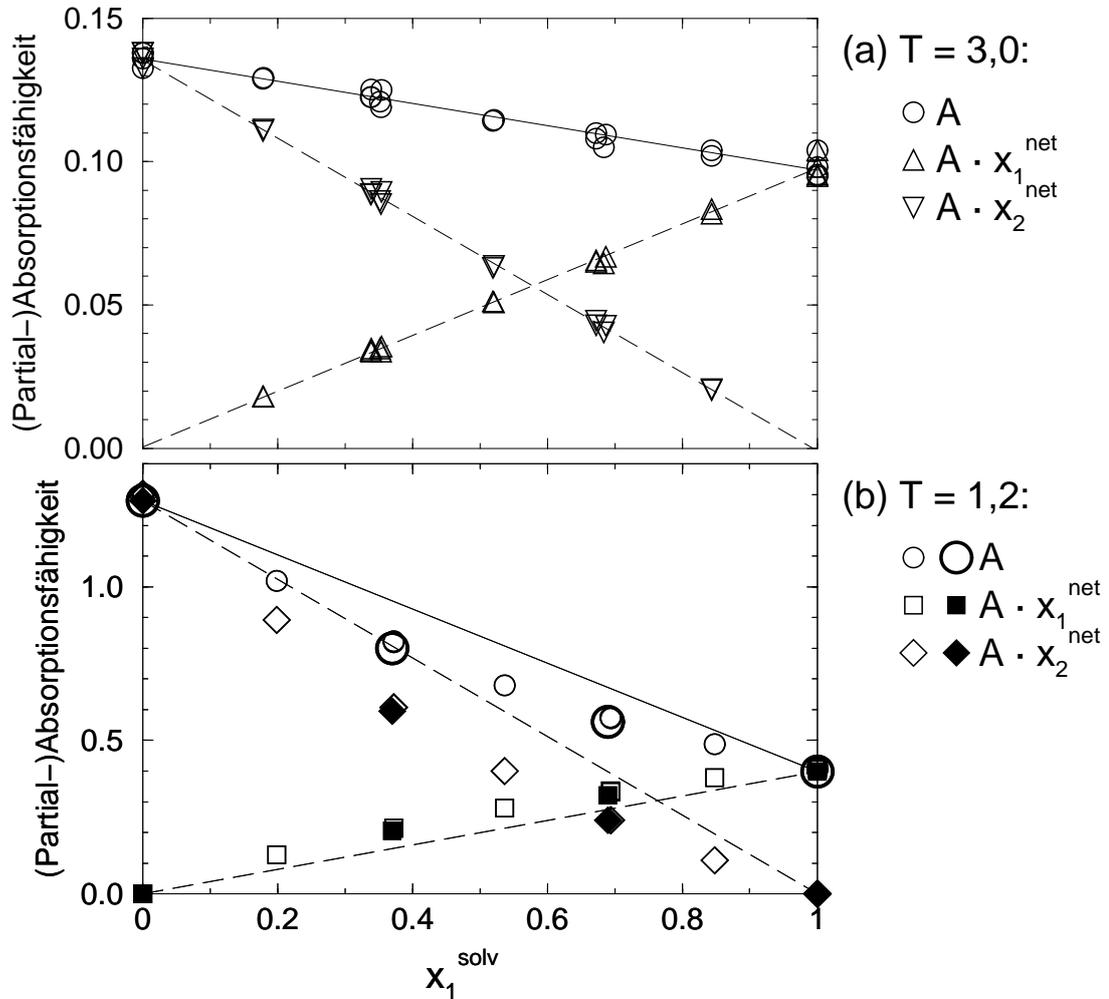


Abbildung 3.25: Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsfähigkeit  $A$  und der Partialabsorptionsfähigkeiten  $A \cdot x_i^{net}$  ( $i = 1, 2$ ) bei zwei Temperaturen  $T$  und beim Druck  $p = 0,5$ ;  $x_1^{solv}$  ist der Molenbruch der Komponente 1 in der Lösungsmittelschachtel. (a)  $T = 3,0$ : einzelne Simulationen mit 640 bzw. 2160 Netzwerkteilchen. (b)  $T = 1,2$ : kleine Kreise, offene Quadrate und offene Rauten: einzelne Simulationen mit 5120 Netzwerkteilchen; große Kreise, gefüllte Quadrate und gefüllte Rauten: extrapolierte thermodynamische Grenzwerte (Bestimmung von  $x_1^{solv}$  und  $x_i^{net}$  wie im Text beschrieben; Fehlerbalken kleiner als Symbole). Die Strecken zeigen ideales Verhalten (analog zum Raoult'schen Gesetz).

wird durch Mittelung der Simulationsdaten verschieden großer Systeme ähnlicher Zusammensetzung (mit  $x_1^{solv} \approx 1/3$  bzw.  $x_1^{solv} \approx 2/3$ ) erhalten; der durch Extrapolation gewonnene (von  $x_1^{solv}$  abhängige) Trennfaktor  $\alpha$  wird aus Abb. 3.24(c) abgelesen; Auflösung der Gl. (3.21) nach dem Molenbruch  $x_1^{net}$  der Komponente 1 im absorbierten Fluid ( $x_1^{net} + x_2^{net} = 1 = x_1^{solv} + x_2^{solv}$ ) liefert die Bestimmungsgleichung

$$x_1^{net} = \frac{x_1^{solv}}{\alpha + x_1^{solv} \cdot (1 - \alpha)} \quad (3.24)$$

für  $x_1^{net}$  als Funktion von  $x_1^{solv}$  und  $\alpha$ . Die Beobachtung, daß auch bei  $T = 1,2$  (und  $p = 0,5$ ) die unmittelbar aus den Simulationen der größten Systeme (mit 5120 Netzwerkteilchen) gewonnenen Daten die extrapolierten thermodynamischen Limes gut annähern, wird in Abb. 3.25 bestätigt.

Im oberen Teil der Abb. 3.25 liegen die Punkte, welche die Ergebnisse einzelner Simulationen darstellen, auf den eingezeichneten Strecken, d. h. die Partialabsorptionsfähigkeiten  $A \cdot x_i^{net}$  beider Fluidkomponenten  $i$  erfüllen bei der hohen Temperatur  $T = 3,0$  die Gleichung

$$A \cdot x_i^{net} = A_i^o \cdot x_i^{solv} \quad (i = 1, 2) \quad (3.25)$$

mit den Absorptionsfähigkeiten  $A_i^o$  der reinen Komponenten. Diese Beziehung entspricht der Gl. (3.14) der idealen binären Mischung, wobei  $A$  dem Druck  $p$ ,  $x_i^{net}$  dem Gasphasenmolenbruch  $x_i^g$  der Komponente  $i$ ,  $A_i^o$  dem Dampfdruck  $p_i^o$  der reinen Komponente  $i$  und  $x_i^{solv}$  dem Flüssigkeitsmolenbruch  $x_i^l$  zugeordnet wird. Gleichung (3.25) beschreibt also die ideale Absorption analog zum Raoultischen Gesetz des idealen Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtes. Für den Trennfaktor nach Gl. (3.21) gilt bei idealer Absorption

$$\alpha = \frac{A_2^o}{A_1^o} \quad (3.26)$$

[entsprechend Gl. (3.18) der idealen binären Mischung]. Das Verhältnis  $A_2^o/A_1^o \approx 1,4$  [ $A_1^o$  und  $A_2^o$  aus Abb. 3.25(a)] stimmt folglich gut mit den in Abb. 3.24(c) für  $T = 3,0$  aufgetragenen Trennfaktoren überein. Auch bei der Beschreibung der gleichzeitigen Adsorption mehrerer gasförmiger oder flüssiger Komponenten an Festkörperoberflächen wird häufig die idealisierte Annahme, daß der Trennfaktor nicht von der Zusammensetzung des Gases bzw. der Flüssigkeit abhängt, verwendet [202, 203]. Im unteren Teil der Abb. 3.25 ist zu erkennen, daß Gl. (3.25) bei der niedrigen Temperatur nicht erfüllt wird, daß sich die Absorption der Fluidteilchen durch das Netzwerk bei  $T = 1,2$  also nicht ideal verhält. Wird die reale Absorption bei  $T = 1,2$  [Symbole in Abb. 3.25(b)] mit der idealen Absorption auf Basis der Absorptionsfähigkeiten der reinen Komponenten [Strecken in Abb. 3.25(b)] verglichen, so zeigt sich, daß im realen Fall mehr große Teilchen der im Netzwerk angereicherten Komponente 1 und weniger kleine Teilchen der im Netzwerk angereicherten Komponente 2 absorbiert werden als im idealen Fall. Beide Effekte bewirken eine Verringerung des realen im Vergleich zum idealen Trennfaktor. Der reale Trennfaktor von 1,6 bis 1,75 [siehe Abb. 3.24(c)] liegt deutlich unter dem idealen Wert  $A_2^o/A_1^o \approx 3,2$ . Die Tatsache, daß sich die Fluidabsorption durch das Netzwerk bei  $T = 3,0$  ideal verhält, dies aber

Tabelle 3.5: Ergebnisse der thermodynamischen Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Absorption:  $\Delta_{abs}H^\ominus$  = Standardabsorptionsenthalpie,  $\varepsilon_{1dim}$  = Potentialtiefe bei Annahme eines eindimensionalen Oszillators,  $\varepsilon_{3dim}$  = Potentialtiefe bei Annahme eines dreidimensionalen Oszillators ( $A_\alpha$  = Absorptionsfähigkeit bei der Temperatur  $T_\alpha = 3,0$ ,  $A_\beta$  = Absorptionsfähigkeit bei der Temperatur  $T_\beta = 1,2$ ; Details im Text).

$x_1^{solv} = 1$ (nur große Fluidteilchen)	$x_1^{solv} = 0$ (nur kleine Fluidteilchen)
$A_\alpha \approx 0,1$ und $A_\beta \approx 0,4$	$A_\alpha \approx 0,13$ und $A_\beta \approx 1,3$
$\Delta_{abs}H^\ominus \approx -2,8$	$\Delta_{abs}H^\ominus \approx -4,6$
$\varepsilon_{1dim} \approx 1,9$	$\varepsilon_{1dim} \approx 3,7$
$\varepsilon_{3dim} \approx 3,7$	$\varepsilon_{3dim} \approx 5,5$

nicht bei  $T = 1,2$  zutrifft, hat wichtige Folgen für das Studium der Netzwerkquellungen: Bei der hohen Temperatur kann der Trennfaktor für eine beliebige Zusammensetzung des Lösungsmittels aus Quellungssimulationen mit den reinen Komponenten als Lösungsmittel (aus den Reinstoffabsorptionsfähigkeiten  $A_1^o$  und  $A_2^o$ ) ermittelt werden, wohingegen bei der niedrigen Temperatur eine Simulation bei der jeweiligen Lösungsmittelzusammensetzung benötigt wird.

Abbildung 3.25 zeigt ebenfalls, daß die Absorptionsfähigkeit und die Partialabsorptionsfähigkeiten mit sinkender Temperatur stark zunehmen [vgl. auch Abb. 3.23(b)], d. h. die Absorption der Fluidteilchen durch das Netzwerk ist exotherm. Im folgenden soll die jeweilige Absorptionsenthalpie für die Netzwerkquellung durch die beiden reinen Komponenten abgeschätzt werden. In diesen Fällen kann die Absorptionsfähigkeit  $A$  ( $= A_i^o$  für  $i = 1, 2$ ) als Gleichgewichtskonstante der Absorptionsreaktion aufgefaßt werden, so daß die Freie Standardabsorptionsenthalpie  $\Delta_{abs}G^\ominus$  mit der Wahl  $A = 1$  als Standardzustand und unter der Annahme praktisch konstanter Aktivitätskoeffizienten mittels der van't Hoffschen Reaktionsisotherme [200] angenähert werden kann:  $\Delta_{abs}G^\ominus \approx -T \ln A$  (in Lennard-Jones-Einheiten). Daraus wird mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung [138]

$$\left( \frac{\partial(\Delta_{abs}G^\ominus/T)}{\partial T} \right)_p = \frac{-\Delta_{abs}H^\ominus}{T^2} \quad (3.27)$$

mit der Standardabsorptionsenthalpie  $\Delta_{abs}H^\ominus$  die (genäherte) van't Hoffsche Reaktionsisobare [200] erhalten:  $(\partial(\ln A)/\partial T)_p \approx \Delta_{abs}H^\ominus/T^2$ . Diese liefert die Beziehung

$$\Delta_{abs}H^\ominus \approx - \left( \frac{\partial(\ln A)}{\partial(1/T)} \right)_p \approx \frac{\ln(A_\alpha/A_\beta)}{1/T_\beta - 1/T_\alpha} \quad (3.28)$$

mit den Absorptionsfähigkeiten  $A_\alpha$  und  $A_\beta$  bei den Temperaturen  $T_\alpha$  bzw.  $T_\beta$ . Die so erhaltenen Standardabsorptionsenthalpien  $\Delta_{abs}H^\ominus$ , die in Tab. 3.5 aufgeführt werden, besitzen realistische Werte und sprechen dafür, daß die Absorption der kleinen Fluidteilchen gegenüber der Absorption der großen Teilchen enthalpisch begünstigt ist.

Die starke Abnahme der Absorptionsfähigkeit mit steigender Temperatur kann auch mittels der Thermodynamik der Adsorption gasförmiger Reinstoffe an Festkörperoberflächen interpretiert werden [204]. Dazu dienen hier zwei ähnliche mikroskopische Modelle, deren Einfachheit den groben Näherungen bei der Abschätzung der Standardabsorptionseenthalpien (s. o.) gleichkommt. Die Absorptionsfähigkeit  $A$  je Netzwerkteilchen (genauer:  $A_1^o$  bzw.  $A_2^o$ ) ähnelt dabei der Anzahl adsorbierter Gasteilchen je Oberflächenteilchen des Festkörpers:  $A \approx \Gamma \cdot a$  mit dem Oberflächenüberschuß (bzw. der Oberflächenkonzentration)  $\Gamma$  und der mittleren zugänglichen Fläche  $a$  je Oberflächenteilchen. Bei niedrigen Gasdrücken  $p$  gehorcht  $\Gamma$  in etwa dem Henryschen Gesetz:  $\Gamma = k_H p + \mathcal{O}(p^2)$  mit der Henryschen Konstanten  $k_H$ . Also gilt bei konstantem Druck und variabler Temperatur die Proportionalität

$$A \sim k_H . \quad (3.29)$$

Die isostere Adsorptionswärme  $q_{st} = h_{gas} - h_{ads}$ , die Differenz zwischen der „molaren“ (hier genauer: teilchenzahlbezogenen) Enthalpie des Gases und derjenigen der adsorbierten Teilchen, hängt bei kleinen Bedeckungsgraden, die durch den oberen Index  $o$  gekennzeichnet werden, folgendermaßen von  $k_H$  ab (in Lennard-Jones-Einheiten):

$$q_{st}^o = \left( \frac{\partial(\ln k_H)}{\partial(1/T)} \right)_\Gamma \quad (3.30)$$

[analog zur Gl. (3.28)]. In Übereinstimmung mit den obigen Näherungen wird das Gas als ideal betrachtet, so daß für seine „molare“ Enthalpie gilt:  $h_{gas} = u_{gas} + pv_{gas} \approx \frac{5}{2}T$  mit der „molaren“ inneren Energie  $u_{gas}$  ( $= \frac{1}{2}T$  für jeden der drei Translationsfreiheitsgrade mit Boltzmann-Konstante = eins) und dem „Molvolumen“  $v_{gas}$  ( $= T/p$ ). Die beiden verwendeten Modelle unterscheiden sich lediglich hinsichtlich des Potentials, das für die adsorbierten Teilchen angenommen wird:

- Beim ersten Modell, dem eindimensionalen Oszillator, hängt das Potential nur vom Abstand zur Oberfläche ab, so daß die adsorbierten Teilchen sich parallel zur Grenzfläche frei bewegen können. Das Potential wird in der Nähe seines Minimums der Energie  $-\varepsilon_{1dim}$  durch eine Parabel angenähert.
- Beim zweiten Modell, dem dreidimensionalen Oszillator, sind die adsorbierten Teilchen in etwa an ihren Orten fixiert, d. h. sie können als dreidimensionale harmonische Oszillatoren mit Minimumsenergie  $-\varepsilon_{3dim}$  approximiert werden. (Dieses Modell entspricht eher dem Bild eines vom Netzwerk absorbierten Teilchens im näherungsweise isotropen Käfig als der eindimensionale Oszillator.)

Bei der Berechnung der „molaren“ Enthalpie  $h_{ads}$  der adsorbierten Teilchen wird bei beiden Modellen angenommen, daß das „Molvolumen“ dieser Teilchen im Vergleich zur Gasphase vernachlässigbar klein ist:  $h_{ads} \approx u_{ads}$  mit der „molaren“ inneren Energie  $u_{ads}$  der adsorbierten Teilchen ( $= \frac{2}{2}T$  für die beiden mit jeder Schwingungsrichtung verbundenen Freiheitsgrade und  $= \frac{1}{2}T$  für jeden Translationsfreiheitsgrad). Somit ergibt sich

für den eindimensionalen Oszillator  $h_{ads} \approx -\varepsilon_{1dim} + 2T$  und für den dreidimensionalen Oszillator  $h_{ads} \approx -\varepsilon_{3dim} + 3T$ . Die damit ermittelten isosteren Adsorptionswärmen  $q_{st} = h_{gas} - h_{ads}$  (s. o.) betragen  $q_{st}^o \approx \varepsilon_{1dim} + \frac{1}{2}T$  im Falle des eindimensionalen Oszillators und  $q_{st}^o \approx \varepsilon_{3dim} - \frac{1}{2}T$  beim dreidimensionalen Oszillator. Einsetzen von  $q_{st}^o$  in Gl. (3.30) liefert näherungsweise  $\partial(\ln k_H)/\partial(1/T) = \varepsilon_{1dim} + \frac{1}{2}T$  und  $\partial(\ln k_H)/\partial(1/T) = \varepsilon_{3dim} - \frac{1}{2}T$  für den ein- bzw. dreidimensionalen Oszillator. Die Integration dieser Gleichungen ergibt zusammen mit der Beziehung (3.29) die Proportionalitäten  $A \sim T^{-1/2} \exp[\varepsilon_{1dim}/T]$  und  $A \sim T^{+1/2} \exp[\varepsilon_{3dim}/T]$  für die Temperaturabhängigkeit von A bei beiden Modellen, so daß die Potentialtiefen  $\varepsilon_{1dim}$  und  $\varepsilon_{3dim}$  aus den Absorptionsfähigkeiten  $A_\alpha$  und  $A_\beta$  bei zwei verschiedenen Temperaturen  $T_\alpha$  und  $T_\beta$  ermittelt werden können:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{1dim} &= \frac{\ln [(T_\alpha/T_\beta)^{1/2} \cdot A_\alpha/A_\beta]}{1/T_\alpha - 1/T_\beta} \quad \text{für den eindimensionalen Oszillator und} \\ \varepsilon_{3dim} &= \frac{\ln [(T_\beta/T_\alpha)^{1/2} \cdot A_\alpha/A_\beta]}{1/T_\alpha - 1/T_\beta} \quad \text{für den dreidimensionalen Oszillator.} \end{aligned} \quad (3.31)$$

Die so erhaltenen Zahlenwerte werden in Tab. 3.5 angegeben. Trotz der groben Näherungen werden mit beiden mikroskopischen Modellen aus der beobachteten Verminderung der Absorptionsfähigkeit mit steigender Temperatur bei der Netzwerkquellung durch Reinstoffe sinnvolle Werte für  $\varepsilon_{1dim}$  und  $\varepsilon_{3dim}$  gewonnen. Obwohl die Potentialtiefen vom Modell abhängen, wird bei beiden Modellen gefunden, daß das Potentialminimum im Falle der Absorption kleiner Lösungsmittelteilchen tiefer liegt als im Falle der Absorption großer Teilchen. Also wird die Absorption der kleinen Teilchen gegenüber derjenigen der großen energetisch begünstigt, wie es auch die Standardabsorptionseenthalpien zeigen (s. o.).

Die Simulations- und Extrapolationsdaten, die bei den Temperaturen  $T = 1,2$  und  $3,0$  sowie dem Druck  $p = 0,5$  mit verschiedenen Lösungsmittelzusammensetzungen erhalten worden sind und die den Abbildungen 3.24 und 3.25 zugrunde liegen, werden in Abb. 3.26 in Form eines Gleichgewichtsdiagrammes dargestellt; d. h. der Molenbruch  $x_1^{net}$  der größeren Fluidteilchen der Komponente 1 im absorbierten Fluid (in der Netzwerkschachtel) wird gegen den Molenbruch  $x_1^{solv}$  derselben Teilchen im Quellungsmittel (in der Lösungsmittelschachtel) aufgetragen, so daß die Trennwirkung des Netzwerkes verdeutlicht wird. Die Lage aller Symbole unterhalb der (punktieren) Diagonalen zeigt die Abreicherung der großen Teilchen im Netzwerk, also die bevorzugte Absorption der kleinen Fluidteilchen, an. Die Tatsache, daß die Selektivität der Absorption, d. h. die Trennwirkung, mit zunehmender Temperatur abnimmt [siehe Abb. 3.23(c)], wird im Gleichgewichtsdiagramm daran deutlich, daß die Symbole, die die Simulationsergebnisse bei der höheren Temperatur  $T = 3,0$  repräsentieren, näher an der Diagonalen liegen als diejenigen, die die Daten der Simulationen bei  $T = 1,2$  darstellen. Im Falle der idealen Absorption mit konstantem Trennfaktor  $\alpha$  kann  $x_1^{net}$  in Abhängigkeit von  $x_1^{solv}$ , also die Gleichgewichtskurve, mittels Gl. (3.24) berechnet werden. (Auch im nicht idealen Fall ist Gl. (3.24) gültig, aber  $\alpha$  ist dann eine Funktion von  $x_1^{solv}$ .) Wie in den Abbildungen 3.23(c) und 3.24(c) zu erkennen ist, beträgt  $\alpha$  bei  $T = 3,0$  bei allen Molenbrüchen etwa 1,35. Die ideale mit diesem  $\alpha$ -Wert

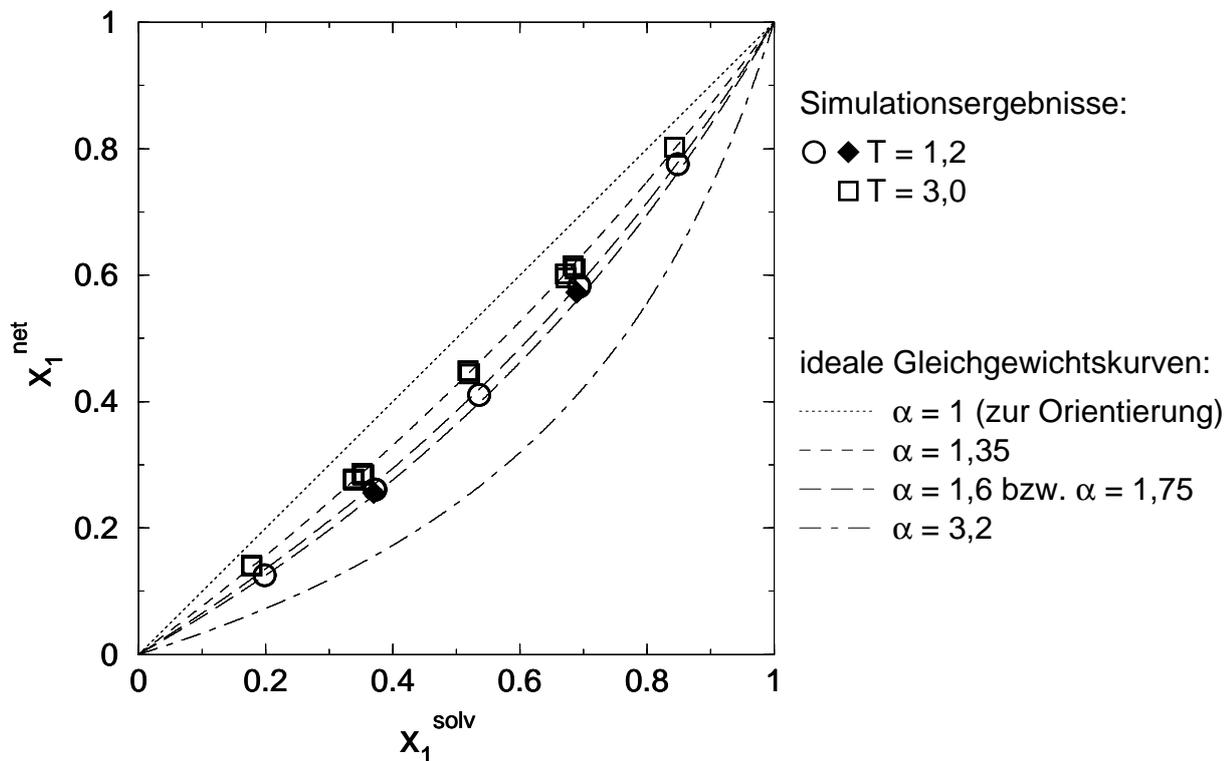


Abbildung 3.26: Gleichgewichtsdiagramm der Absorption im Netzwerk bei zwei Temperaturen  $T$  und beim Druck  $p = 0,5$ ;  $x_1^{solv}$  ist der Molenbruch der Komponente 1 in der Lösungsmittelschachtel,  $x_1^{net}$  derjenige in der Netzwerkschachtel. Gefüllte Rauten: extrapolierte thermodynamische Grenzwerte (aus Simulationen mit  $N_{net} = 270$  bis 5120 Netzwerkteilchen; Bestimmung von  $x_1^{solv}$  und  $x_1^{net}$  wie im Text beschrieben); offene Symbole: Ergebnisse einzelner Simulationen ( $N_{net} = 5120$  bei  $T = 1,2$ ;  $N_{net} = 640$  bzw. 2160 bei  $T = 3,0$ ). Die Kurven zeigen ideales Verhalten gemäß Gl. (3.24) mit verschiedenen konstanten Trennfaktoren  $\alpha$ .

erhaltene (kurz gestrichelte) Gleichgewichtskurve in Abb. 3.26 stimmt mit den bei  $T = 3,0$  erhaltenen Simulationsergebnissen sehr gut überein. Bei  $T = 1,2$  nimmt der Trennfaktor nach Abb. 3.24(c) [und Abb. 3.23(c)] für die verschiedenen Lösungsmittelzusammensetzungen Werte zwischen 1,6 und 1,75 an. Die beiden mit diesen  $\alpha$ -Werten errechneten (lang gestrichelten) idealen Gleichgewichtskurven in Abb. 3.26 markieren den Bereich, in dem die Simulationsergebnisse für  $T = 1,2$  liegen. Also erscheint das Absorptionsverhalten in dieser Darstellung auf den ersten Blick selbst bei der niedrigen Temperatur als näherungsweise ideal. Jedoch wird aus den Absorptionsfähigkeiten der reinen Komponenten bei dieser Temperatur [siehe Abbildungen 3.24(b) und 3.25(b)] nach Gl. (3.26) ein viel größerer Trennfaktor von ca. 3,2 errechnet (s. o.). Die mit  $\alpha = 3,2$  berechnete (punktgestrichelte) ideale Gleichgewichtskurve in Abb. 3.26 approximiert die Simulationsdaten für  $T = 1,2$  überhaupt nicht sinnvoll, d. h. die selektive Absorption der Fluidteilchen durch das Netzwerk verhält sich bei der niedrigen Temperatur nicht analog zum Raoultischen

Gesetz des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtes, wie bereits in der Diskussion zu Abb. 3.25 festgestellt worden ist.

In Übereinstimmung mit der vorliegenden Arbeit berichten Escobedo und de Pablo [168], daß bei der simulierten Quellung athermischer Polymernetzwerke durch binäre Mischungen die kleineren Teilchen bevorzugt im Gel absorbiert werden. Die Autoren verwenden absolut regelmäßig vernetzte Systeme ohne jegliche Fehler, was dieser Arbeit entspricht, obwohl deren Verzweigungsstellen vierfach (statt sechsfach) koordiniert sind. Im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit werden in jener Arbeit allerdings alle Teilchen als harte Kugeln modelliert, und alle Bindungslängen gleichen stets dem Durchmesser der Netzwerkteilchen, so daß nur entropische (und keine enthalpischen) Effekte auftreten können. Das Gleichgewichtsdiagramm, das in Abb. 15 in Lit. [168] dargestellt wird und die Quellung durch eine binäre Mischung verschieden großer harter Kugeln beschreibt, zeigt die bevorzugte Absorption der kleineren Kugeln und entspricht der Abb. 3.26 dieser Arbeit. Erklärt wird dieses Ergebnis von Escobedo et al. [168] mittels eines Gedankenexperimentes, in dessen Verlauf alle Lösungsmittelteilchen bei einem beliebigen Quellungsgrad aus dem Gel entfernt und danach wieder ins trockene Netzwerk eingesetzt werden, während die Positionen aller Netzwerkteilchen festgehalten werden. Dabei begünstige, so argumentieren die Autoren, die sterische Hinderung durch die Netzwerkstränge die Einsetzung kleiner Teilchen. Hier läßt sich jedoch einwenden, daß im Verlaufe dieses Prozesses auch die bereits wieder eingebrachten Fluidteilchen die Einsetzung weiterer Teilchen sterisch behindern. Wie Oyen und Hentschke [201] bemerken, tritt dieser Effekt auch beim Lösungsmittel ohne Netzwerk auf. Warum sollte die sterische Hinderung im Gel größer als im reinen Quellungsmittel sein? Escobedo et al. [168] vergleichen die Ergebnisse der Netzwerkquellungssimulationen mit der simulierten Verteilung der Teilchen einer Mischung zwischen einem Lösungsmittelbad und einem engen Spalt zwischen zwei harten Platten. Da das Netzwerk im Gleichgewicht aber nicht voll ausgedehnt wie in Abb. 3.1, sondern zusammengefaltet wie in Abb. 3.4 dieser Arbeit und Abb. 1 in Lit. [168] vorliegt, erscheint die Analogie zwischen dem Netzwerk und dem Spalt zumindest fraglich, zumal das zusammengefaltete Netzwerk nicht starr ist und bei der Fluidabsorption aufquillt, sich also dem aufgenommenen Lösungsmittel anpaßt.

