



BERGISCHE  
UNIVERSITÄT  
WUPPERTAL

Fakultät 4  
Mathematik und  
Naturwissenschaften

---

Lehrstuhl für Theoretische Chemische Physik

# Computersimulation von Transport- und Gleichgewichtseigenschaften molekularer Systeme

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

---

vorgelegt von  
Sven Engelmann

2019

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20191128-103740-0

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20191128-103740-0>]

DOI: 10.25926/29df-k276

[<https://doi.org/10.25926/29df-k276>]

# INHALTSVERZEICHNIS

---

## I EINLEITUNG UND GRUNDLAGENSTUDIEN

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
1.1	Transport und Antwortkoeffizienten . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Kurzstudie des Lennard-Jones-Fluides</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Kurzstudien unterschiedlicher Wassermodelle</b>	<b>15</b>
3.1	Wärmekapazität von Wasser . . . . .	16
3.2	Wärmeleitfähigkeit von Wasser . . . . .	20
<b>4</b>	<b>Literatur</b>	<b>23</b>

## II WÄRMELEITFÄHIGKEIT VON GESTRECKTEM POLYISOPREN

<b>5</b>	<b>Einleitung und experimentelle Studien</b>	<b>27</b>
<b>6</b>	<b>Modellierung von Polyisoprenkautschuk</b>	<b>33</b>
6.1	United-Atom-Modellierung von Polyisopren . . . . .	37
6.1.1	Polymerisation der Monomerflüssigkeit . . . . .	39
6.2	Vulkanisation des Polymersystems . . . . .	41
<b>7</b>	<b>Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit von Polyisopren</b>	<b>47</b>
7.1	Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit . . . . .	47
7.2	Eigenschaften des gestreckten Polyisoprens . . . . .	50
7.2.1	Durchführung der Streckung . . . . .	50
7.3	Wärmeleitfähigkeit des gestreckten Polymersystems . . . . .	57
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>63</b>
<b>9</b>	<b>Literatur</b>	<b>65</b>

## III SPEZIFISCHE WÄRMEKAPAZITÄT DES KALIUMNITRAT-SILICA-NANOFLUIDES

<b>10</b>	<b>Einleitung und Einordnung des Forschungsgegenstandes</b>	<b>73</b>
10.1	Überblick über thermische Sonnenenergiespeicherung . . . . .	73
10.2	Experimentelle Befunde zur Wärmekapazität von Nanofluiden .	74
<b>11</b>	<b>Simulation der Reinsysteme</b>	<b>81</b>
11.1	Studie zur Bestimmung der Eigenschaften der KNO <sub>3</sub> -Salzschmelze	81
11.1.1	Simulationen der Salzschmelze . . . . .	82

11.1.2	Quantenkorrekturen der isochoren Wärmekapazität . . .	84
11.2	Parametrisierung des Kraftfeldes und Erzeugung von Silica-Nanopartikeln . . . . .	88
11.2.1	Erzeugung der Nanopartikel aus $\beta$ -Cristobalit-Einkristallen	88
11.2.2	Parametrisierung Silica-Kraftfeldes . . . . .	91
11.2.3	Adsorptionsenergien an Silica-Oberflächen . . . . .	93
11.2.4	Wärmekapazität und spektrale Verteilung des Nanopartikels	96
<b>12</b>	<b>Untersuchung des Nanofluides</b>	<b>101</b>
12.1	Ergebnisse experimenteller Studien . . . . .	102
12.2	Vorgehensweise zur Erzeugung des Nanofluides . . . . .	105
12.3	Analyse und Interpretation der Simulationsresultate . . . . .	108
12.3.1	Antwortkoeffizienten des isotherm-isobaren Ensembles .	115
<b>13</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>121</b>
<b>14</b>	<b>Literatur</b>	<b>125</b>
<b>IV ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>		
<b>15</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>133</b>
<b>16</b>	<b>Ausblick</b>	<b>137</b>
<b>V THEORIETEIL</b>		
<b>17</b>	<b>Mathematische Grundlagen</b>	<b>141</b>
17.1	Anmerkungen zur Wahrscheinlichkeitstheorie . . . . .	141
17.1.1	Ergodenhypothese . . . . .	143
17.2	Korrelationen und Kovarianzfunktionen . . . . .	145
17.2.1	Fourier-Transformation . . . . .	145
17.2.2	Autokovarianzfunktionen . . . . .	147
<b>18</b>	<b>Grundlagen aus der statistischen Physik</b>	<b>151</b>
18.1	Statistische Mechanik und Thermodynamik . . . . .	152
18.1.1	Mikrokanonisches und kanonisches Ensemble . . . . .	153
18.1.2	Paarverteilungsfunktionen . . . . .	155
18.2	Fluktuationstheorie . . . . .	159
18.2.1	Verallgemeinerte Ensembles und Fluktuationsformeln . .	159
18.2.2	Transporttheorie . . . . .	163
18.2.3	Quantenkorrekturen . . . . .	173
18.2.4	Phononentheorie von Flüssigkeiten . . . . .	179
<b>19</b>	<b>Molekulardynamik</b>	<b>185</b>
19.1	Symplektische Algorithmen und das Verlet-Verfahren . . . . .	186
19.2	Minimum-Image-Konvention und periodische Randbedingungen	189
19.3	Realisierung unterschiedlicher thermodynamischer Ensembles .	191

19.4	Bindende und nicht-bindende Wechselwirkungen . . . . .	195
19.4.1	Nicht-bindende Wechselwirkungen . . . . .	195
19.4.2	Bindende Wechselwirkungen . . . . .	202
<b>20</b>	<b>Literatur</b>	<b>205</b>
<b>VI ANHANG</b>		
<b>A</b>	<b>Kraftfeldparameter</b>	<b>213</b>
A.1	Lennard-Jones-Einheiten . . . . .	213
A.2	Wasser . . . . .	214
A.3	Polyisopren und vulkanisiertes Polyisopren . . . . .	216
A.4	Nitrat-Salzschmelze und Silica-Nanopartikel . . . . .	219
A.4.1	Alkalinitrat-Kraftfeld . . . . .	219
A.4.2	Silica-Kraftfeld . . . . .	221
<b>B</b>	<b>Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit über die Green-Kubo-Relationen mit GROMACS</b>	<b>223</b>
<b>C</b>	<b>Literatur</b>	<b>227</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>229</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>231</b>
	<b>Symbol- und Variablenverzeichnis</b>	<b>233</b>
	<b>Index</b>	<b>237</b>



# DANKSAGUNG

---

Mit den ersten Worten dieser Arbeit möchte ich meinen Dank an all diejenigen zum Ausdruck bringen, die dazu beigetragen haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt dem Betreuer und Erstgutachter dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. Reinhard Hentschke, der mein Interesse für die Thematik, mit der sich diese Arbeit beschäftigt, bereits in meiner Master-Arbeit geweckt hat. Er hat sich stets die Zeit genommen, umfassend und förderlich auf Fragen und Probleme einzugehen und hatte häufig Ideen und Anregungen, die mir bei der Erstellung dieser Arbeit geholfen haben. Herrn Prof. Dr. Andreas Klümper möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und Herrn PD Dr. Christian Hölbling sowie Herrn Prof. Dr. Dirk Lützenkirchen-Hecht für die Teilnahme an der Prüfungskommission danken.

Meinen Promotionskollegen Sergej Berdnikow, Jonathan Hager, Norman Gundlach und Jan Meyer möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und eine schöne Zeit danken, zu der sie wesentlich beigetragen haben. Auch haben die vielfältigen Anregungen, Diskussionen und Gespräche mir häufig neue Sichtweisen eröffnet.

Zuletzt möchte ich in diesem Rahmen meiner Familie danken, die mich jederzeit unterstützt und motiviert hat. Namentlich danke ich meinem Bruder, Björn und meinen beiden Eltern Claudia und Mario sowie ihren Ehepartnern Michael und Alexandra; Letzterer vor allem dafür, dass sie dieses Dokument formal und grammatikalisch überarbeitet hat.



## Teil I

### EINLEITUNG UND GRUNDLAGENSTUDIEN

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Analyse von Stoffeigenschaften ausgewählter Substanzen mithilfe von Molekulardynamiksimulationen. Dabei finden Methoden aus der Transport- und Fluktuationstheorie Verwendung. Die Stoffeigenschaften der besagten Substanzen sind solche, die unter bestimmten thermophysikalischen Bedingungen durch experimentelle oder theoretische Ansätze bisher erst teilweise verstanden sind. Die Herangehensweise über Molekulardynamik-Computersimulationen soll hier eine weitere Perspektive bieten, mit deren Hilfe dieses Verhalten verstanden werden kann. Der nun folgende Einleitungsteil soll einen Überblick über die betrachteten Gebiete und deren Zusammenhang herstellen. Des Weiteren sollen die verwendeten Methoden an einfacheren Systemen zur Methodenverifizierung getestet werden.



## EINLEITUNG

---

Während sich monokristalline nicht-amorphe Festkörper aufgrund ihrer Symmetrieeigenschaften makroskopisch gut verstehen lassen und dies aufgrund der geringen Wechselwirkungshäufigkeit der Partikel auch für Gase gilt, stellen Flüssigkeiten eine Ausnahme dar. Bisher gibt es keine zufriedenstellende Theorie, mit der sich das makroskopische Verhalten von Flüssigkeiten erklären lässt. Eine der wichtigsten makroskopischen Stoffeigenschaften ist die spezifische Wärmekapazität [1]. So besitzt etwa Wasser in seiner festen und in Gasphase kurz vor beziehungsweise nach dem Phasenübergang etwa die gleiche spezifische isochore Wärmekapazität; in der flüssigen Phase verdoppelt sich dieser Wert. Eine dynamische Größe, die zur Wärmekapazität korrespondiert und die Eigenschaft eines Mediums beschreibt, Energie zu übertragen, ist die Wärmeleitfähigkeit. Auch hier fehlt eine konsistente Theorie zur Beschreibung dieser Eigenschaft in Flüssigkeiten. Neben den genannten gilt dies auch für weitere Antwort- und Transportkoeffizienten. Einen Einblick in die Mechanismen, die diesen Stoffeigenschaften zugrunde liegen, gewähren Vielteilchensimulationen, die auf mikroskopischer Skala die Bewegungsgleichungen von zusammenwirkenden Partikeln lösen. Diese Arbeit versucht bezugnehmend auf spezielle Anwendungsgebiete das Verhalten von Flüssigkeiten mithilfe dieser Verfahren zu untersuchen und gliedert sich in sechs Teile. Im aktuellen ersten Teil werden die Grundlagen der Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität des Lennard-Jones-Fluides betrachtet. Darauf aufbauend wird das komplexere Modellsystem Wasser anhand starrer und flexibler Wassermodele, namentlich des SPC/E- und des TIP4P2005-Modells, untersucht. Mithilfe dieser Resultate lassen sich die Transport- und Gleichgewichtseigenschaften komplexerer Systeme untersuchen, wovon der zweite und der dritte Teil handeln. Um zu vermeiden, dass der Lesefluss unterbrochen wird, aber auch damit die Ergebnisse bündig zusammengefasst sind, findet sich der Theorieteil erst am Ende dieser Arbeit. Häufig finden Formeln und Resultate aus diesem Teil V bereits früher in anderen Teilen Verwendung und werden ohne explizite Herleitung angegeben. Das soll dem Leser ermöglichen, bereits bekannte oder nicht interessierende Aspekte der Theorie ohne Probleme zu überspringen. Teil II und Teil III sind auf ähnliche Weise aufgebaut. Es findet sich eine Einleitung, die eine Zusammenfassung über den aktuellen Forschungsgegenstand gibt. Daran schließen sich eine Beschreibung der verwendeten Modelle und gegebenenfalls ein Überblick über Resultate für Teilsysteme an. Darauf folgen die Resultate für das Gesamtsystem und deren Interpretation und Einbettung in den Forschungsgegenstand.

Teil II untersucht die Wärmeleitfähigkeit von gestrecktem cis-1,4-Polyisopren mithilfe des Green-Kubo-Verfahrens. Einleitend wird eine Übersicht über das Forschungsfeld, experimentelle Resultate und Simulationsergebnisse gegeben, die im Zusammenhang mit diesem System von Interesse sind. Darauf folgend wird die Präparation eines entsprechenden Polymersystems sowie die physikalisch relevanten Größen dieser Art von Systemen beschrieben. Mithilfe eines Verfahrens, das der Polymerisation der Monomerflüssigkeit ähnelt, wird ein Teil der Polymersysteme vulkanisiert und es werden die Streck- und Wärmeleitfähigkeitseigenschaften des so erzeugten Elastomers in Bezug zum nicht-vulkanisierten Polymersystem gesetzt.

Teil III befasst sich mit der Wärmekapazität und anderen Antwortkoeffizienten von Salzschnmelzen, Nanopartikeln und aus diesen Komponenten zusammengesetzten Nanofluiden mithilfe von Fluktuationsformeln. Bei diesen Komponenten handelt es sich im Speziellen um Salzschnmelzen von  $\text{KNO}_3$  und hydroxilierten Silica-Nanopartikeln. Auch in diesem Teil wird ein Überblick über den Forschungsstand, experimentelle Ergebnisse und Simulationmethoden gegeben. Dabei fällt auf, dass die Wärmeleitfähigkeit derartiger Nanofluide durch theoretische Modelle handhabbar ist, wohingegen für die Wärmekapazität ein kontraintuitives Verhalten in Abhängigkeit des Nanopartikelanteils auftritt. Die Untersuchung dieser Eigenschaft steht im Fokus dieses Teils. Dazu werden ein Kraftfeld für die Salzschnmelze und eines für das Verhalten des Silica-Partikels entwickelt beziehungsweise mit bestehenden Kraftfeldern abgeglichen und die physikalischen Eigenschaften dieser Systeme werden untersucht. Im Anschluss findet sich eine Beschreibung experimenteller Daten für das genannte und ähnliche Nanofluide. Diese werden mit den Simulationsergebnissen in Verbindung gebracht, wobei die Analyse der Simulationssysteme einen weiteren Kernbestandteil dieser Untersuchung darstellt.

Der letzte Teil, der explizit Resultate dieser Arbeit berücksichtigt, ist das Fazit, Teil IV. Da Teil II und Teil III bereits ein eigenes Fazit besitzen, sollen hier, wie im Einleitungsteil auch, die betrachteten Gebiete verknüpft und die Ergebnisse in distanzierterer Weise zusammengefasst werden. Der Ausblick behandelt diejenigen Dinge, die in dieser Arbeit nicht behandelt werden, aber aufgrund des Forschungsfeldes damit im Zusammenhang stehen.

Der Theorieteil (Teil V) bereitet die mathematischen und physikalischen Grundlagen auf, die in den vorangegangenen Ergebnisteilen verwendet werden. Ein kurzes Kapitel, das sich mit den mathematischen und vor allem statistischen Grundlagen dieser Arbeit befasst, steht am Anfang dieses Teils. Diese stellen das Fundament des daran anschließenden Kapitels dar, das sich mit Gebieten aus der statistischen Physik befasst, die in dieser Arbeit betrachtet werden. Im Fokus dieser Betrachtungen steht vor allem die Frage, wie sich mikroskopische Größen durch ihr statistisches Zusammenwirken durch makroskopische Größen darstellen lassen. Die Molekulardynamik nutzt die Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik, um aus Potentialen zwischen Partikeln eine Dynamik

herzustellen. Die Korrespondenz zwischen Mechanik und Quantenmechanik ist in diesem Zusammenhang in jedem Fall zu hinterfragen. Typischerweise gilt dies in Skalen der thermischen Wellenlänge. Mit der Molekulardynamik beschäftigt sich das letzte Kapitel dieses Teils.

Teil VI ist der obligatorische Anhang; hier werden diejenigen Informationen untergebracht, die nur in besonderen Fällen von Interesse sind und aufgrund ihres hohen Umfanges deswegen nicht im Text untergebracht sind.

## 1.1 Transport und Antwortkoeffizienten

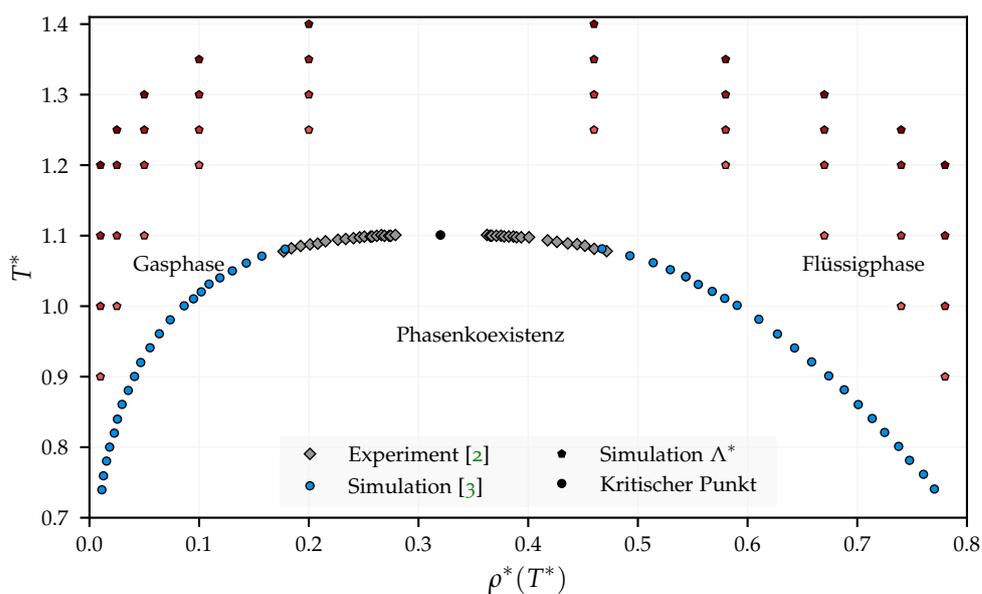
Bei der Beschäftigung mit Transport- und Gleichgewichtseigenschaften von physikalischen Systemen steht die Untersuchung der Mechanismen im Vordergrund, die im ersten Fall ein Ungleichgewicht durch den Transport von physikalischen Quantitäten auszugleichen suchen. Im zweiten Fall werden Mechanismen betrachtet, die in Systemen vorhanden sind, bei denen ein Gleichgewicht bereits hergestellt ist. Hier bezieht sich die Analyse vor allem auf Häufigkeiten, also Verteilungsdichten von physikalischen Quantitäten in äquivalenten Systemen. Diese Mechanismen lassen sich häufig auf lineare Koeffizienten einer sie beschreibenden Theorie reduzieren, bei denen es sich um die Transport- und Antwortkoeffizienten handelt.

Diese Arbeit behandelt vorrangig die (isochore) Wärmekapazität und die (makroskopisch nicht-konvektive) Wärmeleitfähigkeit, bei denen es sich um Eigenschaften eines molekularen Systems handelt. Den Unterschied beider Größen kann man sich an der Betrachtung einer einzelnen Polymerkette veranschaulichen. Entlang dieser Kette breiten sich Schwingungen durch longitudinale und transversale Phononen aus, die dazu in der Lage sind, Energie in dieser Kette zu transportieren. Bei einem Temperaturungleichgewicht am Anfang und am Ende dieser Kette sorgen diese für einen Ausgleichsprozess. Fügt man der Polymerkette nun gebundene schwingungsfähige Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen hinzu, so werden sie aufgrund ihrer geringen Masse nur einen untergeordneten Einfluss auf diese Art von Transport nehmen. Betrachtet man hingegen die Wärmekapazität eines solchen Systems, so führt das Hinzufügen dieser Wasserstoffatome dazu, dass das System neue Vibrationsfreiheitsgrade gewinnt. Diese Freiheitsgrade können angeregt werden, was dazu führt, dass sich Energie darin unterbringen lässt. Dies ist das Charakteristikum der Wärmekapazität. Anhand unterschiedlichster Systeme lassen sich diese Größen bestimmen. Die beiden in Teil II und Teil III vorgestellten Modelle sind so gewählt, dass hier die physikalisch interessanten Fragestellungen im Zusammenhang mit Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität im Vordergrund stehen. Diese lassen sich in die aktuelle Forschung einbetten und sollen Aufschlüsse über die besagten Mechanismen geben, die in den entsprechenden Teilen im Detail beschrieben sind.



## KURZSTUDIE DES LENNARD-JONES-FLUIDES

Mithilfe des Lennard-Jones (LJ)-Systems lassen sich Gase und Flüssigkeiten beschreiben, in denen kurzreichweitige Wechselwirkungen das makroskopische Verhalten dominieren. Zu diesen Substanzen gehören etwa Edelgase, aber auch Stickstoff oder Methan. Das LJ-System ist Gegenstand umfangreicher Untersuchungen, die Molekulardynamik (MD)- und Monte-Carlo (MC)-Verfahren verwenden. In einer Kurzstudie sollen die in dieser Arbeit für komplexere Systeme genutzten Methoden am LJ-System erprobt werden. Dazu gehören Antwortkoeffizienten, die mithilfe der im Theorieteil in Unterabschnitt 18.2.1 beschriebenen Fluktuationsformeln bestimmt werden und die Wärmeleitfähigkeit, die mithilfe des in Unterabschnitt 18.2.2 abgeleiteten Green-Kubo (GK)-Formalismus bestimmt wird. Mithilfe eines vergleichsweise neuen Verfahrens



**Abbildung 1:** Phasendiagramm des Lennard-Jones-Systems. Gezeigt sind experimentelle und Simulationsdaten des Lennard-Jones-Systems, wobei die Dichte  $\rho^*$  auf der Abszisse und die Temperatur  $T^*$  auf der Ordinate dargestellt sind. Die experimentellen Ergebnisse beziehen sich auf Messungen der Phasenkoexistenz des Edelgases Neon. Darüber hinaus sind Punkte eingezeichnet, die außerhalb der Koexistenzlinie liegen. Für diese Punkte werden Simulationen des LJ-Systems durchgeführt. Der \* macht deutlich, dass es sich um LJ-Einheiten handelt.

wird in [3] das Phasendiagramm des LJ-Systems bestimmt. Bei diesem als Blockverteilungsanalyse bezeichneten Verfahren werden Systeme in Subvolumina

unterschiedlicher Anzahl unterteilt, in denen ein Teilchenaustausch möglich ist. Diese Subvolumina gehorchen näherungsweise einem großkanonischen Ensemble, in dem die Dichte fluktuieren kann. Aus den zweiten und vierten Momenten dieser Dichtefluktuationen lassen sich sogenannte Binder-Parameter bestimmen, mit deren Hilfe sich die flüssig-gasförmige Koexistenz lokalisieren lässt. Abbildung 1 zeigt das auf diese Weise bestimmte Phasendiagramm, das zusammen mit experimentellen Daten des Edelgases Neon aufgetragen ist. Das gezeigte System besitzt eine Abschneidekorrektur des Potentials. Die Untersuchung [4] zeigt, dass die kritische Temperatur solcher Phasendiagramme signifikant variieren kann, wenn derartige Abschneidekorrekturen verwendet werden. Ohne Korrektur liegt die kritische Temperatur höher, als es hier der Fall ist. Es finden sich typischerweise Werte zwischen  $1.0 < T_c^* < 1.32$ , wobei \* die Verwendung von LJ-Einheiten anzeigt, die in Abschnitt A.1 beschrieben sind. Die kritischen Dichten liegen bei  $0.28 < \rho_c^* < 0.32$ . Mithilfe dieser kritischen Größen, die sich experimentell bestimmen lassen, kann eine Umrechnung für eine spezielle Substanz zum allgemeinen LJ-System erfolgen.

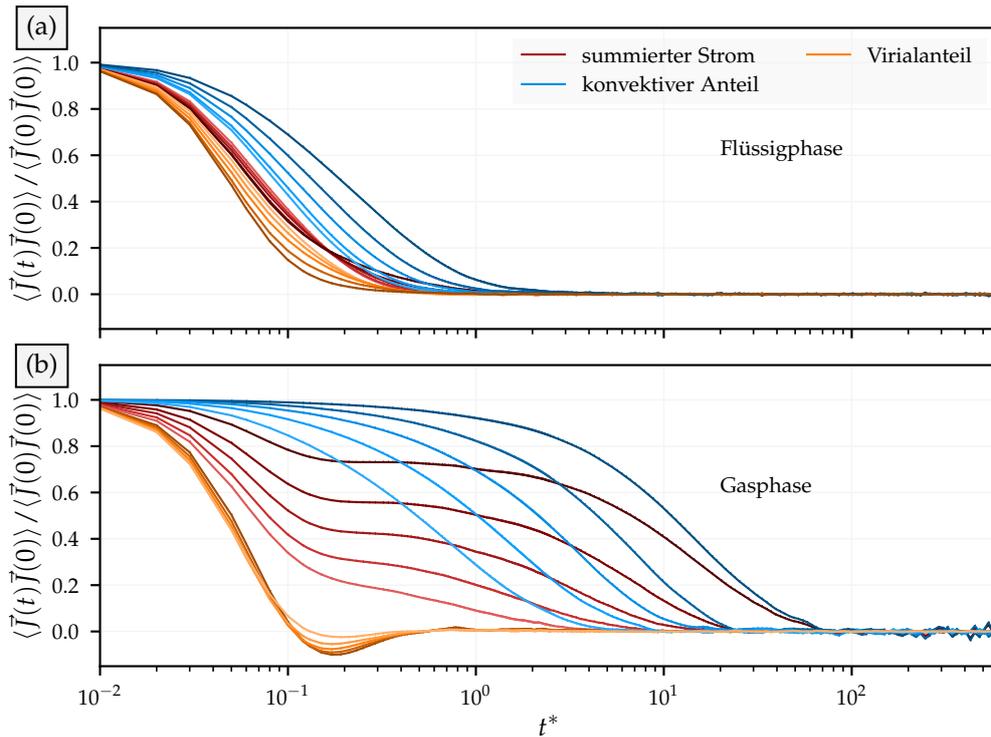
In den Arbeiten [5] und [6] werden Transportkoeffizienten des LJ-Fluides bestimmt, wobei Letztere einen besonderen Fokus auf die Scherviskosität am Tripelpunkt legt. Erstere findet eine gute Übereinstimmung zwischen dem GK-Verfahren und einer Nichtgleichgewichtsmethode (NEMD). Im Folgenden werden Wärmeleitfähigkeiten von LJ-Systemen mit  $N = 5000$  Partikeln<sup>1</sup> betrachtet, die zufällig in einem Simulationsvolumen angeordnet und mit zufälligen boltzmann-verteilten Startgeschwindigkeiten versehen werden, die zur gewünschten Temperatur korrespondieren. Um zu vermeiden, dass Partikel zu nahe beieinander liegen und es zu ungewollten Singularitäten kommt, wird eine Steepest-Descent-Energieminimierung dieser Teilchen vorgenommen. Die Simulationen werden im NVT-Ensemble mit einem Nosé-Hoover-Thermostaten mit dem Kopplungsparameter  $\tau^* = 0.2$  durchgeführt. Der Abschneideradius beträgt  $r_{\text{cut}}^* = 3$  und es wird eine Langreichweitenkorrektur der Energie (wie im Theorieteil in Unterabschnitt 19.4.1 beschrieben) durchgeführt. Der verwendete Zeitschritt liegt bei  $\Delta t^* = 0.01$  LJ-Zeiteinheiten. Die GK-Relation für die Wärmeleitfähigkeit

$$\Lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^t dt' \langle \vec{J}(0) \vec{J}(t) \rangle \Leftrightarrow \Lambda^* = \lim_{t^* \rightarrow \infty} \frac{V^*}{3T^{*2}} \int_0^{t^*} dt'^* \langle \vec{J}^*(0) \vec{J}^*(t^*) \rangle \quad (1)$$

lässt sich aus der Mittelung der Diagonalkomponenten des Wärmeleitfähigkeitstensors ermitteln. Abbildung 2 zeigt die Autokorrelationsfunktionen der Wärmeströme

$$\vec{J}(t) = \frac{1}{V} \sum_{n=1}^N \left[ \vec{v}_n(t) \delta e_n(t) + \sum_{n < m}^N \vec{r}_{nm}(t) (\vec{F}_{nm}(t) \vec{v}_n(t)) \right] \quad (2)$$

<sup>1</sup> Die Autoren der beiden genannten Studien finden keine signifikante Abhängigkeit der Transportgrößen von der Teilchenzahl, weshalb diese hier nicht variiert wird.



**Abbildung 2:** Autokorrelationsfunktionen der Wärmeströme  $\vec{J}(t)$  in Abhängigkeit der Zeit für die in Abbildung 1 gezeigten Punkte oberhalb der Phasenkoexistenzlinie. Der Verlauf von dunkel nach hell korrespondiert dabei zur Zunahme der Dichte, die dem untersten Bogen oberhalb der Phasenkoexistenzlinie in Abbildung 1 entspricht. Aufgrund der Normierung heben sich die Einheiten auf (die Wärmeströme werden in LJ-Einheiten bestimmt). Die unterschiedlichen Verläufe markieren den energie-konvektiven sowie den Virialanteil der Korrelationsfunktion und die Summe aus beiden, woraus das Verhältnis des jeweiligen Anteils deutlich wird. (a) zeigt den Verlauf in der Flüssigphase auf der rechten und (b) denjenigen in der Gasphase auf der linken Seite der Phasenkoexistenzlinie. Es werden 16 verschiedene Systeme über  $5 \cdot 10^4$  Simulationsschritte equilibriert und über die daran anschließende Bestimmung der Autokorrelation über  $2^{17}$  Schritte (Aufgrund des Berechnungsaufwandes der FFT, die sich in Zweierpotenzen erhöht) gemittelt.

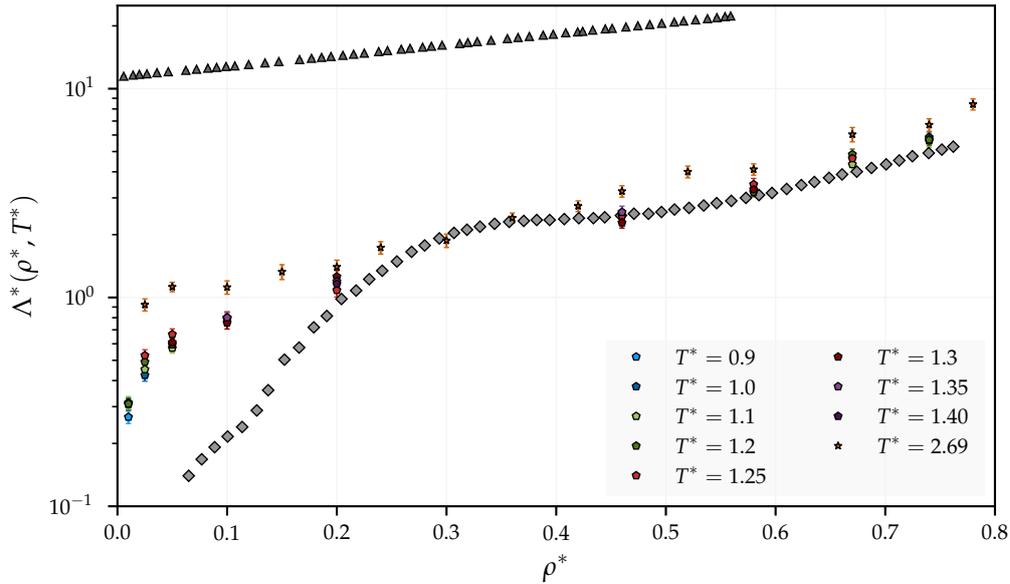
für die flüssige und die gasförmige Phase des LJ-Systems. Bei  $V$  beziehungsweise  $V^*$  handelt es sich um das Systemvolumen. In (2) stellt der konvektive Anteil des Wärmestroms den linken und der Virialanteil den rechten Summanden dar. Dabei meint konvektiv den Anteil des Wärmestromes, bei dem die Energiefluktuation, der mit der zugehörigen Geschwindigkeit  $\vec{v}_n$  multipliziert wird. Dieser ist zu unterscheiden von makroskopischer Konvektion, die in diesen Simulationen nicht vorliegt. Wäre diese Energiefluktuation für jedes Teilchen gleich, so würde der konvektive Anteil des Wärmestromes verschwinden, da das Gesamtsystem keinen Drift besitzt. Dies ist der Grund dafür, dass anstelle der Energiefluktuation

$$\delta e_n(t) = e_n(t) - \langle e_n \rangle$$

auch  $e_n(t)$  in dieser Gleichung verwendet werden kann, wenn hinreichend lange simuliert wird, sodass  $\langle e_n \rangle = \langle e_m \rangle$  für alle Teilchen  $n$  und  $m$  mit hinreichender Genauigkeit gilt. Der Virialanteil des Wärmestromes ist das Produkt des Virialtensors

$$\mathbf{S}_n(t) = \sum_{n < m} \vec{r}_{nm}(t) \otimes \vec{F}_{nm}(t)$$

mit den Geschwindigkeiten, wobei  $\vec{r}_{nm}(t)$  und  $\vec{F}_{nm}(t)$  dem Abstand respektive der Kraft zwischen dem  $n$ -ten und dem  $m$ -ten Teilchen entsprechen. Wenn das System vollständig isotrop ist, dann sind die summierten Abstände und die Kräfte der Teilchen identisch und der Virialanteil des Wärmestromes verschwindet. Die Betrachtung dieser Anteile des Wärmestromes in Abbildung 2 erbringt Aufschluss über den Transportmechanismus in dichten und wenig dichten Systemen. Im gasförmigen LJ-System (b) dominiert bei einer niedrigen Dichte der konvektive Energietransport den Wärmestrom. Darüber hinaus verschwindet die Korrelation der zugehörigen Wärmeströme über etwa zwei Größenordnungen langsamer. Der Zerfall einer Energiefluktuation geschieht somit in wenig dichten Systemen langsamer, da sich Teilchen seltener treffen. Ab einer gewissen Zeit sind die Wärmeströme unkorreliert. Es ist eine zwingende Voraussetzung, dass die ACF im Unendlichen verschwindet, da anderenfalls kein ergodisches Verhalten vorliegt. Hier liefert die ACF keine neuen Aufschlüsse und Fließkommaungenauigkeiten dominieren das Langzeitverhalten dieser Größe. Aus diesem Grund stellt es sich als sinnvoll heraus, über viele Systeme oder unkorrelierte Systementwicklungen im entsprechenden Zeitintervall zu mitteln. Die Wärmeleitfähigkeiten, die mithilfe der GK-Relation (1) ermittelt sind, sind in Abbildung 3 gezeigt. Es gibt innerhalb des Fehlerbereiches keine deutlich erkennbare Temperaturabhängigkeit dieser Größe für gleiche Dichten in der Nähe der Phasenkoexistenzlinie. In Abhängigkeit der Dichte ist jedoch eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit zu sehen, die zwischen der festen und der flüssigen Phase in Sättigung geht und danach exponentiell zunimmt. Die Ergebnisse sind mit denen aus [5] vergleichbar. Die Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Dichte entspricht der intuitiven Erwartung, da die Wechselwirkungsintensität der Partikel sich häuft. Der dafür verantwortliche Virialanteil dominiert in den dichteren Systemen, wofür hohe Kräfte bei niedrigen Teilchenabständen verantwortlich sind. Die Zeitskala dieser Korrelationen liegt wesentlich niedriger als in der wenig dichten Gasphase. Hier ist vor allem der konvektive Anteil des Wärmestromes die Ursache für die Wärmeleitfähigkeit. Der Zerfall der Energiefluktuation geschieht somit in den dichteren Systemen in kürzerer Zeit. Besonders auffällig ist die starke Abweichung der Simulationsdaten von den experimentellen Daten im Bereich niedriger Dichten sowohl für die niedrigen Temperaturen in der Nähe der Phasenkoexistenzlinie als auch bei Raumtemperatur. Abbildung 2 zeigt, dass in diesem Bereich ein zunehmender Einfluss des konvektiven Wärmestromes auf die ACF und damit auf die Wärmeleitfähigkeit festzustellen ist. Da diese Wärmeleitfähigkeiten innerhalb eines Fehlers im Bereich von  $\Delta\Lambda^* = 0.8$  mit denen vergleichbarer Simulationen



**Abbildung 3:** Wärmeleitfähigkeit des LJ-Systems in einer halblogarithmischen Auftragung gegen die Dichte. Die gezeigten farbigen Datenpunkte korrespondieren zu den ACF, die in Abbildung 2 gezeigt sind und die Dichten und Temperaturen entsprechen den Punkten aus Abbildung 1. Für die Wärmeleitfähigkeiten ist der Standardfehler der 16 unkorrelierten Simulationsläufe angegeben. Die grauen Datenpunkte entsprechen experimentellen Messungen von flüssigem und gasförmigem Argon. Die Rauten entsprechen den Messungen aus [7], die in der Nähe der kritischen Temperatur bei  $T^* = 1.39$  durchgeführt sind. Die Dreiecke entsprechen den Messungen aus [8], die bei Raumtemperatur  $T^* = 2.69$  durchgeführt sind. Darüber hinaus handelt es sich bei den Datenpunkten, die durch orange Sterne markiert sind um Simulationen des LJ-Systems bei  $T^* = 2.69$ . Zur Umrechnung in LJ-Einheiten lassen sich die kritische Temperatur  $T_c^{\text{exp}} = 150.8 \text{ K}$  und der kritische Druck  $P_c^{\text{exp}} = 4.87 \text{ MPa}$  von Argon aus [9] verwenden. Damit ergeben sich für die LJ-Parameter  $\sigma = 3.58 \text{ \AA}$  und  $\epsilon/k_B = 111.7 \text{ K}$ .

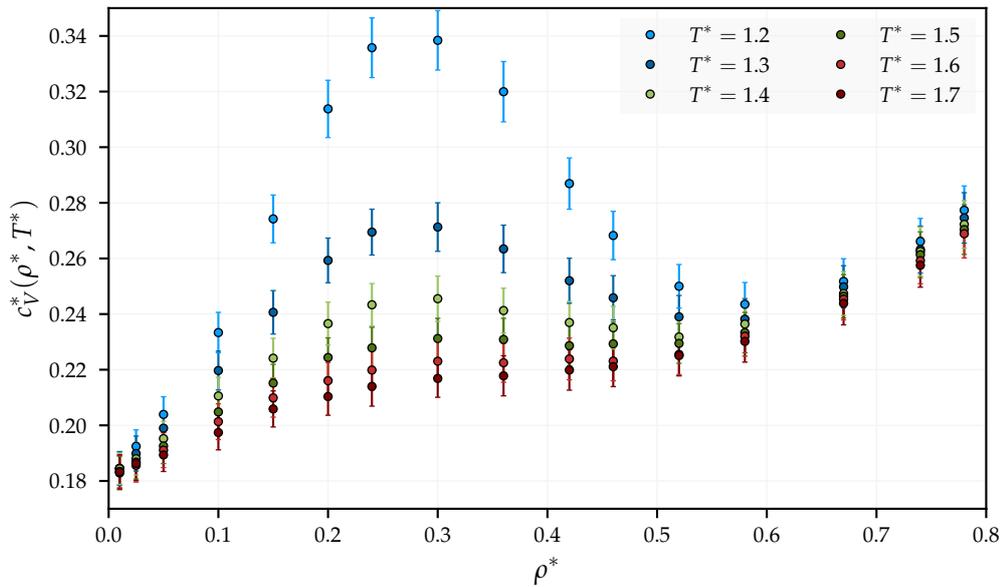
aus [5]<sup>2</sup> übereinstimmen, lässt sich diese Abweichung nicht verfahrensbedingt erklären. Es ist eher davon auszugehen, dass sich das LJ-System nicht zur Simulation des konvektiven Wärmetransportes eignet und, dass die Energie- bzw. Impuls-Austauschprozesse der Partikel geeignet durch andere effektive Potentiale oder eine quantenmechanische Beschreibung zu modellieren sind. Dies erklärt jedoch nicht die Abweichung der Simulationsergebnisse für hohe Temperaturen im Bereich der höheren Dichten. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass die Umrechnung der experimentellen Daten zu LJ-Einheiten mit den kritischen Werten des Drucks und der Temperatur von Argon durchgeführt ist. Wie in Tabelle 12 angegeben, gehen der Parameter  $\sigma$  in zweiter Ordnung und  $\epsilon$  invers in den Umrechnungsfaktor mit ein, sodass hier die hohe Abweichung von der kritischen Temperatur ein Grund für die Unterschiede zu den experimentellen Wärmeleitfähigkeiten sein kann.

<sup>2</sup> Hier liegt bei dieser Temperatur ein Datensatz für Dichten zwischen  $\rho^* = 0.3$  und  $\rho^* = 1.06$  vor.

Die Untersuchung der isochoren Wärmekapazität des LJ-Systems beschränkt sich auf translatorische Freiheitsgrade. Die Partikel besitzen keine inneren Vibrationen und verfügen nicht über Rotationsfreiheitsgrade. In [10] wird mithilfe des MC-Verfahrens die isochore Wärmekapazität eines solchen Systems in der Nähe und oberhalb der Phasenkoexistenz untersucht. Mithilfe der Fluktuationsformel

$$c_V = \frac{k_B}{N} \beta^2 \langle \delta E^2 \rangle \quad \Leftrightarrow \quad c_V^* = \frac{1}{N} \frac{\langle \delta E^{*2} \rangle}{T^{*2}} \quad (3)$$

lässt sich diese im NVT-Ensemble bestimmen. Die Herleitung dieser und weiterer Fluktuationsformeln findet sich in Unterabschnitt 18.2.1. Die in Abbildung 4



**Abbildung 4:** Spezifische isochore Wärmekapazität des LJ-Systems aufgetragen gegen die Dichte. Die unterschiedlichen Farben markieren die Temperatur der Simulation. Es handelt sich um Mittelungen von 16 Simulationen für jeden Datenpunkt, die mit dem Standardfehler angegeben sind. Die Systeme werden über  $5 \cdot 10^4$  Simulationsschritte equilibriert und mithilfe der Fluktuationsformel wird die Wärmekapazität über  $5 \cdot 10^5$  Schritte bestimmt. Diese Simulationen dienen vor allem dem Zweck, zu zeigen, dass selbst das vergleichsweise einfache LJ-System einen Phasenübergang besitzt.

gezeigten spezifischen isochoren Wärmekapazitäten sind in qualitativer Übereinstimmung mit denen aus [10]. Ein Vergleich dieser Größe für ausgewählte Systeme mit den Ergebnissen aus [11] erbringt auch quantitative Übereinstimmungen. Die Werte können bei MD-Verfahren in Abhängigkeit der Wahl der Langreichweitenkorrektur variieren. In MC-Verfahren von Systemen mit konstanter Dichte werden Energiedifferenzen zweier Mikrozustände betrachtet, deren Langreichweitenkorrektur sich aufhebt. In diesem Fall können derartige Korrekturen vernachlässigt werden. Ist jedoch eine Dichteänderung vorgesehen, beispielsweise bei der Simulation der Phasenkoexistenz durch den

Teilchenaustausch von zwei Systemen im großkanonischen Ensemble, so muss die Langreichweitenkorrektur berücksichtigt werden. Es ist zu beachten, dass die Dichte-Temperatur-Paare für die in Abbildung 4 gezeigten Simulationsergebnisse nicht den in Abbildung 1 gezeigten entsprechen. Im Vergleich zum Verlauf der Wärmeleitfähigkeiten fällt jedoch auf, dass eine signifikante Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten in der Nähe des kritischen Punktes vorliegt.

In [10] werden diese Verläufe basierend auf radialen Verteilungsfunktionen interpretiert. Die starke Temperaturabhängigkeit bei konstanter Dichte wird dadurch erklärt, dass sich Partikel bei höheren Temperaturen leichter annähern können, weil ihre kinetische Energie häufiger ausreicht, um den abstoßenden Bereich um weitere Partikel herum überwinden zu können. Wie in Unterabschnitt 18.1.2 gezeigt, gilt

$$E = \frac{3N}{2\beta} + \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^{\infty} dr r^2 g^{(2)}(r) u(r)$$

und damit

$$c_V = \frac{3N}{2} k_B + \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^{\infty} dr r^2 \left. \frac{\partial g^{(2)}(r)}{\partial T} \right|_V u(r).$$

Die Größe  $u(r)$  entspricht dem Potential des Systems und ist in diesem Fall das LJ-Potential. Der oben genannte abstoßende Bereich lässt sich als (negatives) Minimum in der Ableitung der radialen Verteilungsfunktion nach der Temperatur erkennen. Der Wert dieses Minimums nimmt mit steigender Temperatur zu. Bei konstanter Temperatur und steigender Dichte liegen Partikel im Mittel näher beieinander. Auch in diesem Fall ist es leichter, den abstoßenden Bereich benachbarter Partikel zu überwinden. Auch die Zunahme der Wärmekapazität in der Nähe des kritischen Punktes lässt sich mithilfe der radialen Verteilungsfunktionen begründen. In seiner Nähe nimmt die Anzahl von Teilchen mit großer Distanz zu einem zentralen Teilchen zu und die Anzahl der in der Nähe befindlichen Teilchen nimmt ab. Dies führt zu einer Erhöhung des Minimums in der Ableitung der radialen Verteilungsfunktion und einem Anstieg dieser Größe für hohe Distanzen. Somit ist bei der Beurteilung von Wärmekapazitäten die radiale Verteilungsfunktion eine aufschlussreiche Größe. Wenn darüber hinaus Vibrationsfreiheitsgrade von ausgedehnten Partikeln in komplexeren Systemen möglich sind, ist neben der radialen Verteilungsfunktion auch die spektrale Verteilung der Geschwindigkeiten von Bedeutung. Dies wird im nächsten Kapitel deutlich, in dem verschiedene Wassermoleküle untersucht werden.



## KURZSTUDIEN UNTERSCHIEDLICHER WASSERMODELLE

---

Wasser weist ein komplexeres Verhalten auf als das LJ-System, es unterscheidet sich insbesondere in zwei Eigenschaften. Wassermoleküle besitzen sowohl Vibrations- als auch Rotationsfreiheitsgrade, die auf einige makroskopische Größen einen entscheidenden Einfluss nehmen. Zum anderen besitzen die Atome des Moleküls nicht zu vernachlässigende Coulomb-Wechselwirkungen aufgrund unterschiedlicher Elektronegativität, die sich zwar für jedes Molekül selbst neutralisieren, aber für Eigenschaften wie Dipolmomente und daraus hervorgehende Anordnungstendenzen der Gesamtheit der Moleküle verantwortlich sind.

Neben seiner prominentesten ungewöhnlichen Eigenschaft, der Dichteanomalie, besitzt Wasser vielerlei weitere Eigenschaften, die es zu einer physikalisch und chemisch interessanten Substanz machen [12]. Einige dieser Eigenschaften lassen sich zurückführen auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den H<sub>2</sub>O-Molekülen. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der Transport- und Speichereigenschaften von bestimmten Substanzen, weshalb auf die Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität ein besonderes Augenmerk gelegt wird. Besonders was die Wärmekapazität betrifft, besitzt Wasser gegenüber anderen Flüssigkeiten ungewöhnliche Eigenschaften, denn es hat mit  $c_V = 4.1865 \text{ J/gK}$  (unter Normalbedingungen) die höchste spezifische Wärmekapazität aller bekannten Flüssigkeiten [13]<sup>1</sup>. Die Intensität des Infrarot- respektive Raman-Spektrums einer Substanz

$$I_{\text{IR}}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \vec{\mu}(0) \vec{\mu}(t) \rangle \quad I_{\text{Raman}}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \alpha(0) \alpha(t) \rangle$$

ist proportional zur Fourier-transformierten Autokovarianzfunktion der Dipolmomente  $\vec{\mu} = \sum q_i \vec{r}_i$  oder der Polarisierbarkeiten<sup>2</sup>  $\alpha$ . Damit lässt sich auch das Infrarotspektrum von Wasser untersuchen [14]; wie sich zeigt sind die Vibrationseigenfrequenzen der H<sub>2</sub>O-Moleküle sensitiv auf das sie umgebende Medium. Klassische Geschwindigkeitsautokovarianzfunktionen lassen sich mithilfe von Molekulardynamiksimulationen finden. Im Falle von flexiblen Wassermodellen reproduzieren diese oftmals die experimentellen Spektren mit hoher Genauigkeit. Rigide Wassermodelle besitzen keine inneren Freiheitsgrade und sind deshalb für eine spektrale Untersuchung kaum interessant.

- 
- <sup>1</sup> Hier findet sich eine Auflistung sämtlicher thermophysikalischen Eigenschaften von Wasser.
  - <sup>2</sup> Diese sind ein Maß dafür, wie leicht Ladungen innerhalb eines Moleküls verschoben werden können, wenn ein äußeres elektrisches Feld angelegt wird. Für das induzierte Dipolmoment gilt  $\vec{\mu}_{\text{ind}}(\vec{r}) = \alpha \vec{E}(\vec{r})$ , wobei  $\vec{E}(\vec{r})$  das elektrische Feld beschreibt, das auf das Wassermolekül wirkt.

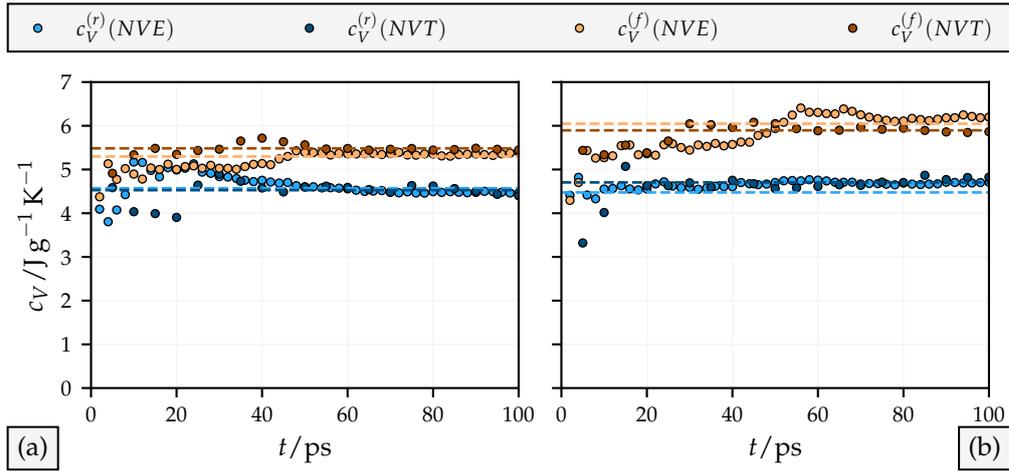
Im Folgenden werden die Eigenschaften der in Abschnitt A.2 im Anhang aufgelisteten rigiden und flexiblen Wassermodele untersucht, wobei erstere keine inneren Wechselwirkungen des Moleküls vorsehen und zweitere mithilfe von bindenden und Winkelpotentialen parametrisiert sind. In den meisten Fällen sind für die Betrachtung makroskopischer thermodynamischer Größen diese inneren Wechselwirkungen nicht von besonderer Bedeutung, es zeigt sich jedoch, dass die spezifische Wärmekapazität hier eine Ausnahme darzustellen scheint, da sie interpretiert als Energiespeicherfähigkeit, die zur Varianz der Energiefluktuationen proportional ist, eben auch von denjenigen Energien abhängig ist, die in den Molekülen selbst gespeichert werden kann. Da als effektives Potential zur Beschreibung kurzreichweitiger Wechselwirkungen für die Salzschmelze und auch für das Silica-Partikel Buckingham-Potentiale verwendet werden, ist dort ein weiteres Kraftfeld mit der Bezeichnung SPC/Efb aufgelistet. Dieses geht nach Anwendung der entsprechenden Mischregeln aus dem SPC/Ef-Modell hervor und dient einerseits dazu, das in Unterabschnitt 19.4.1 beschriebene Verfahren zu überprüfen und andererseits, ein Potential bereitzustellen, das zwecks Adsorptionsenergie Bestimmung in Teil III mit den Silica-Nanopartikeln kurzreichweitig wechselwirken kann. Auf eine ausführliche Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit von Wasser wird hier verzichtet. Die Temperaturabhängigkeit dieser Eigenschaft ist für unterschiedliche flexible und rigide Modelle in [15, 16] betrachtet. Typischerweise wird die Flüssigphase von Wasser untersucht, deren Wärmeleitfähigkeit wie auch für das LJ-System durch den Virialanteil des Wärmestromes dominiert ist. Es bleibt anzumerken, dass 3- und 4-Zentrenmodelle die Wärmeleitfähigkeit typischerweise überschätzen und 5-Zentrenmodelle die experimentellen Daten gut reproduzieren.

### 3.1 Wärmekapazität von Wasser

Die Untersuchung der Wärmekapazität von Wasser soll Aufschluss über die Auswirkungen der verwendeten Potentialparameter und eine Möglichkeit zur Abschätzung von Fehlerquellen und Problemen bei ihrer Bestimmung liefern. Es werden Molekulardynamiksimulationen der oben genannten 3- und 4-Zentrenwassermodele durchgeführt, die sowohl als starre, als auch als flexible Potentiale vorliegen. Wasser besitzt eine sehr hohe Wärmekapazität, die durch verschiedene Effekte zu erklären ist. Die Simulationen werden zwecks Ausschluss von Fehlern beispielsweise durch zu starke Ankopplung an Thermostaten oder die Wahl eines zu großen Zeitschritts sowohl im kanonischen als auch im mikrokanonischen Ensemble durchgeführt und mithilfe der Fluktuationsformeln (in Tabelle 8 im Theorieteil ist eine Referenz angegeben)

$$c_V^{\text{NVT}} = \frac{k_B}{M} \beta^2 \langle \delta E^2 \rangle \quad c_V^{\text{NVE}} = \frac{3k_B}{2M} \left( 1 - \frac{2\beta^2 \langle \delta E_{\text{kin}}^2 \rangle}{3N} \right)^{-1}$$

ausgewertet. Der Ausdruck  $\delta E_{\text{kin}}$  entspricht der Abweichung der kinetischen Energie von ihrem Mittelwert.



**Abbildung 5:** Mithilfe der Fluktuationsformeln wird die isochore Wärmekapazität von flüssigem SPC/E und TIP4P/2005 Wasser im mikrokanonischen und kanonischen Ensemble bei Temperaturen von  $T = 300$  K bestimmt. Es wird einerseits SPC/E Wasser mit starren intramolekularen Bindungspotentialen (r) und andererseits mit flexiblem Bindungs- und Winkelpotential (f) verwendet. Die Simulation wird mit  $N = 3000$  Teilchen über einen Zeitraum von  $t = 100$  ps durchgeführt. (a) und (b) zeigen die spezifische Wärmekapazität  $c_V(t)$  der unterschiedlichen Wassermodelle und in Form der gestrichelten Linien ihr gewichtetes Mittel für unterschiedliche Zeitpunkte. Die Datenpunkte für das mikrokanonische Ensemble liegen dichter, was darin begründet liegt, dass für diese Simulationen ein Zeitschritt von  $\Delta t = 0.2$  fs und für die Simulationen im kanonischen Ensemble ein Zeitschritt von  $\Delta t = 0.5$  fs verwendet wird. Die mikrokanonische Fluktuationsformel liefert nur dann hinreichend gute Ergebnisse, wenn die Geschwindigkeiten der Teilchen keine zeitliche Korrelation besitzen.

Abbildung 5 zeigt Ergebnisse für Wärmekapazitäten und spektrale Verteilungen der vier Wassermodelle. Sowohl für das starre SPC/E-, als auch für das starre TIP4P/2005-Modell weichen die Wärmekapazitäten geringfügig nach oben vom Literaturwert ab. Für die flexiblen Wassermodelle liegt eine signifikante Überschätzung der Wärmekapazitäten in allen Fällen vor.

Betrachtet man die thermodynamische Beziehung

$$c_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V \simeq \frac{E(T + \Delta T) - E(T - \Delta T)}{2\Delta T}, \quad (4)$$

so zeigt sich, dass sich die Antwortkoeffizienten auch durch den Ansatz einer linearen Näherung bestimmen lassen. Zu diesem Zweck sind Simulationen bei unterschiedlichen Temperaturen durchzuführen und die inneren Energien des Systems zu bestimmen. Dabei sind die Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  so zu wählen, dass sie weder zu groß sind, um bei der Nichtlinearität von  $E(T)$  keine falschen Ergebnisse zu produzieren, noch dass sie zu klein sind, sodass die Differenz  $E(T + \Delta T) - E(T - \Delta T)$  durch Fehler der Energien dominiert wird.

Diese Herangehensweise wird im Folgenden als Finite-Differentiale-Methode (fdm) bezeichnet.

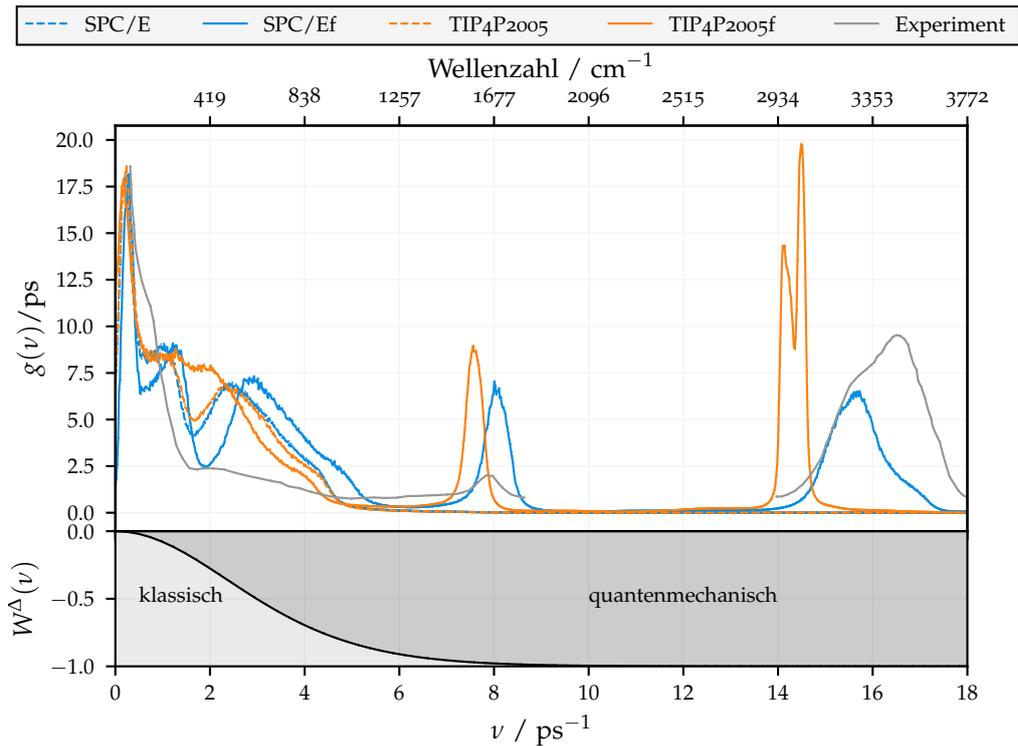
**Tabelle 1:** Vergleich der simulierten Wärmekapazitäten unterschiedlicher Wassermodelle. Die Einheiten der spezifischen Wärmekapazitäten sind in  $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$  angegeben. Für die fdm wird ein Abstand  $\Delta T = 2.5\text{K}$  ausgewählt. Die Bestimmung der Wärmekapazität mithilfe der Fluktuationsformeln (flukt) wird über einen Zeitraum von  $t = 100\text{ps}$  mit den Zeitschritten  $\Delta t = 0.2\text{fs}$  im Mikrokanonischen und  $\Delta t = 0.5\text{fs}$  im Kanonischen durchgeführt. Der Ausdruck  $\Delta c_V$  bezeichnet die im Text beschriebene Quantenkorrektur der Wärmekapazitäten, aus denen sich  $c_V$  ergibt. Es handelt sich dabei um Mittelungen aus jeweils vier Simulationen.

Modell	$c_V^{\text{flukt}}(\text{NVE})$	$c_V^{\text{flukt}}(\text{NVT})$	$c_V^{\text{fdm}}(\text{NVT})$	$\Delta c_V$	$c_V$
SPC/E	$4.571 \pm 0.105$	$4.527 \pm 0.259$	$4.600 \pm 0.214$	-0.493	$4.068 \pm 0.075$
SPC/Ef	$5.297 \pm 0.123$	$5.484 \pm 0.313$	$5.202 \pm 0.172$	-1.426	$3.926 \pm 0.089$
TIP4P2005	$4.475 \pm 0.104$	$4.704 \pm 0.271$	$4.711 \pm 0.081$	-0.518	$4.019 \pm 0.075$
TIP4P/2005f	$6.048 \pm 0.141$	$5.896 \pm 0.337$	$5.900 \pm 0.088$	-1.619	$4.3846 \pm 0.100$
Experiment	-	-	-	-	4.187 [13]

Fasst man die Simulationsergebnisse für die isochore Wärmekapazität unterschiedlicher Wassermodelle unter Verwendung der beiden Fluktuationsformeln und der fdm Methode zusammen, so erhält man die in Tabelle 1 gezeigten Werte. Auch die Verwendung der Näherung gemäß (4) führt auf eine Überschätzung der Wärmekapazitäten flexibler Wassermodelle. Eine Studie, die hauptsächlich das Verhalten von Eis und seine Wärmekapazität untersucht, kommt für das SPC/E-Modell zu vergleichbaren Ergebnissen [17]. Mit der Wahl der Größe  $\Delta T$  in (4) lassen sich auch unterschiedliche Werte für  $c_V^{\text{fdm}}(\text{NVT})$  produzieren. Die Überschätzung der Wärmekapazität für flexible Wassermodelle wird zwar dennoch sichtbar, aber es lässt sich kein hinreichend überzeugendes Argument für die Wahl eines bestimmten  $\Delta T$  finden, weshalb für die Bestimmung der Wärmekapazitäten im Folgenden die Fluktuationsformeln verwendet werden sollen. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass es sich bei den genannten Wassermodellen um vielfach erprobte und sehr gut untersuchte Modelle handelt, die andere makroskopische Parameter je nach Anwendungszweck außerordentlich gut reproduzieren. Es erscheint aus diesem Grund verwunderlich, dass die flexiblen Modelle eine derart hohe Abweichung zu experimentellen Daten der spezifischen Wärmekapazität besitzen.

Will man nun die Überschätzung der Wärmekapazitäten bei flexiblen Wassermodellen erklären, so liefert die Quantenmechanik einige Hinweise. In einem

klassischen System lassen sich Oszillationen im Bereich hoher Frequenzen gleichermaßen anregen wie diejenigen der niedrigen Frequenzen. Da es sich bei MD-Verfahren um die Lösung der Liouville-Gleichung für klassische Vielteilchensysteme handelt, liegt dieser Fall hier vor. Bei einer quantenmechanischen Berechnung wären die hochfrequenten Oszillationen erst bei hohen Temperaturen angeregt und die Energien befänden sich anderenfalls im Grundzustand. Im Theorieteil in Unterabschnitt 18.2.3 ist daher ein Verfahren beschrieben, mit dessen Hilfe sich aus den Geschwindigkeitsspektren der Teilchen quantenmechanische Korrekturen für die isochore Wärmekapazität bestimmen lassen.



**Abbildung 6:** Die Abbildung bezieht sich auf dieselben wie in in Abbildung 5 durchgeführten Simulationen. Gezeigt ist das Geschwindigkeitsspektrum  $g(v)$  und die Gewichtungsfunktion  $W^\Delta(u)$ , mit deren Hilfe sich die Korrekturen für die Wärmekapazität bestimmen lassen, es gilt  $u = \beta h v$ . Bei der grauen Linie handelt es sich um Intensitätsverteilungen der Raman-Spektren von Wasser unter Normalbedingungen, die aus [18] entnommen und zwecks besserer Interpretierbarkeit in Größenordnungen der Geschwindigkeitsspektren skaliert sind.

Bei diesem Korrekturverfahren wird das Wechselwirkungspotential des Systems mithilfe der Normalmodenanalyse durch unabhängig schwingende eindimensionale harmonische Oszillatoren genähert. Diese Näherung ist aus folgendem Grund unproblematisch: Anharmonizitäten finden sich in den meisten Fällen im Bereich niedriger Frequenzen. Die Anregungsenergien in diesem Bereich liegen jedoch sehr dicht beieinander, sodass hier die klassische Betrachtung eine gute Näherung darstellt. Der hochfrequente Bereich erlaubt den Teilchen

hingegen nicht, ihr Potentialminimum nennenswert zu verlassen, sodass hier eine Näherung durch ein harmonisches Potential in den meisten Fällen sinnvoll ist.

Die auf die oben beschriebene Weise ermittelten Geschwindigkeitsspektren sind in Abbildung 6 zu sehen. Es fällt auf, dass für die flexiblen Wassermodelle Anregungsmaxima im Bereich hoher Frequenzen auftreten, die bei den starren Wassermodellen nicht vorhanden sind. Dies entspricht der Intuition und liefert eine Erklärung für die stärkere Überschätzung der Wärmekapazität von flexiblen gegenüber starren Wassermodellen. Die Korrekturterme der flexiblen Wassermodelle sind aufgrund der Anregungsmaxima wesentlich größer. Beim Vergleich mit dem Raman-Spektrum von Wasser zeigt sich, dass die flexiblen Wassermodelle die drei Anregungsmaxima, die aus den Molekülschwingungen resultieren, nahezu reproduzieren, auch wenn eine Verschiebung in Richtung niedrigerer Frequenzen bei beiden simulierten flexiblen Wassermolekülen zu sehen ist. Bei diesen drei Anregungsfrequenzen handelt es sich um die Vibrationsfrequenzen des Wassermoleküls.

Die entscheidende Erkenntnis in diesem Zusammenhang ist, dass auch bei vergleichbaren Kraftfeldparametrisierungen ein signifikanter Anstieg der Wärmekapazitäten zu beobachten ist, sobald Schwingungsfreiheitsgrade vorgesehen werden. Zur Bestimmung der physikalisch korrekten Wärmekapazitäten sind somit derartige Quantenkorrekturen bei Substanzen, die nennenswerte hochfrequente Anregungsenergien besitzen, unumgänglich. Die Fluktuationsformel für das NVE-Ensemble besitzt einige technische Umsetzbarkeitsschwierigkeiten im Zusammenhang mit der Wahl des Zeitschrittes. Darüber hinaus kann es in einigen Systemen im Mikrokanonischen zu einem Drift der Energie kommen, der auf der Endlichkeit der berechenbaren Wechselwirkungsdistanz zwischen Teilchen basiert. Zusammenfassend stellt sich daher die Wahl der kanonischen Fluktuationsformel zur Bestimmung von Wärmekapazitäten als geeignet heraus und wird aus diesem Grund in späteren Kapiteln verwendet.

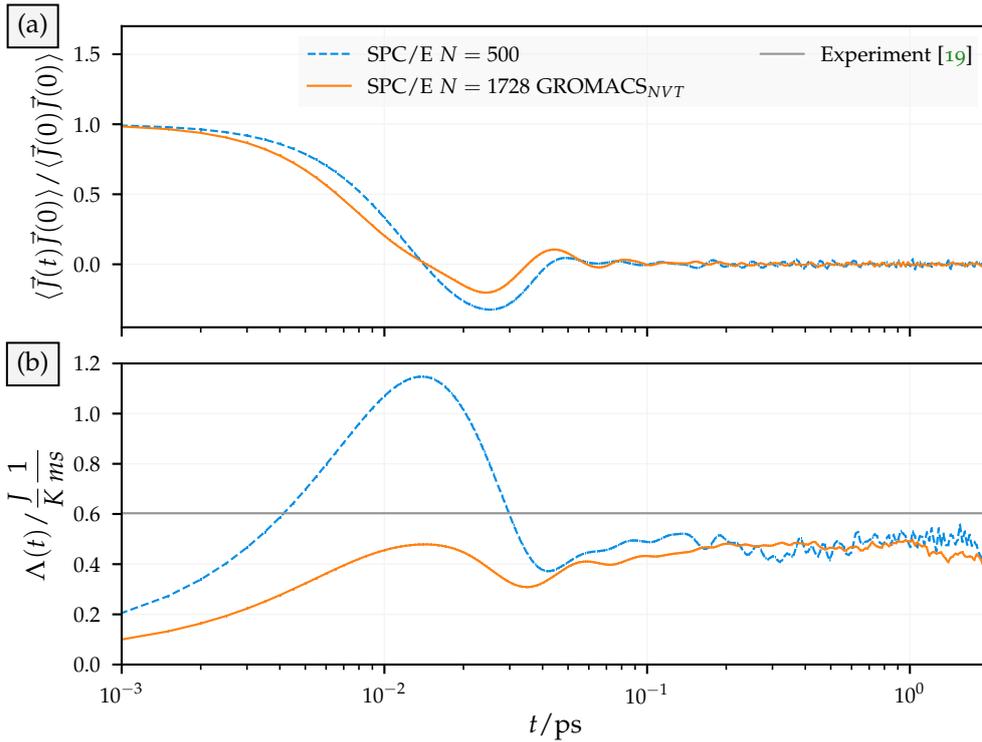
## 3.2 Wärmeleitfähigkeit von Wasser

In Anhang B ist beschrieben, wie sich mithilfe des Softwarepaketes GROMACS die Wärmeleitfähigkeit eines molekularen Systems über die GK-Beziehungen bestimmen lässt. Zur Selbstkonsistenzprüfung werden die damit produzierten Daten mit dem in [16] beschriebenen Programm verglichen, das den (Velocity-) Verlet-Algorithmus mit rigiden Molekülen des SPC/E-Wassermodells (und anderen) ausführt. Dieses unterscheidet sich dahingehend von GROMACS, als dass es zur Integration der Bewegungsgleichungen selbige in eine Schwerpunkt-

bewegung und in eine Rotationsbewegung aufteilt. Für die in (2) angegebene Bestimmungsgleichung des Wärmestromes kommt in diesem Fall der Summand

$$\vec{j}^{\text{rot}} = \frac{1}{2} \sum_{m \neq n}^N \vec{r}_{nm}(t) (\vec{N}_{nm}(t) \cdot \vec{\omega}_n(t))$$

hinzu, der die Drehmomente  $\vec{N}_{nm}$  der (als starr angenommenen) Wassermoleküle enthält. Die Kräfte und Abstände in (2) werden in diesem Fall auf den Molekülschwerpunkt bezogen. Eine Herleitung ist in [16] angegeben. Bei der Größe  $\vec{\omega}_i$  handelt es sich um die Winkelgeschwindigkeit des  $n$ -ten Moleküls.



**Abbildung 7:** (a): Vergleich der Autokorrelationsfunktionen der Wärmeströme unter NVT-Bedingungen für das SPC/E-Modell bei  $T = 300$  K für die unterschiedlichen Implementierungen in einer halblogarithmischen Auftragung.  $N$  ist hier die Anzahl der Moleküle. (b): Zeitliche Entwicklung des Integrals der Green-Kubo-Relation für die Wärmeleitfähigkeit  $\Lambda(t)$  gemäß (1). Es ist zu beachten, dass die GK-Relation eigentlich für den Wert  $\Lambda(\infty)$  definiert ist und die geringe Teilchenzahl sowie die kurze Zeitskala Näherungen darstellen.

Abbildung 7 zeigt den Vergleich der Ergebnisse, die mit den unterschiedlichen Implementierungen gewonnen sind. Es fällt auf, dass sich das Verhalten der Autokorrelationsfunktionen im Bereich zwischen 0 ps und 0.1 ps signifikant unterscheiden. Eine geringfügige Änderung des Parameters des SPC/E-Modells führt nicht zu einer sichtbaren Veränderung dieses Phänomens. Auch die Variation der Länge des Zeitschrittes  $dt$  zwischen  $10^{-4}$  ps und  $10^{-3}$  ps kann das Verhalten nicht erklären.

Es ist jedoch zu bemerken, dass nach der Integration die zeitliche Entwicklung des Integrals der Green-Kubo-Relation im Vergleich einen sehr ähnlichen Verlauf aufweist und sich dieser auch bei weiteren Simulationen nur geringfügig verändert. Eine umfangreichere Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit von Wasser für unterschiedliche Wassermodele lässt sich in [15] finden. Hier wird eine NEMD-Methode zur Untersuchung dieser Eigenschaft und der Scherviskosität verwendet. Eine weitere Untersuchung dieses Systems mit der GK-Methode findet sich in [16]. Da Wasser in diesem Zusammenhang kein ungewöhnliches Verhalten aufweist, sind weitere Untersuchungen für die Erklärung von Wärmeleitfähigkeitsphänomenen in Flüssigkeiten nicht zielführend. Dieser Abschnitt dient primär der Bestätigung der oben genannten Implementierung in das Softwarepaket GROMACS.

## LITERATUR

- 
- [1] Bolmatov, D., Brazhkin, V. V., Trachenko, K., The phonon theory of liquid thermodynamics. *Scientific Reports* **2012**, 2 (1), 421, DOI: [10.1038/srep00421](https://doi.org/10.1038/srep00421).
- [2] Goldstein, R. E. u. a., Beyond the Pair-Potential Model of Fluids at the Liquid-Vapor Critical Point. *Physical Review Letters* **1987**, 58 (1), 41–44, DOI: [10.1103/PhysRevLett.58.41](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.41).
- [3] Watanabe, H., Ito, N., Hu, C.-K., Phase diagram and universality of the Lennard-Jones gas-liquid system. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, 136 (20), 204102, DOI: [10.1063/1.4720089](https://doi.org/10.1063/1.4720089).
- [4] Smit, B., Phase diagrams of Lennard-Jones fluids. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, 96 (11), 8639–8640, DOI: [10.1063/1.462271](https://doi.org/10.1063/1.462271).
- [5] Heyes, D. M., Transport coefficients of Lennard-Jones fluids: A molecular-dynamics and effective-hard-sphere treatment. *Physical Review B* **1988**, 37 (10), 5677–5696, DOI: [10.1103/PhysRevB.37.5677](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.5677).
- [6] Erpenbeck, J. J., Shear viscosity of the Lennard-Jones fluid near the triple point: Green-Kubo results. *Physical Review A* **1988**, 38 (12), 6255–6266, DOI: [10.1103/PhysRevA.38.6255](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.6255).
- [7] Younglove, B. A., Hanley, H. J. M., The Viscosity and Thermal Conductivity Coefficients of Gaseous and Liquid Argon. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1986**, 15 (4), 1323–1337, DOI: [10.1063/1.555765](https://doi.org/10.1063/1.555765).
- [8] Kestin, J. u. a., Absolute determination of the thermal conductivity of the noble gases at room temperature up to 35 MPa. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **1980**, 100 (2), 349–369, DOI: [10.1016/0378-4371\(80\)90125-9](https://doi.org/10.1016/0378-4371(80)90125-9).
- [9] Weast, R., CRC Handbook of Chemistry and Physics 61st edition. CRC Press, **1981**, ISBN: 9780849304613.
- [10] Bearman, R. J., Freasier, B. C., Smith, D. K., Heat capacity extrema: Monte Carlo simulations for the truncated Lennard-Jones fluid. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96 (10), 4093–4100, DOI: [10.1021/j100189a033](https://doi.org/10.1021/j100189a033).
- [11] Boda, D. u. a., The isochoric-, isobaric- and saturation-heat capacities of the Lennard-Jones fluid from equations of state and Monte Carlo simulations. *Fluid Phase Equilibria* **1996**, 119 (1-2), 1–16, DOI: [10.1016/0378-3812\(96\)02998-6](https://doi.org/10.1016/0378-3812(96)02998-6).
- [12] Stanley, H. E., Liquid water: A very complex fluid. *Pramana* **1999**, 53 (1), 53–83, DOI: [10.1007/s12043-999-0140-6](https://doi.org/10.1007/s12043-999-0140-6).

- [13] Wagner, W., Pruß, A., The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2002**, 31 (2), 387–535, DOI: [10.1063/1.1461829](https://doi.org/10.1063/1.1461829).
- [14] Medders, G. R., Paesani, F., Infrared and Raman Spectroscopy of Liquid Water through “First-Principles” Many-Body Molecular Dynamics. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2015**, 11 (3), 1145–1154, DOI: [10.1021/ct501131j](https://doi.org/10.1021/ct501131j).
- [15] Mao, Y., Zhang, Y., Prediction of the Temperature-Dependent Thermal Conductivity and Shear Viscosity for Rigid Water Models. *Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine* **2013**, 3 (3), 031009, DOI: [10.1115/1.4007135](https://doi.org/10.1115/1.4007135).
- [16] Engelmann, S., Wärmeleitfähigkeit von Wasser mittels Molekulardynamik-Computersimulation. Master-Arbeit, Bergische Universität Wuppertal, **2015**.
- [17] Waheed, Q., Edholm, O., Quantum Corrections to Classical Molecular Dynamics Simulations of Water and Ice. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, 7 (9), 2903–2909, DOI: [10.1021/ct2003034](https://doi.org/10.1021/ct2003034).
- [18] Walrafen, G. E., Raman Spectral Studies of Water Structure. *The Journal of Chemical Physics* **1964**, 40 (11), 3249–3256, DOI: [10.1063/1.1724992](https://doi.org/10.1063/1.1724992).
- [19] Ramires, M. L. V. u. a., Standard Reference Data for the Thermal Conductivity of Water. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1995**, 24 (3), 1377–1381, DOI: [10.1063/1.555963](https://doi.org/10.1063/1.555963).

## Teil II

### WÄRMELEITFÄHIGKEIT VON GESTRECKTEM POLYISOPREN

Dieser Teil beschäftigt sich mit der Wärmeleitfähigkeit, genauer dem Wärmeleitfähigkeitstensor von gestrecktem vulkanisiertem cis-1-4-Polyisopren. Das Kraftfeld, das für das nicht vulkanisierte Polymer verwendet wird, basiert auf [1]. Zur Polymerisation wird ein ähnlicher Polymerisationsalgorithmus wie in [2] verwendet. Anschließend an den Polymerisationsprozess werden die Polymerketten vulkanisiert, also über Schwefelbrücken mit einstellbarer Vernetzungsdichte chemisch vernetzt. Im Gegensatz zu nicht vulkanisiertem Polyisopren lässt sich der so erzeugte Gummi strukturerhaltend dehnen. Bei Dehnungen bis zu 200 % wird der Wärmeleitfähigkeitstensor ermittelt. Da eine Berechnung der Komponenten des Wärmeleitfähigkeitstensors mithilfe des Green-Kubo-Ansatzes innerhalb des weit verbreiteten GROMACS Programmpaketes nicht vorgesehen ist, wird eine Anpassung desselben vorgenommen, um dies zu ermöglichen. Die Analyse der Autokorrelationsfunktionen der Wärmeströme führt zu dem Schluss, dass die Wärmeleitfähigkeit von Polyisopren durch kurzlebige Phononen bei niedrigen Wellenzahlen verursacht wird. Diese werden verursacht durch die Verformung der Monomereinheiten entlang der Polymerkette; die Anwendung einer Streckung entlang einer Achse bewirkt eine erhöhte Orientierung entlang dieser Richtung und erhöht die entsprechende Komponente des Wärmeleitfähigkeitstensors. Diese Erhöhung besitzt einen exponentiellen Verlauf, wenn man sie in Form des entsprechenden Orientierungsparameters ausdrückt. Gleichsam lässt sich eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit entlang der orthogonalen Richtungen feststellen. Die Erhöhung der Vernetzungsdichte hat nur einen schwachen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit im nicht gestreckten System. Dieser Anstieg lässt sich eher auf eine stärkere Kopplung zwischen den Polymersegmenten als auf ihre Ausrichtung zurückführen. Einige der wesentlichen Resultate dieses Teils sind veröffentlicht in [3]<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Die APS (American Physical Society) Copyright Richtlinie erlaubt die Übernahme von Teilen oder des gesamten Artikels innerhalb dieser Arbeit.



## EINLEITUNG UND EXPERIMENTELLE STUDIEN

---

Polymere sind langkettige Moleküle mit stark kovalent gebundenen Atomen, die sich aus häufig gleichen Segmenten, den sogenannten Monomereinheiten zusammensetzen. Eine besondere Eigenschaft von Polymeren ist, dass einige davon durch mechanische Streckung von einem amorphen Zustand in einen hochgradig geordneten Zustand wechseln können, wobei die Polymerketten im amorphen Zustand unstrukturiert und ineinander verwickelt sind. Der Übersichtsartikel [4] gibt einen Überblick über den Forschungsstand zum Wärmetransport in strukturell ungeordneten Substanzen. Der Fokus besteht in der Betrachtung harter Materie, also Einkristallen und Legierungen, die durch Fehlstellen, Umordnungen in der Kristallstruktur, aber auch durch amorphe Kristallstrukturen oder Vielkomponentigkeit ungeordnet sein können. Diese Effekte verändern die Wechselwirkung und den Transport der Phonen innerhalb dieser Medien, wodurch das Verständnis der Prozesse innerhalb derselben erschwert wird. Die in diesem Zusammenhang entwickelten und verwendeten Verfahren lassen sich auch auf die Untersuchung von weicher Materie wie Polymere anwenden. Eine gleich zu Anfang genannte Methode zur Untersuchung des Wärmetransportes in den genannten Medien und im Zusammenhang mit Molekulardynamikverfahren ist der Green-Kubo-Formalismus, ein Gleichgewichtsverfahren, mit dem sich auch allgemeine Transportvorgänge untersuchen lassen. Auch Nichtgleichgewichtsverfahren (NEMD) finden Einsatz in der Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit in Polymermaterialien; dabei werden Temperaturgradienten in diesen Materialien erzeugt und der daraufhin auftretende Wärmestrom gemessen. Mithilfe der entsprechenden Transportgleichung lässt sich aus diesen Größen die Wärmeleitfähigkeit ermitteln.

Der Übersichtsartikel [5] beschreibt Methoden zur molekulardynamischen Berechnung der Wärmeleitfähigkeit in molekularen Flüssigkeiten, Polymeren und Kohlenstoff-Nanoröhren. Experimentelle Messungen der Wärmeleitfähigkeit von Elastomeren begannen in den 1920er und 1930er Jahren, motiviert durch den verstärkten Einsatz dieser Materialien in technischen Anwendungen mit hochfrequenten Verformungen und damit verbundener Wärmeentwicklung. Ein Beispiel dafür findet sich in [6], wo die Wirkung von Füllstoffen auf die Wärmeleitfähigkeit untersucht ist. Eine spätere Untersuchung diskutiert die Wärmeleitfähigkeit von Elastomeren als Funktion von Dehnung und Temperatur [7]. Zwei Übersichtsartikel aus dem Jahr 1966 [8, 9] betrachten experimentelle Daten der Wärmeleitfähigkeit von Polymeren, wobei letzterer den Fokus auf Gummi legt. In [10] werden Messtechniken und Messungen vorgestellt, die der Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Kautschukproben dienen, die Rußfüll-

stoffe enthalten. Des Weiteren ist in [11] der Einfluss der Orientierung auf die Wärmeleitfähigkeit einer Reihe von Naturkautschukmischungen untersucht.

Die Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit von amorphen Materialien konzentrieren sich in weiten Teilen auf deren Temperaturabhängigkeit, wie in [4] in Abbildung 11 zu sehen ist. Auf einer doppelt logarithmischen Skala finden sich dort unterschiedliche Polymermaterialien, die bei Temperaturen zwischen 0.1 und 1000 K Wärmeleitfähigkeiten  $\Lambda$  oberhalb von  $2 \cdot 10^{-5}$  und unterhalb von 0.5 W/mK besitzen. Für all diese Materialien liegt dieser Wert in nicht kryogenen Temperaturskalen bei etwa 0.1 W/mK, wobei dieser unterhalb dieses nahezu konstanten Bereichs mit zunehmender Temperatur steigt und häufig bei der Glastemperatur  $T_g$  signifikant abnimmt. Im Vergleich zu anderen Materialien ist diese Wärmeleitfähigkeit relativ gering. Beim gegenwärtigen Forschungsstand ist der Einfluss der Temperatur auf die Wärmeleitfähigkeit wenig verstanden und durch theoretische Modelle kaum vorhersagbar. Insbesondere bei Elastomeren ist dieser Materialparameter von besonderem Interesse, da die Betriebstemperatur und die Wärmeentwicklung miteinander in engem Zusammenhang stehen. Für den Einsatz des Polymers ist das von Bedeutung, da auch viele andere Parameter wie Sprödigkeit, Grip oder Rollreibung temperaturabhängig sind. Dies ist beispielsweise in Autoreifen von Bedeutung, die je nach Temperatur unterschiedliche dieser Parameter aufweisen müssen. Ein weiteres Beispiel für die besondere Wichtigkeit der Untersuchung dieser Eigenschaften ist das Challenger-Unglück, das sich im Januar 1986 ereignete [12]. Die tiefen Temperaturen in den Nachtstunden vor dem Start veränderten die Elastizitätseigenschaften mehrerer O-Ringe am Treibstofftank, die unter ihre Glastemperatur gebracht wurden. Infolge hoher thermischer Belastungen bei hohem Druck waren die daraufhin spröden O-Ringe nicht mehr imstande den Treibstofftank abzudichten. Dies verursachte den Austritt des Treibstoffs bestehend aus flüssigem Wasserstoff und Sauerstoff, was zu dem Unglück führte.

Häufig kommen in Anwendungen komplexe Multielastomermaterialien zum Einsatz, wobei für den Entwurf mit Finite-Elemente-Verfahren (FEM) die makroskopischen Materialgleichungen gelöst werden. Die Parameter, wie etwa die Wärmeleitfähigkeit, werden dabei als Konstanten aus experimentellen Resultaten oder anderen Quellen in diese Gleichungen eingesetzt. Dies ist nicht immer die zu bevorzugende Methode, da, wie zuvor angesprochen, ein solcher Materialparameter keine Konstante ist. Mittlerweile lassen sich diese Materialparameter aufgrund eines sehr hohen Umfangs an Kraftfeldern für unterschiedlichste Polymermaterialien auch durch atomistische Computersimulationen erhalten. Der Vorteil dieses Ansatzes besteht darin, dass durch die Computersimulation die chemische Struktur des Materials abgebildet und der Parameter abhängig von thermodynamischen Bedingungen bestimmt werden kann. Zu diesem Zweck bieten sich unterschiedliche Verfahren an, die sich in die folgenden zwei Kategorien einteilen lassen: Verfahren, die Mikrozustände eines im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Makrozustandes produzieren und solche, die zusätzlich die mikroskopische Dynamik beschreiben.

Handelt es sich bei den untersuchten Parametern etwa um Transportgrößen, so ist die Verwendung der letzteren Verfahren erforderlich, weil es sich bei einem Transport um einen Prozess handelt, der ein Resultat aus Veränderungen am System ist. In Bezug auf die Untersuchung von Spektren bedeutet dies, dass neben dem  $\vec{k}$ -Raum auch der Frequenzraum und Dispersionsrelationen zwischen diesen betrachtet werden können. In einigen Fällen können derartige Phononendispersionspektren Aufschlüsse über das Verhalten von dynamischen ungeordneten Systemen wie Flüssigkeiten und überkritischen Fluiden geben [4, 13]. Diejenige Methode, die sich für die Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit anbietet, ist die Molekulardynamik. Bei Polymerkraftfeldern werden häufig sogenannte United-Atom-Modelle verwendet, bei denen der Einfluss einiger leichter Atome auf ein gebundenes schwereres Atom vernachlässigt und zu einem kollektiven Partikel verbunden wird. Dies hat den Vorteil, dass die Bewegungsgleichungen der leichten Atome nicht gelöst werden müssen und sich somit eine Zeitersparnis ergibt. Darüber hinaus besitzen leichte Atome häufig höhere Vibrationseigenfrequenzen, die dominierend den minimalen Zeitschritt des Simulationsalgorithmus festlegen. Hier bieten United-Atom-Modelle den Vorteil, dass auch dieser vergrößert werden kann. Bei Polymeren bietet es sich an, die an die Kohlenstoffe gebundenen Wasserstoffmodelle zu einem kollektiven Kohlenstoffmolekül zusammenzufassen. Es ist jedoch darauf zu achten, dass dadurch bestimmte physikalische Größen wie etwa die isochore Wärmekapazität verfälscht werden können, da diese ein Maß dafür ist, wie sich Energie in diesen Moden unterbringen und auf diese Moden verteilen lässt.

Einige experimentelle Studien zeigen, dass eine starke uniaxiale Ausrichtung von Polymeren zu einer deutlichen Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit in dieser Richtung führen kann, die auf Phononen entlang des Polymernetzes zurückzuführen ist [14]. Darüber hinaus zeigt sich, dass die Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Streckrichtung abnimmt. In [15] werden die Polymere Polyethin (PE) und Polyanilin (PANI) mithilfe von Molekulardynamiksimulationen im Nichtgleichgewicht auf ihre thermischen Leitfähigkeitseigenschaften hin untersucht. Es zeigt sich, dass die elektrische Leitfähigkeit nur schwach mit der Wärmeleitfähigkeit korreliert ist, woraufhin sich beispielsweise in der Thermoelektrik Anwendungen ergeben, bei denen versucht wird, beide Eigenschaften unabhängig voneinander zu optimieren [16].

Aufgrund der streckrichtungsabhängigen Wärmeleitfähigkeit vieler Polymere konzentrieren sich einige Simulationsstudien auf einzelne Polymerketten und damit auf die phononische Wärmeleitfähigkeit der Materialien, insbesondere von Polyethylen (PE). Im Vergleich zu den reinen amorphen Polymermaterialien liegt die Wärmeleitfähigkeit nämlich weit niedriger als diejenige, die durch Phononen entlang einzelner Polymerketten in diesen Materialien verursacht wird [17]. Ein Effekt, der in diesem Zusammenhang auftritt, ist, dass durch den hohen Verwicklungsgrad der Polymerketten eine erhöhte Phononenstreuung auftritt, wodurch sich deren mittlere freie Weglänge und daraufhin auch die phononische Wärmeleitfähigkeit reduziert [18]. Unter Verwendung von

Molekulardynamikmethoden im Gleichgewicht und im Nichtgleichgewicht untersuchen die Autoren in [19] eine eindimensionale Kette aus Partikeln, die durch harmonische Federpotentiale und ein Potential für Biegeflexibilität beschrieben ist. Bereits mithilfe dieses zweiparametrischen Modells finden die Autoren drei verschiedene Potenzgesetze für das Verhalten der Wärmeleitfähigkeit bei unterschiedlichen Kopplungsstärken; für starke transversale Kopplungen ergibt sich ein logarithmisches Verhalten in Abhängigkeit der Systemgröße, für mittlere Kopplungen ein  $1/3$ -Potenzgesetz und für schwache Kopplungen und niedrige Temperaturen ein  $2/5$ -Potenzgesetz. Die beiden Studien [20] und [21] untersuchen ebenfalls die Wärmeleitfähigkeit einzelner Polymerketten. Erstere verwenden Nichtgleichgewichtsmethoden, um die Wärmeleitfähigkeit entlang isolierter PE-Ketten in Bezug auf Kettenlänge und -dehnung zu untersuchen und letztere verwenden sowohl Nichtgleichgewichts- als auch Green-Kubo-Verfahren für die Untersuchung von Polymerketten.

