

Energieoptimierung von Clustern  
und  
Spinodale Entmischung in Fluiden

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

vorgelegt von

HENDRIK KABREDE  
aus Münster

Wuppertal im Juni 2004

WUB-DIS 2004-05



# Vorbemerkung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Abschnitte

- globale Energieminimierung atomarer und molekularer Cluster
- spinodale Entmischung in einfachen Fluiden

In beiden Fällen liegen den Wechselwirkungen der *Teilchen* phänomenologische Kraftfelder zugrunde. Im ersten Fall handelt es sich um eine statische Anwendung von *molecular modeling*; im zweiten Fall um eine dynamische Anwendung. Gemeinsames Motiv ist die Untersuchung von räumlichen Dichteschwankungen in atomaren und molekularen Systemen. Im ersten Fall wiederum ist die Stabilität von Interesse; im zweiten Fall steht das Wachstum im Vordergrund.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Energieoptimierte Cluster</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Strategien zur globalen Energieminimierung</b>	<b>17</b>
2.1	Genetische Algorithmen . . . . .	17
2.2	Simulated Annealing . . . . .	19
2.3	Diffusionsgleichungs-Methode . . . . .	21
2.4	Monte Carlo Basin-Hopping . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Ein neuer genetischer Algorithmus</b>	<b>26</b>
3.1	Detaillierte Vorstellung der Algorithmen . . . . .	26
3.1.1	Natriumchlorid-Cluster . . . . .	26
3.1.2	Wasser-Cluster . . . . .	33
3.2	Leistungstest und Leistungsvergleich . . . . .	35
3.3	Vergleich mit anderen Algorithmen . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Cluster niedriger Energie</b>	<b>44</b>
4.1	Natriumchlorid-Cluster . . . . .	44
4.2	Wasser-Cluster . . . . .	50
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung — Clusteroptimierung</b>	<b>65</b>
<b>6</b>	<b>Dynamik der Phasenseparation</b>	<b>66</b>
<b>7</b>	<b>Die Molekulardynamik-Methode</b>	<b>73</b>
7.1	<i>NVT</i> -Simulationen . . . . .	73
7.2	Starre Moleküle . . . . .	77
7.3	Vielteilchensysteme . . . . .	81
7.4	Auswertung der Simulationen . . . . .	84
<b>8</b>	<b>Theorie der Phasenseparation</b>	<b>90</b>
8.1	Anfangsstadium der spinodalen Entmischung . . . . .	90
8.2	Diffusive Systeme . . . . .	92
8.3	Kinetische Systeme . . . . .	93

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	5
<b>9 Molekulardynamik Experimente</b>	<b>96</b>
9.1 Spinodale Entmischung in Lennard-Jones-Fluiden . . . . .	96
9.2 Spinodale Entmischung von Wasser . . . . .	105
<b>10 Zusammenfassung — Spinodale Entmischung</b>	<b>114</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Freie Energie verschiedener Minima eines Clusters . . . . .	10
2.1	Glättung einer Funktion mit der Diffusionsgleichungsmethode . . . . .	21
3.1	Flussdiagramm der genetischen Algorithmen . . . . .	27
3.2	Skalierung der Fitness . . . . .	29
3.3	Dynamische Anpassung der Anwendungswahrscheinlichkeit der genetischen Operatoren . . . . .	32
3.4	Vergleich verschiedener Varianten des genetischen Algorithmus I . . . . .	36
3.5	Vergleich verschiedener Varianten des genetischen Algorithmus II . . . . .	37
3.6	Durchschnittliche Anwendungswahrscheinlichkeit der genetischen Operatoren	38
3.7	Vergleich verschiedener Algorithmen: Natriumchlorid . . . . .	39
3.8	Vergleich verschiedener Algorithmen: Wasser . . . . .	40
4.1	Natriumchlorid-Cluster-Minima aus 2-50 Ionen . . . . .	45
4.2	Natriumchlorid-Cluster-Minima aus 52-100 Ionen . . . . .	46
4.3	Energie der Natriumchlorid-Cluster . . . . .	48
4.4	Wasser-Cluster im SPC/E-Modell . . . . .	52
4.5	Wasser-Cluster im TIP3P-Modell . . . . .	53
4.6	Wasser-Cluster im TIP4P-Modell . . . . .	54
4.7	Anzahl und Abstand der O-O-Nachbarn . . . . .	56
4.8	Anzahl und Abstand der O-H-Brücken . . . . .	57
4.9	Energie der Wasser-Cluster . . . . .	59
4.10	Energie der Wasser-Cluster nach Anteilen . . . . .	60
4.11	Volumen und Solvatationsenergie der Wasser-Cluster . . . . .	61
6.1	Phasendiagramm eines Einkomponentensystems . . . . .	67
6.2	Begrenzungslinien des Phasenkoexistenzgebietes . . . . .	68
6.3	Phasendiagramm von Wasser . . . . .	70
7.1	Energieerhaltung des Velocity-Verlet-Algorithmus . . . . .	75

7.2	Energieerhaltung des Molekulardynamik-Algorithmus für molekulare Systeme . . . . .	80
7.3	Zeit je Molekulardynamik-Schritt: sequenziell . . . . .	82
7.4	Zeit je Molekulardynamik-Schritt: parallel . . . . .	83
7.5	Streuung an einer Kugel . . . . .	87
9.1	Wahrscheinlichkeitsverteilung der Dichte im Lennard-Jones-System . . . . .	97
9.2	Strukturfunktion des Lennard-Jones-Systems zu verschiedenen Zeitpunkten . . . . .	98
9.3	Verstärkungsfaktor im Lennard-Jones-System . . . . .	99
9.4	Maximum der Strukturfunktion als Funktion der Zeit im Lennard-Jones-System . . . . .	101
9.5	Skalenverhalten der Strukturfunktion im Lennard-Jones-System . . . . .	102
9.6	Räumliche Darstellung der Entmischung im Lennard-Jones-System I . . . . .	103
9.7	Räumliche Darstellung der Entmischung im Lennard-Jones-System II . . . . .	104
9.8	Wahrscheinlichkeitsverteilung der Dichte im Wasser-System . . . . .	105
9.9	Strukturfunktion des Wasser-Systems zu verschiedenen Zeitpunkten . . . . .	106
9.10	Verstärkungsfaktor im Wassersystem . . . . .	107
9.11	Maximum der Strukturfunktion als Funktion der Zeit im Wasser-System . . . . .	109
9.12	Skalierungsverhalten der Strukturfunktion im Wasser-System . . . . .	110
9.13	Räumliche Darstellung der Entmischung im Wasser-System I . . . . .	111
9.14	Räumliche Darstellung der Entmischung im Wasser-System II . . . . .	112

# Tabellenverzeichnis

3.1	Genetische Operatoren im Natriumchlorid-Algorithmus . . . . .	30
3.2	Genetische Operatoren im Wasser-Algorithmus . . . . .	34
4.1	Wassermodell-Parameter für SPC/E, TIP3P und TIP4P . . . . .	51

# Kapitel 1

## Einleitung – Energieoptimierte atomare und molekulare Cluster

Es ist allgemein bekannt wie sich Atome bzw. Moleküle in Kristallen anordnen. Aber wie ordnet sich eine geringe Zahl an Atomen (Molekülen) an? Wie entwickelt sich Ordnung in diesen Clustern mit wachsender Zahl an Konstituenten und wie kommt die Ordnung im Festkörper schließlich zustande? Diese Fragen führen zu der Aufgabe die freie Energie  $F$  der Cluster global zu minimieren<sup>1</sup>. Die freie Energie eines Clusters aus  $N$  Konstituenten in einem Minimum der potenziellen Energie  $U_j$  ist:

$$F_j = U_j + \sum_i \frac{\hbar\omega_{ij}}{2} + k_B T \sum_i \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\hbar\omega_{ij}}{k_B T} \right) \right] \quad (1.1)$$

Die Zahl der Schwingungsfrequenzen  $\omega_{ij}$  entspricht der Anzahl der Freiheitsgrade des Clusters:  $6N - 6$ . Die Temperatur ist mit  $T$  bezeichnet; das Plancksche Wirkungsquantum mit  $\hbar = h/2\pi$ ; die Boltzmannkonstante mit  $k_B$ .

In der vorliegenden Arbeit wird anstelle der freien Energie die potenzielle Energie der Cluster global minimiert. Diese Vereinfachung wird durch die Annahme tiefer Temperaturen gerechtfertigt. Eine Beispielrechnung zeigt, dass zumindest solange die harmonische Näherung in Glg. 1.1 gilt, die Reihenfolge der Minima auch bei  $T > 0$  größtenteils erhalten bleibt. In Abb. 1.1 ist die freie Energie der sieben tiefstliegenden Minima eines Wasser-Clusters aus sechs Molekülen nach Glg. 1.1 gegen die Temperatur aufgetragen. Zuerst wurden sieben tiefliegende Minima des SPC/E-Potenzials<sup>2</sup> berechnet. Dann wurden die Vibrationsmoden der Minima mit dem Programmpaket Spartan, das ein universelles Kraftfeld benutzt, berechnet. Die Reihenfolge der Kurvenbezeichnungen entspricht der Reihenfolge der lokalen Minima im SPC/E-Potenzial. In diesem Beispiel laufen die Kurven der freien Energie weitestgehend ohne sich zu schneiden.

---

<sup>1</sup>Bei diesen Problemen ist die Teilchenzahl  $N$ , die Temperatur  $T$  und das Volumen  $V$  vorgegeben. Das dazugehörige thermodynamische Potenzial, das im Gleichgewicht minimal sein muss, ist die freie Energie  $F(N, T, V)$ . Würde der Druck  $P$  vorgegeben, so wäre es die freie Enthalpie  $G(N, T, P) = F + PV$ , die minimiert werden müsste.

<sup>2</sup>Das SPC/E-Potenzial oder **Simple Point Charge/Extended-Potenzial** ist ein häufig verwendetes, empirisches Wasserpotenzial. Es ist in Kapitel 4.2 genauer erläutert.

Die potenzielle Energie eines Clusters beschreibt die Wechselwirkung der Atome oder Moleküle untereinander. Eine häufig gemachte Annahme, um die potenzielle Energie eines Vielteilchensystems beschreiben zu können, ist, dass man sie durch eine Summe von Paar-Termen, die die Wechselwirkungen jeweils zweier Konstituenten beschreiben, ausdrücken kann. Ein typisches Modellpotenzial, wie das am häufigsten benutzte Lennard-Jones-Potenzial<sup>3</sup>, umfasst die beiden führenden Beiträge der Wechselwirkung: die van der Waals Anziehung resultierend aus der Polarisierbarkeit der Elektronenhüllen und die Abstoßung aufgrund der Kernladungen sowie der Austauschwechselwirkung, die ein Durchdringen der Elektronenhüllen verhindert.

Die globale Minimierung der potenziellen Energie eines Clusters aus vielen Konstituenten ist ein schwieriges Problem. Die potenzielle Energie ist im allgemeinen eine äußerst komplexe Funktion der Clusterkoordinaten. Die Energiehyperfläche der potenziellen Energie

---

<sup>3</sup>Sir John Edward Lennard-Jones (1894-1954) verfasste grundlegende Arbeiten zur Molekül-Orbital-Theorie und führte die Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) Methode ein.

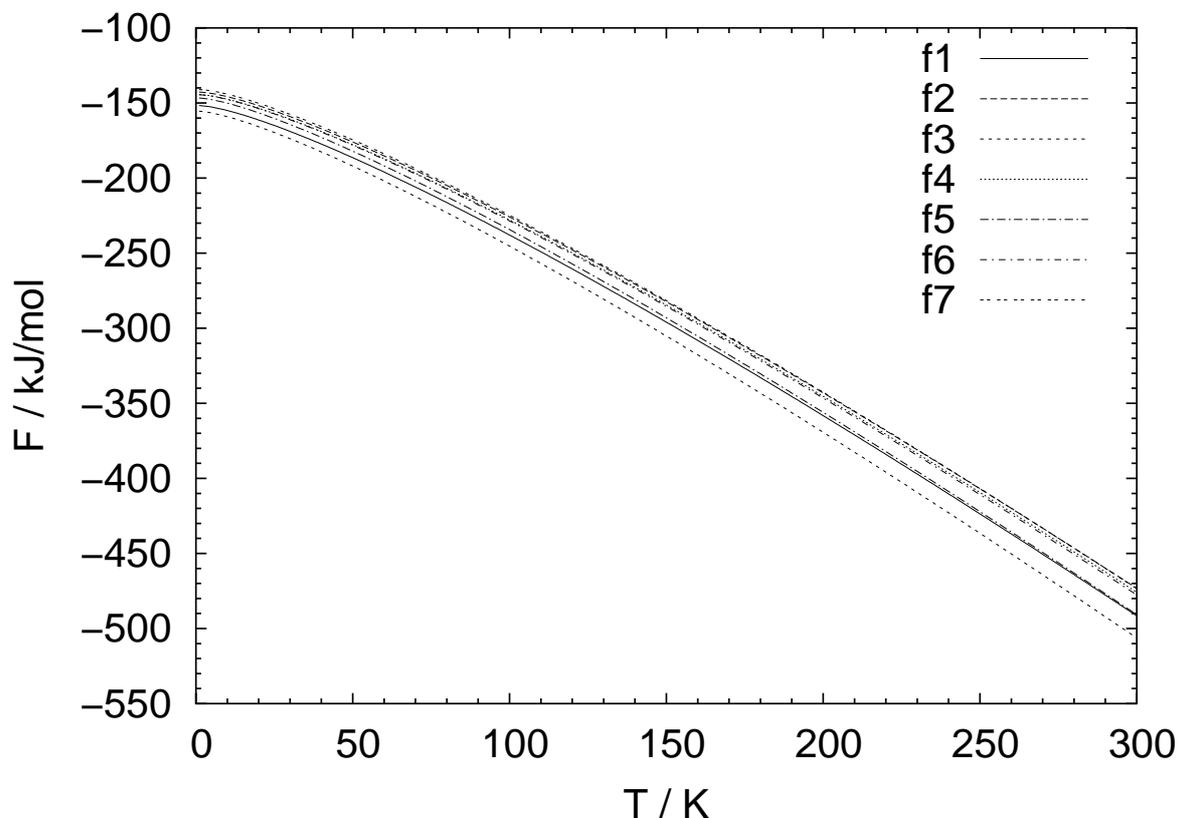


Abbildung 1.1: Die freie Energie  $F$  verschiedener lokaler Minima eines Wasser-Clusters aus sechs Molekülen nach Glg. 1.1. Es wurden nur intramolekulare Schwingungsmoden berücksichtigt.

kann man sich als eine Landschaft mit vielen Hügeln, Tälern und Pässen vorstellen. Die Zahl lokaler Minima der potenziellen Energie eines Clusters, die mit deterministischen Algorithmen gefunden werden können, wächst auch bei einem vergleichsweise einfachen Paar-Potenzial exponentiell mit der Zahl an Konstituenten des Clusters<sup>4</sup> [1]. Eine systematische Suche, die alle lokalen Minima der potenziellen Energie eines Clusters ausprobiert, ist deshalb aus Rechenzeitgründen nicht machbar. Ein solches Problem gehört zur Problemklasse  $NP$ , wie sie aus der theoretischen Informatik bekannt ist [2]. Dies bedeutet, dass die für die Lösung eines Problems der Größe  $N$  benötigte Zeit mit  $N$  schneller als polynomial (mit einem Potenzgesetz mit einem von  $N$  unabhängigen Exponenten) anwächst<sup>5</sup>. Bei der Energieminimierung atomarer oder molekularer Cluster ist  $N$  die Zahl der Konstituenten eines Clusters oder auch die Anzahl unabhängiger Freiheitsgrade in der potenziellen Energie eines Clusters.

Probleme bei denen eine Funktion vieler Veränderlicher global optimiert werden muss, spielen auch in anderen Bereichen eine wichtige Rolle, wie z.B. bei der Bestimmung der Faltungsstruktur von Proteinen [3], dem traveling salesman problem [4] oder der Optimierung von Fahrplänen für Züge oder Flugzeuge [5], um nur einige zu nennen.

In dieser Arbeit werden zwei der in Natur, Wissenschaft und Technik wichtigsten Substanzen untersucht: Natriumchlorid als Beispiel für atomare Cluster und Wasser als Beispiel für molekulare Cluster. Es wurden bereits verschiedene Methoden zur globalen Energieoptimierung benutzt, um die globalen Minima von Natriumchlorid-Clustern zu berechnen. Eine einführende Darstellung der wichtigsten Methoden gibt Kap. 2. Die ersten Arbeiten über Natriumchlorid-Cluster begannen die Suche nach globalen Minima der potenziellen Energie mit intuitiv geratenen Anordnungen der Ionen [6, 7], die höchstwahrscheinlich in der Nähe des globalen Minimums waren. Diese Anordnungen wurden nachfolgend durch Variation der Ionen-Koordinaten optimiert. In einer späteren Arbeit von Philips et al. [8] wurden die Cluster Ion für Ion aufgebaut. Mit einem Metropolis<sup>6</sup> ähnlichen Kriterium wurde entschieden, ob das zuletzt eingebaute Ion akzeptiert oder entfernt wurde. Eine weitere Arbeit [9] baute die Cluster mit einem ähnlichen Aufbau-Prinzip auf, um sie dann weiter zu minimieren. Ion für Ion wurde um einen gewissen Bruchteil der nächsten Nachbardistanz in die Richtung der auf das Ion wirkenden Kraft bewegt. Diese Prozedur wurde solange weitergeführt, bis keine geringere potenzielle Energie auf diese Weise gefunden werden konnte. Anschließend wurde dieser Vorgang mit einem immer kleineren Bruchteil der nächsten Nachbardistanz wiederholt, bis ein gewisser Bruchteil der nächsten Nachbardistanz erreicht wurde. Mit Molecular Dynamics Simulated Annealing und Gaussian Density Annealing, zwei speziellen Simulated Annealing-Varianten, wurden mögliche

---

<sup>4</sup>Das Lennard-Jones-Potenzial weist bei  $N=13$  etwa  $10^3$  lokale Minima auf; bei  $N=100$  sind es bereits etwa  $10^{140}$ !

<sup>5</sup>Genauer wäre: Die Probleme in  $NP$  heißen indeterministisch polynomial lösbar. Ein indeterministischer Algorithmus kann eine (geratene) Lösung in polynomialer Zeit verifizieren. Der Beweis, dass es grundsätzlich für kein Problem aus der Problemklasse  $NP$  einen Algorithmus geben kann, der nur polynomial anwächst, d.h. ob  $NP \not\subseteq P$  ist, steht noch aus. Dieses Problem gehört zu den sieben *Jahrtausendproblemen*, die vom Clay Mathematics Institute (CMI) mit einer Million Dollar Preisgeld ausgeschrieben wurden.

<sup>6</sup>Nicholas Metropolis veröffentlichte 1953 eine Methode zur Durchmusterung des Phasenraumes eines Systems, mit der eine Boltzmann-Verteilungsfunktion erhalten werden kann.

globale Minima der potenziellen Energie von Natriumchlorid-Clustern mit nicht mehr als 27 Ionenpaaren gefunden [10]. Erst vor kurzem wurde Monte Carlo Basin-Hopping [11] auf  $(\text{NaCl})_N\text{Cl}^\ominus$  ( $N \leq 35$ ) mit großem Erfolg angewendet<sup>7</sup>. Ein traditioneller genetischer Algorithmus wurde von Michaelian benutzt, um die globalen Minima von Natriumchlorid-Clustern aus nicht mehr als 6-Ionenpaaren zu finden [12].

Für Wassercluster gibt es ebenfalls einige Studien, die sich mit der Suche nach globalen Minima der potenziellen Energie beschäftigen. Die Pionierarbeit von Niesse und Mayne, in der Wassercluster mit bis zu 13 Molekülen mit einem genetischen Algorithmus untersucht wurden [13], sowie die einen weiteren Bereich umfassende Arbeit von Wales und Hodges [14] in der Wassercluster mit bis zu 21 Molekülen mit Monte Carlo Basin-Hopping untersucht wurden, sind hier hervorzuheben.

Es ist eine herausfordernde Aufgabe die Eigenschaften kleiner atomarer bzw. molekularer Cluster experimentell zu bestimmen. Als Clusterquelle wird bei solchen Experimenten der zu untersuchende Stoff, hier Natriumchlorid bzw. Wasser, in ein Trägergas verdampft, in dem er danach zu kleinen Clustern kondensiert. Die experimentellen Techniken, mit denen die so hergestellten neutralen Cluster untersucht werden können, sind im Fall der Natriumchlorid-Cluster XANES (**X**-ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**pectroscopy) und bei Wasserclustern Infrarot-Spektroskopie.

In einer Arbeit von Nowak et al. wurde die Absorption von Natriumchlorid-Clustern an der Chlor-2p-Kante gemessen (bei 185-240 eV) [15]. Diese Spektren wurden für verschiedene mittlere Clustergrößen aufgenommen. Durch den Vergleich mit einer Dünnschichtprobe, die die Eigenschaften des Festkörpers wiedergibt, sowie den Vergleich mit Modellrechnungen für Mehrfachstreuung kommen die Autoren zu dem Schluss, dass kleine Natriumchlorid-Cluster eine verzerrte kubische Struktur mit einer mittleren Bindungslänge, die etwa in der Mitte zwischen der Bindungslänge des Natriumchlorid-Monomers und des Natriumchlorid-Kristalls liegt, haben. Die XANES-Technik und die verwandte EXAFS-Technik (Extended X-ray Absorption Fine Structure) nutzen die Tatsache, dass die Anregung von Elektronen der inneren Schalen eines Atoms, die stark lokalisiert sind, die nächste Umgebung des angeregten Atoms im Bereich weniger nächster Nachbaratome wiedergeben. Eine Studie an Argon von Karkar et al. zeigte beispielsweise, dass der Übergang in der Struktur der Edelgascluster von überwiegend icosaedrisch angeordnet zu überwiegend kubisch-flächenzentriert angeordnet bei einer mittleren Clustergröße von etwa 200 Konstituenten zu suchen ist<sup>8</sup> [16].

Eine weitere Methode, um strukturelle Informationen über Ionencluster zu erhalten, sind Ionen-Mobilitätsmessungen. Einfach geladene Ionen-Cluster treten in eine Driftzelle ein

---

<sup>7</sup>Der Name Monte Carlo-Methode geht auf Neumann, Ulam und Metropolis zurück. Er wurde wegen des großen Einsatzes von Zufallszahlen gewählt. Die erste Anwendung des Monte Carlo-Prinzips ist jedoch viel älter — das Nadelproblem von Buffon (18. Jahrhundert), der im Prinzip mit einer experimentellen Monte Carlo-Integration die Zahl  $\pi$  bestimmte.

<sup>8</sup>Die Suche nach globalen Minima von Lennard-Jones-Clustern ist, ohne Strukturinformationen zu benutzen, bei 150 und mit dem Ausnutzen von Strukturinformationen bei 309 Konstituenten angelangt [17],[18]. Ein Übergang in der Struktur von überwiegend icosaedrisch zu überwiegend kubisch flächenzentriert (fcc) kann nicht beobachtet werden. Es ist vielmehr so, dass im Bereich von 150-300 Konstituenten weniger tiefliegende fcc Minima sind als im Bereich bis 150 Konstituenten und in diesem Bereich kein globales fcc Minimum gefunden wurde.

und werden dort mit einer schwachen Spannung beschleunigt. In der Driftzelle befindet sich ein inertes Stoßgas, z.B. Helium unter einem geringen Druck. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Beschleunigung der Ionen durch die angelegte Spannung und der Abbremsung der Ionen durch die Stöße mit den Atomen des Stoßgases ein. Diese Driftgeschwindigkeit ist proportional zur Beschleunigungsspannung. Der Proportionalitätsfaktor ist die Mobilität der Ionen und diese wiederum ist eine Funktion des Wirkungsquerschnitts der Cluster, welcher durch die Anordnung der Ionen im Cluster bestimmt wird. In einer Arbeit von Maier-Borst et al. wurden die Mobilitäten von  $(\text{CsI})_N\text{Cs}^\oplus$  und  $(\text{NaI})_N\text{Na}^\oplus$  gemessen [19]. In dieser Arbeit wird zunächst lediglich die Messmethode vorgestellt. In der Dissertationsschrift von P. Löffler finden sich zudem weitere Messergebnisse [20], die das Auftreten der besonders stabilen würfelförmigen  $(\text{NaCl})_N\text{Cl}^\ominus$  bzw.  $(\text{NaCl})_N\text{Na}^\oplus$  belegen. Außerdem wurde ein kleiner Cluster mit Cäsiumchlorid-Struktur gefunden ( $(\text{CsCl})_{32}\text{Cs}^\oplus$ ), dessen globales Minimum von den gebräuchlichen Modellpotenzialen (Born-Meyer, Ritter) sowie von ab initio Rechnungen, jedoch in Natriumchlorid-Struktur, vorhergesagt wurde. In einer neueren Arbeit von Pyper [21] wird eine ab initio Rechnung für den benannten Cluster durchgeführt. Die 8fach-koordinierte Cäsiumchlorid-Struktur ist demnach für diesen Cluster energetisch günstiger als die 6fach-koordinierte Natriumchlorid-Struktur.

Infrarotspektroskopie im mittleren Bereich ( $2300\text{-}3600\text{cm}^{-1}$ ) ist die erfolgreichste Methode um die Struktur von Wasserclustern experimentell zu überprüfen [22]. Durch die Infrarotlicht-Einstrahlung werden die *OH*-Valenzbindungen angeregt. Die verschiedenen Vibrations- und Rotationsmoden der Wassercluster wurden mit dieser Methode untersucht. Die Trennung der neutralen Cluster nach ihrer Größe ist eine Hauptschwierigkeit bei dieser Methode. Die Größenselektion wird durch Ablenkung des Strahles mit Wasserclustern durch einen Heliumstrahl erreicht. Kleinere Wassercluster mit bis zu sechs Molekülen wurden mit dieser Methode sehr genau analysiert. Die einzelnen Vibrationsmoden sowie die Energiebarrieren für das Durchtunneln zwischen den verschiedenen Torsionsschwingungen wurden bestimmt. Diese sehr genaue Analyse ist für größere Cluster noch nicht vollständig durchgeführt worden. Aber durch den Vergleich der aufgenommenen Infrarotspektren von Clustern, die aus 7-10 Molekülen bestehen, mit ab initio Rechnungen und Rechnungen mit einem polarisierbaren Wassermodell kann auf die möglichen Clusterstrukturen zurückgeschlossen werden [23]. Im Gegensatz zu den Natriumchlorid-Clustern können bei Wasserclustern viel genauere Aussagen über die Clusterstruktur gemacht werden.

Neben Experimenten sind ab initio Rechnungen<sup>9</sup> [24] eine weitere Möglichkeit die Gültigkeit der erhaltenen Anordnungen von Atomen, Ionen und Molekülen zu überprüfen. Mithilfe dieser Rechnungen kann die Energie vorgegebener Anordnungen mit einem hohen Maß an Präzision bestimmt werden. Die Näherung, die bei der Aufstellung des empirischen Potenzials gemacht wurde, kann so überprüft werden und die Energie verschiedener lokaler Minima verglichen werden. Aufgrund des hohen Rechenaufwands der Energieberechnung kann mit ab initio Rechnungen allerdings keine globale Energieminimierung durchgeführt werden.

---

<sup>9</sup>In diese Rechnungen fließen nur Naturkonstanten ein.

In der vorliegenden Arbeit wird ein neuer effektiver genetischer Algorithmus vorgestellt. Er vereint Einfachheit, Zuverlässigkeit und Effizienz miteinander. Der Suchmechanismus wird bei diesem Algorithmus dem Erfolg bei der Suche angepasst. Dadurch ist der Algorithmus selbststeuernd<sup>10</sup>. Zahlreiche neue vermutlich globale Minima von Natriumchlorid- und Wasser-Clustern werden in diesem ersten Teil der vorliegenden Arbeit vorgestellt. Die gefundenen Minima geben Aufschluss über die Strukturentwicklung der Cluster mit wachsender Zahl an Konstituenten. Gerade im Fall der Wassercluster werden interessante physikalische Eigenschaften über einen weiten Bereich verfolgt.

Im folgenden Kapitel wird eine Übersicht über die wichtigsten Strategien zur globalen Energieminimierung gegeben. Neben den genetischen Algorithmen wird noch Simulated Annealing, die Diffusions-Gleichungs-Methode und Monte Carlo-Basin-Hopping vorgestellt. In Kapitel 3 folgt die detaillierte Präsentation des in der vorliegenden Arbeit entwickelten genetischen Algorithmus, zunächst für Natriumchlorid- und anschließend für Wasser-Cluster. Daran schließt sich eine Diskussion über die Optimierung der im genetischen Algorithmus verwendeten Parameter an. Es wird gezeigt, dass die Methode der Selbststeuerung für die Leistung des Algorithmus vorteilhaft ist. Der Vergleich des hier entwickelten Algorithmus mit Monte Carlo-Basin-Hopping als Referenzalgorithmus für die übrigen Strategien zur globalen Energieminimierung schließt sich an. Das Kapitel 4 beinhaltet die in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse. Die globalen Minima von Natriumchlorid-Clustern mit bis zu 100 Ionen werden vorgestellt. Weiterhin werden die globalen Minima von Wasser-Clustern mit bis zu 25 Molekülen in den drei am häufigsten verwendeten starren Wasser-Potenzialen gezeigt. Einige interessante Eigenschaften der Wassercluster werden diskutiert. Eine kurze Zusammenfassung schließt den ersten Teil der vorliegenden Arbeit ab.

---

<sup>10</sup>Diese Idee ist auch im Zusammenhang mit künstlicher Intelligenz von Bedeutung. In *Gödel, Escher, Bach* wird Reflektion über das eigene Handeln als wesentlich für Intelligenz angesehen [25]. In diesem Sinne macht die (Selbst-)Steuerung der Suche durch den Algorithmus diesen zu einem intelligenten Algorithmus.

# Literaturverzeichnis

- [1] F.H. Stillinger, Phys. Rev. E **59**, 48 (1999).
- [2] M.R. Garey, D.S. Johnson, *Computers and Intractability: A Guide to the Theory of NP-Completeness* (W.H. Freeman and Company, San Francisco, 1979).
- [3] S. Schulze-Kremer, in *Parallel Problem Solving from Nature II*, hrsg. v. R. Männer, B. Manderick (North Holland, 1992), S. 391-400.
- [4] *The traveling salesman problem. A guided tour of combinatorial optimization.*, hrsg. v. E. L. Lawler, J. K. Lenstra, A. H. G. Rinnooy Kan, D. B. Shmoys (John Wiley and Sons, Ltd., Chichester, 1985).
- [5] M. Kolonko, W. Fengler, Der Nahverkehr **11**, 45-48, (1997).
- [6] T.P. Martin, J. Chem. Phys. **67**, 5207 (1977).
- [7] J. Diefenbach, T.P. Martin, J. Chem. Phys. **83**, 4585 (1985).
- [8] N.G. Phillips, C.W.S. Conover, L.A. Bloomfield, J. Chem. Phys. **94**, 4980 (1991).
- [9] E.C.M. Tang, T.B. Tang, Z. Phys. D **28**, 61 (1993).
- [10] P. Amara, J.E. Straub, Phys. Rev. B **53**, 13857 (1996).
- [11] J.P.K. Doye, D.J. Wales, Phys. Rev. B **59**, 2292 (1999).
- [12] K. Michaelian, Am. J. Phys. **66**, 231 (1998).
- [13] J.A. Niese, H.R. Mayne, J. Comp. Chem. **18**, 1233 (1997).
- [14] D.J. Wales, M.P. Hodges, Chem. Phys. Lett. **286**, 65 (1998).
- [15] C. Nowak, C. Rienecker, A. Kolmakov, J.O. Löffken, F. Picucci, M. Riedler, A.V. Soldatov, M. Wolff, T. Möller, J. Electron Spectrosc. **101-103**, 199 (1999).
- [16] S. Kakar, O. Björneholm, J. Weigelt, A.R.B. de Castro, L. Tröger, R. Frahm, T. Möller, Phys. Rev. Lett. **78**, 1675 (1997).
- [17] C. Barron, S. Gomez, D. Romero, A. Saavedra, Appl. Math. Lett. **12**, 85 (1999).

- [18] D. Romero, C. Barron, S. Gomez, *Comp. Phys. Comm.* **123**, 87 (1999).
- [19] M. Maier-Borst, P. Löffler, J. Petry, D. Kreisle, *Z. Phys. D* **40**, (1997).
- [20] P. Löffler, Dissertation Universität Konstanz (1999).
- [21] N.C. Pyper, *J. Chem. Phys.* **118**, 2308 (2003).
- [22] F.N. Keutsch, R.J. Saykally, *PNAS* **2001**, 98, 10533.
- [23] J. Sadlej, V. Buch, J.K. Kazimirski, U. Buck, *J. Phys. Chem. A* **103**, 4933 (1999).
- [24] W.J. Hehre, L. Radom, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople *Ab Initio Molecular Orbital Theory* (Wiley & Sons, New York 1986).
- [25] D.R. Hofstadter, *Gödel, Escher, Bach: ein endloses geflochtenes Band* (Deutscher Taschenbuch Verlag, München, 1991).

# Kapitel 2

## Strategien zur globalen Energieminimierung atomarer und molekularer Cluster

In diesem Kapitel werden die gebräuchlichsten Algorithmen zur globalen Energieminimierung atomarer und molekularer Cluster vorgestellt. Neben einer kurzen Vermittlung der Idee, die hinter der jeweiligen Methode steht, wird noch eine Übersicht über die wichtigsten Arbeiten in denen sie angewandt wurde gegeben. Auch wenn es sehr unterschiedliche Methoden und Zugänge zum Problem der globalen Optimierung gibt bleiben die Grundmerkmale des Problems erhalten. Es gibt kein *schnelles* Entscheidungskriterium, ob ein Minimum das globale Minimum ist. Diese Antwort kann nur der Vergleich aller lokalen Minima der potenziellen Energie bringen. Das Problem, ob es ein tieferliegendes Minimum als ein vorgegebenes Minimum gibt, gehört zur Klasse der NP-Probleme. Die Frage welcher Algorithmus der beste für die globale Energieminimierung ist wird durch das *No Free Lunch*-Theorem relativiert [1]. Dieses Theorem sagt aus, dass der Vorteil eines globalen Optimierungs-Algorithmus gegenüber einem anderen Algorithmus durch den Nachteil dieses Algorithmus bei einem anderen Optimierungs-Problem ausgeglichen wird.

### 2.1 Genetische Algorithmen

Genetische Algorithmen<sup>1</sup> beruhen auf einer Metapher zur Evolution [2]. Sie bestehen aus: einer *chromosomalen* Darstellung des Lösungsraumes des Problems; der Möglichkeit eine Startgeneration von Lösungen zu erzeugen; einer Beurteilungsfunktion, die die Rolle der Umwelt übernimmt und die Lösungen anhand ihrer *fitness* bewertet; Genetischen Operatoren, die aus den Chromosomen der Elternlösungen die Chromosomen der Kinderlösungen erzeugen sowie einigen Parametern, die den Algorithmus betreffen, wie z.B. die Populationsgröße der Lösungen. Die Lösungen eines Energieoptimierungsproblems sind die Menge

---

<sup>1</sup>Als Vater der genetischen Algorithmen gilt John Holland, der die Adaption um 1965 erfolgreich in die Informatik einführte.

aller erlaubten Anordnungen der Konstituenten des Clusters (disjunkte Positionen) in einem beschränkten Volumen.

Im Gebiet der globalen Optimierung von atomaren oder molekularen Clustern hat sich der geometrische genetische Algorithmus, der als Kodierung der Strukturinformation der Cluster deren kartesische Koordinaten verwendet, gegenüber den traditionellen genetischen Algorithmen, die die Strukturinformationen in einem Bitstring<sup>2</sup> kodieren, durchgesetzt. Ein genetischer Algorithmus, wie er in dieser Arbeit entwickelt und getestet wurde, startet mit einer zufällig generierten Startgeneration von Clustern. Die kartesischen Koordinaten der Konstituenten des Clusters werden als eine natürliche Kodierung der Strukturinformation des Clusters benutzt. Die Fitness jedes Clusters wird auf der Basis seiner potenziellen Energie berechnet. Danach wird eine neue Generation erzeugt. Genetische Operatoren, die die Strukturinformation der Eltern-Cluster kombinieren und Kinder-Cluster erzeugen, werden auf die Eltern-Cluster angewandt, welche aufgrund ihrer Fitness ausgewählt wurden. Nachfolgend werden die neu erzeugten Cluster lokal minimiert<sup>3</sup>. Mit einem Entscheidungskriterium wird festgelegt welche Eltern oder Kinder in die nächste Generation übernommen werden; dann beginnt diese Abfolge erneut. Nach vielen Generationen entwickelt sich die Population von Clustern nicht mehr weiter. Das globale Minimum oder ein sehr tiefliegendes lokales Minimum wurde gefunden.

Genetische Algorithmen werden häufig für die globale Optimierung atomarer und molekularer Cluster benutzt. Neben den bereits in der Einleitung erwähnten Arbeiten, die die beiden in dieser Arbeit untersuchten Systeme, Kochsalz und Wasser, behandeln, sind noch die Arbeiten, die zur Entwicklung und zur Etablierung der genetischen Algorithmen als Methode zur globalen Energieminimierung atomarer oder molekularer Cluster beitrugen, besonders erwähnenswert. An erster Stelle ist hier der Algorithmus von Deaven et al. zu nennen [4]. Der von ihnen entwickelte genetische Algorithmus kann als Ausgangspunkt der überaus erfolgreichen geometrischen genetischen Algorithmen gelten. Das Testsystem, auf das dieser und viele weitere globale Optimierungsalgorithmen angewandt wurde, sind Lennard-Jones-Cluster. Diese Cluster bestehen aus Teilchen, die über das Lennard-Jones-Potenzial miteinander wechselwirken. Cluster mit bis zu 100 Teilchen wurden von Deaven et al. bis auf wenige Ausnahmen, wie z. B. den Cluster mit 98 Teilchen, global minimiert (nach heutigem Kenntnisstand). Eine andere grundlegende Arbeit von Niese und Mayne [5] erweitert den Ansatz von Deaven et al. [4], der auch für diese Arbeit benutzt wurde und daher im Weiteren noch genauer erläutert werden wird, und wendet ihn auch auf molekulare Cluster an. In dieser Arbeit wurden neben Lennard-Jones-Systemen auch Wasser-Cluster, deren Moleküle über das TIP3P-Potenzial miteinander wechselwirken, betrachtet. Den Rekord bei der Optimierung von Lennard-Jones-Clustern hält ein genetischer Algorithmus mit dem Cluster mit bis zu 147 [6] bzw. 309 Teilchen [7] global minimiert wurden. Dieser Algorithmus benutzt allerdings bei der Suche bekannte Aufbauprinzipien der Edelgascluster, die bevorzugt in icosaedrischer Anordnung und seltener in tetraedrischer Anordnung vorliegen.

---

<sup>2</sup>Eine Zeichenkette von Zahlen in binärer Darstellung wird als Bitstring bezeichnet.

<sup>3</sup>Aufgrund dieses Schritts sprechen einige Autoren auch von memetischen Algorithmen: Ein genetischer Algorithmus, der eine nicht-genetische Suche zur Verbesserung der *Gene* benutzt [3].

## 2.2 Simulated Annealing

Simulated Annealing<sup>4</sup> ist eine Methode, die aus der statistischen Physik abgeleitet wurde[8]. Die zugrundeliegende Idee ist es ein System von Teilchen quasistationär abzukühlen, weil nahe des Temperaturnullpunktes die Wahrscheinlichkeit, dass sich das System in seinem Grundzustand befindet, am größten ist. Im kanonischen Ensemble ist die Wahrscheinlichkeit  $\pi$ , dass das System, welches im Gleichgewicht mit der vorgegebenen Temperatur  $T$  ist, sich im Zustand  $s$  befindet:

$$\pi_T(s) = \frac{\exp\left[-\frac{E(s)}{k_B T}\right]}{Z} \quad (2.1)$$

Hier ist  $E(s)$  die Energie des Systems im Zustand  $s$ ,  $k_B$  die Boltzmann Konstante und  $Z$  die Zustandssumme. Um ein System im Gleichgewicht zu simulieren, erzeugt man Schritt für Schritt eine Kette von Zuständen des Systems. Nachdem der jeweils nächste Zustand erzeugt wurde, wird mit dem Metropolis-Kriterium entschieden ob der erzeugte Zustand des Systems in die Kette von Systemzuständen übernommen wird. Das Metropolis-Kriterium besagt: Das System sei im Zustand *alt*. Eine mögliche Konfiguration für den nächsten Zustand sei *neu*. Die neue Konfiguration wird als neuer Zustand akzeptiert, wenn  $p = \pi_T(\text{neu})/\pi_T(\text{alt}) > 1$ , oder sie wird mit der Wahrscheinlichkeit  $p$  akzeptiert. Falls der Zustand abgelehnt wurde, wird der vorangehende Zustand abermals in die Kette von Zuständen übernommen. Für den Grenzfall einer unendlich langen Kette von Zuständen des Systems erhält man eine kanonische Verteilung von Zuständen in der Kette von Zuständen. Damit ist auch die Wahrscheinlichkeit, dass ein Zustand  $s$  der Energie  $E(s)$  bei einer bestimmten Temperatur  $T$  vorliegt, gerade die kanonische Wahrscheinlichkeit  $\pi_T(s)$ . Die ganze Physik eines Systems lässt sich aus der Wahrscheinlichkeitsdichte oder auch aus der Zustandssumme berechnen. Nach diesem Schema werden häufig Monte Carlo-Simulationen durchgeführt.

Ein einfacher Simulated Annealing-Algorithmus beginnt mit der Erzeugung eines Startzustandes. Aus diesem Zustand wird nun eine neue Konfiguration erzeugt und mit dem Metropolis-Kriterium entschieden, ob diese als neuer Zustand akzeptiert wird. Nachdem eine ausreichende Zahl von Zuständen durchlaufen wurde, damit eine kanonische Verteilung der Zustände erhalten werden konnte, wird die anfangs hohe Temperatur gesenkt. Eine neue Kette von Zuständen wird erzeugt, wobei als erster Zustand ein Zustand aus der alten Simulation übernommen wird, der eine Energie haben sollte, die dem für die neue Simulation erwarteten Mittelwert der Energie entspricht. Mit der Annäherung der Temperatur des Systems an den Temperaturnullpunkt wird die Wahrscheinlichkeit, dass sich das System im globalen Minimum der Energie befindet, immer größer.

Die Anwendung von Simulated Annealing auf das globale Optimierungsproblem für atomare oder molekulare Cluster stellt sich als wenig befriedigend heraus. Das Hauptproblem sind die hohen Potenzialbarrieren zwischen den einzelnen lokalen Minima. Der Algorithmus braucht, je näher man dem Temperaturnullpunkt kommt, exponentiell längere Zeit,

---

<sup>4</sup>Diese Anwendung der bereits bekannten Monte Carlo-Methode auf Optimierungsprobleme geht auf Scott Kirkpatrick und Mitarbeiter zurück (1983).

um das System in das thermische Gleichgewicht zu bringen. Eine wesentliche Verbesserung der Simulated Annealing-Methode setzt an dieser Schwachstelle an. Eine zentrale Forderung der statistischen Physik ist<sup>5</sup>:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A[\vec{r}(t)_0^N, \vec{p}(t)_0^N] dt = \int d\vec{r}^N d\vec{p}^N A[\vec{r}^N, \vec{p}^N] \rho_{eq}[\vec{r}^N, \vec{p}^N] \quad (2.2)$$

In dieser Gleichung sind  $\vec{r}(t)_0^N \vec{p}(t)_0^N$  die Trajektorien der Orte  $\vec{r}$  und Impulse  $\vec{p}$  eines  $N$ -Teilchensystems einer Molekular-dynamik-Simulation,  $A$  ist eine zu messende Größe des Systems wie z.B. die potenzielle Energie und  $\rho_{eq}$  ist die Phasenraum-dichte im Gleichgewicht. Für das kanonische Ensemble ist die Phasenraum-dichte im Gleichgewicht gerade  $\pi_T(s)$ . Während einer Simulation hat das System zu jedem Zeitpunkt wohldefinierte Werte der Koordinaten und Impulse der  $N$ -Teilchen, deshalb ist die Phasenraum-dichte einer solchen Simulation:

$$\rho_{MD}(\vec{r}^N, \vec{p}^N, t) = \delta[\vec{r}^N - \vec{r}(t)_0^N] \delta[\vec{p}^N - \vec{p}(t)_0^N] \quad (2.3)$$

Eine Serie unabhängiger Simulationen kann mit einer Summe über ihre Phasenraum-dichten (Glg. 2.3) beschrieben werden. Diese Summe von Phasenraum-dichten der einzelnen Simulationen werden bei der Gaussian Phase Packet (GPP) Dynamik [9] durch ein Paket von Gaußfunktionen ersetzt, die aus dem Produkt von Gaußfunktionen für die Phasenraum-dichten der  $N$  einzelnen Teilchen bestehen. Das Produkt der Einteilchen-Phasenraum-dichten ist analog einer Hartree Näherung<sup>6</sup>, wie sie auch aus der Atomphysik bekannt ist. Die totale zeitliche Ableitung der Phasenraum-dichte verschwindet, deshalb gilt:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(r, p, t) + \vec{\nabla} \cdot (v \rho(r, p, t)) = 0 \quad \text{mit} \quad v = (\dot{r}_1, \dot{r}_2, \dots, \dot{r}_N, \dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots, \dot{p}_N) \quad (2.4)$$

Aus dieser Gleichung lässt sich die zeitliche Entwicklung der Phasenraum-dichte bestimmen. Die Startwerte für die Phasenraum-dichten der einzelnen Teilchen wählt man, innerhalb sinnvoller Grenzen, zufällig. Ähnlich wie beim Simulated Annealing wird nun durch Abkühlen des Systems die Wahrscheinlichkeit, dass sich das System im globalen Minimum der potenziellen Energie befindet, immer größer. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass praktisch eine Vielzahl von Simulationen gleichzeitig ablaufen. Eine hiermit verwandte Methode ist das Gaussian Density Annealing (GDA) [10]. Bei dieser Methode wird nicht die zeitliche Entwicklung der Phasenraum-dichte berechnet, um zu einer Gleichgewichtsphasenraum-dichte zu gelangen, sondern eine Startdichte bei unendlich großer Temperatur angenommen (dies entspricht  $1/k_B T = \beta = 0$ ) und deren Entwicklung mit sinkender Temperatur ( $\beta \rightarrow \infty$ ) berechnet. Mit den beiden vorgenannten Methoden GPP und GDA wurden Lennard-Jones-Cluster mit bis zu 55 Atomen und  $(\text{NaCl})_N$  sowie  $(\text{NaCl})_N \text{Na}^\oplus$  mit bis zu 12 Ionenpaaren ( $N = 12$ ) global optimiert.

