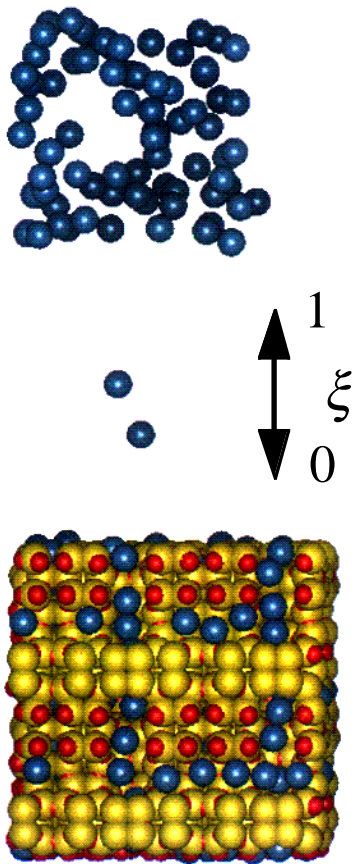


Molekulares Modellieren mit Kraftfeldern

Einführung in die Theorie und Praxis der
Computersimulation molekularer Systeme

R. Hentschke, E.M. Aydt,
B. Fodi, E. Stöckelmann



Gegeben seien die molekularen Bausteine einer Substanz aus Technik oder Biologie - Welche Eigenschaften hat diese Substanz als technisches Material oder als Teil eines komplexen Biosystems?

Die Antwort auf diese Frage ist das Ziel des Molekularen Modellierens oder molecular modeling. Obwohl wir momentan noch weit von diesem Ziel entfernt sind, verzichtet schon heute kaum ein größeres Unternehmen der chemischen oder pharmazeutischen Industrie auf den Einsatz von Computer-simulationen mit aufwendigen molecular modeling-Programmpaketen. Nicht zuletzt aus diesem Grund nimmt auch in der chemisch-physikalisch-biologischen Grundlagenforschung Molekulares Modellieren ständig an Bedeutung zu. Das Buch wendet sich an interessierte Neulinge auf dem Gebiet des Molekularen Modellierens mit phänomenologischen Kraftfeldern. Diese Methode wird eingesetzt, wenn es um die Simulation von großen molekularen Systemen geht, die sich der quantenmechanischen Rechnung entziehen. Ziel ist es, die theoretischen und praktischen Grundlagen bereitzustellen, die für den sinnvollen Einsatz von Kraftfeld-simulationen mit molecular modeling-Programmpaketen im Forschungs- und Anwendungsbereich notwendig sind.

Der größte Teil dieses Buches wurde am Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz geschrieben.

Prof. Dr. R. Hentschke
Fachbereich Physik der Bergischen Universität Wuppertal
Gauß-Straße 20, 42079 Wuppertal

hentschk@uni-wuppertal.de
<http://constanze.materials.uni-wuppertal.de>



von links nach rechts: Reinhard Hentschke, Bernd Fodi, Ewald Mirko Aydt, Elmar Stöckelmann

I. Einleitung	1
I.a) Die Hierarchie des Molekularen Modellierens	1
I.b) Molekulares Modellieren mit phänomenologischen Kraftfeldern	3
I.c) Möglichkeiten und Grenzen von Kraftfeldmethoden.....	7
I.d) Beispiele des Molekularen Modellierens mit Kraftfeldern.....	18
I.e) Literatur.....	33
II. Ein einfaches Molekulardynamik-Programm für Lennard-Jones-Fluide	36
II.a) Integration der Bewegungsgleichungen mit dem leap-frog Verlet- Algorithmus.....	36
II.b) Berechnung von Temperatur und Druck über den verallgemeinerten Gleichverteilungssatz.....	40
II.b.i) Berechnung der Temperatur T	41
II.b.ii) Berechnung des Drucks P	42
II.b.iii) Drei Anmerkungen zum Gleichverteilungssatz	45
II.c) Periodische Randbedingungen, minimum image Konvention und Abschneideradius	47
II.c.i) Periodische Randbedingungen.....	48
II.c.ii) Abschneideradius und minimum image Konvention	49
II.c.iii) Zwei Anmerkungen zu den Randbedingungen.....	51
II.d) Testrechnungen mit dem Programm NEV_LJ.....	52
II.d.i) Die Startkonfiguration	53
II.d.ii) Annäherung an das Gleichgewicht.....	56
II.d.iii) Produktion.....	62
II.e) Literatur	65
III. Temperatur- und Druckkontrolle	67
III.a) Temperaturkontrolle - NVT-Simulationen.....	67
III.a.i) constraint Methode	68
III.a.ii) Temperaturkontrolle nach Berendsen.....	69
III.a.iii) Temperaturkontrolle nach Nosé-Hoover.....	70
III.a.iv) Implementierung der Algorithmen zur Temperaturkontrolle.....	72
III.b) Druckkontrolle - NPT-Simulationen.....	93
III.b.i) constraint Methode.....	94
III.b.ii) Druckkontrolle nach Berendsen	95
III.b.iii) Druckkontrolle nach Nosé-Hoover.....	96
III.b.iv) Implementierung der gleichzeitigen Temperatur- und Druckkon- trolle.....	97

III.b.v) Welchen Algorithmus sollte man benutzen ?	100
III.b.vi) Simulationen bei konstantem Druck in anisotropen Systemen.....	105
III.c) Literatur	108
IV. Phänomenologische Kraftfelder	112
IV.a) Wechselwirkung nichtgebundener Atome	114
IV.b) Atomare Wechselwirkung in molekularen Systemen	124
IV.c) Phänomenologische Potentiale nichtbindender Wechselwirkungen.....	132
IV.d) Phänomenologische Potentiale bindender Wechselwirkungen.....	146
IV.e) Wechselwirkung von Molekülen mit Festkörperoberflächen.....	162
IV.f) Literatur	190
V. Kraftfeldparametrisierung	201
V.a) Einführende Bemerkungen	201
V.b) Atomtypen.....	203
V.c) Nichtbindende Wechselwirkungen	204
V.c.i) Parameter der Dispersions- und Überlappwechselwirkungen	204
V.c.ii) Parameter der Coulomb-Wechselwirkung.....	224
V.c.iii) Wasserstoffbrückenbindungen	235
V.d) Bindende Wechselwirkungen.....	236
V.d.i) Bindungs- und Valenzwinkelparameter.....	236
V.d.ii) Torsionsparameter	242
V.e) Semiempirische Verfahren der Quantenchemie.....	242
V.e.i) Vergleich einiger semiempirischer Methoden.....	245
V.e.ii) Beispiele zur Anwendung quantenchemischer Parametrisierung	248
V.f) Literatur.....	252
VI. Langreichweitige Wechselwirkungen	259
VI.a) Kontinuumkorrekturen für zentrosymmetrische Wechselwirkungen bei großen Abständen.....	259
VI.b) Einige Anmerkungen zur Paarkorrelationsfunktion g_2	267
VI.c) Die Behandlung von Coulomb-Wechselwirkungen	270
VI.c.i) Die Methode der neutralen Atomgruppen.....	271
VI.c.ii) Die Doppelradialmethode	277
VI.c.iii) Ionische Lösungen - Kontinuummethode.....	279
VI.c.iv) Ionenkristalle - Die Ewald-Methode.....	283
VI.c.v) Weitere Methoden.....	296
VI.d) Literatur.....	297

VII. Monte Carlo-Methoden	300
VII.a) Erzeugung von Zufallszahlen	302
VII.b) Monte Carlo-Integration	304
VII.c) Markov-Ketten und der Metropolis-Algorithmus.....	307
VII.d) Der Metropolis-Algorithmus im NVT-Ensemble.....	316
VII.e) Simulation atomarer Systeme	318
VII.f) Simulation molekularer Systeme	320
VII.f.i) Starre Moleküle	320
VII.f.ii) Flexible Moleküle	323
VII.f.iii) Bewegung von Clustern	324
VII.g) Simulation von Systemen mit mehreren Komponenten.....	325
VII.h) Monte Carlo-Schritte im NPT -Ensemble	325
VII.i) Monte Carlo-Schritte im μVT -Ensemble	328
VII.j) Bias -Monte Carlo- und non -Boltzmann-sampling.....	332
VII.j.i) Preferential Sampling	334
VII.j.ii) Force-Bias-Monte Carlo	336
VII.j.iii) Virial-Bias-Monte Carlo.....	337
VII.j.iv) Cavity-Bias-Monte Carlo.....	337
VII.j.v) Configurational-Bias-Monte Carlo	338
VII.k) Monte Carlo-Methoden bei Makromolekülen.....	342
VII.l) Umbrella Sampling	345
VII.m) Lokale großkanonische Monte Carlo	346
VII.n) Das erweiterte (groß)kanonische Ensemble	346
VII.o) Die Gibbs-Ensemble-Monte Carlo	350
VII.o.i) Das erweiterte Gibbs-Ensemble	354
VII.p) Das semi-großkanonische Ensemble	356
VII.q) Molekulardynamik oder Monte Carlo?.....	358
VII.r) Literatur	359
VIII. Molekulare Konformation und Konfiguration bei T=0	363
VIII.a) Lokale Minimierung	364
VIII.a.i) Methoden ohne Ableitung der zu minimierenden Funktion.....	364
VIII.a.ii) Methoden mit Ableitung der zu minimierenden Funktion	366
VIII.b) Globale Minimierung - Durchmusterung des Konformations- bzw. Konfigurationsraums.....	368
VIII.b.i) Zufällig erzeugte Konformationen und der Umweg T>0.....	369
VIII.b.ii) Evolutions- bzw. genetische Algorithmen	370
VIII.b.iii) Distanzgeometrie	372
VIII.b.iv) Gittersuche und Suchbäume.....	375

VIII.b.v) Modulverfahren.....	376
VIII.b.vi) Diffusionsgleichungsmethode.....	378
VIII.b.vii) Energieeinbettung.....	381
VIII.b.viii) mean field-Methode	384
VIII.c) Literatur	385
IX. Aspekte der Modellierung Molekularer Systeme	388
IX.a) Druckberechnung in molekularen Systemen	388
IX.a.i) Atombezogene und molekülbezogene Berechnung des hydrosta- tischen Drucks.....	388
IX.a.ii) Druckberechnung in anisotropen molekularen Systemen	391
IX.a.iii) Abschließende Bemerkungen.....	400
IX.b) Polymermodellierung: Kraftfeld und Einzelmolekülkonformation.....	400
IX.b.i) Entkoppelte Monomere	402
IX.b.ii) Kurzreichweitige Kopplung: Transfermatrix-Methode und RIS- Approximation.....	410
IX.b.iii) Monte Carlo-Konstruktion von Polymerkonformationen.....	419
IX.b.iv) Berechnung des charakteristischen Verhältnis mit der Transfer- matrix-Methode	422
IX.b.v) Komplexere Architekturen und Lösungsmittelleffekte.....	429
IX.c) Polymermodellierung: Systeme mit langreichweitigen Wechselwirkun- gen.....	434
IX.c.i) Langevin-Dynamik	434
IX.d) Literatur.....	437
X. Mehr zur Analyse von Simulationstrajektorien	440
X.a) Strukturelle Ordnung	440
X.a.i) Struktur und Streuung.....	440
X.b) Zeitliche Korrelationen	451
X.c) Fehlerbetrachtungen.....	455
X.d) Literatur	460
XI. Spezielle Anwendungen	462
XI.a) Widom-Methode zur Messung des chemischen Potentials	462
XI.b) Thermodynamische Integration - die Kopplungsparameter-Methode.....	465
XI.c) Freie Solvatationsenthalpie	473
XI.d) Literatur.....	482
XII. Molekulare Dynamik von Nichtgleichgewichtsprozessen	486

XII.a) Einleitung.....	486
XII.b) Grundlagen zum Verständnis von Nichtgleichgewichts-zuständen	487
XII.c) Diffusion.....	495
XII.c.i) Grundlagen zur Diffusion	495
XII.c.ii) Modifizierte Bewegungsgleichungen.....	497
XII.c.iii) Schwache Kopplung an eine Geschwindigkeitsdifferenz.....	498
XII.d) Scherfluß	500
XII.d.i) Grundlagen zum Scherfluß	500
XII.d.ii) Modifizierte Randbedingungen nach Lees und Edwards.....	502
XII.d.iii) Der SLLOD-Algorithmus.....	506
XII.d.iii) Schwache Kopplung an eine Scherrate.....	510
XII.e) Wärmeleitung.....	513
XII.e.i) Grundlagen zur Wärmeleitung	513
XII.e.ii) Modifizierte Bewegungsgleichungen.....	514
XII.e.iii) Schwache Kopplung an einen Temperaturgradienten	515
XII.e.iii) Vorgabe des Wärmeflusses	517
XII.f) Weitere Methoden und Transportgrößen.....	520
XII.g) Warum NEMD?.....	521
XII.e) Literatur.....	522
XIII. Dichtefunktional-Molekulardynamik / Car-Parrinello Molekulardynamik	524
XIII.a) Motivation der Car-Parinello Methode.....	524
XIII.b) CP-Schema.....	524
XIII.b.i) Optimierung der elektronischen Struktur.....	525
□XIII.c) Molekulardynamik mit Hellmann-Feynman Kräften.....	527
XIII.d) Stabilität des CP-Algorithmus	529
XIII.e) Prinzipien der DFT im Rahmen der CP-MD.....	535
XIII.f) Beispiele zur Verwendung der CP-MD.....	542
XIII.g) Literatur.....	544
Anhang IA Zusammenfassung begleitender Lehrbücher und Artikel	547
Anhang IB Statistische Mechanik und Quantenkorrekturen	556
Anhang IIA Integratoren	559
Anhang IIB UNIX-Befehle	564
Anhang IIC Tricks zur beschleunigten Berechnung von Kraft und Energie	572

Anhang III.A Virialentwicklung	587
Anhang IV.A Modelle des flüssigen Wassers	589
Anhang V.A Adsorption molekularer Gase	620
Anhang V.B Quantenchemische Methoden	624
Anhang ED Tabellen experimenteller Daten	633

I. Einleitung

Prinzipiell sollten die Eigenschaften eines Materials vorhersagbar sein, sobald seine molekularen Bausteine bekannt sind. Die chemische Praxis jedoch sieht anders aus. Oft sind langwierige und teure Versuchsreihen im Labor notwendig, um zu verstehen, wie eine bestimmte Eigenschaft des Endproduktes durch die gezielte Veränderung der Molekülstruktur der Ausgangsstoffe erreicht werden kann. Daher ist jede neue Technik willkommen, die diesen Weg verkürzt. Schon heute verzichtet kaum ein größeres Unternehmen der chemischen oder pharmazeutischen Industrie auf den Einsatz von Computersimulationsmethoden bei der Entwicklung neuer bzw. der Verbesserung schon bekannter chemischer Grund- oder Wirkstoffe. Der Computereinsatz reicht dabei von der geschickten Kombination und Auswertung der Informationen umfangreicher chemischer Datenbasen bis hin zur Simulation chemisch-physikalischer Prozesse auf der Basis einzelner Moleküle - der Computerchemie.

Die Computerchemie basiert auf der Quantentheorie, die schon seit mehreren Jahrzehnten das methodische Rüstzeug zur exakten, voraussetzungslosen Berechnung der Struktur und der Dynamik molekularer Prozesse bereitstellt. Aber trotz der enormen Zunahme der Computerleistung, die sich in den vergangenen dreißig Jahren in einem ungebrochenen Trend etwa alle fünf Jahre verzehnfacht hat, sind solche voraussetzungslosen Rechnungen bis heute nur für relativ kleine Moleküle bzw. Molekül-Kluster realisierbar. Obwohl sich die maximale Systemgröße nicht genau festlegen lässt, da sie von der gewünschten Genauigkeit abhängt, müssen fast immer vereinfachende Modelle des interessierenden molekularen Systems konstruiert werden.

I.a) Die Hierarchie des Molekularen Modellierens

Unter Molekularem Modellieren (engl.: *molecular modeling*) versteht man die Modellierung der physikalisch-chemischen Eigenschaften eines Systems auf der molekularen Ebene. Der Begriff des Systems reicht dabei von einem einzelnen isolierten Molekül (z.B. ein einzelnes Wassermolekül) bis hin zur makroskopischen Gesamtheit von Molekülen (z.B. ein Becherglas voll Wasser). Im Molekularen Modellieren reichen momentan die praktischen Anwendungen bis zu Systemen aus maximal einigen tausend kleineren Molekülen mit insge-

samt etwa zehntausend Atomen ¹. Die Extrapolation von einigen tausend auf die typischerweise 10^{23} Moleküle des makroskopischen Systems ermöglicht dabei die statistische Physik ². Entsprechend reicht das Spektrum der Eigenschaften von der molekularen Elektronik bis hin zu den makroskopischen mechanisch-thermodynamisch-elektro-optischen Eigenschaften eines Materials.

Der Begriff der molekularen Ebene und die Berechenbarkeit der physikalisch-chemischen Eigenschaften hängt von der Stufe der Hierarchie des Molekularen Modellierens ab, auf der man sich befindet. Abbildung I.1 stellt die typischen Abstufungen dieser Hierarchie und ihrer Umgebung dar. Die elektronenmikroskopische Aufnahme (a) zeigt einen Knoten in einer Kevlarfaser [1]. Die elastischen Eigenschaften der Faser würde man auf dieser Größenskala typischerweise mit Hilfe der Elastizitätstheorie der Kontinua beschreiben (siehe z.B. [2]). Π ist hier die elastische Freie Energie in einem Volumen V , und die ε_{ij} sind die Elemente des Verzerrungstensors. Das Material selbst ist durch die elastischen Konstanten λ_{iklm} charakterisiert. Die molekulare Struktur ist dabei nicht erkennbar, und man würde auf

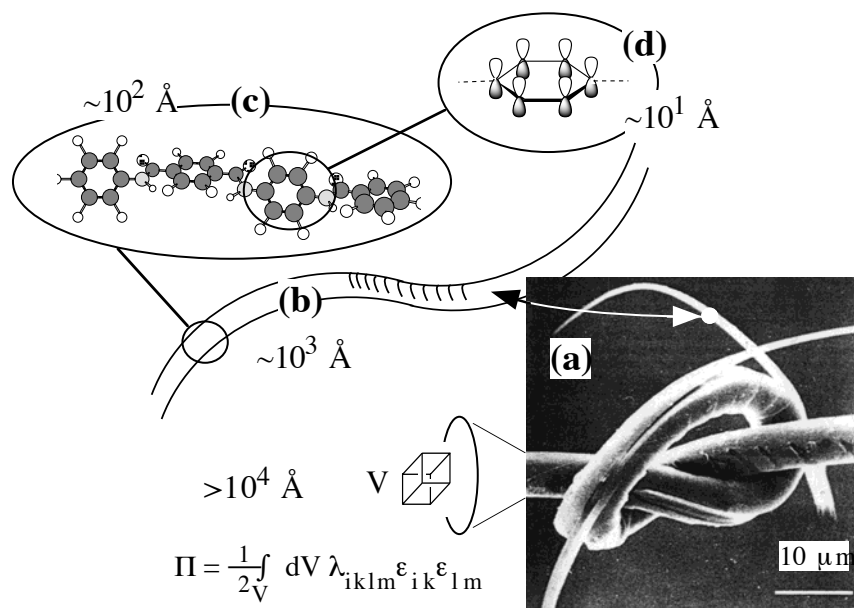


Abbildung I.1 Illustration der Hierarchie des Molekularen Modellierens.

¹ Diese momentanen "Normalbedingungen" für den "Workstation-Modellierer" wurden und werden in speziellen Fällen weit übertroffen. Beispielsweise wurden schon einfache Systeme mit über hundert Millionen Atomen simuliert!