Einige weitere bekannte amorphe Polymermaterialien sind Polyvinylchlorid (PVC), Polymethylmethacrylat (PMMA oder Acryl), Polystyrol (PS), Polycarbonat (PC) Polyamid (PA) Polybutadien (PB) und Polyisopren (PI); auch diese besitzen im Vergleich zu ihren isolierten Polymerketten eine vergleichsweise geringe Wärmeleitfähigkeit. Es gibt eine Reihe von molekulardynamischen Simulationsstudien, die sich auf solche Systeme konzentrieren. Eine davon ist [20], wo mit Nichtgleichgewichtsverfahren die Wärmeleitfähigkeit von amorphem PA-6,6 untersucht wird. Es werden vier verschiedene Modelle verglichen, die sich in der Anzahl der Freiheitsgrade hochfrequenter (phononischer)<sup>1</sup> Moden unterscheiden. Die Autoren stellen fest, dass die Wärmeleitfähigkeit systematisch von der Anzahl dieser Freiheitsgrade abhängt. Darüber hinaus zeigt sich, dass für das gestreckte Polymer die Wärmeleitung in Streckrichtung schneller abläuft als senkrecht dazu. In [22] untersuchen die Autoren die Wärmeleitfähigkeit von gestrecktem amorphem ataktischem PS, das in überkritischem Kohlendioxid über einen weiten Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbereich gequollen ist.

In [18] wird gestrecktes PE simuliert, um die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Polymeren durch mechanische Beanspruchung zu untersuchen. Die Autoren zeigen, dass die Wärmeleitfähigkeit mit zunehmender Belastung zunimmt und auch größer ist, wenn das Polymer langsamer gedehnt wird. Darüber hinaus wird beobachtet, dass die Wärmeleitfähigkeit durch das Molekulargewicht beeinflusst wird: Mit steigendem Molekulargewicht nimmt diese signifikant zu. Eine andere Studie untersucht die Wärmeleitfähigkeit von amorphem PE in einem United-Atom-Modell mit nicht-Gleichgewichts-MD-Verfahren [23] bei Raumtemperatur und unterschiedlichen Kettenlängen. Die Autoren untersuchen zwei konkurrierende Mechanismen. Sie stellen fest, dass der Kollisionsmechanismus bei sehr kleinen Kettenlängen dominiert, während der Phononen-Vibrationsmechanismus bei langen Ketten dominiert.

<sup>1</sup> Die niederfrequenten Freiheitsgrade sind diejenigen, die durch Impulsübertrag zwischen den Ketten hervorgerufen werden.

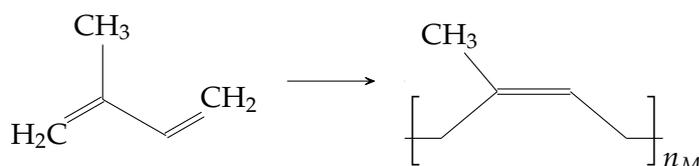
Mithilfe des Müller-Plathe-Verfahrens [24] wird in [25] der Einfluss einer umliegenden Geometrie auf die Wärmeleitfähigkeit von PA-6,6-Oligomeren untersucht. Diese werden zu diesem Zweck zwischen zwei Schichten aus Graphen eingeschlossen, ein Vorgehen, das sich auch in [26] findet, wo der Effekt auf die Wärmeleitfähigkeit des gleichen Polymers untersucht ist. Es zeigt sich, dass der Koeffizient des Wärmeleitfähigkeitstensors parallel zu den begrenzenden Oberflächen vom Abstand zwischen den Oberflächen abhängt und höher ist als der des reinen Polymers. Auch in [27] wird das Müller-Plathe-Verfahren zur Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit verwendet, hier von kristallinem PS mit Fokus auf Anisotropie. Eine Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit von Polymeren an Grenzflächen findet sich in [28]. Die Autoren verwenden kovalent gebundene sowie vollständig ausgerichtete PE Ketten, orientiert an Einkristall-Diamantoberflächen, und untersuchen die Auswirkungen von Defekten und Vernetzungen der Polymersegmente mithilfe von MD-Simulationen. Ein weiteres vernetztes Polymersystem, ein duroplastisches Polymer auf Epoxidbasis, ist in [29] untersucht. Die Wärmeleitfähigkeit wird sowohl mit Hilfe von Nichtgleichgewichtsmethoden als auch mit Hilfe von Gleichgewichtsmethoden berechnet. Amorphe Thermoplasten verhalten bis zur Glas temperatur wie anorganisch unterkühlt eingefrorene Gläser und danach wie eine organische Flüssigkeit. Auf Grund der niedrigen Dichte und des großen Molekülabstandes sollte die Wärmeleitfähigkeit niedrig sein. Teilkristalline Thermoplaste haben infolge der höheren Dichte und des geringeren Molekülabstandes eine um Größenordnungen höhere Wärmeleitfähigkeit, die sich im flüssigen Zustand derjenigen der amorphen Polymere annähert.

Das in dieser Arbeit untersuchte PI ist ein Polymer, das aus Isoprenmonomeren zusammengesetzt wird. Dabei bestehen prinzipiell vier verschiedene Isomere, das trans- und cis-1,4-PI und zwei Isomere, die sich durch 1,2 oder 3,4 Addition gewinnen lassen. Im Folgenden soll der Fokus auf dem technisch wichtigen cis-1,4-PI oder (Isopren-)Kautschuk liegen. Die Simulationsstudie [30] untersucht zwei Arten von Systemen, nämlich Isopren-Oligomere, bestehend aus kurzen Ketten von 10 Monomereinheiten ohne chemische Vernetzungen und eine quasikristalline Probe aus geraden Ketten, um die Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit abzuschätzen. In [31] wird die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit einer Reihe von Kautschuken von der Dehnung experimentell untersucht. Eine spätere Studie zur Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Diffusionsfähigkeit in verschiedenen Kautschuken, wie PB-co-styrol, Polychloropren und cis-1,4-PI, findet sich in [32]. Die Temperaturen liegen zwischen 60 bis 300 K und durchlaufen die Glasübergänge der jeweiligen Polymere. Im Folgenden wird der Wärmeleitfähigkeitstensor eines United-Atom-Modells aus cis-1,4-PI mittels Molekulardynamiksimulationen untersucht. Das im Anhang in Abschnitt A.3 beschriebene Polymer-Kraftfeld basiert auf [1], während der Polymerisationsalgorithmus der Beschreibung in [2] folgt. Auf dieser Grundlage werden eine Reihe von verschiedenen Systemen untersucht, die sich durch ihr Polymermolekulargewicht, chemische Vernetzung (Schwefelbrücken), Dichte

und Temperatur unterscheiden. Die Systeme werden einer volumenerhaltenden einachsigen Belastung von bis zu 200% ausgesetzt. Zu diesem Zweck ist das weit verbreitete GROMACS-Simulationspaket wie in Anhang B beschrieben angepasst, so dass das Green-Kubo Verfahren für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeitstensorkomponenten  $\Lambda_{\alpha\beta}$  verwendet werden kann.

## GRUNDLAGEN ZUR BESCHREIBUNG UND MODELLIERUNG VON VULKANISIERTEM POLYISOPRENKAUTSCHUK

Bei cis-1,4-Polyisopren oder Naturkautschuk handelt es sich um eines der zwei nicht additiven Isomere von Polyisopren. Isopren selbst lässt sich durch die Strukturformel



beschreiben, wobei auf der rechten Seite die Reaktion zur cis-Modifikation<sup>1</sup> eines Polyisopren-Polymers aus  $n_M$  Monomereinheiten gezeigt ist. Die trans-Modifikation dieses Stoffes mit dem Namen Guttapercha unterscheidet sich strukturell von Naturkautschuk einzig durch seine Rotationsisomerie, weist jedoch wesentliche Unterschiede in seinen physikalischen Eigenschaften auf. So besitzt es eine wesentlich geringere Viskoelastizität, die gleichzeitig auch der Grund für seine technische Bedeutung ist. Im Zusammenhang damit sind große Mühen unternommen worden, um cis-1,4-Polyisopren zu synthetisieren [33]. Trotz dieser Bemühungen weisen das Syntheseprodukt (welches nur zu 91 – 98 % aus cis-1,4-Verbindungen besteht) und der Naturkautschuk, im Folgenden als Polyisopren (PI) bezeichnet, bedeutende Unterschiede in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften auf. Darunter fallen eine höhere (Mooney-) Viskosität, schnellere Kälte- und Dehnungskristallisation, eine höhere Klebrigkeit und Grünfestigkeit von PI gegenüber synthetisiertem PI. Die Glasübergangstemperatur  $T_g$  von Polyisopren liegt messungsabhängig zwischen Werten in der Nähe<sup>2</sup> von 200 bis 205 K [35], ist jedoch auch abhängig von der Heiz- oder Kühlrate, bei der gemessen wird. Es sei angemerkt, dass sich der Glasübergang aus diesem Grund nicht als Phasenübergang 1. Ordnung verstehen lässt. Wenn Polyisopren oberhalb von  $T_g$  einer längerfristigen formverändernden Krafteinwirkung ausgesetzt ist, bleibt es infolge dessen deformiert, eine Eigenschaft die als Viskoelastizität bezeichnet wird. Das hängt damit zusammen, dass die Polymerketten nicht chemisch gebunden sind, sondern physikalisch durch Verknäuelung und Verknotung. Aus diesem Grund beeinflusst auch die Kettenlänge eines Polymers, also die Anzahl seiner Monomereinheiten, viele seiner physikalischen Eigenschaften, wie etwa die Dichte. Unterhalb der Gla-

<sup>1</sup> Dabei bedeutet cis-1,4, dass sich die Substituenten auf der gleichen Seite der nicht rotierbaren Doppelbindung befinden, während trans-1,4 gegenüberliegende Substituenten beschreibt.

<sup>2</sup> Der Glasübergang verläuft trotz seiner nicht eindeutigen Zuordenbarkeit nur innerhalb eines geringen Temperaturbereiches von wenigen K [34], was damit zusammenhängt, dass diejenigen Moden, die bei diesem Übergang eingefroren werden, sehr nah beieinander liegen.

stemperatur verhält sich das verglaste<sup>3</sup> Polymer elastisch und nimmt nach einer Krafteinwirkung wieder seine ursprüngliche Form an. Die Dichte bei Raumtemperatur liegt für das monomere Isopren bei  $\rho_{\text{Iso}}^{\text{exp.}} = 0.68\text{g/cm}^3$  [36] und bei dem hier zu betrachtenden Polyisopren bei  $\rho_{\text{PI}}^{\text{exp.}} \sim 0.914\text{g/cm}^3$  [32]. Da in dieser Arbeit die Wärmeleitfähigkeit gestreckten Polyisoprens weit oberhalb der Glastemperatur untersucht wird, ist das nicht-strukturerhaltende viskoelastische Verhalten des reinen Polyisopren nicht wünschenswert, da sich derartige Strukturveränderungen auf die Wärmeleitfähigkeit auswirken können. Aus diesem Grund wird das Polymersystem vulkanisiert, es werden chemisch Schwefelbrücken mit variabler Vernetzungsdichte an den Polymersegmenten angebracht, was deren Zerfließen verhindert. Nach der Vulkanisation besitzt das Polyisoprenelastomer gegenüber seinem Syntheseprodukt eine höhere Reißfestigkeit und einen höheren Weiterreißwiderstand [33]. Diese Eigenschaften sind gegenüber dem nicht-vulkanisiertem Polyisopren ebenfalls wesentlich erhöht und der Gummi (PI) kehrt nach Deformation wieder zu seiner ursprünglichen Form zurück.

*Schwefelbasierte  
Vulkanisation von  
Polyisopren*

Wie bereits angemerkt wird die Struktur des nicht-vulkanisierten Polymersystems lediglich durch physikalische Verknotungen bestimmt. Es liegt nahe, dass seine elastischen Eigenschaften auf einen geringen Frequenz- respektive Temperaturbereich eingeschränkt sind. Dieser Bereich lässt sich durch die Einbringung von chemischen Vernetzungsstellen an den Polymersegmenten vergrößern; oberhalb der Glastemperatur bezeichnet man den so erzeugten Gummi als Elastomer [33]. Es existieren unterschiedliche Verfahren zur schwefelbasierten Vulkanisation, die hier nicht im Detail betrachtet werden sollen. Grundsätzlich wird dem Polyisopren ein gewisser Anteil von reinem Schwefel oder schwefel spendenden Molekülen hinzugefügt und das Gemisch wird so weit erhitzt, dass sich kovalente Bindungen ausbilden. Typischerweise bilden sich diese einfach gebundenen Schwefelketten, die aus bis zu 8 Schwefelatomen bestehen, an den  $\text{CH}_2$  Anfangsgruppen der Polyisoprenmoleküle aus, wobei ein Wasserstoffatom entfernt wird. Die Frage nach dem genauen Reaktionsmechanismus bei der Vulkanisation ist unbeantwortet, sie ist jedoch trotz ihrer geringen technischen Bedeutung Gegenstand umfangreicher Forschung [37]. Durch die Zugabe von Katalysatoren kann der Vulkanisationsprozess beschleunigt werden und es kann Einfluss auf die Eigenschaften des daraufhin erzeugten Elastomers genommen werden. Elastomere mit hohen Vernetzungsdichten bezeichnet man als harten und diejenigen mit niedriger Vernetzungsdichte als weichen Gummi. In Abhängigkeit der Vernetzungsdichte nehmen der Speichermodul und die Elastizität des Elastomers zu und der Verlustmodul nimmt ab, der Weiterreißwiderstand und die Zugfestigkeit besitzen ein Maximum.

*Parts per hundred  
rubber*

In der Literatur findet sich zur Angabe der Menge eines Stoffes innerhalb eines Polymers häufig die Einheit phr (parts per hundred rubber), da dies in der Industrie die Herstellung von Polymermischungen vereinfacht. Als Re-

<sup>3</sup> Einen weiteren Phasenübergang unterhalb dieser Temperatur durchläuft das Polymer und nimmt daraufhin einen vollkristallinen Zustand an.

ferenzwert für diese Größe wird die Menge des Polymers<sup>4</sup> verwendet. Bei einkomponentigen Polymeren gilt daher für das Polymer (P) selbst  $\text{phr}_P = 100$ , für mehrkomponentige Polymere richtet sich dies nach den Verhältnissen der Masse. Für PI liegt die molare Masse der Monomereinheit bei  $68 \text{ g mol}^{-1}$ ; dieser Wert müsste dann mit der Kettenlänge und der Anzahl der Ketten multipliziert werden, um als Referenzwert für weitere Komponenten zu gelten. Diese nicht polymerartigen Komponenten werden anteilig der Masse des Reinpolymer angegeben, wobei Kenntnisse der entsprechenden Dichten nicht erforderlich sind. Für die Berechnung einer Komponente des Polymers gilt somit

$$\text{phr}_X = 100 \frac{M_X}{M_P},$$

wobei  $M_P$  der Masse aller Polymerkomponenten und  $X$  einer Komponente der Polymermischung entspricht.

Eine häufig betrachtete Größe im Zusammenhang mit den Eigenschaften von Polymeren ist das charakteristische Verhältnis [38]. Um dieses definieren zu können ist es notwendig, den mittleren End-zu-End-Abstand  $\vec{R}$  des Polymers zu kennen. Dieser ist definiert als die vektorielle Summe der Längen  $\vec{l}_i$  der  $i$ -ten Bindung des Polymers mit

*Charakteristisches  
Verhältnis*

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^n \vec{l}_i. \quad (5)$$

$n$  entspricht der Anzahl der Bindungen innerhalb des Polymers. Der mittlere End-zu-End-Abstand  $\langle \|\vec{R}\| \rangle$  gibt somit den Verknäuelungsgrad eines Polymers an. Ist dieser hoch, so liegen Anfang und Ende des Polymers im Mittel nicht weit auseinander. Umgekehrt bedeutet eine geringe Verknäuelung, dass Anfang und Ende des Polymers im Mittel weit auseinander liegen. Zur Normierung dieser Größe definiert man das charakteristische Verhältnis

$$c_n = \frac{\langle \vec{R}^2 \rangle}{n \langle \|\vec{l}_i\|^2 \rangle}, \quad (6)$$

bei dem es sich um eine dimensionslose Größe handelt, die in realen Systemen für große  $n \rightarrow \infty$  üblicherweise einen konstanten Wert  $c_\infty$  annimmt. Diese Größe korrespondiert in Messungen zur Steifigkeit eines Polymers. Da sich diese Arbeit mit der Streckung von Polymeren befasst, ist es sinnvoll, eine dem charakteristischen Verhältnis ähnliche komponentenweise Größe zu definieren. Wählt man dazu die Streckrichtung und zwei dazu orthogonale Richtungen  $\{\alpha\}$  aus, so lässt sich

$$c_\alpha = \frac{\langle R_\alpha^2 \rangle}{n \langle \|\vec{l}_i\|^2 \rangle} \quad (7)$$

als streckrichtungsabhängiges charakteristisches Verhältnis definieren.

<sup>4</sup> Bei mehrkomponentigen Polymeren wird die gesamte Polymermenge als Referenzwert betrachtet.

*Orientierungsverteilungsfunktion der Monomereinheiten*

Eine weitere Größe, die mit der strukturellen Verteilung der Polymere in Verbindung steht ist die Orientierungsverteilungsfunktion  $f$ , die anhand der Ausrichtung der Monomereinheiten bezüglich einer ausgezeichneten Achse definiert werden soll. Wählt man zu diesem Zweck die z-Achse als diejenige Richtung aus, in der die Streckung des Polymers vollzogen wird, so sollte die Orientierungsverteilungsfunktion sowohl von der mittleren Ausrichtung der Monomereinheiten, als auch vom Streckfaktor abhängig sein. Für den Streckfaktor soll die einheitenlose Größe  $u$  definiert werden, wobei  $u = 0$  keine Streckung und  $u = 1$  eine Streckung auf die doppelte Länge bedeutet. Für die relative Anzahl der Monomere, die als parallel zur Streckrichtung ausgerichtet betrachtet werden sollen, gelte

$$\frac{n_{\parallel}}{n_M} = \int_0^{\pi/3} d\theta \sin(\theta) f(\theta, u) \quad \text{und} \quad \frac{n_{\perp}}{n_M} = \int_{\pi/3}^{\pi/2} d\theta \sin(\theta) f(\theta, u) \quad (8)$$

für diejenigen, die als senkrecht betrachtet werden sollen. Da es sich bei  $n_M$  um die Anzahl der Monomere im System handelt, muss  $f(\theta, u)$  so normiert sein, dass

$$n_{\parallel} + n_{\perp} = n_M \quad \text{und damit} \quad \int_0^{\pi/2} d\theta \sin(\theta) f(\theta, u) = 1 \quad (9)$$

gilt. Die Integralgrenzen sind so gewählt, dass im Falle der Gleichverteilung aller Winkel  $f(\theta, u) = 1$  gilt  $n_{\parallel} = n_{\perp} = n_M/2$ . Dies wird durch die Substitution der Integrationsvariable durch  $-\cos(\theta)$  deutlich. Da es sich um mittlere Ausrichtungen der Monomere handelt, ist die z-Richtung gegenüber der negativen z-Richtung nicht ausgezeichnet; dies gilt auch für Rotationen des Polymersystems um diese Achse. Daher ist der gesamte Winkelbereich mit  $0 < \theta \leq \pi/2$  abgedeckt.

Bei der Polymerisation und bei der Vulkanisation handelt es sich um komplexe chemische Prozesse. Diese können in Simulationen nur in einer stark vergrößerten Form nachgestellt werden; es sei daran erinnert, dass selbst die Synthetisierung von Polyisopren Schwierigkeiten aufwirft und das Syntheseprodukt wesentlich verschiedene Eigenschaften aufweist als Naturkautschuk. Da sich diese Arbeit jedoch nicht vorrangig für die Reaktionskinetik dieser Prozesse interessiert, ist eine solche Vergrößerung unproblematisch. Das Problem bei der Erzeugung eines Modellsystems aus Polymeren ist die Anordnung der einzelnen Polymerketten. Würde man diese strukturiert, oder auch zufällig in einem Simulationsvolumen anordnen, so wäre das System weit von seinem Gleichgewichtszustand entfernt. Da Polymersysteme nur sehr langsam in ihren Gleichgewichtszustand übergehen, wäre ein solches Vorgehen für lange Polymerketten mit einem enormen zeitlichen Aufwand verbunden. Zur Erzeugung solcher Modellsysteme existieren aus diesem Grund andere Verfahren, auf die noch eingegangen wird. In dieser Arbeit wird die chemische Polymerisation

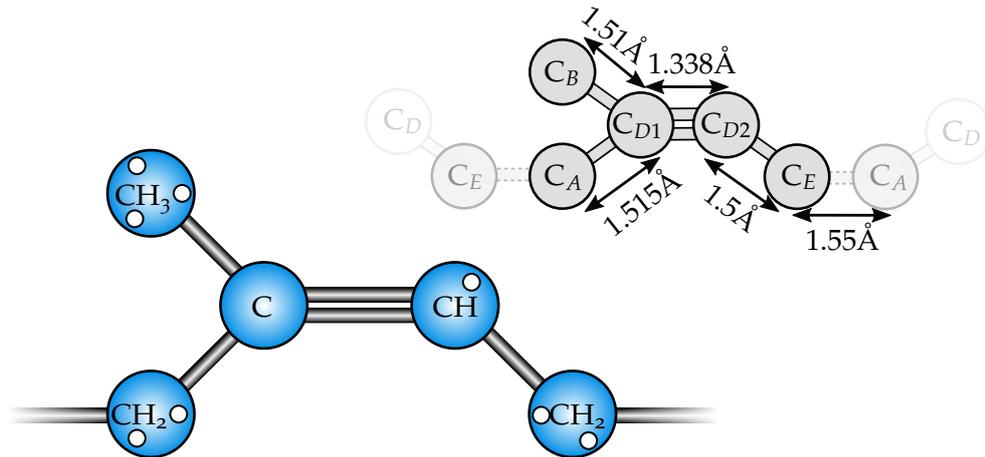
nachempfunden, indem Monomereinheiten innerhalb der Simulation zu immer langkettigeren Polymeren verbunden werden und so die Struktur des Polymersystems analog zum realen Reaktionsverlauf nachgebildet wird.

## 6.1 United-Atom-Modellierung von Polyisopren

Es existieren, wie einleitend erwähnt, viele experimentelle Untersuchungen von PI, was vor allem durch seine technische Bedeutung zu erklären ist. Bei der Literaturrecherche fällt auf, dass theoretische Arbeiten und Simulationsmodelle sich vor allem auf die Untersuchung der Eigenschaften von PE konzentrieren, was sich auf seine weniger komplexe chemische Struktur<sup>5</sup> zurückführen lässt. Ein etwas komplexeres Kettenpolymer ist cis-1,4-PB<sup>6</sup>. Dieses unterscheidet sich von PI durch die fehlende Methylgruppe. In der Literatur finden sich umfangreiche Studien zur Simulation von PB mithilfe von MC- oder MD-Verfahren [39–46]. Die dabei entwickelten Kraftfeldparametrisierungen werden anhand unterschiedlicher thermodynamischer und dynamischer Eigenschaften sowie struktureller Verteilungsfunktionen an Realdaten angeglichen. Gleiches lässt sich auch für Polyisopren finden. In [39] wird ein theoretisches Modell entwickelt, um das charakteristische Verhältnis und intramolekulare Energieverteilungen von PB und PI zu bestimmen. Eine Fortführung dieser Arbeit findet sich in [47], in der die Konformationsenergie cis- und trans-1,4-Polyisopren betrachtet und mit experimentellen Daten verglichen wird. In [48] untersuchen die Autoren Dipolkorrelationsfunktionen und die Energieverteilung der Torsion von 1-2 und 1-3 Bindungen für cis-1,4-Polyisopren. Eine weitere Simulationsstudie zu PE und PI findet sich in [49], hier werden PI-Polymere mit Kettenlängen von 67 Monomereinheiten bei Temperaturen zwischen 273 K und 425 K untersucht. Dazu werden Autokovarianzfunktionen der Bindungslängen zwischen den C- und H-Atomen der Polymere mit experimentellen NMR-Spektren verglichen und die Torsionspotentiale untersucht. Die Autoren von [50] bestimmen den Glasübergang von zwei amorphen PI-Ketten mithilfe eines ua-Modells, wobei die Ergebnisse mit Röntgenstreuexperimenten verglichen werden. Basierend auf diesen Untersuchungen ist in [46, 51] ein Kraftfeld für PI und PB entwickelt und untersucht, das die Grundlage des in dieser Arbeit verwendeten und in Abschnitt A.3 beschriebenen darstellt. Dieses Kraftfeld wird bei Temperaturen von 413 K untersucht. Ein Vergleich der Torsionspotentiale mit denen aus [50], das für Temperaturen im Bereich der Glas temperatur und damit weit unterhalb von 413 K ausgelegt ist, und dem COMPASS-Kraftfeld zeigt kein signifikant abweichendes Verhalten. Abbildung 8 zeigt die ua-Darstellung der PI Moleküle einschließlich der Notation der kollektiven Atome und ihrer Gleichgewichtsabstände. Diese unterscheiden sich von denen aus [46], was darauf zurückzuführen ist, dass die Bindungspotentiale aus [52] in dieser Arbeit verwendet

<sup>5</sup> Bei Polyethylen handelt es sich um ein Kettenpolymer aus einfach gebundenen Kohlenwasserstoffen.

<sup>6</sup> Polybutadien oder Butadien-Kautschuk bezeichnet doppelbindige Kohlenwasserstoffe, die durch Einfachbindungen an weitere Monomersegmente in 1,4 trans- oder cis-Konfiguration vorliegen. Wie auch bei Polyisopren existieren 1,2 Isomere.



**Abbildung 8:** United-Atom-Darstellung eines cis-1,4-(Poly-)Isoprenmoleküles. Unten links ist die chemische Struktur gezeigt, wobei die Kohlenwasserstoffe zu einem kollektiven Partikel zusammengefasst sind. Oben rechts ist die Notation der unterschiedlichen United-Atom-Partikeltypen dargestellt, wobei sich die Massen aus der Anzahl der Wasserstoffatome ergeben. Es gilt  $M_{C_A} = M_{C_E} = 14 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_{C_B} = 15 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_{C_{D1}} = 12 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_{C_{D2}} = 13 \text{ g mol}^{-1}$  und damit  $M_{\text{Iso}} = 68 \text{ g mol}^{-1}$ . Darüber hinaus sind die Gleichgewichtsabstände der kollektiven Partikel gezeigt, mit der sich die räumliche Ausdehnung des Polymers veranschaulichen lässt.

werden. Hier wird der Einfluss verschiedener Kettenlängen auf unterschiedliche Parameter wie etwa den Gyrationradius für ein atomistisches und ein Bead-Spring-Modell untersucht. Der Gyrationradius wird anhand experimenteller Ergebnisse verifiziert. Die Verwendung der abweichenden Bindungspotentiale und -längen lässt sich dadurch erklären, dass in [46] Bindungslängen durch Zwangsbedingungen (genauer in der Beschreibung des Kraftfeldes im Anhang in Abschnitt A.3 beschrieben) konstant gehalten werden. Dies ist in dieser Arbeit aus zwei Gründen nicht erwünscht. Einerseits soll die Wärmeleitfähigkeit des Polymers entlang der Polymerketten möglichst gut durch ihre Bindungseigenschaften beschrieben werden. Die Ausbreitung von Phononen entlang der Polymerkette wäre durch derartige Zwangsbedingungen aber behindert und würde die Ergebnisse für die Wärmeleitfähigkeit verfälschen. Des Weiteren sorgt die Verwendung starrer Bindungen zu technischen Problemen beim Streckvorgang des Polymers. Darüber hinaus werden für die LJ-Potentiale in dieser Arbeit und abweichend zu [46] keine weitreichenden Dispersionskorrekturen verwendet. Diese Dispersionskorrekturen heben sich bei der Bestimmung des Wärmestromes, aus dem die Wärmeleitfähigkeit bestimmt wird auf. Einen realistischeren Wert für die Energien erreicht man durch eine Erhöhung des Abschneideradius (hier um etwa den Faktor  $3/2$ ). Diese Anpassungen führen wiederum zu Abweichungen der Dichte, die sich durch eine Variation der  $\sigma$ -Parameter der LJ-Wechselwirkung korrigieren lässt. Eine Verringerung dieser Werte führt dazu, dass sich Atome einander im Mittel näher kommen können,

woraufhin die Dichte zunimmt. Die Reduzierung dieser Parameter um 2 % führt zu der gewünschten Dichte, wie der nächste Unterabschnitt zeigt.

### 6.1.1 Polymerisation der Monomerflüssigkeit

Die Präparation von Polymerschmelzen selbst stellt technisch keine große Herausforderung dar. Solche Systeme können erzeugt werden, indem Polymerketten der entsprechenden Länge parallelverschoben in ein Simulationsvolumen gesetzt werden. Nach einer entsprechenden Zeit werden diese Systeme infolge der Lösung ihrer Bewegungsgleichungen durch den Verlet-Algorithmus in einen Gleichgewichtszustand übergehen. Da innerhalb langkettiger Polymere Diffusion einzelner Atome nur innerhalb eines Volumens möglich ist, das durch andere Polymerketten begrenzt ist, geschieht der Diffusionsprozess über viele Größenordnungen langsamer, als es in Flüssigkeiten üblich ist; ein Prozess, der als Reptation bezeichnet wird und von der Diffusion zu unterscheiden ist [53]<sup>7</sup>. Wenn die Kettenlängen der Polymere groß werden, steigt die Reptationszeit nichtlinear bis in makroskopische Größenordnungen und ist demzufolge in Computersimulationen nicht nachzubilden. In [54] ist ein mindestens kubisches Potenzgesetz der Reptationszeit in Abhängigkeit der Kettenlänge angegeben. Des Weiteren kann auch die Entstehung von Nanostrukturen eine enorme Rechenzeit beanspruchen [55]. Das in [56] beschriebene Double-Bridging-Verfahren erzeugt innerhalb eines periodischen Simulationsvolumens mithilfe eines Markov-Prozesses Segmente einer einzelnen Hauptpolymerkette. Eine Energieminimierung dieser durch ein Kraftfeld parametrisierten Kettensegmente führt dazu, dass sich diese sehr ähnlich verhalten, wie es das relaxierte Polymer tut. In [54] wird eine Übersicht über Verfahren gegeben, mit deren Hilfe langkettige Polymerschmelzen equilibriert werden können. Dabei werden sogenannte Push-Off-[57] und Double-Bridging-Verfahren an Bead-Spring-Modellen angewendet und verglichen. Ein als End-Bridging-Verfahren bezeichneter Algorithmus zur Erzeugung von Polymerketten ist in [58] beschrieben. Bei diesem Verfahren werden die Bindungen der Monomersegmente durch ein Monte-Carlo-Kriterium erzeugt. In [58] ist dieser Algorithmus an PE mit Kettenlängen zwischen 78 und 500 Kohlenwasserstoffatomen eines United-Atom-Modells untersucht. Die Erzeugung der Polymere in [46] geschieht mit dieser Methode und das dort verwendete Kraftfeld von PI, liegt dem in dieser Arbeit verwendeten zugrunde.

In dieser Arbeit wird die Radical-Like-Polymerisationsmethode verwendet, die in [55] beschrieben ist. Gegenüber den genannten Methoden bietet diese den Vorteil, dass die Equilibrierung und das Kettenwachstum simultan stattfinden und auch Polymere mit großen Kettenlängen erzeugt werden können. Die Idee dabei ist es, naheliegende Monomersegmente in kurzen zeitlichen Abständen mit in der Nähe befindlichen Polymerenden und -anfängen zu verknüpfen. Dazu wird eine Flüssigkeit aus Monomeren erzeugt, die wie chemische Radikale dazu in der Lage sind, mit umgebenden Monomeren innerhalb

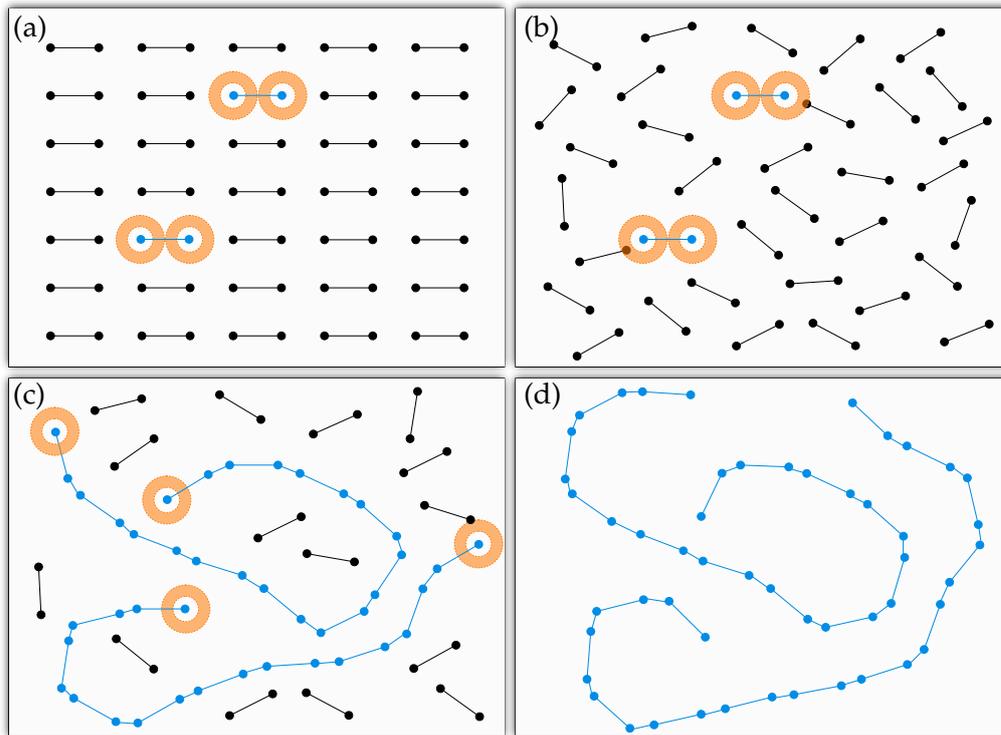
<sup>7</sup> Hier wird dieser Effekt erstmals experimentell befundet.

gewisser Abstandskriterien zu reagieren, also kovalente Bindungen auszubilden. Zu diesem Zweck werden innerhalb vorgegebener Zeiträume (in dieser Arbeit von 5 ps) Systemtopologien gespeichert. In diesen Systemtopologien sind Fängermonomere respektive Polymersegmente definiert, die an ein freies Monomerradikal gebunden werden, wenn der Abstand der zu bindenden  $C_E - C_A$ -Atome einen vorgegebenen Maximalradius ( $r_{\max} < 0.8 \text{ nm}$ ) nicht über und einen Minimalradius ( $r_{\min} > 0.1 \text{ nm}$ ) nicht unterschreitet<sup>8</sup>. Das soll verhindern, dass hochenergetische Oszillationen an diesen Bindungen auftreten, die zu unphysikalischem Verhalten führen würden. Eine Steepest-Descent-Energieminimierung unter Beibehaltung der Geschwindigkeiten aller Partikel sorgt dafür, dass Abstände, Winkel und Torsionen so ausgerichtet werden, dass das auf diese Art erzeugte System weiter simuliert und equilibriert werden kann. Möchte man nun ein System erzeugen, das monodispers<sup>9</sup> ist, so wird dieser Prozess so oft wiederholt, bis alle Fängerpolymere die vorgegebene Länge erreicht haben. Für ein polydisperses System muss diese Bedingung entsprechend abgewandelt werden; in dieser Arbeit werden monodisperse Polymersysteme verwendet. Im letzten Schritt werden die verbleibenden Monomerradikale aus dem Simulationsvolumen entfernt und es wird eine Equilibrierung des Systems durchgeführt. Abgesehen von der Energieminimierung werden alle Schritte im NPT durchgeführt, um zu vermeiden, dass sich Löcher innerhalb des Polymers ausbilden. Eine schematische Vorgehensskizze der Radical-Like-Polymerisation ist in Abbildung 9 gezeigt. Des Weiteren zeigt die Abbildung, dass die Fängereinheiten sowohl an ihrem Anfang, als auch an ihrem Ende ein Monomer binden können, was dazu führt, dass der Polymerisationsprozess insbesondere gegen Ende, wenn nur noch wenige freie Monomere vorhanden sind, schneller abläuft. Die Verbindung eines Fängerpolymers mit einem anderen oder mit sich selbst ist ausgeschlossen. Anhand der Abbildung lässt sich auch erkennen, wie die Ausbildung der langkettigen Polymere zu einer Verringerung des Systemvolumens und daraufhin zu einer Erhöhung der Dichte führt.

Angewendet auf Isopren ergibt sich eine simulierte Dichte der Monomerflüssigkeit von  $\rho_{\text{Iso}}^{\text{sim.}} \sim 0.48 \text{ g/cm}^3$ . Für dieses Kraftfeld liegt sie weit niedriger, als es in der Realität der Fall ist, hier liegt der Wert bei  $\rho_{\text{Iso}}^{\text{exp.}} \sim 0.68 \text{ g/cm}^3$ . Die Simulationen werden bei Raumtemperatur  $T = 300 \text{ K}$  durchgeführt. Die Massen der  $C_A$  und  $C_E$  Atome sind um  $1 \text{ g mol}^{-1}$  gegenüber den Atomen eines Isoprenmoleküles ohne freie Valenzen reduziert, da für die Verbindung zu Polyisopren  $\text{H}_2$  verloren geht. Darüber hinaus ist das Kraftfeld auf die Simulation von Polyisopren ausgelegt und es ist von nachrangiger Bedeutung auch das Verhalten der Isoprenflüssigkeit physikalisch korrekt darzustellen. In Abbildung 10 ist der Verlauf der Systemdichte bei der Polymerisation im NPT zu sehen. Nach der Equilibrierung des Polymers über einen Zeitraum von 250 ps erreicht dieses eine Dichte von  $\rho_{\text{PI}}^{\text{sim.}} \sim 0.915 \text{ g/cm}^3$ , ein Wert der in der Nähe des experimentellen

<sup>8</sup> Das Softwarepaket LAMMPS unterstützt diese Funktionalität intrinsisch über den **fix bond/create** Befehl, der im zugehörigen Softwarehandbuch ausführlich dokumentiert ist.

<sup>9</sup> Unter Monodispersität versteht man die Eigenschaft eines Polymers, dass alle Polymerketten die gleiche oder in der Natur fast die gleiche Länge haben. Bei polydispersen Polymeren unterliegen die Polymerlängen einer gewissen Verteilung um einen mittleren Wert herum.

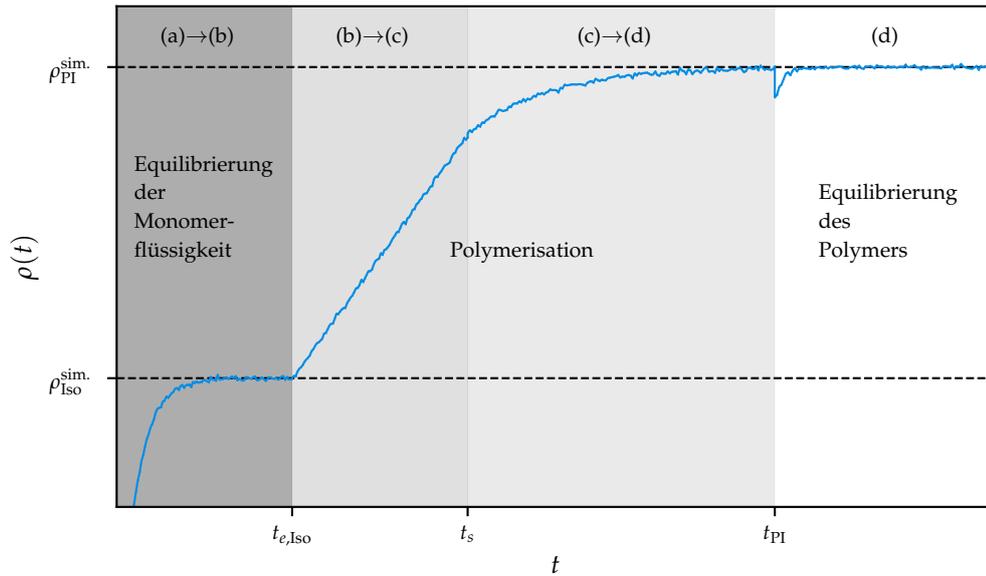


**Abbildung 9:** Schematische Darstellung des Radical-Like-Polymerisationsprozesses. Farblich sind die Fängermonomere und -polymere markiert, die innerhalb eines vorgegebenen Abstandes weitere Monomereinheiten binden können. (a) zeigt die Definition der Fängermonomere und die Monomerflüssigkeit, die in (b) equilibriert wird. In der Nähe befindliche Monomere werden durch kovalente Bindungen vernetzt, was in (c) gezeigt ist. Aus der so erzeugten Polymer-Monomerflüssigkeit werden die verbleibenden Monomerradikale entfernt, was in (d) dargestellt ist. Zuletzt wird das so erzeugte Polymersystem equilibriert.

Wertes  $\rho_{PI}^{exp.} = 0.914 \text{ g/cm}^3$  liegt. Die Dichteverläufe einiger Modellsysteme aus Polyisopren, die mit einem vergleichbaren Kraftfeld durchgeführt sind, findet man in den Arbeiten [59] und [60].

## 6.2 Vulkanisation des Polymersystems

In [61] findet sich eine umfangreiche Studie, die sich mit der atomistischen Modellierung von Schwefelbrücken innerhalb einer PI-Polymermatrix befasst. Die dabei untersuchten Systeme bestehen aus 7 bis 11 PI-Ketten mit je 100 Monomereinheiten. Da es sich um eine vollständig atomistische Untersuchung handelt, sind auch die Wasserstoffe an den Kohlenstoffatomen parametrisiert. Dies führt zu einem erheblichen Simulationsaufwand, vergleicht man dieses Modell mit ua- oder Bead-Spring-Modellen. Die Vulkanisation der Polymermatrix wird aus diesem Grund mithilfe einer Vergrößerung des Systems in ein Coarse-Grained-Modell durchgeführt. Das Coarse-Grained-Modell wird mithilfe von Monte-Carlo-Verfahren chemisch vernetzt und wenn der gewünschte Vernetz-



**Abbildung 10:** Schematische Darstellung der Systemdichte bei der Polymerisation in Abhängigkeit des zeitlichen Verlaufs in unterschiedlichen Phasen des Polymerisationsalgorithmus. Der Zeitpunkt  $t_{e,Iso}$  markiert den Punkt, an dem die Monomerflüssigkeit als equilibriert bezeichnet wird. Diesen Zustand nimmt sie mit einer exponentiellen Ankopplung an einen Berendsen-Barostaten an. Daran anschließend beginnt die eigentliche Polymerisation; die Verknüpfung der Monomersegmente zu Polymeren führt zu einer linearen Vergrößerung der Dichte. Ab dem Zeitpunkt  $t_s$  kann es vorkommen, dass in hinreichender Nähe zu Polymerenden und -anfängen keine Monomereinheiten mehr zu finden sind, sodass einzelne Verknüpfungsschritte ohne Ergebnis bleiben. Das System geht in eine exponentielle Sättigung. Sobald die gewünschte Anzahl an Polymerketten mit der entsprechenden Länge erzeugt ist, ist der Polymerisationsalgorithmus durchlaufen und die verbleibenden Monomereinheiten werden entfernt. Dies ist zum Zeitpunkt  $t_{PI}$  der Fall; aufgrund der entfernten Monomereinheiten sinkt die Dichte und nimmt exponentiell durch den Barostaten angekoppelt den Wert  $\rho_{PI}^{sim.}$  an. Die Übergänge (a)→(b), (b)→(c) und (c)→(d) beziehen sich auf die in Abbildung 9 gezeigten Phasen der Polymerisation.

zungsgrad erreicht ist, wieder in seine All-Atom-Darstellung überführt. Auch die Arbeiten [62–64] untersuchen die atomistische Modellierung chemischer Vernetzungen von Polymerstrukturen. Dabei konzentrieren sich die Autoren insbesondere auf die chemische Struktur während des Vernetzungsprozesses. In [65] werden mithilfe von Streckuntersuchungen vulkanisierter Polymersysteme elastische Konstanten untersucht. Der Vulkanisationsprozess ähnelt dem Radical-Like-Polymerisationsverfahren, es werden sogenannte Cross-Linker-SOH-Moleküle zufällig zu einer equilibrierten Polymerschmelze hinzugefügt, die, wenn sie einen vorgegebenen Reaktionsradius erreichen, eine Verbindung zu einem Kohlenstoffmolekül einer Polymerkette erzeugen. Dadurch bilden sich innerhalb der MD-Simulation Vernetzungsstrukturen im Polymer aus.

Die Arbeit [66] untersucht mithilfe von Car-Parinello-MD, einem semiquantenmechanischen Verfahren, wie der Mechanismus des Aufbrechens der Schwefelbrücken zwischen Polyisoprenketten abläuft. Ein zentrales Ergebnis dieser Arbeit ist, dass für Schwefelbrücken, die aus  $n_S = 1, 2, 3$  Schwefelatomen bestehen, die Bindungen zwischen Kohlenstoff und Schwefel aufbrechen. Für größere  $n_S$  brechen die Bindungen zwischen den Schwefelatomen selbst mit höherer Wahrscheinlichkeit. Darüber hinaus zeigt sich, dass die Schwefelbrücken innerhalb der Polymermatrix bei mechanischer Belastung schneller brechen, als es die Polymerketten tun. Die Untersuchung der Auswirkung des Aufbrechens von Schwefelbrücken auf elastische Konstanten ist Gegenstand umfangreicher Forschung und kann im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt werden. Die hier verwendeten Methoden beschränken sich auf Schwefelbrücken, die durch unbrechbare Bindungspotentiale verbunden sind. Bei der Interpretation der Streckuntersuchungen ist dies von Bedeutung, weil diese nur bis zu einem begrenzten Streckfaktor zu physikalischen Systemen korrespondieren. Da we-

**Tabelle 2:** Mittlere Länge  $\langle L_S \rangle$  der Schwefelbrücken bestimmt mithilfe von Car-Parinello-MD-Untersuchungen, die aus [66] entnommen sind.

$n_S$	1	2	3	4	5	6
$\langle L_S \rangle / \text{Å}$	$3.0 \pm 0.1$	$4.6 \pm 0.1$	$5.6 \pm 0.2$	$6.7 \pm 0.2$	$8.0 \pm 0.2$	$8.8 \pm 0.2$

der das Aufbrechen der Schwefelbrücken noch die Bestimmung elastischer Konstanten im Fokus dieser Arbeit stehen, soll für die Vernetzung der Polymerketten eine Vorgehensweise gewählt werden, die von vergleichsweise geringem Aufwand ist. Dazu wird die Vorgehensweise aus [65] adaptiert und für entsprechende Schwefelverbindungen umgesetzt. Die Schwefelbrücken werden mithilfe des AMBER-Kraftfeldes [67] beschrieben und sind im Anhang in Abschnitt A.3 zusammengestellt. Die Verwendung dieses Kraftfeldes hat vor allem den Grund, dass es sich dabei um ein ua-Kraftfeld handelt, das vielfach erprobt ist. Betrachtet man des Weiteren die in Tabelle 2 gezeigten mittleren Längen der Schwefelbrücken, die aus Car-Parinello-MD-Untersuchungen gewonnen sind, so erscheint es sinnvoll, für die Bindungen zwischen den Polymerketten Schwefelbrücken aus 2 Schwefelatomen zu verwenden. Das hat den Grund, dass das Potentialminimum des LJ-Potentials zwischen  $C_A-C_E$  und  $C_A-C_A$  bei  $r_{\min} = \sqrt[6]{2}\sigma_{C_A C_A} = 4.14 \text{ Å}$  liegt. Somit ist der Vulkanisationsprozess mit Bindungen dieser Länge energetisch begünstigt. In [60] findet sich eine umfangreiche Betrachtung desselben Systems. Ein Vergleich der Bindungslängen und Winkelpotentiale aus [66] indiziert keine starken Abweichungen zu denen des AMBER-Kraftfeldes. Über einen Temperaturbereich von 250 K bis 450 K sind deren Werte innerhalb des Fehlers konstant und weichen um weniger als 10 % von den Car-Parinello-Rechnungen ab. Die mittleren Torsionswinkel sind über diesen Temperaturbereich nicht konstant. Bei einer Temperatur oberhalb von 250 K wird ein zweiter Zustand angeregt, der auf die Existenz von zwei Torsionsisomeren zurückzuführen ist. Dies führt dazu, dass ein wesentlich größerer Winkelbereich überschritten wird. Hier wäre es sinnvoll, diese beiden Zustände

durch Histogrammierung ihres Winkels gegen die Häufigkeit aufzutragen und diese Ergebnisse mit den Car-Parinello-Rechnungen zu vergleichen. Da diese Daten jedoch nicht vorliegen, lässt sich dieser Aspekt nicht weiter berücksichtigen, wobei davon ausgegangen werden kann, dass auch die Torsionsenergien des AMBER-Potentials durch entsprechende experimentelle Befunde begründet sind.

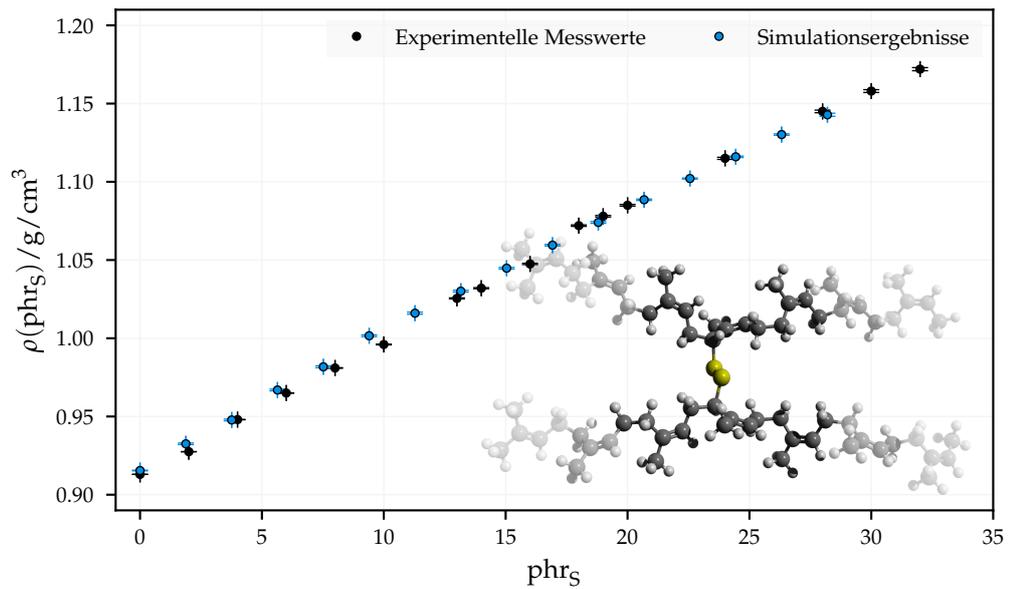
Eine Untersuchung der radialen Verteilungsfunktionen der  $C_A-C_A$ -Abstände in [60] liefert erwartungsgemäß ein Maximum in der Nähe von  $r_{\min}$ , da auch die anderen  $\sigma$  Parameter ähnliche Werte besitzen. Werden jedoch diejenigen  $C_A$ -Atome ausgeschlossen, die zur selben Kette gehören, und somit die Bedingung formuliert, dass nur diejenigen Atome unterschiedlicher Ketten berücksichtigt werden, so verschwindet dieses Maximum. Chemisch besteht zwar die Möglichkeit, dass sich Schwefelbrücken entlang eines Polymers ausbilden können, jedoch brechen diese in realen Systemen auch schneller als die Polymerketten. Da der Bindungsbruch, wie zuvor erwähnt, nicht vorgesehen ist, liegt hier tendenziell eine weitere Verfälschungsmöglichkeit der Simulationsdaten vor. Um diese aufzuheben, werden Vernetzungspunkte nur zwischen Kettensegmenten zugelassen, die nicht zur gleichen Polymereinheit gehören. Eine weitere Einschränkung betrifft die Anzahl der Schwefelatome in den Schwefelbrücken. Gemäß der obigen Ausführungen erscheint es sinnvoll, die Anzahl zwischen 1 und 3 zu beschränken, wobei eine Betrachtung der radialen Verteilungsfunktion zwischen  $C_A-C_A$  und auch des  $\sigma$ -Parameters des S-Atoms den Wert  $n_S = 1$  als sehr unwahrscheinlich kennzeichnet. Da die Wahl von  $n_S = 3$  gegenüber  $n_S = 2$  einen im Vergleich zum Nutzen erheblichen Mehraufwand durch die Parametrisierung entsprechender Winkel- und Torsionspotentiale zur Folge hätte, werden die Polymere durch Disulfidbrücken vernetzt.

*Vernetzungsalgorithmus der Disulfidbrücken in der Polymermatrix*

Da das chemische Verhalten während des Vulkanisationsprozesses selbst und Einflussfaktoren dieses Prozesses auf Parameter des Systems weitgehend nicht berücksichtigt werden sollen, wird hier eine Vorgehensweise ähnlich derer aus [65] gewählt. Einer dieser Einflussfaktoren sind sogenannte offene Polymerkettenenden oder Dangling-Ends, deren Länge und Anzahl die Eigenschaften des Elastomers beeinflusst. Um diesen Faktor auszuschließen, werden zu Beginn des Vulkanisationsprozesses alle Polymeranfänge und -enden mit nächstliegenden  $C_A$ -Atomen benachbarter Polymerketten vernetzt. Das Vorgehen ist vergleichbar mit der Radical-Like-Polymerisation. Es werden Disulfidbrücken an diesen angebracht und über einen Zeitraum von 5 ps simuliert. Daraufhin werden die neuen Enden mit dem nächstliegenden Fremdketten- $C_A$ -Atom verknüpft, wenn dieses einen Abstand  $1.2 \text{ \AA} < r_{CAS} < 2.2 \text{ \AA}$  besitzt. Dieser Prozess wird so lange wiederholt, bis alle Disulfidbrücken vernetzt sind. Da die Anzahl der Polymerketten klein ist gegenüber ihrer Länge, liegt somit nur ein geringer Anteil an vulkanisiertem Schwefel vor. Eine anschließende Equilibrierung über 100 ps versetzt das System in einen Gleichgewichtszustand.

Entsprechend dem gewünschten Vulkanisationsgrad, also dem Anteil an Schwefel, der vernetzt werden soll, wird nun ermittelt, wie viele Disulfidbrücken dem System hinzugefügt werden müssen. Weiter wird das System in Quader gleicher Größe unterteilt, die um die Hälfte ihrer Länge in Richtung jeder Achse der Simulationsbox verschoben werden. Diese Verschiebung hat den Zweck, auch Bindungen über periodische Bilder des Systems auszubilden. Anhand der Anzahl der gewünschten Disulfidbrücken wird nun eine maximale  $n_{\max}$  und eine minimale Anzahl  $n_{\min}$  an Disulfidbrücken pro Subvolumen so gewählt, dass diese innerhalb der  $1\sigma$ -Umgebung einer Normalverteilung um die mittlere Anzahl an Teilchen pro Subvolumen liegen. Daraufhin werden für jedes dieser Volumina diejenigen Abstände  $r_{C_A C_A}$  der unvernetzten  $C_A$ -Atome verschiedener Ketten gewählt, die zwischen  $3.9, \text{Å}$  und  $4.5, \text{Å}$  liegen (Die Gleichgewichtslänge der Disulfidbrücken liegt für das AMBER-Kraftfeld bei etwa  $4.2 \text{Å}$ ). Liegt dieser Wert  $n_b$  unterhalb von  $n_{\min}$ , so werden die Disulfidbrücken zufällig auf diese Verknüpfungspunkte verteilt<sup>10</sup>. Wenn  $n_b$  oberhalb von  $n_{\min}$  liegt, so werden  $\min(n_{\min} + \Delta n, n_b)$  Disulfidbrücken gesetzt, wobei  $\Delta n$  einer Zufallszahl  $n_{\min} \leq \Delta n \leq n_{\max}$  entspricht. Anschließend werden die Werte von  $n_{\min}$  und  $n_{\max}$  um die Anzahl der gesetzten Brücken reduziert. Nach einem Equilibrierungsprozess, der proportional zur Anzahl der gesetzten Brücken ( $1 \text{ ps}$  pro Brücke) verläuft, wird dieses Vorgehen wiederholt, bis das System vollständig vernetzt ist. Auf diese Weise soll gewährleistet werden, dass die Vernetzungspunkte sowohl gleichmäßig über das System verteilt sind als auch lokale Verdichtungen des Polymers stärker vernetzt werden. Abbildung 11 zeigt die Dichte des vulkanisierten Polymersystems in Abhängigkeit des Anteils von Schwefel. Mit  $M_S = 32 \text{ g mol}^{-1}$  ergibt sich aus der Anzahl von 80 zu vernetzenden Polymeranfängen und -enden ein minimaler Anteil von  $\text{phr}_S = 0.95$ , um Dangling Ends zu vermeiden. Es ist eine Zunahme der Dichte mit steigendem Vernetzungsgrad zu erkennen, der sich auch experimentell zeigt. Auch die Dichten sind vergleichbar mit denjenigen, die experimentell gemessen werden.

<sup>10</sup> Es ist dabei darauf zu achten, dass, sobald eine potentielle Verknüpfung gefunden wird, beide  $C_A$ -Atome nicht für weitere Verknüpfungen zur Verfügung stehen.



**Abbildung 11:** Dichte des Polymers gegen die Schwefelkonzentration in phr bei  $T = 300 \text{ K}$  und  $P = 1 \text{ bar}$ . Dieses System besteht aus 40 Polymerketten mit je 200 Monomereinheiten. Die experimentellen Vergleichswerte stammen aus [68]. Im Hintergrund sind zwei Polymerketten abgebildet, die durch eine zweiatomige Schwefelbrücke verbunden sind. Es handelt sich dabei um den in dieser Arbeit verwendeten Vernetzungstyp. Die Fehler entsprechen den Standardabweichungen von vier verschiedenen Messungen.

# UNTERSUCHUNG DER WÄRMELEITFÄHIGKEIT VON POLYISOPREN

---

Im Folgenden liegt der Fokus auf der Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit des, wie vorangegangen beschrieben, erzeugten Polymersystems aus Polyisopren. Zu diesem Zweck werden monodisperse Systeme mit 20 Ketten aus 250 Monomereinheiten erzeugt. Zwei weitere Systemtypen werden mit 500 und 1200 Disulfidbrücken chemisch vernetzt, woraufhin die Wärmeleitfähigkeit von weichem und hartem Gummi und insbesondere der Einfluss der chemischen Vernetzungen auf den Wärmetransport untersucht werden kann. Die Masse des Polymersystems liegt damit bei  $M_{PI} = 3.4 \cdot 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ , was bei der Masse eines Schwefelatoms von  $M_S = 32 \text{ g mol}^{-1}$  einen Anteil von  $\text{phr}_S = 9.4$  respektive  $\text{phr}_S = 22.6$  ergibt. Daran anschließend wird der Einfluss von uniaxialen Streckungen auf die Wärmeleitfähigkeit dieser Systeme untersucht. Das Interesse gilt dabei vor allem der Frage, wie sich die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der geometrischen Ausrichtung der Moleküle verhält.

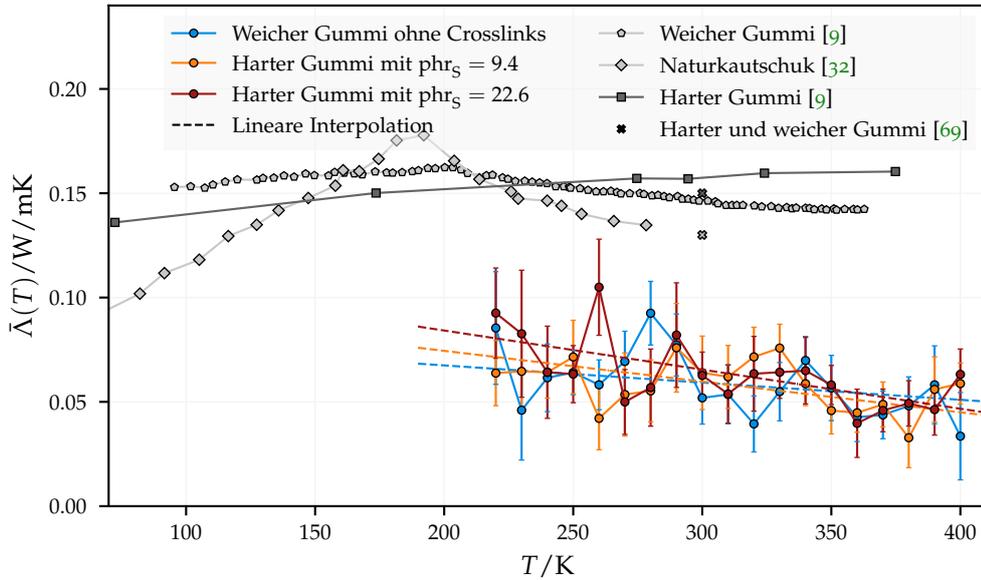
## 7.1 Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit

Die einleitend erwähnte Metastudie [4] gibt Einblicke in die Wärmeleitfähigkeit von Polymermaterialien. Ein auffälliges Ergebnis ist, dass diese für die Polymere PC, PS, PVC, PET (Polyethylenterephthalat) und Torlon (Polyamid-Imid) über einen Temperaturbereich zwischen 50 K und 300 K nur geringfügig voneinander abweicht. Das deutet darauf hin, dass der Wärmetransport in diesen Materialien weniger von ihrer chemischen Struktur als von der Art der Kettenkonfiguration in Polymeren abhängt. Weiter ist eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit bis zur Glas temperatur und eine leichte Abnahme oberhalb dieser auszumachen.

Mithilfe des Green-Kubo-Ansatzes

$$\bar{\Lambda} = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^{\infty} dt \langle \vec{J}(0) \vec{J}(t) \rangle$$

lässt sich die Wärmeleitfähigkeit des PI-Systems aus den Wärmeströmen  $\vec{J}(t)$  bestimmen. Abbildung 12 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfä-



**Abbildung 12:** Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit für ein ungestrecktes Polymersystem. Die drei simulierten Systeme unterscheiden sich durch ihren Schwefelgehalt. Für die experimentellen Daten aus [9] wird harter Gummi mit einem Anteil  $\text{phr}_s = 47$  und weicher Gummi mit  $\text{phr}_s = 2.5$  angegeben. In [32] sind Ergebnisse für nicht-vulkanisiertes cis-1,4-PI gemessen. Für [69] sind keine Schwefelanteile angegeben. Die Simulationsergebnisse sind über vier verschiedene equilibrierte Systeme, die auf die gleiche Art erzeugt sind und deren Wärmeströme über 200 ps bestimmt sind, gemittelt.

higkeit für ungestreckte PI-Polymere und Elastomere. Sowohl für die simulierten als auch für die experimentell bestimmten Wärmeleitfähigkeiten ist diese Abhängigkeit gering. Betrachtet man die experimentellen Ergebnisse, so besitzt harter gegenüber weichem Gummi eine leicht höhere Wärmeleitfähigkeit und für Letzteren ist eine leichte Abnahme mit steigender Temperatur oberhalb der Glastemperatur  $T_g \sim 200$  K zu erkennen. Vernachlässigt man die geringe Abnahme der Wärmeleitfähigkeit der Simulationsdaten, so ergibt sich innerhalb des Temperaturintervalls, über das die Simulationsergebnisse ermittelt werden, bei zunehmender Vernetzungsdichte nur ein leichter durchschnittlicher Anstieg von  $\bar{\Lambda} = 0.0582, 0.0584$  und  $0.0638$  W/mK für  $\text{phr}_s = 0, 9.4$  und  $22.6$ , wobei hier zu beachten ist, dass die Fehlerbalken größer sind als die beobachteten Unterschiede. Innerhalb des Temperaturbereiches wird darüber hinaus die

Steigung der Wärmeleitfähigkeit für steigenden Vulkanisationsgrad marginal geringer. Qualitativ gleicht dieses Verhalten dem der experimentellen Daten, wobei jedoch ein deutlicher quantitativer Unterschied in der Höhe der Werte sichtbar ist. Die Autoren aus [9] kommen zu dem Ergebnis, dass unter der Vielzahl der von ihnen untersuchten Daten diejenigen in Abbildung 12 angegebenen die zuverlässigsten sind; die anderen Ergebnisse sind neuer. Es bleibt jedoch anzumerken, dass bei diesen Daten sehr starke Abweichungen vorliegen, über deren Ursprung bezogen auf die Reinheit der Polymere nur spekuliert werden kann. Über die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Anzahl von Vernetzungsstellen werden in [9] einige Annahmen getroffen. Die weit später entstandene Simulationsstudie [28] untersucht den Einfluss der Bindungen zwischen vollständig ausgerichteten PE-Ketten an Diamantoberflächen. Auch hier wird eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit der Vernetzungsdichte festgestellt, die weit höher ist, als die experimentell für PI in [9] ermittelte. Letztere finden einen Anstieg von etwa 2 % pro  $\text{phr}_S = 10$ . Dieser Anstieg erklärt sich aus der erhöhten (bindenden) Kopplung zwischen benachbarten Ketten.

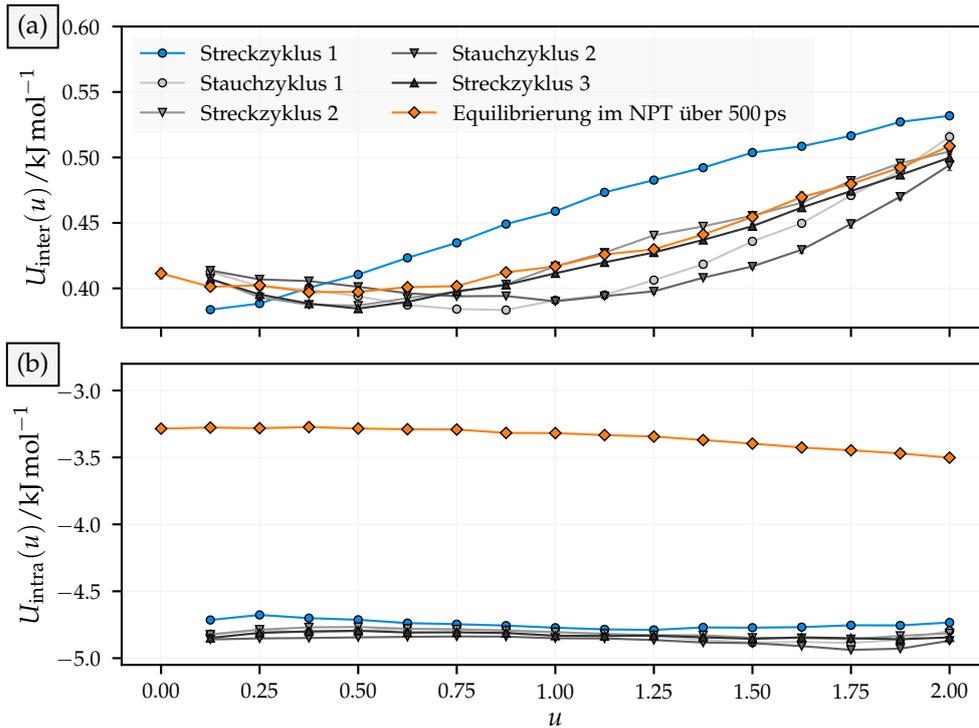
## 7.2 Eigenschaften des gestreckten Polyisoprens

Ein wesentlich größerer Einflussfaktor auf die Wärmeleitfähigkeit von Polymeren ist die Streckung derselben. Die Untersuchung einzelner Polymerketten führt zu dem Ergebnis, dass diese eine wesentlich höhere Wärmeleitfähigkeit besitzen, als es das Polymer im Gesamten besitzt. Gegenüber anderen Materialien, von denen einerseits Festkörper und andererseits Flüssigkeiten aus kurzkettigen Molekülen genannt werden müssten, zeichnen sich Polymere dadurch aus, dass diese durch Streckung von einem amorphen in einen geordneten Zustand übergehen können. Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit von Polymeren in Abhängigkeit der Temperatur oberhalb der Glas temperatur und des Vulkanisationsgrades konzentrieren sich auf den phononischen Wärmetransport innerhalb des amorphen Zustandes. Wenn als weiterer Aspekt die Streckung des Polymers betrachtet wird, so provoziert diese eine höhere Ordnung, aber auch richtungsabhängige Transporteigenschaften. In Streckrichtung wird dadurch approximativ die Eigenschaft der einzelnen Ketten erreicht, wohingegen sich senkrecht dazu der Transport zunehmend nur über nahreichweitige nicht-bindende Wechselwirkungen und Vernetzungsstellen vollzieht.

Zur Streckung des Polymers wird eine semi-isotrope Druckskalierung mithilfe eines Parrinello-Rahman-Barostaten realisiert. Bei dem so erzeugten Ensemble handelt es sich um ein isotherm-isobares (was durch den Barostaten gewährleistet ist)  $NzT-NP_{xy}T$ -Ensemble. Eine uniaxiale Streckung des Systems in  $z$ -Richtung bei Normalbedingungen ( $T = 300 \text{ K}$  und  $P = 1 \text{ bar}$ ) wird bis zu  $u = 2$  durchgeführt.

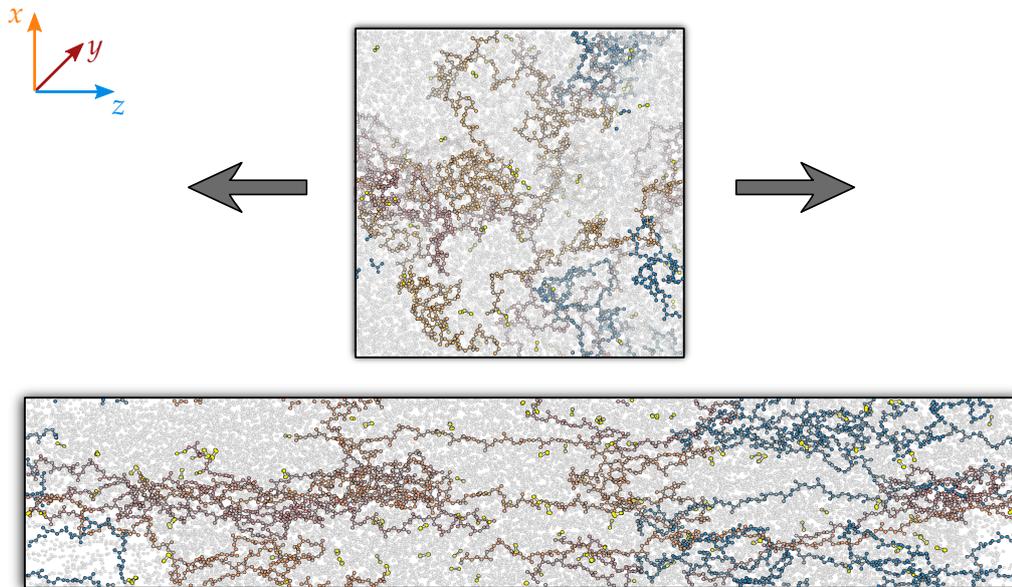
### 7.2.1 Durchführung der Streckung

Da zur Untersuchung des Verhaltens die Wärmeleitfähigkeit des Systems in unterschiedlichen Streckzuständen untersucht werden soll, werden hier entsprechende Systeme herausgegriffen und equilibriert. Dazu werden die vulkanisierten und die nicht-vulkanisierten Systeme vor der eigentlichen Messung über zwei Streckzyklen in einen konformationellen Gleichgewichtszustand gebracht. Dies zeigt Abbildung 13, hier ist die inter- und intramolekulare Wechselwirkungsenergie der Polymerketten von nicht-vulkanisiertem Polyisopren dargestellt. Der Vergleich der intermolekularen Wechselwirkung des ersten Streckzyklus und der weiteren Streckzyklen macht deutlich, dass sich durch das Strecken und Stauchen eine energetisch günstigere Anordnung der Polymerketten untereinander ergibt. Die Differenz der Energien nimmt für jeden Streck- und Stauchzyklus ab, was darauf hindeutet, dass die Anordnung der Polymere einen Gleichgewichtswert erreicht. Die Frequenz eines (linearen) Streckzyklus mit der Amplitude  $u_0 = 2$  beträgt  $1/10 \text{ ns}^{-1} = 10 \text{ GHz}$ . Für die Relaxation der Polymersegmente ist dieser Zeitraum nicht ausreichend, wie die intramolekulare Wechselwirkungsenergie in Abbildung 13(b) zeigt. Nach einer Equilibrierung bei NPT Bedingungen über einen Zeitraum von 500 ps nehmen diese einen wesentlich höheren Wert an. Für die weiteren Be-



**Abbildung 13:** Gezeigt ist (a) die relative nicht-bindende Wechselwirkungsenergie (inter) zwischen Polymerketten und (b) die relative bindende Wechselwirkungsenergie (intra) der Polymerketten eines nicht-vulkanisierten Polymersystems für mehrere Streckzyklen

trachtungen werden diese equilibrierten Systeme herausgegriffen und für die Untersuchungen verwendet. Abbildung 14 zeigt ein uniaxial in z-Richtung gestrecktes vulkanisiertes PI-System. Die Kantenlängen der unverformten Simulationzelle betragen  $L_x = L_y = L_z = 8.53 \text{ nm}$  mit Variationen durch den Barostaten. Es liegen in jeder Richtung periodische Randbedingungen vor, sodass die Polymerketten auch über Boxgrenzen hinweg reichen können. Dies ist in der Abbildung durch einzelne, farblich gekennzeichnete Ketten verdeutlicht. Senkrecht zur Streckrichtung sorgt der Parrinello-Rahman-Barostat dafür, dass der Druck konstant gehalten und damit die Ausdehnung in  $x$ - und in  $y$ -Richtung reduziert wird. Da die Dichte um  $\pm 0.005 \text{ g/cm}^3$  konstant bleibt, ist die Dehnung volumenerhaltend. Für die Kantenlängen der gestreckten Simulationzelle ergibt sich somit  $L_z = 24.59 \text{ nm}$  und  $L_x = L_y = 4.93 \text{ nm}$ , was innerhalb des Fehlers mit den Simulationsergebnissen übereinstimmt. Diese Dehnung produziert bei den vulkanisierten Systemen zum Teil bereits Löcher aufgrund der nicht brechenden Disulfidbrücken. In Abbildung 14 deutet sich dies ebenfalls an, was sich an der verringerten Polymerdichte in der unteren linken und rechten Ecke des gestreckten Systems erkennen lässt. Aus diesem Grund werden für die vulkanisierten Systeme im Folgenden nur Streckungen bis  $u = 1.5$  betrachtet.

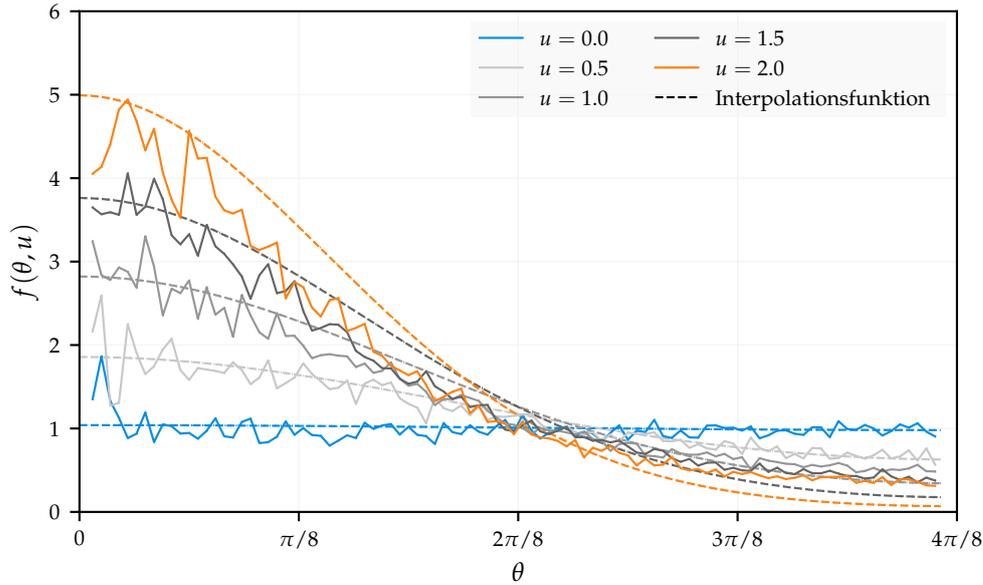


**Abbildung 14:** Streckung eines vulkanisierten PI, das mit 20 Ketten aus je 250 Monomeren weniger Polymerketten mit mehr Monomereinheiten besitzt, als das in Abbildung 11 gezeigte. Gezeigt ist der Zustand der minimalen Dehnung  $u = 0$  und der maximalen Dehnung  $u = 2$ , wobei zur Verdeutlichung der richtungsabhängigen Konformation einige Polymerketten in verschiedenen Farben kenntlich gemacht sind. Bei den in gelb gezeigten Atomen handelt es sich um die 500 Disulfidbrücken dieses Systems. Da es sich hier um einen Systemquerschnitt gleicher Breite handelt, wirkt es so, als besäße das gestreckte System eine geringere Anzahl an Vernetzungen, diese Anzahl ändert sich jedoch während des Streckvorgangs nicht.

In (9) ist die Normierungsbedingung der Orientierungsverteilungsfunktion für ein Polymersystem angegeben. Für nicht-vulkanisiertes Polyisopren ist diese in Abbildung 15 in Abhängigkeit des Streckfaktors  $u$  gezeigt. Der Winkel  $\theta$  ist derjenige, den eine  $C_{D1}=C_{D2}$ -Doppelbindung und die Streckrichtung einschließen. Bei der Wahl der Interpolationsfunktion von  $f(\theta, u)$  ist es sinnvoll, zuerst das Integral in (9) zu betrachten. Es bietet sich an, die Winkelabhängigkeit in eine Abhängigkeit  $f(\cos(\theta), u)$  zu substituieren, da auf diese Weise der  $\sin$ -Ausdruck im Integral verschwindet. Ein Funktionsverlauf, der dies leistet, ist

$$f^{\text{fit}}(\theta, u) = A(u) \cosh(\gamma(u) \cos(\theta)) \quad \text{mit} \quad A(u) = \frac{\gamma(u)}{\sinh(\gamma(u))}, \quad (10)$$

was sich aus der Normierungsbedingung ergibt. Bei dem einheitenlosen Parameter  $A(u)$  handelt es sich um einen Auslenkungsparameter, je näher sich dieser dem Wert 1 annähert, desto eher sind die Monomere gleichverteilt. Läuft der Wert gegen 0, so bedeutet dies eine Orientierung der Monomere entlang der  $z$ -Achse. Der Winkelskalierungsparameter  $\gamma(u)$  korrespondiert zur Breite der Verteilung um den Wert  $\pi/4$ . Es ist zu beachten, dass die Interpolation von  $f^{\text{fit}}(\theta, u)$  der Normierungsbedingung aus (10) nur näherungsweise gerecht wird.

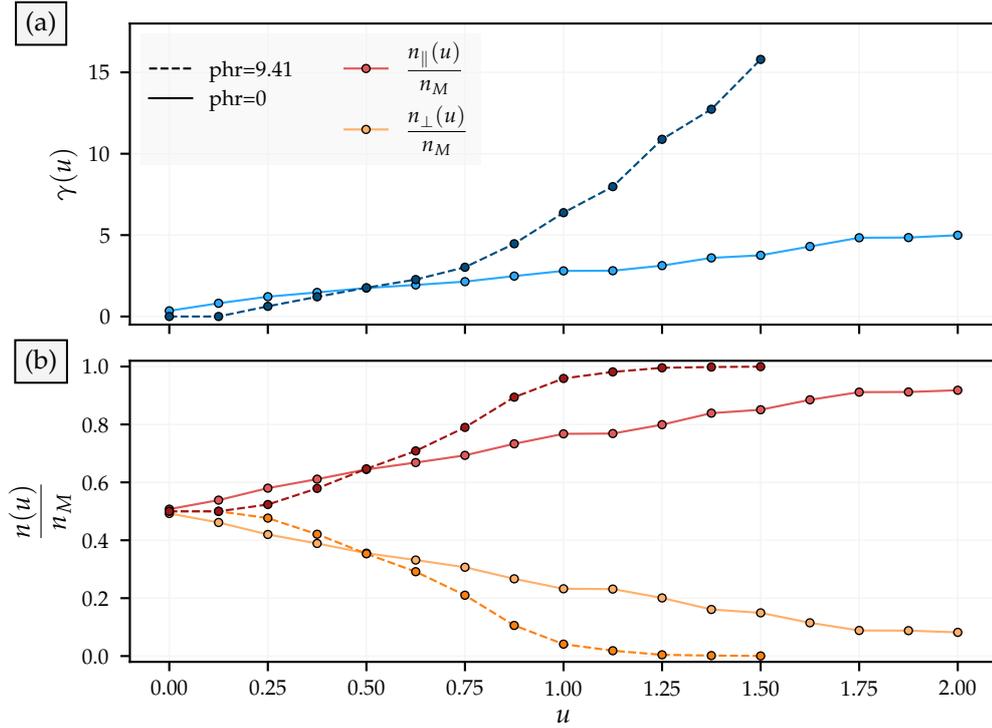


**Abbildung 15:** Mittlere Bindungsorientierungs-Verteilungsfunktionen der  $C_{D1}=C_{D2}$ -Doppelbindung bei verschiedenen Dehnungswerten  $u$  eines nicht-vulkanisierten Polymersystems. Die Interpolationsfunktion ist über eine Abhängigkeit von  $\cos(\theta)$  gewählt.

Aus diesem Grund wird  $A(u)$  dem Wert der Interpolation von  $\gamma(u)$  angepasst. Abbildung 16 zeigt für nicht-vulkanisiertes und vulkanisiertes Polyisopren die aus den Bindungsverteilungsfunktionen ermittelten Interpolationsparameter und die daraus ermittelten Ausrichtungen der Monomersegmente. Letztere ergeben sich durch die Lösung des Integrals aus (8), wobei gilt

$$\frac{n_{\parallel}}{n_M}(u) = 1 - \frac{\sinh(\frac{\gamma(u)}{2})}{\sinh(\gamma(u))} \quad \frac{n_{\perp}}{n_M}(u) = \frac{\sinh(\frac{\gamma(u)}{2})}{\sinh(\gamma(u))}.$$

Es fällt auf, dass für nicht-vulkanisiertes Polyisopren die Ausrichtungstendenz der Monomereinheiten in Abhängigkeit der Streckung einen nahezu linearen Verlauf besitzt, wohingegen für das Elastomer im Bereich niedriger Streckungen eine geringere Orientierungstendenz in Streckrichtung auftritt, die dann für größere Streckungen logistisch zunimmt. Die Streckung verläuft hier, wie zuvor angemerkt, nur mit einer Amplitude von  $u = 1.5$ , weil die Schwefelbrücken größere Streckungen behindern. Zur Untersuchung größerer Werte müsste die Eigenschaft von Bindungen, aufzubrechen, im Simulationsmodell berücksichtigt werden. Es zeigt sich jedoch, dass das Elastomer bereits zwischen  $u = 0.75$  und  $u = 1.0$  die Monomersegmentausrichtung besitzt, die das nicht-vulkanisierte System bei  $u = 2$  erreicht.

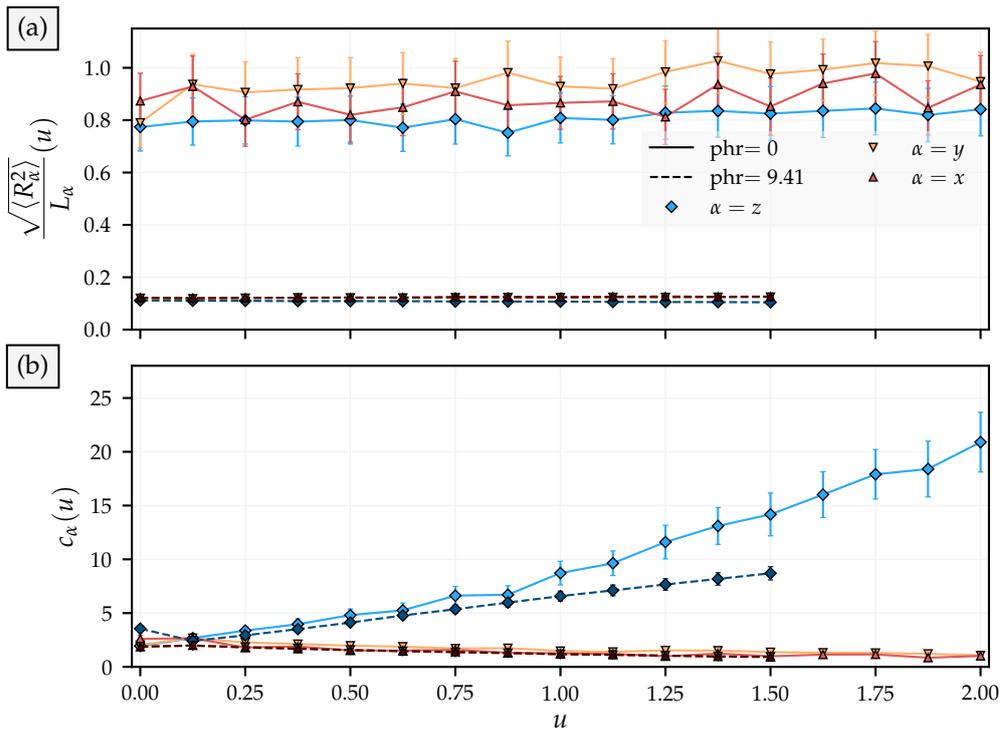


**Abbildung 16:** (a) Interpolationsergebnisse des Skalierungsparameters  $\gamma(u)$  für nicht-vulkanisiertes und vulkanisiertes Polyisopren. Aus diesem Skalierungsparameter lässt sich der Auslenkungsparameter  $A(u)$  bestimmen. In (b) ist die Anzahl der parallelen und der senkrechten  $C_{D1}=C_{D2}$ -Doppelbindung gezeigt, die für  $\text{phr}=0$  zu den Winkelverteilungsfunktionen aus Abbildung 15 korrespondieren.

In Abbildung 17 ist in (a) der mittlere quadratische Polymer-Segment End-zu-End-Abstand  $\langle R_{\alpha}^2 \rangle$  entlang der Richtung  $\alpha$  geteilt durch die zugehörige Länge der Simulationsbox  $L_{\alpha}$  gegen den Streckfaktor  $u$  aufgetragen. Es zeigt sich, dass dieses Verhältnis bei affiner Transformation der Simulationsbox konstant ist. Darüber hinaus ist in (b) das richtungsabhängige charakteristische Verhältnis gezeigt. Dieses lässt sich gemäß (7) aus den mittleren Längen der Bindungen bestimmen, die sich Abbildung 8 entnehmen lassen. Damit wird  $\langle \|l_i\| \rangle$  zu  $\sim 1.5 \text{ \AA}$  geschätzt, woraufhin mit einer Kettenlänge von  $n_M = 250$

$$c_{\alpha} = \frac{\langle R_{\alpha}^2 \rangle}{4n_M \langle \|l_i\| \rangle^2}$$

gilt. Für  $u = 0$  liegt der Wert von  $c_{\alpha}$  bei 1.95, was einem charakteristischen Verhältnis  $c_n$  von 5.85 entspricht. Dieser Wert ist größer als derjenige, der in [46] ermittelt wird. Hier liegt der Wert bei 4.55, was jedoch auch mit der höheren Temperatur von 413 K zusammenhängen kann. Die experimentellen Werte aus [39, 70] liegen für Raumtemperatur  $T = 300 \text{ K}$  zwischen 4.7 und 5.2 und sind somit nicht deutlich geringer. Es ist zu beachten, dass für das nicht-vernetzte System diese Größen für einen vollständigen Polymerstrang



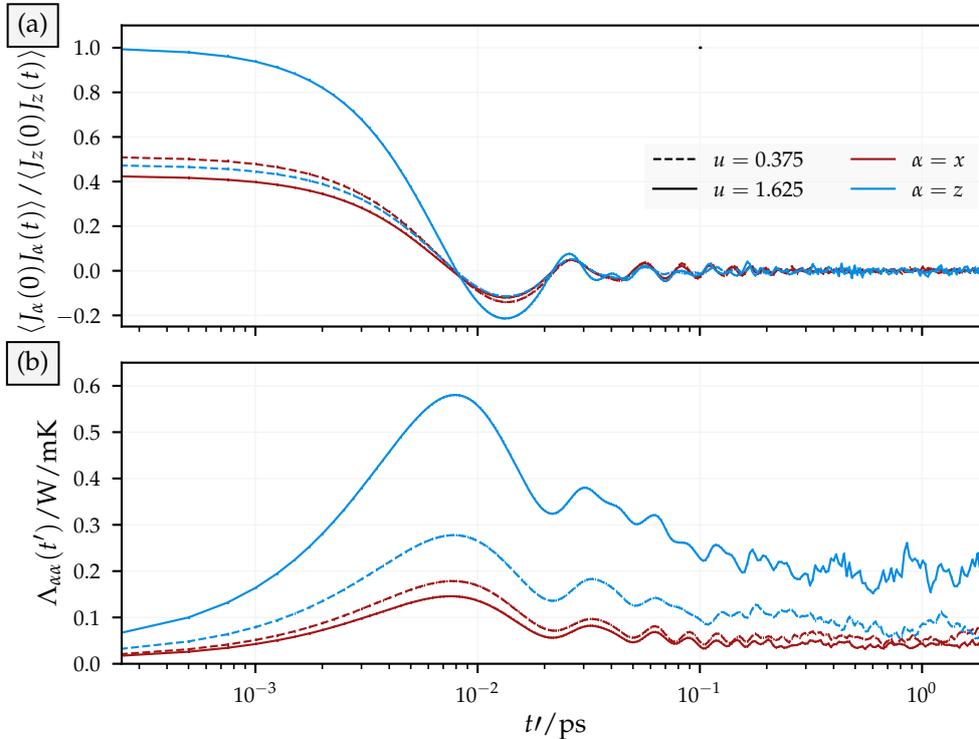
**Abbildung 17:** Die Komponenten des Erwartungswertes des quadrierten End-zu-End-Abstandes der Isoprenpolymere werden durch Wurzelbildung und Normierung auf die Boxlänge  $L_\alpha$  in der entsprechenden Richtung einheitenlos gemacht. Mithilfe dieser in (a) gezeigten Größe lässt sich das richtungsabhängige charakteristische Verhältnis bestimmen. Dieses ist in (b) für vulkanisiertes und nicht-vulkanisiertes Polyisopren gezeigt.

und für das vernetzte System für die Polymersegmente zwischen zwei Schwefelbrücken ermittelt sind. Im letztgenannten Fall sind demzufolge wesentlich mehr Abstände zu betrachten, was sich im wesentlich kleineren Fehlerbereich äußert. Obwohl die normierten End-zu-End-Abstände sehr unterschiedliche Werte annehmen, wirkt sich dies nur geringfügig auf  $c_\alpha$  bei  $u = 0$  aus. In dem Fall, dass  $u > 0$  gilt, lässt sich für  $\frac{\sqrt{\langle R_\alpha^2 \rangle}}{L_\alpha}$  im unvernetzten System ein leichter Anstieg erkennen. Im vernetzten System ist dieser Wert in jeder Richtungen nahezu konstant. Für das charakteristische Verhältnis lässt sich feststellen, dass bis  $u = 1.0$  in Streckrichtung eine ähnliche lineare Zunahme sowohl für das vernetzte als auch für das nicht-vernetzte System vorliegt. Für größere Werte nimmt die Steigungsrate im nicht-vernetzten System verhältnismäßig zu. Das bedeutet, dass sich die Anordnung der Polymere und Polymersegmente für geringe Streckungen im Falle des nicht-vernetzten respektive vernetzten Systems strukturell nicht unterscheidet. Setzt man dies in Beziehung zu den Winkelanordnungen aus Abbildung 16, so lassen sich hier zwei unterschiedlich ablaufende Prozesse finden, die physikalische Verschlaufung der Polymere, die durch die Streckung aufgelöst wird und die Hinderung dieser Entschlafung durch die Schwefelbrücken. Letztere dominiert im Bereich niedriger Streckun-

gen  $u < 0.5$ , nimmt dann jedoch aufgrund der im Verhältnis zum unvernetzten System kürzeren Polymersegmente stark ab und diese Segmente orientieren sich in Streckrichtung.