<sup>5</sup>Diese Forderung beruht auf der Quasi-Ergodenhypothese (Paul (1880-1933) und Tatjana (1876-1964) Ehrenfest 1911), die eine abgeschwächte Formulierung der Ergodenhypothese von Ludwig Boltzmann (1844-1906) ist. Die Quasi-Ergodenhypothese besagt, dass die Trajektorie eines Systems jedem energetisch erlaubten Punkt des Phasenraumes dieses Systems beliebig nahe kommt, wenn man nur lange genug wartet.

<sup>6</sup>Douglas Rayner Hartree (1897-1958) entwickelte unter anderem wichtige numerische Methoden zur Integration von Differenzialgleichungen zur Berechnung atomarer Wellenfunktionen.

## 2.3 Diffusionsgleichungs-Methode

Das dritte Beispiel für ein Konzept zur globalen Energieoptimierung, welches hier vorgestellt wird, ist die Diffusionsgleichungs-Methode (Diffusion Equation Method) [11]. Bei dieser Methode wird versucht die zerklüftete Landschaft der potenziellen Energiehyperfläche so zu glätten, dass das tiefstliegende Minimum alleinig bestehen bleibt.

Betrachtet wird die Transformation einer Funktion nach:

$$f^{[1]}(x) = f(x) + \beta f''(x) = \left(1 + \beta \frac{d^2}{dx^2}\right) f(x) \quad (2.5)$$

Hier ist  $\beta$  eine kleine positive Konstante.

Ein Beispiel für eine solche Transformation ist in Abb. 2.1 zu sehen. Die Funktion wird von

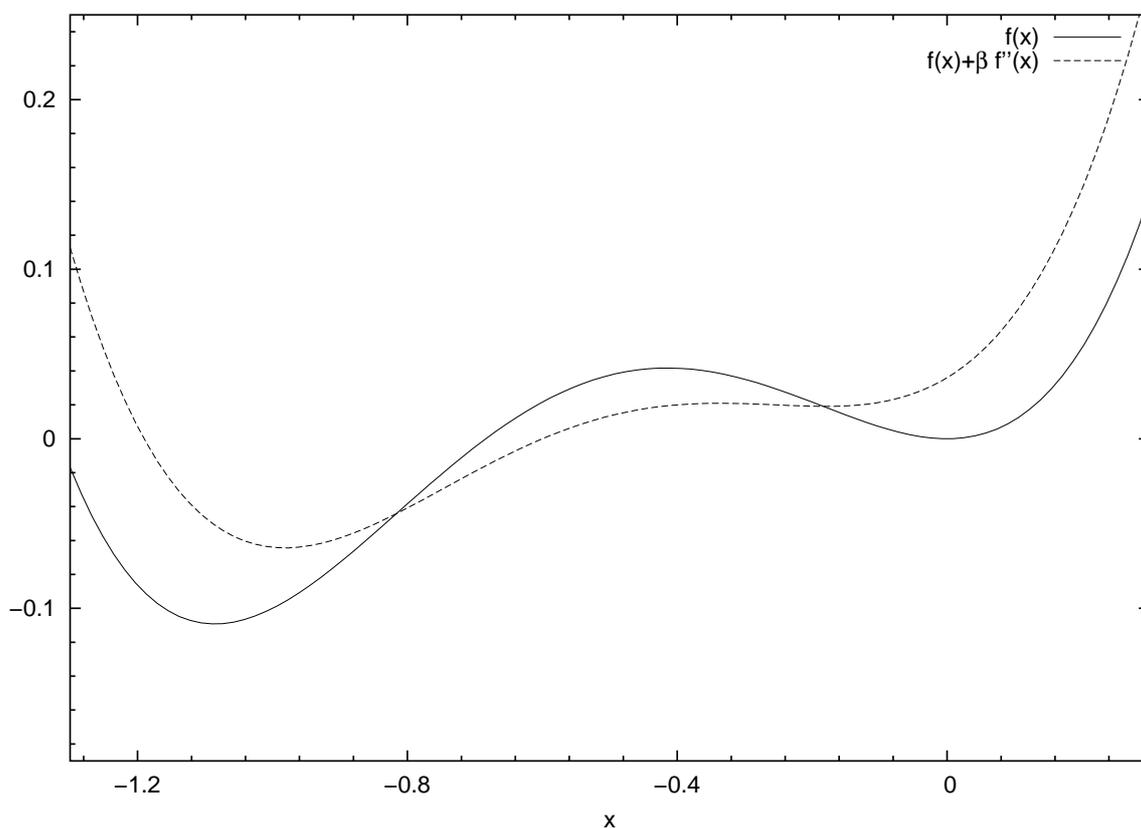


Abbildung 2.1: Beispiel für die Transformation einer Funktion nach Glg. 2.5. Die Funktion ist  $f(x) = x^4 + ax^3 + bx^2$ , mit  $a = 2$ ,  $b = 0.9$  und  $\beta = 0.02$ . Man beachte, dass die Funktion nach der Transformation nur noch ein Minimum aufweist, während sie vorher zwei Minima hatte.

einer Funktion mit zwei Minima in eine Funktion mit nur einem Minimum transformiert. Bei dieser Transformation ändern sich die Wendepunkte der Funktion nicht, während der Funktionswert der konvexen (konkaven) Bereiche anwächst (abnimmt).

Die Funktion wird durch Hintereinanderausführung dieser Transformation am besten geglättet, wenn  $\beta$  gegen Null und die Anzahl der Hintereinanderausführungen  $N$  gegen  $\infty$  strebt. Ersetzt man  $\beta$  durch  $t/N$  mit einem Parameter  $t > 0$  erhält man:

$$F(x, t) := \lim_{N \rightarrow \infty} \left( 1 + \beta \frac{d^2}{dx^2} \right)^N f(x) = \exp \left( t \frac{d^2}{dx^2} \right) f(x) = \mathbf{T}f(x) \quad (2.6)$$

Die auf diese Weise definierte Funktion  $F(x, t)$  hat die wichtige Eigenschaft, dass sie, für die Fälle in denen die Reihe in 2.6 konvergiert, die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = \frac{\partial F}{\partial t} \quad (2.7)$$

mit der Anfangsbedingung  $F(x, 0) = f(x)$  erfüllt. Der Parameter  $t$ , der die Häufigkeit der Hintereinanderausführung der Transformation 2.5 angab, übernimmt nun die Rolle der Zeit.

Das zugrundeliegende Bild der Diffusionsgleichungs-Methode ist, dass eine Anfangskonzentration mit der Verteilung  $f(x)$ , in diesem Beispiel die potenzielle Energie, in einem Medium diffundiert. Nach einer langen Zeit  $t$  ist die Konzentration so weit verteilt, dass sie nur noch schwach variiert, bevor sie bei  $t \rightarrow \infty$  in eine Konstante übergeht.

Die Anwendung dieser Methode auf die Suche nach dem globalen Minimum einer Funktion beginnt mit der Lösung der Diffusionsgleichung für diese Funktion oder mit der Anwendung des Operators  $\mathbf{T}$  für hinreichend lange Zeiten  $t = t_\infty$ . Danach wird das übriggebliebene Minimum der deformierten Funktion lokalisiert. Im Anschluss wird die Deformation der Funktion schrittweise umgekehrt, und dabei die Position des zuvor gefundenen Minimums verfolgt. Ist die undeformierte Funktion wiederhergestellt, so ist die Position des Minimums bekannt, das bei der Deformation zuletzt verschwindet und das hoffentlich auch das globale Minimum der Funktion ist.

Die konkrete Lösung eines Problems, z.B. das Auffinden der globalen Minima von Lennard-Jones-Clustern verschiedener Größen, steht unter anderem vor einer großen Herausforderung: der Lösung der Diffusionsgleichung. Die analytische Lösung der Diffusionsgleichung für ein Paar-Potenzial wie das Lennard-Jones-Potenzial kann man angeben, indem man die Diffusionsgleichung mit einer allgemeinen Methode, wie z.B. dem Fourier-Poisson-Integral<sup>7</sup> löst. Die Potenzialfunktion wird durch eine Summe von Funktionen ausgedrückt, die eine analytische Darstellung der Lösung der Diffusionsgleichung erlauben. Für Paar-Potenziale bieten sich dafür Gaußfunktionen an.

Im Fall von Lennard-Jones-Clustern wurden mit dieser Methode die globalen Minima von Clustern mit 5-7, 11, 13-15, 33 sowie 55 Teilchen gefunden. Fehlgeschlagen ist in derselben Arbeit [12] jedoch die globale Minimierung von Clustern, die aus 8, 9, 10, 12, 19 Teilchen bestehen. In einer anderen Arbeit werden mit der Diffusionsgleichungs-Methode

---

<sup>7</sup>Diese Methode beruht auf der Anwendung der Separation der Variablen und des Superpositionsprinzips. Man sucht sogenannte formale Lösungen, d.h. Lösungen in Form von unendlichen Reihen, in denen jedes Glied Lösung der Differenzialgleichung ist und die die Randwerte bzw. Anfangsbedingungen erfüllt (aus: Bronstein, Semendjajew (1991) Taschenbuch der Mathematik; B.G. Teubner).

die globalen Minima von Wasser-Clustern berechnet deren potenzielle Energie durch das MCY-Potenzial<sup>8</sup> gegeben ist [13]. Es wurden die globalen Minima von Wasser-Clustern mit bis zu 5 Molekülen gefunden. Bei Berechnungen größerer Wasser-Cluster, die aus bis zu 8 Molekülen bestehen, konnten die globalen Minima nicht gefunden werden. In einer neueren Arbeit, die ebenfalls eine Deformation der Potenzial-Hyperfläche zur Suche nach globalen Minima benutzt, in diesem Fall die Distanzskalierungs-Methode [14], wurden wiederum Lennard-Jones-Cluster untersucht. Die entscheidende Verbesserung der neuen globalen Optimierungsmethode (Self-Consistent Basin to Deformed-Basin Mapping) ist bei der Zurückverfolgung der Minima der deformierten Potenzial-Hyperfläche zur undeformierten Potenzial-Hyperfläche gemacht worden. Es wurden die globalen Minima von Lennard-Jones-Clustern mit bis zu 100 Teilchen gefunden mit Ausnahme der Cluster, die aus 75-77 sowie 98 Teilchen bestehen.

## 2.4 Monte Carlo Basin-Hopping

Zum Abschluss dieser Tour d’Horizon über globale Optimierung von Funktionen vieler Veränderlicher wird noch eine Hybridmethode — Monte Carlo Basin-Hopping — vorgestellt. Diese Methode wurde mit großem Erfolg bei der globalen Optimierung von atomaren und molekularen Clustern eingesetzt. Sie dient in dieser Arbeit deshalb als Referenzalgorithmus, um Ergebnisse und Performance der neu entwickelten genetischen Algorithmen zu bewerten.

Die Hyperfläche der potenziellen Energie der Cluster wird nach:

$$\tilde{E}(\mathbf{X}) = \min\{E(\mathbf{X})\} \quad (2.8)$$

transformiert. Hierbei ist  $\min\{E(\mathbf{X})\}$  das nächstgelegene lokale Minimum der potenziellen Energie, welches z.B. mit einem conjugate gradient Algorithmus gefunden wird. Stellvertretend für alle Variablen der potenziellen Energie steht  $\mathbf{X}$ . Durch die Transformation wird die Hyperfläche auf sich gegenseitig durchdringende Stufenfunktionen abgebildet. Die Plateaus der Stufenfunktionen gehören zu einer Menge von Konfigurationen des Clusters, die alle das gleiche nächstgelegene lokale Minimum der potenziellen Energie haben. Die transformierte Hyperfläche wird mit einer kanonischen Monte Carlo-Simulation, wie beim Simulated Annealing, bei konstanter Temperatur durchmustert. Bei einer geeigneten Wahl der Temperatur, die hier nur noch die Rolle eines Parameters innehat, wird mit ausreichender Wahrscheinlichkeit das globale Minimum der potenziellen Energie gefunden. Neben der globalen Minimierung von Lennard-Jones-Clustern [15], bei der unter anderem zum erstenmal das schwierig zu findende tetraedrische globale Minimum des 98er-Clusters gefunden wurde [16], sowie der Untersuchung von  $(\text{NaCl})_N\text{Cl}^-$ - und Wasser-Clustern wurden insbesondere Morse-Cluster<sup>9</sup> gründlich mit Monte Carlo Basin-Hopping

<sup>8</sup>Das MCY-Potenzial ist ein Paar-Potenzial mit vier Wechselwirkungszentren. Die Parameter wurden durch eine Anpassung von ab initio Rechnungen eines Dimers an einfache Potenzialfunktionen erhalten.

<sup>9</sup>Die Konstituenten der Morse-Cluster wechselwirken durch das Morse-Potenzial:  $U_M(\rho, r) = [\exp[\rho(1 - r)] - 1]^2 - 1$ . Dieses Potenzial wird zur Simulation von bindenden Wechselwirkungen, wie z.B. bei Alkalimetall-Clustern, benutzt.

untersucht [17]. Die Besonderheit des Morse-Potenzials ist, dass die Länge der Wechselwirkung durch einen Parameter eingestellt werden kann. In Abhängigkeit dieses Parameters kann ein regelrechtes Phasendiagramm verschiedener Ordnungen für die unterschiedlichen Clustergrößen aufgestellt werden. Die auftretenden Ordnungen beinhalten, wie auch bei Lennard-Jones-Clustern, Mackay und Anti-Mackay-Icosaeder [18], Decaeder und dichtgepackte Strukturen. Die untersuchten Cluster bestanden dabei aus bis zu 80 Teilchen. Mit zunehmender Kurzreichweitigkeit des Potenzials nimmt auch die Schwierigkeit der globalen Optimierung zu. Die Energie-Hyperfläche wird zunehmend rauher oder anders ausgedrückt die Potenzialbarrieren zwischen den lokalen Minima werden höher.

# Literaturverzeichnis

- [1] D.H. Wolpert, W.G. Macready IEEE Trans. Evol. Comp. **1**, 67 (1997).
- [2] D.E. Goldberg, *Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning* (Addison-Wesley, Reading, 1989).
- [3] R. Dawkins *The Selfish Gene*, Oxford University Press, 1989.
- [4] D.M. Deaven, N. Tit, J.R. Morris, K.M. Ho, Chem. Phys. Lett. **256**, 195 (1996).
- [5] J.A. Niesse, H.R. Mayne, J. Comp. Chem. **18**, 1233 (1997).
- [6] C. Barron, S. Gomez, D. Romero, A. Saavedra, Appl. Math. Lett. **12**, 85 (1999).
- [7] D. Romero, C. Barron, S. Gomez, Comp. Phys. Comm. **123**, 87 (1999).
- [8] P.J.M. v.Laarhoven, E.H.L. Aarts *Simulated Annealing: Theory and Applications* (D. Reidel, Dordrecht, 1987).
- [9] J. Ma, J.E. Straub, J. Chem. Phys. **101**, 533 (1994).
- [10] P. Amara, J.E. Straub, Phys. Rev. B **53**, 13857 (1996).
- [11] L. Piela, J. Kostrowicki, H.A. Scheraga, J. Chem. Phys. **93**, 3339 (1989).
- [12] J. Kostrowicki, L. Piela, B.J. Cherayil, H.A. Scheraga, J. Phys. Chem. **95**, 4113 (1991).
- [13] R.J. Wawak, M.N. Wimmer, H.A. Scheraga, J. Phys. Chem. **96**, 5138 (1992).
- [14] J. Pillardy, A. Liwo, H.A. Scheraga, J. Chem. Phys. **103**, 9370 (1999).
- [15] D.J. Wales, J.P.K. Doye, J. Phys. Chem. A **101**, 5111 (1997).
- [16] R.H. Leary, J.P.K. Doye, Phys. Rev. E **60**, 6320 (1999).
- [17] J.P.K. Doye, D.J. Wales, J. Chem. Soc. Faraday T **93**, 4233 (1997).
- [18] A.L. Mackay, Acta Cryst. **15**, 916 (1962).

# Kapitel 3

## Ein neuer genetischer Algorithmus zur Cluster-Minimierung\*

### 3.1 Detaillierte Vorstellung der neu entwickelten genetischen Algorithmen

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit entwickelten genetischen Algorithmen für die Suche nach den globalen Minima von Natriumchlorid- und Wasser-Clustern vorgestellt. Die Abb. 3.1 zeigt das Flussdiagramm der Algorithmen. Die lokale Minimierung, die in beiden Algorithmen benötigt wird, wird mit einem conjugate gradient Algorithmus durchgeführt [1].

#### 3.1.1 Natriumchlorid-Cluster

##### Startgeneration

Eine Startgeneration, die aus einer bestimmten Anzahl an Clustern  $N_{pop}$  (hier 10) besteht, wird erzeugt. Die kartesischen Koordinaten der einzelnen Cluster-Ionen werden zufällig in einem Kubus mit der Seitenlänge  $L = 3N^{1/3}$  ausgewählt.  $N$  ist die Zahl der Ionen aus denen ein Cluster besteht.

##### Festlegen der Cluster-Fitness

In diesem Algorithmus bestimmt die Cluster-Fitness die Wahrscheinlichkeit ob ein Cluster für die Erzeugung eines neuen Clusters ausgewählt wird. Die originale Fitness  $p_i$  ist definiert als (s. [3]):

$$p_i := f_i / \sum_{i=1}^{N_{pop}} f_i \quad (3.1)$$

---

\*Dieses Kapitel folgt Referenz [2].

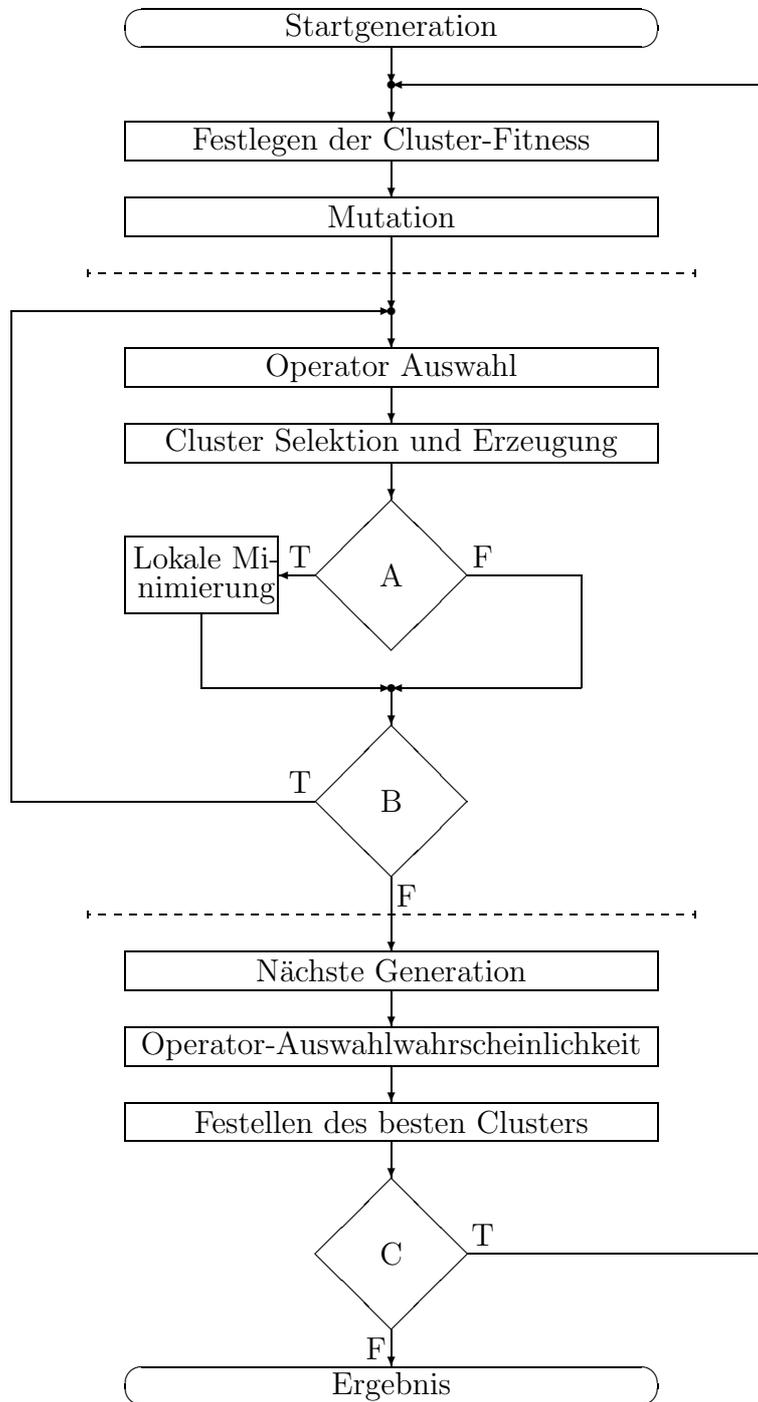


Abbildung 3.1: Das Flussdiagramm der genetischen Algorithmen. Auf den Bereich zwischen den gestrichelten Linien wird in der näheren Beschreibung im Text als *Erzeugen einer Kindergeneration* referenziert. Die Bedingungen A, B, C sind in der Erläuterung definiert und für die beiden Algorithmen unterschiedlich.

Hier ist  $f_i$  die potenzielle Energie des Clusters  $i$ , falls diese negativ ist; ansonsten ist  $f_i$  Null. Diese originale Fitness wird wie in Abb. 3.2 illustriert skaliert, also:

$$p'_i = ap_i + b \quad (3.2)$$

Hier ist  $p'_i$  ist die skalierte Fitness,  $a$  und  $b$  sind die Skalierungsparameter. Die Skalierungsparameter genügen den folgenden Bedingungen: der Mittelwert der originalen Fitness soll erhalten bleiben

$$p_{av} = \frac{1}{N_{pop}} \sum_{i=1}^{N_{pop}} p_i \quad (3.3)$$

Also gilt  $p'_{av} = p_{av}$  und natürlich  $p'_i \geq 0$ . Wenn die Bedingung  $p_{min} \geq (p_{max} - \lambda p_{av}) / (1 - \lambda)$  erfüllt ist, können  $a$  und  $b$  so gewählt werden, dass  $p'_{max} = \lambda p_{av}$  ist. Der Parameter  $\lambda$  ist die durchschnittliche Häufigkeit mit der der beste Cluster zur Reproduktion ausgewählt werden soll. Für kleine Populationen mit weniger als 20 Individuen haben sich Werte für  $\lambda$  von 1.2 bis 2 bewährt. (In dem Beispiel in Abb. 3.2 ist  $\lambda = 2$ .) Die Skalierungsparameter ergeben sich zu

$$\begin{aligned} a &= p_{av}(\lambda - 1) / (p_{max} - p_{av}) \\ b &= p_{av}(p_{max} - \lambda p_{av}) / (p_{max} - p_{av}) \end{aligned} \quad (3.4)$$

falls die obige Bedingung für  $p_{min}$  erfüllt ist. Wenn dies nicht der Fall ist, kann nur soweit wie möglich skaliert werden mit  $p'_{min} = 0$  anstelle von  $p'_{max} = \lambda p_{av}$ . Dann gilt:

$$\begin{aligned} a &= p_{av} / (p_{av} - p_{min}) \\ b &= -p_{av} p_{min} / (p_{av} - p_{min}) \end{aligned} \quad (3.5)$$

**Mutation** Ein kleiner Teil der Cluster aus denen eine Generation besteht wird mutiert. Dieser Teil ist durch die Mutationsrate gegeben, die üblicherweise kleiner als 10% ist. Ein Cluster wird mutiert, indem jede seiner kartesischen Koordinaten um eine willkürliche Distanz, deren Länge entweder gleichmäßig- oder gaußverteilt ist, verschoben wird. Die Analyse des Algorithmus wird zeigen, dass Mutation in einem Algorithmus der geometrische Operatoren mit einem Zufallselement benutzt, nicht zwingend benötigt wird. Die Operatoren 2-4, 6 und 7 in Tab. 3.1 enthalten ein Zufallselement. Mit diesen Operatoren lässt sich ein erfolgreicher genetischer Algorithmus ohne Mutation aufbauen, während dies mit den Operatoren 1 und 5 alleine nicht möglich ist.

### Erzeugen einer Kindergeneration

In diesem Algorithmus werden sieben genetische Operatoren (s. Tab. 3.1) mit variabler erfolgsorientierter Anwendungswahrscheinlichkeit verwendet. Wie die Anwendungswahrscheinlichkeit zustandekommt wird weiter unten erläutert. Basierend auf

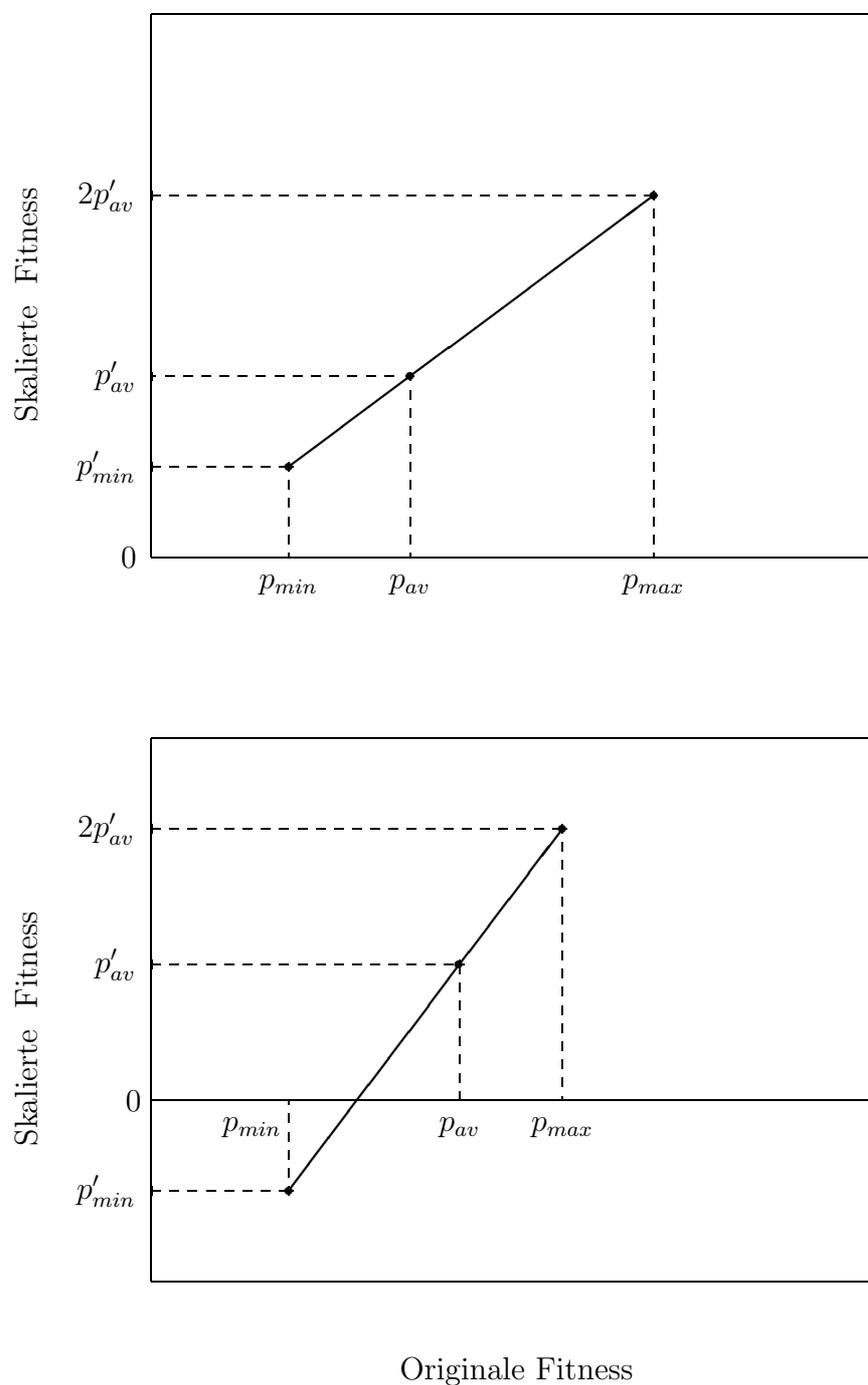


Abbildung 3.2: Oben: Die normale Skalierung der originalen Fitness  $p_i$ . Die Bedingung  $p_{min} \geq (p_{max} - \lambda p_{av}) / (1 - \lambda)$  ist in diesem Fall erfüllt ( $\lambda = 2$ ). Die originale Fitness kann wie gewünscht skaliert werden, bis  $p'_{max} = \lambda p_{av}$  gilt, ohne dass  $p'_{min}$  negativ wird. Unten: Die Skalierung wenn die obige Bedingung nicht erfüllt ist. In diesem Falle wäre  $p'_{min}$  negativ.

Genetische Operatoren			
<b>1</b>	Arithmetisches Mittel:	$2 \mapsto 1$	Die Koordinaten des neuen Clusters sind das arithmetische Mittel der entsprechenden Koordinaten der beiden Vorgängercluster.
<b>2</b>	Drehung I:	$1 \mapsto 1$	Die Ionen werden nach dem Winkel, den ihr Ursprungsvektor mit der z-Achse einschließt, sortiert. Die erste Hälfte der Ionen wird um einen willkürlichen Winkel um die z-Achse gedreht.
<b>3</b>	Drehung II:	$1 \mapsto 1$	Die Ionen werden nach der Länge ihres Ursprungsvektors sortiert. Die erste Hälfte der Ionen wird um einen willkürlichen Winkel um den Ursprung gedreht.
<b>4</b>	Spiegelung:	$1 \mapsto 2$	Die Ionen werden nach ihrer z-Koordinate sortiert. Die erste Hälfte der Ionen wird an der y-z-Ebene und für den zweiten neuen Cluster an der x-z-Ebene gespiegelt.
<b>5</b>	Kreuzung I:	$2 \mapsto 2$	Zwei Chromosomen, die linearen Arrays die die Ionenkoordinaten enthalten, werden in der Mitte durchgeschnitten und über Kreuz wieder zusammengefügt.
<b>6</b>	Kreuzung II:	$2 \mapsto 2$	Die Ionen werden nach der Länge ihres Ursprungsvektors sortiert. Danach wird der Operator Kreuzung I angewandt.
<b>7</b>	Kreuzung III:	$2 \mapsto 2$	Die Ionen werden nach dem Winkel, den ihr Ursprungsvektor mit der z-Achse einschließt, sortiert. Danach wird der Operator Kreuzung I angewandt.

Vor jeder Operation wird der Koordinatenursprung in den Schwerpunkt des Clusters verschoben.

Tabelle 3.1: Die sieben genetischen Operatoren, die im Algorithmus für die globale Minimierung der potenziellen Energie von Natriumchlorid-Clustern verwendet werden. Der erste und der fünfte Operator sind traditionelle Operatoren, d.h. diese Operatoren wirken direkt auf die linearen Arrays, die die Koordinaten enthalten. Die übrigen Operatoren sind geometrische Operatoren — sie wirken auf die Struktur der Cluster.

der Anwendungswahrscheinlichkeit der genetischen Operatoren wird ein Operator für den Vererbungsmechanismus mithilfe der Roulette Wheel-Auswahl [3] bestimmt. Zunächst wird eine Zufallszahl  $\xi$  zwischen 0 und 1 erzeugt. Dann wird die Anwendungswahrscheinlichkeit  $p_{op}$  der Operatoren aufsummiert, solange  $\xi \leq \sum_{i=1}^j p_{op}$  ist. Zu dem so ausgewählten Operator  $j$  wird nun eine passende Anzahl von Clustern mit derselben Methode anhand ihrer Fitness ausgewählt. Anwenden des ausgewählten Operators auf die Erbinformation, die kartesischen Koordinaten, der ausgewählten Elterncluster erzeugt Cluster mit Teilen ihrer Erbinformation — die Kindercluster. Die neuen Cluster werden nun lokal minimiert, falls ihre potenzielle Energie unterhalb einer gewissen Schwelle liegt. Diese Schwelle ist ein Parameter des Algorithmus, der auf 85% der Energie des besten bisher gefundenen Clusters festgelegt wurde ( $A:=E \leq 0.85 E_{opt}$ ; s. Abb. 3.1). Insgesamt werden nach diesem Schema: Operatorauswahl, Elternclusterselektion, Operatoranwendung, mögliche lokale Minimierung; eine volle Population von Kinderclustern erzeugt ( $B:=$  Anzahl neuer Cluster  $< N_{pop}$ ).

### Auswahl der nächsten Generation

Die Anzahl an Clustern  $N_{pop}$  aus denen eine Generation besteht ist konstant. Die neue Generation setzt sich aus den neuen Clustern, deren Energie höchstens 50% der Energie des besten bisher gefundenen Clusters beträgt, und dem besten bisher gefundenen Cluster zusammen. Damit die neue Generation wieder aus  $N_{pop}$  Clustern besteht, werden noch eine entsprechende Anzahl willkürlich bestimmter Cluster aus der alten Generation hinzugefügt.

### Anpassen der Anwendungswahrscheinlichkeit der Operatoren

Zu Beginn der Suche ist die Anwendungswahrscheinlichkeit aller 7 Operatoren gleich, also  $1/7$  (ca. 14.3%). Während der Suche nach dem globalen Minimum wird diese Wahrscheinlichkeit dynamisch an den Erfolg der Operatoren angepasst. Ein Operator wird als erfolgreich betrachtet, wenn er ein tiefliegendes Minimum findet, welches eine geringere Energie als die Schwellenenergie für die lokale Minimierung ( $E \leq 0.85 E_{opt}$ ) hat und dessen Energie nicht mit einer der Ausgangsenergien seiner Elterncluster übereinstimmt. Abb. 3.3 skizziert diesen Anpassungsprozess der Anwendungswahrscheinlichkeit. Zuerst ist die Situation zu Beginn der Suche gezeigt. Alle Operatoren haben die gleiche Anwendungswahrscheinlichkeit. Es wird eine Operatorliste geführt in der jeder Operator mehrmals, in diesem Beispiel 4 mal, auftaucht. Ist ein Operator erfolgreich, wie in Schritt 2 gezeigt, so wird die Anwendungswahrscheinlichkeit dieses Operators, in diesem Beispiel um 2%, erhöht und die Anwendungswahrscheinlichkeit des Operators, der an der ersten Stelle auf der Liste steht, entsprechend erniedrigt. Auf der Operatorliste ersetzt der erfolgreiche Operator den Operator, der bisher den ersten Listenplatz einnahm. Im dritten Schritt wird die Ringliste, um eine Stelle weitergedreht, so dass nun Operator 2 an erster Stelle geführt wird und der zuletzt erfolgreiche Operatorliste den letzten Listenplatz einnimmt. Im Anschluss geht der Anpassungsprozess der Anwendungswahrscheinlichkeit der Operatoren an ihren Erfolg bei der Suche mit dem nächsten Sucherfolg

Schritt I

1	2	3	4	5	6	7
14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3	14.3

Anwendungswahrscheinlichkeit der Operatoren zu Beginn (in %)

1	2	3	...	7	1	2	3	...	7	1	2	3	...	7	1	2	3	...	7
---	---	---	-----	---	---	---	---	-----	---	---	---	---	-----	---	---	---	---	-----	---

Operatorenliste zu Beginn

z.B. Operator 5 war erfolgreich

Schritt II

1	2	3	4	5	6	7
12.3	14.3	14.3	14.3	16.3	14.3	14.3

Anwendungswahrscheinlichkeit der Operatoren (in %)

5	2	3	...	7	1	2	3	...	7	1	2	3	...	7	1	2	3	...	7
---	---	---	-----	---	---	---	---	-----	---	---	---	---	-----	---	---	---	---	-----	---

Operatorenliste

Schritt III

1	2	3	4	5	6	7
12.3	14.3	14.3	14.3	16.3	14.3	14.3

Anwendungswahrscheinlichkeit der Operatoren (in %)

2	3	...	7	1	2	3	...	7	1	2	3	...	7	1	2	3	...	7	5
---	---	-----	---	---	---	---	-----	---	---	---	---	-----	---	---	---	---	-----	---	---

Operatorenliste

Abbildung 3.3: Illustration zur dynamischen Anpassung der Anwendungswahrscheinlichkeit der Operatoren. Eine genauere Erklärung findet sich im Text.

weiter. Die Operatorenliste sorgt dafür, dass die Gesamtwahrscheinlichkeit erhalten bleibt und dass die minimale Anwendungswahrscheinlichkeit eines Operators einen bestimmten Minimalwert, in diesem Fall 6.3%, hat ( $14.3\% - 4 \cdot 2\%$ ). Ist die minimale Wahrscheinlichkeit erreicht, verschwindet der Operator von der Liste und erscheint erst nach einem Erfolg wieder auf ihr. Weil die Wahrscheinlichkeit eines Operators nie verschwindet, wird er immer berücksichtigt. Die Liste ist deshalb ein Hilfsmittel, welches nicht nur die Konstanz der Gesamtwahrscheinlichkeit sowie die Positivität der Anwendungswahrscheinlichkeit garantiert, sondern auch die ganze Vielfalt an Vererbungsmechanismen erhält.

### **Feststellen des besten bisher gefundenen Clusters**

An dieser Stelle kann der Fortgang der Suche kontrolliert werden. Der beste bisher gefundene Cluster wird bestimmt und gespeichert. Dies ist auch der richtige Zeitpunkt für die Ausgabe und das Abspeichern tiefliegender Minima oder nützlicher statistischer Informationen über die Suche.

### **Ergebnis**

Nachdem die nächste Generation bekannt ist, geht die Suche nach dem globalen Minimum wieder mit der Berechnung der Cluster-Fitness weiter, bis die Suche abgebrochen werden soll. Die Suche wird abgebrochen, wenn die potenzielle Energie des besten bisher gefundenen Clusters für eine lange Zahl (hier Bedingung C: 500-2000) an Generationen unverändert bleibt. In diesem Fall ist es unwahrscheinlich, dass bei der Suche eine günstigere Anordnung gefunden wird, und der beste bisher gefundene Cluster wird zum vermutlich globalen Minimum erklärt.

## **3.1.2 Wasser-Cluster**

### **Startgeneration**

Die Startgeneration besteht, wie bei dem vorherigen Algorithmus, aus typischerweise 10 Clustern, deren kartesische Koordinaten in einer kubischen Box zufällig verteilt werden.

### **Festlegen der Cluster-Fitness**

Die Cluster-Fitness wird nach derselben Methode wie im vorherigen Algorithmus bestimmt. In diesem Algorithmus wird die Fitness ebenfalls bei der Weitergabe der Erbinformation und zusätzlich bei der Zusammenstellung der nächsten Generation benutzt.

### **Mutation**

Die Mutation wird nun komplett den genetischen Operatoren überlassen. Die Operatoren 1-4 (s. Tab. 3.2) beinhalten willkürliche Entscheidungen. Explizite Mutation entfällt in diesem Algorithmus.

Genetische Operatoren			
<b>1</b>	Kreuzung I:	$2 \mapsto 2$	In einem Cluster wird ein Molekül willkürlich ausgewählt. In dem anderen Cluster wird ein Molekül mit einem ähnlich langen Ursprungsvektor ausgewählt. Beide Cluster werden so gedreht, dass das ausgewählte Molekül auf der z-Achse liegt. Die beiden Arrays, in denen die Molekülkoordinaten gespeichert sind, werden nach der z-Koordinate der Moleküle geordnet. Im Anschluss werden die beiden Arrays nach einem willkürlich ausgewählten Molekül gekreuzt.
<b>2</b>	Kreuzung II:	$2 \mapsto 2$	Der Operator ist ähnlich wie Operator Kreuzung I, aber nach der Drehung der Cluster werden die Arrays nach der Länge der Ursprungsvektoren der Moleküle geordnet. Anschließend werden die beiden Arrays wie zuvor gekreuzt.
<b>3</b>	Kreuzung III:	$2 \mapsto 2$	Die beiden Arrays, welche die Molekülkoordinaten enthalten, werden nach der z-Koordinate der Moleküle geordnet. Nach einem willkürlich ausgewählten Molekül werden die Winkelkoordinaten der Moleküle gekreuzt.
<b>4</b>	Spiegelung:	$1 \mapsto 2$	Die beiden Arrays, welche die Molekülkoordinaten enthalten, werden nach der z-Koordinate der Moleküle geordnet. Ein Kindcluster entsteht, indem eine zufällige Anzahl an Molekülen an der y-z-Ebene gespiegelt wird, ein zweiter, indem diese Moleküle an der x-z-Ebene gespiegelt werden.
<b>5</b>	arithmetisches Mittel:	$2 \mapsto 2$	Die Koordinaten der Sauerstoffatome der beiden neuen Cluster sind das arithmetische Mittel der Sauerstoffkoordinaten der beiden Elterncluster. Die Winkelkoordinaten der beiden Cluster bleiben erhalten.

Vor jeder Operation wird der Koordinatenursprung in den Schwerpunkt des Clusters verschoben.

Tabelle 3.2: Die fünf genetischen Operatoren, die im Algorithmus für die globale Minimierung der potenziellen Energie von Wasser-Clustern verwendet werden. Operator 3 wirkt nur auf die Winkelkoordinaten der Moleküle, während Operator 5 nur auf die Schwerpunktkoordinaten der Moleküle wirkt.

### Erzeugen einer Kindergeneration

Eine Kindergeneration wird auch in diesem Algorithmus nach dem schon bekannten Schema: Operatorauswahl, Elternclusterselektion, Operatoranwendung, mögliche lokale Optimierung; erzeugt (B bleibt wie im vorherigen Algorithmus). Die Bedingung A für die lokale Minimierung lautet:  $E \leq 0.4 E_{opt}$ . Die Schwelle für die lokale Minimierung hängt mit der Effizienz der genetischen Operatoren zusammen. Die genetischen Operatoren erzeugen molekulare Cluster mit einer potenziellen Energie, die im Mittel höher ist als die der entsprechenden Ionen-Cluster. Aus diesem Grund ist die Schwelle für die lokale Minimierung in diesem Algorithmus höher.

### Auswahl der nächsten Generation

Die neu erzeugten Cluster werden in eine sortierte Liste der 100 besten bisher gefundenen Cluster eingefügt. Eine kombinierte Population aus den  $N_{pop}$  besten bisher gefundenen Clustern und den  $N_{pop}$  neuen Clustern wird aufgestellt. Die Fitness der Cluster in dieser kombinierten Population wird berechnet und basierend auf dieser Fitness werden  $N_{pop}$  Cluster für die nächste Generation ausgewählt.

### Anpassen der Anwendungswahrscheinlichkeit der Operatoren

Die Methode zur Anpassung der Anwendungswahrscheinlichkeit ist die gleiche wie im vorherigen Algorithmus. Weil 5 genetische Operatoren benutzt werden, ist die anfängliche Anwendungswahrscheinlichkeit jedes Operators 20 %. Ein Operator wird als erfolgreich bezeichnet, wenn er einen Cluster mit einer geringeren Energie als sein(e) Elterncluster erzeugt hat (nach der möglichen lokalen Minimierung). Die Anwendungswahrscheinlichkeit wird bei jedem Erfolg um 1% erhöht bzw. erniedrigt. Die minimale Anwendungswahrscheinlichkeit wird auf 5% festgesetzt.

### Feststellen des besten bisher gefundenen Clusters

Der erste Cluster auf der Liste der 100 besten bisher gefundenen Cluster ist der beste bisher gefundene Cluster. Wie im vorherigen Algorithmus ist dies das Ende eines Fortpflanzungszyklus.

### Ergebnis

Die Abbruchbedingung C, die an dieser Stelle kontrolliert wird bevor die Suche mit dem nächsten Zyklus fortgesetzt wird, ist ob sich die Liste der besten 100 bisher gefundenen Cluster während der letzten, typischerweise 100 Generationen, verändert hat. Blieb die sortierte Liste während dieser Zeit unverändert, wird die Suche abgebrochen und der beste bisher gefundene Cluster ist das vermutlich globale Minimum.