² Es sei denn, dass sich die interessierende Eigenschaft eines Materials additiv aus den Beiträgen der einzelnen Moleküle ohne Wechselwirkung zusammensetzt, wie beispielsweise die Reißfestigkeit einer hochverstreckten Polymerfaser. Diese ist im wesentlichen die Summe der Reißfestigkeiten der einzelnen Molekülstränge.

dieser Stufe nicht vom Molekularen Modellieren reden. Auf der Stufe (b) -typische Dimensionen $\sim 10^3 \text{ \AA}$ - werden zumeist große Moleküle durch einfache geometrische Körper dargestellt. Bei Polymeren beispielsweise sind dies oft biegeelastische Schläuche oder auch Ketten mit zylindrischen Gliedern. Solche Modelle werden zur theoretischen Beschreibung des flüssigkristallinen Phasenverhaltens großer formanisotroper Moleküle in Lösung verwendet (siehe Abschnitt 28 in [3] oder auch das Beispiel in Abbildung IV.8.). Auch auf dieser Stufe ist die molekulare Struktur noch nicht aufgelöst. Daher kann man immer noch nicht von molekularen Modellen im eigentlichen Sinne sprechen. Erst auf der Stufe (c) -typische lineare Dimensionen modellierter Systeme $\sim 10^2 \text{ \AA}$ - werden die Atome und damit die molekulare Struktur explizit berücksichtigt. Die hier verwendeten Methoden beruhen auf phänomenologischen Beschreibungen der Wechselwirkungen zwischen und innerhalb molekularer Kerngerüste ohne explizite Berücksichtigung der Elektronen. Sie erlauben die Untersuchung struktureller und dynamischer Eigenschaften molekularer Systeme mit typischerweise einigen tausend Atomen im Nanosekundenbereich. Auf der Stufe (d) schließlich werden zumeist kleine Moleküle mit den Verfahren der Quantentheorie molekularer Vielelektronensysteme modelliert, die die elektronische und geometrische Struktur und Dynamik dieser Moleküle liefern. Die Abstufung in Abbildung I.1 ist allerdings nicht scharf. Vielmehr sind die verschiedenen Stufen der Vergrößerung durch vielfältige Hybridmethoden miteinander verwoben. Im folgenden werden wir uns (fast) ausnahmslos auf bzw. in der "unmittelbaren Umgebung" der Stufe (c) bewegen.

I.b) Molekulares Modellieren mit phänomenologischen Kraftfeldern

In der Polymerforschung beispielsweise hat man es einerseits mit sehr großen Molekülen (Makromolekülen) zu tun, andererseits ist der atomare Aufbau bestimmend für das spezifische Verhalten eines Polymerwerkstoffs. Viele Computersimulationen des Verhaltens polymerer Systeme sind daher auf der Stufe (c) der in Abbildung I.1 gezeigten Hierarchie angesiedelt, auf der die chemische Struktur zwar noch erkennbar aber schon stark vereinfacht ist. An die Stelle der exakten Quantentheorie der atomaren Wechselwirkungen treten sogenannte phänomenologische Kraftfelder. Diese Kraftfelder sind Kompromisse zwischen einer möglichst genauen Beschreibung der atomaren Wechselwirkungen einerseits und ihrer schnellen numerischen Berechenbarkeit andererseits. Kraftfeldmethoden gestatten es, die Wechselwirkung einzelner Atome bzw. Atomgruppen in einem großen System bestehend aus einigen tausend bis (in Ausnahmefällen!) einigen hunderttausend Atomen zu berücksichtigen.

Phänomenologische Kraftfelder setzen sich additiv aus den Wechselwirkungskräften innerhalb kleiner Atomgruppen zusammen, die in der Regel aus nur zwei bis vier Atomen bestehen. Diese Wechselwirkungen werden durch möglichst einfache mathematische Funktionen dargestellt. Letztere enthalten Parameter, mit deren Hilfe das Kraftfeld an experimentellen Meßergebnissen "geeicht" wird. Dies geschieht anhand sogenannter "Trainingsysteme", wie zum Beispiel den Monomerbausteinen aus denen die Polymere aufgebaut sind, die man modellieren möchte. Die oben genannte Eichung bedeutet, dass bestimmte physikalisch-chemische Eigenschaften der Monomere bzw. monomere analoger Moleküle, wie zum Beispiel deren Kristallstruktur, mit Hilfe des Kraftfelds berechnet und anschließend mit experimentellen Messungen verglichen werden. Weichen Theorie und Experiment voneinander ab, dann werden neue Berechnungen mit entsprechend korrigierten Kraftfeldparametern durchgeführt und erneut mit dem Experiment verglichen. Dieser Prozeß wird so lange wiederholt, bis die gewünschte Genauigkeit erreicht ist. Das Kraftfeld wird natürlich um so besser sein, je mehr Eigenschaften der Monomere in die Eichung mit einbezogen werden. Hat man es schließlich geschafft, dann lassen sich in der Regel alle molekularen Systeme modellieren, die sich aus den Trainings- oder ähnlichen Molekülen aufbauen. Momentan gibt es etwa ein Dutzend Kraftfelder für die breitere Anwendung, wobei der Schwerpunkt bei den Biomolekülen liegt. Ermöglicht durch die gestiegene Rechnerleistung verwendet man zunehmend auch quantenchemische Rechnungen anstelle experimenteller Messungen zur Kraftfeldparametrisierung. Der Trend geht dahin, die Stufen (c) und (d) der Hierarchie in Abbildung I.1 zu kombinieren. D.h., zuerst berechnet man die Kraftfeldparameter anhand der quantentheoretischen Behandlung kleiner Trainingsmoleküle. Anschließend werden die Eigenschaften großer Systeme mit dem so parametrisierten Kraftfeld simuliert.

Beim Molekularen Modellieren mit phänomenologischen Kraftfeldern wird in der Regel zwischen Molekularer Mechanik (engl.: *molecular mechanics*) und Molekularer Dynamik (engl.: *molecular dynamics*) unterschieden. Unter Molekularer Mechanik versteht man die Suche nach den energetisch günstigen bzw. der energetisch günstigsten Konformation oder auch Form eines Moleküls (vgl. Abbildung I.2). Dies ist wichtig, da die Konformation eines Moleküls seine physikalisch-chemischen Eigenschaften entscheidend mitbestimmt. Man denke in diesem Zusammenhang an die Faltung von großen Proteinmolekülen, die als

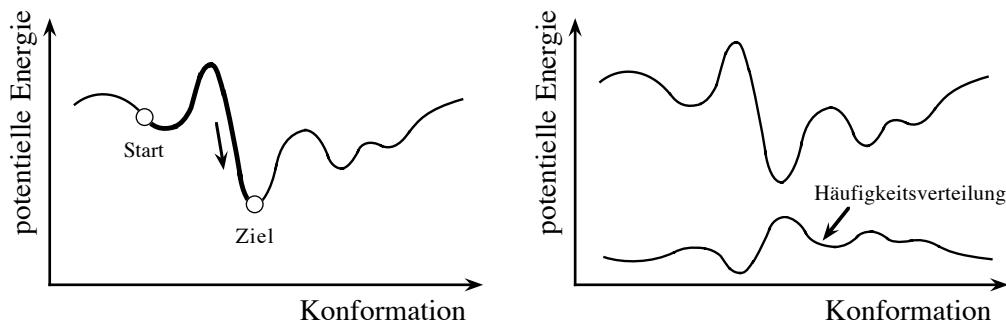


Abbildung I.2 Potentielle Energie eines Moleküls als Funktion seiner Konformation. Linke Seite: Molekulare Mechanik geht von einer Anfangskonformation (Start) aus und wendet einen Minimierungsalgorithmus (Pfeil) an, um die energetisch günstigste Konformation (Ziel) zu finden. Rechte Seite: Molekulare Dynamik durchmustert den Konformationsraum selbständig und liefert die dazugehörige Konformationsverteilung. Dabei müssen deren Maxima nicht mit den Minima der potentiellen Energie übereinstimmen - wie hier gezeigt - da eine energetisch günstige Konformation u.U. entropisch ungünstig ist.

Enzyme das Zusammenspiel vieler biochemischer Reaktionen regeln. Bis auf wenige Ausnahmen existieren jedoch derzeit lediglich Suchstrategien aber kein systematischer Algorithmus, der die energetisch günstigste Konformation eines großen Moleküls in akzeptabler Zeit findet. Bereits ein lineares Modellmakromolekül mit nur 10 verschiedenen Bindungen, von denen jede 3 verschiedene Orientierungen haben kann, hat $3^{10} = 59049$ Konformationen! Eine allgemeine Lösung dieses sogenannten Problems der vielen Minima ist bislang trotz großer Anstrengungen noch nicht gefunden worden. Insbesondere ist dieses Problem nicht auf phänomenologische Kraftfelder beschränkt, sondern tritt gleichermaßen bei quantentheoretischen Rechnungen auf.

Unter Molekularer Dynamik auf der anderen Seite versteht man im einfachsten Fall die numerische Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichungen

$$m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = F_i \quad (\text{I.1})$$

($i = 1, \dots, 3N$), auf dem Niveau der einzelnen N Atome, z.B. in der Form $x_i(t + \Delta t) = 2x_i(t) - x_i(t - \Delta t) + (\Delta t^2/m_i)F_i$. Hier ist x_i eine atomare Raumkoordinate, m_i die entsprechende atomare Masse, und F_i die zu x_i gehörende Komponente des Kraftfelds. Dieser sogenannte Verlet-Algorithmus erlaubt es dem Computer, die Position eines Atoms zum zukünftigen Zeitpunkt $t + \Delta t$ aus der gegenwärtigen und der vergangenen Position zu erzeugen. Im

Gegensatz zur Molekularen Mechanik durchsucht die Molekulardynamik-Methode den Konformationsraum selbständig und folgt dabei direkt den tatsächlichen Bewegungen der realen Moleküle (vgl. Abbildung I.2). Einige Anwendungsbeispiele dieser Methode werden wir am Ende dieses Kapitels vorstellen.

Eine Alternative zur Molekularen Dynamik sind Monte Carlo-Methoden. Wie der Name nahelegt, basieren diese Methoden auf der zufälligen Erzeugung neuer Atomkoordinaten und damit neuer Konformationen, die gemäß einem Entscheidungskriterium akzeptiert oder verworfen werden. Angenommen es sei $\Delta U_{kk'}$ der Unterschied in der potentiellen Energie des Systems beim Übergang von der Konfiguration k zur Konfiguration k' ³. Die Wahrscheinlichkeit $w_{kk'}$, mit der die neue Konfiguration k' akzeptiert wird, soll sich dann gemäß

$$w_{kk'} = \begin{cases} 1 & \text{wenn } \Delta U_{kk'} \leq 0 \\ \exp\left[-\frac{\Delta U_{kk'}}{k_B T}\right] & \text{wenn } \Delta U_{kk'} > 0 \end{cases} \quad (\text{I.2})$$

ergeben. D.h., für $\Delta U_{kk'} \leq 0$ wird die zufällig erzeugte, neue Konfiguration auf jeden Fall angenommen. Für $\Delta U_{kk'} > 0$ wird eine Zufallszahl ξ zwischen 0 und 1 gezogen, und die Konfiguration wird ebenfalls akzeptiert falls $\xi < w_{kk'}$ gilt. Bei Ablehnung wird die alte Konfiguration k angenommen. Dies ist die sogenannte Metropolis-Methode - der Prototyp der Monte Carlo-Methoden.

Der wesentliche Unterschied zwischen Molekularer Dynamik und Monte Carlo ist, dass Monte Carlo keine physikalischen Trajektorien erzeugt, d.h., Monte Carlo folgt nicht der tatsächlichen Bewegung der Atome. Dies hat den Vorteil, dass für einfach strukturierte Systeme⁴ der Konformations- bzw. Konfigurationsraum sehr viel schneller durchmustert werden kann. Insbesondere können hohe Energiebarrieren im Gegensatz zur Molekularen Dynamik effizient überwunden werden. Dadurch dass die Monte Carlo-Methode die Zeit nicht explizit enthält, liefert sie allerdings keine explizite dynamische Information. Außerdem bieten Monte Carlo-Methoden für Moleküle mit komplexer chemischer Architektur oder oft auch in dichten Systemen keinen signifikanten Geschwindigkeitsvorteil gegenüber der Molekularen

³ Chemiker und Physiker verstehen den Begriff Konfiguration unterschiedlich. Wir wollen im folgenden die physikalische Definition benutzen, wonach die Konfiguration eines atomaren bzw. molekularen Systems die räumliche Anordnung seiner Atome bzw. Moleküle zueinander bezeichnet.

⁴ Beispielsweise werden lineare Makromoleküle bzw. Polymere oft als Pfade entlang den Kanten bzw. Knoten eines kubischen Gitters dargestellt. Dabei sind ganze Atomgruppen in einer Kante bzw. einer Verbindungslinie zwischen zwei Knoten zusammengefasst.

Dynamik; sie sind aber gleichzeitig schwieriger zu implementieren. Obwohl hier das Schwergewicht auf der Molekularen Dynamik liegt, werden wir verschiedene Monte Carlo-Methoden vorstellen und immer dann hervorheben, wenn sie wirkliche Vorteile für explizite molekulare Systeme bieten.

Alle genannten Methoden unterliegen bei ihrer Anwendung auf reale molekulare Systeme ähnlichen Beschränkungen bezüglich der Systemgröße. Auf Workstation-Computern liegt diese derzeit zwischen etwa tausend bis zehntausend Atomen. Zum Vergleich: Das Verhältnis dieser Anzahl von Atomen zu den Atomen in einem 0.2l Glas Wasser entspricht in etwa dem Verhältnis der gleichen Wassermenge zur geschätzten Wassermenge aller Weltmeere! Auch das zugängliche Zeitfenster chemisch-physikalischer Phänomene ist beschränkt. Zur Zeit liegt diese Grenze bei einigen zehn Nanosekunden auf einer schnellen Workstation. Auch dazu ein Vergleich: Wenn eine Sekunde das Alter der Erde ist, dann entspricht eine Simulationszeit von zehn Nanosekunden etwa einem Menschenalter. Trotz dieser extrem kleinen Raum- und Zeitbereiche lässt sich das Verhalten vieler molekularer Prozesse auf dem Computer nachvollziehen.

Zur Beschreibung chemisch-physikalischer Phänomene, an denen eine sehr viel größere Anzahl von Atomen beteiligt ist oder die auf sehr viel längeren Zeitskalen ablaufen, müssen allerdings drastische Vergrößerungen bei den molekularen Modellen hingenommen werden. Eventuell ist man sogar gezwungen, zu gänzlich anderen Simulationsmethoden aus dem Bereich der Hydrodynamik oder der Elastizitätstheorie überzugehen. Große Erwartungen knüpfen sich daher an parallele Computerarchitekturen. Beispielsweise kann ein großes System in Subsysteme aufgeteilt werden, von denen jedes einem leistungsfähigen Prozessor zugeordnet ist ⁵.

I.c) Möglichkeiten und Grenzen von Kraftfeldmethoden

Wie steht es mit der Anwendbarkeit der klassischen Näherung bei Kraftfeldsimulationen bzw. wann werden Quanteneffekte wichtig? Betrachten wir ein System bestehend aus Teilchen ohne innere Freiheitsgrade. Intuitiv würde man erwarten, dass Quanteneffekte

⁵ Eine Bemerkung zum parallelen Rechnen: Abgesehen von ausgesuchten Systemen und "Rekordversuchen" bezüglich der Anzahl der Atome, haben sich Parallelrechner z.Zt. noch nicht durchgesetzt. Für den "Hausgebrauch" sind sie noch nicht auf breiter Basis verfügbar, und eine andere Variante des Parallelrechnens ist häufig von größerer Bedeutung. In der Regel wird ein kleines System bei unterschiedlichen thermodynamischen Bedingungen und mit unterschiedlichen Parametern parallel auf unabhängigen Prozessoren gerechnet.

wichtig werden, wenn die Materie- oder DeBroglie-Wellenlänge h/p , wobei p der Teilchenimpuls $p = mv$ ist, in den Bereich der Teilchengröße σ bzw. einer charakteristischen Länge des Wechselwirkungspotentials oder in den Bereich des mittleren Teilchenabstands kommt. Approximieren wir die Teilchengeschwindigkeit v durch die mittlere thermische Geschwindigkeit $\sim \sqrt{k_B T/m}$, dann erhalten wir die entsprechenden Kriterien

$$\frac{h}{\sqrt{m k_B T}} \ll \begin{cases} \text{charakteristische Länge der Wechselwirkung} \\ \text{mittlerer Teilchenabstand} \end{cases} \quad (\text{I.3})$$

Beide Kriterien sollten also bei genügend hohen Temperaturen und Teilchenmassen erfüllt sein. Was dies bedeutet, werden wir zwar noch genauer beleuchten, aber in den meisten uns hier interessierenden Fällen können entsprechende Quantenkorrekturen mit gutem Gewissen vernachlässigt werden. Beispielsweise kann man für harte Kugeln mit dem Durchmesser σ zeigen, dass in der führenden Quantenkorrektur σ durch $\sigma + \Lambda_T/8$ ersetzt werden muss (vgl. Abschnitt 2.9 in [4]), wobei $\Lambda_T = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ die thermische Wellenlänge ist. Wenn wir dies einmal auf Methan übertragen, das leichteste Molekül, das wir hier behandeln werden, dann gilt bei Raumtemperatur $\Lambda_T = 0.25 \text{ \AA}$, wohingegen das dazugehörige σ ca. 15mal größer ist! Tatsächlich zeigt sich für Methan oder andere kleine Moleküle, dass ihr thermodynamisches Verhalten keine Quantenkorrekturen nötig macht⁶. Dies kann man z.B. anhand des zweiten Virialkoeffizienten in Abbildung I.3 sehen. Nur der leichte Wasserstoff und Helium weichen signifikant vom klassischen Verhalten ab.