### 7.3 Wärmeleitfähigkeit des gestreckten Polymersystems

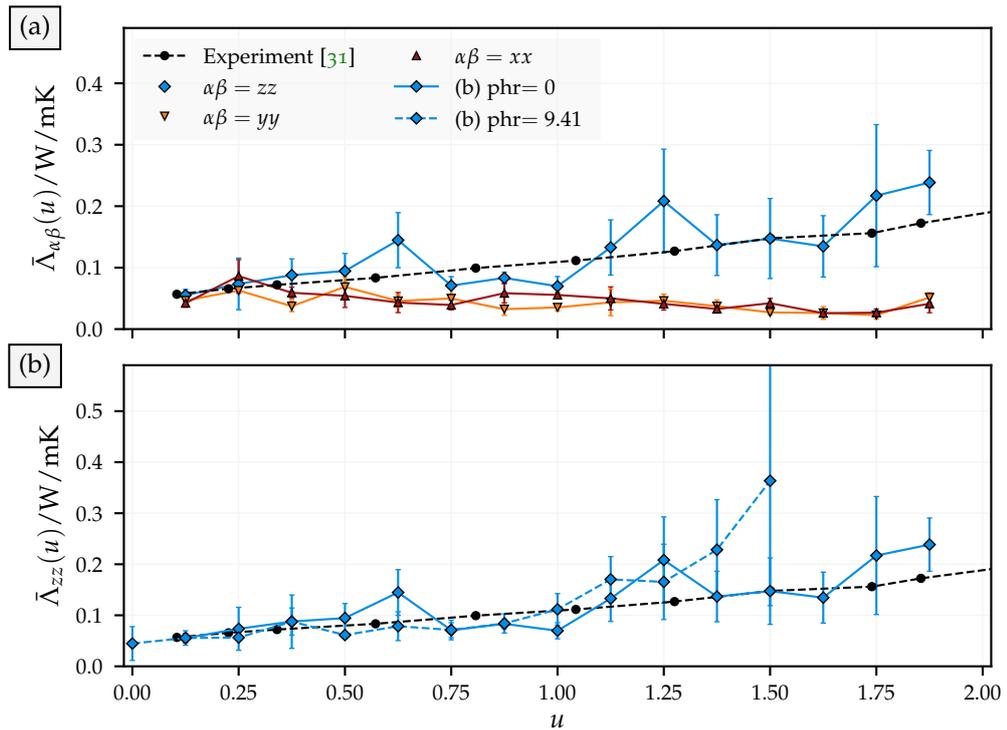
Zur Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit des gestreckten Polymersystems wird wie auch für das ungestreckte System der Green-Kubo-Formalismus verwendet.



**Abbildung 18:** Autokorrelationsfunktionen der Wärmestromkomponenten  $J_\alpha(t)$  (a) und Wärmeleitfähigkeitskomponenten  $\Lambda_{\alpha\alpha}$  (b) für verschiedene Dehnungswerte (a). Bei  $t'$  handelt es sich um die obere Grenze des Green-Kubo-Integrals, die üblicherweise gegen  $\infty$  geht. Hier soll jedoch der Verlauf der Werte des Integrals in Abhängigkeit der Zeit deutlich gemacht werden. Die Temperatur beträgt in allen Fällen 300 K und die Kurven in (a) sind auf  $\langle J_z(0)J_z(0) \rangle$  normiert.

Die Wärmestrom-Autokovarianzfunktionen (normiert auf ihren z-Wert) von zwei Systemen mit ausgewählten Streckungen sind in Abbildung 18(a) gezeigt. Abbildung 18(b) zeigt die aus den Autokovarianzfunktionen bestimmten Wärmeleitfähigkeiten. Für Letztere ist zu beachten, dass das Green-Kubo-Integral eine obere Integralgrenze besitzt, die gegen  $\infty$  geht. Eine grundlegende Eigenschaft der Autokovarianzfunktion ist jedoch, dass diese für ergodische Systeme im unendlichen den Wert 0 annehmen muss. Dies ist auch der Grund für die Auftragung der Wärmeleitfähigkeitstensorcomponenten gegen die Zeit. Tendenziell muss sich diese Größe einem Grenzwert annähern, der dem Ergebnis des Green-Kubo-Integrals entspricht. Die Abbildung zeigt, dass dies innerhalb einer gewissen systemimmanenten Streuung durch die Aufmultiplikation numerischer Fehler auch der Fall ist.

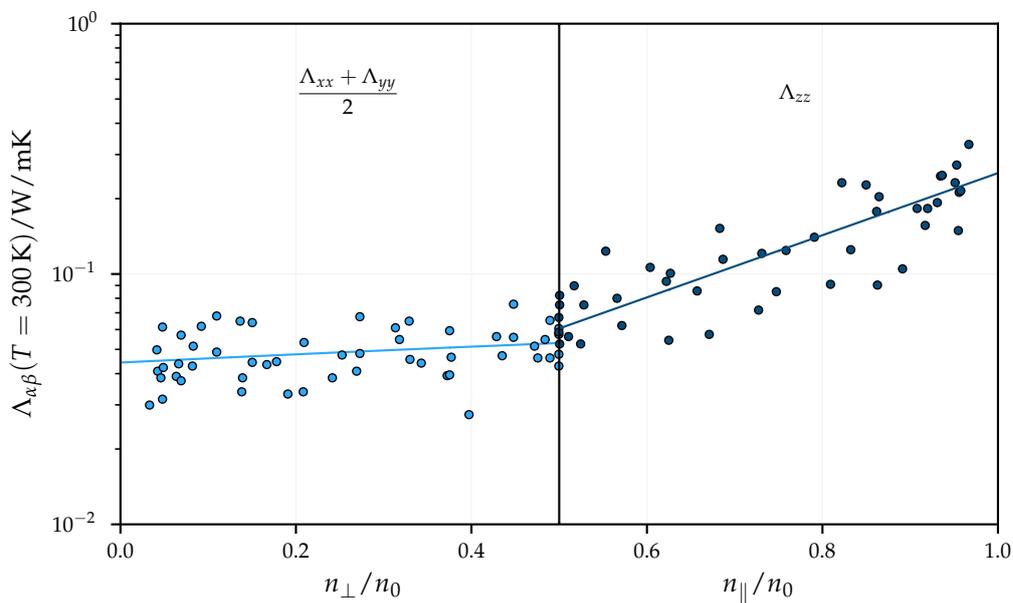
Für alle Systeme bildet sich ein Minimum zwischen 0.01 ps und 0.02 ps aus; dieses Minimum verschiebt sich auch für andere Streckungswerte nicht. Das ist insofern interessant, als dass die Korrelation der Wärmeströme sowohl für Wärmetransport entlang der Streckrichtung und somit tendenziell entlang der Polymerketten als auch senkrecht dazu durch nicht-bindende Wechselwirkung dominierend auf gleichen Zeitskalen verläuft. Ein Unterschied besteht in dem Startwert der Autokovarianzfunktion, also in der Varianz der Wärmeströme. Infolgedessen erhöht sich, wie auch in Experimenten untersucht, die Wärmeleitfähigkeit entlang der Streckrichtung.



**Abbildung 19:** (a) Diagonalkomponenten des Wärmeleitfähigkeitstensors bei  $T = 300 \text{ K}$  gegen die Dehnung  $u$ . Die experimentellen Daten, die entlang der Streckrichtung gemessen werden, stammen aus [31], wo die Anzahl der Vernetzungen bei etwa  $\text{phr} = 1.9$  liegt. (b) zeigt die Wärmeleitfähigkeit entlang der Streckrichtung für Systeme ohne Vernetzungen und mit  $\text{phr} = 9,41$ .

Abbildung 19(a) zeigt die Diagonalkomponenten des Wärmeleitfähigkeitstensors bei  $T = 300 \text{ K}$  gegen die Dehnung  $u$ . Vergleicht man die experimentellen Werte für niedrige Streckungen mit denen aus Abbildung 12, so wird bereits die hohe Streuung experimenteller Werte für die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des Herstellungsprozesses deutlich. Für die simulierten Systeme stimmen diese Daten jedoch innerhalb des Fehlerbereichs überein, und es ist eine deutliche Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit in Streckrichtung zu erkennen. Die Wärmeleitfähigkeit in orthogonaler Richtung bleibt über den gesamten Dehnungsbereich nahezu konstant, wobei tendenziell eine Abnahme der Werte zu

beobachten ist. Dies deckt sich mit den einleitend erwähnten experimentellen Befunden. In Abbildung 19(b) sind die Werte von  $\bar{\Lambda}_{zz}$  für ein stark vernetztes und für ein nicht-ernetztes System aufgetragen. Ab  $u = 1$  zeigt sich, dass die Wärmeleitfähigkeit im vernetzten System signifikant größere Werte annehmen kann, wenn die Vernetzungsdichte erhöht wird. Dies ist nicht unerwartet, da, wie in Abbildung 16 gezeigt, eine nahezu vollständige Ausrichtung der Monomerdoppelbindungen in Streckrichtung vorliegt, die darauf zurückzuführen ist, dass die Polymersegmente im vernetzten System zwischen den Vernetzungsstellen kürzer sind als die Polymerketten selbst. Für ein solches System geschieht die Wärmeleitung in Streckrichtung dominierend entlang dieser Ketten. Des Weiteren ist auch ein stärkeres Auftreten von Löchern bei diesen Streckraten im vernetzten System zu beobachten, was den größer werdenden Fehler der Wärmeleitfähigkeiten erklärt. In Abbildung 20 sind die



**Abbildung 20:** Setzt man die in Abbildung 16 gefundenen Ausrichtungsfunktionen mit den dazugehörigen Wärmeleitfähigkeitstensorcomponenten aus Abbildung 19 in Verbindung, so ergibt sich für die senkrechten Komponenten ein lineares und für Parallelkomponenten ein exponentielles Verhalten.  $\Lambda_{xx}(u) + \Lambda_{yy}(u)/2$  ist auf einer logarithmischen Skala aufgetragen gegen  $n_{\perp}(u)/n_0$  und  $\Lambda_{zz}(u)$  ist aufgetragen gegen  $n_{\parallel}(u)/n_0$ . Dazu sind die Regressionsfunktionen im linken ( $xx$  und  $yy$ ) und rechten ( $zz$ ) Bereich dargestellt. Wärmeleitfähigkeiten stammen aus Simulationen von vier verschiedenen Systemen.

Wärmeleitfähigkeitstensorcomponenten unterschiedlicher auf die gleiche Weise präparierter nicht-vulkanisierter Polymersysteme gegen die relative Anzahl von senkrecht und parallel zur Streckrichtung angeordneten Monomereinheiten aufgetragen. Die Abbildung bringt die geometrische Anordnung aus den Orientierungsverteilungsfunktionen in Abbildung 16 mit den streckabhängigen

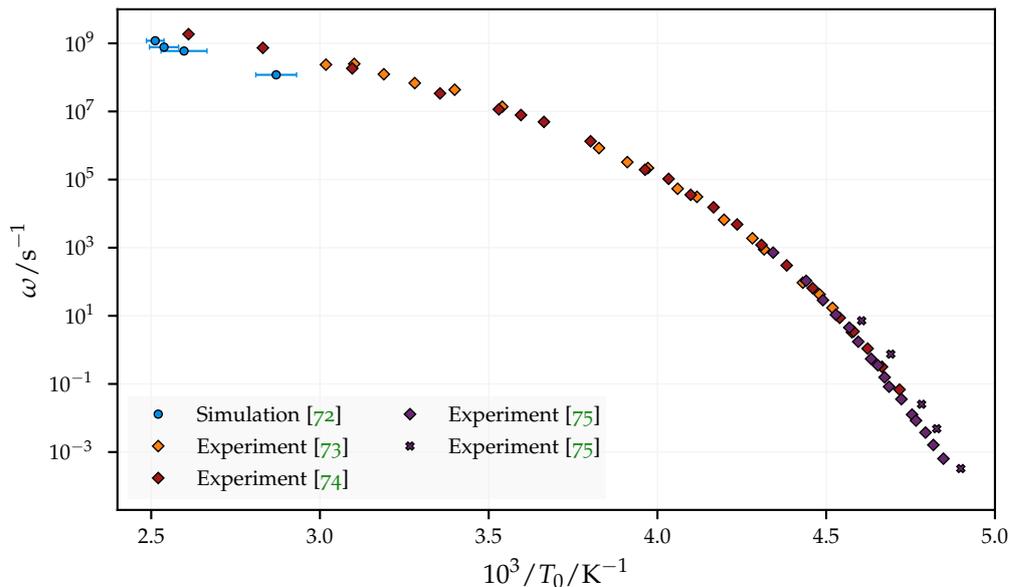
Wärmeleitfähigkeiten aus Abbildung 19 in Verbindung. Die Daten sind mit den Funktionen

$$\frac{\Lambda_{xx}(u) + \Lambda_{yy}(u)}{\Lambda_{xx}(0) + \Lambda_{yy}(0)} = 1 + \alpha_{\perp} \frac{n_{\perp}(u)}{n_0} \quad \text{und} \quad \frac{\Lambda_{zz}(u)}{\Lambda_{zz}(0)} = \exp\left(\alpha_{\parallel} \left(\frac{n_{\parallel}(u)}{n_0} - \frac{1}{2}\right)\right)$$

interpoliert. Es fällt sogleich auf, dass die Zunahme der parallelen Wärmeleitfähigkeitskomponenten einer exponentiellen Gesetzmäßigkeit gehorcht, wohingegen sich die senkrechten Komponenten auch durch einen linearen Funktionsverlauf beschreiben lassen. Für die entsprechenden Steigungsparameter gilt  $\alpha_{\parallel} = 2.86$  und  $\alpha_{\perp} = 0.39$ . Trotz der starken Streuung der Wärmeleitfähigkeiten lassen sich diese Potenzgesetze klar unterscheiden. In [18] wird eine All-Atom-MD-Simulation durchgeführt, die die Wärmeleitfähigkeit von gestreckten PE-Systemen mit monodispersen Kettenlängen von 200 und 400 Kohlenwasserstoffen bestimmen. Die intermolekulare Wechselwirkung der nicht-vernetzten Polymerketten geschieht mittels  $u_{9-6}$  Lennard-Jones-Potentialen. Die Wärmeleitfähigkeit wird mithilfe einer nicht-Gleichgewichts-Temperaturgradientenmethode bestimmt, und die verwendeten Streckraten liegen bei 0.1 GHz und 1 GHz bei Streckungen mit Amplituden bis zu  $u = 3$ . Die Autoren finden qualitativ den gleichen Verlauf und damit vergleichbare Potenzgesetze der streckrichtungsabhängigen Wärmeleitfähigkeit, wie er auch in Abbildung 19 dargestellt ist. Insbesondere findet sich der exponentielle Verlauf der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit eines Orientierungsparameters, der in Streckrichtung maximal ist; auch für PE lässt sich dieser experimentell befunden. Eine Schlussfolgerung ist, dass der Energietransport entlang von Polymerketten effizienter verläuft als innerhalb der zufällig verknäuelten Polymerstrukturen. Dies ist nicht verwunderlich, da auch die einleitend beschriebenen Untersuchungen einzelner Polymerketten eine Evidenz für wesentlich höhere Wärmeleitfähigkeiten derselben liefern.

Es bleibt anzumerken, dass die Wärmeleitfähigkeit, wie in [18] gezeigt, eine Streckratenabhängigkeit und eine Abhängigkeit von der Polymerlänge besitzt. Erstere bewirkt keine veränderte Steigung, jedoch eine Verstärkung des Effektes bei langsamerer Streckrate. Mit zunehmender Polymerlänge nimmt auch die Wärmeleitfähigkeit zu. Die Dehnung der Proben in den Simulationen wird bei Frequenzen von etwa 10 GHz vollzogen. Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten geschieht über einen Zeitraum von 100 ps, und läuft damit um viele Größenordnungen schneller ab, als die Relaxation des Polymers. Aus diesem Grund sollte ein Einfluss des Relaxationsprozesses keinen störenden Einfluss auf die Ermittlung der Wärmeleitfähigkeiten hervorrufen. Bringt man Nanopartikel in eine vulkanisierte Polymermatrix ein, so lassen sich aus der Verlustarbeit also der dissipierten Energie, die sich durch Verschiebungen der Partikel zueinander und die gleichzeitige Bestimmung der paarweisen Kraft ermitteln lässt, Rückschlüsse auf die Relaxationszeiten des Polymers ziehen. In [71] werden zur Beurteilung des Relaxationsprozesses in einem periodisch fortgesetzten System zwei Silica-Partikel innerhalb einer Polymermatrix präpariert. Diese Polymermatrix unterscheidet sich marginal vor der vorangegangenen

beschrieben dadurch, dass Ketten aus 200 Monomereinheiten mit ansonsten gleichen Kraftfeldparametern für PI verwendet werden; der Vulkanisationsgrad beträgt hier  $\text{phr}_S = 14$ . Durch das, an einem der Silica-Partikel, angreifende Federpotential kann die entropische Kraft zwischen diesen Partikeln bestimmt werden. Diese entropische Kraft stellt in erster Näherung die Reaktion des Polymersystems dar, wenn die Partikeldurchmesser weniger als 4.2 nm betragen. Dies ermöglicht es, durch das Temperatur-Zeit-Superpositionsprinzip die in den Simulationen sehr hohen Frequenzen mit dem experimentellen Limes zu verknüpfen. Das Ergebnis dieser Simulationen zeigt Abbildung 21. Hier sind



**Abbildung 21:** Temperatur-Frequenz-Paare von Segmentrelaxationsmoden unterschiedlicher cis-1,4-PI Polymere. Die hochfrequenten experimentellen Daten sind mithilfe dielektrischer Spektroskopie bestimmt, wohingegen es sich bei den mit Kreuzen markierten Daten um solche handelt, die das Ergebnis mechanischer Streckexperimente sind. Die molekularen Gewichte der betrachteten Systeme liegen zwischen  $14 \text{ kg mol}^{-1}$  und  $504 \text{ kg mol}^{-1}$ . Die Darstellung ist angelehnt an diejenige aus [71].

die Segmentrelaxationsmaxima von PI-Polymeren über einen weiten (inversen) Temperatur- und Frequenzbereich aufgetragen. Ein Vergleich zu experimentellen Daten, die mithilfe von spektroskopischen und mechanischen Verfahren ermittelt sind, macht deutlich, dass die Simulationsergebnisse hier vergleichbare Resultate liefern, auch wenn die Simulationen einen vergleichsweise kleinen Bereich abdecken. Identifiziert man das Segmentrelaxationsmaximum mit dem Glasübergang des Polymers, so lassen sich die hochfrequenten mit den niederfrequenten Temperaturen verknüpfen. Im Grenzwert verschwindender Frequenzen müsste man basierend auf den gezeigten Daten eine Temperatur im Bereich von 190 K abziehen, um die dazu korrespondierende experimentelle Temperatur zu erhalten. Betrachtet man in diesem Zusammenhang nochmal Abbildung 12, wo

die Wärmeleitfähigkeit des Polymersystems gegen die Temperatur aufgetragen ist, so fällt auf, dass sich die Wärmeleitfähigkeit oberhalb des Glasübergangs für die experimentellen Daten nur geringfügig um etwa 10 % ändert. Für die Simulationsergebnisse liegt die beobachtete Änderung weit unterhalb dieser 10 %. Wie bereits angemerkt, besitzen die in [18] gemessenen Wärmeleitfähigkeiten von PE eine Streckratenabhängigkeit, die wesentlich deutlicher ist als die hier ermittelte Temperaturabhängigkeit. Zwischen 1 GHz und 0.1 GHz erhöhen sich hier die Wärmeleitfähigkeiten um 20 %. Verwendet man also die Streckraten zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten, so lässt sich über die Frequenz-Temperatur-Korrespondenz aus Abbildung 21 ein Bezug zu einem sehr weiten Temperaturbereich herstellen.

## ZUSAMMENFASSUNG

---

Die Untersuchung eines Polymersystems aus cis-1,4-Polyisopren, das mithilfe eines United-Atom-Modells parametrisiert wird, konzentriert sich auf die Diagonalkomponenten des Wärmeleitfähigkeitstensors. Die z-Komponente dieser Größe erhöht sich mit uniaxialen volumenerhaltenden Streckungen in z-Richtung. Für die beiden senkrechten Komponenten ist eine kleine streckrichtungsabhängige Abnahme der Wärmeleitfähigkeit erkennbar. Die Simulationen werden bei Temperaturen von  $T = 300$  K und Drücken von  $P = 1$  bar in einem NPT respektive NVT Ensemble für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeiten durchgeführt. Weitere Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit eines ungestreckten Systems für unvernetzte und chemisch durch Disulfidbrücken vernetzte Systeme werden mit experimentellen Daten verglichen, die eine qualitative Übereinstimmung liefern, aber deutlich geringere Werte annehmen. Die Temperaturabhängigkeit lässt sich über ihre Korrespondenz zur Segmentrelaxation in eine Frequenzabhängigkeit überführen. Für die gestreckten Systeme findet sich eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten aus [31]. Die Analyse der Wärmestrom-Autokorrelationsfunktionen und ein Vergleich mit Untersuchungen an Polymereinketten zeigt, dass der Wärmetransport in PI, aber auch in anderen Polymeren durch kurzlebige Phononen bei geringen Wellenzahlen dominiert wird. Dies zeigt vor allem die Analyse der Wärmeleitfähigkeiten in Streckrichtung und senkrecht dazu, was durch geeignete Orientierungsparameter ermittelt wird. Die Monomersegmente richten sich in Streckrichtung aus, was zu einer höheren, exponentiell verlaufenden Wärmeleitfähigkeit in dieser Richtung führt. Die senkrecht zur Streckrichtung dominierenden nicht-bindenden Potentiale tragen unwesentlich zum Wärmetransport bei. Besonders deutlich wird dieser Effekt bei vernetzten Systemen, in denen signifikante Erhöhungen der Wärmeleitfähigkeiten bei vergleichsweise geringen Streckungen ( $\mu = 1$ ) festgestellt werden können.



## LITERATUR

- 
- [1] Harmandaris, V. A. u. a., Detailed molecular dynamics simulation of the self-diffusion of n-alkane and cis-1,4 polyisoprene oligomer melts. *The Journal of Chemical Physics* **2002**, 116 (1), 436, DOI: [10.1063/1.1416872](https://doi.org/10.1063/1.1416872).
- [2] Hager, J. u. a., Computer Simulation of Particle–Particle Interaction in a Model Polymer Nanocomposite. *Macromolecules* **2015**, 48 (24), 9039–9049, DOI: [10.1021/acs.macromol.5b01864](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01864).
- [3] Engelmann, S., Meyer, J., Hentschke, R., Computer simulation of thermal conductivity in vulcanized polyisoprene at variable strain and temperature. *Physical Review B* **2017**, 96 (5), 054110, DOI: [10.1103/PhysRevB.96.054110](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.054110).
- [4] DeAngelis, F. u. a., Thermal Transport in Disordered Materials. *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering* **2019**, 23 (2), 81–116, DOI: [10.1080/15567265.2018.1519004](https://doi.org/10.1080/15567265.2018.1519004).
- [5] Algaer, E. A., Müller-Plathe, F., Molecular Dynamics Calculations of the Thermal Conductivity of Molecular Liquids, Polymers, and Carbon Nanotubes. *Soft Materials* **2012**, 10 (1-3), 42–80, DOI: [10.1080/1539445X.2011.599699](https://doi.org/10.1080/1539445X.2011.599699).
- [6] Barnett, C. E., Thermal Properties of Rubber Compounds I. Thermal Conductivity of Rubber and Rubber Compounding Materials. *Industrial & Engineering Chemistry* **1934**, 26 (3), 303–306, DOI: [10.1021/ie50291a018](https://doi.org/10.1021/ie50291a018).
- [7] Dauphinee, T. M., Ivey, D. G., Smith, H. D., The Thermal Conductivity of Elastomers Under Stretch And at Low Temperatures. *Canadian Journal of Research* **1950**, 28a (6), 596–615, DOI: [10.1139/cjr50a-050](https://doi.org/10.1139/cjr50a-050).
- [8] Anderson, D. R., Thermal Conductivity of Polymers. *Chemical Reviews* **1966**, 66 (6), 677–690, DOI: [10.1021/cr60244a004](https://doi.org/10.1021/cr60244a004).
- [9] Carwile, L. C. K., Hoge, H. J., Thermal Conductivity of Soft Vulcanized Natural Rubber, Selected Values. *Rubber Chemistry and Technology* **1966**, 39 (1), 126–131.
- [10] Hands, D., Horsfall, F., The Thermal Diffusivity and Conductivity of Natural Rubber Compounds. *Rubber Chemistry and Technology* **1977**, 50 (2), 253–265, DOI: [10.5254/1.3535140](https://doi.org/10.5254/1.3535140).
- [11] Hands, D., The Effect of Biaxial Orientation on the Thermal Conductivity of Vulcanized and Unvulcanized Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* **1980**, 53 (1), 80–87, DOI: [10.5254/1.3535034](https://doi.org/10.5254/1.3535034).
- [12] Rogers, W. P. u. a., Report to the President on the Space Shuttle Challenger Accident. **1986**, 18–20, 83–112.

- [13] Yang, C. u. a., Emergence and Evolution of the k Gap in Spectra of Liquid and Supercritical States. *Physical Review Letters* **2017**, 118 (21), 215502, DOI: [10.1103/PhysRevLett.118.215502](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.215502).
- [14] Choy, C., Luk, W., Chen, F., Thermal conductivity of highly oriented polyethylene. *Polymer* **1978**, 19 (2), 155–162, DOI: [10.1016/0032-3861\(78\)90032-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(78)90032-0).
- [15] Pal, S., Balasubramanian, G., Puri, I. K., Modifying thermal transport in electrically conducting polymers: Effects of stretching and combining polymer chains. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, 136 (4), 044901, DOI: [10.1063/1.3678848](https://doi.org/10.1063/1.3678848).
- [16] Goodson, K. E., Materials Science: Ordering Up the Minimum Thermal Conductivity of Solids. *Science* **2007**, 315 (5810), 342–343, DOI: [10.1126/science.1138067](https://doi.org/10.1126/science.1138067).
- [17] Henry, A., Chen, G., High Thermal Conductivity of Single Polyethylene Chains Using Molecular Dynamics Simulations. *Physical Review Letters* **2008**, 101 (23), 235502, DOI: [10.1103/PhysRevLett.101.235502](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.235502).
- [18] Liu, J., Yang, R., Tuning the thermal conductivity of polymers with mechanical strains. *Physical Review B* **2010**, 81 (17), 174122, DOI: [10.1103/PhysRevB.81.174122](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.174122).
- [19] Wang, J.-S., Li, B., Intriguing Heat Conduction of a Chain with Transverse Motions. *Physical Review Letters* **2004**, 92 (7), 074302, DOI: [10.1103/PhysRevLett.92.074302](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.074302).
- [20] Lussetti, E., Terao, T., Müller-Plathe, F., Nonequilibrium Molecular Dynamics Calculation of the Thermal Conductivity of Amorphous Polyamide-6,6. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111 (39), 11516–11523, DOI: [10.1021/jp0737956](https://doi.org/10.1021/jp0737956).
- [21] Hu, G.-J., Cao, B.-Y., Li, Y.-W., Thermal Conduction in a Single Polyethylene Chain Using Molecular Dynamics Simulations. *Chinese Physics Letters* **2014**, 31 (8), 086501, DOI: [10.1088/0256-307X/31/8/086501](https://doi.org/10.1088/0256-307X/31/8/086501).
- [22] Algaer, E. A. u. a., Thermal Conductivity of Amorphous Polystyrene in Supercritical Carbon Dioxide Studied by Reverse Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations †. *The Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 113 (43), 11487–11494, DOI: [10.1021/jp9009492](https://doi.org/10.1021/jp9009492).
- [23] Zhao, J. u. a., Thermal conductivity dependence on chain length in amorphous polymers. *Journal of Applied Physics* **2013**, 113 (18), 184304, DOI: [10.1063/1.4804237](https://doi.org/10.1063/1.4804237).
- [24] Müller-Plathe, F., A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, 106 (14), 6082–6085, DOI: [10.1063/1.473271](https://doi.org/10.1063/1.473271).
- [25] Alaghemandi, M. u. a., Thermal Conductivity of Polyamide-6,6 in the Vicinity of Charged and Uncharged Graphene Layers: A Molecular Dynamics Analysis. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116 (26), 14115–14122, DOI: [10.1021/jp301452z](https://doi.org/10.1021/jp301452z).

- [26] Eslami, H., Mohammadzadeh, L., Mehdipour, N., Anisotropic heat transport in nanoconfined polyamide-6,6 oligomers: Atomistic reverse nonequilibrium molecular dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, 136 (10), 104901, DOI: [10.1063/1.3692297](https://doi.org/10.1063/1.3692297).
- [27] Rossinsky, E., Müller-Plathe, F., Anisotropy of the thermal conductivity in a crystalline polymer: Reverse nonequilibrium molecular dynamics simulation of the  $\delta$  phase of syndiotactic polystyrene. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, 130 (13), 134905, DOI: [10.1063/1.3103890](https://doi.org/10.1063/1.3103890).
- [28] Ni, B., Watanabe, T., Phillpot, S. R., Thermal transport in polyethylene and at polyethylene–diamond interfaces investigated using molecular dynamics simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2009**, 21 (8), 084219, DOI: [10.1088/0953-8984/21/8/084219](https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/8/084219).
- [29] Varshney, V. u. a., Heat transport in epoxy networks: A molecular dynamics study. *Polymer* **2009**, 50 (14), 3378–3385, DOI: [10.1016/j.polymer.2009.05.027](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.05.027).
- [30] He, Y. u. a., Thermal Conductivity of Natural Rubber Using Molecular Dynamics Simulation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2015**, 15 (4), 3244–3248, DOI: [10.1166/jnn.2015.9640](https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9640).
- [31] Tautz, H., Das Verhalten der Wärmeleitfähigkeit von Kautschuk bei der Dehnung. *Kolloid-Zeitschrift* **1961**, 174 (2), 128–133, DOI: [10.1007/BF01559374](https://doi.org/10.1007/BF01559374).
- [32] Bhowmick, T., Pattanayak, S., Thermal conductivity, heat capacity and diffusivity of rubbers from 60 to 300 K. *Cryogenics* **1990**, 30 (2), 116–121, DOI: [10.1016/0011-2275\(90\)90256-C](https://doi.org/10.1016/0011-2275(90)90256-C).
- [33] Abts, G., Einführung in die Kautschuktechnologie. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, **2007**, DOI: [10.3139/9783446411456](https://doi.org/10.3139/9783446411456).
- [34] Sturm, K. G., Microscopic-Phenomenological Model of Glass Transition I. Foundations of the model. *Private Research* **2017**, DOI: [10.13140/RG.2.2.19831.73121](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.19831.73121).
- [35] Widmaier, J. M., Meyer, G. C., Glass transition temperature of anionic polyisoprene. *Macromolecules* **1981**, 14 (2), 450–452, DOI: [10.1021/ma50003a041](https://doi.org/10.1021/ma50003a041).
- [36] Weast, R., CRC Handbook of Chemistry and Physics 61st edition. CRC Press, **1981**, ISBN: 9780849304613.
- [37] Krejsa, M. R., Koenig, J. L., A Review of Sulfur Crosslinking Fundamentals for Accelerated and Unaccelerated Vulcanization. *Rubber Chemistry and Technology* **1993**, 66 (3), 376–410, DOI: [10.5254/1.3538317](https://doi.org/10.5254/1.3538317).
- [38] Rubinstein, M., Colby, R. H., Polymer Physics. Oxford University Press, **2003**, ISBN: 9780198520597.
- [39] Mark, J. E., Random-Coil Configurations of cis-1,4-Polybutadiene and cis-1,4-Polyisoprene. Theoretical Interpretation. *Journal of the American Chemical Society* **1966**, 88 (19), 4354–4359, DOI: [10.1021/ja00971a009](https://doi.org/10.1021/ja00971a009).
- [40] Abe, Y., Flory, P. J., Configurational Statistics of 1,4-Polybutadiene Chains. *Macromolecules* **1971**, 4 (2), 219–229, DOI: [10.1021/ma60020a017](https://doi.org/10.1021/ma60020a017).

- [41] Li, Y., Mattice, W. L., Atom-based modeling of amorphous 1,4-cis-polybutadiene. *Macromolecules* **1992**, 25 (19), 4942–4947, DOI: [10.1021/ma00045a020](https://doi.org/10.1021/ma00045a020).
- [42] Kim, E., Mattice, W. L., Local chain dynamics of bulk amorphous polybutadienes: A molecular dynamics study. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, 101 (7), 6242–6254, DOI: [10.1063/1.468502](https://doi.org/10.1063/1.468502).
- [43] Gee, R. H., Boyd, R. H., Conformational dynamics and relaxation in bulk polybutadienes: A molecular dynamics simulation study. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, 101 (9), 8028–8038, DOI: [10.1063/1.468229](https://doi.org/10.1063/1.468229).
- [44] Smith, G. D., Paul, W., United Atom Force Field for Molecular Dynamics Simulations of 1,4-Polybutadiene Based on Quantum Chemistry Calculations on Model Molecules. *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, 102 (7), 1200–1208, DOI: [10.1021/jp9730858](https://doi.org/10.1021/jp9730858).
- [45] Smith, G. D. u. a., Molecular Dynamics of a 1,4-Polybutadiene Melt. Comparison of Experiment and Simulation. *Macromolecules* **1999**, 32 (26), 8857–8865, DOI: [10.1021/ma991130z](https://doi.org/10.1021/ma991130z).
- [46] Doxastakis, M., Mavrantzas, V. G., Theodorou, D. N., Atomistic Monte Carlo simulation of cis -1,4 polyisoprene melts. I. Single temperature end-bridging Monte Carlo simulations. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, 115 (24), 11339–11351, DOI: [10.1063/1.1416490](https://doi.org/10.1063/1.1416490).
- [47] Abe, Y., Flory, P. J., Configurational Statistics of 1,4-Polyisoprene Chains. *Macromolecules* **1971**, 4 (2), 230–237, DOI: [10.1021/ma60020a018](https://doi.org/10.1021/ma60020a018).
- [48] Bahar, I. u. a., Segmental motions of cis-polyisoprene in the bulk state: interpretation of dielectric relaxation data. *Macromolecules* **1992**, 25 (2), 816–825, DOI: [10.1021/ma00028a048](https://doi.org/10.1021/ma00028a048).
- [49] Adolf, D. B., Ediger, M. D., Brownian dynamics simulations of local motions in polyisoprene. *Macromolecules* **1991**, 24 (21), 5834–5842, DOI: [10.1021/ma00021a018](https://doi.org/10.1021/ma00021a018).
- [50] Fukuda, M., Kikuchi, H., Chain dynamics and conformational transition in cis -polyisoprene: Comparison between melt and subglass state by molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics* **2000**, 113 (10), 4433–4443, DOI: [10.1063/1.1288023](https://doi.org/10.1063/1.1288023).
- [51] Doxastakis, M., Mavrantzas, V. G., Theodorou, D. N., Atomistic Monte Carlo simulation of cis -1,4 polyisoprene melts. II. Parallel tempering end-bridging Monte Carlo simulations. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, 115 (24), 11352–11361, DOI: [10.1063/1.1416491](https://doi.org/10.1063/1.1416491).
- [52] Faller, R., Reith, D., Properties of Poly(isoprene): Model Building in the Melt and in Solution. *Macromolecules* **2003**, 36 (14), 5406–5414, DOI: [10.1021/ma025877s](https://doi.org/10.1021/ma025877s).
- [53] Russell, T. P. u. a., Direct observation of reptation at polymer interfaces. *Nature* **1993**, 365 (6443), 235–237, DOI: [10.1038/365235a0](https://doi.org/10.1038/365235a0).
- [54] Auhl, R. u. a., Equilibration of long chain polymer melts in computer simulations. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, 119 (24), 12718–12728, DOI: [10.1063/1.1628670](https://doi.org/10.1063/1.1628670).

- [55] Perez, M. u. a., Polymer chain generation for coarse-grained models using radical-like polymerization. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, 128 (23), 234904, DOI: [10.1063/1.2936839](https://doi.org/10.1063/1.2936839).
- [56] Theodorou, D. N., Suter, U. W., Detailed molecular structure of a vinyl polymer glass. *Macromolecules* **1985**, 18 (7), 1467–1478, DOI: [10.1021/ma00149a018](https://doi.org/10.1021/ma00149a018).
- [57] Kremer, K., Grest, G. S., Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics* **1990**, 92 (8), 5057–5086, DOI: [10.1063/1.458541](https://doi.org/10.1063/1.458541).
- [58] Mavrantzas, V. G. u. a., End-Bridging Monte Carlo: A Fast Algorithm for Atomistic Simulation of Condensed Phases of Long Polymer Chains. *Macromolecules* **1999**, 32 (15), 5072–5096, DOI: [10.1021/ma981745g](https://doi.org/10.1021/ma981745g).
- [59] Hager, J., Modellierung dynamischer Module von Silica gefüllten Elastomeren auf der Basis molekularer Simulationen. Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, **2015**.
- [60] Meyer, J., Molekulare Modellierung der mechanischen Eigenschaften von elastomeren Nano-Kompositen. Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, **2018**.
- [61] Guseva, D. V., Komarov, P. V., Lyulin, A. V., Computational synthesis, structure, and glass transition of (1,4) Cis-polyisoprene-based nanocomposite by multiscale modeling. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2016**, 54 (4), 473–485, DOI: [10.1002/polb.23928](https://doi.org/10.1002/polb.23928).
- [62] Lin, P.-H., Khare, R., Molecular Simulation of Cross-Linked Epoxy and Epoxy-POSS Nanocomposite. *Macromolecules* **2009**, 42 (12), 4319–4327, DOI: [10.1021/ma9004007](https://doi.org/10.1021/ma9004007).
- [63] Li, C., Strachan, A., Molecular simulations of crosslinking process of thermosetting polymers. *Polymer* **2010**, 51 (25), 6058–6070, DOI: [10.1016/j.polymer.2010.10.033](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.10.033).
- [64] Elder, R. M., Sirk, T. W., Andzelm, J. W., Constructing Cross-Linked Polymer Networks Using Monte Carlo Simulated Annealing Technique for Atomistic Molecular Simulations. *Army Research Laboratory* **2014**.
- [65] Heine, D. R. u. a., Atomistic Simulations of End-Linked Poly(dimethylsiloxane) Networks: Structure and Relaxation. *Macromolecules* **2004**, 37 (10), 3857–3864, DOI: [10.1021/ma035760j](https://doi.org/10.1021/ma035760j).
- [66] Gehrke, S. u. a., Ab initio simulations of bond breaking in sulfur crosslinked isoprene oligomer units. *The Journal of Chemical Physics* **2017**, 147 (21), 214703, DOI: [10.1063/1.5001574](https://doi.org/10.1063/1.5001574).
- [67] Cornell, W. D. u. a., A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117 (19), 5179–5197, DOI: [10.1021/ja00124a002](https://doi.org/10.1021/ja00124a002).
- [68] Curtis, H. L., McPherson, A. T., Scott, A. H., Density and electrical properties of the system, rubber-sulphur Part I., Density of rubber-sulphur compounds. *U.S. Dept. of Commerce, Bureau of Standards* **1927**.

- [69] Mark, J. E., *Physical Properties of Polymers Handbook*. 2. Auflage, Springer New York, **2007**, ISBN: 9780387312354, URL: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-0-387-69002-5%20http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-69002-5>.
- [70] Hadjichristidis, N. u. a., The characteristic ratios of stereoirregular polybutadiene and polyisoprene. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1982**, 20 (4), 743–750, DOI: [10.1002/pol.1982.180200415](https://doi.org/10.1002/pol.1982.180200415).
- [71] Meyer, J. u. a., A nano-mechanical instability as primary contribution to rolling resistance. *Scientific Reports* **2017**, 7 (1), 11275, DOI: [10.1038/s41598-017-11728-6](https://doi.org/10.1038/s41598-017-11728-6).
- [72] Meyer, J. u. a., Molecular Simulation of Viscous Dissipation due to Cyclic Deformation of a Silica–Silica Contact in Filled Rubber. *Macromolecules* **2017**, 50 (17), 6679–6689, DOI: [10.1021/acs.macromol.7b00947](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00947).
- [73] Boese, D., Kremer, F., Molecular dynamics in bulk cis-polyisoprene as studied by dielectric spectroscopy. *Macromolecules* **1990**, 23 (3), 829–835, DOI: [10.1021/ma00205a023](https://doi.org/10.1021/ma00205a023).
- [74] Abou Elfadl, A. u. a., From Rouse to Fully Established Entanglement Dynamics: A Study of Polyisoprene by Dielectric Spectroscopy. *Macromolecules* **2010**, 43 (7), 3340–3351, DOI: [10.1021/ma902564b](https://doi.org/10.1021/ma902564b).
- [75] Santangelo, P. G., Roland, C. M., Temperature Dependence of Mechanical and Dielectric Relaxation in cis -1,4-Polyisoprene. *Macromolecules* **1998**, 31 (11), 3715–3719, DOI: [10.1021/ma971663c](https://doi.org/10.1021/ma971663c).

### Teil III

## SPEZIFISCHE WÄRMEKAPAZITÄT DES KALIUMNITRAT-SILICA-NANOFLUIDES

Salzschmelzen und Nanofluide solcher Salzschmelzen sind von besonderer technischer Bedeutung in Hochtemperaturanwendungen der kurzzeitigen (Wärme-) Energiespeicherung und als Wärmetransportflüssigkeiten in Solarkollektoranlagen. Experimentelle Befunde deuten darauf hin, dass durch die Zugabe kleiner Mengen von Nanopartikeln die spezifische Wärmekapazität des Basisfluides stark zunimmt. Auch die Zunahme der Wärmeleitfähigkeit bestimmter Nanofluide (vor allem Wasser und Öle, die mit Nanopartikeln versetzt sind) kann experimentell gemessen werden. Während letzteres durch theoretische Modelle gut beschreibbar ist, ist der Anstieg der Wärmekapazität in einigen Nanofluiden auf theoretischer Grundlage kaum verstanden. Dieser Teil beschäftigt sich mit der Untersuchung dieser Nanofluide auf molekularer Ebene mithilfe von Computersimulationen eines Nanofluides aus der Basissalzschmelze von  $\text{KNO}_3$ - und Silica-Partikeln. Die gemessene Erhöhung der Wärmekapazität wird anhand der Veränderung der Flüssigkeitsstruktur und der hydrodynamischen Verstärkung infolge der Anwesenheit der Partikel untersucht. Den theoretischen Hintergrund liefert eine Phononentheorie von Flüssigkeiten, die im Rahmen dieser Arbeit nur frequenz aufgelöst anhand von spektralen Verteilungen unterschiedlicher Systeme untersucht wird. Eine dispersionstheoretische Betrachtung des  $\vec{k}$ - und  $\omega$ -Raumes ist Gegenstand aktueller Forschung und potentiell zielführend für das Verständnis von Flüssigkeiten. Einige der wesentlichen Resultate dieses Teils sind veröffentlicht in [1]<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Scientific Reports veröffentlicht viele und insbesondere den genannten Artikel unter der CC BY (Creative Commons Attribution 4.0 International) Lizenz. Die Autoren sind somit nicht zu einer Übertragung des Copyright verpflichtet.



## EINLEITUNG UND EINORDNUNG DES FORSCHUNGSGEGENSTANDES

---

Im Jahr 1982 wurde die Solarkonstante von der Weltorganisation für Meteorologie in Genf im Mittel (über Tageszeit und geografische Position) auf  $\Phi_S = 1367 \text{ J/m}^2\text{s}$  festgelegt [2]. Die jährliche Strahlungsenergie auf die Erdatmosphäre beträgt somit  $5.5 \cdot 10^{24} \text{ J/a}$ . Aufgrund des ständig wachsenden Energiebedarfs der Erdbevölkerung, der zunehmend aus erneuerbaren Energiequellen bestehen muss, besteht ein großes Interesse, diese Energie nutzbar zu machen. Deswegen werden Technologien entwickelt, die der Speicherung und Umwandlung dieser Energie dienen. In Solarthermiekraftwerken wird die Energie der Sonnenstrahlung gespeichert oder transportiert. Um das zu bewerkstelligen, werden Substanzen benötigt, die besondere Eigenschaften erfüllen müssen. Unter anderem müssen solche Wärmeträgermaterialien, bei denen es sich meist um Fluide handelt einen niedrigen Schmelzpunkt aufweisen, eine hohe Wärmekapazität besitzen und auch bei sehr hohen Temperaturen chemisch stabil sein sowie einen niedrigen Sättigungsdampfdruck besitzen. Neben diesen rein physikalischen Aspekten gibt es auch weitere ökonomische und ökologische Anforderungen. Aufgrund seines sehr hohen Sättigungsdampfdrucks und seiner geringen Wärmeleitfähigkeit in der Gasphase eignet sich beispielsweise Wasser trotz seiner extrem hohen spezifischen Wärmekapazität nicht als Wärmeträgerfluid in Hoch- und Mitteltemperaturanwendungen. In vielen Fällen, insbesondere im Hochtemperaturbereich, werden stattdessen Salzschnmelzen und eutektische Salzschnmelzen verwendet, von denen letztere abhängig vom Mischungsverhältnis einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweisen, als es die Salzschnmelzen der einen oder anderen Art tun.

### 10.1 Überblick über thermische Sonnenenergiespeicherung

Der Übersichtsartikel [3] konstatiert, dass zur Speicherung von thermischer Sonnenenergie zumindest in großen Anlagen die Verwendung von Solarkollektoren<sup>1</sup> die effizienteste Möglichkeit darstellt. Neben Nanofluiden nennen die Autoren auch organische Materialien wie Paraffine<sup>2</sup> und einige Öle sowie nicht-organische Materialien und Festkörper, die sich jedoch häufig nur für den geringen und mittleren Temperaturbereich zur Energiespeicherung eignen. Für die Verwendung in Solarthermiekraftwerken bieten Salzschnmelzen einige

---

<sup>1</sup> Solarkollektoren lassen sich in die drei Typen Photovoltaikkollektoren, Solarthermiekollektoren und Hybride dieser beiden Typen unterscheiden [4].

<sup>2</sup> Paraffine sind nicht korrosiv, ungiftig und elektrisch nicht leitfähig. Darüber hinaus besitzen sie hohe spezifische Wärmekapazitäten.

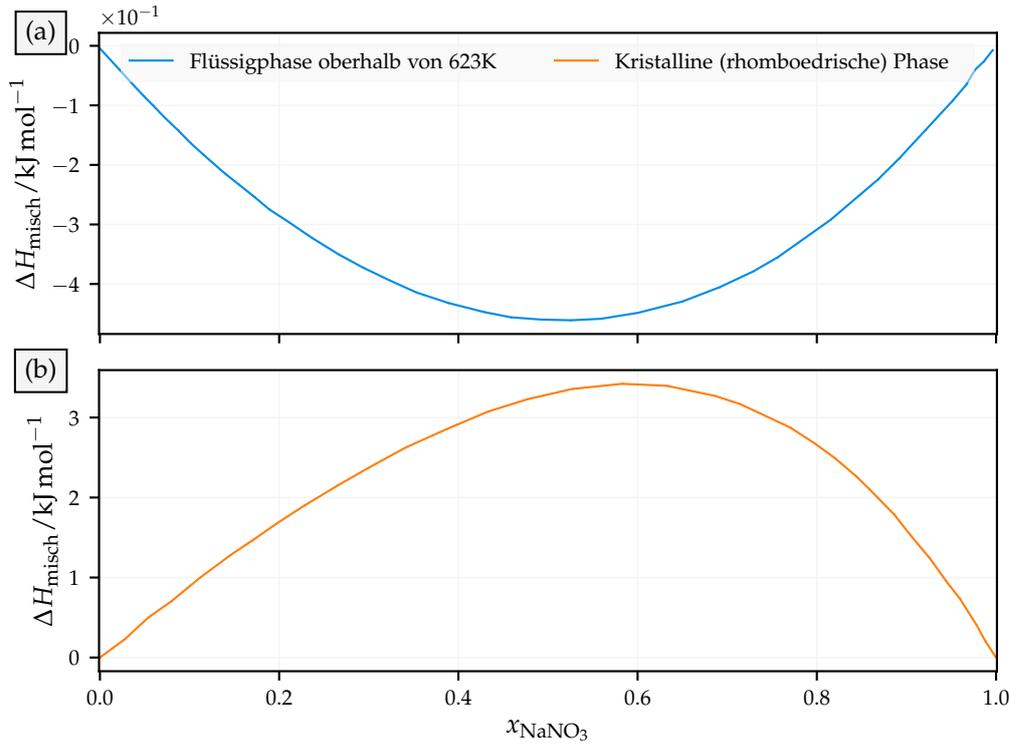
vorteilhafte Eigenschaften. Sie weisen einen hohen Temperaturbereich zwischen 250 und 850 K auf, in dem sie genutzt werden können, besitzen jedoch im Vergleich zu synthetischen, silikonbasierten und Mineralölen eine geringere spezifische Wärmekapazität. Die Autoren in [5] geben eine Übersicht über Methoden, die der Speicherung der thermischen Sonnenenergie dienen. Diese können gegenüber Photovoltaiksystemen bis zu vierfach effizienter sein. Eine Darstellung dieser Methoden soll jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit stehen, es soll jedoch auf die besondere technische Bedeutung von Wärmeträgermaterialien hingewiesen werden.

In [3] wird neben der Betrachtung von Wärmeträgermaterialien auch eine Zusammenfassung des Einflusses von Nanopartikeln auf einige der genannten Basisfluide gegeben. So lassen sich in der Nähe der Raumtemperatur in Wasser und organischen Substanzen Erhöhungen der Wärmeleitfähigkeit um etwa 20 %, zum Teil aber auch bis zu 60 % bei niedrigen Konzentrationen von Nanomaterialien von  $\sim 5\%$  feststellen. Nitratsalzschnmelzen sind über einen hohen Temperaturbereich (bis zu 800 K und mehr) thermisch stabil und eignen sich aus diesem Grund besonders für Hochtemperaturanwendungen der Solarthermie. Ein prominentes Beispiel für eutektische Wärmeträgerfluide und Wärmespeichermedien [6] dieser Art stellt die Salzmischung  $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$  dar. Sie wird in flüssiger Phase im Solarkraftwerk Andasol 1 verwendet, wobei hier ein Stoffmengenanteil von  $0.6 \times \text{NaNO}_3$  und  $0.4 \times \text{KNO}_3$  vorliegt; ein Phasendiagramm dieser Salzmischung findet sich in [7] und in [8], wo auch Anwendungen dieser Nitratsalzschnmelzen in der Solarthermie beschrieben sind. Die experimentellen Resultate weisen darauf hin, dass das Minimum der Schmelztemperatur in der Nähe des Verhältnisses 60 : 40 erreicht ist. Abbildung 22 zeigt am Beispiel des  $\text{NaNO}_3\text{--KNO}_3$  Eutektikums in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils der beiden Alkalimetalle, wie sich die Mischungsenthalpie verändert. Damit bietet diese Salzschnmelze die Vorteile eines niedrigen Schmelzpunktes und darüber hinaus einer geringen Viskosität, eines niedrigen Sättigungsdampfdrucks, einer hohen spezifischen Wärmekapazität und einer hohen thermischen Stabilität, was die wichtigsten Charakteristika bei Anwendungen in der thermischen Energiespeicherung und beim konvektiven Wärmetransport sind [8].

## 10.2 Experimentelle Befunde zur Wärmekapazität von Nanofluiden

Bei Nanofluiden handelt es sich um Flüssigkeiten, denen eine gewisse Menge an Nanopartikeln, also mikroskopischen Strukturen, deren Größe sich innerhalb der  $\text{nm}^3$  Skala befinden, hinzugefügt wird. Diese Nanofluide besitzen häufig besondere Eigenschaften, die sich signifikant von denen der reinen Einzelkomponenten unterscheiden [10, 11]. Es handelt sich bei diesen Eigenschaften um thermophysikalische Größen wie die Viskosität, die Wärmeleitfähigkeit, die Dichte, Wärmekapazitäten und weitere. Eine intuitive Herangehensweise würde

<sup>3</sup> Üblicherweise variieren die Größen zwischen 1 – 100 nm [9].



**Abbildung 22:** Mischungsenthalpie des  $\text{KNO}_3$ – $\text{NaNO}_3$  Eutektikums in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils  $x_{\text{NaNO}_3} = n_{\text{NaNO}_3} / (n_{\text{KNO}_3} + n_{\text{NaNO}_3})$  von Natriumnitrat. Gezeigt sind (a) die negativen Werte der Mischenthalpie der Flüssigphase und (b) die positiven Werte für die feste Phase in rhomboedrischer Kristallstruktur, die aus [7] entnommen sind.

dem Nanofluid das gewichtete Mittel der Eigenschaften der Einzelkomponenten zuordnen. Experimentell zeigt sich jedoch, dass bereits eine Zugabe von 0.01 % bis 5 % Massenanteil von Nanopartikeln in vielen Fällen dazu führt, dass die Mischung von der linearen Interpolation der Einzelkomponenten abweichende Eigenschaften aufweist. Damit eröffnen sich vielfältige Anwendungen insbesondere im Zusammenhang mit Wärmetransport, in denen Nanofluiden von Bedeutung sind [9]. Im Folgenden soll die Untersuchung dieses Anstieges der Wärmekapazität im Vordergrund stehen, wobei die Konvention

$$C_X = M c_X = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_X \quad (11)$$

für die Wärmekapazität respektive spezifische Wärmekapazität bei konstantem  $X$  und der Gesamtmasse  $M$  verwendet wird. Die lineare Beschreibung aus der Kontinuumstheorie

$$c_{X,\text{nf}} = w_{\text{fl}} c_{X,\text{fl}} + w_{\text{np}} c_{X,\text{np}} = (1 - w_{\text{np}}) c_{X,\text{np}} + w_{\text{np}} c_{X,\text{np}}$$

entspricht in erster Näherung den experimentellen Messungen der spezifischen isobaren ( $X = P$ ) oder isochoren ( $X = V$ ) Wärmekapazität eines Nanofluides (nf), das sich entsprechend der Gewichtung seiner Massenanteile

$$w_\alpha = \frac{M_\alpha}{M_{\text{fl}} + M_{\text{np}}} \quad (w_{\text{fl}} + w_{\text{np}} = 1) \quad (12)$$

aus den Wärmekapazitäten der Salzschnmelze (fl) und des Nanopartikels (np) zusammensetzt. Es zeigt sich jedoch, dass diese Beschreibung in einigen Fällen unzureichend ist und eine überproportionale Zunahme der Wärmekapazität insbesondere im Bereich niedriger Massenverhältnisse  $w_{\text{np}} < 0.1$  der Nanopartikel verzeichnet wird. Der Mechanismus, der diesem Effekt zugrunde liegt, ist bis heute unverstanden. Er ist in den eutektischen Salzschnmelzen von Nitraten ( $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$ ), Carbonaten ( $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ ) und Chloriden ( $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{LiCl}$ ) schon bei der Zugabe der genannten geringen Massenanteile von Nanopartikeln aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und Graphit gemessen [12]. In den meisten Fällen finden sich Untersuchungen von Nanofluiden aus Nanopartikeln von Silica ( $\text{SiOH}$ ) und der näherungsweise eutektischen Nitratmischung  $\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$  [12–17]. Bei experimentellen Studien wird häufig die isobare Wärmekapazität  $c_P$  angegeben, wohingegen bei Simulationen häufiger die isochore Wärmekapazität untersucht wird. Der Grund dafür ist darin zu finden, dass in Experimenten das Konstanthalten des Volumens, insbesondere bei expandierenden Flüssigkeiten, eine große Schwierigkeit darstellt, wohingegen ein konstanter Druck bereits aufgrund der Erdatmosphäre vorliegt. In theoretischen Arbeiten lässt sich die isochore Wärmekapazität  $c_V$  oft leichter aus der Zustandssumme des kanonischen Ensembles gewinnen, ohne dass Einflüsse des Drucks auf die Enthalpie berücksichtigt werden müssten. Für Simulationen verhält es sich gleichermaßen, da der Druck insbesondere bei geringen Teilchenzahlen eine schwierig zu bestimmende oder genau genommen stark fluktuierende Größe ist. Die isochore und die isobare Wärmekapazität stehen miteinander in Beziehung. Beide Größen lassen sich über ein Resultat aus der Thermodynamik (49)

$$c_P = c_V + \frac{T \alpha_P^2}{\rho \kappa_T}$$

ineinander umrechnen. Voraussetzung dafür ist, dass der isobare Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_P$  und die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T$  bekannt sind. Für die Temperatur  $T$  und die Dichte  $\rho$  kann dies in den meisten Fällen als gegeben betrachtet werden.

*Anzahl der  
Komponenten von  
Nanofluiden*

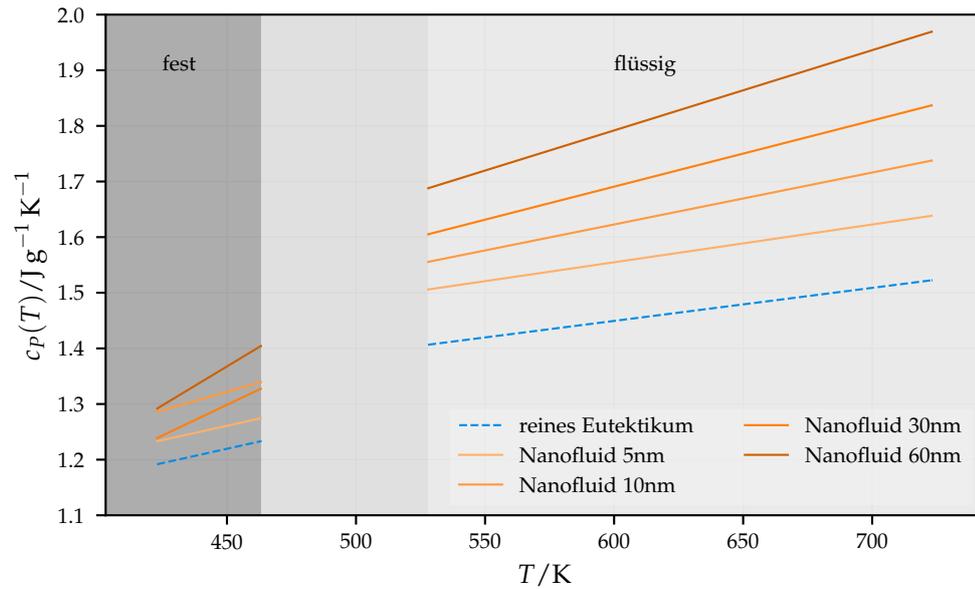
Es ist wichtig zu betonen, dass die Beobachtung der erhöhten Wärmekapazität nicht auf binäre (zweikomponentige) Salzgemische beschränkt ist, die mit Nanopartikeln versetzt sind. [18] untersucht die einkomponentige Salzschnmelze  $\text{KNO}_3$ , die Nanopartikel unterschiedlicher Größe aus Silica und Aluminiumoxid enthält. Sowohl in der festen als auch in der flüssigen Phase wird ein Anstieg von  $c_P$  beobachtet. In der festen Phase wird  $c_P$  zwischen 5 und 10% durch Zugabe von  $w_{\text{np}} = 0.01$  Nanopartikeln erhöht. In der Flüssigphase beträgt

der entsprechende Anstieg  $\sim 6\%$ . In [19] finden die Autoren die optimale Konzentration von Aluminiumoxid-Nanopartikeln in einer geschmolzenen ternären (dreikomponentigen) Salzmischung. Sie ermitteln eine Erhöhung der spezifischen Wärmekapazität von etwa 20% bei einer sehr kleinen Nanopartikelkonzentration von  $w_{\text{np}} = 6.3 \cdot 10^{-4}$ . Eine noch größere Zunahme von  $c_p$  findet sich in der Arbeit [20](S.82-86), in der auch der Anstieg weiterer thermophysikalischer Eigenschaften festgestellt wird. Die Untersuchung bezieht sich auf verschiedene ionische Flüssigkeiten, die mit Nanopartikeln versetzt sind<sup>4</sup>. Innerhalb eines Temperaturbereiches von 300 – 620 K werden die Wärmekapazitäten in Abhängigkeit von 0, 0.5, 1, 2.5% Volumenanteil Nanopartikel bestimmt, wobei eine monotone Abhängigkeit zwischen Volumenanteil und Wärmekapazität zu bestehen scheint.

Bei Salzschnmelzen als Basisflüssigkeiten<sup>5</sup> sind die experimentellen Ergebnisse starken Schwankungen unterworfen und es werden signifikante Erhöhungen der isobaren spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  zwischen einigen wenigen und mehr als 20% gemessen. Die meisten Studien konzentrieren sich auf die eutektischen Mischungen wegen ihrer praktischen Bedeutung in Bezug auf deren reduzierten Schmelzpunkt. Beispiele sind  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{KCO}_3$  versetzt mit CNT (Kohlenstoffnanoröhrchen) [21, 22], Graphit-Nanopartikeln [23], Silica [21, 24, 25], oder Aluminiumoxid [26]. Eine weitere Arbeit untersucht spezifische Wärmekapazitäten in  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$  (62:38) Eutektika, die mit  $w_{\text{np}} = 1.5 \cdot 10^{-2}$  Silica-Nanopartikeln der Größe zwischen 2 und 20 nm versetzt sind. Hier liegen die die spezifischen Wärmekapazitäten um  $\sim 120\%$  über der der reinen Salzschnmelze [27]. Betrachtet man erneut die eingangs im Zusammenhang mit Solarthermiekraftwerken erwähnte  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$  (60:40) Mischung, so ergeben auch hier kleine Konzentrationen von Aluminiumoxid [13, 28], Siliziumdioxid [13, 29], Kupfer und Titandioxid [13, 15] sowie Mischungen von Siliziumdioxid und Aluminiumoxid [13] signifikante Steigerungen von  $c_p$ . Einige dieser Arbeiten geben guten Grund zu der Vermutung, dass die Größe der Nanopartikel einen signifikanten Effekt hat, wie [27, 29] im Falle von  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ - $\text{KCO}_3$  oder [28] für  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$  (60:40) zeigen. Eine weitere wichtige Beobachtung in einigen der Studien ist das Auftreten eines Maximums der spezifischen Wärmekapazität. Die Arbeiten [13, 15] verzeichnen eine maximale Erhöhung im Bereich zwischen  $w_{\text{np}} = 10^{-3}$  und  $10^{-2}$ . Ein vergleichbares Maximum wird auch in [14] unter Verwendung des gleichen Basissalzes, das mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln versetzt ist gemessen. Eine weitere Bestätigung des Maximums findet sich in [12]. Diese Autoren untersuchen die Mischung aus  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$  versetzt mit Silica-Nanopartikeln im Konzentrationsbereich von  $w_{\text{np}} = 0.005 - 0.02$ . Die maximale Erhöhung der Wärmekapazität beträgt hier 25%.

4 Ionische Flüssigkeiten sind geschmolzene Salze, deren Kationen große organische Moleküle und Anionen organische oder anorganische Moleküle sind. Ihre Schmelztemperatur liegt unterhalb der Siedetemperatur von Wasser bei Normalbedingungen ( $T < 373\text{ K}$ ).

5 Als Basisflüssigkeiten, -fluide oder -salze sollen diejenigen bezeichnet werden, aus denen das Nanofluid ohne Nanopartikel  $w_{\text{np}} = 0$  besteht.



**Abbildung 23:** Gezeigt ist die spezifische isobare Wärmekapazität  $c_p$  gegen die Temperatur  $T$  entnommen aus der experimentellen Studie [30] für eine Salzschnmelze aus  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  (60:40). Diese wird zusätzlich mit Silica-Nanopartikeln angereichert. Die Autoren bestimmen in Abhängigkeit der Nanopartikelgröße für 1% Massenanteil in der festen Phase eine Erhöhung der Wärmekapazität zwischen 3 und 10% und zwischen 10 und 28% in der Flüssigphase. Der Phasenübergang im Bereich zwischen fest und flüssig ist nicht berücksichtigt, weil die Wärmekapazität hier um ein Vielfaches ansteigt, was aber in den Bereich der Untersuchung kritischer Phänomene gehört und hier nicht weiter berücksichtigt werden soll.

Abbildung 23 zeigt den Anstieg von  $c_p$  eines  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$  Eutektikums. Diesem sind vier unterschiedliche mittlere Partikelgrößen an Silica-Nanopartikeln hinzugefügt. Auch wenn hier die spezifische Wärmekapazitätssteigerung vergleichsweise groß ist, lässt sich diese Untersuchung als ein typisches Beispiel für die Temperaturabhängigkeit von  $c_p$  im reinen System und im Nanofluid verstehen. Die Zugabe von  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln erhöht die spezifische isobare Wärmekapazität in beiden Phasen und gleichwohl auch deren Steigung in der flüssigen Phase ab einer Nanopartikelgröße von 10 nm. Für kleinere Nanopartikel scheint kein messbarer Unterschied in der Steigung von  $c_p$  vorzuliegen und die Erhöhung ist in der festen Phase weniger ausgeprägt als in der flüssigen. Es ist jedoch festzustellen, dass sich der feste Zustand qualitativ nicht wesentlich vom flüssigen Zustand unterscheidet, was darauf hindeutet, dass der zugrunde liegende Mechanismus in beiden Phasen zumindest ähnlich ist.

Neben Wasser, Salzschnmelzen oder ionischen Flüssigkeiten werden auch andere Systeme untersucht. Einige zeigen keinen Anstieg, sondern eine Abnahme von  $c_p$ . Beispiele sind die Arbeiten [31–33], hier messen die Autoren reduzierte spezifische Wärmekapazitäten von Nanofluiden, die Nanopartikel aus Zinkoxid, Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid enthalten, die im Vergleich zum Basisfluid in Wasser/Ethylenglykollgemischen dispergiert sind. Insgesamt verhält sich jedoch  $c_p$  in der reinen Salzmischung sehr ähnlich wie auch in den meisten anderen Flüssigkeiten wie Wasser<sup>6</sup> oder auch Polymerschmelzen unterhalb und oberhalb des Glasübergangs [34].

*Eigenschaften von Nanofluiden, die nicht aus Wasser, Salzschnmelzen oder ionischen Flüssigkeiten bestehen*

Aufgrund der Tatsache, dass der Effekt auch bei einkomponentigen Basisfluiden auftritt, ist davon auszugehen, dass nicht das Mischungsverhältnis, sondern die Wechselwirkung zwischen Nanopartikeln und Salzionen der Grund für das Verhalten der Nanofluiden ist. Deshalb wird kein Eutektikum, sondern die Salzschnmelze eines  $\text{KNO}_3$ -Basissalzes für die Untersuchungen in dieser Arbeit verwendet. Die experimentellen Befunde liefern Anhaltspunkte, wie der Effekt der überproportionalen Erhöhung der Wärmekapazität in Nanofluiden zu erklären ist. In [35] ist die folgende Idee beschrieben: Geht man davon aus, dass die Nanopartikel innerhalb der Salzschnmelze eine lokale radiale Phasenseparation induzieren, sodass im Nanofluid zwischen Nanopartikel, induzierter Grenzschicht innerhalb der Salzschnmelze und reiner Salzschnmelze unterschieden werden müsste, so müsste dieser Effekt fernreichweitig sein. Dabei bedeutet fernreichweitig, dass es sich um einen Effekt handeln muss, der eine wesentlich größere radiale Ausprägung hat, als es die vdW-Wechselwirkungen der Nanopartikel haben. Dies und weitere Eigenschaften des speziellen Nanofluides  $\text{KNO}_3$ -Silica sollen mithilfe von Molekulardynamikmethoden in den folgenden Abschnitten detailliert untersucht werden. Die Untersuchung des Basisfluides und des Nanopartikels selbst ist dafür obligatorisch.

---

6 Wie zu Anfang dieser Arbeit gezeigt ist.



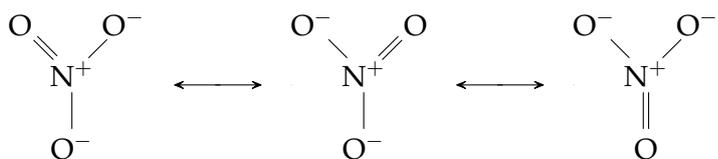
## ERGEBNISSE DER SIMULATION DES BASISSALZES UND DER NANOPARTIKEL

Ziel dieses Teils ist die Untersuchung von Nanofluiden aus hydroxiliertem Silica und Alkalinitratsalzschnmelzen mittels MD-Verfahren. Allem voran müssen dafür die beiden genannten Komponenten und ihre thermophysikalischen Eigenschaften untersucht werden. Die folgenden Abschnitte befassen sich mit der Untersuchung des Basissalzes  $\text{KNO}_3$  und des Nanopartikels aus Silica.

### 11.1 Studie zur Bestimmung der Eigenschaften der $\text{KNO}_3$ - Salzschmelze

Die Arbeit [36] untersucht mithilfe von Molekulardynamiksimulationen die Eigenschaften unterschiedlicher Alkalinitratkraftfelder mit besonderem Augenmerk auf diejenigen, die für die Verwendung als Wärmespeicher- und Wärmeträgerfluide von besonderer Bedeutung sind. Bei den drei untersuchten Alkalinitraten handelt es sich um  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{LiNO}_3$ . Ein weiterer Fokus ist eine gute Reproduzierbarkeit sowohl der thermodynamischen Eigenschaften in kristalliner als auch in flüssiger Phase. Um dies zu gewährleisten wird zur Beschreibung der intermolekularen Wechselwirkungen der Partikel neben dem ionischen Coulomb-Potential das semiempirische Buckingham-Potential gewählt. In Unterabschnitt A.4.1 finden sich die Parameter dieses Kraftfeldes. Hier ist jedoch zu beachten, dass die Wärmekapazitäten, auf die dieses Kraftfeld hin optimiert ist, ohne Quantenkorrekturen ermittelt sind. Diese Quantenkorrekturen sind deshalb notwendig, weil bestimmte Anregungseigenschwingungen insbesondere der Nitratmoleküle quantenmechanisch verboten sind, woraufhin in der Zustandssumme Energieniveaus mitberücksichtigt sind, die physikalisch nicht möglich wären. Dies führt in vielen Fällen zu einer signifikanten Überschätzung der Wärmekapazität in Simulationen, die auf der Betrachtungsweise der Dynamik durch die klassische Mechanik basieren. Wie gezeigt wird dieser Effekt insbesondere bei den Kraftfeldparametrisierungen von Wasser deutlich.

Bei dem Nitration  $\text{NO}_3^-$  handelt es sich um ein planares mesomeres Molekül, bei dem die Bindungswinkel der O–N–O Bindungen  $120^\circ$  betragen (oder die eine planar trigonale Molekülgeometrie besitzen)

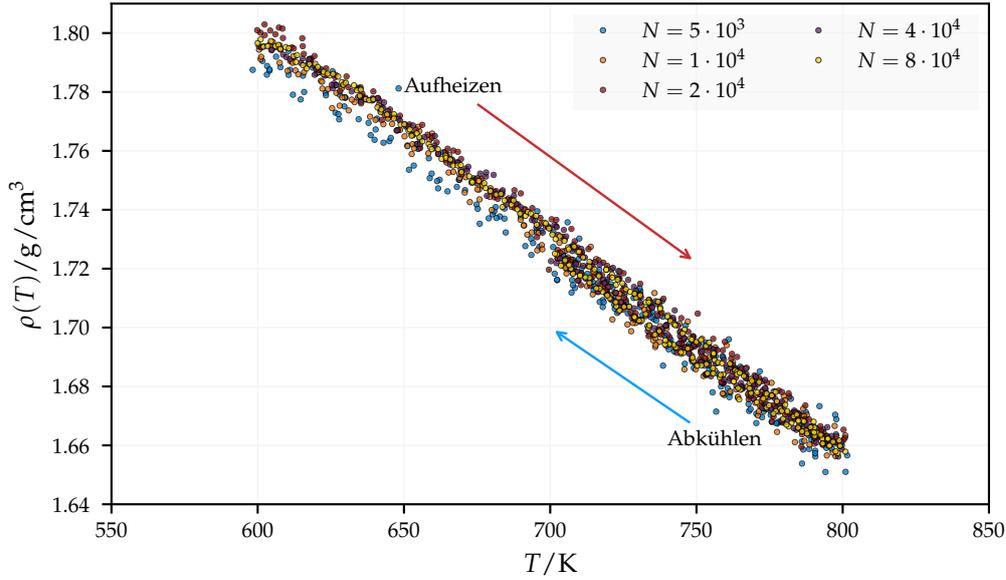


Im Rahmen einer klassischen Molekulardynamiksimulation lässt sich die Mesomerie dieses Moleküls nicht direkt sondern nur in Form effektiver Ladungen auf den Atomen berücksichtigen. Es zeigt sich, dass die Verwendung von Lennard-Jones-Potentialen zu starken Abweichungen entweder in den Eigenschaften der kristallinen Strukturen, oder aber in denen der Schmelzen führt. Eine weitere Erkenntnis der Autoren ist die Überschätzung der isobaren Wärmekapazität für die Schmelzen von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  von etwa 12 – 25 % trotz einer guten Reproduzierbarkeit von experimentellen Dichten und Viskositäten. Auch die anderen thermodynamischen Größen zeitigen Abweichungen sowohl oberhalb als auch unterhalb der experimentellen Werte.

### 11.1.1 Simulationen der Salzschmelze

In Nanofluiden liegen die Nanopartikel in unterschiedlichen Konzentrationen vor. Dies soll in den Simulationen derart umgesetzt werden, dass Nanopartikel konstanter Größe in eine größer werdenden Simulationsbox mit  $\text{KNO}_3$  konstanter Dichte eingefügt werden. Daraufhin sinkt der Massenanteil im Nanofluid. Es ist aus diesem Grund wichtig herauszustellen, dass sich die thermophysikalischen Eigenschaften der simulierten Salzschmelze in Abhängigkeit des Simulationsvolumens und damit der Teilchenzahl nicht unterscheiden. Dies wird verifiziert, indem Simulationen der equilibrierten  $\text{KNO}_3$ -Salzschmelze mit unterschiedlichen Teilchenzahlen durchgeführt werden. Zur Temperaturkontrolle wird ein Nosé-Hoover-Thermostat und zur Druckkontrolle ein Berendsen-Barostat verwendet. Beim Start dieser Simulationen sind die  $\text{NO}_3^-$ -Ionen auf einem sc-Gitter und die  $\text{K}^+$ -Ionen auf einem um den Faktor  $1/2$  in jeder Raumrichtung verschobenen sc-Gitter angeordnet. Die Gitterkonstante ist dabei so gewählt, dass die Dichte mit  $\rho = 1.4 \text{ g/cm}^3$  niedriger ist als die zu erwartende Dichte der Salzschmelze. Zuletzt werden solange zufällig Paare von  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{K}^+$  gelöscht, bis die gewünschte Teilchenzahl erreicht ist. Die daran anschließende Simulation im isotherm-isobaren Ensemble dient der Einstellung der Dichten im equilibrierten System. Zur Überprüfung, ob das System im Gleichgewicht ist, wird die Bedingung  $\sqrt{\langle \delta P^2 \rangle} < 3 \text{ bar}$  gefordert. Sobald diese erreicht ist, wird das System aufgeheizt und anschließend wieder abgekühlt. In [37] werden Simulationen am Phasenübergang von  $\text{KNO}_3$  mit dem gleichen Kraftfeld durchgeführt. Dieser liegt experimentell bei  $\sim 610 \text{ K}$ , wird aber in den Simulationen erst unterhalb von  $600 \text{ K}$ <sup>1</sup> erreicht. Abbildung 24 zeigt die Dichte der equilibrierten Salzschmelzen, die aus unterschiedlich vielen Atome bestehen während des Heiz- und Abkühlvorganges. Die Interpolation einer quadratischen Funktion ermöglicht die Bestimmung der Dichte bei  $700 \text{ K}$ , auch aber die Bestimmung des isobaren Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_p^{\text{inter}}$ . Anschlie-

<sup>1</sup> Es handelt sich dabei um den zweiten Phasenübergang und zwar zur Flüssigphase. Der erste Phasenübergang ist ein fest-zu-fest Übergang, der  $\alpha - \text{KNO}_3$  bei  $\sim 400 \text{ K}$  zu  $\beta - \text{KNO}_3$  umwandelt.



**Abbildung 24:** Dichte der KNO<sub>3</sub>-Salzschnmelze für Systeme unterschiedlicher Teilchenzahlen, die beginnend bei  $N = 5000$  fünf mal verdoppelt sind. Die Abbildung zeigt Mittelungen von jeweils vier Simulationen, in denen ein Gleichgewichtssystem über einen Zeitraum von 187.5 ps von  $T_0 = 600$  K auf  $T_1 = 800$  K aufgeheizt und wieder auf  $T_2 = 700$  K heruntergekühlt ist.

ßend an den den Abkühlungsprozess lassen sich aus den Fluktuationen der inneren Energie, und des Volumens die Größen

$$\begin{aligned} \kappa_T^{\text{flukt.}} &= \frac{\beta}{V} \langle \delta V^2 \rangle & \alpha_P^{\text{flukt.}} &= \frac{k_B \beta^2}{V} \langle \delta V \delta H \rangle \\ c_P^{\text{flukt.}} &= \frac{k_B}{M} \beta^2 \langle \delta H^2 \rangle & c_V^{\text{thermo.}} &= c_P - \frac{T \alpha_P^2}{\rho \kappa_T} \end{aligned}$$

mithilfe der Fluktuationsformeln (Tabelle 8 im Theorieteil) und einer thermodynamischen Formel für die isochore Wärmekapazität über einen Zeitraum von 250 ps bestimmen. In Tabelle 3 sind die daraus resultierenden gemittelten Simulationsergebnisse für unterschiedliche Volumina und experimentelle Resultate gezeigt. Weitere thermodynamische Größen, die durch dieses Kraftfeld reproduziert werden, finden sich in [36, 37]. Diese sind jedoch abgesehen von der Wärmeleitfähigkeit<sup>2</sup> für die nachfolgenden Betrachtungen von nachrangiger Bedeutung, sodass hier auf die Literatur verwiesen wird. Ein Vergleich der Datenpunkte in Abhängigkeit der Atomzahl zeigt das gewünschte Ergebnis. Abgesehen von leicht höheren isobaren Wärmekapazitäten bei hohen Teilchenzahlen liegen die Dichten und die anderen Antwortkoeffizienten hinreichend gut bei ähnlichen Werten, sodass diese Größen auch für die Nanofluide ermittelt

<sup>2</sup> Die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wird dort mithilfe der nicht-Gleichgewichtsmethode von Müller-Plathe [41] durchgeführt. Diese eignet sich besonders gut für isotrope Flüssigkeiten, ist jedoch im Falle nicht-isotroper Systeme, wie es die später zu betrachtenden Nanofluide sind, nicht ohne Probleme anwendbar.

**Tabelle 3:** Simulationsergebnisse der Dichten der reinen  $\text{KNO}_3$ -Salzschmelze im isotherm-isobaren Ensemble. Die Temperatur liegt bei  $T = 700\text{ K}$  und der Druck bei  $P = 1\text{ bar}$ . Mithilfe der angegebenen Fluktuationsformeln lassen sich in diesem Ensemble die vier gezeigten Antwortkoeffizienten bestimmen. Zur Selbstkonsistenzprüfung ist auch der isobare Ausdehnungskoeffizient  $\alpha_P^{\text{inter.}} = -\rho^{-1} \partial\rho/\partial T|_P$  aus der quadratischen Interpolation der Dichte bestimmt. Für die experimentellen Resultate ist die isochore Wärmekapazität aus den angegebenen Literaturdaten für  $c_P, \rho, \alpha_P$  und  $\kappa_T$  bestimmt.

Anzahl Atome	$\rho / \text{gcm}^{-3}$	$\alpha_P^{\text{inter.}} / 10^{-4}\text{K}^{-1}$	$\alpha_P^{\text{flukt.}} / 10^{-4}\text{K}^{-1}$	$\kappa_T^{\text{flukt.}} / \text{GPa}^{-1}$	$c_P^{\text{flukt.}} / \text{J/gK}$	$c_V^{\text{thermo.}} / \text{J/gK}$
$5 \cdot 10^3$	$1.726 \pm 0.002$	$4.03 \pm 0.08$	$4.23 \pm 0.03$	$0.31 \pm 0.03$	$1.486 \pm 0.003$	$1.251 \pm 0.001$
$10^4$	$1.728 \pm 0.003$	$3.95 \pm 0.19$	$4.02 \pm 0.04$	$0.29 \pm 0.04$	$1.462 \pm 0.003$	$1.233 \pm 0.002$
$2 \cdot 10^4$	$1.731 \pm 0.001$	$4.24 \pm 0.02$	$4.24 \pm 0.03$	$0.32 \pm 0.03$	$1.496 \pm 0.002$	$1.266 \pm 0.001$
$4 \cdot 10^4$	$1.731 \pm 0.001$	$4.23 \pm 0.02$	$4.53 \pm 0.03$	$0.34 \pm 0.03$	$1.507 \pm 0.002$	$1.258 \pm 0.001$
$8 \cdot 10^4$	$1.730 \pm 0.001$	$4.25 \pm 0.03$	$4.74 \pm 0.06$	$0.35 \pm 0.06$	$1.519 \pm 0.005$	$1.254 \pm 0.002$
Experiment	$\rho = 1.82 \pm 0.01$ [37]	$4.1 \pm 0.1$ [38]	$4.1 \pm 0.1$ [38]	$0.22 \pm 0.2$ [39]	$1.38 \pm 0.01$ [40]	$1.09 \pm 0.05$

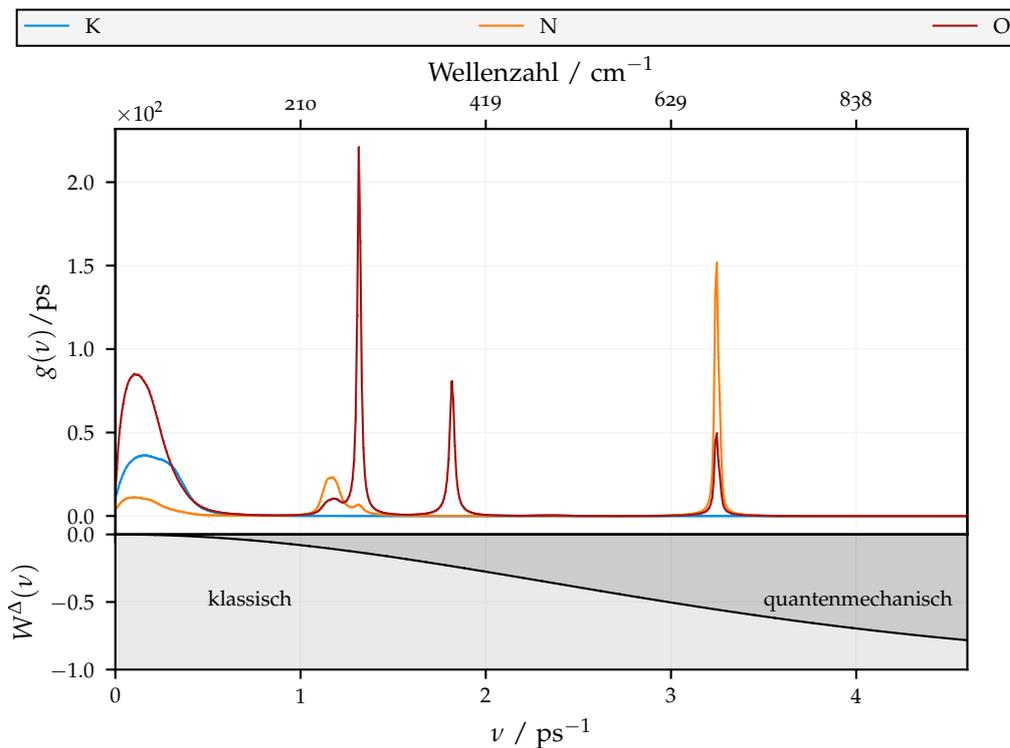
werden können. Die experimentellen Vergleichsdaten sind besser reproduziert, als in vielen anderen Kraftfeldern [36], wobei die Dichte unterschätzt und die isotherme Kompressibilität überschätzt wird. Der isobare Ausdehnungskoeffizient liegt sowohl für die Fluktuationstheorierechnung, als auch für die Interpolationsformel vergleichsweise nah an den experimentellen Werten, was aufgrund der unterschätzten Dichten überraschend ist. Von besonderer Bedeutung sind in Bezug auf diese Arbeit die spezifischen Wärmekapazitäten. Diese nehmen weitaus größere Werte an, als die Experimente vermuten lassen würden. Aus diesem Grund soll dieses Phänomen im Detail betrachtet werden.

### 11.1.2 Quantenkorrekturen der isochoren Wärmekapazität

Mithilfe der Fluktuationsformel (Tabelle 8 im Theorieteil) und der Quantenkorrekturformel

$$c_V^{\text{kl.}} = \frac{k_B}{M} \beta^2 \langle \delta E^2 \rangle \quad \Delta c_V = \frac{k_B}{M} \int_0^\infty d\omega g(\omega) \left( \frac{u^2 e^u}{(e^u - 1)^2} - 1 \right) \quad u \equiv \beta \hbar \omega$$

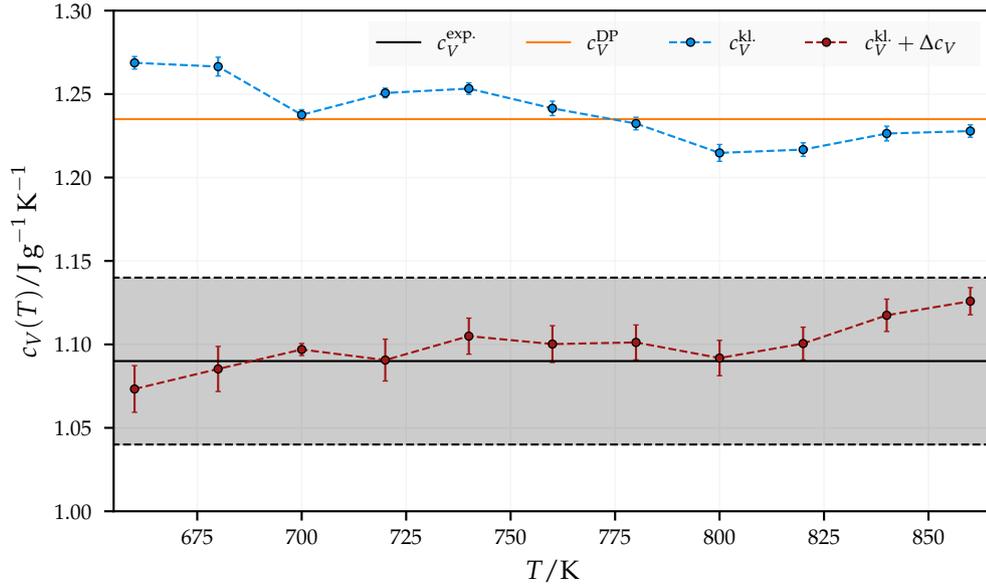
lässt sich die isochore Wärmekapazität berechnen. Diese lässt sich direkt im kanonischen Ensemble bestimmen und für die Ermittlung von  $g(\omega)$  ist dieses Ensemble ebenfalls vorausgesetzt.



**Abbildung 25:** Spektrale Verteilung der Atome der KNO<sub>3</sub>-Salzschnmelze ermittelt aus den Geschwindigkeiten derselben. Bei den Frequenzen der K-Atome handelt es sich um klassische Translations- und Rotationsbewegungen. Vibrationsfrequenzen im höher angeregten Bereich, der in realen Systemen quantenmechanisch wäre, sind für diesen Atomtyp nicht vorhanden. Die Atome N und O besitzen jedoch derartige Frequenzen, da sie im Nitratmolekül aneinander gebunden sind.