Hier wird eine andere Erklärung für die bevorzugte Absorption kleiner Teilchen gegeben, wobei von der Gleichheit der chemischen Potentiale eines jeden Fluids  $i$  in beiden Simulationsschachteln als Bedingung für das chemische Gleichgewicht ausgegangen wird:

$$\mu_i^{net} = \mu_i^{solv} \quad (i = 1, 2) \quad (3.32)$$

mit den chemischen Potentialen  $\mu_i^{net}$  im Gel und  $\mu_i^{solv}$  im Lösungsmittelbad. Die chemischen Potentiale  $\mu_i^\eta$  in beiden Phasen  $\eta$  werden in einen idealen und einen Exzeßanteil aufgespalten, und der Exzeßanteil kann z. B. im kanonischen Ensemble nach der Widom-Methode ermittelt werden [siehe Abschnitt 1.5.3, insbesondere die Gl.en (1.142), (1.143)]

und (1.145)], so daß (in Lennard-Jones-Einheiten) gilt:

$$\begin{aligned}\mu_i^\eta &= \mu_{i,id}^\eta + \mu_{i,ex}^\eta \\ &= T \cdot \ln \rho_i^\eta - T \cdot \ln \langle \exp[-\beta \phi_i^\eta] \rangle\end{aligned}\quad (3.33)$$

$$(i = 1, 2 \quad \text{und} \quad \eta = net, solv)$$

mit der Temperatur  $T$ , der Teilchenzahldichte  $\rho_i^\eta = N_i^\eta/V^\eta$  der Fluidkomponente  $i$  in der Phase  $\eta$ ,  $\beta = 1/T$  und der Energie  $\phi_i^\eta$  der Wechselwirkung zwischen einem in die Phase  $\eta$  eingesetzten Widom-Geisterteilchen der Komponente  $i$  und den realen Teilchen. Die Mittelung  $\langle \dots \rangle$  erfolgt über viele Konfigurationen und über alle in diese Konfigurationen eingesetzten Geisterteilchen. Einsetzen der chemischen Potentiale nach Gl. (3.33) in Gl. (3.32) ergibt nach Umformung

$$\frac{\rho_i^{net}}{\rho_i^{solv}} = \frac{\langle \exp[-\beta \phi_i^{net}] \rangle}{\langle \exp[-\beta \phi_i^{solv}] \rangle} \quad (i = 1, 2) . \quad (3.34)$$

Wie in Abschnitt 3.3.2 dargelegt wird, besitzen Netzwerke viel höhere Dichten als die entsprechenden Lösungsmittel mit ausschließlich nichtbindenden Wechselwirkungen unter denselben thermodynamischen Bedingungen (siehe auch Abb. 3 in Lit. [168]). In der Gelphase einer Simulation gibt es deshalb im Vergleich zum Lösungsmittel nur sehr wenige Positionen, an denen die einzusetzenden Geisterteilchen keine allzugroße Abstoßung erfahren und die als „Löcher“ bezeichnet werden (siehe S. 77). Falls dieser Effekt nicht durch extrem starke anziehende Wechselwirkungen, die in den „Löchern“ der Gelphase auf die virtuellen Teilchen einwirken, überkompensiert wird, bedeutet dies, daß die Wechselwirkungsenergie  $\phi_i^{net}$  eines Geisterteilchens in der Netzwerkschachtel im allg. viel größer als die potentielle Energie  $\phi_i^{solv}$  eines virtuellen Teilchens derselben Komponente in der Lösungsmittelschachtel ist, so daß der Term auf der rechten Seite der Gl. (3.34) kleiner als eins wird. Je größer ein virtuelles Teilchen ist, desto weniger „Löcher“ sind so groß, daß es ohne starke Repulsion eingesetzt werden kann, was sich in der dichten Gelphase stärker als im Quellungsmittel auswirkt. Deshalb ist der Term auf der rechten Seite der Gl. (3.34) im Falle der großen Teilchen der Fluidkomponente 1 kleiner als bei den kleinen Teilchen der Komponente 2, und folglich gilt für die Teilchenzahldichten:

$$\frac{\rho_1^{net}}{\rho_1^{solv}} < \frac{\rho_2^{net}}{\rho_2^{solv}} . \quad (3.35)$$

Daraus folgt, weil die Molenbrüche, Teilchenzahlen und Teilchenzahldichten der beiden Fluidkomponenten in jeder Phase  $\eta$  im selben Verhältnis zueinander stehen ( $x_2^\eta/x_1^\eta = N_2^\eta/N_1^\eta = \rho_2^\eta/\rho_1^\eta$ ), für den Trennfaktor nach Gl. (3.21)

$$\alpha = \frac{\rho_2^{net}/\rho_1^{net}}{\rho_2^{solv}/\rho_1^{solv}} > 1 . \quad (3.36)$$

Zur quantitativen Bestimmung von  $\alpha$  sind diese Überlegungen allerdings nicht geeignet, denn die Berechnung der Mittelwerte  $\langle \exp[-\beta \phi_i^{net}] \rangle$  (also praktisch der chemischen Exzeßpotentiale  $\mu_{i,ex}^{net}$ ) für verschiedene Fluidteilchenzahldichten  $\rho_i^{net}$  ( $i = 1, 2$ ) ist aufwendiger, als Simulationen mit der MD-MC-Hybridmethode es bei entsprechender Genauigkeit

sind. Aus demselben Grund können die Temperatur- und Druckabhängigkeit von  $\alpha$  so nicht abgeschätzt werden.

Besonders anschaulich wird diese Erklärung in dem von Escobedo et al. [168] behandelten Sonderfall harter Kugeln. Wird eine harte Kugel als Widom-Geisterteilchen in eine Ansammlung harter Kugeln eingesetzt, so sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- Wenn die virtuelle Kugel mit einer realen Kugel „überlappt“, d. h. wenn die Geisterkugel ein von Null verschiedenes Volumen mit einer realen Kugel teilt, so wird die Wechselwirkungsenergie  $\phi_i^\eta$  unendlich groß, und  $\exp[-\beta\phi_i^\eta] = 0$ .
- Andernfalls ist der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der virtuellen Kugel und dem Mittelpunkt jeder realen Kugel mindestens so groß wie die Summe der Kugelradien, d. h. der Mittelpunkt der Geisterkugel befindet sich im effektiven freien Volumen, das auch vom Mittelpunkt einer zusätzlichen realen Kugel eingenommen werden könnte. In diesem Falle werden  $\phi_i^\eta = 0$  und  $\exp[-\beta\phi_i^\eta] = 1$ .

Die Mittelung über viele Geisterteilcheneinsetzungen und viele Konfigurationen ergibt folglich den durchschnittlichen Anteil  $V_{i,eff}^\eta$  des effektiven freien Volumens am Gesamtvolumen bezüglich der Komponente  $i$  in der Phase  $\eta$ :  $\langle \exp[-\beta\phi_i^\eta] \rangle = V_{i,eff}^\eta$ . Mit Gl. (3.34) liefert dies

$$\frac{\rho_i^{net}}{\rho_i^{solv}} = \frac{V_{i,eff}^{net}}{V_{i,eff}^{solv}} \quad (i = 1, 2). \quad (3.37)$$

Die Teilchenzahldichte einer Fluidkomponente in einer Phase verhält sich also proportional zum Anteil des effektiven freien Volumens derselben Komponente am Gesamtvolumen derselben Phase. Wegen der hohen Netzwerkdichte ist der Anteil des effektiven freien Volumens einer Komponente  $i$  in der ungeordneten Gelphase stets kleiner als im Lösungsmittel ( $V_{i,eff}^{net} < V_{i,eff}^{solv}$ ). Je größer die betreffenden Teilchen sind, desto deutlicher ist dieser Effekt ausgeprägt, also  $V_{1,eff}^{net}/V_{1,eff}^{solv} < V_{2,eff}^{net}/V_{2,eff}^{solv}$ . Daraus folgt Gl. (3.35) und somit auch Gl. (3.36). Bei einer geordneten Gelphase mit „Löchern“, die zu einer der beiden Fluidteilchensorten passen, kann jedoch nicht in dieser einfachen Weise argumentiert werden. In jedem Fall sind die mittleren Anteile  $V_{i,eff}^\eta$  ( $i = 1, 2$ ;  $\eta = net, solv$ ) der effektiven freien Volumina am Gesamtvolumen der jeweiligen Phase nur durch Simulation zugänglich.

Aus dieser Argumentation wird deutlich, daß die bevorzugte Absorption kleinerer Teilchen, welche bei den simulierten Netzwerkquellungen durch binäre Mischungen unterschiedlich großer Teilchen beobachtet wird, primär auf die hohen Netzwerkdichten zurückzuführen ist. Dies gilt insbesondere im Falle harter Kugeln, aber auch bei den Simulationen der vorliegenden Arbeit mit weichen Potentialen. Die in den Abschnitten 3.3.2 und 3.5.3 beschriebenen Finite-size-Effekte bestätigen diese Interpretation: Je mehr Netzwerkteilchen unter bestimmten thermodynamischen Bedingungen explizit simuliert werden, desto größer sind sowohl die Dichte des trockenen Netzwerkes als auch der Trennfaktor. Bei den weichen Potentialen dieser Arbeit wird die Absorption kleinerer Fluidteilchen gegenüber derjenigen größerer Teilchen zusätzlich energetisch (bzw. enthalpisch) begünstigt.

Tabelle 3.6: Einfluß der Teilchengröße auf das Quellungsverhalten eines Netzwerkes vom Typ 2 bei der Temperatur  $T = 3,0$  ( $T$ ,  $\sigma_2$  und  $p$  in LJ-Einheiten)

LJ-Abstandsparameter der Fluidkomponente 2	$\sigma_2$	0,8	1,25	1,25
Druck	$p$	0,5	0,256	0,5
Quellungsgrad	$q$	$1,146 \pm 0,001$	$1,0813 \pm 0,0003$	$1,143 \pm 0,001$
Absorptionsfähigkeit	$A$	$0,122 \pm 0,001$	$0,0441 \pm 0,0002$	$0,0807 \pm 0,0005$
Trennfaktor	$\alpha$	$1,35 \pm 0,01$	$1,55 \pm 0,01$	$1,63 \pm 0,02$

### 3.5.4.2 Einfluß der Teilchengröße

Die Modellparameter der Netzwerke vom Typ 2 sowie einige Simulationsparameter werden in Tab. 3.1 aufgeführt. In Tab. 3.4 sind die Modellparameter der binären Mischung, mit der die Netzwerke gequollen werden, zu finden. Jedoch werden hier nicht alle Teilchengrößen konstant gehalten, sondern der LJ-Abstandsparameter  $\sigma_2$  der Fluidkomponente 2 besitzt in einigen Simulationen den Wert 1,25 anstelle des bisher verwendeten Wertes 0,8. Die Wechselwirkungsgrenze wird bei allen Simulationen mindestens  $2\frac{1}{2}$ mal so groß wie der größte LJ-Abstandsparameter des Systems gewählt. In allen Fällen enthalten beide Simulationsschachteln zusammen doppelt so viele kleine wie große Fluidteilchen, so daß das Quellungsmittel in der Lösungsmittelschachtel stets etwa dieselbe Zusammensetzung besitzt (Molenbruch der größeren Teilchen zwischen 0,34 und 0,36), die Ergebnisse also miteinander verglichen werden können. Bei der hohen hier ausschließlich betrachteten Temperatur  $T = 3,0$  brauchen die thermodynamischen Grenzwerte des Quellungsgrades, der Absorptionsfähigkeit je Netzwerkteilchen und des Trennfaktors nicht durch Extrapolation der Daten aus Simulationen unterschiedlich großer Systeme bestimmt zu werden, sondern die in Tab. 3.6 aufgelisteten Resultate stammen aus der Mittelung der Ergebnisse, welche bei jeweils sieben bis neun unabhängigen Simulationen hinreichend großer Systeme (mit 640, 2 160 bzw. 5 120 Netzwerkteilchen) erhalten worden sind. In Tab. 3.6 werden auch die mittleren Fehler der Mittelwerte angegeben. In den Fällen mit  $\sigma_2 = 1,25$  werden bei der Berechnung des Trennfaktors die Indizes 1 und 2 in Gl. (3.21) vertauscht, so daß  $\alpha > 1$  auch in solchen Fällen bedeutet, daß die kleineren Teilchen bevorzugt absorbiert werden. Trotz der unterschiedlichen Größe von  $\sigma_2$  beträgt das Verhältnis des LJ-Abstandsparameters der größeren Teilchen zu demjenigen der kleineren stets 1,25, d. h. die Fluidmischungen sind einander ähnlich. Im Falle  $\sigma_2 = 1,25$  wird bei zwei verschiedenen Soll-Drücken (nämlich  $p = 0,256$  und  $p = 0,5$ ) simuliert, was im folgenden begründet wird. Werden zwei Mischungen von LJ-Fluiden mit demselben Anteil der größeren Teilchen bei derselben Temperatur betrachtet, so ist eine LJ-Mischung mit  $\sigma_1 = 1$  und  $\sigma_2 = 0,8$  bei  $p = 0,5$  identisch mit einer LJ-Mischung mit  $\sigma_1 = 1$  und  $\sigma_2 = 1,25$  bei  $p = 0,256$ . Den in der linken und mittleren Ergebnisspalte der Tab. 3.6 aufgeführten Resultaten liegen also Simulationen mit identischen Fluidgemischen zugrunde, aber im Falle der mittleren Spalte wird mit kleineren Netzwerkteilchen (d. h. mit kleinerem LJ-Abstandsparameter

der Netzwerkteilchen und mit kürzeren Netzwerkbindungen) simuliert als im Falle der linken Spalte. Die in der linken und rechten Ergebnisspalte der Tab. 3.6 angegebenen Daten stammen aus Simulationen der gleichen Netzwerke, aber die Daten der rechten Spalte sind mit größeren Fluidteilchen als diejenigen der linken Spalte erhalten worden. Somit wird sowohl beim Netzwerk als auch beim Fluid die Teilchengröße variiert.

Die in Tab. 3.6 angegebenen Trennfaktoren zeigen in allen Fällen die bevorzugte Absorption der kleineren Teilchen an. Werden die in der mittleren bzw. rechten Ergebnisspalte dieser Tabelle aufgelisteten Daten mit denjenigen in der linken Ergebnisspalte verglichen, so zeigt sich, daß die Absorptionsfähigkeit deutlich verringert und der Trennfaktor ebenso deutlich erhöht wird, wenn die Netzwerkteilchen verkleinert (mittlere Spalte) oder die Lösungsmittelteilchen vergrößert (rechte Spalte) werden – zumindest unter den simulierten thermodynamischen Bedingungen. Da bei der hohen Temperatur nur wenige Lösungsmittelteilchen vom Netzwerk absorbiert werden, vermindert sich der Quellungsgrad mit abnehmender Netzwerkteilchengröße und zunehmender Fluidteilchengröße nicht so klar wie die Absorptionsfähigkeit. Das beschriebene Verhalten der Absorptionsfähigkeit und des Trennfaktors bei der Variation der Teilchengröße kann nach der Diskussion am Ende des letzten Abschnitts 3.5.4.1 nicht überraschen, denn sowohl die Verkleinerung der Netzwerkteilchen als auch die Vergrößerung der Teilchen des Quellungsmittels verringern im Netzwerk die Anzahl hinreichend großer „Löcher“, also der Positionen, an denen eingesetzte Lösungsmittelteilchen (und hier vor allem die größeren Teilchen) keine allzugroßen abstoßenden Wechselwirkungen erfahren. Dies ist insbesondere bei geringer Absorptionsfähigkeit zu erwarten, denn die Eigenschaften des Gels werden in diesem Falle primär von den Netzwerkteilchen bestimmt. Die experimentelle Beobachtung, daß die Löslichkeit der Edelgase im (unvernetzten) gestreckten Polypropylen mit steigender Molmasse (d. h. mit wachsender Atomgröße) zu- statt abnimmt [151], widerspricht nur scheinbar den Simulationsergebnissen dieser Arbeit. Nach Lit. [151] ist dieser Effekt nämlich durch eine Art Kapillarkondensation der schwereren Edelgase im „freien Volumen“ des relativ starren Polymers zu erklären. Diese Kondensation resultiert aus der größeren Polarisierbarkeit der schwereren im Vergleich zu den leichteren Edelgasen, was sich bei der Modellierung der Edelgase mit dem Lennard-Jones-Potential darin ausdrückt, daß nicht nur der Abstandsparameter  $\sigma$ , sondern auch der Energieparameter  $\epsilon$  stark mit wachsender Molmasse zunimmt (z. B.  $\sigma = 228$  pm beim Helium und  $\sigma = 383$  pm beim Krypton;  $\epsilon/k_B = 10,2$  K beim Helium und  $\epsilon/k_B = 164,0$  K beim Krypton mit der Boltzmann-Konstanten  $k_B$ ; Daten aus Lit. [4], Tab. 1.1). Bei den Simulationen dieser Arbeit wird jedoch stets derselbe Energieparameter verwendet.

## 3.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wird der zweite Teil der vorliegenden Arbeit beschrieben. In diesem Teil ist die Quellung ungeladener Polymernetzwerke durch explizite Lösungsmittelteilchen, insbesondere durch binäre Lösungsmittelmischungen, mittels grober Modelle simuliert worden.

Die Absorption von Gemischen durch (unvernetzte) Polymere und Polymernetzwerke besitzt wegen der dabei auftretenden Substanztrennung erhebliche Bedeutung für Trennoperationen mittels Löslichkeitsmembranen. Solche Membrantrennungen werden z. B. in der chemischen Technologie, der analytischen Chemie und der Medizin angewendet. In der analytischen Chemie wird auch die selektive Quellung von Polymeren und Netzwerken durch bestimmte Substanzen bzw. Substanzgruppen zur Bestimmung mittels chemischer Sensoren ausgenutzt.

Bei allen im Rahmen der vorliegenden Arbeit simulierten Modellsystemen sind die Netzwerkteilchen durch kovalente (stabile) Bindungen miteinander verknüpft. Sowohl die Netzwerk- als auch alle Lösungsmittelteilchen bestehen jeweils aus einem Wechselwirkungszentrum. Alle Wechselwirkungen werden mit stetigen Potentials beschrieben, und zwar die nichtbindenden Wechselwirkungen mit dem Lennard-Jones-(12,6)-Potential und die Netzwerkbindungen als harmonische Federn. Neben der Absorption binärer Quellungsmittel sind auch trockene Netzwerke, Gelquellungen durch ein Reinstofflösungsmittel und das Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht einer Mischung zweier Lennard-Jones-Fluide simuliert worden. Bei allen betrachteten Systemen besitzen alle Netzwerk- und Lösungsmittelteilchen die gleiche Masse und den gleichen Energieparameter des Lennard-Jones-Potentials, d. h. die Teilchen unterscheiden sich nur hinsichtlich ihrer effektiven Größe (des Abstandsparameters des Lennard-Jones-Potentials). Alle modellierten kovalenten Netzwerke sind regelmäßig verknüpft, besitzen sechsfach koordinierte Verzweigungsteilchen, die mit den Enden kurzer Polymerketten verbunden sind, und sind flexibel (keine Abhängigkeit des Potentials von Bindungswinkeln).

Die lösungsmittelfreien Netzwerke wurden mittels Molekulardynamik simuliert, so daß keine speziellen, an das jeweilige System angepaßten Monte-Carlo-Schritte für stark verzweigte polymere Systeme eingesetzt zu werden brauchten. Die Netzwerkquellungen wurden mittels einer Molekulardynamik–Monte-Carlo–Hybridmethode simuliert. Bei diesem Verfahren werden wie bei der Gibbs-Ensemble–Monte-Carlo–Methode nach Panagiotopoulos [18] zwei Simulationsschachteln eingesetzt: In der einen Schachtel befindet sich ein Ausschnitt aus der Gelphase und in der anderen ein Ausschnitt aus dem Lösungsmittelbad. Die Phasengrenze wird nicht explizit modelliert, denn die Berücksichtigung von Phasengrenzen erfordert recht große Systeme und lange Simulationszeiten. Zur Einstellung des thermischen und mechanischen Gleichgewichts innerhalb jeder einzelnen Schachtel werden Molekulardynamiktechniken verwendet. Das chemische Gleichgewicht zwischen beiden Schachteln wird erreicht und aufrechterhalten, indem der Teilchenübertragungsschritt der Gibbs-Ensemble–Monte-Carlo–Methode auf die Lösungsmittelteilchen angewendet wird. Bei diesem Verfahren brauchen keine chemischen Potentiale berechnet zu werden, so daß sich die bei dichten Systemen aufwendige Berechnung des chemischen Ex-

zeßpotentials erübrigt. Mit der Molekulardynamik–Monte-Carlo–Hybridmethode wurden auch die Gleichgewichte zwischen Gas- und Flüssigphase simuliert.

Wie bei der Simulation lösungsmittelfreier Polymernetzwerke gezeigt worden ist, besitzen die hier behandelten flexiblen Modellnetzwerke im thermodynamischen Gleichgewicht signifikant höhere Dichten als entsprechende Fluide ohne Netzwerkbindungen unter denselben thermodynamischen Bedingungen. Die Ketten werden durch eine thermodynamische (vor allem entropische) Kraft zusammengefasst, so daß trotz der regelmäßigen Verknüpfung der Netzwerkteilchen eine ungeordnete Struktur entsteht; d. h. das Netzwerk erscheint perfekt geordnet, wenn nur betrachtet wird, welche Teilchen miteinander verbunden sind, aber die Teilchenpositionen zeigen keine kristalline Ordnung.

Bei der Simulation sowohl der trockenen Netzwerke als auch der Gelquellungen sind unerwartet deutliche Finite-size-Effekte beobachtet worden. Diese Finite-size-Effekte, die ein wichtiges Resultat der vorliegenden Arbeit darstellen, wachsen mit sinkender Temperatur. Werden Systeme kleiner bis mittlerer Größe (mit zu wenigen explizit berücksichtigten Teilchen) simuliert, so wird unter bestimmten thermodynamischen Bedingungen gefunden, daß die lösungsmittelfreien Netzwerke zu geringe Dichten aufweisen, daß die Netzwerke im Kontakt zu Lösungsmitteln zu stark gequollen werden (zu große Quellungsgrade, zu große Absorptionsfähigkeiten je Netzwerkteilchen) und daß die Gele eine zu geringe Trennwirkung zeigen (zu kleine Trennfaktoren). Während bei den Dichten der hier behandelten lösungsmittelfreien Netzwerke nur kleine Finite-size-Effekte auftreten, zeigen das Quellungs- und Trennverhalten entsprechender Gele sehr große Finite-size-Effekte: Die Finite-size-Korrekturen der Dichten trockener Netzwerke belaufen sich maximal auf einige Prozente des jeweiligen Wertes unendlich großer Systeme; dagegen betragen im Falle der niedrigsten betrachteten Temperatur und des höchsten betrachteten Drucks beim kleinsten simulierten System der Quellungsgrad bis zum Anderthalbfachen und die Absorptionsfähigkeit je Netzwerkteilchen bis zum Zweieinhalbfachen des jeweiligen thermodynamischen Grenzwertes! Dies ist darauf zurückzuführen, daß schon eine kleine Änderung der Geldichte das chemische Potential expliziter Lösungsmittel sehr stark beeinflusst. Solche großen Artefakte, die wegen der endlichen Systemgröße bei den Gelsimulationen auftreten, können nicht vernachlässigt werden, sondern sind zu eliminieren.

Die Finite-size-Effekte wurden zunächst mit Blick auf die Dichte trockener Netzwerke theoretisch behandelt. In der so entwickelten Theorie wird der entscheidende Einfluß der Netzwerkeelastizität auf die Dichte mit einem Ansatz des selbstkonsistenten Feldes beschrieben, denn jede Polymerkette des Netzwerks wird durch (gebundene und ungebundene) Nachbarketten in einem effektiven Rohr eingeschlossen. Bei der Lösung der erhaltenen Gleichung wird neben dem Grundzustand auch der erste angeregte Zustand berücksichtigt. Der theoretisch abgeleitete Zusammenhang zwischen der Systemgröße und der Dichte lösungsmittelfreier Netzwerke stimmt über einen großen Bereich thermodynamischer Bedingungen sehr gut mit den Simulationsergebnissen überein, d. h. die Dichte unendlich großer Netzwerke kann aus den Daten endlicher Systeme extrapoliert werden. Die theoretischen Überlegungen weisen darauf hin, daß Eigenschaften gequollener Netzwerke in analoger Weise wie die Dichte trockener Netzwerke von der Größe der simulierten Systeme abhängen sollten. Ein solcher Zusammenhang zwischen simulierten Geleigenschaften

(Quellungsgraden, Absorptionsfähigkeiten und Trennfaktoren) und Systemgröße wird bei den hier betrachteten thermodynamischen Bedingungen im allg. bestätigt, so daß auch bei der tiefsten Temperatur keine extrem großen Systeme simuliert zu werden brauchen, sondern die thermodynamischen Grenzwerte durch Extrapolation der Daten kleiner bis mittlerer Systeme erhalten werden können. Somit kann auch verläßlich abgeschätzt werden, bei welcher Systemgröße (unter den jeweiligen thermodynamischen Bedingungen) aus einzelnen Simulationen (ohne Extrapolation) hinreichend genaue Ergebnisse erhalten werden. Jedoch beschreibt die Anpassungsgleichung die Systemgrößenabhängigkeit nicht bei allen Geleigenschaften (z. B. dem Trennfaktor) unter allen thermodynamischen Bedingungen hinreichend genau, so daß stets getestet werden muß, ob die Extrapolation einer bestimmten Größe unter den jeweiligen Bedingungen sinnvoll ist.

Sowohl bei experimentellen als auch bei simulierten Netzwerkquellungen wird das thermodynamische Gleichgewicht extrem langsam eingestellt. Zusätzlich zeigen die simulierten Gelmodelle niederfrequente (von der Teilchenüberführungsrate beeinflusste) Oszillationen z. B. der Anzahl absorbiertes Teilchen, so daß die Gele über sehr lange Zeiten simuliert werden müssen. Anders als bei Phasengleichgewichten von (unvernetzten) Lennard-Jones-Fluiden kann die Häufigkeit der Teilchenüberführung die Simulationsergebnisse bei Gelen (unter bestimmten Bedingungen) signifikant beeinflussen, so daß auch die aus zu vielen Teilchenüberführungen resultierenden Artefakte vermieden werden müssen. Bei Gelsimulationen mit einem reinen Quellungsmittel ist festgestellt worden, daß einige in der Literatur [63, 13, 28, 65, 66, 184] veröffentlichte Ergebnisse, die mit ähnlichen wie den hier verwendeten Modellen erhalten worden sind, zu überprüfen und ggf. zu korrigieren sind, u. a. weil die Finite-size-Effekte in den betreffenden Arbeiten vollständig ignoriert worden sind.

Bei den Quellungssimulationen mit binären Lösungsmittelgemischen sind im Rahmen der vorliegenden Arbeit die folgenden Ergebnisse (für die thermodynamischen Grenzwerte) erhalten worden. Unabhängig von der Temperatur, dem Druck und der Zusammensetzung des Quellungsmittels werden stets die kleineren Teilchen bevorzugt im Gel absorbiert. Ein solcher Trenneffekt wird auch von Escobedo und de Pablo [168] bei der Quellung athermischer Gele (harte Kugeln als Netzwerk- und Lösungsmittelteilchen, konstante Netzwerkbindungsängen) beschrieben. Letztlich resultiert diese bevorzugte Absorption kleinerer Teilchen im Gel daraus, daß die Dichten der flexiblen Netzwerke und Gele diejenigen der Fluide unter denselben Bedingungen übertreffen. Bei den hier behandelten Gelen mit stetigen (weichen) Potentialen wird die selektive Absorption der kleineren Teilchen allerdings nicht nur durch diesen entropischen Effekt, sondern auch enthalpisch begünstigt. Dies zeigt sich auch darin, daß das Gel bei hohen Temperaturen eine geringere Trennwirkung (einen kleineren Trennfaktor) besitzt als bei niedrigen Temperaturen. Bei konstantem Druck nehmen der Quellungsgrad und die Absorptionsfähigkeit mit steigender Temperatur ab (innerhalb des simulierten Bereichs thermodynamischer Bedingungen). Dies entspricht dem experimentell beobachteten Verhalten zahlreicher Gele, auch wenn der experimentelle Quellungsgrad bei vielen anderen Gelen kaum von der Temperatur abhängt. Bei einem Druck und zwei verschiedenen Temperaturen ist untersucht worden, wie die Lösungsmittelzusammensetzung das simulierte Quellungs- und Trennverhalten beeinflusst. Während bei der höheren Temperatur ( $T = 3,0$  LJ-Einheiten) der Trennfaktor

praktisch nicht von der Zusammensetzung des Quellungsmittels abhängt und sich die Partialabsorptionsfähigkeiten je Netzwerkteilchen über den gesamten Konzentrationsbereich analog zum Raoult'schen Gesetz für die Partialdrücke der Komponenten einer flüssigen Mischung verhalten, wird ein solches ideales Verhalten bei der niedrigeren Temperatur ( $T = 1,2$  LJ-Einheiten) nicht beobachtet. Auch der Quellungsgrad hängt bei der niedrigeren, aber nicht bei der höheren Temperatur von der Zusammensetzung des Lösungsmittels ab. Die Trennfaktoren der Gelquellung besitzen dieselbe Größenordnung wie diejenigen des Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtes einer dem Quellungsmittel sehr ähnlichen Mischung zweier Lennard-Jones-Fluide unter ähnlichen thermodynamischen Bedingungen.

Obwohl hier nur grobe Modelle verwendet worden sind, hat es sich insbesondere wegen der z. T. beträchtlichen Finite-size-Effekte als sehr aufwendig erwiesen, Gelquellungen mit expliziten Lösungsmitteln zu simulieren. Deshalb kann es sinnvoll sein, ein Kontinuum als implizites Quellungsmittel einzusetzen, wenn ein grobes Modell für die Quellung eines Netzwerkes durch einen Reinstoff simuliert werden soll und die Details der Teilchenstruktur nicht im Zentrum des Interesses stehen. Jedoch kann mit einem impliziten Quellungsmittel nicht einmal studiert werden, wie die Teilchengröße das Quellungsverhalten beeinflusst; und die für Trennprozesse durch Löslichkeitsmembranen wichtige Absorption von Fluidgemischen durch Gele kann nur mit expliziten Lösungsmittelteilchen modelliert werden. Bei zukünftigen Gelsimulationen mit expliziten Lösungsmitteln können ggf. weniger dichte (z. B. nicht völlig flexible) Netzwerkstrukturen eingesetzt werden, zumal diese manchen Löslichkeitsmembranen eher entsprechen als die hier verwendeten flexiblen Netzwerke. Abschließend bleibt festzuhalten, daß das langfristige Ziel, mathematische Modelle chemisch realistischer Netzwerke ohne allzugroße methodische Näherungen zu simulieren, auch weiterhin eine große Herausforderung darstellt. Die Zukunft wird zeigen, inwieweit dieses Ziel durch Entwicklung neuer Simulationsmethoden und durch zunehmende Leistungsfähigkeit der verfügbaren Rechner erreicht wird.