Kehren wir aber noch einmal kurz zur Bewegung eines einzelnen quantenmechanischen Teilchens in einem Potential $U(x)$ zurück. Für diesen Fall stellt das Ehrenfestsche Theorem [5,6]

$$m \frac{d^2}{dt^2} \bar{x} = - \left(\frac{dU(x)}{dx} \right) \quad (\text{I.4})$$

das quantenmechanische Analogon der Newtonschen Bewegungsgleichung dar, wobei die hier benutzte eindimensionale Form sich ohne weiteres auf den dreidimensionalen Fall erweitern lässt. Die Balken zeigen an, dass es sich um quantenmechanische Erwartungswerte der dazugehörigen Größen handelt. Sie sollten nicht mit den klassischen statistisch-thermody-

⁶ Insbesondere können solche "Größeneffekte" bei der Parametrisierung der klassischen Wechselwirkungspotentiale weitgehend mit einbezogen werden.

namischen Mittelwerten $\langle \dots \rangle$ verwechselt werden, wie wir sie später verwenden. In Referenz [5] §34 ist gezeigt, dass (I.4) folgendermaßen entwickelt werden kann

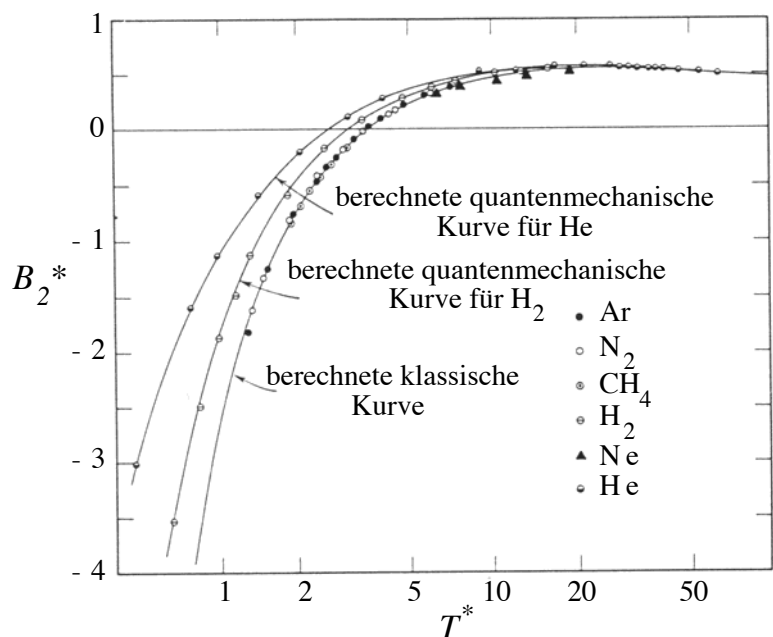


Abbildung I.3 Der reduzierte zweite Virialkoeffizient $B_2^* = B_2 / (2\pi\sigma^3 / 3)$ als Funktion der reduzierten Temperatur T^* berechnet für das Lennard-Jones-Wechselwirkungspotential. Die aus Referenz [7] entnommene Abbildung 3.6-1 zeigt, dass sich außer *He* und *H₂* alle berücksichtigten Moleküle klassisch beschreiben lassen. Sowohl auf das Lennard-Jones-Potential als auch auf den zweiten Virialkoeffizienten werden wir später noch eingehen.

$$m \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} = - \left(\overline{\frac{dU(x)}{dx}} \right) = - \frac{dU(\bar{x})}{d\bar{x}} - \frac{1}{2} \frac{d^3 U(\bar{x})}{d\bar{x}^3} \overline{\Delta x^2} - \dots \quad (\text{I.5})$$

Die Abweichung von der klassischen Bewegungsgleichung des Schwerpunkts erscheint im wesentlichen als Korrektur zum Potential. Wenn sich dabei $U(x)$ hinreichend langsam ändert und $\overline{\Delta x^2}$ hinreichend klein ist ⁷, dann folgt, dass der Erwartungswert von x den klassischen Bewegungsgleichungen genügt. Insbesondere folgt, dass für Potentiale der Form $U(x) = c_0 + c_1 x + c_2 x^2$, wobei die c_i Konstanten sind, die Bewegung des Schwerpunkts des Wellenpakets genau mit seiner klassischen Bewegung übereinstimmt (d.h., für die freie Bewegung,

⁷ Angewandt auf ein Gas können wir z.B. die Wurzel aus dem mittleren Schwankungsquadrat durch die thermische Wellenlänge abschätzen, d.h., im Mittel gilt $(\Delta x^2)^{1/2} \approx c \Lambda_T$ mit $c = (24\pi)^{-1/2}$ (vgl. Anhang I.B).

die Bewegung im homogenen Feld und die Bewegung im harmonischen Potential). Man beachte aber, dass gleichzeitig für den Erwartungswert der kinetischen Energie K gilt $\overline{K} = \overline{p^2}/(2m) = \overline{p^2}/(2m) + \overline{\Delta p^2}/(2m)$. Da mit der Heisenbergschen Unschärferelation $\overline{\Delta p^2} \geq h^2/(4\overline{\Delta x^2})$ folgt, kann die kinetische Energie trotzdem mit signifikanten Quantenkorrekturen belastet sein. Dies lässt sich wie folgt zusammenfassen [5]: Der Übergang von der quantenmechanischen zur klassischen Beschreibung erfolgt bei langsam veränderlichen Feldern und bei hohen kinetischen Energien (bzw. Temperaturen). Für ein beliebiges System wird es uns aber a priori nicht möglich sein anzugeben, wo genau die Grenze liegt. Aber als gute Regel kann man davon ausgehen, dass (a) nur die klassische Beschreibung von H_2 bzw. He signifikante Quantenkorrekturen aufweist, und dass (b) bei sehr niedrigen Temperaturen ($T < 10K$) grundsätzlich Vorsicht geboten ist.

Für die klassische Behandlung der Struktur und Dynamik molekularer Systeme mit inneren Freiheitsgraden ist deren Anregung von Bedeutung. D.h., sind die Freiheitsgrade überhaupt bzw. hoch genug angeregt? Man denke beispielsweise an den Verlauf der spezifischen Wärme eines Festkörpers, die erst oberhalb einer charakteristischen Temperatur, z.B. der Debye-Temperatur im Debye-Modell, der klassischen Beschreibung genügt. Hier sind durchaus höhere Temperaturen (als 10K) notwendig! Ein weiterer überaus wichtiger Aspekt im Zusammenhang mit molekularen Systemen sind chemische Reaktionen. Sie lassen sich in der Regel nur dann mit phänomenologischen Kraftfeldern beschreiben, wenn sie auf einer einzigen Potentialhyperfläche ablaufen ⁸.

Bemerkungen zur Systemgröße:

Wenn man einmal von der konzeptionellen Einfachheit der klassischen Beschreibung absieht, dann besteht die Hauptmotivation für Kraftfeldsimulationen in der Möglichkeit "große" Systeme zu modellieren. Trotzdem beschränkt sich die routinemäßige Anwendbarkeit der Molekularen Mechanik oder der Molekularen Dynamik bzw. molekularen Monte Carlo auf einer schnellen Workstation typischerweise auf die Längenskala $< 100 \text{ \AA}$. Größenordnungsmäßig bedeutet dies $< 10^4$ (Pseudo-)atome, wobei Pseudoatome z.B. CH_3 -Gruppen sind, die zu einem einzigen effektiven Atom (engl.: *united atom*) zusammengefasst werden. Um das zu verstehen, muss man bedenken, dass bei jeder Energie- bzw. Kraftberechnung die

⁸ Auf eine alternative Methode werden wir in Kapitel XIII eingehen. Eine Reihe nützlicher Literaturhinweise zu Computersimulationen im Zusammenhang mit quantenmechanischen Methoden ist in Abschnitt 5 in Referenz [8] angegeben.

Wechselwirkung eines Atoms i mit allen anderen $N - 1$ Atomen im System berechnet wird - im Prinzip ein Aufwand der Größenordnung N^2 ⁹. Üblicherweise führt man bei kurzreichweitigen Wechselwirkungen einen Abschneideradius r_{cut} ein. D.h., die Wechselwirkungen für größere Abstände werden vernachlässigt. Dadurch wird die Zahl N_{nb} der den Rechenaufwand dominierenden, nichtbindenden Paare stark reduziert¹⁰. Anstatt mit $N - 1$ Atomen wechselwirkt Atom i nur noch mit ungefähr $N V_{cut} / V$ Atomen seiner Umgebung, so dass

$$N_{nb} \approx \frac{N^2}{2} \frac{V_{cut}}{V} \quad (\text{I.6})$$

gilt. Hierbei ist $V = L^3$ ein würfelförmiges Volumen, in dem sich das simulierte System befindet, und V_{cut} ist das Volumen der Abschneidekugel¹¹. Dazu ein Zahlenbeispiel: Es sei $N \sim 2500 - 5000$, $r_{cut} \sim 8 \text{ \AA}$ (im allgemeinen entscheidet hier natürlich die Stärke und Reichweite der Wechselwirkungen) und $L \sim 32 - 40 \text{ \AA}$. Damit folgt $N_{nb} \sim 4 - 8 \cdot 10^5$.

Ob eine bestimmte Anzahl von Wechselwirkungen noch vernünftig berechenbar ist oder nicht, hängt davon ab, wie oft die Berechnung der Wechselwirkungen wiederholt werden muss. Im Fall der Molekularen Mechanik bedeutet dies: Wie viele Schritte (Kraftfeldberechnungen) benötigt der verwendete Suchalgorithmus, um von der Ausgangskonformation oder -konfiguration das globale Energieminimum bzw. seine Umgebung lokaler Minima zu explorieren. Dagegen gilt im Fall der Molekularen Dynamik: Wie lang muss die Trajektorie sein, um aus ihr mit Hilfe der Statistischen Mechanik sinnvolle Mittelwerte der interessierenden Größe zu berechnen. Im Gegensatz zur Molekularen Mechanik bzw. mole-

⁹ Wir gehen bei dieser Betrachtung von der paarweisen Additivität der Wechselwirkungen aus.

¹⁰ Unter nichtbindenden Paaren verstehen wir hier Atompaare, deren Atome entweder zu zwei unterschiedlichen Molekülen gehören oder durch mindestens drei kovalente Bindungen voneinander getrennt sind.

¹¹ Mit $N \propto V$ gilt offensichtlich $N_{nb} \propto N$. Somit ist der Rechenaufwand nurmehr proportional zu N . Folgender Einwand verdient aber eine kurze Bemerkung. Das Aufstellen der sogenannten Nachbarliste, die die Information enthält, welche Atome j innerhalb der Abschneidekugel von i liegen, ist insgesamt -also für alle i - wieder eine Angelegenheit der Größenordnung N^2 . Die Berechnung dieser Liste würde also im Grenzfall sehr großer N dominieren! Aber auch hier gibt es einen Trick, der den Rechenaufwand auf die Größenordnung N reduziert.

Wie wir noch sehen werden, erhöht sich der Aufwand bei langreichweitigen Wechselwirkungen von der Größenordnung N auf $N \ln N$. Zum Vergleich sei aber erwähnt, dass der Rechenaufwand von semiempirischen, quantenmechanischen Methoden mit dem Quadrat bzw. der dritten Potenz der Orbitale wächst und bei *ab initio* Methoden sogar mit der vierten Potenz ansteigt. Kraftfeldberechnungen sind also immer um mehrere Größenordnungen schneller als entsprechende quantenmechanische Rechnungen.

kularen Monte Carlo kann man zur Zeitskala der Molekularen Dynamik einige grundsätzliche Bemerkungen machen.

Bemerkungen zur Zeitskala in Molekulardynamik-Simulationen:

Die Zeitskala der Molekularen Dynamik wird weitgehend durch den elementaren Zeitschritt Δt bestimmt, der bei der numerischen Lösung der Bewegungsgleichungen verwendet wird. Um die Bewegung der Atome auflösen zu können, muss Δt wesentlich kleiner sein als das Inverse der höchsten Frequenz im System.

Betrachten wir dazu ein System aus gleichen Teilchen ohne innere Freiheitsgrade, die über Lennard-Jones-Potentiale miteinander wechselwirken. Das Lennard-Jones-Potential hat die Form

$$u_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{I.7})$$

die in Abbildung I.4 dargestellt ist. Auf seine Rolle bei der Beschreibung von intra- und intermolekularen Wechselwirkungen wollen wir an dieser Stelle nicht eingehen. Sie wird später behandelt werden. Wir sind vielmehr an der typischen Zeitskala interessiert, auf der

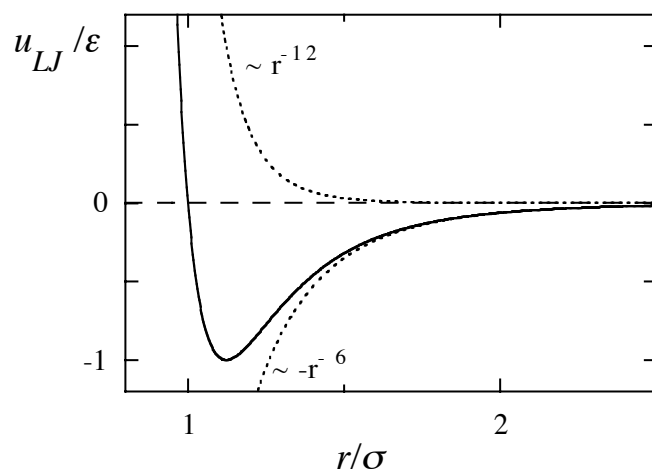


Abbildung I.4 Das Lennard-Jones-Potential und seine "Bestandteile" (gestrichelte Linien).

Man beachte, dass der abstoßende Teil des Lennard-Jones-Potentials schon bei $r/\sigma \sim 1.5$ abgeklungen ist.

die Lennard-Jones-Teilchen bzw. Atome miteinander wechselwirken. Dazu betrachten wir ihre Newtonschen Bewegungsgleichungen

$$m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = - \frac{d}{d\vec{r}_i} \sum_{j < k}^N u_{LJ}(r_{jk}) \quad (\text{I.8})$$

wobei $r_{jk} = |\vec{r}_j - \vec{r}_k|$ ist. Mit Hilfe der dimensionslosen Größen $\vec{r}'_i = \vec{r}_i / \sigma$, $t' = t / \tau$ und $u'_{LJ} = u_{LJ} / \varepsilon$ ergibt sich

$$\frac{m\sigma^2}{\tau^2 \varepsilon} \frac{d^2 \vec{r}'_i}{dt'^2} = - \frac{d}{d\vec{r}'_i} \sum_{j < k}^N u'_{LJ}(r'_{jk}) \quad (\text{I.9})$$

Setzen wir den Vorfaktor in Gleichung (I.9) gleich eins, dann erhalten wir die charakteristische Lennard-Jones-Zeit

$$\tau_{LJ} = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\varepsilon}} \quad (\text{I.10})$$

Einige Werte für τ_{LJ} sind in Tabelle I.1 angegeben. Offensichtlich liegen für Edelgasatome

	m / amu	$\varepsilon / k_B / K$	$\sigma / \text{\AA}$	τ_{LJ} / ps
<i>Ne</i>	20.18	34.9	2.78	2.3
<i>Xe</i>	13.30	221.0	4.10	3.5
<i>N₂</i>	28.01	95.1	3.70	2.2
<i>O₂</i>	32.00	118.0	3.46	2.0
<i>CH₄</i>	16.00	148.2	3.82	1.4
<i>CO₂</i>	44.00	189.0	4.49	2.4

Tabelle I.1 Charakteristische Lennard-Jones-Zeiten τ_{LJ} einiger atomarer und molekularer Systeme ($1ps = 10^{-12}s$). Die Parameter ε und σ sind der Referenz [7] entnommen.

bzw. kleine Moleküle die charakteristischen Zeiten zwischen einer bis mehreren Picosekunden. Folglich sollte der Zeitschritt Δt signifikant kleiner sein. In der Praxis findet man häufig Werte für $\Delta t / \tau_{LJ}$ zwischen 0.01 und 0.001.

Zu beachten ist, dass bei einer Kollision von Lennard-Jones-Teilchen die Integration auch im Bereich der steilen Abstoßung noch präzise sein soll. Dabei spielt die Temperatur eine Rolle, obwohl Gleichung (I.10) temperaturunabhängig ist, denn die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen und damit der Weg, den sie pro Zeitschritt zurücklegen, ist temperaturabhängig. D.h., ein zu großer Zeitschritt bei hoher Temperatur kann dazu führen, dass sich zwei kollidierende Teilchen innerhalb eines Schritts zu nahe kommen. Wenn wir der Einfachheit halber annehmen, dass wir ein verdünntes Gas betrachten, in dem sich die Teilchen mit der thermischen Geschwindigkeit

$$v_T \sim \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \quad (\text{I.11})$$

bewegen, dann können wir die charakteristische Lennard-Jones-Zeit für diesen Fall durch

$$\tau_{LJ} \sim \frac{\sigma}{v_T} \sim \sqrt{\frac{m \sigma^2}{k_B T}} \quad (\text{I.12})$$

abschätzen. Diese Beziehung ist fast identisch mit (I.10); nur ε ist durch $k_B T$ ersetzt. D.h., wenn $\varepsilon \ll k_B T$ gilt, müssen wir die Temperatur bei der Wahl von Δt berücksichtigen.

Betrachten wir jetzt noch den Fall der Rotation eines starren, hantelförmigen Moleküls (hier: zweiatomiges Molekül) ohne Wechselwirkung (z.B. in der verdünnten Gasphase). Wir können ein $\tau_{rot} = 2\pi/\omega$ abschätzen, indem wir die rotations-kinetische Energie $I\omega^2/2$ mit der mittleren thermischen Energie pro Freiheitsgrad $k_B T/2$ gleichsetzen, wobei $I = \mu r_o^2$ das dazugehörige Trägheitsmoment, μ die reduzierte Masse und r_o der Schwerpunktsabstand der Atome ist. Daraus folgt

$$\tau_{rot} = 2\pi \sqrt{\frac{\mu r_o^2}{k_B T}} \quad (\text{I.13})$$

Für das Beispiel Stickstoff mit $\mu \approx 14 amu$ und $r_o \approx 1.1 \text{ \AA}$ (im Grundzustand) bei $T = 300 K$ erhalten wir $\tau_{rot} \approx 1.6 ps$, also wieder einen Wert im Bereich von Picosekunden.

Als nächstes wollen wir molekulare Systeme mit inneren Freiheitsgraden betrachten, und zwar Streck- und Deformationsschwingungen, d.h., Valenzschwingungen und Valenzwinkelschwingungen. Hier lässt sich eine charakteristische Vibrationszeit über die Beziehung

$$\tau_{vib} = \frac{1}{\tilde{\nu}c} \quad (\text{I.14})$$

einführen, wobei $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl der Schwingung und c die Lichtgeschwindigkeit ist. Verdeutlichen wir uns die resultierenden Zeiten anhand einiger in Tabelle I.2 zusammengefasster Beispiele aus Referenz [9]. Wir müssen also Δt gegenüber dem

	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\tau_{vib} / 10^{-2} \text{ ps}$
<i>Kohlenwasserstoffe</i>		
<i>C - H</i> <i>Streckschwingungen</i>	2850 - 2960	1.17 - 1.13
<i>C - H</i> <i>Deformationsschwingungen</i>	1340 - 1465	2.49 - 2.28
<i>C - C</i> <i>Streckschwingungen</i>	700 - 1250	4.77 - 2.67
<i>C = C</i> <i>Streckschwingungen</i>	1620 - 1680	2.06 - 1.99
<i>Wasser</i>		
ν_1	3652	0.91
ν_2	1595	2.09
ν_3	3756	0.89

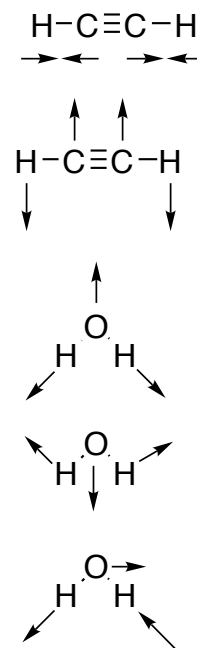


Tabelle I.2 Charakteristische Vibrationszeiten τ_{vib} . Die Werte für die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ sind Referenz [9] entnommen (siehe auch Tabelle 18-2 im Atkins). Anmerkung: Bei Zimmertemperatur ist $k_B T / (hc) \approx 200 \text{ cm}^{-1}$. Gemäß der Boltzmann-Verteilung liegen daher fast alle Moleküle im Vibrationsgrundzustand vor. Rechts oben: Beispiel einer Streck- (bzw. Valenz-) und einer Deformationsschwingung des Acetylen. Rechts unten: Die Normalschwingungen ν_1 (oben), ν_2 und ν_3 (unten) des Wassermoleküls.

Lennard-Jones-System reduzieren. In der Praxis findet man häufig $\Delta t = 0.1 - 0.5 \text{ fs}$ ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). Dies ist natürlich, wie wir eben gesehen haben, von der chemischen Struktur des Systems abhängt. D.h., jeder Modellierer muss sich vor Beginn einer Simulation über die Frequenzen in seinem System im Klaren sein.