Abbildung 25 zeigt das Geschwindigkeitsspektrum der Basissalzschnmelze bei 700 K. Die Ergebnisse zeigen, dass die Überschätzung der isochoren Wärmekapazität auf die Vibrationseigenfrequenzen innerhalb des Nitratmoleküles zurückzuführen ist, die in den klassischen Simulationen vorhanden, aber in der Realität dominierend durch die Quantenmechanik beschrieben sind.

Ein Vergleich des Wertes  $c_V^{\text{kl.}} = 1.237 \pm 0.003 \text{ J/gK}$  aus Abbildung 26 mit dem Mittelwert  $\overline{c_V^{\text{thermo.}}} = 1.253 \pm 0.007 \text{ J/gK}$  aus Tabelle 3, die in unterschiedlichen Ensembles gemessen sind, liefert Ergebnisse, die relativ nah beieinander liegen. Es handelt sich dabei um Werte, die aus klassischen Rechnungen effektiver Kraftfelder mit unphysikalisch angeregten Schwingungsmoden bestimmt sind, und infolgedessen die Wärmekapazität bei Temperaturen unterhalb des Dulong-Petit-Grenzfalls (74) überschätzen. Mit einer Molmasse von  $M_{\text{mol}} = 101 \text{ g mol}^{-1}$  erhält man für diesen  $c_V^{\text{DP}} = 1.235 \text{ J/gK}$ , ein Ergebnis, das mit denen der klassischen Simulation übereinstimmt. Abbildung 26 zeigt neben der Temperaturab-



**Abbildung 26:** Flüssigphase der  $\text{KNO}_3$ -Salzschnmelze. Gezeigt ist die spezifische isochore Wärmekapazität  $c_V$  in Abhängigkeit der Temperatur. Die experimentellen Vergleichsdaten liefern keine experimentelle Evidenz auf eine Temperaturabhängigkeit. Der Wert bei 700 K weist einen geringeren Fehler auf, weil dieser zwecks folgender Untersuchungen durch eine höhere Anzahl an Simulationen bestimmt ist. Weiter ist der Dulong-Petit (DP)-Grenzfall für die isochore Wärmekapazität gezeigt.

hängigkeit dieser klassischen Werte auch den Vergleich experimenteller Daten und der isochoren Wärmekapazität nach einer Quantenkorrektur mithilfe der Geschwindigkeitsspektren. Dieses Ergebnis stimmt innerhalb des Fehlerbereiches mit den experimentellen Werten überein. Es zeigt sich jedoch auch, dass mit den Quantenkorrekturen eine leichte Zunahme der Wärmekapazitäten mit der Temperatur festzustellen ist, die experimentell aufgrund des Fehlerbereiches nicht gefunden werden kann. Da es sich hier um die Flüssigphase des Salzes handelt, sind nicht alle Moden des Systems als harmonische Schwingungen angeregt. Dennoch dürfte dies auf die Quantenkorrekturen einen vernachlässigbaren Einfluss haben, da, wie im Theorieteil erklärt, Anharmonizitäten bis auf wenige Ausnahmefälle hochenergetisch sind, woraufhin sich die klassischen und quantenmechanischen Anteile an der Quantenkorrektur aufheben. Dies zeigt auch Abbildung 26; der Dulong-Petit-Grenzwert liegt auf den Hochtemperaturwerten der klassischen Simulationsergebnisse und der experimentelle Wert liegt innerhalb des Fehlerbereiches auf den quantenkorrigierten Simulationsergebnissen. Des Weiteren nähern sich wie zu erwarten beide Kurven einander an.

Im vorliegenden Fall scheint, wie bereits erwähnt,  $c_V$  mit steigendem  $T$  leicht zu steigen. Für Festkörper lässt sich (gemäß (86) im Theorieteil) der Ausdruck

$$c_V = \frac{3Nk_B}{M}(1 + \alpha_P T)$$

ableiten. Eine lineare Interpolation der Daten aus Abbildung 26 ergibt eine Steigung von  $1.8 \pm 0.4 \text{ K}^{-1}$ . Dieser Anstieg ist jedoch viel geringer als das, was aufgrund des Faktors  $(1 + \alpha_p T)$  erwartet wird, wenn man die isobaren Ausdehnungskoeffizienten in Tabelle 3 betrachtet. Der Anstieg innerhalb eines Festkörpers müsste den Daten zufolge mindestens den doppelten Wert annehmen. Gemäß (88) im Theorieteil, der die Phononentheorie von Flüssigkeiten behandelt, gilt

$$c_V \simeq \frac{Nk_B}{M} \left( \left(1 + \alpha_p T\right) \left(3 - \left(\frac{\omega_F}{\omega_D}\right)^3\right) - 3T \left(\frac{\omega_F}{\omega_D}\right)^2 \left(1 + \frac{\alpha_p T}{2}\right) \partial_T \left(\frac{\omega_F}{\omega_D}\right) \right)$$

im entsprechenden Grenzfall. Die Temperatur geht hauptsächlich durch die beiden Faktoren  $(1 - r^3/3)$  und  $(1 + \alpha_p T)$  in die Wärmekapazität ein, wobei  $r = \omega_F/\omega_D$  das Verhältnis der Frenkel-Frequenz  $\omega_F$  zur Debye-Frequenz  $\omega_D$  darstellt. Letzterer verursacht in den meisten Fällen einen Anstieg mit steigender Temperatur<sup>3</sup>. Ersterer nimmt jedoch mit zunehmender Temperatur ab. Das lässt sich darauf zurückführen, dass die Frenkel-Frequenz, für die  $\omega_F \propto r$  gilt, mit steigender Temperatur zunimmt. Die Simulationsstudie [42] zeigt, dass dies auf eine Lücke im Impulsraum zurückzuführen ist. Eine ausführliche Diskussion, die die Phononentheorie von Flüssigkeiten behandelt, findet sich im Theorieteil und in [43]. Die thermophysikalischen Eigenschaften von kristallinem  $\text{KNO}_3$  und den Nitraten  $\text{LiNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  sind weitestgehend experimentell, aber auch theoretisch untersucht. Die Arbeit [44] untersucht die Grüneisenparameter, die Wärmekapazität, Ausdehnungskoeffizienten und thermodynamische Potentiale wie die Entropie dieser Kristalle mithilfe von Dichtefunktionaltheorierechnungen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten.

<sup>3</sup> Eine bekannte Ausnahme ist beispielsweise Wasser, bei dem sich das Vorzeichen des isobaren Ausdehnungskoeffizienten in der Nähe seines Dichtemaximums bei 4K umkehrt.

## 11.2 Parametrisierung des Kraftfeldes und Erzeugung von Silica-Nanopartikeln

Im Einleitungsteil findet sich ein Überblick über diejenigen Nanopartikel, die in Nanofluiden für einen Anstieg der spezifischen Wärmekapazität sorgen. Da ein Großteil der experimentellen Studien Nanopartikel aus hydroxiliertem  $\text{SiO}_2$  untersucht, erhält man für diese Systeme ein umfangreicheres Portfolio an Vergleichsdaten. Aufgrund des Herstellungsprozesses liegen diese Nanopartikel mit amorpher Kristallstruktur vor. Amorphes  $\text{SiO}_2$  ist jedoch schwer für eine Simulation nachzubilden, da die quantenmechanische Hüllelektronenkonfiguration eine Abhängigkeit von seiner fernreichweitigen Umgebung und nicht nur von direkt benachbarten Teilchen besitzt. Die Modellierung eines effektiven Kraftfeldes für die Si- und O-Atome gestaltet sich aus diesem Grund als problematisch, wenngleich es auch hierfür Ansätze gibt [45]. Es ist jedoch davon auszugehen, dass insbesondere die Oberflächeneffekte der Hydroxylgruppen das ungewöhnliche Verhalten der Nanofluide beeinflussen und nicht die innere Struktur der Partikel selbst. Es zeigt sich, dass die Cristobalitmodifikation von  $\text{SiO}_2$  sehr ähnliche Eigenschaften aufweist wie seine amorphe Modifikation [46]. Aus diesem Grund wird im Folgenden  $\beta$ -Cristobalit verwendet.

### 11.2.1 Erzeugung der Nanopartikel aus $\beta$ -Cristobalit-Einkristallen

Die Erzeugung der Nanopartikel-Geometrie geschieht auf die folgende Weise. Zuerst wird ein  $\beta$ -Cristobalit-Einkristall mit entsprechenden Kantenlängen erzeugt, indem er in jede Richtung so lang periodisch fortgesetzt wird, bis er eine hinreichende Größe besitzt, um bei vorgegebenem Zielradius  $R_g$  eine Kugelform daraus auszuschneiden. Röntgendiffraktometrische Messungen aus [47] ermitteln die Gitterkonstante der kubischen Raumstruktur dieses Einkristalls zu  $a = 7.16 \text{ \AA}$ . Die gleichen Messungen liefern eine Konstruktionsvorschrift der Elementarzelle. Definiert man zu diesem Zweck die Vektoren

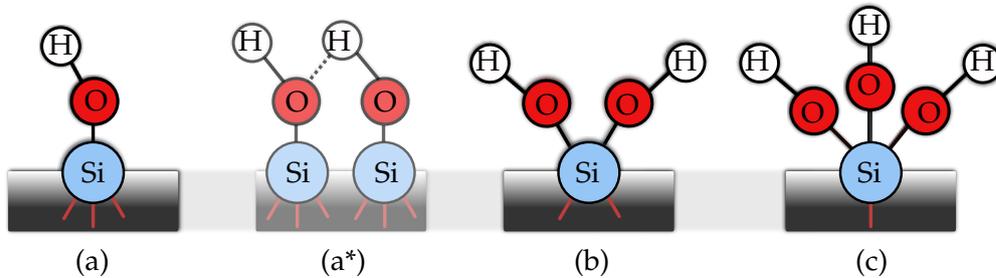
$$\vec{a}_0 \equiv \frac{1}{8} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_1 \equiv \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 \equiv \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_3 \equiv \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\text{und } \vec{r}_{\text{Si/O}} = r_0 \vec{a}_0 + r_1 \vec{a}_1 + r_2 \vec{a}_2 + r_3 \vec{a}_3,$$

so lässt sich die Einheitszelle durch zyklische Permutationen der  $r_i$  nach folgender Vorschrift erzeugen

$$\begin{array}{ll} \text{Si :} & r_0 = 0,2 \quad \text{und} \quad (r_\alpha r_\beta r_\gamma) = (000), (200) \\ \text{O :} & r_0 = 1 \quad \text{und} \quad (r_\alpha r_\beta r_\gamma) = (000), (100), (200), (300), (012). \end{array}$$

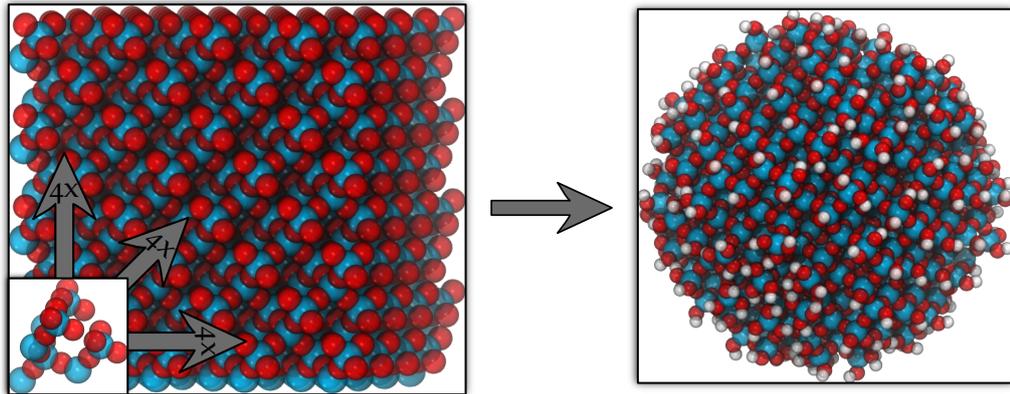
Die griechischen Indizes  $\alpha, \beta, \gamma$  entsprechen dabei allen möglichen Permutationen der Zahlen 1, 2, 3. Damit ergeben sich für Si 8 mögliche Gitterpositionen  $\vec{r}_{\text{Si}}$  und 16 Möglichkeiten für  $\vec{r}_{\text{O}}$ . In Summe besteht damit die Einheitszelle der  $\beta$ -Cristobalit Modifikation von  $\text{SiO}_2$  aus 24 Atomen. Alle Atome, die vom Zentrum des Kristalls aus den Zielradius überschreiten werden entfernt. Infolgedessen entstehen freie Valenzen an den gebundenen Si und O Atomen der Oberfläche. Im Experiment wird die so entstandene Oberfläche mithilfe von



**Abbildung 27:** Möglichkeiten zur Besetzung der Oberfläche eines Silica-Partikels mit unterschiedlich vielen Valenzen. (a)/(a\*) zeigt Silanole, also gebundene Si-Atome mit einer Hydroxylgruppe, die entweder isoliert oder vicinal(\*) auftritt. (b) zeigt ein Si-Atom, dessen zwei freie Valenzen mit Hydroxylgruppen besetzt sind. Diese Art der Bindung wird Silandiol genannt, wohingegen die in (c) drei, durch Hydroxylgruppen besetzten Valenzen als Silantriol bezeichnet werden; es ist nicht gesichert, dass Silantrirole in der Natur tatsächlich auftreten [48].

Wasserdampf hydroxyliert [49]. Dabei entstehen an den freien Si-Atomen ein, zwei oder drei Hydroxylgruppen, die O-Atome binden ein Wasserstoffatom, wodurch auch hier eine Hydroxylgruppe entsteht. Abbildung 27 zeigt, wie sich diese Hydroxylgruppen chemisch in Abhängigkeit der Anzahl freier Bindungen des Si-Atoms an der Oberfläche des Partikels unterscheiden. Wenn die beiden freien Valenzen des O-Atoms an zwei Si-Atome gebunden sind, dann bezeichnet man diese Oberflächenstruktur als Siloxan, was in der Abbildung nicht gezeigt ist. Diese Oberflächenstruktur aus Silanol- und Siloxangruppen verhält sich ab einer gewissen Oberflächen-Hydroxylgruppensdichte  $\sigma_{\text{OH}}$  infolge potentieller Wasserstoffbrückenbindungen hydrophil [48]. Die detaillierte Untersuchung mithilfe von MD-Verfahren aus [45] weist darauf hin, dass diese hydrophile Eigenschaft nur lokal infolge der Affinität von Wassermolekülen zu den Hydroxylgruppen an der Oberfläche des Partikels auftritt. Der global hydrophile Charakter des hydroxylierten Partikels ist infolgedessen abhängig von der Oberflächendichte der Silanolgruppen. Unter anderem ist dies bei der Adsorption von Partikeln von Bedeutung, wo Silica eine besondere Adsorptionscharakteristik aufweist. Diese Eigenschaften erschweren die Interpretation von IR-Spektren und allgemein die experimentelle Untersuchung dieser Partikel [50], da die Nanopartikeloberfläche durch adsorbierte Wassermoleküle eine veränderte Geometrie aufweisen kann. Dies ist auch ein Hemmnis im Zusammenhang mit der Parametrisierung von Kraftfeldern an diesen Oberflächen, worauf noch im Detail eingegangen wird.

Bei der Erzeugung der Silica-Nanopartikel für die Simulationen wird dieser Sauerstoffpartikel mit freier Valenz ein Wasserstoffpartikel gebunden wird. Liegt an einem Siliziumpartikel eine freie Valenz vor, so wird senkrecht zur Kugeloberfläche eine Hydroxylgruppe mit einer maximalen Bindungslänge von  $L_{\text{SiOH}} = 2.511 \text{ \AA}$  erzeugt. Im Falle zweier freier Valenzen werden zwei Hydroxylgruppen in einer zufällig gedrehten Ebene senkrecht zur Kugeloberfläche und einem Winkel von  $30^\circ$  erzeugt. Ein Siliziumpartikel, das drei freie Valenzen besitzt, wird durch ein Wasserstoffpartikel ersetzt. Dieser Saturierungsprozess hat zur Folge, dass die



**Abbildung 28:** Ein  $\beta$ -Cristobalit-Einkristall wird in jeder Raumrichtung repliziert (hier vierfach, um dem Zielradius des Nanopartikels von  $R_g = 9 \text{ \AA}$  ausreichend viel Platz zu bieten). Im Anschluss werden diejenigen Partikel, die mit einer zentral positionierten Kugel des Zielradius disjunkt sind, entfernt. Das dadurch entstandene Partikel besitzt freie Valenzen an seiner Oberfläche, die nun hydroxiliert werden.

Gesamtladung  $q_{\text{SiOH}}$  des Nanopartikels in fast allen Fällen nicht verschwindet, sondern einen positiven oder negativen Wert annimmt. Da es sich jedoch insgesamt um ein ladungsneutrales Nanopartikel handeln soll (und dies infolge der Fernreichweitigkeit des Coulomb-Potentials auch muss), ist es erforderlich, die effektive Ladung bestimmter Atomtypen leicht zu variieren. Aufgrund der Tatsache, dass die Wasserstoffpartikel mit  $m_{\text{H}} = 1.00794 u$  eine um ein vielfaches geringere Masse besitzen und demzufolge zu höheren elektrostatisch induzierten Vibrationseigenfrequenzen neigen, als es Sauerstoff mit  $m_{\text{O}} = 15.999 u$  oder Silizium mit  $m_{\text{Si}} = 28.0855 u$  tun, werden ihre effektiven Ladungen unverändert belassen. Es liegen somit zwei Freiheiten vor, die es erlauben, die Gesamtladung des Nanopartikels zu neutralisieren<sup>4</sup>. Im Falle einer positiven Gesamtladung wird eben diese durch die Anzahl der Si-Atome geteilt. Die Ladung, die sich dabei ergibt wird von der Ladung jedes Siliziumpartikels abgezogen. Liegt eine negative Gesamtladung vor, so wird dieser Prozess an den Sauerstoffatomen

<sup>4</sup> Weitere Freiheitsgrade können dadurch gewonnen werden, den Ladungen der Sauerstoffatome an der Oberfläche und denjenigen, die vollständig durch Silizium gebunden sind, unterschiedliche effektive Ladungen zuzuweisen. Diese Herangehensweise findet sich etwa in dem in [51] beschriebenen Kraftfeld.

durchgeführt, sodass in beiden Fällen die Gesamtladung verschwindet.

Des Weiteren erhöht sich aufgrund des Saturierungsprozesses die maximale radiale Ausdehnung des Silica-Partikels durch die Hydroxylgruppe um  $L_{\text{SiOH}} = 2.511 \text{ \AA}$ . Der Erzeugungsprozess der Nanopartikel und das fertige Nanopartikel selbst ist in Abbildung 28 zu sehen. Um schwer verständliche Formulierungen und Missverständnisse zu vermeiden, wird im Folgenden, wenn nicht explizit anders angegeben, der Radius der nicht saturierten Kugel von der des saturierten Silica-Partikels im Wortlaut nicht unterschieden.

### 11.2.2 Parametrisierung Silica-Kraftfeldes

Mit Modellen aus der theoretischen Physik lassen sich zwar die Eigenschaften von kristallinem  $\text{SiO}_2$  relativ umfassend beschreiben, die Wechselwirkung der Oberflächen mit umgebenden Medien ist jedoch wesentlich komplexer, da Vereinfachungen durch Symmetrieeigenschaften des Kristalls entfallen. Insbesondere deswegen besteht hier ein großes Interesse an der Beschreibung dieses Materials mithilfe von Computersimulationen. Es existiert eine große Menge von Kraftfeldern, die verschiedene Kristallstrukturen, aber auch die Parametrisierung der hydroxilierten Oberfläche von Silica-Partikeln enthalten. Eine weitgehend umfassende Beschreibung zur Modellierung von Silica-Nanostrukturen bis 2014 findet sich in [51]. Von besonderer Bedeutung sind dabei auch Anwendungen, die die Oberflächenstruktur der Nanopartikel betreffen, da diese die makroskopischen Eigenschaften von Silica-beihaltenden Materialien beeinflussen. Einige dieser Kraftfelder sind in Tabelle 4 gezeigt und je nach Anwendungszweck mehr oder minder gut für die Verwendung in Simulationen geeignet, was durch den Eintrag Kristall- und Oberflächenstruktur in der Tabelle kenntlich gemacht ist. Je nach Szenario muss die Parametrisierung der effektiven Wechselwirkungen auf eine andere Art vorgenommen werden. Eine Besonderheit betrifft die Ladungen. Wie auch im Falle des mesomeren Nitrations des Alkalinitratsalzes werden für die Si-, O- und H-Atome effektive Ladungen in den Kraftfeldern verwendet. Dies liegt zum einen darin begründet, dass in Kristallen die Atome derart nah beieinander liegen, dass sich die Wellenfunktionen ihrer äußeren Elektronenhüllen gegenseitig in nicht zu vernachlässigender Weise beeinflussen. Zum anderen ist es erforderlich, dass das Nanopartikel insgesamt eine neutrale Ladung aufweist, da es ansonsten in den später erzeugten Nanofluiden mit der ionischen Salzschnmelze in unphysikalischer Weise wechselwirkt. Die diesbezüglich in Tabelle 4 aufgelisteten Kraftfelder weisen eine nennenswerte Diskrepanz in der Wahl der effektiven Ladung der Si-Atome zwischen  $q_{\text{Si}} = 0.5 e$  und  $q_{\text{Si}} = 4.0 e$  auf.

**Tabelle 4:** Gezeigt ist die Auflistung von Silica-Kraftfeldern aus den Jahren 1984-2018. Diese Darstellung erhebt keinesfalls Anspruch auf Vollständigkeit. Wenn nicht anders angegeben gilt  $q_O = -0.5q_{Si}$ . [\*] ist das, in dieser Arbeit verwendete Kraftfeld.

Potentialtyp mit Literaturverweis	Kristallstruktur (Oberfläche)	Ladung $q_{Si}/e$ (andere Ladungen)
BMH [52]	amorph (Kristall)	4.0
Buck [53]	$\alpha$ -Quartz, $\alpha$ -Cristobalit, Coesit, und $\alpha$ -Tridymit (Kristall)	4.0
Buck [54]	$\alpha$ -Quartz (Kristall)	2.4
Buck [45]	amorph (hydroxiliert)	2.4
Buck [*]	$\beta$ -Cristobalit (hydroxiliert)	1.91 ( $q_O = -0.93, q_H = 0.4238$ )
LJ <sub>9-6</sub> [55]	$\alpha$ -Quartz, $\beta$ -Quartz und weitere (hydroxiliert)	0.5
LJ <sub>12-6</sub> [56]	amorph (Kristall)	0.9/1.0
LJ <sub>12-6</sub> [57]	$\alpha$ -Quartz (Kristall)	1.08
LJ <sub>12-6</sub> [58]	amorph (Kristall)	2.4
LJ <sub>9-6</sub> / LJ <sub>12-6</sub> [51]	$\alpha$ -Quartz (hydroxiliert)	1.1
LJ <sub>12-6</sub> [59]	SiAl-Zeolith (Porös)	1.413
LJ <sub>12-6</sub> [60]	$\beta$ -Cristobalit (hydroxiliert)	1.1487 ( $q_O = -0.6096, q_H = 0.4371$ )

Anmerkung zu radialsymmetrischen Ladungsverteilungen

Im Folgenden sei ihrer Wichtigkeit bei der Interpretation der Simulationsergebnisse wegen eine Anmerkung zu radialsymmetrischen Ladungsverteilungen  $\rho(\vec{r}) = \rho(r)$  gegeben, deren Gesamtladung  $Q$  verschwindet. Betrachtet man dazu die aus der Elektrostatik bekannte Beziehung für das Skalarpotential

$$\begin{aligned} \Delta \Phi(\vec{r}) &= -4\pi\rho(\vec{r}) \Rightarrow \frac{1}{r^2} \partial_r (r^2 \partial_r) \Phi(r) = -4\pi\rho(r) \\ \Rightarrow r^2 \partial_r \Phi(r) &= -4\pi \int_0^\infty dr' r'^2 \rho(r') = -Q = 0 \\ \Rightarrow \Phi(r) &= \Phi_0, \end{aligned}$$

so zeigt sich, dass das radialsymmetrische elektrostatische Potential  $\Phi(r)$  konstant ist und demzufolge außerhalb der Kugel kein elektrisches Feld aufgrund der Ladungsverteilung vorliegt. Die Oberflächenbeschaffenheit der Nanopartikel führt jedoch dazu, dass dies hier nicht angenommen werden kann. Die Partikel besitzen sogar lokal hydrophile und hydrophobe Bereiche in Abhängigkeit der Silanoloberflächendichte.

Das in [51] beschriebene Kraftfeld verwendet 12-6-Lennard-Jones-Potentiale zur Beschreibung intermolekularer Wechselwirkungen. Eine abgewandelte Form dieses Kraftfeldes findet in dieser Arbeit Verwendung; die Parameter sind im Anhang Unterabschnitt A.4.2 zu finden. Lennard-Jones- und Buckingham-Potentiale sind nicht miteinander kompatibel, da sich für die Wechselwirkung beider Potentiale kein Mischpotential bestimmen ließe. Aus diesem Grund wird eine Umparametrisierung des Potentials hin zu Buckingham-Wechselwirkungen vorgenommen; wie eine derartige Umparametrisierung aussieht, ist in Unterabschnitt 19.4.1 beschrieben. Die Interaktion der Silica-Partikel untereinander sollte aufgrund ihrer verhältnismäßig hohen Masse und Distanz einen untergeordneten Einfluss auf das Verständnis des Nanofluides üben. Die Oberflächenbeschaffenheit des Silica-Partikels sorgt dafür, dass es neben der intermolekularen Interaktion durch nahreichweitige Buckingham-Wechselwirkungen auch eine nahreichweitige elektrostatische Wechselwirkung<sup>5</sup> besitzt.

In [60, 61] werden ebenfalls hydroxilierte ( $\beta$ -Cristobalit) Silica-Nanopartikel simuliert. Dabei taucht in beiden Arbeiten das Problem auf, dass die Bindungen O–H zu hohen Vibrationseigenfrequenzen neigen, was innerhalb der Simulationen zu unphysikalischem Verhalten aufgrund zu hoher Zeitschritte führen kann. Dies wird umgangen, indem die Masse der H-Atome auf ein Vielfaches erhöht wird. Eine andere Herangehensweise, die in dieser Arbeit Verwendung findet ist die Nutzung einer wesentlich geringeren Federkonstante  $k_b$  des harmonischen Bindungspotentials von  $739.65 \text{ kJ/mol\AA}^2$  im Vergleich zu  $50024 \text{ kJ/mol\AA}^2$ . Dies führt dazu, dass das Bindungspotential weniger starr ist, woraufhin die Vibrationseigenfrequenzen infolge äußerer Kräfte niedrigere Werte annehmen und ein großer Zeitschritt gewählt werden kann.

### 11.2.3 Adsorptionsenergien an Silica-Oberflächen

Unter Adsorption (hier Gasadsorption) ist die Bindung von Molekülen aus einem Gas an einer Phasengrenzfläche zu verstehen, beispielsweise der Bindung des gasförmigen Adsorbtivmoleküls Wasser an der Oberfläche des Silica-Nanopartikels. Es handelt sich dabei um einen Gleichgewichtsprozess, bei dem das Gasteilchen durch die sogenannte Desorption wieder in den ungebundenen Gaszustand übergeht. Man unterscheidet bei der Physisorption<sup>6</sup> von Partikeln laut IUPAC-Klassifizierung in sechs verschiedene Typen. Diese unterscheiden sich darin, wie sich der Bedeckungsgrad der Oberfläche in Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes verhält. Für die folgenden Betrachtungen reicht es aus, sich auf Typ I Adsorption zu beschränken, da die Nanopartikel vergleichsweise klein sind und keine Multilagenadsorption untersucht werden soll [49]. Da es

<sup>5</sup> Man beachte, dass sich solche Ladungsverteilungen im Fernfeld wie Punktladungen verhalten. Da die Silica-Partikel insgesamt neutral geladen sind, sollte das elektrostatische Fernfeld verschwinden.

<sup>6</sup> Im Gegensatz zur Chemisorption handelt es sich bei der Physisorption um die Bindung der Moleküle durch vdW-Anziehung. Die Chemisorption bezeichnet die Ausbildung stabiler chemischer Bindungen zwischen Adsorbat und Partikeloberfläche.

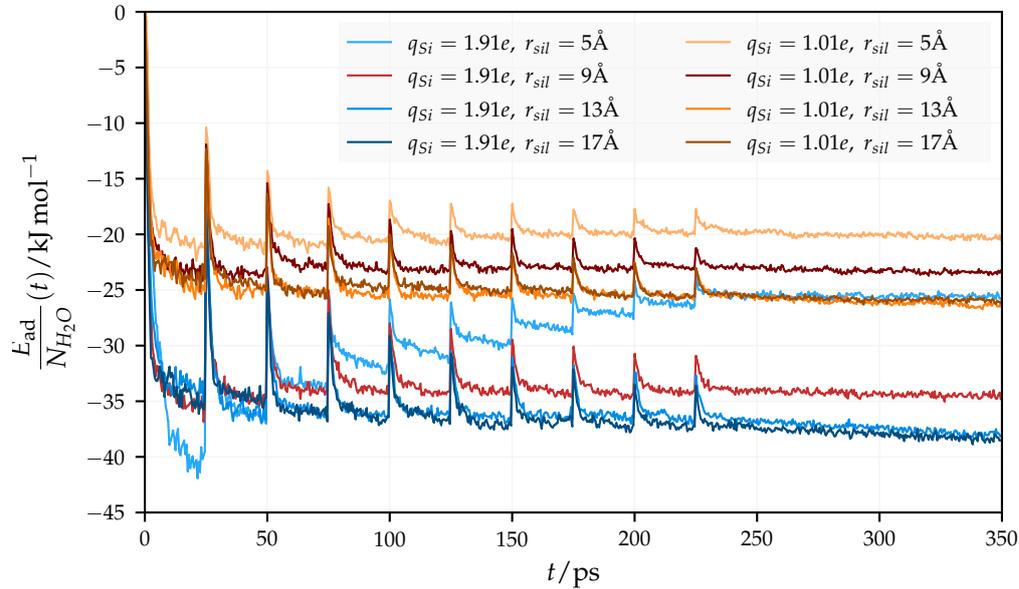
sich um ein sehr umfangreiches Gebiet handelt, sei für weitere Details bezüglich Adsorption im Allgemeinen auf [62, 63] und Adsorption an Silica-Partikeln auf [46, 64] verwiesen.

Durch die Hydroxilierung werden die Silica-Partikel hydrophil. Dies führt, wie in [50] untersucht wird, zu Schwierigkeiten bei der experimentellen Deutung von Infrarotspektren insbesondere für die Nanopartikeloberflächen. Da bei der Parametrisierung von Silica-Partikeln für Simulationen große Unterschiede in der Wahl der Ladungen vorliegen, ist eine mögliche Herangehensweise die Bestimmung der Adsorptionsenergien unterschiedlicher Partikel an den Silica-Oberflächen. Dies ermöglicht zweierlei; zum einen lassen sich die Ergebnisse mit vorangegangenen Untersuchungen durch Experimente oder Simulationen (wie sie in [50] durchgeführt sind) vergleichen und zum anderen lässt sich auf minimale Partikelgrößen schließen, für die der Einfluss des Inneren des Silica-Partikels auf die intermolekulare Wechselwirkung mit anderen Teilchen vernachlässigbar ist. Diejenigen experimentellen Studien, die sich mit dem Verhalten der Wärmekapazität von Silica-Alkalinitrat-Nanofluiden beschäftigen nennen Größen (also die mittleren Durchmesser) von Nanopartikeln im Bereich einiger nm bis zu einigen 10 nm, wie beispielsweise Abbildung 23 zeigt.

Die Qualität des Silica-Kraftfeldes soll überprüft werden, indem die Adsorptionsenergie von Wasser an Silica-Partikeln untersucht und mit bekannten Werten verglichen wird. Dies liefert dann unter anderem auch Hinweise darauf, welche Größe die Silica-Partikel besitzen müssen, um ein physikalisch sinnvolles Verhalten zu reproduzieren. Eine weitere wichtige Kenngröße, die in diesem Zusammenhang betrachtet werden muss, ist die Wärmekapazität, bei deren Ermittlung zusätzlich die spektrale Verteilung zu bestimmen ist.

Zur Ermittlung der Adsorptionsenergien werden Silica-Partikel mit Radien zwischen  $9 \text{ \AA}$  und  $17 \text{ \AA}$  erzeugt. Zusätzlich werden in zufälligen Raumrichtungen<sup>7</sup> die, in Abschnitt A.2 beschriebenen SPC/Efb-Wassermoleküle erzeugt, die mit dem Silica-Partikel interagieren und aufgrund des hydrophilen Verhaltens an der Oberfläche des hydroxilierten Partikels adsorbieren. Abbildung 29 zeigt die

*Bestimmung der Adsorptionsenergien von Wasser an Silica-Oberflächen*



**Abbildung 29:** Mittelwert der Adsorptionsenergien von Silica-Partikeln mit unterschiedlichen Ladungsverteilungen. Alle 25 ps wird ein SPC/Efb-Partikel zufällig auf einer Kugelschale im Abstand von  $5 \text{ \AA}$  von der Silica-Oberfläche positioniert. Dieser Vorgang wird 10 mal wiederholt, sodass zuletzt nach einem Zeitraum von 225 ps 10 Wassermoleküle an der Silica-Oberfläche adsorbiert sind. Gezeigt sind Mittelungen von 42 Simulationen, wobei die Adsorptionsenergien durch die Anzahl der Wassermoleküle geteilt sind.

Adsorptionsenergie von Wasser und Silica für unterschiedliche Ladungen und Partikelgrößen. Wie sich herausstellt, sollte der Radius der Silica-Partikel zu mindestens  $r_{\text{SiOH}} = 9 \text{ \AA}$  gewählt werden (Die Simulationsergebnisse sind in der Abbildung rot markiert). Ab diesem Radius weisen die Adsorptionsenergien keinen signifikant unterschiedlichen Verlauf auf, sodass davon auszugehen ist, dass das Innere der Kugeln keinen nennenswerten intermolekularen Einfluss nimmt.

Die Arbeit [46] untersucht die Adsorptionsenergien und ihre Verteilung von polaren, aber auch nicht polaren Molekülen auf den Oberflächen von hydroxilierten Silica-Partikeln in der Cristobalit-Modifikation mithilfe von Monte-Carlo-Verfahren. In [50] wird das Infrarotsorptionsspektrum dieser Partikel in Anwesenheit von geringen Mengen adsorbierten Wassers mithilfe von Quan-

<sup>7</sup> Die Verteilung erfolgt entsprechend des in [65] beschriebenen Verfahrens, mit dessen Hilfe sich gleichverteilte Zufallspositionen auf Kugelschalen finden lassen.

tenchemierechnungen untersucht. Das adsorbierte Wasser mit den Massenanteilen  $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.06$ ,  $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.12$  und  $w_{\text{H}_2\text{O}} = 0.24$  bewirkt eine signifikante Verschiebung des Infrarotmaximums in den niedrigeren inversen Wellenlängenbereich für Silica-Partikel der Größe von  $\sim 1$  nm. Ein Vergleich der Energien aus Abbildung 29 mit den Adsorptionsenergien aus [46], wo die Ladungsgleichgewichtsmethode verwendet wird, um die Ladungen der Partikel festzulegen, legt nahe, die höheren Ladungen ( $q_{\text{Si}} = 1.91 e$ ) zu verwenden. Dies wird auch in Tabelle 4 deutlich; bei Verwendung von Buckingham-Potentialen sind die effektiven Ladungen der Silica-Partikel signifikant größer, als im Falle von Lennard-Jones Potentialen.

#### 11.2.4 Wärmekapazität und spektrale Verteilung des Nanopartikels

Die Untersuchung der Adsorptionsenergie und ein Vergleich mit den angegebenen Silica-Kraftfeldern führt zu dem Schluss, Nanopartikel einer Größe oberhalb von 9 nm zu nutzen, deren Si-Atome bei der Verwendung von Buckingham-Wechselwirkungen effektive Ladungen besitzen, die nicht wesentlich kleiner sind als  $2e$ . In Abbildung 30 sind die aufsummierten Geschwindigkeitsspektren der Atome von Silica-Partikeln unterschiedlicher Größen gezeigt. Die spektralen Verteilungen der kleinen Partikel ( $r_{\text{SiOH}} = 5 \text{ \AA}$ ) unterscheiden sich stark von denen der größeren ( $r_{\text{SiOH}} = 9, 13, 17 \text{ \AA}$ ). Auffällig ist, dass die Si-Atome unterhalb von  $\nu = 2$  ps keinen nennenswerten Einfluss auf das Geschwindigkeitsspektrum ausüben und demzufolge nur an hochfrequenten kollektiven Schwingungen beteiligt sind, die in der Realität quantenmechanisch sind. Mithilfe der Fluktuationformel (Tabelle 8 im Theorieteil)

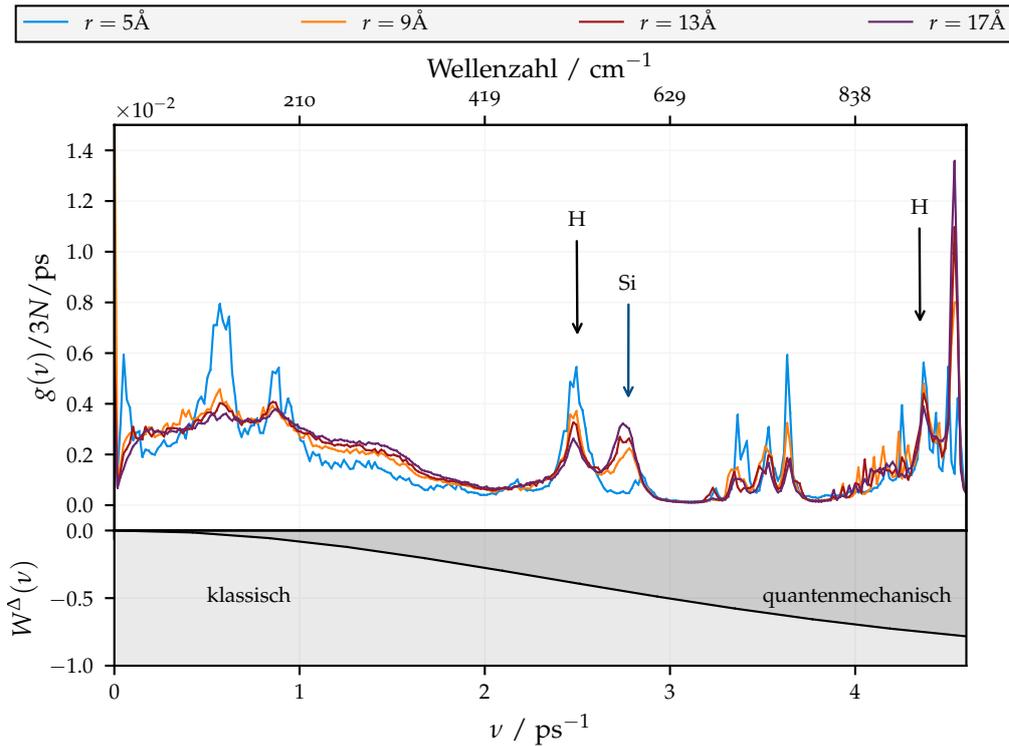
$$c_V^{\text{kl.}} = \frac{k_B}{M} \beta^2 \langle \delta E^2 \rangle$$

lässt sich aus den Simulationen des Nanopartikels die (klassische) Wärmekapazität bestimmen. Ein nicht zu vernachlässigender Anteil des Frequenzbereiches in Abbildung 30 müsste jedoch quantenmechanisch angeregt sein. Es ist aus diesem Grund zu erwarten, dass das Ergebnis der Fluktuationstheorierechnung für die Wärmekapazität einen höheren Wert in Richtung des Dulong-Petit-Grenzfalles liefert, der jedoch bei der Temperatur von 700 K noch nicht vorliegt. Dies ergibt sich auch aus Debye-Temperatur von Siliziumdioxid, die in der amorphen, aber auch in der kristallinen Modifikation leicht über  $T_D = 500$  K liegt [66, 67]. Die Summation über die Normalfrequenzen der harmonischen Oszillatornäherung liefert

$$c_V^{\text{qm.}} = \frac{k_B}{M} \sum_{i=1}^{3N} \frac{u_i^2 e^{u_i}}{(e^{u_i} - 1)^2} \quad u_i \equiv \beta \hbar \omega_i.$$

Dies gilt jedoch nur, wenn sich die Potentiale durch quadratische Funktionen nähern lassen, was für fernreichweitige Potentiale nicht der Fall ist<sup>8</sup>. Aus den

<sup>8</sup> Im Theorieteil ist dies in Unterabschnitt 19.4.1 diskutiert. Abbildung 48 zeigt dies, indem dort die Entwicklung eines fernreichweitigen Potentials dargestellt ist. Weder im Bereich der Pauli



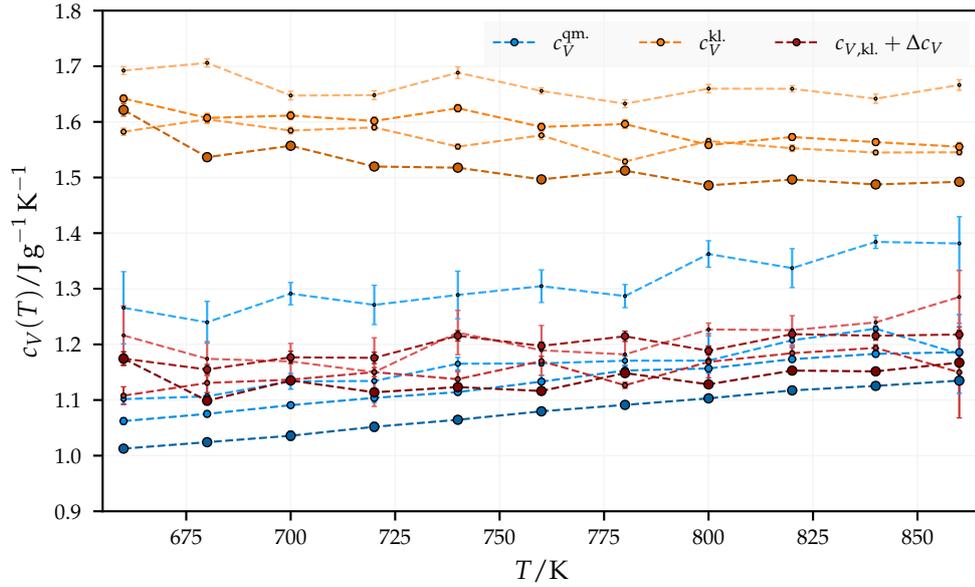
**Abbildung 30:** Für die vier Partikelgrößen  $r_{\text{SiOH}} = 5, 9, 13, 17 \text{ \AA}$  ist das Spektrum der klassischen Geschwindigkeiten bei  $T = 700 \text{ K}$  gezeigt, diese ist auf das integrierte Geschwindigkeitsspektrum ( $3N$ ) der Partikel mit den Massen  $M_{\text{SiOH}} = 745, 4981, 12341, 28659 \text{ u}$  normiert. Die, mit H respektive Si gekennzeichneten Maxima werden dominierend durch die Bewegung dieses Atoms hervorgerufen. Bei den anderen Maxima handelt es sich um kollektive Schwingungen, dieser Atome. Der klassische Bereich wird dominierend von Schwingungen der O- und H- (für das ein Maximum bei  $\nu = 0.5 \text{ ps}$  vorliegt) Atome hervorgerufen. Der untere Teil der Abbildung zeigt den Anteil der Quantenkorrekturen (siehe Unterabschnitt 18.2.3) durch ungestörte Oszillatorpotentiale bei der angegebenen Temperatur. Bei den angegebenen Spektren handelt es sich um Mittelungen aus vier Simulationen unterschiedlicher Partikel der gleichen Größe.

Geschwindigkeitsspektren lassen sich darüber hinaus Quantenkorrekturen für die Wärmekapazität, wie in Unterabschnitt 18.2.3 im Theorieteil beschrieben, ermitteln

$$\Delta c_V = \frac{k_B}{M} \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \left( \frac{u^2 e^u}{(e^u - 1)^2} - 1 \right).$$

Abbildung 31 zeigt die temperaturabhängige Wärmekapazität von Silica-Partikeln der gleichen Größe, wie auch in Abbildung 30. Der Phasenübergang reinen Kaliumnitrats liegt leicht unter  $620 \text{ K}$ . Aus diesem Grund wird der Temperaturbereich zwischen  $650$  und  $875 \text{ K}$  untersucht, der auch für das Nanofluid

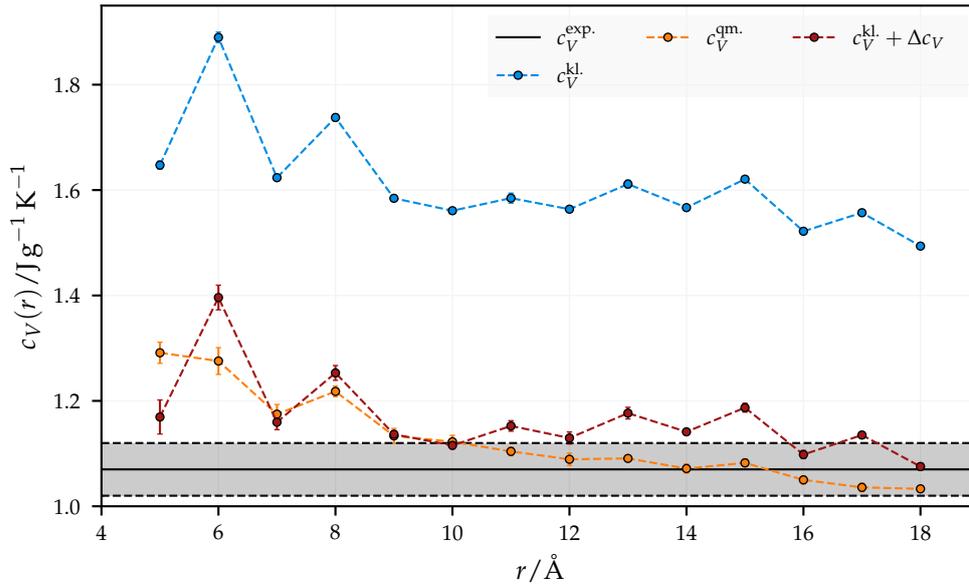
Abstoßung noch für den elektrostatischen Induktions- und Dispersionsbereich beschreibt diese Näherung das Potential hinreichend genau.



**Abbildung 31:** Für vier verschiedene Partikelgrößen von  $r_{\text{SiOH}} = 5, 9, 13, 17 \text{ \AA}$  ist die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität der Silica-Partikel dargestellt. Die Größe der Symbole korrespondiert in diesem Zusammenhang zur Partikelgröße. Die Systeme werden equilibriert und mithilfe eines Nosé-Hoover-Thermostaten auf der entsprechenden Temperatur gehalten. Die Wärmekapazität ist auf drei verschiedene Arten bestimmt.  $c_V^{\text{kl.}}$  ist das Resultat der Fluktuationstheorierechnung im NVT Ensemble über  $2 \cdot 10^5$  Zeitschritte mit  $dt = 0.25 \text{ fs}$  nach Equilibrierung und gemittelt über vier verschiedene Systeme.  $c_V^{\text{qm.}}$  und  $\Delta c_V$  werden mithilfe des Geschwindigkeitsspektrums  $g(\nu)$  im ersten Fall direkt mithilfe der harmonischen Oszillatornäherung und im zweiten Fall mithilfe der Quantenkorrekturformel aus den Daten von  $c_V^{\text{kl.}}$  bestimmt.

verwendet wird. Wie zu erwarten nähert sich das quantenmechanische Resultat mit steigender Temperatur dem Ergebnis der klassischen Rechnung an, da ab einer gewissen Temperatur der Dulong-Petit-Grenzfall erreicht ist, in dem sich die klassische und die quantenmechanische Wärmekapazität nicht unterscheiden. Des Weiteren liegen die korrigierten Werte  $c_V^{\text{kl.}} + \Delta c_V$  innerhalb eines gewissen Fehlers auf denjenigen, die durch die quantenmechanische Formel aus den Normalfrequenzen ermittelt sind.

In Abbildung 32 ist die Abhängigkeit der Wärmekapazität vom Partikelradius gezeigt. Wie auch in Abbildung 31 korrespondieren die drei Verläufe zu den unterschiedlichen Verfahren, mit deren Hilfe die Wärmekapazitäten bestimmt sind, auch hier überschätzt der klassische Grenzfall das experimentelle Resultat wesentlich. Das experimentelle Resultat  $c_V^{\text{exp.}} = 1.08 \pm 0.05 \text{ J/gK}$  stammt aus [66], wo mithilfe eines ähnlichen Verfahrens die Wärmekapazität aus den Normalmoden eines amorphen Silica-Partikels bestimmt und mit drei experimentellen Untersuchungen verglichen wird. Hier ist mit Temperaturen zwischen 0 und 2000 K ein wesentlich größerer Temperaturbereich untersucht. Innerhalb des Fehlerbereiches befinden sich sowohl die experimentellen als



**Abbildung 32:** Spezifische isochore Wärmekapazität von Silica-Partikeln, die mit dem auf der x-Achse angegebenen Radius aus einem  $\beta$ -Cristobalit-Kristall ausgeschnitten und hydroxiliert sind. Die Temperatur wird bei  $T = 700$  K festgehalten. Der schattierte Bereich zeigt den experimentellen Wert, der sich bei  $c_V^{\text{exp}} = 1.07 \pm 0.05 \text{ J/gK}$  befindet.

auch die Ergebnisse der genannten Studie, was zeigt, dass sich mit diesem Verfahren die Wärmekapazitäten derartiger Nanopartikel über einen weiten Temperaturbereich präzise ermitteln lassen. Auch die Ergebnisse dieser Arbeit liegen oberhalb eines Partikelradius von  $9 \text{ \AA}$  innerhalb dieses Fehlerbereichs.

Für die anschließenden Untersuchungen werden die Dichten der Nanopartikel von Bedeutung sein. Soll diese über  $\rho_{\text{np}} = 3M_{\text{np}}/4\pi(r+\Delta r)^3$  bestimmt werden, so gestaltet sich dies deshalb schwierig, weil aufgrund der nicht-isotropen Oberfläche des Partikels und der Vergrößerung des Radius um  $\Delta r$  aufgrund der Hydroxylgruppen ein Fehler für den Radius in dritter Potenz in die Berechnung eingeht. Wählt man aus diesem Grund sehr große Partikel  $r = 40 \text{ \AA}$ , so lässt sich dieser Fehler verringern und es gilt  $\rho_{\text{np}} = 2.3 \pm 0.4 \text{ g/cm}^3$ .

Die in Abbildung 32 gezeigte Abnahme der isochoren Wärmekapazität von Nanopartikeln ist auch in der Arbeit [68] im Zusammenhang mit  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln mit Größen von 10 bis 100 nm untersucht. Die Autoren finden diese Abnahme innerhalb eines Temperaturbereiches von 0 bis 300 K. Zur Erklärung seien die Normalmoden des Kristalls herangezogen (siehe Unterabschnitt 18.2.3). Für die Frequenz  $\omega$  einer solchen Mode gilt  $\omega^2 = k/m_k$ , wobei es sich bei  $k$  um eine entsprechende Federkonstante und bei  $m_k$  um eine, zu dieser Mode korrespondierende Masse handelt. Die Ausdehnung einer solchen Mode ist beschränkt auf die lineare Ausdehnung des Partikels  $r$ . Demzufolge kann ein größeres Partikel auch höhere Wellenlängen besitzen, die zu höheren Massen korrespondieren,

*Erläuterung der Abnahme der isochoren Wärmekapazität mit steigendem Partikelradius*

woraufhin  $m_k \sim r$  gelten muss. Für ein kleineres Partikel sollte der mittlere Wert von  $k$  aufgrund seiner verhältnismäßig größeren Oberfläche kleiner werden, da hier ein größerer Anteil von Atomen schwächer gekoppelt ist. Demzufolge sollte näherungsweise  $k \sim r^2$  und daraus folgend  $\omega^2 \sim r$  gelten, was höher angeregte Moden für kleinere Partikel erlaubt, den Einfluss der Silanolgruppen ausgenommen. Die in Abbildung 30 gezeigten Geschwindigkeitsspektren in Abbildung 32 zeigen eben diesen Effekt.

## UNTERSUCHUNG DER THERMOPHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN DES KNO<sub>3</sub>-SILICA-NANOFLUIDES

---

Die Bestimmung der Wärmekapazität eines komplexen Nanofluides, das weder isotrop ist noch aus gleichartigen Molekülen besteht und darüber hinaus auch langreichweitige Wechselwirkungen enthält ist in vielerlei Hinsicht nicht einfach. Um also Problemen vorzubeugen, die durch die hohe Komplexität dieser Flüssigkeit entstehen, sind die verwendeten Verfahren an dem System Wasser, der Basissalzschnmelze von KNO<sub>3</sub> und dem Silica-Nanopartikel erprobt. Insbesondere im Zusammenhang mit der Untersuchung der isochoren Wärmekapazität sei darauf hingewiesen, dass Quantenkorrekturen harmonischer Moden auch in Flüssigkeiten (KNO<sub>3</sub> und Wasser) den übergeordneten Einfluss auf Fehler in Form der Überschätzung derselben darstellen, wohingegen anharmonische Niveaus sich näherungsweise im Bereich klassisch angeregter Energien befinden.

Dieses Kapitel untersucht die Änderung der thermophysikalischen Eigenschaften, die sich durch die Kombination von Silica und der Basissalzschnmelze aus KNO<sub>3</sub> ergeben. Um nun die Wechselwirkung zwischen Nanopartikel und Salzschnmelze zu beschreiben, ist es notwendig, neben den elektrostatischen auch nahreichweitige Wechselwirkungspotentiale zwischen Silica und Salzschnmelze zu parametrisieren. Da aufgrund der Bemühungen der vorangegangenen Kapitel beide Komponenten durch Buckingham- und Coulomb-Potentiale sowie ihre jeweils eigenen intramolekularen Wechselwirkungen beschrieben sind, lassen sich auch für erstere ihre Mischwechselwirkungen bestimmen. Zu diesem Zweck werden, wie auch für die Wechselwirkung zwischen K und NO<sub>3</sub>, die Mason-Rice-Mischregeln

$$A_{\alpha\beta} = \sqrt{A_{\alpha\alpha}A_{\beta\beta}} \quad \frac{1}{\rho_{\alpha\beta}} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\rho_{\alpha\alpha}} + \frac{1}{\rho_{\beta\beta}} \right] \quad C_{\alpha\beta} = \sqrt{C_{\alpha\alpha}C_{\beta\beta}}.$$

verwendet.

Ein Überblick über den Forschungsstand experimenteller Studien zur Wärmekapazität von Nanofluiden ist im Einleitungsteil gegeben. Zwecks Interpretation, und um die Ergebnisse der Simulationen mit Realdaten in Beziehung zu setzen, werden einige spezielle dieser Studien herausgegriffen und interpretiert.

## 12.1 Ergebnisse experimenteller Studien

Wie eingangs diskutiert, weist eine Vielzahl von Studien darauf hin, dass die isobare Wärmekapazität eines Nanofluides  $c_X(w_{\text{np}})$  in Abhängigkeit des Massenanteils von Nanopartikeln in einigen Fällen ein Maximum im Bereich niedriger  $w_{\text{np}} \sim 0.01$  aufweist. Der Kontinuumstheorieansatz

$$c_{X,\text{nf}}(w_{\text{np}}) = (1 - w_{\text{np}})c_{X,\text{fl}} + w_{\text{np}}c_{X,\text{np}}$$

ist nicht dazu in der Lage diesen Effekt zu erklären, da hier ein linearer Zusammenhang zugrunde gelegt wird. Erweitert man die Kontinuumstheorie dem Gedankengang aus [35] folgend, so ließe die Annahme einer Grenzschicht als dritte Phase innerhalb des Nanofluides folgende Berechnungsvorschrift für die Wärmekapazität zu

$$c_{X,\text{nf}}(w_{\text{np}}) = [\kappa(1 - w_{\text{np}}) + (1 - \kappa)w'_{\text{fl}}] c_{X,\text{fl}} + w_{\text{np}}c_{X,\text{np}}. \quad (13)$$

Für den Fall, dass  $\kappa$  den Wert 1 annimmt, ergibt sich der obige lineare Zusammenhang für die isobare Wärmekapazität. Anderenfalls führt der Massenanteil der induzierten Flüssigphase  $w'_{\text{fl}}$  dazu, dass die Wärmekapazität der Flüssigkeit nichtlinear in die des Nanofluides eingeht. Ein diskretisierendes Modell, bei dem das Nanofluid unterteilt wird in Zellen, die vollständig aus einer durch das Nanopartikel induzierten Flüssigphase bestehen und solchen, die dies nicht tun, postuliert den Zusammenhang

$$w'_{\text{fl}}(w_{\text{np}}) = \frac{\rho_{\text{fl}}}{\bar{\rho}(w_{\text{np}})} \exp \left[ \underbrace{-\frac{\bar{\rho}(w_{\text{np}})}{\rho_{\text{np}}} w_{\text{np}} \left(1 + \frac{\Delta}{R}\right)^3}_{\equiv x(w_{\text{np}})} \right]$$

$$\text{mit } \bar{\rho}(w_{\text{np}}) = \rho_{\text{np}}w_{\text{np}} + \rho_{\text{fl}}(1 - w_{\text{np}}), \quad (14)$$

wobei  $\rho_{\text{np}}$  und  $\rho_{\text{fl}}$  der Dichte des Nanopartikels respektive der Salzschmelze entspricht.

Stellt man sich zum Verständnis vor, dass auf einem kubischen Gitter, welches  $n_0$  Zellen besitzt, auf dem  $n$  Nanopartikel zufällig verteilt sind und diese beiden Zahlen sehr groß sind, so lässt sich die Anzahl der nicht besetzten Zellen zu

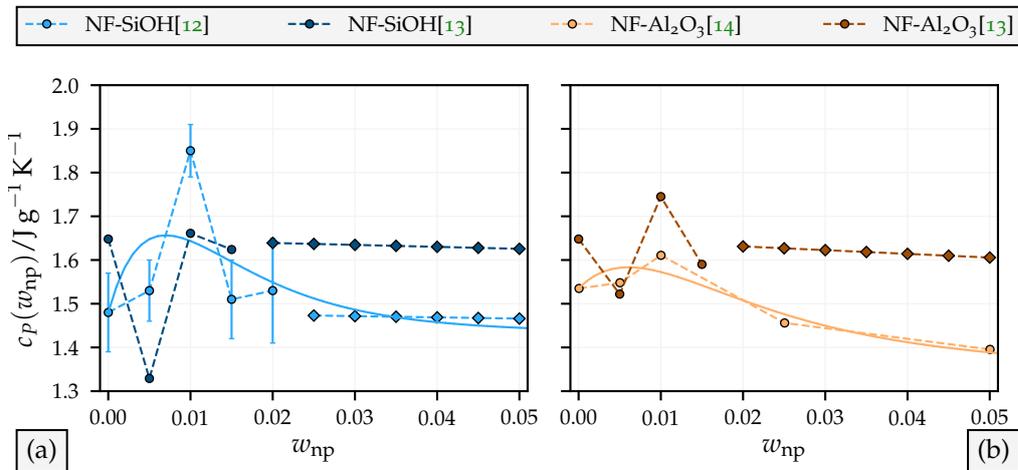
$$n_e = n_0 \exp \left[ -\frac{n}{n_0} \right]$$

abschätzen. Der Ausdruck  $\Delta/R$  aus (14) entspricht dabei dem Verhältnis aus dem Radius der Grenzschicht ab Nanopartikel  $\Delta$  und dem Radius  $R$  des Nanopartikels selbst. Die Größe

$$\kappa(w_{\text{np}}) = \kappa_{\text{max}}x(w_{\text{np}}) + \kappa_{\text{min}}(1 - x(w_{\text{np}})) \quad (15)$$

ist ein Skalierungsfaktor, der ebenfalls von den, durch das Nanopartikel beeinflussten Zellen abhängig ist. Das Modell besitzt damit die drei freien Parameter  $\kappa_{\min}$ ,  $\kappa_{\max}$  und  $\Delta/R$ , denen eine physikalische Interpretation zugrunde liegt. Die Größen  $\kappa_{\min}$  und  $\kappa_{\max}$  enthalten Informationen darüber, wie sich die Wärmekapazität des Nanofluides verändert, wenn sich die Grenzschichten der Nanopartikel überlagern, und die Größe  $\Delta/R$  lässt sich als Ausdehnung der Grenzschicht verstehen.

Die Arbeiten [69] und [16] untersuchen, wie sich die Größe des Nanopartikels auf die Höhe des Maximums der Wärmekapazität auswirkt. Erstere kommt dabei zu dem Schluss, dass Silica-Nanopartikel der Größen 5, 10, 30 und 60 nm in der  $\text{KNO}_3$ – $\text{NaNO}_3$ -Mischung bei einem Massenanteil von  $w_{\text{np}} = 0.01$  sowohl in der flüssigen als auch in der festen Phase zu einer Erhöhung des Maximums in Abhängigkeit ihrer Größen führen. In der flüssigen Phase ist dieser Effekt jedoch um den Faktor 3 deutlicher sichtbar. Die in [16] vermessenen Nanofluidе der gleichen Art, mit der Ausnahme, dass eine  $\text{KNO}_3$ – $\text{NaNO}_3$ – $\text{LiNO}_3$ -Mischung verwendet wird, zeigen diesen Effekt nicht derart deutlich. Es ist zwar ein nennenswerter Unterschied der Wärmekapazität zwischen reiner Salzschnmelze und Nanofluid erkennbar, jedoch ist ein Anstieg des Maximums in Abhängigkeit der Größe der Nanopartikel innerhalb des Fehlerbereiches nicht zu sehen. Die Verwendung von Silica-Partikeln mit größeren Radien führt also möglicherweise zu einer Vergrößerung des Parameters  $\kappa_{\max}$ . In Abbildung 33 sind die Ergeb-



**Abbildung 33:** In Experimenten gemessene isobare Wärmekapazität der Salzschnmelzen. In den Experimenten kommt die  $0.6 \times \text{NaNO}_3$  und  $0.4 \times \text{KNO}_3$  Mischung zum Einsatz. Hier steht häufig der Bereich zwischen Massenanteilen von  $w_{\text{np}} = 0.005$  und  $w_{\text{np}} = 0.02$  in der vordergründigen Betrachtung, weil in diesem Bereich das Maximum der Wärmekapazität auftaucht. Die Menge an Datenpunkten ist jedoch in einigen Fällen nicht hinreichend, um eine zufriedenstellende Anpassung der Daten an die Funktion (13) zu finden. In den anderen Fällen sind die Ergebnisse der Kurvenanpassung in Form der durchgezogenen Linien gezeigt.

nisse von drei experimentellen Studien gezeigt, die das Verhalten der isobaren

Wärmekapazität von Nanofluiden untersuchen. Eine geringe Anzahl an Datenpunkten im Bereich höherer Massenanteile erschwert die Kurvenanpassung. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Autoren kein besonderes Verhalten der Wärmekapazität in diesem Bereich gemessen oder vermutet haben. Aus diesem Grund sind diese Daten durch

$$c_{P,nf}(w_{np}) = (1 - w_{np})c_{P,fl} + w_{np}c_{P,np}$$

mit den Dichten und Wärmekapazitäten der Reinsysteme interpoliert. Es zeigt sich, dass in [13] eine, im Vergleich zu beiden anderen Studien verhältnismäßig hohe Wärmekapazität des Basisfluides gemessen ist. Da jedoch kein Fehlerbereich angegeben ist, ist aufgrund der anderen Datenpunkte und dem Vergleich mit anderen Untersuchungen des Basisfluides anzunehmen, dass der Fehlerbereich größer ist, als der zu untersuchende Effekt. Die Parameter der

**Tabelle 5:** Fitresultate der experimentellen Wärmekapazitäten. Die Dichte sowie Wärmekapazität für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Nanopartikel sind [35] entlehnt. Für die SiOH Nanopartikel stammt der Wert für die Wärmekapazität aus [70]. Die Dichte des Nanopartikels besitzt einen Fehlerbereich von  $(\pm 0.4\text{g}/\text{cm}^3)$ , weil die radiale Abhängigkeit der nicht homogenen Kugel zur dritten Potenz in die Dichte mit eingeht. Aus diesem Grund ist der Wert aus den Simulationsdaten abgeschätzt. Für die Salzschmelze wird die Dichte  $\rho_{fl} = 1.73 \pm 0.01\text{g}/\text{cm}^3$  aus den Simulationen des Basisfluides verwendet. Eine Interpolation von (13) bezüglich der einheitenlosen Parameter  $\Delta/R$ ,  $\kappa_{\min}$  und  $\kappa_{\max}$  bezüglich der in Abbildung 33 gezeigten Werte führt auf die folgenden Werte. Eine Kurvenanpassung für die Daten aus [13] ist aufgrund der geringen Menge an Datenpunkten und ihrer hohen Streuung nicht zielführend und wird deshalb nicht vorgenommen.

Experiment	Nanopartikel	$\rho_{np}/\text{g}/\text{cm}^3$	$c_{P,np}/\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\frac{\Delta}{R}$	$\kappa_{\min}$	$\kappa_{\max}$
[12]	SiOH	4.0	1.2	4.1	0.913	1.200
[14]	$\text{Al}_2\text{O}_3$	3.6	0.8	4.7	0.998	1.507

Kurvenanpassung unter Berücksichtigung von Kontinuumstheoriwerten sind in Tabelle 5 zu finden. Die Größe des Parameters  $\Delta/R$  verdeutlicht in beiden Fällen, dass die Grenzschicht wesentlich größer ist als das Nanopartikel, was die Bezeichnung Mesolage nahelegt.

Ab einer gewissen Größe des Nanopartikels haben die Effekte seiner inneren Bestandteile keine Auswirkungen auf das Äußere. Dies zeigen die vorangegangenen Adsorptionsstudien und Ergebnisse aus [60]. Da die Ausdehnung der reinen Mesolage  $\Delta$  ab dem Nanopartikel beginnt, ist eine Verringerung von  $\Delta/R$  eben dann zu erwarten, wenn der Einfluss der inneren Bestandteile des Nanopartikels sich reduziert oder verschwindet, da diese in dem Zusammenhang nur Volumen beanspruchen.

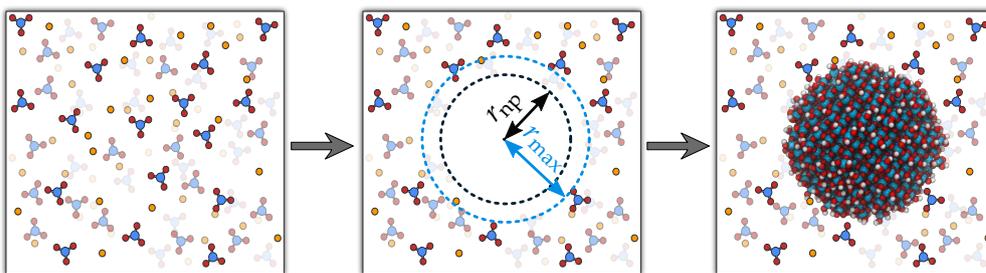
Die Parameter  $\kappa_{\min}$  und  $\kappa_{\max}$  geben Aufschluss darüber, wie sich mehrere Mesolagen überschneiden. Setzt man diese beiden Parameter gleich und liegen

diese näherungsweise bei 1, so verschwindet der Einfluss der Mesolage im Nanofluid. Dies lässt sich an (15) und (13) ablesen. Letzteres ist in beiden Fällen für  $\kappa_{\min}$  der Fall. Der Parameter  $\kappa_{\max}$  hingegen nimmt einen signifikant höheren Wert an. Aus diesem Grund wird für die Kurvenanpassung der im Folgenden bestimmten Simulationsergebnisse der Wert  $\kappa_{\min} = 1$  fixiert.

Die einzelnen Schritte zur Durchführung der Simulation der Nanofluiden sind in den folgenden Abschnitten beschrieben; daran schließt sich eine Untersuchung der Resultate an, wobei neben den Methoden und Ergebnissen dieses Abschnittes aufgrund einer besseren Datenlage auch weitere Methoden zur Verfügung stehen.

## 12.2 Vorgehensweise bei der Erzeugung der Salzschmelze mit unterschiedlichen Silica-Massenanteilen

Zur Untersuchung der Nanofluiden in Abhängigkeit der Massenanteile der Nanopartikel (np) innerhalb der Basissalzschmelze (fl) ist es erforderlich, Systeme zu erzeugen, die ein entsprechendes Verhältnis 'Nanopartikel in Salzschmelze' besitzen. Abbildung 34 zeigt schematisch die Vorgehensweise zur Erzeugung eines



**Abbildung 34:** Schemazeichnung der equilibrierten  $\text{KNO}_3$ -Schmelze, aus der alle Ionen innerhalb einer zentralen Kugel mit Radius  $r_{\max}$  entfernt werden und in das anschließend ein hydroxiliertes Silica-Partikel gesetzt wird. Der Radius  $r_{\text{np}}$  gibt denjenigen des nicht hydroxilierten Silica-Partikels an. Da die Oberflächenausdehnung der Hydroxylgruppen statistisch ist, die Länge  $r_{\text{SiOH}}$  aber nicht überschreitet, kann es lokal zu einem Dichteungleichgewicht kommen; es kann jedoch nicht passieren, dass sich Hydroxylgruppen und Ionen der Salzschmelze überschneiden, was zu Singularitäten in der Kraftberechnung und damit zu einem Abbruch der Simulation führen würde.

solchen Nanofluides. Die Idee dabei ist es, eine Salzschmelze zu erzeugen und aus dieser einen kugelförmigen Bereich auszuschneiden, in den im Anschluss das Silica-Partikel gesetzt wird. Bei vorgegebener Dichte  $\rho_{\text{fl}} = M_{\text{fl}}/L^3 = Nm_{\text{fl}}/L^3$  ergibt sich für eine gegebene Boxlänge  $L$  die Anzahl  $N$  der zu erzeugenden K- und  $\text{NO}_3$ -Partikel mit der Masse  $m_{\text{fl}} = 101.1 \text{ u}$ . Nun soll  $N$  so gewählt werden,

dass sich im Nanofluid der Massenanteil  $w_{\text{np}}$  einstellt. Aus der mittleren und rechten Skizze in der Abbildung, lässt sich ablesen, dass für die Gesamtmassen

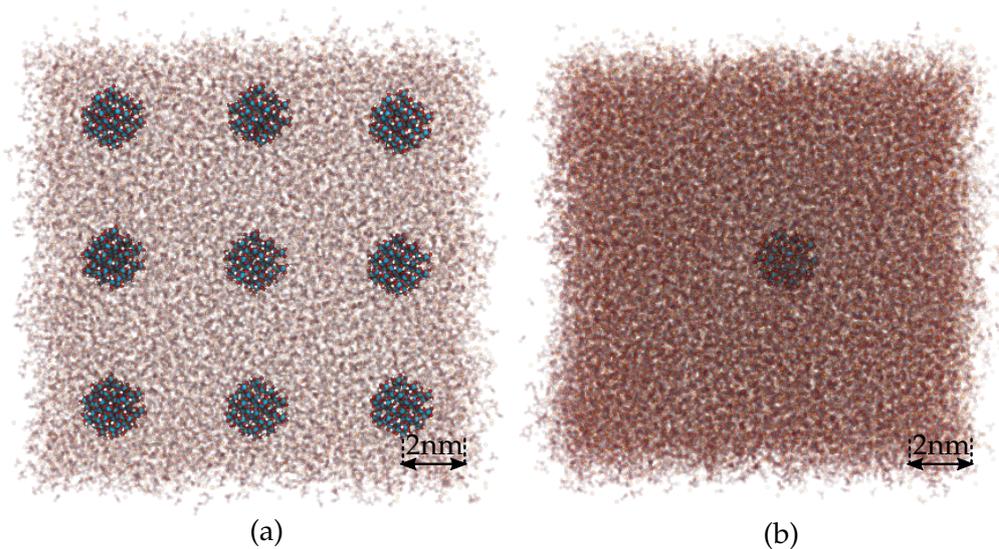
$$M_{\text{np}} = \rho_{\text{np}} \frac{4\pi}{3} r_{\text{max}}^3 \quad \text{und} \quad M_{\text{fl}} = \rho_{\text{fl}} \left( L^3 - \frac{4\pi}{3} r_{\text{max}}^3 \right)$$

gelten muss. Das Einsetzen der Definition der Massenanteile (12) liefert

$$N = \frac{4\pi}{3m_{\text{fl}}} r_{\text{max}}^3 - \frac{M_{\text{np}}}{m_{\text{fl}}} \frac{1 - w_{\text{np}}}{w_{\text{np}}} \quad \text{und} \quad \frac{L}{r_{\text{max}}} = \left[ \frac{4\pi}{3} \left( 1 + \frac{\rho_{\text{np}}}{\rho_{\text{fl}}} \frac{1 - w_{\text{np}}}{w_{\text{np}}} \right) \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (16)$$

wobei die zweite Gleichung der Überprüfung dient, ob das erzeugte System den entsprechenden Massenanteil besitzt. Wird nun also eine solche Salzschnmelze erzeugt<sup>1</sup>, so lässt sich diese im NPT auf eine Dichte bringen, die etwas niedriger sein sollte, als die der reinen Salzschnmelze. Das hat den Grund, dass nach dem Entfernen des Kugelvolumens, in das das Silica-Partikel eingefügt werden soll, in fast allen Fällen kein Ladungsungleichgewicht vorliegt, da entweder zu viele K oder NO<sub>3</sub><sup>2</sup> Ionen entfernt werden. Die Gesamtladung des Systems muss im Anschluss wieder neutralisiert werden. Zu diesem Zweck werden nach Einsetzen des equilibrierten Silica-Partikels diejenigen Teilchenarten in das System eingesetzt, die für einen Ausgleich der Ladung erforderlich sind. Die Positionen dieser Teilchen werden mithilfe des Monte-Carlo-Verfahrens so gewählt, dass das System sich nicht sehr weit von seinem Gleichgewichtszustand entfernt, wodurch es anderenfalls instabil würde. Hier zeigt sich auch der Vorteil bei der Wahl der geringeren Dichte als derjenigen der reinen Salzschnmelze, da auf diese Weise mehrere Positionen vorliegen, an die ein Teilchen gesetzt werden kann. Zuletzt werden die so erzeugten Systeme im NPT equilibriert, auf eine hohe Temperatur (hier  $T_{\text{max}} = 1000 \text{ K}$ ) aufgeheizt und wieder auf die Zieltemperatur abgekühlt, da sich gezeigt hat, dass komplexe Systeme dieser Art mitunter metastabile Mikrozustände erreichen können, die sie entweder erst nach vielen Simulationsschritten oder bei hohen Temperaturen verlassen. Abbildung 35 zeigt zwei derart erzeugte Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht. Eine lineare Änderung des Massenanteils korrespondiert zu einer linearen Änderung des Volumens; damit ist die Gesamtteilchenzahl des Simulationsvolumens in dritter Potenz vom Massenanteil abhängig. Aus diesem Grund lassen sich nicht beliebig kleine Massenanteile ohne erheblichen zeitlichen Aufwand untersuchen<sup>3</sup>. Die verwendeten Nanopartikel besitzen einen Radius von  $r_{\text{np}} = 9 \text{ \AA}$  und sind damit die kleinsten, die ein physikalisch sinnvolles Verhalten reproduzieren. Es werden Massenanteile im Bereich zwischen 0.0025 und 0.4 verwendet; die Einschränkung auf dieses Intervall lässt sich durch die experimentellen

- 
- 1 Dies geschieht, indem jeweils  $\lceil \sqrt[3]{N} \rceil^3$  K- und NO<sub>3</sub>-Partikel auf einem sc-Gitter erzeugt werden, das um eine halbe Gitterlänge in jeder Richtung gegeneinander verschoben ist. Daraufhin werden, bis auf  $N$  zufällig ausgewählte, alle Partikel gelöscht. Auf diese Weise entsteht ein Basissalzesystem, das keine zu großen Löcher aufweist und die gewünschte Anzahl an Partikeln enthält.
  - 2 Dies ist der häufigere Fall, da diese Partikel als Moleküle eine räumliche Ausdehnung besitzen.
  - 3 Bei der Verwendung von Nachbarschaftslisten ist der zeitliche Aufwand der arithmetischen Operationen proportional zur Teilchenzahl (siehe Unterabschnitt 19.4.1).



**Abbildung 35:** (a) zeigt eine equilibrierte Systemkonfiguration mit einem Massenanteil von  $w_{np} = 0.05$  und die Simulationszelle ist umgeben von ihren periodischen Kopien. Der Massenanteil in (b) liegt bei  $w_{np} = 0.0025$ , wobei keine Replikate der Simulationsbox abgebildet sind. Die Silica-Partikel besitzen einen Radius von  $r_{np} = 9 \text{ \AA}$ . Die Dichte des Basisfluides unterscheidet sich in beiden Fällen nicht messbar, die unterschiedliche Schattierung liegt in der Breite des Schnittbildes begründet.

Resultate stützen, in denen ein Maximum der Wärmekapazität häufig bei  $w_{np} \sim 0.01$  gefunden wird. Die Verwendung eines einzelnen Nanopartikels anstelle einer Vielzahl von Replikaten hat praktische Gründe, die aus dem Genannten resultieren. Zu kleine Partikel, mit denen sich das Systemvolumen reduzieren ließe, würden zu unphysikalischem Verhalten führen und die Vielfältigkeit des Systemvolumens mit entsprechend großen Partikeln würde einen unverhältnismäßig großen zeitlichen Aufwand darstellen. Darüber hinaus zeigen experimentelle Studien, dass die Nanopartikel aggregieren, was vermutlich dazu beiträgt, dass die gemessenen Wärmekapazitäten des Nanofluides unterschiedlicher Experimentatoren so starke Abweichungen aufweisen. Diese Aggregation ist ein Prozess, der in dieser Arbeit nicht untersucht werden soll und es mit den verwendeten Methoden aufgrund der begrenzten Statistik und der zeitlichen Skala, in der er abläuft, auch nicht kann.

Des Weiteren ist zu beachten, dass die Interpolation von Massenanteilen oberhalb von  $w_{np} \sim 0.4$  und dem reinen Silica-Partikel also  $w_{np} \rightarrow 1$  nicht mit diesem Verfahren möglich ist. Zum einen liegt das daran, dass mit den sphärischen Partikeln ein solcher Zustand innerhalb eines kubischen Volumens nicht erreicht werden kann, auch der  $\beta$ -Cristobalit-Einkristall weist wesentlich unterschiedliche Eigenschaften zu den Nanopartikeln auf [45]. Zum anderen kann man sich klar machen, dass bei hohen Massenanteilen die Salzmoleküle in einer metastabilen Phase an den Oberflächen der Silica-Partikel adsorbieren und desorbieren, woraufhin im Falle der Adsorption Translationsbewegungen

zu oszillatorischen würden. Daraufhin gewänne das System Wärmekapazität, die durch das semiklassische Kraftfeld weder hinreichend beschrieben ist noch derjenigen der zu betrachtenden flüssigen Phase entspricht.

### 12.3 Analyse und Interpretation der Simulationsresultate

Eine Molekulardynamikcomputersimulation des, wie vorab beschrieben hergestellten Nanofluides mit unterschiedlichen Massenanteilen an Silica führt zu unterschiedlichen Resultaten bei der Bestimmung der isochoren Wärmekapazität. Es werden Silica-Nanopartikel mit dem Radius  $9 \text{ \AA}$  in Abhängigkeit ihres Massenanteils untersucht. Mithilfe der Fluktuationsformeln und der Quantenkorrekturformel

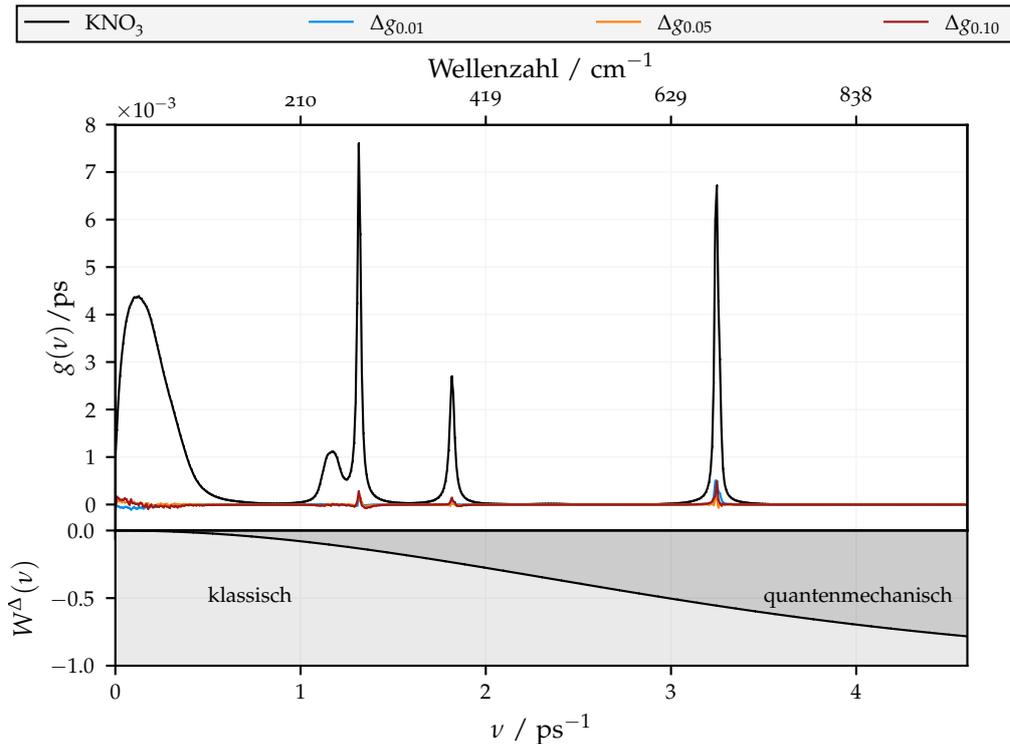
$$\begin{aligned} \kappa_T^{\text{flukt.}} &= \frac{\beta}{V} \langle \delta V^2 \rangle & \alpha_p^{\text{flukt.}} &= \frac{k_B \beta^2}{V} \langle \delta V \delta H \rangle \\ c_p^{\text{flukt.}} &= \frac{k_B}{M} \beta^2 \langle \delta H^2 \rangle & c_V^{\text{thermo.}} &= c_p - \frac{T}{\rho} \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T} \\ c_V^{\text{kl.}} &= \frac{k_B}{M} \beta^2 \langle \delta E^2 \rangle & \Delta c_V &= \frac{k_B}{M} \int_0^\infty d\omega g(\omega) \left( \frac{u^2 e^u}{(e^u - 1)^2} - 1 \right) \\ u &\equiv \beta \hbar \omega \end{aligned}$$

lassen sich die Antwortkoeffizienten des Nanofluides bestimmen. Für die Massenanteil abhängigen Resultate ist eine Temperatur von  $700 \text{ K}$  gewählt.

Wie auch für das Basissalz und die Silica-Partikel lohnt sich die Betrachtung des Geschwindigkeitsspektrums des Systems. Aufgrund der wesentlich geringeren Masse der Nanopartikel, deren spektrale Verteilungen sich innerhalb des gegebenen Massenanteils nicht messbar ändern, ist dieser Anteil nicht berücksichtigt. Stattdessen wird die Änderung der Spektren von  $\text{KNO}_3$  in Abhängigkeit des Massenanteils von Silica untersucht. Zu diesem Zweck sind in Abbildung 36 die Differenzspektren

$$\Delta g(\omega) \equiv g_{w_{\text{np}}}^{(\text{nf})}(\omega) - g^{(\text{fl})}(\omega)$$

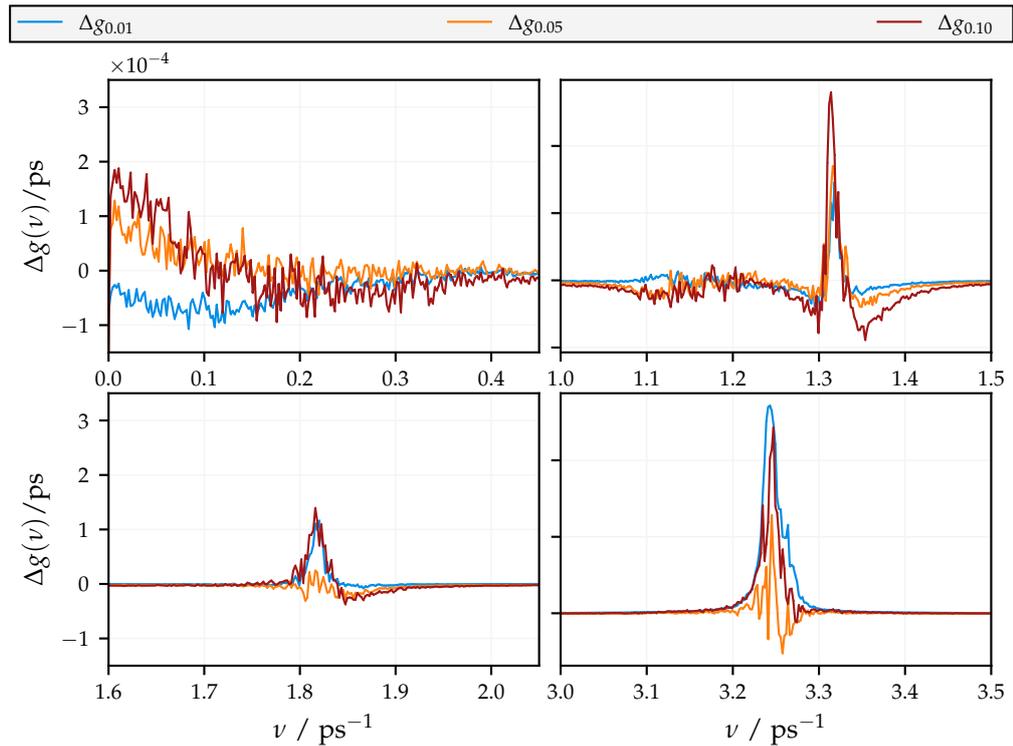
von Nanofluid (nf) und Basisfluid (fl) gezeigt. Zusätzlich dazu ist das Geschwindigkeitsspektrums des Basissalzes  $\text{KNO}_3$  selbst zu sehen. Dies ermöglicht einen Überblick über die Größenordnung des Effektes. Auch hier fällt das eher breite Maximum im Bereich niedriger Frequenzen auf, das den kollektiven Moden hoher Wellenlängen mit klassischen Translations- und Rotationsbewegungen entspricht. Bei höheren Frequenzen finden sich schmalere Maxima, die den molekularen Moden entsprechen. Ein Vergleich mit Abbildung 25 zeigt, dass das erste Maximum oberhalb von  $1 \text{ ps}^{-1}$ , für welches die Differenzspektren kein extremales Verhalten aufweisen, durch Moden der Stickstoffatome dominiert



**Abbildung 36:** Das Geschwindigkeitsspektrum  $g(\nu)$  ist gegen die Frequenz  $\nu = \omega/2\pi$  innerhalb des Bereichs aufgetragen, in dem Oszillationen auftreten. Gezeigt ist das Spektrum des reinen  $\text{KNO}_3$ -Systems, das der Aufsummierung der Spektren aus Abbildung 25 entspricht. Gezeigt sind die davon abgezogenen Spektren der K- und  $\text{NO}_3$ -Ionen von Nanofluiden unterschiedlicher Massenanteile. Der darunter liegende Plot zeigt den temperaturabhängigen Korrekturfaktor  $W^\Delta(\nu)$ , der zur Bestimmung der Quantenkorrekturen verwendet wird. Es handelt sich um Mittelungen aus vier Simulationsläufen.

sind. Darüber hinaus sind vier Bereiche erkennbar, in denen das Hinzufügen der Silica-Partikel etwas an den Moden des Basissalzes verändert. Abbildung 37 zeigt diese Bereiche höher aufgelöst. Betrachtet man zunächst das obere linke Feld der niedrigen Frequenzen, so fällt auf, dass für den geringsten betrachteten Massenanteil  $w_{\text{np}} = 0.01$  ein negativer Wert vorliegt, für die beiden größeren Massenanteile ist der Wert positiv. Demzufolge liegt ein Überschuss niederfrequenter Moden für hinreichend große Massenanteile vor. Im Bereich höherer Moden kehrt sich diese Beobachtung um; Das Differenzspektrum des  $w_{\text{np}} = 0.01$  Nanofluides weist einen größeren positiven Bereich auf, als es die anderen beiden Nanofluide tun.