## 3.2 Leistungstest und Leistungsvergleich der genetischen Algorithmen

Die Abbildungen 3.4 und 3.5 fassen zahlreiche Leistungstests an dem Algorithmus für Natriumchlorid zusammen. Der Referenzalgorithmus, der bei der Suche nach dem globa-

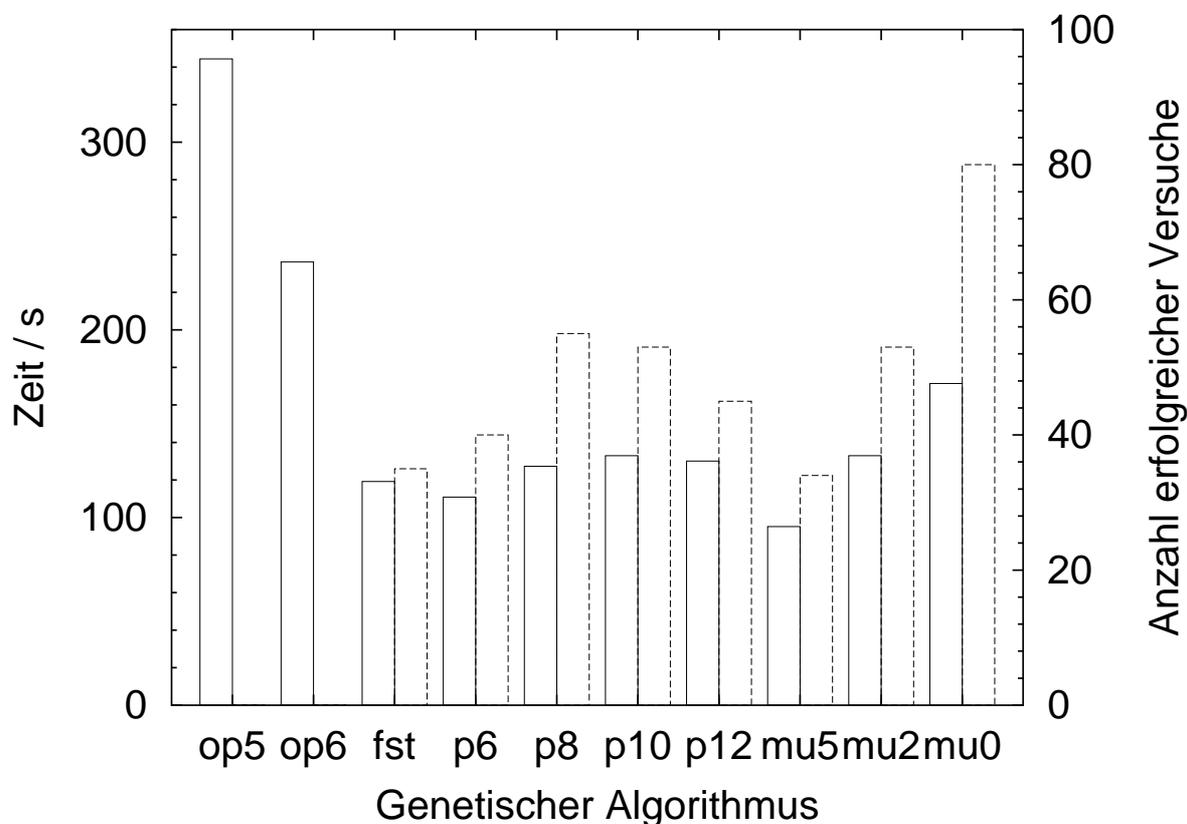


Abbildung 3.4: Vergleich zehn verschiedener Varianten des Referenzalgorithmus. Abgebildet ist die mittlere Laufzeit der Algorithmen (linke Achse, durchgezogene Balken) und die Häufigkeit, mit der sie das vermutlich globale Minimum des Clusters mit 76 Ionen bei 500 unabhängigen Versuchen finden (rechte Achse, gestrichelte Balken).

len Minimum eines 78-Ionen-Clusters (Abb. 3.4) und eines 96-Ionen-Clusters (Abb. 3.5) verwendet wird, benutzt die dynamische Anpassung der Anwendungswahrscheinlichkeit der Operatoren (s. Kap. 3.1.1), die Populationsgröße  $N_{pop}$  ist 10, die Mutationsrate ist 2% und alle neuen Cluster, deren potenzielle Energie  $0.85 E_{opt}$  nicht übersteigt, werden lokal minimiert. Dieser Referenzalgorithmus wird mit Algorithmen verglichen, die nur auf einen Operator zurückgreifen, die eine feste Anwendungswahrscheinlichkeit der Operatoren benutzen, die unterschiedliche Populationsgrößen haben, die unterschiedliche Mutationsraten haben und die andere Schwellenenergien für die lokale Minimierung benutzen. Der statistische Fehler in Abbildung 3.4 beträgt auf der Zeitskala etwa 2.7% sowie bei der Anzahl an Treffern etwa 10%. Die beiden genetischen Algorithmen op5 und op6 in Abbildung 3.4 benutzen nur den genetischen Operator 5 bzw. 6 (s. Tab. 3.1). Der genetische Algorithmus fst benutzt alle genetischen Operatoren mit fester Anwendungswahrscheinlichkeit. Diese ist die Wahrscheinlichkeit, die der Referenzalgorithmus am Ende seiner Suche für einen Cluster gleicher Größe im Mittel erhält.

Die Abbildung 3.6 zeigt ein Beispiel für die Anwendungswahrscheinlichkeit am Ende einer

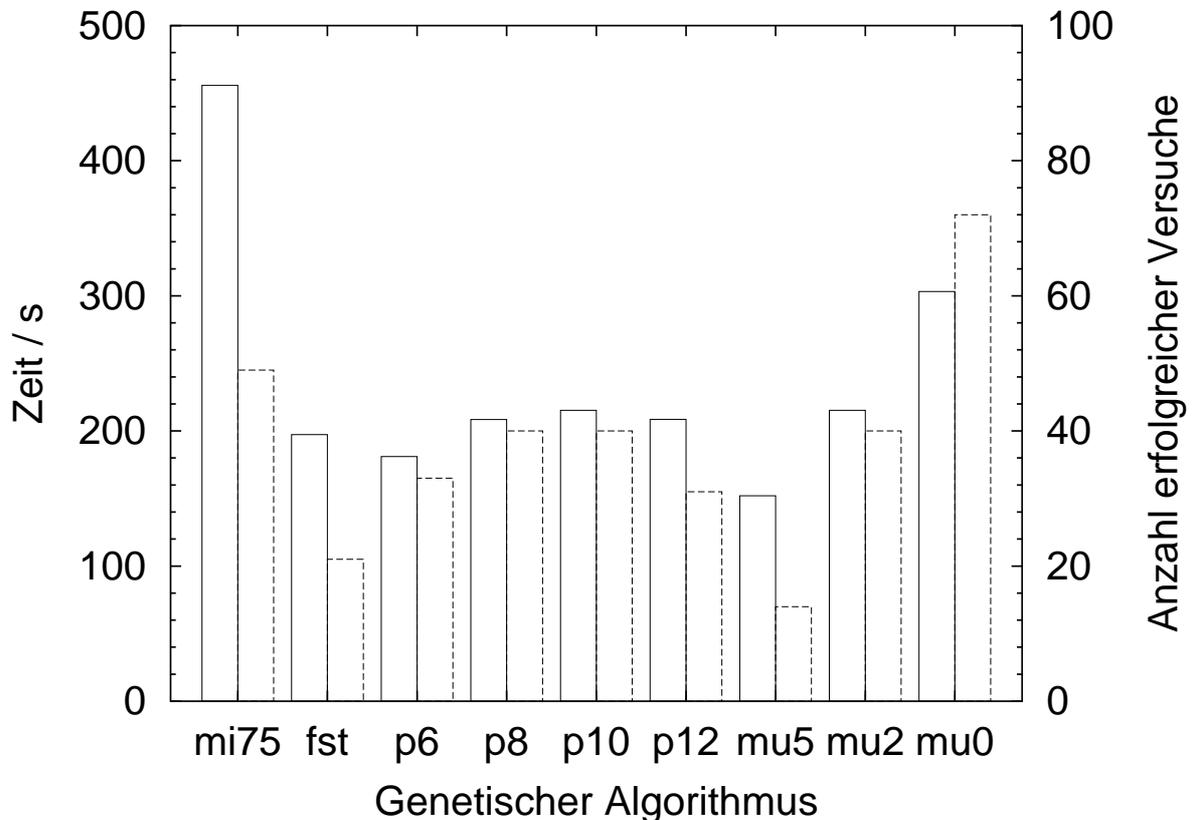


Abbildung 3.5: Vergleich neun verschiedener Varianten des Referenzalgorithmus. Abgebildet ist die mittlere Laufzeit der Algorithmen (linke Achse, durchgezogene Balken) und die Häufigkeit, mit der sie das vermutlich globale Minimum des Clusters mit 96 Ionen bei 500 unabhängigen Versuchen finden (rechte Achse, gestrichelte Balken).

Suche nach dem globalen Minimum. Die genetischen Algorithmen p6 bis p12 entsprechen dem Referenzalgorithmus mit einer Populationsgröße von 6 bis 12 Clustern. Die übrigen drei genetischen Algorithmen mu5, mu2 und mu0 haben gegenüber dem Referenzalgorithmus eine veränderte Mutationsrate von jeweils 5%, 2% und 0%. In Abbildung 3.5 hat der genetische Algorithmus mi75 die beiden schwachen Algorithmen op5 und op6 ersetzt. Dieser Algorithmus minimiert alle neuen Cluster, falls ihre potenzielle Energie  $0.75 E_{opt}$  nicht übersteigt. Der Referenzalgorithmus ist in den Abbildungen 3.4 und 3.5 unter dem Namen p10 und mu2 zu finden.

Die beiden genetischen Algorithmen op5 und op6, die nur einen genetischen Operator benutzen, sind offenbar ungeeignet für die Suche nach globalen Minima, obwohl der Operator, den sie benutzen, jeweils einer der beiden erfolgreichsten Operatoren ist. Deshalb ersetzt der Algorithmus mi75 diese beiden Algorithmen im Fall des 96-Ionen-Clusters (Abbildung 3.5). Man sieht, dass die zusätzliche Minimierung energetisch ungünstigerer Cluster zwar die Häufigkeit der Treffer steigert, aber in noch stärkerem Maße die mittlere Suchzeit erhöht. In den Abbildungen 3.4 und 3.5 kann man sehen, dass die Erniedrigung

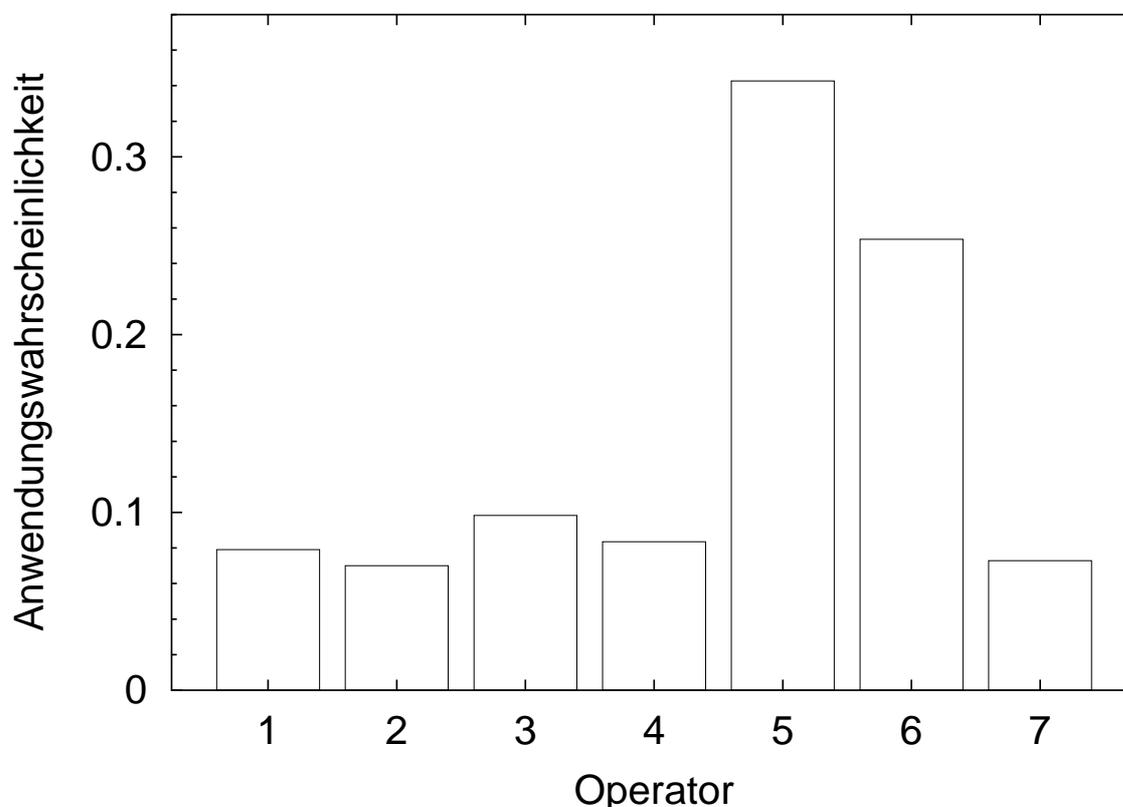


Abbildung 3.6: Die durchschnittliche Anwendungswahrscheinlichkeit der genetischen Operatoren (s. Tab. 3.1) am Ende einer Suche. Aufgetragen ist der Durchschnittswert über 100 voneinander unabhängige Suchen für Cluster, die aus 80 Ionen bestehen. Der Durchschnittswert variiert nur schwach mit der Clustergröße, während die Anwendungswahrscheinlichkeit bei den einzelnen Versuchen, über die gemittelt wurde, stark fluktuiert.

der Mutationsrate die Trefferwahrscheinlichkeit erhöht. Gleichzeitig steigt jedoch auch die mittlere Rechenzeit pro Versuch an und es gilt je größer der Cluster ist desto stärker steigt die Rechenzeit an. Deshalb scheint die Wahl einer kleinen Mutationsrate von 2% günstig zu sein. Die Veränderung der Suchleistung des Algorithmus mit der Populationsgröße ist sehr schwach. Populationsgrößen von 10 oder 8 Clustern scheinen insgesamt aber günstiger zu sein als Populationsgrößen von 6 oder 12 Clustern. Der genetische Algorithmus fst, der ein festes Operatorenengewicht hat, bietet eine ansprechende Suchleistung. Allerdings benutzt er Informationen, die der Referenzalgorithmus in vorhergehenden Suchen gesammelt hat.

Wie erwähnt zeigt Abbildung 3.6 die Verteilung der Anwendungswahrscheinlichkeit auf die 7 benutzten Operatoren am Ende einer globalen Energieminimierung. Die Wahrscheinlichkeit wurde über 100 verschiedene globale Minimierungen gemittelt. Der Durchschnittswert der Wahrscheinlichkeit variiert nur schwach mit der Clustergröße. Bei den einzelnen Versuchen fluktuiert sie jedoch stark. Erstaunlich ist die hohe Anwendungswahrschein-

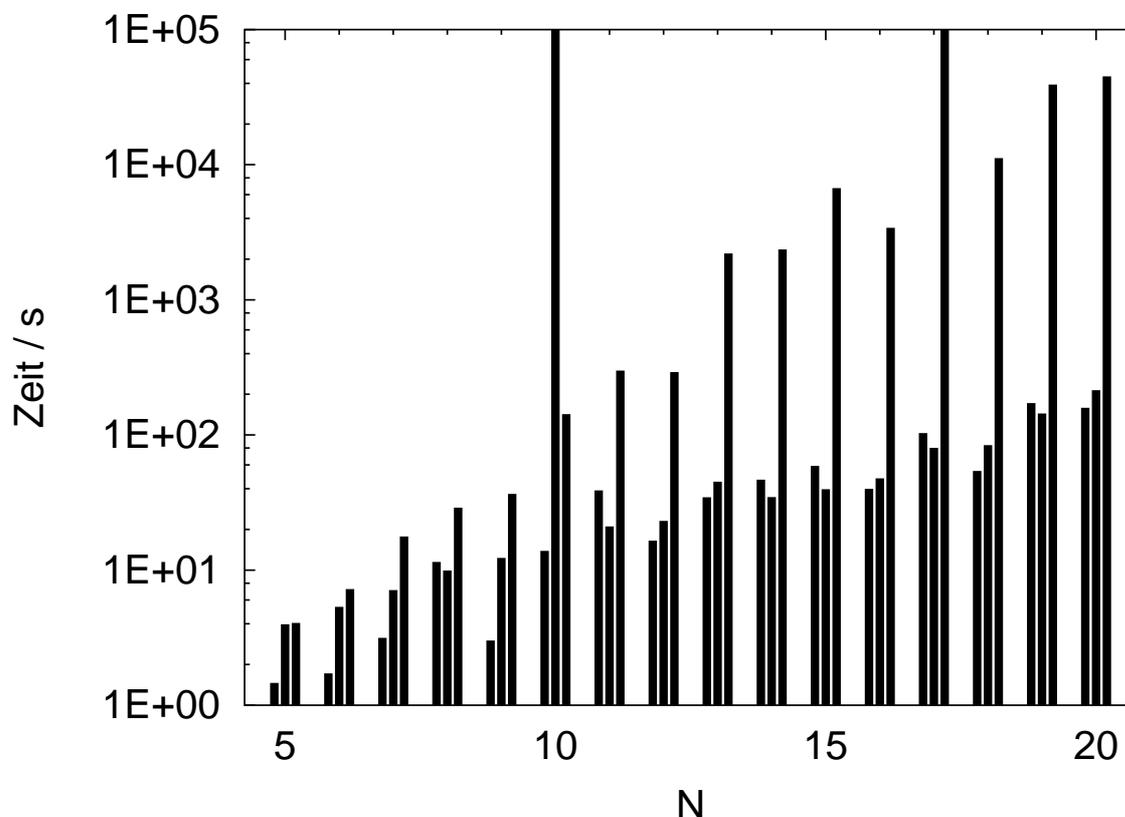


Abbildung 3.7: Vergleich dreier verschiedener Algorithmen zur globalen Energieminimierung. Die Balken zeigen die Zeit die: Links der genetische Algorithmus, Mitte Monte Carlo Basin-Hopping, Rechts ein naiver Algorithmus; im Mittel zum Auffinden des globalen Minimums benötigt.

lichkeit des simplen Operators 5. Trotzdem ist, wie in Abbildung 3.4 gezeigt, die Wahl eines einzelnen Operators nicht ausreichend, um einen guten Algorithmus zu erhalten.

Die Abbildungen 3.7 und 3.8 zeigen den Vergleich der Leistung der genetischen Algorithmen mit der Leistung anderer globaler Minimierungsalgorithmen. In Abbildung 3.7 zeigt der erste Balken die Leistung des hier vorgestellten Referenzalgorithmus für die globale Energieminimierung von Natriumchlorid-Clustern. Der zweite Balken in dieser Abbildung zeigt die Leistung von Monte Carlo Basin-Hopping wie in Ref. [4] vorgestellt. Der dritte Balken zeigt schließlich die Leistung eines naiven Algorithmus. In diesem naiven Algorithmus werden zufällige Konfigurationen erzeugt, die dann lokal minimiert werden. Die angegebene Zeit in der Abbildung berechnet sich aus  $(\text{Gesamtzahl der Versuche}) \cdot (\text{mittlere Versuchsdauer}) / (\text{Treffer})$ . Alle drei Algorithmen finden die vermutlich globalen Minima der kleinsten Cluster mit nahezu 100%-iger Wahrscheinlichkeit. Der Referenzalgorithmus und Monte Carlo Basin-Hopping sind, bis auf eine Ausnahme, offenbar ähnlich gut geeignet die Energie von Natriumchlorid-Clustern global zu optimieren. Monte Carlo Basin-Hopping scheint trotz zahlreicher Versuche nicht dazu in der Lage zu sein das vermutlich

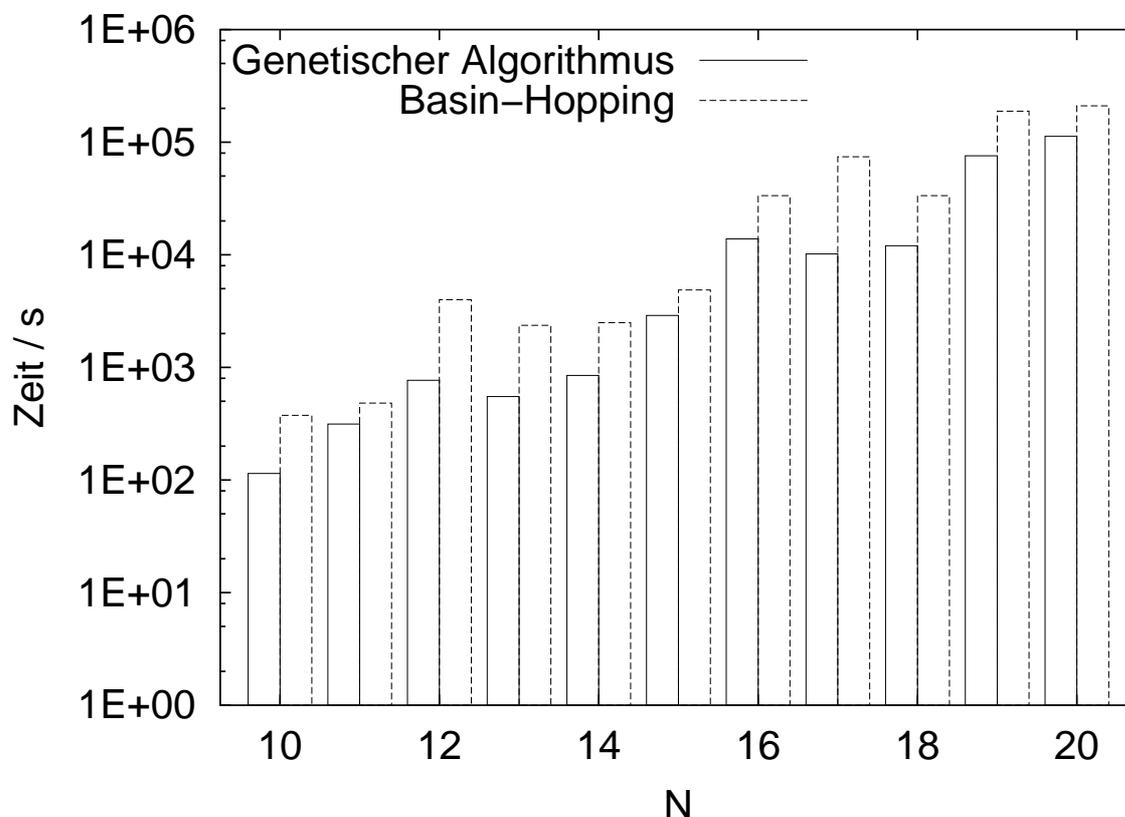


Abbildung 3.8: Vergleich der Leistung des genetischen Algorithmus und von Monte Carlo Basin-Hopping zur globalen Energieminimierung von Wasser-Clustern. Aufgetragen ist die Zeit, die die Algorithmen zum Auffinden des globalen Minimums benötigen.

globale Minimum des Clusters mit 10 Ionenpaaren zu finden. Im Gegensatz zu den beiden aufwändigeren Algorithmen versagt der naive Algorithmus schon recht bald, wenn die Zahl an Konstituenten des Clusters erhöht wird. In Abbildung 3.8 sieht man noch einmal einen ähnlichen Vergleich für Wasser-Cluster. Wieder kann man der Abbildung entnehmen, dass Monte Carlo Basin-Hopping und der genetische Algorithmus ähnlich gute Ergebnisse bei der Suche nach globalen Energieminima liefern [5].

### 3.3 Vergleich mit anderen genetischen Algorithmen

Ein einfacher genetischer Algorithmus, der häufig als Ausgangsalgorithmus neuer genetischer Algorithmen für die Suche nach globalen Minimumsanordnungen genommen wird, ist der Algorithmus von Deaven et al. [6]. Dieser Algorithmus startet mit einer zufällig generierten Startgeneration. Jeder Cluster einer Generation wird an einer willkürlich ausgewählten Ebene in zwei Hälften geteilt. Die auf diese Weise erzeugten Clusterhälften werden in jeder möglichen Kombination zusammengefügt und die neu erzeugten Cluster werden im Anschluss lokal minimiert. Die neuen Cluster ersetzen in der nächsten

Generation ihre Elterncluster, falls ihre potenzielle Energie um mindestens einen Betrag  $\Delta_E$  tiefer ist als die Energie der Elterncluster. Mit einer geringen Mutationsrate werden danach einzelne Cluster mutiert.

Der in dieser Arbeit entwickelte Algorithmus für die globale Energieminimierung von Natriumchlorid-Clustern benutzt diesen Algorithmus ebenfalls als Ausgangspunkt. Er ist aber in drei wesentlichen Punkten von ihm verschieden. Im Gegensatz zum Algorithmus von Deaven et al. werden sieben verschiedene genetische Operatoren benutzt, um neue Cluster zu erzeugen. Traditionelle genetische Operatoren, die auf Ketten von Zahlen operieren, der geometrische Operator von Deaven et al., der Operator 6 in Tabelle 3.1 entspricht, sowie vier neue geometrische Operatoren werden gemischt. Dass dies von Vorteil ist zeigt Abbildung 3.4. Aufgrund dieser verschiedenen genetischen Operatoren kann der Algorithmus viel unterschiedlichere neue Cluster erzeugen. Das evolutionäre Prinzip, dass die Fitness über die Cluster, welche ihre Erbinformation weitergeben sollen, entscheidet, wird beachtet. In diesem Algorithmus besteht die nächste Generation von Clustern aus den Clustern, die besser als ein bestimmtes Limit sind, dem besten bisher gefundenen Cluster und einem zufällig übriggebliebenen Rest der alten Generation. Deshalb sinkt die mittlere potenzielle Energie der Cluster nicht monoton, wie dies im Algorithmus von Deaven et al. der Fall ist. Weil die lokale Minimierung der Cluster der zeitaufwändigste Schritt des Algorithmus ist, werden nur solche Cluster minimiert die tiefliegende Minima erwarten lassen, d.h. Cluster für die  $E \leq 0.85 E_{opt}$  gilt. Auch wenn es auf den ersten Blick so aussehen mag, dass einige gute Anordnungen ausgelassen werden, zeigt die Erfahrung, dass alle günstigen Anordnungen gefunden werden und der Algorithmus leistungsfähiger ist (vgl. Abb. 3.4, 3.5).

Im Gegensatz zu anderen Autoren, die ebenfalls verbesserte genetische Algorithmen vorstellen, wird in der vorliegenden Arbeit im Wesentlichen die Erzeugung neuer Cluster verändert. Wolf und Landmann [7] verändern im Ausgangsalgorithmus die Mutation, welche als nicht so wesentlich für den hier entwickelten Algorithmus eingestuft wird. Sie verwenden zusätzlich speziell ausgewählte Startgenerationen und beschleunigen die lokale Minimierung in einer anderen Weise als in der vorliegenden Arbeit. Hartke [8] verändert den Ausgangsalgorithmus durch eine neue Auswahlmethode für die nächste Cluster-Generation. Zusätzlich zur potenziellen Energie benutzt er einen Parameter, der die Clusterstruktur beschreibt, bei der Auswahl der Cluster für die Folgegeneration. Damit stellt er sicher, dass Cluster mit verschiedenen Anordnungen der Cluster-Konstituenten in der Folgegeneration vertreten sind.

Der Algorithmus in der vorliegenden Arbeit wurde in dem Sinne selbststeuernd gemacht, dass der Algorithmus seine Suchstrategie dem Fortgang der Suche anpasst. Diese Methode stellt sich als sehr effektiv heraus (s. Abbildung 3.4 und 3.5). Ein ähnliches Konzept wurde auch schon von Zeiri verwendet [9]. Der Algorithmus ist sehr einfach gehalten, damit er schnell auf verschiedene Probleme anwendbar ist. Andere veränderte genetische Algorithmen sind im Gegensatz zu dem hier gezeigten Algorithmus häufig stärker spezialisiert oder aufwändiger.

Niese und Mayne [10], die den ersten genetischen Algorithmus für die Suche nach globalen Minima von molekularen Clustern ebenfalls auf der Basis des genetischen Algorithmus von

Deaven et al. [6] entwickelten, benutzen mehrere genetische Operatoren in ihrem Algorithmus. Diese Operatoren sind aus einer Arbeit von Zeiri über atomare Cluster übernommen [11]. Es sind eine Reihe traditioneller Operatoren sowie ein einfacher geometrischer Operator, nämlich der Operator 7 in Tab. 3.1, angewandt auf molekulare Cluster. Quian et al. [12] verwenden bei ihrer Suche nach den globalen Minima des SPC/E-Modells und eines polarisierbaren Wassermodells den unveränderten Algorithmus von Deaven et al. angewandt auf molekulare Cluster. Hartke [13] erweitert seinen Algorithmus für atomare Cluster, indem er nach der Erzeugung der nächsten Generation die Orientierung der Moleküle zueinander noch einmal gesondert mit einer von zwei Methoden verbessert. In der einen Methode verwendet er seinen genetischen Algorithmus, den er jetzt nur auf die Winkelkoordinaten der Moleküle anwendet, um die Orientierungen der Moleküle zueinander zu optimieren. In der anderen Methode richtet er die Moleküle auf der Grundlage eines Wasserstoffbrückenbindungsnetzes aus.

Der in dieser Arbeit entwickelte genetische Algorithmus für Wasser-Cluster beruht ebenfalls, wie bereits bei der detaillierten Diskussion anhand des Flussdiagramms ersichtlich, auf dem genetischen Algorithmus für Natriumchlorid-Cluster. Für Wasser-Cluster haben sich fünf genetische Operatoren als zweckmäßig herausgestellt (s. Tabelle 3.2). Während die Populationsgröße beibehalten werden kann muss die Erfolgsbedingung für die genetischen Operatoren, die Grenze für die lokale Minimierung, die Auswahl der Cluster für die nächste Generation und die Bedingung für den Abbruch der Suche modifiziert werden. Wiederum wurde ein einfacher aber sehr effektiver selbststeuernder genetischer Algorithmus zur globalen Energieminimierung, in diesem Fall von Wasser-Clustern, erhalten.

# Literaturverzeichnis

- [1] W. Press, B.P. Flannery, S. Teukolowsky, W. Vetterling, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, (Cambridge University Press, Cambridge U.K., 1988).
- [2] H. Kabrede, R. Hentschke, *J. Phys. Chem. B* **106**, 10089 (2002).
- [3] D.E. Goldberg, *Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning* (Addison-Wesley, Reading, 1989).
- [4] J.P.K. Doye, D.J. Wales, *Phys. Rev. B* **59**, 2292 (1999).
- [5] H. Kabrede, H. Hentschke, *J. Phys. Chem. B* **107**, 3914 (2003).
- [6] D.M. Deaven, N. Tit, J.R. Morris, K.M. Ho, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 195 (1996).
- [7] M.D. Wolf, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **102**, 6129 (1998).
- [8] B. Hartke, *J. Comp. Chem.* **20**, 1752 (1999).
- [9] Y. Zeiri, *Phys. Rev. E* **51**, 2769 (1995).
- [10] J.A. Niese, H.R. Mayne, *J. Comp. Chem.* **18**, 1233 (1997).
- [11] Y. Zeiri, *Comp. Phys. Comm.* **103**, 28 (1997).
- [12] J. Quian, E. Stöckelmann, R. Hentschke, *J. Mol. Model.* **5**, 281 (1999).
- [13] B. Hartke, *Z. Phys. Chem.* **214**, 1251 (2000).

# Kapitel 4

## Cluster niedriger Energie

### 4.1 Natriumchlorid-Cluster\*

Ein einfaches und häufig benutztes Paar-Potenzial für Alkalihalogenid-Cluster ist das Coulomb+Born-Meyer-Potenzial.

$$V_{ij} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp \left[ -\frac{r_{ij}}{\rho} \right] \quad (4.1)$$

Hier ist  $q_i$  die Ladung des Ions  $i$  und  $r_{ij}$  ist der Abstand zwischen Ion  $i$  und  $j$ . Tosi und Fumi [2] passten die Parameter  $A_{ij}$  ( $A_{++}, A_{--}, A_{+-} = A_{-+}$ ) und  $\rho$  an experimentelle Kristalldaten an. In dieser Arbeit wird das Potenzial mit diesen Parametern benutzt, um die potenzielle Energie neutraler Natriumchlorid-Cluster zu berechnen. Zieht man die Polarisierung der einzelnen Cluster-Ionen in Betracht, wie im Schalenmodell von Rittner [3], ist die Berechnung der potenziellen Energie aufwändiger. Hier wird das Schalenmodell nicht benutzt. Die gefundenen Anordnungen werden jedoch mit den Anordnungen verglichen, die mithilfe des Schalenmodells gefunden wurden.

Die vermutlich globalen Minima neutraler Natriumchlorid-Cluster, die aus zwischen 2 und 100 Ionen bestehen, wurden in dieser Arbeit berechnet (s. Abb 4.1 und 4.2). Die Cluster mit 4 und 6 Ionen zeigen die Muster, aus denen die größeren Cluster aufgebaut sind. Achtzehn der 50 gezeigten Cluster sind kubisch (zwei von ihnen Würfel). Fünf der vermutlich globalen Minima sind Zylinder mit einer hexagonalen Grundfläche. Die zweittiefsten lokalen Minima dieser Cluster sind kubisch mit Ausnahme des Clusters aus 6 Ionen, der kein kubisches lokales Minimum hat. Zylinder mit einer Grundfläche, die aus einer Mischung von Sechsecken und Würfeln besteht, findet man bei sieben vermutlich globalen Minima. Auch bei großen Clustern kommt ein Zylinder mit einer solchen Grundfläche noch als globales Minimum in Betracht. Dies ist z. B. beim Cluster der aus 88 Ionen besteht der Fall.

Zwischen den besonders stabilen neutralen Clustern und Clustern mit einem überschüssigen Ion besteht ein enger Zusammenhang [4]. Wird ein Ion aus der Mitte der Grundfläche

---

\*Dieses Kapitel folgt Referenz [1].

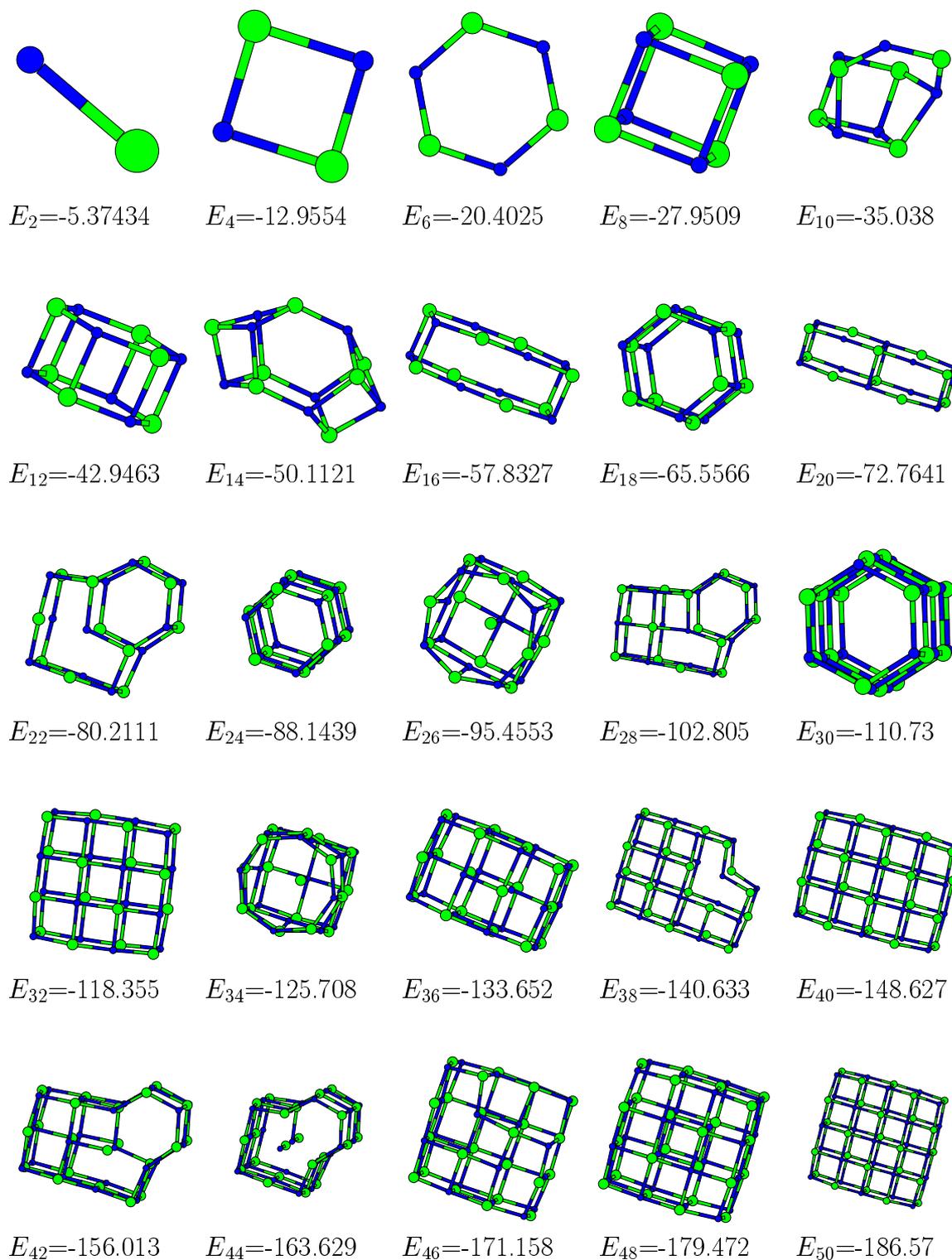


Abbildung 4.1: Die vermutlich globalen Minima neutraler Natriumchlorid-Cluster, die aus 2-50 Ionen bestehen. Die potenzielle Energie ist in eV angegeben.

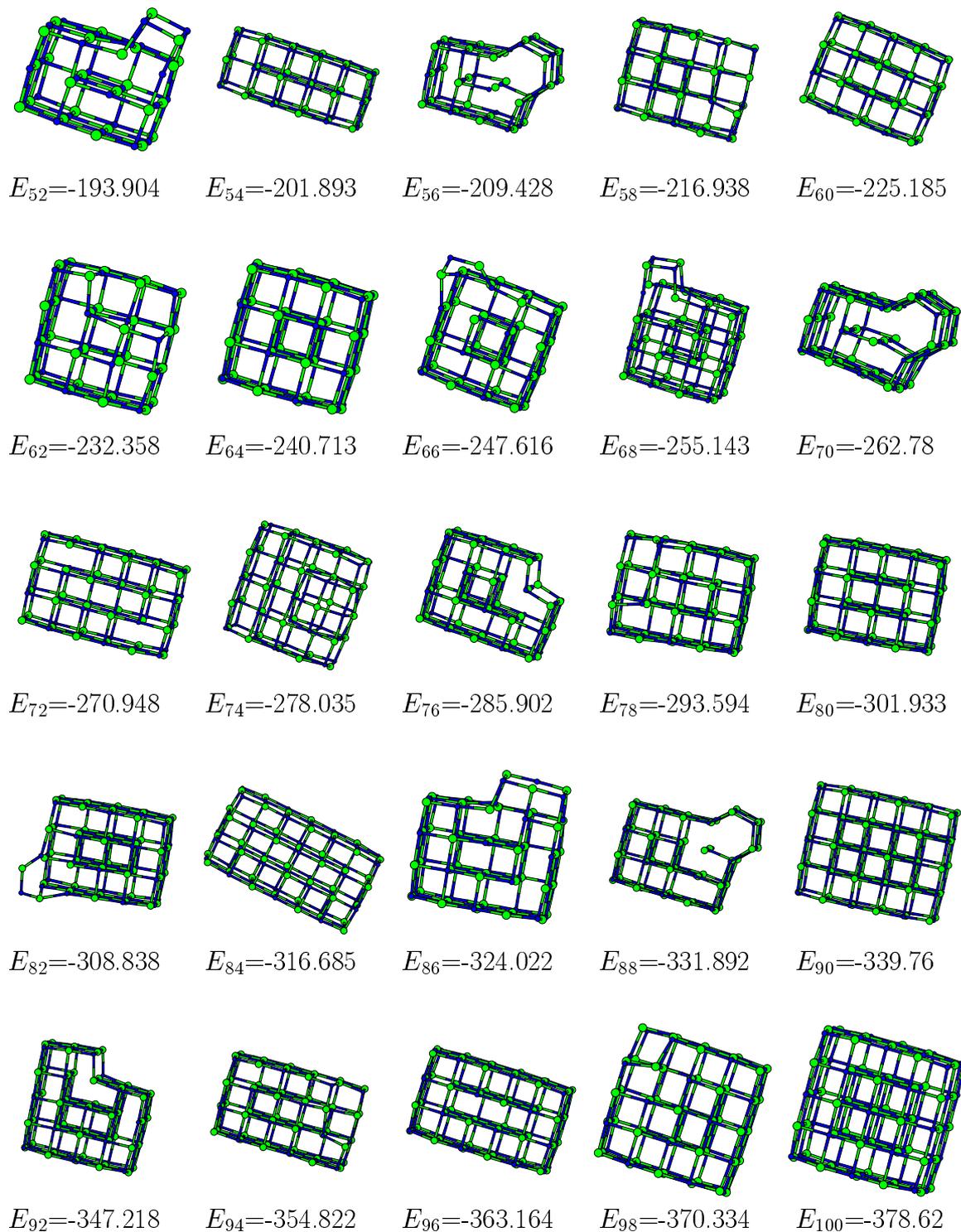


Abbildung 4.2: Die vermutlich globalen Minima neutraler Natriumchlorid-Cluster, die aus 52-100 Ionen bestehen. Die potenzielle Energie ist in eV angegeben.

des globalen Minimums des Clusters mit 27 Ionen entfernt, einem Würfel mit einer Seitenlänge von 3 Ionen, erhält man das vermutlich globale Minimum des Clusters mit 26 Ionen. Das nächste kubische globale Minimum eines Clusters mit einer ungeraden Anzahl von Ionen ist ein Quader mit den Seitenlängen 5x3x3 Ionen. Wird bei dieser Anordnung das zentrale Ion entfernt, erhält man das zweittiefste Minimum der potenziellen Energie des Cluster mit 44 Ionen. Das vermutlich globale Minimum des Clusters mit 74 Ionen gehört ebenfalls in diese Reihe. Bei diesem Cluster fehlt ein Ion innerhalb des Clusters. Dies ist besonders interessant, da es einer Gitterfehlstelle in einem Kristall ähnelt.

Die Ionen in den Ecken der Cluster mit dieser Fehlstelle sind  $\text{Na}^{\oplus}$  Ionen. Die Cluster mit dieser Fehlstelle sind, neben anderen Clustern, nicht symmetrisch gegen Vertauschung der  $\text{Na}^{\oplus}$  mit den  $\text{Cl}^{\ominus}$  Ionen. Werden die Ionen in den unsymmetrischen Clustern vertauscht, erhält man Cluster mit geringfügig größerer Energie. Cluster, die aus einer Anzahl von Ionen bestehen, die man nur als Produkt sehr ungleicher Faktoren schreiben kann, wie z.B.  $N=52$  ( $2 \times 2 \times 13$ ) oder aus einer Anzahl von Ionen, die man nicht als Produkt dreier Faktoren schreiben kann, wie z.B.  $N=38$ , bilden unvollständige oder erweiterte Quader. In dieser Auflistung der Cluster-Anordnungen fehlen noch drei Cluster, die nicht in eines der besprochenen Schemata passen. Diese sind die Cluster mit 10, 14 und 34 Ionen.

Die Anordnung der Ionen in einigen Clustern ist besonders günstig. Man spricht in diesem Zusammenhang häufig von magischen Zahlen. Damit ist die Anzahl von Konstituenten gemeint, bei der eine vollständige geometrische Figur erreicht wird. Bei Ikosaedern ist dies z.B. die Anzahl von 13, 55, 147, ... Teilchen und bei Würfeln von 8, 27, 64, ... Teilchen. Unter den vermutlich globalen Minima der Natriumchlorid-Cluster sind die Cluster, die aus 48 und 64 Ionen bestehen, besonders stabil. Neben der später noch folgenden Begründung kann man dies beim Cluster mit 64 Ionen auch noch daran feststellen, dass durch Hinzufügen zweier Ionen auf einer Seitenfläche das vermutlich globale Minimum des Clusters mit 66 Ionen entsteht. Auch die Cluster eine Stufe vor Erreichen einer abgeschlossenen Schale sind besonders stabil, wie z.B. beim Cluster mit 46 und mit 62 Ionen zu sehen ist, die man sich durch Entfernen zweier Ionen aus der äußeren Schale des nächstgrößeren Clusters entstanden vorstellen kann. Dies ist auch deshalb bemerkenswert, weil für Cluster häufig Aufbauprinzipien benutzt werden. In diesem Zusammenhang denke man auch an die Deposition von Atomen auf Substraten [5]. Insgesamt kann jedoch kein einfaches Schema, mit dem globale Minima aus den vorhergehenden Anordnungen aufgebaut werden können, gefunden werden. Die entsprechenden Anordnungen sind zwar tiefliegende Minima aber sie sind nur in den besprochenen Ausnahmen das globale Minimum.

$\text{Na}^{\oplus}$ - und  $\text{Cl}^{\ominus}$ -Ionen haben verschiedene Ionenradien, die durch die Parameter des Born-Meyer-Potenzials ( $A_{++}$ ,  $A_{--}$  und  $A_{+-}$ ) berücksichtigt werden. Die Winkel im  $N=4$  Cluster sind nicht  $90^\circ$  sondern  $88.3$  bzw.  $91.7^\circ$ . In dem 6-Ionen-Cluster sind die Winkel nicht  $120^\circ$  sondern im Fall des Na-Cl-Na-Winkels ein wenig größer und im Fall des Cl-Na-Cl-Winkels ein wenig kleiner. Auch wenn in diesen einfachen ebenen Clustern die nächsten Nachbarabstände noch alle identisch sind, gilt dies nicht für die größeren Cluster, insbesondere auch nicht für die kubischen Cluster. Übereinstimmend mit ab initio Rechnungen [6] findet man, dass der Abstand der Eck-Ionen zu ihren nächsten Nachbarn in einem kubischen Cluster kleiner als der Mittelwert aller nächsten Nachbarabstände ist. Der Abstand der Io-

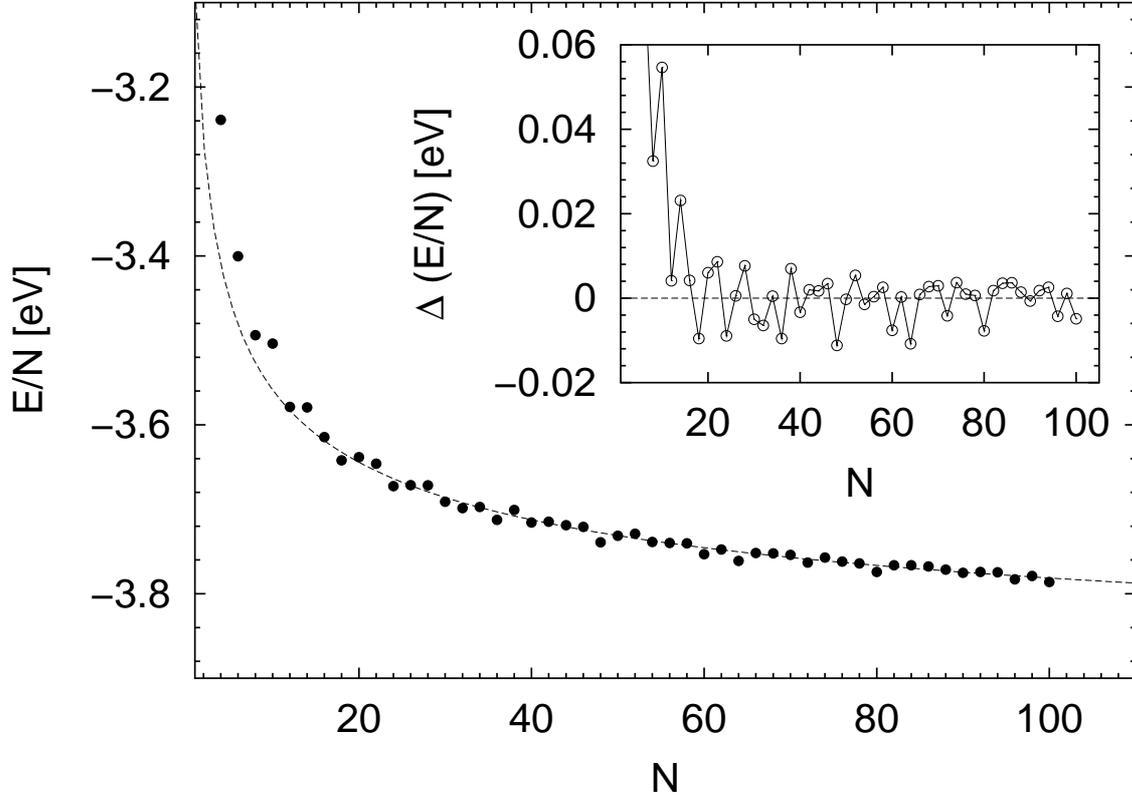


Abbildung 4.3: Die Energie der vermutlich globalen Minima je Cluster-Ion, aufgetragen gegen die Anzahl der Cluster-Ionen. Die gestrichelte Linie ist ein Fit der Daten im Bereich von  $50 \leq N \leq 100$  an Gleichung 4.2. Der Einsatz zeigt die Differenz zwischen den Cluster-Energien und der Anpassungskurve im Detail.

nen in den Seitenflächen der Cluster zu ihren Nachbarn in Richtung des Cluster-Zentrums ist größer als der Mittelwert aller nächsten Nachbarabstände.