Es gibt allerdings Methoden, mit denen man die eben angeführten hohen Frequenzen einfriert und damit den Zeitschritt vergrößern kann. Dabei wird vorausgesetzt, dass die interessierende Eigenschaft nicht signifikant beeinflusst wird. Eine weitere Möglichkeit die Simulationszeitskala zu erweitern, ist die Integration der Bewegungsgleichungen mit jeweils un-

terschiedlichen Zeitschritten für hohe und niedrige Frequenzen. Auf beide Methoden werden wir noch eingehen. Trotzdem ist die Diskrepanz zwischen der Kürze des Zeitschritts und den sehr viel längeren Zeiten, auf denen die interessierenden Phänomene ablaufen, eine der stärksten Beschränkungen für die Molekulare Dynamik. Eine einfache Illustration dieses Aspekts gibt Abbildung I.5. Die Bildfolge aus einer Molekulardynamik-Simulation zeigt instantane Konformationen eines Oligomers des isotaktischen Vinylimidazols in Wasser. Es

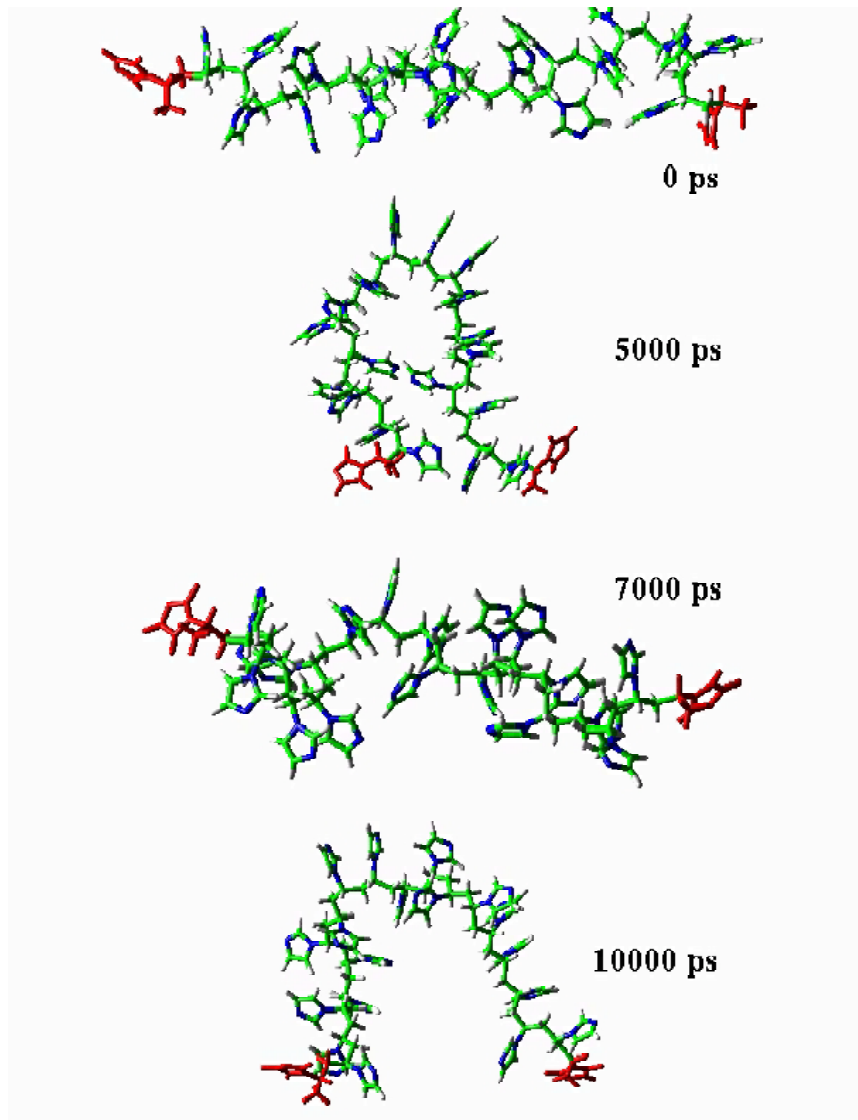


Abbildung I.5 Zeitliche Reihenfolge instantaner Konformationen eines isotaktischen Vinylimidazololigomers bestehend aus 20 Monomereinheiten in Wasser. Die Konformationen entstammen einer Molekulardynamik-Simulation bei Raumtemperatur [10], wobei die Wassermoleküle hier nicht gezeigt sind. Zur Verdeutlichung sind die endständigen Monomere des Oligomers eingefärbt.

ist gut zu erkennen, wie langsam -im Vergleich zum Integrationszeitschritt von $2 \cdot 10^{-3} ps$ - die globalen Konformationsänderungen des Oligomers sind, die im Nanosekundenbereich liegen.

Bevor wir das Thema vorerst verlassen, wollen wir noch eine weitere für die dynamische Simulation wichtige Zeitskala erwähnen. Sie wird durch die Schallgeschwindigkeit c (nicht zu verwechseln mit der Lichtgeschwindigkeit!) sowie durch die lineare Ausdehnung L des Simulationsvolumens bestimmt. Wie oben bereits erwähnt wurde, wird die Molekulare Dynamik in der Regel auf Systeme angewandt, die in einem kleinen Volumen $V = L^3$, der Simulationsschachtel, eingeschlossen sind. Um störende Randeffekte aufgrund von harten Wänden zu vermeiden, benutzt man sogenannte periodische Randbedingungen. D.h., dass simulierte System ist auf allen Seiten von seinen identischen Bildern umgeben. So wird beispielsweise ein und dieselbe Schallwelle den Ort ihrer Entstehung u.U. mehrmals passieren, bevor sie abgeklungen ist. Dieser unphysikalische Effekt kann ebenso unphysikalische Artefakte hervorrufen, die durch die Zeit $\tau_{PRB} = L/c$ charakterisiert sind, d.h., die Zeit die eine Schallwelle zur Durchquerung der Simulationsschachtel benötigt. In gasförmigen, flüssigen und festen isotropen Medien sind die Schallgeschwindigkeiten durch die folgenden Formeln gegeben

$$c_{gas} = \sqrt{\frac{P c_P}{\rho c_V}} \quad c_{flüssig} = \sqrt{\frac{1}{\kappa_T \rho}} \quad c_{fest} = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (\text{I.15})$$

Hierbei ist P der Druck, c_P und c_V sind die isobare und die isochore Wärmekapazität, ρ ist die Dichte, κ_T ist die isotherme Kompressibilität, und E ist der Elastizitätsmodul. Im allgemeinen gilt $c_{gas} < c_{flüssig} < c_{fest}$. Für eine Lennard-Jones-Flüssigkeit aus $N = 108$ Teilchen mit der dimensionslosen Dichte $N\sigma^3/V = 0.72$ und der gleichfalls dimensionslosen Temperatur $k_B T/\epsilon = 1$ erhalten wir beispielsweise $\tau_{PRB}/\tau_{LJ} \approx 2$ ¹². Mit den Werten für Neon aus Tabelle I.1 ergibt dies $L \approx 15 \text{ \AA}$ und $\tau_{PRB} = 4.6 ps$.

Zusammenfassung:

Wann wird Molekulare Mechanik eingesetzt und wann Molekulare Dynamik ?

¹² Die isotherme Kompressibilität $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{dV}{dP} \right|_T = \frac{1}{\rho} \left. \frac{d\rho}{dP} \right|_T$ wurde hier aus der numerischen Ableitung der Isotherme in Abbildung III.4x bei $\rho^* = 0.72$ berechnet.

Molekulare Mechanik:

- Die interessierende Eigenschaft muss mit Kraftfeldern beschreibbar sein.
- Sie muss auf der zugänglichen Größenskala liegen (z. Zt. einige tausend Atome auf einer schnellen Workstation).
- Sie muss im wesentlichen von der potentiellen Energie und nur unwesentlich von der Entropie bestimmt sein.
- Sie muss von der Methode "auflösbar" sein: Entsprechend komplexe Kraftfelder lassen sich fasst beliebig genau parametrisieren. In der Regel allerdings liegt die zu erwartende Genauigkeit zwischen 1 bis 3% für die berechneten absoluten Größen (Differenzgrößen können daher mit sehr viel größeren Fehlern behaftet sein), und dies auch nur dann, wenn das Kraftfeld für die vorliegenden Systeme parametrisiert worden ist.

Molekulare Dynamik:

- Es gelten die gleichen Punkte wie bei der Molekularen Mechanik.
- Zusätzlich müssen die interessierenden Phänomene auf der zugänglichen Zeitskala beschreibbar sein (auf einer schnellen Workstation sind dies z. Zt. einige ns).

Was ist mit molekularen Monte Carlo-Methoden?

- Es gelten die gleichen Punkte wie bei der Molekularen Mechanik.
- Unter Umständen ergeben sich Geschwindigkeitsvorteile gegenüber der Molekularen Dynamik aufgrund der Möglichkeit "unphysikalischer" Bewegungen der Atome bzw. Moleküle. Komplexe molekulare Architekturen erschweren allerdings die Konstruktion effizienter Algorithmen.

I.d) Beispiele des Molekularen Modellierens mit Kraftfeldern

Moleküldarstellungen: Abbildung I.6 zeigt eine Simulationsschachtel in der ein Oligomer (20mer des syndiotaktischen Polyvinylpyrrolidons) in Wasser gelöst ist. Zusätzlich enthält die Schachtel 20 Ionenpaare Natriumbenzolsulfonat. Das Bild ist ein Schnappschuß aus der Anfangsphase ¹³ einer Molekulardynamik-Trajektorie. Es illustriert verschiedene Möglich-

¹³ D.h., dass System ist noch nicht im Gleichgewicht.

keiten, Moleküle zu visualisieren. Abbildung I.7 macht dies noch deutlicher: (a) Strukturformel von Polyvinylpyrrolidon; (b) das monomere analoge N-Methylpyrrolidon in der Strichdarstellung (engl.: *wire* bzw. *stick model*); (c) Ball und Strich-Darstellung (engl.: *ball and stick model*); (d) Röhrendarstellung (engl.: *tube model*); (e) Ball und Speichen-Darstellung (engl.: *ball and spoke model*); (f) Raumerfüllende bzw. CPK-Darstellung (engl.: *space filling* bzw. *CPK model*). Die Strichdarstellungen ermöglichen die Unterscheidung zwischen Einzel- bzw. Mehrfachbindungen. Dagegen liefert die CPK-Darstellung, benannt nach Corey, Pauling und Koltun, einen Eindruck vom tatsächlichen Raumbedarf eines Moleküls [11]. Die Größe einer Kugel entspricht dabei dem van der Waals-Radius, der im wesentlichen den repulsiven Anstieg des verwendeten Lennard-Jones-Potentials markiert (siehe unten für eine genauere Definition).

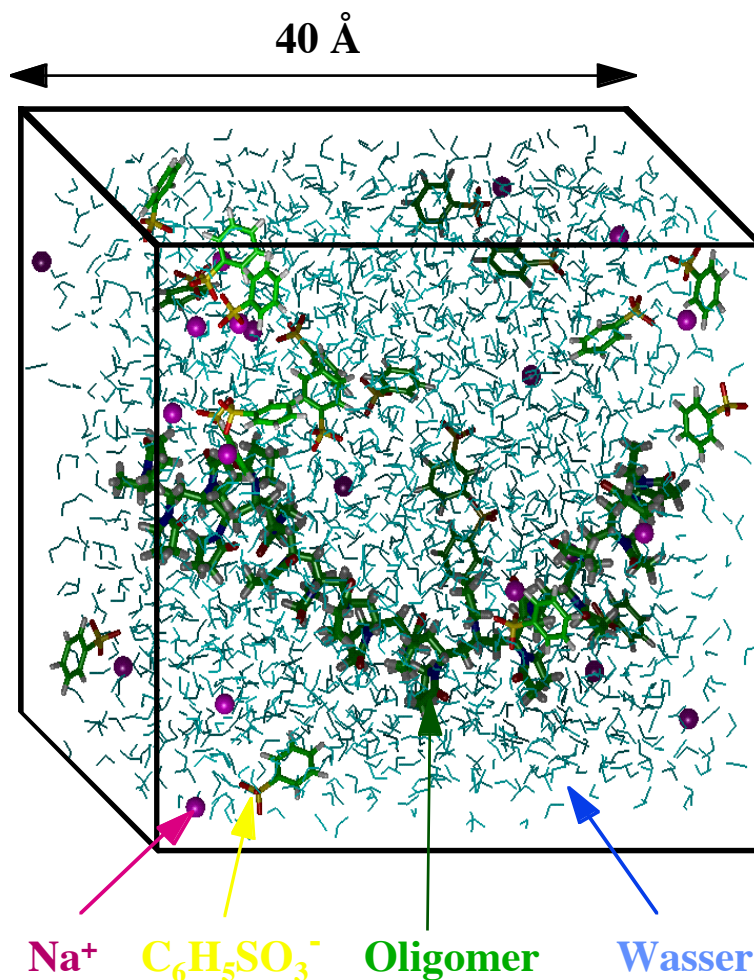


Abbildung I.6 Schnappschuß aus der Anfangsphase einer Molekulardynamik-Simulation [10]. Das System enthält ca. 7000 Atome. Entgegen der üblichen Konvention sind Kohlenstoffatome grün und Wasser einheitlich blau gefärbt.

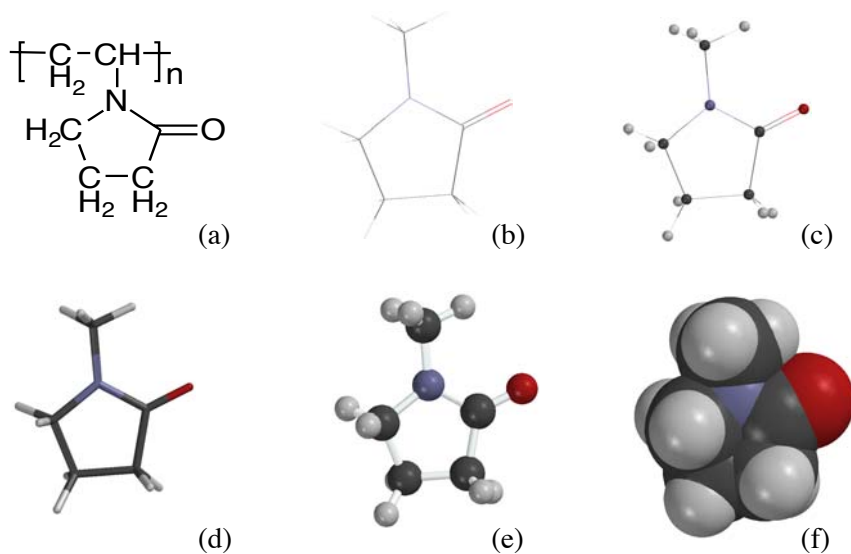


Abbildung I.7 Häufig verwendete Moleküldarstellungen.

Struktur einer Flüssigkeit mittels Molekularer Dynamik : Abbildung I.8 skizziert die typische Vorgehensweise und das Resultat einer Simulation, die die Modellierung der Struktur einer molekularen Flüssigkeit zum Ziel hatte. Als Maß für die Verlässlichkeit der Simulation wurde die Übereinstimmung der simulierten mit der gemessenen Winkelabhängigkeit der Röntgenstreuintensität herangezogen. Schritt (I) steht für die Umwandlung der molekularen Strukturformel von Salol in ein molekulares Modell. Intra- und intermolekulare Wechselwirkungen wurden dabei mit Hilfe eines Standardkraftfelds modelliert. Die Wasserstoffatome sind in der Abbildung nicht explizit gezeigt. Tatsächlich wurde in der Simulation das oben erwähnte *united atom*-Konzept verwendet. D.h., die Wasserstoffatome sind mit den Kohlenstoffatomen zu einem effektiven Wechselwirkungszentrum "verbacken". Schritt (II) steht für die anschließende Molekulardynamik-Simulation bei Normaldruck und 270K. Schritt (III) ist die Auswertung der Trajektorie. D.h., in diesem Fall wurde aus den Positionen der Atome die zeitlich gemittelte Winkelabhängigkeit der Röntgenstreuintensität errechnet (q ist der Betrag des Streuvektors) und mit dem experimentellen Ergebnis verglichen [12].

Polymerkonformation in der Schmelze : In diesem etwas komplizierteren Beispiel kombiniert der Modellierer die Molekulare Mechanik mit einem theoretischen Modell der Statistischen Physik. Abbildung I.9 skizziert einen Ausschnitt aus einem Vinylpolymer, d.h., ein

Kettenmolekül dessen Rückgrat aus $\begin{matrix} H & H \\ | & | \\ C-C \\ | & | \\ H & R \end{matrix}$ -Einheiten aufgebaut ist. In Abhängigkeit von R ergeben sich ganz unterschiedliche Materialeigenschaften. R=Wasserstoff ergibt

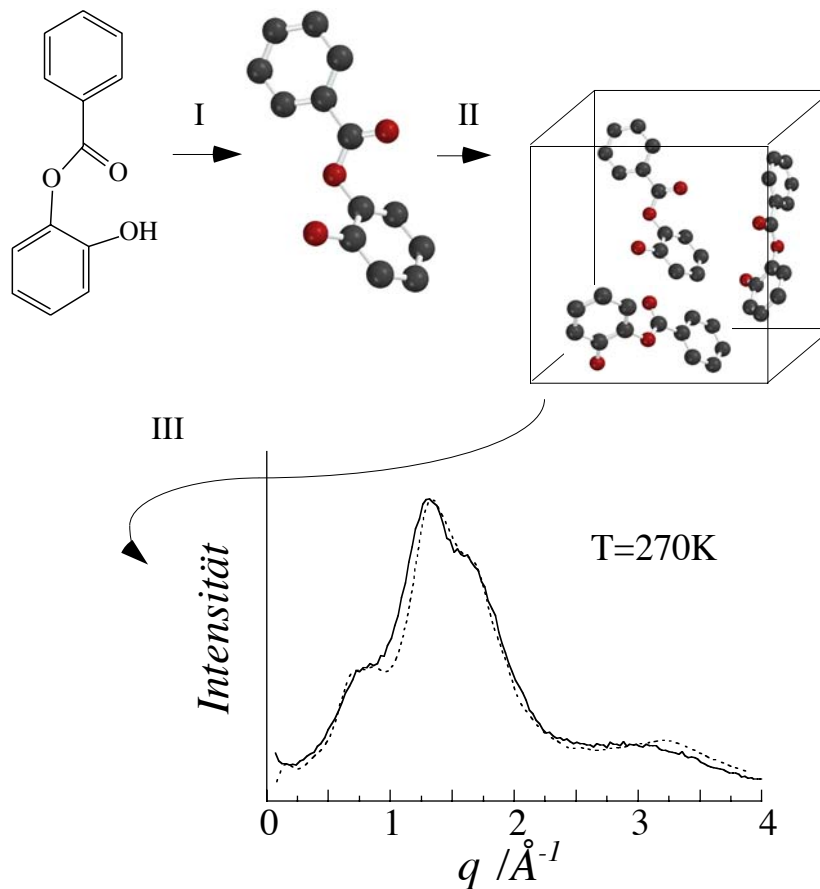


Abbildung I.8 Der Weg von der Strukturformel eines Moleküls am Beispiel von Salol zum Molekülmodell (I) (ohne H-Atome) mit anschließender Molekulardynamik-Simulation von 1000 Molekülen unter experimentellen Bedingungen (II). Die resultierende Winkelabhängigkeit der Röntgenstreuintensität (gestrichelte Linie) kann anschließend mit dem Experiment (durchgezogene Linie) verglichen werden (III).