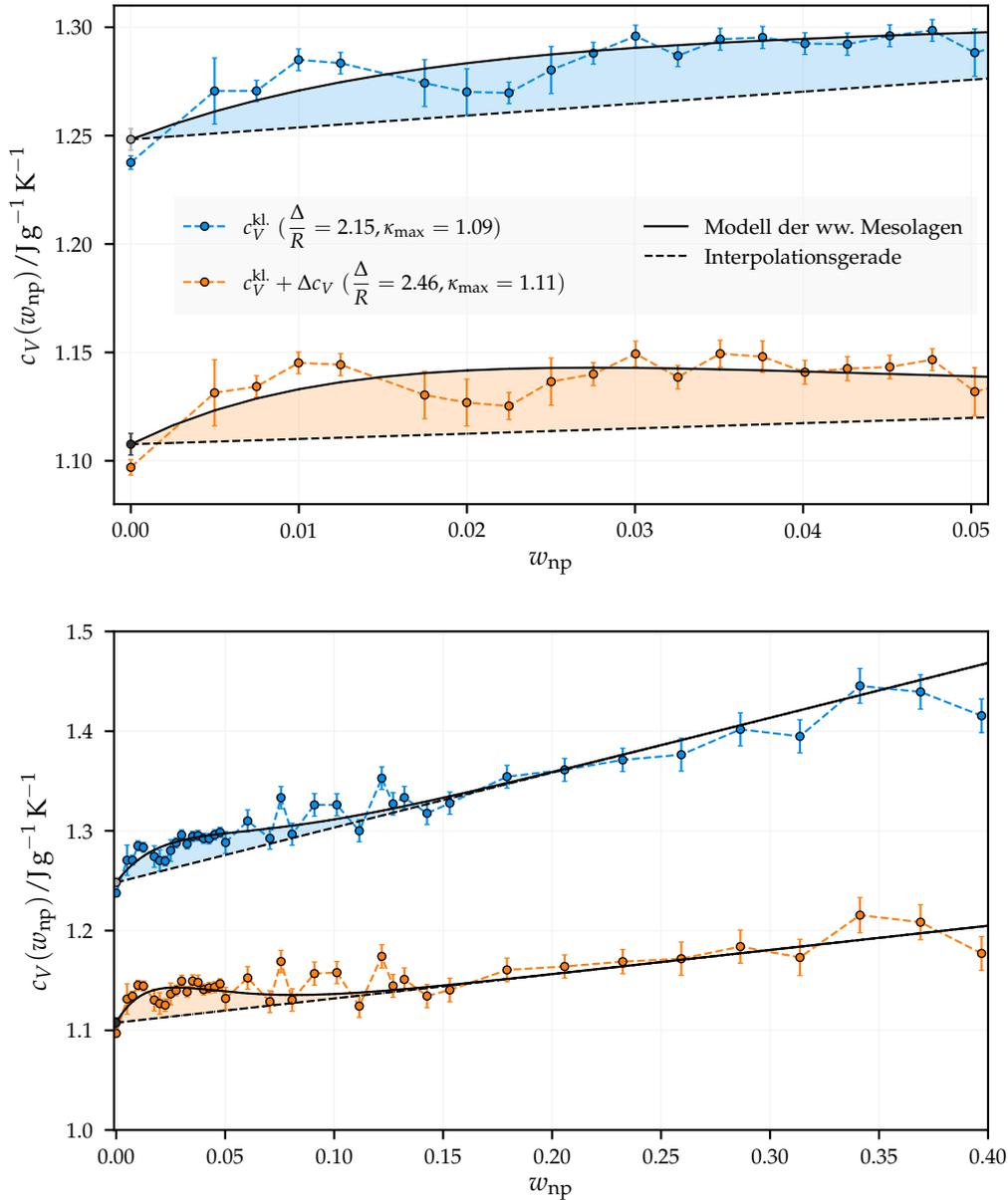
Mithilfe dieser Geschwindigkeitsspektren lassen sich die Quantenkorrekturen für die isochore Wärmekapazität  $c_V$  in Abhängigkeit des Massenanteils bestimmen. Eines der wesentlichen Resultate dieser Untersuchung zeigt Abbildung 38; equilibrierte Nanofluide unterschiedlicher Massenanteile werden im kanonischen Ensemble simuliert und deren isochore Wärmekapazitäten bestimmt. Dies geschieht in gleicher Weise wie auch für das Basissalz, wobei jedoch der



**Abbildung 37:** Die Differenzspektren  $\Delta g(\nu)$  aufgetragen gegen die Frequenz  $\nu = \omega/2\pi$  für ausgewählte Frequenzbereiche. Diese entsprechen denen aus Abbildung 36.

Zeitraum, innerhalb dessen die Fluktuationen der inneren Energie bestimmt werden, bei  $t = 500$  ps liegt. Mithilfe einer linearen Interpolation (lin.) der Daten<sup>4</sup> bei  $w_{np} = 0, [0.05, 0.4]$  lassen sich mit  $c_V^{lin.}(w_{np}) = c_{V,np}w_{np} + c_{V,fl}(1 - w_{np})$  die Wärmekapazitäten  $c_{V,fl}^{kl.} = 1.238 \pm 0.004$  J/gK und  $c_{V,np}^{kl.} = 1.584 \pm 0.006$  J/gK respektive  $c_{V,fl}^{qm.} = 1.093 \pm 0.003$  J/gK und  $c_{V,np}^{qm.} = 1.134 \pm 0.015$  J/gK für den klassischen und den Fall bei Berücksichtigung von Quantenkorrekturen interpolieren. Die Dichte des  $\text{KNO}_3$ -Basissalzes liegt bei  $\rho_{\text{KNO}_3} = 1.73 \pm 0.02$  g/cm<sup>3</sup>, was sich aus der vorangegangenen Untersuchung des Reinsystems ergibt. Das Modell der wechselwirkenden Mesolagen ist mit den freien Parametern  $\Delta/R$  und  $\kappa_{\max}$  an die klassischen und die quantenmechanisch korrigierten Daten angefitet und liefert die in der Legende gezeigten Fitresultate. Die Wahl von  $\kappa_{\min} = 1$  liegt nahe, da nur bei diesem Wert und  $\kappa_{\max} = 1$  der Formalismus zur linearen Gesetzmäßigkeit  $c_V^{lin.}(w_{np})$  kollabiert. Die Ergebnisse in Abbildung 38 zeigen eine deutlich erkennbare Erhöhung von  $c_V$  über die lineare Interpolation hinaus, wobei die Quantenkorrekturen für eine lineare Stauchung der Werte und eine Abnahme der Steigung verantwortlich sind. Im Vergleich zu den experimentellen Daten aus Abschnitt 12.1 fällt auf, dass sich die Erhöhung über einen weiteren Bereich erstreckt und ein weniger eindeutiges Maximum von  $\sim 3\%$  über der linearen Interpolation besitzt. Diese Experimente zeigen außerdem kaum eine Abweichung der linearen Interpolation und des Modells

<sup>4</sup> Der Bereich, in dem das Maximum der Wärmekapazität gefunden wird, ist ausgelassen.



**Abbildung 38:** Spezifische isochore Wärmekapazität  $c_V(w_{\text{np}})$  in Abhängigkeit des Massenanteils  $w_{\text{np}}$  des Nanopartikels für zwei unterschiedliche Bereiche auf der x-Achse. Die Interpolation der Daten wird mithilfe des linearen Modells und dem der wechselwirkenden Mesolagen (13) durchgeführt, wobei der Unterschied beider durch den farblichen Bereich kenntlich gemacht ist. Gezeigt sind Mittelwerte der klassischen Resultate von acht Simulationsläufen mit deren Standardfehlern und die Quantenkorrektur.

der wechselwirkenden Mesolagen über einen Massenanteil von 0.05 hinaus. Anhand des Parameters  $\Delta/R$  lässt sich die Größe der Mesolage auf  $\Delta \sim 20 \text{ \AA}$  abschätzen. Ein Wert, der weit unterhalb der experimentell gemessenen Werte in Tabelle 5 liegt. Vergleicht man dies mit der Ausdehnung der Simulationsbox, so liegt keine Überlagerung der Mesolage unterhalb eines Massenanteils

von  $w_{np} = 0.2$  vor. Der Unterschied zur linearen Interpolation ist jedoch über einen wesentlich weiteren Massenanteilbereich vertreten. Da es sich bei den benachbarten Nanopartikeln um periodische Bilder handelt, ist es technisch nicht möglich, dass sich Nanopartikel einander nähern können. Da diese Situation experimentell nicht realisiert ist und die Größen der Nanopartikel dort nur innerhalb bestimmter Größenordnungen liegen können, besteht hier die Möglichkeit, fehlerhafte Resultate zu produzieren. Ersteres lässt sich jedoch ausschließen. Dazu werden Simulationsboxen, die Nanopartikel enthalten, in jede Raumrichtung repliziert, und am neuen System wird die Wärmekapazität gemessen. Es zeigt sich, dass innerhalb des Fehlerbereiches für mehrere Beispielsysteme<sup>5</sup> kein abweichender Effekt auf die Wärmekapazität zu sehen ist. Die zweite Begründung findet sich darin, dass sich Nanopartikel im Experiment gegenseitig annähern können, woraufhin die Grenzschicht von mehreren, in der Nähe befindlichen Nanopartikeln erzeugt werden kann. Ein weiterer Hinweis auf das Maximum der Wärmekapazität bei niedrigen Massenanteilen lässt sich im Frequenzspektrum des Nanofluides vermuten. Geht man dazu davon aus, dass innerhalb der induzierten Grenzschicht die Bewegung einzelner Ionen aufgrund ihrer Ladung gehemmt ist, so würde sich dies im Niederfrequenten (klassischen) Bereich zeigen. Abbildung 37 zeigt für die Nanofluides mit unterschiedlichem Massenanteil, dass dies nicht der Fall ist. Das Geschwindigkeitsspektrum weist in allen Fällen keinen nennenswerten Unterschied auf, wobei jedoch unter Berücksichtigung der vorangegangenen Betrachtungen darauf zu achten ist, dass die Grenzschicht eine große räumliche Ausdehnung besitzt, woraufhin auch kleine Variationen der erlaubten Geschwindigkeiten der Ionen integriert über die gesamte Grenzschicht einen nennenswerten Einfluss haben können.

Eine weitere Besonderheit tritt im Zusammenhang mit der linearen Interpolation der Daten auf. Wenn man diese mit einer linearen Funktion zwischen den Wärmekapazitäten von  $\text{KNO}_3$  und dem isolierten Silica vergleicht, so fällt auf, dass  $c_V$  einen bis zu 10 % höheren Wert annimmt. Dies deutet darauf hin, dass im Nanofluid ein zweiter Effekt auftritt, auf den schon im Zusammenhang mit der Erzeugung des Nanofluides eingegangen wurde. Führt man die Erhöhung der Wärmekapazität für hohe Massenanteile darauf zurück, so lässt es sich erklären, dass Translationsbewegungen in zusätzliche Vibrationsmoden konvertiert werden, weil lokale Dichtemodulationen der Flüssigkeit zwischen den Nanopartikeln erzeugt werden. Infolge des Potentials an der Oberfläche des Partikels entsteht somit eine höhere Strukturierung der Flüssigkeitspartikel. Im Rahmen der Phononentheorie für Flüssigkeiten (Unterabschnitt 18.2.4 im Theorieteil) lässt sich dies durch eine hydrodynamische Verhärtung der Salzschmelze infolge der Anwesenheit der Nanopartikel verstehen, die zu einer Abnahme der Frenkel-Frequenz führt. Eine erneute Betrachtung der Differenzenspektren aus Abbildung 37 zeigt, dass dies im Falle von  $w_{np} = 0.01$  dominierend durch die Moden im Frequenzbereich um  $1.8 \text{ ps}^{-1}$  und dem Bereich um  $3.25 \text{ ps}^{-1}$

<sup>5</sup> Bei einer einfachen Replikation in jeder Raumrichtung erhöht sich die Simulationsdauer entsprechend um ein Vielfaches.

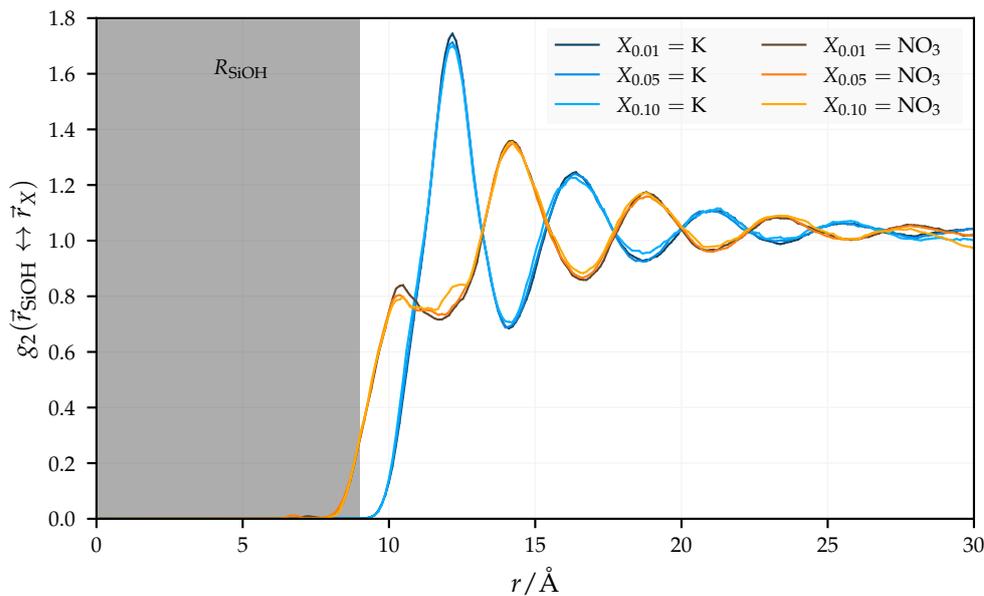
verursacht wird, wohingegen für die größeren Massenanteile ein wesentlicher Beitrag aus dem niedrigen inversen Frequenzbereich stammt.

Eine weitere Größe, die Strukturinformationen liefert, ist die Paarverteilungsfunktion  $g_2(\vec{r})$ , die in Kapitel 18.1.2 hergeleitet wird. Im Falle einer isotropen Verteilung von Teilchen gilt  $g_2(\vec{r}) = g_2(r)$  und die Paarverteilungsfunktion wird zur radialen Verteilungsfunktion. Da wegen der periodischen Randbedingungen zwischen dem Schwerpunkt des Silica-Partikels  $\vec{r}_{\text{SiOH}}$  und mindestens der halben Boxlänge der Simulationsbox kein weiteres solches Partikel auftaucht, ist die Isotropie der umgebenden ionischen Flüssigkeit aus  $\text{K}^+$  und  $\text{NO}_3^-$  gewährleistet, weil die Winkelabhängigkeit der Ionen zufällig ist und damit aufgrund der Beweglichkeit selbiger im zeitlichen Mittel verschwindet. Unterteilt man den Abstand der Teilchen in Kugelschalen mit Radius  $r_{\text{bin}}$ , so gilt

$$g_2(r) \simeq \frac{r_{\text{max}}^3}{3r^2 N_{\text{ges}}} \frac{N(r + r_{\text{bin}}) - N(r)}{r_{\text{bin}}},$$

gemäß (41).  $r_{\text{max}}$  ist der maximale Radius der Kugel und  $N_{\text{ges}}$  die Anzahl der Teilchen innerhalb dieses Radius. Der Zähler  $N(r + r_{\text{bin}}) - N(r)$  gibt an, wie viele Partikel sich im Intervall  $[r, r + r_{\text{bin}}]$  befinden. Dies lässt sich in der Simulation durch Histogrammierung über viele Zeitschritte ermitteln. In Abbildung 39

*Radiale Verteilungsfunktion der Nanofluide*



**Abbildung 39:** Radiale Verteilungsfunktion  $g_2(r)$  für Nanofluide mit den Massenanteilen  $w_{np} = 0.01, 0.05, 0.10$  und dem Radius von  $R_{\text{SiOH}} = 9 \text{ Å}$ . Die Anzahl der verwendeten Bins ist zu  $n_{\text{bins}} = 250$  gewählt. Die radiale Verteilungsfunktion ist in zwei Bereiche unterteilt. Der schattierte Bereich  $R_{\text{SiOH}}$  entspricht der Ausdehnung der Siliziumdioxidkugel ohne Hydroxylgruppen. Zur Verbesserung der Statistik sind vier Systeme mit gleichen Makroparametern aber zufällig in Bezug auf die Startkonfiguration erzeugt, deren radiale Verteilungsfunktionen gemittelt sind.

sind radiale Verteilungsfunktionen mit Abständen vom Masseschwerpunkt des Silica-Partikels zu Molekülen der Salzschnmelze gezeigt, bei denen der Massenanteil der Silica-Partikel variiert sind. Zur Ermittlung dieser Abstände müssen die Systeme tatsächlich in jede euklidische Richtung repliziert werden, woraufhin auch das Verhalten der Salzionen bei großen Massenanteilen und großen Abständen betrachtet werden kann und eine bessere Statistik ermöglicht wird.

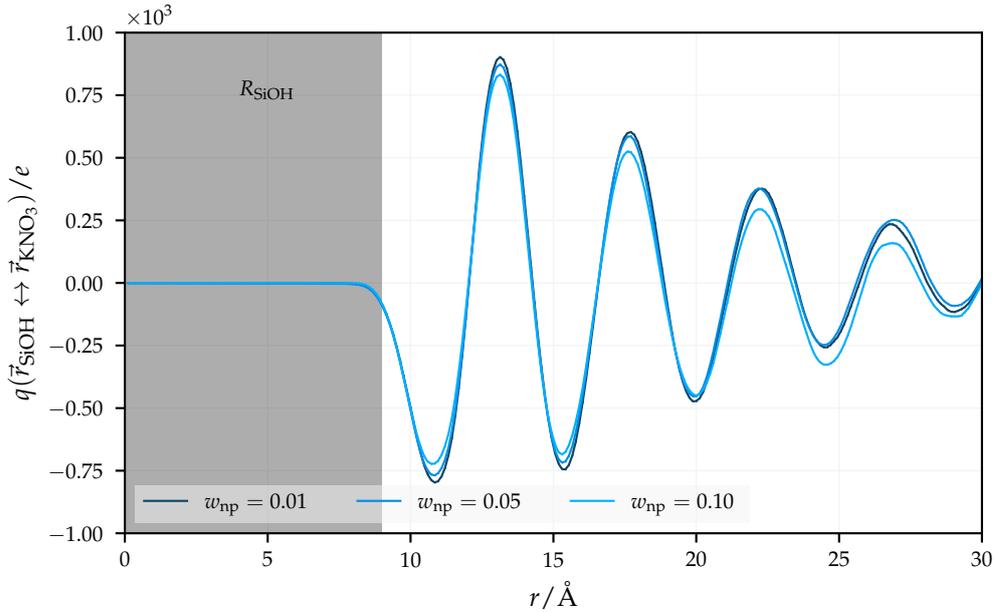
Es zeigt sich, dass eine mittlere Strukturierung auftritt. Die Nitrationen lagern sich an den Oberflächen der Silica-Partikel an und verleihen ihnen dadurch eine Nettoladung. Diese führt dazu, dass sich die entgegengesetzt geladenen Kaliumionen im Mittel vermehrt in einer Kugelschale darum herum aufhalten. Dieser Effekt setzt sich nun immer weiter abgeschwächt nach außen hin fort. Die Erklärung dafür ist geometrischer Art, da sich zwischen den Hydroxylgruppen entweder ein positiv oder ein negativ geladenes Ion befinden kann, welches dann ein Ion mit der entgegengesetzten Ladung anzieht, woraufhin sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit beider Spezies hier erhöht.

Vergleicht man nun die gewählten Massenanteile miteinander, die durch die Helligkeit der Farben repräsentiert sind, so fällt auf, dass auch hier ein struktureller Unterschied besteht. Dieser ist jedoch verhältnismäßig schwach ausgeprägt. Um ihn besser sichtbar zu machen, lässt sich die Identität

$$q(r) = \sum_{i=1}^n N_i(r) q_i = 3 \sum_{i=1}^n \frac{N_{i,ges}}{R^3} q_i \int_0^r dr' r'^2 g_{2,i}(r')$$

zur Hilfe nehmen, die es mithilfe der radialen Verteilungsfunktion ermöglicht, die Gesamtladung der Teilchenspezies  $n$  in Abhängigkeit des Abstandes darzustellen. Abbildung 40 zeigt das mittlere radiale Verhalten der Ladungen in der Salzschnmelze. Für geringere Massenanteile liegt eine stärkere Anlagerungsaffinität an die Silica-Partikel vor, woraufhin höhere Diskrepanzen im Nahbereich zu beobachten sind. Im Fernbereich erhält die Gesamtladung für  $w_{np} = 0.10$  einen leichten Versatz in negative Richtung. Da die Ausdehnung der Simulationsbox eines einzelnen Nanopartikels und damit der Abstand derselben in diesem Fall bei  $L = 3.8$  nm liegt, ist dies durchaus verständlich. Die Salzionen werden bereits durch die Ladungsverteilung um die Nachbarpartikel beeinflusst und somit für alle Massenanteile abgeschwächt und für große Massenanteile zusätzlich verschoben. Diese Strukturierung lässt sich auch in experimentellen Situationen finden, bei denen benachbarte Partikel sich innerhalb eines Basisfluides befinden [71]. Es handelt sich jedoch bei den Partikeln um die kleinsten, die physikalisch sinnvoll sind. Experimentell ist diese Situation anders, und die Partikel sind um ein Vielfaches größer und variieren stärker in Größe und Abstand, woraufhin eine schwächere Strukturierung zu erwarten ist.

Ein weiterer Zusammenhang, der sich aus experimentellen Resultaten aus [69] erschließt, wo die relative Vergrößerung der Wärmekapazität in flüssiger und in fester Phase gemessen ist, ist der folgende: Es zeigt sich, wie zuvor be-



**Abbildung 40:** Mittlere Ladungsverteilung  $q(r)$  von  $\text{KNO}_3$ , in dem sich Silica-Partikel mit dem Radius  $9 \text{ \AA}$  befinden. Die zugrunde liegenden radialen Verteilungsfunktionen entsprechen denen aus Abbildung 39.

merkt, dass im kristallisierten Nanofluid die Vergrößerung der Wärmekapazität schwächer ausfallen kann, als es in der Flüssigkeit der Fall ist. Die Phononentheorie von Flüssigkeiten liefert hier Indizien, dass dies weniger durch den Austausch von Teilchen, sondern vor allem durch transversale Phononen zu begründen ist.

### 12.3.1 Antwortkoeffizienten des isotherm-isobaren Ensembles

Bei den bisherigen Resultaten handelt es sich um solche, die im kanonischen Ensemble gewonnen werden können. Das isotherm-isobare Ensemble bietet jedoch die Möglichkeit, gleich mehrere Antwortkoeffizienten zu bestimmen. Es handelt es sich dabei um den isobaren Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_p$ , die isotherme Kompressibilität  $\kappa_T$  und die isobare Wärmekapazität  $c_p$ , die über die Beziehung

$$c_p - c_V = \frac{T \alpha_p^2}{\rho \kappa_T}$$

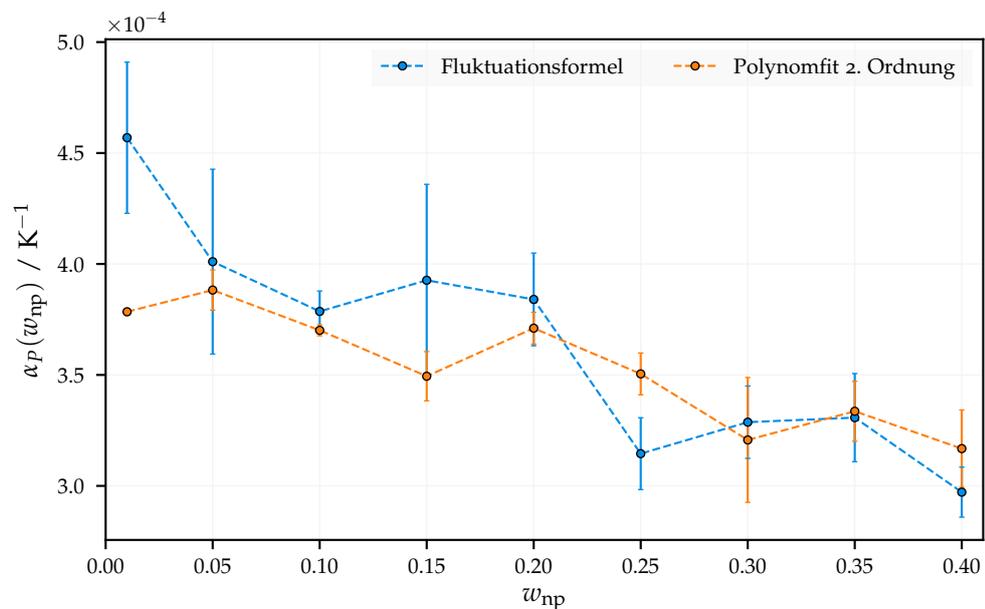
eine Verknüpfung zur isochoren Wärmekapazität besitzt. Da sämtliche Ausdrücke auf der rechten Seite der Gleichung positiv sind, ist die isobare Wärmekapazität größer als ihre isochore Entsprechung. Die Fluktuationsformeln zur Bestimmung dieser Antwortkoeffizienten finden sich in Tabelle 8. Wie auch bei der Untersuchung der  $\text{KNO}_3$ -Salzschmelze ist darauf zu achten, dass in einige dieser Fluktuationsausdrücke der Druck mit eingeht. Dieser unterliegt aufgrund der (im Vergleich zu experimentellen Systemen) niedrigen Teilchen-

zahl starken Schwankungen, die sich aus den Eigenschaften des Virials ergeben, das für die Bestimmung des Drucks ermittelt wird. Der verwendete Barostat des Shinoda-Shiga-Mikami Typs erzeugt das gewünschte Ensemble und sollte bei entsprechend größeren Systemen, die mit kleineren Druckfluktuationen, jedoch höheren Equilibrierungszeiträumen einhergehen, den erwarteten konstanten Druck produzieren. Aus diesem Grund wird für die Auswertung der Fluktuationsformeln im isotherm-isobaren Ensemble ein konstanter Druck vorgegeben, der dem Zieldruck des Barostaten entspricht.

Die Phononentheorie der Flüssigphase (Unterabschnitt 18.2.4 im Theorieteil) ermittelt für die isochore Wärmekapazität den Ausdruck

$$c_V \simeq \frac{3Nk_B}{M} \left[ \left(1 - \frac{r^3}{3}\right) (1 + \alpha_P T) - Tr^2 \left(1 + \frac{\alpha_P T}{2}\right) \frac{dr}{dT} \right],$$

in den der isobare Ausdehnungskoeffizient und die Frenkel-Frequenz  $\omega_F$  (und die Debyefrequenz  $\omega_D$ ) mit  $r = \omega_F/\omega_D$  eingehen. Ersterer ist somit auch für das Verständnis der isochoren Wärmekapazität in Flüssigkeiten von Bedeutung und lässt sich für die untersuchten Nanofluide gewinnen. Zur Bestimmung



**Abbildung 41:** Gezeigt sind zwei Messreihen des isobaren Ausdehnungskoeffizienten. Mithilfe der entsprechenden Fluktuationsformel lässt sich  $\alpha_P$  aus der Fluktuation des Volumens und der Enthalpie ermitteln. Darüber hinaus lässt sich die Größe auch aus einer nicht-Gleichgewichtssimulation der Dichte in Abhängigkeit der Temperatur ermitteln. Bei den Daten handelt es sich um Mittelwerte von vier unterschiedlichen Systemen mit dem entsprechenden Standardfehler.

der isobaren Ausdehnungskoeffizienten werden zwei unterschiedliche Verfahren verwendet. Es werden zu diesem Zweck Nanofluide unterschiedlicher Massenanteile erzeugt und über einen Zeitraum von 100 ps im NPT equilibriert. Im Anschluss werden diese Systeme über 25 ps auf 1000 K aufgeheizt und auf 600 K

abgekühlt und über weitere 25 ps bei dieser Temperatur belassen. Der isobare Ausdehnungskoeffizient ist definiert als die Änderungsrate des Volumens mit der Temperatur geteilt durch die Temperatur bei konstantem Druck. Damit lässt er sich bestimmen, indem erneut eine Erhitzung und Abkühlung des Systems durchgeführt wird; diesmal von 600 K auf 800 K auf 700 K mit einer Rate von  $0.4 \text{ K ps}^{-1}$ . Wählt man nun willkürlich<sup>6</sup> für die Volumenabhängigkeit den quadratischen Ansatz

$$V(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2,$$

dann ergeben sich nach Ableiten und Einsetzen in die Formel für den Ausdehnungskoeffizienten die Daten in Abbildung 41. Die andere oben angesprochene Herangehensweise ist die Verwendung der Fluktuationsformel

$$\alpha_P = \frac{k_B \beta^2}{V} \langle \delta V \delta H \rangle = \frac{k_B \beta^2}{V} [P_0 \langle \delta V^2 \rangle + \langle \delta E \delta V \rangle].$$

Die Verwendung dieser Fluktuationsformel nach Mittelung über 0.25 ns führt zu dem zweiten Datensatz in Abbildung 41,  $P_0$  ist dabei der Zieldruck des Barostaten. Eine vergleichsweise starke Abweichung der beiden Verfahren stellt man bei  $w_{np} = 0.01$  fest. Hier handelt es sich um große Systeme mit  $\sim 2.5 \cdot 10^4$  Partikeln, für die die Druckkontrolle durch den Barostaten zu Abweichungen der Fluktuationsbreite des Volumens führen kann. Die Daten zeigen eine lineare Abnahme von  $\alpha_P$  in Abhängigkeit des Massenanteils.

Mithilfe der thermodynamischen Formel

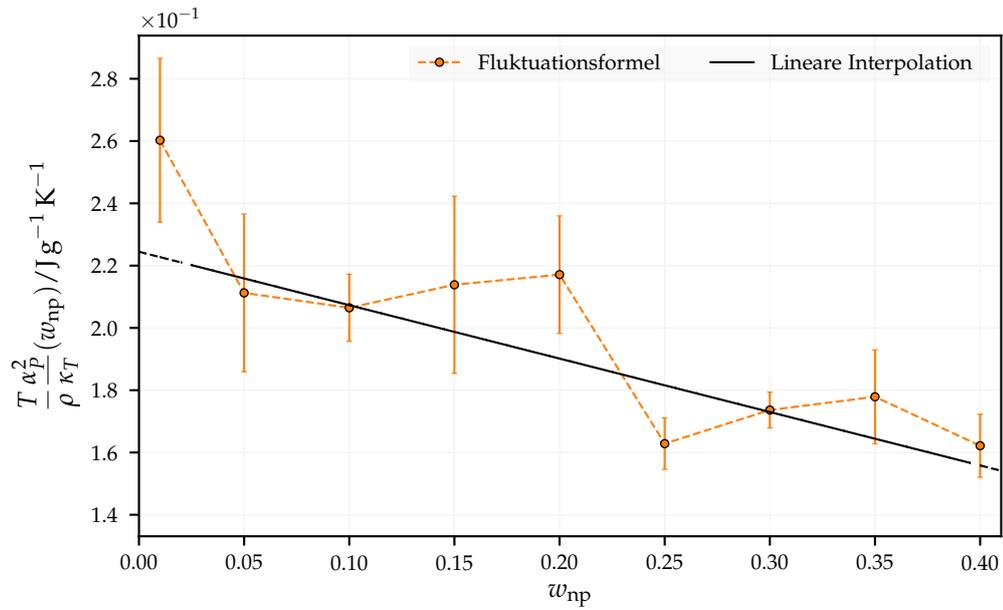
$$c_P - c_V = \frac{VT}{m} \frac{\alpha_P^2}{\kappa_T}$$

lässt sich der Unterschied zwischen isothermer und isobarer Wärmekapazität bestimmen. Des Weiteren kann mit der Fluktuationsformel

$$\kappa_T = \frac{\beta}{V} \langle \delta V^2 \rangle$$

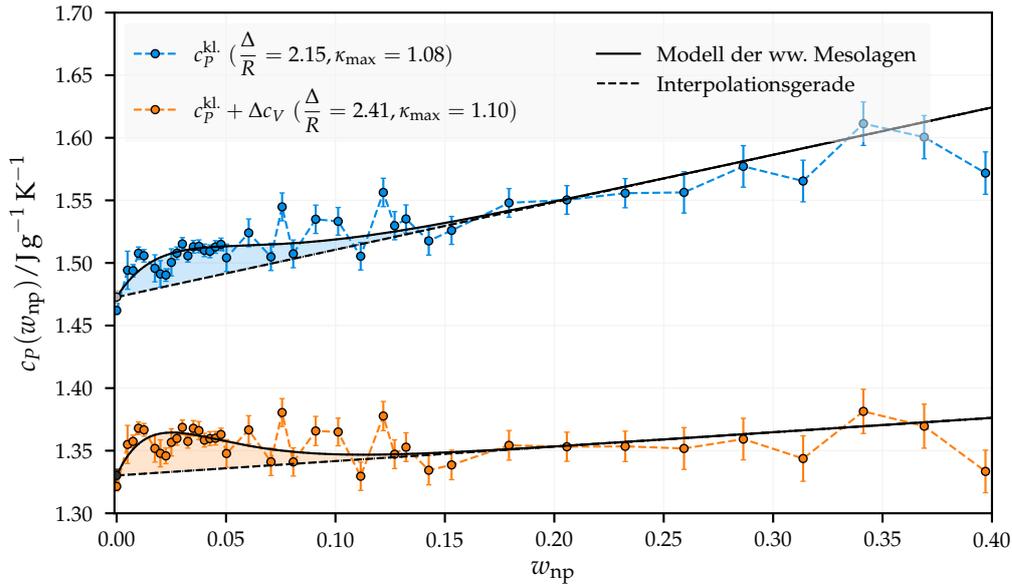
die isotherme Kompressibilität aus den Fluktuationen des Volumens bestimmt werden. Während die Daten aus Abbildung 41 durch eine quadratische Regressionsfunktion überprüft sind, ist dies für die Kompressibilität nicht ohne weiteres möglich, da der Druck wie zuvor angesprochen aufgrund seines Virialterms eine Größe ist, die um viele Größenordnungen stärker von Schwankungen betroffen ist als die Temperatur. Die Erzeugung von Systemen mit hinreichender Größe, um diesen Effekt auszugleichen, ist technisch nicht möglich und hinreichend hohe Druckunterschiede (von mehreren 1000 bar) würden das System sehr schnell in thermodynamische Bedingungen bringen, für die das Kraftfeld

<sup>6</sup> Abbildung 24 zeigt die Dichteabhängigkeit von der Temperatur für die Basissalzschmelze  $\text{KNO}_3$ . Es ist eine lineare Abhängigkeit mit einer leichten quadratischen Korrektur zu erkennen. Dieser Verlauf unterscheidet sich nicht von demjenigen des Nanofluides. Es sollte also legitim sein, in diesem Temperaturbereich auch das Volumen durch eine quadratische Funktion zu approximieren.



**Abbildung 42:** Differenz  $c_p - c_v$ , die aus den Fluktuationsgrößen  $\alpha_p$  und  $\kappa_T$  bestimmt ist.

nicht ausgelegt ist. Da jedoch die Fluktuationsbreite des Volumens bereits in den isobaren Ausdehnungskoeffizienten eingeht, ist davon auszugehen, dass der systematische Fehler bei der Bestimmung der Kompressibilität gleich groß oder kleiner ist als im Falle des Ausdehnungskoeffizienten. Abbildung 43 zeigt die spezifische isobare Wärmekapazität des Nanofluides. Aufgrund der Überschätzung von  $\alpha_p(w_{np})$  im Bereich niedriger Massenanteile, und damit hoher Systemgrößen, sind die Daten für  $c_p(w_{np})$  nicht mithilfe der entsprechenden Fluktuationsformel bestimmt. Qualitativ ist beim Vergleich der Daten für die isochore und isobare Wärmekapazität kein Unterschied festzustellen. Hier liegt eine Erhöhung der Werte um 3% über die lineare Interpolation hinaus im Bereich vergleichbarer Massenanteile vor. In diesem Intervall liegen die Quantenkorrekturdaten darüber hinaus in der Nähe experimenteller Messwerte.



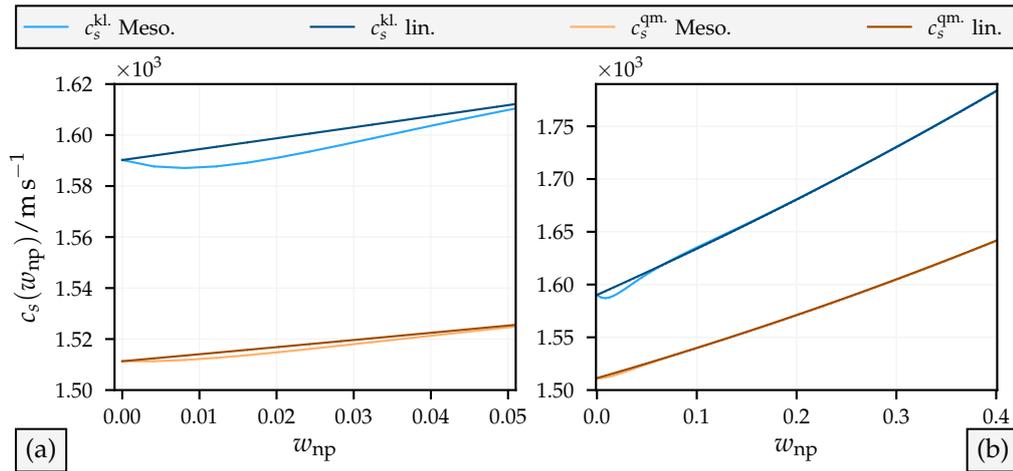
**Abbildung 43:** Spezifische isobare Wärmekapazität  $c_p(w_{np})$  in Abhängigkeit des Massenanteils  $w_{np}$  des Nanopartikels. Zur Bestimmung der Werte sind die Daten aus Abbildung 38 mit dem Ergebnis der Regression der Daten aus Abbildung 42 verrechnet. Die Interpolation der Daten ist, wie auch für die isochore Wärmekapazität, mithilfe des linearen Modells und dem der wechselwirkenden Mesolagen (13) durchgeführt.

Zur Interpretation der Daten ist anzumerken, dass die endliche Ausdehnung der Simulationsbox insbesondere bei hohen Massenanteilen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss hat. Die Schallgeschwindigkeit innerhalb einer Flüssigkeit lässt sich mithilfe der Newton-Laplace-Beziehung

$$c_s = \frac{1}{\sqrt{\rho \kappa_S}} = \frac{1}{\alpha_P} \sqrt{\frac{c_P c_P - c_V}{c_V T}} \quad \text{mit } \kappa_S = \kappa_T - \frac{T}{\rho} \frac{\alpha_P^2}{c_P}$$

bestimmen [72], wobei  $\kappa_S$  der adiabatischen Kompressibilität entspricht. Die Autoren dieser Veröffentlichung ermitteln darüber hinaus die Schallgeschwindigkeit unterschiedlicher Nitratsalzschnmelzen in Abhängigkeit der Temperatur, wobei die für  $\text{KNO}_3$  zwischen  $1700$  und  $1800 \text{ m s}^{-1}$  liegt. Setzt man die experimentellen Werte aus Tabelle 3 in die obige Formel ein, so ergibt sich  $c_s^{\text{exp.}} = 1766 \text{ m s}^{-1}$  und  $c_s^{\text{sim.}} = 1496 \text{ m s}^{-1}$  wenn man die Simulationsergebnisse einsetzt. Auch die Schallgeschwindigkeit des Nanofluides lässt sich mithilfe der vorab bestimmten Antwortkoeffizienten in Abhängigkeit des Massenanteils ermitteln. In Abbildung 44 sind die aus den Antwortkoeffizienten berechneten Schallgeschwindigkeiten der Nanofluides mit unterschiedlichen Massenanteilen gezeigt. Es fällt auf, dass die klassischen Ergebnisse näher am experimentellen Wert liegen, als es diejenigen mit den Quantenkorrekturen tun. Weiter ist eine Zunahme der Schallgeschwindigkeit mit steigendem Massenanteil zu erkennen. Im Zusammenhang mit den im Detail betrachteten Massenanteilen

*Schallgeschwindigkeit im Nanofluid*



**Abbildung 44:** Schallgeschwindigkeit des Nanofluides in Abhängigkeit des Massenanteils mit den Wärmekapazitäten des Modells der wechselwirkenden Mesolagen (Meso.) und der Linearen Interpolation der Daten. Es sind die Ergebnisse der klassischen Rechnung und der Quantenkorrektur für das Intervall  $w_{\text{np}} = [0, 0.05]$  (a) und  $w_{\text{np}} = [0, 0.4]$  (b) gezeigt.

$w_{\text{np}} = 0.01, 0.05, 0.10$  lässt sich das Folgende herausstellen: Die Ausdehnung der Simulationsbox nimmt mit zunehmendem Massenanteil in dritter Potenz ab, für  $w_{\text{np}} = 0.01, 0.05, 0.10$  liegen die Werte bei  $L = 7.9, 4.7, 3.8$  nm, was auch dem mittleren Abstand zwischen den Nanopartikeln entspricht. Setzt man zur Abschätzung die Schallgeschwindigkeit mit der Wellenlänge der Phononen gleich, so ergeben sich für die zugehörigen inversen Frequenzen die Werte  $0.19, 0.32, 0.41$  ps<sup>-1</sup>. Für die Spektren aus Abbildung 37 bedeutet dies, dass diejenigen in der oberen linken Ecke insbesondere für hohe Massenanteile durch Streuungen der Nanopartikel verursacht werden, wohingegen die höheren inversen Frequenzen stärker lokalisierte Moden aufweisen, die durch molekulare Schwingungen des Basissalzes gekennzeichnet sind, die durch die Nanopartikel hervorgerufen werden. Übertragen auf die experimentellen Ergebnisse lassen sich diese induzierten molekularen Vibrationen als ein Grund für das Maximum der Wärmekapazität benennen.

## ZUSAMMENFASSUNG

---

Die Untersuchung dieses Teils befasst sich mit dem Anstieg der Wärmekapazität in Silica-KNO<sub>3</sub>-Nanofluiden im Vergleich zur Basissalzsichelze bei bereits niedrigen Massenanteilen, die unterhalb von 1 % Gewichtsanteil liegen können. Diese lässt sich nicht durch die gewichtete Addition der Wärmekapazitäten der Einzelkomponenten erklären und tritt sowohl in Nanofluiden als auch in fester Phase auf. Es existieren auch Nanofluide, in denen eine Abnahme der Wärmekapazität unterhalb der gewichteten Addition der Einzelkomponenten auftritt. Auch hier geschieht dies sowohl in flüssiger als auch in fester Phase. Die meisten in dieser Arbeit angegebenen experimentellen Referenzdaten verwenden die sogenannte dynamische Differenzkalorimetrie [73–75] zur Bestimmung der Wärmekapazitäten. Für Niedrigtemperaturuntersuchungen beispielsweise an Silica werden auch spektroskopische Verfahren verwendet [76]; in [77] ist die Entwicklung einer Laser-Flash-Apparatur beschrieben, mit deren Hilfe sich die thermische Diffusität, die Wärmeleitfähigkeit und die spezifische Wärmekapazität bestimmter Substanzen ermitteln lässt. Gleichwohl lässt sich letztere auch aus anderen Antwortkoeffizienten berechnen, die mit anderen Verfahren ermittelt worden sind. Die experimentellen Vergleichsdaten unterliegen je nach Forschungsgruppe starken Schwankungen auch bei der Messung der (isobaren) spezifischen Wärmekapazität der Basissalzsichelze KNO<sub>3</sub>. Hier gibt es Unterschiede von einigen 10 %, je nachdem, welche Daten man betrachtet. Des Weiteren liegen häufig nur Messungen weniger unterschiedlicher Massenanteile vor, sodass auch hier aufgrund der begrenzten Statistik starke Abweichungen entstehen können. Gründe dafür können in der schwierigen Präparation der Proben, der Verunreinigungen derselben, der Eigenschaft der Nanopartikel zu aggregieren oder einem Nanofluid, dass seinen Gleichgewichtszustand nicht erreicht hat bestehen. Für einen Vergleich der Simulationsergebnisse mit den Daten sind deshalb weitere Untersuchungen wünschenswert.

Die Untersuchung des KNO<sub>3</sub> Basissalzes ist Teil vieler Studien und reproduziert in dieser Arbeit experimentelle Ergebnisse mit einiger Genauigkeit, wobei auch hier Abweichungen um bis zu 10 % bei den thermodynamischen Größen entstehen, da die meisten Kraftfelder auf allgemeine Nitratsalze und -salzsichelzen hin optimiert sind. Dabei sind insbesondere die in eutektischen Salzsichelzen der in Wärmespeicheranlagen auftretenden Nitrate LiNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> und NaNO<sub>3</sub> der entsprechenden Alkalimetalle zu nennen. Infolge der Quantenkorrektur der spezifischen isochoren Wärmekapazität liegen die durch Simulationen ermittelten Werte im betrachteten Temperaturbereich innerhalb des Fehlers experimenteller Ergebnisse.

*Ergebnisse für die  
Basissalzsichelze*

*Resultate der  
Untersuchungen  
der Nanopartikel*

Silica liegt in den experimentellen Studien der Nanofluiden in Form amorpher hydroxiliertter Kristalle mit undissoziierten Oberflächen vor, an denen Wassermoleküle de- und adsorbieren. Diesen Prozess innerhalb von Molekulardynamiksimulationen nachzustellen, ist Teil aktueller Forschung [45, 58]. In dieser Arbeit wird Silica in Kugeln seiner  $\beta$ -Cristobalitmodifikation aufgrund der Ähnlichkeit zu amorphem Silica hydroxiliert und als Nanopartikel untersucht. Die Ergebnisse für die Wärmekapazität liegen auch hier in der Nähe experimenteller Daten, wobei ein Vergleich schwerer ist, da die Größen der Partikel in Experimenten schwanken und die Wärmekapazität vom Radius der Partikel abhängig ist. Auch die aus IR-Spektren ermittelten Daten sind für die Nanopartikel stark abhängig vom Dissoziationsgrad umgebender Wasserpartikel [50]. Es ist davon auszugehen, dass die de- und adsorbierenden Wassermoleküle um das Silica-Partikel herum durch ihre Polarisierungseigenschaften einen Einfluss auf ein sie umgebendes Fluid haben. Weiter ist zu sagen, dass auch für das simulierte Silica die Wärmekapazitäten nach einer Quantenkorrektur plausible Werte annehmen. Gleichfalls ergeben sich diese Werte auch nach einer Berechnung aus den Normalfrequenzen in einer harmonischen Näherung.

*Ergebnisse der  
Untersuchung des  
Nanofluides*

Die Kombination beider Substanzen zum Silica-KNO<sub>3</sub>-Nanofluid führt auf die isochore Wärmekapazität und Antwortkoeffizienten des isotherm-isobaren Ensembles  $c_p, \alpha_p$  und  $\kappa_T$ . Eine umfangreiche Untersuchung des Nanofluides mithilfe seines Geschwindigkeitsspektrums, der radialen Verteilungsfunktion und makroskopischen Theorien versucht die Zunahme der isochoren und isobaren Wärmekapazität bei einem Massenanteil zwischen 0.005 und 0.1 über die lineare Interpolation hinaus zu erklären. Ein weiterer Effekt, der dabei auftritt, ist eine überproportionale Zunahme dieser Interpolation, die im Falle  $w_{np} = 1$  die Wärmekapazität des Silica-Partikels allein weit überschätzt. Zusammenfassend deuten die Ergebnisse nicht darauf hin, dass ein langreichweitiger Effekt  $> 20 \text{ \AA}$  durch die Nanopartikel induziert wird. Wohl aber bilden sich Schichten unterschiedlicher mittlerer Ladungs- und damit Ionenverteilung aus. Der Austauschprozess, der diese Verteilung produziert, kann für die Erklärung des Maximums der Wärmekapazität von Bedeutung sein. Die Effekte, die für die Erhöhung der Wärmekapazität verantwortlich sind, sind nicht vollständig geklärt. Es lässt sich jedoch sagen, dass die Anwesenheit der Nanopartikel niederfrequente Vibrationsmoden verursacht, die zu einer Reduzierung der Frenkel-Frequenz korrespondieren. Diese Moden erfordern allerdings hohe Massenanteile und sind deshalb wahrscheinlich nicht die Ursache für das extreme Verhalten bei niedrigen Massenanteilen. Darüber hinaus sorgt die Anwesenheit der Nanopartikel jedoch auch für weitere Moden im Bereich hoher Frequenzen, die als induzierte molekulare Vibrationen zu verstehen sind. Es wäre das Ziel weiterer Forschungen, zu erklären, wie genau diese Moden entstehen und welchen Einfluss die Nanopartikel auf das effektive Potential im Nanofluid ausüben. Die Geschwindigkeitsspektren weisen darauf hin, dass die Abnahme der Frenkel-Frequenz für die Erhöhung der Wärmekapazitäten als Ursache auszuschließen ist. Dies lässt sich dadurch stützen, dass die Erhöhung auch in der festen Phase zu beobachten ist, in der die Frenkel-Frequenz verschwinden

müsste. Weiter steht die Frenkel-Frequenz auch mit dem isobaren Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_p$  im Zusammenhang, wobei, abgesehen von einer Abnahme, kein Einfluss des Massenanteils auf diesen festgestellt wird.



## LITERATUR

- 
- [1] Engelman, S., Hentschke, R., Specific heat capacity enhancement studied in silica doped potassium nitrate via molecular dynamics simulation. *Scientific Reports* **2019**, 9 (1), 7606, DOI: [10.1038/s41598-019-44132-3](https://doi.org/10.1038/s41598-019-44132-3).
- [2] Wagemann, H.-G., Eschrich, H., Grundlagen der photovoltaischen Energiewandlung : Solarstrahlung, Halbleitereigenschaften und Solarzellenkonzepte. Teubner, **1994**, ISBN: 9783519032182.
- [3] Ahmed, S. F. u. a., Recent progress in solar thermal energy storage using nanomaterials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 67, 450–460, DOI: [10.1016/j.rser.2016.09.034](https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.034).
- [4] Khartchenko, N. V., Kharchenko, Vadym, M., Advanced Energy Systems. 2. Auflage, Taylor & Francis Group, **2013**, ISBN: 9781439886588.
- [5] Pinel, P. u. a., A review of available methods for seasonal storage of solar thermal energy in residential applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, 15 (7), 3341–3359, DOI: [10.1016/j.rser.2011.04.013](https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.04.013).
- [6] Martin, C., Bauer, T., Müller-Steinhagen, H., An experimental study of a non-eutectic mixture of KNO<sub>3</sub> and NaNO<sub>3</sub> with a melting range for thermal energy storage. *Applied Thermal Engineering* **2013**, 56 (1-2), 159–166, DOI: [10.1016/j.applthermaleng.2013.03.008](https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.03.008).
- [7] Unland, J. u. a., Thermodynamics and Phase Stability in the Ga–N System. *Journal of Crystal Growth* **2003**, 256 (1-2), 33–51, DOI: [10.1016/S0022-0248\(03\)01352-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01352-6).
- [8] Villada, C. u. a., Thermal evaluation of molten salts for solar thermal energy storage. *Renewable Energy and Power Quality Journal* **2014**, 1 (12), 622–625, DOI: [10.24084/repqj12.431](https://doi.org/10.24084/repqj12.431).
- [9] Taylor, R. u. a., Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids. *Journal of Applied Physics* **2013**, 113 (1), 011301, DOI: [10.1063/1.4754271](https://doi.org/10.1063/1.4754271).
- [10] Umer Ilyas, S. u. a., A Review on the Viscous and Thermal Transport Properties of Nanofluids. *Advanced Materials Research* **2014**, 917, 18–27, DOI: [10.4028/www.scientific.net/AMR.917.18](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.917.18).
- [11] Khanafer, K., Vafai, K., A critical synthesis of thermophysical characteristics of nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2011**, 54 (19-20), 4410–4428, DOI: [10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.04.048](https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.04.048).
- [12] Andreu-Cabedo, P. u. a., Increment of specific heat capacity of solar salt with SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Nanoscale Research Letters* **2014**, 9 (1), 582, DOI: [10.1186/1556-276X-9-582](https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-582).

- [13] Chieruzzi, M., Miliozzi, A., Kenny, J. M., Effects of the nanoparticles on the thermal expansion and mechanical properties of unsaturated polyester/clay nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2013**, 45, 44–48, DOI: [10.1016/j.compositesa.2012.09.016](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.09.016).
- [14] Heilmann, P., Evaluation, Neuentwicklung und Optimierung des Eigenschaftsprofils von Salzschnmelzen für die Verwendung als Wärmeträgerfluide. Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, **2013**.
- [15] Lasfargues, M. u. a., Mechanical Dispersion of Nanoparticles and Its Effect on the Specific Heat Capacity of Impure Binary Nitrate Salt Mixtures. *Nanomaterials* **2015**, 5 (3), 1136–1146, DOI: [10.3390/nano5031136](https://doi.org/10.3390/nano5031136).
- [16] Seo, J., Shin, D., Size effect of nanoparticle on specific heat in a ternary nitrate (LiNO<sub>3</sub>–NaNO<sub>3</sub>–KNO<sub>3</sub>) salt eutectic for thermal energy storage. *Applied Thermal Engineering* **2016**, 102, 144–148, DOI: [10.1016/j.applthermaleng.2016.03.134](https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.03.134).
- [17] Ercole, D., Manca, O., Vafai, K., An investigation of thermal characteristics of eutectic molten salt-based nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer* **2017**, 87, 98–104, DOI: [10.1016/j.icheatmasstransfer.2017.06.022](https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2017.06.022).
- [18] Chieruzzi, M. u. a., A New Phase Change Material Based on Potassium Nitrate with Silica and Alumina Nanoparticles for Thermal Energy Storage. *Nanoscale Research Letters* **2015**, 10 (1), 273, DOI: [10.1186/s11671-015-0984-2](https://doi.org/10.1186/s11671-015-0984-2).
- [19] Ho, M. X., Pan, C., Optimal concentration of alumina nanoparticles in molten Hitec salt to maximize its specific heat capacity. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2014**, 70, 174–184, DOI: [10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.10.078](https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.10.078).
- [20] Paul, T. C., Investigation of thermal performance of nanoparticle enhanced ionic liquids (NEILs) for solar collector applications. Dissertation, Columbia: University of South Carolina, **2014**.
- [21] Shin, D., Banerjee, D., Effects of silica nanoparticles on enhancing the specific heat capacity of carbonate salt eutectic (work in progress). *The International Journal of Structural Changes in Solids* **2010**, 2 (2), 25–31.
- [22] Jo, B., Banerjee, D., Enhanced Specific Heat Capacity of Molten Salt-Based Carbon Nanotubes Nanomaterials. *Journal of Heat Transfer* **2015**, 137 (9), 091013, DOI: [10.1115/1.4030226](https://doi.org/10.1115/1.4030226).
- [23] Jo, B., Banerjee, D., Enhanced specific heat capacity of molten salt-based nanomaterials: Effects of nanoparticle dispersion and solvent material. *Acta Materialia* **2014**, 75, 80–91, DOI: [10.1016/j.actamat.2014.05.005](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.05.005).
- [24] Shin, D., Banerjee, D., Enhancement of specific heat capacity of high-temperature silica-nanofluids synthesized in alkali chloride salt eutectics for solar thermal-energy storage applications. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2011**, 54 (5-6), 1064–1070, DOI: [10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.11.017](https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2010.11.017).

- [25] Shin, D., Banerjee, D., Enhanced Specific Heat of Silica Nanofluid. *Journal of Heat Transfer* **2011**, 133 (2), 024501, DOI: [10.1115/1.4002600](https://doi.org/10.1115/1.4002600).
- [26] Shin, D., Banerjee, D., Specific heat of nanofluids synthesized by dispersing alumina nanoparticles in alkali salt eutectic. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2014**, 74, 210–214, DOI: [10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.02.066](https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.02.066).
- [27] Shin, D., Banerjee, D., Enhanced Specific Heat Capacity of Nanomaterials Synthesized by Dispersing Silica Nanoparticles in Eutectic Mixtures. *Journal of Heat Transfer* **2013**, 135 (3), 032801, DOI: [10.1115/1.4005163](https://doi.org/10.1115/1.4005163).
- [28] Lu, M.-C., Huang, C.-H., Specific heat capacity of molten salt-based alumina nanofluid. *Nanoscale Research Letters* **2013**, 8 (1), 292, DOI: [10.1186/1556-276X-8-292](https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-292).
- [29] Tiznobaik, H., Shin, D., Enhanced specific heat capacity of high-temperature molten salt-based nanofluids. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2013**, 57 (2), 542–548, DOI: [10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.10.062](https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.10.062).
- [30] Dudda, B., Shin, D., Effect of nanoparticle dispersion on specific heat capacity of a binary nitrate salt eutectic for concentrated solar power applications. *International Journal of Thermal Sciences* **2013**, 69, 37–42, DOI: [10.1016/j.ijthermalsci.2013.02.003](https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2013.02.003).
- [31] Namburu, P. u. a., Experimental investigation of viscosity and specific heat of silicon dioxide nanofluids. *Micro & Nano Letters* **2007**, 2 (3), 67, DOI: [10.1049/mnl:20070037](https://doi.org/10.1049/mnl:20070037).
- [32] Kulkarni, D. P. u. a., Application of aluminum oxide nanofluids in diesel electric generator as jacket water coolant. *Applied Thermal Engineering* **2008**, 28 (14-15), 1774–1781, DOI: [10.1016/j.applthermaleng.2007.11.017](https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2007.11.017).
- [33] Vajjha, R. S., Das, D. K., Specific Heat Measurement of Three Nanofluids and Development of New Correlations. *Journal of Heat Transfer* **2009**, 131 (7), 071601, DOI: [10.1115/1.3090813](https://doi.org/10.1115/1.3090813).
- [34] Tonpheng, B., Yu, J., Andersson, O., Thermal Conductivity, Heat Capacity, and Cross-Linking of Polyisoprene/Single-Wall Carbon Nanotube Composites under High Pressure. *Macromolecules* **2009**, 42 (23), 9295–9301, DOI: [10.1021/ma902122u](https://doi.org/10.1021/ma902122u).
- [35] Hentschke, R., On the specific heat capacity enhancement in nanofluids. *Nanoscale Research Letters* **2016**, 11 (1), 88, DOI: [10.1186/s11671-015-1188-5](https://doi.org/10.1186/s11671-015-1188-5).
- [36] Jayaraman, S. u. a., Molecular Simulation of the Thermal and Transport Properties of Three Alkali Nitrate Salts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, 49 (2), 559–571, DOI: [10.1021/ie9007216](https://doi.org/10.1021/ie9007216).
- [37] D’Aguanno, B. u. a., Thermostatic properties of nitrate molten salts and their solar and eutectic mixtures. *Scientific Reports* **2018**, 8 (1), 10485, DOI: [10.1038/s41598-018-28641-1](https://doi.org/10.1038/s41598-018-28641-1).

- [38] Janz, G. J., Molten Salts Data as Reference Standards for Density, Surface Tension, Viscosity, and Electrical Conductance:  $\text{KNO}_3$  and  $\text{NaCl}$ . *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1980**, 9(4), 791–830, DOI: [10.1063/1.555634](https://doi.org/10.1063/1.555634).
- [39] Barton, A. F. M. u. a., High-pressure densities of molten alkali metal nitrates: compressibilities of sodium nitrate and potassium nitrate. *High Temperatures - High Pressures* **1970**, 2, 437–452.
- [40] Takahashi, Y., Sakamoto, R., Kamimoto, M., Heat capacities and latent heats of  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ , and  $\text{KNO}_3$ . *International Journal of Thermophysics* **1988**, 9(6), 1081–1090, DOI: [10.1007/BF01133275](https://doi.org/10.1007/BF01133275).
- [41] Müller-Plathe, F., A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, 106(14), 6082–6085, DOI: [10.1063/1.473271](https://doi.org/10.1063/1.473271).
- [42] Yang, C. u. a., Emergence and Evolution of the k Gap in Spectra of Liquid and Supercritical States. *Physical Review Letters* **2017**, 118(21), 215502, DOI: [10.1103/PhysRevLett.118.215502](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.215502).
- [43] Trachenko, K., Brazhkin, V. V., Collective modes and thermodynamics of the liquid state. *Reports on Progress in Physics* **2016**, 79(1), 016502, DOI: [10.1088/0034-4885/79/1/016502](https://doi.org/10.1088/0034-4885/79/1/016502).
- [44] Korabel'nikov, D. V., Zhuravlev, Y. N., Theoretical study of the thermodynamic properties of lithium, sodium, and potassium nitrates. *Physics of the Solid State* **2013**, 55(8), 1765–1772, DOI: [10.1134/S1063783413080155](https://doi.org/10.1134/S1063783413080155).
- [45] Hassanali, A. A., Singer, S. J., Model for the Water-Amorphous Silica Interface: The Undissociated Surface. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111(38), 11181–11193, DOI: [10.1021/jp062971s](https://doi.org/10.1021/jp062971s).
- [46] Ballnus, C., Adsorptionsenergieverteilungen kleiner polarer und nicht-polarer Moleküle auf  $\text{SiO}_2$ -Nanopartikeln. Master-Arbeit, Bergische Universität Wuppertal, **2015**.
- [47] Wyckoff, R. W. G., IX. Die Kristallstruktur von  $\beta$ -Cristobalit  $\text{SiO}_2$  (bei hohen Temperaturen stabile Form). *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1925**, 62(1-6), DOI: [10.1524/zkri.1925.62.1.189](https://doi.org/10.1524/zkri.1925.62.1.189).
- [48] Zhuravlev, L., The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, 173(1-3), 1–38, DOI: [10.1016/S0927-7757\(00\)00556-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00556-2).
- [49] Jost, W. u. a., Application of a weakly basic dimethylamino-modified silica ion exchanger to the separation of oligonucleotides. *Journal of Chromatography A* **1979**, 185, 403–412, DOI: [10.1016/S0021-9673\(00\)85617-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)85617-4).
- [50] Hentschke, R., Ballnus, C., Meyer, J., Remarks on the Interpretation of IR-Absorption Studies Applied to the Surfaces of Silica Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, 120(17), 9229–9235, DOI: [10.1021/acs.jpcc.6b00807](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00807).

- [51] Emami, F. S. u. a., Force Field and a Surface Model Database for Silica to Simulate Interfacial Properties in Atomic Resolution. *Chemistry of Materials* **2014**, 26 (8), 2647–2658, DOI: [10.1021/cm500365c](https://doi.org/10.1021/cm500365c).
- [52] Feuston, B. P., Garofalini, S. H., Empirical three-body potential for vitreous silica. *The Journal of Chemical Physics* **1988**, 89 (9), 5818–5824, DOI: [10.1063/1.455531](https://doi.org/10.1063/1.455531).
- [53] Sanders, M. J., Leslie, M., Catlow, C. R. A., Interatomic potentials for SiO<sub>2</sub>. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1984**, (19), 1271, DOI: [10.1039/c39840001271](https://doi.org/10.1039/c39840001271).
- [54] Beest, B. W. H. van, Kramer, G. J., Santen, R. A. van, Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations. *Physical Review Letters* **1990**, 64 (16), 1955–1958, DOI: [10.1103/PhysRevLett.64.1955](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.1955).
- [55] Hill, J. R., Sauer, J., Molecular mechanics potential for silica and zeolite catalysts based on ab initio calculations. 1. Dense and microporous silica. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98 (4), 1238–1244, DOI: [10.1021/j100055a032](https://doi.org/10.1021/j100055a032).
- [56] Cruz-Chu, E. R., Aksimentiev, A., Schulten, K., Water-Silica Force Field for Simulating Nanodevices. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110 (43), 21497–21508, DOI: [10.1021/jp063896o](https://doi.org/10.1021/jp063896o).
- [57] Lopes, P. E. M. u. a., Development of an Empirical Force Field for Silica. Application to the Quartz-Water Interface. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110 (6), 2782–2792, DOI: [10.1021/jp055341j](https://doi.org/10.1021/jp055341j).
- [58] Hassanali, A. A. u. a., The Dissociated Amorphous Silica Surface: Model Development and Evaluation. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2010**, 6 (11), 3456–3471, DOI: [10.1021/ct100260z](https://doi.org/10.1021/ct100260z).
- [59] Vujić, B., Lyubartsev, A. P., Transferable force-field for modelling of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and Ar in all silica and Na<sup>+</sup> exchanged zeolites. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* **2016**, 24 (4), 045002, DOI: [10.1088/0965-0393/24/4/045002](https://doi.org/10.1088/0965-0393/24/4/045002).
- [60] Meyer, J., Molekulare Modellierung der mechanischen Eigenschaften von elastomeren Nano-Kompositen. Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, **2018**.
- [61] Hager, J., Modellierung dynamischer Module von Silica gefüllten Elastomeren auf der Basis molekularer Simulationen. Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, **2015**.
- [62] Wedler, G., Adsorption. Eine Einführung in die Physisorption und Chemisorption. Wiley-VCH, **1982**, ISBN: 978-3527253210.
- [63] Guse, C., Properties of confined and unconfined water. Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, **2011**.
- [64] Papirer, E., Adsorption on Silica Surfaces. 1. Auflage, CRC Press, **2000**, ISBN: 9780824700034.

- [65] Marsaglia, G., Choosing a Point from the Surface of a Sphere. *The Annals of Mathematical Statistics* **1972**, 43 (2), 645–646, DOI: [10.1214/aoms/1177692644](https://doi.org/10.1214/aoms/1177692644).
- [66] Horbach, J., Kob, W., Binder, K., Specific Heat of Amorphous Silica within the Harmonic Approximation. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103 (20), 4104–4108, DOI: [10.1021/jp983898b](https://doi.org/10.1021/jp983898b).
- [67] Jones, G. H. S., Hallett, A. C. H., The Specific Heat of Crystalline Quartz Between 2 K and 4 K. *Canadian Journal of Physics* **1960**, 38 (5), 696–700, DOI: [10.1139/p60-075](https://doi.org/10.1139/p60-075).
- [68] Saeedian, M. u. a., Specific Heat Capacity of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* **2013**, 9 (4), 616–620, arXiv: [1307.7555](https://arxiv.org/abs/1307.7555).
- [69] Hu, Y. u. a., Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle dispersion on the specific heat capacity of a eutectic binary nitrate salt for solar power applications. *Energy Conversion and Management* **2017**, 142, 366–373, DOI: [10.1016/j.enconman.2017.03.062](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.062).
- [70] Weast, R., CRC Handbook of Chemistry and Physics 61st edition. CRC Press, **1981**, ISBN: 9780849304613.
- [71] Israelachvili, J., Intermolecular and Surface Forces. 3. Auflage, Academic Press, **2011**, ISBN: 9780123919335.
- [72] Ejima, T., Yamamura, T., Thermophysical properties of molten salts: Hypersonic velocities of molten alkali nitrates and their mixtures. *International Journal of Thermophysics* **1984**, 5 (2), 131–148, DOI: [10.1007/BF00505496](https://doi.org/10.1007/BF00505496).
- [73] O'Neill, M. J., Measurement of Specific Heat Functions by Differential Scanning Calorimetry.. *Analytical Chemistry* **1966**, 38 (10), 1331–1336, DOI: [10.1021/ac60242a011](https://doi.org/10.1021/ac60242a011).
- [74] Zhou, S.-Q., Ni, R., Measurement of the specific heat capacity of water-based Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofluid. *Applied Physics Letters* **2008**, 92 (9), 093123, DOI: [10.1063/1.2890431](https://doi.org/10.1063/1.2890431).
- [75] Zhou, L.-P. u. a., On the Specific Heat Capacity of CuO Nanofluid. *Advances in Mechanical Engineering* **2010**, 2, 172085, DOI: [10.1155/2010/172085](https://doi.org/10.1155/2010/172085).
- [76] Flubacher, P. u. a., The low-temperature heat capacity and the Raman and Brillouin spectra of vitreous silica. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1959**, 12 (1), 53–65, DOI: [10.1016/0022-3697\(59\)90251-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(59)90251-3).
- [77] Shinzato, K., Baba, T., A Laser Flash Apparatus for Thermal Diffusivity and Specific Heat Capacity Measurements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2001**, 64 (1), 413–422, DOI: [10.1023/A:1011594609521](https://doi.org/10.1023/A:1011594609521).

## Teil IV

### ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Bei den betrachteten Gebieten handelt es sich um Untersuchungen von Wärmeleitfähigkeiten und Antwortkoeffizienten vergleichsweise einfacher Systeme wie dem Lennard-Jones-Fluid und Wasser. Die Anwendung der daraus gewonnenen Erkenntnisse auf das Verhalten von Polymersystemen und Nanofluiden führt zu unerwarteten Ergebnissen, und es lassen sich damit einhergehend viele weitere Forschungsfelder erschließen. Insbesondere mit der Verknüpfung beider Gebiete zu Polymersystemen, in denen sich Nanopartikel befinden, ergeben sich interessante Fragestellungen, von denen viele ungeklärt sind, die jedoch auch im Zusammenhang mechanischer Eigenschaften und thermodynamischer Größen vielfältige Anwendungen besitzen.



## ZUSAMMENFASSUNG

---

Wie bereits in der Einleitung erläutert wurde, soll dieser Teil eine Zusammenfassung liefern und eine distanzierte Verknüpfung zwischen den betrachteten Gebieten in dieser Arbeit herstellen. Es erscheint wenig sinnvoll, die entsprechende Literatur erneut anzugeben; sie ist deshalb in den Kapiteln nachzuschlagen, auf die sich hier bezogen wird.

Der erste Teil dieser Arbeit konzentrierte sich auf die Betrachtung des Lennard-Jones-Systems und des komplexeren Systems Wasser. Mithilfe dieser Untersuchungen konnten Besonderheiten bei der Untersuchung von Wärmeleitfähigkeiten und Wärmekapazitäten festgestellt werden. Es zeigt sich, dass der Wärmetransport in Gasen durch einen anderen Prozess dominiert wird als in Flüssigkeiten, und dass in ersteren die Korrelation von Wärmeströmen aufgrund geringerer Wechselwirkungsintensitäten über einige Größenordnungen langsamer verschwindet. Die Wärmekapazität des LJ-Systems nimmt aufgrund der Umstrukturierung von nahen und fernen mittleren Teilchenabständen in der Nähe des kritischen Punktes zu. Dies ist eine Besonderheit, die in vielen Systemen in der Nähe des kritischen Punktes auftritt und auch bei der Untersuchung der Wärmekapazität von Nanofluiden von Bedeutung sein kann. Untersuchungen des Systems Wasser legen nahe, dass die Wärmekapazität signifikant von quantenmechanischen Vibrationsmoden abhängig ist, die erst durch entsprechende Korrekturen in Molekulardynamikverfahren verwertbare Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeit liefern. Besonderheiten im Zusammenhang mit der Wärmeleitfähigkeit wurden im zweiten Teil festgestellt, in dem das Polymersystem cis-1,4-Polyisopren und sein vulkanisiertes Elastomer untersucht wurden. Wie auch für das LJ-System ergeben sich für diese Größe nur geringfügige Temperaturabhängigkeiten. Deutlich werden diese erst unterhalb der Glas temperatur, wie experimentelle Resultate zeigen. In Flüssigkeiten findet der Wärmetransport vorrangig durch den Virialanteil des Wärmestromes statt, wohingegen der konvektive Energietransport in Gasen von Bedeutung ist. Es zeigt sich, dass in Polymeren entlang der Polymerketten der Wärmetransport sehr gut verläuft, was sich darin äußert, dass einzelne Polymerketten eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit besitzen. In den amorphen Strukturen von Polymeren, die in verschlauerter Weise aus diesen Polymerketten zusammengesetzt sind, verringert sich die Wärmeleitfähigkeit aufgrund der verstärkten Streuung von Phononen. Dies ist auch ein Resultat von Untersuchungen kurzer und langer Polymerketten. Für Erstere dominiert ein Kollisionsmechanismus die Wärmeleitfähigkeit und für Letztere ist ein Phononen-Vibrationsmechanismus der entscheidende Wärmetransportmechanismus. Da in verschlauften und vor allem in vulkanisierten Polymeren die mittlere frei bewegliche Kettenlänge reduziert ist, scheint der Kollisionsmechanismus verstärkt aufzutreten. Dies

wurde mithilfe von Streckungen der Polymere untersucht. Es zeigt sich, dass ein gestrecktes Polymer in Streckrichtung eine exponentielle Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit dem Streckfaktor erfährt, während sie senkrecht dazu leicht abnimmt. Diese Ergebnisse finden sich auch in experimentellen Arbeiten und sind ein Indiz für das Vorhandensein der oben genannten konkurrierenden Prozesse. Senkrecht zur Streckrichtung kann sich Energie kaum entlang der Ketten ausbreiten und muss zu einem großen Teil durch Kollisionen beziehungsweise Impulsüberträge hervorgerufen sein. In diesem Zusammenhang ist es interessant, dass die relevante Zeitskala, wenn überhaupt, nur minimal unterschiedlich ist, wie die Autokorrelationsfunktionen der Wärmeströme zeigen.

Die Wärmekapazität von Nanopartikeln lässt sich gut mit oszillatorischen Modellen aus der theoretischen Physik erklären. Hier liefert die Integration von Zustandssummen einzelner Oszillatoren die spektralen Geschwindigkeitsverteilungen innerhalb des Fehlerbereiches die gleichen Ergebnisse wie die Fluktuationstheorieformel mit Quantenkorrektur. Auch experimentelle Daten werden dadurch gut reproduziert. Die spektrale Dichte von Salzschnmelzen lässt sich durch harmonische Oszillatoren nicht nähern, da die Potentiale, die die Translations- und Rotationsbewegung hervorrufen, sich polynomiell mit niedrigen Ordnungen nicht nähern lassen. Für die Vibrationsmoden lässt sich dennoch eine zufriedenstellende Quantenkorrektur der Wärmekapazität finden, was sich als unproblematisch herausstellt, weil die Translations- und Rotationsmoden in fast allen Fällen klassisch angeregt sind. Dies zeigt sich ebenfalls bei der Untersuchung von Wasser. Die Mischung der hydroxilierten Silica-Partikel und der  $\text{KNO}_3$ -Salzschnmelze zu einem Nanofluid führt bereits bei geringen Anteilen von ersteren zu einer nichtlinearen Erhöhung der Wärmekapazität. Es zeigt sich, dass diese nicht durch quantenmechanische Effekte sondern durch die klassischen Bewegungen der Teilchen verursacht werden. Weitere Untersuchungen deuten darauf hin, dass es sich unter anderem um einen mittleren Strukturierungseffekt der Salz-Ionen in der Nähe des Silica-Partikels handeln kann. In der Nähe der Partikel kann eine Veränderung der ionischen Freiheitsgrade eine Veränderung der Wärmekapazität bewirken, die schon bei geringen Nanopartikelanteilen auftritt. Polymere sind insofern etwas Besonderes, als das im Gegensatz zu Festkörpern ihr Ordnungsgrad durch Streckungen kontinuierlich verändert werden kann<sup>1</sup>, was wesentliche Aufschlüsse über den Unterschied des Phononentransportes in amorphen und geordneten Substanzen liefern kann. Im Bereich der gefüllten Elastomere, wo die zugrundeliegende Physik einige Parallelen zu der Physik der Nanofluiden aufweist, ist diese Aggregation des Polymermaterials bekannt und Gegenstand umfangreicher Forschung. Eine besondere Information, die man aus dieser Forschung übernehmen kann, ist, dass es bisher keine Theorie gibt, die die spezifische Wechselwirkung zwischen der Polymermatrix oder den Basisfluiden mit verschiedenen Arten von Nanopartikeln beschreibt. Es zeigt sich, dass die Effekte, die die Erhöhung der Wärmekapazität erklären, schwierig auszumachen sind, weshalb diese nicht

<sup>1</sup> Dieser Ordnungsgrad durchläuft den Zustand von vollständig ungeordnet bis kristallin und ist eine einzigartige Eigenschaft von Polymeren.

eindeutig auf spezielle Größen zurückgeführt werden können. Dieses kontraintuitive Verhalten der Wärmekapazität findet sich auch in einigen weiteren Nanofluiden und ist von großem physikalischen Interesse.



## AUSBLICK

---

Da einige Aspekte im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt wurden oder werden konnten, findet sich im Folgenden eine Betrachtung der Gebiete, für die weitere Forschung sinnvoll oder potentiell aufschlussreich erscheint.

Die Wärmeleitfähigkeit von Polymeren ist in vielen Anwendungen interessant und Transporteigenschaften sind insofern ausgezeichnet, dass diese auch stark unkorreliert sein können. Ein Beispiel wäre die elektrische Leitfähigkeit, die in verschiedenen Polymermaterialien sehr stark variieren kann, wohingegen die Wärmeleitfähigkeit in vielen dieser Materialien ähnliche Werte annimmt. Die Untersuchung anderer Transportkoeffizienten ist aus diesem Grund womöglich durch wesentlich andere Mechanismen gekennzeichnet und müsste auf eine andere Art erklärt werden. Ein Gebiet, dessen Untersuchung weitere Aufschlüsse liefern könnte, wäre die Streckfrequenz- Kettenlängenabhängigkeit des Wärmetransportes, da Relaxationszeiten von Polymeren in makroskopischen Zeitskalen liegen und nichtlinear mit der Kettenlänge ansteigen. Ein großes Problem in diesem Zusammenhang ist, dass derartige Zeitskalen durch Computersimulationen nicht erreicht werden können, wodurch Schwierigkeiten beim Vergleich mit experimentellen Daten entstehen, die sich jedoch aufgrund der Temperatur-Frequenz-Korrespondenz aufheben lassen. Auch die Untersuchung von Nanopartikeln in einer Polymermatrix, die gewissermaßen die hier betrachteten Gebiete verknüpft ist von hohem physikalischen, aber auch industriellem Interesse. So sind etwa die im Zusammenhang mit der Temperatur-Frequenzabhängigkeit gezeigten Segmentrelaxationsmoden des Polyisopren-Elastomers aus Untersuchungen dieser Systeme entstanden. Für eine Untersuchung der Wärmekapazität von Polymeren, in denen sich Nanopartikel befinden, ist ein Vergleich zwischen der United-Atom-Modellierung und der expliziten Berücksichtigung von Wasserstoffmolekülen sinnvoll. Auch hier finden Experimentatoren ein ungewöhnliches Verhalten dieser Größe, die jedoch stark mit den Vibrationsfreiheitsgraden einer Substanz in Verbindung steht. Weiter gibt es eine Evidenz, dass eine umliegende Geometrie die Wärmeleitfähigkeit von Polymeren drastisch erhöhen kann, wodurch sich ebenfalls ein interessantes Forschungsfeld ergibt.

Die Untersuchung des  $\text{KNO}_3$ -Silica-Nanofluides zeigt einen erkennbaren Einfluss des Nanopartikelanteils auf die Wärmekapazität, auch wenn für diesen Effekt quantenmechanische Korrekturen eine untergeordnete Bedeutung haben. Ein Ansatzpunkt weiterer Untersuchungen sind die Oberflächen der Silica-Partikel und die Austauschprozesse an deren Oberfläche insbesondere im Zusammenhang mit Wasserpartikeln, die unter experimentellen Bedingungen nie vollständig verdampft sind. Unabhängige experimentelle Studien von Na-

nofluiden, in denen eine starke Erhöhung der Wärmekapazität auftritt, wären wünschenswert und könnten einen besseren Einblick in das Verständnis der zugrunde liegenden Effekte liefern. Gleichwohl ließen sich damit auch aufschlussreichere Simulationen durchführen. Die einleitende Diskussion verweist bereits auf Systeme (Ionische Flüssigkeiten), in denen eine wesentlich größere Erhöhung der Wärmekapazität zu messen ist. Die Untersuchung derartiger Systeme mit den in dieser Arbeit vorgestellten Methoden sollte eine klarere Unterscheidbarkeit der zugrunde liegenden Effekte liefern können. Die Erklärung für die Erhöhung der Wärmekapazität ist noch davon entfernt, vollständig zu sein. Es erscheint sinnvoll, die genannten Systeme mit der Phononentheorie von Flüssigkeiten, auch  $\vec{k}$ -Raum-aufgelöst, zu untersuchen. Die Entwickler dieser Theorie erhalten hier aufschlussreiche Dispersionsrelationen, wenn sie diese auf Lennard-Jones-Systeme anwenden. Wie auch im Zusammenhang mit diesen Systemen genannt, könnte die Untersuchung der Ableitung der radialen Verteilungsfunktion nach der Temperatur unter den entsprechenden Bedingungen Aufschlüsse über die Strukturierung solcher Systeme geben, wenn sie mit dieser Größe für das Fluid bei kritischen Bedingungen verglichen wird.

## Teil V

### THEORIETEIL

Dieser Teil behandelt die theoretischen Grundlagen, die Voraussetzung sind für das Grundverständnis der bereits gezeigten Resultate. Ein kurzes Kapitel über die mathematischen Grundlagen soll im Wesentlichen die verwendeten mathematischen Konzepte zusammenfassen, es soll aber auch das Fundament für die Einbettung physikalischer Zusammenhänge in das Gebiet der Statistik liefern. Einige davon, insbesondere mit der Fluktuation- und Transporttheorie, behandeln ergodische Systeme. Erwartungswerte verknüpfen die mikroskopische Physik mit makroskopisch messbaren Größen, was es erforderlich macht, den Begriff der Wahrscheinlichkeitsdichte einzuführen, mit dessen Hilfe sich eben diese definieren lassen. Für ergodische Systeme lassen sich nun die Erwartungswerte unterschiedlicher Wahrscheinlichkeitsdichten miteinander identifizieren. Es schließt sich ein Kapitel an, das sich mit einigen Grundlagen der statistischen Mechanik befasst und den theoretischen Hintergrund zu den vielfach verwendeten Fluktuations- und Transportgrößen oder spezieller den Antwortkoeffizienten und Leitfähigkeiten liefern soll. Letztere werden über den Green-Kubo-Mechanismus beschrieben, der in möglichst allgemeiner Form hergeleitet wird. Als Bindeglied zwischen Theorie und Experiment wird im letzten Kapitel dieses Abschnittes die Molekulardynamik vorgestellt, mit deren Hilfe sich die Dynamik atomarer und molekularer Vielteilchensysteme auf Grundlage der klassischen Bewegungsgleichungen (explizit der Liouville-Gleichung) numerisch modellieren lässt. Diesbezüglich ist auch auf die Einschränkungen einzugehen, die derartig modellierte Systeme von der Wirklichkeit unterscheiden.



## MATHEMATISCHE GRUNDLAGEN

---

Dieses Kapitel behandelt einige wenige Grundlagen und Definitionen aus der Mathematik und insbesondere der Stochastik, auf die in anderen Bereichen dieser Arbeit zurückgegriffen wird.

### 17.1 Anmerkungen zur Wahrscheinlichkeitstheorie

In der Wahrscheinlichkeitstheorie und in der asymptotischen Statistik sind die streng voneinander zu trennenden Begriffe Zufall und Wahrscheinlichkeit von entscheidender Bedeutung. Die statistische Mechanik verallgemeinert Zusammenhänge der Mechanik und Quantenmechanik auf die Dynamik, die viele Teilchen durch ihr Zusammen- und Wechselwirken entwickeln. In der statistischen Mechanik ist der zufällige Zustand eines speziellen Teilchens in einer Gesamtheit von Teilchen in den meisten Fällen nicht von Bedeutung, wohl aber seine Wahrscheinlichkeit. Eben diese zufällige Konfiguration von Zuständen aller Teilchen eines Systems wird als Mikrozustand bezeichnet. Fasst man alle äquivalenten Mikrozustände zusammen, so nennt man diese Gesamtheit Makrozustand. Der Begriff der Äquivalenz von Mikrozuständen lässt sich beispielsweise durch die räumliche Drehung eines isotropen Systems oder das zeitliche Verhalten eines Systems im thermodynamischen Gleichgewicht verstehen. Allgemein besitzen Makrozustände Eigenschaften, sogenannte Zustandsgrößen, die den thermodynamischen Zustand beschreiben, in dem sie sich befinden und die dem entsprechenden Makrozustand inhärent sind. Hier lässt sich auch der Zusammenhang zwischen der Thermodynamik und der statistischen Mechanik erkennen. Während die Thermodynamik axiomatisch die Abhängigkeit und Gesetzmäßigkeiten von und zwischen Zustandsgrößen in makroskopischen Systemen beschreibt, ist es Aufgabe der statistischen Mechanik, in der Sprache der Wahrscheinlichkeitsrechnung, das Verhalten zwischen vielen Teilchen zu formulieren.

Über den Zusammenhang der Anwendung in der statistischen Mechanik hinaus sind für das Verständnis vieler in dieser Arbeit verwendeter Relationen, aber auch für die Auswertung experimenteller Resultate und Simulationsergebnisse, statistische Betrachtungen erforderlich. Aus diesem Grund soll in diesem Abschnitt auf einige statistische Grundlagen vor allem in Bezug auf ihre physikalische Anwendung in der statistischen Mechanik eingegangen werden.

Für die nachfolgenden Betrachtungen kommt insbesondere dem Begriff Wahrscheinlichkeitsdichte eine wesentliche Bedeutung zu. Bei einer Wahrscheinlichkeitsdichte bzw. dem Dichtefunktional

$$w : \Omega \rightarrow [0, 1]$$

handelt es sich um eine Abbildung, die einem Ereignis aus der Menge der Elementarereignisse<sup>1</sup>  $\Omega$  eine Wahrscheinlichkeit für dessen Eintreffen zuordnet. Die zugehörige Verteilungsfunktion

$$W : \Omega \rightarrow [0, 1]$$

ist eine monoton wachsende Funktion, die die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, dass eine Zufallsvariable einen Wert kleiner oder gleich dem ihres Arguments annimmt. Die Fälle  $\Omega \subset \mathbb{N}$  und  $\Omega \subset \mathbb{R}^M$  werden bei den folgenden Betrachtungen von besonderer Bedeutung sein. Der erste Fall tritt auf, wenn man beispielsweise die statistische Mechanik von Quantensystemen betrachtet. Hier lässt sich  $\Omega$  als Indexmenge möglicher diskreter Energieeigenzustände des Systems verstehen. Der zweite Fall beschreibt typischerweise die statistische Mechanik klassischer Systeme, in denen  $\Omega$  kontinuierlich ist und sich mit dem  $M = 6N$  dimensionalen Phasenraum identifizieren lässt, wobei  $M$  der Anzahl der Freiheitsgrade der  $N$  zu betrachtenden ungebundenen Teilchen entspricht. Für den diskreten und den kontinuierlichen Fall wird die Verteilungsfunktion  $W(x)$  oft auf unterschiedliche Weise definiert.

$$\begin{aligned} W^{(d)}(x) &= \sum_{x_i \leq x} w_i & \sum_{\forall x_i \in \Omega} w_i &= 1 \\ W^{(k)}(x) &= \int_{-\infty}^x dx' w(x') & \int_{\Omega} dx' w(x') &= 1 \end{aligned} \quad (17)$$

Die Summation beziehungsweise Integration über den gesamten Definitionsbereich, die den Wert 1 ergeben muss, liefert eine Bedingung dafür, wie  $w(x)$  zu normieren ist. Gleichsam bedeutet dies auch, dass die Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine Zufallsvariable irgendeinen definierten Wert annimmt, eben 1 entspricht.

Über die Beschreibung der Zusammenhänge in der statistischen Mechanik hinaus bieten die hier betrachteten Grundlagen vielfältige weitere Anwendungsmöglichkeiten wie etwa die Auswertung von unabhängigen Experimenten (und Simulationen) zur Bestimmung von Messwerten und ihrer Fehler.

<sup>1</sup> Bei Elementarereignissen handelt es sich um all diejenigen Ereignisse, die nicht gleichzeitig eintreffen können.

### 17.1.1 Ergodenhypothese

Mithilfe der Wahrscheinlichkeitsdichte lässt sich der Erwartungswert einer Funktion  $f$  als

*Definition von Erwartungswerten*

$$\begin{aligned}\langle f \rangle_w^{(d)} &= \sum_{i \in \Omega} f_i w_i \\ \langle f \rangle_w^{(k)} &= \int_{\Omega} dx f(x) w(x)\end{aligned}\quad (18)$$

definieren. Der Erwartungswert entspricht dem Häufungspunkt der Funktion  $f$  unter der Prämisse, dass sie eine Verteilung besitzt, die durch die Wahrscheinlichkeitsdichte  $w$  beschrieben wird. Der Erwartungswert einer Konstante lässt sich leicht mit dem in (17) definierten Begriff der Verteilungsfunktion in Verbindung bringen. In vielen physikalisch relevanten Fällen lassen sich der diskrete ( $d$ ) und kontinuierliche ( $k$ ) Erwartungswert in guter Näherung miteinander identifizieren<sup>2</sup>, es sollte sich im Folgenden aus dem Zusammenhang ergeben, welcher Art der Erwartungswert ist. Eine entsprechende Kennzeichnung wird in diesen Fällen im weiteren Verlauf vermieden.

Die Varianz (oder Streuung) einer Verteilung entspricht der mittleren zu erwartenden Abweichung einer Funktion  $f$  von ihrem Erwartungswert. Sie ist positiv und definiert als

$$\sigma_f^2 = \langle \delta f^2 \rangle = \langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle = \langle f^2 + \langle f \rangle^2 - 2f \langle f \rangle \rangle = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2. \quad (19)$$

Man nutzt dabei die Linearität von Erwartungswerten aus, was sich mithilfe von (18) überprüfen lässt.

Der (arithmetische) Mittelwert  $\bar{f}$  von  $n$  Stichprobenergebnissen  $f_i$  ist definiert als die Summe beziehungsweise für  $n \rightarrow \infty$  das Integral

*Definition von Mittelwerten*

$$\begin{aligned}\bar{f}^{(d)} &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f_i \\ \bar{f}^{(k)} &= \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} dt f(x(t)).\end{aligned}\quad (20)$$

Er gibt an, welchem Wert sich eine Stichprobe aus endlich vielen Datenpunkten tendenziell nähert.

Fasst man nun die  $f_i$  als Zufallsvariablen  $n$  in gleicher Weise durchgeführter unabhängiger Zufallsexperimente, wie etwa die Messung von Ort und Impuls von Teilchen eines Systems, auf, so gilt für alle  $i, j$ , dass die Erwartungswerte  $\langle f_i \rangle = \langle f_j \rangle$  und die Varianzen  $\sigma_{f_i}^2 = \sigma_{f_j}^2$  für jedes dieser Zufallsexperimente

<sup>2</sup> Insbesondere bei der statistischen Mechanik von Quantensystemen wird davon vielfach Gebrauch gemacht, wenn diskrete Zustände dicht beieinander liegen.

übereinstimmen. Für die Varianz des Mittelwertes lässt sich damit der folgende Ausdruck bestimmen.

$$\begin{aligned}\sigma_{\bar{f}}^2 &= \langle \bar{f}^2 \rangle - \langle \bar{f} \rangle^2 = \left\langle \frac{1}{n^2} \sum_{i,j=1}^n f_i f_j \right\rangle - \frac{1}{n^2} \sum_{i,j=1}^n \langle f_i \rangle \langle f_j \rangle \\ &= \frac{1}{n^2} \sum_{i,j=1}^n [\langle f_i f_j \rangle - \langle f_i \rangle \langle f_j \rangle] = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n [\langle f_i^2 \rangle - \langle f_i \rangle^2] = \frac{1}{n} \sigma_f^2\end{aligned}\quad (21)$$

Dabei wird ausgenutzt, dass für unabhängige Zufallsexperimente mit  $\delta_{ij} = 0$   $\langle f_i f_j \rangle = \langle f_i \rangle \langle f_j \rangle$  gilt. Die Grenzwertbildung  $n \rightarrow \infty$  führt dazu, dass die Varianz des Mittelwertes  $\bar{f}$  verschwindet. Dies lässt sich so interpretieren, dass das arithmetische Mittel gleichartiger unabhängiger Zufallsexperimente für große  $n$  dem Erwartungswert entspricht. In der Statistik ist dieser Zusammenhang als das Gesetz der großen Zahlen bekannt, wobei hier zwischen dem schwachen (Konvergenz in Wahrscheinlichkeit) und dem starken (Fast sichere Konvergenz) Gesetz der großen Zahlen unterschieden wird. In vielen Fällen wird im Folgenden der Erwartungswert bei der Auswertung von experimentellen und Simulationsergebnissen bei hinreichend großen Stichproben mit dem Mittelwert identifiziert.