Nimmt man an, dass die Kohäsionsenergie eines Clusters aus einem Oberflächenterm und einem Volumenterm besteht, kann man schreiben:

$$\frac{E}{N} = E_{vol} - \frac{E_{surf}}{N^{1/3}} \quad (4.2)$$

In dieser Gleichung sind  $E_{vol}$  und  $E_{surf}$  anpassbare Parameter. Man beachte jedoch, dass der Volumenterm proportional zur Ionenanzahl  $N$  und der Oberflächenterm proportional zu  $N^{2/3}$  ist.

In Abbildung 4.3 ist  $E/N$  gegen  $N$  aufgetragen. Die gestrichelte Linie ist eine Anpassung von Gleichung 4.2 an die Energiedaten der vermutlich globalen Minima im Bereich von  $50 \leq N \leq 100$ . Die resultierende Gitterenergie aus der Anpassung ist -3.97 eV. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von -3.96 eV[7]. Besonders stabile Cluster liegen unterhalb der Anpasskurve. Unter den kleinen Clustern sind dies mit  $N = 18, 24$  Zylinder mit einer hexagonalen Grundfläche. Bei größerer Ionen-Zahl

sind die besonders stabilen Cluster kubisch mit möglichst gleichen Seitenlängen. Damit haben sie ein günstiges Verhältnis von Oberflächen- und Volumenenergie ( $N = 30, 32, 36, 40, 48, 60, 64, 72, 80, 96$ ).

Natriumchlorid ist ein häufig verwendetes Material und es ist gleichzeitig der bekannteste Vertreter der Ionen-Cluster. Die Suche nach globalen Minima von Natriumchlorid-Clustern beginnt T.P. Martin im Jahr 1977 [8]. Er berechnet Ionen-Anordnungen in Clustern, die aus bis zu sieben Ionen-Paaren bestehen. Bei der Berechnung der potenziellen Energie mit dem Coulomb+Born-Meyer-Potenzial berücksichtigt er alle Coulomb-Wechselwirkungen, da diese langreichweitig sind. Er vergleicht für den kurzreichweitigen Born-Meyer-Term zwei Näherungen miteinander: a) man berücksichtigt nur die nächsten Nachbarwechselwirkungen; b) es werden zusätzlich noch die Wechselwirkungen der nächsten Ionen gleicher Sorte mitberücksichtigt. Bei dem Vergleich der globalen Minima dieser Näherungen findet er keine nennenswerten Unterschiede. Durch Variation der Ionen-Koordinaten kommt er zu ähnlichen Ergebnissen wie in der vorliegenden Arbeit mit Ausnahme des 12-Ionen-Clusters. Für diesen Cluster findet er eine geringere Energie für die kubische Anordnung der Ionen, in der vorliegenden Arbeit wird jedoch eine geringere Energie für einen Zylinder mit hexagonaler Grundfläche gefunden.

Zusammen mit J. Diefenbach vertieft T.P. Martin seine Forschung 1985 [9] und berechnet die globalen Minima neutraler und einfach positiv geladener Alkalihalogenid-Cluster (CsF, CsI, NaCl, und NaI) mit dem Coulomb+Born-Meyer-Potenzial, dem *Rigid Ion Model*, und zusätzlich mit dem polarisierbaren Modell von Rittner. Die globalen Minima der Cluster mit 2-36 Ionen stimmen mit den Anordnungen in dieser Arbeit mit den Ausnahmen  $N = 22, 28$  überein, die hier als lokale Minima gefunden werden. Diefenbach und Martin berechnen die globalen Minima aus intuitiven Konfigurationen, die zum nächstgelegenen lokalen Minimum relaxiert werden und berücksichtigen deshalb nicht die volle Energiehyperfläche. Sie finden ein Beispiel, bei dem die globalen Minima der beiden Modelle nicht miteinander übereinstimmen,  $N = 22$ , werden in diesem Fall aber korrigiert.

1990 berechnen Phillips und Mitarbeiter die globalen Minima von neutralen und einfach geladenen Natriumchlorid-Clustern mit bis zu 15 Ionenpaaren [10]. Die von ihnen berechneten Cluster-Anordnungen stimmen mit denen in dieser Arbeit überein, obwohl sie das polarisierbare Modell von Rittner benutzen. Die potenziellen Energien, die sie berechnen, sind aufgrund des mitberücksichtigten Dipolmoments geringfügig kleiner ( $\sim 1 - 2\%$ ) als die hier berechneten. Unterschiede in den globalen Minimumsanordnungen der beiden erwähnten Modelle treten anscheinend nur bei geladenen Clustern auf. Dies kann man beispielsweise in der Arbeit von Doye et al. [4] sehen. Bei 10 Clustergrößen finden sie unterschiedliche globale Minimumsanordnungen beider Modelle im Bereich von bis zu 35 Ionenpaaren  $(\text{NaCl})_N\text{Cl}^\ominus$ .

Es ist nicht möglich kleine Natriumchlorid-Cluster direkt, z.B. mit einem Elektronenmikroskop, zu untersuchen. Experimente können lediglich Aufschluss über die relative Stabilität der Cluster und über ihre Vibrationsfrequenzen liefern [11]. Ein anderer Weg die erhaltenen Cluster-Anordnungen zu überprüfen, ist der Vergleich mit ab initio Rechnungen. Allerdings ist der benötigte Rechenaufwand von ab initio Rechnungen im Vergleich zur Energieberechnung mit Paar-Potenzialen so groß, dass man die möglichen Anordnungen

auf einige wenige beschränken muss. Diese Anordnungen, die Kandidaten auf das globale Minimum sind, übernimmt man aus Rechnungen mit einfacheren Potenzialen. Dies sind zumeist Paar-Potenzial-Rechnungen wie in dieser Arbeit. Im Fall kleinerer Cluster errät man auch häufig einige gute Ionen-Anordnungen.

Ochsenfeld und Ahlrichs haben ab initio Rechnungen an Clustern, die aus 2-6, 8, 9, 12, 15, 18 und 32 Ionenpaaren bestehen, durchgeführt [6]. Insgesamt betrachtet erhalten sie ähnliche Anordnungen wie sie in dieser Arbeit gefunden werden. Bei den kleinsten untersuchten Clustern liefern die unterschiedlichen Methoden verschiedene lokale aber gleiche globale Minima. Die Energieunterschiede zwischen den lokalen Minima einzelner Cluster, insbesondere der kleineren Cluster, stimmen bei beiden Methoden nicht überein. Die Cluster, deren globale Minimumsanordnung hier ein Zylinder mit hexagonaler Grundfläche ist, haben in den ab initio Rechnungen eine kubische globale Minimumsanordnung. Die zylindrische Anordnung der Ionen ist bei diesen Clustern die zweittiefste lokale Minimumsanordnung.

Ayuela et al. haben ab initio Rechnungen mit zwei verschiedenen Sätzen von Basisfunktionen durchgeführt [12]. Der eine Basissatz von Funktionen ist ein Modell für neutrale Atome. Diese Ergebnisse stimmen gut mit denen von Ochsenfeld und Ahlrichs überein. Der andere Basissatz von Funktionen ist ein Modell für freie Ionen. Die Ergebnisse mit diesem Basissatz stimmen besser mit den Paar-Potenzial-Rechnungen überein. Insbesondere sind in diesen ab initio Rechnungen die Zylinder mit hexagonaler Grundfläche globale Minima wie auch die entsprechenden Minima in der vorliegenden Arbeit. Die Cluster, die in der Arbeit von Ochsenfeld und Ahlrichs übersprungen wurden, sind in der Arbeit von Ayuela et al. ebenfalls berechnet worden. Bis auf die Cluster mit  $N = 28, 36$  stimmen die Anordnungen der Ionen mit den Anordnungen in der vorliegenden Arbeit überein. Diese beiden Ionen-Anordnungen sind hier zwar keine globalen Minima aber dennoch lokale Minima.

## 4.2 Wasser-Cluster\*

Zwei der ebenen starren Wassermodele, die hier benutzt werden, SPC/E [14] und TIP3P [15], sind 3-Zentren-Modelle, das andere, TIP4P [15], ist ein 4-Zentren-Modell<sup>1</sup>. Die potenzielle Energie der Wasser-Cluster in diesen Modellen ist eine Summe von Coulomb- und Lennard-Jones-Termen:

$$\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left\{ \frac{A}{r_{O_i O_j}^{12}} - \frac{C}{r_{O_i O_j}^6} + \sum_{k_i=1}^3 \sum_{k_j=1}^3 \frac{q_{k_i} q_{k_j}}{r_{k_i k_j}} \right\}. \quad (4.3)$$

Hier bezeichnen  $i$  und  $j$  die Moleküle. Die Lennard-Jones-Wechselwirkungszentren sind in allen drei Modellen die Sauerstoffatome, bezeichnet mit  $O_i, O_j$ .  $A$  und  $C$  sind die Lennard-Jones-Parameter. Die Coulombwechselwirkung wird durch die Ladungen  $q_i, q_j$

---

\*Dieses Kapitel folgt Referenz [13].

<sup>1</sup>TIPS: Transferable Intermolecular Potential Funktions

Wassermmodell-Parameter

model	$r_{OH}$ /Å	$\Phi$ /deg	$A$ /kJ <sup>12</sup> mol <sup>-1</sup>	$C$ /kJ <sup>6</sup> mol <sup>-1</sup>	$q_O$ /e	$r_{OM}$ /Å	$q_M$ /e
SPC/E	1.0	109.47	2633.24	2616.91	-0.8476	–	–
TIP3P	0.9572	104.52	2436.72	2491.15	-0.834	–	–
TIP4P	0.9572	104.52	2512.08	2553.95	–	0.15	-1.04

Tabelle 4.1: Die Modell-Parameter der verwendeten starren Wassermmodelle.

beschrieben. Sie sind im Fall des SPC/E-Modells und des TIP3P-Modells auf den Atomplätzen lokalisiert, wohingegen im TIP4P-Modell die Ladung, die der Sauerstoff trägt, zu einem vierten Zentrum in Richtung des Molekülschwerpunkts verschoben ist. Die Modellparameter sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Die Anordnungen, in denen die potenzielle Energie vermutlich das globale Minimum hat, sind in den Abbildungen 4.4–4.6 gezeigt.

Soweit bekannt zeigen andere Studien globale Minimumsanordnungen der Moleküle für das SPC/E-Modell mit Clustergrößen von bis zu 14 Molekülen [16] und eine weitere Studie zusätzlich noch Cluster mit 16 und 20 Molekülen [17]; für das TIP3P-Modell sind Anordnungen von bis zu 13 Molekülen bekannt [18, 19]; TIP4P-Wassercluster sind für Clustergrößen von bis zu 22 Molekülen studiert worden [19, 20]. Für das SPC/E-Modell werden hier dieselben Anordnungen erhalten, die Quian et al. [16] erhalten haben. Die vermutlich globalen Minima für  $N = 12, 20$  (SPC/E) in Referenz [17] sind dieselben wie hier, die potenzielle Energie der Anordnung für  $N = 16$  jedoch übersteigt die in der vorliegenden Arbeit gezeigte um etwa 0.8 %. Die Ergebnisse von Wales und Hodges für TIP3P und TIP4P stimmen mit den Ergebnissen hier überein [19]. Unterschiede in der potenziellen Energie beruhen auf leicht unterschiedlichen Modellparametern. Die Anordnungen, die über das Internet zur Verfügung stehen, sind aber exakt dieselben wie die hier berechneten. Der in der Arbeit von Hartke gefundene Wasser-Cluster mit 22 Molekülen [20] liegt in der potenziellen Energie etwa 0.5% höher als der hier gezeigte Wassercluster. Die hier nicht gezeigten kleinen Wassercluster mit 2-5 Molekülen haben in allen drei Modellpotenzialen gleiche Molekülanordnungen im globalen Minimum der potenziellen Energie. Es sind ebene geometrische Figuren (Dreieck, Quadrat, Pentagon). Diese Anordnungen stimmen gut mit den mit ab initio Methoden berechneten Anordnungen [21] und den durch Experimente bestätigten Anordnungen [22] überein. Die globale Minimumsanordnung des Clusters mit 6 Molekülen, die durch ab initio Rechnungen vorhergesagt [23] und durch Experimente belegt wurde, ein Hexagon, ist mit keinem der Modellpotenziale erhalten worden. Für größere Cluster mit bis zu 12 Molekülen sind die Ergebnisse der drei einfachen Paar-Potenziale jedoch bedeutend besser: das SPC/E-Potenzial hat globale Minimumsanordnungen, die vergleichbar mit den ab initio Rechnungen sind [24, 25], bei Clustern der Größe  $N = 8, 9, 11$  und 12; das TIP3P-Potenzial bei  $N = 8 - 11$ ; das TIP4P-Potenzial bei  $N = 7 - 9$  und 12.

Die Cluster der Größe  $N = 13 - 15$  haben in allen drei Modell-Potenzialen gleiche globale Minimumsanordnungen. Die Anordnung des 13er-Clusters basiert auf der Käfig-

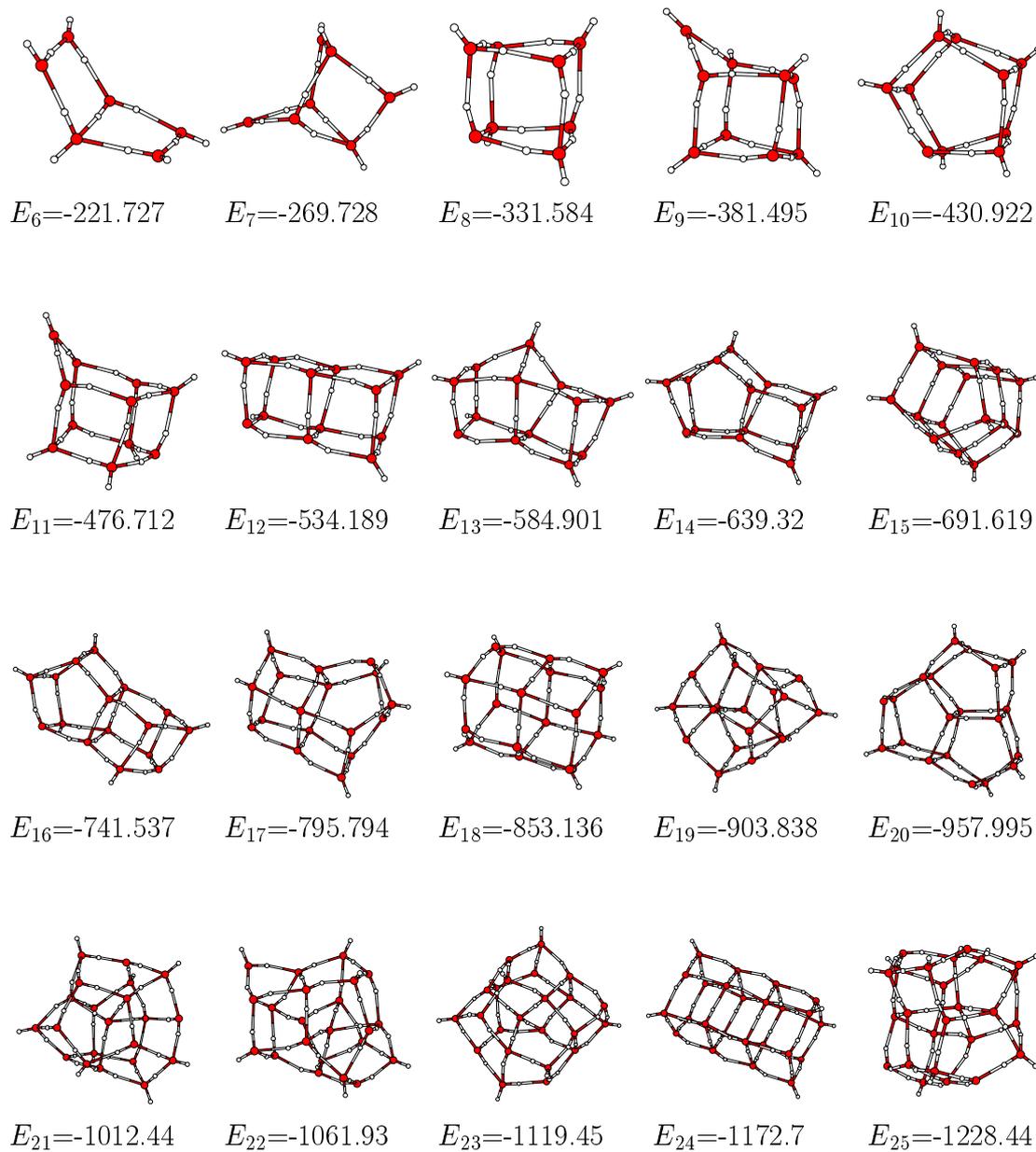


Abbildung 4.4: Die vermutlich globalen Minima von Wasser-Clustern, die aus 6 bis 25 Molekülen bestehen. Die potenzielle Energie der Wasser-Cluster wurde nach dem SPC/E-Modell berechnet und ist in kJ/Mol angegeben.

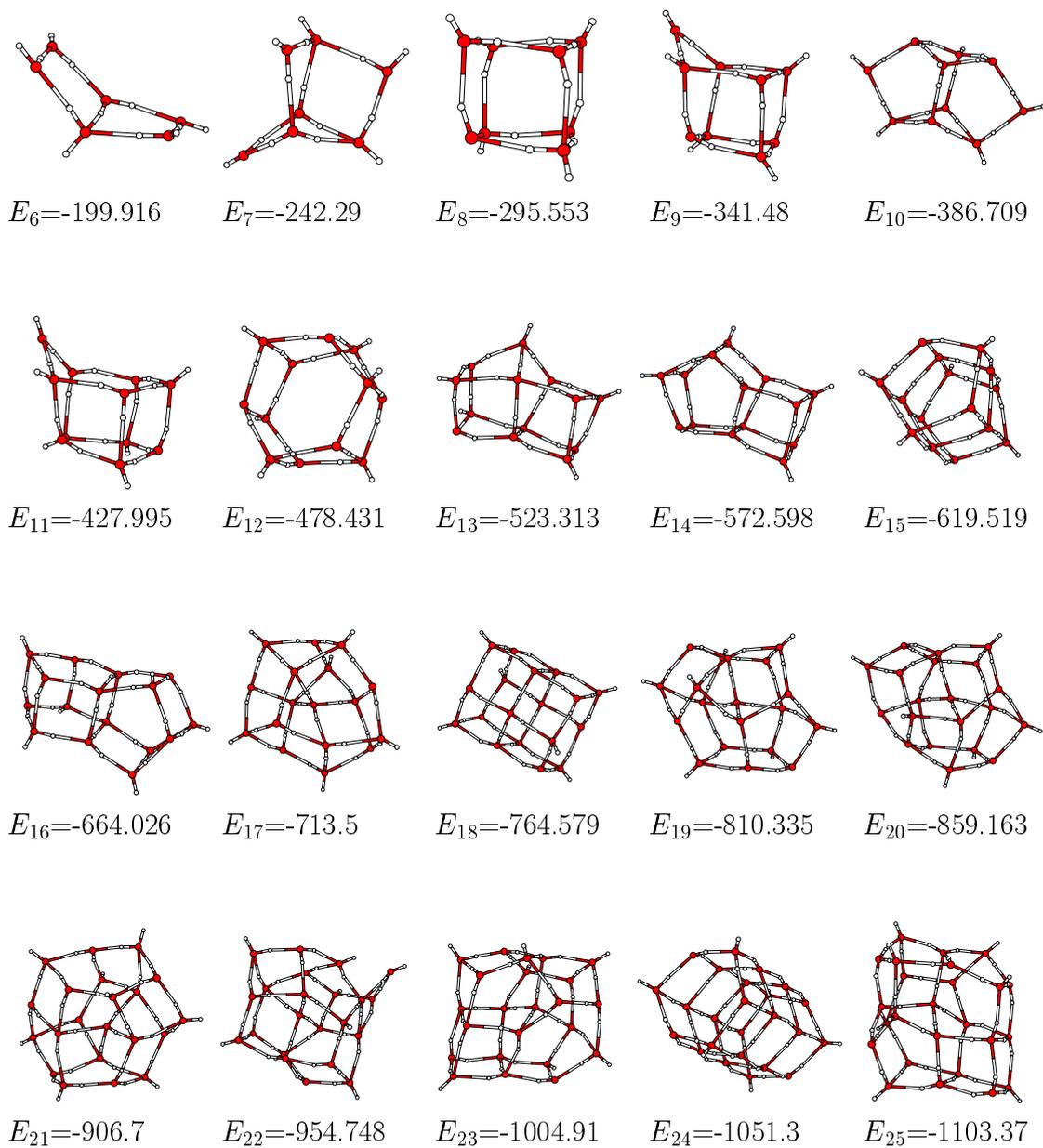


Abbildung 4.5: Die vermutlich globalen Minima von Wasser-Clustern, die aus 6 bis 25 Molekülen bestehen. Die potenzielle Energie der Wasser-Cluster wurde nach dem TIP3P-Modell berechnet und ist in kJ/Mol angegeben.

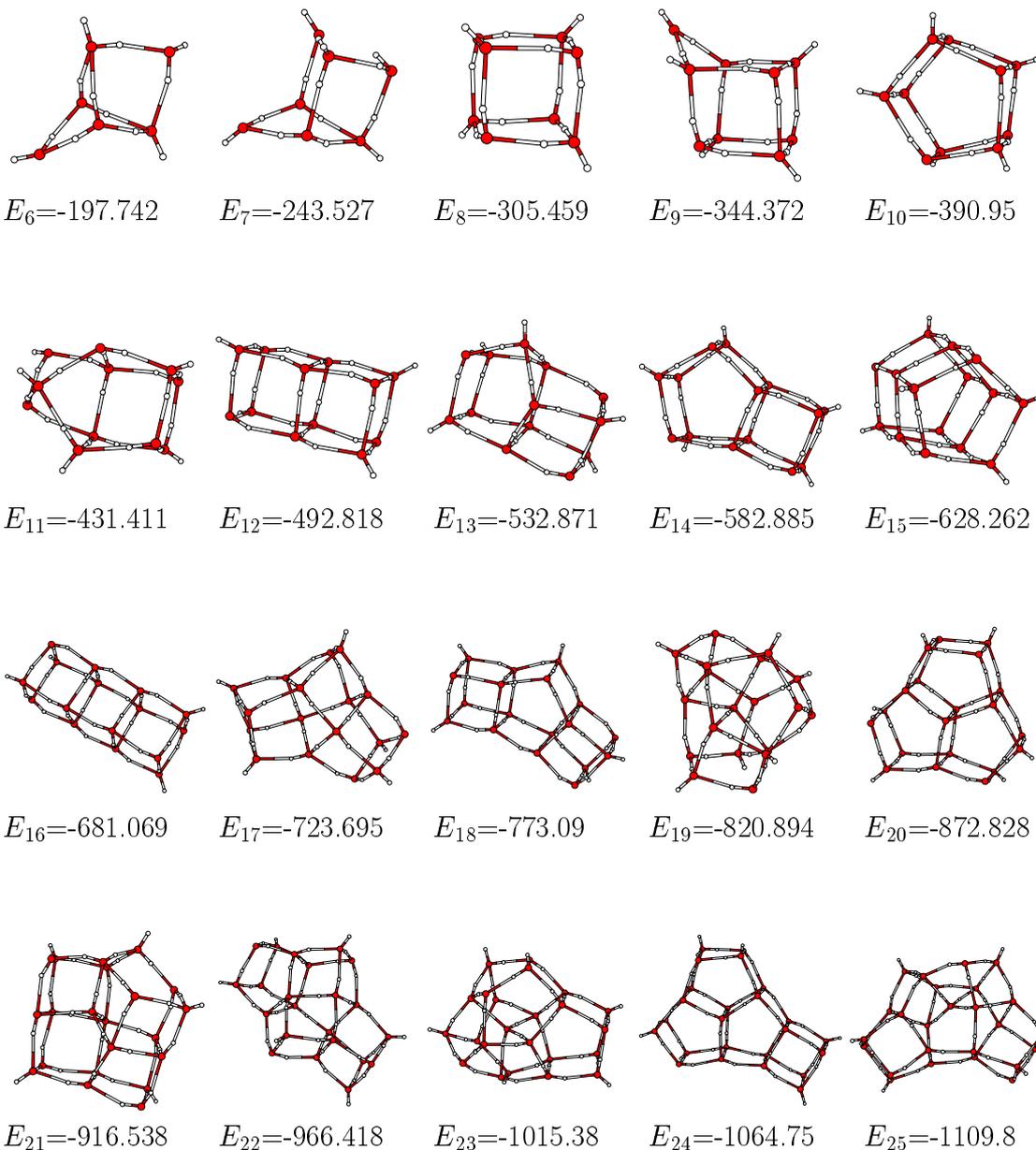


Abbildung 4.6: Die vermutlich globalen Minima von Wasser-Clustern, die aus 6 bis 25 Molekülen bestehen. Die potenzielle Energie der Wasser-Cluster wurde nach dem TIP4P-Modell berechnet und ist in kJ/Mol angegeben.

Anordnung des 12er-Clusters im SPC/E- und TIP4P-Modell. Auf der langen Seite eines Quaders wird ein Molekül eingefügt und dort das Quadrat durch einen 5er Ring ersetzt. Die Anordnung des Clusters mit 14 Molekülen besteht aus zwei übereinanderliegenden 5er-Ringen und einem 4er-Käfig. Die Anordnung des 15er-Clusters besteht in allen drei Modellen aus einem Schlauch, der aus drei 5er-Ringen zusammengesetzt ist. Bei größeren Clustern produzieren die drei Modell-Potenziale eine große Vielfalt an globalen Minimumsanordnungen. Die Cluster aus 16, 18, 20 und 24 Molekülen im SPC/E-Modell, aus 16, 18, und 24 Molekülen im TIP3P-Modell und aus 16, 18, 20, und 24 Molekülen im TIP4P-Modell sind nach einfachen geometrischen Schemata aufgebaut. Sie bestehen aus würfelförmigen Käfigen und regelmäßigen 5er-Ringen sowie im Fall der vermutlich globalen Minimumsanordnung des 18er-SPC/E- und TIP3P-Wasserclusters regelmäßigen 6er-Ringen.

Die erste vermutlich globale Minimumsanordnung, die ein Molekül in ihrem Inneren hat, ist der TIP3P-Cluster mit 17 Molekülen. In beiden anderen Modellen ist dies erst beim Cluster mit 19 Molekülen der Fall. Diese Änderung in der Anordnung der Moleküle ist der zweite Schritt zum Festkörper. Zuerst sind die Cluster mit bis zu 6 Molekülen eben. Dann findet ein Übergang zu dreidimensionalen Anordnungen statt, in denen alle Moleküle an der Cluster-Oberfläche liegen. Die Drei-Zentren-Modelle TIP3P und SPC/E haben nur zwei Cluster, die größer sind als der erste Cluster mit einem inneren Molekül, die kein inneres Molekül haben. Beim Vier-Zentren-Modell TIP4P sind dies 4 größere Cluster, die kein inneres Molekül haben. Die Cluster mit einem inneren Molekül weisen keine erkennbare Symmetrie auf und lassen sich am einfachsten als amorph charakterisieren. Keiner der Cluster, die in dieser Arbeit studiert werden, hat mehr als ein inneres Molekül. Der nächste Schritt in Richtung eines Festkörpers sollte geschehen, sobald die Zahl der inneren Moleküle eines Clusters die Zahl seiner Oberflächenmoleküle übersteigt. Nimmt man an, dass die Moleküle auf einem kubischen Gitter verteilt seien, dann ist die Zahl der inneren Moleküle für eine Seitenlänge des Gitters von zwischen 9 und 10 Molekülen größer als die Zahl der Oberflächenmoleküle dieses Clusters. Das entspräche Clustern, die aus 500 bis 1000 Molekülen bestehen.

Die folgenden Abbildungen vergleichen verschiedene strukturelle und energetische Eigenschaften der zuvor erwähnten vermutlich globalen Minima der Wasser-Cluster. In Abbildung 4.7 ist der mittlere O-O-Abstand gezeigt. Die Fehlerbalken in dieser Abbildung zeigen den kürzesten bzw. den längsten O-O-Abstand zwischen benachbarten Molekülen. Die Kreise stehen für die mittlere Anzahl an nächsten Nachbarmolekülen. Im Gegensatz zum Verhalten von polarisierbarem Wasser [16] zeigt sich hier nur eine schwache Veränderung des mittleren Abstandes mit der Anzahl an Konstituenten eines Clusters. Einige Cluster weisen jedoch ungewöhnlich lange nächste Nachbarabstände auf, wie der  $N=22$  SPC/E-Cluster oder die  $N = 17, 19$  und  $20$  TIP3P-Cluster.

In Abb. 4.8 ist der mittlere Wasserstoffbrückenbindungs-Abstand und die durchschnittliche Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen pro Molekül aufgetragen. Die Fehlerbalken zeigen die kürzesten und die längsten Wasserstoffbrückenbindungen. In einem tetraedischen Netzwerk gibt es zwei Wasserstoffbrückenbindungen pro Molekül. Die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen als Funktion der Molekülanzahl je Cluster ist in allen drei

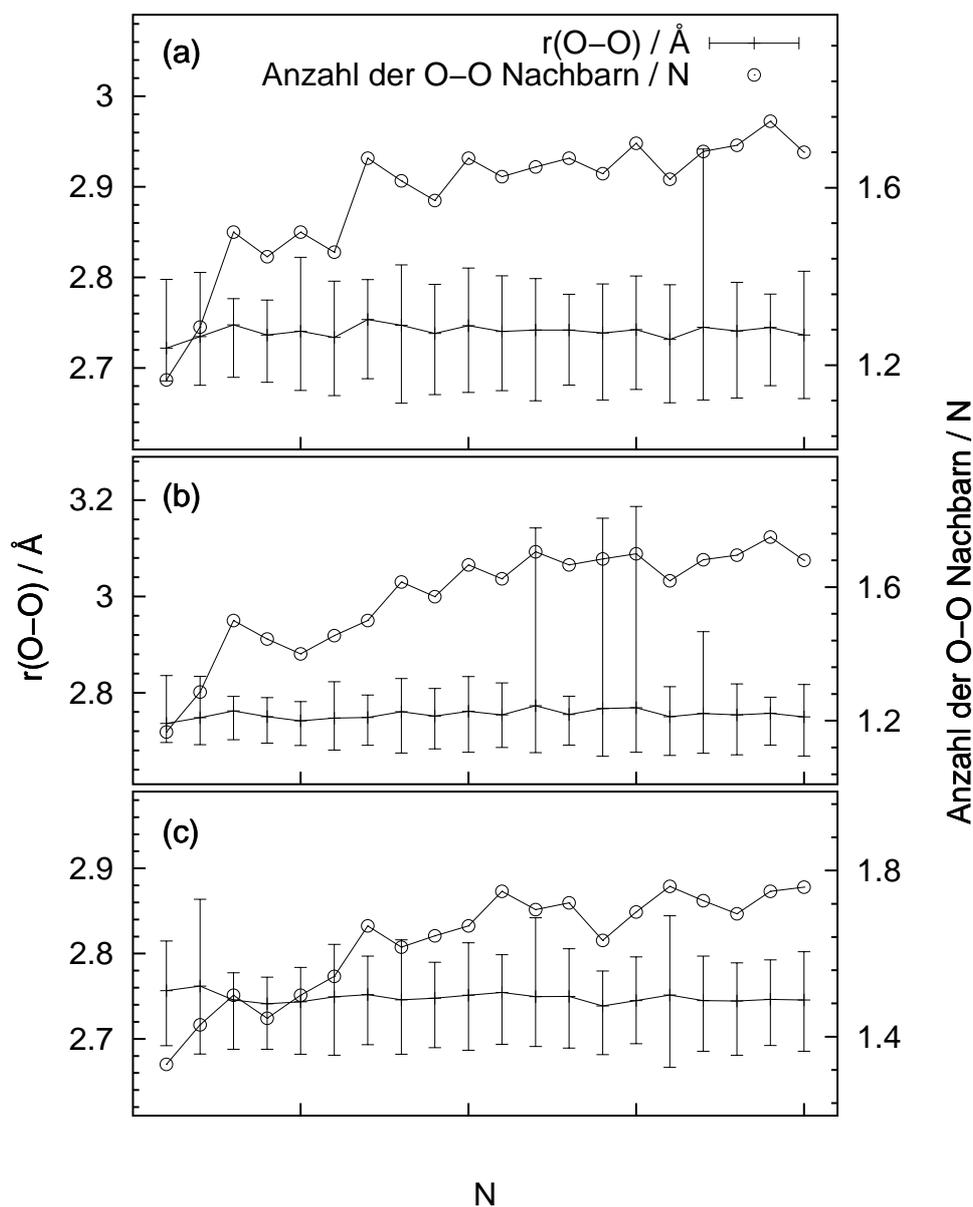


Abbildung 4.7: Die durchschnittlichen Abstände der nächsten O-O-Nachbarn und die Anzahl nächster O-O-Nachbarn der vermutlich globalen Minimumsanordnungen der Wassermoleküle im a) SPC/E-, b) TIP3P- und c) TIP4P-Potenzial. Die Fehlerbalken zeigen den kleinsten bzw. den größten O-O-Abstand im Cluster.

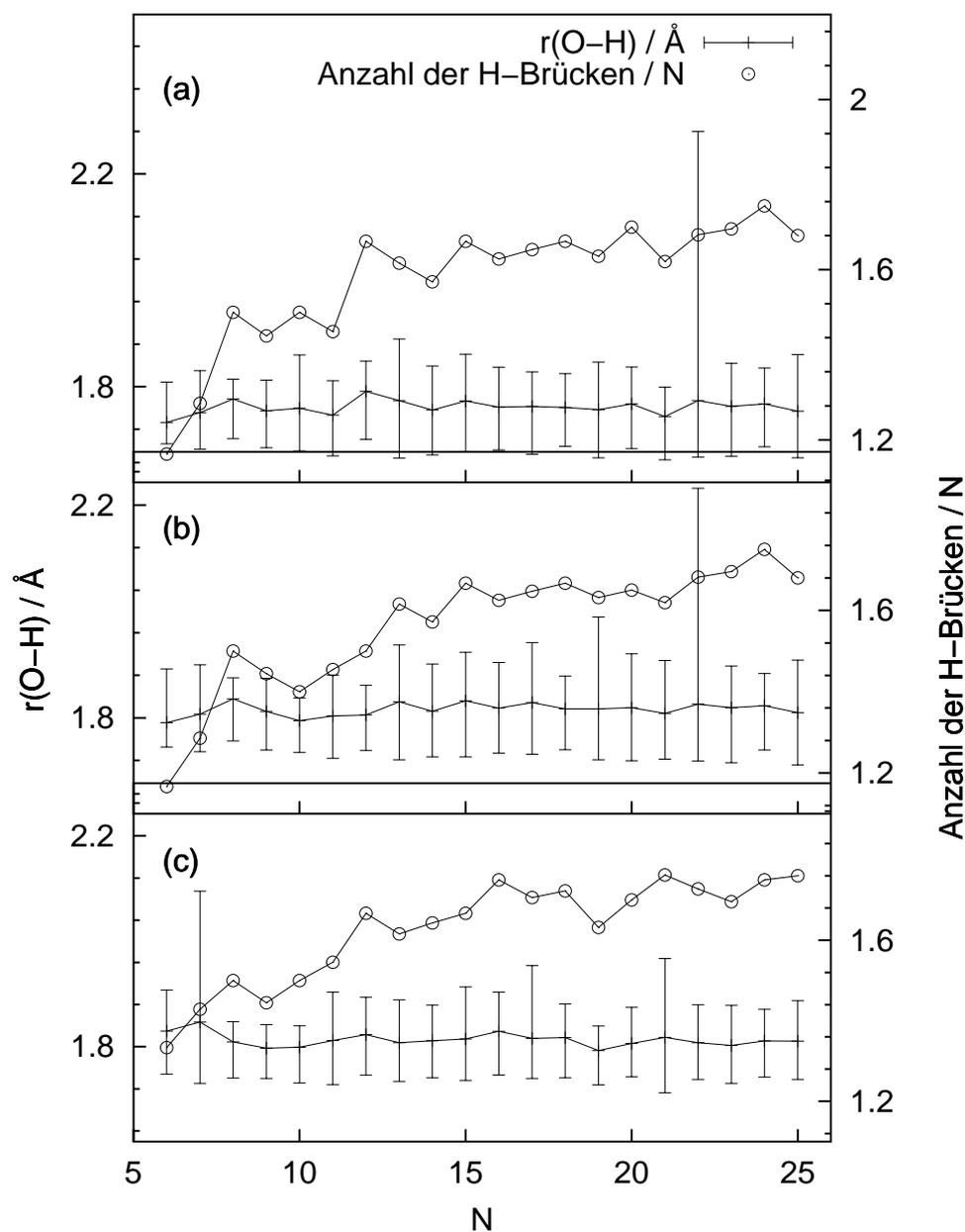


Abbildung 4.8: Die durchschnittliche Wasserstoffbrückenbindungslänge und die Wasserstoffbrückenanzahl in den vermutlich globalen Minimumanordnungen der Cluster im a) SPC/E-, b) TIP3P- und c) TIP4P-Modell. Die Fehlerbalken zeigen die kleinste bzw. die größte Bindungslänge im Cluster.

Modellen ähnlich. Bis auf drei TIP3P-Cluster ist die Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen gleich der Anzahl an O-O-Nachbarn. Diese Cluster sind dieselben TIP3P-Cluster, die einen ungewöhnlich langen O-O-Abstand aufweisen ( $N = 17, 19, 20$ ).

Man nimmt wieder, wie im Fall der Natriumchlorid-Cluster an, dass sich die Kohäsionsenergie der Cluster als Differenz eines Volumen- und eines Oberflächenterms schreiben lässt. Abbildung 4.9 zeigt die Energie pro Molekül der vermutlich globalen Minima zusammen mit einer Anpassung an Gleichung 4.2. Die Einsätze zeigen die Differenz der Energie pro Molekül und der angepassten Funktion. Der Anpassung ergibt für  $E_{bulk}$  beim SPC/E-Modell -66.46 kJ/Mol, beim TIP3P-Modell -59.76 kJ/Mol und beim TIP4P-Modell -59.67 kJ/Mol. Aus den Einsätzen sieht man, dass der  $N = 8$ -Cluster im SPC/E- und TIP4P-Modell, jedoch nicht im TIP3P-Modell, besonders stabil ist. Im TIP3P-Modell sind hier nach Cluster aus 9 und 10 Molekülen stabiler. In allen drei Wassermodellen zeigen sich Cluster aus 11 Molekülen relativ zu anderen als energetisch ungünstig. Im TIP3P-Modell, das häufiger als die anderen Modelle Cluster mit einem inneren Molekül als vermutlich globale Minima hat, ist der Cluster aus 24 Molekülen energetisch sogar relativ ungünstig, obwohl er hochgradig symmetrisch ist, weil alle seine Moleküle Oberflächenmoleküle sind. Bei einem kleineren Cluster mit ähnlicher Anordnung der Moleküle ist dies noch anders; der Cluster mit  $N=18$  Molekülen im TIP3P-Modell ist energetisch relativ günstig. Daher darf man annehmen, dass es keine globalen Minimumsanordnungen mit  $N > 25$  gibt, die nur Oberflächenmoleküle aufweisen, oder es sie zumindest im TIP3P-Modell nicht gibt. Insgesamt sind die Einsätze in Abbildung 4.9 a) und 4.9 b) sehr ähnlich. Dies zeigt die Gemeinsamkeiten beider Modelle, auch wenn die globalen Minima und  $E_{bulk}$  unterschiedlich sind.

Die Gesamtenergie der Wassercluster ist in diesen drei einfachen Wasser-Modellen eine Summe aus Coulomb- und Lennard-Jones-Termen. Abbildung 4.10 zeigt diese beiden Anteile separat zusammen mit der gesamten potenziellen Energie der Cluster. Wie nicht anders zu erwarten, ist die Lennard-Jones-Energie der Cluster positiv und verhindert den Kollaps der Cluster. Die Coulomb-Energie der Cluster ist eine recht glatte Funktion der Zahl der Konstituenten des Clusters während die relativen Schwankungen der Lennard-Jones-Energie ausgeprägter sind. Dies ist eine Folge der Reichweite der Wechselwirkungen, denn ein kurzreichweitiges Potenzial weist bei verschiedenen Anordnungen der Clusterkonstituenten größere Energieunterschiede auf als ein langreichweitiges Potenzial [26].

Zum Abschluss der Diskussion über die Eigenschaften der globalen Minimumsanordnungen von Wasser-Clustern wird in Abbildung 4.11 das Volumen der Cluster, welches mit einer Monte Carlo-Integration berechnet wurde, gezeigt. Hierzu nimmt man die einzelnen Atome als kugelförmig an und benutzt die van der Waals radii 1.52 Å für Sauerstoff und 1.2 Å für Wasserstoff. Damit erhält man ein Molekülvolumen von 19.7 Å<sup>3</sup> beim SPC/E-Modell und 19.7 Å<sup>3</sup> beim TIP3P- und TIP4P-Modell. Das Volumen der Cluster pro Molekül sinkt mit der Anzahl an Konstituenten der Cluster. Diese Größe zeigt wie kompakt ein Cluster aufgebaut ist. Ein überraschendes Ergebnis ist, dass der Cluster aus 24 Molekülen im SPC/E- und im TIP3P-Modell besonders kompakt ist, obwohl er nur aus Oberflächenmolekülen besteht.

Eine weitere nützliche Größe ist  $\mu^2/V$ , die ein Maß für die Solvatationsenergie des Cluster

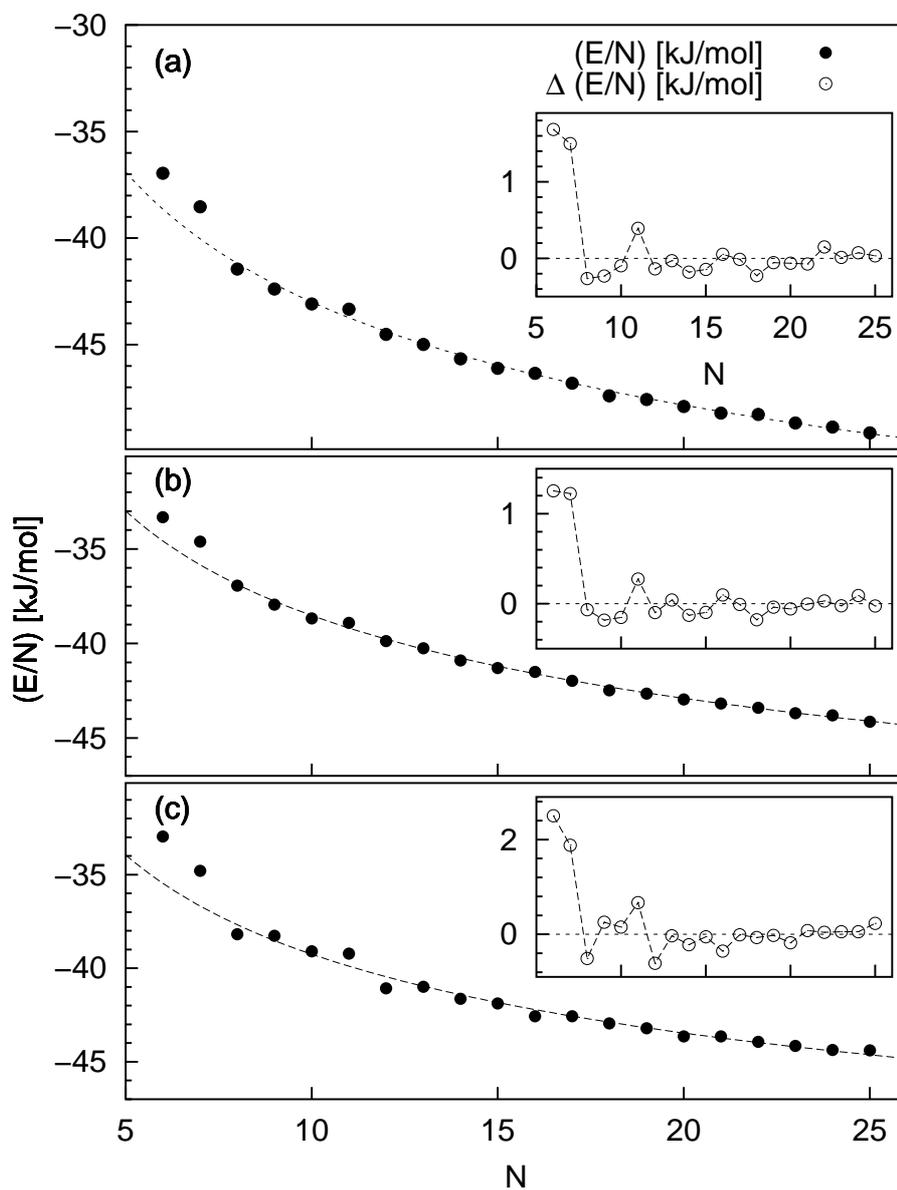


Abbildung 4.9: Die vermutlich globale Minimumsenergie pro Molekül  $E/N$  als Funktion der Clustergröße  $N$  für das a) SPC/E-, b) TIP3P- und c) TIP4P-Modell-Potenzial. In jedem Teil der Abbildung zeigt die gestrichelte Linie eine Anpassung im Bereich  $10 \leq N \leq 25$  an Gleichung 4.2. Die Einsätze zeigen jeweils die Differenz zwischen  $E/N$  und der Anpassungskurve.