Polyethylen, ein Material aus dem unsere Kunststoffeinkaufstüten hergestellt werden. R=Benzolring ergibt Polystyrol, ein Material aus dem beispielsweise Joghurtbecher hergestellt werden. R=Pyrrolidonring schließlich ergibt ein Polymer, das u.a. als Farbstoffübertragungsinhibitor in Waschmitteln eingesetzt wird. Das Verständnis der Eigenschaften dieser Materialien auf der molekularen Ebene beinhaltet nicht zuletzt das Konformationsverhalten der Polymere in verschiedenen Umgebungen. Experimentell ist das Konformationsverhalten wiederum über Streuexperimente zugänglich - oder aber mittels Computermodellierung! Das gezeigte Beispiel behandelt Polyethylen. Molekulare Mechanik liefert die Information, dass

sich Polyethylen in guter Approximation durch die in Abbildung I.9 gezeigte Hamilton-Funktion H beschreiben lässt¹⁴, wobei die Rückgrattorsionswinkel ϑ_i , die die Polymerkonformation bestimmen, auf drei diskrete Werte, die mit trans und gauche- bzw. gauche+ bezeichnet werden, beschränkt sind. Diese Werte sind gerade die Minima im gleichfalls gezeigten Torsionspotential $U^B(\vartheta_i)$ der Butan-Untereinheiten, aus denen das Polymer aufgebaut ist. Zusätzlich enthält die Hamilton-Funktion noch die Wechselwirkung $U^P(\vartheta_i, \vartheta_{i+1})$ zwischen den CH_2 -Gruppen an den entgegengesetzten

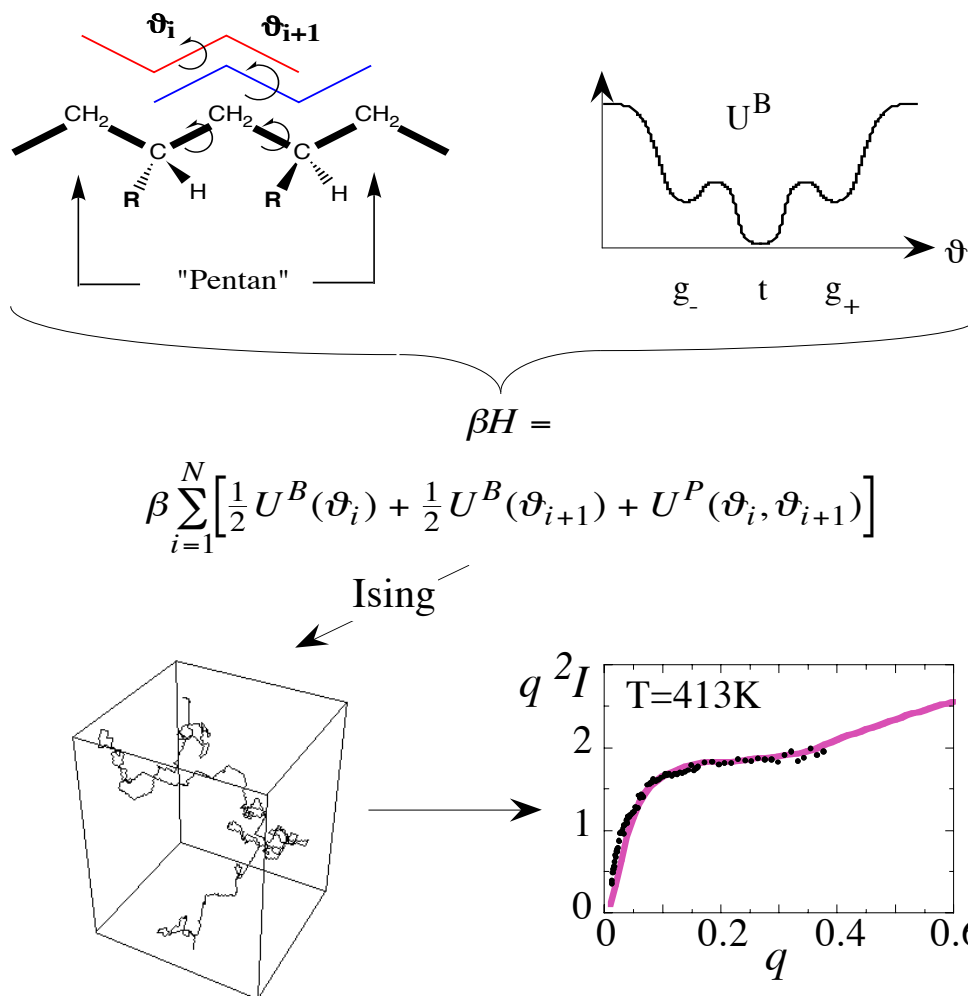


Abbildung I.9 Kombination von Molekularer Mechanik und Statistischer Physik liefert die Konformationen (unten links das Beispiel eines 1000mers) von Polyethylen in der Schmelze. Die berechnete Streuwinkelabhängigkeit der Röntgenintensität I (durchgezogene Linie) stimmt gut mit den Messungen (Punkte) überein.

¹⁴ β steht für $\beta=1/k_B T$.

Enden zweier benachbarter Butan-Untereinheiten ("Pentan"). Dies reicht aus, um die wichtigen Wechselwirkungen des Polyethylens in der Schmelze zu beschreiben. Die so erhaltene Hamilton-Funktion des Polyethylens ist in der Statistischen Mechanik gut bekannt. Sie beschreibt das eindimensionale Ising-Modell mit drei Einstellmöglichkeiten pro Spinvariable. Der Modellierer kann daher auf die umfangreiche Mathematik des Ising-Modells zurückgreifen, und u.a. die bedingte Wahrscheinlichkeit $p(\vartheta_i | \vartheta_{i+1})$ für aufeinander folgende Torsionswinkeleinstellungen berechnen. Letztere erlaubt ihm die Erzeugung von Polymerkonformationen in der Schmelze. Testen kann er diese Konformationen wieder anhand der berechneten Röntgenstreuintensitäten, die sehr schön mit dem Experiment [13] übereinstimmen.

Phasendiagramm von n-Alkanen: Dieses Beispiel illustriert die Anwendung von molekularen Simulationen auf das Phasenverhalten von n-Alkanen. Von Interesse sind diese Systeme beispielsweise in der petrochemischen Industrie. Die hier verwendete Methode heißt Gibbs-Ensemble Monte Carlo (GEMC) [14]¹⁵. Anstatt einer Simulationsschachtel benutzt diese Methode zwei. Die linke Seite in Abbildung I.10 skizziert das Prinzip. Die obere Schachtel stellt ein Gas dar, das mit einer Flüssigkeit in der unteren Schachtel koexistiert. D.h., das chemische Potential ist in beiden Schachtel gleich. Diese Gleichheit der chemischen Potentiale wird durch den Austausch von Molekülen zwischen den Schachteln ermöglicht. Im Gleichgewicht entspricht die Dichte in der Gasschachtel bzw. in der Flüssigkeitsschachtel der Dichte des realen Gases bzw. der realen Flüssigkeit an den gegenüberliegenden Grenzen des Gas-Flüssig-Koexistenzgebiets bei der jeweiligen Temperatur. Dies ist auf der rechten Seite von Abbildung I.10 für eine Reihe von n-Alkanen gezeigt. Für die kurzkettigen Alkane ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation sehr gut. Bei den länger-kettigen Alkanen treten gewisse Abweichungen auf. Hier wurden recht einfache Wechselwirkungspotentiale verwendet, die nicht unbedingt über den gesamten Temperatur- und Druckbereich der Simulation gleichmäßig gute Beschreibungen der realen Wechselwirkungen liefern!

¹⁵ Eine ähnliche Molekulardynamik-Methode wurde kürzlich von Kotelyanskii und Hentschke vorgeschlagen [15].

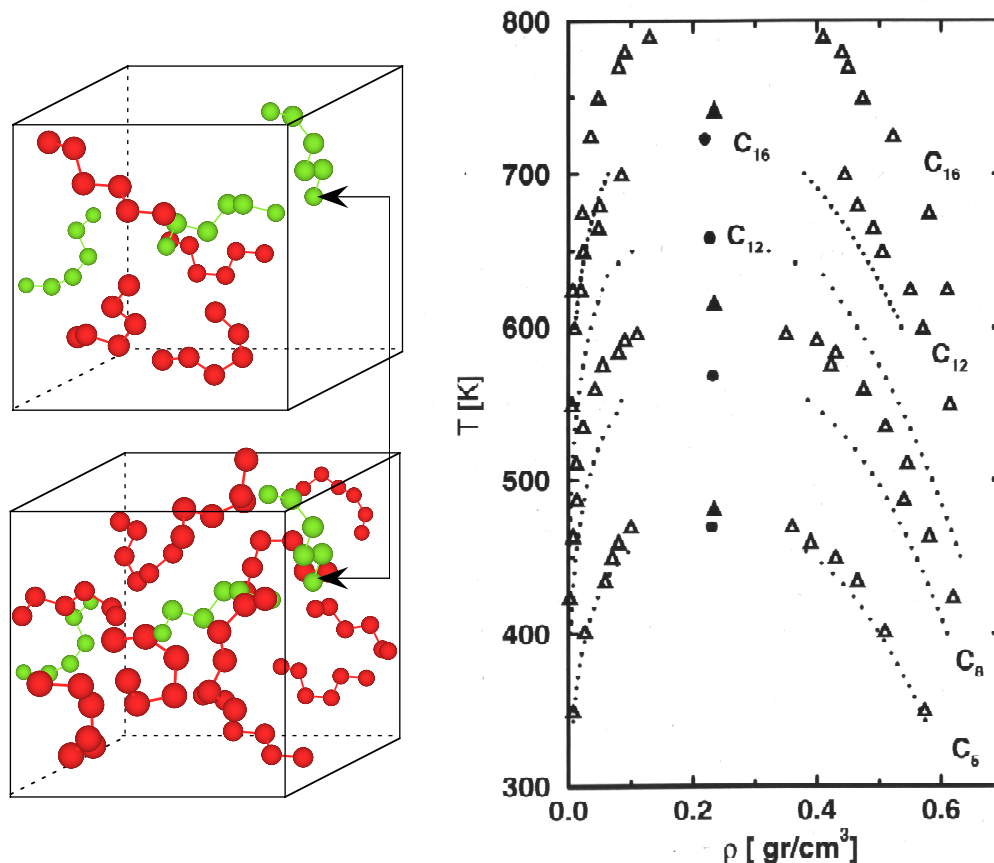


Abbildung I.10 Links: Die Gibbs-Ensemble Monte Carlo verwendet zwei Simulationsschichten zwischen denen (grüne) Moleküle ausgetauscht werden (Doppelpfeil). Rechts: Simulierte Gas-Flüssig-Phasengrenzen für n-Alkane ($n=5, 8, 12$ und 16) [14]. Die Punkte sind experimentelle Daten, wobei die dicken Punkte experimentelle kritische Punkte markieren. Die Dreiecke sind die entsprechenden Simulationsergebnisse. Hier sind die vollen Dreiecke aus der Simulation abgeschätzte kritische Punkte.

Adsorptionsisothermen von Methan auf Graphit und in einem Zeolithen: In vielen technischen Prozessen spielt die Wechselwirkung von Flüssigkeiten oder Gasen mit Festkörperoberflächen eine wichtige Rolle. Das vorliegende Beispiel illustriert eine Anwendung des Molekularen Modellierens auf die Wechselwirkung von Methan mit Festkörperoberflächen. Abbildung I.11 zeigt eine Momentaufnahme aus einer Molekulardynamik-Simulation von Methanmolekülen, die sich zwischen zwei Graphitoberflächen befinden. In der Simulation werden periodische Randbedingungen parallel zu den Oberflächen verwendet, so dass das simulierte System einem quasi unendlich ausgedehnten Schlitz entspricht. Man kann erkennen, wie sich die Methanmoleküle an den Oberflächen "anhäufen". Dieser Konzentrationsunterschied im Vergleich zum Zentrum des

Schlitzes nennt man den Oberflächenüberschuß Γ^σ . Ebenfalls in Abbildung I.11 ist Γ^σ als Funktion des Bulk-Drucks P gezeigt. Experimentell ist P der Methandruck weit entfernt von der Oberfläche. In der Simulation wird P in der Mitte zwischen den beiden Oberflächen bestimmt, wo die Bedingungen ausreichend genau dieser experimentellen Situation entsprechen. Wie man sieht, stimmen die so gewonnenen simulierten Adsorptionsisothermen [16,17] gut mit den experimentellen Messungen [18] überein.

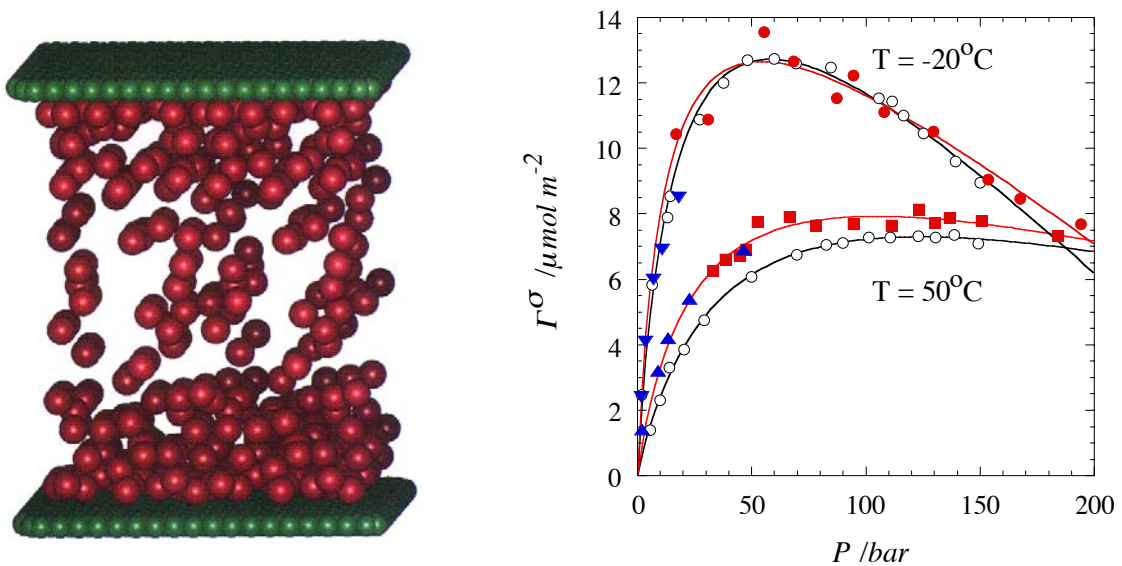


Abbildung I.11 Links: Momentaufnahme einer Molekular-dynamik-Simulation von Methanmolekülen zwischen zwei Graphitoberflächen. Die Methanmoleküle sind als rote Kugeln dargestellt, während die Graphitoberflächen durch die grünen Kugeln repräsentiert werden. Rechts: Oberflächenüberschuß Γ^σ als Funktion des Drucks P von Bulk-Methan für zwei Temperaturen. Die offenen Kreise -angepaßt mit den schwarzen Linien- sind experimentelle Resultate. Die geschlossenen Symbole -angepaßt mit den roten Linien- stellen die entsprechenden Simulationsergebnisse dar.

Erwähnenswert ist, dass die blauen Dreiecke in Abbildung I.11 nicht aus einer reinen Molekular-dynamik-Simulation, sondern aus einer kombinierten Anwendung von Molekular-dynamik und einer Monte Carlo-Technik stammen [16]. Das hat folgenden Grund. Niedriger Druck bedeutet, dass der Abstand zwischen den Methanmolekülen der Gasphase einerseits sowie diesen Methanmolekülen und der Oberfläche andererseits sehr groß ist. Da Molekulare Dynamik den Weg der Moleküle explizit verfolgt, führen lange Wege ohne Methan-Methan bzw. Methan-Graphit Wechselwirkungen zu sinnlos langen Simulationszeiten. Hier ist es weitaus günstiger, mit einem geeigneten Monte Carlo-Algorithmus Methanmoleküle "immer mal wieder" im Raum zu erzeugen bzw. zu vernichten.

Abbildung I.12 zeigt eine weitere Anwendung dieser letztgenannten Technik auf die Adsorption von Methan in einem Zeolithen (ZSM5) [16]. Zeolithe sind poröse Festkörper, deren innere Oberfläche sehr viel größer ist als ihre äußere Oberfläche. Im Kontakt mit einem Gas wie Methan stellt sich ein Adsorptionsgleichgewicht mit dieser inneren Oberfläche ein, d.h., eine konstante Zahl von Methanmolekülen pro Einheitszelle des Zeolithen als Funktion der Temperatur und des Drucks im umgebenden Gas. Ziel dieser Simulation war es, genau diese Adsorptionsisothermen zu bestimmen. Auch hier ist die Übereinstimmung mit dem Experiment durchaus zufriedenstellend.

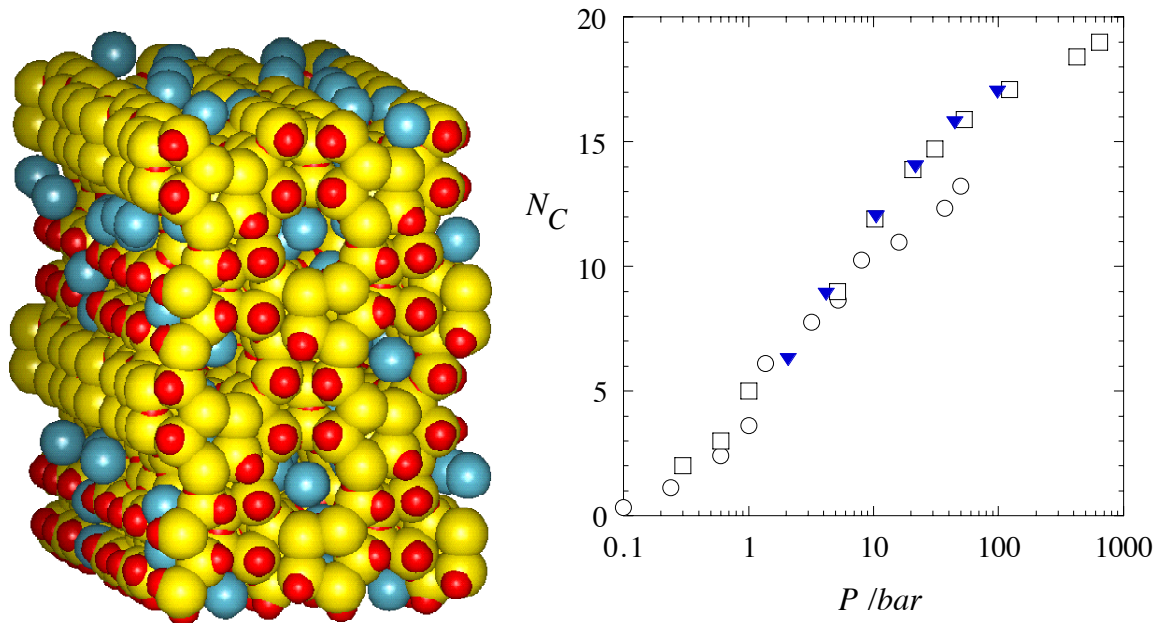


Abbildung I.12 Links: Momentaufnahme von Methanmolekülen im Inneren eines Zeolithen (ZSM5). Farbkodierung: blau-Methan; gelb-Silicium; rot-Sauerstoff. Rechts: Adsorptionsisotherme bei 298K, d.h., mittlere Zahl der Methanmoleküle im Zeolithen N_C gegen den Gasdruck P . Offene Kreise: Experiment; offene Vierecke: großkanonische Monte Carlo-Simulation [19]; geschlossene Dreiecke: Hybridanwendung von Molekulardynamik und Monte Carlo.

Ein dünner Kohlenwasserstofffilm auf Graphit: Eine wesentlich komplexere Grenzfläche ist in Abbildung I.13 dargestellt. Gezeigt ist wiederum eine Momentaufnahme aus einer Molekulardynamik-Simulation [20]. Diesmal handelt es sich um einen dünnen, flüssigen Film einer binären Kohlenwasserstoffmischung von Benzol und n-Heptan auf Graphit. Der Festkörper selbst ist nicht explizit gezeigt, aber die Position der Oberfläche entspricht ungefähr dem oberen Bildrand. Der rechte Teil von Abbildung I.13 zeigt die gemittelten Dichteprofile für Benzol und n-Heptan in diesem Film senkrecht zur Graphitoberfläche. Es ist sehr schön

zu erkennen, wie die Oberfläche Solvatationsschichten in der Flüssigkeit induziert, die für größere Abstände in ein Bulk-Plateau übergehen. Der Abfall der Profile für große Abstände charakterisiert die Filmgrenze.

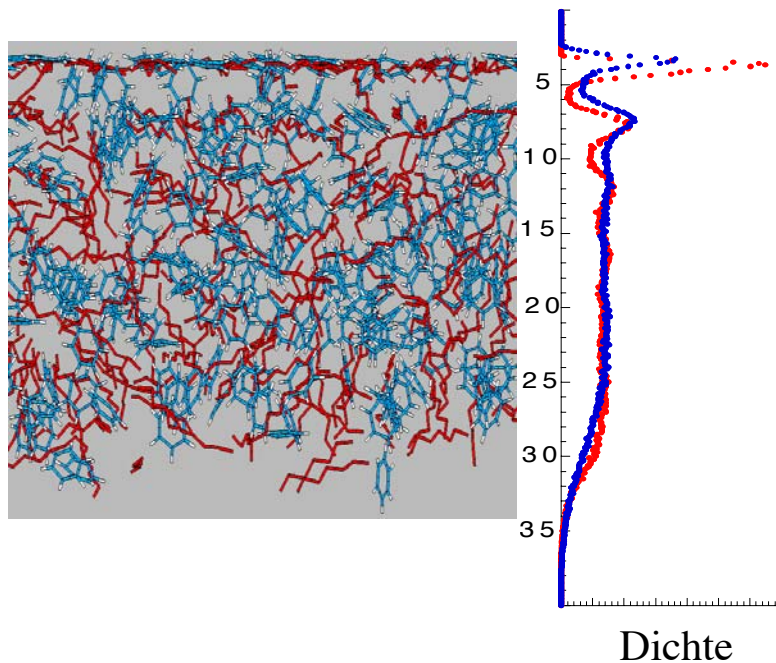


Abbildung I.13 Links: Momentaufnahme einer Molekulardynamik-Simulation eines dünnen Films aus Benzol (blau) und n-Heptan (rot) im Zahlenverhältnis 1:1 an Graphit. Die Graphitoberfläche, deren Position etwa der oberen Bildkante entspricht, ist nicht explizit gezeigt. Rechts: Gleichgewichtsdichteprofile des Films für Benzol (blau) und n-Heptan (rot) als Funktion des Abstands von der Oberfläche in Å.