# Anhang A

## Verteilungsfunktionen und Potential der mittleren Kraft in einem heterogenen System

Das heterogene System, das sowohl in den Abschnitten 1.9.1 und 1.9.2 als auch in diesem Anhang betrachtet wird, besteht aus einer festen und einer fluiden Phase und besitzt eine ebene Grenzfläche, die senkrecht auf der  $z$ -Achse des kartesischen Koordinatensystems steht. Die Teilchenverteilung im Fluid kann mit der in Abschnitt 1.9.1 eingeführten Positionsverteilungsfunktion  $g(\vec{r}) = g(x, y, z)$  beschrieben werden. [Der Wert  $g(\vec{r})$  der Positionsverteilungsfunktion ist proportional zur Wahrscheinlichkeitsdichte, ein beliebiges Teilchen einer vorgegebenen Sorte nahe der Position  $\vec{r}$  in der Fluidphase zu finden; und die Positionsverteilungsfunktion wird bezüglich der Bulk-Konzentration normiert, so daß sie in der Bulk-Phase stets den Wert Eins annimmt.] Hier wird zunächst ein Ausdruck für die Positionsverteilungsfunktion im kanonischen Ensemble hergeleitet. Der Zusammenhang zwischen der Positionsverteilungsfunktion  $g(x, y, z)$  und dem durch Gl. (1.287) definierten normierten Dichteprofil  $g(z)$ , also die in Abschnitt 1.9.1 angegebene Gl. (1.288), wird in Abschnitt A.1 abgeleitet. Im darauffolgenden Abschnitt A.2 wird die Beziehung zwischen der Positionsverteilungsfunktion  $g(x, y, z)$  und dem Potential  $w(x, y, z)$  der mittleren Kraft im heterogenen System, also die in Abschnitt 1.9.2 verwendete Gl. (1.291), hergeleitet.

In diesem Anhang A wird im wesentlichen Chandlers [92] Behandlung eines homogenen, isotropen Fluids auf das hier betrachtete heterogene System übertragen. Dabei werden die folgenden Annahmen zugrunde gelegt. In dem System befindet sich ein Kristall aus beweglichen einatomigen Teilchen (z. B. Atomionen) als feste Phase im Kontakt mit einem Fluid, das ebenfalls aus einatomigen Teilchen bestehe. Handelt es sich bei dem Fluid um Wasser oder eine wäßrige Lösung, so wird in diesem Anhang die intramolekulare Wasserstruktur vollständig vernachlässigt, also jedes Wassermolekül als kugelsymmetrisch angenommen. Das heterogene System sei stabil (also auch nicht metastabil), d. h. die (teilweise) Auflösung des Kristalls, die (teilweise) Kristallisation des Fluids (etwa durch Abscheidung eines gelösten Stoffes auf dem Kristall) und die Penetration des Kristalls durch Fluidkomponenten seien thermodynamisch unmöglich. Die Kristallatome können also nur

kleine Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage ausführen. Die ebene Grenzfläche mit Korrugation stehe senkrecht auf der  $z$ -Achse des kartesischen Koordinatensystems (s. o.). Das heterogene System sei ein geschlossenes System, so daß die Phasenraumpunkte bzw. Konfigurationen ein kanonisches Ensemble bilden.

Damit die Darstellung übersichtlich bleibt, weicht die Notation in diesem Anhang A teilweise von der in den übrigen Kapiteln der vorliegenden Arbeit benutzten Schreibweise ab. Bei einigen der folgenden Definitionen ist zu berücksichtigen, daß die Konfiguration des Kristalls nicht nur unmittelbar durch die Ortskoordinaten aller  $M$  Kristallatome definiert werden kann, sondern daß eine Kristallkonfiguration  $\vec{r}^M$  hier die folgenden Freiheitsgrade umfaßt: zum einen die Position  $\vec{r}_S$  des Schwerpunktes aller Grenzflächenatome des Kristalls (also die Position des Schwerpunktes der äußeren Kristallschicht) und zum anderen die Ortskoordinaten aller Kristallatome mit Ausnahme eines Grenzflächenatoms. Es gelten folgende Bezeichnungen:

$\vec{r}^N$	=	ein Punkt im Konfigurationsraum aller $N$ Fluidteilchen,
$\vec{r}^M$	=	ein Punkt im Konfigurationsraum der $M$ Kristallatome (s. o.),
$\vec{r}^{N+M}$	=	ein Punkt im Konfigurationsraum des Gesamtsystems aus Fluid und Kristall (außerhalb dieses Anhangs A mit $\{\vec{r}\}$ bezeichnet),
$\vec{r}_i$	=	die Position eines bestimmten Fluidteilchens, nämlich des Teilchens $i$ , bzw. der Ort irgendeines Fluidteilchens einer ausgezeichneten Sorte,
$\vec{r}_S$	=	der Schwerpunkt der äußeren Kristallschicht (s. o.) als Bezugspunkt innerhalb des heterogenen Systems und
$\vec{r}^{N+M-2}$	=	ein Punkt im Konfigurationsraum aller Fluidteilchen außer Teilchen $i$ und aller <b>direkt</b> in $\vec{r}^M$ berücksichtigten Kristallatome (ohne $\vec{r}_S$ ).

Also umfaßt eine Konfiguration  $\vec{r}^{N+M}$  des Gesamtsystems die Teilkonfiguration  $\vec{r}^{N+M-2}$  sowie die Positionen  $\vec{r}_i$  und  $\vec{r}_S$ . Und für die Volumenelemente gilt entsprechend:

$$d\vec{r}^{N+M-2} d\vec{r}_i d\vec{r}_S = d\vec{r}^{N+M} .$$

(In der vorliegenden Arbeit wird außerhalb dieses Anhangs A für das Volumenelement  $d\vec{r}^{N+M}$  des gesamten Konfigurationsraums die Notation  $d\{\vec{r}\}$  verwendet.)

Im kanonischen Ensemble wird die Wahrscheinlichkeitsdichte  $f_{NVT}^{(r)}$  an einem Punkt im Konfigurationsraum des Gesamtsystems durch die in Abschnitt 1.5.1 angegebene Gl. (1.112) ausgedrückt, und diese Gleichung lautet in der Notation dieses Anhangs für den Konfigurationsraumpunkt  $\vec{r}^{N+M}$  wie folgt:

$$f_{NVT}^{(r)}(\vec{r}^{N+M}) = \frac{\exp[-\beta \cdot U(\vec{r}^{N+M})]}{\int \exp[-\beta \cdot U(\vec{r}^{N+M})] d\vec{r}^{N+M}} \quad (\text{A.1})$$

mit der potentiellen Energie  $U$  sowie der Abkürzung  $\beta = (k_B T)^{-1}$  mit der Boltzmann-Konstanten  $k_B$  und der Temperatur  $T$ . Wird  $f_{NVT}^{(r)}$  über alle Teilchenpositionen bzw. Positionsfreiheitsgrade bis auf  $\vec{r}_S$  und  $\vec{r}_i$  integriert, so wird die Wahrscheinlichkeitsdichte,

den Schwerpunkt der äußeren Kristallschicht nahe dem Ort  $\vec{r}_S$  und gleichzeitig ein bestimmtes Fluidteilchen, nämlich das Teilchen  $i$ , nahe der Position  $\vec{r}_i$  (sowie alle anderen explizit berücksichtigten Teilchen irgendwo) zu finden, erhalten:

$$\int f_{NVT}^{(r)}(\vec{r}^{N+M}) d\vec{r}^{N+M-2} . \quad (\text{A.2})$$

Folglich lautet die Wahrscheinlichkeitsdichte, den Schwerpunkt der äußeren Kristallschicht nahe  $\vec{r}_S$  und zugleich irgendeines von  $\tilde{N}$  ausgezeichneten Fluidteilchen (z. B. von  $\tilde{N}$  gelösten Ionen) nahe  $\vec{r}_i$  zu finden:

$$\rho(\vec{r}_S, \vec{r}_i) = \tilde{N} \cdot \int f_{NVT}^{(r)}(\vec{r}^{N+M}) d\vec{r}^{N+M-2} . \quad (\text{A.3})$$

Da der Kristall von keiner Fluidkomponente durchdrungen werden kann, erfüllen alle Orte  $\vec{r}_i$  im Kristall die Beziehung  $\rho(\vec{r}_S, \vec{r}_i) = 0$ , so daß ausschließlich Positionen  $\vec{r}_i$  innerhalb der Fluidphase berücksichtigt zu werden brauchen. Falls die  $\tilde{N}$  ausgezeichneten Fluidteilchen innerhalb des Fluidvolumens völlig zufällig, also wie in einem idealen Gas verteilt sind und folglich die Teilchenzahldichte der ausgezeichneten Fluidkomponente im gesamten Fluid den Wert  $\rho_{bulk}$  der Bulk-Phase besitzt, gleicht die Wahrscheinlichkeitsdichte nach Gl. (A.3) für alle Positionen  $\vec{r}_S$  im gesamten Volumen  $V$  des heterogenen Systems und für alle Positionen  $\vec{r}_i$  in der Fluidphase dem idealen Wert

$$\rho_{id}(\vec{r}_S, \vec{r}_i) = \frac{1}{V} \cdot \rho_{bulk} . \quad (\text{A.4})$$

Somit ergibt sich für den Schwerpunkt der äußeren Kristallschicht und die Positionen der ausgezeichneten Fluidteilchen die folgende Paarverteilungsfunktion  $g$ , also die auf den idealen Fall normierte Wahrscheinlichkeitsdichte, den Schwerpunkt der äußeren Kristallschicht innerhalb des Gesamtvolumens nahe dem Ort  $\vec{r}_S$  und zugleich ein beliebiges der  $\tilde{N}$  ausgezeichneten Fluidteilchen innerhalb des Fluidvolumens nahe der Position  $\vec{r}_i$  zu finden:

$$g(\vec{r}_S, \vec{r}_i) = \frac{\rho(\vec{r}_S, \vec{r}_i)}{\rho_{id}(\vec{r}_S, \vec{r}_i)} . \quad (\text{A.5})$$

Da sich die potentielle Energie bei einer Translation des gesamten heterogenen Systems nicht ändert, kann ein Punkt des Systems, z. B. der Schwerpunkt  $\vec{r}_S$ , frei gewählt werden, und die Verteilungsfunktion hängt nur von der Positionsdifferenz, z. B. der Relativposition  $\vec{r} = \vec{r}_i - \vec{r}_S$  des Fluidteilchens in bezug auf den Schwerpunkt, ab:

$$g(\vec{r}_S, \vec{r}_i) = g(\vec{r}) = g(x, y, z) , \quad (\text{A.6})$$

d. h. die Paarverteilungsfunktion  $g(\vec{r}_S, \vec{r}_i)$  entspricht der Positionsverteilungsfunktion  $g(\vec{r})$ . (Das System ist nicht rotationsinvariant, denn die Grenzfläche liegt senkrecht zur  $z$ -Achse, und die Korrugation definiert eine Ausrichtung der Grenzfläche in  $x$ - und  $y$ -Richtung.) Die Zusammenfassung der Gleichungen (A.3) bis (A.6) liefert für die kanonische Positions-

verteilungsfunktion die folgende Gl. (A.7), die mit Gl. (A.1) zur nachfolgenden Gl. (A.8) umgeformt wird:

$$g(x, y, z) = \frac{V \cdot \tilde{N}}{\rho_{bulk}} \cdot \int f_{NVT}^{(r)}(\vec{r}^{N+M}) d\vec{r}^{N+M-2} \quad (\text{A.7})$$

$$= \frac{V \cdot \tilde{N}}{\rho_{bulk}} \cdot \frac{\int \exp[-\beta \cdot U(\vec{r}^{N+M})] d\vec{r}^{N+M-2}}{\int \exp[-\beta \cdot U(\vec{r}^{N+M})] d\vec{r}^{N+M}}. \quad (\text{A.8})$$

Der Wert  $g(x, y, z)$  der Positionsverteilungsfunktion gleicht dem Verhältnis der Wahrscheinlichkeitsdichte, irgendeines der  $\tilde{N}$  ausgezeichneten Fluidteilchen in der Fluidphase nahe der Relativposition  $\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$  in bezug auf den Schwerpunkt der äußeren Kristallschicht zu finden, zur entsprechenden Wahrscheinlichkeitsdichte im idealen Fall, also bei völlig zufälliger Verteilung der ausgezeichneten Teilchen in der Fluidphase. Die Positionsverteilungsfunktion gemäß Gl. (A.7) entspricht (abgesehen von der hier berücksichtigten Translationsinvarianz) der kanonischen Paarverteilungsfunktion nach Gl. (1.284).

## A.1 Herleitung der Gleichung (1.288)

Wird die durch Gl. (A.3) gegebene Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho(\vec{r}_S, \vec{r}_i)$ , den Schwerpunkt der äußeren Kristallschicht nahe dem Ort  $\vec{r}_S$  und zugleich ein beliebiges der  $\tilde{N}$  ausgezeichneten Fluidteilchen nahe der Position  $\vec{r}_i = \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix}$  zu finden, über eine ebene, grenzflächenparallele Fläche  $A$  mit der konstanten  $z$ -Koordinate  $z_i$  integriert, so liefert dies die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho(\vec{r}_S, z_i)$  dafür, daß sich der o. a. Schwerpunkt in der Nähe von  $\vec{r}_S$  befindet und gleichzeitig irgendeines der  $\tilde{N}$  ausgezeichneten Fluidteilchen in etwa die  $z$ -Koordinate  $z_i$  (sowie beliebige Koordinaten  $x_i$  und  $y_i$ ) besitzt:

$$\rho(\vec{r}_S, z_i) = \iint_A \rho(\vec{r}_S, \vec{r}_i) dx_i dy_i. \quad (\text{A.9})$$

Falls die  $\tilde{N}$  ausgezeichneten Teilchen völlig zufällig (wie ein ideales Gas) im Fluid verteilt sind und dort die konstante Teilchenzahldichte  $\rho_{bulk}$  der Bulk-Phase aufweisen, so nimmt die Wahrscheinlichkeitsdichte  $\rho(\vec{r}_S, z_i)$  für alle  $z$ -Komponenten  $z_i$  der Fluidphase den idealen Wert

$$\rho_{id}(\vec{r}_S, z_i) = \frac{1}{V} \cdot \rho_{bulk} \cdot A \quad (\text{A.10})$$

an, wie durch Einsetzen von  $\rho_{id}(\vec{r}_S, \vec{r}_i)$  nach Gl. (A.4) in Gl. (A.9) zu zeigen ist. [Für alle  $z$ -Komponenten  $z_i$  des Kristalls gilt:  $\rho(\vec{r}_S, z_i) = 0$ .] Eine Art Paarverteilungsfunktion  $g$

für den Schwerpunkt  $\vec{r}_S$  der äußeren Kristallschicht und die  $z$ -Komponente  $z_i$  der Position der  $\tilde{N}$  ausgezeichneten Fluidteilchen wird folgendermaßen erhalten:

$$g(\vec{r}_S, z_i) = \frac{\rho(\vec{r}_S, z_i)}{\rho_{id}(\vec{r}_S, z_i)} . \quad (\text{A.11})$$

Wegen der Translationsinvarianz des Gesamtsystems (s. o.) kann der Schwerpunkt  $\vec{r}_S$  beliebig gewählt werden, und die Verteilungsfunktion hängt nur von der Relativposition  $\vec{r} = \vec{r}_i - \vec{r}_S$  des Fluidteilchens  $i$  bezüglich des Schwerpunktes der äußeren Kristallschicht, also hier von der  $z$ -Komponente  $z = z_i - z_S$  dieser Relativposition ab:

$$g(\vec{r}_S, z_i) = g(z) . \quad (\text{A.12})$$

Der Wert  $g(z)$  gleicht der normierten Wahrscheinlichkeitsdichte, daß ein beliebiges der  $\tilde{N}$  ausgezeichneten Fluidteilchen sich an einer Relativposition mit der ungefähren  $z$ -Komponente  $z$  befindet (Normierung hinsichtlich des o. a. idealen Falls, also bezüglich der Bulk-Phase). Also gibt  $g(z)$  das Verhältnis der mittleren Teilchenzahldichte, die die ausgezeichnete Teilchensorte in einer dünnen grenzflächenparallelen Schicht in etwa mit der relativen  $z$ -Koordinate  $z$  besitzt, zum entsprechenden Bulk-Wert an, d. h.  $g(z)$  ist das in Gl. (1.287) definierte normierte Dichteprofil der betreffenden Teilchensorte. Werden die Gl.en (A.9) bis (A.12) zusammengefaßt, so ergibt sich für das normierte Dichteprofil zunächst die folgende Gl. (A.13), die dann mittels der Gl.en (A.5) und (A.4) zu Gl. (A.14) umgeformt wird:

$$g(z) = \frac{V}{\rho_{bulk} \cdot A} \cdot \iint_A \rho(\vec{r}_S, \vec{r}_i) dx_i dy_i \quad (\text{A.13})$$

$$= \frac{1}{A} \cdot \iint_A g(\vec{r}_S, \vec{r}_i) dx_i dy_i . \quad (\text{A.14})$$

Mit Gl. (A.6) folgt (unter Substitution der Komponenten  $x_i$  und  $y_i$  der Fluidteilchenposition  $\vec{r}_i$  als Integrationsvariablen durch die entsprechenden Komponenten der Relativposition  $\vec{r} = \vec{r}_i - \vec{r}_S$ ) die in Abschnitt 1.9.1 angegebene Beziehung

$$g(z) = \frac{1}{A} \cdot \iint_A g(x, y, z) dx dy . \quad (1.288)$$

## A.2 Herleitung der Gleichung (1.291)

Untersucht wird nun die effektive Wechselwirkung des Fluidteilchens  $i$ , das sich innerhalb der Fluidphase am Ort  $\vec{r}_i$  befindet, mit dem Kristall, der durch den Schwerpunkt  $\vec{r}_S$  der äußeren Kristallschicht repräsentiert wird. Dazu werden im hier betrachteten heterogenen System sowohl die Fluidteilchenposition  $\vec{r}_i$  als auch der Schwerpunkt  $\vec{r}_S$  festgehalten. Aber alle anderen Fluidteilchen (außer Teilchen  $i$ ) seien weiterhin in der Fluidphase frei beweglich. Und die Kristallteilchen seien so beweglich, daß der Schwerpunkt  $\vec{r}_S$  nicht verschoben (und das heterogene System auch hier nicht zerstört) wird. Somit befindet sich das System in einem (dynamischen) Gleichgewicht unter der Zwangsbedingung, daß  $\vec{r}_i$  und  $\vec{r}_S$  vorgegeben sind. Im kanonischen Ensemble wird die Kraft, die im Mittel auf das fixierte Fluidteilchen wirkt, analog zur Gleichung (1.290) des homogenen, isotropen Fluids berechnet, indem über die Positionen aller beweglichen Teilchen gemittelt und der so erhaltene Ausdruck der Gl. (A.15) weiter umgeformt wird:

$$\begin{aligned}
 & - \left\langle \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}^{N+M}) \right\rangle_{\vec{r}_i, \vec{r}_S \text{ fest}} \\
 &= \frac{- \int \left[ \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U(\vec{r}^{N+M}) \right] \cdot \exp[-\beta \cdot U(\vec{r}^{N+M})] d\vec{r}^{N+M-2}}{\int \exp[-\beta \cdot U(\vec{r}^{N+M})] d\vec{r}^{N+M-2}} \quad (\text{A.15})
 \end{aligned}$$

$$= \frac{k_B T \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \int \exp[-\beta \cdot U(\vec{r}^{N+M})] d\vec{r}^{N+M-2}}{\int \exp[-\beta \cdot U(\vec{r}^{N+M})] d\vec{r}^{N+M-2}} \quad (\text{A.16})$$

$$= k_B T \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \ln \left( \int \exp[-\beta \cdot U(\vec{r}^{N+M})] d\vec{r}^{N+M-2} \right) \quad (\text{A.17})$$

$$= k_B T \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \ln \left( \frac{V \cdot \tilde{N}}{\rho_{bulk}} \cdot \frac{\int \exp[-\beta \cdot U(\vec{r}^{N+M})] d\vec{r}^{N+M-2}}{\int \exp[-\beta \cdot U(\vec{r}^{N+M})] d\vec{r}^{N+M}} \right) \quad (\text{A.18})$$

$$= k_B T \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \ln g(x, y, z) \quad (\text{A.19})$$

mit den Komponenten  $x$ ,  $y$  und  $z$  des Abstandsvektors  $\vec{r} = \vec{r}_i - \vec{r}_S$ , der die relative Position des fixierten Fluidteilchens  $i$  in bezug auf den Schwerpunkt  $\vec{r}_S$  angibt [Bedeutung der anderen Symbole wie bei der Herleitung der Gl. (A.8)]. Der beim Übergang von Gl. (A.17) nach Gl. (A.18) in das Argument des natürlichen Logarithmus eingeführte konstante Faktor verschwindet (als additive Konstante) beim Differenzieren. Beim letzten Schritt von Gl. (A.18) nach Gl. (A.19) wird die Gleichung (A.8) für die Positionsverteilungsfunktion  $g(x, y, z)$  ausgenutzt.

In der folgenden Betrachtung werde der Schwerpunkt  $\vec{r}_S$  der äußeren Kristallschicht weiterhin festgehalten. Aber das Fluidteilchen  $i$  werde von einem Ort, der sich innerhalb der Fluidphase unendlich weit von der Grenzfläche entfernt befinde, derart an die Position  $\vec{r}_i$ , also an die Relativposition  $\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$  in bezug auf den Schwerpunkt  $\vec{r}_S$  bewegt, daß sich alle anderen Teilchen (unter der Zwangsbedingung jeweils vorgegebener Positionen  $\vec{r}_S$  und  $\vec{r}_i$ ) stets im (dynamischen) Gleichgewicht befinden. Die Arbeit, die bei diesem reversiblen Vorgang aufzuwenden ist und die im geschlossenen System der Änderung der Freien Energie gleicht, wird erhalten, indem die aufzuwendende Kraft, das Negative der mittleren auf das Teilchen  $i$  wirkenden Kraft, über den Weg integriert wird. Die Änderung der Freien Energie stellt also das Potential  $w(x, y, z)$  der mittleren Kraft (PMF) auf Teilchen  $i$  dar, so daß die mittlere Kraft gleich dem Term  $-\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} w(x, y, z)$  ist. Der Vergleich dieses Ausdrucks für die mittlere Kraft mit Gl. (A.19) liefert die in Abschnitt 1.9.2 angegebene Gleichung für das PMF:

$$w(\vec{r}) = w(x, y, z) = -k_B T \cdot \ln g(x, y, z) . \quad (1.291)$$



# Anhang B

## Zur Theorie der Finite-size-Effekte

In diesem Anhang werden Details zur theoretischen Betrachtung der Finite-size-Effekte trockener Netzwerke, die in Abschnitt 3.3.1 übersprungen werden, aufgeführt. Gleichung (3.3) für die Freie Energie wird im ersten Teil (Abschnitt B.1) im Detail hergeleitet. Im zweiten Teil (Abschnitt B.2) folgt die Behandlung der Diffusionsgleichung, die erhalten wird, wenn das externe auf die Polymerkette wirkende Potential  $u$  (also der Einfluß anderer Ketten) verschwindet.

### B.1 Detaillierte Herleitung der Gleichung (3.3)

Diese Darstellung folgt im wesentlichen Lit. [186]. Betrachtet werde eine Polymerkette aus  $n$  Gliedern auf einem kubischen Gitter mit dem Abstand  $a$  benachbarter Gitterpunkte; d. h. alle Kettenglieder befinden sich auf Gitterpunkten eines kubisch-primitiven Kristallgitters mit der Gitterkonstanten  $a$ , und alle Polymerbindungen besitzen die Länge  $a$ . Zusätzlich wirke ein externes Potential  $u(\vec{r})$  auf ein Kettenglied am Ort  $\vec{r}$ . Dann beträgt das statistische Gewicht einer Kettenkonfiguration

$$\exp\left(-\beta \cdot \sum_{i=1}^n u(\vec{r}_i)\right) \quad (\text{B.1})$$

mit  $\beta = (k_B T)^{-1}$ , der Boltzmann-Konstanten  $k_B$  und der Temperatur  $T$ . Sei  $Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}_n)$  die normierte (quasikanonische) Zustandssumme einer Kette, deren erstes Glied an der Position  $\vec{r}_1$  und deren letztes ( $n$ -tes) Glied an  $\vec{r}_n$  festgehalten werde, so gilt die in Abschnitt 3.3.1 angegebene Rekursionsformel

$$Q_{n+1}(\vec{r}_1, \vec{r}_{n+1}) = \frac{1}{6} \sum_{\vec{r}_n} Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}_n) \exp[-\beta u(\vec{r}_{n+1})] \quad (\text{3.1})$$

mit der Summation über die sechs nächsten Nachbarn  $\vec{r}_n$  des Gitterpunktes  $\vec{r}_{n+1}$ , denn jede Kette aus  $n+1$  Gliedern setzt sich aus einer Kette aus  $n$  Gliedern und dem  $n+1$ -ten

Glied zusammen. Falls  $n$  groß (quasikontinuierlich) ist, kann  $Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}_n)$  um  $Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}_{n+1})$  in eine Taylor-Reihe entwickelt werden:

$$\begin{aligned}
Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}_n) &= Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}_{n+1}) + (\vec{r}_n - \vec{r}_{n+1})^T \left( \vec{\nabla}_{\vec{r}} Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}) \right)_{\vec{r}=\vec{r}_{n+1}} \\
&\quad + \frac{1}{2} (\vec{r}_n - \vec{r}_{n+1})^T \left( \vec{\nabla}_{\vec{r}} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^T Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}) \right)_{\vec{r}=\vec{r}_{n+1}} (\vec{r}_n - \vec{r}_{n+1}) + \mathcal{O}(a^3) \\
&= Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}_{n+1}) + \sum_{\alpha} (r_{n,\alpha} - r_{n+1,\alpha}) \left( \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}) \right)_{\vec{r}=\vec{r}_{n+1}} \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\gamma} (r_{n,\alpha} - r_{n+1,\alpha}) \left( \frac{\partial^2}{\partial r_{\alpha} \partial r_{\gamma}} Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}) \right)_{\vec{r}=\vec{r}_{n+1}} (r_{n,\gamma} - r_{n+1,\gamma}) \\
&\quad + \mathcal{O}(a^3) . \tag{B.2}
\end{aligned}$$

Dabei sind  $\vec{r}_n$  und  $\vec{r}_n^T$  als Spalten- bzw. Zeilenvektor zu verstehen, und einige Multiplikationen im Ausdruck in Vektorschreibweise sind Matrizenmultiplikationen. In der Komponentendarstellung wird über die  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Komponenten summiert. Unter der Annahme, daß  $\beta \cdot u(\vec{r}_{n+1}) \ll 1$  ist (kleines Potential  $u(\vec{r})$  bzw. hohe Temperatur), kann der Exponentialterm in Gl. (3.1) angenähert werden. Einsetzen der Taylor-Reihe in Gl. (3.1) liefert:

$$\begin{aligned}
Q_{n+1}(\vec{r}_1, \vec{r}_{n+1}) &\approx (1 - \beta u(\vec{r}_{n+1})) \\
&\quad \cdot \left[ Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}_{n+1}) + \frac{1}{6} \sum_{\vec{r}_n} (\vec{r}_n - \vec{r}_{n+1})^T \left( \vec{\nabla}_{\vec{r}} Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}) \right)_{\vec{r}=\vec{r}_{n+1}} \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{12} \sum_{\vec{r}_n} (\vec{r}_n - \vec{r}_{n+1})^T \left( \vec{\nabla}_{\vec{r}} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^T Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}) \right)_{\vec{r}=\vec{r}_{n+1}} (\vec{r}_n - \vec{r}_{n+1}) \right] \\
&= (1 - \beta u(\vec{r}_{n+1})) \cdot \left[ Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}_{n+1}) + \frac{a^2}{6} \cdot \left( \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}) \right)_{\vec{r}=\vec{r}_{n+1}} \right] \\
&\approx Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}_{n+1}) + \frac{a^2}{6} \cdot \left( \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}) \right)_{\vec{r}=\vec{r}_{n+1}} - \beta u(\vec{r}_{n+1}) \cdot Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}_{n+1}) . \tag{B.3}
\end{aligned}$$

Dabei ist beachtet worden, daß der Vektor  $\vec{r}_n - \vec{r}_{n+1}$  gleich  $\begin{pmatrix} \pm a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ ,  $\begin{pmatrix} 0 \\ \pm a \\ 0 \end{pmatrix}$  bzw.  $\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \pm a \end{pmatrix}$  ist (punktsymmetrisches Gitter), so daß der in  $a$  lineare Term verschwindet und sich der in  $a$  quadratische Term vereinfachen läßt. Daraus folgt

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial m} Q_m(\vec{r}_1, \vec{r}_{n+1}) &\approx Q_{n+1}(\vec{r}_1, \vec{r}_{n+1}) - Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}_{n+1}) \\ &\approx \frac{a^2}{6} \left( \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}) \right)_{\vec{r}=\vec{r}_{n+1}} - \beta u(\vec{r}_{n+1}) \cdot Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}_{n+1}) \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

und somit die in Abschnitt 3.3.1 angegebene Beziehung

$$\left( \frac{\partial}{\partial n} - \frac{a^2}{6} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 + \beta u(\vec{r}) \right) Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}) = 0. \quad (\text{3.2})$$

Diese Gleichung besitzt die Form der Schrödinger-Gleichung für ein Teilchen der Masse  $m$  im zeitunabhängigen Potential  $U(\vec{r})$ :

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 - U(\vec{r}) \right) \Psi(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{B.5})$$

mit der imaginären Einheit  $i$ , der Planckschen Konstanten  $\hbar = h/2\pi$ , der Zeit  $t$  und der Wellenfunktion  $\Psi$  des Teilchens. Dabei entspricht der Kettenlänge  $n$  im quantenmechanischen Bild die Zeit, dem Ort des Kettenendes die Teilchenposition, dem temperaturabhängigen „Potential“  $\beta u(\vec{r})$  die potentielle Energie  $U(\vec{r})$  und der Zustandssumme  $Q$  die Wellenfunktion  $\Psi$ . Unter gegebenen „Anfangsbedingungen“ ( $Q$  einer Kette) liefert die Lösung der Gl. (3.2) also die Werte von  $Q$  mit zunehmender Kettenlänge (entsprechend der zeitlichen Veränderung von  $\Psi$ ). Analog zur Entwicklung von  $\Psi$  in die Wellenfunktionen der stationären Zustände ergibt die Entwicklung von  $Q_n(\vec{r}_1, \vec{r})$  in die Eigenfunktionen  $\psi_i(\vec{r}_1, \vec{r})$  des Operators  $-\frac{a^2}{6} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 + \beta u(\vec{r})$  mit den Eigenwerten  $\epsilon_i$  den Ansatz

$$Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}) = \sum_i \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}) \exp[-n\epsilon_i]. \quad (\text{B.6})$$

Etwasige Entartung kann vernachlässigt werden. Für große  $n$  liefern nur der Grund- und der erste angeregte Zustand einen signifikanten Beitrag:

$$\begin{aligned} Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}) &\approx \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}) \exp[-n\epsilon_0] + \psi_1(\vec{r}_1, \vec{r}) \exp[-n\epsilon_1] \\ &= \psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}) \exp[-n\epsilon_0] \cdot \left( 1 + \frac{\psi_1(\vec{r}_1, \vec{r})}{\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r})} \exp[-n(\epsilon_1 - \epsilon_0)] \right). \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Für die Freie Energie  $F$  folgt

$$\beta F_n = -\ln Q_n(\vec{r}_1, \vec{r}) = n\epsilon_0 - \ln(\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r})) - \ln \left( 1 + \frac{\psi_1(\vec{r}_1, \vec{r})}{\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r})} \exp[-(\epsilon_1 - \epsilon_0)n] \right) \quad (\text{B.8})$$

und daraus die in Abschnitt 3.3.1 angegebene Gleichung:

$$\beta F_n \approx n\epsilon_0 - \ln(\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r})) - \frac{\psi_1(\vec{r}_1, \vec{r})}{\psi_0(\vec{r}_1, \vec{r})} \exp[-(\epsilon_1 - \epsilon_0)n]. \quad (3.3)$$

## B.2 Diffusionsgleichung für $u(\vec{r}) \rightarrow 0$

Verswindet das Potential  $u(\vec{r})$  in Gl. (3.2), so lautet sie:

$$\left( \frac{\partial}{\partial n} - \frac{a^2}{6} \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 \right) Q_n(\vec{r} - \vec{r}_1) = 0. \quad (B.9)$$

Dabei ist auch berücksichtigt worden, daß die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Systeme wegen der zyklischen Randbedingungen translationsinvariant sind, so daß die Zustandssumme  $Q_n$  nur vom Abstandsvektor  $\vec{r} - \vec{r}_1$  abhängt. Gl. (B.9) besitzt die Form der Schrödinger-Gleichung für ein freies Teilchen bzw. der (vereinfachten) Diffusionsgleichung [138]

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} - D \vec{\nabla}_{\vec{r}}^2 \right) c(\vec{r}, t) = 0 \quad (B.10)$$

mit dem Ort  $\vec{r}$ , der Zeit  $t$ , dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und der lokalen Konzentration (Teilchenzahldichte)  $c$ . Der Anfangsbedingung (für  $t = 0$ ) der Diffusionsgleichung entspricht in etwa der Fall  $n = 1$  (nur ein „Kettenglied“ in Gl. (B.9):

$$Q_1(\vec{r}_i - \vec{r}_1) \sim \delta_{1i} \quad (B.11)$$

mit dem Kronecker-Symbol  $\delta_{1i}$  (auf einem diskreten Gitter). Bei Annahme eines Kontinuums entspricht dies der Anfangsbedingung

$$c(\vec{r}, 0) \sim \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \quad (B.12)$$

mit der Diracschen Deltadistribution  $\delta$  und der Position  $\vec{r}_0$  aller Teilchen zur Zeit  $t = 0$ , so daß die bekannte Lösung der Diffusionsgleichung auf Gl. (B.9) übertragen werden kann:

$$Q_n(\vec{r} - \vec{r}_1) = Q_n(\vec{R}) = \frac{C}{n^{3/2}} \cdot \exp \left[ \frac{-3R^2}{2a^2n} \right] \quad (B.13)$$

mit  $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}_1$  und einer Konstanten  $C$ . Daraus folgt für die Freie Energie  $F$  einer Kette

$$\beta F_n = -\ln Q_n(\vec{R}) = -\ln \frac{C}{n^{3/2}} + \frac{3R^2}{2a^2n} \quad (B.14)$$

und für die thermodynamische Kraft

$$-\vec{\nabla}_{\vec{r}} F_n = -\vec{\nabla}_{\vec{R}} F_n = \frac{-3\vec{R}}{\beta a^2 R} \cdot \frac{R}{n}. \quad (B.15)$$

Sowohl der Betrag des Abstandsvektors  $\vec{R}$  zwischen einem Teilchen in der eigentlichen Simulationsschachtel und seinem Bild in einer Nachbarschachtel als auch die Kettenlänge  $n$  sind proportional zur Länge  $L$  der Simulationsschachtel ( $R \sim L \sim n$ ). Folglich hängt die thermodynamische (rein entropische) Kraft bei  $u(\vec{r}) = 0$  (in erster Näherung) nicht von  $L$  ab, d. h. die beobachteten Finite-size-Effekte können so nicht erklärt werden.