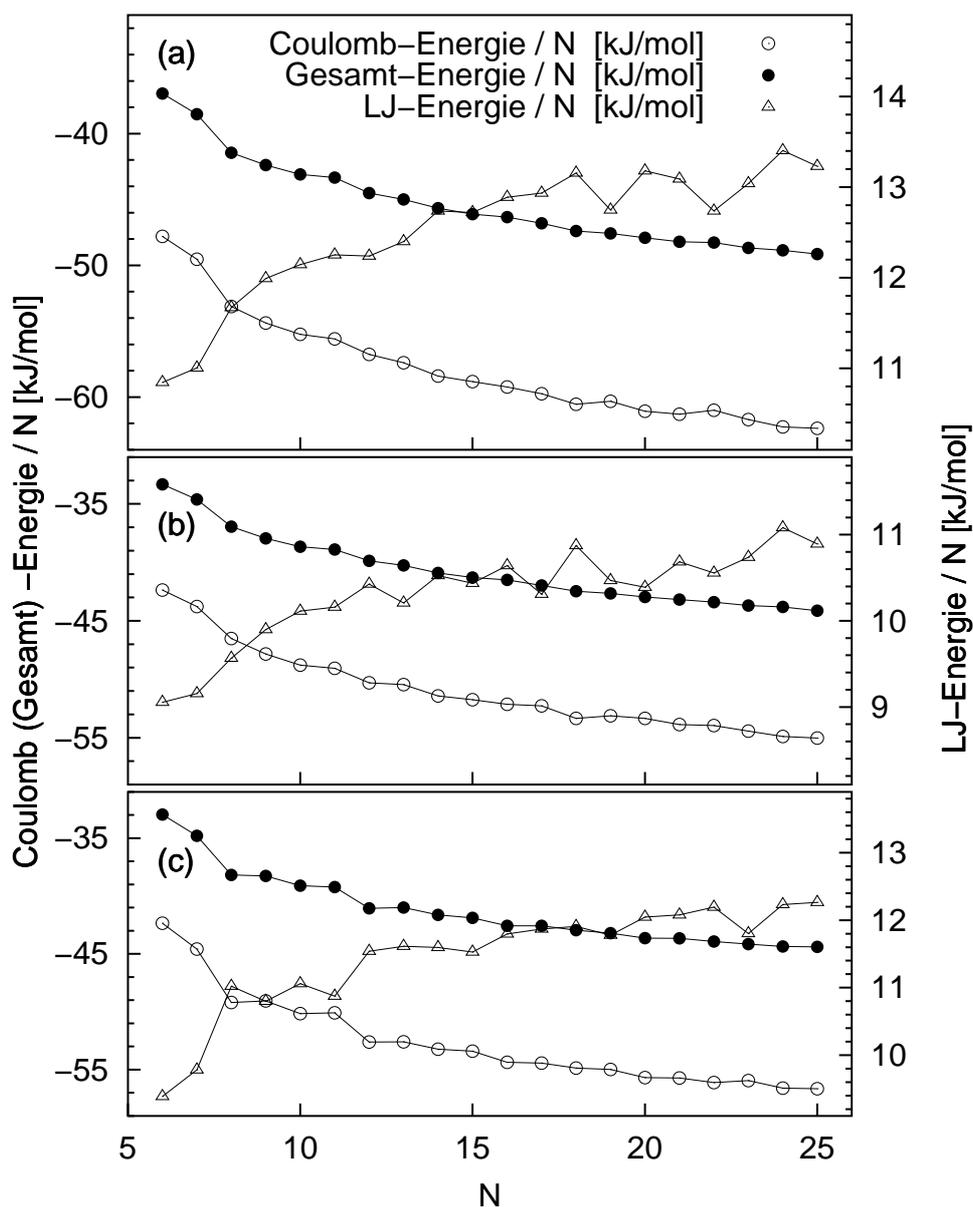


Abbildung 4.10: Die gesamte potenzielle Energie der Cluster pro Molekül sowie separat der Coulomb-Anteil und der Lennard-Jones-Anteil aus denen sich die Energie zusammensetzt für das a) SPC/E-, b) TIP3P- und c) TIP4P-Modell.

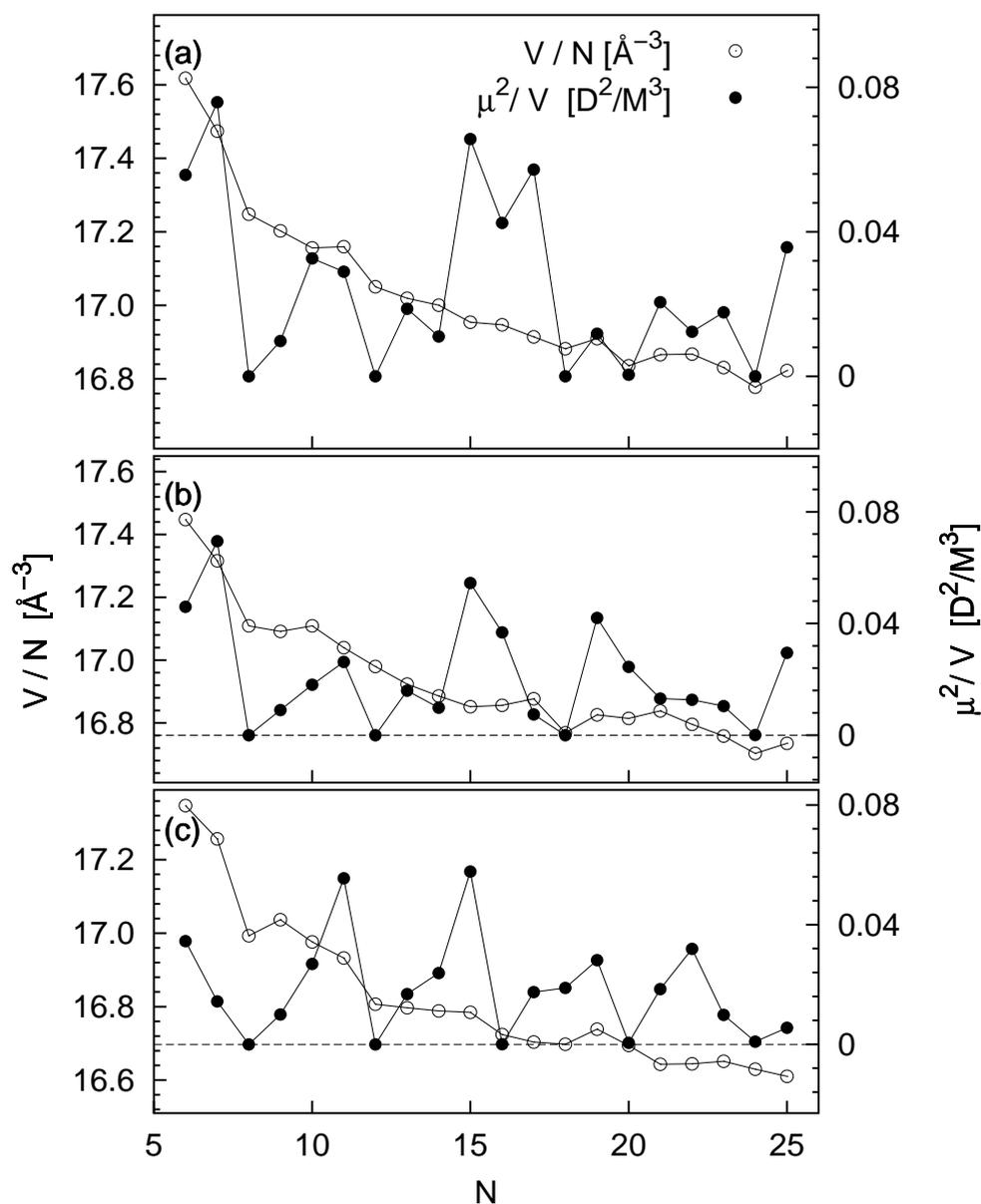


Abbildung 4.11: Das Volumen der Cluster pro Molekül sowie die Größe  $\mu^2/V$ , die, wie im Text erklärt, ein Maß für die Solvationsenergie der Cluster in Wasser ist, für das a) SPC/E-, b) TIP3P- und c) TIP4P-Modell.

ist [27]. In einem einfachen Modell wird ein Punktdipol in eine kugelförmige Kavität mit Radius  $a$  in einem unendlich ausgedehnten polarisierbaren Medium (Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$ ) eingebracht. Die resultierende Änderung der Gesamtenergie des Systems ist:

$$\Delta E = \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon - 1} \frac{\mu^2}{a^3} \quad (4.4)$$

In diesem Sinne ist  $\mu^2/V$  ein Maß für die Energie (oder sogar freie Energie) der Solvation eines Moleküls. Nach dieser Idee kann man  $\mu^2/V$  nehmen, um die relative Stabilität der Cluster in einem flüssigen Medium als Funktion der Anzahl an Konstituenten des Clusters zu bestimmen. Den größten Einfluss hat das Dipolmoment, da es quadratisch beiträgt und sich mit der Clustergröße je nach der Geometrie der Molekülanordnung dramatisch ändert. Die regelmäßig aufgebauten Cluster mit 8, 12, 18, 20, 24 (SPC/E); 8, 12, 18, 24 (TIP3P); und 8, 12, 16, 20, 24 (TIP4P) Molekülen haben ein verschwindendes Dipolmoment und haben daher eine geringe Solvationsenergie. Andererseits haben einige kleinere sowie die amorphen Cluster ein nicht verschwindendes Dipolmoment und sind daher besonders stabil in Lösung. Ein anderes Maß für die Clusterstabilität ist sicherlich die Zahl an offenen Wasserstoffbrückenbindungen, die man anhand von Abbildung 4.8 ersehen kann. Diese Zahl variiert aber nur sehr schwach mit der Anzahl an Konstituenten der Cluster, so dass der größere Effekt, wenn man Cluster verschiedener Größen miteinander vergleicht, von  $\mu^2/V$  kommen sollte.

# Literaturverzeichnis

- [1] H. Kabrede, R. Hentschke, *J. Phys. Chem. B* **106**, 10089 (2002).
- [2] M.P. Tosi, F.G. Fumi, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 45 (1964).
- [3] E.S. Rittner, *J. Chem. Phys.* **19**, 1030 (1951).
- [4] J.P.K. Doye, D.J. Wales, *Phys. Rev. B* **59**, 2292 (1999).
- [5] J. Chladek, G. Betz, *Radiat. Eff. Defect. S.* **142**, 51 (1997).
- [6] C. Ochsenfeld, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 3487 (1992).
- [7] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College Publishing, Fort Worth, 1976).
- [8] T.P. Martin, *J. Chem. Phys.* **67**, 5207 (1977).
- [9] J. Diefenbach, T.P. Martin, *J. Chem. Phys.* **83**, 4585 (1985).
- [10] N.G. Phillips, C.W.S. Conover, L.A. Bloomfield, *J. Chem. Phys.* **94**, 4980 (1991).
- [11] T.P. Martin, *Phys. Rep.* **95**, 167 (1983).
- [12] A. Ayuela, J.M. López, J.A. Alonso, V. Luaña, *Physica B* **212**, 329 (1995).
- [13] H. Kabrede, R. Hentschke, *J. Phys. Chem. B* **107**, 3914 (2003).
- [14] H.J.C. Berendsen, J.R. Grigera, T.P. Straatsma, *J. Phys. Chem.* **91**, 6269 (1987).
- [15] W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).
- [16] J. Quian, E. Stöckelmann, R. Hentschke, *J. Mol. Model.* **5**, 281 (1999).
- [17] L.S. Sremaniak, L. Perera, M.L. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **105**, 3715 (1996).
- [18] J.A. Niese, H.R. Mayne, *J. Comp. Chem.* **18**, 1233 (1997).
- [19] D.J. Wales, M.P. Hodges, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 65 (1998).
- [20] B. Hartke, *Z. Phys. Chem.* **214**, 1251 (2000).

- [21] K. Laasonen, M. Parrinello, R. Car, C. Lee., D. Vanderbilt, Chem. Phys. Lett. **207**, 208 (1993).
- [22] F.N. Keutsch, R.J. Saykally, PNAS **98**, 10533 (2001).
- [23] B.J. Mhin, J. Kim, S. Lee, K.S. Kim, J. Chem. Phys. **100**, 4484 (1994).
- [24] J. Sadlej, Chem. Phys. Lett. **333**, 485 (2001).
- [25] H.M. Lee, S.B. Suh, K.S. Kim, J. Chem. Phys. **114**, 10749 (2001).
- [26] J.P.K. Doye, D.J. Wales, J. Chem. Soc. Faraday T **93**, 4233 (1997).
- [27] U. Burkert, N.L. Allinger, *Molecular Mechanics* (American Chemical Society, Washington DC, 1982).

# Kapitel 5

## Zusammenfassung — Clusteroptimierung

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde ein verbesserter genetischer Algorithmus zur globalen Minimierung der potenziellen Energie atomarer und molekularer Cluster entwickelt. Anstelle eines einzigen genetischen Operators werden eine Reihe verschiedener Operatoren verwendet. Die relative Häufigkeit, mit der die Operatoren verwendet werden, ist variabel und richtet sich nach dem Erfolg des jeweiligen Operators. Die Kopplung der Anwendungswahrscheinlichkeit der Operatoren an ihren Erfolg hat einen selbststeuernden genetischen Algorithmus zum Resultat. Es werden nur die Cluster lokal minimiert, deren potenzielle Energie bereits gering ist. Die im Algorithmus verwendeten geometrischen genetischen Operatoren geben dem Algorithmus die Möglichkeit die gesamte Hyperfläche der potenziellen Energie zu durchmustern. Der nach diesen Prinzipien aufgebaute genetische Algorithmus funktioniert sowohl im Fall von Natriumchlorid-Clustern als auch im Fall von Wasser-Clustern hervorragend. Der Vergleich der vermutlich globalen Minimumanordnungen mit ab initio Rechnungen zeigt eine überzeugende Übereinstimmung. Die in dieser Arbeit berechneten Natriumchlorid-Cluster für  $N > 18$  wurden vorher noch nicht untersucht. Auch im Fall der Wasser-Cluster wurden zahlreiche neue Cluster-Strukturen gefunden. Für das bereits am intensivsten untersuchte Wasser-Potenzial TIP4P wurden vier neue Strukturen und für die anderen beiden hier untersuchten Modellpotenziale wurden jeweils etwa 10 neue Strukturen gefunden. Der Vergleich der gefundenen Strukturen mit ab initio Rechnungen und für kleinere Cluster mit Experimenten ist insbesondere für die größeren Wasser-Cluster erfolgreich. Deshalb kann erwartet werden, dass die in allen drei Modellpotenzialen übereinstimmend gefundenen Cluster-Strukturen mit  $N = 13 - 15$  durch ab initio Rechnungen oder sogar experimentell bestätigt werden.

# Kapitel 6

## Einleitung – Dynamik der Phasenseparation

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten von Systemen<sup>1</sup>, welche sich im Gas-Flüssigkeits-Koexistenzgebiet befinden, untersucht. Zu diesem Zweck wird ein Lennard-Jones-Fluid aus einer Million Teilchen mit der Molekulardynamik-Technik simuliert. Zunächst wird das System oberhalb des kritischen Punktes bezüglich des Gas-Flüssigkeits-Phasenübergangs, ins thermodynamische Gleichgewicht gebracht. Bei der Simulation werden die Teilchenzahl, die Temperatur und das Volumen konstant gehalten. Durch einen abrupten Temperaturwechsel wird das System dann auf eine Temperatur abgekühlt, bei der es instabil ist. Das System beginnt sich mit dem Mechanismus der spinodalen Entmischung in Gas und Flüssigkeit zu trennen. Diese Phasenseparation wird mithilfe der Strukturfunktion, die die Verteilung der Teilchenabstände in dem System wiedergibt, analysiert<sup>2</sup>. Neben dem Lennard-Jones-System wird derselbe Mechanismus der spinodalen Entmischung auch bei einem molekularen System — Wasser — untersucht. Ein überkritisches Fluid aus hunderttausend Wasser-Molekülen, deren Wechselwirkungen untereinander mit dem SPC/E-Potenzial simuliert wird, wird schlagartig unter den kritischen Punkt in das instabile Gebiet abgekühlt.

Die Abb. 6.1 zeigt beispielhaft das Phasendiagramm eines Einkomponentensystems. Wenn das Volumen oder die Temperatur konstant gehalten wird, ergeben sich die gezeigten Projektionen. Die gestrichelten Bereiche in der  $P$ - $V$ -Projektion, in der die Isothermen waagrecht verlaufen, sind Koexistenzgebiete, in denen die feste und flüssige Phase, bzw. die flüssige und gasförmige Phase, koexistieren. In Abb. 6.2 ist das Gas-Flüssigkeits-Koexistenzgebiet noch einmal in der  $T$ - $\rho$ -Projektion gezeigt. Die Begrenzungslinie des Gas-Flüssigkeits-Koexistenzgebietes heißt Binodale. Die Binodale verbindet die Punkte miteinander, bei denen die koexistierenden Phasen bei gleicher Temperatur gleiche chemische Potentiale haben. Innerhalb dieses Bereichs gibt es noch einen zweiten Bereich, der

---

<sup>1</sup>Ein System ist ein mit Materie gefüllter *Behälter*, der als ausreichend groß angesehen werden kann, dass Randeffekte vernachlässigbar sind und das System als unendlich ausgedehnt gelten kann.

<sup>2</sup>Die Strukturfunktion ist die Fourier-Transformierte der Paarkorrelationsfunktion, welche die Wahrscheinlichkeit in einem gewissen Abstand von einem Teilchen ein weiteres Teilchen zu finden beschreibt.

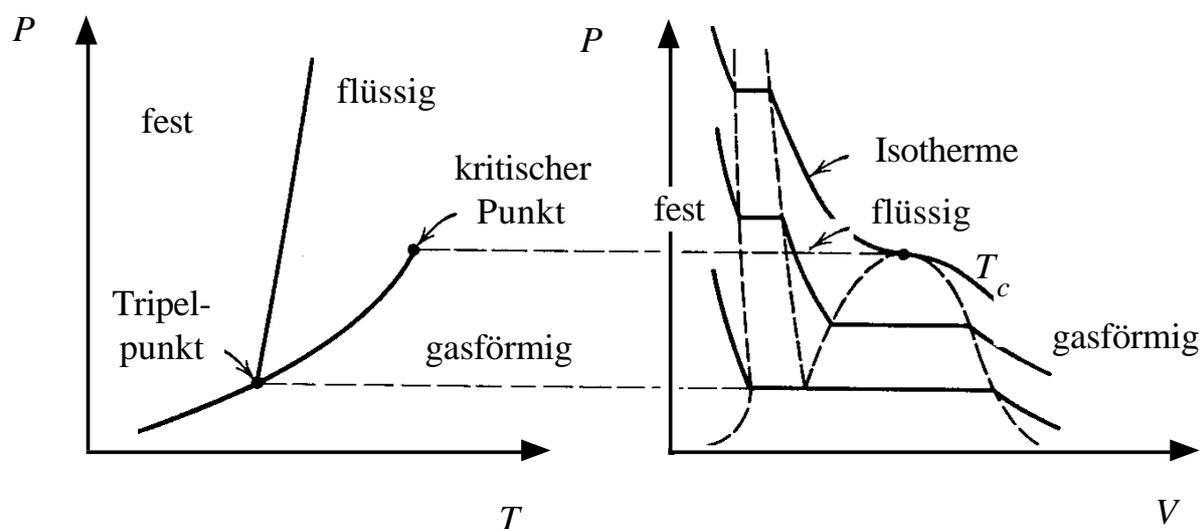


Abbildung 6.1:  $P$ - $T$ - und  $P$ - $V$ -Projektionen des Phasendiagramms eines Einkomponentensystems (entnommen aus Ref. [1]).

durch die Spinodale begrenzt wird. Die Spinodale begrenzt das Gebiet innerhalb dessen

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2}\right)_{T, V} \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T, V} \leq 0 \quad (6.1)$$

ist. Am kritischen Punkt berühren sich die Binodale und die Spinodale (s. Abb. 6.2). Das System ist bezüglich seines Aggregatzustandes außerhalb der Binodalen stabil (Region I); im Gebiet zwischen der Binodalen und der Spinodalen meta-stabil (Region II) und innerhalb der Spinodalen instabil (Region III). Binäre Flüssigkeiten zeigen ein entsprechendes Verhalten bei der Entmischung. Der kritische Punkt bezüglich der Entmischung kann, wie bei Einkomponentensystemen, oberhalb des Koexistenzgebietes sein oder, wie im später folgenden experimentellen Beispiel, unterhalb des Koexistenzgebietes sein.

Das Phasendiagramm eines Lennard-Jones-Systems gleicht dem in Abb. 6.1 gezeigten Phasendiagramm eines Einkomponentensystems. Der kritische Punkt des Lennard-Jones-Systems liegt bei einer Dichte von 0.35 und einer Temperatur von ca. 1.34 (in Lennard-Jones-Einheiten)<sup>3</sup>. Das Phasendiagramm von Wasser (s. Abb. 6.3) ist wesentlich komplexer. Allerdings ist das Gas-Flüssigkeits-Koexistenzgebiet, die Spinodale sowie der Verlauf der freien Energie ähnlich wie in Abb. 6.2 gezeigt. Der kritische Punkt von Wasser liegt bei etwa 650 Kelvin und einer Dichte von 0.3 g/cm<sup>3</sup> (experimentell). Im SPC/E-Modell wird für den kritischen Punkt  $T_c=652$  Kelvin und  $\rho_c=0.326$  g/cm<sup>3</sup> berechnet [4].

Wird eine überkritische einkomponentige Flüssigkeit schlagartig auf eine Temperatur abgekühlt, bei der sie instabil gegen den Gas-Flüssigkeits-Phasenübergang ist, findet die Phasentrennung durch spinodale Entmischung statt [5]. Fluktuationen der Dichte mit

<sup>3</sup>Je nach der langreichweitigen Korrektur für das Potenzial verschiebt sich dieser Wert zwischen 1.1 und 1.35 [3].

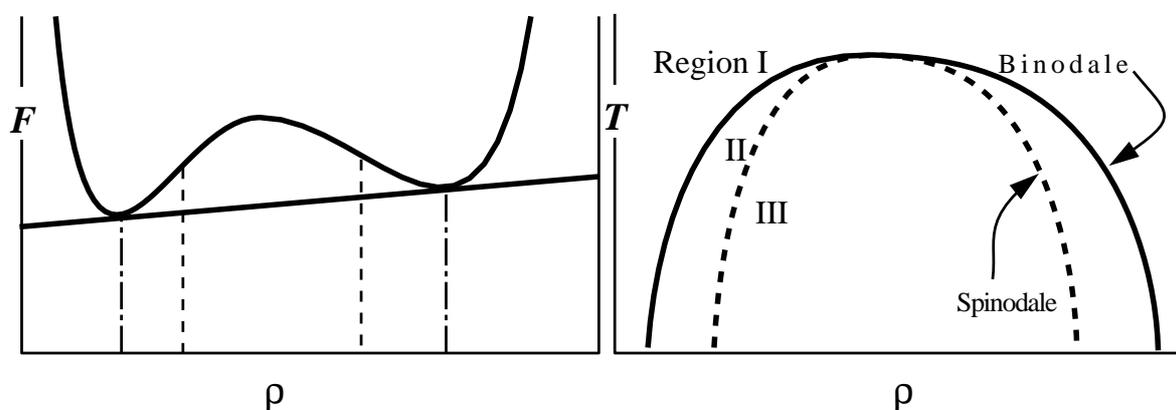


Abbildung 6.2: Der Zusammenhang zwischen der freien Energie (in Mean Field-Näherung) und den Begrenzungslinien des Phasenkoexistenzgebietes der flüssigen und gasförmigen Phase (entnommen aus Ref. [2]). An den äußeren gestrichelten Linien im linken Teil der Abb. haben beide Phasen das gleiche chemische Potenzial — die Binodale. An den inneren Linien beginnt der Bereich, in dem die zweite Ableitung der freien Energie negativ wird — die Spinodale.

einer Wellenlänge, die größer als eine gewisse kritische Wellenlänge sind, wachsen exponentiell mit einem wellenlängenabhängigen Verstärkungsfaktor. Es bilden sich Bereiche unterschiedlicher Dichte aus. Im späten Stadium der Entmischung wachsen die Bereiche unterschiedlicher Dichte mit einem Potenzgesetz an. Wird das System auf eine Temperatur abgekühlt, bei der es meta-stabil ist, findet die Phasentrennung durch Keimbildung statt. Hierbei muss sich zuerst ein Keim bilden, bevor die Phasentrennung stattfinden kann. Im Gegensatz dazu findet die Phasentrennung bei der spinodalen Entmischung spontan überall im System statt. In beiden Fällen entmischt sich das System vollständig, bis die Oberflächenenergie im System minimal ist.

In frühen Molekulardynamik-Simulationen studierten Abraham et al. die spinodale Entmischung in zweidimensionalen Lennard-Jones-Systemen [6]. In ihrer Arbeit wurden die Exponenten für das Anwachsen der Bereiche unterschiedlicher Dichte aus isoenergetischen Simulationen zu  $1/3$  und aus isothermen Simulationen zu  $1/2$  berechnet. In diesem Zusammenhang untersuchte dieselbe Gruppe auch dreidimensionale Systeme mit 1.372 Lennard-Jones-Teilchen [7]. Sie erhielten, wie erwartet, einen positiven Verstärkungsfaktor für *große* Wellenlängen. Die Wellenlängenabhängigkeit des Verstärkungsfaktors weicht jedoch von der Theorie ab. Der Exponent des Potenzgesetzes für das Anwachsen der Bereiche im späten Stadium der Entmischung wird von ihnen zu  $1/2.6$  für isoenergetische Simulationen aus dem Maximum der Strukturfunktion berechnet. Die Größe, der in diesen frühen Simulationen betrachteten Systeme, ist allerdings klein. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse mit Vorsicht zu interpretieren. In späteren Studien von Yamamoto und Nakanishi wurden größere sowohl zwei- als auch dreidimensionale Systeme betrachtet [8]. Sie leiten den Exponenten für das Potenzgesetz des Anwachsens der Bereiche unterschiedlicher

Dichte im späten Stadium der Entmischung aus dem ersten Moment der Strukturfunktion ab. Isotherme Simulationen von zweidimensionalen Systemen mit 50.000 Lennard-Jones-Teilchen und auch von dreidimensionalen Systemen mit 78.732 Lennard-Jones-Teilchen lassen auf einen Exponenten von  $1/2$  schließen. Dazu ist jedoch anzumerken, dass das Zeitverhalten des ersten Momentes der Strukturfunktion von dem in der Analyse verwendeten Bereich im  $k$ -Raum abhängt. Außerdem ist die Systemgröße selbst dieser Systeme noch klein, wenn das Interesse dem Langzeitverhalten des Anwachsens der Bereiche unterschiedlicher Dichte gilt.

Bisher gibt es keine experimentellen Arbeiten zur spinodalen Entmischung einkomponentiger Flüssigkeiten. Es gibt jedoch Studien binärer Flüssigkeiten. In einer Arbeit von Malamace et al. werden Mikro-Emulsionen aus einem Tensid, Wasser und Dekan sowie eine mizellare Mischung aus Wasser-Butoxy-Ethanol untersucht [9]. Es wird die Lichtstreuung dieser Systeme, die durch abruptes Anheben der Temperatur um zwischen 0.05 K und 0.5 K in weniger als 0.1 s in den instabilen Bereich gebracht werden, gemessen. Beide Systeme haben den kritischen Punkt unterhalb des Zweiphasengebietes. Die Analyse der Experimente zeigt deutlich die Anzeichen der spinodalen Entmischung: einen positiven Verstärkungsfaktor für langreichweitige Zusammensetzungsschwankungen zu Beginn und ein Potenzgesetz für das Anwachsen der Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzung der Fluide zum Abschluss der Entmischung. Die Exponenten, die für die Potenzgesetze binärer Mischungen vorausgesagt werden, unterscheiden sich von denen einkomponentiger Flüssigkeiten [10, 11]. Auch für binäre Flüssigkeiten wurden Molekulardynamik-Simulationen durchgeführt, die in guter Übereinstimmung mit den Experimenten sind [12]. Nichtsdestotrotz gibt es immer noch Unklarheiten bezüglich der Exponenten der Potenzgesetze im späten Stadium der Entmischung. In diesem Zusammenhang wurden ferner Ising-Modelle mithilfe von Monte Carlo-Simulationen auf spinodale Entmischung untersucht [13] und erst vor kurzem erschien eine Arbeit zu spinodaler Fragmentierung im Kontext der Kernphysik [14].

Während vorangehende Molekulardynamik-Studien ihre Analyse auf über die Zeit oder verschiedene Molekulardynamik-Experimente gemittelte Paarkorrelationsfunktionen gestützt haben, können in der vorliegenden Arbeit die Paarkorrelationsfunktionen mit ausreichender Genauigkeit aus einzelnen Momentaufnahmen des Systems berechnet werden. Ein weiterer Vorteil der Systemgröße ist die Möglichkeit die Phasenseparierung über eine größere Längenskala und damit auch über längere Zeiten beobachten zu können. In der vorliegenden Arbeit wird der Verstärkungsfaktor  $R(k)$  zu Beginn der Entmischung berechnet. Die Proportionalität von  $R(k)/k^2$  zu  $k^2$ , wie sie von der Theorie vorhergesagt wird, kann nicht gefunden werden. Es besteht jedoch eine qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Simulation, was die  $k$ -Abhängigkeit von  $R(k)$  betrifft. Im Langzeitverhalten der Entmischung wird ein Übergangsbereich gefunden, in dem das Zeitverhalten des Maximums der Strukturfunktion  $t^{-1/2}$  entspricht, sowie ein asymptotischer Bereich, in dem das Maximum  $t^{-1/3}$  folgt. Dieses Ergebnis widerspricht den bisherigen Beobachtungen isothermer Molekulardynamik-Simulationen. In den beiden Zeitintervallen, in denen das Maximum der Strukturfunktion einem Potenzgesetz folgt, kann ein Skalierungsverhalten der Strukturfunktion beobachtet werden.

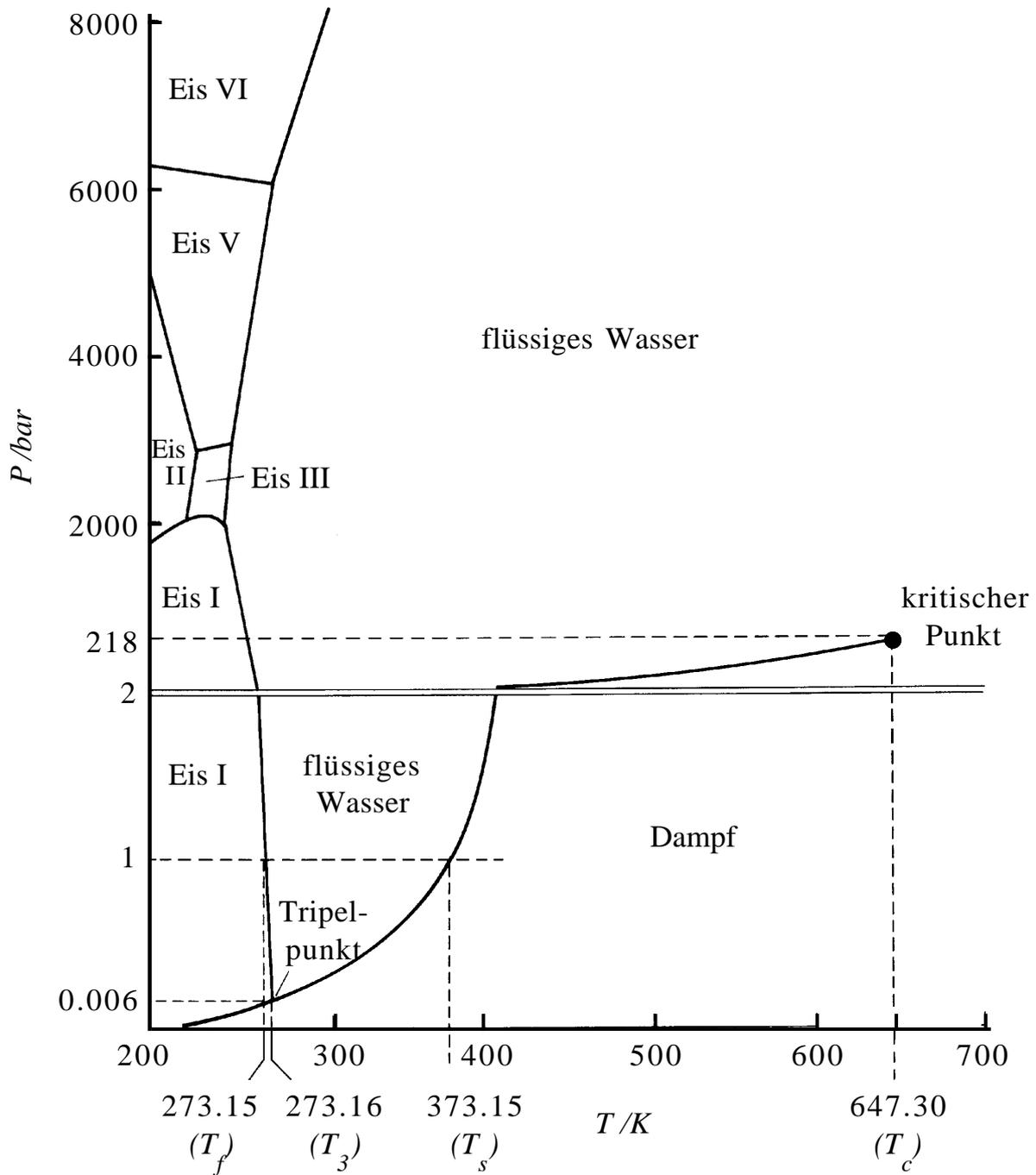


Abbildung 6.3: Das Phasendiagramm von Wasser (entnommen aus Ref. [15]). Am kritischen Punkt hat Wasser eine Dichte von  $0.3 \text{ g/cm}^3$ .

Im folgenden Kapitel wird die Molekulardynamik-Methode vorgestellt. In ihm werden zunächst die Grundlagen für  $NVT$ -Simulationen erklärt. Danach werden die für diese Arbeit wesentlichen Techniken zur Behandlung von Systemen mit großer Teilchenzahl

$N$  vorgestellt. Neben der Verlet-Nachbarschaftsliste und der Zellmethode, mit der eine Reduktion der Ordnung des Algorithmus von  $\sim N^2$  zu  $\sim N$  erzielt wird, werden auch noch zwei Techniken zur Parallelisierung der Molekulardynamik vorgestellt. Das Kapitel schließt mit der Einführung der zur Auswertung der Simulationen benötigten Verfahren. Es wird gezeigt wie die Diffusionskonstante, die Paarkorrelationsfunktion und aus dieser die Strukturfunktion berechnet werden. Weiterhin wird die grundsätzliche Gestalt der Strukturfunktion beschrieben. Das nachfolgende Kapitel enthält die Theorie der Phasenseparation durch spinodale Entmischung. Zunächst wird die zu Beginn der Entmischung gültige Cahn-Hilliard-Theorie hergeleitet. Im weiteren werden zwei für das späte Stadium der Entmischung gültige Modelle vorgestellt, zum einen für diffusiv getriebene Systeme zum anderen für kinetische Systeme. Im anschließenden Kapitel werden erst die Ergebnisse der Simulation des Lennard-Jones-Systems und anschließend die Ergebnisse der Simulation des Wasser-Systems präsentiert. Diesen zweiten Teil der vorliegenden Arbeit schließt eine Zusammenfassung ab.

# Literaturverzeichnis

- [1] R. Hentschke, *Statistische Mechanik*, (Wiley-VCH, Weinheim, 2004).
- [2] S.M. Allen, W.C. Carter, Vorlesungsunterlagen zu *Kinetic Processes in Materials*, Massachusetts Institute of Technology, (2002).
- [3] D.O. Dunikov, S.P. Malysenko, V.V. Zhakhovskii, *J. Chem. Phys.* **115**, 6623 (2001).
- [4] B. Guillot, *J. Mol. Liq.* **101**, 219 (2002).
- [5] J.D. Gunton, M. San Miguel, P.S. Sahni, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, hrsg. v. C. Domb, J.L. Lebowitz (Academic Press, New York, 1983), Vol. 8.
- [6] S.W. Koch, R.C. Desai, F.F. Abraham, *Phys. Rev. A* **27**, 2152 (1983).
- [7] F.F. Abraham, *Phys. Rep.* **53**, 93 (1979).
- [8] R. Yamamoto, K. Nakanishi, *Phys. Rev. B* **49**, 14958 (1994).
- [9] F. Mallamace, N. Micali, S. Trusso, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 81 (1996).
- [10] E.D. Siggia, *Phys. Rev. A* **20**, 595 (1979).
- [11] H. Furakawa, *Phys. Rev. E* **61**, 1423 (2000).
- [12] M. Laradji, S. Toxvaerd, O.G. Mouritsen, *Physica A* **239**, 404 (1997).
- [13] K. Binder, D.W. Heermann, in *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: an Introduction* (Springer Verlag, Berlin, 1988).
- [14] P. Chomaz, M. Colonna, J. Randrup, *Phys. Rep.* **389**, 263 (2004).
- [15] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie* (VCH, Weinheim, 1990).

# Kapitel 7

## Die Molekulardynamik-Methode

In Molekulardynamik-Simulationen werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen einer Menge von Teilchen numerisch gelöst [1]. Die Kraft, die auf ein Teilchen wirkt, wird aus einer Potenzialfunktion, die das Teilchen an alle übrigen koppelt, berechnet.

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = - \frac{dU}{d\vec{r}} \quad (7.1)$$

In einer häufig gemachten Annahme besteht die Potenzialfunktion nur aus Paar-Termen, die jeweils zwei Teilchen aneinander koppelt<sup>1</sup>. Das Ziel der Methode ist die Durchmusterung des Phasenraumes der Teilchen, um die thermodynamischen Größen des Systems, wie beispielsweise Druck, Temperatur aber auch den Selbstdiffusionskoeffizienten oder die Wärmekapazität, zu berechnen. Diese Ergebnisse werden dann mit dem Experiment oder einer Theorie verglichen, um die Eigenschaften des Systems anhand der Wechselwirkungen seiner Bestandteile untereinander zu verstehen und dann gezielt zu beeinflussen, bzw. die Vorhersagen einer Theorie zu überprüfen. In dieser Arbeit werden Molekulardynamik-Simulationen zur Untersuchung der spinodalen Entmischung einer einkomponentigen Flüssigkeit eingesetzt. Die speziellen Anforderungen an die Simulation sind dabei, dass die Anzahl  $N$  der Teilchen, aus denen das System besteht, die Temperatur  $T$ , bei der die Simulation durchgeführt wird, sowie das betrachtete Volumen  $V$ , in dem sich die Teilchen befinden, vorgegeben wird. Es werden also  $NVT$ -Simulationen durchgeführt. Weiterhin ist eine große Anzahl an Teilchen zur Analyse der spinodalen Entmischung zweckmäßig. Diese Anzahl ist so groß, dass die Simulation auf einem Parallelrechner durchgeführt werden muss. In diesem Kapitel werden die einzelnen Aspekte der benötigten Simulationstechniken näher erläutert.

### 7.1 $NVT$ -Simulationen

Damit Molekulardynamik-Simulationen durchgeführt werden können, muss zuerst das Potenzial der Teilchen festgelegt werden. Dazu ist es notwendig sich die Geometrie zu

---

<sup>1</sup>Paar-Potenziale wurden bereits im ersten Teil der Arbeit verwendet(s. Kap. 1).

überlegen, in der simuliert werden soll. Die Simulation soll Volumeneigenschaften widerspiegeln. Das Simulationsvolumen, das man Simulationsschachtel nennt, wird festgehalten. Diese Simulationsschachtel hat keine festen Wände, weil das zu Randeffekten führt (selbst bei einer Million Teilchen sind immer noch 6% der Teilchen an der Oberfläche einer kubischen Simulationsschachtel). Es werden periodische Randbedingungen verwendet. Die Repliken der Simulationsschachtel füllen den Raum aus (deshalb sind nur raumausfüllende Geometrien für diese Art der Randbedingung als Simulationsschachtel zulässig). Tritt ein Teilchen aus einer Simulationsschachtel aus, betritt dasselbe Teilchen die Simulationsschachtel an der gegenüberliegenden Seite. Zur Berechnung der Teilchenabstände wird noch die *minimum image convention* eingeführt: Zur Abstandsberechnung wird immer das nächstgelegene Bildteilchen verwendet. Die Reichweite des Potentials ist somit begrenzt (bei einer kubischen Simulationsschachtel auf maximal die Hälfte der Schachtellänge). Der Einfluss der Wechselwirkungen jenseits dieses Abschneideradius, der häufig auch kleiner gewählt wird, wird durch Kontinuumskorrekturen angenähert, die gegebenenfalls zum Potenzial hinzuaddiert werden.

Die Methode zur Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichungen in Molekulardynamik-Simulationen, die Einfachheit, Effektivität und Stabilität wohl am besten miteinander verbindet, und deshalb häufig verwendet wird, ist der Verlet-Algorithmus. Addieren der Taylorentwicklungen:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \vec{a}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^3) + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \Delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \vec{a}(t) - \mathcal{O}(\Delta t^3) + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

liefert:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \Delta t^2 \vec{a}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (7.2)$$

Neben den Positionen werden auch die Geschwindigkeiten der Teilchen, z.B. zur Berechnung der kinetischen Energie, benötigt.

$$\vec{v} = \frac{1}{2\Delta t} (\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (7.3)$$

Es haben sich verschiedene Arten der Implementation dieser Gleichungen, z.B. Leap-Frog und Velocity-Verlet, etabliert, die alle gleiche Trajektorien produzieren. In dieser Arbeit wird der Velocity-Verlet-Algorithmus verwendet.

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \vec{a}(t) \quad (7.4)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t (\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)) \quad (7.5)$$

Der Vorteil dieses Algorithmus ist, dass Positionen und Geschwindigkeiten zur gleichen Zeit bekannt sind und lediglich  $\vec{r}$ ,  $\vec{v}$ ,  $\vec{a}$  abgespeichert werden müssen.

Die Integration der Bewegungsgleichungen mit den verschiedenen Implementationen des Verlet-Algorithmus weist eine gute Energieerhaltung auf (vgl. die Diskussion am Ende dieses und des darauffolgenden Unterkapitels). In dieser Simulation soll aber statt der Energie die Temperatur kontrolliert werden. Die Temperatur des Systems wird mit dem Gleichverteilungssatz, der besagt, dass auf jeden Freiheitsgrad, der quadratisch in die Energie eingeht, im Mittel  $1/2k_B T$  entfällt, berechnet. Werden Punktteilchen simuliert hat das System  $3N$  Freiheitsgrade für die 3 Komponenten der Geschwindigkeitsvektoren. In Simulationen von Systemen mit ausgedehnten Teilchen kommen  $3N$  weitere Freiheitsgrade für die Rotation und gegebenenfalls weitere für innere Freiheitsgrade hinzu. Die Temperatur des Systems wird durch die kinetische Energie bestimmt. Eine naheliegende Art die Temperatur zu kontrollieren ist es die Geschwindigkeiten der Teilchen, bei ausgedehnten Teilchen zusätzlich die Winkelgeschwindigkeiten der Teilchen, mit dem Faktor  $\sqrt{T_{soll}/T_{ist}}$  durchzumultiplizieren. Eleganter ist die Einbindung der Geschwindigkeitska-

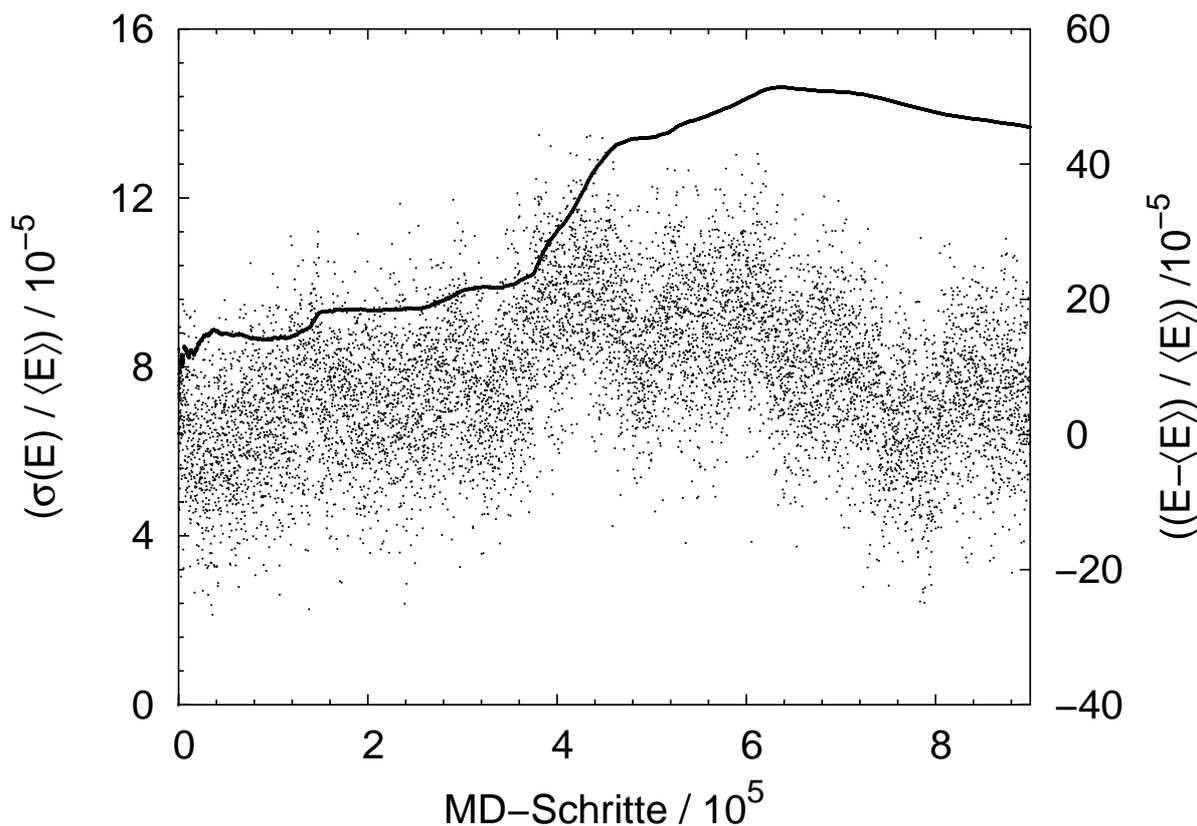


Abbildung 7.1: Energieerhaltung des im Text beschriebenen Velocity-Verlet-Algorithmus. Simuliert wurde ein Lennard-Jones-System mit 3.000 Teilchen bei einer Dichte von 0.7 und einer Temperatur von anfänglich 1.0. Der Zeitschritt ist 0.01. Links ist die kumulierte relative Schwankung  $\sigma(E)/\langle E \rangle$ ,  $\sigma = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}$ , und rechts die relative Abweichung vom Mittelwert über der Anzahl der Molekulardynamik-Schritte aufgetragen.

lierung in die Bewegungsgleichungen. Die Skalierung der Geschwindigkeiten führt formal zu einer zusätzlichen Beschleunigung.

$$\ddot{\vec{r}} = \frac{1}{m}\vec{F} - \zeta\dot{\vec{r}} \quad (7.6)$$

Beim Berendsen Thermostat wird von der Idee ausgegangen, dass das System Wärme mit seiner Umgebung austauscht. Man erhält eine exponentielle Temperaturanpassung mit der Relaxationszeit  $\tau_t$ , wenn man:

$$\zeta = \frac{1}{2\tau_t} \left( 1 - \frac{T_{soll}}{T_{ist}} \right) \quad (7.7)$$

wählt. Wird in der Gleichung für die Avancierung der Positionen (Glg. 7.4) die Beschleunigung durch Glg. 7.6 ersetzt, erhält man:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t\vec{v}(t) + \frac{1}{2}\Delta t^2 \left( \frac{1}{m}\vec{F}(t) - \zeta(t)\dot{\vec{r}}(t) \right) \quad (7.8)$$

Der Term in  $\zeta$  kann vernachlässigt werden, wenn angenommen wird, dass  $\zeta$  von derselben Größenordnung wie  $\Delta t$  ist. Damit erhält man wieder Glg. 7.4 für die Avancierung der Positionen. In der Gleichung für die Geschwindigkeiten (Glg. 7.5) wird ebenfalls die Beschleunigung durch Glg. 7.6 ersetzt:

$$\begin{aligned} \vec{v}(t + \Delta t) &= \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\Delta t \left( \frac{1}{m}\vec{F}(t) - \zeta(t)\dot{\vec{r}}(t) \right) \\ &\quad + \frac{1}{m}\vec{F}(t + \Delta t) - \zeta(t + \Delta t)\dot{\vec{r}}(t + \Delta t) \end{aligned} \quad (7.9)$$

Dieser Ausdruck lässt sich vereinfachen, wenn die Entwicklung  $\zeta(t + \Delta t) = \zeta(t) + \mathcal{O}(\Delta t)$  benutzt wird und wieder Terme in  $\mathcal{O}(\Delta t^3)$  vernachlässigt werden. So gelangt man zu einer Gleichung für die Geschwindigkeiten, die nur einen zusätzlichen Summanden für den Thermostaten hat:

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) - \Delta t\zeta(t)\vec{v}(t) + \frac{1}{2}\Delta t \left( \vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t) \right) \quad (7.10)$$

Die Abb. 7.1 illustriert die Energieerhaltung des Velocity-Verlet-Algorithmus bei einem Zeitschritt von 0.01. Die dicht liegenden Punkte markieren die relative Schwankung (links) und die verstreuten Punkte markieren die momentane Abweichung vom kumulativen Mittelwert (rechts). Die Energieerhaltung des Algorithmus ist ausgezeichnet. Eine systematische Abweichung in der Energie kann nicht beobachtet werden. Wie bei Verlet-Algorithmus üblich lässt eine Vergrößerung des Zeitschrittes, um beispielsweise einen Faktor drei, den Algorithmus instabil werden.