Nanobearbeitung von Metallen - Nickelspitze trifft Goldoberfläche: In den vorangegangenen Beispielen wurde angenommen, dass die Oberfläche vom Adsorbat nicht verändert wird. Wenn allerdings eine weiche Oberfläche mit einem harten Werkzeug in Kontakt kommt, dann ist dies sicherlich nicht der Fall. Abbildung I.14 zeigt eine Simulation, in der die idealisierte Ni-Spitze eines Tunnelmikroskops mit einer (111)-Goldoberfläche in Kontakt gebracht wurde [21]. Das linke Bild zeigt den ersten Kontakt der Spitze mit der Oberfläche. Korrespondierend dazu zeigt die Abbildung I.15 die Druckverteilung im System. Wenn der Kontakt weiter verstärkt wird, dann wird nach Rückzug der Spitze ein signifikanter Schaden an der Oberfläche sichtbar. In diesem Fall bis zur dritten Atomlage im Gold (rechtes Bild in Abbildung I.14). Eine größere Anzahl von Goldatomen sind sogar an der Ni-Spitze "kleben geblieben".

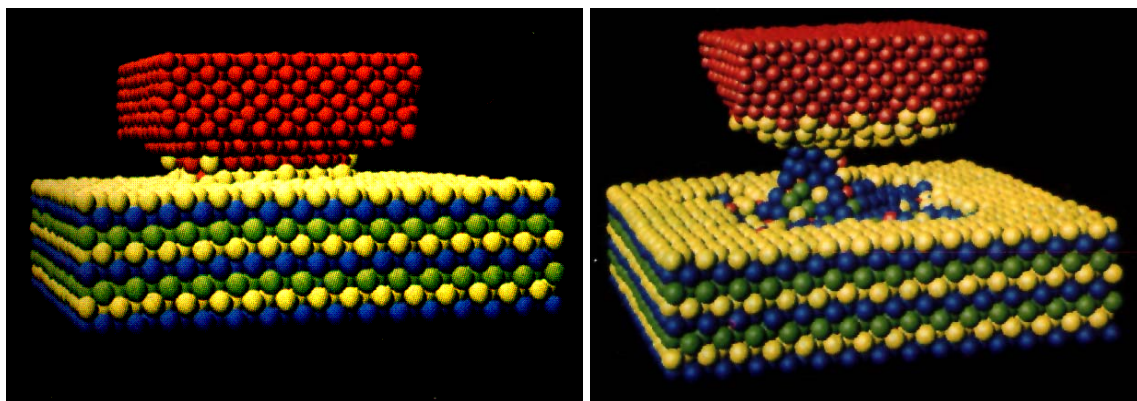


Abbildung I.14 Momentaufnahmen einer Molekulardynamik-Simulation in der die idealisierte Ni-Spitze eines Tunnelmikroskops mit einer Goldoberfläche in Kontakt gebracht wurde. Die Ni-Atome sind in rot gezeichnet, während die verschiedenen Farben der Goldoberfläche die verschiedenen Gitterebenen kennzeichnen. Links: Das System unmittelbar nach dem ersten Kontakt der Ni-Spitze. Rechts: Das System nach dem Rückzug der Ni-Spitze, die vorher in die Goldoberfläche hineingedrückt worden war.

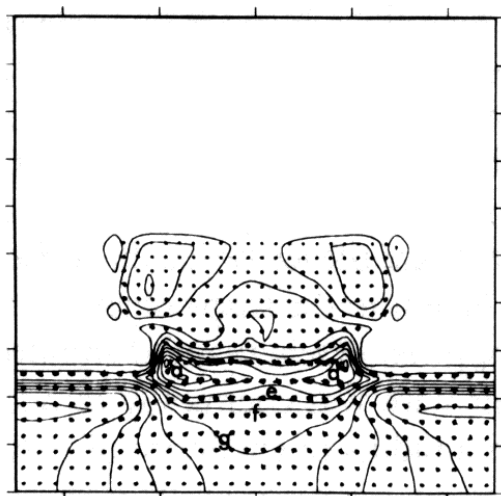


Abbildung I.15 Die Abbildung zeigt die Druckverteilung in dem System aus Ni-Spitze und Goldoberfläche für einen bestimmten Kontaktabstand entsprechend Abbildung I.14 (links). Die Punkte sind Atompositionen deren Breite ein Maß für die Positionsschwankungen sind. Die Linien markieren Isobaren. Die linearen Dimensionen des hier gezeigten Ausschnitts betragen ca. 61\AA .

Analog zu diesen dreidimensionalen Systemen zeigt Abbildung I.16 die Rißausbreitung in einem zweidimensionalen Gitter aus 5000 Silberatomen.

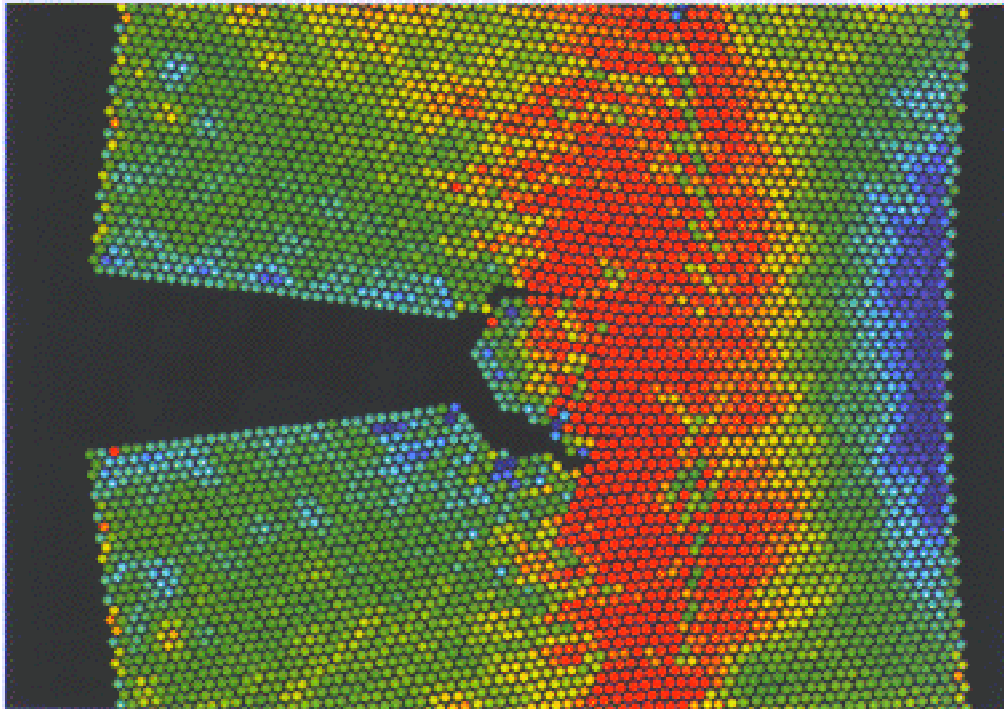


Abbildung I.16 Rißausbreitung in einem zweidimensionalen Gitter aus 5000 Silberatomen [22]. Die Färbung entspricht der Stressverteilung im System.

Phasenverhalten mizellarer Aggregate: Amphiphile Moleküle, d.h., Moleküle aus einem "wasserliebenden" und einen "wasserabstoßenden" Teil, sind von Interesse für die Waschmittel-, die ölfördernde oder auch die Nahrungsmittelindustrie, denn immer geht es darum, fettige Substanzen in Wasser lösbar zu machen bzw. zu emulgieren. Das folgende Beispiel illustriert eine Anwendung des Molekularen Modellierens auf das Phasenverhalten eines einfachen Modelltensids. Die Skizze I.17 zeigt die Abbildung eines realen Tensidmoleküls auf ein stark vereinfachtes Modellmolekül aus Lennard-Jones-artigen Zentren, die mit Federn verbunden sind. Die Kopfgruppe (K) ist "wasserliebend" und die Schwanzgruppe (S) ist es nicht. Dies wird durch entsprechend gewählte Potentialfunktionen sowie Wechselwirkungsparameter ϵ und σ beschrieben. Das Wassermolekül selbst ist hier durch ein einzelnes Lennard-Jones-Zentrum dargestellt. Abbildung I.18 zeigt das Resultat einer Molekulardynamik-Simulation für ein System aus ca. 30000 Zentren bei einem Tensid-Molenbruch von 0.5. D.h., durch die drastische Vereinfachung der Moleküle kann ein recht großes System modelliert werden! In dieser Simulation wurde die Kopfgruppe und die Schwanzgruppe durch je vier Zentren beschrieben. Wie Abbildung I.18 zeigt, ordnen sich die Tensidmoleküle unter den gewählten Bedingungen in Lamellen an. D.h., Köpfe und Schwänze der Tensidmoleküle lagern sich aneinander an (man spricht auch von Mikropha-

senentmischung) und bilden dadurch Schichten bzw. Lamellen. Die Wassermoleküle halten sich zwischen den Köpfen auf. In Abhängigkeit vom Molenbruch, von der Temperatur oder aber von der Architektur des Modelltensids können sich außer Lamellen isolierte mizellare Aggregate oder andere Nanostrukturen bilden. Ziel solcher Simulationen ist es, ein Phasendiagramm des realen Systems aufzustellen.

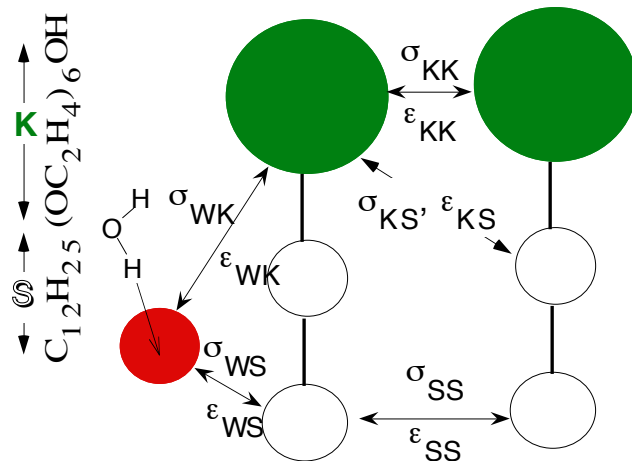


Abbildung I.17 Mögliches Abbildungsschema eines einfachen Polyoxyethyltensids auf ein Modell aus Lennard-Jones-artige Zentren, die mit Federn verbunden sind.

Kräfte zwischen großen Molekülen in Lösung: Form und Art molekularer Aggregate, die Ausbildung flüssigkristalliner Phasen oder auch das sogenannte "Docking", also das An- bzw. Einlagern eines Gast- in ein Wirtmolekül, werden durch komplexe Wechselwirkungskräfte bestimmt, die neben enthalpischen meist wichtige entropische Anteile haben. Ein Computereperiment aus diesem Bereich zeigt Abbildung I.19 [23]. Zu sehen ist ein Schnappschuß aus einer Molekulardynamik-Simulation zweier parallel orientierter Segmente des Poly(γ -benzylglutamats) (PBG). PBG ist ein α -helikales Polypeptid mit Benzol-terminierten Seitenketten. Die über Wasserstoffbrücken stabilisierte Helix ist blau dargestellt, während die Seitengruppen gelb gefärbt sind. Die beiden etwa 30\AA langen Segmente sind von Lösungsmittelmolekülen (Dimethylformamid) umgeben. Das System ist wie üblich periodisch in allen drei Raumrichtungen, so dass auch die Segmente "unendlich" fortgesetzt sind. Simuliert wurde hier die Kraft, die die Segmente aufeinander ausüben als Funktion ihres Abstands. Das Resultat ist in Abbildung I.20 dargestellt. Für großes d verschwindet die Kraft, so wie es sein soll. Verkleinert sich d , dann ist die Wechselwirkung repulsiv und oszilliert. Dieses Verhalten resultiert aus der komplexen Wechselwirkung der im Lösungsmittel eingebetteten Seitenketten. Die Oszillationen beispielsweise ergeben sich aus der

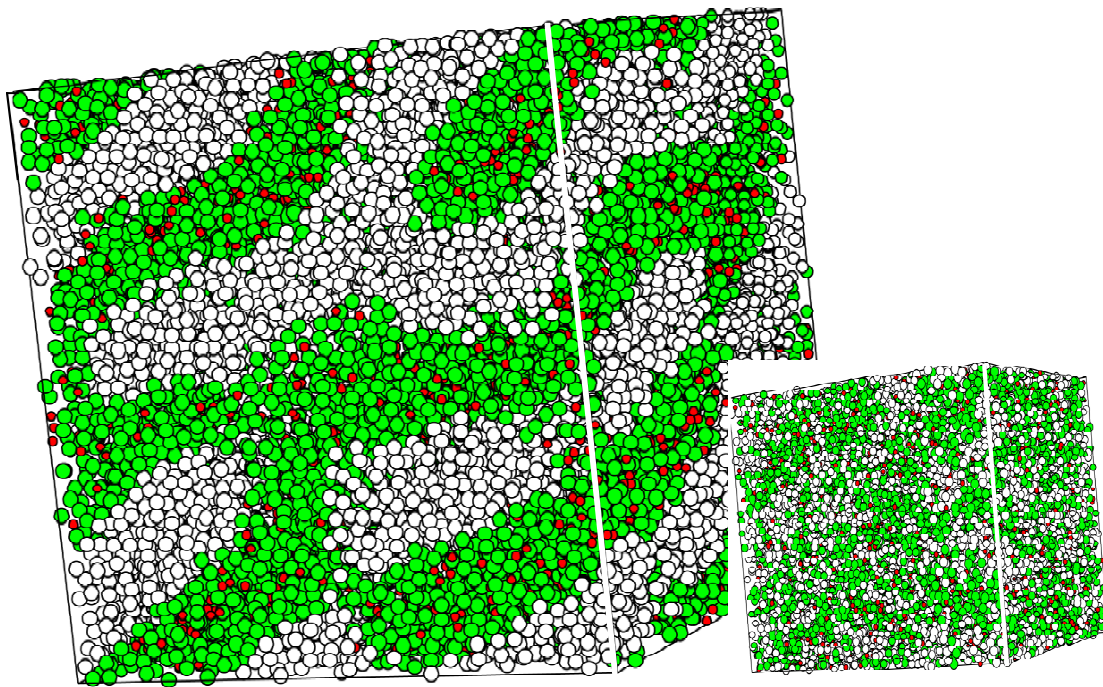


Abbildung I.18 Molekulardynamik-Simulation eines tensidischen Systems aus 30000 Zentren entsprechend 3350 Tensid- und 3200 Wassermolekülen. Das Bild zeigt lamellare Strukturen in der Nähe des Gleichgewichts. Der Einsatz unten rechts zeigt die zufällig verteilte Anfangskonfiguration [24].

Ausbildung bzw. Zerstörung von Lösungsmittelschichten entlang der PBG-Segmente ähnlich den Benzol/Heptan-Schichten auf Graphit in Abbildung I.13.

Packung molekularer Kristalle: Das letzte Beispiel kommt auf den Anfang dieses Kapitels zurück. Es geht um die Frage: Gegeben sei ein Molekül - wie sieht der dazugehörige molekulare Kristall aus? Hier wurde mit Hilfe der Molekularen Mechanik die Kristallstruktur von Pentamethylferrocen vorausgesagt [25,26]. Die dabei verwendete Suchstrategie kombiniert die lokale Minimierung der potentiellen Energie mit Symmetrieüberlegungen, die die Anzahl der zu untersuchenden Konfigurationen stark reduzieren. D.h., es wurde ausgenutzt, dass die meisten molekularen Kristalle zu nur 12 Raumgruppen gehören. Hier wurden daher nur die plausiblen dieser Raumgruppen getestet. Abbildung I.21 illustriert die recht schöne Übereinstimmung der vorausgesagten mit der später (!) experimentell bestimmten Kristallstruktur.

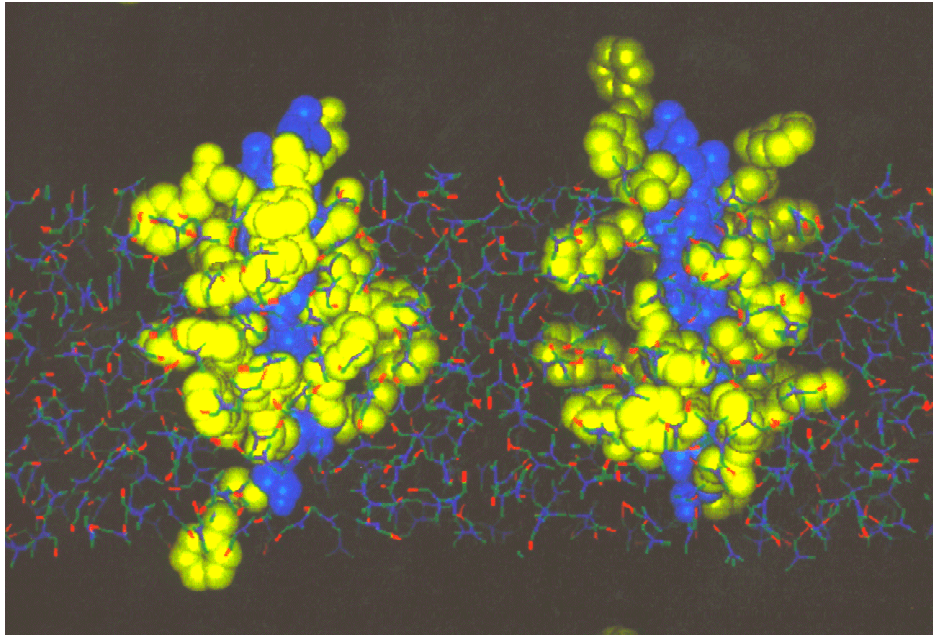


Abbildung I.19 Schnappschuß aus einer Molekulardynamik-Simulation von zwei Poly (γ -benzylglutamat)-Segmenten, die über das umgebende Lösungsmittel Dimethylformamid miteinander wechselwirken. Insgesamt enthält die hier nur teilweise gezeigte Simulationsschachtel 1144 DMF Moleküle.

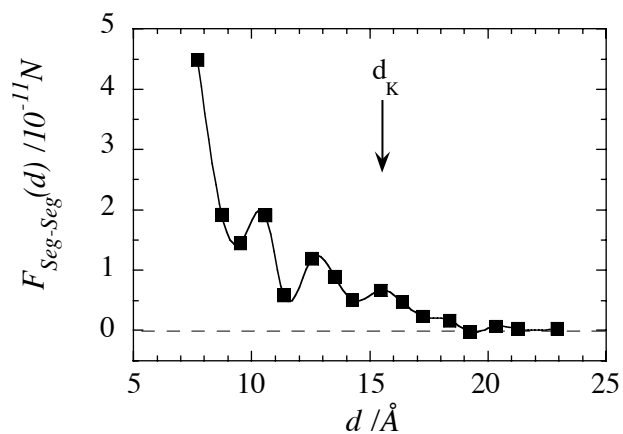


Abbildung I.20 Kraft-Abstand-Auftragung der simulierten Wechselwirkung zweier Poly(γ -benzylglutamat)-Segmente in Dimethylformamid. Die Quadrate markieren die simulierten Abstände zwischen den Helices. d_K ist der Abstand, den die PBG-Helices im Kristall haben. Man beachte, dass d_K signifikant kleiner ist als die Reichweite der Abstoßung.