# Anhang C

## Dokumentation des Programms *MD\_MC.f*

Das Programm *MD\_MC.f*, das im Rahmen der vorliegenden Arbeit in FORTRAN 77 geschrieben und für die in Kapitel 3 beschriebenen Simulationen von Phasengleichgewichten, Netzwerken und Gelen verwendet worden ist, wird in diesem Anhang dokumentiert (zur Beschaffung des Quelltextes: siehe Anhang D). Phasengleichgewichte werden mittels der in Abschnitt 1.6.2 beschriebenen Molekulardynamik–Monte-Carlo–Hybridmethode simuliert, wobei entweder das Gesamtvolumen der beiden kubischen Simulationsschachteln oder der Druck vorgegeben wird. Die eine mit 0 (null) bezeichnete Schachtel kann ein (quellungsmittelfreies) Netzwerk, ein Fluid aus maximal zwei atomaren Komponenten (ohne Netzwerk) oder ein Gel (durch Fluid gequollenes Netzwerk) enthalten, während sich in der anderen mit 1 (eins) bezeichneten Schachtel nur ein solches Fluid (aber kein Netzwerk) befinden kann. Das kovalent gebundene, defektfreie Netzwerk besteht aus regelmäßig verknüpften zwei- bzw. sechsfach koordinierten Wechselwirkungszentren (siehe Abschnitt 3.2). Alle nichtbindenden Wechselwirkungen werden mit dem Lennard-Jones(LJ)-Potential und alle bindenden Wechselwirkungen zwischen Netzwerkteilchen mit dem harmonischen Federpotential beschrieben. Also kann mit dem Programm *MD\_MC.f* sowohl das Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht eines LJ-Reinstoffes oder einer binären LJ-Mischung als auch die Quellung des Netzwerkes durch ein solches LJ-Fluid simuliert werden.

Das Programm *MD\_MC.f* bietet auch die Möglichkeit, beide Simulationsschachteln zu entkoppeln, so daß zwei voneinander unabhängige *NVE*-, *NVT*- oder *NpT*-Molekulardynamik-Simulationen in jeweils einer Schachtel durchgeführt werden können. Falls eine Schachtel keine Teilchen enthält, wird eine einzelne Simulation ausgeführt, so daß z. B. ein trockenes Netzwerk simuliert werden kann. Bei solchen *NVE*-, *NVT*- und *NpT*-Simulationen kann auch das chemische Potential der Fluidkomponenten bestimmt werden. Das chemische Exzeßpotential wird im Programm *MD\_MC.f* mit der Testteilchen-Methode von Widom ermittelt.

Soll ein neues System simuliert werden, so wird auch die Startkonfiguration mit dem Programm *MD\_MC.f* erzeugt, so daß dazu kein Hilfsprogramm benötigt wird. In *MD\_MC.f* werden keine Einheiten vorgegeben, so daß der Benutzer ein beliebiges Einheitensystem

(z. B. Lennard-Jones-Einheiten) wählen kann und bei den Zahlenwerten der Eingabevariablen auf Konsistenz achten muß. Auch der Zahlenwert der Boltzmann-Konstanten in den gewählten Einheiten ist vom Benutzer zu definieren. Alle ausgegebenen Zahlenwerte entsprechen dem jeweiligen Einheitensystem.

Bei FORTRAN-Programmen gibt es die weit verbreitete (aber nicht vorgeschriebene) Konvention, daß alle benannten Konstanten und Variablen, deren Namen mit einem der Buchstaben I, J, K, L, M und N beginnen, ganze Zahlen repräsentieren und alle anderen benannten Konstanten und Variablen reelle Zahlen darstellen. Diese Konvention wird im Programm *MD\_MC.f* in den allermeisten Fällen eingehalten (reelle Zahlen jeweils „doppelt genau“). Entspricht einer der in den folgenden Abschnitten dieser Dokumentation aufgelisteten Konstanten- bzw. Variablennamen nicht dieser Typkonvention, so wird der jeweilige Variablentyp explizit angegeben.

## C.1 Eingabebeschreibung

Die einzugebenden Daten werden nicht in einer vom ausführbaren Programm einzulesenden Datei gespeichert, sondern im Quelltext definiert, so daß vor jeder Programmausführung der Quelltext an den beiden unten angegebenen Stellen zu editieren und das Programm zu kompilieren ist. Bei der Fortsetzung einer Simulation wird selbstverständlich die Konfigurationsdatei des Vorgängerlaufs eingelesen. Dieser Konfigurationsdatei, die das in Abschnitt C.2 beschriebene Format besitzt, wird die Dateinummer 8 zugewiesen.

### Ausgabedateinamen

Die Namen der Dateien, in die die Simulationsergebnisse ausgegeben werden sollen und die in Abschnitt C.2 detailliert beschrieben werden, werden im Hauptprogramm in den Zeilen zwischen den Kommentaren „Beginn: Dateinamen“ und „Ende: Dateinamen“ festgelegt. Die Datei für Energien etc. der Schachtel 0 (ggf. Netzwerkschachtel) erhält die Dateinummer 10, während der Datei für Energien etc. der Schachtel 1 (stets Fluidschachtel) die Dateinummer 11 zugeordnet wird. Die Datei für chemische Potentiale etc. erhält die Nummer 15 und die Teilchenüberführungsdatei die Nummer 18. Mit dem Namen der Konfigurationsdatei, die spätestens am Ende der Simulation abzuspeichern ist, wird die Zeichenkettenvariable *RESTFL* belegt. Zumindest eine der beiden Dateien für Energien etc. und die Konfigurationsdatei werden in jedem Fall angelegt, die anderen Dateien nur bei Bedarf (siehe Abschnitt C.2).

### Eingabevariablen

Alle vom Programm *MD\_MC.f* benötigten veränderlichen Daten (außer den o. a. Ausgabedateinamen) werden im Unterprogramm *READIN* in den Zeilen zwischen den Kommentaren „Beginn: Eingabe“ und „Ende: Eingabe“ definiert. Diese Variablen werden im folgenden aufgezählt, und ihre Bedeutung wird erläutert.

ENSMBL	(Zeichenkettenvariable) simuliertes „ <b>Ensemble</b> “ <sup>1</sup> , d.h. Festlegung, welche makroskopischen Größen konstant zu halten sind; mögliche Werte:												
	<table> <tr> <td>'NVE-NVE'</td> <td>zwei unabhängige <i>NVE</i>-Molekulardynamik(MD)-Simulationen oder (bei einer leeren Schachtel) eine <i>NVE</i>-MD-Simulation</td> </tr> <tr> <td>'NVT-NVT'</td> <td>zwei unabhängige <i>NVT</i>-MD-Simulationen oder eine <i>NVT</i>-MD-Simulation</td> </tr> <tr> <td>'NPT-NPT'</td> <td>zwei unabhängige <i>NpT</i>-MD-Simulationen oder eine <i>NpT</i>-MD-Simulation</td> </tr> <tr> <td>'NVtotT'</td> <td>Teilchenzahl(en) in jeder einzelnen Schachtel, Gesamtvolumen beider Schachteln und Temperatur vorgegeben, also Volumenaustausch ohne Teilchenüberführung (nur zu Testzwecken)</td> </tr> <tr> <td>'NtotVtotT'</td> <td>Molekulardynamik(MD)–Monte-Carlo(MC)–Hybridmethode nach Abschnitt 1.6.2 bei vorgegebenem Gesamtvolumen beider Schachteln</td> </tr> <tr> <td>'NtotPT'</td> <td>MD-MC-Hybridmethode bei vorgegebenem Druck</td> </tr> </table>	'NVE-NVE'	zwei unabhängige <i>NVE</i> -Molekulardynamik(MD)-Simulationen oder (bei einer leeren Schachtel) eine <i>NVE</i> -MD-Simulation	'NVT-NVT'	zwei unabhängige <i>NVT</i> -MD-Simulationen oder eine <i>NVT</i> -MD-Simulation	'NPT-NPT'	zwei unabhängige <i>NpT</i> -MD-Simulationen oder eine <i>NpT</i> -MD-Simulation	'NVtotT'	Teilchenzahl(en) in jeder einzelnen Schachtel, Gesamtvolumen beider Schachteln und Temperatur vorgegeben, also Volumenaustausch ohne Teilchenüberführung (nur zu Testzwecken)	'NtotVtotT'	Molekulardynamik(MD)–Monte-Carlo(MC)–Hybridmethode nach Abschnitt 1.6.2 bei vorgegebenem Gesamtvolumen beider Schachteln	'NtotPT'	MD-MC-Hybridmethode bei vorgegebenem Druck
'NVE-NVE'	zwei unabhängige <i>NVE</i> -Molekulardynamik(MD)-Simulationen oder (bei einer leeren Schachtel) eine <i>NVE</i> -MD-Simulation												
'NVT-NVT'	zwei unabhängige <i>NVT</i> -MD-Simulationen oder eine <i>NVT</i> -MD-Simulation												
'NPT-NPT'	zwei unabhängige <i>NpT</i> -MD-Simulationen oder eine <i>NpT</i> -MD-Simulation												
'NVtotT'	Teilchenzahl(en) in jeder einzelnen Schachtel, Gesamtvolumen beider Schachteln und Temperatur vorgegeben, also Volumenaustausch ohne Teilchenüberführung (nur zu Testzwecken)												
'NtotVtotT'	Molekulardynamik(MD)–Monte-Carlo(MC)–Hybridmethode nach Abschnitt 1.6.2 bei vorgegebenem Gesamtvolumen beider Schachteln												
'NtotPT'	MD-MC-Hybridmethode bei vorgegebenem Druck												
IREST	Schalter, mit dem die Herkunft des Anfangszustandes (der Startkonfiguration) angegeben wird; mögliche Werte:												
	<table> <tr> <td>0</td> <td>Beginn einer neuen Simulation: Erzeugung des Anfangszustandes durch das Programm <i>MD_MC.f</i></td> </tr> <tr> <td>1</td> <td>Fortsetzung bzw. Wiederaufnahme (engl. „<b>restart</b>“) einer Simulation: Einlesen der Konfigurationsdatei der vorangegangenen Simulation</td> </tr> </table>	0	Beginn einer neuen Simulation: Erzeugung des Anfangszustandes durch das Programm <i>MD_MC.f</i>	1	Fortsetzung bzw. Wiederaufnahme (engl. „ <b>restart</b> “) einer Simulation: Einlesen der Konfigurationsdatei der vorangegangenen Simulation								
0	Beginn einer neuen Simulation: Erzeugung des Anfangszustandes durch das Programm <i>MD_MC.f</i>												
1	Fortsetzung bzw. Wiederaufnahme (engl. „ <b>restart</b> “) einer Simulation: Einlesen der Konfigurationsdatei der vorangegangenen Simulation												
ISEED	Zufallszahl als Startwert für den verwendeten Zufallszahlengenerator (engl. „random number <b>seed</b> “)												
BOLTZ	Boltzmann-Konstante $k_B$												

Zur Erzeugung des Anfangszustandes (bei IREST = 0) werden die folgenden Variablen benötigt:

NUCNET	Anzahl der Einheitszellen (engl. „ <b>number of unit cells</b> “) des voll ausgedehnten Netzwerkes (engl. „ <b>network</b> “) in jede der drei Raumrichtungen (siehe Abschnitt 3.2); NUCNET = 0 bei Simulation ohne Netzwerk
--------	--

---

<sup>1</sup>Der Begriff „Ensemble“ wird hier in Anführungszeichen gesetzt, denn die Verteilung der durch das Programm *MD\_MC.f* erzeugten Zustände entspricht im allg. keinem der üblichen Ensembles der statistischen Mechanik.

NNETBND	Anzahl $n_B$ der Netzwerkbindungen (engl. „number of <b>network bonds</b> “) zwischen zwei benachbarten Verzweigungsstellen, d. h. Anzahl solcher Bindungen je Einheitszelle des voll ausgedehnten Netzwerks in jede der drei Raumrichtungen
NATOM( $i,j$ )	Anzahl $N_i^{(j)}$ der Teilchen bzw. Atome (engl. „number of <b>atoms</b> “) des $i$ -ten Fluids (ggf. Lösungs- oder Quellungsmittels) in der Schachtel $j$ (zu Beginn der Simulation) <sup>2</sup> ; insgesamt vier Zahlen für $i = 1, 2$ und $j = 0, 1$ ; Nullsetzung einzelner bzw. aller Werte bei Fehlen eines Fluids bzw. beider Fluide in einer Schachtel bzw. in beiden Schachteln
BOXL( $i$ )	(anfängliche) Länge $L^{(i)}$ der kubischen Simulationsschachtel $i$ (engl. „ <b>box length</b> “); $i = 0, 1$
TEMPST	ungefähre Temperatur des Anfangszustandes (engl. „ <b>temperature of starting configuration</b> “)

Zur Fortsetzung einer Simulation (bei IREST = 1) wird stattdessen die folgende Variable gebraucht:

CONFIL	(Zeichenkettensvariable) Name der Konfigurationsdatei (engl. „ <b>configuration file</b> “) der vorangegangenen Simulation, also der Datei, die die Daten des Anfangszustandes enthält
--------	--

Durch die folgenden Größen wird das simulierte Modell charakterisiert. Dabei umfaßt die Teilchensorte 0 (null) alle Netzwerkteilchen (unabhängig von ihrer Netzwerkkoordinationszahl), und die Teilchen des ersten und zweiten Fluids gehören zur Sorte 1 bzw. 2.

R0NET	Gleichgewichtsabstand $r_0$ verbundener Netzwerkknotten (Bindungslänge)
FKNET	<b>halbe</b> Kraftkonstante $\frac{1}{2}k_f$ der Netzwerkbindung
EPSILON( $i,i$ )	Energieparameter $\epsilon_i$ der Lennard-Jones(LJ)-Wechselwirkung zwischen identischen <sup>3</sup> Teilchen der Sorte $i$ ; $i = 0, 1, 2$
SIGMA( $i,i$ )	Abstandsparameter $\sigma_i$ der LJ-Wechselwirkung zwischen identischen <sup>3</sup> Teilchen der Sorte $i$ ; $i = 0, 1, 2$
AMASS( $i$ )	Masse $m_i$ eines Teilchens der Sorte $i$ ; $i = 0, 1, 2$
RCUT	Wechselwirkungsgrenze $r_{cut}$ für alle LJ-Wechselwirkungen

Die thermodynamischen Bedingungen sind ggf. durch die folgenden intensiven Variablen festzulegen:

T0	Soll-Temperatur $T_0$ (bei ENSMBL $\neq$ 'NVE-NVE')
P0	Soll-Druck $p_0$ (falls ENSMBL = 'NPT-NPT' oder 'NtotPT')

<sup>2</sup>Die Netzwerkteilchenzahl NATOM(0,0) wird im Unterprogramm *GENCON* berechnet.

<sup>3</sup>Die LJ-Energie- und -Abstandsparameter der Kreuzwechselwirkung unterschiedlicher Teilchen werden im Unterprogramm *READIN* berechnet.

Die Simulation zu unterteilen, kann insbesondere bei der Berechnung chemischer Potentiale sinnvoll sein, und beim Einsatz der Molekulardynamik–Monte-Carlo–Hybridmethode ist es sogar notwendig. Die chemischen Potentiale werden jeweils nur über den jeweiligen MD-Teillauf akkumuliert, so daß in mehreren Teilläufen verschiedene (unabhängige) Werte erhalten werden können. Bei der MD-MC-Hybridmethode besteht jeder Simulationsteil aus einem MD-Teillauf und einem Aufruf des Unterprogramms zur MC-Teilchenüberführung, so daß ein solcher Teillauf nicht allzu viele MD-Schritte bzw. Teilchenüberführungsversuche umfassen kann.

NRUN            Anzahl der Teilläufe (engl. „**number of partial runs**“)

Die folgenden Variablen beschreiben die Molekulardynamik bzw. einen einzelnen MD-Teillauf.

DT	MD-Zeitschritt $\Delta t$
NSTEP	Anzahl der Zeitschritte (engl. „ <b>number of time steps</b> “) in einem MD-Teillauf (also insgesamt $\text{NRUN} \cdot \text{NSTEP}$ MD-Zeitschritte in der gesamten Simulation)
NSTOE	Nach jedem NSTOE-ten Zeitschritt werden die momentanen Größen in die Datei(en) für Energien etc. (siehe Abschnitt C.2) ausgegeben (engl. „ <b>storing energy</b> “).
NREST	Nach jedem NREST-ten Zeitschritt (und am Schluß der gesamten Simulation) wird der momentane Zustand (Teilchenpositionen, Geschwindigkeiten etc.) in der Konfigurationsdatei (engl. „ <b>restart file</b> “, siehe Abschnitt C.2) abgespeichert, wobei die vorige Konfigurationsdatei überschrieben wird.
TAUT	Temperaturrelaxationszeit $\tau_T$ des Berendsen-Thermostaten (nur bei $\text{ENSMBL} \neq \text{'NVE-NVE'}$ relevant)
TAUP( $i$ )	Druckrelaxationszeit $\tau_p$ des Berendsen-Barostaten für die Simulationsschachtel $i$ ; $i = 0, 1$ (nur relevant, falls $\text{ENSMBL} \neq \text{'NVE-NVE'}$ und $\text{ENSMBL} \neq \text{'NVT-NVT'}$ )
KAPPAT( $i$ )	(reelle Variable) isotherme Kompressibilität $\kappa_T$ des Systems in der Schachtel $i$ ; $i = 0, 1$ (nur relevant, falls $\text{ENSMBL} \neq \text{'NVE-NVE'}$ und $\text{ENSMBL} \neq \text{'NVT-NVT'}$ )
TOLCM	Maximalwert (Toleranz, engl. „ <b>tolerance</b> “) für den Anteil der kinetischen Energie, die aus der Translation des Schwerpunktes (engl. „ <b>centre of mass</b> “), also des Gesamtsystems resultiert, an der gesamten kinetischen Energie (nur bei $\text{ENSMBL} \neq \text{'NVE-NVE'}$ relevant, vgl. Abschnitt 1.4.5.1)
GAMMA( $i$ )	Gewichtungsfaktor $\gamma$ , mit dem der Listenkugelradius der Verlet-Nachbarschaftsliste für die Simulationsschachtel $i$ nach Gl. (1.108) berechnet wird; $0 < \gamma \leq 1$ ; $i = 0, 1$

Wird die MD-MC-Hybridmethode eingesetzt (ENSMBL = 'NtotVtotT' oder 'NtotPT'), so wird der Monte-Carlo-Teil zur Teilchenüberführung durch die folgenden Variablen charakterisiert.

NTRANS	Anzahl (engl. „ <b>number</b> “) aller Teilchenüberführungsversuche (engl. „attempted particle <b>transfers</b> “) innerhalb eines Simulationsteils mit einem MD-Teillauf, also bei einem Aufruf des MC-Unterprogramms
PTRNS1	Wahrscheinlichkeit (engl. „ <b>probability</b> “), daß bei einem Überführungsversuch (engl. „attempted <b>transfer</b> “) ein Teilchen des ersten Fluids (der Teilchensorte <b>1</b> ) ausgewählt wird (nur bei zwei Fluiden relevant)

Wenn in den beiden Simulationsschachteln zwei voneinander unabhängige *NVE*-, *NVT*- oder *NpT*-MD-Simulationen ausgeführt werden oder solch eine Simulation in einer Schachtel durchgeführt wird (ENSMBL = 'NVE-NVE', 'NVT-NVT' oder 'NPT-NPT'), können die chemischen Potentiale des Fluids bzw. der Fluide ermittelt werden. Durch die folgenden Variablen wird die Berechnung der chemischen Potentiale gesteuert.

NCALCP	Schalter zur Festlegung, ob chemische Potentiale berechnet und wieviele Konfigurationen dazu ggf. benutzt werden; mögliche Werte:
0	<b>keine</b> Berechnung chemischer Potentiale (engl. „ <b>calculation of chemical potentials</b> “)
1, 2, 3, ...	Jede NCALCP-te Konfiguration der MD-Simulation wird bei der Berechnung chemischer Potentiale (incl. Testteilchen-Einsetzung) berücksichtigt, indem nach jedem NCALCP-ten Zeitschritt die entsprechenden Akkumulatoren aktualisiert werden.
NINSRT( <i>i,j</i> )	Anzahl der Geisterteilchen des <i>i</i> -ten Fluids, die bei jeder berücksichtigten Konfiguration in die Simulationsschachtel <i>j</i> eingesetzt (engl. „ <b>inserted</b> “) werden; <i>i</i> = 1, 2; <i>j</i> = 0, 1
NSTOCP	Nach jedem NSTOCP-ten MD-Zeitschritt werden die im Verlaufe des jeweiligen MD-Teillaufs akkumulierten chemischen Potentiale sowie weitere in Abschnitt C.2 angegebene Größen in der Datei für chemische Potentiale etc. abgespeichert (engl. „ <b>storing chemical potentials</b> “).

## C.2 Ausgabebeschreibung

Alle Daten werden formatiert (in menschenlesbarer Form) ausgegeben.

### Datei(en) für Energien etc.

Für jede nichtleere Simulationsschachtel wird jeweils eine Datei für Energien etc. in Tabellenform erzeugt. Im Anschluß an zwei Kommentarzeilen werden nach jedem NSTOE-ten Zeitschritt der MD-Simulation die momentanen Werte der Energien, Temperatur(en), Drücke, Teilchenzahlen usw. in jeweils einer Zeile ausgegeben. In welchen Spalten die einzelnen Größen stehen, wird in Tab. C.1 angegeben. Die FORTRAN-Formatbeschreiber lauten (I10, 15 E17.8, 4 I10) bei der Schachtel-0-Datei mit der Dateinummer 10 sowie (I10, 13 E17.8, 3 I10) bei der Schachtel-1-Datei mit der Dateinummer 11.

### Datei für chemische Potentiale etc.

Genau dann, wenn in einer MD-Simulation chemische Potentiale berechnet werden (NCALCP > 0), wird eine tabellarische Datei für chemische Potentiale etc. mit der Dateinummer 15 und einer Kommentarzeile als Tabellenkopf angelegt. Nach jedem NSTOCP-ten Zeitschritt werden die über den aktuellen MD-Teillauf akkumulierten Mittelwerte des chemischen Potentials beider Fluide in beiden Schachteln ausgegeben. In allen vier Fällen werden auch die akkumulierten Mittelwerte des idealen Anteils, des unmittelbar mit Gl. (1.148) berechneten Anteils des chemischen Exzeßpotentials und der Kontinuumskorrektur zum chemischen Exzeßpotential abgespeichert. Zusätzlich werden einige Größen, deren Durchschnitte zur Bestimmung chemischer Potentiale gebraucht werden, zwischen zwei unmittelbar aufeinanderfolgenden Speicherungen chemischer Potentiale, also jeweils über einen Zeitraum von NSTOCP MD-Schritten gemittelt und in derselben Zeile wie die chemischen Potentiale ausgegeben. Mit Hilfe dieser (nicht akkumulierten) Kurzzeit-Mittelwerte können die chemischen Potentiale neu berechnet werden, so daß sie nachträglich über Teilabschnitte eines MD-Teillaufs oder über mehrere MD-Teilläufe akkumuliert werden können. Bei diesen kurzfristig gemittelten Größen handelt es sich um das Volumen beider Simulationsschachteln (nur bei  $NpT$ -Simulationen, sonst konstantes Schachtelvolumen abgespeichert), um die momentane Temperatur in beiden Schachteln (nur bei  $NVE$ -Simulationen, sonst Soll-Temperatur ausgegeben) und um den Zähler im Argument des Logarithmus der Gl. (1.148) zur Ermittlung des chemischen Exzeßpotentials, d. h. um den in beiden Schachteln für beide Fluidteilchensorten berechneten Term

$$\left\langle V \cdot T^{3/2} \cdot \exp \left[ -\frac{\phi(\{\vec{r}\}, \vec{r}_{N+1})}{k_B T} \right] \right\rangle \quad (\text{C.1})$$

(Bedeutung der Symbole: siehe Abschnitt 1.5.3). Welche Größe in welcher Spalte der Datei für chemische Potentiale etc. zu finden ist, wird in Tab. C.2 aufgelistet. Wenn eine Fluidkomponente in einer Schachtel fehlt, so werden statt des entsprechenden chemischen Potentials und dessen Anteile sowie anstelle des Terms (C.1) Nullen abgespeichert. Bei

Tabelle C.1: Spaltenbelegung der Datei(en) für Energien etc.: Einige netzwerkspezifische Größen werden nur in der Datei der Schachtel 0 abgespeichert;  $i$  = Schachtelnummer im Variablennamen ( $i = 0, 1$ ).

Größe, deren momentaner (engl. „instantaneous“) Wert ausgegeben wird	Variablenname im Programm	Spaltennummer in Datei der	
		Schachtel 0	Schachtel 1
Nummer des Zeitschrittes (engl. „time <b>step</b> “) im jeweiligen MD- <b>Teillauf</b>	ISTEP	1	1
Zeit $t$ der <b>gesamten</b> Simulation	TIME	2	2
Volumen $V$	VOL( $i$ )	3	3
Gesamtenergie $E$ (engl. „total energy“)	ETOT( $i$ )	4	4
(gesamte) kinetische Energie $K$	EKIN( $i$ )	5	5
kinetische Energie der Translation des Schwerpunkts (engl. „centre of mass“)	ECM( $i$ )	6	6
potentielle Energie $U$	EPOT( $i$ )	7	7
Beitrag $U^{bond}$ der Netzwerkbindungen zu $U$	ENET	8	
direkt berechneter Beitrag der LJ-Wech- selwirkungen zu $U$	ELJ( $i$ )	9	8
Langreichweiterektur (engl. „long- range correction“) $U_{LRC}^{LJ}$ zu $U$	ELRC( $i$ )	10	9
Temperatur $T$	TINST( $i$ )	11	10
Druck $p$	PINST( $i$ )	12	11
idealer (engl. „ideal“) Druck	PID( $i$ )	13	12
Beitrag der Netzwerkbindungen zum Exzeßdruck	PNET	14	
direkt berechneter Beitrag der LJ-Wech- selwirkungen zum Exzeßdruck	PLJ( $i$ )	15	13
Langreichweiterektur $p_{LRC}^{LJ}$ zum Exzeßdruck	PLRC( $i$ )	16	14
Anzahl aller Teilchen in der jeweiligen Schachtel (engl. „box“)	NATOMB( $i$ )	17	15
Anzahl $N_{net}$ der Netzwerkteilchen	NATOM(0,0)	18	
Anzahl $N_1$ der Teilchen des ersten Fluids	NATOM(1, $i$ )	19	16
Anzahl $N_2$ der Teilchen des 2ten Fluids	NATOM(2, $i$ )	20	17

Tabelle C.2: Spaltenbelegung der Datei für chemische Potentiale etc.