## 7.2 Starre Moleküle

Für die Molekulardynamik-Simulation eines molekularen Systems wie Wasser muss neben der Translationsbewegung der Molekülschwerpunkte die Rotation der Moleküle um ihre Schwerpunkte berechnet werden. Innere Freiheitsgrade werden in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt; die Moleküle sind starr. Die Rotationsbewegung wird vom Drehmoment bestimmt:

$$\vec{\tau}_i = \sum_a (\vec{r}_{ia} - \vec{r}_i) \times \vec{f}_{ia} = \sum_a \vec{d}_{ia} \times \vec{f}_{ia} \quad (7.11)$$

Hier ist  $\vec{\tau}_i$  das Drehmoment auf das Molekül  $i$ ,  $\vec{d}_{ia}$  ist der Ortsvektor des Teilchens  $a$  im Molekül  $i$  relativ zum Schwerpunkt des Moleküls. Der Zusammenhang zwischen einem Vektor im körperfesten  $\vec{e}^b$  und im raumfesten Koordinatensystem  $\vec{e}^s$  wird durch eine Drehmatrix  $\underline{A}$  vermittelt.

$$\vec{\tau}^b = \underline{A} \vec{\tau}^s \quad (7.12)$$

Die zeitliche Entwicklung eines Vektors im raumfesten Koordinatensystem ist durch

$$\dot{\vec{L}}^s = \dot{\vec{L}}^b + \vec{\omega}^s \times \vec{L}^s \quad (7.13)$$

gegeben. Da die Differenziation auf der rechten Seite von Glg. 7.13 im körperfesten Koordinatensystem durchgeführt wird, kann die Glg. auch auf die Achsen des körperfesten Koordinatensystems projiziert werden:

$$\vec{\tau}^b = \dot{\vec{L}}^b + \vec{\omega}^b \times \vec{L}^b \quad (7.14)$$

Das körperfeste Koordinatensystem soll durch die drei Hauptträgheitsachsen gehen damit:  $L_i = I_{ii}\omega_i$ , mit  $i = x, y, z$ , gilt (Der Fall linearer Moleküle mit zwei Hauptträgheitsachsen wird hier nicht behandelt). Es gelten die Eulerschen Bewegungsgleichungen für die Komponenten der Winkelbeschleunigung:

$$\begin{aligned} \dot{\omega}_x^b &= \frac{\tau_x^b}{I_{xx}} + \frac{I_{yy} - I_{zz}}{I_{xx}} \omega_y^b \omega_z^b \\ \dot{\omega}_y^b &= \frac{\tau_y^b}{I_{yy}} + \frac{I_{zz} - I_{xx}}{I_{yy}} \omega_z^b \omega_x^b \\ \dot{\omega}_z^b &= \frac{\tau_z^b}{I_{zz}} + \frac{I_{xx} - I_{yy}}{I_{zz}} \omega_x^b \omega_y^b \end{aligned} \quad (7.15)$$

Es fehlt noch eine Beschreibung der Drehung der einzelnen Moleküle. In der Mechanik werden zur Beschreibung der Drehung des starren Körpers üblicherweise Euler-Winkel verwendet. Die Winkelgeschwindigkeit im körperfesten Koordinatensystem als Funktion

der Euler-Winkel ist:

$$\begin{aligned}
 \omega_x^b &= \dot{\Phi} \sin \Theta \sin \Psi + \dot{\Theta} \cos \Psi \\
 \omega_y^b &= \dot{\Phi} \sin \Theta \cos \Psi - \dot{\Theta} \sin \Psi \\
 \omega_z^b &= \dot{\Phi} \cos \Theta + \dot{\Psi}
 \end{aligned} \tag{7.16}$$

Die Determinante der Matrix in dieser Gleichung verschwindet, falls  $\sin \Theta = 0$  ist. Dies bedeutet, dass die numerische Lösung der Umkehr-Glg. für  $\dot{\Phi}$ ,  $\dot{\Theta}$ ,  $\dot{\Psi}$  instabil wird, wenn  $\Theta$  in der Nähe von 0 oder  $\pi$  ist. Eine Möglichkeit diese Schwierigkeit zu umgehen ist zwei raumfeste Koordinatensysteme für jedes Molekül einzuführen. Wann immer der Winkel  $\Theta = 0$  oder  $\pi$  bei einem Molekül erreicht wird, wird in das jeweils andere Koordinatensystem umgeschaltet. Eleganter ist es Quaternionen zu benutzen [2]. Die einzelnen Komponenten der Quaternionen  $q_a$  ( $a = 0, 1, 2, 3$ ) definiert man am einfachsten zu:

$$\begin{aligned}
 q_0 &= \cos \frac{\Theta}{2} \cos \frac{\Phi + \Psi}{2} \\
 q_1 &= \sin \frac{\Theta}{2} \cos \frac{\Phi - \Psi}{2} \\
 q_2 &= \sin \frac{\Theta}{2} \sin \frac{\Phi - \Psi}{2} \\
 q_3 &= \cos \frac{\Theta}{2} \sin \frac{\Phi + \Psi}{2}
 \end{aligned} \tag{7.17}$$

Zusätzlich wird noch die Zwangsbedingung

$$q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1 \tag{7.18}$$

benötigt. Mit den Quaternionen kann die Drehmatrix ausgedrückt werden, mit der ein Vektor aus dem raumfesten ins körperfeste Koordinatensystem umgerechnet wird. Die singularitätsfreien Bewegungsgleichungen der Quaternionen lauten:

$$\begin{aligned}
 \dot{q}_0 &= \frac{1}{2} \left( -q_1 \omega_x^b - q_2 \omega_y^b - q_3 \omega_z^b \right) \\
 \dot{q}_1 &= \frac{1}{2} \left( q_0 \omega_x^b - q_3 \omega_y^b + q_2 \omega_z^b \right) \\
 \dot{q}_2 &= \frac{1}{2} \left( q_3 \omega_x^b + q_0 \omega_y^b - q_1 \omega_z^b \right) \\
 \dot{q}_3 &= \frac{1}{2} \left( -q_2 \omega_x^b + q_1 \omega_y^b + q_0 \omega_z^b \right)
 \end{aligned} \tag{7.19}$$

Die zweiten Ableitungen der Quaternionen lassen sich nach einiger Algebra recht einfach ausdrücken:

$$\begin{aligned}
\ddot{q}_0 &= \frac{1}{2} \left( -q_1 \dot{\omega}_x^b - q_2 \dot{\omega}_y^b - q_3 \dot{\omega}_z^b \right) - q_0 s \\
\ddot{q}_1 &= \frac{1}{2} \left( q_0 \dot{\omega}_x^b - q_3 \dot{\omega}_y^b + q_2 \dot{\omega}_z^b \right) - q_1 s \\
\ddot{q}_2 &= \frac{1}{2} \left( q_3 \dot{\omega}_x^b + q_0 \dot{\omega}_y^b - q_1 \dot{\omega}_z^b \right) - q_2 s \\
\ddot{q}_3 &= \frac{1}{2} \left( -q_2 \dot{\omega}_x^b + q_1 \dot{\omega}_y^b + q_0 \dot{\omega}_z^b \right) - q_3 s
\end{aligned} \tag{7.20}$$

In dieser Glg. ist  $s = \dot{q}_0^2 + \dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2 + \dot{q}_3^2$ . Die Lösung der Bewegungsgleichungen kann in einer Velocity-Verlet ähnlichen Art erfolgen [4]. Die Zwangsbedingungen für die Quaternionen werden durch eine Zwangskraft in das Integrationschema aufgenommen:

$$q_a(t + \Delta t) = q_a(t) + \dot{q}_a(t)\Delta t + \frac{1}{2}\Delta t^2 \ddot{q}_a + \frac{1}{2}\Delta t^2 f_a(\Delta t) \tag{7.21}$$

Die Zwangskraft hat die Form:  $f_a = -2\Lambda q_a$ . Die Zwangsbedingung aus Glg. 7.18 sowie die daraus resultierende Zwangsbedingung:  $q_0 \dot{q}_0 + q_1 \dot{q}_1 + q_2 \dot{q}_2 + q_3 \dot{q}_3 = 0$  führen auf eine explizite Form für den Koeffizienten  $\Lambda$ :

$$\Delta t^2 \Lambda = 1 - s_1 \Delta t^2 - \sqrt{1 - s_1 \Delta t^2 - s_2 \Delta t^3 - (s_3 - s_1^2) \Delta t^4 / 4} \tag{7.22}$$

In dieser Glg. bedeuten  $s_1 = \dot{q}_a(t)\dot{q}_a(t)$ ,  $s_2 = \dot{q}_a(t)\ddot{q}_a(t)$ ,  $s_3 = \ddot{q}_a(t)\ddot{q}_a(t)$ ; über doppelt auftretende Indices wird summiert. Für kleine  $\Delta t$  gilt:  $\Lambda \rightarrow s_2 \Delta t / 2$ .

Die Werte für  $\dot{q}_a$  und  $\ddot{q}_a$  zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$  werden nach den Gln. 7.19 und 7.20 berechnet. Daher ist es nötig  $\omega_i(t + \Delta t)$  und  $\dot{\omega}_i(t + \Delta t)$  zu berechnen. In den Euler-Gleichungen ist  $\dot{\omega}_i \sim \omega_j \omega_k$ . Die Berechnung der  $\omega_i$ ,  $\dot{\omega}_i$  kann deshalb nur iterativ erfolgen und ein selbst-konsistentes Ergebnis liefern. Nennt man den  $\omega_i$ -unabhängigen Teil der rechten Seite von Glg. 7.15  $T_i(t + \Delta t)$ , so kann man

$$\omega_i^{(0)}(t + \Delta t) = \omega_i(t) + \frac{1}{2}\Delta t [\dot{\omega}_i(t) + T_i(t + \Delta t)] \tag{7.23}$$

als nullte Näherung in Anlehnung an den Velocity-Verlet-Algorithmus nehmen. Diese Näherung für  $\omega_i(t + \Delta t)$  kann nun benutzt werden, um den bisher nicht berücksichtigten  $\omega_i$ -abhängigen Teil der rechten Seite von Glg. 7.15 zu berechnen:  $g_i^{(0)} [\omega_i^{(0)}(t + \Delta t)]$ . Die erste Näherung für  $\omega_i(t + \Delta t)$  ist dann:

$$\omega_i^{(1)}(t + \Delta t) = \omega_i^{(0)}(t + \Delta t) + \frac{1}{2}\Delta t g_a^{(0)} \tag{7.24}$$

Danach wird  $\omega_i^{(1)}(t + \Delta t)$  benutzt um  $g_i^{(1)} \left[ \omega_i^{(1)}(t + \Delta t) \right]$  zu berechnen und damit anschließend die zweite Näherung für  $\omega_i(t + \Delta t)$

$$\omega_i^{(2)}(t + \Delta t) = \omega_i^{(0)}(t + \Delta t) + \frac{1}{2} \Delta t g_a^{(1)} \quad (7.25)$$

Dieser Prozess kann bis zum gewünschten Maß an Konvergenz fortgeführt werden. In der Praxis genügen drei Iterationen.

In Abb. 7.2 ist die Energieerhaltung des Molekulardynamik-Algorithmus für molekulare Systeme gezeigt. Simuliert wurde SPC/E-Wasser bei 500 K und  $0.9 \text{ g/cm}^3$  mit einem Zeitschritt von 1 fs ( $10^{-15} \text{ s}$ ). Auch wenn die Energieerhaltung hervorragend ist, so kann eine schwache systematische Abweichung beobachtet werden.

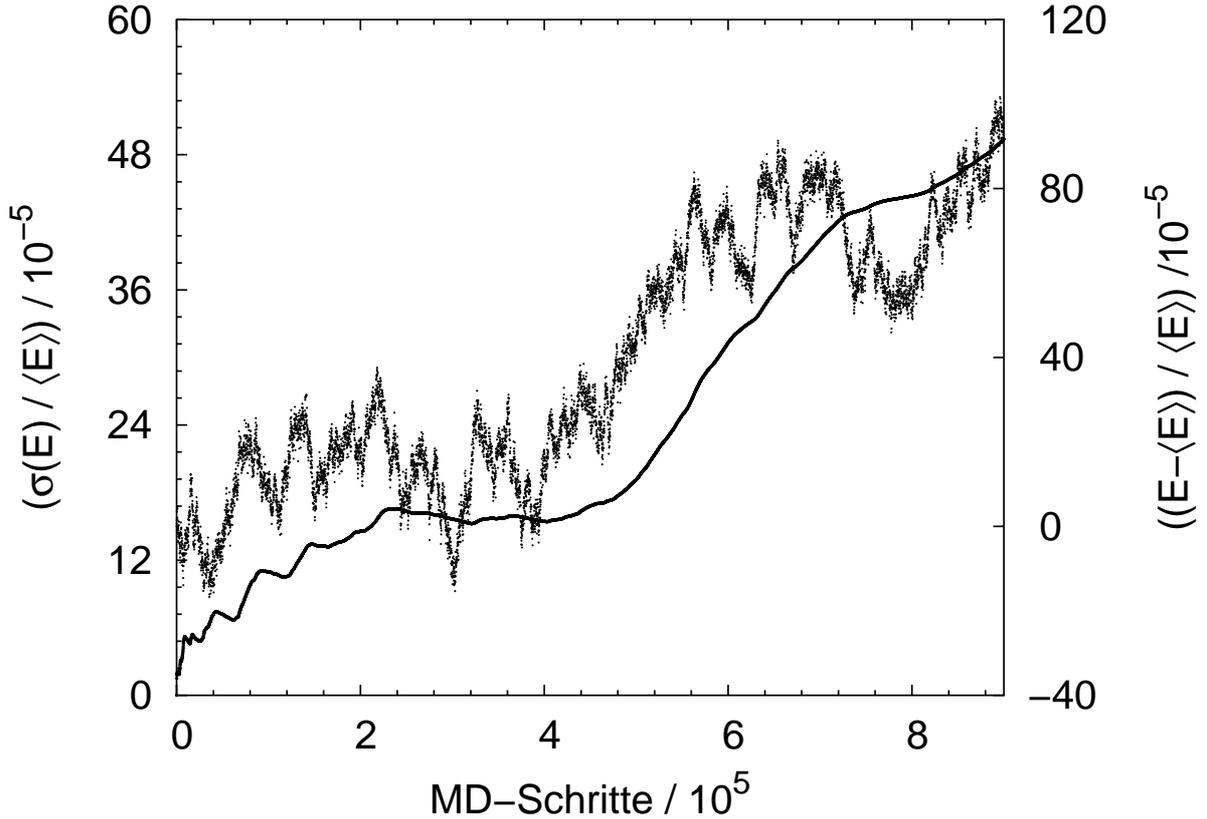


Abbildung 7.2: Energieerhaltung des im Text beschriebenen Molekulardynamik-Algorithmus für molekulare Systeme. Simuliert wurde ein SPC/E-System mit 1.000 Wassermolekülen bei einer Dichte von  $0.9 \text{ g/cm}^3$  und einer Temperatur von anfänglich 500 K. Der Zeitschritt beträgt 1 fs ( $10^{-15} \text{ s}$ ). Links ist die kumulierte relative Schwankung  $\sigma(E) / \langle E \rangle$ ,  $\sigma = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}$ , und rechts die relative Abweichung vom Mittelwert über der Anzahl der Molekulardynamik-Schritte aufgetragen.

## 7.3 Vielteilchensysteme

Die Integration der Bewegungsgleichungen großer Teilchenzahlen stellt besondere Anforderungen an einen Molekulardynamik-Algorithmus. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in einer Molekulardynamik-Simulation ist die Berechnung der Kräfte auf die Teilchen, da dies der einzige Schritt ist, in dem die Kopplung der Teilchen untereinander berücksichtigt wird. Mit einem naiven Algorithmus müssen, auch wenn die Potenzialfunktion nur für Teilchen, die sich innerhalb eines Abschneideradius befinden, ausgewertet wird, die Abstände von allen Teilchen zu jeweils allen anderen Teilchen berechnet werden. Ein solcher Algorithmus skaliert mit der Teilchenzahl  $N$  wie  $N^2$ .

Die Molekulardynamik mittelgroßer Systeme mit einigen hundert bis einigen tausend Teilchen wird durch Einführung einer Verlet-Nachbarschaftsliste beschleunigt [1]. Es wird ausgenutzt, dass die Nachbarn der einzelnen Teilchen selten wechseln und es wird eine Nachbarschaftsliste geführt. In der Nachbarschaftsliste wird Buch über alle Nachbarn geführt, die jedes Teilchen innerhalb eines Radius hat, der geringfügig größer als der Abschneideradius für die Potenzialfunktion ist. Die Kraftberechnung wird mit dieser Liste zu einer linearen Operation in  $N$  beschleunigt, weil nun nicht mehr alle Teilchenabstände berechnet werden müssen, sondern nur die Abstände der Nachbarn. Die Nachbarschaftsliste muss neu aufgestellt werden, sobald irgendein Teilchen die halbe Distanz zwischen Listenradius und Abschneideradius  $r_{cut}$  zurückgelegt hat.

Zum Aufstellen der Nachbarschaftsliste müssen die Abstände aller Teilchen untereinander berechnet werden. Für große Teilchenzahlen, dies sind etwa einige zehn- bis hunderttausend Teilchen, ist die Aufstellung der Nachbarschaftsliste, die mit  $N$  wie  $N^2$  geht, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Simulation. Die Kraft in solch großen Systemen wird mithilfe der Zellmethode berechnet [1]. Die Simulationsschachtel wird in Zellen mit einer Kantenlänge von mindestens  $r_{cut}$  unterteilt. Die Teilchen werden jeweils einer Zelle zugeteilt; dies ist linear in  $N$ . In der Zelle, in der sich das Teilchen befindet, und in den 26 Nachbarzellen befinden sich alle Teilchen, die innerhalb des Abschneideradius sind. Auf diese Weise wird die Berechnung der Kraft wiederum zu einer linearen Operation in  $N$ .

Die Kombination der beiden vorgenannten Methoden führt zu einer Beschleunigung um einen Faktor, der durch das Verhältnis einer Kugel zu einem die Kugel umfassenden Würfels gegeben ist, also ungefähr um einen Faktor von zwei. Wie häufig erkaufte man sich eine schnellere Rechnung durch einen erhöhten Speicherbedarf. Das Anlegen der Nachbarschaftsliste kostet, gerade bei dichten Systemen, viel Speicher. Während die Speicherung der Systemvariablen wie Orte, Geschwindigkeiten und Kräfte 9 Variablen pro Teilchen umfasst, sind dies bei der Nachbarschaftsliste, je nach Abschneideradius und Dichte, etwa 50 bis 100 Variablen pro Teilchen. Da die ganzzahligen Variablen gewöhnlich mit 4 Byte und die übrigen Gleitkomma-Variablen mit 8 Byte gespeichert werden, benötigt die Nachbarschaftsliste zwischen doppelt und fünfmal so viel wie der unbedingt benötigte Speicher. Man ist in der Lage Systeme mit einigen zehn- bis hunderttausend Teilchen effizient auf Workstations oder geeigneten Personal-Computern zu rechnen.

In Abb. 7.3 wird gezeigt wieviel Zeit pro Molekulardynamik-Schritt verschiedene Rechnerarchitekturen mit dem beschriebenen Algorithmus benötigen. Die durchgezogene Linie

gibt den Vergleich mit einer linearen Steigung an, die bestenfalls erzielt werden kann. Für große Teilchenzahlen ist der Zuwachs an Rechenzeit mit der Systemgröße etwa linear. Die drei Prozessortypen sind der ev67-Prozessor von Alpha mit 667 MHz, der Macintosh G5-Prozessor mit 2 GHz und der Itanium<sup>2</sup>-Prozessor mit 1.5 GHz von Intel.

Eine weitere Methode zur Beschleunigung der Rechnung, respektive zur Vergrößerung der Systeme, besteht in der Parallelisierung der Molekulardynamik<sup>2</sup>. In dieser Arbeit werden zwei prinzipiell unterschiedliche Ansätze der Parallelisierung benutzt. Einmal verteilt man nur die Rechenarbeit auf verschiedene Prozessoren. Es muss immer noch die gesamte Information auf jedem, an der Rechnung beteiligten Knoten, vorhanden sein. Diese Art der Parallelisierung eignet sich zum Beschleunigen einer Rechnung<sup>3</sup> [5]. Die Parallelisierung kann in diesem Fall mit wenigen Zeilen zusätzlichem Programm-Code erreicht

<sup>2</sup>Die Parallelisierung in dieser Arbeit wird mit dem weit verbreiteten MPI (**M**essage **P**assing **I**nterface) durchgeführt.

<sup>3</sup>Sie wird *force stripping* genannt

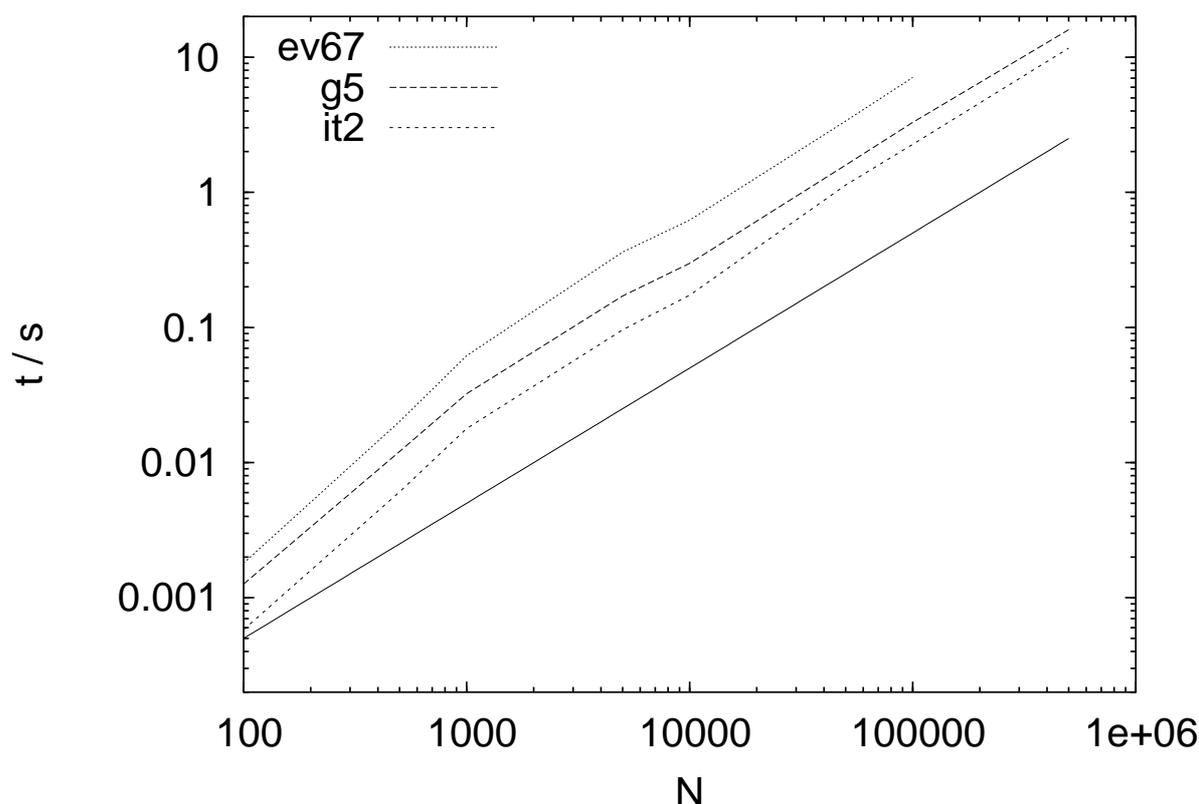


Abbildung 7.3: Die Zeit, die unterschiedliche CPU-Typen pro Molekulardynamik-Schritt bei verschiedenen Systemgrößen brauchen. Es wurden Simulation mit dem Lennard-Jones-Potenzial bei einer Dichte von 0.7 und einer Temperatur von 1.0 durchgeführt. Die durchgezogene Gerade zeigt einen linearen Zusammenhang.

werden. Ansatzpunkt ist (sind) die Doppelschleife(n) in der Kraftberechnung (und in der Aufstellung der Nachbarschaftsliste). Die äußere Schleife wird, statt wie bisher von 0 bis zur Anzahl der Teilchen  $N$  mit einem Inkrement von 1, jetzt vom Rang des Prozessors (die Identität des Prozessors zwischen 0 und Anzahl der Prozessoren -1)  $myId$  bis  $N$  mit einem Inkrement von der Anzahl der beteiligten Prozessoren  $size$  durchlaufen. Die innere Schleife bleibt unverändert. In der Doppelschleife wird die Kraft auf die einzelnen Teilchen, das Virial der Kraft sowie die potenzielle Energie berechnet (die Parallelisierung der Nachbarschaftslistenaufstellung läuft analog). Da diese Größen extensiv sind, können nach dem Schleifendurchlauf die Größen aller Prozessoren aufsummiert werden und an alle beteiligten Prozessoren verteilt werden. Von diesen Doppelschleifen abgesehen läuft das Programm auf den beteiligten Prozessoren unabhängig voneinander.

Die andere Möglichkeit der Parallelisierung einer Molekulardynamik-Simulation ist die

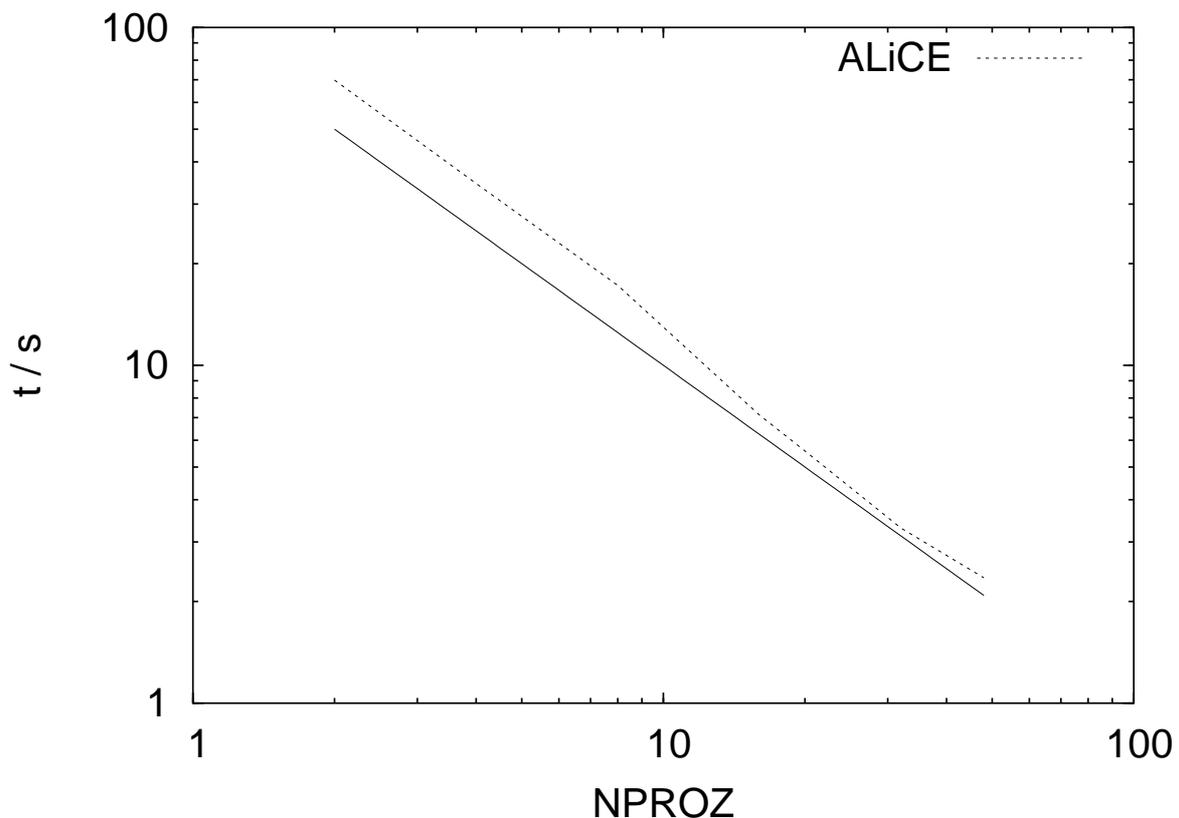


Abbildung 7.4: Die Anzahl der Prozessoren des Parallelrechners ALiCE, die an einer Simulation von einer Million Teilchen bei einer Temperatur von 1.4 und einer Dichte von 0.35 beteiligt sind, gegen die Zeit, die für einen Molekulardynamik-Schritt benötigt wird. Die durchgezogene Gerade zeigt einen linearen Zusammenhang.

Simulationsdaten auf die beteiligten Prozessoren zu verteilen<sup>4</sup> [6]. Mit dieser Methode können größere Systeme auf mehr Prozessoren gerechnet werden. Jeder Prozessor erhält einen (quaderförmigen) Ausschnitt aus der Simulationsbox sowie den ihn umgebenden Rand. Jeder Prozessor rechnet eine scheinbar unabhängige Molekulardynamik-Simulation auf seinem Teilsystem. Die Kopplung zwischen den Teilsystemen wird durch den Austausch der Randteilchen nach jedem Molekulardynamik-Schritt realisiert. Weiterhin wird, jedesmal wenn die Nachbarschaftsliste neu aufgestellt wird, überprüft ob die Teilchen dem richtigen Prozessor zugeordnet sind. Gegebenenfalls werden einzelne Teilchen anderen Prozessoren zugeordnet. Außerdem wird der Rand der Ausschnitte nach der Nachbarschaftslistenauflistung neu bestimmt und auf die Prozessoren verteilt. Die thermodynamischen Größen des Systems werden aus den extensiven Größen der einzelnen Teilsysteme berechnet. Die Umsetzung dieses Parallelisierungskonzeptes ist wesentlich anspruchsvoller als im vorangehenden Beispiel, jedoch erfordern große Teilchenzahlen und/oder viele Prozessoren diese Art der Parallelisierung.

In Abb. 7.3 ist das Skalierungsverhalten des Parallelrechners ALiCE<sup>5</sup>, auf dem die Rechnungen mit einer Million Teilchen durchgeführt wurden, gezeigt. Die durchgezogene Linie zeigt den Vergleich mit einem linearen Zusammenhang. Insgesamt sieht man, dass der Algorithmus linear mit der Anzahl an beteiligten Prozessoren skaliert und ein maximaler Rechenzeitgewinn erzielt wird. Bei 48 an der Rechnung beteiligten Prozessoren verwaltet jeder Prozessor im Schnitt etwa 21.000 Teilchen. Der Vergleich mit Abb. 7.3 zeigt, dass eine Rechnung mit einem Prozessor, wenn man die Teilchen in den Rändern der Simulationsschachtelteilen mit berücksichtigt, etwa gleich lange rechnet. Erst wenn die Anzahl der Teilchen pro Prozessor weiter sinkt und damit sowohl die Rechenzeit pro Molekulardynamik-Schritt, zwischen denen Kommunikation notwendig ist, weiter sinkt als auch die Anzahl der Randteilchen steigt, deren Dynamik mehrfach berechnet wird, ist ein Einbruch des Rechenzeitgewinns zu erwarten.

## 7.4 Auswertung der Simulationen

Molekulardynamik-Simulationen werden durchgeführt, um für das System charakteristische Größen zu berechnen. Einige der thermodynamischen Größen werden zweckmäßigerweise während der laufenden Simulation berechnet, wie die einfachen thermodynamischen Größen Temperatur, Druck, potenzielle Energie und kinetische Energie. Aufwändigere Auswertungen werden nach der Simulation durchgeführt. Deshalb werden die Positionen und gegebenenfalls die Geschwindigkeiten der Systemteilchen zu bestimmten Zeiten abgespeichert. Die Anzahl solcher Momentaufnahmen wird durch den zur Verfügung stehenden Festplatten-Speicherplatz beschränkt (Massenspeicher). Werden Positionen und Geschwindigkeiten im ASCII-Code abgespeichert, belegt jedes Zeichen 1 Byte<sup>6</sup>. Eine Genauigkeit von acht Nachkommastellen ist in der Regel ausreichend, so dass pro Teilchen

---

<sup>4</sup>Dieser Art der Parallelisierung wird *spatial decomposition* genannt.

<sup>5</sup>ALiCE (Alpha-Linux-Cluster-Engine) besteht aus 128 Workstations mit Alpha-ev67-Prozessoren mit 616 MHz, die mit Myrinet untereinander vernetzt sind [3].

<sup>6</sup>Es gibt Methoden der Datenkomprimierung, die den benötigten Speicherplatz um ca. 80% reduzieren.

sechs mal 16 Zeichen (8 Nachkommastellen, zwei Vorzeichen, Vorkommastelle, zwei Zeichen für den Exponent, Exponentialzeichen, Trennzeichen zwischen Vor- und Nachkommastellen sowie ein Trennzeichen zur nächsten Zahl) benötigt werden. Zusammengerechnet ergibt das 96 Byte pro Teilchen oder z.B. fast 100 Megabyte pro Momentaufnahme bei einer Million Teilchen.

In dieser Arbeit wird die Diffusionskonstante der Teilchen, die Paarkorrelationsfunktion des Systems sowie die hieraus berechnete Strukturfunktion benötigt. Die Diffusionskonstante  $D$  kann aus der Einstein Beziehung, die nur im Limes großer Zeiten  $t$  sinnvoll ist, berechnet werden.

$$2tD = \frac{1}{3} \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle \quad (7.26)$$

Hier sind  $\vec{r}$  die kartesischen Koordinaten eines Teilchens. Die spitzen Klammern  $\langle \rangle$  stehen für die Mittelwertbildung über die Teilchen des Systems.

Die Struktur einer Flüssigkeit wird zumeist mithilfe der Paarkorrelationsfunktion beschrieben. Die Paarkorrelation wird mit der Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion definiert:

$$g_2(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\langle \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') \rangle}{\bar{\rho}^2} \quad (7.27)$$

Für isotrope Systeme hängt die Paarkorrelation natürlich nur vom Abstand  $r = |\vec{r} - \vec{r}'|$  ab. Für kleine Abstände  $r > 0$  verschwindet die Dichte-Dichte-Korrelation. Erst für Abstände wenig kleiner als der mittlere nächste Nachbarabstand steigt die Paarkorrelationsfunktion sprunghaft an. Bei dem Abstand, der die erste und weitere Nachbarschalen charakterisiert, hat die Paarkorrelation Maxima während sie dazwischen Minima aufweist. Für große Abstände geht die Paarkorrelationsfunktion gegen eins.

Die praktische Berechnung der Paarkorrelationsfunktion geschieht durch Einordnen der  $N^2$  Abstände in ein Histogramm von Abstandsintervallen. Die Abstandsintervalle sind so gewählt, dass die Einteilung der Abstände nicht zu grob ist aber in jedem Intervall auch noch genügend Abstände gefunden werden. Bei den großen Systemen in dieser Arbeit genügt eine Anzahl von 10.000 Intervallen beiden Anforderungen.

Struktur auf atomarer oder molekularer Ebene in Flüssigkeiten, Flüssigkeitsgemischen, Polymerschmelzen, o.ä. wird in Experimenten durch Kleinwinkel-Streuung gemessen [7]. Je nach der Art des zu untersuchenden Gegenstandes eignen sich dafür besonders Lichtstreuung, Röntgenbeugung oder auch Neutronenbeugung. Hier wird Röntgenbeugung mit typischen Wellenlängen  $\lambda$  von z.B. der  $\text{CuK}_\alpha$ -Linie ( $1.5 \text{ \AA}$ ) angenommen. Die Aussagen lassen sich aber auf andere Streuexperimente übertragen. Die Streuzentren, an denen die einfallenden Röntgenstrahlen gebeugt werden, sind die Elektronen in der untersuchten Probe. Es wird hier nur kohärente Streuung behandelt. Inkohärente (Compton-)Streuung trägt bei den betrachteten Winkeln nicht merklich bei. Das Interesse gilt Strukturen von einigen Atom- bzw. Moleküldurchmessern. Deshalb wird eine homogene Elektronendichte  $\rho$  ( $\bar{\rho} = \langle \rho(\vec{r}) \rangle$ ) innerhalb der Streuzentren angenommen. Mit der Korrelationsfunktion:

$$\gamma(r = |\vec{r} - \vec{r}'|) = \langle \rho(\vec{r}) - \bar{\rho} \rangle \langle \rho(\vec{r}') - \bar{\rho} \rangle \quad (7.28)$$

folgt für die Streuintensität:

$$I(q) = \frac{1}{\bar{\rho}} \int_0^{\infty} 4\pi r^2 dr \gamma(r) \frac{\sin qr}{qr} \quad (7.29)$$

oder das dazu inverse Problem:

$$\frac{\gamma(r)}{\bar{\rho}} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} q^2 dq I(q) \frac{\sin qr}{qr} \quad (7.30)$$

Diese Beziehungen zeigen den reziproken Zusammenhang zwischen dem Abstand  $r$  und dem Betrag des Streuvektors  $q$ . Daraus folgt, dass große Teilchen bei kleinen Streuvektoren und über  $q = (2\pi/\lambda) \sin \theta$  bei kleinen Streuwinkeln  $\theta$  zu beobachten sind. Die Gestalt der Streuintensität mag ein Beispiel verdeutlichen. Es werde an kugelförmigen Streuzentren mit dem Radius  $R_0$  und dem Volumen  $V$ , die in einer verdünnten Lösung vorliegen gestreut. Nur die Differenz der Elektronendichten ist für die Streuung relevant:  $\Delta\rho = (\rho - \rho_0)$ . Ist die Lösung stark verdünnt kann die Streuintensität aus der Streuung eines der kugelförmigen Streuzentren berechnet werden. Für eine Kugel ist die Streuintensität  $I_1$  (Rayleigh 1911) [8]:

$$I_1(q) = (\Delta\rho)^2 V^2 \left[ 3 \frac{\sin qR_0 - qR_0 \cos qR_0}{(qR_0)^3} \right]^2 \quad (7.31)$$

Für verschwindendes  $q$  geht  $I_1(q)$  gegen  $(\Delta\rho)^2$  (konstant). Für kleine  $q$  lässt sich  $I_1$  entwickeln und liefert:

$$I_1(q) \sim (\Delta\rho)^2 V^2 \left( 1 - \frac{1}{5} (qR_0)^2 + \dots \right) \quad (7.32)$$

Diese Beziehung entspricht der allgemeingültigen Guinier-Näherung (1939) [8]:

$$I_1(q) = (\Delta\rho)^2 e^{-q^2 R^2/3} \quad \text{mit} \quad R^2 = \langle \sqrt{r^2} \rangle \quad (7.33)$$

Die Korrelationsfunktion  $\gamma(r)$  kann bei konstanter Elektronendichtedifferenz als eine Korrelationsfunktion der besetzten und unbesetzten Volumina verstanden werden:

$$\gamma(r) = (\Delta\rho)^2 \gamma_0(r) = (\Delta\rho)^2 \frac{\langle \hat{V}(r) \rangle}{V} \quad (7.34)$$

Stellt man sich zwei übereinanderliegende kugelförmige Teilchen vor, die mit dem Abstand  $r$  gegeneinander verschoben werden, so wird das Überlappvolumen der beiden Kugeln durch  $\langle \hat{V}(r) \rangle$  gegeben. Die Änderung des Volumens ist durch  $dS \vec{r} \cos \theta$  gegeben. Der Winkel  $\theta$  ist der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und dem Richtungsvektor  $\vec{r}$ . Mittelung über alle Richtungen gibt  $|\cos \theta| = 1/2$ . Zur Änderung des Volumens trägt nur der Teil von  $\vec{r}$  der in die Kugel gerichtet ist bei, was einen weiteren Faktor 1/2 ergibt. Nach der Integration über die Oberfläche ergibt sich also:

$$\langle \hat{V}(r) \rangle = V - \frac{1}{4} S r + \dots \quad (7.35)$$

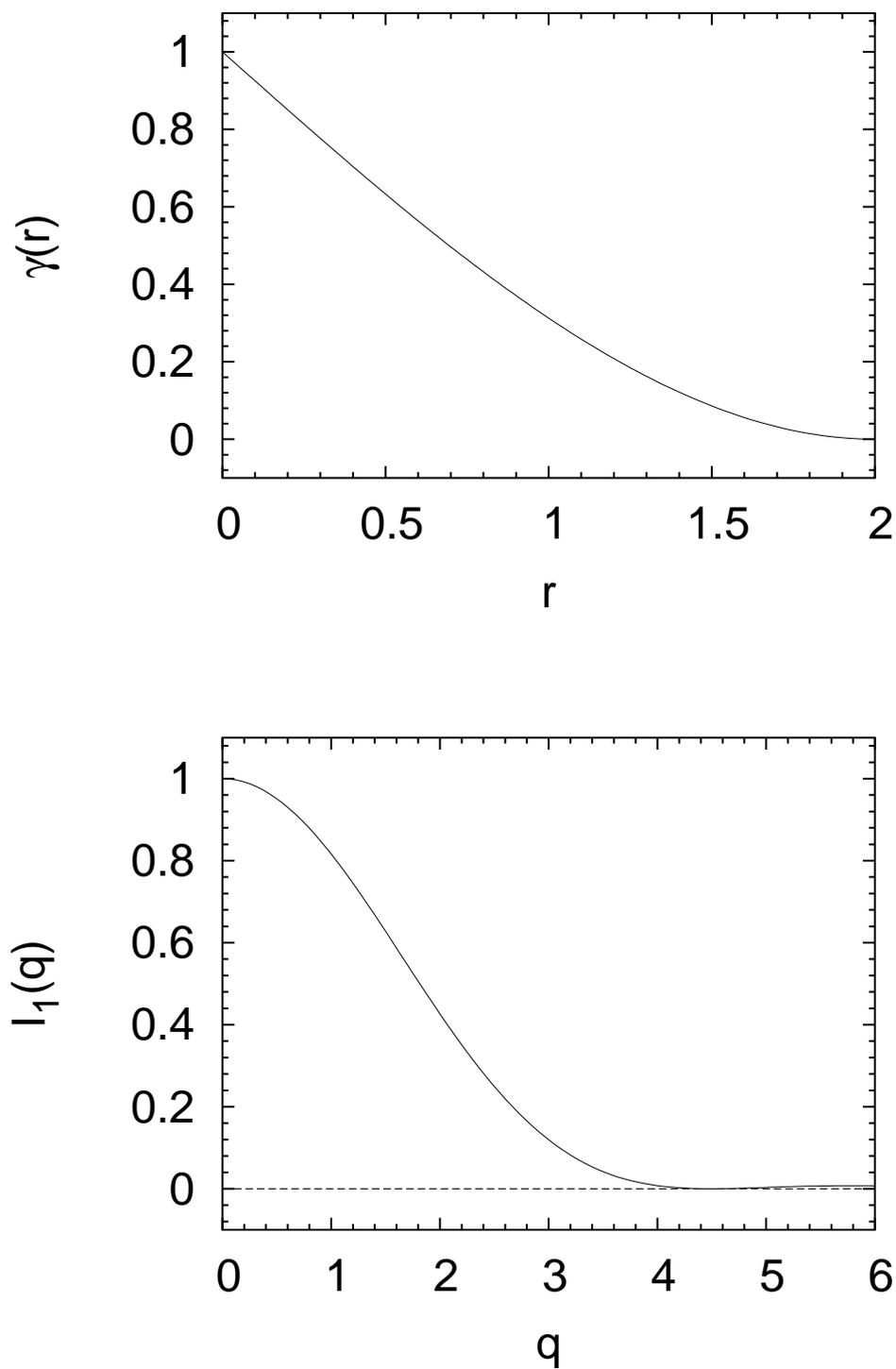


Abbildung 7.5: Oben: Die Volumenkorrelationsfunktion (s. Glg. 7.34) einer Einheitskugel mit einer identischen Kugel im Abstand  $r$ . Unten: Die Streuintensität zum obigen Beispiel nach Glg. 7.31.