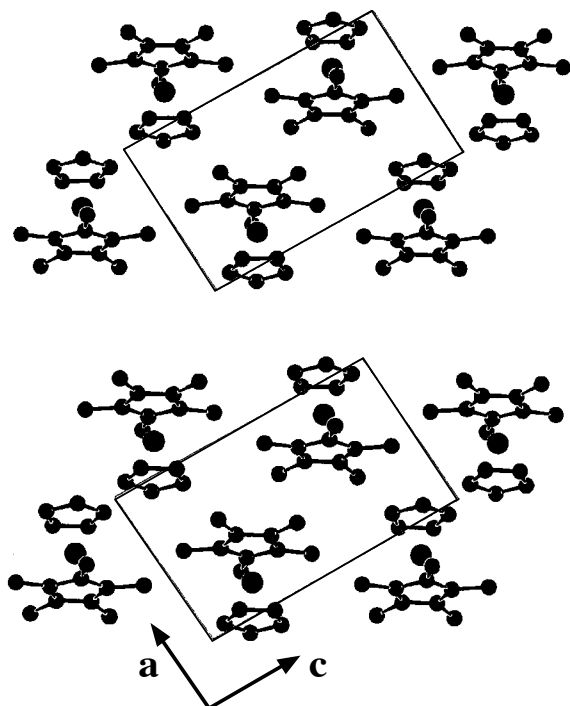


Abbildung I.21: Berechnete (oben) und experimentelle (unten) Kristallstruktur von Pentamethylferrocen aus Referenz [25].

Diese Beispiele ¹⁶ sollten gezeigt haben, dass dem Forscher mit der Computermodellierung ein "Vergrößerungsglas" zur Verfügung steht, das es ihm erlaubt, komplexe Materialeigenschaften auf der Basis molekularer Wechselwirkung zu beobachten und zu verstehen.

I.e) Literatur

Eine Zusammenfassung allgemeiner Literatur zum Molekularen Modellieren mit Kraftfeldern enthält der Anhang I.A.

¹⁶ weitere Literaturbeispiele zur Historie und den Anwendungsmöglichkeiten im Rahmen der organischen Synthesepaltung findet man in [27]. Stichworte: Computer-Aided Molecular Design (CAMD) - welche Verbindung muss man herstellen, um einen bestimmten Effekt zu erzielen; Quantitative Structure Activity Relationships (QSAR) - Verwenden von chemischen Strukturen und *performance*-Werten bestehender Verbindungen zur Herstellung einer Korrelationsbeziehung, die das Design von neuen, spezifischen Verbindungen erlaubt; De Novo Design - eine Strategie, die es *molecular modeling* erlaubt, eine direkte Rolle im Designprozess zu übernehmen.

- [1] M. G. Dobb; D. J. Johnson; B. P. Saville "*Compressional behaviour of Kevlar fibres*" *Polymer* **1981**, 22, 960-965.
- [2] L. D. Landau; E. M. Lifschitz "*Elastizitätstheorie*" Akademie-Verlag: Berlin, 1979
- [3] A. Y. Grosberg; A. R. Khokhlov "*Statistical Physics of Macromolecules*" AIP Press: New York, 1994
- [4] M. P. Allen; D. J. Tildesley "*Computer Simulation of Liquids*" Clarendon Press: Oxford, 1990
- [5] D. I. Blochinzew "*Grundlagen der Quantenmechanik*" 7 ed.; Harri Deutsch: Thun, 1977
- [6] I. N. Levine "*Quantum Chemistry*" Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1991
- [7] J. O. Hirschfelder; C. F. Curtiss; R. B. Bird "*Molecular Theory of Gases and Liquids*" John Wiley & Sons: New York, 1964
- [8] W. F. vanGunsteren; H. J. C. Berendsen "*Moleküldynamik-Computersimulationen: Methodik, Anwendungen und Perspektiven in der Chemie*" *Angewandte Chemie* **1990**, 102, 1020-1055.
- [9] P. W. Atkins "*Physikalische Chemie*" VCH: Weinheim, 1990
- [10] T. Flebbe "*Modellierung von Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylimidazol in Wasser*" Doktorarbeit, Universität Mainz, 1998.
- [11] W. L. Koltun "*Precision space-filling atomic models*" *Biopolymers* **1965**, 3, 665.
- [12] E. Eckstein; J. Qian; R. Hentschke; T. Thurn-Albrecht; W. Steffen; E. W. Fischer "*WAXS and Molecular Dynamics simulation on Propylene Carbonate*" in Vorbereitung
- [13] G. Lieser; E. W. Fischer; K. Ibel "*Conformation of Polyethylene molecules in the melt as revealed by small-angle neutron scattering*" *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **1975**, 13, 39-43.
- [14] B. Smit; S. Karaborni; J. I. Siepmann "*Computer simulations of vapour-liquid phase equilibria of n-alkanes*" *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 2126-2140.
- [15] M. J. Kotelyanskii; R. Hentschke "*Gibbs-Ensemble Molecular Dynamics. Liquid-Gas Equilibria for Lennard-Jones Spheres and Hexane*" *Molecular Simulation* **1996**, 17, 95-112.
- [16] E. Stöckelmann; E. M. Aydt; R. Hentschke "*Simulation of adsorption isotherms of water on ionic surfaces*" *J. Mol. Model.* **1997**, 3, 347-354.
- [17] E. M. Aydt; R. Hentschke "*Quantitative Molecular Dynamics simulation of high pressure adsorption isotherms of methane on graphite*" *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1997**, 101, 79-83.

- [18] J. Specovius; G. H. Findenegg "Physical adsorption of gases at high pressure: Argon and methane onto graphitized carbon black" *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1978**, 82, 174-180.
- [19] S. J. Goodbody; K. Watanabe; D. MacGowan; P. R. B. Walton; N. Quirke "Molecular Simulation of Methane and Butane in Silicalite" *Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87, 1951-1958.
- [20] B. Fodi; R. Hentschke "Molecular Dynamics simulation of a binary hydrocarbon mixture near an adsorbing wall: benzene/n-heptane on graphite" *Langmuir* **1996**, 14, 429-437.
- [21] U. Landman; W. D. Luedtke; N. A. Burnham; R. J. Colton "Atomistic mechanisms and dynamics of adhesion, nanoindentation, and fracture" *Science* **1990**, 248, 454-461.
- [22] H. Rafii-Tabar "Visualization reveals model defects" *Scientific Computing World* **1998**, February, 32-34.
- [23] J. Helfrich; R. Hentschke "Molecular Dynamics Simulation of Macromolecular Interactions in Solution: Poly (γ -benzyl-glutamate) in Dimethylformamide and Tetrahydrofurane" *Macromolecules* **1995**, 28, 3831-3841.
- [24] B. Fodi; R. Hentschke *unveröffentlicht*
- [25] M. U. Schmidt "Kristallstrukturberechnungen metallorganischer Molekülverbindungen" Doktorarbeit, Universität Aachen, 1995.
- [26] M. U. Schmidt; U. Englert "Prediction of crystal structures" *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2077-2082.
- [27] K. B. Lipkowitz; M. A. Peterson "Molecular mechanics in organic synthesis" *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2463-2486.

II. Ein einfaches Molekulardynamik-Programm für Lennard-Jones-Fluide

In diesem Kapitel beschäftigen wir uns konkret mit der Simulation eines Modellsystems mittels der Molekulardynamik-Technik. Das System soll aus Teilchen ohne interne Freiheitsgrade bestehen, die über Lennard-Jones-Potentiale wechselwirken.

II.a) Integration der Bewegungsgleichungen mit dem *leap-frog* Verlet-Algorithmus

Wir betrachten ein System aus N Teilchen, deren Positionen zur Zeit t durch die Ortsvektoren $\vec{r}_i(t)$ beschrieben werden. Die "Vorwärts"- bzw. "Rückwärts"-Taylorentwicklung der $\vec{r}_i(t)$ bezüglich t liefert

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \vec{a}_i(t) + \dots \quad (\text{II.1})$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \Delta t \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \vec{a}_i(t) - \dots \quad (\text{II.2})$$

wobei $\vec{v}_i(t) = d\vec{r}_i(t)/dt$ und $\vec{a}_i(t) = d^2\vec{r}_i(t)/dt^2$ die Geschwindigkeit und die Beschleunigung des i ten Teilchens sind. Addition der beiden Gleichungen und $\vec{a}_i = \vec{F}_i/m_i$, d.h., \vec{F}_i ist die Kraft auf das i te Teilchen der Masse m_i , ergibt den Verlet-Algorithmus

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \Delta t^2 \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} + O(\Delta t^4) \quad (\text{II.3})$$

Gleichung (II.3) erlaubt die iterative Berechnung der Systemtrajektorie, vorausgesetzt die Systemkonfiguration ist für irgendzwei (Start-)zeitpunkte t und $t - \Delta t$ bekannt.

Anwendungsbeispiel

II.1:

Trajektorie des $H - C_\infty$ -Oszillators mit dem Verlet-Algorithmus

Wir betrachten die $H - C$ -Streckschwingung für den Fall eines unendlich schweren Kohlenstoffatoms. Genauer gesagt wollen wir die eindimensionale Auslenkung $x(t)$ des

Wasserstoffatoms aus seiner Gleichgewichtsposition als Funktion der Zeit t berechnen, wobei gleichzeitig das Kohlenstoffatom unbeweglich sein soll. Außerdem nehmen wir an, dass das Bindungspotential $u^{Bindung}$ harmonisch ist, d.h., $u^{Bindung} = (k_b/2)x(t)^2$. Hierbei ist k_b die Kraftkonstante der $H - C_\infty$ -Bindung. Die Kraft auf das Wasserstoffatom der Masse m_H und seine Bewegungsgleichung ist entsprechend $-k_b x(t) = m_H \ddot{x}(t)$. Diese Gleichung hat die exakte Lösung $x(t) = A \sin[\omega t]$, wobei $\omega = \sqrt{k_b/m_H}$ ist, und die Auslenkung zur Zeit $t = 0$ gleich Null sein soll. Wir wollen weiterhin annehmen, dass wir einen thermischen Oszillator mit der mittleren Energie $k_B T$ betrachten (vgl. II.b.iii). Damit folgt für die Amplitude der $H - C_\infty$ -Schwingung $A = (1/\omega)\sqrt{2k_B T/m_H}$ (warum?). Die Frequenz $\omega = 2\pi/\tau_{vib}$ schätzen wir über die in Tabelle I.2 angegebenen Werte für die Periodendauer τ_{vib} ab. Hier benutzen wir $\tau_{vib} \approx 11 \cdot 10^{-15} s$. Bei $T = 300K$ ergibt sich damit $A \approx 0.039$. Diese maximale Auslenkung entspricht somit ca. 3-4% der $H - C$ -Bindungslänge. Abbildung II.1 zeigt den exakten Verlauf von $x(t)$ für diesen Fall. Die entsprechende numerische Lösung gemäß Gleichung (II.3) ist

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) - \omega^2 x(t) \Delta t^2$$

Die Symbole in Abbildung II.1 zeigen die numerische Lösung für unterschiedlich lange Zeitschritte Δt , wobei die Anfangswerte $x(-\Delta t)$ und $x(0)$ mit der exakten Lösung berechnet wurden. Wie erwartet ist das numerische Ergebnis um so genauer, je kleiner der Zeitschritt ist. Insbesondere sieht man, dass für lange Zeitschritte (hier bei etwa einem Drittel der Schwingungsperiode) der numerische Algorithmus zusammenbricht. D.h., selbst wenn wir bereit sind Fehler in der Atomposition zu tolerieren, lässt sich der Zeitschritt nur begrenzt vergrößern.

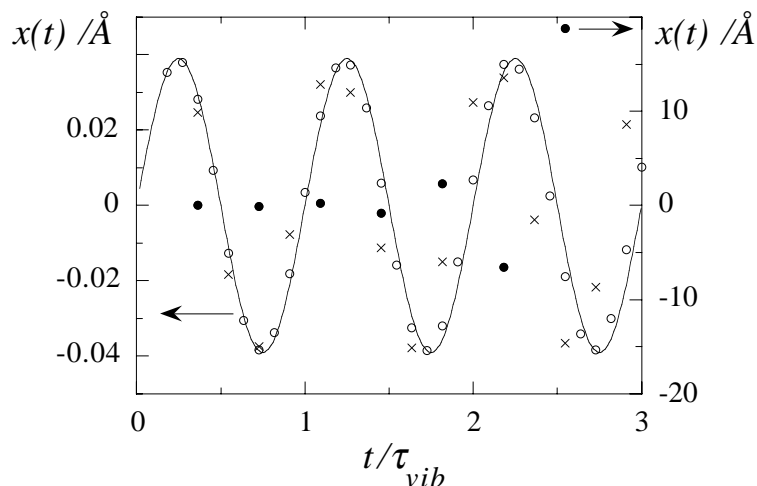


Abbildung II.1 Auslenkung $x(t)$ des $H - C_{\infty}$ -Oszillators als Funktion der Zeit t in Einheiten der Schwingungsperiodendauer τ_{vib} . Die durchgezogene Linie ist die exakte analytische Lösung, während die Symbole die numerische Lösung für unterschiedlich lange Zeitschritte Δt angeben (offene Kreise: $\Delta t = 1 \cdot 10^{-15} s$; Kreuze: $\Delta t = 2 \cdot 10^{-15} s$; volle Kreise - rechte Achse: $\Delta t = 4 \cdot 10^{-15} s$). Man beachte, dass für $\Delta t = 4 \cdot 10^{-15} s$ die Amplitude der Auslenkung divergiert.

Der Verlet-Algorithmus, so wie er hier angegeben ist, hat eine Reihe von Vor- und Nachteilen. Zu den Vorteilen zählt, dass die Berechnung der zukünftige Position nur eine Kraftberechnung erfordert. Methoden, die mehrere Kraftberechnungen pro Zeitschritt erfordern, wie z.B. Runge-Kutta Methoden, sind aufgrund des damit verbundenen Aufwands nicht sehr zweckmäßig. Gleichzeitig ist der Fehler pro Zeitschritt für der Verlet-Algorithmus von der Ordnung Δt^4 . Außerdem ist Gleichung (II.3) zeitreversibel, d.h., sie ändert sich nicht, wenn Δt durch $-\Delta t$ ersetzt wird. Und nicht zuletzt ist der Verlet-Algorithmus sehr stabil. Zu seinen Nachteilen zählt, dass die Geschwindigkeiten, wenn sie benötigt werden, separat und etwas umständlich berechnet werden müssen. Benutzen wir beispielsweise die naheliegende Formel

$$\bar{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} [\bar{r}_i(t + \Delta t) - \bar{r}_i(t - \Delta t)] + O(\Delta t^2) \quad (\text{II.4})$$

so muss $\bar{r}_i(t + \Delta t)$ schon bekannt sein. Ein weiterer Nachteil ist, dass in Gleichung (II.3) ein kleiner Term der Ordnung Δt^2 zu der Differenz zweier großer Zahlen addiert wird.

Die eben genannten Schwierigkeiten werden durch die in der Praxis sehr häufig verwendete *leap-frog* Version des Verlet Algorithmus vermieden, die aus der sukzessiven Anwendung der beiden Gleichungen

$$\bar{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \bar{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \bar{a}_i(t) + O(\Delta t^3) \quad (\text{II.5})$$

$$\bar{r}_i(t + \Delta t) = \bar{r}_i(t) + \Delta t \bar{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) + O(\Delta t^3) \quad (\text{II.6})$$

besteht. Gleichung (II.5) ergibt sich aus den subtrahierten Taylorentwicklungen von $\bar{v}_i(t \pm \Delta t/2)$. Gleichung (II.6) folgt aus der Taylorentwicklung von $\bar{r}_i(t + \Delta t)$, wobei $\bar{v}_i(t)$ wiederum durch $\bar{v}_i(t + \Delta t/2)$ bis zum Glied $O(\Delta t^3)$ ausgedrückt wird. Der Begriff *leap-frog*

(deutsch: Bocksprung-)Algorithmus kommt daher, dass aus $\bar{v}_i(t - \Delta t/2)$ in Gleichung (II.5) zuerst $\bar{v}_i(t + \Delta t/2)$ berechnet wird. Die Geschwindigkeit "hüpft" zeitlich gesehen an der Position $\bar{r}_i(t)$ vorbei! Erst anschließend wird in Gleichung (II.6) aus $\bar{r}_i(t)$ und $\bar{v}_i(t + \Delta t/2)$ die neue Position $\bar{r}_i(t + \Delta t)$ berechnet. Jetzt "hüpft" die Position an der Geschwindigkeit vorbei. Der *leap-frog* Verlet-Algorithmus ist natürlich nicht auf Lennard-Jones-Systeme beschränkt, sondern er ist einer der am häufigsten benutzten Algorithmen zur Lösung der klassischen Bewegungsgleichungen mit kontinuierlichen Potentialen ¹ im Molekularen Modellieren. In Anhang II.A sind die wichtigsten dieser Algorithmen zusammengefaßt.

Nehmen wir als nächstes an, dass wir zwei Unterprogramme FORCE und MOVE haben, wobei FORCE die Gleichung (II.5) und MOVE die Gleichung (II.6) für alle N Teilchen einmal, d.h., für einen Zeitschritt, abarbeitet. Ein Molekulardynamik-Programm in der Computersprache FORTRAN, das eine Trajektorie von insgesamt $NSTEP$ Zeitschritten berechnet, hätte dann die Form

```
...erzeuge Startkonfiguration...  
DO STEP=1,NSTEP  
FORCE  
MOVE  
END DO  
...gib Ergebnis aus...
```

...erzeuge Startkonfiguration... bezieht sich dabei auf den Teil des Programms, der die Startwerte $\bar{v}_i(t_o - \Delta t/2)$ und $\bar{r}_i(t_o)$ am Anfang der Trajektorie zum Zeitpunkt t_o bereitstellt. Die Frage nach der Wahl der Startwerte wollen wir weiter unten behandeln. Hier soll uns vielmehr die Frage beschäftigen, ob die Resultate unserer Simulation (...gib Ergebnis aus...) etwas mit experimentell meßbaren Größen zu tun haben. Dabei wollen wir annehmen, dass wir ein verdünntes Lennard-Jones-Gas simulieren. Sicherlich sind in diesem Fall die Positionen \bar{r}_i und die Geschwindigkeiten \bar{v}_i der einzelnen Teilchen, die uns unser Programm berechnet, keine sinnvoll meßbaren Größen. Ein reales einkomponentiges Gas wird vielmehr durch die thermodynamische Größen Temperatur T , Druck P und Volumen V charakterisiert, die über die Zustandsgleichung

¹ Würden wir ein System aus harten Kugel betrachten, könnten wir die Gleichungen (II.5) und (II.6) nicht benutzen. Dieser Fall ist in den Referenzen [1] und [2] behandelt.

$$P = P(T, V) \quad (\text{II.7})$$

miteinander in Beziehung stehen. D.h., nur zwei der drei Größen sind unabhängig wählbar. Die Zustandsgleichung erlaubt auch die erste direkte experimentelle Überprüfung unserer Simulationsresultate. Im folgenden wollen wir daher die Verbindung zwischen der Trajektorie unseres Lennard-Jones-Systems und der Temperatur bzw. dem Druck des korrespondierenden realen Systems herstellen.

II.b) Berechnung von Temperatur und Druck über den verallgemeinerten Gleichverteilungssatz

Wir betrachten ein System aus N Teilchen mit den verallgemeinerten Koordinaten $q_1 \dots q_{3N}$ (für unsere momentanen Zwecke können wir die q_j mit den kartesischen Koordinaten gleichsetzen) und den dazugehörigen Impulsen $p_1 \dots p_{3N}$. Es gibt dann eine Funktion $H(q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N})$, die Hamilton-Funktion, so dass

$$H(q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N}) = E \quad (\text{II.8})$$

wobei E die Gesamtenergie des Systems ist, also die Summe aus kinetischer Energie K und potentieller Energie U . Aus der Mechanik [1] wissen wir, dass die Dynamik des Systems durch die Hamiltonschen Gleichungen

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (\text{II.9})$$

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial p_i}{\partial t} \quad (\text{II.10})$$

bestimmt wird. Setzen wir $H = \sum_{j=1}^{3N} p_j^2 / 2m + U(q_1 \dots q_{3N})$ und identifizieren die q_j mit kartesischen Koordinaten, so erhalten wir aus (II.9) und (II.10) die Newtonschen Bewegungsgleichungen in gewohnter Form.