Ausgegebene Größe	Variablenname im Programm	Spalten- nummer(n)
Nummer des Zeitschrittes (engl. „time <b>step</b> “) im jeweiligen MD- <b>Teillauf</b>	ISTEP	1
Zeit $t$ der <b>gesamten</b> Simulation	TIME	2
Über den aktuellen MD- <b>Teillauf</b> akkumulierte Mittelwerte:		
(gesamtes) chemisches Potential (engl. „ <b>total chemical potential</b> “) der Fluide 1 und 2 in den Schachteln 0 und 1 in der Reihenfolge $\mu_1^{(0)}, \mu_2^{(0)}, \mu_1^{(1)}, \mu_2^{(1)}$	( ( CHPTOT( $i,j$ ), $i = 1, 2$ ), $j = 0, 1$ )	3 – 6
idealer (engl. „ <b>ideal</b> “) Anteil der chemischen Potentiale (Reihenfolge analog)	( ( CHPID( $i,j$ ), $i = 1, 2$ ), $j = 0, 1$ )	7 – 10
direkt berechneter Anteil der chemischen Exzeß(engl. „ <b>excess</b> “)potentiale (Reihenfolge analog)	( ( CHPEX( $i,j$ ), $i = 1, 2$ ), $j = 0, 1$ )	11 – 14
Langreichweitekorrektur (engl. „ <b>long-range correction</b> “) der chemischen Exzeßpotentiale (Reihenfolge analog)	( ( CHPLRC( $i,j$ ), $i = 1, 2$ ), $j = 0, 1$ )	15 – 18
(Nicht akkumulierte) Kurzzeit-Mittelwerte (engl. „ <b>averages</b> “):		
Volumen $V^{(0)}$ und $V^{(1)}$ der Schachteln	( AVEVOL( $i$ ), $i = 0, 1$ )	19 + 20
Temperatur $T^{(0)}$ und $T^{(1)}$ der Schachteln	( AVETMP( $i$ ), $i = 0, 1$ )	21 + 22
Zähler (engl. „ <b>numerator</b> “) im Argument des Logarithmus der Gl. (1.148), also der Term (C.1), für die Fluide 1 und 2 in den Schachteln 0 und 1 (Reihenfolge wie bei den chemischen Potentialen)	( ( AVENUM( $i,j$ ), $i = 1, 2$ ), $j = 0, 1$ )	23 – 26

einer leeren Schachtel wird statt der Durchschnitte von Volumen und Temperatur eine -1 ausgegeben. Der FORTRAN-Formatbeschreiber lautet (I10, 25 E17.8).

## Teilchenüberführungsdatei

Wenn die Molekulardynamik–Monte-Carlo–Hybridmethode eingesetzt wird (ENSMBL = 'NtotVtotT' oder 'NtotPT') und Teilchen zwischen den beiden Simulationsschachteln überführt werden (können), so wird eine Datei zur Speicherung von Daten, mit denen der MC-Teilchenaustausch charakterisiert wird, erzeugt. Diese Teilchenüberführungsdatei mit der Dateinummer 18 besitzt die Form einer Tabelle mit einer Kommentarzeile als Tabellenkopf. Für beide Fluide werden die Anzahl versuchter und akzeptierter Teilchentransfers im aktuellen Simulationsteil sowie die Überführungswahrscheinlichkeit ge-

Tabelle C.3: Spaltenbelegung der Teilchenüberführungsdatei:  $i$  = Teilchensortenummer (auch in Variablennamen),  $i = 1, 2$  für das erste bzw. zweite Fluid.

Ausgegebene Größe	Variablenname im Programm	Spaltennummer der Daten des	
		1. Fluids	2. Fluids
Zeit $t$ der <b>gesamten</b> Simulation	TIME	1	
Zahl der Versuche (engl. „ <b>number of trials</b> “), ein Teilchen des $i$ -ten Fluids zu überführen	NTRIAL( $i$ )	2	5
Anzahl akzeptierter Versuche (engl. „ <b>number of accepted trials</b> “), ein Teilchen des $i$ -ten Fluids zu überführen	NACCPT( $i$ )	3	6
Akzeptanzwahrscheinlichkeit (engl. „ <b>probability of acceptance</b> “) für Überführung eines Teilchens des $i$ -ten Fluids	PACCPT( $i$ )	4	7

meinsam mit der am Ende des MD-Teillaufs erreichten Simulationszeit in einer Zeile ausgegeben, sobald das Ende des Unterprogramms zur Teilchenüberführung erreicht, also der jeweilige Simulationsteil abgeschlossen wird. Welche Daten in welcher Spalte der Teilchenüberführungsdatei zu finden sind, ist Tab. C.3 zu entnehmen. Wird innerhalb eines Simulationsteils kein Versuch unternommen, ein Teilchen der Sorte  $i$  von einer Schachtel in die andere zu überführen, [NTRIAL( $i$ ) = 0, z. B. weil das System kein solches Teilchen enthält] so wird der entsprechenden Akzeptanzwahrscheinlichkeit der Wert  $-1$  zugewiesen. Der FORTRAN-Formatbeschreiber lautet (E15.8, 2 I12, E17.8, 2 I12, E17.8).

## Konfigurationsdatei

Alle Daten, mit denen der mechanische Zustand des simulierten Systems zu einem Zeitpunkt vollständig beschrieben wird und die zur Fortsetzung bzw. Wiederaufnahme (engl. „restart“) der Simulation benötigt werden, werden in der Konfigurationsdatei abgespeichert. Trotz der deutschen Bezeichnung „Konfigurationsdatei“ enthält diese Datei also keinen Konfigurations-, sondern einen Phasenraumpunkt. Häufig wird die Konfigurationsdatei mit dem englischen Begriff „restart file“ bezeichnet. Bei Simulationen mit dem Programm MD\_MC.f werden die Phasenraumpunkte abwechselnd in zwei verschiedenen Dateien ausgegeben, so daß auch dann, wenn die Programmausführung (z. B. wegen eines „Computerabsturzes“ oder Stromausfalls) gerade bei der Ausgabe eines Phasenraumpunktes in eine Konfigurationsdatei abgebrochen wird, die entsprechende Simulation mit den Daten der anderen Konfigurationsdatei fortgesetzt werden kann. Der Name der einen Konfigurationsdatei wird vom Benutzer direkt mit der Zeichenkettenvariable RESTFL festgelegt, und der Name der anderen Datei ergibt sich durch Anhängen von „\_save“ an den Namen der ersten. Beiden Konfigurationsdateien wird die Dateinummer 20 zugeordnet (möglich, da niemals beide Dateien gleichzeitig geöffnet sind). Während eines

Molekulardynamik-Teillauf wird der jeweilige momentane mechanische Zustand nach jedem NREST-ten Zeitschritt in eine der beiden Konfigurationsdateien ausgegeben, und am Schluß der gesamten Simulation aus NRUN Teilläufen wird der erreichte Phasenraumpunkt nacheinander in beiden Dateien abgespeichert. Im folgenden wird der Inhalt der Konfigurationsdatei aufgeführt:

- eine Kommentarzeile;
- Zeit  $t$  (gesamte bisherige Simulationsdauer), Netzwerkteilchenzahl  $N_{net}$  sowie Teilchenzahlen  $N_1^{(0)}$ ,  $N_2^{(0)}$ ,  $N_1^{(1)}$  und  $N_2^{(1)}$  der Fluide 1 und 2 in den Schachteln 0 und 1 in einer Zeile:  
TIME, NATOM(0,0), NATOM(1,0), NATOM(2,0), NATOM(1,1), NATOM(2,1)  
mit FORTRAN-Formatbeschreiber (E18.8, 5 I8);
- eine Kommentarzeile;
- Positionen  $\{\vec{r}\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N$  aller  $N$  simulierten Teilchen, und zwar zunächst die Orte der  $N_{net}$  Netzwerkteilchen, anschließend diejenigen der  $N_1^{(0)} + N_1^{(1)}$  Teilchen des ersten Fluids und zuletzt die Positionen der  $N_2^{(0)} + N_2^{(1)}$  Teilchen des zweiten Fluids; jeweils  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Komponente einer Teilchenposition in einer Zeile, also insgesamt  $N$  Zeilen:  
( RX( $i$ ), RY( $i$ ), RZ( $i$ ),  $i = 1, N$  )  
mit FORTRAN-Formatbeschreiber (3 E18.8);
- eine Kommentarzeile;
- Längen  $L^{(0)}$  und  $L^{(1)}$  beider Simulationsschachteln in einer Zeile:  
BOXL(0), BOXL(1)  
mit FORTRAN-Formatbeschreiber (2 E18.8);
- eine Kommentarzeile;
- Geschwindigkeiten  $\{\vec{v}\}$  der  $N$  Teilchen in derselben Weise wie die Positionen:  
( VX( $i$ ), VY( $i$ ), VZ( $i$ ),  $i = 1, N$  )  
mit FORTRAN-Formatbeschreiber (3 E18.8);
- eine Kommentarzeile;
- jeweilige Aufenthaltsschachtel der Fluidteilchen (Netzwerk in Schachtel 0, Teilchen wie bei den Positionen durchnummeriert); bis zu 30 Schachtelnummern pro Zeile:  
( INBOX( $i$ ),  $i = N_{net}+1, N$  )  
mit FORTRAN-Formatbeschreiber (30 I2);

- eine Kommentarzeile;
- Netzwerkkonnektivität, d. h. Information, welche Netzwerkteilchen unmittelbar miteinander verbunden sind; zwei Informationsblöcke:
  - Anzahl der Bindungen (engl. „**number of bonds**“) eines jeden Netzwerkteilchens zu Netzwerkteilchen höherer Teilchennummer (Numerierung wie bei den Positionen); bis zu 30 Zahlen je Zeile:  
 ( NBONDS( $i$ ),  $i = 1, N_{net}$  )  
 mit FORTRAN-Formatbeschreiber (30 I2);
  - Bindungspartner höherer Teilchennummer des ersten, zweiten, dritten usw. Netzwerkteilchens, also eine Art Netzwerkbindungsliste (engl. „**network bond list**“); bis zu zehn Zahlen pro Zeile:  
 ( ( NETLIST( $i,j$ ),  $i = 1, \text{NBONDS}(j)$  ),  $j = 1, N_{net}$  )  
 mit FORTRAN-Formatbeschreiber (10 I6).

## C.3 Konstanten und häufige programminterne Variablen

### Benannte Konstanten

Die beiden folgenden (ggf. anzupassenden) Konstanten dienen zur Definition von Feldweiten (Indexbereichen):

- MAXATM = Höchstzahl aller in beiden Simulationsschachteln enthaltenen Teilchen bzw. Atome (engl. „**maximum number of atoms**“) und  
 MAXNBR = Höchstzahl von Einträgen in der Nachbarschaftsliste einer einzelnen Schachtel (engl. „**maximum number of neighbours**“).

### Globale Variablen

Die in benannten COMMON-Blöcken gespeicherten und übergebenen Felder, also die globalen Variablen des Programms, werden in Tab. C.4 aufgeführt. Hier werden nur die zur Implementierung der Verlet-Nachbarschaftsliste benötigten Felder LIST, INDEX und NEIGHB im COMMON-Block LISTS im Detail behandelt. Da jedes Teilchen sich bei allen MD-Schritten in genau einer Simulationsschachtel befindet und nur mit den anderen Teilchen in derselben Schachtel wechselwirkt, werden zwei getrennte Nachbarschaftslisten für die beiden Schachteln verwendet (und nach jedem Aufruf des Unterprogramms zur MC-Teilchenüberführung mit möglichem Teilchentransfer erneuert). Die erste Spalte der (MAXATM×2)-Matrix LIST enthält eine Liste aller in Schachtel 0 enthaltenen Teilchen in Reihenfolge zunehmender Teilchennummer, die zweite Spalte eine entsprechende Liste aller Teilchen in Schachtel 1 (selbstverständlich nicht alle Matrixelemente sinnvoll belegt,

Tabelle C.4: Globale Variablen. Die Indizes können die folgenden Bereiche durchlaufen:

$$\begin{aligned}
i &= 1, 2, 3, \dots, 6; \\
j &= 1, 2, 3, \dots, \text{MAXATM}; \\
k &= 0, 1, 2; \\
l &= 1, 2, 3, \dots, \text{MAXATM} + 1; \\
m &= 1, 2, 3, \dots, \text{MAXNBR} \\
\text{und } n &= 0, 1.
\end{aligned}$$

Name des COMMON-Blocks	Feld(er)	Bedeutung des Feldes bzw. der Felder
POSIT	RX( $j$ ) RY( $j$ ) RZ( $j$ )	$x$ -, $y$ - und $z$ -Komponente der Positionen (engl. „ <b>positions</b> “) aller Teilchen $j$ ; alle Komponenten nichtnegativ und kleiner als die jeweilige Schachtellänge
VELOC	VX( $j$ ) VY( $j$ ) VZ( $j$ )	$x$ -, $y$ - und $z$ -Komponente der Geschwindigkeiten (engl. „ <b>velocities</b> “) aller Teilchen $j$
ACCEL	AX( $j$ ) AY( $j$ ) AZ( $j$ )	$x$ -, $y$ - und $z$ -Komponente der Beschleunigungen (engl. „ <b>accelerations</b> “) aller Teilchen $j$
LSTREC	BOXLST( $n$ )	Länge der Schachtel $n$ (engl. „ <b>box</b> “) zur Zeit der letzten Nachbarschaftslistenaktualisierung (engl. „ <b>neighbour list reconstruction</b> “)
	RXLIST( $j$ ) RYLIST( $j$ ) RZLIST( $j$ )	$x$ -, $y$ - und $z$ -Komponente aller Teilchenpositionen zur Zeit der letzten Nachbarschaftslistenaktualisierung
BOXNR	INBOX( $j$ )	Nummer (0 oder 1) der Aufenthaltsschachtel (engl. „ <b>box number</b> “) aller Teilchen $j$
ATMTYP	ITYPE( $j$ )	Teilchensorte bzw. Atomtyp (engl. „ <b>atom type</b> “) aller Teilchen $j$
NETWRK	NBONDS( $j$ )	Anzahl der Bindungen (engl. „ <b>number of bonds</b> “) aller Netzwerkteilchen $j$ (engl. „ <b>network particles</b> “) zu Netzwerkteilchen mit höherer Teilchennummer
	NETLIST( $i, j$ )	eine Art Netzwerkbindungsliste (engl. „ <b>network bond list</b> “): $i$ -ter Bindungspartner höherer Teilchennummer des Netzwerkteilchens Nummer $j$
LISTS	LIST( $j, n$ )	getrennte Teilchenlisten für beide Simulationsschachteln: Nummer des $j$ -ten Teilchens in Schachtel $n$
	INDEX( $k, l, n$ )	Zeiger (engl. „ <b>index</b> “) auf die beiden Nachbarschaftslisten; Erläuterungen im Text
	NEIGHB( $m, n$ )	getrennte Nachbarschaftslisten (engl. „ <b>neighbour lists</b> “) für beide Schachteln; Erläuterungen im Text

da im allg. weniger als MAXATM Teilchen in jeder Schachtel). Mit Hilfe der Matrix LIST werden die Teilchen einer Schachtel vollständig erfaßt, ohne daß auf alle Teilchen in beiden Schachteln und das Feld INBOX zurückgegriffen werden muß. Die Nachbarschaftsliste der Schachtel 0 befindet sich in der ersten Spalte der (MAXNBR $\times$ 2)-Matrix NEIGHB, diejenige der Schachtel 1 in der zweiten Spalte von NEIGHB. In beiden Nachbarschaftslisten werden zunächst die Nachbarn des ersten in der entsprechenden Spalte der Matrix LIST zu findenden Teilchens aufgeführt, dann diejenigen des zweiten derartigen Teilchens, anschließend diejenigen des dritten derartigen Teilchens usw. In der jeweiligen Spalte von NEIGHB werden die Nachbarn eines bestimmten Teilchens nach Teilchensorten geordnet, d. h. zuerst werden die benachbarten Netzwerkteilchen (Sorte 0), danach die benachbarten Teilchen des ersten Fluids (Sorte 1) und zuletzt diejenigen des zweiten Fluids (Sorte 2) aufgelistet. Die Information, an welcher Stelle einer Spalte der Matrix NEIGHB wessen Nachbarn welcher Sorte stehen, wird im dreidimensionalen Feld INDEX gespeichert: Das Feldelement INDEX( $k,l,n$ ) gibt an, an welcher Stelle der Nachbarschaftsliste der erste Nachbar vom Atomtyp  $k$  des  $l$ -ten Teilchens in der Schachtel  $n$  zu finden ist. Weitere Details werden im Unterprogramm *MAKELI* des Quelltexts als Kommentar angegeben.

## Lokale Variablen

An dieser Stelle werden einige lokale Variablen, die in mehreren Unterprogrammen zu finden sind, angegeben und erklärt, ohne die in der Ein- und Ausgabebeschreibung (in den Abschnitten C.1 und C.2) bereits aufgeführten Variablen zu wiederholen. Die hier angegebenen Variablen werden jeweils neu berechnet oder mittels Parameterliste übergeben.

Parameter der Lennard-Jones(LJ)-Wechselwirkung zwischen einem Teilchen der Sorte  $i$  und einem anderen Teilchen der Sorte  $j$  (Parameter für  $i = j$  vom Benutzer definiert, siehe Abschnitt C.1):

EPSILON( $i,j$ )	Energieparameter $\epsilon_{ij}$ ; $i = 0, 1, 2$ ; $j = 0, 1, 2$
SIGMA( $i,j$ )	Abstandsparameter $\sigma_{ij}$ ; $i = 0, 1, 2$ ; $j = 0, 1, 2$

Größen zur Berechnung des Exzeßdrucks und der Kräfte:

VIRIALNET	der in Gl. (1.79) in geschweiften Klammern eingeschlossene, in Lit. [4] als „internal <b>virial</b> “ bezeichnete Term für die bindenden Wechselwirkungen des Netzwerks
VIRIALLJ( $i$ )	der direkt berechnete Anteil des in Gl. (1.79) in geschweiften Klammern eingeschlossenen Terms für die LJ-Wechselwirkungen in Schachtel $i$ ; $i = 0, 1$

FNETX( $i$ ), FNETY( $i$ ), FNETZ( $i$ )	$x$ -, $y$ - und $z$ -Komponente der aus den Netzwerkbindungen resultierenden Kraft auf das Netzwerkteilchen $i$ ; $i = 1, 2, 3, \dots$ , MAXATM
FLJX( $i$ ), FLJY( $i$ ), FLJZ( $i$ )	$x$ -, $y$ - und $z$ -Komponente der aus den LJ-Wechselwirkungen resultierenden Kraft auf das Teilchen $i$ ; $i = 1, 2, 3, \dots$ , MAXATM

Größen zur Temperatur- und Druckregelung:

ZETA( $i$ )	Parameter $\zeta$ („Reibungskoeffizient“) für den Berendsen-Thermostaten der Schachtel $i$ ; $i = 0, 1$ ; siehe Abschnitt 1.4.5.1
ETA( $i$ )	Parameter $\eta$ für den Berendsen-Barostaten der Schachtel $i$ ; $i = 0, 1$ ; siehe Abschnitt 1.4.5.2

Akkumulatoren zur Berechnung chemischer Potentiale:

ICALCP	Anzahl aller Konfigurationen, die <b>im aktuellen MD-Teillauf</b> bei der Berechnung chemischer Potentiale etc. (engl. „calculating chemical potentials etc.“) berücksichtigt worden sind (Akkumulator)
JCALCP	Anzahl der Konfigurationen, die <b>seit der letzten Ausgabe chemischer Potentiale etc.</b> bei der Berechnung dieser Größen berücksichtigt worden sind (Akkumulator)
ACVOL( $i$ )	über den aktuellen MD-Teillauf akkumuliertes (engl. „accumulated“) Volumen der Schachtel $i$ ; $i = 0, 1$
ACUVOL( $i$ )	seit der letzten Ausgabe chemischer Potentiale etc. akkumuliertes (engl. „accumulated“) Volumen der Schachtel $i$ ; $i = 0, 1$
ACTEMP( $i$ )	über den aktuellen MD-Teillauf akkumulierte (momentane bzw. Soll-) Temperatur in der Schachtel $i$ ; $i = 0, 1$
ACUTMP( $i$ )	seit der letzten Ausgabe chemischer Potentiale etc. akkumulierte (momentane bzw. Soll-) Temperatur in der Schachtel $i$ ; $i = 0, 1$
ACNUME( $i, j$ )	über den aktuellen MD-Teillauf akkumulierter Zähler (engl. „numerator“) im Argument des Logarithmus der Gl. (1.148), also akkumulierter Term (C.1), für das Fluid $i$ in der Schachtel $j$ ; $i = 1, 2$ ; $j = 0, 1$
ACUNUM( $i, j$ )	seit der letzten Ausgabe chemischer Potentiale etc. akkumulierter Term (C.1) für das Fluid $i$ in der Schachtel $j$ ; $i = 1, 2$ ; $j = 0, 1$

Weitere Zähler:

JSTEP	Nummer des Zeitschrittes (engl. „time <b>step</b> “) in der laufenden Simulation (seit Neubeginn oder seit Einlesen der Konfigurationsdatei); vgl. ISTEP (Tabellen C.1 und C.2)
NCALL	Zähler für den Aufruf (engl. „ <b>call</b> “) eines Unterprogramms

Größen zur Organisation der Simulation:

RLIST( <i>i</i> )	Listenkugelradius $r_{list}$ für die Verlet-Nachbarschaftsliste der Schachtel <i>i</i> ; $i = 0, 1$
NEWLST( <i>i</i> )	(logische Variable)
	.TRUE. (wahr), wenn im aktuellen MD-Schritt eine neue Nachbarschaftsliste (engl. „ <b>new neighbour list</b> “) für die Schachtel <i>i</i> erstellt werden muß; $i = 0, 1$
	.FALSE. (falsch) sonst
TOSTOP	(logische Variable)
	.TRUE. (wahr), falls die Programmausführung abubrechen (engl. „ <b>to stop</b> “) ist, weil eine Schachtellänge die doppelte Wechselwirkungsgrenze unterschreitet oder weil trotz einer leeren Schachtel versucht wird, das Gesamtvolumen beider Schachteln konstant zu halten oder ein Teilchen von einer Schachtel in die andere zu überführen
	.FALSE. (falsch) sonst

Einige häufige Hilfsvariablen:

NATOMT	Gesamtzahl der Teilchen bzw. Atome (engl. „ <b>total number of atoms</b> “) aller Teilchensorten in beiden Schachteln
TOTMAS	Gesamtmasse (engl. „ <b>total mass</b> “) des Systems in einer Simulationsschachtel
PI	Kreiszahl $\pi$

RXIJ, RYIJ, RZIJ  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Komponente  $r_{ij,\alpha}$  ( $\alpha = x, y, z$ ) des Abstandes zweier Teilchen  $i$  und  $j$ ; Berechnung unter Berücksichtigung der Konvention des nächsten Bildes, also gemäß

$$r_{ij,\alpha} = (r_{i,\alpha} - r_{j,\alpha}) - L \cdot \text{anint}\left(\frac{r_{i,\alpha} - r_{j,\alpha}}{L}\right), \quad \alpha = x, y, z \quad (\text{C.2})$$

mit den Komponenten  $r_{i,\alpha}$  und  $r_{j,\alpha}$  ( $\alpha = x, y, z$ ) der Teilchenpositionen  $\vec{r}_i$  und  $\vec{r}_j$ , der Länge  $L$  der Simulationsschachtel sowie der Rundungsfunktion  $\text{anint}$

RIJ	Betrag $r_{ij}$ des (mit der Konvention des nächsten Bildes berechneten) Teilchenabstandes
RIJSQ	Quadrat (engl. „ <b>square</b> “) $r_{ij}^2$ des Teilchenabstands

SRSQ	Term $(\sigma_{ij}/r_{ij})^2$ mit dem LJ-Abstandsparameter $\sigma_{ij}$ und dem Teilchenabstand $r_{ij}$ (engl. „square“ = Quadrat)
SRSIX	Term $(\sigma_{ij}/r_{ij})^6$ mit $\sigma_{ij}$ und $r_{ij}$ wie oben (engl. „six“ = sechs)
SRTWE	Term $(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12}$ mit $\sigma_{ij}$ und $r_{ij}$ wie oben (engl. „twelve“ = zwölf)
SR	Term $\sigma_{ij}/r_{cut}$ mit $\sigma_{ij}$ wie oben und der Wechselwirkungsgrenze $r_{cut}$
RCUTSQ	Quadrat $r_{cut}^2$ der Wechselwirkungsgrenze
RMINSQ	Quadrat $0,7^2 \cdot \sigma_{ij}^2$ eines recht klein gewählten Mindestabstandes (engl. „minimum distance“) von $0,7 \sigma_{ij}$ zwischen zwei Teilchen $i$ und $j$ mit dem LJ-Abstandsparameter $\sigma_{ij}$

## C.4 Kurzbeschreibung der Programmodule

In der folgenden Skizze wird die Struktur des Programms *MD\_MC.f* grob dargestellt: Dabei wird ein einzelnes Modul, also ein Unterprogramm (UP, genauer: ein SUBROUTINE-Unterprogramm) bzw. eine externe Funktion (EF, auch: ein FUNCTION-Unterprogramm), durch ein Rechteck repräsentiert; und in jeder Programmeinheit werden die unmittelbar rechts von dieser Einheit angeordneten Module aufgerufen.

Hauptprogramm	UP: <i>READIN</i>			
	UP: <i>GENCON</i>	UP: <i>CHECKA</i>		
		EF: <i>RANNUM</i>		
	UP: <i>RDCON</i>	UP: <i>CHECKA</i>		
	UP: <i>RUNMD</i>	UP: <i>CHECKE</i>		
		UP: <i>BEREND</i>		
		UP: <i>MOVE1</i>		
		UP: <i>FORCES</i>	UP: <i>NETBON</i>	
			UP: <i>CHECKL</i>	
			UP: <i>MAKELI</i>	
			UP: <i>LENJON</i>	
		UP: <i>MOVE2</i>		
		UP: <i>CHECKB</i>		
		UP: <i>CALC</i>		
	UP: <i>CALCCP</i>	EF: <i>RANNUM</i>		
UP: <i>WRTCON</i>				
UP: <i>TRANSF</i>	EF: <i>RANNUM</i>			
UP: <i>WRTCON</i>				

In dieser Darstellung wird vernachlässigt, daß einige Unterprogramme nur unter bestimmten Bedingungen aktiviert und einige Module mehrmals vom selben Unterprogramm aufgerufen werden (können). Im folgenden werden die Programmodule kurz beschrieben, wobei auch einige wichtige, bisher noch nicht behandelte lokale Variablen angegeben werden.

## Das Hauptprogramm

1. Aufruf des Unterprogramms (UPs) *READIN* zur Festlegung der Eingabevariablen
2. Beschaffung der „Startkonfiguration“, also des Phasenraumpunktes zu Beginn der Simulation, entweder durch Aufruf des UPs *GENCON* zur Erzeugung einer neuen „Konfiguration“ oder durch Aufruf des UPs *RDCON* zum Einlesen der „Konfiguration“
3. Definition der Ausgabedateinamen und Abspeicherung der Kopfzeile(n) in den Ausgabedateien
4. Das UP *RUNMD* zur Ausführung einer (ggf. kurzen) MD-Simulation wird NRUN-mal aufgerufen. Falls Teilchen von einer Simulationsschachtel in die andere überführt werden (können), wird nach jeder Abarbeitung des UPs *RUNMD* auch das UP *TRANSF* für die Transferversuche aufgerufen.
5. doppelter Aufruf des UPs *WRTCON* zur Abspeicherung des letzten erreichten Phasenraumpunktes in beiden Konfigurationsdateien

## Das Unterprogramm *READIN*

1. Festlegung der Eingabevariablen (siehe Abschnitt C.1); nach leichter Modifikation dieses Unterprogramms auch Einlesen (engl. „**reading in**“) einiger oder aller Eingabevariablen möglich
2. Bestimmung der Lennard-Jones-Wechselwirkungsparameter für die Kreuzwechselwirkung zwischen unterschiedlichen Teilchen nach den Lorentz-Berthelot-Mischungsregeln [Gl.en (1.11) und (1.12)]

## Das Unterprogramm *GENCON*

Erzeugen der „Startkonfiguration“ (engl. „**generating the starting configuration**“), also insbesondere Festlegung der Anfangspositionen und -geschwindigkeiten aller Teilchen sowie der Netzwerkbindungen:

- Die Positionen der Netzwerkteilchen werden so definiert, daß das Netzwerk die Geometrie des voll ausgedehnten Netzwerkes (siehe Abschnitt 3.2, speziell Abb. 3.1) besitzt, aber der Abstand unmittelbar verbundener Teilchen nicht dem Gleichgewichtsabstand entspricht, sondern von der Länge der Simulationsschachtel abhängt.
- Welche Netzwerkteilchen miteinander verbunden sind, wird mit einem einfachen Abstandskriterium festgelegt.

- Die Fluidteilchen werden in einer Simulationsschachtel ohne Netzwerk so angeordnet, daß sie sich an den Gitterpunkten eines kubisch-primitiven Gitters mit größtmöglicher Gitterkonstante befinden (im allg. nicht alle Gitterpunkte mit Teilchen besetzt).
- In einer Schachtel mit Netzwerk werden die Fluidteilchen ebenfalls auf einem regelmäßigen Gitter angeordnet, ohne daß im allg. alle Gitterplätze besetzt werden. In diesem Falle wird das regelmäßige Gitter so konstruiert, daß sich kein Gitterpunkt allzu nahe an einem Netzwerkteilchen befindet. Dieses regelmäßige Gitter umfaßt alle Positionen, deren Projektion auf die drei Achsen des kartesischen Koordinatensystems (entsprechend der Nullsetzung je zweier Koordinaten) so zwischen derartigen Projektionen von Netzwerkteilchenpositionen liegt, daß alle Abstände zwischen verschiedenen, aber benachbarten Projektionen gleich sind.
- Die Komponenten der Anfangsgeschwindigkeiten aller Teilchen in einer Schachtel werden gleichverteilt zufällig zwischen  $-v_{max}$  und  $v_{max}$  gewählt, wobei die Höchstgeschwindigkeit in eine Richtung gemäß  $v_{max} = (3k_B T \cdot N/m_{tot})^{1/2}$  mit der Boltzmann-Konstanten  $k_B$ , der ungefähren Temperatur  $T$  der „Startkonfiguration“ sowie der Gesamtteilchenzahl  $N$  und Gesamtmasse  $m_{tot}$  des Systems in der Schachtel berechnet wird. (Bem.: Der Mittelwert der Quadrate der Geschwindigkeitskomponenten ist gleich  $\frac{1}{3}v_{max}^2$ .)

Struktur des Unterprogramms *GENCON*:

1. Berechnung der Netzwerkteilchenzahl *NATOM*(0,0); Nullsetzung der beiden Variablen *NATOM*(0,1) und *TIME*; Aufruf des Unterprogramms *CHECKA* zur Überprüfung der Feldweite *MAXATM*
2. Jeder Teilchennummer wird eine Teilchensorte zugeordnet, und die Teilchen werden auf die beiden Schachteln verteilt, so daß die Teilchen zu Beginn der Simulation wie folgt mit aufsteigender Teilchennummer geordnet sind: erst die Netzwerkteilchen, dann die Teilchen des ersten Fluids in Schachtel 0, anschließend die Teilchen des ersten Fluids in Schachtel 1, danach die Teilchen des zweiten Fluids in Schachtel 0 und zuletzt die Teilchen des zweiten Fluids in Schachtel 1. (Bem.: Die Ordnung der Teilchen nach Sorten bleibt in jeder Simulation erhalten, nicht aber unbedingt die Ordnung nach Aufenthaltsschachteln.)
3. Für jede Simulationsschachtel wird eine Liste der in ihr enthaltenen Teilchen angelegt und in einer Spalte der (*MAXATM*×2)-Matrix *LIST* abgespeichert. Die lokale Variable *LIST* entspricht in etwa der gleichnamigen globalen Variablen im *COMMON*-Block *LISTS*, auf den in diesem Unterprogramm nicht zugegriffen wird. Jedoch werden die Fluidteilchen hier innerhalb der beiden Listen in zufälliger Weise vertauscht, so daß die beiden Fluide (falls vorhanden) in der „Startkonfiguration“ nicht entmischt sind.
4. Festlegung der Teilchenpositionen und der Bindungen des Netzwerks (s. o.)