Die Integration dieser Korrelationsfunktion ergibt, wenn man nur am Grenzverhalten für große  $q$  interessiert ist:

$$I_1(q) \rightarrow (\Delta\rho)^2 \frac{2\pi}{q^4} S \quad (7.36)$$

Dies ist das Porodsche Gesetz [8]. Man erhält es in gleicher Weise, wenn man Glg. 7.31 für große  $q$  nähert. Auch bei nichtpartikulären Systemen führt die vorangehende Überlegung zum gleichen Ergebnis. Die Oberfläche muss nun als innere Oberfläche interpretiert werden<sup>7</sup>.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Streuung einzelner kugelförmiger Teilchen betrachtet. Die Streuung eines Vielteilchensystems das stark verdünnt ist kann durch Summation über alle Streuintensitäten  $I_1$  berechnet werden. In dichteren Systemen wird die Streuung aus der Dichte-Dichtekorrelation nach Glg. 7.29 berechnet. In dieser Arbeit wird die Paarkorrelation (s. Glg. 7.27) zur Berechnung der Streuintensität  $S(q)$  herangezogen.

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 dr \frac{\sin qr}{qr} [g_2(r) - 1] \quad (7.37)$$

Hier ist  $\rho$  die mittlere Dichte im System. Durch die Eins auf der rechten Seite der Glg. wird die Autokorrelation, die in der Paarkorrelation nicht enthalten ist, berücksichtigt. In der Paarkorrelation werden nur Abstände  $r > 0$  gezählt.

---

<sup>7</sup>Es wurde z.B die Kleinwinkelstreuung von Kohle gemessen [9]. Abweichungen des Verhaltens von  $q$  bei großen  $q$  vom Porodschen Gesetz wurden mit einer fraktalen Dimension der inneren Oberflächen erklärt.

# Literaturverzeichnis

- [1] M.P. Allen, D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, 1990).
- [2] H. Goldstein, *Classical Mechanics* (Addision-Wesley, 1980).
- [3] H. Arndt, G. Arnold, N. Eicker, D. Fliegner, A. Frommer, R. Hentschke, F. Isalia, H. Kabrede, M. Krech, Th. Lippert, H. Neff, B. Orth, K. Schilling, W. Schroers, W. Tichy *Praxis der Informationstechnologie und Kommunikation*, 25. Jahrgang, 1/2002, hrsg. v. Hans. W. Meur (Saur Publishing, München, 2002).
- [4] I.P. Omelyan, *Comput. Phys.* **12**, 97 (1998).
- [5] R. Murty, D. Okunbor, *Parall. Comp.* **25**, 217 (1999).
- [6] S. Plimpton, *J. Comp. Phys.* **117**, 1 (1994).
- [7] G. Strobl, *The Physics of Polymers* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1997).
- [8] *Small Angle X-ray Scattering* hrsg. v. O. Glatter, O. Kratky (Academic Press, London, 1982).
- [9] H.D. Bale, P.W. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 596 (1984).

# Kapitel 8

## Theorie der Phasenseparation

Während der Simulation eines Systems, das in den instabilen Bereich des Phasenraumes gebracht wurde und sich durch spinodale Entmischung in zwei Phasen aufspaltet, erwartet man drei verschiedene Stadien [1]. Zuerst wird das System, sobald es sich im instabilen Bereich des Phasenraumes befindet, instabil gegen Dichtefluktuationen, welche eine größere Wellenlänge, als eine gewisse kritische Wellenlänge, haben. Daran anschließend entmischt sich das System, bis sich Domänen mit unterschiedlichen Dichten ausgebildet haben. Zuletzt fügen sich verschiedene Domänen zusammen oder eine bzw. mehrere Domänen verändern ihre Oberfläche, bis sich die Gleichgewichtsphasengrenze gebildet hat.

### 8.1 Anfangsstadium der spinodalen Entmischung

Die Entmischung beginnt direkt nach dem sprunghaften Absenken der Temperatur. Es wird angenommen, dass sich das System zuvor im thermodynamischen Gleichgewicht befunden hat. Der Beginn der Entmischung wird von der Cahn-Hilliard-Theorie beschrieben. Der Ordnungsparameter des Phasenübergangs ist in diesem Fall die lokale Abweichung von der mittleren Dichte  $\rho_0$ :  $c(\vec{x}, t) = \rho(\vec{x}, t) - \rho_0$ . Die freie Energie des Systems kann als Integral über die freie Energiedichte dargestellt werden. Für ein lokal-homogenes System ist die freie Energiedichte eine Funktion der Dichte  $f(c(\vec{x}))$ . Der erste nichtverschwindende Term einer Entwicklung der freien Energie bezüglich eines Gradienten in der lokalen Dichte ist  $\frac{K}{2}(\vec{\nabla}c(\vec{x}))^2$  (es gibt keinen Beitrag der linear im Gradienten ist). Dieser Term beschreibt den Beitrag der Oberflächenenergie zwischen den unterschiedlichen lokalen Dichten. Die freie Energie des Systems kann deshalb als [2]:

$$F(c(\vec{x}, t)) = \int \left[ f(c(\vec{x}, t)) + \frac{K}{2} (\vec{\nabla}c(\vec{x}, t))^2 \right] dV \quad (8.1)$$

geschrieben werden. Die Variation des Funktionals mit der Dichte ist:

$$\frac{\delta F}{\delta c} = f'(c(\vec{x}, t)) - K\vec{\nabla}^2 c(\vec{x}, t) \quad . \quad (8.2)$$

Diese Gleichung beschreibt die Änderung der freien Energie, wenn sich die lokale Abweichung von der mittleren Dichte ändert. Die Änderung der freien Energie ist die treibende Kraft der Entmischung. Für eine Erhaltungsgröße gilt immer eine Kontinuitätsgleichung.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \vec{\nabla} j \quad (8.3)$$

Weil die lokale Dichte eine Erhaltungsgröße ist, muss ihre Zeitableitung die Divergenz eines Stromes sein. Dieser Dichtestrom wird als linear im Gradienten von  $\delta F/\delta c$  angenommen<sup>1</sup>, d.h.

$$\vec{J}_c = -M\vec{\nabla} \left[ f'(c(\vec{x}, t)) - K\vec{\nabla}^2 c(\vec{x}, t) \right] \quad (8.4)$$

Vorausgesetzt, dass die Mobilität  $M$  konstant ist, folgt daraus die Cahn-Hilliard-Gleichung.

$$\frac{\partial c(\vec{x}, t)}{\partial t} = M \left[ \vec{\nabla}^2 f'(c(\vec{x}, t)) - K\vec{\nabla}^4 c(\vec{x}, t) \right] \quad (8.5)$$

Der führende Term von  $\vec{\nabla}^2 f'(c(\vec{x}, t))$  für kleine  $c(\vec{x}, t)$  ist  $(\partial^2 f/\partial c^2)|_{c=0} \vec{\nabla}^2 c(\vec{x}, t)$ . Die Lösung der resultierenden Form der Gleichung 8.5 erhält man durch Fourier-Analyse.

$$c(\vec{k}, t) = \exp [R(k)t] \quad (8.6)$$

mit

$$R(k) = -M \left( \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \right) \Big|_{c=0} k^2 - MKk^4 \quad (8.7)$$

Im instabilen Bereich des Phasenraumes ist  $(\partial^2 f/\partial c^2)|_{c=0}$  negativ. Deshalb ist  $R(k)$  für alle Wellenzahlen, die kleiner als die kritische Wellenzahl  $k_c$  sind, positiv. Diese kritische Wellenzahl ist durch

$$k_c = \sqrt{-\frac{(\partial^2 f/\partial c^2)|_{c=0}}{K}} \quad (8.8)$$

gegeben. Das System ist instabil gegen Dichtefluktuationen für die  $k < k_c$  gilt. Diese Dichtefluktuationen wachsen exponentiell an. Der maximale Verstärkungsfaktor  $R(k_m)$  hat eine Wellenzahl von  $k_m = k_c/\sqrt{2}$ . Die Abweichung der lokalen Dichte von der mittleren Dichte  $c(\vec{k}, t)$  ist durch

$$S(k, t) \propto |c(\vec{k}, t)|^2 \quad (8.9)$$

mit der Strukturfunktion verbunden [3]. Mit Glg. 8.6 wird die Strukturfunktion zu:

$$S(k, t) = S(k, 0) \exp [2R(k)t] \quad (8.10)$$

Bisher wurde lediglich der Dichtefluss, der von der Phasenseparation herrührt, betrachtet. Der gesamte Fluss im System beinhaltet zusätzlich noch einen Term aufgrund der ungeordneten thermischen Bewegung der Teilchen. Dieser Fluss kann durch einen Langevin-Term dargestellt werden, der auf der rechten Seite der Kontinuitätsgleichung (Glg. 8.3)

<sup>1</sup>Diese Näherung ist analog zum Fick'schen Gesetz.

hinzuaddiert wird. Der Langevin-Term hat einen verschwindenden Mittelwert und für die Korrelationsfunktion gilt:

$$\langle C(\vec{r}, t)C(\vec{r}', t') \rangle = -4k_B T M \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(t - t') \quad (8.11)$$

Wird dieser thermische Fluss berücksichtigt, resultiert eine Differenzialgleichung für die Strukturfunktion, die auf Cook zurückgeht [4]

$$\frac{dS(k, t)}{dt} = 2R(k) \left[ S(k, t) + \frac{Mk_B T k^2}{R(k)} \right] \quad (8.12)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist durch

$$S(k, t) = \left\{ S(k, 0) + \frac{Mk_B T k^2}{R(k)} \right\} 2R(k) \exp [2R(k)t] - \frac{Mk_B T k^2}{R(k)} \quad (8.13)$$

gegeben. Diese Gleichung wird benutzt, um den Verstärkungsfaktor zu Beginn der Simulationen zu berechnen.

Der Verstärkungsfaktor  $R(k)$  ist durch Glg. 8.7 gegeben. Aufgrund der Linearisierung von Glg. 8.5 ist er zeitunabhängig. Wie zu Beginn des Kapitels beschrieben wird jedoch erwartet, dass sich immer größere Strukturen ausbilden, bis diese schließlich Systemgröße erreichen. Die Wellenzahl der am stärksten wachsenden Fluktuation muss sich demnach zu immer kleineren Wellenzahlen verschieben, sobald die Phasenseparation begonnen hat. Langer et al. haben auch nichtlineare Terme in Glg. 8.5 berücksichtigt [5], die einen zeitabhängigen Verstärkungsfaktor bewirken. Bisher existiert jedoch keine Theorie, die die gesamte Phasenseparation beschreiben kann.

## 8.2 Diffusive Systeme

In diesem und dem folgenden Unterkapitel wird das späte Stadium der Entmischung behandelt. Zur Vereinfachung wird angenommen, dass das System aus voneinander unabhängigen Tropfen der dichten Phase besteht. Weiterhin wird angenommen, dass die Konzentration  $c$  der Lösung nahe der Sättigungskonzentration  $c_\infty$  ist, d.h.  $c - c_\infty \ll 1$ . Wird der Teilchentransport in dem System durch Diffusion getrieben, dann gilt für den Strom durch die Tropfenoberfläche eines Tropfens mit Radius  $R$  [6]:

$$j = D \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (8.14)$$

Im Gleichgewicht ist dieser Strom konstant. Wird  $j_0 = 4\pi r^2 j(r)$  in Glg. 8.14 eingesetzt und über  $r$  von  $R$  bis  $\infty$  integriert ist:

$$\frac{j_0}{4\pi} \int_R^\infty \frac{1}{r^2} dr = D(c - c_R) \quad (8.15)$$

und deshalb ist:

$$\left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R} = \frac{c - c_R}{R} \quad (8.16)$$

Die Konzentration an der Tropfenoberfläche  $c_R$  ist mit der Sättigungskonzentration durch  $c_R = c_\infty + \alpha/R$  verknüpft. Hier ist der  $1/R$ -Term ein Oberflächenbeitrag. Es wurde bis zu diesem Punkt eine Differenzialgleichung hergeleitet, die die Übersättigung  $\Delta = c - c_\infty$  mit der Tropfengröße  $R$  verknüpft.

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \left( \Delta - \frac{\alpha}{R} \right) \quad (8.17)$$

Wenn Glg. 8.17 durch  $R^* = R/R_c$  und  $t^* = t/t_c$  dimensionslos gemacht wird, kann man  $t_c \propto R_c^3$  ablesen. Daher sollte der Tropfenradius mit  $t^{1/3}$  skalieren, falls das System diffusionsgetrieben ist [6].

### 8.3 Kinetische Systeme

Wird die Teilchenbewegung durch die kinetische Energie der Teilchen bestimmt, ist der Zusammenhang zwischen  $t$  und  $R$  anders. In diesem Fall kann eine Ratengleichung für die Anzahl der Teilchen  $n$  im Tropfen bzw. Cluster aufgeschrieben werden [7]

$$\frac{dn}{dt} = g_n - l_n \quad , \quad (8.18)$$

die aus einem Gewinn- und einem Verlust-Term besteht. Der Gewinn-Term wird durch

$$g_n = n_v(t) S \left( \frac{T}{2\pi m} \right)^{1/2} \quad (8.19)$$

beschrieben. Hier ist  $n_v(t)$  die zeitabhängige Gasdichte und  $S(T/(2\pi m)^{1/2})$  der thermische Teilchenstrom durch die Oberfläche  $S$  des Clusters;  $m$  ist die Masse der Teilchen. Der Verlust-Term kann mit einer Proportionalitätskonstante  $A$  und der Volumenenergie  $\phi$  als

$$l_n = AS \exp \left[ -\frac{\phi}{T} + \frac{\alpha}{R} \right] \quad (8.20)$$

geschrieben werden. Ähnlich wie in Glg. 8.17 wird ein kritischer Tropfenradius als die stationäre Lösung von

$$\frac{dR}{dt} = \frac{n_v(t)}{n_l} \left( \frac{T}{2\pi m} \right)^{1/2} - \left( \frac{A \exp[-\phi/T]}{n_l} \right) \exp[\alpha/R] \quad (8.21)$$

definiert. Die Flüssigkeitsdichte  $n_l$  wird als konstant angenommen. Die Anzahl der Teilchen im Tropfen ist  $n = (4\pi/3)R^3 n_l$ . Deshalb folgt  $dn/dt = 3n_l dR/dt$ . Der Oberflächenbeitrag zur Gesamtenergie des Tropfens sollte für lange Zeiten klein sein, weshalb die Näherung  $\exp[\alpha/R]$  durch  $(1 + \alpha/R)$  gerechtfertigt ist. Wird die Entwicklung

$R(t) = R_c + \epsilon f(t)$  mit der Konstanten  $R_c$  und der kleinen Größe  $\epsilon$  in Glg. 8.21 eingesetzt, erhält man

$$\frac{dR(t)}{dt} = \frac{A \exp[-\phi/T]}{n_l} \left( \frac{\alpha}{R_c} - \frac{\alpha}{R(t)} \right) . \quad (8.22)$$

Wiederum werden dimensionslose Größen eingeführt, d.h.  $R^* = R/R_c$  und  $t^* = t/t_c$ . Die Zeitskala ist dann  $t_c = R_c^2 n_l / (\alpha A \exp[-\phi/T])$ . Der Radius  $R$  der Cluster skaliert in diesem Fall wie  $t^{1/2}$  [7].

# Literaturverzeichnis

- [1] J.D. Gunton, M. San Miguel, P.S. Sahni, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, hrsg. v. C. Domb, J.L. Lebowitz (Academic Press, New York, 1983), Vol. 8.
- [2] J. W. Cahn, J. Chem. Phys. **42**, 93 (1965).
- [3] F.F. Abraham, Phys. Rep. **53**, 93 (1979).
- [4] H.E. Cook, Acta Metall. **18**, 297 (1970).
- [5] J. S. Langer, M. Bar-on, H.D. Miller, Phys. Rev. A **11**, 1417 (1975).
- [6] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, J. Phys. Chem. Solids **19**, 35 (1961).
- [7] R.C. Desai, S.W. Koch, F.F. Abraham, Physica **118A**, 136 (1983).

# Kapitel 9

## Molekulardynamik Experimente zur spinodalen Entmischung

In diesem Kapitel werden zwei Molekulardynamik-Experimente zur spinodalen Entmischung diskutiert. In beiden Experimenten wird das betrachtete System bei der kritischen Dichte zunächst solange simuliert, bis es sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die Temperatur beider Systeme ist dabei oberhalb der kritischen Temperatur. Die Temperatur wird mit dem Berendsen Thermostaten kontrolliert. Nachdem die Systeme sich im Gleichgewicht befinden, wird die Zieltemperatur des Thermostaten gesenkt. Die darauffolgende Temperaturänderung vollzieht sich innerhalb weniger Molekulardynamik-Schritte ( $< 100$ )<sup>1</sup>. Danach werden die Simulationen solange weitergeführt, bis sich ein Zweiphasen-System mit einer einzigen Grenzfläche gebildet hat. Beim Lennard-Jones-System werden 200.000 Zeitschritte oder 2.000 Lennard-Jones-Zeiteinheiten gebraucht. Diese Rechnung dauert etwa 400 *h* auf 48 ALiCE-Prozessoren. Das Wasser-System benötigt für die Entmischung  $\sim 120.000$  Zeitschritte oder 120 ps. Diese Simulation wurde auf einem Dual-G5-Computer auf zwei 2GHz Prozessoren gerechnet und dauert etwa 1.000 *h*.

### 9.1 Spinodale Entmischung in Lennard-Jones-Fluiden\*

Abb. 9.1 zeigt den Entmischungsvorgang, der auf das Absenken der Temperatur von  $T=1.4$  auf  $T=1.0$  bei einer Dichte von  $\rho=0.35$  folgt. Die Abb. zeigt die Verteilung der lokalen Dichte an unterschiedlichen Zeitpunkten auf einer logarithmischen Zeitskala. Die anfänglich scharfe Gaußverteilung verbreitert sich, bis sie sich in zwei Gaußverteilungen mit separaten Maxima aufteilt, die zur Flüssig- und zur Gasphase gehören. Die Dichteverteilung wird berechnet, indem an beliebigen Positionen die Anzahl der Teilchen in

---

<sup>1</sup>Bei Testrechnungen an Lennard-Jones-Systemen mit 90.000 Teilchen konnte kein Einfluss des Thermostaten auf die Dynamik der Phasenseparation nachgewiesen werden.

\*Dieses Kapitel folgt Referenz [1].

einem Radius von 5 Lennard-Jones-Längeneinheiten gezählt werden. Jede der Teilkurven in Abb. 9.1 wurde aus  $10^6$  unterschiedlichen Positionen berechnet.

Die Abbildungen 9.6 und 9.7 illustrieren die lokale Dichte im System an verschiedenen Zeitpunkten. Der obere a) und mittlere Teil b) der Abb. 9.6 zeigt die anfänglichen Inhomogenitäten in der Dichteverteilung. Im unteren Teil c), 250 Lennard-Jones-Zeiteinheiten nach dem Absenken der Temperatur, sieht man ein Netzwerk von *Gasblasen* (Bereiche geringer Dichte), welches sich, wie in Abb. 9.7 gezeigt, im Laufe der Zeit weiterentwickelt. Zum Ende der Simulation, nach etwa 2000 Lennard-Jones-Zeiteinheiten, haben sich die Blasen vergrößert und/oder sind zusammengewachsen, bis sich ein Bereich geringer Dichte gebildet hat.

Für die weitere Analyse wird die Strukturfunktion nach Glg. 7.37 berechnet. Die Abb.

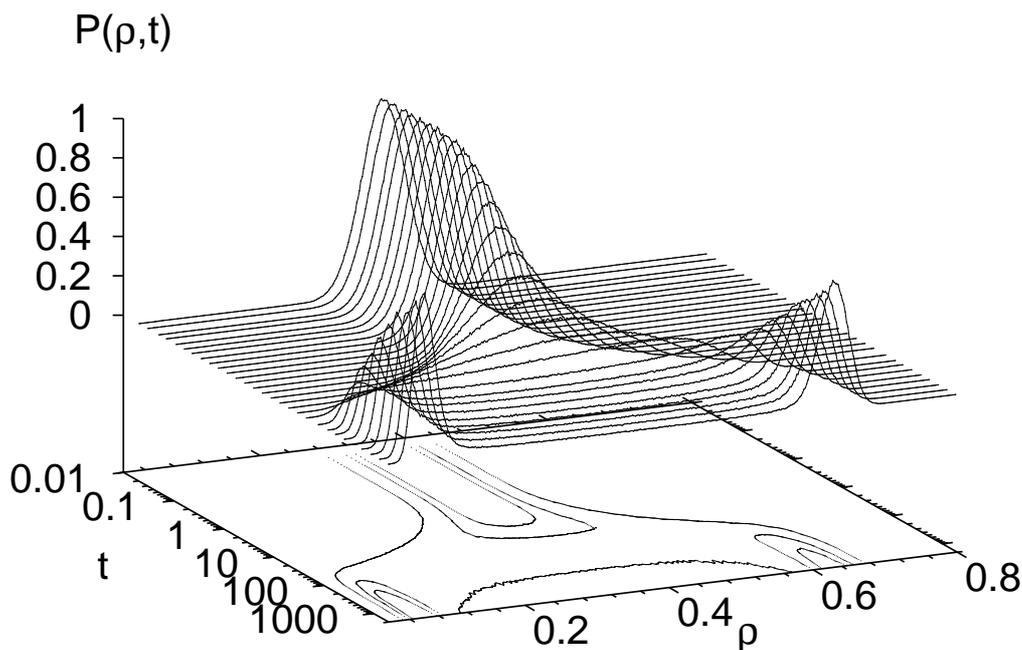


Abbildung 9.1: Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Dichte in dem System nach dem schlagartigen Absenken der Temperatur. Es wurde die Wahrscheinlichkeit, an einer beliebigen Position im System eine gewisse lokale Dichte, gemittelt über eine Kugel mit einem Durchmesser von 5 Lennard-Jones-Längeneinheiten, zu finden, berechnet. Der Peak bei einer Dichte von  $\rho=0.35$ , zeigt die Dichteverteilung zu Beginn, während die beiden Peaks bei 0.06 sowie 0.63 den Endzustand zeigen, in dem Gas und Flüssigkeit im Gleichgewicht sind.

9.2 zeigt die radiale Strukturfunktion  $S(k, t)$  zu verschiedenen Zeiten nach der Temperaturabsenkung. In allen Graphen ist bei  $k \simeq 2\pi$  ein gemeinsamer Peak zu sehen, der dem nächsten Nachbarabstand entspricht. Die immer größer werdenden Strukturen, wie in Abb. 9.6 und 9.7 gezeigt, spiegeln sich im wachsenden Kurvenscheitel wieder, der sich bei entsprechend kleinen  $k$ -Werten ausbildet. Dies ist der Peak, der im Folgenden näher untersucht wird. Um den Verstärkungsfaktor zu erhalten wird zunächst die Mobilität  $M$  mit Glg. 7.26 und  $D = k_B T M$  berechnet. Die Mobilität nach dem Absenken der Temperatur ist  $M=0.36$ . Nach Glg. 8.13 erhält man für den Verstärkungsfaktor zur Zeit  $t=5.82$  die in Abb. 9.3 dargestellten Werte. Bis zu diesem Zeitpunkt hat sich die Dichteverteilung noch nicht verändert. Der Verstärkungsfaktor ist, für Wellenvektoren deren Betrag kleiner als  $k_c=0.8$  ist, positiv. Daraus folgt, dass das System instabil gegenüber Dichtefluktuationen mit diesen Wellenvektoren ist. Die  $k$ -Abhängigkeit des Verstärkungsfaktors  $R(k)$  entspricht nicht der  $k$ -Abhängigkeit in Glg. 8.6 (s. den Einsatz in Abb. 9.3). In dieser Hinsicht stimmen die Daten mit denen aus Abb. 25 in Ref. [2] überein. Andererseits wird diese  $k$ -Abhängigkeit im Experiment nachgewiesen [3]. Möglicherweise ist der Grund in

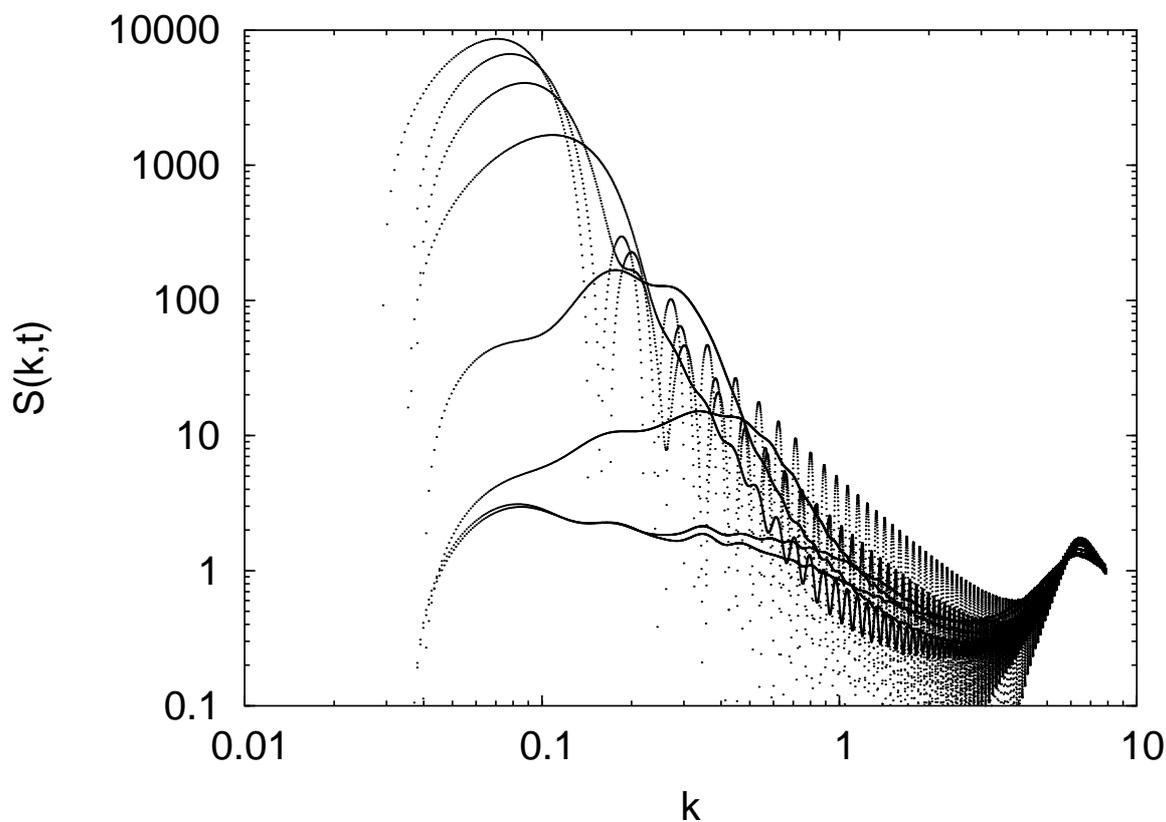


Abbildung 9.2: Die Strukturfunktion  $S(k, t)$  als Funktion des Betrages des Wellenzahlvektors  $k$  zu verschiedenen Zeitpunkten. Von oben nach unten  $t = 800, 600, 400, 250, 55, 13, 1, 0$ .

dem begrenzten  $k$ -Bereich, der vom Experiment abgedeckt wird, zu finden. Experimentell wird lediglich der Bereich, in dem  $R(k)$  positiv ist, gemessen. In Abb. 9.4 wird das Skalenverhalten des Anwachsens der Bereiche unterschiedlicher Dichte studiert. Der obere Teil der Abb. zeigt die Position des Maximums der Strukturfunktion  $k_{max}$  als Funktion der Zeit. Die Geraden zeigen ein Skalenverhalten mit  $k_{max} \sim t^{-1/2}$  bzw. mit  $k_{max} \sim t^{-1/3}$ , wie im vorherigen Kapitel diskutiert, an. Insgesamt gesehen gibt das Potenzgesetz mit einem Exponenten von  $-1/3$  das Skalenverhalten im späten Stadium der Entmischung gut wieder. Der Übergang vom Verhalten zu Beginn der Entmischung zu dem Verhalten im späten Stadium der Entmischung beinhaltet natürlicherweise einen Bereich, in dem  $k_{max} \sim t^{-1/2}$  gilt. Wenn das Zeitintervall der Simulation nicht groß genug ist, kann man fälschlicherweise annehmen, dass  $k_{max} \sim t^{-1/2}$  das Skalenverhalten im späten Stadium der Entmischung beschreibt. Der untere Teil der Abb. 9.4 zeigt dieselbe Analyse mit dem Abstand, bei dem die Paarkorrelation zuerst den Wert eins annimmt, anstelle der Position des Maximums der Strukturfunktion. Die beiden Geraden zeigen das Verhalten  $r_i \sim t^{1/2}$  bzw.  $r_i \sim t^{1/3}$ . In Übereinstimmung mit dem oberen Teil der Abbildung findet man das  $r_i \sim t^{1/3}$  Verhalten im späten Stadium der Entmischung. Die Abweichung von diesem Ver-

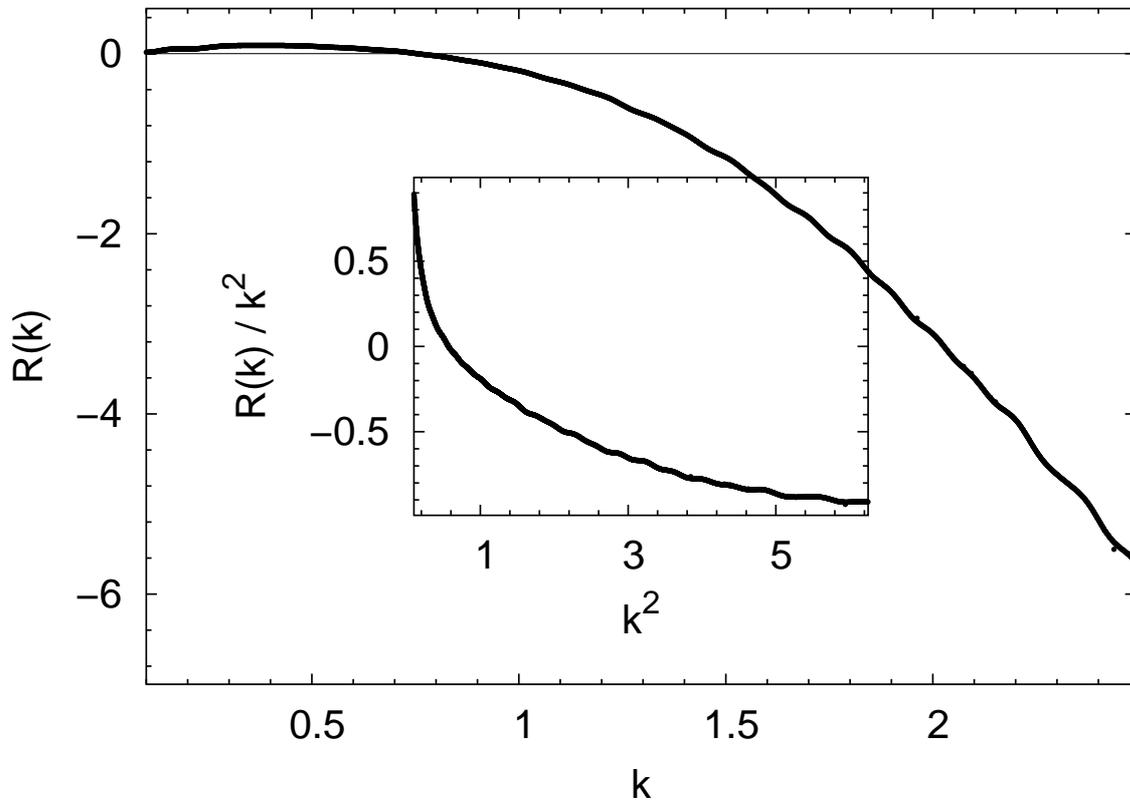


Abbildung 9.3: Der Verstärkungsfaktor  $R(k)$  berechnet nach Glg. 8.13 zum Zeitpunkt  $t=5.82$  als Funktion des Wellenzahlvektor-Betrages.

halten für späte Zeiten nach  $t=800$  kann mit der endlichen Systemgröße erklärt werden.

Die Strukturfunktionen zum Zeitpunkt  $t=13.55$  und  $t=250$  in Abb. 9.2 befolgen Porods Gesetz,  $S(k) \sim 1/k^4$ , für große  $k$  ( $k \simeq 1$ ), wohingegen das Verhalten der Strukturfunktionen zu späteren Zeiten durch Oszillationen, die von der endlichen Systemgröße herrühren, verborgen bleibt. Dennoch sollten diese Oszillationen das Langzeitverhalten in Abb. 9.4 nicht beeinflussen, wie auch der Vergleich der  $t$  Abhängigkeit von  $r_i$  und  $k_{max}$  zeigt. Zusätzlich wurde untersucht welchen Effekt verschiedene vernünftige Fortsetzungen der Paarkorrelation über die Hälfte der Länge der Simulationsschachtel hinaus auf Abb. 9.4 haben. Es konnte jedoch keine signifikante Abweichung vom Langzeitverhalten  $\sim t^{-1/3}$  beobachtet werden.

Die Abb. 9.5 zeigt die skalierte Strukturfunktion  $F(x) = k_{max}^3 S(k)$ , mit  $x = k/k_{max}$ , in verschiedenen Zeitintervallen. Es kann abgelesen werden, dass die angewandte Art der Skalierung in den Intervallen, in denen die Daten mit  $k_{max} \sim t^{-1/2}$  bzw.  $k_{max} \sim t^{-1/3}$  übereinstimmen, gut erfüllt ist (die oberen beiden sowie die unteren beiden Abbildungen beinhalten vergleichbare Zeitintervalle). Während dies für das Langzeitverhalten  $k_{max} \sim t^{-1/3}$  nicht erstaunlich ist, so zeigt es für das  $k_{max} \sim t^{-1/2}$ -Intervall, dass dieses Verhalten nicht nur einem Einschwenken auf das  $-1/3$ -Verhalten entspricht, sondern seine eigene physikalische Bedeutung, die einem Wachstumsgesetz entspricht, hat. In den Ref. [4, 5] wird ein Exponent für das Wachstumsverhalten der Bereiche unterschiedlicher Dichte im späten Stadium der Entmischung aus isothermen Molekulardynamik-Simulationen abgeleitet. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass es ein kinematisches Skalierungsintervall gibt (Exponent  $-1/2$ ) aber dass es lediglich ein temporäres Intervall ist. Das asymptotische Skalierungsverhalten ist diffusiv. Der Wachstumsexponent ist auch in diesem Fall  $1/3$  wie er bereits aus isoenergetischen Simulationen spinodaler Entmischung abgeleitet wurde.

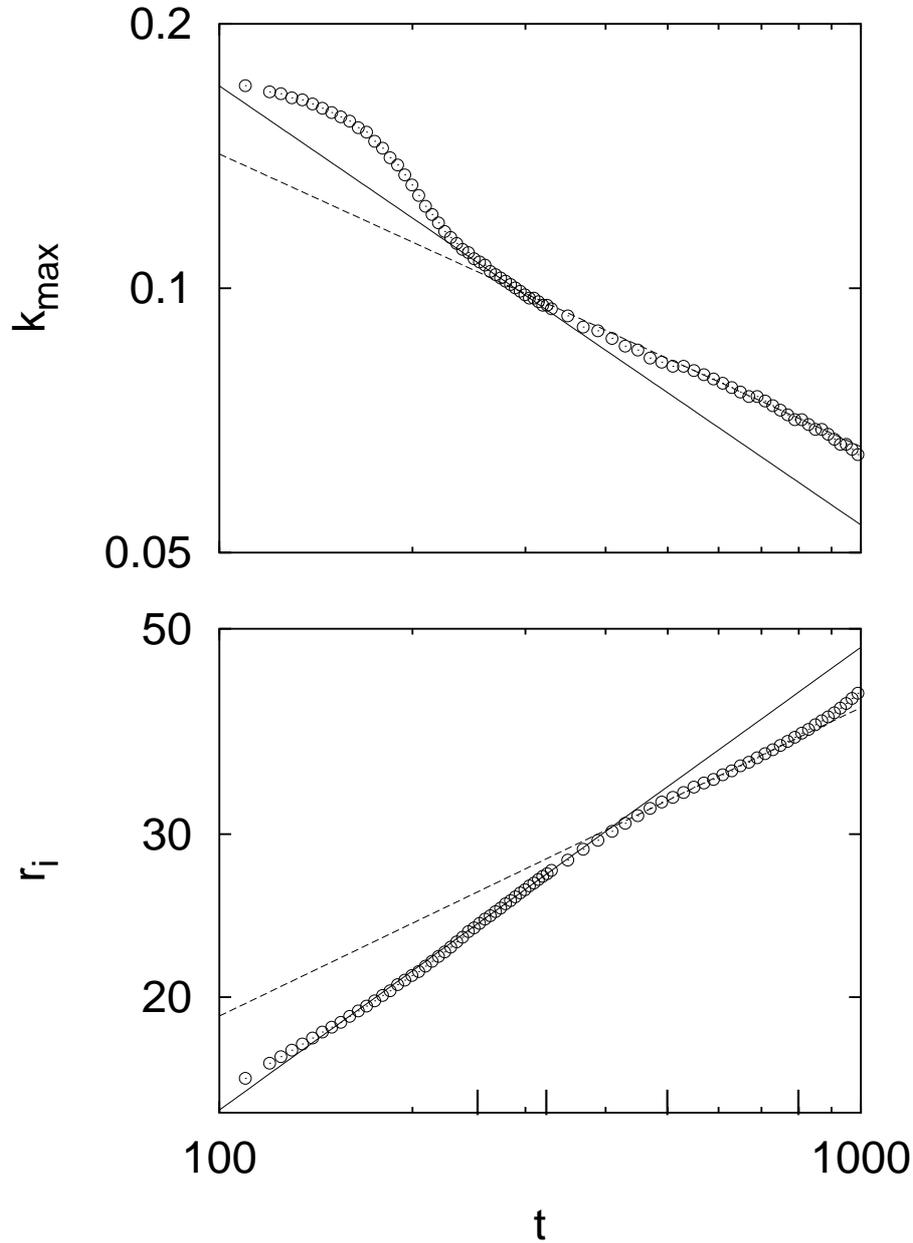


Abbildung 9.4: Oben: Die Position des Maximums der Strukturfunktion  $k_{max}$  als Funktion der Zeit  $t$ . Die Geraden entsprechen den beiden im Text erklärten Potenzgesetzen, d.h.  $k_{max} \sim t^{-1/2}$  (durchgezogene Gerade) und  $k_{max} \sim t^{-1/3}$  (gestrichelte Gerade). Unten: Der Abstand  $r_i$ , bei dem die Paarkorrelation eins wird, als Funktion der Zeit. Die durchgezogenen Geraden entsprechen wiederum den erwähnten Potenzgesetzen, d.h.  $r_i \sim t^{1/2}$  (durchgezogene Gerade) und  $r_i \sim t^{1/3}$  (gestrichelte Gerade).

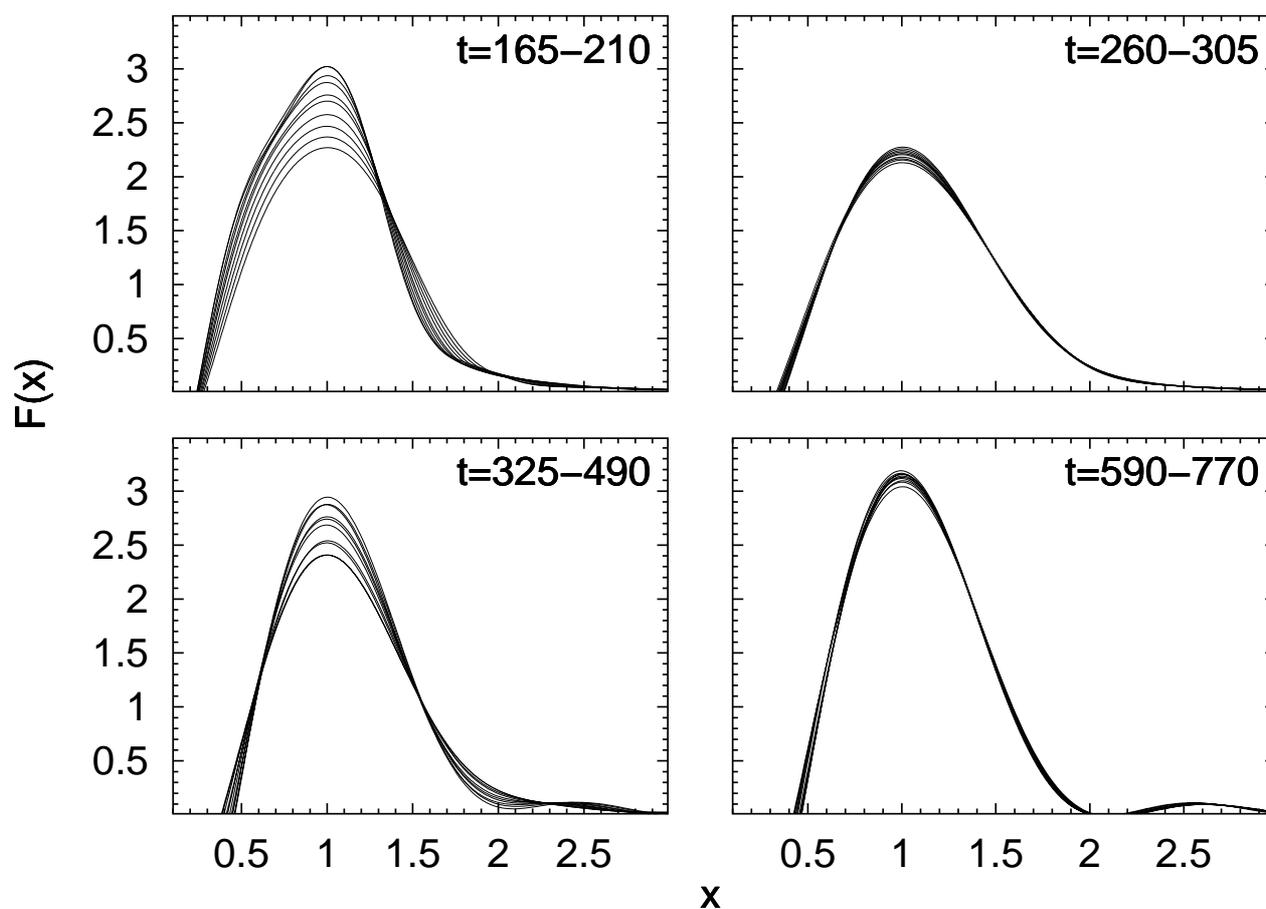


Abbildung 9.5: Die skalierte Strukturfunktion  $F(x) = k_{max}^3 S(k)$  als Funktion von  $x = k/k_{max}$  in den angegebenen Zeitintervallen. Die rechts abgebildeten Zeitintervalle sind in Abb. 9.4 durch vertikale Markierungen auf der Zeitachse angedeutet.

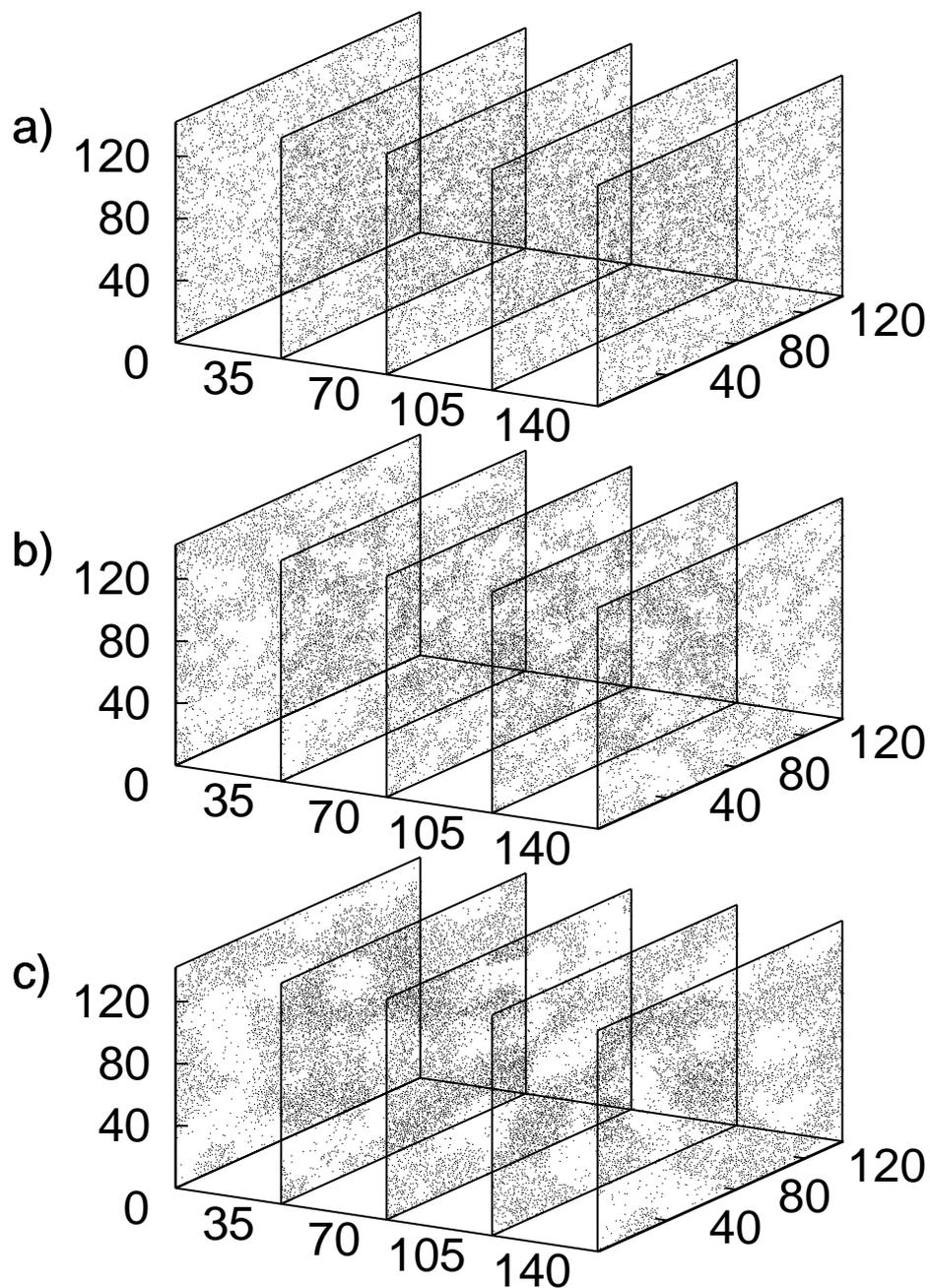


Abbildung 9.6: Die lokale Dichteverteilung im System an drei verschiedenen Zeitpunkten. Die abgebildeten Scheiben haben eine Dicke von 0.5; die Punkte zeigen die Positionen einzelner Teilchen. Die Momentaufnahmen zeigen das System bei a) 13, b) 55 und c) 250 Lennard-Jones-Zeiteinheiten nach dem Absenken der Temperatur.