*Wichtige  
Folgerungen der  
Ergodentheorie*

Die Grenzwertbildung des kontinuierlichen Mittelwertes aus (20) führt im Zusammenhang mit dem Gesetz der großen Zahlen zum zeitlichen Erwartungswert

$$\langle f \rangle_t^{(k)} \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt f(x(t)) \stackrel{!}{=} \int_{\Omega} dx f(x) w(x) = \langle f \rangle_w^{(k)}.\quad (22)$$

Dies ist eine der wesentlichen Grundannahmen der statistischen Mechanik, die sogenannte Ergodenhypothese [1]. Die Ergodentheorie ist ein eigenständiges Teilgebiet der Mathematik und lässt sich der Untersuchung von dynamischen Systemen zuordnen. Es existieren einige Voraussetzungen für die Gültigkeit von (22). Eine dieser Voraussetzungen ergibt sich direkt aus der Betrachtung dieser Gleichung: Der zeitliche Erwartungswert muss zeittranslationsinvariant sein und darf nicht vom Startpunkt  $x(t_0)$  abhängen. Eine weitere Forderung ergibt sich aus dem Poincaréschen Wiederkehrtheorem [2]. Dieses besagt, dass es für dynamische Systeme, deren Phasenraum ein endliches Volumen hat, Trajektorien gibt, die jeden Punkt innerhalb dieses Phasenraumes unendlich oft überstreichen. Systeme, die die später zu definierende Liouville-Gleichung erfüllen, besitzen diese Eigenschaft und werden auch als hamiltonsche Systeme bezeichnet. Dynamische ergodische Systeme sind somit Systeme, die diese beiden Eigenschaften besitzen und in der Folge die Ergodenhypothese erfüllen. Die Rechtfertigung dieser Aussage in mathematischer Strenge ist umfangreich und nicht Gegenstand dieser Arbeit. Der Beweis der Gültigkeit der Ergodenhypothese und der Quasi-Ergodenhypothese lässt sich in den Arbeiten [3, 4] finden. Das Poincarésche Wiederkehrtheorem macht keine Aussage über Zeitskalen. Es gibt Systeme, in denen die Zeiträume für das Überstreichen des Phasen-

raumes makroskopisch werden können. Ein Beispiel für solche Systeme sind Polymere, in denen Relaxationszeiten exponentiell mit der Länge der Polymersegmente steigen können. Darüber hinaus finden sich in einigen Systemen in der Physik auch Fälle, in denen unter bestimmten Bedingungen spontane Symmetriebrechung auftritt. In derartigen Fällen kann die Ergodenhypothese nur mit entsprechenden Einschränkungen vorausgesetzt werden.

Wenn die Gleichheit in der Ergodenhypothese (22) erfüllt ist, lässt sich diese als Definitionsgleichung eines Gleichgewichtszustandes  $w(x)$  verstehen. In der physikalischen Deutung wird vom thermodynamischen Gleichgewicht des mikrokanonischen Ensembles gesprochen. Für hamiltonsche ergodische Systeme lässt sich zeigen, dass bei konstanter Teilchenzahl und konstantem Volumen, die Energie die einzige Erhaltungsgröße ist. Die Kernaussage der Ergodenhypothese ist, dass für Systeme im Gleichgewicht der zeitliche Erwartungswert demjenigen über den Phasenraum entspricht. Es macht demzufolge für statistisch messbare Quantitäten keinen Unterschied, ob diese über einen hinreichend langen Zeitraum an einem hinreichend makroskopischen System oder an vielen solcher Systeme gemessen werden. Es wird aus diesem Grund nicht zwischen den genannten Erwartungswerten unterschieden.

## 17.2 Korrelationen und Kovarianzfunktionen

Einige wichtige Größen erfordern die Ergebnisse der Wahrscheinlichkeitstheorie ergodischer Systeme. Aus der Fourier-Transformation einer Dichte lässt sich etwa mithilfe des Erwartungswertes die Streufunktion und daraus der Strukturfaktor ermitteln. Diese finden in vielen Bereichen der Physik Anwendung und sind insbesondere im Zusammenhang mit der Transporttheorie und für Quantenkorrekturen von Größen aus der statistischen Mechanik von Bedeutung.

### 17.2.1 Fourier-Transformation

Die Integraltransformation, die in dieser Arbeit in unterschiedlichem Kontext und sehr häufig Verwendung findet, ist die Fourier-Transformation. Dieser Abschnitt dient als Definitionsteil, da es sich hierbei um ein probates mathematisches Verfahren handelt, das im Rahmen dieser Arbeit nicht zwingend erklärt werden müsste. Dennoch soll aufgrund ihres häufigen Gebrauchs und mit der Bemühung um eine konsistente Notation ein kurzer Überblick über ihre wichtigsten Eigenschaften gegeben werden. Die Fourier-Transformation

einer komplexwertigen Funktion  $f(t)$  und ihre Rücktransformation werden im Folgenden definiert als

$$\begin{aligned} f(t) &\equiv \mathcal{F}^{-1}[\tilde{f}(\omega)](t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \tilde{f}(\omega) e^{\pm i\omega t} \\ \tilde{f}(\omega) &= \mathcal{F}[f(t)](\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt f(t) e^{\mp i\omega t} \end{aligned} \quad (23)$$

für den eindimensionalen Fall, beziehungsweise die Hintereinanderausführung dieser Integration im mehrdimensionalen Fall. Für den Spezialfall von drei Dimensionen wird in Anlehnung an die Fourier-Darstellung der ebenen Welle die Konvention

$$\begin{aligned} f(\vec{r}) &\equiv \mathcal{F}^{-1}[\hat{f}(\vec{k})](\vec{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3k \hat{f}(\vec{k}) e^{\mp i\vec{k}\vec{r}} \\ \hat{f}(\vec{k}) &= \mathcal{F}[f(\vec{r})](\vec{k}) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r f(\vec{r}) e^{\pm i\vec{k}\vec{r}} \end{aligned} \quad (24)$$

genutzt. Anhand der Definitionen ist zu erkennen, dass zeitliche Fourier-Transformationen durch Tilden und räumliche durch Keile kenntlich gemacht sind.

Setzt man die Definition von  $\hat{f}(\omega)$  aus (23) in den rechts stehenden Ausdruck von  $f(t)$  ein, so erhält man

$$\begin{aligned} f(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \left( \int_{-\infty}^{\infty} dt' f(t') e^{\pm i\omega t'} \right) e^{\mp i\omega t} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt' f(t') \left( \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{\pm i\omega(t-t')} \right). \end{aligned}$$

Es zeigt sich, dass die Funktion  $f$  auf beiden Seiten der Gleichung auftaucht. Die so bestimmten Ausdrücke

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{\pm i\omega(t-t')} \equiv \delta(t-t') \quad \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3k e^{\pm i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}')} \equiv \delta(\vec{r}-\vec{r}') \quad (25)$$

werden als Deltadistributionen bezeichnet und lassen sich in mathematischer Strenge nur unter dem Integral ihres Argumentes definieren. Die Uneindeutigkeit der Wahl des Vorzeichens im Argument der e-Funktion ergibt sich aus der Uneindeutigkeit des Vorzeichens im Argument der Fourier-Transformation beziehungsweise -Rücktransformation. Eines ist positiv zu wählen, das andere negativ.

Die komplexwertigen Funktionen  $f$  können auch diskretisiert werden. Die kontinuierliche Fourier-Transformation aus (23) wird in diesem Fall zur diskreten respektive inversen (i) Fourier-Transformation (DFT)

$$f_k = \frac{1}{n} \sum_{j=0}^{n-1} \tilde{f}_j e^{\mp 2\pi i \frac{jk}{n}} \quad \tilde{f}_k = \sum_{j=0}^{n-1} f_j e^{\pm 2\pi i \frac{jk}{n}}. \quad (26)$$

Dieser Ausdruck lässt sich durch Hintereinanderausführung auf den mehrdimensionalen Fall, wie in (24), verallgemeinern. Der Berechnungsaufwand der diskretisierten Funktionen lässt sich unter Verwendung von DFT erheblich reduzieren. Dazu wird der 'divide-et-impera'-Algorithmus FFT (Fast-Fourier-Transform) verwendet, der diesen von  $\mathcal{O}(n^2)$  auf  $\mathcal{O}(n \log(n))$  verringert. In diesem Zusammenhang seien die Arbeiten [5] und [6] erwähnt. Erstere beschreibt, wie (26) sich geschickt aufteilen lässt, wenn  $n$  eine Zweierpotenz ist. Mit dieser Aufteilung, bei der im ersten Schritt alle  $n$ , im zweiten Schritt  $n/2$ , im dritten Schritt  $n/4$  usw.  $f_j$  beziehungsweise  $\tilde{f}_j$  verrechnet werden müssen, reduziert den Aufwand in der oben genannten Weise. Die zweite Arbeit zeigt, wie sich für beliebige  $n$  die Summen in (26) derart umschreiben lassen, dass sie als Zweierpotenzen darstellbar sind und demzufolge mit gleichem Aufwand berechnet werden können.

### 17.2.2 Autokovarianzfunktionen

Für ergodische Funktionen lässt sich der kontinuierliche Erwartungswert aus (18) mit dem Mittelwert identifizieren. Betrachtet man zwei derartige Funktionen zu unterschiedlichen Zeitpunkten und bildet den Erwartungswert, so ergibt sich

$$\langle f(t)f(t+t_0) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2\tau} \int_{-\tau}^{\tau} dt f(t)f^*(t+t_0). \quad (27)$$

Dies ist die sogenannte Autokovarianzfunktion (ACF), die sich für den Zeitpunkt  $t_0 = 0$  mit der Varianz identifizieren lässt. Ihre Normierung mit der Varianz wird als Autokorrelationsfunktion bezeichnet. Eine Einschränkung betrifft die Funktion  $f$ , die einen stationären stochastischen Prozess beschreibt: Es gilt  $\langle f(t) \rangle = 0$ . Wie sich aus (27) ersehen lässt, ist die ACF gegenüber Verschiebungen in  $t$  invariant. Diese Eigenschaft ist eine zwingende Voraussetzung für die Ergodizität stochastischer Prozesse. Die wesentliche Bedeutung dieser Aussage ist, dass solche Prozesse kein prinzipielles Unterscheidungsmerkmal zu definierten Zeitpunkten besitzen. Die Autokorrelationsfunktion entspricht der Kreuzkorrelation von zwei gleichen stochastischen Größen zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Definitionsgemäß nimmt sie für unendliche Zeiten den Wert 0 an und macht für einen Zeitbereich Aussagen über die Relaxation der Größe, die  $f$  beschreibt.

Wiener-  
Chintschin-  
Theorem

Eine wichtige Folgerung, die für ergodische Funktionen  $f$  die Spektrale Leistungsdichte  $\tilde{S}[f(t)](\omega)$  mit der ACF (27) verknüpft, ist das sogenannte Wiener-Chintschin-Theorem [7](S.102-117)

$$\tilde{S}(\omega) \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2\tau} |\mathcal{F}[f_\tau(t)](\omega)|^2 = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt_0 e^{-i\omega t_0} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2\tau} \int_{-\tau}^{\tau} dt f(t) f^*(t + t_0)$$

mit  $f_\tau(t) = \begin{cases} f(t) & \text{für } -\tau < t < \tau \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$ .

(28)

Bei weißem Rauschen handelt es sich um einen vollständig unkorrelierten Zufallsprozess. Mithilfe des Wiener-Chintschin-Theorems lässt sich schlussfolgern, dass die ACF von weißem Rauschen einem Dirac-Impuls zum Zeitpunkt  $t_0 = 0$  entspricht, der mit der Varianz zu skalieren ist.

Im Falle von diskretisierten Funktionen  $f$  und  $g$  lässt sich für Kovarianzfunktionen des Typs

$$\langle f(t)g(0) \rangle = \langle f(k\Delta t)g(0) \rangle = \frac{1}{n-k} \sum_{i=0}^{n-k} f((i+k)\Delta t)g(i\Delta t) \quad (29)$$

Ebenfalls der Berechnungsaufwand erheblich reduzieren. Bei  $\Delta t$  handelt es sich um einen diskreten Zeitschritt. Wenn man (29) in Matrixform ausdrückt und  $f_i \equiv a(i\Delta t)$  und  $g_i \equiv b(i\Delta t)$  verwendet, erhält man

$$\begin{pmatrix} \langle f_0 g_0 \rangle \\ \langle f_1 g_0 \rangle \\ \vdots \\ \langle f_{n-1} g_0 \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{n} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \frac{1}{n-1} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_0 & f_1 & \cdots & f_{n-1} \\ f_1 & f_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{n-1} & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_0 \\ g_1 \\ \vdots \\ g_{n-1} \end{pmatrix}. \quad (30)$$

Die Multiplikation mit der diagonalen Matrix ist eine Operation mit Aufwand  $\mathcal{O}(n)$ , während das Matrix-Vektor-Produkt bei direkter Berechnung  $\mathcal{O}(n^2)$  arithmetische Operationen erfordert. Der Berechnungsaufwand wird durch den Faltungssatz für zirkulare Matrizen  $\mathbf{Z}$ , der in der Signalverarbeitung üblich ist, deutlich reduziert, das bedeutet

$$f' \odot g' = \mathbf{Z}g' \Leftrightarrow \text{DFT}(f' \odot g') = \text{DFT}(f') \odot \text{DFT}(g') = \text{DFT}(\mathbf{Z}g').$$

Damit erhält man

$$\mathbf{Z}g' = \text{iDFT}(\text{DFT}(f') \odot \text{DFT}(g')). \quad (31)$$

Da die obige Konvolution zirkulare Matrizen erfordert, muss die Matrix in (30) entsprechend transformiert werden

$$\mathbf{Z} = \begin{pmatrix} f_0 & \cdots & f_{n-1} & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_{n-1} & \cdots & 0 & 0 & \cdots & f_{n-2} \\ 0 & \cdots & 0 & f_0 & \cdots & f_{n-1} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & f_{n-2} & f_{n-1} & \cdots & 0 \end{pmatrix}.$$

Die erste Zeile in jeder neuen Spalte wird um ein Element nach links verschoben. Wählt man

$$g' = (g_0, \cdots, g_{n-1}, 0, \cdots, 0)^t$$

ergibt für  $\mathbf{Z}b'$  die ersten  $n$  Elemente der Matrixmultiplikation in (30). Die Wahl

$$f' = (f_0, 0, \cdots, 0, f_{n-1}, \cdots, f_1)^t$$

liefert das gleiche Ergebnis, wenn es über (31) bestimmt wird. Es sei darauf hingewiesen, dass das Ergebnis bezüglich zyklischer Permutationen der Komponenten von  $f'$  nach links invariant ist, vorausgesetzt, die gleiche Anzahl von zyklischen Permutationen nach rechts wird auf  $g'$  angewendet. Diese Herangehensweise kann als eine diskrete Variante des Wiener-Chintschin-Theorems verstanden werden.



## GRUNDLAGEN AUS DER STATISTISCHEN PHYSIK

---

Die statistische Physik und hier insbesondere ihr Teilgebiet der statistischen Mechanik liefert ein Instrumentarium, mit dessen Hilfe sich sowohl für die klassische als auch für die quantenmechanische Betrachtung des Mikrokosmos Gesetze ableiten lassen, die Gültigkeit im Makrokosmos besitzen. Das mathematische Fundament der statistischen Physik bildet die Wahrscheinlichkeitstheorie, die in Abschnitt 17.1 umrissen ist. Da Computersimulationen des Mikrokosmos ohne ihre Interpretation durch die statistische Mechanik und letztlich der Thermodynamik einer physikalisch fassbaren und experimentell überprüfaren Bedeutung entbehren, soll dieses Kapitel eine Verknüpfung zwischen diesen Gebieten herstellen.

Betrachtet man die Gibbssche Phasenregel

$$f_T = 2 + m - \phi, \quad (32)$$

die für die in dieser Arbeit<sup>1</sup> betrachteten thermodynamischen Systeme gilt, so fällt auf, dass die Anzahl der Freiheitsgrade  $f_T$  dieser Systeme vorgegeben ist. In dem Fall, dass das System  $\phi = 1$  Phasen besitzt und aus  $m = 1$  unabhängigen Teilchensorten besteht, erhält man  $f_T = 2$  thermodynamische Freiheitsgrade und damit zwei Zustandsgrößen, die alle anderen Zustandsgrößen vollständig spezifizieren. Bei Computersimulationen bzw. der mikroskopischen Betrachtung eines  $N$ -Teilchensystems ist zu beachten, dass die Gibbssche Phasenregel auf intensive Zustandsgrößen ausgelegt ist, was durch die variable Anzahl von Teilchen nicht gewährleistet ist. Aus diesem Grund werden hier drei Zustandsgrößen benötigt, um das System vollständig zu spezifizieren. Eine dieser Zustandsgrößen ist die (innere) Energie  $E$ . Wenn man nun die Dichte des Systems fixieren will, muss bei konstanter Teilchenzahl  $N$  das Volumen  $V$  konstant gehalten werden. Man spricht in diesem Fall vom mikrokanonischen (oder NVE) Ensemble. Häufig ist es erforderlich, andere Zustandsgrößen anzupassen, um etwa das Temperatur- oder Druckverhalten des Systems zu untersuchen, ohne dies mithilfe der Anpassung der inneren Energie durch Ausprobieren zu erreichen. Aus diesem Grund gibt es die Möglichkeit, die Simulation in anderen Ensembles durchzuführen. Technisch lässt sich dies durch Thermostaten, Barostaten und andere Verfahren realisieren, die geeignete Anpassungen an den Bewegungsgleichungen durchführen, um konstante Temperaturen  $T$ , Drücke  $P$  oder andere konstante Zustandsgrößen zu erhalten. Die, in dieser Arbeit neben dem mikrokanonischen (oder NVE) verwendeten Ensembles sind das

<sup>1</sup> Wenn beispielsweise externe Felder auf die Systeme einwirken, muss die Phasenregel entsprechend adaptiert werden. Dies ist hier jedoch nicht der Fall.

kanonische (oder NVT) und das isotherm-isobare (oder NPT) Ensemble. Wie diese generiert werden und wie sich die Zustandssummen daraufhin anpassen, wird im Zusammenhang mit der Molekulardynamik thematisiert. Eine Einschränkung der folgenden Betrachtungen betrifft die Dimensionalität, die auf die drei klassischen räumlichen und eine unabhängige zeitliche Dimension beschränkt sei.

Die weiteren Abschnitte umreißen Gebiete der Fluktuations- und Transporttheorie mit der Absicht, den theoretischen Hintergrund der, in dieser Arbeit verwendeten Relationen abzubilden. Natürlich kann keine voll umfassende Darstellung der genannten Gebiete erfolgen.

## 18.1 Statistische Mechanik und Thermodynamik

Ausgangspunkt der folgenden Betrachtungen soll die Verknüpfung zwischen statistischer Mechanik und der Thermodynamik sein. Letztere ist eine axiomatische Theorie, deren Grundlage ihre verschiedenen Hauptsätze sind. Die statistische Mechanik verknüpft das mikroskopische Verhalten des Phasenraums in der klassischen Mechanik oder das des quantenmechanischen Hilbert-Raums mithilfe der Gesetze der Statistik zu Wahrscheinlichkeitsaussagen über die Teilchen, die sich in einem makroskopischen System befinden. Durch das Aufsummieren aller in Frage kommenden unterscheidbaren mikroskopischen Konfigurationen eines solchen Systems im Gleichgewicht mit einer Gewichtung entsprechend ihrer zu erwartenden Häufigkeit lassen sich sogenannte Zustandssummen ermitteln, mit deren Hilfe sich eine Verbindung zur Thermodynamik herstellen lässt. Der Begriff 'Gleichgewicht' ist etwas, das in den genannten mikroskopischen Theorien nicht auftritt. Es ist dadurch charakterisiert, dass sich das System in einem stationären Zustand befindet, in dem alle makroskopischen Ströme dieses Systems verschwinden, sodass Erhaltungsgrößen bis auf mikroskopische Fluktuationen an jedem Punkt des Systems den gleichen Wert besitzen. Man gibt deshalb Zustandsgrößen an, die das ganze System und nicht Teile davon mit einer räumlichen Abhängigkeit charakterisieren<sup>2</sup>. Ein weiterer Begriff, der in den mikroskopischen Theorien nicht auftritt, ist derjenige der Entropie  $S$ , der sich in der statistischen Mechanik aus der Zustandssumme aller unterscheidbaren Anordnungen von Partikeln gewinnen lässt. Die Thermodynamik verknüpft die Entropie mit dem Begriff Wärme und vom beziehungsweise am System geleisteter Arbeit. Eine ausführliche Darstellung ist Gegenstand der Grundlagentheoriebücher zu diesem Thema. Es soll jedoch noch auf die Gibbssche Fundamentalgleichung

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i \quad (33)$$

<sup>2</sup> Genau genommen handelt es sich dabei um Erwartungswerte von Zustandsgrößen, da spontane mikroskopische Fluktuationen dieser Zustandsgrößen durchaus vorhanden sind und auch vorhanden sein müssen, was im Abschnitt zur Fluktuationstheorie ausführlicher beschrieben wird.

von Systemen mit  $m$  Teilchenspezies eingegangen werden, da sie den Ausgangspunkt der formalen Thermodynamik darstellt und sich aus ihr mithilfe der Legendre-Transformation alle thermodynamischen Potentiale gewinnen lassen. Sie erlaubt darüber hinaus die Interpretation der statistischen Mechanik über eben diese Potentiale, Zustandsgrößen und Antwortkoeffizienten. Die Gibbssche Fundamentalgleichung erlaubt es, für Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht die innere Energie über andere extensive Zustandsgrößen auszudrücken, wobei die Anzahl dieser Zustandsgrößen aus der Gibbsschen Phasenregel (32) folgt und den thermodynamischen Freiheitsgraden entspricht. Mit ihrer Hilfe ist es im entsprechenden Kontext möglich, zwischen den Gebieten der Thermodynamik und der statistischen Mechanik zu wechseln oder einen Zusammenhang zwischen diesen herzustellen.

### 18.1.1 Mikrokanonisches und kanonisches Ensemble

Betrachtet man ein System aus  $N$  Teilchen mit jeweils drei mikroskopischen Freiheitsgraden, so gilt für die mikrokanonische und die kanonische Zustandssumme

$$\begin{aligned} \Omega_N^{(\text{qm})}(V, E) &= \text{Tr}(\hat{\delta}_{E_0}(E - \hat{H})) & \Omega_N^{(\text{qm})}(V, T) &= \text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} \\ \Omega_N^{(\text{kl})}(V, E) &\propto \int dq \int dp \delta(E - H) & \Omega_N^{(\text{kl})}(V, T) &\propto \int dq \int dp e^{-\beta H}, \end{aligned} \quad (34)$$

wobei die Integration der klassischen (kl) Zustandssummen über den gesamten Phasenraum der generalisierten Koordinaten und Impulse ( $\{q_i\}, \{p_i\}$ ) durchzuführen ist. Die Proportionalitätskonstante  $1/h^{3N}N!$  im klassischen Fall ergibt sich aus dem Gibbsschen Paradoxon und der Skalierung um das Plancksche Wirkungsquantum  $h$  für jeden Freiheitsgrad.  $\hat{\delta}_{E_0}(E - \hat{H})$  ist ein Projektionsoperator, der das Spektrum von  $\hat{H}$  auf das kleine Intervall  $[E - E_0, E]$  einschränkt. Die quantenmechanische (qm) Zustandssumme  $\Omega_N^{(\text{qm})}(V, E)$  entspricht damit der Anzahl der möglichen Energiezustände innerhalb dieses Intervalls. Mithilfe der Zustandssummen lassen sich Erwartungswerte für thermodynamische Observablen (hier allgemein mit  $A$  bezeichnet) angeben.

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle_N^{(\text{qm})}(V, E) &= \frac{\text{Tr}(\hat{A} \hat{\delta}_{E_0}(E - \hat{H}))}{\Omega_N^{(\text{kl})}(V, E)} & \langle \hat{A} \rangle_N^{(\text{qm})}(V, T) &= \frac{\text{Tr}(\hat{A} e^{-\beta\hat{H}})}{\Omega_N^{(\text{qm})}(V, T)} \\ \langle A \rangle_N^{(\text{kl})}(V, E) &= \frac{\int dq \int dp A \delta(E - H)}{\Omega_N^{(\text{kl})}(V, E)} & \langle A \rangle_N^{(\text{kl})}(V, T) &= \frac{\int dq \int dp A e^{-\beta H}}{\Omega_N^{(\text{kl})}(V, T)} \end{aligned} \quad (35)$$

Diese Erwartungswerte ermöglichen die Bestimmung der Messgrößen von Systemen, deren mikroskopisches Verhalten hinreichend gut bekannt ist. Sie stellen gewissermaßen den Verknüpfungspunkt zwischen der statistischen Mechanik und der Thermodynamik her, der es ermöglicht, mikroskopische Systeme durch makroskopische Messwerte zu quantifizieren. Dabei ist jedoch darauf zu achten,

dass die Ergodizität der Simulationen in einer entsprechend guten Näherung gewährleistet ist. In der obigen Darstellung lässt sich der Erwartungswert des mikrokanonischen Ensembles durch eine Laplace-Transformation über die Energie in den Erwartungswert des kanonischen Ensembles transformieren. Aus der Perspektive der Thermodynamik entspricht dies der Legendre-Transformation einer Zustandsgröße.

*Bestimmung der Temperatur*

Eines der fundamentalen Ergebnisse der statistischen Mechanik ist der verallgemeinerte Gleichverteilungssatz

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{\delta_{ij}}{\beta}, \tag{36}$$

der sowohl im mikrokanonischen, als auch im kanonischen Ensemble Gültigkeit besitzt [8]. Mit seiner Hilfe lässt sich die Temperatur eines Systems über die mikroskopische Dynamik, beschrieben durch die Hamilton-Funktion definieren. Die  $x_i$  sind beliebige Phasenraumkoordinaten, denen der Gleichverteilungssatz seinen Namen verdankt. Im thermodynamischen Gleichgewicht verteilt sich der obige Erwartungswert zu gleichen Teilen auf jeden Freiheitsgrad. Identifiziert man etwa die  $x_i$  mit den kanonischen Impulsen und summiert diese auf, so ergibt sich für die kinetische Energie eines  $N$ -Teilchensystems

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \bar{v}_i^2 = \frac{3N}{2\beta}. \tag{37}$$

Damit lässt sich mit geringem Aufwand aus den Geschwindigkeiten (bzw. Schwerpunktgeschwindigkeiten) von Partikeln die Temperatur bestimmen.

*Bestimmung des hydrostatischen Drucks*

Durch eine Veränderung des Simulationsvolumens lässt sich eine Verringerung oder Erhöhung der potentiellen Energie des Gesamtsystems herbeiführen, da Teilchen so in der Lage sind, sich einander im Mittel zu nähern, beziehungsweise voneinander zu entfernen. Implizit entspricht dies dem internen Druck des Systems, der sich mithilfe dieser Überlegung ableiten lässt. Betrachtet man zu diesem Zweck die klassische kanonische Zustandssumme aus (34), so führt eine Reskalierung des Volumens um den Faktor  $\lambda$  in jeder Richtung zu dem Ausdruck

$$\begin{aligned} h^{3N} N! \Omega_N^{(\text{kl})}(\lambda^3 V, T) &= \int_{\lambda^3 V} dq \int dp e^{-\beta H(\{q\}, \{p\})} \\ &= \lambda^{3N} \int_V dq' \int dp e^{-\beta H(\{\lambda^3 q'\}, \{p\})}. \end{aligned}$$

Leitet man beide Seiten der Gleichung nach  $\lambda$  an der Stelle 1 ab, so ergibt sich nach Anwendung der Produktregel

$$\frac{N}{\beta} - \frac{1}{3} \left\langle q \frac{\partial U}{\partial q} \right\rangle = \frac{V}{\beta} \frac{1}{\Omega_N^{(kl)}(V, T)} \frac{\partial \Omega_N^{(kl)}(V, T)}{\partial V} = \frac{V}{\beta k_B} \frac{\partial S}{\partial V} = PV.$$

Dabei wird die in (35) angegebene Definition des Erwartungswertes und die Definition der Entropie über den Logarithmus der Zustandssumme verwendet. Die Verknüpfung der Entropie  $S$  zum Druck  $P$  lässt sich über die Gibbssche Fundamentalgleichung (33) herstellen, indem man diese nach der Temperatur ableitet. Der Druck lässt sich für ein kanonisches Ensemble demnach über

$$P = \frac{N}{V\beta} - \frac{1}{3V} \left\langle q \frac{\partial U}{\partial q} \right\rangle = \frac{N}{V\beta} + \frac{1}{6} \sum_{i,j}^N \vec{r}_{ij} \vec{F}_{ij} \quad (38)$$

bestimmen. Der erste Summand entspricht dem idealen Gasanteil des Drucks, wohingegen der zweite Summand aus den Kräften zwischen den Teilchen resultiert. In [9] findet sich eine Beschreibung, wie sich Drucktensor

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left[ \sum_{i=1}^N m_i \dot{r}_{i,\alpha} \dot{r}_{i,\beta} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N r_{ij,\alpha} F_{ij,\beta} \right] \quad (39)$$

bestimmen lässt. Dieser gibt Aufschluss darüber, wie sich der Druck in einer bestimmten Richtung verhält. Unter anderem ist seine Berechnung sinnvoll, wenn man inhomogene Systeme betrachtet.

### 18.1.2 Paarverteilungsfunktionen

Flüssigkeiten besitzen gegenüber Festkörpern die Eigenschaft, dass sich jedes Teilchen der Flüssigkeit unabhängig von seiner Geschwindigkeit potentiell an einem beliebigen Punkt im Konfigurationsraum aufhalten kann. Darüber hinaus ist es aber möglich, dass sich Paare von Teilchen im zeitlichen Mittel in einer bestimmten Weise zueinander anordnen. In Festkörpern ist die Anordnungstendenz der Teilchen durch die Kristallstruktur bereits vorbestimmt und variiert nur in Folge von Gitterschwingungen um fest definierte Werte. In wenig dichten Systemen, wie Gasen, ist es zwar möglich, dass sich Teilchen gegenseitig beeinflussen, jedoch kommt dies nur sehr selten vor. Im Falle eines idealen Gases, das die thermodynamischen Eigenschaften vieler Gase bereits gut beschreibt, ist dies sogar ausgeschlossen. Aus diesem Grund enthält ein Großteil der Theorien, die sich insbesondere mit dem Verhalten von Flüssigkeiten befassen, als Kernbestandteil sogenannte Paarverteilungsfunktionen.

Versucht man also das Verhalten von  $N$  identischen Teilchen auf das zu beschränken, was es bei einem definierten Wechselwirkungspotential  $U(\{q_i\})$  im zeitlichen Mittel ausmacht, so reicht es aus, die Zustandssumme für den Konfigurationsraumanteil  $Z_N(X, Y, \dots) = \int dq^{3N} w[U(\{q_i\})](X, Y, \dots)$  zu

betrachten.  $w[U(\{q_i\})](X, Y, \dots)$  ist das Dichtefunktional, der zu den Zustandsgrößen  $X, Y, \dots$  gehörenden Verteilung. Für weitere Betrachtungen soll hier eine Beschränkung auf das kanonische Ensemble stattfinden. Für andere Ensembles lässt sich das Vorgehen mithilfe von

$$w[\{q_i\}, \{p_i\}] = \frac{e^{-\beta H(\{q_i\}, \{p_i\})}}{N! h^{3N} \Omega_N(V, T)}$$

adaptieren, wobei bei der Verwendung kartesischer Koordinaten gilt

$$\begin{aligned} \Omega_N(V, T) &= \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{j=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} d^3 p_j \int_V d^3 r_j e^{-\beta H(\{r_i\}, \{p_i\})} \\ &= \frac{1}{N!} \underbrace{\left( \frac{1}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right)^{3N}}_{=\Lambda^{-1}} \underbrace{\prod_{j=1}^N \int_V d^3 r_j e^{-\beta U(\{r_i\})}}_{\equiv Z_N(V, T)}. \end{aligned}$$

$Z_N(V, T)$  ist die Konfigurationsraumzustandssumme, die thermische Wellenlänge wird üblicherweise mit dem Symbol  $\Lambda$  bezeichnet. Reduziert auf den Konfigurationsraum lässt sich somit die Verteilungsdichte

$$w[\{r_i\}] = \int_{\mathbb{R}^3} d^{3N} p w(\{r_i\}, \{p_i\}) = \frac{e^{-\beta U(\{r_i\})}}{Z_N(V, T)}$$

bestimmen, wobei  $w[\{r_i\}] dr_1^3 \dots dr_N^3$  die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, alle Teilchen  $j$  unabhängig von ihrer Geschwindigkeit in den Volumenelementen  $dr_j^3$  zu finden. Da man im Zusammenhang mit Paarverteilungsfunktionen an der mittleren Strukturinformation des Systems interessiert ist, lässt sich die Verteilungsfunktion  $w[\{r_i\}]$  ausnutzen, um Informationen über die strukturellen Korrelationen von Teilchen, Paaren und höheren Wechselwirkungen zu bestimmen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, alle Teilchen irgendwo im Volumen  $V$  zu finden, ist

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{\frac{1}{n!} \prod_{j=1}^n \int_{V^n} d^3 r_j \frac{1}{(N-n)!} \prod_{j=n+1}^N \int_{V^{(N-n)}} d^3 r_j e^{-\beta U(\{r_i\})}}{\frac{1}{N!} \prod_{j=1}^N \int_{V^N} d^3 r_j e^{-\beta U(\{r_i\})}} \\ &= \frac{1}{n!} \prod_{j=1}^n \int_{V^n} d^3 r_j \underbrace{\frac{N!}{(N-n)!} \frac{\prod_{j=(n+1)}^N \int_{V^{(N-n)}} d^3 r_j e^{-\beta U(\{r_i\})}}{Z_N(V, T)}}_{\equiv \rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)}. \end{aligned}$$

Die Funktion  $\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$  reduziert die Betrachtung des Gesamtsystems auf  $n$  Teilchen, unabhängig davon, wie die anderen  $N - n$  Teilchen angeordnet sind. Zur Normierung lässt sich die Einteilchenverteilungsdichte

$$\rho^{(1)} = \frac{1}{V} \int_V d^3r_1 \rho^{(1)}(\vec{r}_1) = \frac{N}{V} = \rho_{sys}$$

mit der Dichte des Systems identifizieren. Damit lässt sich nun die  $n$ -Teilchenverteilungsfunktion

$$g^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{\rho^{(n)}}{\rho^n} = \frac{V^n N!}{N^n (N-n)!} \frac{\prod_{j=(n+1)}^N \int_V d^3r_j e^{-\beta U(\{r_i\})}}{Z_N(V, T)} \quad (40)$$

ermitteln. Die Paarverteilungsfunktion  $g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  ist, wie einführend angemerkt, von besonderer Bedeutung bei der Untersuchung der Struktur von Flüssigkeiten. Zur analytischen Bestimmung der Paarverteilungsfunktion gibt es Ansätze wie das Kirkwood-Integral [10], die Percus-Yevick-Gleichung [11, 12], die Born-Green-Yvon-Gleichung [13] und die Ornstein-Zernike-Gleichung [14]. Die analytische Berechenbarkeit beschränkt sich jedoch auf sehr einfache Potentiale, wie das Hard-Sphere- und das Lennard-Jones-Potential. Zur Untersuchung von komplexeren Systemen, wie es etwa Flüssigkeiten sind, ist dies jedoch nur in sehr geringem Umfang möglich. Beschränkt man sich jedoch auf isotrope Flüssigkeiten, so lässt sich  $g^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g^{(2)}(\|\vec{r}_1 - \vec{r}_2\|)$  voraussetzen. Für  $N$  identische Teilchen gilt dann nach Mittelung über alle Paare

$$N - 1 = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \rho g^{(2)}(r).$$

Zur praktischen Bestimmung der radialen Verteilungsfunktion in bekannten, beispielsweise simulierten Systemen, kann man sich dies zunutze machen, indem man sie zunächst auf Kugelschalen mit Radius  $r_b$  einschränkt. Für die Teilchenzahl innerhalb einer solchen Kugelschale im Abstand  $r$  gilt dann

$$\begin{aligned} N(r, r_b) - 1 &= 4\pi\rho \int_r^{r+r_b} dr' r'^2 g^{(2)}(r') \\ \Rightarrow \frac{\partial N(r, r_b)}{\partial r} &= 4\pi r^2 \rho g^{(2)}(r) = \frac{3Nr^2}{R^3} g^{(2)}(r) \\ \Rightarrow g^{(2)}(r) &= \frac{R^3}{3Nr^2} \frac{\partial N(r, r_b)}{\partial r} \simeq \frac{R^3}{3Nr^2 r_b} (N(r+r_b) - N(r)). \end{aligned} \quad (41)$$

Die radiale Verteilungsfunktion lässt sich auf diese Weise durch Histogrammierung der Teilchenzahl auf der entsprechenden Kugelschale bestimmen.

Praktisch lässt sich die Berechnung von  $g^{(2)}(r)$  für ein System aus  $N$  Teilchen dann auf die folgende Weise umsetzen:

- Erzeuge eine Datenstruktur  $g$ , die  $\lceil R/r_b \rceil$  ganzzahlige Elemente fasst.
- Wähle ein Teilchen  $i$  und bestimme den Abstand  $r_{ij}$  zu jedem Teilchen  $j$  (gegebenenfalls unter Minimum-Image-Bedingungen) und inkrementiere das, zu  $r_{ij}$  gehörige Element in  $g$ .
- Wiederhole den vorangegangenen Schritt für jedes andere Teilchen  $i$  und normiere im Anschluss  $g$  entsprechend der in (41) angegebenen Normierung.

Die radiale Verteilungsfunktion lässt sich nutzen, um Erwartungswerte einiger thermodynamischer Größen, wie etwa der inneren Energie, des Drucks, des chemischen Potentials oder Strukturfaktoren zu ermitteln, lässt jedoch bereits selbst schon einige Schlussfolgerungen zu.

Der Erwartungswert einer Größe  $X(\{r_i\})$  wird dazu über

$$\langle X(\{r_i\}) \rangle = \frac{\prod_{j=1}^N \int_V d^3r_j X(\{r_i\}) e^{-\beta U(\{r_i\})}}{Z_N(V, T)}$$

ausgedrückt. Das Integral lässt sich dann in einigen Fällen so aufteilen, dass ein Teil mit (40) identifizierbar ist. Somit verbleibt eine Integration über alle Paare, die sich in vielen Fällen durchführen lässt. Für die explizite Herleitung sei auf die Fachliteratur (beispielsweise [1]) verwiesen. Für die innere Energie und die spezifische Wärmekapazität des Systems erhält man

$$\begin{aligned} E &= \frac{3N}{2\beta} + \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^\infty dr r^2 g^{(2)}(r) u(r) \\ c_V &= \frac{3Nk_B}{2M} + \frac{2\pi N^2 M}{V} \int_0^\infty dr r^2 u(r) \partial_T g^{(2)}(r, T), \end{aligned} \quad (42)$$

und für den Druck gilt

$$P = \frac{N}{\beta V} - \frac{2\pi N^2}{3V^2} \int_0^\infty dr r^3 g^{(2)}(r) \frac{\partial u(r)}{\partial r}. \quad (43)$$

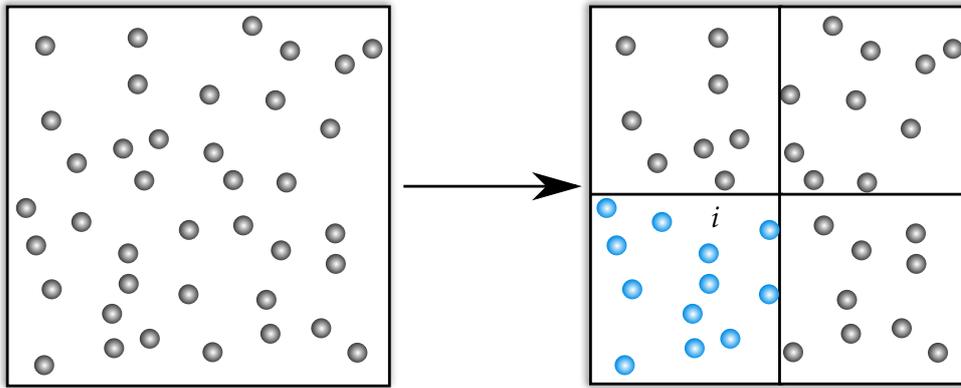
Dabei ist  $u(r)$  das Potential, das die Paarwechselwirkung definiert. Da es sich, wenn nicht näher spezifiziert, um ergodische Systeme handelt, verschwindet der Einfluss eines Teilchens auf ein anderes, das in unendlicher Entfernung liegt. Damit nimmt die radiale Verteilungsfunktion für große Entfernungen den Wert 1 an.

## 18.2 Fluktuationstheorie

Als Fluktuation bezeichnet man die Verteilung einer Zustandsgröße um ihren Erwartungswert. Die Fluktuationstheorie befasst sich mit diesen Verteilungen, die durch das Zusammenwirken von Teilchen untereinander hervorgerufen werden. In der Thermodynamik lassen sich Fluktuationen mit zweiten Ableitungen bekannter Zustandsgrößen, wie etwa der Wärmekapazität bei konstantem Volumen, die Kompressibilität, der thermische Ausdehnungskoeffizient und einige mehr identifizieren.

### 18.2.1 Verallgemeinerte Ensembles und Fluktuationsformeln

Zur Bestimmung der Fluktuationsformeln, die die Berechnung von Antwortkoeffizienten aus der Fluktuation von thermodynamischen Potentialen erlauben, soll ein abgeschlossenes (mikrokanonisches) System, wie in Abbildung 45 gezeigt, unterteilt werden in diskrete Subsysteme. Diese Subsysteme sind dazu



**Abbildung 45:** Unterteilt man ein System in Subsysteme und erlaubt den Austausch von Zustandsgrößen wie etwa Teilchenzahl, Druck, Temperatur, Energie oder anderen, so werden sich in den Subsystemen geringe Ungleichgewichte dieser Zustandsgrößen gegenüber dem Mittel aller Subsysteme einstellen, die sich nach kurzer Zeit wieder auflösen.

in der Lage, über Systemgrenzen hinweg Zustandsgrößen wie Energie, Druck, Temperatur, Teilchenzahl oder andere miteinander auszutauschen. Eine solche Anpassung führt zu einer Veränderung der Zustandssumme des Gesamtsystems. In [15] ist gezeigt, wie sich diese Anpassung auswirkt und welche systeminhärenten Größen sich damit ableiten lassen. Geht man in ähnlicher Weise vor und erlaubt anstelle von Energie  $E$  und einer weiteren beliebigen extensiven Zustandsgröße  $X$  zwei beliebigen extensiven Zustandsgrößen  $X$  und  $Y$  über die Subsystemgrenzen hinweg zu fluktuieren

$$Z_N(V, E) \rightarrow Z(X - X_i, Y - Y_i) \propto w_i,$$

so ändert sich die zur Wahrscheinlichkeitsdichte  $w_i$  proportionale mikrokanonische Zustandssumme  $Z$  zur verallgemeinerten kanonischen Zustandssumme. Tabelle 6 zeigt diese Zustandsgrößen und ihre zugehörigen Lagrange-Parameter.

**Tabelle 6:** Die Tabelle zeigt einige aus der Thermodynamik bekannte extensive Zustandsgrößen und die dazu gehörenden Lagrange-Parameter, die von intensiven Zustandsgrößen abhängig sind. Mit ihrer Hilfe lassen sich weitere Größen über die Fluktuationstheorie bestimmen.

Zustandsgröße $X, Y$	Lagrange-Parameter $\xi, \eta$
Innere Energie $E$	$\beta = \frac{1}{k_B T}$
Enthalpie $H$	$\frac{1}{k_B T}$
Volumen $V$	$\frac{P}{k_B T}$
Anzahl Teilchenspezies $N_i$	$-\frac{\mu_i}{k_B T}$

Dies lässt sich nutzen, um für das  $i$ -te Subsystem den Ausdruck der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$\begin{aligned}
 w_i &\propto \exp[\ln(Z(X - X_i, Y - Y_i))] \\
 &= \exp[\ln(Z(X, Y)) - X_i \underbrace{\frac{\partial \ln(Z(X, Y))}{\partial X} \Big|_Y}_{\equiv \xi} - Y_i \underbrace{\frac{\partial \ln(Z(X, Y))}{\partial Y} \Big|_X}_{\equiv \eta} + \dots]
 \end{aligned}$$

zu finden, der mit (17) die Möglichkeit einer Normierung bietet, um weitere explizite Rechnungen durchzuführen. Die Größen  $\xi$  und  $\eta$  sind Lagrange-Parameter, die erst durch ihre thermodynamische Interpretation mithilfe der Gibbsschen Fundamentalgleichung (33) eine Bedeutung erhalten. Vernachlässigt man höhere Ordnungen<sup>3</sup> in der Exponentialfunktion, so ergibt sich

Bei (44) handelt es sich um die Verteilungsdichte des verallgemeinerten kanonischen Ensembles. Sie ist von entscheidender Bedeutung für die Ableitung von Antwortkoeffizienten.

$$w_i = \frac{\exp[-\xi X_i - \eta Y_i]}{\sum_j \exp[-\xi X_j - \eta Y_j]} = \frac{\exp[-\xi X_i - \eta Y_i]}{\Xi(X, Y)} \tag{44}$$

$$\stackrel{(18)}{\Rightarrow} \langle X \rangle = \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial(-\xi)} \Big|_{\eta, \dots} \qquad \langle Y \rangle = \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial(-\eta)} \Big|_{\xi, \dots} \tag{45}$$

Die weiteren, durch Punkte angedeuteten, konstant gehaltenen Größen sind dabei die nicht fluktuierenden extensiven Zustandsgrößen. Aus dem ersten Hauptsatz lassen sich experimentell sehr wichtige Größen ableiten, die Antwortkoeffizienten genannt werden. Diese Antwortkoeffizienten sind Materialeigenschaften, die sich unter der Bedingung bestimmter konstant zu haltender Zustandsgrößen aus Ableitungen anderer Zustandsgrößen ermitteln lassen. Ta-

<sup>3</sup> Diese Linearisierung ist bei kleinen Fluktuationen durchaus legitim, da die höheren Ordnungen einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Zustandssumme ausüben, wie in [15] am Beispiel der Energie gezeigt ist.

**Tabelle 7:** Antwortkoeffizienten, die sich als zweite Ableitungen unterschiedlicher Ensemblezustandssummen ermitteln lassen und demzufolge über die Ableitungen der Erwartungswerte von Zustandsgrößen direkt bestimmbar sind. Die Zustandsgrößen sind dabei als Ensembleerwartungswerte zu verstehen, wie sie in (45) gezeigt sind, aus diesem Grund wurde auch nicht die in der Thermodynamik übliche Konvention für die innere Energie ( $U$ ) verwendet.

Antwortkoeffizient	thermodynamischer Ausdruck
spezifische isochore Wärmekapazität	$c_V = \frac{1}{M} \frac{\partial E}{\partial T} \Big _V$
spezifische isobare Wärmekapazität	$c_P = \frac{1}{M} \frac{\partial H}{\partial T} \Big _P$
isobarer Ausdehnungskoeffizient	$\alpha_P = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big _P = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \Big _P$
isotherme Kompressibilität	$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big _T = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial P} \Big _T$
adiabatische Kompressibilität	$\kappa_S = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big _S$
Kompressionsmodul	$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} \Big _T$
Grüneisenparameter	$\gamma = \frac{\partial P}{\partial E} \Big _V$

belle 7 zeigt eine unvollständige Liste der jedoch für diese Arbeit relevanten Antwortkoeffizienten, von denen der Wärmekapazität eine besondere Bedeutung zukommt, da diese im Fokus einiger Betrachtungen steht. Eine Möglichkeit der Bestimmung dieser Materialkonstanten bietet neben der Thermodynamik über Ableitungen auch die Fluktuationstheorie. Dazu betrachtet man die Fluktuation der Zustandsgröße  $X$  ausgedrückt durch den Erwartungswert der diskreten Subsysteme

$$\begin{aligned} \langle \delta X^2 \rangle &= \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2 \\ &= \sum_i X_i^2 w_i - \sum_{i,i'} X_i X_{i'} w_i w_{i'} = \frac{\partial^2 \ln(\Xi)}{\partial (-\xi)^2} \Big|_{\eta, \dots} \stackrel{(45)}{=} \frac{\partial \langle X \rangle}{\partial (-\xi)} \Big|_{\eta, \dots} \propto a_\eta^{-1}. \end{aligned} \quad (46)$$

Der Ausdruck  $a_\eta$  entspricht einem der konstanten Antwortkoeffizienten, von denen sich mithilfe der durch  $X$  und  $Y$  definierten Zustandssumme<sup>4</sup> auch weitere bestimmen oder definieren lassen.

<sup>4</sup> Am Anfang des Kapitels wurde bereits die Gibbssche Phasenregel angesprochen. Der hier angegebene Formalismus beschränkt sich auf den Fall, dass in Gleichung (32)  $f_T = 2$  gilt. Er lässt sich jedoch auch auf andere Fälle verallgemeinern.

Gleichwohl lassen sich auch unterschiedliche Zustandsgrößen  $X$  und  $Y$  miteinander verknüpfen. Zu diesem Zweck geht man in ähnlicher Weise vor und bestimmt die Kreuzkorrelation

$$\begin{aligned}
 \langle \delta X \delta Y \rangle &= \langle (X - \langle X \rangle)(Y - \langle Y \rangle) \rangle = \langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle \\
 &= \sum_i X_i Y_i w_i - \sum_{i,i'} X_i Y_{i'} w_i w_{i'} = \frac{\partial}{\partial(-\eta)} \frac{\partial \ln(\Xi)}{\partial(-\xi)} \Big|_{\eta, \dots} \Big|_{\xi, \dots} \\
 &= \frac{\partial \langle X \rangle}{\partial(-\eta)} \Big|_{\xi, \dots} = \frac{\partial \langle Y \rangle}{\partial(-\xi)} \Big|_{\eta, \dots} \quad , \quad (47)
 \end{aligned}$$

die sich auch hier einem Antwortkoeffizienten zuordnen lässt. In [16] findet sich darüber hinaus ein Formalismus, der es ermöglicht, bei bereits bekannten Fluktuationsformeln einen Wechsel des zugrunde liegenden Ensembles durchzuführen, was mitunter sinnvoll sein kann, wenn sich das dazu notwendige Ensemble nur schwer realisieren lässt oder, wenn es notwendig ist, um ein Maß für die Qualität der Ergebnisse zu erhalten. Tabelle 8 zeigt die, für diese Arbeit

**Tabelle 8:** Fluktuationsformeln, die die Bestimmung von Antwortkoeffizienten ermöglichen. Es ist zu beachten, dass in bestimmten Ensembles bestimmte Zustandsgrößen konstant gehalten werden und demzufolge nicht fluktuieren. Dementsprechend lassen sich einige Antwortkoeffizienten auch nur in solchen Ensembles finden, in denen die Unveränderlichkeit der jeweiligen Zustandsgröße gewährleistet ist. Zusätzlich wird die üblicherweise und in dieser Arbeit verwendete Einheit der Fluktuationsgröße angegeben.

Ensemble	Fluktuationsformel	Einheit
mikrokanonisch (NVE) gemäß [16]	$c_V = \frac{3}{2M} k_B (1 - \frac{2}{3N} (\beta^2 \langle \delta E_{\text{kin}}^2 \rangle))^{-1}$	$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$
kanonisch (NVT)	$c_V = \frac{k_B}{M} \beta^2 \langle \delta E^2 \rangle$	$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$
isotherm-isobar (NPT)	$c_P = \frac{k_B}{M} \beta^2 \langle \delta H^2 \rangle$ $= k_B \beta^2 [\langle \delta E^2 \rangle + P^2 \langle \delta V^2 \rangle + 2P \langle \delta E \delta V \rangle]$	$\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$
	$\kappa_T = \frac{\beta}{V} \langle \delta V^2 \rangle$	$\text{GPa}^{-1}$
	$\alpha_P = \frac{k_B \beta^2}{V} \langle \delta V \delta H \rangle$ $= \frac{k_B \beta^2}{V} [P \langle \delta V^2 \rangle + \langle \delta E \delta V \rangle]$	$\text{K}^{-1}$

relevanten Fluktuationsformeln, die die Bestimmung der Antwortkoeffizienten aus Zustandsgrößen erlauben. Eine vollständige Auflistung von Beziehungen dieser Art ist in [17] zu finden. Es ist zu bemerken, dass für die Enthalpie

$$H = E + PV \quad (48)$$

zwar ein Ausdruck bestimmbar ist, dass dieser jedoch mit starken Schwankungen versehen ist. Das liegt in (38) begründet. Betrachtet man den Druck als das Resultat der Wechselwirkung von Partikeln mit der sie umgebenden Oberfläche des Simulationsvolumens, so führt eine Vergrößerung des Volumens zu weniger

und eine Verkleinerung zu mehr Wechselwirkungen. Das Resultat sind die mit ihren Abständen gewichteten Kräfte der Teilchen aufeinander. Diese Größe kann schon bei sehr kleinen Veränderungen des Volumens verhältnismäßig große Werte annehmen. Da jedoch im isotherm-isobaren Ensemble der Druck als konstant vorausgesetzt wird, sollte  $\delta(PV) = P\delta V$  ebenfalls vorausgesetzt werden können, wenn das System die Eigenschaften eines isotherm-isobaren Ensembles reproduziert. Dies ermöglicht die praktische Verwendung der Fluktuationsformeln für  $c_P$  sowie für  $\alpha_P$  ohne die Enthalpie bestimmen zu müssen.

In diesem Zusammenhang soll, auch wenn es sich dabei nicht explizit um ein Resultat der Fluktuationstheorie handelt, eine wichtige in dieser Arbeit zum Vergleich mit experimentellen Daten und zur Selbstkonsistenzprüfung verwendete Relation zwischen den in Tabelle 7 gezeigten Antwortkoeffizienten gezeigt werden. Dazu bedient man sich erneut der Gibbsschen Fundamentalgleichung (33)

*Zusammenhang  
zwischen den Ant-  
wortkoeffizienten*

$$T dS = P dV + dE = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T dV + \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dT + P dV.$$

Für die isobare Wärmekapazität gilt

$$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_P + P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P.$$

Mithilfe dieser Zusammenhänge und der Definition der isochoren Wärmekapazität lässt sich folgende Beziehung herstellen

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P + P \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = \underbrace{\left( \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T + P \right)}_{=T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T-P}} \underbrace{\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P}_{=V\alpha_P} \\ &= TV\alpha_P \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = TV\alpha_P \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V = -TV\alpha_P \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = TV \frac{\alpha_P^2}{\kappa_T}. \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für die spezifischen Wärmekapazitäten der Ausdruck

$$c_P - c_V = \frac{T \alpha_P^2}{\rho \kappa_T}, \quad (49)$$

der über thermodynamische Relationen eine Beziehung zwischen diesen, eigentlich in unterschiedlichen Ensembles ermittelten Größen herstellt.

## 18.2.2 Transporttheorie und Green-Kubo-Beziehungen

Ein mikroskopisches mechanisches System lässt sich durch die Trajektorien aller Teilchen vollständig beschreiben. Da jedoch die Betrachtung jeder einzelnen Systemtrajektorie aufgrund der Größe des Phasenraums schon bei Systemen mit wenigen Teilchen keinen verwertbaren Aufschluss über den Zustand des Systems insgesamt gibt, lassen sich Verteilungen im Phasenraum finden, mit

deren Hilfe Erwartungswerte bestimmbar sind. Diese Erwartungswerte lassen sich dann über die aus der Thermodynamik bekannten Beziehungen zu experimentell messbaren oder allgemein makroskopischen Größen wie thermodynamischen Potentialen, Zustandsgrößen oder Antwortkoeffizienten umwandeln. Dies sind Größen, die geradezu dadurch bestimmt sind, dass sie sich in einem System im Gleichgewicht nicht oder nur dann ändern, wenn sich, wie durch die Gibbssche Phasenregel beschrieben, eine andere dieser Größen ändert.

Die Transporttheorie befasst sich für Systeme im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Zerfall spontaner Fluktuationen, sie ist somit ein Teilgebiet der Fluktuationstheorie. Auch hier lassen sich makroskopische (Transport-)Größen ableiten, von denen der Selbstdiffusionskoeffizient, die Wärmeleitfähigkeit, die Scherviskosität oder aber der Geschwindigkeitskoeffizient gleichgewichtsnaher (und auch -ferner, bei geeigneter Anpassung der Transportgleichung) chemischer Reaktionen einige Beispiele sind. Der Unterschied dieser Größen zu den bisher genannten Fluktuationsgrößen besteht also darin, dass nicht die Varianz, also die Verteilungsbreite, einer makroskopischen Quantität Aufschluss über ein zugrunde liegendes physikalisches Prinzip gibt, sondern, dass hier die zeitliche Entwicklung von Quantitäten betrachtet wird. Dies macht es erforderlich, dass das zugrunde liegende Verfahren, das der Simulation dieser Systeme dient, eines ist, das zeitabhängige Teilchentrajektorien produziert, aus denen die Transportgröße abgelesen werden kann. Am Beispiel der in dieser Arbeit untersuchten Größen Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit lässt sich das veranschaulichen. Die Wärmekapazität erlaubt es, Aussagen über die Fähigkeit eines Systems zu machen, Energie zu speichern, was möglich ist durch die Mittelung vieler gleichwertiger Mikrozustände, also von Mikrozuständen die die gleichen thermodynamischen Größen (Teilchenzahl, Temperatur und Volumen bzw. Druck) produzieren. Derartige Systeme können zu völlig unterschiedlichen Zeitpunkten betrachtet und verglichen werden, entscheidend ist nur die Schwankungsbreite von nicht fixierten thermodynamischen Größen (Energie bzw. Enthalpie). Die Wärmeleitfähigkeit ist, im Gegensatz zur Wärmekapazität, eine Größe, die Aufschluss darüber gibt, wie das System auf ein Ungleichgewicht, in diesem Fall von Temperatur, reagiert, also in welchem Zeitraum es dazu in der Lage ist, dieses auszugleichen. Dazu müssen Temperaturgradienten erzeugt und die daraus resultierenden Wärmeströme ermittelt werden.

Das Müller-Plathe-Verfahren [18] geht den umgekehrten Weg und erzeugt künstlich bereits bekannte Wärmeströme- indem es Teilchen vertauscht, woraufhin die Temperaturänderung gemessen wird. Dies hat den Vorteil, der gleichzeitig der Grund für die Nennung dieses Verfahrens ist, dass nun nicht die Wärmeströme bestimmt werden müssen. Diese sind, ähnlich wie der Druck, sehr stark fluktuationsbehaftet und können deshalb nur über einen langen Zeitraum oder in großen Systemen mit einer hinreichenden Genauigkeit bestimmt werden. Ein Nachteil ist jedoch, dass in Systemen, die nicht isotrop sind oder die über bindende Wechselwirkungen verfügen, ein Austausch von Teilchen nicht immer unproblematisch ist.

Der Green-Kubo-Formalismus hingegen erlaubt es, die dem System immanenten spontanen Gradienten vieler thermodynamischer Größen, wie eben der Temperatur, zu vermessen, indem er diese Information aus der Autokovarianzfunktion von diesen zum Teil stark fluktuationsbehafteten Strömen bezieht<sup>5</sup>. Er ist dadurch allgemein anwendbar und dazu in der Lage, auch weitere Transportgrößen zu bestimmen.

Dieser Teil der linearen Transporttheorie nutzt nun eine fundamentale Eigenschaft des Impulsraumes aus. Betrachtet man noch einmal Abbildung 45, die zeigt, wie Systeme in Subsysteme unterteilt werden, so wird deutlich, dass ein Austausch von Zustandsgrößen zwischen eben diesen Subsystemen nur dann stattfinden wird, wenn diese kein vollständiges Gleichgewicht besitzen. Ein solcher Austausch ist lokal nur dann möglich, wenn die beteiligten Teilchen eine Dynamik besitzen, die eben durch die Information des Impulsraumes beschrieben wird. Im Vergleich zur Beschreibung von Gleichgewichtsgrößen sind es also lokale Ungleichgewichte, die für Austauschprozesse verantwortlich sind. Natürlich gilt das auch für globale Ungleichgewichte, die jedoch auch eine mikroskopische Repräsentation besitzen. Im Folgenden soll der spontane Zerfall mikroskopischer Fluktuationen in der Nähe des makroskopischen Gleichgewichtes betrachtet werden, um daraus Größen abzuleiten, die beschreiben, wie sich der Transport von Zustandsgrößen in unterschiedlichen Medien verhält. Es bleibt zu beachten, dass dies nur dann möglich ist, wenn die mikroskopische Dynamik des Systems, also der Impulsraum bekannt ist. Zur statistischen Beschreibung der makroskopischen Größen, die die Dynamik des Systems beschreiben sollen, werden Erwartungswerte von Größen innerhalb eines zeitlichen Abstandes bestimmt. Dabei treten sogenannte Einstein- und Green-Kubo-Beziehungen [19, 20] auf, mit deren Hilfe sich Transportkoeffizienten bestimmen lassen. Erstere sind jedoch nicht Teil dieser Arbeit und werden aus diesem Grund nur der Vollständigkeit wegen erwähnt.

Definiert man zur mathematischen Beschreibung dieses Phänomens den richtungsabhängigen Strom  $\vec{J}(t)$  als die Veränderung der Dichte  $x[\vec{J}](\vec{r}, t)$  innerhalb eines Volumenelements, so lässt sich die Stromdichte  $\vec{J}(\vec{r}, t)$  finden, die das zu- oder abfließen der zu  $x$  gehörenden Quantität  $X$  beschreibt. Der Strom durch das Volumenelement  $\partial V$  eines Subsystems entspricht der zeitlichen Änderung dieser Quantität innerhalb dieses Subsystems. In integraler Schreibweise lässt sich das mithilfe des Gaußschen Satzes verdeutlichen

$$\int_{\partial V} d\vec{n} \vec{J}(\vec{r}, t) = \int_V d^3r \operatorname{div} \vec{J}(\vec{r}, t) = -\partial_t X(t) = -\int_V d^3r \partial_t x(\vec{r}, t).$$

<sup>5</sup> Diese können sowohl mikroskopisch sein, indem man etwa einzelne Teilchen und ihre Geschwindigkeiten als (durch andere Teilchen) gehinderten Diffusionsstrom betrachtet; sie können aber auch makroskopisch sein. Hier stellt der Wärmestrom ein Beispiel dar. Das Zusammenwirken vieler Teilchen bewirkt spontane lokale Energieüberschüsse und -verluste, die einen makroskopischen Strom bewirken.

Da das für jedes beliebige Subsystem gelten muss, ist dieser Ausdruck äquivalent zur Kontinuitätsgleichung

$$\partial_\alpha J_\alpha(\vec{r}, t) = -\partial_t x(\vec{r}, t) = -\partial_t(\langle x \rangle + \delta x(\vec{r}, t)) = -\partial_t \delta x(\vec{r}, t). \quad (50)$$

Die Integration beider Seiten von Gleichung (50) über ein begrenztes Volumen sorgt wie gezeigt für die zeitliche Veränderung der Dichtefluktuation  $\delta x$  innerhalb dieses Volumens, also die Zu- beziehungsweise Abnahme von  $X$  zu einem negativen beziehungsweise positiven Strom bezogen auf die Oberfläche des Volumens. Das Vorzeichen der Kontinuitätsgleichung ist so gewählt, dass die Oberflächenelemente in das Volumen weisen. In Systemen aus  $N$  Punktteilchen lassen sich die Dichten

$$\delta x(\vec{r}, t) = \sum_{n=1}^N \delta x_n(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_n(t)) \quad (51)$$

durch Deltadistributionen und lokale  $\delta x_n(t)$ , die eben den Größen  $\delta X(t)$  des  $n$ -ten Teilchens entsprechen, beschreiben. Darüber hinaus wird es sich als sinnvoll herausstellen, das Fourier-Paar

$$J_\alpha(\vec{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3k \hat{J}_\alpha(\vec{k}, t) e^{\mp i\vec{k}\vec{r}} \quad \hat{J}_\alpha(\vec{k}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r J_\alpha(\vec{r}, t) e^{\pm i\vec{k}\vec{r}} \quad (52)$$

der Stromdichten zu bestimmen, da einige Rechnungen sich im Fourier-Raum einfacher durchführen lassen.

Mithilfe der Kontinuitätsgleichung (50) soll nun einerseits ein Ausdruck für Ströme in Systemen aus Punktteilchen und andererseits eine allgemeine Green-Kubo-Beziehung abgeleitet werden, mit deren Hilfe sich die sogenannten Transporttensoren dieser, aber auch allgemeiner formulierbarer Ströme bestimmen lassen, deren Beschreibung ohne die Annahme von Punktteilchen aus (51) auskommt.

*Bestimmung der Ströme in Systemen aus Punktteilchen*

In Systemen, die aus diskreten Punktteilchen bestehen, beziehungsweise in denen die Trajektorien der Punktteilchen bekannt sind, lässt sich auch der von einer Dichtefluktuation erzeugte Strom ermitteln. So lässt sich die Kontinuitätsgleichung (50) durch Einsetzen von (51) und dem in (25) bestimmten Ausdruck für die Deltadistribution wie folgt umschreiben.

In ihrer Fourier-Raumdarstellung gilt für die Kontinuitätsgleichung (50)

$$\begin{aligned} 0 &= \partial_\alpha J_\alpha(\vec{r}, t) + \delta \dot{x}(\vec{r}, t) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3k e^{-i\vec{k}\vec{r}} \left[ -ik_\alpha \hat{J}_\alpha(\vec{k}, t) + \sum_{n=1}^N (ik_\alpha \dot{r}_{\alpha,n}(t) \delta x_n(t) + \delta \dot{x}_n(t)) e^{i\vec{k}\vec{r}_n(t)} \right] \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\mathbb{R}^3} d^3k e^{i\vec{k}\vec{r}} \left[ ik_\alpha \hat{J}_\alpha(\vec{k}, t) + \sum_{n=1}^N (-ik_\alpha \dot{r}_{\alpha,n}(t) \delta x_n(t) + \delta \dot{x}_n(t)) e^{-i\vec{k}\vec{r}_n(t)} \right] \end{aligned}$$

und damit im Fourier-Raum

$$\begin{aligned}
 ik_\alpha \hat{J}_\alpha &= ik_\alpha \sum_{n=1}^N e^{i\vec{k}\vec{r}_n(t)} \partial_t(r_{\alpha,n}(t) \delta x_n(t)) + \sum_{n=1}^N (ik_\alpha r_{\alpha,n}(t) + 1) \delta \dot{x}_n(t) e^{i\vec{k}\vec{r}_n(t)} \\
 &= ik_\alpha \sum_{n=1}^N e^{-i\vec{k}\vec{r}_n(t)} \partial_t(r_{\alpha,n}(t) \delta x_n(t)) + \sum_{n=1}^N (ik_\alpha r_{\alpha,n}(t) - 1) \delta \dot{x}_n(t) e^{-i\vec{k}\vec{r}_n(t)}. \quad (53)
 \end{aligned}$$

Die sich daraus direkt ergebende Lösung

$$\begin{aligned}
 0 &= \sum_{n=1}^N \delta \dot{x}_n(t) e^{\pm i\vec{k}\vec{r}_n(t)} \\
 \Rightarrow \pm \sum_{n=1}^N i\vec{k}\vec{r}_n(t) \delta \dot{x}_n(t) e^{\pm i\vec{k}\vec{r}_n(t)} &= \partial_\gamma \sum_{n=1}^N \delta \dot{x}_n(t) e^{\pm i\gamma\vec{k}\vec{r}_n(t)} \Big|_{\gamma=1} \\
 &= \partial_\gamma \underbrace{\sum_{n=1}^N \delta \dot{x}_n(t) e^{\pm i\vec{k}'(\gamma)\vec{r}_n(t)}}_{=0} \Big|_{\gamma=1} = 0
 \end{aligned}$$

sorgt dafür, dass die rechte Summe in (53) verschwindet. Da diese Gleichung überdies für alle  $\vec{k}$  gelten muss, lassen sich die Komponenten von  $\vec{J}(\vec{k}, t)$  bestimmen. Zusätzlich lässt sich das folgende anschauliche Resultat gewinnen

$$\sum_{n=1}^N \delta \dot{x}_n(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_n(t)) = 0.$$

Integriert man diesen Ausdruck über das Systemvolumen, so zeigt sich, dass die Summe der  $\delta \dot{x}_n = \dot{x}_n$  verschwindet. Damit muss es sich bei  $X$  um eine Erhaltungsgröße handeln, eine Größe, die keine zeitliche Änderungsrate besitzt.

Im Ortsraum erhält man dann nach Einsetzen des Wertes  $\vec{k} = 0$  den Ausdruck

$$J_\alpha(t) = \frac{\partial_t}{V} \sum_{n=1}^N \delta x_n(t) r_{\alpha,n}(t). \quad (54)$$

Es handelt sich dabei um den von den lokalen Fluktuationen  $\delta x_n(t)$  verursachten Strom  $J_\alpha(t)$ . Tabelle 9 zeigt Beispiele für diejenigen zu Erhaltungsgrößen gehörenden Ströme und wie sie in Systemen aus Punktteilchen berechnet werden.

Mithilfe der oben genannten Beziehungen lassen sich die von diskreten Punktteilchen hervorgerufenen Ströme bestimmen. Zur Bestimmung der allgemeinen Green-Kubo-Relationen soll die Kontinuitätsgleichung (50) mit einer verallgemeinerten linearen Transportgleichung verknüpft werden. Die Green-Kubo-Relationen stellen Bestimmungsgleichungen für Transportgrößen dar, die in Ensembles ermittelt werden können, die sich im globalen thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Diese sollen im Folgenden allgemein abgeleitet werden. Tabelle 10 zeigt empirische Differentialgleichungen, die einem Transporttyp

*Bestimmung der Green-Kubo-Relationen*

**Tabelle 9:** Quantitäten und die von ihnen hervorgerufene Ströme  $\vec{J}$ , die sich für Medien, die aus diskreten Teilchen bestehen, aus (54) bestimmen lassen. Es ist zu beachten, dass  $\sum_n \vec{v}_n \delta e_n(t) = \sum_n \vec{v}_n e_n(t)$  gilt, da die Gesamtgeschwindigkeit des Systems verschwindet.  $S_n$  ist der, in (61) definierte Virialtensor.

Quantität x	Transporttyp	Strom $\vec{J}(t)$
Teilchenzahl $N_m$	Teilchendiffusion	$J_{N_m,\alpha}(t) = \frac{\partial_t}{V} \sum_{n=1}^N \delta_{nm} r_{n,\alpha} = \frac{1}{V} \sum_{n=1}^N \delta_{nm} v_{n,\alpha}$
Energie $e_n$	Nicht-konvektive Wärmeleitung	$J_{Q,\alpha}(t) = \frac{\partial_t}{V} \sum_{n=1}^N \delta e_n(t) r_{n,\alpha}(t) = \frac{1}{V} \sum_{n=1}^N (e_n(t) \delta_{\alpha\beta} + S_{\alpha\beta,n}(t)) v_{\beta,n}(t)$
Impuls $p_{\beta,n}$	Impulstransport	$J_{\vec{p},\alpha\beta}(t) = \frac{\partial_t}{V} \sum_{n=1}^N \delta p_{n,\beta}(t) r_{n,\alpha}(t) = \frac{1}{V} \sum_{n=1}^N m_n v_{n,\alpha} v_{n,\beta} + S_{\alpha\beta,n}(t)$

**Tabelle 10:** Transportkoeffizienten und zugehörige kontinuierliche Stromdichten. Bei  $g_{i,\alpha} = 0$  handelt es sich um externe Kräfte, die auf ein Volumenelement wirken, sie werden jedoch im Folgenden vernachlässigt, da isolierte Systeme betrachtet werden sollen. Die Definitionen der Ströme sind [15](S.260) entnommen.  $\mu_m$  ist die Teilchenkonzentration. Die indizierten Größen  $L$  stellen die Onsager-Koeffizienten [21] dar, aus denen sich je nach Transporttyp ein Transportkoeffizient bestimmen lässt.

Transporttyp	Transportkoeffizient	Stromdichte $\vec{J}(\vec{r}, t)$
Teilchendiffusion	Diffusionskoeffizient $D_{\alpha\beta}$	$J_{N_m,\alpha}(t) = -L_{N_m,\alpha\beta} \partial_\beta \left( \frac{\mu_m}{k_B T} - \frac{g_{m,\alpha}}{k_B T} \right)$
Wärmestrom	Wärmeleitfähigkeit $\Lambda_{\alpha\beta}$	$J_{Q,\alpha}(t) = L_{Q,\alpha\beta} \partial_\beta \left( \frac{1}{k_B T} \right)$
Scherviskosität	Viskositätskoeffizient $\eta_{\alpha\beta}$	$J_{\vec{p},\alpha\beta} = -L_{\vec{p},\alpha\beta} \partial_\beta \left( \frac{v_{m,\alpha}}{k_B T} \right)$

einen linearen Transportkoeffizienten respektive Onsager-Koeffizienten<sup>6</sup> zuweisen, der zu einem Strom dieser Größe führt. Aus diesen Differentialgleichungen lassen sich Bestimmungsgleichungen für Transportkoeffizienten aus den Autokovarianzfunktionen der Ströme ermitteln. Wählt man zu diesem Zweck ein

<sup>6</sup> Die Onsager-Koeffizienten sind die Proportionalitätskonstanten zwischen dem Gradienten einer Zustandsgröße, auch als verallgemeinerte Kraft bezeichnet und dem daraus resultierenden linearen Strom. Höhere Ordnungen dieser Entwicklung werden vernachlässigt. Wenn zwei Ströme zueinander korrespondieren, so entstehen Kreuzeffekte, die sich durch Nichtdiagonalelemente in der Onsager-Matrix formalisieren lassen. Diese sind aufgrund der onsagerschen Reziprozitätsbeziehung für je zwei Ströme zueinander identisch, sodass die Onsager-Matrix symmetrisch ist [22].

Ensemble, in dem die intensive Größe  $\zeta$  (Chemisches Potential, Temperatur, Druck, . . .) einen konstanten Wert besitzt, so ist die zugehörige Zustandsgröße  $X$  (Teilchenzahl, Energie, Volumen, . . .) nicht konstant, besitzt aber eine konstante Schwankungsbreite um ihren Erwartungswert (gemäß (46))

$$\langle \delta X^2 \rangle = \left. \frac{\partial \langle X \rangle}{\partial (-\zeta)} \right|_{\eta, \dots} \propto a_{\eta}^{-1},$$

die indirekt proportional ist zu einem konstanten Antwortkoeffizienten  $a_{\eta}$ . Nun lässt sich das System in kleine Subsysteme zerlegen, in denen  $\zeta$  lokalen Schwankungen unterliegt. In einem System mit konstanter Teilchenzahl etwa sind die Teilchen (außer am absoluten Temperaturnullpunkt) in ständiger Bewegung, wodurch die Massendichte lokal gewissen Schwankungen unterliegt. Gleichermaßen verhält es sich für die Energiedichte bei lokalen Schwankungen der Temperatur in einem System, in dem eben diese konstant ist. Diese lokalen Fluktuationen bewirken einen Strom, der zum Zerfall der Fluktuation führt. Wäre dies nicht der Fall, so würde das System den thermodynamischen Gleichgewichtszustand verlassen. Gleichwohl ist der Mikrozustand des Subsystems, in dem die spontane Fluktuation auftritt entropisch nicht begünstigt. Aus diesem Grund muss sie einen verhältnismäßig kleinen Wert besitzen, der sich in erster Ordnung durch die lineare Transportgleichung<sup>7</sup>

$$J_{\alpha}(\vec{r}, t) = L_{\alpha\beta} \partial_{\beta} \delta \zeta(\vec{r}, t) \quad (55)$$

beschreiben lässt. Der Strom  $J_{\alpha}(t)$  mit der Stromdichte  $J_{\alpha}(\vec{r}, t)$  wird verursacht durch einen lokalen Gradienten der Fluktuation  $\delta \zeta(\vec{r}, t)$ . Des Weiteren lässt sich Folgendes aussagen: Es ist dabei unerheblich, ob man die Dichte  $x(\vec{r}, t)$  von  $X(t)$  oder die Fluktuation der Dichte  $\delta x(\vec{r}, t)$  betrachtet, der Erwartungswert muss in jedem Subsystem der gleiche sein. Gleichsam verhält es sich für den Gradienten in (55). Der Erwartungswert  $\langle \zeta \rangle$  besitzt keine räumliche Abhängigkeit, wodurch es auch hier unerheblich ist, ob der Gradient von  $\zeta(\vec{r}, t)$  oder von  $\delta \zeta(\vec{r}, t)$  betrachtet wird.

Ziel dieser Überlegungen ist es, den Zerfall der Fluktuationen in einem System in der Nähe des Gleichgewichts über eine Differentialgleichung auszudrücken, die sich für  $\delta x(\vec{r}, t)$  lösen lässt, um daraufhin den Transportkoeffizienten  $L_{\alpha\beta}$  zu bestimmen. Um zu diesem Zweck die Transportgleichung (55) mit der Kontinuitätsgleichung (50) zu verknüpfen, ist es notwendig  $\delta \zeta(\vec{r}, t)$  durch  $\delta x(\vec{r}, t)$  auszudrücken. Da in der Nähe des Gleichgewichts ein linearer Zusammenhang

<sup>7</sup> Dabei handelt es sich um eine zusammenfassende Formulierung der Transportgleichungen aus Tabelle 10, mit deren Hilfe für diese und weitere Transportkoeffizienten die Green-Kubo-Relationen hergeleitet werden.

zwischen diesen Größen besteht, dessen Proportionalitätskonstante ein inverser Antwortkoeffizient ist, lässt sich wie folgt entwickeln

$$\begin{aligned} x(\xi) &= x(\langle \xi \rangle) + \left. \frac{\partial x}{\partial \xi} \right|_{\langle \xi \rangle} (\xi - \langle \xi \rangle) = \langle x \rangle + \frac{\partial \langle x \rangle}{\partial \xi} \delta \xi = \langle x \rangle - \frac{\langle \delta X^2 \rangle}{V} \delta \xi \\ \Rightarrow \delta x &= -\frac{\langle \delta X^2 \rangle}{V} \delta \xi, \end{aligned}$$

womit zusammenfassend gilt

$$\begin{aligned} -\partial_\alpha J_\alpha(\vec{r}, t) &= -\partial_\alpha L_{\alpha\beta} \partial_\beta \delta \xi(\vec{r}, t) \\ &= V \langle \delta X^2 \rangle^{-1} \partial_\alpha L_{\alpha\beta} \partial_\beta \delta x(\vec{r}, t) = \partial_t \delta x(\vec{r}, t) \\ &\Leftrightarrow -\underbrace{V \langle \delta X^2 \rangle^{-1} k_\alpha L_{\alpha\beta} k_\beta}_{\equiv \hat{L}(\vec{k})} \delta \hat{x}(\vec{k}, t) = \partial_t \delta \hat{x}(\vec{k}, t) = \delta \dot{\hat{x}}(\vec{k}, t). \end{aligned} \quad (56)$$

Die Größe  $\delta \hat{x}(\vec{k}, t)$  entspricht der fourier-transformierten Dichte. Diese Differentialgleichung lässt sich explizit lösen und es gilt

$$\delta \hat{x}(\vec{k}, t) = \delta \hat{x}(\vec{k}, 0) e^{-\hat{L}(\vec{k})t}.$$

Die Lösung dieser Gleichung erbringt einen Aufschluss darüber, welchem mathematischen Verhalten der Fluktuationszerfall gehorcht. Für die Fundamentallösung (F) erhält man für den Fall, dass der Transporttensor  $\Lambda$  mit  $\Lambda_{\alpha\alpha} = \Lambda_\alpha$  diagonal ist

$$\delta \hat{x}^F(\vec{r}, t) \propto t^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r_\alpha^2}{4\Lambda_\alpha t}}. \quad (57)$$

Aus dieser lässt sich durch Faltung mit der entsprechenden Anfangsbedingung eine allgemeine Lösung konstruieren. Eine Selbstkonsistenzprüfung mithilfe der diskreten Punktteilchen aus (51) liefert nach Integration über das elliptische Volumenelement erneut das Ergebnis, dass  $X$  eine Erhaltungsgröße ist. Infolge dieser Überlegungen zeigt sich, dass  $\Lambda$  ein Maß dafür ist, wie Fluktuationen innerhalb eines Mediums relaxieren.

Zur Herleitung des Green-Kubo-Formalismus soll die Streufunktion der Dichtefluktuationen

$$\hat{S}(\vec{k}, t) \equiv \langle \delta \hat{x}(\vec{k}, t) \delta \hat{x}(-\vec{k}, 0) \rangle \quad (58)$$

mit den Eigenschaften

$$\begin{aligned} \hat{S}^*(\vec{k}, t) &= \hat{S}(\vec{k}, -t) \\ \hat{S}(0, 0) &= \langle |\delta \hat{x}(0, 0)|^2 \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} d^3r \int_{\mathbb{R}^3} d^3r' \langle \delta x(\vec{r}, 0) \delta x(\vec{r}', 0) \rangle = \langle \delta X^2 \rangle \end{aligned}$$

verwendet werden. Der zugehörige Strukturfaktor ist definiert als

$$\begin{aligned}\tilde{S}(\vec{k}, \omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \hat{S}(\vec{k}, t) \\ &= \frac{1}{2\pi} \left[ \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} \hat{S}(\vec{k}, t) + \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} \hat{S}^*(\vec{k}, t) \right] = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} \hat{S}(\vec{k}, t). \quad (59)\end{aligned}$$

Dabei handelt es sich um eine reelle Zahl. Multipliziert man diesen Ausdruck mit  $\hat{L}(\vec{k})$  aus (56), so gilt

$$\begin{aligned}\hat{L}(\vec{k})\tilde{S}(\vec{k}, \omega) &= \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} \dot{\hat{S}}(\vec{k}, t) = \frac{1}{\pi} e^{-i\omega t} \hat{S}(\vec{k}, t) \Big|_0^{\infty} + i\omega \tilde{S}(\vec{k}, \omega) \\ \Rightarrow \tilde{S}(\vec{k}, \omega) &= \frac{\hat{S}(\vec{k}, 0)}{\pi \hat{L}(\vec{k}) + i\omega}.\end{aligned}$$

Eine weitere Multiplikation mit  $\hat{L}(\vec{k})$  ergibt

$$\begin{aligned}\hat{L}(\vec{k})^2 \tilde{S}(\vec{k}, \omega) &= -\frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \delta \hat{x}(\vec{k}, t) \delta \hat{x}(-\vec{k}, 0) \rangle \\ &= \frac{k_\alpha k_\beta}{\pi} \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \hat{J}_\alpha(\vec{k}, t) \hat{J}_\beta(\vec{k}, 0) \rangle \\ \Rightarrow \frac{\hat{S}(\vec{k}, 0) \hat{L}(\vec{k})^2}{\pi \hat{L}(\vec{k}) + i\omega} &= \frac{k_\alpha k_\beta}{\pi} \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \hat{J}_\alpha(\vec{k}, t) \hat{J}_\beta(-\vec{k}, 0) \rangle \\ \underbrace{\Rightarrow}_{\omega=0} 0 &= \left[ \frac{V L_{\alpha\beta} \hat{S}(\vec{k}, 0)}{\langle \delta X^2 \rangle} - \int_0^{\infty} dt \langle \hat{J}_\alpha(\vec{k}, t) \hat{J}_\beta(-\vec{k}, 0) \rangle \right] k_\alpha k_\beta.\end{aligned}$$

Da dies für alle  $\vec{k}$  gelten muss, lässt sich hiermit  $L_{\alpha\beta}$  direkt bestimmen, indem man den Grenzfall  $\vec{k} = 0$  betrachtet. Die fourier-transformierten Stromdichten werden daraufhin zu Strömen, deren Erwartungswerte sich berechnen lassen

$$L_{\alpha\beta} = V \int_0^{\infty} dt \langle J_\alpha(0) J_\beta(t) \rangle. \quad (60)$$

Die in Tabelle 11 gezeigten Green-Kubo-Relationen ermöglichen die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, der Wärmeleitfähigkeit und der Scherviskosität. Es lassen sich aus (60) auch weitere Relationen für Transporttensoren konstruieren, womit diese Gleichung und (54) als diejenigen Resultate betrachtet werden können, mit deren Hilfe sich die Transporteigenschaften einer fluktuierenden Quantität im Gleichgewicht bestimmen lassen.

**Tabelle 11:** Gezeigt sind die aus (60) ermittelten Green-Kubo-Relationen für die Transporttypen Diffusion, nicht-konvektiver Wärmetransport und Scherviskosität. Die Ströme diskreter Teilchen lassen sich aus Tabelle 9 entnehmen.

Transportkoeffizient	Green-Kubo-Relation
Diffusionskoeffizient	$D_{\alpha\beta} = V^2 \int_0^{\infty} dt \langle J_{N_m,\alpha}(0) J_{N_m,\beta}(t) \rangle =$ $V^2 \sum_{m=1}^N \int_0^{\infty} dt \langle J_{N_m,\alpha}(0) J_{N_m,\beta}(t) \rangle$
Wärmeleitfähigkeit	$\Lambda_{\alpha\beta} = \beta^2 k_B V \int_0^{\infty} dt \langle J_{Q,\alpha}(0) J_{Q,\beta}(t) \rangle$
Viskositätskoeffizient	$\eta_{\alpha\beta} = \beta V \int_0^{\infty} dt \langle J_{\vec{p},\alpha\beta}(0) J_{\vec{p},\alpha\beta}(t) \rangle$

Anmerkung zum  
Virialtensor

In Tabelle 9 sind unterschiedliche Transporttypen und die zugehörigen Stromdichten gezeigt. Ihre Berechnung erfordert in einigen Fällen den Virialtensor

$$\mathbf{S}_n = \sum_{n < m} \vec{r}_{nm} \otimes \vec{F}_{nm}. \quad (61)$$

Dieser lässt sich aus dem dyadischen Produkt der Abstände aller Partikel  $m$  zum Partikel  $n$  und den Kräften zwischen diesen ermitteln. In dieser Arbeit werden diskrete mechanische Systeme mithilfe der Methode der Molekulardynamik betrachtet. Für diese Systeme lässt sich der Virialtensor des  $n$ -ten Teilchens darstellen durch

$$\mathbf{S}_n = \frac{1}{2} \sum_{n \neq m}^N \vec{r}_{nm} \otimes \vec{F}_{nm}^{(p)} + \mathbf{S}_n^{(k)} + \mathbf{S}_n^{(b)} + \mathbf{S}_n^{(a)} + \mathbf{S}_n^{(d)} + \mathbf{S}_n^{(i)}. \quad (62)$$

Der erste Summand entspricht dem Anteil der nicht-bindenden nahreichweitigen Paarwechselwirkungen (p), die auf dieses Partikel wirken. Die anderen Wechselwirkungstypen, dargestellt durch die weiteren Summanden, werden in einem späteren Kapitel im Zusammenhang mit der Molekulardynamik im Detail diskutiert. Fernreichweitige nicht-bindende Kräfte werden üblicherweise mithilfe entsprechender Korrekturverfahren, wie der pppm-Methode, ermittelt. Diese sind typischerweise im  $k$ -Raum (k) aufgelöst und werden durch den Ausdruck  $\mathbf{S}_n^{(k)}$  berücksichtigt. Bei den weiteren Summanden  $\mathbf{S}_n^{(b)}$ ,  $\mathbf{S}_n^{(a)}$ ,  $\mathbf{S}_n^{(d)}$  und  $\mathbf{S}_n^{(i)}$  handelt es sich um Terme, die auf bindende Wechselwirkungen zurückzuführen sind. Diese unterteilen sich in kovalent bindende (b), Winkel (a)- sowie proper (d) und improper (i) Torsionspotentiale. Ist das Teilchen  $n$  durch eines dieser Potentiale gebunden, so entsprechen die  $\mathbf{S}_n^{(*)}$  den Summen über die dyadischen Produkte der Abstände und der Kräfte, der, an dieser Wechselwirkung beteiligten Nachbarpartikel. In den Arbeiten [23, 24] werden Ausdrücke für diese

Summanden in Molekulardynamiksimulationen mit den entsprechenden Randbedingungen ausgearbeitet. Simulationen von Partikeln, die durch starre Körper mit einem Masseschwerpunkt und Rotationsfreiheitsgraden, beschrieben sind, erfordern einen leicht abgewandelten Formalismus, der in [25] gezeigt ist.

### 18.2.3 Quantenkorrekturen der isochoren Wärmekapazität

Die isochore Wärmekapazität eines Materials lässt sich als eine ihrer wichtigsten Eigenschaften benennen, da sie Informationen über seine inneren Freiheitsgrade und die dominierenden inneren Wechselwirkungen enthält [26]. In Festkörpern und Gasen ist diese Größe weitgehend durch das Debye-Modell [27] und das ideale Gas erklärt, wohingegen für das Verhalten von Flüssigkeiten keine vollständig konsistente Theorie vorliegt. Will man nun mithilfe eines Modells, das durch ein klassisches Potential beschrieben ist, die Wärmekapazität einer Flüssigkeit bestimmen, so kann diese, dadurch dass bestimmte Energieniveaus quantenmechanisch nicht erlaubt sind, mehr oder minder stark von ihrem experimentellen Wert abweichen. Es lassen sich jedoch unter bestimmten Einschränkungen Korrekturen finden, die diese Abweichungen aufheben.