5. Definition der Fluidteilchenpositionen in etwaiger Schachtel mit Netzwerk unter Verwendung des Feldes LIST (s. o.)
6. Definition der Fluidteilchenpositionen in etwaiger/n Schachtel(n) ohne Netzwerk unter Rückgriff auf das Feld LIST (s. o.)
7. Initialisierung der Geschwindigkeiten in zufälliger Weise (s. o.)

## Die externe Funktion *RANNUM*

Durch Zugriff auf ein Bibliotheksprogramm, das von der Programmierumgebung (Computer, Compiler) bereitzustellen ist, wird die zwischen null und eins gleichverteilte Zufallszahl (engl. „**random number**“) *RANNUM* erzeugt.

## Das Unterprogramm *RDCON*

Lesen der „Startkonfiguration“ (engl. „**reading the starting configuration**“), d. h. Importieren der Daten des Anfangszustandes aus der (in Abschnitt C.2 beschriebenen) Konfigurationsdatei der Vorgängersimulation in das Programm; auch Überprüfung der Feldweite MAXATM durch Aufruf des Unterprogramms *CHECKA* und Zuordnung der Teilchensorte(n) zu den Teilchennummern

## Das Unterprogramm *CHECKA*

Überprüfen der Feldweite (engl. „**checking the array declarator**“) MAXATM: Falls die Anzahl aller Teilchen in beiden Simulationsschachteln den Höchstwert MAXATM überschreitet, wird die Programmausführung abgebrochen.

## Das Unterprogramm *RUNMD*

Ausführen einer Molekulardynamik-Simulation bzw. eines MD-Teillaufs (engl. „**running molecular dynamics**“):

1. Initialisierungen,
2. NSTEP-facher Durchlauf der Hauptschleife (je ein Durchlauf pro Zeitschritt).

Da die eigentlichen Berechnungen nicht im Unterprogramm (UP) *RUNMD*, sondern in den von *RUNMD* aufgerufenen UPen ausgeführt werden und da der Quelltext von *RUNMD* ausführliche Kommentare enthält, werden hier nur wenige Anmerkungen benötigt:

- In Programmkomentaren bezieht sich der Begriff „Virial“ auf den in Gl. (1.79) in geschweiften Klammern eingeschlossenen Term zur Exzeßdruckberechnung.

- Durch die Nullsetzung der Listenkugelradien zu Beginn wird die Aufstellung der Nachbarschaftsliste(n) erzwungen.
- Mit dem Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus werden die Bewegungsgleichungen in zwei Schritten integriert (siehe Abschnitt 1.4.1), so daß in der Hauptschleife das UP *MOVE1* zur Positions- und teilweisen Geschwindigkeitsaktualisierung **vor** der Kraftberechnung (UP *FORCES*), aber das UP *MOVE2* zum Abschluß der Geschwindigkeitsaktualisierung **nach** der Kraftberechnung aufgerufen wird.
- In der Hauptschleife der MD-Simulation werden ggf. auch chemische Potentiale (durch Aufruf des UPs *CALCCP*) berechnet sowie verschiedene Daten in die Datei(en) für Energien etc., in die Datei für chemische Potentiale etc. bzw. in die Konfigurationsdatei geschrieben.

### Das Unterprogramm *BEREND*

1. Berechnung des Parameters  $\zeta$  (des „Reibungskoeffizienten“) für den **Berendsen**-Thermostaten in jeder nichtleeren Simulationsschachtel nach Gl. (1.88), falls keine *NVE*-Simulation(en)
2. Berechnung des Parameters  $\eta$  für den **Berendsen**-Barostaten in jeder nichtleeren Schachtel
  - (a) nach Gl. (1.97), wenn ein konstanter Druck vorgegeben wird [*NpT*-Simulation(en) oder Molekulardynamik–Monte-Carlo–Hybridmethode nach Abschnitt 1.6.2 bei vorgegebenem Druck], bzw.
  - (b) nach dem am Ende des Abschnitts 1.6.2 beschriebenen Verfahren, insbesondere mit den Gl.en (1.164) bis (1.166), wenn das Gesamtvolumen beider Schachteln konstant gehalten wird (z. B. MD-MC-Hybridmethode bei vorgegebenem Gesamtvolumen)

### Das Unterprogramm *MOVE1*

Bewegung (engl. „**movement**“) der Teilchen im ersten (1.) Schritt des Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus, ggf. mit Berendsen-Thermostat bzw. -Barostat:

1. Bestimmung der logischen Variablen THERMO (wahr, wenn Berendsen-**Thermostat** verwendet) und BARO (wahr, wenn Berendsen-**Barostat** benutzt)
2. Skalierung der Schachtellänge gemäß Gl. (1.104), falls Barostat eingesetzt
3. vollständiges Vorrücken der Teilchenpositionen
  - (a) nach Gl. (1.47) bei Simulation ohne Barostat bzw.
  - (b) nach Gl. (1.103) bei Simulation mit Barostat

(Positionskomponenten bleiben stets nichtnegativ und kleiner als die jeweilige Schachtellänge.)

4. teilweise Aktualisierung der Geschwindigkeiten
  - (a) nach Gl. (1.50) bei Simulation ohne Thermostat bzw.
  - (b) nach Gl. (1.93) **ohne** den zweiten Summanden zwischen den eckigen Klammern bei Simulation mit Thermostat

## Das Unterprogramm *MOVE2*

Bewegung (engl. „**movement**“) der Teilchen im zweiten (**2.**) Schritt des Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus sowie ggf. Ausschaltung der Schwerpunktbewegung:

1. Vervollständigung der Geschwindigkeitsaktualisierung nach Gl. (1.51)
2. Berechnung der (gesamten) kinetischen Energie in jeder Schachtel
3. Berechnung des Gesamtimpulses des Systems in jeder Schachtel mit den Komponenten P<sub>PCM</sub>, P<sub>YCM</sub> und P<sub>ZCM</sub> sowie der kinetischen Energie, die diesem Gesamtimpuls entspricht, die also aus der Translation des Schwerpunktes (engl. „**centre of mass**“) resultiert
4. Wenn der Anteil der kinetischen Energie der Schwerpunkttranslation an der gesamten kinetischen Energie in einer Schachtel den vom Benutzer definierten Wert TOLCM erreicht (bzw. überschreitet), wird die Schwerpunktschwindigkeit von der Geschwindigkeit aller Teilchen in dieser Schachtel subtrahiert (vgl. Abschnitt 1.4.5.1).

## Das Unterprogramm *CHECKE*

Überprüfung (engl. „**check**“), ob das zu simulierende „**Ensemble**“ (also die Eingabevariable ENSMBL) mit der vorliegenden Verteilung der Teilchen auf die beiden Simulationsschachteln verträglich ist: Falls das Gesamtvolumen (engl. „**total volume**“) beider Schachteln konstant (engl. „**constant**“) gehalten werden soll (logische Variable VTOTCN wahr) oder falls Teilchenüberführungen (engl. „**particle transfers**“) versucht werden sollen (logische Variable TRANS wahr), obwohl eine Schachtel gerade keine Teilchen enthält, wird die Programmausführung sofort beendet.

## Das Unterprogramm *CHECKB*

Überprüfen der Schachtellänge(n) [engl. „**checking the box length(s)**“]: Wenn die aktuelle Länge einer nichtleeren Simulationsschachtel die doppelte Wechselwirkungsgrenze unterschreitet, wird die Programmausführung abgebrochen.

### Das Unterprogramm *CALC*

Berechnung (engl. „**calculation**“) des Volumens, der Energie, der momentanen Temperatur und des momentanen Drucks für beide Simulationsschachteln:

- Kontinuumskorrektur zur potentiellen Energie gemäß Gl. (1.206)
- momentane Temperatur nach Gl. (1.72)
- momentane Werte für den idealen Druck und den direkt berechneten Anteil des Exzeßdrucks gemäß Gl. (1.79)
- Kontinuumskorrektur zum Exzeßdruck nach Gl. (1.207)

### Das Unterprogramm *FORCES*

Berechnung der potentiellen Energie, des in Gl. (1.79) in geschweiften Klammern eingeschlossenen Terms und der Kräfte (engl. „**forces**“) durch Aufruf verschiedener Unterprogramme zur Behandlung der Netzwerkbindungen und der Lennard-Jones-Wechselwirkungen (siehe Kommentare im Quelltext)

### Das Unterprogramm *NETBON*

Berechnung des aus den Netzwerkbindungen (engl. „**network bonds**“) resultierenden Anteils der folgenden Größen:

- der potentiellen Energie nach Gl. (1.30)
- des in Gl. (1.79) in geschweiften Klammern eingeschlossenen Terms mit Hilfe von Gl. (1.81)
- der Kräfte gemäß Gl. (1.31)

### Das Unterprogramm *CHECKL*

Überprüfung (engl. „**check**“), ob die zur Behandlung der Lennard-Jones-Wechselwirkungen (in jeder nichtleeren Schachtel) eingesetzte verbesserte Verlet-Nachbarschaftsliste (engl. „**list**“) zu erneuern ist; siehe Abschnitt 1.4.6, insbesondere die Gl.en (1.106) und (1.107)

### Das Unterprogramm *MAKELI*

Dieses Unterprogramm dient dazu, die in Abschnitt 1.4.6 vorgestellte Verlet-Nachbarschaftsliste für eine der beiden Simulationsschachteln aufzustellen (engl. „**to make the list**“). Welche Daten bei der Listenerzeugung in den einzelnen Feldern LIST, INDEX

und NEIGHB abgespeichert werden, wird im Unterabschnitt „Globale Variablen“ des Abschnitts C.3 beschrieben (vgl. auch Kommentar im Quelltext).

Struktur des Unterprogramms *MAKELI*:

1. Berechnung des Listenkugelradius  $r_{list}$  nach Gl. (1.108);  $r_{list}^2 = RLSTSQ$
2. Eine Liste aller in der betreffenden Simulationsschachtel enthaltenen Teilchen wird erzeugt und im Feld LIST abgespeichert.
3. Doppelschleife über Zeilenpaare (ILIST,JLIST) des zweidimensionalen Feldes LIST bzw. über Teilchenpaare (I,J) mit  $I < J$ :  
Falls der Abstand der Teilchen I und J den Listenkugelradius  $r_{list}$  nicht überschreitet und falls die Teilchen I und J nicht als Netzwerkteilchen direkt miteinander verbunden sind (logische Variable BONDED falsch), wird das Teilchen J als ein Nachbar des Teilchens I identifiziert und in das Feld NEIGHB geschrieben. Die Einträge in das Feld INDEX basieren auf den Zählern INBR und NUMNBR.
4. Wenn die Anzahl aller identifizierten Nachbarpaare die maximal erlaubte Zahl MAXNBR (Feldweite!) überschreitet (und das Programm trotzdem nicht bei der Abarbeitung der Doppelschleife abstürzt), wird die Ausführung des Programms nach Ausgabe einer Fehlermeldung beendet.
5. Sicherung der aktuellen Länge der betreffenden Simulationsschachtel und der aktuellen Position aller Teilchen in dieser Schachtel in den Feldern BOXLST, RXLIST, RYLIST und RZLIST

## Das Unterprogramm *LENJON*

Der aus den **Lennard-Jones**-Wechselwirkungen resultierende und direkt berechnete Anteil verschiedener Größen wird wie folgt erhalten:

- der Anteil an der potentiellen Energie nach Gl. (1.7) [wegen der Wechselwirkungsbegrenzung genauer: nach Gl. (1.10)] mit anschließender Summation über alle diskreten Teilchenpaare  $(i, j)$  mit  $j > i$  [entsprechend Gl. (1.2) bzw. (1.3)],
- der Anteil an dem in Gl. (1.79) in geschweiften Klammern eingeschlossenen Term mit Hilfe von Gl. (1.80) sowie
- der Anteil an den Kräften nach Gl. (1.8) mit nachfolgender Summierung über alle anderen Teilchen innerhalb der jeweiligen Wechselwirkungskugel.

Bei einer Ausführung des Unterprogramms *LENJON* werden die Lennard-Jones-Wechselwirkungen in beiden Schachteln (falls nichtleer) behandelt. Und bei den Berechnungen mit der Verlet-Nachbarschaftsliste wird ausgenutzt, daß die Nachbarpartikel J eines Teilchens I in der Liste nach Teilchensorten geordnet sind. Deshalb werden die o. a. Größen nicht in der üblichen Doppelschleife, sondern in einer Vierfachsleife berechnet. Die Schleifen laufen (von außen nach innen)

- über die beiden Schachteln IBOX,
- über die Zeilen ILIST der Matrix LIST bzw. über die Teilchen I in der Schachtel IBOX,
- über die Teilchensorten JTYP der Nachbarn des Teilchens I und
- über einige Zeilen JNBR der Matrix NEIGHB bzw. über die dem Teilchen I benachbarten Teilchen J der Sorte JTYP

(Felder LIST und NEIGHB im Unterabschnitt „Globale Variablen“ des Abschnitts C.3 behandelt).

### Das Unterprogramm *WRTCN*

Ausschreiben (engl. „**w**riting out“) der aktuellen „Konfiguration“ (engl. „**c**onfiguration“), d. h. Abspeicherung des momentanen mechanischen Zustandes des simulierten Systems in einer der beiden (in Abschnitt C.2 behandelten) Konfigurationsdateien

### Das Unterprogramm *CALCCP*

Berechnung chemischer Potentiale (engl. „**c**alculating chemical potentials“) und der anderen in der Datei für chemische Potentiale etc. abgespeicherten Größen (siehe Abschnitt C.2); chemisches Exzeßpotential mit der Testteilcheneinsetzungsmethode nach Widom bestimmt (siehe Abschnitt 1.5.3).

Struktur des Unterprogramms *CALCCP* mit Erläuterungen (u. a. wichtiger Variablen):

1. Akkumulation der Anzahlen berücksichtigter Konfigurationen, der Volumina und der (momentanen) Temperaturen (siehe „Akkumulatoren zur Berechnung chemischer Potentiale“ auf S. 319)
2. Für jede Simulationsschachtel wird eine eigene Teilchenliste erzeugt und in einer Spalte der (MAXATM×2)-Matrix LIST abgespeichert. Die lokale Variable LIST ist identisch mit der gleichnamigen globalen Variablen, aber auf den COMMON-Block LISTS wird in diesem Unterprogramm nicht zugegriffen.
3. Der Zähler im Argument des Logarithmus der Gl. (1.148) zur Bestimmung des chemischen Exzeßpotentials nach Widom, also der Term (C.1), wird in jeder nichtleeren Schachtel für alle vorhandenen Fluidteilchensorten akkumuliert, und zwar sowohl über den aktuellen MD-Teillauf als auch zwischen unmittelbar aufeinanderfolgenden Ausgaben chemischer Potentiale etc.
  - XINSRT, YINSRT, ZINSRT = Komponenten einer Position zur Einsetzung (engl. „**i**nsertion“) eines Widom-Geisterteilchens

- Wenn der Abstand zwischen einem Geisterteilchen und einem einzigen realen Teilchen das 0,7fache des zugehörigen Lennard-Jones-Abstandsparameters unterschreitet, so wird die Wechselwirkungsberechnung vorzeitig abgebrochen, weil dieses Geisterteilchen wegen der starken Abstoßung einen extrem großen Beitrag zur Wechselwirkungsenergie ULJ [vgl. Gl. (1.7)] und folglich keinen signifikanten Beitrag zum Boltzmann-Term FACTOR liefert (Fehlervermeidung, Rechenzeitersparnis).
  - reelle Variable NUMERA = der über alle Testteilcheneinsetzungen in eine einzige Konfiguration gemittelte Term (C.1) [engl. „**numerator**“ = Zähler]
4. Berechnung einiger über den aktuellen MD-Teillauf gemittelter Größen und daraus der akkumulierten chemischen Potentiale:
- (a) ideales chemisches Potential nach Gl. (1.151),
  - (b) direkt berechneter Anteil des chemischen Exzeßpotentials nach Gl. (1.148),
  - (c) Kontinuumskorrektur zum chemischen Exzeßpotential nach Gl. (1.208),
  - (d) (gesamtes) chemisches Potential durch Summation
- (alle Terme gleich null, falls die betreffende Teilchensorte in der betreffenden Schachtel fehlt)
5. Berechnung einiger seit der letzten Ausgabe chemischer Potentiale etc. gemittelter Größen

## Das Unterprogramm *TRANSF*

Zum Austausch der Teilchen zwischen den beiden Simulationsschachteln dient der Teilchenüberführungsschritt (engl. „particle **transfer** step“) der in Abschnitt 1.6.1 beschriebenen Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Methode. Nach einigen Initialisierungen wird die Hauptschleife einmal für jeden einzelnen Teilchentransferversuch, also insgesamt NTRANS-mal durchlaufen.

Ein Überführungsversuch besteht (nicht nur bei Netzwerkquellungsimulationen) aus den in Abschnitt 1.6.2 auf S. 90 angegebenen fünf Schritten:

1. Zufallswahl der Überführungsrichtung:
  - IBOXRM = Schachtel (engl. „**box**“)  $\mathcal{B}^m$  zur Entfernung (engl. „**removal**“) eines Teilchens,
  - IBOXAD = Schachtel  $\mathcal{B}^{ad}$  zur Hinzufügung (engl. „**addition**“) eines Teilchens;
2. Zufallswahl der Sorte ITYP des zu überführenden Teilchens in einem System mit zwei Fluiden (erstes Fluid mit Wahrscheinlichkeit PTRNS1 gewählt);

3. Zufallswahl einer Teilcheneinsetzungsposition in der Schachtel IBOXAD sowie Berechnung der Beiträge ULJAD und ULRCAD zur Änderung  $\Delta U^{ad}$  der potentiellen Energie infolge der eventuellen Teilcheneinsetzung:
  - RXIAD, RYIAD, RZIAD = Komponenten der gleichverteilt zufällig gewählten Einsetzungsposition,
  - ULJAD = direkt, also durch Summation der Terme nach Gl. (1.7) berechneter Anteil der **Lennard-Jones-Wechselwirkung** zwischen dem (versuchsweise) eingesetzten und allen bereits vorhandenen Teilchen,
  - ULRCAD = nach Gl. (1.208) berechnete Langreichweitekorrektur (engl. „long-range correction“) zur LJ-Wechselwirkung zwischen dem eingesetzten und den bereits vorhandenen Teilchen;
4. Zufallswahl eines aus der Schachtel IBOXRM ggf. zu entfernenden Teilchens sowie Berechnung der negativen Beiträge ULJRM und ULRCRM zur Änderung  $\Delta U^{rm}$  der potentiellen Energie infolge der Teilchenentfernung:
  - IRM = Nummer des ggf. zu entfernenden Teilchens (des NRM-ten Teilchens der Sorte ITYP in der Schachtel IBOXRM),
  - ULJRM = direkt, also durch Summation der Terme nach Gl. (1.7) berechneter Anteil der **Lennard-Jones-Wechselwirkung** zwischen dem ggf. zu entfernenden und allen anderen Teilchen,
  - ULRCRM = nach Gl. (1.208) berechnete Langreichweitekorrektur (engl. „long-range correction“) zur LJ-Wechselwirkung zwischen dem zu entfernenden und allen anderen Teilchen;
5. Berechnung der Akzeptanzwahrscheinlichkeit PTRANS der Teilchenüberführung nach Gl. (1.163) und zufällige Durchführung des Teilchentransfers.

Die Schritte 3 bis 5 dieses Schemas werden nur ausgeführt, wenn die Teilchenentfernungsschachtel IBOXRM vor dem Transferversuch mindestens ein Teilchen der Sorte ITYP enthält. Falls der Abstand zwischen der im 3. Schritt gewählten Einsetzungsposition und einem einzigen schon in der Schachtel IBOXAD enthaltenen Teilchen das 0,7fache des zugehörigen Lennard-Jones-Abstandsparameters unterschreitet, wird der Teilchenüberführungsversuch bereits im 3. Schritt abgebrochen, weil der Beitrag dieser einzelnen LJ-Wechselwirkung zu ULJAD wegen der äußerst starken Abstoßung extrem groß und folglich die Akzeptanzwahrscheinlichkeit PTRANS vernachlässigbar klein wird.

Nach Abarbeitung der Hauptschleife werden Akzeptanzwahrscheinlichkeiten bestimmt und einige Daten in die Teilchenüberführungsdatei (siehe Abschnitt C.2) geschrieben.

## C.5 Kompilieren des Programms *MD\_MC.f*

Das Programm *MD\_MC.f* ist im wesentlichen in FORTRAN 77 geschrieben. In diesem Programm befinden sich jedoch auch einige Fortran-90-Strukturen, die zwar nicht im FORTRAN-77-Standard enthalten sind, aber von modernen FORTRAN-77-Compilern problemlos verarbeitet werden. So werden in dem Programm z. B. Kleinbuchstaben (neben Großbuchstaben), einige wenige Variablennamen aus mehr als sechs (bis zu neun) Zeichen und das Ausrufezeichen zur Einleitung eines Kommentars innerhalb einer Zeile verwendet. Zum Kompilieren des Programms *MD\_MC.f* sind die beiden folgenden Punkte besonders zu beachten. Zum einen müssen die beiden Konstanten MAXATM und MAXNBR, mit denen Feldweiten definiert werden (siehe Abschnitt C.3), bei Simulation großer Systeme hinreichend groß (und in allen Unterprogrammen, in denen sie auftreten, gleich groß) gewählt werden. Und zum anderen benötigt das FUNCTION-Unterprogramm *RANNUM* einen als Bibliotheksprogramm bereitzustellenden Zufallszahlengenerator, der zwischen null und eins gleichverteilte Zufallszahlen erzeugt, so daß dieses Unterprogramm an die jeweilige Programmierumgebung (Computer, Compiler) angepaßt werden muß.

# Anhang D

## Inhalt der beigelegten CD

In der gedruckten Version dieser Arbeit befindet sich eine CD mit zusätzlichen Informationen, die in der Internetveröffentlichung nicht enthalten sind.<sup>1</sup> Im Verzeichnis *Dissertation* befinden sich der L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X-Quelltext (*doktorarbeit.tex*, *doktorarbeit.bib*) und alle Abbildungen (im Encapsulated-PostScript-Format) der vorliegenden Arbeit. Der Quelltext des in Anhang C beschriebenen Programms *MD\_MC.f* ist im Verzeichnis *Programm* zu finden. Das Verzeichnis *Literatur* enthält neben einigen Textdateien mit Schlagwortkombinationen, die für Literaturrecherchen benutzt worden sind, eine kommentierte Literaturliste, die sowohl als Textdatei als auch im PostScript- und PDF-Format vorliegt.

Die Literaturliste umfaßt nicht nur viele der in dieser Arbeit zitierten Literaturstellen, sondern auch zahlreiche weitere. Viele Exzerpte sind mit Blick auf spezielle Fragestellungen verfaßt worden, so daß sie keine Zusammenfassung des jeweiligen Textes darstellen. Auch stimmt die Einschätzung der Relevanz zur Zeit der Exzerpterstellung häufig nicht mit der Relevanz des Textes für die vorliegende Arbeit überein. Jedoch kann die Literaturliste als Ausgangspunkt für weitere Literaturrecherchen dienen. Im folgenden werden der Inhalt und die Gliederung der Liste kurz skizziert. Der erste Teil umfaßt Veröffentlichungen zu methodischen (und theoretischen) Grundlagen von Simulationen, z. B. zum *AMBER*-Programmpaket und -Kraftfeld, zur Behandlung langreichweitiger elektrostatischer Wechselwirkungen (Ewald-Summation etc.) und polarisierbarer Modelle (Ladungsgleichgewichtsmodell usw.), zur Berechnung chemischer Exzeßpotentiale, zum Einsatz von Thermostaten und zu Monte-Carlo-Simulationen. Arbeiten, in denen (reines) Wasser klassisch simuliert, quantenmechanisch gerechnet bzw. simuliert oder experimentell untersucht wird, werden im zweiten Teil der Literaturliste aufgeführt. Der dritte Teil enthält die Behandlung einiger (homogener) Elektrolytlösungen (insbesondere wäßriger Kochsalzlösungen) mittels klassischer Simulation bzw. Integralgleichungstheorie, aber auch wenige experimentelle Arbeiten zur Struktur und Dynamik von Elektrolyten. Im vierten bis fünfzehnten Teil werden verschiedene heterogene Systeme abgehandelt. Wasser bzw. wäßrige Elektrolytlösungen an festen Natriumchloridoberflächen werden im vierten Teil und solche Flüssigkeiten an anderen mineralischen Oberflächen im fünften Teil

---

<sup>1</sup>Der Inhalt der CD kann bei Prof. Dr. R. Hentschke [Bergische Universität Wuppertal, Fachbereich C (Mathematik und Naturwissenschaften), D-42097 Wuppertal; E-Mail: hentschk@uni-wuppertal.de] angefordert werden.

betrachtet, wobei neben klassischen Simulationen der Flüssigkeits-Salz-Grenzfläche auch andere theoretische Ansätze (z. B. quantenmechanische Rechnungen) und experimentelle Arbeiten (z. B. zur Wasseradsorption auf einer NaCl-Oberfläche oder zu NaCl-Partikeln in gesättigter Lösung) berücksichtigt werden. Der sechste Teil umfaßt Arbeiten zur Simulation verschiedener Flüssigkeiten (z. B. Wasser, Elektrolyte) an metallischen (und ähnlichen) Oberflächen ohne bzw. mit Elektronenübergang an der Grenzfläche, zur Behandlung solcher Systeme mittels Integralgleichungs- bzw. Dichtefunktionaltheorie und zu Experimenten an einer Flüssigkeits-Metall-Grenzfläche. Wasser und wäßrige Elektrolyte, die mit Polymeren, mit weiteren Phasen (z. B. einem Vakuum) oder gleichzeitig mit mehreren anderen Phasen in Kontakt stehen, werden im siebten und achten Teil der Literaturliste betrachtet. Im neunten Teil folgen massenspektroskopische Experimente an wasserfreien Mineraloberflächen im Vakuum. Einige Veröffentlichungen zur experimentellen Untersuchung von Klebeverbindungen werden im zehnten Teil aufgeführt, wobei insbesondere das Verkleben metallischer bzw. legierter Festkörper betrachtet wird. Im elften Teil sind experimentelle Arbeiten zu beschichteten Substraten, vor allem zu Metallen bzw. Legierungen, die mit Polymeren oder Klebstoffen überzogen werden, zu finden. Sowohl im zehnten als auch im elften Teil liegt der Schwerpunkt bei den Metallen und Legierungen auf Eisen, Stahl, Aluminium und Al-Legierungen. Der zwölfte Teil enthält theoretische und experimentelle Arbeiten zur Wechselwirkung von Polymeren und kleineren organischen Molekülen mit Metallen bzw. Metalloxiden im Vakuum. Theoretische und experimentelle Beiträge zur Behandlung von Grenzflächen verschiedener kondensierter Phasen und von polymerhaltigen, fast bzw. ursprünglich homogenen Systemen werden im dreizehnten und vierzehnten Teil angegeben. Im fünfzehnten Teil sind experimentelle Untersuchungen der (passivierenden) Oxidschicht auf verschiedenen Metallen zu finden. Die theoretische Behandlung, insbesondere die Simulation, homogener und heterogener Systeme aus Lennard-Jones- und anderen Teilchen wird im sechzehnten Teil der Literaturliste abgehandelt, wobei hauptsächlich Phasengleichgewichte von Reinstoffen und Mischungen, aber z. B. auch Mischungen in Spalten bzw. Poren betrachtet werden. Die im siebzehnten Teil aufgeführten Arbeiten befassen sich mit Membranverfahren, die u. a. zur Stofftrennung eingesetzt werden, und die diesen Verfahren zugrundeliegende Permeation. Veröffentlichungen zur Simulation und alternativen theoretischen Behandlung trockener Netzwerke, Arbeiten zur Simulation insbesondere grober Modelle für die Quellung von neutralen und Polyelektrolytgelen durch implizite bzw. explizite Lösungsmittel sowie experimentelle Untersuchungen zur Netzwerkquellung sind im achtzehnten Teil zu finden. Der letzte (neunzehnte) Teil der Literaturliste umfaßt sonstige Arbeiten, die in keine der vorgenannten Kategorien fallen.