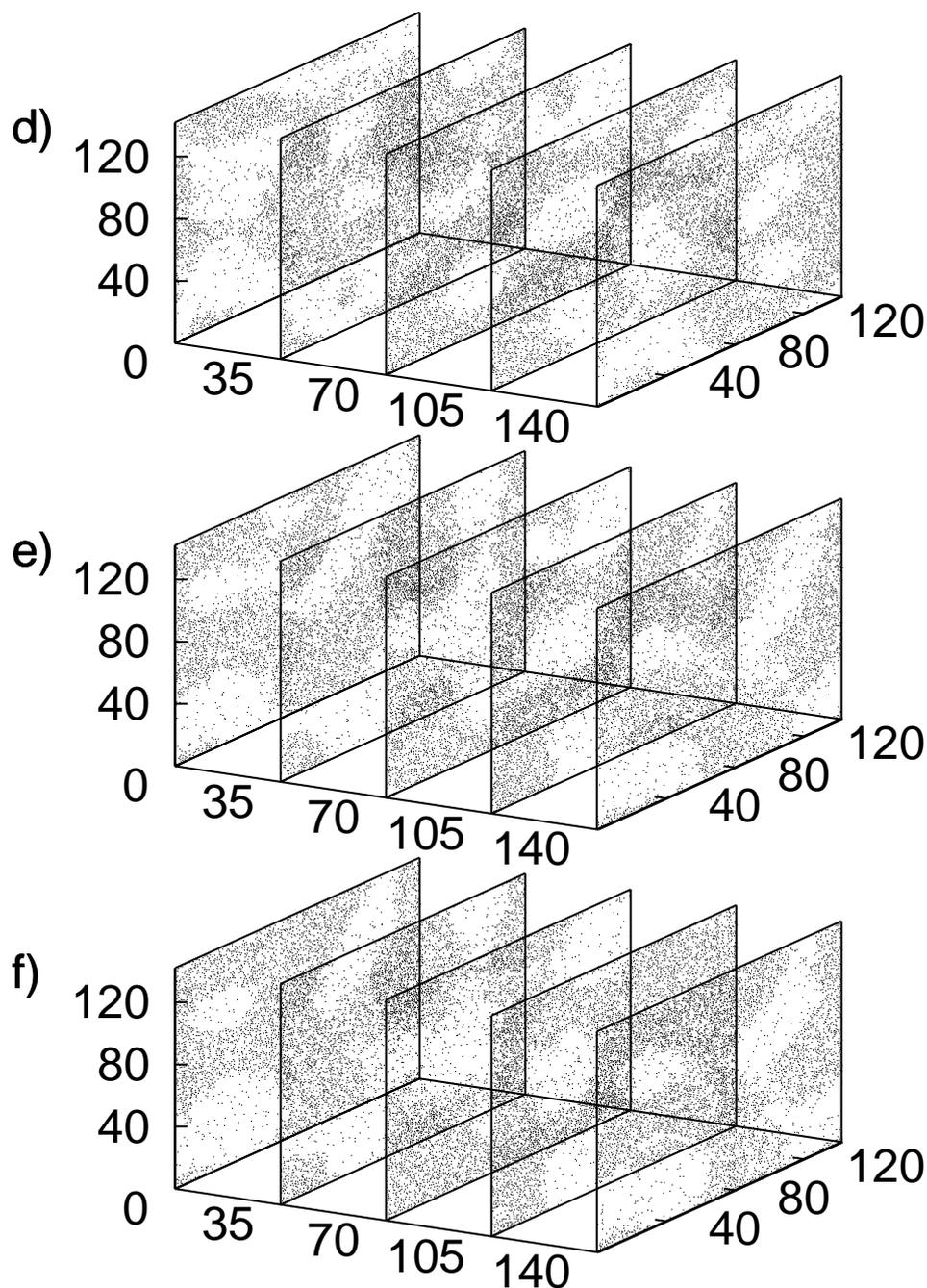


Abbildung 9.7: Die lokale Dichteverteilung im System an drei verschiedenen Zeitpunkten. Abgebildet sind Momentaufnahmen bei d) 400, e) 600 und f) 800 Lennard-Jones-Zeiteinheiten nach dem Absenken der Temperatur.

## 9.2 Spinodale Entmischung von Wasser

Das Wassersystem wird von 700 K bei einer Dichte von  $0.3 \text{ g/cm}^3$  auf eine Temperatur von 500 K schlagartig abgekühlt. Die Abb. 9.8 illustriert den einsetzenden Entmischungsvorgang. Die lokale Dichteverteilung wurde durch eine Nachbarzählung in einer  $12 \text{ \AA}$  großen Kugel an  $10^6$  willkürlich ausgewählten Positionen berechnet. Aus den Maxima der Dichteverteilung bei großen  $t$  lassen sich die Gasdichte zu  $0.008 \text{ g/cm}^3$  und die Flüssigkeitsdichte zu  $0.75 \text{ g/cm}^3$  ablesen. Die erhaltenen Werte liegen im erwarteten Bereich (s. Referenz [6]). Die Abb. 9.13 und 9.14 zeigen jeweils fünf Scheiben aus der Simulationsschachtel an sechs verschiedenen Zeitpunkten. Die Schwerpunktkoordinaten der Wassermoleküle in den Scheiben sind durch Punkte markiert. Die Abb. geben einen räumlichen Eindruck von der lokalen Dichte während des Entmischungsvorgangs. Die ersten drei Teilabbildungen, an den Zeitpunkten  $t = 10, 15$  und  $30 \text{ ps}$ , zeigen, dass sich aus anfänglichen Inhomogenitäten entwickelnde Netzwerk von Gasblasen. Der Teil a) von Abb. 9.13 zeigt einen Zeitpunkt an dem sich die anfängliche Gaußverteilung in Abb. 9.8 sichtbar verbreitert hat. Die Abb.

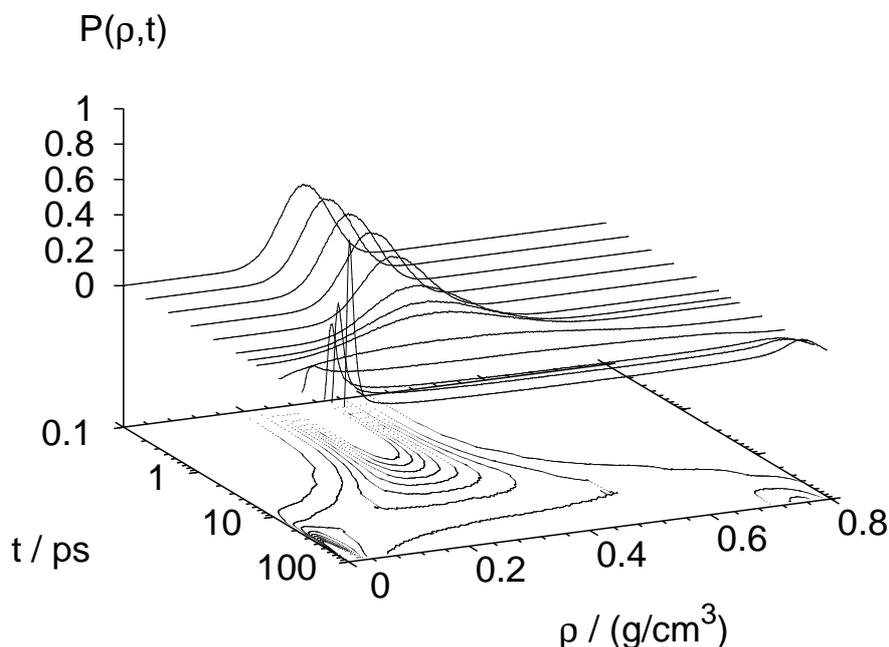


Abbildung 9.8: Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der lokalen Dichte im System nach dem schlagartigen Absenken der Temperatur. Es wurde die Wahrscheinlichkeit, an einer beliebigen Position im System eine gewisse Dichte, gemittelt über eine Kugel mit  $12 \text{ \AA}$ -Durchmesser, zu finden, berechnet. Der Peak zu Beginn bei  $0.3 \text{ g/cm}^3$  zeigt die Dichteverteilung zu Beginn, während die beiden Peaks bei  $0.008$  und  $0.75 \text{ g/cm}^3$  den Endzustand zeigen, in dem Gas und Flüssigkeit im Gleichgewicht sind.

9.14 zeigt das System an drei Zeitpunkten während des späten Stadiums der Entmischung ( $t = 40, 60, 80$  ps). Der mittlere Teil e) ist gerade in dem später identifizierten Skalierungsintervall. Im unteren Teil der Abb. sind die Bereiche unterschiedlicher Dichte größtenteils zusammengewachsen. Nach etwa 120 ps wird sich eine zusammenhängende Gasblase gebildet haben. In Abb. 9.9 ist die für die weitere Analyse benötigte Strukturfunktion an den Zeitpunkten, die in den Abb. 9.13 und 9.14 ausgesucht wurden, dargestellt. Der allen Strukturfunktionen gemeinsame Peak bei  $k \simeq 2.5 \text{ 1/\AA}$  korrespondiert zu einer Wellenlänge von etwa  $2.7 \text{ \AA}$ . Dies entspricht dem mittleren  $O - O$ -Abstand (vgl. auch Abb. 4.7). An den beiden letzten hier dargestellten Zeitpunkten haben sich bereits so große Strukturen ausgebildet, dass das Verhalten der Strukturfunktion für  $k \simeq 1$  durch starke Oszillationen verdeckt wird. An den anderen Zeitpunkten befolgen die Strukturfunktionen Porods Gesetz,  $S(k) \sim 1/k^4$ , für große  $k$  ( $k \simeq 1$ ). Für kleine  $k$  bilden sich mit der Zeit immer stärkere Kurvenscheitel aus, die den im System wachsenden Strukturen entsprechen. Aus der Strukturfunktion wurde nach Glg. 8.13 der Verstärkungsfaktor  $R(k)$  am Zeitpunkt  $t = 1.5$  ps berechnet. Die hierfür benötigte Mobilität wurde aus der Simulation nach Glg. 2.1 zu  $30 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  berechnet. Experimentell bekannt ist die Diffusionskonstante bei überkritischen Bedingungen:  $T = 673 \text{ K}$   $D \sim 120 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  [7].

Um einen besseren Vergleich mit dem Lennard-Jones-Experiment zu ermöglichen, werden die Lennard-Jones-Parameter für Argon benutzt. Die Lennard-Jones-Längeneinheit

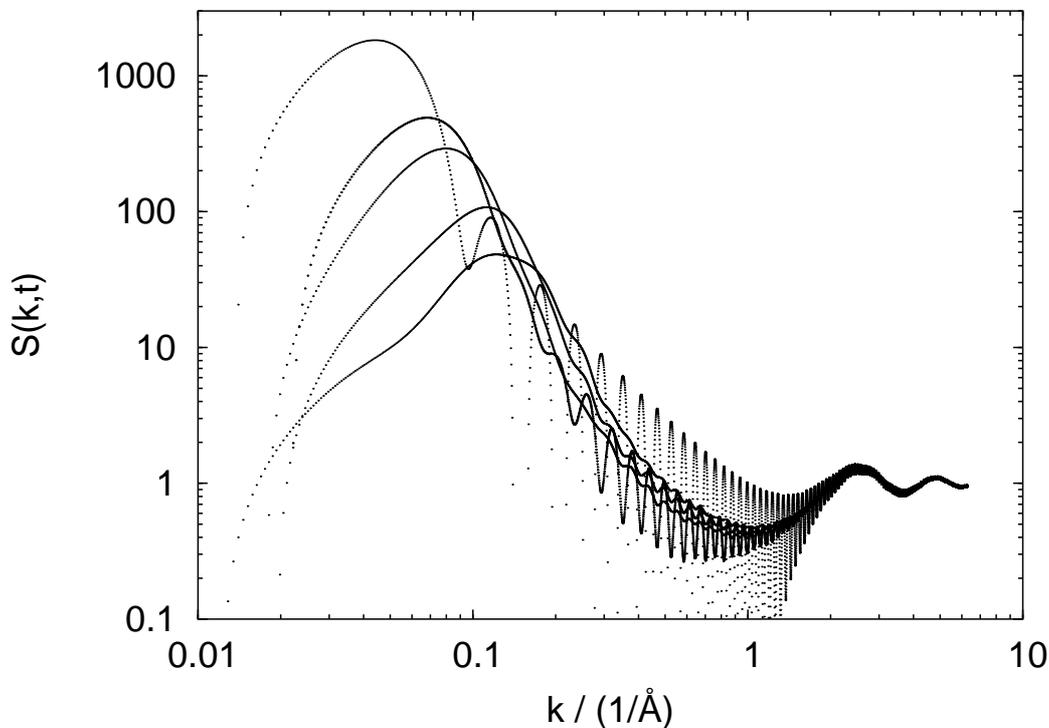


Abbildung 9.9: Die Strukturfunktion als Betrag des Wellenzahlvektors  $k$  zu verschiedenen Zeitpunkten. Von oben nach unten  $t = 10, 15, 30, 40, 60, 80$  ps.

entspricht bei Argon  $3.405 \text{ \AA}$  und die Zeiteinheit  $2.16 \text{ ps}$  [8]. Die Mobilität von Argon bei  $T = 1.0$  ist demnach  $\sim 20 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  und damit von einer ähnlichen Größe wie die Mobilität von Wasser bei  $T = 500 \text{ K}$ . Die kritische Wellenzahl  $k_c$  von Argon ist etwa  $0.22 \text{ 1/\AA}$ , berechnet an einem mit  $t \simeq 12 \text{ ps}$  wesentlich späteren Zeitpunkt. Der maximale Verstärkungsfaktor von Argon beträgt etwa  $0.027 \text{ 1/ps}$ . Der maximale Verstärkungsfaktor von Wasser ist etwa  $0.3 \text{ 1/ps}$ . Die maximal verstärkte Wellenlänge ist bei Wasser  $\simeq 20 \text{ \AA}$  und bei Argon  $\simeq 50 \text{ \AA}$ . Daraus lässt sich schließen, dass Dichtefluktuationen in instabilem Wasser schneller anwachsen als in Argon. Zusätzlich werden Fluktuationen schon mit einer kleineren Wellenlänge positiv verstärkt. Die  $k$ -Abhängigkeit des Verstärkungsfaktors ist im Fall von Wasser qualitativ wie erwartet. Es gibt einen  $k$ -Bereich, in dem Dichtefluktuationen verstärkt werden und es gibt eine maximal verstärkte Wellenlänge. Der Zusammenhang  $R(k)/k^2$  mit  $k^2$  ist, wie auch beim Lennard-Jones-Potenzial, nicht wie erwartet. Bei Wasser ist  $k_m = k_c/\sqrt{2}$  schlechter als beim Lennard-Jones-Potenzial erfüllt. Dass Wasser insgesamt stärker von der Theorie für die Dynamik der Phasenseparation abweicht, lässt sich vermutlich durch einen stärkeren Einfluss der nichtlinearen Terme in Glg. 8.5 erklären. Durch den größeren Verstärkungsfaktor und die kleinere kritische Wellenlänge ist die Dynamik bei Wasser wesentlich schneller als beim Lennard-Jones-System. Mit Abb. 9.11 wird das späte Stadium der Entmischung untersucht. In der Abb. ist im oberen Teil das Maximum der Strukturfunktion als Funktion der Zeit doppeltloga-

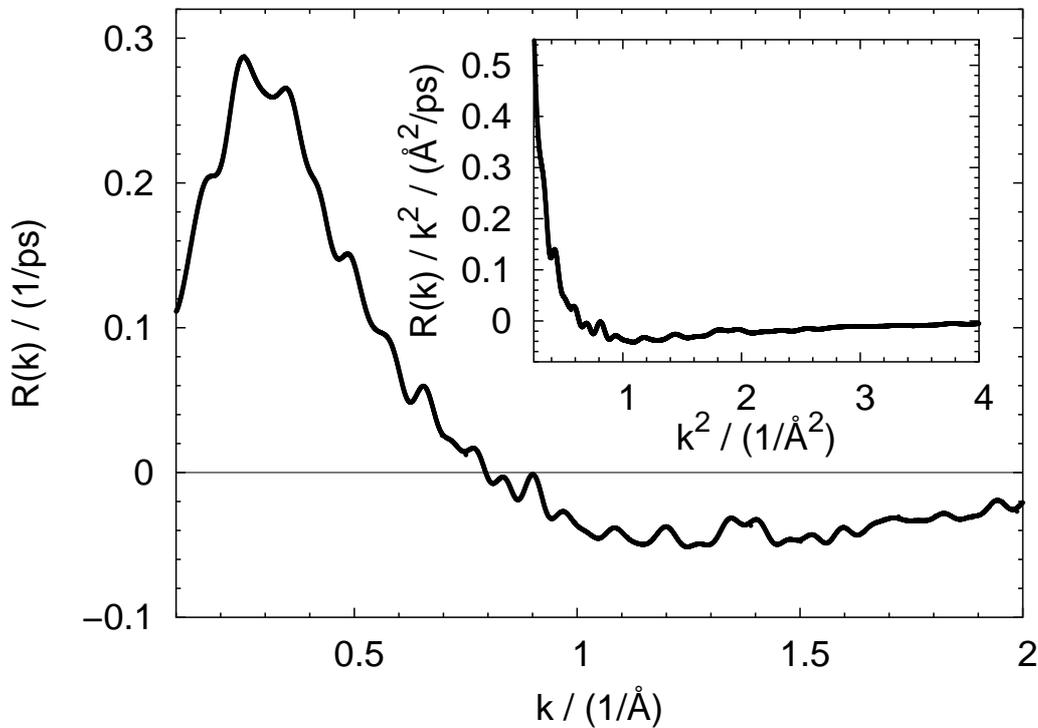


Abbildung 9.10: Der Verstärkungsfaktor  $R(k)$  berechnet nach Glg. 8.13 zum Zeitpunkt  $t = 1.5 \text{ ps}$  als Funktion des Wellenzahlvektor-Betrages.

rithmisch aufgetragen. Die eingezeichnete Gerade gibt das Verhalten des Maximums der Strukturfunktion etwa 30 ps nach dem Abkühlen wieder. Die Gerade entspricht einem  $k_{max} \sim t^{-0.6}$ -Verhalten. Im unteren Teil der Abb. ist der Abstand, bei dem die Paar-korrelationsfunktion zuerst den Wert eins erreicht  $r_i$ , gegen  $t$  aufgetragen. Dem oberen Teil der Abb. entsprechend gibt ein  $t \sim t^{0.6}$ -Verhalten den Verlauf gut wieder. Wie im Lennard-Jones-System zeigt sich eine Abweichung von diesem Verhalten, das durch die Systemgröße erklärt werden kann, zuerst bei  $r_i(t)$ . In der Abb. 9.12 ist das Skalierungsverhalten der Strukturfunktion nach  $F(x) = k_{max}^3 S(k)$  mit  $x = k/k_{max}$  in drei Zeitbereichen dargestellt. Das mittlere Zeitintervall ist auch in Abb. 9.11 auf der  $t$ -Achse im unteren Teilbild angedeutet. In diesem mittleren Intervall zeigt die Strukturfunktion ein deutlicheres Skalierungsverhalten als in den beiden anderen Bereichen. Das mittlere Zeitintervall ist deutlich größer als die ihn umgebenden Intervalle. Die skalierten Strukturfunktionen sind allerdings in allen drei Bereichen recht ähnlich. Es ist nicht klar, ob der Grund für die Verschlechterung des Skalierungsverhaltens im letzten Zeitbereich mit der Systemgröße zusammenhängt oder ob es eine physikalische Ursache hierfür gibt. Von Grant und Elder wurde gezeigt, dass der abschließende Exponent für das Anwachsen der Bereiche unterschiedlicher Dichte  $\leq 1/2$  sein muss [9]. Dass hier ein Exponent  $\geq 1/2$  gefunden wurde könnte darauf hindeuten, dass dieser Exponent, wie der Exponent von  $1/2$  beim Lennard-Jones-Potenzial, lediglich temporär gilt. Eine endgültige Antwort auf die Frage, welcher Exponent das Anwachsen der Bereiche unterschiedlicher Dichte bei der spinodalen Entmischung von Wasser beschreibt, kann wohl nur durch die Simulation eines größeren Systems beantwortet werden.

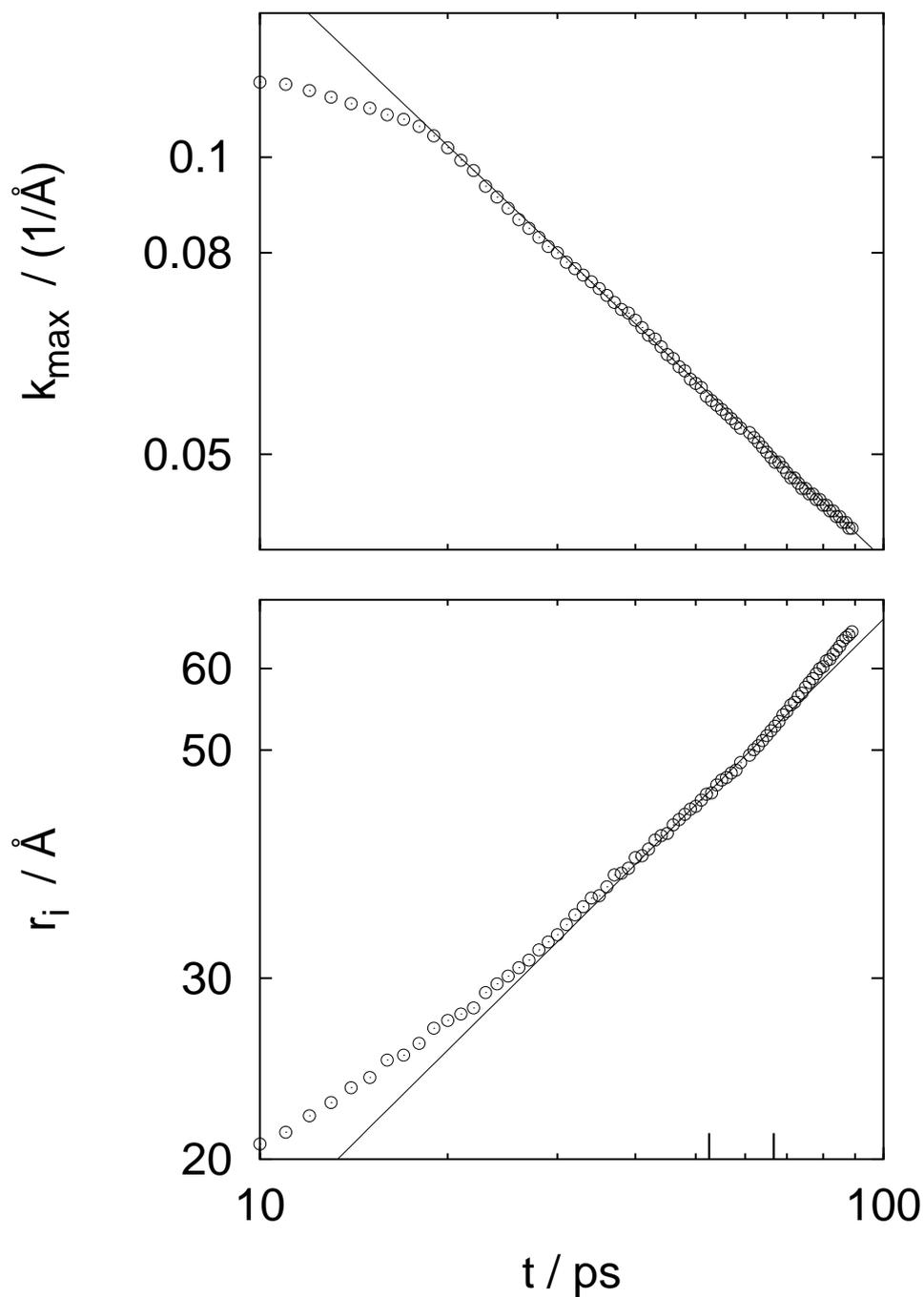


Abbildung 9.11: Oben: Die Position des Maximums des Strukturfaktors  $k_{\max}$  als Funktion der Zeit. Die Gerade zeigt ein Potenzgesetz  $k_{\max} \sim t^{-0.6}$ . Unten: Der Abstand, bei dem die Paarkorrelationsfunktion eins wird  $r_i$ , als Funktion der Zeit. Die Gerade zeigt ein Potenzgesetz  $r_i \sim t^{0.6}$ .

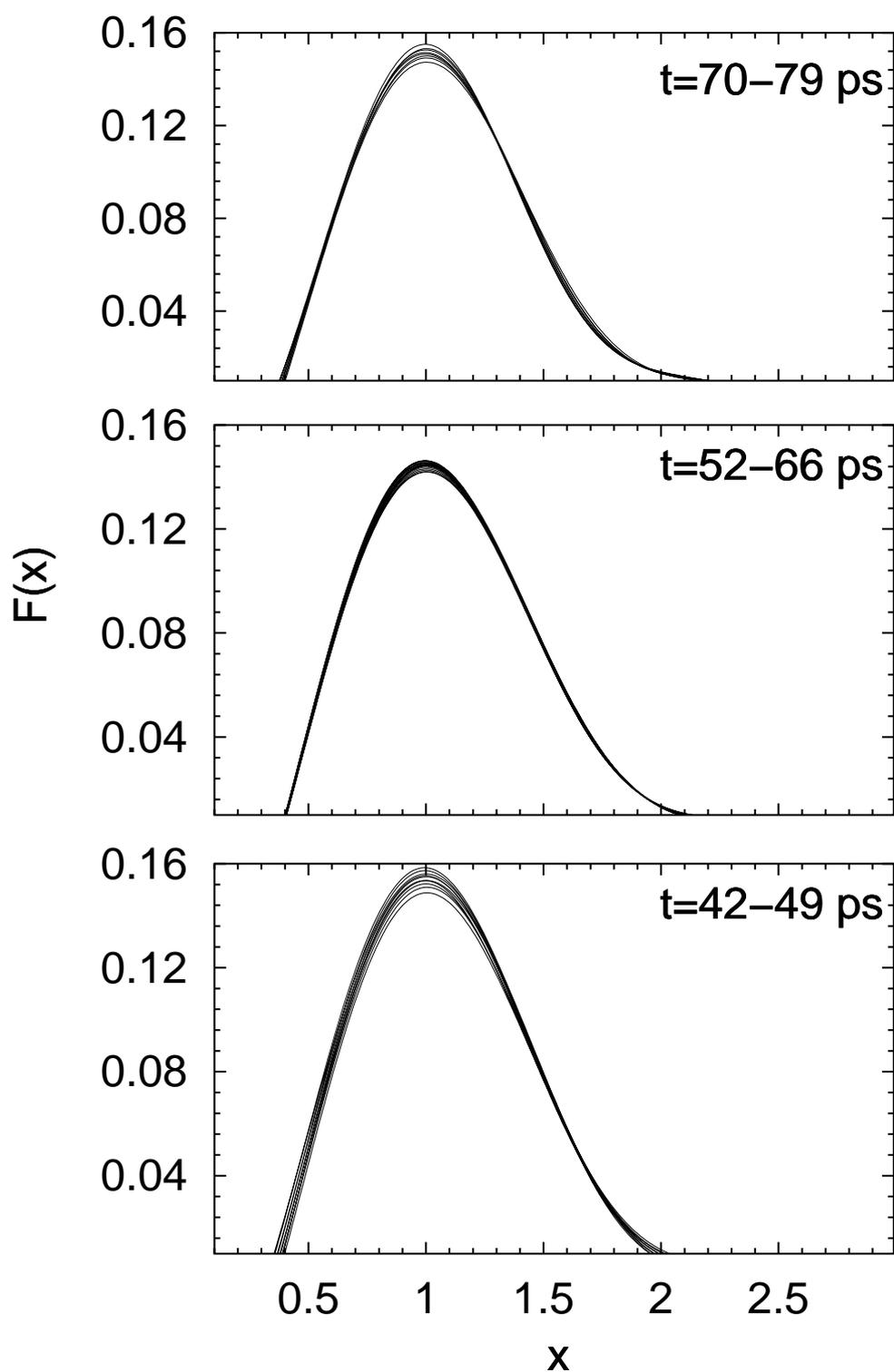


Abbildung 9.12: Die skalierte Strukturfunktion  $F(x) = k_{max}^3 S(k)$  als Funktion von  $x = k/k_{max}$  in den angegebenen Zeitintervallen. Das mittlere Zeitintervall ist in Abb. 9.11 durch vertikale Markierungen auf der Zeitachse angedeutet.

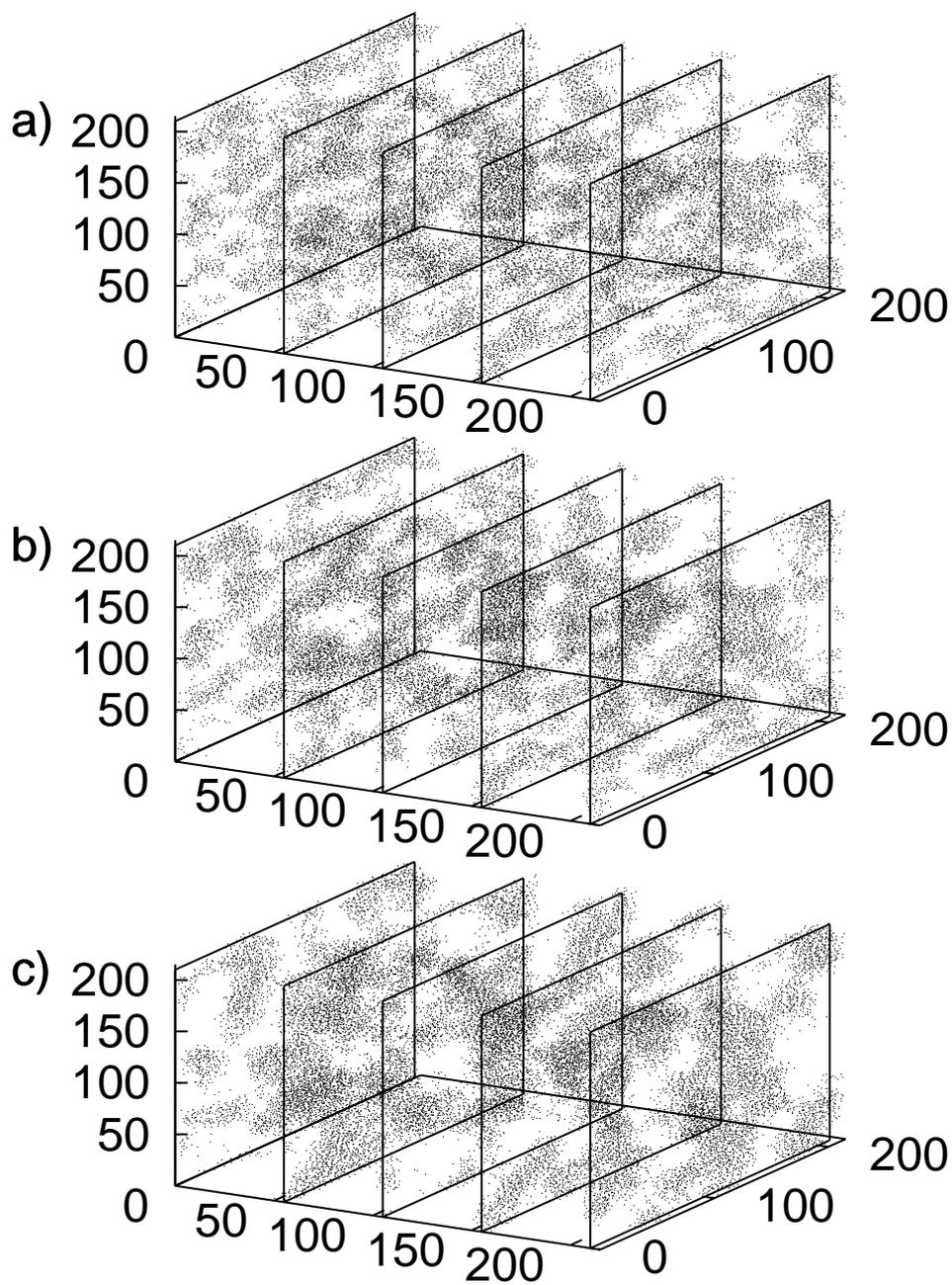


Abbildung 9.13: Die lokale Dichteverteilung im System an drei verschiedenen Zeitpunkten. Die abgebildeten Scheiben haben eine Dicke von  $10 \text{ \AA}$ ; die Punkte zeigen die Schwerpunktkoordinaten der einzelnen Moleküle. Die Momentaufnahmen zeigen das System bei a) 10, b) 15, c) 30 ps nach dem Absenken der Temperatur.

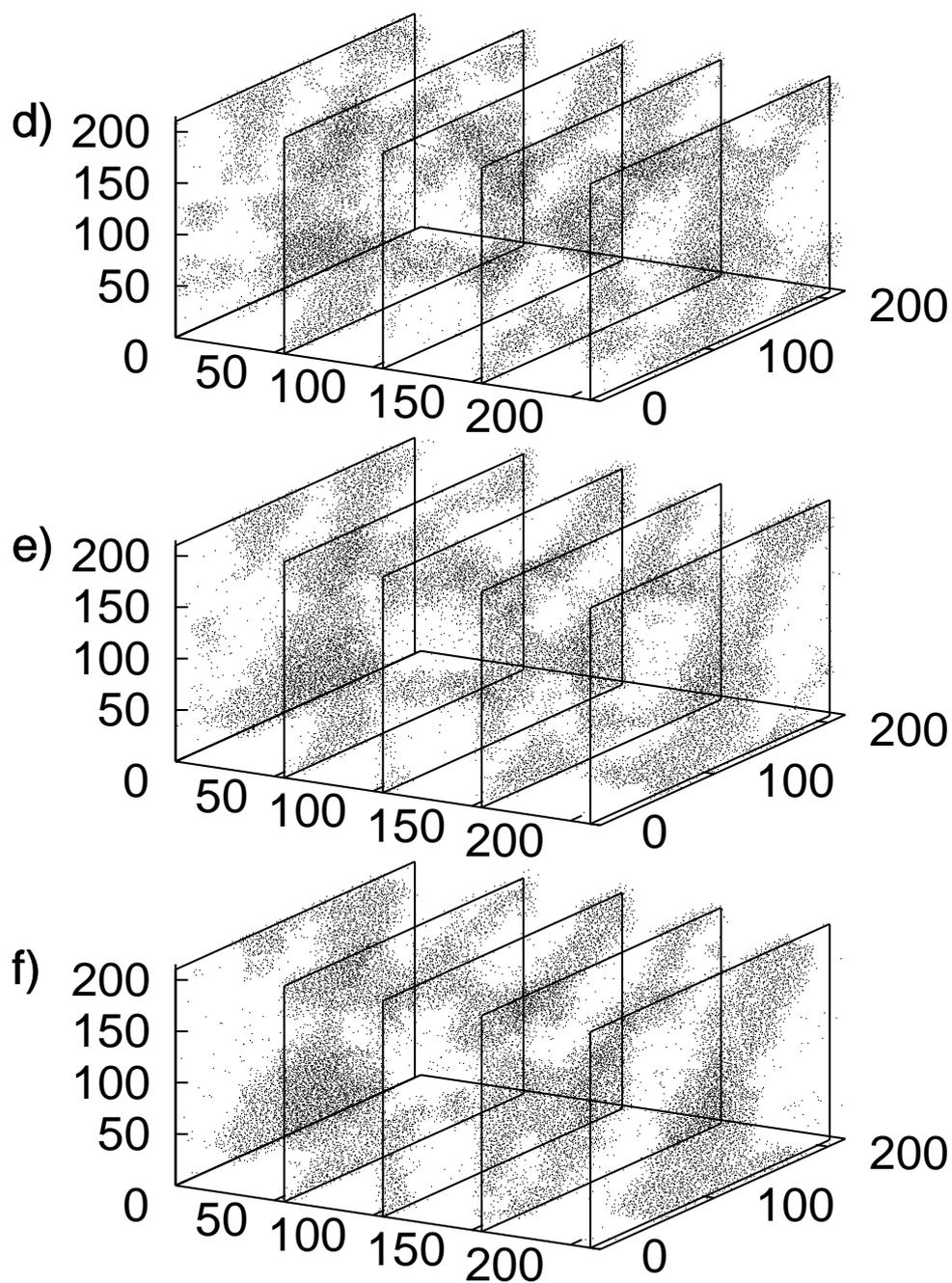


Abbildung 9.14: Die lokale Dichteverteilung im System an drei verschiedenen Zeitpunkten. Die Momentaufnahmen zeigen das System bei d) 40, e) 60, f) 80 ps nach dem Absenken der Temperatur.

# Literaturverzeichnis

- [1] H. Kabrede, R. Hentschke *Spinodal Decomposition in a 3D Lennard-Jones System*; zur Veröffentlichung eingereicht.
- [2] F.F. Abraham, Phys. Rep. **53**, 93 (1979).
- [3] F. Mallamace, N. Micali, S. Trusso, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 81 (1996).
- [4] S.W. Koch, R.C. Desai, F.F. Abraham, Phys. Rev. A **27**, 2152 (1983).
- [5] R. Yamamoto, K. Nakanishi, Phys. Rev. B **49**, 14958 (1994).
- [6] Y. Guissani, B. Guillot, J. Chem. Phys. **98** (1993).
- [7] A. Kohlmeyer, Disstertation, Universität Ulm (2000).
- [8] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
- [9] M. Grant, K.R. Elder, Phys. Rev. Lett. **82**, 14 (1999).

# Kapitel 10

## Zusammenfassung — Spinodale Entmischung

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die spinodale Entmischung eines dreidimensionalen Lennard-Jones-Systems nach einer sprunghaften Temperaturänderung von  $T = 1.4$  auf  $T = 1.0$  bei einer Dichte von  $\rho = 0.35$  untersucht. Das untersuchte System besteht aus einer Million Teilchen. Diese Systemgröße erlaubt es die Entmischung 2000 Lennard-Jones-Zeiteinheiten lang zu untersuchen. Die Proportionalität von  $R(k)/k^2$  zu  $k^2$ , mit dem Verstärkungsfaktor  $R(k)$ , wie sie von der Theorie vorhergesagt wird, konnte nicht gefunden werden. Es besteht jedoch eine qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Simulation die  $k$ -Abhängigkeit von  $R(k)$  betreffend. Im Langzeitverhalten der Entmischung wurde ein Übergangsbereich gefunden, in dem das Zeitverhalten des Maximums der Strukturfunktion  $t^{-1/2}$  entspricht sowie ein asymptotischer Bereich, in dem das Maximum  $t^{-1/3}$  folgt. Dieses Ergebnis widerspricht den bisherigen Beobachtungen an isothermen Molekulardynamik-Simulationen. In den beiden Zeitintervallen, in denen das Maximum der Strukturfunktion einem Potenzgesetz folgt, kann ein Skalierungsverhalten der Strukturfunktion beobachtet werden. In einem weiteren Molekulardynamik-Experiment wurde die spinodale Entmischung von Wasser im SPC/E-Modell studiert. Ein System mit hunderttausend Teilchen wurde von 700 K auf 500 K bei einer Dichte von  $0.3 \text{ g/cm}^3$  abgekühlt. Die Entmischung kann 120 ps verfolgt werden. Im Vergleich dazu konnte die Entmischung von beispielsweise Argon, mit dem Lennard-Jones-Potenzial, im ersten Molekulardynamik-Experiment 400 ps beobachtet werden. Die spinodale Entmischung des Wassersystems geht, gerade zu Beginn der Entmischung, schneller vonstatten als bei Argon. Die Mobilität von Argon und von Wasser ist bei der jeweiligen Zieltemperatur ungefähr gleich (Ar:  $20 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{g}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ :  $30 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{g}$ ). Die  $k$ -Abhängigkeit des Verstärkungsfaktors folgt bei Wasser noch weniger der Theorie als bei den Lennard-Jones-Systemen. Qualitativ wird der Beginn der Entmischung jedoch auch in diesem Fluid von der Cahn-Hilliard-Theorie beschrieben. Das Maximum der Strukturfunktion zeigt, im Fall von Wasser, einen Bereich, in dem es einem Potenzgesetz in  $t$  mit einem Exponenten  $\leq -1/2$  ( $\sim -0.6$ ) folgt. In diesem Bereich kann ein Skalierungsverhalten der Strukturfunktion beobachtet werden. Im Anschluss an dieses Zeitintervall verschlechtert sich das Skalierungsverhalten der Strukturfunktion. Die Simulation eines größeren Systems wird

zeigen müssen, ob der gefundene Exponent temporär ist.

# Index

- ab initio, 13, 50, 51
- Abschneideradius, 74
- ALiCE, 84
- amorph, 55
- Anwendungswahrscheinlichkeit, 28, 31, 36, 38
- Argon, 106
  
- Berendsen Thermostat, 76
- Binodale, 66
  
- Cäsiumchlorid, 13
- Cahn-Hilliard-Theorie, 90
- chemisches Potenzial, 66
- Cluster-Volumen, 58
  
- Diffusion
  - Diffusionsgleichung, 22
  - diffusives System, 92
- Diffusionsgleichungs-Methode, 21
- Diffusionskonstante, 85
- Distanzskalierungs-Methode, 23
- Drehmoment, 77
  
- Energieerhaltung, 76, 80
- Ergodenhypothese, 20
- Euler-Winkel, 77
- Eulersche Bewegungsgleichungen, 77
- EXAFS, 12
  
- fitness, 18, 26, 33, 35
- force stripping, 82
- Fourier-Poisson-Integral, 22
- freie Energie, 9, 67, 90
- Freiheitsgrad, 75
  
- genetischer Algorithmus, 12, 17
- genetischer Operator, 17
  
- Gleichverteilungssatz, 75
- globale Energieminimierung, 10
  
- Icosaeder, 12, 24, 47
- Infrarot-Spektroskopie, 12, 13
- instabil, 67
  
- kanonisches Ensemble, 19
- Keimbildung, 68
- kinetisches System, 93
- Koexistenz, 66
- kritischer Punkt, 67
- kubisch flächenzentriert, 12
  
- Langevin-Term, 92
- lokale Dichte
  - Lennard-Jones, 97
  - Wasser, 105
- lokale Minimierung, 26, 31, 35, 41
  
- magische Zahl, 47
- memetischer Algorithmus, 18
- Message Passing Interface, 82
- meta-stabil, 67
- Metropolis Kriterium, 11, 19
- minimum image convention, 74
- Mobilität, 12
  - Lennard-Jones, 98
  - Wasser, 106
- Monte Carlo-Basin-Hopping, 12, 23, 39
- Monte Carlo-Simulation, 19
- Mutation, 28, 33, 36
  
- Nachbarschaftsliste, 81
- Newtonsche Bewegungsgleichungen, 73
- NP, 11
  
- Paar-Potenzial

- Coulomb+Born-Meyer-Potenzial, 44
- Lennard-Jones-Potenzial, 10
- MCY-Potenzial, 23
- Morse-Potenzial, 24
- SPC/E, 9, 50
- TIP3P, 50
- TIP4P, 50
- Paarkorrelationsfunktion, 85
- periodische Randbedingungen, 74
- Phasendiagramm, 66
- Phasenraumdichte, 20
- Population, 37
- Porods Gesetz, 100, 106
  
- Quaternionen, 78
- Quaternionen-Bewegungsgleichungen, 78
  
- Roulette Wheel-Auswahl, 31
  
- Simulated Annealing, 19
  - GDA, 20
  - GDSA, 12
  - GPP, 20
  - MDSA, 12
- Simulationsschachtel, 74
- Solvatationsenergie, 62
- spatial decomposition, 84
- Speicherbedarf, 81, 84
- Spinodale, 67
- spinodale Entmischung, 67
- spinodale Fragmentierung, 69
- Strukturfunktion
  - Lennard-Jones, 98
  - Wasser, 106
- System, 66
  
- traveling salesman problem, 11
  
- Verlet-Algorithmus, 74
  - Leap-Frog, 74
  - molekulare Systeme, 79
  - Velocity-Verlet, 74
- Verstärkungsfaktor, 68, 92
  - Lennard-Jones, 98
  - Wasser, 106
  
- XANES, 12
  
- Zellmethode, 81



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen allen zu danken, die mich während der Entstehung dieser Arbeit unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Reinhard Hentschke für die Ermöglichung dieser Dissertation, seine Diskussionsbereitschaft, die vielen Freiräume zur Verwirklichung meiner Ideen und die gute Zusammenarbeit gerade auch bei den Übungen zur theoretischen Physik. Ich danke dem Institut für Angewandte Informatik für die Bereitstellung des Parallelrechners ALiCE. Herzlich bedanke ich mich bei den Systemadministratoren von ALiCE, insbesondere bei Dr. Norbert Eicker und Boris Orth für die prompte und freundschaftliche Hilfe bei allen Problemen ALiCE betreffend. Die angenehme Atmosphäre in unserer Arbeitsgruppe hat auch wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Dafür bedanke ich mich bei den ehemaligen Mitgliedern Dr. Zhong-Yuan Lu und Prof. Dr. Gyula Dömötör, der Sekretärin Susanne Christ sowie dem neu hinzugekommenen Jörg Bartke. Meinen langjährigen Weggefährten Peter Lenz und Enno Oyen danke ich besonders für viele lange Diskussionen nicht nur zu physikalischen Themen und ihre stetige Hilfsbereitschaft. Ein weiterer Dank gilt natürlich meiner Familie und last but not least meiner lieben Lebensgefährtin Regina Kluczynski. Das Schlusswort gebührt selbstverständlich dem bedeutendsten Naturwissenschaftler und Amateur-Kriminologen einer vergangenen Zeit, Prof. Dr. Dr. Dr. Augustus van Dusen<sup>1</sup>: "Merken Sie sich, mein lieber Hatch: Zwei plus zwei ist vier, immer und überall!"

---

<sup>1</sup>nach Michael Koser