Beschränkt man sich für die folgenden Betrachtungen auf das kanonische Ensemble, so gilt für die spezifische isochore Wärmekapazität (Tabelle 7 und Tabelle 8)

$$c_V = - \frac{k_B \beta^2}{M} \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right|_V = \frac{k_B \beta^2}{M} \langle \delta E^2 \rangle.$$

Sie ist in diesem Ensemble definiert durch die Änderungsrate der inneren Energie  $\langle E \rangle$  des Systems bei konstantem Volumen  $V$  mit der Temperatur  $T$ , die hier durch den Boltzmann-Faktor  $\beta = 1/k_B T$  ausgedrückt ist. Die zweite Identität ist wie gezeigt Resultat aus der Fluktuationstheorie und bietet eine Möglichkeit zur Bestimmung der Wärmekapazität bei Kenntnis der inneren Energien hinreichend vieler Mikrozustände eines Systems.

Betrachtet man nun den Hamiltonian

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{k\hat{x}^2}{2} \quad (63)$$

des 1-dimensionalen harmonischen Oszillators, so lassen sich daraus die diskreten Energieeigenwerte

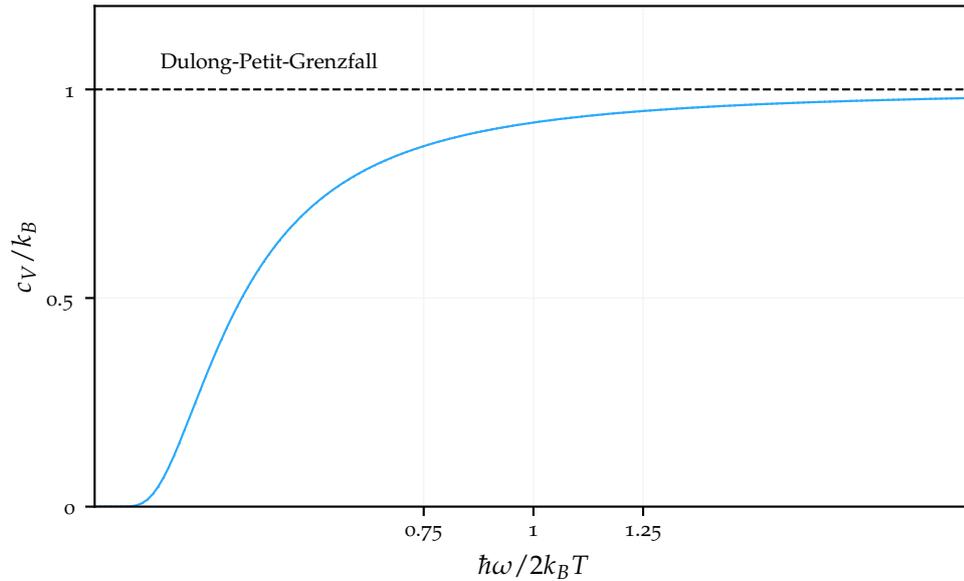
$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (64)$$

bestimmen, wohingegen im Falle des klassischen harmonischen Oszillators ein Energiekontinuum vorliegt. Die kanonischen Zustandssummen des klassischen (kl) respektive quantenmechanischen (qm) harmonischen Oszillators

ergeben sich mithilfe der in (35) definierten Erwartungswerte, in diesem Falle der Hamilton-Funktion respektive des Hamilton-Operators, zu

$$q^{(\text{kl})} = \frac{1}{\beta \hbar \omega} \equiv u^{-1} \quad q^{(\text{qm})} = \frac{e^{-\frac{u}{2}}}{1 - e^{-u}} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} u^{-1}, \quad (65)$$

wobei Letzterer abhängig von der Oszillatorfrequenz  $\omega$  im Grenzfalle hoher Temperaturen wieder dem klassischen Fall entspricht. Abbildung 46 zeigt, wie sich die Wärmekapazität dieser Oszillatoren in Abhängigkeit der Temperatur verhält.



**Abbildung 46:** Die Abbildung zeigt, wie sich die Wärmekapazität eines 1D harmonischen Oszillators in Abhängigkeit der Temperatur verhält. Es ist zu sehen, dass sich die Wärmekapazität  $c_V$  im klassischen Dulong-Petit-Limit  $T \rightarrow \infty$  der Boltzmann-Konstante annähert. Anschaulich entspricht dies der Verdichtung der möglichen Energieeigenzustände, die in der Erhöhung der Energiespeicherefähigkeit des Oszillators resultiert.

Hier setzt das in [28] entwickelte Verfahren zur Korrektur klassisch bestimmter Wärmekapazitäten an. Die Idee dabei ist, dass Potentialanharmonizitäten, also die Bewegungen von Teilchen oder Teilchenkollektiven, die sich nicht durch quadratische Oszillatorpotentiale der Art (63) beschreiben lassen, im Wesentlichen niederfrequent und damit klassisch sind. Die verbleibenden hochfrequenten Anregungen lassen sich über ein entsprechendes Oszillatorpotential in guter Näherung beschreiben. Abbildung 46 zeigt den Übergang der quantenmechanischen isochoren Wärmekapazität zum klassischen Dulong-Petit-Grenzfall für einen solchen eindimensionalen harmonischen Oszillator. Kennt man also die spektrale Verteilung der Dynamik eines klassischen Systems ausgedrückt durch die Spektraldichte und geht davon aus, dass die niedrigen Frequenzen dem klassischen Anteil zur Wärmekapazität entsprechen, so lassen sich die hohen Frequenzen als harmonische Oszillatoren nähern, die wie gezeigt sowohl

klassisch, als auch quantenmechanisch analytisch lösbar sind. Zur Entkopplung der Frequenzen des klassischen Systems verwendet man die sogenannte Normalmodenanalyse.

Bei der Normalmodenanalyse [29] handelt es sich um ein Verfahren, bei dem für ein klassisches System aus Teilchen mit  $3N$  Freiheitsgraden des Konfigurationsraums geringe Abweichungen um den Gleichgewichtszustand betrachtet werden. Man entwickelt zu diesem Zweck das Potential des Systems in ein harmonisches Potential, welches  $3N$  gekoppelte harmonische Oszillatoren beschreibt. Eine Transformation zu Normalkoordinaten sorgt dafür, dass sich das Potential als das von  $3N$  ungekoppelten harmonischen Oszillatoren betrachten lässt, was zu Vereinfachungen bei der Lösung der Bewegungsgleichungen führt. In [29] ist gezeigt, wie sich für das zeitunabhängige Potential

*Normalmodenanalyse*

$$\begin{aligned} E_{\text{pot}}(\{x_i\}) &= E_{\text{pot}}(\{x_i^0\}) + \sum_{k=1}^{3N} \left. \frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial x_k} \right|_{\{x_k^0\}} r_k \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{k,l=0}^{3N} \left. \frac{\partial^2 E_{\text{pot}}}{\partial x_k \partial x_l} \right|_{\{x_k^0\}, \{x_l^0\}} r_k r_l + \mathcal{O}(\{x_i^3\}) \\ &\simeq E_{\text{pot}}(\{x_i^0\}) + \frac{1}{2} \mathbf{r}^t \mathbf{K} \mathbf{r} \end{aligned} \quad (66)$$

mit  $r_j = x_j - x_j^0$  Normalkoordinaten bestimmen lassen. Im Gleichgewichtszustand verschwindet der erste Summand in (66), weil die  $\{x_k^0\}$  so gewählt werden, dass sie sich im Potentialminimum befinden. Für die kinetische Energie gilt

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}}(\{\dot{x}_i\}) &= \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N} m_j \dot{x}_j^2 = \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^{3N} \sqrt{m_j} \sqrt{m_k} \dot{r}_j \dot{r}_k \delta_{jk} \\ &= \frac{1}{2} \dot{\mathbf{r}}^t \mathbf{M} \dot{\mathbf{r}}. \end{aligned} \quad (67)$$

Mithilfe der Lagrange-Gleichungen lassen sich daraus nach Diagonalisierung die Differentialgleichungen für  $3N$  unabhängige harmonische Oszillatoren konstruieren. Als Lösung ergibt sich

$$x_k = \frac{1}{\sqrt{m_k}} \sum_{j=1}^{3N} a_{jk} q_j \quad q_j = A_j \sin(\omega_j t + \phi_j), \quad (68)$$

wobei sich die Konstanten so skalieren lassen, dass  $\sum_k a_{jk}^2 = 1$  gilt. Für die potentiellen und kinetischen Energien gilt damit

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N} \omega_j^2 q_j^2 \quad E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N} \dot{q}_j^2 = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{3N} p_j^2. \quad (69)$$

Die  $\{q_i\}$  sind die Normalkoordinaten und die  $\{\omega_i\}$  die Winkelgeschwindigkeiten der Normalmoden. Darüber hinaus entsprechen die  $\{A_i\}$  und  $\{\phi_i\}$  den

zugehörigen Amplituden und Phasen. Die erste zeitliche Ableitung der Normalkoordinaten wird mit dem verallgemeinerten Impuls identifiziert. Dies lässt sich mithilfe der kanonischen Gleichungen<sup>8</sup> und (68) überprüfen.

*Bestimmung der  
Quantenkorrekturen  
aus der  
spektralen  
Zustandssumme*

Betrachtet man weiterhin ein kanonisches  $N$ -Teilchensystem, so lässt sich in vielen Fällen sowohl in der quantenmechanischen als auch in der Kontinuumsbetrachtung der klassischen Mechanik die Zustandssumme

$$\Omega_N(V, T) = \Omega'_{3N-N_f} \prod_{i=1}^{N_f} q_i(V, T) \quad (70)$$

als Produkt der mikroskopischen Zustandssumme einzelner Freiheitsgrade darstellen. Dies lässt sich aus der statistischen Betrachtung folgern, indem man die Zustandssumme eines solchen Systems faktorisiert in Zustandssummen der Subsysteme, was genau dann der Fall ist, wenn sich der Hamilton-Operator respektive die Hamilton-Funktion durch Koordinaten- und Impulstransformation wie gezeigt in  $N_f$  unabhängige Summanden entkoppeln lässt. Im Falle des idealen Gases und in idealisierten Festkörpern, die sich als gekoppelte oder ungekoppelte harmonische Oszillatoren begreifen lassen, gilt  $N_f = 3N$ . Für den Logarithmus der kanonischen Zustandssumme gilt damit

$$\ln(\Omega_N(V, T)) = \sum_{i=1}^{3N} \ln(q_i(V, T)) \simeq \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \ln(q(\omega, T)). \quad (71)$$

Die spektrale Verteilung  $g(\omega)$  besitzt die Eigenschaft, dass das Integral

$$\int_0^{\infty} d\omega g(\omega) = 3N \quad (72)$$

der Summe aller Normalmoden entspricht. Der Ausdruck in (71) erlaubt es auch, die innere Energie des Systems

$$\langle E \rangle = -\partial_{\beta} \Omega_N(V, T) = -\int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \partial_{\beta} \ln(q(\omega, T)) \quad (73)$$

zu bestimmen. Ein Problem besteht nun in den meisten Fällen darin, die vorerst als temperaturunabhängig angenommene Größe  $g(\omega)$  zu bestimmen. Das in diesem Zusammenhang erwähnenswerte Debye-Modell geht davon aus, dass in Festkörpern bereits ab einer oberen Integralgrenze  $\omega_D$  diese  $3N$  möglichen Normalmoden erreicht sind und damit

$$\int_0^{\omega_D} d\omega g(\omega) = 3N$$

<sup>8</sup> Kanonische Gleichungen:  $\partial H / \partial p_i = \dot{q}_i$ ,  $\partial H / \partial q_i = -\dot{p}_i$

gilt. Zusammen mit der Phononentheorie von Festkörpern, mit deren Hilfe sich ein Ausdruck für  $g(\omega)$  finden lässt, lassen sich nach Einsetzen von  $q^{(\text{qm})}$  aus (65) die Ausdrücke

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= 9Nk_B T \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T/T_D} du \frac{u^3}{e^u - 1} = 3Nk_B T D_3 \left( \frac{T}{T_D} \right) \\ c_V &= \frac{9Nk_B}{M} \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T/T_D} du \frac{u^4 e^u}{(e^u - 1)^2} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \frac{3Nk_B}{M}\end{aligned}\quad (74)$$

finden. Der Ausdruck

$$D_n(x) = \frac{n}{x} \int_0^x du \frac{u^n}{e^u - 1} \quad (75)$$

entspricht der Debye-Funktion, deren Lösung sich numerisch oder mithilfe von Tabellenwerken finden lässt. Im Grenzfall hoher Temperaturen erhält man aus dem Debye-Modell das Dulong-Petit-Gesetz, welches die Wärmekapazität in eben diesem Fall vorhersagt.

Einige Systeme, von denen Flüssigkeiten wohl die prominentesten Beispiele sind, lassen sich jedoch nicht oder nicht vollständig mikroskopisch durch diese phononische Theorie erklären, was zu Abweichungen der Wärmekapazität von der durch Debye für Kristalle prognostizierten führt und worauf der folgende Abschnitt genauer eingeht. Im Falle eines Systems, das durch klassisches Verhalten beschrieben ist und in dem die Trajektorien der Teilchen bekannt sind, lässt sich jedoch die spektrale Verteilung  $g(\omega)$  aus ihren Geschwindigkeiten bestimmen. Die Spektraldichte einer einzelnen Geschwindigkeitskomponente  $\dot{r}_j$  entspricht der Fourier-Transformierten ihrer Autokovarianzfunktion

$$\rho_S[\dot{r}_j](\omega) \equiv \mathcal{F}[\langle \dot{r}_j(t_0) \dot{r}_j(t_0 + t) \rangle](\omega).$$

Es fällt auf, dass die Spektraldichte  $\rho_S[\dot{r}_j](0) = D$  für  $\omega = 0$  der Green-Kubo-Relation für den Selbstdiffusionskoeffizienten  $D$  entspricht (Tabelle 11). Das Spektrum des Gesamtsystems  $g(\omega)$  sollte proportional sein zur gewichteten Summe der Spektraldichten der Geschwindigkeiten

$$\begin{aligned}g(\omega) &\propto \sum_{j=0}^{3N} m_j \rho_S[\dot{r}_j](\omega) \\ \stackrel{(72)}{\Rightarrow} g(\omega) &= \frac{\beta}{2} \sum_{j=0}^{3N} m_j \rho_S[\dot{r}_j](\omega).\end{aligned}\quad (76)$$

Die Proportionalitätskonstante lässt sich mithilfe der Integrationsbedingung aus (72), dem verallgemeinerten Gleichverteilungssatz (36)  $\langle m_j \dot{r}_j^2 \rangle = \beta^{-1}$  und

dem Wiener-Chintschin-Theorem<sup>9</sup> (28) bestimmen. Letzteres lässt sich nun auch verwenden, um zu zeigen, dass es sich bei dem Geschwindigkeitsspektrum  $g(\omega)$  auch tatsächlich um die spektrale Verteilung handelt, mit deren Hilfe sich die Zustandssumme in (71) bestimmen lässt. Setzt man zu diesem Zweck die Normalkoordinaten in (76) ein, so ergibt sich nach einiger Rechnung mit

$$g(\omega) = \sum_{j=1}^{3N} \delta(\omega + \omega_j) + \delta(\omega - \omega_j)$$

die zu erwartende spektrale Verteilung eines harmonischen Systems, die sowohl für klassische, als auch für quantenmechanische Systeme Gültigkeit besitzt.

Damit liegen nun alle Ingredienzien vor, mit deren Hilfe sich die Quantenkorrekturen der inneren Energien und Wärmekapazitäten<sup>10</sup> ermitteln lassen. Es gilt

$$\begin{aligned} \Delta \langle E \rangle &= \langle E^{(\text{qm})} \rangle - \langle E^{(\text{kl})} \rangle \\ &\stackrel{(65),(73)}{=} \beta^{-1} \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \left( \frac{u}{2} - \frac{u}{1 - e^{-u}} \right) - \beta^{-1} \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \\ &= \beta^{-1} \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \left( \frac{u}{2} - \frac{u}{1 - e^{-u}} - 1 \right) \end{aligned} \quad (77)$$

$$\begin{aligned} \Delta c_V &= c_V^{(\text{qm})} - c_V^{(\text{kl})} = \frac{k_B}{M} \left( \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \left( \frac{u^2 e^{-u}}{(1 - e^{-u})^2} \right) - \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \right) \\ &= \frac{k_B}{M} \int_0^{\infty} d\omega g(\omega) \left( \frac{u^2 e^{-u}}{(1 - e^{-u})^2} - 1 \right). \end{aligned} \quad (78)$$

Korrekturen, die mithilfe dieses Verfahrens durchgeführt werden, beziehen sich nur auf den harmonischen Anteil der Wechselwirkungspotentiale. Fehler durch Anharmonizitäten in den Potentialen lassen sich auf diese Weise nicht korrigieren. Da in üblichen Systemen, die in der Physik vorkommen, Anharmonizitäten im Bereich niedriger Frequenzen einen stärkeren Einfluss haben, sollte dies nicht zu Problemen führen, da diese ohnehin durch das klassische Potential gut approximiert sind. Im Bereich hoher Frequenzen ist der Einfluss von quantenmechanischen Effekten von größerer Bedeutung. Hier eignet sich die harmonische Näherung jedoch hinreichend gut für eine Beschreibung der Potentiale.

<sup>9</sup> Dieses gilt bei der Betrachtung von Zustandsgrößen  $f(t)$ , die die Bedingungen für Ergodizität erfüllen und sich demzufolge durch einen Zufallsprozess beschreiben lassen. Für Geschwindigkeiten sollte dies als gegeben betrachtet werden können.

<sup>10</sup> Des Weiteren lassen sich analog auch Korrekturen für die freie Energie und die Entropie des Systems bestimmen.

### 18.2.4 Überblick über die Phononentheorie von Flüssigkeiten

Die hier beschriebene Phononentheorie von Flüssigkeiten geht zurück auf die Arbeit [30], in der versucht wird, eine generalisierte Theorie von Flüssigkeiten und Festkörpern zusammengefasst als kondensierte Körper zu entwickeln. Die Schwierigkeit derartiger Herangehensweisen besteht darin, die Flüssigphase als etwas zu beschreiben, das im entsprechenden Grenzfall in den Formalismus für die feste oder in die gasförmige Phase übergeht. Eine sehr umfassende Weiterentwicklung dieser Theorie findet sich in dem Übersichtsartikel [31], der auf die Arbeiten [26, 32–36] und einige weitere zurückgeht. Die Herangehensweise ähnelt derer der Debye-Theorie. Die innere Energie innerhalb einer Flüssigkeit lässt sich durch die folgenden Summanden darstellen

$$\langle E \rangle = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}^{(\text{pl})} + E_{\text{pot}}^{(\text{pt})}(\omega > \omega_F) + E_{\text{pot}}^{(\text{d})}. \quad (79)$$

Flüssigkeiten besitzen im Vergleich zu Festkörpern zwei entscheidend unterschiedliche Eigenschaften. Einerseits können Partikel zusätzlich zu oszillatorischen Bewegungen innerhalb des Mediums diffundieren (d), also die Schale der sie umgebenden Partikel überspringen. Dies wird durch den Summanden  $E_{\text{pot}}^{(\text{d})}$  der potentiellen Energie zum Ausdruck gebracht. Der Ausdruck  $E_{\text{pot}}^{(\text{pt})}(\omega > \omega_F)$  entspricht der potentiellen Energie der transversalen Phononen der Flüssigkeit. Dadurch wird der zweite Unterschied von Flüssigkeiten zu Festkörpern zum Ausdruck gebracht: Die potentielle Energie der transversalen Phononen besitzt eine Minimalfrequenz  $\omega_F$ , die sogenannte Frenkel-Frequenz. Der entscheidende Gedanke ist, dass eine Flüssigkeit festkörperartiges Verhalten zeigt, sobald eine bestimmte inverse Relaxationszeit überschritten wird. Dabei handelt es sich um die Frenkel-Frequenz, die zu transversalen Scher-Phononen korrespondiert. Mithilfe der Maxwell-Theorie für Viskoelastizität lässt sich, wie in [31] beschrieben, die Frenkel-Frequenz  $\omega_F \simeq 1/\tau_M$  mithilfe der Relaxationszeit  $\tau_M = \eta/G_\infty$  approximieren. Dabei entspricht  $\eta$  der Scherviskosität und  $G_\infty$  dem Schermodul im Grenzfall unendlicher Frequenzen. In verdünnten Gasen entspricht die potentielle Energie des Systems vollständig derjenigen der longitudinalen Phononen  $E_{\text{pot}}^{(\text{pl})}$ . Eine Verdichtung sowie eine Temperaturverringerung führen zu einer verringerten Wellenlänge der longitudinalen Phononen, wobei jedoch weiterhin die potentielle Energie durch  $E_{\text{pot}}^{(\text{pl})}$  gegeben ist, und einem festkörperartigen Spektrum entspricht. Aus diesem Grund ist für die potentielle Energie der longitudinalen Phononen keine Frequenzgrenze angegeben. Da es sich bei dieser Betrachtung um ergodische Systeme handelt, lässt sich der Virialsatz auf (79) anwenden, woraufhin

$$\langle E \rangle = \langle E^{(\text{pl})} \rangle + \langle E^{(\text{pt})}(\omega > \omega_F) \rangle + \frac{1}{2} \langle E^{(\text{pt})}(\omega < \omega_F) \rangle + E_{\text{pot}}^{(\text{d})} \quad (80)$$

gilt. Der Virialsatz besagt, dass in ergodischen Vielteilchensystemen

$$E_{\text{kin}} = \frac{n}{2} E_{\text{pot}} \quad (\langle E \rangle = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}) \quad (81)$$

gilt, wobei  $n$  dem Grad des Wechselwirkungspotentials entspricht.  $\langle E^{(pl)} \rangle$  bzw.  $\langle E^{(pt)} \rangle$  entsprechen der Energie der longitudinalen und transversalen Phononen. In der geschilderten Sichtweise lässt sich  $E_{\text{pot}}^{(d)}$  auch als diejenige potentielle Energie verstehen, die nicht durch Phononen verursacht wird. Diese ist auch in Flüssigkeiten typischerweise vernachlässigbar gering. Für den Fall, dass  $\omega_F = 0$  gilt, kollabiert (80) zur inneren Energie eines Festkörpers, der sich durch das Debye-Modell (74) beschreiben lässt. Die ersten beiden Summanden in (80) lassen sich, wie in Festkörpern auch, durch harmonische Potentiale beschreiben. Aus diesem Grund lässt sich hier das Vorgehen zur Bestimmung der Zustandssumme, das durch (70) beschrieben ist, adaptieren. Für die festkörperartige Zustandssumme (s) dieser beiden ersten Summanden lässt sich der Ausdruck

$$\Omega_N^{(s)}(V, T) = \left[ \beta^N \left( \prod_{i=1}^N \hbar \omega_i^{(l)} \right) \beta^{N^{(st)}} \left( \prod_{\omega_i^{(st)} > \omega_F}^{2N} \hbar \omega_i^{(st)} \right) \right]^{-1} \quad (82)$$

finden. Das linke Produkt gehört zu allen  $N$  unabhängigen longitudinalen Phononenmoden und das rechte Produkt gehört zu den festkörperartigen transversalen nicht-Schermode (st). Beim Vergleich mit (65) fällt auf, dass dies die Zustandssumme im klassischen Dulong-Petit-Grenzfall ist. Da es sich um eine Theorie von Flüssigkeiten handelt, ist diese Betrachtung in den meisten Fällen durchaus legitim. Zur Bestimmung der Anzahl der transversalen Phononenfreiheitsgrade  $N^{(t)}$  lässt sich ein Ausdruck finden, der (72) gleicht. Es gilt

$$N^{(st)} = \int_{\omega_F}^{\omega^{(st)}} d\omega g^{(st)}(\omega, T) = 2N \left( 1 - \left( \frac{\omega_F}{\omega^{(st)}} \right)^3 \right), \quad (83)$$

wobei  $g^{(st)}(\omega, T) = 6N\omega^2/(\omega^{(st)})^3$  der üblichen spektralen Verteilung transversaler Phononen, wie sie auch in Festkörpern zu finden sind, entspricht. In diesem Fall ist jedoch die Temperaturabhängigkeit dieser Größe berücksichtigt (vgl. vorangegangenen Abschnitt). Bei  $\omega^{(st)}$  handelt es sich um die Grenzfrequenz der festkörperartigen transversalen Moden und entspricht somit der Debye-Frequenz  $\omega_D$ . Da die Anzahl der transversalen Moden insgesamt  $2N$  entsprechen muss, lässt sich mit (83) auch die Anzahl der Schermode (ft) bestimmen und es gilt  $N^{(ft)} = 2N - N^{(st)}$ . Analog zu (73) lassen sich mit den spektralen Verteilungen die Erwartungswerte der phononischen Energien bestimmen. Eine erneute Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Frequenzen in diesen Verteilungen führt auf

$$\langle E \rangle = Nk_B T \left( 3 - \left( \frac{\omega_F}{\omega_D} \right)^3 \right). \quad (84)$$

Dies ist die phononische innere Energie einer harmonischen Flüssigkeit im klassischen Grenzfall. Berücksichtigt man die Tatsache, dass die spektrale Verteilung durchaus eine Temperaturabhängigkeit besitzt, bei der sich die Phononenfrequenzen mit steigender Temperatur typischerweise reduzieren, so lässt sich dies

in Form einer Anharmonizität der inneren Energie ausdrücken. In [37] wird zu diesem Zweck die Grüneisen-Approximation

$$\partial_T \ln \left( \prod_{i=1}^{3N} \omega_i \right) \Big|_V = -\frac{\alpha_P}{2} \quad (85)$$

abgeleitet, die die Frequenzen mit dem isobaren Ausdehnungskoeffizienten in Verbindung bringt. Bei der Ableitung der logarithmierten Zustandssumme nach der Temperatur ist für den anharmonischen Fall die Produktregel zu verwenden und es ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= Nk_B T \left( 1 + \frac{\alpha_P T}{2} \right) \left( 3 - \left( \frac{\omega_F}{\omega_D} \right)^3 \right) \\ c_V &= \frac{Nk_B}{M} \left( 1 + \alpha_P T \right) \left( 3 - \left( \frac{\omega_F}{\omega_D} \right)^3 \right). \end{aligned} \quad (86)$$

In [38] wird dieser Ausdruck für temperaturunabhängige  $\alpha_P$  mithilfe einer thermodynamischen Betrachtungsweise im Grenzfall  $\omega_F = 0$  hergeleitet. Es lässt sich mit dem gleichen Formalismus zeigen, dass für die isobare Wärmekapazität

$$c_P = \frac{Nk_B}{M} (1 + (1 + \gamma)\alpha_P T) \quad (87)$$

gilt, wobei es sich bei  $\gamma$  um den Grüneisen-Parameter handelt.

Die Berechnung der inneren Energie und der Wärmekapazität lässt sich auch für den quantenmechanischen Fall durchführen. Dazu müssen in (82) die Frequenzausdrücke in den Produkten durch  $q^{(\text{qm})}$  aus (65) ersetzt werden. Für diesen Fall ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= E_0 + Nk_B T \left( 1 + \frac{\alpha_P T}{2} \right) \left( 3D_3 \left( \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \right) - \left( \frac{\omega_F}{\omega_D} \right)^3 D_3 \left( \frac{\hbar\omega_F}{k_B T} \right) \right) \\ c_V &\simeq \frac{Nk_B}{M} \left( \left( 1 + \alpha_P T \right) \left( 3 - \left( \frac{\omega_F}{\omega_D} \right)^3 \right) - 3T \left( \frac{\omega_F}{\omega_D} \right)^2 \left( 1 + \frac{\alpha_P T}{2} \right) \partial_T \left( \frac{\omega_F}{\omega_D} \right) \right), \end{aligned} \quad (88)$$

wobei  $D_3$  der Debye-Funktion aus (75) entspricht. Die Entwicklung der Wärmekapazität für hohe Temperaturen und unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von  $\alpha_P$  in (88) liefert das gleiche Resultat, wie auch (86) mit einem zusätzlichen Term erster Ordnung. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einem Rückgang von  $\omega_F$  und damit auch von  $c_V$ . Zusätzlich gilt  $\partial_T (\omega_F/\omega_D) > 0$ . Der Faktor  $(1 + \alpha_P T)$  wirkt dem bis zu einem gewissen Grad entgegen, Experimente zeigen jedoch typischerweise einen Rückgang von  $c_V^{\text{exp}}$  [26].

Es ist zu beachten, dass in diesem Zusammenhang das Verhalten der Wärmekapazität (und der inneren Energie) fernab von einem Phasenübergang betrachtet wird. Betrachtet man etwa einen Phasenübergang zweiter Ordnung, so zeigt die spezifische Wärmekapazität ein divergentes Verhalten aufgrund

der Divergenz der Schwankungskorrelationslänge  $\xi$ . In diesem Fall wäre in der Kontinuumsgrenze gemäß [39] ein Verhalten der Art

$$\langle \delta e(0) \delta e(r) \rangle \sim \exp[-r/\xi]$$

zu erwarten, wobei  $\delta e(r)$  die lokale Energiedichtefluktuation im Abstand  $r$  von einem Fixpunkt in einem isotropen System ist. Auch bei einem Phasenübergang erster Ordnung besitzt die spezifische Wärmekapazität eine starke Temperaturabhängigkeit, zeigt jedoch kein divergentes Verhalten.

Wie sich zeigt, sind transversale Phononen bei der Betrachtung von Flüssigkeiten im Rahmen der Frenkel-Theorie von besonderer Bedeutung. In (58) wird die Streufunktion  $\hat{S}(\vec{k}, t)$  lokaler Dichtefluktuationen im Zusammenhang mit der Herleitung der Green-Kubo-Relationen eingeführt. Hier entsprechen die zeitlichen Ableitungen der Dichtefluktuationen fourier-transformierter Stromdichten. Die Beschreibung des Transportes transversaler Phononen lässt sich auf vergleichbare Weise durchführen. In [40] wird der transversale Phononenstrom durch den Ausdruck

$$\hat{J}_\alpha^\perp(\vec{k}, t) = \vec{e}_\alpha \epsilon_{\alpha\beta\gamma} \sum_{n=1}^N k_\beta v_{\gamma,n}(t) e^{-i\vec{k}\vec{r}_n(t)} \quad (89)$$

angegeben. Dieser entspricht dem, zum Wellenvektor senkrechten Anteil des fourier-transformierten Diffusionsstroms. Analog zu (59) und der darauf folgenden Ableitung lässt sich der Strukturfaktor

$$\tilde{S}^\perp(\vec{k}, \omega) = \frac{k^2}{2\pi N} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \hat{J}_\alpha^\perp(\vec{k}, t) \hat{J}_\alpha^\perp(-\vec{k}, 0) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{k^2}{2\tau N} |\tilde{J}_{\tau,\alpha}^\perp(\vec{k}, \omega)|^2 \quad (90)$$

aus der Autokovarianzfunktion der transversalen Phononenströme bestimmen. Die zweite Gleichheit ergibt sich mithilfe des Wiener-Chintschin-Theorems (28). Diese zeigt auch, dass es sich bei dem gezeigten Strukturfaktor um eine reelle Größe handeln muss. In [40] wird diese im Zusammenhang mit überkritischen Lennard-Jones-Flüssigkeiten und solchen, die sich fernab des Phasenübergangs befinden, untersucht. Bei der Auftragung dieses Strukturfaktors gegen den Betrag des Wellenvektors und die Frequenz zeigt sich, dass im transversalen Phononenspektrum eine Lücke im  $k$ -Raum auftaucht. Diese ist von besonderer Bedeutung beim Verständnis der Thermodynamik von Flüssigkeiten. Weiter ist zu bemerken, dass im Frequenzraum keine derartige Lücke auftaucht. Die Bestimmung der Energie der transversalen Phononen im  $k$ -Raum geschieht analog zu (83) und liefert den Ausdruck

$$\langle E^{(t)} \rangle = \int_{k_g}^{k_D} dk k^2 E(k) \frac{6N}{k_D^3} = 2Nk_B T \left( 1 - \left( \frac{\omega_F}{\omega_D} \right)^3 \right). \quad (91)$$

Die rechte Seite entspricht dem klassischen Grenzfall und  $k_D = \omega_D/c_s$  entspricht der Debye-Wellenzahl mit der Schallgeschwindigkeit  $c_s$ . In [40] wird anhand

von Simulationen gezeigt, dass die Lücke  $k_g$  im  $k$ -Raum eine Temperaturabhängigkeit besitzt. Für die transversalen Moden wird die Dispersionsrelation

$$\omega = c_S \sqrt{k^2 - k_g^2} \quad (92)$$

angegeben, wobei das temperaturabhängige  $k_g$  eine untere Schranke für die Wellenzahlen der betrachteten Flüssigkeit darstellt. In Festkörpern im Rahmen der Debye-Theorie ist eine derartige minimale Wellenzahl nicht vorhanden. Für die Thermodynamik von Flüssigkeiten bedeutet dies, dass für das Verständnis ihres Verhaltens der Fokus auf frequenz aufgelöste strukturelle Effekte gelegt werden sollte. Diese sind in überkritischen Fluiden deutlicher sichtbar als fernab des Phasenübergangs. In Computersimulationen mithilfe von Molekulardynamik und ähnlichen Verfahren sind Impulse und Positionen von klassisch beschriebenen Teilchen intrinsisch bekannt. Aus diesem Grund eignen sie sich besonders für die beschriebenen Untersuchungen von Flüssigkeiten beispielsweise durch das strukturelle Verhalten der transversalen Phononen (90), deren Ströme durch (89) beschrieben sind und deren Bestimmung die Kenntnis der oben genannten Größen erfordert. Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über die Simulationsmethode der Molekulardynamik.



## MOLEKULARDYNAMIK

---

Dieses Kapitel befasst sich mit der Umsetzung von Molekulardynamiksimulationen, deren wohl häufigste Anwendung die Beschreibung des Verhaltens des Mikrokosmos ist. Durchsucht man die einschlägigen Bücher<sup>1</sup> und Fachpublikationen<sup>2</sup>, die sich mit diesem Thema befassen, so bestätigt sich dieser Eindruck, aber auch die Bedeutsamkeit dieser speziellen Simulationsmethodik für aktuelle Forschung. Neben der Beschreibung der Physik auf atomistischer und molekularer Skala finden sich jedoch auch weitere Anwendungen. Ein sehr bekanntes Vielteilchensystem, das sich sehr gut klassisch betrachten und über ein  $1/r$ -Potential beschreiben lässt ist etwa unser Universum, dessen großräumige Struktur sich mithilfe der gleichen Verfahren simulieren lässt [44](S.317-322). Dieses Kapitel soll einen Überblick über diese Methodik geben. Da diese jedoch in der oben genannten Fachliteratur und an vielfältigen weiteren Stellen umfassend beschrieben ist, ist diese Darstellung hier nur in sehr begrenztem Umfang notwendig. Sie ist jedoch erforderlich, um Schwierigkeiten, Grenzen und Umsetzungsprobleme an einigen Stellen in dieser Arbeit nachvollziehbar oder plausibel zu machen. Darüber hinaus ist es erforderlich, die Resultate in einen physikalischen Kontext einzubetten, der nur dann zu rechtfertigen ist, wenn die Näherungen und Grundannahmen dieser Methodik bekannt sind.

In diesem Zusammenhang sollte darauf hingewiesen sein, dass die Beschreibung der Dynamik des Mikrokosmos durch Molekulardynamikmethoden in dieser Arbeit vollständig auf der Lösung der klassischen Bewegungsgleichungen in effektiven Potentialen gründet<sup>3</sup>. Die Born-Oppenheimer-Approximation erklärt, dass bei ihrer atomistischen Beschreibung die Wellenfunktionen  $\Psi$  von Kern (K) und Elektronen (e) derart entkoppeln, dass sich ihr Anteil am Hamilton-Operator  $\hat{H}$  der Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\partial_t\Psi(\{\hat{r}_i^K, \hat{r}_i^e\}, t) = \hat{H}\Psi(\{\hat{r}_i^K, \hat{r}_i^e\}, t)$$

<sup>1</sup> Siehe beispielsweise [41–44] in deutscher und englischer Sprache.

<sup>2</sup> Ein Großteil der im Literaturverzeichnis zu findenden, nicht experimentellen Fachpublikationen verwendet Molekulardynamiksimulationen.

<sup>3</sup> Dabei handelt es sich nicht um eine ungewöhnliche Vorgehensweise. Für die meisten Anwendungen ist eine quantenmechanische Beschreibung der genannten Dynamik einerseits schon bei niedrigen Teilchenzahlen zu aufwändig und andererseits ist sie in den meisten Fällen nicht erforderlich; davon gibt es jedoch auch Ausnahmen, wie etwa die Quantifizierung der Polarisierung von Wassermolekülen durch ihre Umgebung.

separat lösen lässt. Die Gesamtwellenfunktion ist infolgedessen darstellbar durch

$$\Psi(\{\hat{r}_i^K, \hat{r}_i^e\}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \Psi_n^K(\{\hat{r}_i^K, t\}) \Psi_n^{Ke}(\{\hat{r}_i^K, \hat{r}_i^e\}), \quad (93)$$

eine Summe über die unendliche Anzahl aller möglichen diskreten Zustände  $n$ . Die Rechtfertigung dafür findet sich in der im allgemeinen wesentlich höheren Masse der Kerne im Vergleich zu den Massen ihrer Hüllelektronen. Diese sorgt dafür, dass die Kernbewegung nahezu ungehindert von der Dynamik der Elektronen verläuft. Anschaulich besagt (93), dass die Zeitabhängigkeit der Kernwellenfunktion  $\Psi_n^K(\{\hat{r}_i^K, t\})$  durch entsprechende Integratoren wie das im Folgenden beschriebene Verlet-Verfahren ermittelt werden kann, wenn zuvor die stationäre Wellenfunktion der Elektronenhülle relativ zu den Kernen  $\Psi_n^{Ke}(\{\hat{r}_i^K, \hat{r}_i^e\})$  bekannt ist. Letztere wird in vielen Fällen mithilfe von Potentialen approximiert, die eine effektive Anziehung oder Abstoßung der Kerne verursachen, deren Ortsunschärfe vernachlässigbar ist, sodass ihre Ortsoperatoren  $\hat{r}_i^K$  als klassische Positionen betrachtet werden können.

Die nachfolgenden Abschnitte lassen sich nun als eine schematische Vorgehensskizze für die Realisierung von Molekulardynamiksimulationen verstehen, in der auf diejenigen Feinheiten eingegangen werden soll, die insbesondere für die Umsetzung der Simulationen in dieser Arbeit von Bedeutung sind.

## 19.1 Symplektische Algorithmen und das Verlet-Verfahren

Die Bewegungsgleichungen eines klassischen Vielteilchensystems lassen sich durch unterschiedliche Paradigmen beschreiben. Eines davon ist die Liouville-Gleichung des  $N$ -Teilchensystems

$$\frac{\partial w[\{q_i, p_i\}](t)}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3N} \left[ \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} \right] w[\{q_i, p_i\}](t) \quad (94)$$

der verallgemeinerten Koordinaten und Impulse  $\{q_i, p_i\}$  mit dem mikrokanonischen Phasenraumverteilungsdichtefunktional  $w$ .  $H(\{q_i, p_i\})$  ist, wie zuvor bereits definiert, die Hamilton-Funktion des zu betrachtenden klassischen Systems. Hier ist der Bezug zu (93) herzustellen. Im semiklassischen Grenzfall kollabiert die zur Schrödinger-Gleichung äquivalente von-Neumann-Gleichung in diesem Fall des Massezentrums (bzw. des Kerns)

$$\frac{\partial \hat{w}}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} [\hat{w}, \hat{H}]$$

zur Liouville-Gleichung; der Dichteoperator  $\hat{w}$  wird zum Dichtefunktional  $w$  aus (94) und der Hamilton-Operator zur Hamilton-Funktion.

Die Klasse der Verlet-Verfahren dient nun dazu, die Dynamik der durch (94) beschriebenen Differentialgleichung für Vielteilchensysteme zu approximieren,

da sie schon für  $N > 2$  nicht mehr analytisch lösbar ist. Damit die Dynamik auch derjenigen realer physikalischer Systeme, die sich durch die statistische Mechanik beschreiben lassen, entspricht, muss zweierlei erfüllt sein: Der mithilfe dieser Verfahren erzeugte Phasenraum muss zeitinversionsinvariant und seine Dichte konstant sein. In [45] ist gezeigt, wie sich aus (94) mithilfe der Mathematik von Operatoren verlet-artige Algorithmen derart klassifizieren lassen, dass sich diese Eigenschaften ergeben.

Drückt man zu diesem Zweck die Liouville-Gleichung durch die kartesischen Orte und Geschwindigkeiten  $\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}$  aus, so gilt

$$\begin{aligned} \frac{\partial w[\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}](t)}{\partial t} &= - \sum_{i=1}^N \left[ \vec{v}_i \mathbf{grad}_{\vec{r}_i} + \frac{\vec{F}_i}{m_i} \mathbf{grad}_{\vec{v}_i} \right] w[\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}](t) \\ &= (\hat{R} + \hat{V})w[\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}](t). \end{aligned} \quad (95)$$

Die konservativen Kräfte  $\vec{F}_i$  entsprechen den negativen räumlichen Gradienten der Potentiale. Die Bezeichnungen der Operatoren  $\hat{R}$  und  $\hat{V}$  beziehen sich auf das, worauf sie wirken, Ort oder Geschwindigkeit; in Summe entsprechen sie dem Liouville-Operator  $\hat{L}$ . Löst man die Differentialgleichung (95) bezüglich des Zeitschrittes  $\Delta t$ , so ergibt sich

$$w(\Delta t) = e^{(\hat{R} + \hat{V})\Delta t} w(0) = \left[ \prod_{m=1}^M e^{\hat{R} r_m \Delta t} e^{\hat{V} v_m \Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^{K+1}) \right] w(0).$$

Dies ist eine Folgerung aus [46] die auf der Suzuki-Trotter-Entwicklung gründet, wobei die Koeffizienten  $r_m$  und  $v_m$  so gewählt werden können, dass  $K \in \mathbb{N}$  bei gegebenem  $M \in \mathbb{N}$  einen möglichst hohen Wert annimmt. Eine Hintereinanderausführung dieser Operation entspricht der diskreten Zeitentwicklung von  $w$

$$w(t = n\Delta t) = \left[ \prod_{m=1}^M e^{\hat{R} r_m \Delta t} e^{\hat{V} v_m \Delta t} \right]^n w(0) \equiv \hat{P}(t)w(0) \quad (96)$$

mit dem Propagator  $\hat{P}(t)$ , wobei höhere Ordnungen von  $\Delta t$  vernachlässigt sind.  $\hat{P}(t)$  ist zeitinversionsinvariant, es gilt  $\hat{P}^{-1}(t) = \hat{P}(-t)$ . Dadurch, dass (96) pro Zeitschritt nur innerhalb von  $\mathcal{O}(\Delta t^{K+1})$  von der exakten Lösung der Liouville-Gleichung abweicht, besitzt sie innerhalb dieser Genauigkeit auch ihre Eigenschaft, die Phasenraumdichte invariant zu lassen. Auf diese Art klassifiziert (96) die für die Molekulardynamik relevanten Eigenschaften von Verlet-Verfahren. Der Vorteil dieser Art der Darstellung bezieht sich auf Eigenschaften der Operatoren  $\hat{R}$  und  $\hat{V}$ , da sich ihre Eigenwerte analytisch bestimmen lassen. Gemäß (95) gilt dann

$$\begin{aligned} e^{\hat{R} r_m \Delta t} w[\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}](0) &= w[\{\vec{r}_i + r_m \Delta t \vec{v}_i, \vec{v}_i\}](0) \\ e^{\hat{V} v_m \Delta t} w[\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}](0) &= w[\{\vec{r}_i, \vec{v}_i + v_m \Delta t \frac{\vec{F}_i}{m}\}](0). \end{aligned} \quad (97)$$

Damit lassen sich alle, unter anderem auch das ursprüngliche, in [47] beschriebene (Velocity-)Verlet-Verfahren konstruieren. Mit vorgegebenem  $M = 2$  und der Wahl  $r_1 = 0, r_2 = 1$  und  $v_1 = v_2 = 1/2$  erhält man

$$\begin{aligned}
 w(\Delta t) &= \left[ e^{\frac{1}{2}\hat{V}\Delta t} e^{\hat{R}\Delta t} e^{\frac{1}{2}\hat{V}\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^3) \right] w[\{\vec{r}_i, \vec{v}_i\}](0) \\
 &= \left[ e^{\frac{1}{2}\hat{V}\Delta t} e^{\hat{R}\Delta t} \right] w\left[\left\{\vec{r}_i, \vec{v}_i + \frac{1}{2m_i}\vec{F}_i(0)\right\}\right](0) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \\
 &= \left[ e^{\frac{1}{2}\hat{V}\Delta t} \right] w\left[\left\{\vec{r}_i + \Delta t\vec{v}_i, \vec{v}_i + \frac{1}{2m_i}\vec{F}_i(0)\right\}\right](0) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \\
 &= w\left[\left\{\vec{r}_i + \Delta t\vec{v}_i, \vec{v}_i + \frac{1}{2m_i}\vec{F}_i(0) + \frac{1}{2m_i}\vec{F}_i(\Delta t)\right\}\right](0) + \mathcal{O}(\Delta t^3)
 \end{aligned}$$

und damit iterativ

$$\begin{aligned}
 \vec{r}_i(t + \Delta t) &= \vec{r}_i(t) + \Delta t\vec{v}_i(t) \\
 \vec{v}_i(t + \Delta t) &= \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i} \left[ \vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t + \Delta t) \right].
 \end{aligned} \tag{98}$$

Die beiden verbreiteten und in dieser Arbeit verwendeten Softwarepakete LAMMPS [48] und GROMACS [49, 50] verwenden dieses Verfahren. Aufgrund seiner Einfachheit und guten numerischen Stabilität hat es sich in vielen Bereichen, in denen Molekulardynamik verwendet wird, etabliert.

Zur Bestimmung der Kräfte  $\vec{F}_i$  ist es erforderlich, das Potential zu kennen, in dem sich das Teilchen mit dem Index  $i$  befindet. Dieses wird erzeugt durch alle  $N - 1$  anderen Teilchen und bestimmt durch die Summation der Paarpotentiale, woraufhin die Bildung des negativen Gradienten die Kraft liefert. Bei der Bestimmung der Kräfte auf diese Weise sind  $\mathcal{O}(N^2)$  arithmetische Operationen notwendig. Somit ist die Kraftberechnung der aufwändigste Teil solcher Simulationen. Mit  $K$  steigen die notwendigen Kraftberechnungen pro Zeitschritt, gleichwohl sinkt aber auch der Fehler durch die fehlenden höheren Ordnungen in  $\Delta t$ . Wie in [45] bewiesen, lassen sich bei geeigneter Wahl der Parameter auch Verlet-Verfahren konstruieren, die bei gleichem Aufwand geringere Fehler produzieren. Die Begründung für die Verwendung des in (98) gezeigten Velocity-Verlet-Verfahrens ist damit historischer Natur, wenngleich auch seine Einfachheit die Fehlerquellen bei seiner Implementierung reduziert. Auch die Wahl der Orte und Geschwindigkeiten in kartesischen Koordinaten ist nicht obligatorisch, es lassen sich die verallgemeinerten Orte und Impulse des Hamilton-Formalismus verwenden. Auf diese Weise lässt sich etwa die Bewegung rigider Körper durch Schwerpunkte und deren Schwerpunktgeschwindigkeiten sowie deren Rotationswinkel (oder Rotationsquaternionen) und Winkelgeschwindigkeiten durch das Verlet-Verfahren abbilden [25].

Das Verlet-Verfahren bietet somit einen symplektischen Integrator, mit dessen Hilfe sich die Zeitentwicklung eines mechanischen Systems auf atomistischer Skala nachbilden lässt. Da kein Austausch von Zustandsgrößen mit der Umgebung des so erzeugten  $N$ -Teilchensystems vorgesehen ist, entspricht es aus

Sicht der statistischen Mechanik einem mikrokanonischen Ensemble. Einige Aspekte dieser Arbeit erfordern es jedoch, dass auch kanonische und isotherm-isobare Ensembles betrachtet werden können. In diesem Zusammenhang sei insbesondere auf die Bestimmung von Antwortkoeffizienten hingewiesen, für deren Bestimmung das konstant Halten einer dieser Größen erforderlich ist. Des Weiteren verursachen die endliche Ausdehnung des Systems und der hohe Aufwand bei der Bestimmung der Kräfte Schwierigkeiten bei der physikalischen Kontextualisierung. Einige dieser Probleme lassen sich jedoch umgehen, worauf die folgenden Abschnitte genauer Bezug nehmen sollen.

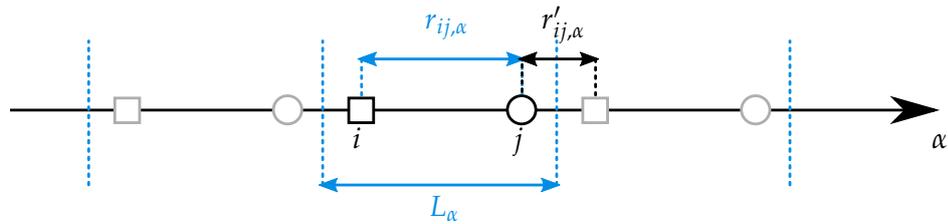
## 19.2 Minimum-Image-Konvention und periodische Randbedingungen

Abbildung 45 aus dem vorangegangenen Kapitel zeigt, wie ein Simulationssystem beziehungsweise ein allgemeines statistisches System aus Punktpartikeln in Subsysteme zerlegt wird. Handelt es sich dabei um ein ergodisches System, so fordert die Ergodenhypothese, dass sich diese Subsysteme im thermodynamischen Limes äquivalent verhalten. Das äußert sich darin, dass die (bezüglich ihrer Verteilungsfunktion) unterschiedlichen Erwartungswerte intensiver thermodynamischer Observablen den gleichen Wert annehmen. Das Problem dabei ist, dass sich der thermodynamische Limes mithilfe von Computersimulationen nicht erreichen lässt. Das bezieht sich sowohl auf die räumliche als auch auf die zeitliche Skala, innerhalb derer solche Systeme betrachtet werden können. Dieser Abschnitt bezieht sich auf die räumliche Skala. Die Kerngedanken bei der Verwendung periodischer Randbedingungen sind einerseits die Problematik von Wandungen, die auf den makroskopischen Skalen realer physikalischer Systeme meist nur in vernachlässigbar weiten Entfernungen auftreten und andererseits die genannte Äquivalenz von Subsystemen. Wählt man ein System einer bestimmten Größe aus und repliziert es unendlich oft in jede Raumrichtung, so lässt es sich als Subsystem des so entstandenen makroskopischen Systems verstehen.

Diese Vervielfältigung lässt sich künstlich mithilfe der sogenannten Minimum-Image-Konvention vornehmen. Betrachtet man dazu den Abstand zweier Partikel

$$\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j \quad r_{ij,\alpha} \rightarrow r'_{ij,\alpha} = r_{ij,\alpha} - L_\alpha \left[ \frac{r_{ij,\alpha}}{L_\alpha} + \frac{1}{2} \right] \quad (99)$$

und reskaliert diesen Abstand in jeder Raumrichtung  $\alpha$  wie gezeigt mit der Rundungsfunktion und der Skalierungslänge  $L_\alpha$ , so entspricht dieser dem minimalen Abstand des  $i$ -ten Teilchens zum nächsten periodischen Bild des Teilchens  $j$ . Abbildung 47 verdeutlicht dieses Prinzip in der kartesischen Raumrichtung  $\alpha$ . In dieser Richtung ist das Simulationsvolumen mit der Seitenlänge  $L_\alpha$  unendlich oft periodisch fortgesetzt. Der Abstand der Teilchen  $j$  und  $i$  innerhalb des Volumens ist größer als der des periodischen Bildes von  $i$ . Die Minimum-Image-



**Abbildung 47:** Schemazeichnung der Minimum-Image-Konvention. Gezeigt ist die  $\alpha$ -Komponente zweier unterscheidbarer Teilchen  $i$  und  $j$  einschließlich ihrer periodischen Bilder dargestellt durch Kreise und Quadrate. Die gestrichelten Linien der Länge  $L_\alpha$  entsprechen den Systemgrenzen und denen der periodischen Bilder.

Konvention (99) sorgt nun dafür, dass der Abstand eines jeden Teilchens so reskaliert wird, dass er dem des nächstliegenden periodischen Bildes entspricht, ohne dass die Positionen der Teilchen explizit verändert werden müssen. Auf diese Weise entstehen unendlich viele miteinander wechselwirkende Subsysteme ohne Wände, deren Dynamik identisch ist. Wenngleich die Verwendung periodischer Randbedingungen in Computersimulationen nicht zwingend dazu führt, dass Teilchen effektiv zurück in das Simulationsvolumen gesetzt werden, wirkt es sich doch auf das Potential so aus, als wäre dies der Fall. Aus diesem Grund wird durch die Größe des Simulationsvolumens gesteuert, wie viele Teilchen sich innerhalb eines bestimmten Raumelementes befinden können; sie ist demnach ein Maß für die Dichte des Systems, und aus ihr lässt sich demnach auch der Druck bestimmen.

Des Weiteren hat die Verwendung periodischer Randbedingungen unweigerlich zur Folge, dass die Komplexität des Phasenraums des makroskopischen Gesamtsystems derjenigen des Subsystems entspricht, welches durch das Simulationsvolumen begrenzt ist. Bei der Auswertung von Ergebnissen, die ein solches System produziert, ist darauf zu achten, dass Effekte, die langreichweitiger sind als  $L_\alpha$  keine physikalische Entsprechung besitzen oder einer besonderen Interpretation bedürfen. Gleichwohl kann dies auch zu der Ausbildung von Artefakten in Messgrößen oder beispielsweise der Behinderung bestimmter Kristallisationsmodifikationen führen, was im Einzelfall ebenfalls zu berücksichtigen ist.

Eine Einschränkung der hier beschriebenen Minimum-Image-Konvention findet sich in der Geometrie des Simulationsvolumens, das auf eine Quaderform beschränkt ist. Es ist jedoch mit geeigneten Anpassungen auch möglich, für andere parkettierbare Geometrien entsprechende Minimum-Image-Konventionen zu finden [41](S.24-32).

Zur Kontrolle der Langreichweitigkeit von Potentialen zwischen Teilchenpaaren verwendet man sogenannte Abschneideradien  $r_{\text{cut}}$ . Sofern der Abstand von zwei Teilchen den Abschneideradius überschreitet, wird das Potential,

das diese Teilchen aufeinander ausüben, nicht berücksichtigt. Dies verhindert unter anderem auch, dass Teilchen mit mehreren periodischen Bildern eines Teilchens wechselwirken. Deshalb ist es so zu wählen, dass  $r_{\text{cut}} < \min(\bar{L})/2$  gilt. Die Nichtberücksichtigung der Potentiale ab einem gewissen Abstand hat zur Folge, dass ein Fehler bei der Bestimmung des Gesamtpotentials und damit der Kraft entsteht. Unter anderem mit diesem Problem befasst sich der folgende Abschnitt.

### 19.3 Realisierung unterschiedlicher thermodynamischer Ensembles

Der Velocity-Verlet-Algorithmus (98) erhält, da er innerhalb einer gegebenen Genauigkeit die Liouville-Gleichung erfüllt, den Energieerhaltungssatz. Da überdies die Teilchenzahl und das Volumen konstant sind, produziert er per se ein mikrokanonisches Ensemble. In vielen Anwendungsfällen ist es jedoch wünschenswert, nicht die innere Energie eines Systems, sondern seine Temperatur oder Temperatur und Druck konstant zu halten. Darüber hinaus können zeitlich propagierende numerische Fehler zu einem Drift in Zustandsgrößen wie der inneren Energie sorgen. Aus diesem Grund ist es wünschenswert, mithilfe geeigneter Mechanismen diese Zustandsgrößen im Mittel konstant zu halten. Diese Anforderungen erfüllen sogenannte Thermostaten (für die Temperatur) und Barostaten (für den Druck). Weitere Verfahren erlauben etwa auch das konstant Halten des chemischen Potentials, der Enthalpie oder der kinetischen Energie und erzeugen die zugehörigen Ensembles, um entsprechende Gleichgewichtsprozesse nachzubilden. Da diese Verfahren im Rahmen dieser Arbeit keine Verwendung finden, seien sie nur am Rande erwähnt. Auch für eine explizite Herleitung der mathematischen Details bei der Verwendung von Thermostaten und Barostaten ist auf die Fachliteratur zu verweisen; es soll jedoch ein Überblick über diese und spezifische Anwendungsfälle gegeben werden.

Alle nicht-stochastischen Verfahren zur Temperaturkontrolle in MD-Simulationen verändern etwas an den Geschwindigkeiten in (37)

*Temperaturkontrolle in MD-Simulationen*

$$T(t) = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N m_i \bar{v}_i^2(t),$$

um gemäß des verallgemeinerten Gleichverteilungssatzes die gewünschte Temperatur zu erreichen. Eine Reskalierung der Geschwindigkeiten in jedem Zeitschritt ist die intuitive Herangehensweise. Ein Problem, das dabei entsteht ist, dass das Gesamtsystem nicht die Physik seiner Subsysteme nachbildet, da die Temperatur des Gesamtsystems jederzeit konstant ist. Dieses Problem lässt sich umgehen, indem die Temperatur entsprechend einer mathematischen Vorschrift die Zieltemperatur innerhalb mehrerer Zeitschritte erreicht. Der Berendsen-

Thermostat [51] verwendet zu diesem Zweck eine exponentielle Gesetzmäßigkeit zur Reskalierung der Temperatur entsprechend der Differentialgleichung

$$\dot{T} = \frac{1}{\tau_T}(T_0 - T)$$

mit der Dämpfungskonstante  $\tau_T$  und der Zieltemperatur  $T_0$ . Es handelt sich dabei um ein robustes Verfahren, das jedoch kein kanonisches Ensemble produziert, da die Bewegungsgleichungen nicht zeitinversionsinvariant sind. Der Nosé-Hoover-Thermostat [52, 53] hingegen besitzt diese Eigenschaft. Dabei ist die Idee, die Lagrange-Funktion des Systems um einen künstlichen Freiheitsgrad zu erweitern, der dafür sorgt, dass es sich in einem kanonischen Ensemble befindet. Die Reskalierung der Zeit

$$t \rightarrow st \quad \Rightarrow \quad dt \rightarrow sdt$$

sorgt für eine Reskalierung der Geschwindigkeiten, woraufhin die Zieltemperatur erreicht werden kann. Die auf diese Weise geänderten Bewegungsgleichungen sorgen für ein oszillatorisches Verhalten der Temperatur in Abhängigkeit eines einstellbaren Kopplungsparameters. In kleinen oder steifen Systemen, deren Temperatur über einen Nosé-Hoover-Thermostaten kontrolliert wird, kann es passieren, dass diese einen metastabilen Mikrozustand nicht mehr verlassen, woraufhin ergodisches Verhalten nicht gewährleistet ist. Die Nosé-Hoover-Chain-Methode [54] behebt dies durch eine Verschachtelung mehrerer Nosé-Hoover-Thermostaten, die die Thermostatvariablen des jeweils vorangegangenen Thermostaten kontrollieren. Zwei weitere in diesem Zusammenhang zu nennende Thermostaten sind der Andersen-Thermostat und der Langevin-Thermostat. Es handelt sich dabei um stochastische Verfahren zur Temperaturkontrolle, die ein ergodisches Ensemble produzieren. Für die Temperaturkontrolle durch einen Andersen-Thermostaten [55] wird eine bestimmte Anzahl an Teilchen innerhalb jedes Simulationsschrittes ausgewählt und seine Geschwindigkeit wird boltzmann-verteilt um die Zieltemperatur reskaliert. Der Langevin-Thermostat [56] fügt den newtonschen Bewegungsgleichungen zwei Summanden hinzu. Der erste dieser Summanden ist ein zur Geschwindigkeit proportionaler Reibungsterm  $\Gamma$  und der zweite korrespondiert zu einem weißen Rauschen  $\vec{Z}_i(t)$ . Diese Summanden werden so skaliert, dass sich im Mittel entsprechend des Verhaltens der Langevin-Gleichung

$$m_i \dot{\vec{v}}_i(t) = \vec{F}_i(t) - \Gamma \vec{v}_i(t) + \vec{Z}_i(t)$$

eine konstante Temperatur ergibt, wobei  $\vec{F}_i(t)$  die auf das  $i$ -te Teilchen wirkenden Kräfte sind.

Die genannten stochastischen Verfahren produzieren zwar ein kanonisches Ensemble, jedoch wird dabei der Vorteil von MD- gegenüber Monte-Carlo-Verfahren eingebüßt, nämlich die korrekte Beschreibung der zeitabhängigen Dynamik. Transportprozesse lassen sich mit diesen Thermostaten nicht untersuchen, sie eignen sich jedoch anwendungsspezifisch, um Systeme zu equilibrieren

oder einen metastabilen Mikrozustand zu überwinden. Gleiches gilt für den Berendsen-Thermostaten. Da es sich hier um ein robustes Verfahren mit exponentieller Kopplung handelt, können Gleichgewichtszustände verhältnismäßig schnell erreicht werden. Für die Untersuchung von Transportprozessen eines equilibrierten Systems bietet sich die Verwendung der Nosé-Hoover- oder der Nosé-Hoover-Chain-Methode an. Die Bestimmung von nicht zeitlich korrelierten Größen, wie Fluktuationen und Erwartungswerten und deren thermodynamischen Entsprechungen, lässt sich auch mithilfe stochastischer Thermostate durchführen. Insbesondere das Langevin-Thermostat ist dafür geeignet, da bei seiner Verwendung üblicherweise größere Zeitschritte verwendet werden können, als es mit den nicht-stochastischen Thermostaten sinnvoll ist.

Mithilfe von Thermostaten ist es möglich, ein kanonisches Ensemble zu erzeugen. Unter realen Bedingungen ist es häufig jedoch nicht möglich, das Volumen eines Systems konstant zu halten. Aus diesem Grund werden thermodynamische Größen in den meisten Fällen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur gemessen, was dem isotherm-isobaren Ensemble entspricht. In Computersimulationen lässt sich der Druck respektive Drucktensor mit den in (38) und (39) beschriebenen Vorschriften berechnen, in isotropen Systemen ist dies darüber hinaus mit der radialen Verteilungsfunktion über (43) möglich. Ähnlich der Thermostaten nutzt man für Barostaten bei der Bestimmungsgleichung für den Druck

*Druckkontrolle in  
MD Simulationen*

$$P_{\alpha\beta}(t) = \frac{1}{V} \left[ \sum_{n=1}^N m_i \dot{r}_{n,\alpha}(t) \dot{r}_{n,\beta}(t) + \underbrace{\sum_{n=1}^N \sum_{n < m} r_{nm,\alpha}(t) F_{nm,\beta}(t)}_{\equiv \mathbf{S}_{n,\alpha\beta}(t)} \right]$$

den Virialtensor  $\mathbf{S}_n(t)$  zur Druckmanipulation aus. Eine Reskalierung der Partikelpositionen, die bei periodischen Randbedingungen einer Reskalierung des Volumens gleichkommt, führt zur Veränderung des Virialtensors aufgrund veränderter Partikelabstände. Ist es beispielsweise bei der Streckung eines Simulationssystems gewünscht, nur den Teil des Volumens senkrecht zur Streckrichtung zur Druckkontrolle zu reskalieren, so lässt sich auch dies durch manche Barostaten gewährleisten. Für die isotrope Kopplung des Drucks sind der Berendsen-Barostat und der Andersen-Barostat sowie davon abgeleitete Typen zu nennen. Eine vollständig nicht-isotrope Kopplung des Drucks lässt sich mithilfe des Parrinello-Rahman-Barostaten erreichen; dieser ist auch dazu in der Lage, Änderungen an der Form der Simulationsbox durchzuführen. Einen einfach zu implementierenden Barostaten stellt der Berendsen-Barostat [51] dar. Wie auch der Berendsen-Thermostat verwendet dieser eine exponentielle Gesetzmäßigkeit zur Reskalierung des Drucks entsprechend der Differentialgleichung

$$\dot{P} = \frac{1}{\tau_P} (P_0 - P)$$

Mit Dämpfungskonstante  $\tau_p$  und dem Zieldruck  $P_0$ . Eine Reskalierung des Simulationsvolumens führt hier zu einem konstanten Druck aber einem nicht ergodischen Ensemble. Die anisotrope Reskalierung des Simulationsvolumens lässt sich mithilfe des Berendsen-Barostaten durch unterschiedlich starke Skalierungen entlang der Boxdimensionen gewährleisten. Barostaten vom Andersen Typ [55] funktionieren ähnlich dem Nosé-Hoover-Thermostaten, indem sie die Lagrange-Funktion des Systems um einen Freiheitsgrad erweitern. Die Reskalierung der Teilchenpositionen mit einem, zum Systemvolumen korrespondierenden Skalierungsfaktor bewirkt, dass sich das System stauchen und strecken lässt, indem ein externer Druck darauf einwirkt. Eine Veränderung der Bewegungsgleichungen dieser Art bewirkt, dass sich das System in einem isoenthalpisch-isobaren (NPH) Ensemble befindet, die zusätzliche Anwendung eines Thermostaten bringt das System in das isotherm-isobare Ensemble. Die Stärke der Ankopplung des Barostaten lässt sich durch einen künstlichen Masseparameter steuern, den man sich als die Masse eines Kolbens vorstellen kann, der in jeder Richtung auf das System drückt. Die Veränderung der Bewegungsgleichungen in dieser Art führt zu einem oszillatorischen Verhalten des Drucks. Der Hoover-Barostat [57] stellt eine Verbesserung des Anderson-Barostaten dahingehend dar, dass eine leichte Veränderung der Phasenraumdicke gegenüber der theoretischen isoenthalpisch-isobaren korrigiert wird. Ein weiteres Problem der genannten Barostate ist, dass in einigen Fällen die Teilchentrajektorien abhängig von der Ausdehnung der Simulationsbox sein können. Der Martyna-Tobias-Klein-Barostat [58] behebt dies durch eine hybride Methode, bei der isotrope Volumenfluktuationen und die vollständige Flexibilität der Simulationsbox vorliegen. Eine vollständige Flexibilität bei der Wahl der Form der Simulationsbox bietet der Parrinello-Rahman-Barostat [59, 60], mit dem sich auch elastische Konstanten berechnen lassen [61]. Dieser stellt ebenfalls eine Erweiterung des Andersen-Barostaten dar und seine Verwendung bietet sich insbesondere bei der Untersuchung von Kristallstrukturen an. Zuletzt sei auf die Arbeit [62] hingewiesen, in der die hydrostatischen Gleichungen von Martyna-Tobias-Klein mit dem Energieansatz von Parrinello-Rahman kombiniert werden. Der Shinoda-Shiga-Mikami-Barostat findet Anwendung in der Simulationssoftware LAMMPS.

Auch bei der Wahl des Barostaten ist darauf zu achten, dass diejenigen Voraussetzungen gewährleistet sind, die das zu untersuchende thermodynamische Ensemble produzieren. Für die Equilibrierung eines Systems bietet sich der Berendsen-Typ an, da dieser ein exponentielles Verhalten des Drucks produziert. Barostaten vom Anderson-Typ hingegen können durch starke Oszillationen Instabilitäten bei den entsprechenden Simulationen verursachen, sind aber bei gleichgewichtsnahen Systemen vorzuziehen, da sie ein physikalisches Ensemble produzieren oder nicht stark davon abweichen.

## 19.4 Bindende und nicht-bindende Wechselwirkungen

Aufgrund der sehr hohen Komplexität des Zustandsraumes eines ungeordneten Vielteilchenquantensystems ist es mit aktueller Technik nicht möglich, dieses ungenähert mithilfe von Computersimulationen nachzubilden. Dies lässt sich dadurch begründen, dass die Komplexität des Hilbertraums exponentiell mit der Anzahl der beteiligten Atome zunimmt. Bezugnehmend auf die Born-Oppenheimer-Näherung (93) soll dieser Abschnitt dazu dienen, eine Übersicht über effektive Potentiale zu geben, die eine semiklassische Entsprechung der Elektronen-Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}^{Ke}(\{\hat{r}_i^K, \hat{p}_i^e\})\Psi^{Ke}(\{\hat{r}_i^K, \hat{p}_i^e\}) \simeq E(\{\vec{r}_i^K\})\Psi^{Ke}(\{\hat{r}_i^K, \hat{p}_i^e\})$$

geben. Dabei werden die resultierenden Wechselwirkungsenergien einzig in Abhängigkeit der klassischen Kernpositionen  $\vec{r}_i^K$  unter dem Einfluss eines effektiven mittleren Potentials der Elektronenhülle genähert. Der Berechnungsaufwand reduziert sich daraufhin enorm und es ist Gegenstand langjähriger und auch aktueller Forschung, Parametrisierungen für effektive Kraftfelder zu finden, die die zugrunde liegende Physik möglichst präzise oder präzise innerhalb einer vorgegebenen thermophysikalischen Konfiguration<sup>4</sup> beschreiben [65, 66].

### 19.4.1 Nicht-bindende Wechselwirkungen

Insbesondere bei der Wechselwirkung von Teilchen, deren Entfernung sehr viel größer ist als der mittlere Radius ihrer Elektronenhülle, ist es möglich, effektive Wechselwirkungspotentiale anzugeben, die das quantenmechanische Verhalten approximieren [44](S.17-31). Eine sinnvolle Unterscheidung dieser effektiven Potentiale stellt die in langreichweitig und kurzreichweitig dar. Betrachtet man dazu (42) und zerlegt das dort auftauchende Integral in

$$E - E_{\text{ideal}} \propto \int_0^{\infty} dr r^2 g^{(2)}(r) u(r) = \underbrace{\int_0^{r_{\text{cut}}} dr r^2 g^{(2)}(r) u(r)}_{\propto E_{\text{sim}}} + \underbrace{\int_{r_{\text{cut}}}^{\infty} dr r^2 g^{(2)}(r) u(r)}_{\propto E_{\text{corr}}}, \quad (100)$$

so zeigt sich, dass der Wechselwirkungsanteil der Energie (also derjenige, der die Energie von der eines idealen Gases  $E_{\text{ideal}}$  unterscheidet) zusammengesetzt ist aus einem Summanden, der innerhalb der Simulation direkt bestimmbar ist, und einem, bei dem die obere Integralgrenze der Abstand von zwei Teilchen im Unendlichen ist. Dieses Integral divergiert nur dann nicht, wenn  $u(r)$  über den Abschneideradius  $r_{\text{cut}}$  hinaus schneller als mit  $r^{-3}$  verschwindet. Solche

<sup>4</sup> Damit ist gemeint, dass es Kraftfelder gibt, die beispielsweise die Kristallisation von Molekülen und deren fester Phase über einen weiten Temperaturbereich gut beschreiben, wohingegen die Beschreibung der flüssigen Phase unzureichend ist. Beispiele sind das in Anhang A.2 gezeigte TIP4P/2005- und das im gleichen Jahr erschienene TIP4P/Ice-Modell [63]. Die Autoren in [64] gehen auf die Schwierigkeiten dabei ein, ein Kraftfeld zu finden, das für Alkalinitrate sowohl für die kristalline als auch für die flüssige Phase zutreffende Voraussagen macht.

Potentiale werden als nahreichweitig bezeichnet. Die häufig analytische Lösung des Integrals lässt sich dann als Korrekturterm  $E_{\text{corr}}$  bei der Energieberechnung berücksichtigen. Auf die gleiche Weise lässt sich mithilfe von (43) ein Korrekturfaktor für den Druck finden, wobei

$$\begin{aligned}
 P - P_{\text{ideal}} &\propto - \int_0^{\infty} dr r^3 g^{(2)}(r) \frac{\partial u(r)}{\partial r} \\
 &= - \underbrace{\int_0^{r_{\text{cut}}} dr r^3 g^{(2)}(r) \frac{\partial u(r)}{\partial r}}_{\propto P_{\text{sim}}} - \underbrace{\int_{r_{\text{cut}}}^{\infty} dr r^3 g^{(2)}(r) \frac{\partial u(r)}{\partial r}}_{\propto P_{\text{corr}}} \quad (101)
 \end{aligned}$$

gilt. Die Integranden sind dabei in gleicher Ordnung von  $r$  abhängig, wie es bei der Energie der Fall ist und Korrekturen lassen sich auch für den Druck in den meisten Fällen analytisch bestimmen.

*Nahreichweitige  
Lennard-Jones-  
und Buckingham-  
Wechselwirkungen*

Betrachtet man zunächst nur nahreichweitige Potentiale, deren Einfluss ab einem gewissen Abstand von Teilchen zueinander vernachlässigt werden kann oder der wie gezeigt als Korrekturfaktor in die Energie eingerechnet werden kann, dann lassen sich mithilfe der Störungstheorierechnung zweier Moleküle der Dispersions- und Polarisationsanteil der Wechselwirkungsenergie bestimmen. Für diesen ergibt sich in führender Ordnung ein anziehendes  $r^{-6}$  Abstandsverhalten. Eine Herleitung ist in [67] gegeben. Dieser sogenannte Van-der-Waals-Anteil der Wechselwirkung findet sich in vielen Kraftfeldparametrisierungen wieder. Die zwei kurzreichweitigen Potentiale, die in dieser Arbeit Verwendung finden sind das Lennard-Jones (LJ)- und das Buckingham (B)-Potential, die auf die gleichnamigen Forscher zurückgehen [68, 69]. In ihrer generalisierten Form besitzen diese Potentiale die Form

$$u_{\text{LJ}}(r) = D \left[ \frac{n}{m-n} \left( \frac{r_0}{r} \right)^m - \frac{m}{m-n} \left( \frac{r_0}{r} \right)^n \right] \quad (102)$$

$$u_{\text{B}}(r) = D \left[ \frac{\nu}{\mu-\nu} e^{\mu \left( 1 - \frac{r}{r_0} \right)} - \frac{\mu}{\mu-\nu} \left( \frac{r_0}{r} \right)^\nu \right], \quad (103)$$

wobei ohne Beschränkung der Allgemeinheit  $m > n$  gilt. Beide Ausdrücke besitzen ein globales Minimum bei  $u_X(r_0) = -1$ . Eine übliche Konvention fasst LJ-Kraftfelder über die Indexschreibweise  $u_{m-n}$  und B-Kraftfelder über  $u_{\text{exp}-\nu}$  nach der Art der Potenzen zusammen. In der Literatur finden sich weitgehend übereinstimmend die folgenden Definitionen des LJ-(12 – 6) respektive B-(exp – 6)-Potentials, die hier übernommen werden.

$$u_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (104)$$

$$u_{\text{B}}(r) = A e^{-\frac{r}{\rho}} - \frac{C}{r^6}. \quad (105)$$

Da dem anziehenden  $r^{-6}$  Anteil eine physikalische Bedeutung im Sinne der Entsprechung durch die quantenmechanische Störungstheorierechnung des mittelreichweitigen (zwischen Potentialminimum und Abschneideradius) Verhaltens zukommt, sollte der Exponent 6 bei Kraftfeldparametrisierungen nur in begründeten Fällen von seinem Wert abweichen.

Möchte man nun eines dieser Kraftfelder durch das andere darstellen, etwa weil man zwei bereits untersuchte Parametrisierungen miteinander kombinieren möchte, von denen eines auf dem jeweils anderen Kraftfeld basiert, so ist dies in der nachfolgend zu erklärenden Weise möglich. Die Wechselwirkung zwischen den Partikeln unterschiedlicher Kraftfelder ließe sich anderenfalls nicht berücksichtigen.

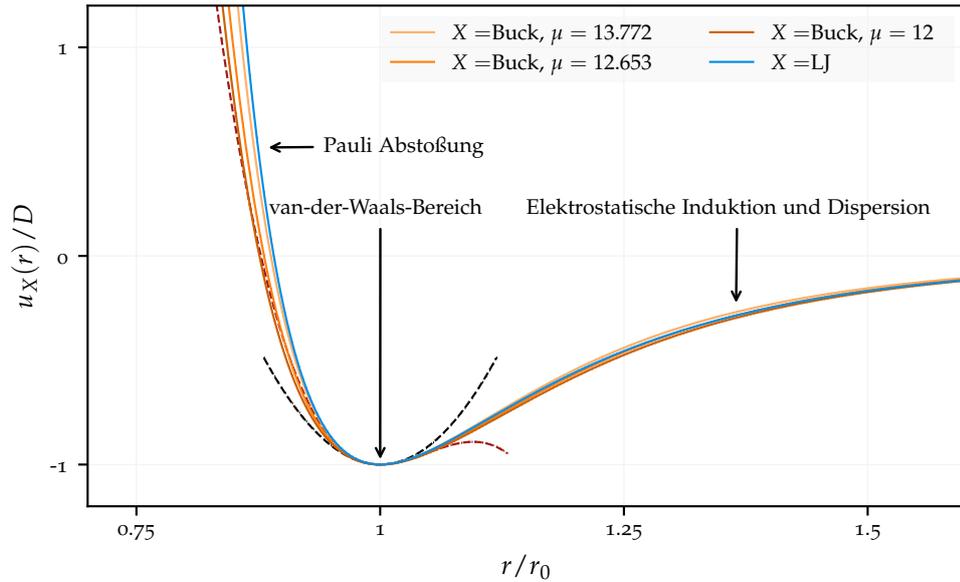
Mit den vorangegangenen Annahmen und der Definition aus (104) folgen für (102) und (103) bereits einige Aussagen. Es muss gelten, dass  $D = \epsilon$  und  $r_0 = \sqrt[6]{2}\sigma$  sowie  $n = \nu = 6$  und  $m = 12$ . Der verbleibende freie Parameter ist der Wert von  $\mu$ . In [70] sind die folgenden drei Bedingungen formuliert, die im allgemeinen Fall eine sinnvolle Wahl dieses Parameters ermöglichen sollen

$$\left. \frac{\partial^2 u_{LJ}(r)}{\partial r^2} \right|_{r=r_0} \stackrel{!}{=} \left. \frac{\partial^2 u_B(r)}{\partial r^2} \right|_{r=r_0} \Rightarrow nm = \frac{\mu - \nu - 1}{\mu - \nu} \mu \nu \quad (106)$$

$$\int_{r_0}^{\infty} dr u_{LJ}(r) \stackrel{!}{=} \int_{r_0}^{\infty} dr u_B(r) \Rightarrow \frac{1 - m - n}{(m - 1)(n - 1)} = \frac{1}{\mu - \nu} \left( \frac{\nu}{\mu} - \frac{\mu}{\nu - 1} \right) \quad (107)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} u_{LJ}(r) \stackrel{!}{=} \lim_{r \rightarrow \infty} u_B(r) \Rightarrow n = \nu, m = \mu. \quad (108)$$

Die erste Bedingung entspricht der Forderung, dass der harmonische Anteil der Taylorentwicklung um  $r_0$  für beide Potentiale den gleichen Wert annimmt. Das Integral in (107) läuft vom Minimum beider Potentiale bis ins Unendliche. Dies beeinflusst in besonderer Weise das mittelreichweitige Verhalten des Potentials. Bedingung (108) ist eine Forderung, die für den fernreichweitigen Bereich gilt und ist somit zwar obligatorisch, stellt aber im Sinne der vorangegangenen Argumentation für nah- und fernreichweitige Potentiale keine gute Wahl für ein Potential dar, das eben nahreichweitig ist. Ein Vergleich und die Anwendung der genannten Bedingungen ist in Abbildung 48 zu sehen. Die Abbildung zeigt des Weiteren den van-der-Waals-Bereich in der Umgebung des Potentialminimums, der in jedem Falle zureichend durch die nicht-bindenden Potentiale erfasst wird. Ein Vergleich mit den gestrichelten Linien, die der harmonischen Näherung beziehungsweise der Hinzunahme der dritten Ordnung in  $(r/r_0)^3$  entsprechen, zeigt, dass der anziehende Induktions- und Dispersionsanteil durch harmonische aber allgemein auch polynomielle (in  $r/r_0$ ) Korrekturen nicht erfasst werden kann.



**Abbildung 48:** Die in (106), (107) und (108) gezeigten Bedingungen führen auf unterschiedliche Parameter bei der Anpassung des Buckingham-Potentials an ein vorgegebenes Lennard-Jones-Potential. Gezeigt sind unterschiedliche Werte des freien Parameters  $\mu$ , der darauf zurückgeht, dass ersteres Potential durch drei und letzteres durch zwei Parameter definiert ist. Bei den gestrichelten Linien handelt es sich um die Taylorentwicklung des LJ-Potentials bis zur zweiten (schwarz) respektive dritten Ordnung (rot).

### Mischregeln für nahreichweitige Potentiale

Die vorangegangenen beschriebene Konversion des LJ- in das B-Potential ist insbesondere dann sinnvoll, wenn ein Mischsystem, also ein System, das aus mehreren Teilchenspezies besteht, durch dieses Kraftfeld beschrieben werden soll. Dann ist es erforderlich, Wechselwirkungsparameter jedes Teilchentyps mit allen anderen Teilchentypen zu kennen; anderenfalls ergibt sich in vielen Fällen unphysikalisches Verhalten. Es liegt nahe, dass die Anzahl der benötigten Wechselwirkungsparameter quadratisch mit der Anzahl der Teilchenspezies anwächst. Aus diesem Grund verwendet man Mischregeln, die für ein entsprechendes Potential die Mischparameter unterschiedlicher Teilchentypen festlegen.

Für Potentiale des Lennard-Jones-Typs existieren die sogenannten Lorentz-Berthelot-Mischregeln [71]

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\epsilon_{\alpha\alpha}\epsilon_{\beta\beta}} \quad \sigma_{\alpha\beta} = \frac{(\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta})}{2}. \quad (109)$$

Diese sind so gestaltet, dass das Einsetzen der Parameter  $\alpha\alpha$  auch wieder auf die ursprünglichen Parameter führt. Eine Untersuchung der binären Mischung

unterschiedlicher Edelgase mithilfe von Monte-Carlo-Verfahren<sup>5</sup> kommt zu dem Ergebnis, dass die Lorentz-Berthelot-Mischregeln eine Überschätzung der attraktiven Paarwechselwirkung unterschiedlicher Teilchenspezies bewirken kann [73, 74]. Infolgedessen kann es dazu kommen, dass die Potentiale von Mischsystemen die thermodynamischen Eigenschaften nicht adäquat beschreiben, wenngleich es diejenigen der Reinsysteme durch das Lennard-Jones-Potential sehr wohl tun. Aus diesem Grund ist es von entscheidender Bedeutung, bei der Kombination unterschiedlicher Kraftfelder die Auswirkungen der Mischregeln auf die thermodynamischen Eigenschaften zu untersuchen. In diesem Zusammenhang sind als weitere Mischregeln für das Lennard-Jones-Potential die Waldman-Hagler- [75], und Kong- [76] Regel zu nennen, von denen Letztere zumindest für Edelgase experimentelle Resultate am besten reproduziert [73].

Häufig verwendete Mischregeln für das Buckingham-Potential gehen zurück auf [77] und sind von der Art

$$A_{\alpha\beta} = \sqrt{A_{\alpha\alpha}A_{\beta\beta}} \quad \frac{1}{\rho_{\alpha\beta}} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\rho_{\alpha\alpha}} + \frac{1}{\rho_{\beta\beta}} \right] \quad C_{\alpha\beta} = \sqrt{C_{\alpha\alpha}C_{\beta\beta}}. \quad (110)$$

Die Studie [78] untersucht die Auswirkungen der Variation von Mischregeln dieser Art mit dem Ergebnis, dass diese sowohl in Kristallen, als auch in Flüssigkeiten experimentelle Werte für die Energie des Mischsystems CH reproduzieren. Eine umfangreiche Untersuchung der Mischregeln für Buckingham-Potentiale mithilfe von radialen Verteilungsfunktionen, die aus Monte-Carlo-Verfahren gewonnen sind, findet sich in [79].

Bei fernreichweitigen Potentialen, von denen das Coulomb-Potential (C)

$$u_C(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r} \quad (111)$$

*Fernreichweitige  
Potentiale*

wohl das am häufigsten verwendete ist, ist eine Korrektur wie sie in (100) und (101) beschrieben ist nicht möglich, da die Integrale divergieren. Es gibt jedoch die Idee, eine Eigenschaft der Minimum-Image-Konvention auszunutzen, nämlich die der Periodizität des Simulationsvolumens, um auch Langreichweitenkorrekturen für Energien und damit auch für die Kräfte auf Partikel ermitteln zu können. Eine Betrachtung dieser Periodizität im Fourier-Raum führt dazu, dass sich die Singularität des Integrals beherrschen lässt. In [80] wird am Beispiel von Wasser in einer mikrokanonischen Simulation gezeigt, dass ohne eine derartige Korrektur die Energie des Systems nicht zeitlich konstant ist. Mithilfe der Particle-particle-particle-mesh (pppm)-Methode [81] lässt

<sup>5</sup> Dabei handelt es sich um ein Verfahren, bei dem zufällige Systemkonfigurationen erzeugt werden. Mithilfe eines Kriteriums, dem sogenannten Metropolis-Kriterium werden diese Konfigurationen anhand ihrer Verteilungsfunktion (in die das Potential eingeht) bewertet, woraufhin sukzessive diejenigen übernommen werden, die dem gewünschten Makrozustand im thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen. Aus der Ergodenhypothese folgt, dass diese Systeme im thermodynamischen Limes äquivalent sind zu denjenigen, die durch zeitliche Integratoren bei gleichem Potential entstehen. Somit sind die Resultate dieser Untersuchung auch auf Molekulardynamiksimulationen anwendbar. Näheres zu diesem Thema findet sich in [72].

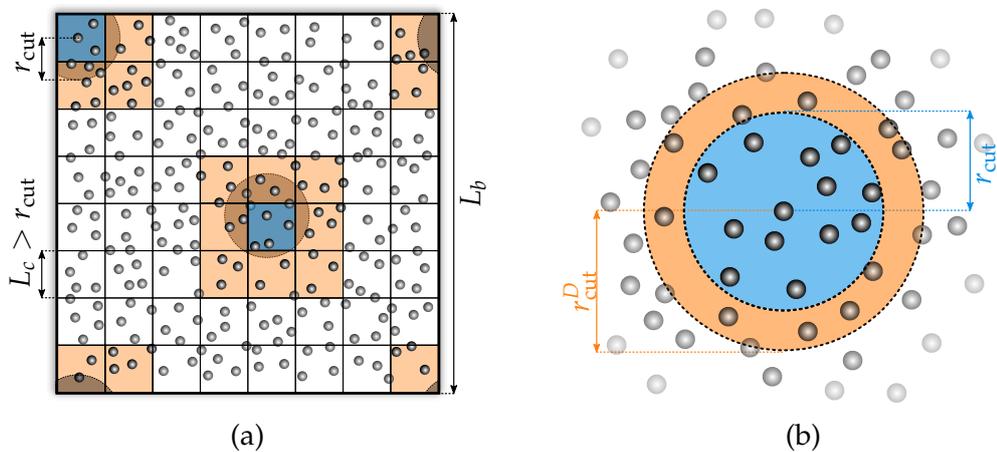
sich dies jedoch gewährleisten. Für eine Beschreibung dieses Verfahrens sei auf die Fachliteratur verwiesen.

*Effiziente  
Ermittlung der  
nicht-bindenden  
Paarwechselwir-  
kungen*

Im Abschnitt zum Thema Verlet-Verfahren ist bereits darauf hingewiesen worden, dass die Bestimmung der Kräfte zwischen nicht-gebundenen Teilchenpaaren den entscheidenden Berechnungsaufwand dieser Verfahren darstellt. Innerhalb der aus  $N$  Teilchen bestehenden Simulationsbox sind bereits

$$O(N) \propto \binom{N}{2} = \frac{N(N-1)}{2}$$

arithmetische Operationen notwendig, um zu entscheiden, ob sich ein Teilchenpaarabstand innerhalb des Abschneideradius  $r_{\text{cut}}$  befindet. Eine lineare Vergrößerung des Simulationsvolumens mit dem Faktor  $\lambda$  erfordert demzufolge  $O((\lambda N)^6)$  arithmetische Operationen. Dies beschränkt die Größe der Simulationsvolumina erheblich. Es existiert jedoch eine Vielzahl von Möglichkeiten



**Abbildung 49:** (a) zeigt die Unterteilung eines 2D-Simulationsvolumens der Boxlänge  $L_b$  in  $n_c$  (hier  $n_c = 64$  und  $N = 250$ ) Zellen der Boxlänge  $L_c$  unter Verwendung periodischer Randbedingungen. Des Weiteren sind beispielhaft zwei Teilchen und ihr Wechselwirkungsgebiet, ein Kreis vom Radius  $r_{\text{cut}}$ , eingezeichnet. Dieser muss kleiner sein als  $L_c$ , da anderenfalls der Abschneideradius über Nachbarzellen hinausreichen kann. In (b) ist die Umgebung eines Teilchens in zwei kreisförmige Bereiche der Radien  $r_{\text{cut}}$  und  $r_{\text{cut}}^D$  unterteilt, wobei ersterer der bekannte Abschneideradius ist. Bei  $r_{\text{cut}}^D$  handelt es sich um den Diffusionsradius. Untersuchungen des molekularen Systems erlauben es, eine mittlere Diffusionszeit anzugeben, innerhalb derer ein Teilchen anhand eines statistischen Gewichtes dazu in der Lage ist, durch diesen Bereich zu diffundieren.

zur Verringerung dieses Aufwandes. Eine davon ist das sogenannte Linked-Cell-Verfahren, das in [82] beschrieben ist. Des Weiteren findet sich dort eine Beschreibung, wie sich dieses Verfahren implementieren lässt, sodass es simultan auf mehreren Prozessoren ausführbar ist. Abbildung 49(a) zeigt, wie ein isotropes Simulationsvolumen in Zellen unterteilt wird, um dieses Verfahren anzuwenden. Nach einer derartigen Unterteilung gilt für die Anzahl der Simula-

tionszellen  $n_c = N/\langle n \rangle$ , wobei  $\langle n \rangle \geq 1$  die mittlere Zahl an Teilchen pro Zelle ist. Wie anhand der Abbildung zu sehen ist, sind so zur Berechnung der Kraft auf ein Teilchen nur die eigene Zelle und die  $3^d - 1$  Nachbarzellen zu berücksichtigen, wobei  $d$  der räumlichen Dimension des Simulationsvolumens entspricht. Alle in weiß gezeichneten Zellen müssen insofern nicht berücksichtigt werden. Demzufolge benötigt man für die

$$\begin{aligned} \text{Eigene Zelle:} & \quad \langle n \rangle - 1 \\ \text{Nachbarzellen:} & \quad \langle n \rangle (3^d - 1) \end{aligned}$$

arithmetische Operationen. Pro Zelle sind damit  $\langle n \rangle (\langle n \rangle - 1) (3^d - 1)$  und insgesamt

$$O_{\text{LC}}(N) \propto n_c (\langle n \rangle - 1) \langle n \rangle (3^d - 1) = N \left( \frac{N}{n_c} - 1 \right) (3^d - 1)$$

arithmetische Operationen notwendig<sup>6</sup>. Für das Simulationsvolumen gilt

$$V(N) = n_c L_c^d = \frac{N}{\rho} \quad \Leftrightarrow \quad n_c = \frac{N}{\rho L_c^d}$$

und somit

$$O_{\text{LC}}(N) \propto N (\rho L_c^d - 1) (3^d - 1) \Rightarrow \frac{O_{\text{LC}}(N)}{O(N)} = \frac{2(\rho L_c^d - 1)(3^d - 1)}{N - 1}. \quad (112)$$

Dieser Ausdruck liefert ein Kriterium dafür, ob es sinnvoll ist, das Linked-Cell-Verfahren zu verwenden und inwieweit es zu einer Laufzeitverbesserung führt. Selbstverständlich muss in diesem Fall  $O_{\text{LC}}(N)/O(N) < 1$  gelten.

Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung der Laufzeit ist die Verwendung sogenannter Nachbarschaftslisten. Abbildung 49(b) zeigt die Anordnung von Teilchen um ein zentrales Teilchen innerhalb des Abschneideradius  $r_{\text{cut}}$  und eines zweiten Abschneideradius  $r_{\text{cut}}^D$ . Der zweite Abstand wird hier als Diffusionsradius (D) bezeichnet. Wenn der Diffusionskoeffizient der Teilchenspezies bekannt ist, lässt sich angeben, wie sich der relative Abstand zweier Teilchen zueinander statistisch innerhalb eines vorgegebenen Zeitraumes verändert. Wenn aus diesem Grund die Berechnung des Abstandes nur von Teilchen vorgenommen wird, die aus dieser Sicht für eine Wechselwirkung überhaupt in Frage kommen, so reduziert sich der Berechnungsaufwand auf die entsprechenden Nachbarn und nicht alle Teilchen innerhalb des Systems. Demzufolge liegt der Berechnungsaufwand bei

$$O_{\text{NL}}(N) \propto \langle n_n \rangle N$$

<sup>6</sup> Anhand der Position eines Teilchens lässt sich sofort erkennen, innerhalb welcher Zelle es sich befindet. Deshalb geht genau genommen die Erzeugung dieser Listen selbst in linearer Ordnung in die Berechnung mit ein. Dies lässt sich jedoch auch direkt bei der Neubestimmung der Positionen innerhalb des Verlet-Algorithmus durchführen, sodass der Mehraufwand marginal ist und hier nicht berücksichtigt werden soll.

arithmetischen Operationen, wenn die Nachbarschaftsliste bekannt ist. Bei  $\langle n_n \rangle$  handelt es sich um die mittlere Anzahl an Nachbarn zu einem Teilchen. Hier liegt jedoch auch das Problem bei der Erstellung von Nachbarschaftslisten, da ihre Bestimmung nach einer bestimmten Anzahl von Zeitschritten mit quadratischer Komplexität erfolgt. Die Anzahl der Zeitschritte ist abhängig vom Diffusionsradius und der mittleren Geschwindigkeit, mit der sich Teilchen bewegen. Verfahren wie die Multiple-Timestep-Methode [83, 84] ordnen unterschiedlichen Teilchenspezies abhängig von ihrerer jeweiligen mittleren Geschwindigkeit eine jeweils eigene Nachbarschaftsliste zu, woraufhin sich die Simulationszeiträume weiter verkürzen lassen. Die Erzeugung der Nachbarschaftslisten lässt sich jedoch mithilfe des Linked-Cell-Verfahrens durchführen, woraufhin der Gesamtaufwand für die Kraftberechnung eine lineare Komplexität besitzt.

Ein weiterer Optimierungsansatz besteht nun darin, die Kraftberechnungen zu parallelisieren, also auf mehreren Prozessorkernen gleichzeitig auszuführen. Ein Beispiel für derartige Optimierungsansätze ist in [85] gezeigt. Liegen die Wechselwirkungen in Form von Nachbarschaftslisten vor, so lassen sich die Teilchen einschließlich der Nachbarschaftslisten auf die zur Verfügung stehenden Prozessorkerne aufteilen und die auf sie wirkenden Potentiale und Kräfte berechnen.

#### 19.4.2 Bindende Wechselwirkungen

Die Verbindung von Atomen untereinander, die chemisch durch kovalente Bindungen realisiert ist, bezeichnet man als Molekül. Die Wechselwirkung der Moleküle untereinander entspricht der Summe der nicht-bindenden Einzelwechselwirkungen der Atome von unterschiedlichen Molekülen. Innerhalb eines solchen Moleküls führen diese Potentiale jedoch nicht dazu, dass die Bindung zwischen den Atomen erhalten bleibt. Will man also in einer Computersimulation Moleküle darstellen, so sind dafür drei Möglichkeiten zu nennen. Die erste dieser Möglichkeiten ist die Verwendung nicht-bindender Potentiale, deren Potentialminimum so gering ist, dass Teilchen über einen längeren Zeitraum nicht dazu in der Lage sind, sich voneinander zu entfernen. Eine Schwierigkeit besteht mitunter darin, das Pauli-Prinzip in ein solches effektives Kraftfeld einzubauen, sodass nur eine erlaubte Anzahl von Teilchen eine Bindung miteinander eingeht. Zur Simulation chemischer Reaktionen mit Molekulardynamik finden das ReaxFF (reactive force-field) [86] und davon abgeleitete Varianten Verwendung. Diese erlauben es zwar, näherungsweise das Pauli-Prinzip in effektive Kraftfelder zu integrieren, sie sind aber schwierig zu implementieren und stehen nur für eine begrenzte Anzahl von Molekültypen zur Verfügung. Darüber hinaus stellen sie eine Mischform zwischen bindenden und nicht-bindenden Kraftfeldern dar, da chemische Reaktionen naturgemäß nur durch die Dynamik beider Bindungsarten dargestellt werden können. Die Verwendung dieser vergleichsweise komplexen Kraftfelder beschränkt sich deshalb auf diejenigen Forschungsfelder, in denen chemische Reaktionen durch Molekulardynamikmethoden untersucht

werden sollen. In vielen Fällen kann die Annahme nicht-reaktiver Komponenten jedoch als gegeben betrachtet werden. Deshalb bietet die Verwendung untrennbarer Bindungspotentiale zwischen Atomen eine weitere und besser realisierbare Möglichkeit zur Berechnung der Molekülbewegungen. Es lässt sich dabei zwischen der Verwendung der Bewegungsgleichungen rigider Körper und derer direkter Bindungspotentiale zwischen Atomen unterscheiden, wobei sich beide Varianten in das Verlet-Verfahren implementieren lassen. Erstere ist beispielsweise in [25, 80] gezeigt. Bei Molekülen, die innere Schwingungsfreiheitsgrade besitzen, ist die Verwendung rigider Körper jedoch nicht zielführend. Zweitere bietet aufgrund der Untrennbarkeit der Bindungspotentiale den Vorteil, dass intrinsisch Nachbarschaftslisten der Partikel vorliegen, sodass der Aufwand bei der Kraftberechnung wesentlich geringer ist, als es bei nicht-bindenden Wechselwirkungen der Fall ist. Da in dieser Arbeit untrennbare Bindungspotentiale Verwendung finden, soll im Folgenden darauf eingegangen werden.

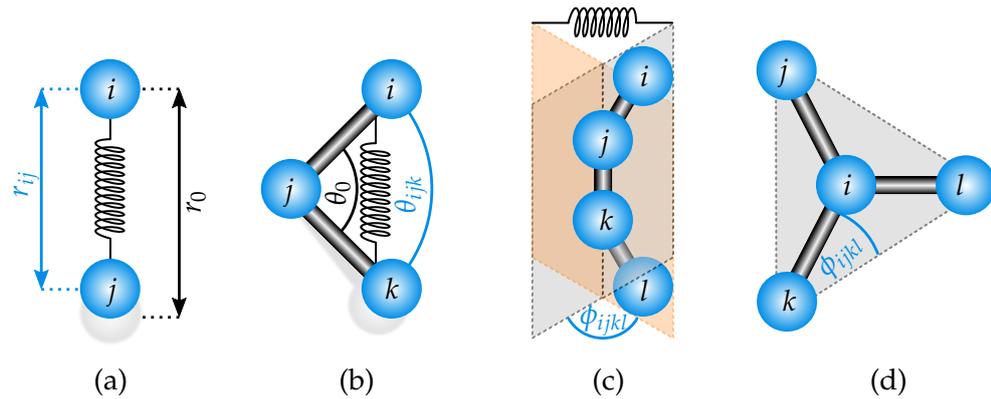
Gängig ist die Verwendung von Potentialen, die bis zur zweiten Ordnung in eine Taylorreihe entwickelt werden

$$u(x) = u(x_0) + \left. \frac{\partial u(x)}{\partial x} \right|_{x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2} \underbrace{\left. \frac{\partial^2 u(x)}{\partial x^2} \right|_{x_0}}_{\equiv k_x} (x - x_0)^2 + \mathcal{O}(x^3).$$

Bei  $x$  handelt es sich um diejenige Koordinate, in deren Koordinatensystem das Potential eindimensional wird. Wie auch im Falle der Normalmodentransformation lässt es sich so wählen, dass das Minimum im Nullpunkt verschwindet

$$u_h(x) = \frac{1}{2} k_x (x - x_0)^2. \quad (113)$$

Potentiale dieser Art werden als harmonische (h) Potentiale bezeichnet. Die Ruhelage  $x_0$  ist das globale Minimum der Potentialfunktion. Es sei jedoch angemerkt, dass sich ein molekulares System keinesfalls im thermodynamischen Gleichgewicht befinden muss, wenn diese Auslenkung in allen Molekülen erreicht ist. Vielmehr ist in molekularen Systemen das Zusammenwirken sowohl aller bindenden als auch der nicht-bindenden Potentiale von Bedeutung, um ein Gleichgewicht zu erreichen. Durch den Einfluss dieser Wechselwirkungen kann es durchaus auch dazu kommen, dass die mittlere Auslenkung  $\langle x \rangle$  der bindenden Wechselwirkung nicht der Ruhelage selbst entspricht. Abbildung 50 zeigt, wie solche harmonischen Nachbarwechselwirkungen zwischen Teilchen geometrisch konstruiert werden, wobei die Federn mit der Federkonstante  $k_x$  bewirken, dass die Atome sich wie gewünscht zueinander anordnen. Die Darstellung beschränkt sich auf Paare, Triplets und Quadruplets, die man auch als 1-2-, 1-3- und 1-4-Wechselwirkungen bezeichnet. Höhere Wechselwirkungen finden in den meisten Kraftfeldern keine Verwendung und sind als fernreichweitig zu betrachten.



**Abbildung 50:** Gezeigt sind Typen unterschiedlicher bindender Wechselwirkungen. Paarwechselwirkungen (a) werden verursacht durch die kovalente Bindung des Teilchenpaares  $i, j$ , modelliert durch eine Feder mit der Federkonstante  $k_r$  und der Auslenkung  $r_{ij}$  um die Ruhelage  $r_0$ . Winkelwechselwirkungen (b) sind kollektive Wechselwirkungen zwischen drei Teilchen (Triplets), deren Bindungswinkel  $\theta_{ijk}$  mit einer Feder der Federkonstante  $k_\theta$  um die Ruhelage  $\theta_0$  ausgelenkt wird. Bei den Torsionspotentialen (c) und (d) handelt es sich um kollektive Wechselwirkungen zwischen vier Teilchen (Quadrupletts), von denen drei (hier  $j, k, l$ ) in einer Ebene liegen. Spannt man nun eine weitere Ebene zwischen den Teilchen  $i, j, k$  auf, so ist der Schnittwinkel  $\phi_{ijkl}$  derjenige, der der Auslenkung um die Ruhelage  $\phi_0$  entspricht. In der Literatur finden sich die Bezeichnungen proper (c) und improper (d) dihedral Potential; sie unterscheiden sich in der Art, wie drei Bindungen zwischen vier Teilchen verteilt werden können. Dabei tritt entweder eine Kette (c) oder der Fall auf, dass drei Teilchen an ein zentrales Teilchen gebunden sind (d). Im letzteren Fall verbindet die Feder das Teilchen  $i$  mit der Ebene.

Insbesondere bei Torsions-1-4-Potentialen kommt es vor, dass die Beschreibung durch ein harmonisches Potential der Art (113) unzureichend ist, da nur ein Minimum vorliegt. Will man etwa die Isomerie eines Moleküls erfassen, so ist es notwendig, diese in Form mehrerer Extrema in das Torsionspotential zu integrieren. Es ist nicht ungewöhnlich, dass in Polymeren häufig die Cis- oder Transkonfiguration [87]<sup>7</sup> zwischen Substituenten begünstigt ist. Deswegen findet sich eine Vielzahl von Torsionspotentialen, die es erlauben, die Isomerie des Moleküls zu beschreiben. Naheliegender ist die Verwendung der Linearkombination von harmonischen Potentialen (H)

$$u_H(x) = \frac{1}{2} \sum_{m=0}^M k_{x,m} (x - x_{0,m})^2 \quad u_{RB}(x) = \sum_{m=0}^5 c_{x,m}^m \cos(x - x_{0,m})^m. \quad (114)$$

Darüber hinaus finden in dieser Arbeit Torsionspotentiale des Ryckaert-Bellemans- (RB) Typs [88] bei der Simulation von cis-1-4-Polyisopren Verwendung.

<sup>7</sup> Man spricht von einer trans-Konfiguration, wenn sich die Substituenten auf einander gegenüberliegenden Seiten einer Bindung befinden. In Abbildung 50(c) ist dies der Fall, wenn die Atome  $i$  und  $l$  im spitzen Winkel  $\Phi_{ijkl}$  angeordnet sind. Die Cis-Konfiguration ist der umgekehrte Fall, in dem  $i$  und  $l$  auf einer Seite der Bindung liegen.

## LITERATUR

- 
- [1] McQuarrie, D. A., Statistical mechanics. University Science Books, 2000, ISBN: 9781891389153.
  - [2] Poincaré, H., Sur le problème des trois corps et les équations de la dynamique. *Acta Mathematica* **1890**, 13 (1-2), 1–270, DOI: [10.1007/BF02392506](https://doi.org/10.1007/BF02392506).
  - [3] Birkhoff, G. D., Proof of the Ergodic Theorem. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1931**, 17 (12), 656–660, DOI: [10.1073/pnas.17.12.656](https://doi.org/10.1073/pnas.17.12.656).
  - [4] Neumann, J. v., Proof of the Quasi-Ergodic Hypothesis. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1932**, 18 (1), 70–82, DOI: [10.1073/pnas.18.1.70](https://doi.org/10.1073/pnas.18.1.70).
  - [5] Cooley, J. W., Tukey, J. W., An Algorithm for the Machine Calculation of Complex Fourier Series. *Mathematics of Computation* **1965**, 19 (90), 297, DOI: [10.2307/2003354](https://doi.org/10.2307/2003354).
  - [6] Rabiner, L., Schafer, R., Rader, C., The chirp z-transform algorithm. *IEEE Transactions on Audio and Electroacoustics* **1969**, 17 (2), 86–92, DOI: [10.1109/TAU.1969.1162034](https://doi.org/10.1109/TAU.1969.1162034).
  - [7] Champeney, D. C., A handbook of Fourier theorems. Cambridge University Press, **1987**, ISBN: 9781139171823.
  - [8] Pathria, R. K., Statistical Mechanics. 2. Auflage, Pergamon Press., **1972**, ISBN: 9780123821881.
  - [9] Irving, J. H., Kirkwood, J. G., The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV. The Equations of Hydrodynamics. *The Journal of Chemical Physics* **1950**, 18 (6), 817–829, DOI: [10.1063/1.1747782](https://doi.org/10.1063/1.1747782).
  - [10] Kirkwood, J. G., Statistical Mechanics of Fluid Mixtures. *The Journal of Chemical Physics* **1935**, 3 (5), 300–313, DOI: [10.1063/1.1749657](https://doi.org/10.1063/1.1749657).
  - [11] Percus, J. K., Yevick, G. J., Dynamical Considerations on a New Approach to the Many-Body Problem. *Physical Review* **1956**, 101 (3), 1192–1197, DOI: [10.1103/PhysRev.101.1192](https://doi.org/10.1103/PhysRev.101.1192).
  - [12] Percus, J. K., Yevick, G. J., Analysis of Classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates. *Physical Review* **1958**, 110 (1), 1–13, DOI: [10.1103/PhysRev.110.1](https://doi.org/10.1103/PhysRev.110.1).
  - [13] Born, M., Green, H. S., A general kinetic theory of liquids I. The molecular distribution functions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1946**, 188 (1012), 10–18, DOI: [10.1098/rspa.1946.0093](https://doi.org/10.1098/rspa.1946.0093).
  - [14] Ornstein, L., Zernike, F., Accidental deviations of density and opalescence at the critical point of a single substance. *Proc. Akad. Sci. Amst.* **1914**, 17, 793–806.

- [15] Hentschke, R., Thermodynamics. Undergraduate Lecture Notes in Physics, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, **2014**, DOI: [10.1007/978-3-642-36711-3](https://doi.org/10.1007/978-3-642-36711-3).
- [16] Lebowitz, J. L., Percus, J. K., Verlet, L., Ensemble Dependence of Fluctuations with Application to Machine Computations. *Physical Review* **1967**, 153 (1), 250–254, DOI: [10.1103/PhysRev.153.250](https://doi.org/10.1103/PhysRev.153.250).
- [17] Mishin, Y., Thermodynamic theory of equilibrium fluctuations. *Annals of Physics* **2015**, 363, 48–97, DOI: [10.1016/j.aop.2015.09.015](https://doi.org/10.1016/j.aop.2015.09.015).
- [18] Müller-Plathe, F., A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, 106 (14), 6082–6085, DOI: [10.1063/1.473271](https://doi.org/10.1063/1.473271).
- [19] Einstein, A., Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik* **1905**, 322 (8), 549–560, DOI: [10.1002/andp.19053220806](https://doi.org/10.1002/andp.19053220806).
- [20] Kubo, R., Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *Journal of the Physical Society of Japan* **1957**, 12 (6), 570–586, DOI: [10.1143/JPSJ.12.570](https://doi.org/10.1143/JPSJ.12.570).
- [21] Coleman, B. D., Truesdell, C., On the Reciprocal Relations of Onsager. *The Journal of Chemical Physics* **1960**, 33 (1), 28–31, DOI: [10.1063/1.1731098](https://doi.org/10.1063/1.1731098).
- [22] Onsager, L., Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I.. *Physical Review* **1931**, 37 (4), 405–426, DOI: [10.1103/PhysRev.37.405](https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.405).
- [23] Heyes, D. M., Pressure tensor of partial-charge and point-dipole lattices with bulk and surface geometries. *Physical Review B* **1994**, 49 (2), 755–764, DOI: [10.1103/PhysRevB.49.755](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.755).
- [24] Thompson, A. P., Plimpton, S. J., Mattson, W., General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, 131 (15), 154107, DOI: [10.1063/1.3245303](https://doi.org/10.1063/1.3245303).
- [25] Engelmann, S., Wärmeleitfähigkeit von Wasser mittels Molekulardynamik-Computersimulation. Master-Arbeit, Bergische Universität Wuppertal, **2015**.
- [26] Bolmatov, D., Brazhkin, V. V., Trachenko, K., The phonon theory of liquid thermodynamics. *Scientific Reports* **2012**, 2 (1), 421, DOI: [10.1038/srep00421](https://doi.org/10.1038/srep00421).
- [27] Debye, P., Zur Theorie der spezifischen Wärmen. *Annalen der Physik* **1912**, 344 (14), 789–839, DOI: [10.1002/andp.19123441404](https://doi.org/10.1002/andp.19123441404).
- [28] Berens, P. H. u. a., Thermodynamics and quantum corrections from molecular dynamics for liquid water. *The Journal of Chemical Physics* **1983**, 79 (5), 2375–2389, DOI: [10.1063/1.446044](https://doi.org/10.1063/1.446044).
- [29] Symon, K. R., Mechanics. Addison-Wesley Pub. Co, **1971**, ISBN: 9780201073928.

- [30] Frenkel, J., Kinetic Theory of Liquids.. 1. Auflage, Oxford: Clarendon Press, **1946**, ISBN: 9780844620947.
- [31] Trachenko, K., Brazhkin, V. V., Collective modes and thermodynamics of the liquid state. *Reports on Progress in Physics* **2016**, 79 (1), 016502, DOI: [10.1088/0034-4885/79/1/016502](https://doi.org/10.1088/0034-4885/79/1/016502).
- [32] Trachenko, K., Slow dynamics and stress relaxation in a liquid as an elastic medium. *Physical Review B* **2007**, 75 (21), 212201, DOI: [10.1103/PhysRevB.75.212201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.212201).
- [33] Trachenko, K., Heat capacity of liquids: An approach from the solid phase. *Physical Review B* **2008**, 78 (10), 104201, DOI: [10.1103/PhysRevB.78.104201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.104201).
- [34] Bolmatov, D., Trachenko, K., Liquid heat capacity in the approach from the solid state: Anharmonic theory. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **2011**, 84 (5), 1–7, DOI: [10.1103/PhysRevB.84.054106](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.054106).
- [35] Brazhkin, V. V., Trachenko, K., What separates a liquid from a gas?. *Physics Today* **2012**, 65 (11), 68–69, DOI: [10.1063/PT.3.1796](https://doi.org/10.1063/PT.3.1796).
- [36] Trachenko, K., Brazhkin, V., Non-perturbative treatment of strongly-interacting fields: Insights from liquid theory. *Annals of Physics* **2014**, 347, 92–109, DOI: [10.1016/j.aop.2014.04.025](https://doi.org/10.1016/j.aop.2014.04.025).
- [37] Trachenko, K., Brazhkin, V. V., Heat capacity at the glass transition. *Physical Review B* **2011**, 83 (1), 014201, DOI: [10.1103/PhysRevB.83.014201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.014201).
- [38] Engelmann, S., Hentschke, R., Specific heat capacity enhancement studied in silica doped potassium nitrate via molecular dynamics simulation. *Scientific Reports* **2019**, 9 (1), 7606, DOI: [10.1038/s41598-019-44132-3](https://doi.org/10.1038/s41598-019-44132-3).
- [39] Onuki, A., Phase Transition Dynamics. Kyoto: Cambridge University Press, **2002**, ISBN: 9780521572934.
- [40] Yang, C. u. a., Emergence and Evolution of the k Gap in Spectra of Liquid and Supercritical States. *Physical Review Letters* **2017**, 118 (21), 215502, DOI: [10.1103/PhysRevLett.118.215502](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.215502).
- [41] Allen, M. P., Tildesley, D. J., Computer simulation of liquids. Clarendon Press, **1989**, ISBN: 9780198803201.
- [42] Haberlandt, R. u. a., Molekulardynamik : Grundlagen und Anwendungen. Vieweg, **1995**, ISBN: 3528064293.
- [43] Rapaport, D. C., The Art of Molecular Dynamics Simulation. Band 2, **2004**, DOI: [10.2277/0521825687](https://doi.org/10.2277/0521825687).
- [44] Griebel, M. u. a., Numerische Simulation in der Moleküldynamik. Springer-Lehrbuch, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, **2004**, DOI: [10.1007/978-3-642-18779-7](https://doi.org/10.1007/978-3-642-18779-7).
- [45] Omelyan, I. P., Mryglod, I. M., Folk, R., Optimized Verlet-like algorithms for molecular dynamics simulations. *Physical Review E* **2002**, 65 (5), 056706, DOI: [10.1103/PhysRevE.65.056706](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.65.056706).
- [46] Hatano, N., Suzuki, M., Finding Exponential Product Formulas of Higher Orders. **3**, **2005**, DOI: [10.1007/11526216\\_2](https://doi.org/10.1007/11526216_2).

- [47] Verlet, L., Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review* **1967**, 159 (1), 98–103, DOI: [10.1103/PhysRev.159.98](https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.98).
- [48] Plimpton, S., Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics* **1995**, 117 (1), 1–19, DOI: [10.1006/jcph.1995.1039](https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039).
- [49] Berendsen, H., Spoel, D. van der, Drunen, R. van, GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation. *Computer Physics Communications* **1995**, 91 (1-3), 43–56, DOI: [10.1016/0010-4655\(95\)00042-E](https://doi.org/10.1016/0010-4655(95)00042-E).
- [50] Lindahl, E., Hess, B., Spoel, D. van der, GROMACS 3.0: a package for molecular simulation and trajectory analysis. *Journal of Molecular Modeling* **2001**, 7 (8), 306–317, DOI: [10.1007/s008940100045](https://doi.org/10.1007/s008940100045).
- [51] Berendsen, H. J. C. u. a., Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, 81 (8), 3684–3690, DOI: [10.1063/1.448118](https://doi.org/10.1063/1.448118).
- [52] Nosé, S., A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, 81 (1), 511–519, DOI: [10.1063/1.447334](https://doi.org/10.1063/1.447334).
- [53] Hoover, W. G., Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A* **1985**, 31 (3), 1695–1697, DOI: [10.1103/PhysRevA.31.1695](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.31.1695).
- [54] Martyna, G. J., Klein, M. L., Tuckerman, M., Nosé–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, 97 (4), 2635–2643, DOI: [10.1063/1.463940](https://doi.org/10.1063/1.463940).
- [55] Andersen, H. C., Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics* **1980**, 72 (4), 2384–2393, DOI: [10.1063/1.439486](https://doi.org/10.1063/1.439486).
- [56] Schneider, T., Stoll, E., Molecular-dynamics study of a three-dimensional one-component model for distortive phase transitions. *Physical Review B* **1978**, 17 (3), 1302–1322, DOI: [10.1103/PhysRevB.17.1302](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.17.1302).
- [57] Hoover, W. G., Constant-pressure equations of motion. *Physical Review A* **1986**, 34 (3), 2499–2500, DOI: [10.1103/PhysRevA.34.2499](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.34.2499).
- [58] Martyna, G. J., Tobias, D. J., Klein, M. L., Constant pressure molecular dynamics algorithms. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, 101 (5), 4177–4189, DOI: [10.1063/1.467468](https://doi.org/10.1063/1.467468).
- [59] Parrinello, M., Rahman, A., Electrode Reaction Orders, Transfer Coefficients and Rate Constants. Amplification of Definitions and Recommendations for Publication of Parameters. *Pure and Applied Chemistry* **1980**, 52 (1), 233–240, DOI: [10.1351/pac198052010233](https://doi.org/10.1351/pac198052010233).
- [60] Parrinello, M., Rahman, A., Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *Journal of Applied Physics* **1981**, 52 (12), 7182–7190, DOI: [10.1063/1.328693](https://doi.org/10.1063/1.328693).

- [61] Parrinello, M., Rahman, A., Strain fluctuations and elastic constants. *The Journal of Chemical Physics* **1982**, 76 (5), 2662–2666, DOI: [10.1063/1.443248](https://doi.org/10.1063/1.443248).
- [62] Shinoda, W., Shiga, M., Mikami, M., Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress. *Physical Review B* **2004**, 69 (13), 134103, DOI: [10.1103/PhysRevB.69.134103](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.134103).
- [63] Abascal, J. L. F. u. a., A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, 122 (23), 234511, DOI: [10.1063/1.1931662](https://doi.org/10.1063/1.1931662).
- [64] Jayaraman, S. u. a., Molecular Simulation of the Thermal and Transport Properties of Three Alkali Nitrate Salts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, 49 (2), 559–571, DOI: [10.1021/ie9007216](https://doi.org/10.1021/ie9007216).
- [65] González, M., Force fields and molecular dynamics simulations. *École thématique de la Société Française de la Neutronique* **2011**, 12, 169–200, DOI: [10.1051/sfn/201112009](https://doi.org/10.1051/sfn/201112009).
- [66] Martín-García, F. u. a., Comparing Molecular Dynamics Force Fields in the Essential Subspace. *PLOS ONE* **2015**, 10 (3), herausgegeben von Roccatano, D., e0121114, DOI: [10.1371/journal.pone.0121114](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0121114).
- [67] Landau, L. D. u. a., Lehrbuch der Theoretischen Physik , Bd. III, Quantenmechanik. Akad.-Verl, **1990**, ISBN: 3055000676.
- [68] Jones, J. E., On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1924**, 106 (738), 463–477, DOI: [10.1098/rspa.1924.0082](https://doi.org/10.1098/rspa.1924.0082).
- [69] Buckingham, R. A., The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1938**, 168 (933), 264–283, DOI: [10.1098/rspa.1938.0173](https://doi.org/10.1098/rspa.1938.0173).
- [70] Lim, T.-C., Alignment of Buckingham Parameters to Generalized Lennard-Jones Potential Functions. *Zeitschrift für Naturforschung A* **2009**, 64 (3-4), 200–204, DOI: [10.1515/zna-2009-3-406](https://doi.org/10.1515/zna-2009-3-406).
- [71] Desgranges, C., Delhommelle, J., Evaluation of the grand-canonical partition function using expanded Wang-Landau simulations. III. Impact of combining rules on mixtures properties. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, 140 (10), 104109, DOI: [10.1063/1.4867498](https://doi.org/10.1063/1.4867498).
- [72] Landau, D. P., Binder, K., A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics. 3. Auflage, Cambridge University Press, **2009**, ISBN: 9780521768481.
- [73] Delhommelle, J., Millié, P., Inadequacy of the Lorentz-Berthelot combining rules for accurate predictions of equilibrium properties by molecular simulation. *Molecular Physics* **2001**, 99 (8), 619–625, DOI: [10.1080/00268970010020041](https://doi.org/10.1080/00268970010020041).

- [74] Al-Matar, A. K., Rockstraw, D. A., A generating equation for mixing rules and two new mixing rules for interatomic potential energy parameters. *Journal of Computational Chemistry* **2004**, 25 (5), 660–668, DOI: [10.1002/jcc.10418](https://doi.org/10.1002/jcc.10418).
- [75] Waldman, M., Hagler, A., New combining rules for rare gas van der waals parameters. *Journal of Computational Chemistry* **1993**, 14 (9), 1077–1084, DOI: [10.1002/jcc.540140909](https://doi.org/10.1002/jcc.540140909).
- [76] Kong, C. L., Combining rules for intermolecular potential parameters. II. Rules for the Lennard-Jones (12-6) potential and the Morse potential. *The Journal of Chemical Physics* **1973**, 59 (5), 2464–2467, DOI: [10.1063/1.1680358](https://doi.org/10.1063/1.1680358).
- [77] Mason, E. A., Rice, W. E., The Intermolecular Potentials of Helium and Hydrogen. *The Journal of Chemical Physics* **1954**, 22 (3), 522–535, DOI: [10.1063/1.1740100](https://doi.org/10.1063/1.1740100).
- [78] Mirskaya, K., Combining rules for interatomic potential functions of Buckingham form. *Tetrahedron* **1973**, 29 (5), 679–682, DOI: [10.1016/0040-4020\(73\)80078-X](https://doi.org/10.1016/0040-4020(73)80078-X).
- [79] Dodd, L. R., Sandler, S. I., A study of the Buckingham exponential-six fluid mixtures. *Fluid Phase Equilibria* **1991**, 63 (3), 279–315, DOI: [10.1016/0378-3812\(91\)80037-V](https://doi.org/10.1016/0378-3812(91)80037-V).
- [80] Guse, C., Properties of confined and unconfined water. Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, **2011**.
- [81] Hockney, R. W., Eastwood, J. W., Computer simulation using particles. 1. Auflage, CRC Press, **1988**, ISBN: 9780367806934.
- [82] Pinches, M. R. S., Tildesley, D. J., Smith, W., Large Scale Molecular Dynamics on Parallel Computers using the Link-cell Algorithm. *Molecular Simulation* **1991**, 6 (1-3), 51–87, DOI: [10.1080/08927029108022139](https://doi.org/10.1080/08927029108022139).
- [83] Streett, W., Tildesley, D., Saville, G., Multiple time-step methods in molecular dynamics. *Molecular Physics* **1978**, 35 (3), 639–648, DOI: [10.1080/00268977800100471](https://doi.org/10.1080/00268977800100471).
- [84] Finney, J., Long-range forces in molecular dynamics calculations on water. *Journal of Computational Physics* **1978**, 28 (1), 92–102, DOI: [10.1016/0021-9991\(78\)90049-9](https://doi.org/10.1016/0021-9991(78)90049-9).
- [85] Yao, Z. u. a., Improved neighbor list algorithm in molecular simulations using cell decomposition and data sorting method. *Computer Physics Communications* **2004**, 161 (1-2), 27–35, DOI: [10.1016/j.cpc.2004.04.004](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2004.04.004).
- [86] Duin, A. C. T. van u. a., ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A* **2001**, 105 (41), 9396–9409, DOI: [10.1021/jp004368u](https://doi.org/10.1021/jp004368u).
- [87] Hellwinkel, D., Die systematische Nomenklatur der organischen Chemie: Eine Gebrauchsanweisung. 5. Auflage, Springer, **2005**, ISBN: 9783540264118.
- [88] Ryckaert, J.-P., Bellemans, A., Molecular dynamics of liquid n-butane near its boiling point. *Chemical Physics Letters* **1975**, 30 (1), 123–125, DOI: [10.1016/0009-2614\(75\)85513-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(75)85513-8).

## Teil VI

### ANHANG

Es findet sich eine Übersicht über Lennard-Jones-Einheiten, und daran anschließend alle in dieser Arbeit verwendeten Kraftfelder und Mischregeln. Darüber hinaus ist in einem weiteren Kapitel die Implementierung der Green-Kubo-Relation der Wärmeleitfähigkeit in das Softwarepaket GROMACS beschrieben.



## KRAFTFELDPARAMETER

---

Im Folgenden soll eine vollständige Auflistung aller in dieser Arbeit verwendeten Kraftfelder vorgestellt werden. Eine detaillierte Beschreibung und Begründung der Verwendung eben dieser Parametrisierung ist den entsprechenden Kapiteln zu entnehmen. Der Fokus dieses Kapitels liegt darin begründet, dass Reproduzierbarkeit einen entscheidenden Grundpfeiler physikalischer Forschung darstellt. Es ist aus diesem Grund von entscheidender Bedeutung, dass die Ergebnisse dieser Arbeit transparent nachvollzogen und reproduziert werden können. Die Beschreibung der Kraftfelder gliedert sich in die Abschnitte Wasser, Polyisopren und Nanofluid, in denen eine detaillierte Auflistung der Wechselwirkungsparameter erfolgt.

### A.1 Lennard-Jones-Einheiten

Wie in Unterabschnitt 19.4.1 beschrieben, lässt sich ein Lennard-Jones-System durch Potentiale der Art

$$u_{LJ}^{12-6}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

$$u_{LJ}^{m-n}(r) = D \left[ \frac{n}{m-n} \left( \frac{r_0}{r} \right)^m - \frac{m}{m-n} \left( \frac{r_0}{r} \right)^n \right]$$

beschreiben, wobei es sich bei Letzterem um das allgemeine m-n-Potential handelt, das sich mit  $D = \epsilon$  und  $r_0 = \sqrt[6]{2}\sigma$  sowie  $n = \nu = 6$  und  $m = 12$  in das häufig verwendete 12-6-Potential umrechnen lässt. Es bietet sich an, dieses Potential einheitenlos zu machen, um allgemeine Systeme beschreiben zu können, die nur aus Teilchen mit Lennard-Jones-Potentialen bestehen. Das obige Potential wird einheitenlos, indem man die Energie durch den LJ-Parameter  $\epsilon$  teilt, für die Abstände gilt dies, wenn sie durch den Parameter  $\sigma$  geteilt werden. Wählt man zusätzlich für die Masse aller Teilchen den Wert  $m^* = 1$ , so lassen sich daraus auch alle anderen physikalischen Größen so skalieren, dass diese einheitenlos werden. Tabelle 12 zeigt Größen, die durch Reskalierung einheitenlos gemacht sind und für Umrechnungen aus dem LJ-System verwendet werden können. Dafür ist vorausgesetzt, dass die Parameter  $\epsilon$  und  $\sigma$  des jeweiligen Stoffes bekannt sind. Diese lassen sich aus den Phasendiagrammen der jeweiligen Stoffe ermitteln, indem die kritischen Temperaturen und Dichten in diejenigen des LJ-Systems umgerechnet werden.

**Tabelle 12:** Skalierungsfaktoren, die das Lennard-Jones-System einheitenlos machen. Bei den mit einem \* gekennzeichneten Größen handelt es sich um die Lennard-Jones-Einheiten.  $N$  ist die Teilchenzahl und  $V$  ist das Simulationsvolumen.

Größe	Masse $m$	Abstand $r$	Energie $E$	Dichte $\rho$
	$m^* = 1$	$r^* = \frac{r}{\sigma}$	$E^* = \frac{E}{\epsilon}$	$\rho^* = \frac{N\sigma^3}{V}$
Größe	Temperatur $T$	Druck $P$	Wärmekapazität $C_X$	Wärmeleitfähigkeit $\Lambda$
	$T^* = \frac{k_B T}{\epsilon}$	$P^* = \frac{\sigma^3 P}{\epsilon}$	$C_X^* = k_B C_X$	$\Lambda^* = \frac{\sigma^2}{k_B} \sqrt{\frac{m}{\epsilon}}$

## A.2 Wasser

Wasser ist ein molekulares System, das mithilfe von Simulationverfahren in vielfältiger Weise untersucht ist. Aus diesen und für diese Untersuchungen haben sich eine Vielzahl rigider und flexibler Wassermodele mit effektiven Kraftfeldparametrisierungen entwickelt. Es folgt einer Darstellung von flexiblen und rigiden 3- und 4-Zentrenmodellen, des SPC/E [1]-, SPC/Ef [2]-, TIP4P/2005 [3]- und TIP4P/2005f [4]-Wassermodele. Mithilfe des Reparametrisierungsverfahrens, das in Abschnitt 19.4.1 gezeigt ist, ist das SPC/Efb-Wassermodele erstellt worden. Dieses unterscheidet sich vom flexiblen SPC/Ef-Modell dahingehend, dass seine nahreichweitigen Wechselwirkungen anstelle von Lennard-Jones durch Buckingham-Potentiale funktionieren.

**Tabelle 13:** Parametrisierung der Wechselwirkungsparameter unterschiedlicher Wassermodelle. Letzteres stellt eine Abwandlung des SPC/E-Modells dahingehend dar, als dass die Lennard-Jones-Wechselwirkung mithilfe des, in [5] dargestellten Verfahrens durch ein Buckingham-Potential ersetzt wird.

- (a) Nicht-bindende Wechselwirkungen: Im Falle von Lennard-Jones (LJ)-Wechselwirkungen ist das Potential beschrieben. Die TIP4P\*-Modelle besitzen eine zusätzliche masselose Lokalisierung (M-Site), die die Ladung des O-Atoms trägt. Zusätzlich sind die Abschneideradien  $r_{\text{cut}}$  angegeben. Im Falle der Coulomb-Wechselwirkung wurden Langreichweitenkorrekturen mithilfe der Particle-particle-particle-mesh- (pppm) Methode [6] mit einer Genauigkeit von  $10^{-5}$  durchgeführt.

Parameter	SPC/ E	flex	TIP4P/ 2005	flex	Parameter	SPC/ Efb
$q_H/e$	0.4238	0.4238	0.5564	0.5564	$q_H/e$	0.4238
$\epsilon_{OO}/\text{kJ mol}^{-1}$	0.6498	0.6284	0.6808	0.6806	$A_{OO}/\text{kJ mol}^{-1}$	464680.0
$\epsilon_{HH}/\text{kJ mol}^{-1}$	-	0.0324	-	-	$A_{HH}/\text{kJ mol}^{-1}$	23948.0
$\sigma_{OO}/\text{\AA}$	3.1656	3.1169	3.1589	3.1644	$\rho_{OO}/\text{\AA}$	0.254
$\sigma_{HH}/\text{\AA}$	-	0.98	-	-	$\rho_{HH}/\text{\AA}$	0.080
					$\rho_{OH}/\text{\AA}$	0.185
					$C_{OO}/\text{kJ}\text{\AA}^6\text{ mol}^{-1}$	2043.0
					$C_{HH}/\text{kJ}\text{\AA}^6\text{ mol}^{-1}$	0.10162
$r_{c,\text{Coul}}/\text{\AA}$	9.0	10.0	8.5	8.5	$r_{c,\text{Coul}}/\text{\AA}$	10.0
$r_{c,\text{LJ}}/\text{\AA}$	9.0	10.0	8.5	8.5	$r_{c,B}/\text{\AA}$	10.0

- (b) Bindende Wechselwirkungen: Die bindenden Wechselwirkungen zeichnen sich im Falle der rigiden Wassermodelle durch fixierte Bindungen und Winkel aus. Da die atomaren Bewegungen simuliert und nicht die Bewegungsgleichungen der rigiden Moleküle gelöst wurden, kam zur Beibehaltung dieser Zwangsbedingungen der SHAKE-Algorithmus [7] zum Einsatz. Bei den flexiblen Wassermodellen des SPC/E-Typs sind die bindenden Wechselwirkungen durch harmonische Potentiale der Art  $u_b(r) = 1/2k_b(r - r_{OH})^2$  realisiert. Das TIP4P/2005f-Modell verwendet ein Morsepotential  $u_{\text{Morse}}(r) = D[1 - \exp(-\alpha(r - r_{OH}))]^2$  für die bindenden Wechselwirkungen. Die Winkelwechselwirkungen sind in allen Fällen harmonische Potentiale  $u_\theta(r) = 1/2k_\theta(\theta - \theta_{HOH})^2$ .

Parameter	SPC/E	flex	TIP4P/2005	flex	SPC/Efb
$r_{OH}/\text{\AA}$	1.0	0.9611	0.9572	0.9419	0.9611
$r_{OM}/\text{\AA}$	-	-	0.13194	0.13194	-
$k_b/\text{kJ/mol}\text{\AA}^2$	$\infty$	1480	$\infty$	-	1480
$\theta_{HOH}/^\circ$	109.4712	109.4712	104.52	107.4	109.4712
$k_\theta/\text{kJ mol}^{-1}$	$\infty$	353	$\infty$	183.905	353
$D/\text{kJ mol}^{-1}$	-	-	-	432.581	-
$\alpha/\text{\AA}^{-1}$	-	-	-	2.287	-

Tabelle 13 zeigt die Parameter der genannten 3- und 4-Zentrenmodelle. Zur Bestimmung der Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Teilchenarten  $\alpha$  und  $\beta$  des Lennard-Jones-Typs

$$u_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

sind die Lorentz-Berthelot-Mischregeln

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\epsilon_{\alpha\alpha}\epsilon_{\beta\beta}} \quad \sigma_{\alpha\beta} = \frac{(\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta})}{2}$$

anzuwenden. Die Wechselwirkungsparameter der unterschiedlichen Teilchenarten, die mithilfe von Buckingham-Potentialen

$$u_{\text{Buck}}(r_{ij}) = A_{\alpha\beta} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{\alpha\beta}}\right) - \frac{C_{\alpha\beta}}{r_{ij}^6} + \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

beschrieben sind, lassen sich mithilfe der Mason-Rice-Mischregeln

$$A_{\alpha\beta} = \sqrt{A_{\alpha\alpha}A_{\beta\beta}} \quad \frac{1}{\rho_{\alpha\beta}} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\rho_{\alpha\alpha}} + \frac{1}{\rho_{\beta\beta}} \right] \quad C_{\alpha\beta} = \sqrt{C_{\alpha\alpha}C_{\beta\beta}}$$

ermitteln.

### A.3 Polyisopren und vulkanisiertes Polyisopren

Der Ansatz zur Beschreibung von cis-1,4-Polysopren basiert auf dem Modell, das in [8] beschrieben und für unterschiedliche physikalische Bedingungen in [9] getestet ist.

**Tabelle 14:** United-Atom-Wechselwirkungsparameter von cis-1,4-Polyisopren.

- (a) Nicht-bindende Wechselwirkungen: Die Wechselwirkungsparameter  $\epsilon_{ij}$  und  $\sigma_{ij}$  ergeben sich mithilfe der Lorentz-Berthelot-Mischregeln. Eine Ausnahme stellt das 1-4-Paar  $C_B-C_E$  dar, für das ein schwaches LJ-Potential vorliegt, alle anderen 1-4-Paare besitzen kein LJ-Potential. Die dritte Spalte zeigt die Vergleichswerte aus dem Originalkraftfeld.

Parameter	$C_A$	$C_{D1}$	$C_{D2}$	$C_B$	$C_E$	$C_B-C_E$	S
$\epsilon_{ii}/\text{kJ mol}^{-1}$	0.3919	0.4187	0.4187	0.9479	0.3919	0.0305	1.0460
$\sigma_{ii}/\text{\AA}$	3.929	3.318	3.318	3.929	3.929	3.929	3.564
$\sigma_{ii}^{[8]}/\text{\AA}$	4.009	3.385	3.385	4.009	4.009	4.009	-

- (b) Bindende Wechselwirkungen: Die Bindungsparameter für Polyisopren stammen aus [10], die Bindungsparameter für Schwefel-Schwefel und Schwefel-Polyisopren sind dem AMBER Kraftfeld [11, 12] entnommen.

Parameter	$C_A-C_{D1}$	$C_{D1}-C_B$	$C_{D1}=C_{D2}$	$C_{D2}-C_E$	$C_E-C_A$	$C_{A/E}-S$	S-S
$r_0/\text{\AA}$	1.515	1.510	1.338	1.500	1.550	1.82	2.038
$k_b/\text{kJmol}^{-1}\text{\AA}^{-2}$	2787.42	2974.70	2974.70	2787.42	2974.70	1899.54	1389.09
Winkeltyp	Monomer- einheit	Polymerver- bindung	Polymerver- bindung	Polymerver- bindung	Polymerver- bindung	Disul- fidbrücke	Disul- fidbrücke
$\theta_0/^\circ$	125.90		111.65		114.70		103.7
$k_\theta/\text{kJmol}^{-1}\text{rad}^{-2}$	374.00		481.16		418.40		569.02
Torsionstyp	Monomer- einheit	Polymerver- bindung(1)	Polymerver- bindung(2)	Polymerver- bindung(2)	Polymerver- bindung(2)	Disul- fidbrücke	Disul- fidbrücke
$\chi_0/^\circ$	0 ( $C_A$ )/180 ( $C_B$ )	0			0		0
$k_\chi/\text{kJmol}^{-1}\text{rad}^{-2}$	160.0		-		-		2.5104, 14.644
$c_{\chi,0}/\text{kJmol}^{-1}\text{rad}^{-2}$	-		4.6032		-14.036		-
$c_{\chi,1}/\text{kJmol}^{-1}\text{rad}^{-2}$	-		1.5014		-20.675		-
$c_{\chi,2}/\text{kJmol}^{-1}\text{rad}^{-2}$	-		2.8349		1.4092		-
$c_{\chi,3}/\text{kJmol}^{-1}\text{rad}^{-2}$	-		6.2158		23.380		-
$c_{\chi,4}/\text{kJmol}^{-1}\text{rad}^{-2}$	-		-2.6652		1.1891		-
$c_{\chi,5}/\text{kJmol}^{-1}\text{rad}^{-2}$	-		-12.742		8.3337		-

Zwei in besonderem Maße anzumerkende Unterschiede des in Tabelle 14 beschriebenen und in dieser Arbeit verwendeten Kraftfeldes sind der Verzicht auf langreichweitige Dispersionskorrekturen und constraints<sup>1</sup> in den Bindungspotentialen, die ursprünglich starren Bindungen mit unendlichen Federkonstanten

<sup>1</sup> Bei constraints handelt es sich um Zwangsbedingungen, die Bindungs- und Winkelpotentiale nach jedem Zeitschritt korrigieren. Der SHAKE-Algorithmus [7] setzt die Auslenkungen der beteiligten Teilchen nach jedem Zeitschritt in ihre Ruhelage. Der RATTLE-Algorithmus [13]

entsprechen. Letzteres hat den Grund, dass bei der Streckung des Polymers Probleme bei der Simulation auftreten, die constraints werden deshalb durch die Bindungsparameter aus [10] ersetzt. Die Dispersionskorrekturen werden durch eine Vergrößerung des Abschneideradius auf  $r_{\text{cut}} = 13 \text{ \AA}$  (im Vergleich zu  $2.3\sigma_{ii}$  im Originalkraftfeld) und eine Verringerung der  $\sigma_{ii}$  Parameter um 2% ausgeglichen. Bei den Bindungs, Winkel- und Torsionspotentialen handelt es sich um harmonische Potentiale mit Ausnahme von den Torsionspotentialen von Polymerverbindung (1) und (2), die durch Ryckaert-Bellemans (RB)-Potentiale der Art

$$u_{RB}(\chi) = \sum_{m=0}^5 c_{\chi,m}^m \cos(\chi - \chi_{0,m})^m$$

beschrieben sind. Die Autoren aus [8] nutzen ursprünglich ein Fourier-Potential zur Beschreibung der Torsionswechselwirkungen, dies wird jedoch von GRO-MACS nicht unterstützt und deshalb durch eine Funktionsinterpolation umgerechnet. Die Winkelpotentiale in Tabelle 14 sind, um Dopplungen zu vermeiden, folgendermaßen zusammengefasst:

- Monomereinheit [8]:  $C_A - C_{D1} = C_{D2}$ ,  $C_B - C_{D1} = C_{D2}$  und  $C_{D1} = C_{D2} - C_E$
- Polymerverbindung [8]:  $C_{D2} = C_E - C_A$  und  $C_E - C_A - C_{D1}$
- Polymer-Schwefel [12]:  $C_E - C_A - S$ ,  $C_{D1} - C_A - S$  und  $C_{D2} - C_E - S$
- Disulfidbrücke [12]:  $C_A - S - S$  und  $C_E - S - S$

Auch für die Torsionspotentiale ist eine solche Zusammenfassung vorgenommen:

- Monomereinheit [8]:  $C_A - C_{D1} - C_{D2} - C_E$  und  $C_A - C_{D1} - C_{D2} - C_E$
- Polymerverbindung(1) [8] (interpoliert):  $C_{D2} = C_E - C_A$  und  $C_E - C_A - C_{D1}$
- Polymerverbindung(2) [8] (interpoliert):  $C_{D2} = C_E - C_A$  und  $C_E - C_A - C_{D1}$
- Disulfidbrücke [11]:  $C_E - S - S - C_A$ ,  $C_A - S - S - C_A$

Dabei entsprechen die Literaturangaben denjenigen Veröffentlichungen, die die entsprechende Art des Kraftfeldes verwenden. Für das Torsionspotential der Monomereinheit sind zwei Winkel angegeben, wobei der Winkel  $180^\circ$  dem Torsionspotential der Methylgruppe entspricht. Für das Torsionspotential der Disulfidbrücke sind zwei Federkonstanten  $k_\chi$  angegeben, wobei hier die Summe beider Potentiale zu bilden ist. Die nahreichweitigen nicht-bindenden Wechselwirkungen werden über LJ-Potentiale der Art

$$u_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[ \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

---

wendet Zwangsbedingungen an den Geschwindigkeiten der Atome an, ist aber vergleichbar mit dem SHAKE-Algorithmus

beschrieben. Für ungleiche Wechselwirkungspartner werden die Lorentz-Berthelot-Mischregeln

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\epsilon_{\alpha\alpha}\epsilon_{\beta\beta}} \qquad \sigma_{\alpha\beta} = \frac{(\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta})}{2}$$

verwendet. Fernreichweitige Potentiale liegen für diese Parametrisierung nicht vor; dies ist jedoch für Polymere nicht unüblich.

## A.4 Nitrat-Salzschnmelze und Silica-Nanopartikel

Im Folgenden werden die Kraftfeldparameter der Komponenten des Nanofluides beschrieben. Die nahreichweitigen nicht-bindenden Potentiale sind parametrisiert durch Buckingham-Potentiale und Mason-Rice-Mischregeln.

### A.4.1 Alkalinitrat-Kraftfeld

In [14] finden sich die Parameter eines effektiven Potentialfeldes, mit dessen Hilfe sich sowohl die kristallisierte als auch die flüssige Phase von  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{LiNO}_3$  beschreiben lassen.

**Tabelle 15:** Parametrisierung der Wechselwirkungsparameter des, in dieser Arbeit verwendeten Kraftfeldes für Alkalinitrat Salzschnmelzen der Alkalimetalle K, Na und Li.

- (a) Nicht-bindende Wechselwirkungen: Diese Wechselwirkungen bestehen aus einem Anteil für die ionischen Coulomb-Wechselwirkung, wobei die Ladungen der Alkalimetalle ganzzahlig der Elementarladung entsprechen. Die nicht ganzzahligen Ladungen auf den O und N Atomen sind als effektive Ladungen zu verstehen, die durch die Mesomerie des Nitratmoleküls zustande kommen. Für die Coulomb-Wechselwirkung wird ein Abschneideradius von  $r_{\text{cut}} = 9\text{\AA}$  gewählt, der durch Langreichweitenkorrekturen ergänzt wird. Diese werden mithilfe der Particle-particle-particle-mesh (pppm) Methode[6] mit einer Genauigkeit von  $10^{-6}$  durchgeführt. Das nahreichweitige Verhalten des Salzes ist beschrieben durch das Buckingham-Potential. Auch hier wird ein Abschneideradius von  $r_{\text{cut}} = 9\text{\AA}$  verwendet.

Parameter	N	O	K	Na	Li
$q_\alpha/e$	0.95	-0.65	1.0	1.0	1.0
$A_{\alpha\alpha}/\text{kJ mol}^{-1}$	140897.33	260179.89	150027.57	40938.78	4813.104
$\rho_{\alpha\alpha}/\text{\AA}$	0.2646	0.2392	0.3370	0.3170	0.3420
$C_{\alpha\alpha}/\text{kJ}\text{\AA}^6\text{mol}^{-1}$	1084.71	1085.96	1464.96	101.237	4.4003

- (b) Bindende Wechselwirkungen: Die bindenden Wechselwirkungen sind gänzlich durch harmonische Potentiale beschrieben. Das flexible Bindungspotential wird berechnet durch  $u_b(r) = 1/2k_b(r - r_0)^2$ , das Winkelpotential durch  $u_\theta(r) = 1/2k_\theta(\theta - \theta_0)^2$  und das planare Torsionspotential durch  $u_\chi(r) = 1/2k_\chi(\chi - \chi_0)^2$ .

Parameter	N-O	O-N-O	O-N-O-O
$r_0/\text{\AA}$	1.2676	-	-
$k_b/\text{kJmol}^{-1}\text{\AA}^{-2}$	2198.07	-	-
$\theta_0/^\circ$	-	120.0	-
$k_\theta/\text{kJmol}^{-1}\text{rad}^{-2}$	-	439.614	-
$\chi_0/^\circ$	-	-	0.0
$k_\chi/\text{kJmol}^{-1}\text{rad}^{-2}$	-	-	251.208

Tabelle 16a und Tabelle 16b zeigen die Wechselwirkungsparameter dieses Kraftfeldes. Der nicht-bindende (inter) Teil des Kraftfeldes setzt sich zusammen aus einem Buckingham-Potential gemäß (105) und einem Coulomb-Potential gemäß (111)

$$u_{\text{inter}}(r_{ij}) = A_{\alpha\beta} \exp(-r_{ij}/\rho_{\alpha\beta}) - \frac{C_{\alpha\beta}}{r_{ij}^6} + \frac{q_\alpha q_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

Die verwendeten Mischregeln für das Buckingham-Potential und sind von der Gestalt<sup>2</sup>

$$A_{\alpha\beta} = \sqrt{A_{\alpha\alpha}A_{\beta\beta}} \quad \frac{1}{\rho_{\alpha\beta}} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\rho_{\alpha\alpha}} + \frac{1}{\rho_{\beta\beta}} \right] \quad C_{\alpha\beta} = \sqrt{C_{\alpha\alpha}C_{\beta\beta}}.$$

Es handelt sich auch hier um die Mason-Rice Mischregeln. Die bindenden Wechselwirkungen innerhalb des Nitrations sind sämtlich durch harmonische Potentiale der Art

$$u_b(x) = \frac{k_b}{2}(x - x_0)^2$$

repräsentiert, wie sie in Tabelle 16b gezeigt sind. Dass es sich um ein planares Molekül handelt, ist in der Kraftfeldparametrisierung durch ein harmonisches improper-dihedral-Potential berücksichtigt.

#### A.4.2 Silica-Kraftfeld

Das Kraftfeld, das der Beschreibung der hydroxilierten  $\beta$ -Cristobalit-Silica-Partikel dient basiert auf unterschiedlichen Arbeiten, von denen sich die bindenden Potentiale der Schwefelwasserstoffe aus den Untersuchungen in [15] ergeben. Die bindenden und Winkelpotentiale der Hydroxylgruppen sind vergleichbar mit denen des SPC/Efb-Modells. Die Winkelpotentiale, die der Erhaltung der Struktur des Partikels dienen stammen aus [16].

<sup>2</sup> In [14] liegt bezüglich des  $\frac{1}{\rho_{\alpha\beta}}$  Anteils ein Übertragungsfehler vor, der hier korrigiert ist.

**Tabelle 16:** Gezeigt sind die bindenden und nicht-bindenden Wechselwirkungsparameter der hydroxilierten Silica-Partikel. Um Deformationen der Partikel innerhalb des Simulationslaufes zu vermeiden, sind für die bindenden Wechselwirkungen auch Winkelpotentiale verwendet.

- (a) Nicht-bindende Wechselwirkungen: Für die Coulomb-Wechselwirkung innerhalb des hydroxilierten Silica-Partikels werden effektive Ladungen auf den gebundenen Si-, O- und H-Atomen verwendet. Zur Neutralisierung der Gesamtladung wird nicht die Ladungsgleichgewichtsmethode [17] verwendet; stattdessen wird eine Verringerung der Ladung aller Si- oder eine Erhöhung der Ladung aller O-Atome vorgenommen, wie im Zusammenhang mit der Erzeugung der Silica-Partikel beschrieben ist. Der Abschneideradius der Coulomb-Potentiale liegt bei  $r_{\text{cut}} = 12 \text{ \AA}$  und wird durch Langreichweitenkorrekturen ergänzt. Diese werden mithilfe der Particle-particle-particle-mesh- (pppm) Methode[6] mit einer Genauigkeit von  $10^{-6}$  durchgeführt. Das nahreichweitige Verhalten des Salzes ist beschrieben durch das Buckingham-Potential, dessen Abschneideradius bei  $r_{\text{cut}} = 12 \text{ \AA}$  liegt.

Parameter	Si	O	H
$q_{\alpha}/e$	$1.91 - \Delta q_{\text{Si}}$	$-0.93 + \Delta q_{\text{O}}$	0.4238
$A_{\alpha\alpha}/\text{kJ mol}^{-1}$	1243225.39	464691.78	23947.877
$\rho_{\alpha\alpha}/\text{\AA}$	0.312157	0.254037	0.079873
$C_{\alpha\alpha}/\text{kJ}\text{\AA}^6 \text{ mol}^{-1}$	18815.49	2043.03	0.10172

- (b) Bindende Wechselwirkungen: Die bindenden Wechselwirkungen beschränken sich auf harmonische Bindungs- und Winkelpotentiale. Das flexible Bindungspotential wird berechnet durch  $u_b(r) = 1/2k_b(r - r_0)^2$  und das Winkelpotential durch  $u_{\theta}(r) = 1/2k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2$ .

Parameter	Si-O	O-H	Si-O-Si	O-Si-O	Si-O-H
$r_0/\text{\AA}$	1.60	0.9611	-	-	-
$k_b/\text{kJmol}^{-1}\text{\AA}^{-2}$	4997.5	739.65	-	-	-
$\theta_0/^{\circ}$	-	-	149.0	109.5	115.0
$k_{\theta}/\text{kJmol}^{-1}\text{rad}^{-2}$	-	-	418.2	418.2	209.1

Die Auflistung der Potentiale ist Tabelle 16 zu entnehmen. Bei den nicht-bindenden Potentialen handelt es sich um fernreichweitige Coulomb- und nahreichweitige Buckingham-Wechselwirkungen, die mithilfe des, in Unterabschnitt 19.4.1 beschriebenen Reparametrisierungsverfahrens gewonnen sind. Die Arbeit [18] befasst sich mit Wasser an undissoziierten Silica-Oberflächen von amorphem Silica. Hier wird umfangreich der Einfluss von Ladungen auf die Kraftfelder untersucht. Diese Arbeit und die Untersuchungen aus [15] stellen die Grundlage der, in dieser Arbeit verwendeten Ladungsparameter dar. Es bleibt zu beachten, dass die effektiven Ladungen der Si- und der O-Atome variieren können, damit das vollständige Partikel Ladungsneutral ist.

## BESTIMMUNG DER WÄRMELEITFÄHIGKEIT ÜBER DIE GREEN-KUBO-RELATIONEN MIT GROMACS

---

Die Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit mithilfe der Green-Kubo-Relationen ist zum aktuellen Zeitpunkt in GROMACS nicht vorgesehen. Aus diesem Grund soll dieses etwas technische Kapitel einen Überblick darüber geben, welche Anpassungen am Quelltext dieser Software vorzunehmen sind, um sie um die entsprechende Funktionalität zu erweitern<sup>1</sup>. In einem System aus  $N$  Teilchen lassen sich die Wärmeströme über die Relation

$$J_\alpha(t) = \frac{1}{V} \sum_{n=1}^N \left[ v_{n,\alpha}(t) \delta e_n(t) + \frac{1}{2} \sum_{m \neq n}^N r_{nm,\alpha}(t) F_{nm,\beta}(t) v_{n,\beta}(t) \right]$$

bestimmen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass es sich bei den Kräften  $\vec{F}_{nm}$  der Paarwechselwirkungen zwischen den Teilchen um Kräfte eines Systems handelt, das nicht in Schwerpunkt- und Rotationsbewegung zerlegt wurde. Im letzteren Fall müsste ein weiterer Term für die Drehmomente hinzugefügt werden; da GROMACS jedoch auf diese Vorgehensweise bei der Ausführung des Verlet-Verfahrens verzichtet, lässt sich hier diese Gleichung verwenden. Intern werden jedoch bereits alle Kräfte der Paar-, sowie 3- und 4-Körperwechselwirkungen aufaddiert, sodass sich unter anderem auch aufgrund der großen Datenmenge, die bei der Ausgabe dieser Kräfte entstünde, nur

$$\vec{F}_n = \sum_{m \neq n}^N \vec{F}_{nm}$$

zurückgeben lässt. Um dieses Problem zu umgehen, wird die Implementierung [20] verwendet und modifiziert, die eigentlich zum Zwecke der zeitaufgelösten Analyse von Kräften, wie sie in Makromolekülen auftreten, für GROMACS 4.5.3 entwickelt wurde. Dort sind bereits die bindenden 3- und 4-Körperwechselwirkungen derart berücksichtigt, als dass sie in Kräfte zwischen Teilchenpaaren umgerechnet werden, die sich dann weiter verwenden lassen. Der wesentliche Unterschied zum nativen Quelltext ist dort in den mit `pf_` gekennzeichneten Dateien und in den modifizierten `nonbonded-Kernel` Dateien zu finden. Für die Untersuchung der Wärmeströme lässt sich auf vieles aus die-

<sup>1</sup> Die Software LAMMPS [19] besitzt diese Funktionalität intrinsisch. In der Retrospektive erscheint es sinnvoll, aus diesem Grunde dieses Softwarepaket für die Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit zu verwenden. Aufgrund der überwiegenden Expertise mit GROMACS zum Zeitpunkt dieser Untersuchungen findet jedoch dieses Softwarepaket Verwendung.

ser Implementierung verzichten. Dies sind unter anderem die residuenbasierte Betrachtung der Kräfte sowie die Unterscheidung der Art der Wechselwirkung.

Ein Großteil der erforderlichen Abwandlungen lässt sich in der Datei `./src/gmxlib/pf_io.c` durchführen. Der Funktion `pf_write_frame(...)` lässt sich darüber hinaus noch als weiterer Parameter die Geschwindigkeit  $\vec{v}$  übergeben, die an der Stelle ihres Aufrufes in der Datei `./src/kernel/md.c` bereits zum Zeitschritt  $t$  in der Struktur `state->v` zur Verfügung steht<sup>2</sup>. Abgesehen von den Energiefluktuationen  $\delta e_n(t)$  der  $n$ -ten Teilchen mit

$$e_n(t) = e_{n,kin}(t) + e_{n,pot}(t) = \langle e_n \rangle + \delta e_n(t) \Leftrightarrow \delta e_n(t) = e_n(t) - \langle e_n \rangle$$

stehen damit alle Größen zur Verfügung, die zur Bestimmung der Wärmeströme erforderlich sind. Die kinetische Energie der Teilchen  $e_{n,kin}(t) = m_i \|\vec{v}_n(t)\|^2 / 2$  lässt sich aus ihren Massen und Geschwindigkeiten ermitteln.

In der Version 4.5.3 erlaubt GROMACS nicht die Ausgabe der potentiellen Energien der einzelnen Teilchen. Deshalb muss hier eine weitere Anpassung der vorliegenden Implementierung vorgenommen werden. Die Kräfte zwischen den Teilchenpaaren werden an der gleichen Stelle im Quelltext bestimmt, wie die potentiellen Energien. Es bietet sich an, der Struktur `t_pf_interaction_summed` in der Datei `./include/types/pf_array_summed.h` eine Variable für die Speicherung des Potentials zu übergeben, und diese bei den Kraftberechnungen zu initialisieren. Zu diesem Zweck sind umfangreiche Änderungen in den Dateien in `./src/gmxlib/nonbonded/`, sowie in `./src/gmxlib/bondfree.c` erforderlich. Dazu wird die in `./src/gmxlib/pf_array.c` beziehungsweise `./src/gmxlib/pf_array_summed.c` definierte Funktion `pf_atom_add_bonded(...)` verwendet, der als zusätzlicher Parameter vom Typ `real` das entsprechende Potential übergeben werden kann. Die zusätzlichen Parameterübergaben müssen für die Funktionsprototypen in den entsprechenden Header-Dateien ebenfalls angepasst werden. Nun lässt sich der zweite Term, einschließlich der Summation aus der Bestimmungsgleichung des Wärmestromes in der Datei `./src/gmxlib/pf_io.c` bestimmen und zusammen mit den Geschwindigkeiten und potentiellen Energien in einer entsprechenden Datei speichern. Der benötigte Speicherplatz reduziert sich damit pro Zeitschritt  $dt$  von  $\mathcal{O}(N^2)$  auf  $7N$  Variablen der Größe des `real`-Typs. Damit ist eine Auswertung der Daten in realistischer Zeit und bei einem realistischen Datenvolumen moderner Computer möglich. Zur Auswertung der gewonnenen Daten lässt sich zusammenfassend davon ausgehen, dass der Wärmestrom in der Form

$$\vec{J}(t) = \frac{1}{V} \sum_{n=1}^N \left[ \delta e_n(t) \vec{v}_n(t) + \mathbf{S}_n(t) \vec{v}_n(t) \right]$$

<sup>2</sup> Dabei ist darauf zu achten, dass das Velocity-Verlet-Verfahren verwendet wird, da beim Leap-Frog-Verfahren die Geschwindigkeit um einen halben Zeitschritt versetzt berechnet wird, sodass bei der Auswertung der Definitionsgleichung der Wärmeströme ein numerischer Fehler entstünde, weil Orte/Kräfte und Geschwindigkeiten nicht zur gleichen Zeit bekannt sind.

vorliegt, wobei  $\mathbf{S}_n(t)$  dem Virialtensor entspricht. Die  $\delta e_n$  lassen sich wie oben beschrieben durch Mittelwertbildung<sup>3</sup> und der nachfolgenden Bildung der Differenz bestimmen. Das Volumen ist bei NVT-Bedingungen vordefiniert und lässt sich zur Auswertung beispielsweise mithilfe des Zubehörprogrammes **g\_energy**, das in GROMACS enthalten ist, gewinnen. Soll die Simulation mit voreingestelltem Druck unter NPT-Bedingungen durchgeführt werden, so ist dies bei der Verwendung des Velocity-Verlet-Verfahrens in GROMACS nicht möglich. Um dem Abhilfe zu verschaffen, kann eine Startkonfiguration mit dem Leap-Frog-Verfahren unter NPT-Bedingungen in einer vorangegangenen Simulation erstellt werden. Nachdem diese Simulationen abgeschlossen sind, lassen sich die Wärmeströme  $\vec{J}(k \cdot dt) \equiv \vec{J}(k)$  bestimmen, wobei  $k$  den entsprechenden Simulationsschritt indiziert. Die Autokovarianzfunktion im Argument des Green-Kubo-Integrals lässt sich durch Mittelwertbildung der Wärmeströme mit gleichem zeitlichen Abstand bestimmen.

---

<sup>3</sup> Entsprechend dem Gesetz der großen Zahlen wird hier zugrunde gelegt, dass nach einer geeignet langen Simulationszeit der Erwartungswert  $\langle e_i \rangle_t \approx \bar{e}_i$  dem Mittelwert entspricht.



## LITERATUR

- 
- [1] Berendsen, H. J. C., Grigera, J. R., Straatsma, T. P., The missing term in effective pair potentials. *The Journal of Physical Chemistry* **1987**, 91 (24), 6269–6271, DOI: [10.1021/j100308a038](https://doi.org/10.1021/j100308a038).
- [2] Zhang, X. B., Liu, Q. L., Zhu, A. M., An improved fully flexible fixed-point charges model for water from ambient to supercritical condition. *Fluid Phase Equilibria* **2007**, 262 (1-2), 210–216, DOI: [10.1016/j.fluid.2007.09.005](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.09.005).
- [3] Horn, H. W. u. a., Development of an improved four-site water model for biomolecular simulations: TIP4P-Ew. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, 120 (20), 9665–9678, DOI: [10.1063/1.1683075](https://doi.org/10.1063/1.1683075).
- [4] González, M. A., Abascal, J. L. F., A flexible model for water based on TIP4P/2005. *The Journal of Chemical Physics* **2011**, 135 (22), 224516, DOI: [10.1063/1.3663219](https://doi.org/10.1063/1.3663219).
- [5] Lim, T.-C., Alignment of Buckingham Parameters to Generalized Lennard-Jones Potential Functions. *Zeitschrift für Naturforschung A* **2009**, 64 (3-4), 200–204, DOI: [10.1515/zna-2009-3-406](https://doi.org/10.1515/zna-2009-3-406).
- [6] Hockney, R. W., Eastwood, J. W., Computer simulation using particles. 1. Auflage, CRC Press, **1988**, ISBN: 9780367806934.
- [7] Ryckaert, J.-P., Ciccotti, G., Berendsen, H. J., Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of Computational Physics* **1977**, 23 (3), 327–341, DOI: [10.1016/0021-9991\(77\)90098-5](https://doi.org/10.1016/0021-9991(77)90098-5).
- [8] Doxastakis, M., Mavrantzas, V. G., Theodorou, D. N., Atomistic Monte Carlo simulation of cis -1,4 polyisoprene melts. I. Single temperature end-bridging Monte Carlo simulations. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, 115 (24), 11339–11351, DOI: [10.1063/1.1416490](https://doi.org/10.1063/1.1416490).
- [9] Doxastakis, M., Mavrantzas, V. G., Theodorou, D. N., Atomistic Monte Carlo simulation of cis -1,4 polyisoprene melts. II. Parallel tempering end-bridging Monte Carlo simulations. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, 115 (24), 11352–11361, DOI: [10.1063/1.1416491](https://doi.org/10.1063/1.1416491).
- [10] Faller, R., Reith, D., Properties of Poly(isoprene): Model Building in the Melt and in Solution. *Macromolecules* **2003**, 36 (14), 5406–5414, DOI: [10.1021/ma025877s](https://doi.org/10.1021/ma025877s).
- [11] Weiner, S. J. u. a., An all atom force field for simulations of proteins and nucleic acids. *Journal of Computational Chemistry* **1986**, 7 (2), 230–252, DOI: [10.1002/jcc.540070216](https://doi.org/10.1002/jcc.540070216).

- [12] Cornell, W. D. u. a., A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117(19), 5179–5197, DOI: [10.1021/ja00124a002](https://doi.org/10.1021/ja00124a002).
- [13] Andersen, H. C., Rattle: A “velocity” version of the shake algorithm for molecular dynamics calculations. *Journal of Computational Physics* **1983**, 52(1), 24–34, DOI: [10.1016/0021-9991\(83\)90014-1](https://doi.org/10.1016/0021-9991(83)90014-1).
- [14] Jayaraman, S. u. a., Molecular Simulation of the Thermal and Transport Properties of Three Alkali Nitrate Salts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, 49(2), 559–571, DOI: [10.1021/ie9007216](https://doi.org/10.1021/ie9007216).
- [15] Meyer, J., Molekulare Modellierung der mechanischen Eigenschaften von elastomeren Nano-Kompositen. Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, **2018**.
- [16] Emami, F. S. u. a., Force Field and a Surface Model Database for Silica to Simulate Interfacial Properties in Atomic Resolution. *Chemistry of Materials* **2014**, 26(8), 2647–2658, DOI: [10.1021/cm500365c](https://doi.org/10.1021/cm500365c).
- [17] Rappe, A. K., Goddard, W. A., Charge equilibration for molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95(8), 3358–3363, DOI: [10.1021/j100161a070](https://doi.org/10.1021/j100161a070).
- [18] Hassanali, A. A., Singer, S. J., Model for the Water-Amorphous Silica Interface: The Undissociated Surface. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111(38), 11181–11193, DOI: [10.1021/jp062971s](https://doi.org/10.1021/jp062971s).
- [19] Plimpton, S., Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics* **1995**, 117(1), 1–19, DOI: [10.1006/jcph.1995.1039](https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039).
- [20] Costescu, B. I., Gräter, F., Time-resolved force distribution analysis. *BMC Biophysics* **2013**, 6(1), 5, DOI: [10.1186/2046-1682-6-5](https://doi.org/10.1186/2046-1682-6-5).

## TABELLENVERZEICHNIS

---

Tabelle 1	Vergleich unterschiedlicher Wassermodelle . . . . .	18
Tabelle 2	Mittlere Länge der Schwefelbrücken . . . . .	43
Tabelle 3	Simulationsergebnisse $\text{KNO}_3$ . . . . .	84
Tabelle 4	Auflistung von Silica-Kraftfeldern . . . . .	92
Tabelle 5	Fitresultate der experimentellen Wärmekapazitäten . . .	104
Tabelle 6	Zustandsgrößen und zugehörige Lagrange-Parameter . .	160
Tabelle 7	Definition der Antwortkoeffizienten . . . . .	161
Tabelle 8	Fluktuationsformeln . . . . .	162
Tabelle 9	Quantitäten und von ihnen hervorgerufene Ströme . . .	168
Tabelle 10	Transportkoeffizienten und zugehörige Stromdichten . .	168
Tabelle 11	Green-Kubo-Relationen unterschiedlicher Transporttypen	172
Tabelle 12	Lennard-Jones-Einheiten . . . . .	214
Tabelle 13	Parameter rigider und flexibler Wassermodelle . . . . .	215
Tabelle 14	United-Atom-Wechselwirkungsparameter von Polyisopren	217
Tabelle 15	Parameter Alkalinitratsalz . . . . .	220
Tabelle 16	Parameter Silica . . . . .	222



# ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

---

<b>ACF</b> Autocovariancefunction	<b>NPH</b> (isoenthalpisch-isobares Ensemble) Konstante Teilchenzahl N, Druck P und Enthalpie H
<b>AMBER</b> Assisted Model Building with Energy Refinement	<b>NVE</b> (mikrokanonisches Ensemble) Konstante Teilchenzahl N, Volumen V und Energie E
<b>B/buck.</b> Buckingham	<b>NVT</b> (kanonisches Ensemble) Konstante Teilchenzahl N, Volumen V und Temperatur T
<b>C/coul.</b> Coulomb	<b>pppm</b> Particle-Particle-Particle-Mesh-Ewald
<b>COMPASS</b> Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies	<b>pbr</b> parts per hundred rubber
<b>corr/corr.</b> correction	<b>PA</b> Polyamid
<b>cut</b> cutoff	<b>PB</b> Polybutadien
<b>DFT</b> Discrete-Fourier-Transform	<b>PC</b> Polycarbonat
<b>DP</b> Dulong-Petit	<b>PI</b> Polyisopren (meist cis-1,4-Polyisopren)
<b>exp.</b> experimental	<b>PMMA</b> Polymethylmethacrylat
<b>fdm</b> Finite-Differenzen-Methode	<b>pot</b> potentiell
<b>FEM</b> Finite-Element-Method	<b>PS</b> Polystyrol
<b>FFT</b> Fast-Fourier-Transform	<b>PVC</b> Polyvinylchlorid
<b>fl</b> Fluid/Basisfluid	<b>qm/qm.</b> Quantenmechanik/quantenmechanisch
<b>flukt.</b> Fluktuation	<b>RB</b> Ryckaert-Bellemans
<b>GK</b> Green-Kubo	<b>ReaxFF</b> Reactive-Force-Field
<b>GROMACS</b> Groningen Machine for Chemical Simulations	<b>rot</b> rotation
<b>h/harm.</b> harmonic	<b>sil</b> Silica
<b>IR</b> Infrarot	<b>sim/sim.</b> simulation
<b>IUPAC</b> International Union of Pure and Applied Chemistry	<b>SPC/E</b> Single Point Charge Extended
<b>kin.</b> kinetisch	<b>SPC/Ef</b> Single Point Charge Extended Flexible
<b>kl,kl.</b> klassisch	<b>SPC/Efb</b> Single Point Charge Extended Flexible Buckingham
<b>LAMMPS</b> Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator	<b>thermo.</b> thermodynamisch
<b>LJ</b> Lennard-Jones	<b>TIP4P</b> Transferable Intermolecular Potential 4 Point
<b>MC</b> Monte-Carlo	<b>trans</b> translation
<b>MD</b> Molekulardynamik	<b>ua</b> United-Atom
<b>NEMD</b> Non-Equilibrium-Molecular-Dynamics	<b>vdW</b> van der Waals
<b>nf</b> Nanofluid	
<b>NMR</b> Nuclear Magnetic Resonance	
<b>np</b> Nanopartikel	
<b>NPT</b> (isotherm- isobares Ensemble) Konstante Teilchenzahl N, Druck P und Temperatur T	



## SYMBOL- UND VARIABLENVERZEICHNIS

Symbol	Beschreibung	Einheit
$[X]$	Einheitenklammer gibt die Einheit der Quantität $X$ an.	1
$A$	Fläche	$\text{nm}^2$
$\alpha_p$	Isobarer Ausdehnungskoeffizient	$\text{K}^{-1}$
$c_s$	Schallgeschwindigkeit	$\text{m/s}$
$c_X$	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem $X$	$\text{J/gK}$
$E$	Erwartungswert der inneren Energie	$\text{kJ mol}^{-1}$
$E_{kin}$	Kinetische Energie	$\text{kJ mol}^{-1}$
$E_{pot}/U$	Potentielle Energie	$\text{kJ mol}^{-1}$
$g$	Geschwindigkeitsspektrum	$\text{m}^{-3}$
$g^{(2)}$	Paarverteilungsfunktion von zwei Teilchenpaaren (radiale Verteilungsfunktion bei isotropen Systemen)	$\text{m}^{-3}$
$H$	Enthalpie oder Hamilton-Funktion/Hamilton-Operator	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\vec{j}$	Strom einer entsprechenden Quantität $X$ . In den meisten Fällen ist der Wärmestrom gemeint	$[X]/\text{m}^2\text{s}$
$\kappa_X$	Kompressibilität bei konstantem $X$	$/\text{GPa}$
$L/l$	Länge bzw. $L$ in seltenen Fällen Lagrange-Funktion	$\text{nm}$
$\Lambda_{\alpha\beta}/\bar{\Lambda}$	Wärmeleitfähigkeitstensor bzw. Mittelwert der Diagonalkomponenten in isotropen Systemen	$\text{J/Kms}$
$M$	Molare Masse	$\text{g mol}^{-1}$
$m_i$	Masse eines Teilchens oder Moleküls	$\text{u}$
$\mu_i$	Chemisches Potential der $i$ -ten Teilchenspezies	$\text{kJ mol}^{-1}$
$N/n$	Anzahl von Teilchen	1
$\omega/\nu$	Kreisfrequenz bzw. Frequenz	$/\text{ps}$
$P_{\alpha\beta}/P$	Drucktensor bzw. Druck	$\text{bar}$
$\Psi$	Wellenfunktion	1
$q$	Elektrische Ladung	$e$
$\rho$	Dichte bzw. in seltenen Fällen ein Parameter des Buckingham-Potentials	$\text{g/cm}^3$
$t$	Zeit	$\text{ps/ns}$
$S$	Entropie	$\text{kJ/molK}$

Symbol	Beschreibung	Einheit
$\mathbf{S}_n$	Virialtensor	$\text{kJm}^2/\text{moln}$
$T/\beta$	Temperatur bzw. inverse Temperatur skaliert mit der Boltzmann-Konstante	$\text{K/J}^{-1}$
$u$	2-,3- oder 4-Teilchenpotential, Streckfaktor in Teil II bzw. einheitenlose Kreisfrequenz in Teil III	$\text{kJ mol}^{-1}$
$V$	Volumen	$\text{nm}^3$
$W^\Delta$	Quantenkorrekturfaktor	1
$f[g]$	Funktionale Abhängigkeit des Funktionals $f$ von der Funktion $g$	1
$w[\{q_i\}\{p_i\}]$	Verteilungsdichtefunktional des $X, Y, \dots$ Ensembles	1
$\Omega[\{q_i\}\{p_i\}]$	Phasenraumzustandssumme des $X, Y, \dots$ Ensembles	1
$Z[\{q_i\}]$	Konfigurationsraumzustandssumme des $X, Y, \dots$ Ensembles	1
$\delta[g]$	$\delta$ -Distribution	$[g]^{-1}$
$\lfloor a \rfloor$	Gauß-Klammer rundet die reelle Zahl im Argument auf die nächstkleinere ganze Zahl ab	1
$\lceil a \rceil$	Gauß-Klammer rundet die reelle Zahl im Argument auf die nächstgrößere ganze Zahl auf	1
$\vec{a}$	Vektor aus dem $\mathbb{R}^3$ mit den Komponenten $a_\alpha$ . Bei $\vec{e}_\alpha$ handelt es sich um den kartesischen Einheitsvektor in Richtung $\alpha$	1
$\vec{a} \otimes \vec{b}$	Dyadisches Produkt der Vektoren $\vec{a}$ und $\vec{b}$ . Resultat ist eine $3 \times 3$ Matrix.	1
$\min(\vec{a})$	Kleinster Koeffizient des Vektors $\vec{a}$	1
$\max(\vec{a})$	Größter Koeffizient des Vektors $\vec{a}$	1
$f \odot g$	Komponentenweises Produkt der $\mathbb{K}^n$ -Vektoren $f$ und $g$ . Resultat ist ein $n$ -dimensionaler Vektor	1
$\epsilon_{ijk}$	$\epsilon$ -Tensor. Total antisymmetrischer Tensor gibt bei zyklischen Permutationen der Indizes den Wert 1, bei antizyklischen Permutationen den Wert $-1$ und anderenfalls 0 zurück	1
$\frac{d}{dX}$	Totale Ableitung nach der Quantität $X$	$1/[X]$
$\partial_X$	Partielle Ableitung $\partial/\partial X$ nach der Quantität $X$	$1/[X]$
$\partial_i$	Partielle Ableitung $\partial/\partial x_i$ nach der kartesischen Raumrichtung $i$	$1/\text{m}$
<b>grad</b> $\phi$	Gradient des Skalarfeldes $\phi$ . In Komponentenschreibweise entspricht dies dem Ausdruck $\vec{e}_i \partial_i \phi$	$[\phi]/\text{m}$
<b>div</b> $\vec{a}$	Divergenz des Vektorfeldes $\vec{a}$ . In Komponentenschreibweise entspricht dies dem Ausdruck $\partial_i a_i$	$[\vec{a}]/\text{m}$

Symbol	Beschreibung	Einheit
$\mathbf{rot} \vec{a}$	Rotation des Vektorfeldes $\vec{a}$ . In Komponentenschreibweise entspricht dies dem Ausdruck $\vec{e}_i \epsilon_{ijk} \partial_j a_k$	$[\vec{a}]/\text{m}$
$\Delta$	Laplace-Operator $\mathbf{div}(\mathbf{grad} \phi)$	$[\phi]/\text{m}^2$
$\mathcal{F}[f]/\mathcal{F}^{-1}[g]$	Fourier-Transformation bzw. inverse Fourier-Transformation der Funktion $f$ bzw. $g$	Konventionsbedingt
$\langle f \rangle$	Erwartungswert von $f$	$[f]$
$\bar{f}$	Arithmetischer Mittelwert von $f$	$[f]$
$f^*$	Konjugiert komplexer Wert von $f$	$[f]$
$\hat{A}$	Operator der Observable $A$	$[A]$
$Tr$	Spur des Operators $\hat{A}$	$[A]$
$\mathcal{O}$	Landau-Symbol der asymptotisch oberen Schranke der skalaren Größe $x$	$[x]$



# INDEX

---

## A

- Abschneideradius ..... 190
- Antwortkoeffizient
  - Ausdehnungskoeffizient
    - isobarer ..... 161, 163
  - Grüneisen-Parameter ..... 161, 181
- Kompressibilität
  - adiabatische ..... 161
  - isobare ..... 119, 161, 163
- Kompressionsmodul ..... 161
- Wärmekapazität
  - isobare ..... 76, 161, 163
  - isochore ..... 17, 76, 161, 163
- Autokovarianzfunktion ..... 147

## B

- Barostat
  - Andersen ..... 194
  - Berendsen ..... 42, 193
  - Hoover ..... 194
  - Martyna-Tobias-Klein ..... 194
  - Parrinello-Rahman ..... 50, 194
  - Shinoda-Shiga-Mikami ..... 194
- Basisfluid ..... 81
- Bead-Spring-Modell ..... 38
- $\beta$ -Cristobalit ..... 88
- Born-Oppenheimer-Näherung ..... 185

## C

- Charakteristisches Verhältnis 35, 37, 55

## D

- Debye-Modell ..... 177
- Deltadistribution ..... 146
- Dichtefluktuation ..... 166
- Dulong-Petit-Gesetz ..... 177
- Dynamische Differenzkalorimetrie . 121

## E

- Elastomer ..... 34
- Elektronen-Schrödinger-Gleichung 195
- End-zu-End-Abstand ..... 35, 55
- Ensemble
  - isotherm-isobar ..... 162
  - kanonisch ..... 153, 156, 162
  - mikrokanonisch ..... 153, 162

verallgemeinertes kanonisches 160

- Ergodenhypothese ..... 144
- Erwartungswert ..... 143
- Eutektikum ..... 74

## F

- Finite-Differentiale-Methode ..... 18
- Fourier-Transformation ..... 145
- Frenkel-Frequenz ..... 112, 179

## G

- Gesetz der großen Zahlen ..... 144
- Gibbssche Fundamentalgleichung . 152
- Gibbssche Phasenregel ..... 151
- Green-Kubo-Relationen ..... 20, 167
- GROMACS ..... 20, 188, 223

## H

- Hydrostatischer Druck ..... 154
- Hydroxylgruppen ..... 88

## L

- LAMMPS ..... 188, 194
- Lennard-Jones-Einheiten ..... 213
- Linked-Cell-Verfahren ..... 200
- Liouville-Gleichung ..... 19, 186

## M

- Massenanteil ..... 76
- Minimum-Image-Konvention . 189, 199
- Mischregeln
  - Lorentz-Berthelot ..... 216, 219
  - Mason-Rice ..... 101, 216, 221
- Mittelwert ..... 143
- Modell der wechselwirkenden
- Mesolagen ..... 102
- Monomereinheit ..... 27
- Monte-Carlo-Verfahren ..... 199

## N

- Nachbarschaftsliste ..... 201
- Nanofluid ..... 74
- Nanopartikel ..... 74, 88
- Normalmodenanalyse ..... 19
- Normalmodenpotential ..... 175

## P

- periodische Randbedingungen ..... 190

- Phasenübergang ..... 33, 82  
 phr ..... 34  
 Polyisopren ..... 33  
 Polymerdispersität ..... 40
- R**  
 Radical-Like-Polymerisation ..... 39
- S**  
 Schallgeschwindigkeit Flüssigkeit . 119  
 Solarthermiekraftwerk ..... 73  
 Spektrale Zustandssumme ..... 176  
 Spektrum  
   Infrarot ..... 15  
   Raman ..... 15  
 Streckfaktor ..... 36  
 Streufunktion ..... 145, 170  
 Strukturfaktor ..... 145, 171
- T**  
 Thermostat  
   Andersen ..... 192  
   Berendsen ..... 192  
   Langevin ..... 192  
   Nosé-Hoover ..... 8, 192  
   Nosé-Hoover-Chain ..... 192  
 Transportkoeffizient ..... 168  
 Transporttensor ..... 171
- U**  
 United-Atom-Modell ..... 29
- V**  
 Varianz ..... 143  
 Verallgemeinerte Kraft ..... 168  
 verallgemeinerter Gleichverteilungssatz  
 154, 177  
 Verlet-Algorithmus ..... 188  
 Verteilungsfunktion  
   orientierung ..... 36, 53  
   radiale ..... 13, 113, 157  
   spektrale ..... 108  
 Virialtensor ..... 10, 172, 193  
 Vulkanisation ..... 34
- W**  
 Wärmeleitfähigkeitstensor ..... 58  
 Wärmeträgerfluide ..... 74  
 Wahrscheinlichkeitsdichte ..... 142  
 Wassermodell  
   SPC/E ..... 17, 214  
   SPC/Ef ..... 18, 214  
   TIP4P/2005 ..... 17, 214  
   TIP4P/2005f ..... 18, 214  
 Wiener-Chintschin-Theorem .. 148, 178