# Literaturverzeichnis

- [1] I. N. Levine: *Quantum Chemistry*, 4. Aufl.; Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1991.
- [2] R. Car, M. Parrinello: *Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory*; Phys. Rev. Lett. **1985**, 55, 2471–2474.
- [3] I-F. W. Kuo, C. J. Mundy, M. J. McGrath, J. I. Siepmann, J. VandeVondele, M. Sprik, J. Hutter, B. Chen, M. L. Klein, F. Mohamed, M. Krack, M. Parrinello: *Liquid Water from First Principles: Investigation of Different Sampling Approaches*; J. Phys. Chem. B **2004**, 108, 12990–12998.
- [4] M. P. Allen, D. J. Tildesley: *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon Press, Oxford 1987.
- [5] R. Hentschke, E. M. Aydt, B. Fodi, E. Stöckelmann: *Molekulares Modellieren mit Kraftfeldern – Einführung in die Theorie und Praxis der Computersimulation molekularer Systeme*; im Internet veröffentlicht: <http://constanze.materials.uni-wuppertal.de/Skripten.html> (Stand: März 2006).
- [6] H. Kabrede, R. Hentschke: *Spinodal decomposition in a 3D Lennard-Jones system*; Physica A **2006**, 361, 485–493.
- [7] J. M. Ziman: *Prinzipien der Festkörpertheorie*; Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main 1975 (Original: *Principles of the Theory of Solids*, 2. Aufl.; Cambridge University Press, London 1972); Abschnitte 1.6 und 2.3.
- [8] P. W. Atkins: *Molecular Quantum Mechanics*, 2. Aufl.; Oxford University Press, Oxford 1983.
- [9] R. J. Sadus: *Molecular Simulation of Fluids – Theory, Algorithms and Object-Oriented*; Elsevier, Amsterdam 1999.
- [10] D. A. Pearlman, D. A. Case, J. W. Caldwell, W. S. Ross, T. E. Cheatham III, D. M. Ferguson, G. L. Seibel, U. C. Singh, P. K. Weiner, P. A. Kollman: *AMBER 4.1*; University of California, San Francisco 1995.
- [11] D. A. Pearlman, D. A. Case, J. W. Caldwell, W. S. Ross, T. E. Cheatham III, S. DeBolt, D. Ferguson, G. Seibel, P. Kollman: *AMBER, a package of computer programs for applying molecular mechanics, normal mode analysis, molecular dynamics*

- and free energy calculations to simulate the structural and energetic properties of molecules*; Comput. Phys. Commun. **1995**, 91, 1–41.
- [12] L. Verlet: *Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*; Phys. Rev. **1967**, 159, 98–103.
- [13] E. M. Aydt: *Gibbs-Ensemble Molekulardynamik: Simulation von Phasenkoexistenz und Netzwerkquellung*; Dissertation, J.-G.-Universität Mainz 1999 (Shaker-Verlag, Aachen 1999).
- [14] D. J. Adams: *Calculating the low temperature vapour line by Monte Carlo*; Mol. Phys. **1976**, 32, 647–657.
- [15] D. J. Adams: *Calculating the high-temperature vapour line by Monte Carlo*; Mol. Phys. **1979**, 37, 211–221.
- [16] J.-P. Hansen, L. Verlet: *Phase Transitions of the Lennard-Jones System*; Phys. Rev. **1969**, 184, 151–161.
- [17] A. Lotfi, J. Vrabec, J. Fischer: *Vapour liquid equilibria of the Lennard-Jones fluid from the  $NpT$  plus test particle method*; Mol. Phys. **1992**, 76, 1319–1333.
- [18] A. Z. Panagiotopoulos: *Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble*; Mol. Phys. **1987**, 61, 813–826 (identischer Wiederabdruck: Mol. Phys. **2002**, 100, 237–246).
- [19] A. Z. Panagiotopoulos, N. Quirke, M. Stapleton, D. J. Tildesley: *Phase equilibria by simulation in the Gibbs ensemble – Alternative derivation, generalization and application to mixture and membrane equilibria*; Mol. Phys. **1988**, 63, 527–545.
- [20] F. M. S. S. Fernandes, R. P. S. Fartaria, F. F. M. Freitas: *The starting state in simulations of the fluid-solid coexistence by Gibbs-Duhem integration*; Comput. Phys. Commun. **2001**, 141, 403–411.
- [21] H. Okumura, F. Yonezawa: *Liquid-vapor coexistence curves of several interatomic model potentials*; J. Chem. Phys. **2000**, 113, 9162–9168.
- [22] J. J. Potoff, A. Z. Panagiotopoulos: *Critical point and phase behavior of the pure fluid and a Lennard-Jones mixture*; J. Chem. Phys. **1998**, 109, 10914–10920.
- [23] H. Okumura, F. Yonezawa: *Reliable Determination of the Liquid-Vapor Critical Point by the  $NVT$  Plus Test Particle Method*; J. Phys. Soc. Jpn. **2001**, 70, 1990–1994.
- [24] J. J. Nicolas, K. E. Gubbins, W. B. Streett, D. J. Tildesley: *Equation of state for the Lennard-Jones fluid*; Mol. Phys. **1979**, 37, 1429–1454.

- [25] R. Agrawal, D. A. Kofke: *Thermodynamic and structural properties of model systems at solid-fluid coexistence – II. Melting and sublimation of the Lennard-Jones system*; Mol. Phys. **1995**, 85, 43–59.
- [26] A. K. Rappé, W. A. Goddard III: *Charge Equilibration for Molecular Dynamics Simulations*; J. Phys. Chem. **1991**, 95, 3358–3363.
- [27] E. Stöckelmann: *Molekulardynamische Simulationen an ionischen Grenzschichten*; Dissertation, J.-G.-Universität Mainz 1999 (GCA-Verlag, Herdecke 1999).
- [28] Z.-Y. Lu, R. Hentschke: *Swelling of a model polymer network by a one-site solvent: Computer simulation and Flory-Huggins-like theory*; Phys. Rev. E **2001**, 63, 051801.
- [29] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemie der Elemente*; Verlag Chemie, Weinheim 1988 (Original: *Chemistry of the Elements*; Pergamon Press, Oxford 1984).
- [30] Y. S. Badyal, M.-L. Saboungi, D. L. Price, S. D. Shastri, D. R. Haefner, A. K. Soper: *Electron distribution in water*; J. Chem. Phys. **2000**, 112, 9206–9208.
- [31] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein: *Comparison of simple potential functions for simulating liquid water*; J. Chem. Phys. **1983**, 79, 926–935.
- [32] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, T. P. Straatsma: *The Missing Term in Effective Pair Potentials*; J. Phys. Chem. **1987**, 91, 6269–6271.
- [33] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, J. Hermans: *Interaction models for water in relation to protein hydration*; in: B. Pullman (Hrsg.): *Intermolecular Forces (Proceedings of the Fourteenth Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry)*; Reidel, Dordrecht 1981; S. 331–342.
- [34] D. C. Rapaport: *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, 2. Aufl.; Cambridge University Press, Cambridge 2004.
- [35] D. Frenkel, B. Smit: *Understanding Molecular Simulation – From Algorithms to Applications*; Academic Press, San Diego 1996 (neu aufgelegt: Lit. [78]).
- [36] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson: *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters*; J. Chem. Phys. **1982**, 76, 637–649.
- [37] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, H. J. C. Berendsen: *Numerical Integration of the Cartesian Equations of Motion of a System with Constraints: Molecular Dynamics of n-Alkanes*; J. Comput. Phys. **1977**, 23, 327–341.
- [38] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak: *Molecular dynamics with coupling to an external bath*; J. Chem. Phys. **1984**, 81, 3684–3690.

- [39] S. Miyamoto, P. A. Kollman: *SETTLE: An Analytical Version of the SHAKE and RATTLE Algorithm for Rigid Water Models*; J. Comput. Chem. **1992**, 13, 952–962.
- [40] R. Hentschke: *Statistische Mechanik – Eine Einführung für Physiker, Chemiker und Materialwissenschaftler*; Wiley-VCH, Weinheim 2004.
- [41] T. L. Hill: *Statistical Mechanics – Principles and Selected Applications*; McGraw-Hill, New York 1956.
- [42] P. H. Hünenberger: *Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations*; Adv. Polymer Sci. **2005**, 173, 105–147.
- [43] S. C. Harvey, R. K.-Z. Tan, T. E. Cheatham III: *The Flying Ice Cube: Velocity Rescaling in Molecular Dynamics Leads to Violation of Energy Equipartition*; J. Comput. Chem. **1998**, 19, 726–740.
- [44] S.-W. Chiu, M. Clark, S. Subramaniam, E. Jakobsson: *Collective Motion Artifacts Arising in Long-Duration Molecular Dynamics Simulations*; J. Comput. Chem. **2000**, 21, 121–131.
- [45] H. Kabrede: *Energieoptimierung von Clustern und Spinodale Entmischung in Fluiden*; Dissertation, Bergische Universität Wuppertal 2004.
- [46] C. Sagui, T. A. Darden: *Molecular Dynamics Simulations of Biomolecules: Long-Range Electrostatic Effects*; Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct. **1999**, 28, 155–179.
- [47] B. Widom: *Some Topics in the Theory of Fluids*; J. Chem. Phys. **1963**, 39, 2808–2812.
- [48] J. L. Jackson, L. S. Klein: *Potential Distribution Method in Equilibrium Statistical Mechanics*; Phys. Fluids **1964**, 7, 228–231.
- [49] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller: *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*; J. Chem. Phys. **1953**, 21, 1087–1092.
- [50] H. Eyring: *Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates*; J. Chem. Phys. **1936**, 4, 283–291.
- [51] B. Smit, D. Frenkel: *Calculation of the chemical potential in the Gibbs ensemble*; Mol. Phys. **1989**, 68, 951–958.
- [52] A. Z. Panagiotopoulos: *Monte Carlo methods for phase equilibria of fluids*; J. Phys.: Condens. Matter **2000**, 12, R25–R52.
- [53] B. Smit: *Computer Simulations in the Gibbs Ensemble*; in: M. P. Allen, D. J. Tildesley (Hrsg.): *Computer Simulation in Chemical Physics (Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on New Perspectives in Computer Simulation in Chemical Physics)*; Kluwer, Dordrecht 1993; S. 173–209.

- [54] M. Lupkowski, F. van Swol: *Ultrathin films under shear*; J. Chem. Phys. **1991**, 95, 1995–1998.
- [55] A. Papadopoulou, E. D. Becker, M. Lupkowski, F. van Swol: *Molecular dynamics and Monte Carlo simulations in the grand canonical ensemble: Local versus global control*; J. Chem. Phys. **1993**, 98, 4897–4908.
- [56] E. Stöckelmann, E. M. Aydt, R. Hentschke: *Simulation of Adsorption Isotherms of Water on Ionic Surfaces*; J. Mol. Model. **1997**, 3, 347–354.
- [57] Y. Kaneko, T. Mikami, Y. Hiwatari, K. Ohara: *Computer simulation of electro-deposition: hybrid of molecular dynamics and Monte Carlo*; Mol. Simul. **2005**, 31, 429–433.
- [58] J. de Joannis, Y. Jiang, F. Yin, J. T. Kindt: *Equilibrium Distributions of Dipalmitoyl Phosphatidylcholine and Dilauroyl Phosphatidylcholine in a Mixed Lipid Bilayer: Atomistic Semigrand Canonical Ensemble Simulations*; J. Phys. Chem. B **2006**, 110, 25875–25882.
- [59] L. J. LaBerge, J. C. Tully: *A rigorous procedure for combining molecular dynamics and Monte Carlo simulation algorithms*; Chem. Phys. **2000**, 260, 183–191.
- [60] A. Baranyai, P. T. Cummings: *On the molecular dynamics algorithm for Gibbs ensemble simulation*; Mol. Simul. **1996**, 17, 21–25.
- [61] M. J. Kotelyanskii, R. Hentschke: *Gibbs-ensemble molecular dynamics: Liquid-gas equilibrium in a Lennard-Jones system*; Phys. Rev. E **1995**, 51, 5116–5119.
- [62] M. J. Kotelyanskii, R. Hentschke: *Gibbs-ensemble molecular dynamics: Liquid-gas equilibria for Lennard-Jones spheres and n-hexane*; Mol. Simul. **1996**, 17, 95–112.
- [63] E. M. Aydt, R. Hentschke: *Swelling of a model network: A Gibbs-ensemble molecular dynamics study*; J. Chem. Phys. **2000**, 112, 5480–5487.
- [64] H. Hörstermann: *Computersimulation von Phasengleichgewichten in Lennard-Jones Fluiden*; Diplomarbeit, Bergische Universität Wuppertal 2005; im Internet veröffentlicht: [http://constanze.materials.uni-wuppertal.de/Dipl\\_Hoerstermann.pdf](http://constanze.materials.uni-wuppertal.de/Dipl_Hoerstermann.pdf) (Stand: Mai 2007).
- [65] Z.-Y. Lu, R. Hentschke: *Computer simulation study on the swelling of a model polymer network by a chainlike solvent*; Phys. Rev. E **2002**, 65, 041807.
- [66] Z.-Y. Lu, R. Hentschke: *Swelling of model polymer networks with different cross-link densities: A computer simulation study*; Phys. Rev. E **2002**, 66, 041803.
- [67] U. C. Singh, P. K. Weiner, J. W. Caldwell, P. A. Kollman: *AMBER 3.0*; University of California, San Francisco 1986.

- [68] S. W. Rick, S. J. Stuart: *Potentials and Algorithms for Incorporating Polarizability in Computer Simulations*; in: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (Hrsg.): *Reviews in Computational Chemistry*, Bd. 18; Wiley-VCH, New York 2002; S. 89–146.
- [69] S. Patel, C. L. Brooks III: *Fluctuating charge force fields: recent developments and applications from small molecules to macromolecular biological systems*; *Mol. Simul.* **2006**, 32, 231–249.
- [70] H. Yu, W. F. van Gunsteren: *Accounting for polarization in molecular simulation*; *Comput. Phys. Commun.* **2005**, 172, 69–85.
- [71] S. W. Rick, S. J. Stuart, B. J. Berne: *Dynamical fluctuating charge force fields: Application to liquid water*; *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 6141–6156.
- [72] W. Nolting: *Analytische Mechanik (Grundkurs Theoretische Physik, Bd. 2)*, 6. Aufl.; Springer-Verlag, Berlin 2002; Abschnitte 1.3 und 1.2.5.
- [73] H. Goldstein: *Classical Mechanics*, 2. Aufl.; Addison-Wesley Publishing Company, Amsterdam 1980; Kapitel 2 (insbesondere Abschnitte 2-1 und 2-4).
- [74] E. Stöckelmann, R. Hentschke: *A molecular-dynamics simulation study of water on NaCl(100) using a polarizable water model*; *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 12097–12107.
- [75] Y. Shan, J. L. Klepeis, M. P. Eastwood, R. O. Dror, D. E. Shaw: *Gaussian split Ewald: A fast Ewald mesh method for molecular simulation*; *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 054101.
- [76] E. R. Smith: *Electrostatic energy in ionic crystals*; *Proc. R. Soc. Lond. A* **1981**, 375, 475–505.
- [77] P. P. Ewald: *Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale*; *Ann. Phys. (Leipzig)* **1921**, 64, 253–287 (Bd. 64 der IV. Folge ist Bd. 369 der ganzen Reihe).
- [78] D. Frenkel, B. Smit: *Understanding Molecular Simulation – From Algorithms to Applications*, 2. Aufl.; Academic Press, San Diego 2002 (Neuaufgabe von [35]).
- [79] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, L. G. Pedersen: *A smooth particle mesh Ewald method*; *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 8577–8593.
- [80] A. Arnold, C. Holm: *Efficient Methods to Compute Long-Range Interactions for Soft Matter Systems*; *Adv. Polymer Sci.* **2005**, 185, 59–109.
- [81] P. Koehl: *Electrostatics calculations: latest methodological advances*; *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2006**, 16, 142–151.
- [82] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot, J. Eggebrecht: *Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise  $r^{-1}$  summation*; *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 8254–8282.

- [83] C. J. Fennell, J. D. Gezelter: *Is the Ewald summation still necessary? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics*; J. Chem. Phys. **2006**, 124, 234104.
- [84] R. W. Hockney, J. W. Eastwood: *Computer Simulation Using Particles*; Adam Hilger, Bristol 1988.
- [85] T. Darden, D. York, L. Pedersen: *Particle mesh Ewald: An N·log(N) method for Ewald sums in large systems*; J. Chem. Phys. **1993**, 98, 10089–10092.
- [86] M. Deserno, C. Holm: *How to mesh up Ewald sums. I. A theoretical and numerical comparison of various particle mesh routines*; J. Chem. Phys. **1998**, 109, 7678–7693.
- [87] S. W. de Leeuw, J. W. Perram, E. R. Smith: *Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constants*; Proc. R. Soc. Lond. A **1980**, 373, 27–56.
- [88] T. A. Darden, A. Toukmaji, L. G. Pedersen: *Long-range electrostatic effects in biomolecular simulations*; J. Chim. Phys. **1997**, 94, 1346–1364.
- [89] J. E. Roberts, J. Schnitker: *Boundary Conditions in Simulations of Aqueous Ionic Solutions: A Systematic Study*; J. Phys. Chem. **1995**, 99, 1322–1331.
- [90] J. E. Roberts, J. Schnitker: *How the unit cell surface charge distribution affects the energetics of ion-solvent interactions in simulations*; J. Chem. Phys. **1994**, 101, 5024–5031.
- [91] S. Boresch, O. Steinhauser: *Presumed Versus Real Artifacts of the Ewald Summation Technique: The Importance of Dielectric Boundary Conditions*; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **1997**, 101, 1019–1029.
- [92] D. Chandler: *Introduction to Modern Statistical Mechanics*; Oxford University Press, New York 1987 (insbesondere S. 201 f).
- [93] L. Degève, F. L. B. da Silva: *Structure of concentrated aqueous NaCl solution: A Monte Carlo study*; J. Chem. Phys. **1999**, 110, 3070–3078.
- [94] D. A. Rose, I. Benjamin: *Solvation of Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> at the water-platinum (100) interface*; J. Chem. Phys. **1991**, 95, 6856–6865.
- [95] H. Shinto, T. Sakakibara, K. Higashitani: *Free Energy Profiles for Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup> Adsorption onto Water/NaCl Crystal Interfaces Evaluated by Molecular Dynamics Simulation*; J. Chem. Eng. Jpn. **1998**, 31, 771–779.
- [96] E. Oyen, R. Hentschke: *Molecular Dynamics Simulation of Aqueous Sodium Chloride Solution at the NaCl(001) Interface with a Polarizable Water Model*; Langmuir **2002**, 18, 547–556.

- [97] E. Oyen: *Computersimulationen zur Struktur und Dynamik ionischer Grenzflächen am Beispiel des Systems Kochsalzkristall/wässrige Kochsalzlösung*; Zwischenbericht für die Deutsche Forschungsgemeinschaft vom Oktober 2000 (unveröffentlicht).
- [98] R. Guidelli, W. Schmickler: *Recent developments in models for the interface between a metal and an aqueous solution*; *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 2317–2338.
- [99] A. Marmier, P. N. M. Hoang, S. Picaud, C. Girardet, R. M. Lynden-Bell: *A molecular dynamics study of the structure of water layers adsorbed on MgO(100)*; *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 3245–3254.
- [100] T. Mattke, H.-J. Kecke: *Molecular Dynamic Simulations of Single, Interacting, and Sheared Double Layers – 1. Configuration of a Double Layer*; *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 208, 555–561.
- [101] T. Mattke, H.-J. Kecke: *Molecular Dynamic Simulations of Single, Interacting, and Sheared Double Layers – 2. Influence of System Properties, Overlap, and Shear*; *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 208, 562–569.
- [102] B. Wassermann, S. Mirbt, J. Reif, J. C. Zink, E. Matthias: *Clustered water adsorption on the NaCl(100) surface*; *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 10049–10060.
- [103] H. Ohtaki, N. Fukushima: *Dissolution of an NaCl crystal with the (111) and (-1-1-1) faces*; *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 179–185.
- [104] H. Shinto, T. Sakakibara, K. Higashitani: *Molecular Dynamics Simulations of Water at NaCl(001) and NaCl(011) Surfaces*; *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1974–1981.
- [105] K. Jug, G. Geudtner: *Quantum chemical study of water adsorption at the NaCl(100) surface*; *Surface Sci.* **1997**, 371, 95–99.
- [106] D. P. Taylor, W. P. Hess, M. I. McCarthy: *Structure and Energetics of the Water/NaCl(100) Interface*; *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 7455–7463.
- [107] E. V. Stefanovich, T. N. Truong: *Embedded density functional approach for calculations of adsorption on ionic crystals*; *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 2946–2955.
- [108] E. V. Stefanovich, T. N. Truong: *A theoretical approach for modeling reactivity at solid-liquid interfaces*; *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 7700–7705.
- [109] J. D. Miller, M. R. Yalamanchili, J. J. Kellar: *Surface Charge of Alkali Halide Particles As Determined by Laser-Doppler Electrophoresis*; *Langmuir* **1992**, 8, 1464–1469.
- [110] S. Veeramasuneni, M. R. Yalamanchili, J. D. Miller: *The Influence of Oxygen Defect States on the Surface Charge of Alkali Halides*; *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 182, 275–281.

- [111] H. C. Allen, J. M. Laux, R. Vogt, B. J. Finlayson-Pitts, J. C. Hemminger: *Water-Induced Reorganization of Ultrathin Nitrate Films on NaCl: Implications for the Tropospheric Chemistry of Sea Salt Particles*; J. Phys. Chem. **1996**, 100, 6371–6375.
- [112] R. Vogt, B. J. Finlayson-Pitts: *Unique Photochemistry of Surface Nitrate*; J. Phys. Chem. **1995**, 99, 17269–17272.
- [113] J. M. Laux, T. F. Fister, B. J. Finlayson-Pitts, J. C. Hemminger: *X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of the Effects of Water Vapor on Ultrathin Nitrate Layers on NaCl*; J. Phys. Chem. **1996**, 100, 19891–19897.
- [114] A. P. Lyubartsev, A. Laaksonen: *Osmotic and activity coefficients from effective potentials for hydrated ions*; Phys. Rev. E **1997**, 55, 5689–5696.
- [115] L. Degrève, F. L. B. da Silva: *Large ionic clusters in concentrated aqueous NaCl solution*; J. Chem. Phys. **1999**, 111, 5150–5156.
- [116] T. Driesner, T. M. Seward, I. G. Tironi: *Molecular dynamics simulation study of ionic hydration and ion association in dilute and 1 molal aqueous sodium chloride solutions from ambient to supercritical conditions*; Geochim. Cosmochim. Acta **1998**, 62, 3095–3107.
- [117] K. Hermansson, M. Wojcik: *Water Exchange around  $\text{Li}^+$  and  $\text{Na}^+$  in  $\text{LiCl}(\text{aq})$  and  $\text{NaCl}(\text{aq})$  from MD Simulations*; J. Phys. Chem. B **1998**, 102, 6089–6097.
- [118] S. Koneshan, J. C. Rasaiah: *Computer simulation studies of aqueous sodium chloride solutions at 298 K and 683 K*; J. Chem. Phys. **2000**, 113, 8125–8137.
- [119] A. P. Lyubartsev, A. Laaksonen: *Concentration Effects in Aqueous NaCl Solutions. A Molecular Dynamics Simulation*; J. Phys. Chem. **1996**, 100, 16410–16418.
- [120] D. E. Smith, L. X. Dang: *Computer simulations of NaCl association in polarizable water*; J. Chem. Phys. **1994**, 100, 3757–3766.
- [121] S.-B. Zhu, G. W. Robinson: *Molecular-dynamics computer simulation of an aqueous NaCl solution: Structure*; J. Chem. Phys. **1992**, 97, 4336–4348.
- [122] M. V. Fedotova, V. N. Trostin: *A Study of Pressure Effects on the Structural Characteristics of an Aqueous Solution of Sodium Chloride by the Method of Integral Equations*; Russian J. Phys. Chem. **1999**, 73, 905–908 (russisches Original: Zh. Fiz. Khim. **1999**, 73, 1025–1028).
- [123] A. Kovalenko, F. Hirata: *Potentials of mean force of simple ions in ambient aqueous solution. I. Three-dimensional reference interaction site model approach*; J. Chem. Phys. **2000**, 112, 10391–10402.

- [124] A. Kovalenko, F. Hirata: *Potentials of mean force of simple ions in ambient aqueous solution. II. Solvation structure from the three-dimensional reference interaction site model approach, and comparison with simulations*; J. Chem. Phys. **2000**, 112, 10403–10417.
- [125] H.-S. Kim: *Monte Carlo simulation study of solvent effect on Na<sup>+</sup> to Li<sup>+</sup> ion mutation*; Chem. Phys. **2000**, 253, 305–312.
- [126] A. Kohlmeyer, W. Witschel, E. Spohr: *Molecular dynamics simulations of water/metal and water/vacuum interfaces with a polarizable water model*; Chem. Phys. **1996**, 213, 211–216.
- [127] S. J. Stuart, B. J. Berne: *Effects of Polarizability on the Hydration of the Chloride Ion*; J. Phys. Chem. **1996**, 100, 11934–11943.
- [128] D. R. Bérard, M. Kinoshita, N. M. Cann, G. N. Patey: *Structure of the metal-aqueous electrolyte solution interface*; J. Chem. Phys. **1997**, 107, 4719–4728.
- [129] M. Vossen, F. Forstmann: *Integral equation theory for the electrode-electrolyte interface with the central force water model. Results for an aqueous solution of sodium chloride*; Mol. Phys. **1995**, 86, 1493–1516.
- [130] E. Spohr: *Molecular simulation of the electrochemical double layer*; Electrochim. Acta **1999**, 44, 1697–1705.
- [131] C. N. Patra: *Structure of electric double layers: A simple weighted density functional approach*; J. Chem. Phys. **1999**, 111, 9832–9838.
- [132] C. N. Patra, S. K. Ghosh: *A nonlocal density-functional theory of electric double layer: Charge-asymmetric electrolytes*; J. Chem. Phys. **1994**, 101, 4143–4149.
- [133] C. N. Patra, S. K. Ghosh: *A nonlocal density functional theory of electric double layer: Symmetric electrolytes*; J. Chem. Phys. **1994**, 100, 5219–5229.
- [134] M. F. Toney, J. N. Howard, J. Richer, G. L. Borges, J. G. Gordon, O. R. Melroy, D. G. Wiesler, D. Yee, L. B. Sorensen: *Voltage-dependent ordering of water molecules at an electrode-electrolyte interface*; Nature **1994**, 368, 444–446.
- [135] P. Fenter, L. Cheng, S. Rihs, M. Machesky, M. J. Bedzyk, N. C. Sturchio: *Electrical Double-Layer Structure at the Rutile-Water Interface as Observed in Situ with Small-Period X-Ray Standing Waves*; J. Colloid Interface Sci. **2000**, 225, 154–165.
- [136] H. Stephen, T. Stephen (Hrsg.): *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*; Macmillan, New York 1963; Bd. 1, Teil 1, S. 108 f.
- [137] D. R. Lide (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81. Aufl.; CRC Press, Boca Raton 2000; S. 6-8.

- [138] P. W. Atkins: *Physikalische Chemie*, 1. Aufl.; Verlag Chemie, Weinheim 1988 (Original: *Physical Chemistry*, 3. Aufl.; Oxford University Press, Oxford 1986).
- [139] P. Grassmann, F. Widmer, H. Sinn: *Einführung in die thermische Verfahrenstechnik*, 3. Aufl.; De-Gruyter-Verlag, Berlin 1997; Kap. 12.
- [140] C. Staudt-Bickel: *Cross-linked Copolyimide Membranes for the Separation of Gaseous and Liquid Mixtures*; *Soft Materials* **2003**, 1, 277–293.
- [141] S. Sridhar, B. Smitha, A. Shaik: *Pervaporation-Based Separation of Methanol/MTBE Mixtures – A Review*; *Separation and Purification Reviews* **2005**, 34, 1–33.
- [142] B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar, M. Ramakrishna: *Separation of organic-organic mixtures by pervaporation – a review*; *J. Membr. Sci.* **2004**, 241, 1–21.
- [143] G. Maier: *Polymermembranen zur Gastrennung*; *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3128–3143 (englische Übersetzung: *Gas Separation with Polymer Membranes*; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2960–2974).
- [144] W. R. A. Vauck, H. A. Müller: *Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik*, 11. Aufl.; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart 2000; S. 554, Abschnitt 10.7.
- [145] D. Paul: *Polymermembranen für die Stofftrennung*; *Chem. unserer Zeit* **1998**, 32, 197–205.
- [146] A. Basu, J. Akhtar, M. H. Rahman, M. R. Islam: *A Review of Separation of Gases Using Membrane Systems*; *Petroleum Science and Technology* **2004**, 22, 1343–1368.
- [147] D. M. Sullivan, M. L. Bruening: *Ultrathin, Gas-Selective Polyimide Membranes Prepared from Multilayer Polyelectrolyte Films*; *Chem. Mater.* **2003**, 15, 281–287.
- [148] J. Gmehling, A. Brehm: *Grundoperationen (Lehrbuch der Technischen Chemie, Bd. 2)*; Thieme-Verlag, Stuttgart 1996; Abschnitt 5.5.
- [149] M. Burger: *Poly(etherketon)e mit Phenylindangruppen als Membranen zur Gastrennung*; Dissertation, TU München 2001.
- [150] P. M. Budd, N. B. McKeown, D. Fritsch: *Free volume and intrinsic microporosity in polymers*; *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1977–1986.
- [151] H. Nörenberg, V. M. Burlakov, H.-J. Kosmella, G. D. W. Smith, G. A. D. Briggs, T. Miyamoto, Y. Tsukahara: *Pressure-dependent permeation of noble gases (He, Ne, Ar, Kr, Xe) through thin membranes of oriented polypropylene (OPP) studied by mass spectrometry*; *Polymer* **2001**, 42, 10021–10026.

- [152] L. N. Moskvina, T. G. Nikitina: *Membrane Methods of Substance Separation in Analytical Chemistry*; J. Anal. Chem. **2004**, 59, 2–16 (russisches Original: Zh. Anal. Khim. **2004**, 59, 6–22).
- [153] B. Hauser: *Kopplung von Membranseparationstechniken mit spurenanalytischen Methoden zur Bestimmung flüchtiger und mittelflüchtiger Komponenten in verschiedenen Matrices*; Dissertation, Universität Leipzig 2000 (UFZ-Bericht 2001/20; Umweltforschungszentrum, Leipzig 2001).
- [154] D. C. Nopper: *Charakterisierung neuartiger sensitiver Materialien für optische Sensoren in flüssiger Phase*; Dissertation, E.-K.-Universität Tübingen 2000.
- [155] M. Kischel: *Quellung von wässrigen Polyethylenoxid-Gelen unter besonderer Berücksichtigung des Phasenübergangs des Lösemittels*; Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Duisburg 2003.
- [156] V. Ozturk, O. Okay: *Temperature sensitive poly(N-t-butylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels: synthesis and swelling behavior*; Polymer **2002**, 43, 5017–5026.
- [157] M. M. Ozmen, O. Okay: *Swelling behavior of strong polyelectrolyte poly(N-t-butylacrylamide-co-acrylamide) hydrogels*; Eur. Polym. J. **2003**, 39, 877–886.
- [158] S. Eichler, O. Ramon, Y. Cohen, S. Mizrahi: *Swelling and contraction driven mass transfer processes during osmotic dehydration of uncharged hydrogels*; Int. J. Food. Sci. Tech. **2002**, 37, 245–253.
- [159] M. Ilavský, G. Mamytbekov, L. Hanyková, K. Dušek: *Phase transition in swollen gels – 31. Swelling and mechanical behaviour of interpenetrating networks composed of poly(1-vinyl-2-pyrrolidone) and polyacrylamide in water/acetone mixtures*; Eur. Polym. J. **2002**, 38, 875–883.
- [160] A. Hiroki, Y. Maekawa, M. Yoshida, K. Kubota, R. Katakai: *Volume phase transitions of poly(acryloyl-L-proline methyl ester) gels in response to water-alcohol composition*; Polymer **2001**, 42, 1863–1867.
- [161] S. Wu, H. Li, J. P. Chen, K. Y. Lam: *Modeling Investigation of Hydrogel Volume Transition*; Macromol. Theory Simul. **2004**, 13, 13–29.
- [162] M. Heuchel, D. Hofmann, P. Pullumbi: *Molecular Modeling of Small-Molecule Permeation in Polyimides and Its Correlation to Free-Volume Distributions*; Macromolecules **2004**, 37, 201–214.
- [163] E. Tocci, E. Bellacchio, N. Russo, E. Drioli: *Diffusion of gases in PEEKs membranes: molecular dynamics simulations*; J. Membr. Sci. **2002**, 206, 389–398.
- [164] G. Dömötör, R. Hentschke: *Equilibrium Swelling of an Epoxy-Resin in Contact with Water – A Molecular Dynamics Simulation Study*; Macromol. Theory Simul. **2004**, 13, 506–511.

- [165] M. Fukuda: *Solubilities of small molecules in polyethylene evaluated by a test-particle-insertion method*; J. Chem. Phys. **2000**, 112, 478–486.
- [166] B. J. Banaszak, D. Lo, T. Widya, W. H. Ray, J. J. de Pablo, A. Novak, J. Kossek: *Ethylene and 1-Hexene Sorption in LLDPE under Typical Gas Phase Reactor Conditions: A Priori Simulation and Modeling for Prediction of Experimental Observations*; Macromolecules **2004**, 37, 9139–9150.
- [167] F. A. Escobedo, J. J. de Pablo: *Phase behaviour of model polymeric networks and gels*; Mol. Phys. **1997**, 90, 437–443.
- [168] F. A. Escobedo, J. J. de Pablo: *Simulation and theory of the swelling of athermal gels*; J. Chem. Phys. **1997**, 106, 793–810.
- [169] F. A. Escobedo, J. J. de Pablo: *Simulation of swelling of model polymeric gels by subcritical and supercritical solvents*; J. Chem. Phys. **1999**, 110, 1290–1298.
- [170] F. A. Escobedo, J. J. de Pablo: *Molecular simulation of polymeric networks and gels: phase behavior and swelling*; Phys. Rep. **1999**, 318, 85–112.
- [171] N. R. Kenkare, C. K. Hall, S. A. Khan: *Theory and simulation of the swelling of polymer gels*; J. Chem. Phys. **2000**, 113, 404–418.
- [172] Z. Chen, C. Cohen, F. A. Escobedo: *Monte Carlo Simulation of the Effect of Entanglements on the Swelling and Deformation Behavior of End-Linked Polymeric Networks*; Macromolecules **2002**, 35, 3296–3305.
- [173] D. M. Bhawe, C. Cohen, F. A. Escobedo: *Formation and Characterization of Semiflexible Polymer Networks via Monte Carlo Simulations*; Macromolecules **2004**, 37, 3924–3933.
- [174] S. Schneider, P. Linse: *Swelling of cross-linked polyelectrolyte gels*; Eur. Phys. J. E **2002**, 8, 457–460.
- [175] J.-U. Sommer, S. Lay: *Topological Structure and Nonaffine Swelling of Bimodal Polymer Networks*; Macromolecules **2002**, 35, 9832–9843.
- [176] G. S. Grest, M. Pütz, R. Everaers, K. Kremer: *Stress-strain relation of entangled polymer networks*; J. Non-Cryst. Solids **2000**, 274, 139–146.
- [177] M. Pütz, K. Kremer, R. Everaers: *Self-Similar Chain Conformations in Polymer Gels*; Phys. Rev. Lett. **2000**, 84, 298–301.
- [178] R. Everaers: *Entanglement effects in defect-free model polymer networks*; New J. Phys. **1999**, 1, 12.1–12.54.
- [179] K. Kremer: *Numerical studies of polymer networks and gels*; Comp. Mater. Sci. **1998**, 10, 168–174.

- [180] B. A. Mann, R. Everaers, C. Holm, K. Kremer: *Scaling in polyelectrolyte networks*; Europhys. Lett. **2004**, 67, 786–792.
- [181] B. A. Mann, C. Holm, K. Kremer: *Swelling of polyelectrolyte networks*; J. Chem. Phys. **2005**, 122, 154903.
- [182] S. Schneider, P. Linse: *Monte Carlo Simulation of Defect-Free Cross-Linked Polyelectrolyte Gels*; J. Phys. Chem. B **2003**, 107, 8030–8040.
- [183] Q. Yan, J. J. de Pablo: *Monte Carlo Simulation of a Coarse-Grained Model of Polyelectrolyte Networks*; Phys. Rev. Lett. **2003**, 91, 018301.
- [184] Z.-Y. Lu, R. Hentschke: *Computer simulation study on the swelling of a polyelectrolyte gel by a Stockmayer solvent*; Phys. Rev. E **2003**, 67, 061807.
- [185] R. Hentschke, E. Oyen: *Finite size effects in tightly meshed polymer networks*; J. Chem. Phys. **2005**, 122, 104904.
- [186] P.-G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press, Ithaca, London 1979; Abschnitt IX.2.1.
- [187] S. F. Edwards: *The statistical mechanics of polymerized material*; Proc. Phys. Soc. **1967**, 92, 9–16.
- [188] R. J. Gaylord: *The Constant Volume Tube Model of Rubber Elasticity*; Polymer Bulletin **1982**, 8, 325–329.
- [189] R. J. Gaylord: *The Equilibrium and Non-Equilibrium Elastic Behavior of Cross-Linked Polymer Networks*; Polymer Bulletin **1983**, 9, 181–185.
- [190] B. Mergell, R. Everaers: *Tube Models for Rubber-Elastic Systems*; Macromolecules **2001**, 34, 5675–5686.
- [191] Wolfram Research, Inc.: *Mathematica*.
- [192] Lit. [4]; Abschnitte 1.5, 2.3–2.5.
- [193] J. I. Siepmann, I. R. McDonald, D. Frenkel: *Finite-size corrections to the chemical potential*; J. Phys.: Condens. Matter **1992**, 4, 679–691.
- [194] Y.-G. Yoon, R. Car, D. J. Srolovitz, S. Scandolo: *Thermal conductivity of crystalline quartz from classical simulations*; Phys. Rev. B **2004**, 70, 012302.
- [195] A. Z. Panagiotopoulos, M. R. Stapleton: *The Gibbs method for molecular-based computer simulations of phase equilibria*; Fluid Phase Equil. **1989**, 53, 133–141.
- [196] A. Z. Panagiotopoulos, U. W. Suter, R. C. Reid: *Phase Diagrams of Nonideal Fluid Mixtures from Monte Carlo Simulation*; Ind. Eng. Chem. Fundam. **1986**, 25, 525–535.

- [197] V. I. Harismiadis, N. K. Koutras, D. P. Tassios, A. Z. Panagiotopoulos: *How good is conformal solutions theory for phase equilibrium predictions? – Gibbs ensemble simulations of binary Lennard-Jones mixtures*; Fluid Phase Equil. **1991**, 65, 1–18.
- [198] K. Winnacker, L. Küchler (Hrsg.): *Chemische Technologie*, 3. Aufl.; Carl-Hanser-Verlag, München 1975; Bd. 7; S. 157.
- [199] E.-U. Schlünder, F. Thurner: *Destillation, Adsorption, Extraktion*; Vieweg-Verlag, Braunschweig, Wiesbaden 1995.
- [200] G. Wedler: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 3. Aufl.; Verlag Chemie, Weinheim 1987.
- [201] E. Oyen, R. Hentschke: *Computer simulation of polymer networks: Swelling by binary Lennard-Jones mixtures*; J. Chem. Phys. **2005**, 123, 054902.
- [202] W. Kast: *Adsorption aus der Gasphase*; Verlag Chemie, Weinheim 1988; Abschnitt 3.10 (insbesondere S. 45, 59 f).
- [203] J. Óscik: *Adsorption*; Polish Scientific Publishers, Warschau 1982; S. 112 f.
- [204] W. A. Steele: *The Interaction of Gases with Solid Surfaces*; Pergamon Press, Oxford 1974; Abschnitte 3.3 und 3.6 (insbesondere S. 92, 118 f).



# Index

- 2D-RDF, *siehe* zweidimensionale radiale Verteilungsfunktion
- 32-Bit-Zahlen, 37
- 64-Bit-Zahlen, 37
- Ab-initio-Molekulardynamik, 13
- Abbruchfehler, 37
- Abschneideradius, *siehe* Wechselwirkungsgrenze
- absolut konvergent, 126
- Absorptionsfähigkeit (je Netzwerkteilchen), 239, 261
- Abstandsparameter, 22
- Äquilibrierungsphase, 157, 181, 241
- Äquivalenz der Ensembles, 72
- Akzeptanzwahrscheinlichkeit, 67
- algebraische Äquivalenz, 37
- AMBER 3.0*  
von E. M. Aydt und Z.-Y. Lu modifizierte Version, 103, 359
- AMBER 4.1*, 41  
„direct sum tolerance“, 139  
Druckberechnung, 50, 51  
Druckregelung, 58  
Energieerhaltung, 60  
Ewald-Summation  
Dipolterm, 136  
direkte Summe, 130  
reziproke Summe, 153  
induzierte Punktdipole, 105  
Integrator, 41  
Nachbarschaftsliste, 60  
Smooth-particle-mesh-Ewald-Methode, 153  
starre Bindungen, 43  
Temperaturregelung, 55
- AMBER 4.1* (Fortsetzung)  
von E. Stöckelmann modifizierte Version, 114, 118, 154, 157, 359  
Wahl des Ewald-Parameters, 139
- Analyt, 212
- „atom-based cutoff“, 20
- Aufenthaltszeit, 186
- Austauschwechselwirkung, 21
- Barostat  
Berendsen-, 55, 56  
bei anisotropen Systemen, 58  
bei molekularen Systemen, 58  
beim Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus, 57
- bedingt konvergent, 126
- Berendsen-Barostat, 55, 56  
bei anisotropen Systemen, 58  
bei molekularen Systemen, 58  
beim Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus, 57
- Berendsen-Thermostat, 52, 53  
Artefakt, 53  
beim Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus, 54
- Bewegungsgleichungen, 35  
Hamiltonsche, 47, 48  
Lagrangesche, 112  
Newtonsche, 35, 51
- bindende Wechselwirkung, 21, 29
- Bindungslänge, 29
- Born-Mayer-Potential, 28
- Born-Oppenheimer-Näherung, 13
- Born-von-Kármánsche Randbedingungen, *siehe* zyklische Randbedingungen
- Bulk-Phase, 17

- Car-Parrinello-Molekulardynamik, 14  
 „cardinal B-spline“, 150  
     kubischer, 150  
 „charge equilibration“, 106  
 chemisch realistisches Modell, 15, 215  
 chemische Potentialdifferenz  
     MD mit Regelung derselben, 95, 99, 103  
 chemisches Potential  
     Berechnung, 75–79  
         Exzeßanteil mit Rosenbluth-Methode, 78, 79  
         Exzeßanteil mit Widom-Methode, 75–77  
     einer Partialladung, 109  
     Langreichweite- bzw. Kontinuums-korrektur, 123  
 „coarse-grained“, *siehe* grobes Modell  
 „conducting boundary conditions“, *siehe* Leiterrandbedingungen  
 Coulomb-Integral, 26, 108  
 Coulomb-Potential  
     Ladungsverteilungen, 26  
     Punktladungen, 25, 26  
         direkter Anteil, 128  
         reziproker Anteil, 128  
 „cutoff radius“, *siehe* Wechselwirkungsgrenze  
  
 Daltonsches Gesetz, 257  
 Debye-Länge  
     eines (1,1)-Elektrolyten, 183  
 defektfreies Netzwerk, 217  
 Detailed-balance-Bedingung, 66  
 Dialyse, 209, 212  
 Dichteprofil  
     normiertes, 161, 162  
 Diffusionskoeffizient  
     Bestimmung, 164, 165  
 Dipolmomentprofil, 200  
 Dipolterm, 130, 134  
     anschaulich, 135  
 direkte Summe, 130  
  
 Diskretisierungsfehler, 37, 143  
     Lokalisierung, 143  
 Dispersionswechselwirkung, 21  
 „doppelt genaue“ Zahlen, 37  
 Druck  
     Berechnung, 48, 49  
         atombezogene, 50  
         bei Ewald-Summation, 137, 153  
         in anisotropen Systemen, 50  
         molekülbezogene, 50  
     hydrostatischer, 51  
     Langreichweite- bzw. Kontinuums-korrektur, 123  
     momentaner, 49  
     Regelung, 51, 55  
 Druckrelaxationszeit, 56  
 Drucktensor, 50  
 Drude-Oszillatormodell, 105  
 durchschnittliches Potential der mittleren Kraft, 164  
  
 EE-Modell, *siehe* Modell des Ladungsgleichgewichts  
 effektives freies Volumen, 285  
 effektives Paarpotential, 14  
 „einfach genaue“ Zahlen, 37  
 Einflußfunktion, 143, 144  
 Einstein-Beziehung, 164  
 Einstein-Smoluchowski-Beziehung, 189  
 „electronegativity equalization“, 106  
 elektrisches Potential  
     bei zyklischen Randbedingungen, 140  
     Ewald-Summation, 155  
 Elektronegativitätsausgleichsmodell, *siehe* Modell des Ladungsgleichgewichts  
 Elektronegativitätsparameter, 107, 108  
 elektrostatischer Strukturfaktor, 133  
 Energieparameter, 22  
 Ensemble, 44  
     Gibbs-  
         mit konstantem Gesamtvolumen, 82  
         mit vorgegebenem Druck, 85

- Ensemble (Fortsetzung)
  - großkanonisches, 70
  - isotherm-isobares, 69
  - kanonisches, 62
  - mikrokanonisches, 45
- „Ensemble“, 307
- Ensemblemittelwert, 45
- Ensembles
  - Äquivalenz der, 72
- erf, *siehe* Fehlerfunktion
- erfc, *siehe* komplementäre Fehlerfunktion
- Ergodenhypothese, 45
- ergodisch, 45, 66
- Ewald-Koeffizient, *siehe* Ewald-Parameter
- Ewald-Parameter, 128
  - anschaulich, 129
  - Wahl, 138, 146
- Ewald-Summation, 120, 126, 136, 138
  - Ansatz, 128
  - anschaulich, 128
  - Bezug zur Particle-particle–particle-mesh–Methode, 145
  - Moleküle, 136
  - Particle-mesh-Verfahren, 127
  - traditionelle, 129, 130, 134, 136
    - Druckberechnung, 137
    - Kraftberechnung, 136
- explizites Lösungsmittel, 217
- Faltungssatz, 143
- Fehler
  - Abbruch-, 37
  - Diskretisierungs-, 37, 143
    - Lokalisierung, 143
  - globaler, 37
  - lokaler, 37
  - Rundungs-, 37
- Fehlerfunktion, 128
  - komplementäre, 128
- ferroelektrisch, 135
- Finite-size-Effekte, 20
- Finite-size-Korrekturen, 237, 265
- flexibles Netzwerk, 217
- Flotation, 168
- „fluctuating charge“, 106, 110
- „flying block of ice“, 53
- „flying ice-cube“, 53
- FQ-Methode, *siehe* Methode der fluktuierenden Partialladungen
- FQ-Modell, *siehe* Modell des Ladungsgleichgewichts
- „free-energy profile“, 164
- freie Randbedingungen, 17
- „freies Volumen“, 211
- Gasdiffusionstrennung, 212
- Gaspermeation, 210
- Geisterteilchen-Methode, 75
- Gel, 213, 238
- GEMC, *siehe* Gibbs-Ensemble–Monte-Carlo
- GEMD, *siehe* Gibbs-Ensemble-Molekulardynamik
- Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus, 39
  - mit Berendsen-Barostat, 57
  - mit Berendsen-Thermostat, 54
- Gibbs-Ensemble
  - mit konstantem Gesamtvolumen, 82
  - mit vorgegebenem Druck, 85
- Gibbs-Ensemble–Monte-Carlo–Simulation, 81–83
  - einer Mischung, 84
  - mit konstantem Gesamtvolumen, 83
  - mit vorgegebenem Druck, 85
- Gibbs-Ensemble-Molekulardynamik, 94
  - vereinfachte, 95
- Gibbs-Helmholtz-Gleichung, 279
- Gibbssche Phasenregel, 253
- Gitter, 17, 140, 141
- Gittervektor, 18
  - reziproker, 131
- Gleichgewichtsabstand, 29
- Gleichverteilungssatz
  - verallgemeinerter, 47
- globaler Fehler, 37
- Grenzfläche
  - Definition der, 171

- Grenzwert  
 thermodynamischer, 20, 230  
 grobes Modell, 15, 217  
 großkanonisches Ensemble, 70
- Hamilton-Funktion, 45  
 harmonisches Federpotential, 29, 50  
 harte Kugeln, 36, 217  
 Hellmann-Feynman-Theorem  
 elektrostatisches, 13  
 Hybridmethode  
 Molekulardynamik–Monte-Carlo–,  
 87, 88  
 Hydratationsschicht, 169, 179, 190, 202  
 Hydratationszahl, 190  
 Hydrathülle, 190  
 Hydrogel, 213
- ideale Mischung, 257  
 implizites Lösungsmittel, 220  
 „importance sampling“, 65  
 innere Wechselwirkungsgrenze, 97  
 instabile Simulation, 37  
 „instantaneous pressure“, *siehe* momen-  
 taner Druck  
 „instantaneous temperature“, *siehe* mo-  
 mentane Temperatur  
 Interpolationsfunktion  
 $P$ -ter Ordnung, 141  
 isotherm-isobares Ensemble, 69
- kanonische Zustandssumme, 73, 74  
 kanonisches Ensemble, 62  
 Knoten, 142  
 Kombinationsregeln, *siehe* Mischungsre-  
 geln  
 komplementäre Fehlerfunktion, 128  
 Konfigurationsdatei, 314  
 Konfigurationsraum, 63  
 konservatives System, 45  
 Kontinuumskorrektur, 120, 122–125  
 Kontinuumsnäherung, 121  
 Konvention des nächsten Bildes, 19, 320  
 konventionelle Trennverfahren, 207
- konvergent  
 absolut, 126  
 bedingt, 126  
 Korrugation, 160  
 kovalent gebundenes Netzwerk, 217  
 Kraft  
 entropische, 232  
 thermodynamische, 232  
 Kraftkonstante, 29, 30  
 kurzreichweitige Wechselwirkung, 120
- Ladungsgleichgewichtsmodell, *siehe* Mo-  
 dell des Ladungsgleichgewichts  
 Ladungsmasse, 111, 113  
 Lagrange-Funktion, 111  
 Lagrange-Interpolation, 147  
 Lagrange-Polynom  
 abschnittsweise definiertes, 147, 148  
 Langreichweitekorrektur, 120–125  
 langreichweitige Wechselwirkung, 120  
 Leapfrog-Verlet-Algorithmus, 37  
 Leiterrandbedingungen, 134  
 Lennard-Jones-Einheiten, 24, 75  
 Lennard-Jones-Potential, 22, 50  
 Langreichweite- bzw. Kontinuums-  
 korrektur, 124  
 Lennard-Jones-Reinstoff, 25  
 kritischer Punkt, 25  
 Tripelpunkt, 25  
 LJ, *siehe* Lennard-Jones  
 „Löcher“, 77  
 Löslichkeitsmembran, 208  
 Lösungs-Diffusions-Mechanismus, 208,  
 210  
 Lösungs-Diffusions-Modell, 208  
 Lösungsmittel  
 explizites, 217  
 implizites, 220  
 lokaler Fehler, 37  
 Lokalisierung der Diskretisierungsfehler,  
 143  
 Lorentz-Berthelot-Mischungsregeln, 23
- Makrozustand, 44  
 Markowsche Kette, 65

- MC, *siehe* Monte-Carlo
- MD, *siehe* Molekulardynamik
- MD\_MC.f*, 305
- Berechnung chemischer Potentiale, 77
  - Dokumentation des Programms, 305
  - Druckberechnung, 50
  - Druckregelung, 58
  - Integrator, 41
  - Kompilieren des Programms, 332
  - Kontinuumskorrektur, 125
  - Langreichweiterektur, 125
  - MD-MC-Hybridmethode, 88–91, 93
    - bei konstantem Gesamtvolumen, 93
    - bei vorgegebenem Druck, 89
  - Nachbarschaftsliste, 61
  - Temperaturregelung, 55
- Median, 101
- Membran, 208
- biologische, 207
  - dichte, 208
  - Löslichkeits-, 208
  - nicht-poröse, 208
  - poröse, 208
- Membranextraktion, 212
- Membranfiltration, 212
- Membranquellung, 211
- Membrantrennverfahren, 208, 210, 212
- „metallic boundary conditions“, *siehe* Leiterrandbedingungen
- Methode der erweiterten Lagrange-Funktion, 111
- Methode der fluktuierenden Partialladungen, 110, 114
- Metropolis-Schema, 65, 66
- mikrokanonische Zustandssumme, 45
- mikrokanonisches Ensemble, 45
- mikroskopische Reversibilität, 66
- Mikrozustand, 44
- min, *siehe* Minimumsfunktion
- „minimum image convention“, *siehe* Konvention des nächsten Bildes
- Minimumsfunktion, 67
- Mischungsregeln, 23
- Lorentz-Berthelot-, 23
- Modell
- chemisch realistisches, 15, 215
  - grobes, 15, 217
  - polarisierbares, 15, 104, 105, 115
  - SPC-, 31, 33
  - SPC-FQ-, 115
  - SPC/E-, 31, 33
  - SPC/E-P-, 116, 118, 119
  - starres, 31
  - TIP4P-, 31
  - TIP4P-FQ-, 115
  - United-atom-, 15, 216
  - unpolarisierbares, 15, 31
- Modell der fluktuierenden Partialladungen, *siehe* Modell des Ladungsgleichgewichts
- Modell des Elektronegativitätsausgleichs, *siehe* Modell des Ladungsgleichgewichts
- Modell des Ladungsgleichgewichts, 105, 106
- mit Ewald-Summation, 153, 154
- Molekulardynamik, 35
- Ab-initio-, 13
  - Car-Parrinello-, 14
  - Gibbs-Ensemble-, 94
  - vereinfachte, 95
  - klassische, 35
  - mit Regelung der chemischen Potentialdifferenz, 95, 99, 103
  - $\mu VT$ -Simulation, 87
  - $NpT$ -Simulation, 51
  - $NVE$ -Simulation, 51
  - $NVT$ -Simulation, 51
  - Zeitschrittwahl, 41
- Molekulardynamik–Monte-Carlo–Hybridmethode, 87, 88
- bei konstantem Gesamtvolumen, 93
  - bei vorgegebenem Druck, 89
  - die, 88
  - eine, 87
- Molenbruch, 255, 262
- momentane Temperatur, 48
- momentaner Druck, 49

- Monte-Carlo-Integration, 62, 64  
 Monte-Carlo-Simulation, 65, 66  
   Gibbs-Ensemble-Simulation, 81–83  
     einer Mischung, 84  
     mit konstantem Gesamtvolumen, 83  
     mit vorgegebenem Druck, 85  
    $\mu VT$ -Simulation, 70  
    $NpT$ -Simulation, 69  
    $NVT$ -Simulation, 67  
 Monte-Carlo-Verfahren, 62  
 $\mu VT$ -Simulation, 70, 87
- Nachbarschaftsliste  
   Verlet-, 59–61
- Netzwerk, 211  
   defektfreies, 217  
   flexibles, 217  
   kovalent gebundenes, 217  
   Kraftkonstante, 227  
   lösungsmittelfreies, 226  
   regelmäßig verknüpftes, 217  
   trockenes, 226  
   voll ausgedehntes, 225, 228, 233  
   vom Typ 1, 226  
   vom Typ 2, 226
- nichtbindende Wechselwirkung, 21  
 normiertes Dichteprofil, 161, 162  
 $NpT$ -Simulation, 51, 69  
 $NVE$ -Simulation, 51  
 $NVT$ -Simulation, 51, 67
- Ordnung, 141, 142
- Paarkorrelationsfunktion, 158, 159  
 Paarverteilungsfunktion, 158, 159  
 Partialabsorptionsfähigkeit (je Netzwerk-  
   teilchen), 276  
 Particle-mesh-Ewald-Methode, 127, 146  
   ursprüngliche, 146, 148  
 Particle-mesh-Methode, 139, 141–144  
 Particle-particle-particle-mesh-  
   Methode, 127, 142, 143, 145  
   Bezug zur Ewald-Summation, 145  
 Particle-particle-Methode, 139
- periodische Randbedingungen, *siehe* zy-  
   klische Randbedingungen  
 Permeabilität, 210  
 Permeat, 208  
 Permeation, 208  
 Pervaporation, 209  
 Phasenraum, 44  
 Phasenregel, 253  
 PM, *siehe* Particle-mesh  
 PME, *siehe* Particle-mesh-Ewald  
 PMF, *siehe* Potential der mittleren Kraft  
 Poisson-Gleichung, 129  
   Lösung auf dem Gitter, 143, 144  
 Polarisation, 104, 119  
 Polarisationsenergie, 34, 106  
 Polarisationskatastrophe, 113  
 polarisierbares Modell, 15, 104, 105, 115  
 Polyelektrolytnetzwerk, 213  
 Porenflußmodell, 208  
 Positionsverteilungsfunktion, 161
- Potential  
   begrenztes, 19  
   Born-Mayer-, 28  
   Coulomb-  
     Ladungsverteilungen, 26  
     Punktladungen, 25, 26  
   effektives Paar-, 14  
   empirisches, 14  
   harmonisches Feder-, 29, 50  
   Lennard-Jones-, 22, 50  
   unbegrenztes, 19  
   weiches, 35
- Potential der mittleren Kraft  
   durchschnittliches, 164  
   im heterogenen System, 163  
   im homogenen, isotropen Fluid, 162  
 „potential of mean force“, 162  
 PP, *siehe* Particle-particle  
 PPPM, *siehe* Particle-particle-particle-  
   mesh
- Produktionsphase, 157, 181, 241  
 Profil der Freien Energie/Enthalpie, 164  
 Punktdipol, 105

- QEq-Modell, *siehe* Modell des Ladungs-  
gleichgewichts
- Quasiergodenhypothese, 45
- Quellungsgrad, 213, 239, 261  
massenbezogener, 239  
volumenbezogener, 239
- „radial distribution function“, 159
- radiale Verteilungsfunktion, 159, 191  
zweidimensionale, 159, 160
- Randbedingungen  
Born-von-Kármánsche, *siehe* zykli-  
sche Randbedingungen  
freie, 17  
periodische, *siehe* zyklische Randbe-  
dingungen  
zyklische, 17, 18, 20  
Erhaltungssätze, 20
- „random sampling“, 64
- Raoult'sches Gesetz, 257
- RDF, *siehe* radiale Verteilungsfunktion
- Rechteckpotential, 218
- reduzierte Größen, 24
- regelmäßig verknüpftes Netzwerk, 217
- Relaxationsverfahren  
für Zwangsbedingungen, 42
- „residue-based cutoff“, 20
- „restart file“, 314
- Retentat, 208
- reziproke Summe, 130, 133
- reziproker Gittervektor, 131
- Rohrmodell, 230
- Rosenbluth-Methode, 78
- Rundungsfehler, 37
- sander*, *siehe* AMBER 4.1
- selbstkonsistentes Feld, 230
- Selbstwechselwirkung, 107, 108
- Selbstwechselwirkungsterm, 130, 133
- Selektivität, 210
- Sensor  
chemischer, 212
- SHAKE, 42
- Smooth-particle-mesh-Ewald-Methode,  
127, 148, 150–153  
Druckberechnung, 153  
Kraftberechnung, 152
- SPC-FQ-Modell, 115
- SPC-Modell, 31, 33
- SPC/E-Modell, 31, 33
- SPC/E-P-Modell, 116, 118, 119
- Spline, 142  
„cardinal B-spline“, 150  
kubischer, 150  
Knoten, 142  
kubischer, 142  
Ordnung, 142
- SPME, *siehe* Smooth-particle-mesh-  
Ewald
- stabile Simulation, 37
- starres Modell, 31
- Systemgröße, 230, 249, 262
- Temperatur  
Berechnung, 47, 48  
momentane, 48  
Regelung, 51, 52
- Temperaturrelaxationszeit, 52
- Testteilchen-Methode, 75
- thermische Wellenlänge, 70  
Lennard-Jones-Einheiten, 75
- thermodynamischer Grenzwert, 20, 230
- Thermostat  
Artefakt, 53  
Berendsen-, 52, 53  
beim Geschwindigkeits-Verlet-  
Algorithmus, 54
- „tin foil boundary conditions“, *siehe* Lei-  
terrandoingungen
- TIP4P-FQ-Modell, 115
- TIP4P-Modell, 31
- Träger, 142
- Transferpotential, 96
- Transfervariable, 95
- Trennfaktor, 258, 262
- Trennfunktion, 145

- Trennverfahren
  - konventionelle, 207
  - Membran-, 208, 210, 212
- Umkehrosmose, 209
- United-atom-Modell, 15, 216
- unpolarisierbares Modell, 15, 31
- Valenzorbitalexponent, 27, 108
- van't Hoffsche Reaktionsisobare, 279
- van't Hoffsche Reaktionsisotherme, 279
- „velocity-Verlet algorithm“, *siehe*
  - Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus
- verallgemeinerter Gleichverteilungssatz, 47
- Verlet-Algorithmus, 36, 37
  - Geschwindigkeits-, 39
    - mit Berendsen-Barostat, 57
    - mit Berendsen-Thermostat, 54
  - Leapfrog-, 37
  - ursprünglicher, 36, 37
- Verlet-Nachbarschaftsliste, 59–61
- Verteilungsfunktion, 158
  - Paar-, 158
  - Positions-, 161
  - radiale, 159, 191
    - zweidimensionale, 159, 160
- Virial, 48
  - externer, 48
  - interner, 48–50
- Virialsatz, 48
- Volumen
  - effektives freies, 285
  - „freies“, 211
- Wasser
  - Dipolmoment, 31
- Wassermodell, 31, 115
- Wechselwirkung
  - bindende, 21, 29
  - kurzreichweitige, 120
  - langreichweitige, 120
  - nichtbindende, 21
- Wechselwirkungsgrenze, 19
  - innere, 97
- Wechselwirkungskugel, 121
- Wichtungsfunktion, 141, 143, 144
  - komponentenweise, 141
- Widom-Methode, 75
- Zeitschrittwahl, 41
- Zeitursprung, 165
- zugrundeliegende Matrix, 67
- Zustandssumme
  - kanonische, 73, 74
  - mikrokanonische, 45
- Zwangsbedingung, 30, 42
- Zwei-Schachtel-Simulation, 80, 81
- zweidimensionale radiale Verteilungsfunktion, 159, 160
- zyklische Randbedingungen, 17, 18, 20
  - Erhaltungssätze, 20

# Danksagung

Allen, die mich bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit unmittelbar unterstützt haben, danke ich an dieser Stelle. Herrn Prof. Dr. Reinhard Hentschke schulde ich besonderen Dank für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die Themenstellung, für die langjährige Betreuung der Arbeit und hilfreiche Anregungen sowie für die in Abschnitt 3.3.1 und Anhang B beschriebene theoretische Behandlung von Finite-size-Effekten. Für die gute Zusammenarbeit und stetige Hilfsbereitschaft bedanke ich mich bei den Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe, von denen hier zwei ehemalige Kollegen stellvertretend erwähnt werden: Dr. Peter Lenz verdanke ich insbesondere viele praktische Ratschläge im Umgang mit Computern, und Dr. Hendrik Kabrede hat mir in Diskussionen physikalischer Themen einige neue Einsichten eröffnet. Dr. Elmar Stöckelmann danke ich dafür, daß er mir die von ihm modifizierte Version des Programmpakets *AMBER 4.1* als Quelltext zur Verfügung gestellt hat, so daß die in Kap. 2 beschriebenen Simulationen mit diesem Programm ausgeführt werden konnten. Dankenswerterweise übergab Dr. Zhong-Yuan Lu mir ein Programm, das Dr. Ewald Mirko Aydt und er durch Modifikation des Programmpakets *AMBER 3.0* erhalten hatten, so daß die von ihm eingesetzte Variante der Molekulardynamik mit Regelung der chemischen Potentialdifferenz anhand seines Programms untersucht werden konnte.