Mit Hilfe von $H(q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N})$ lässt sich in der Statistischen Mechanik der folgende wichtige sogenannte *verallgemeinerte Gleichverteilungssatz*

$$\left\langle x_j \frac{\partial H}{\partial x_k} \right\rangle = \delta_{jk} k_B T \quad (\text{II.11})$$

angeben (mit der thermodynamischen Definition der Temperatur $dS/dE|_V = T^{-1}$, wobei S die Entropie ist) [2,3]. Hier steht x_j entweder für q_j oder für p_j . $\delta_{jk} = 1$ für $j = k$ bzw. $\delta_{jk} = 0$ für $j \neq k$ ist das Kronecker-Delta. Die Klammern $\langle \dots \rangle$ repräsentieren den sogenannten Ensemble-Mittelwert. Der Ensemble-Mittelwert einer Größe A ist durch

$$\langle A \rangle = \frac{\int dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} A f(q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N})}{\int dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} f(q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N})} \quad (\text{II.12})$$

gegeben, wobei

$$\frac{dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} f(q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N})}{\int dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N} f(q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N})} \quad (\text{II.13})$$

die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, das System in einem durch die $q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N}$ definierten Zustand im Volumenelement $dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N}$ anzutreffen. Für ein isoliertes System, dessen Gesamtenergie E konstant ist, beschreibt

$$f(q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N}) = \begin{cases} 1 & \text{für } E = H(q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N}) \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{II.14})$$

die (Phasenraum-)Zustandsdichte. Man spricht vom *mikrokanonischen Ensemble*, für das der verallgemeinerte Gleichverteilungssatz (II.11) in [2] hergeleitet ist. Wir wollen uns im folgenden einige nützliche Spezialfälle dieses Satzes zunutze machen.

II.b.i) Berechnung der Temperatur T

Setzen wir in Gleichung (II.11) $j = k$ und $x_k = p_k$, dann ergibt sich mit Hilfe der Hamiltonschen Gleichung (II.9) sofort

$$\left\langle \sum_{j=1}^{3N} p_j \frac{\partial q_j}{\partial t} \right\rangle = 3N k_B T \quad (\text{II.15})$$

Dieses wichtige Ergebnis verbindet die mikroskopischen, der Simulation direkt zugänglichen Größen $q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N}$ mit der makroskopischen Größe Temperatur, ohne eine besondere Form der potentiellen Energie U vorauszusetzen. Insbesondere folgt mit $\bar{p}_i = m_i \partial \bar{r}_i / \partial t$ und $\bar{q}_i = \bar{r}_i$ die Beziehung

$$T = \frac{2}{3Nk_B} K \quad (\text{II.16})$$

Um die Gleichung auf unser Lennard-Jones-Gas anwenden zu können, müssen wir allerdings voraussetzen, dass sich der Ensemble-Mittelwert der kinetischen Energie K aus dem entsprechenden Mittelwert über die simulierte Trajektorie berechnen lässt. D.h., es muss

$$K = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M K_m \quad (\text{II.17})$$

gelten, wobei die K_m instantane Werte der kinetischen Energie des Systems sind. Das Ersetzen des Ensemble-Mittelwertes im Gleichgewicht durch den entsprechenden Zeitmittelwert, wie wir es hier getan haben, basiert auf der Ergodenhypothese, die ursprünglich auf Boltzmann zurückgeht [2]. Im allgemeinen jedoch ist es schwer zu zeigen, ob ein System ergodisch ist oder nicht [4]². Hier wollen wir den Vergleich der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Werten zur Beurteilung heranziehen, ob unsere Simulationsmethodik sinnvoll ist.

II.b.ii) Berechnung des Drucks P

Den zweiten Spezialfall des verallgemeinerten Gleichverteilungssatzes (II.11), der uns den Druck liefert, erhalten wir für $j = k$ und $x_k = q_k$. Zusammen mit den Hamiltonschen Gleichungen (II.10) erhalten wir den *Virialsatz*

$$\left\langle \sum_{j=1}^{3N} q_j \frac{\partial p_j}{\partial t} \right\rangle = -3N k_B T \quad (\text{II.18})$$

² In Referenz [5] diskutieren die Autoren Methoden zur Abschätzung von Simulationszeiten, die für ergodisches Verhalten in Flüssigkeiten notwendig sind.

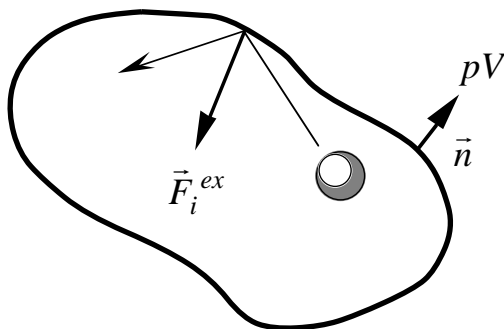
bzw. in kartesischen Koordinaten

$$\mathbf{U} \equiv \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right\rangle = -3Nk_B T \quad (\text{II.19})$$

Um den Druck ins Spiel zu bringen, schreiben wir für das Virial $\mathbf{U} = \mathbf{U}_{intern} + \mathbf{U}_{extern}$. Hierbei ist \mathbf{U}_{intern} das interne Virial der Wechselwirkungskräfte zwischen den N Teilchen im Volumen V , und \mathbf{U}_{extern} ist das externe Virial der Kräfte, die von außen durch die Oberfläche von V auf die N Teilchen wirken. Wenn wir annehmen, dass wir es mit einem isotropen Gas bzw. einer isotropen Flüssigkeit zu tun haben, können wir die Summe im Ausdruck für das externe Virial in ein Integral über die Oberfläche A des Volumens umwandeln³. Für das externe Virial können wir dann schreiben

$$\mathbf{U}_{extern} = \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{ex} \right\rangle \underset{\text{Fluid}}{\overset{\text{isotropes}}{=}} -P \int_A dA (\vec{n} \cdot \vec{r}) \quad (\text{II.20})$$

Dabei ist \vec{n} ein nach außen zeigender Einheitsvektor senkrecht zum Flächenelement dA (vgl. Abbildung II.2). In Gleichung (II.20) haben wir benutzt, dass im Mittel nur die zur Oberfläche senkrechte Komponente der Kraft eine Rolle spielt. Parallele Komponenten verschieben die Teilchen entsprechend und tragen nicht zum Druck P bei. Mit Hilfe des Gaußschen Satzes lässt sich das letzte Integral in Gleichung (II.20) in ein Volumenintegral über V umwandeln, und wir erhalten



³ Was man macht, wenn diese Isotropie-Annahme nicht mehr gilt (z.B. bei der Modellierung von Kristallstrukturen), werden wir in Abschnitt III.b.vi diskutieren.

Abbildung II.2 Ein Teilchen kollidiert mit der Wand seines Behälters, in deren unmittelbarer Nähe die Kraft. \vec{F}_i^{ex} wirkt.

$$\mathcal{U}_{extern} = -P \int_V dV \operatorname{div} \vec{r} = -3PV \quad (\text{II.21})$$

wobei wir $\operatorname{div} \vec{r} = 3$ ausgenutzt haben. Die Kombination von (II.19) und (II.21) gibt schließlich

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{in} \right\rangle \quad (\text{II.22})$$

eine Gleichung, die die makroskopische Größe P mit den mikroskopischen Koordinaten verbindet. Wir sehen insbesondere, dass sich das ideale Gasgesetz ergibt, wenn wir alle Wechselwirkungen zwischen unseren Teilchen abschalten - so wie es sein soll.

Wir können die Gleichung (II.22) weiter umformen, wenn wir annehmen, dass sich die interne Nettokraft \vec{F}_i^{in} auf das i te Teilchen als Summe über die Kräfte zwischen isolierten Paaren von Teilchen schreiben lässt, d.h.

$$\vec{F}_i^{in} = \vec{F}_{i1} + \vec{F}_{i2} + \dots + \vec{F}_{iN} \quad (\text{II.23})$$

Die Selbstwechselwirkung von i mit sich selbst soll von der Summe ausgeschlossen sein. Gleichung (II.23) ist die mathematische Formulierung der *paarweisen Additivität* der Wechselwirkungskräfte, die für unser Lennard-Jones-System per definitionem exakt gilt. Allgemein aber ist (II.23) nur eine Approximation, da es in einem realen System keine isolierten Teilchenpaare gibt, und die Präsenz z.B. eines dritten Teilchens die Paar-Wechselwirkung der zwei anderen Teilchen beeinflusst (Man denke beispielsweise an die Polarisation von Molekülen durch ihre Umgebung.). Diesen Aspekt behandeln wir ausführlicher in Kapitel IV, wenn wir über komplexere Kraftfelder reden. Hier fahren wir fort, indem wir mit Hilfe von (II.23) schreiben

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{in} &= \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \sum_{j \neq i}^N \vec{F}_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N [\vec{r}_i \cdot \vec{F}_{ij} - \vec{r}_i \cdot \vec{F}_{ji}] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij} = \sum_{i < j}^N \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij} \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

wobei $\vec{r}_{ij} \equiv \vec{r}_i - \vec{r}_j$ gilt. Wenn wir (II.24) in (II.22) einsetzen und gleichzeitig ausnutzen, dass $\vec{F}_{ij} = -\partial u_{ij} / \partial \vec{r}_{ij}$ ist, so erhalten wir

$$P = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j}^N \vec{r}_{ij} \cdot \frac{\partial u_{ij}}{\partial \vec{r}_{ij}} \right\rangle \quad (\text{II.25})$$

Wir können Gleichung (II.25) vereinfachen, wenn wir von zentro- bzw. radialsymmetrischen Paarpotentialen $u_{ij} = u_{ij}(r)$, wie es das Lennard-Jones-Potential ist, ausgehen. Mit der Umformung

$$\frac{\partial}{\partial x} u(r) = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} u(r) = \frac{x}{r} \frac{\partial}{\partial r} u(r) \quad (\text{II.26})$$

wobei x hier eine kartesische Komponente des Vektors \vec{r} ist, erhalten wir schließlich

$$P = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j}^N r_{ij} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right\rangle \quad (\text{II.27})$$

Mit Hilfe des allgemeinen Gleichverteilungssatzes sind wir also in der Lage, die Temperatur T und den Druck P mit den Koordinaten und den Geschwindigkeiten unserer Teilchen zu verknüpfen.

II.b.iii) Drei Anmerkungen zum Gleichverteilungssatz

Erste Bemerkung: Woher hat der Gleichverteilungssatz seinen Namen? Betrachten wir eine Hamilton-Funktion, die durch eine kanonische Transformation in die Form

$$H = \sum_{i=1}^{3N} [A_i P_i^2 + B_i Q_i^2]$$

gebracht werden kann. Die A_i und B_i sollen Konstanten sein. Kanonische Transformation der alten Koordinaten q_i und Impulse p_i in die neuen Koordinaten Q_i und Impulse P_i

bedeutet, dass die Form der Hamiltonschen-Bewegungsgleichungen erhalten bleibt⁴. In diesem Fall gilt

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} N_f k_B T$$

wobei N_f hier die Zahl der Freiheitsgrade im System angibt, d.h., die Zahl der nichtverschwindenden Koeffizienten A_i und B_i . Jeder Freiheitsgrad trägt also mit $k_B T/2$ zur Gesamtenergie des Systems bei. Ein ideales Gas aus N Teilchen hat beispielsweise $N_f = 3N$ kinetische Freiheitsgrade (da alle B_i verschwinden), und somit besitzt es eine innere Energie von $3Nk_B T/2$. Ein einzelner eindimensionaler Oszillator hat $N_f = 2$ Freiheitsgrade ($1 \times$ kinetisch und $1 \times$ potentiell). Seine mittlere innere Energie ist daher $k_B T$.

Begründung: Durch Differentiation der Hamilton-Funktion nach den Koordinaten und Impulsen erhalten wir die beiden Gleichungen

$$\sum_{i=1}^{3N} P_i \frac{\partial H}{\partial P_i} = \sum_{i=1}^{3N} 2A_i P_i^2 \quad \sum_{i=1}^{3N} Q_i \frac{\partial H}{\partial Q_i} = \sum_{i=1}^{3N} 2B_i Q_i^2$$

Addieren wir jeweils die linken und rechten Seiten der Gleichungen und nutzen den verallgemeinerten Gleichverteilungssatz (II.11) auf der linken Seite sowie die Definition von H auf der rechten Seite der neuen Gleichung, dann folgt sofort die Behauptung.

Zweite Bemerkung: Das Wechselwirkungspotential $u(\vec{r})$ zwischen zwei Teilchen soll eine homogene Funktion vom Grad n sein. D.h., es gilt $u(\lambda\vec{r}) = \lambda^n u(\vec{r})$. Mit Hilfe von (II.25) lässt sich dann zeigen, dass

$$P = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{nU}{3V} = \frac{2K}{3V} - \frac{nU}{3V} \quad (\text{II.28})$$

gilt, wobei T durch die rechte Seite von (II.16) ausgedrückt ist. Ein Beispiel für ein homogenes Potential ist $u(\vec{r}) = r^n$. Für $n = 2$ repräsentiert es ein System von Teilchen, die über harmonische (Oszillator-)Potentiale miteinander wechselwirken. Für den speziellen Fall $P = 0$ gilt insbesondere $\langle K \rangle = \langle U \rangle$. Für $n = -1$ repräsentiert es ein Coulomb-System, und wiederum für $P = 0$ gilt analog $\langle K \rangle = -\langle U \rangle/2$. Man beachte, dass man diese Bedingungen als Konsistenzcheck für ein Molekulardynamik-Programm benutzen kann.

⁴ D.h., (II.9) und (II.10) gelten auch wenn q_i und p_i durch Q_i und P_i ersetzt werden.

Begründung: Aufgrund der Homogenität von $u(\vec{r})$ gilt

$$0 = \frac{\partial}{\partial \lambda} u(\vec{r}) = \frac{\partial}{\partial \lambda} \lambda^{-n} u(\lambda \vec{r}) = -n \lambda^{-n-1} u(\lambda \vec{r}) + \lambda^{-n-1} \vec{r} \cdot \frac{\partial}{\partial \vec{r}} u(\lambda \vec{r})$$

Zusammen mit (II.25) und $\lambda = 1$ folgt daraus die Behauptung.

Dritte Bemerkung: Es sei $\vec{F}_i = \vec{F}'_i + \vec{f}_i$, wobei die \vec{F}'_i Nicht-Reibungskräfte sein sollen, und die \vec{f}_i sind Reibungskräfte proportional zu den Geschwindigkeiten \vec{v}_i . In diesem Fall hängt das Virial \mathcal{U} nur von den Kräften \vec{F}'_i ab [1].

Begründung: Der Reibungsbeitrag zum Virial ist

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{i<j}^N \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i \right\rangle &\propto \left\langle \sum_{i<j}^N \vec{r}_i \cdot \frac{d\vec{r}_i}{dt} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i<j}^N \frac{d\vec{r}_i^2}{dt} \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i<j}^N \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{d\vec{r}_i^2}{dt} dt \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i<j}^N \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} [\vec{r}_i^2(\tau) - \vec{r}_i^2(0)] \xrightarrow{\text{wenn } \vec{r}_i^2(\tau) - \vec{r}_i^2(0) \text{ endlich}} 0 \end{aligned}$$

Die Bedeutung der letzten Bemerkung wird im nächsten Kapitel klar werden, denn dort tauchen diese Reibungskräfte im Zusammenhang mit der Temperaturkontrolle in simulierten Systemen auf.

II.c) Periodische Randbedingungen, *minimum image* Konvention und Abschneideradius

Von den drei thermodynamischen Größen P , T und V können wir jetzt die ersten beiden für ein System von Teilchen ohne innere Freiheitsgrade berechnen. Was aber machen wir mit dem Volumen? Makroskopische Experimente an Gasen oder Flüssigkeiten finden in der Regel in Behältern statt, deren Wände die Teilchen zurückhalten. Intuitiv liegt es daher nahe, auch in der Simulation die Teilchen durch harte Wände auf ein bestimmtes Raumgebiet zu beschränken. Diese Idee birgt allerdings zwei schwerwiegende Nachteile: Zum einen funktioniert der Verlet-Algorithmus nicht korrekt, wenn wir die Teilchen von harten Wänden reflektieren (diskontinuierliches Potential!). Wir könnten zwar in diesem Fall die harten Wände durch weiche ersetzen bzw. einen entsprechend modifizierten Algorithmus verwenden. Aber das beseitigt nicht das zweite Problem. Wie wir noch zeigen werden, verändern solche Wände die *bulk*-Struktur des angrenzenden Systems oft auf Längenskalen, die mit der Gesamtgröße des Systems vergleichbar sind (ein Beispiel zeigt schon Abbildung I.13). Bei

einem würfelförmigen Volumen, das beispielsweise eine Flüssigkeit aus 1000 Teilchen enthält, entfallen nur 10 Teilchen auf jede Kantenlänge, und in der Regel reicht der Effekt der Oberfläche einige Teilchen weit in die Flüssigkeit. Während in makroskopischen Volumina Wandeffekte fast immer vernachlässigbar klein sind, ist dies in der Simulation aufgrund der kleinen Systemgrößen fast nie der Fall. Hier hat sich ein Trick bewährt, mit dem man das Simulationssystem quasi ins Unendliche ausdehnen kann. Dieser Trick besteht aus der Anwendung von periodischen Randbedingungen, die mit Hilfe der sogenannten *minimum image* Konvention realisiert werden.

II.c.i) Periodische Randbedingungen

Das Konzept der periodischen Randbedingungen ist in Abbildung II.3 illustriert - der Einfachheit halber in zwei Dimensionen. Dort enthält das eigentliche, dick umrandete Simulationsvolumen zwei Teilchen - eine dunkle Kugel und ein dunkles Kreuz. Diese primäre Schachtel ist von ihren identischen Bildern umgeben. Tritt nun das dunkle Kreuz, wie hier gezeigt, aus der primären Schachtel aus (Pfeil), dann tritt gleichzeitig sein periodisches Bild an der gegenüber liegenden Seite in die primäre Schachtel ein. Auf diese Weise bleibt die Teilchendichte konstant, da jedes reale Teilchen sowie jedes Bildteilchen, das die primäre Schachtel verlässt, im gleichen Moment durch ein entsprechendes Bildteilchen oder ein zurückkehrendes reales Teilchen ersetzt wird. Die realen Teilchen können sich auf diese Weise uneingeschränkt im Raum bewegen.

Wie kann diese Idee als Algorithmus implementiert werden? D.h., worin besteht der Unterschied zwischen der uneingeschränkten Bewegung mit periodischen Randbedingungen (bei konstantem Volumen bzw. konstanter Dichte) im Vergleich zum völligen Verzicht auf Randbedingungen - man sagt auch freie Randbedingungen - wobei die Teilchendichte eines simulierten Gases durch Abwanderung in den umgebenden leeren Raum beständig kleiner wird. Die Antwort auf diese Frage ist die sogenannte *minimum image* Konvention (deutsch: nächstgelegenes Bild).

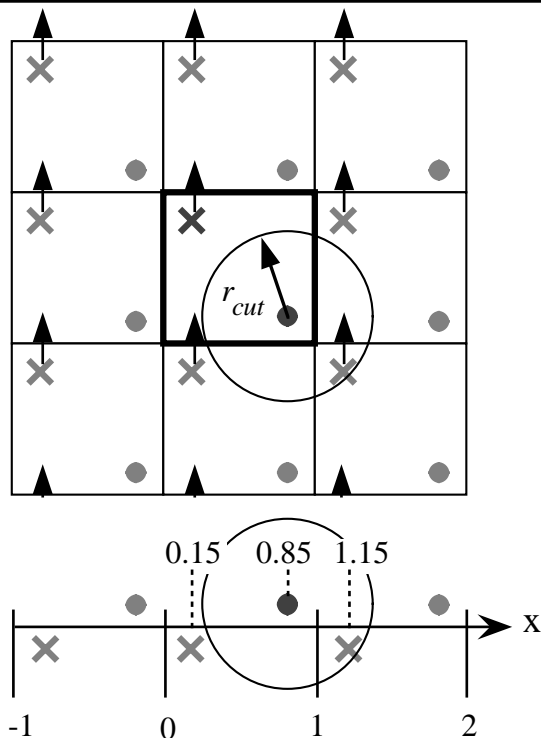


Abbildung II.3 Periodische Randbedingungen, Abschneideradius r_{cut} und *minimum image* Konvention. Der unterer Teil der Abbildung zeigt ein eindimensionales Beispiel für die Berechnung des kleinsten Abstandes $x_{\bullet \times}^{\min}$ zwischen der dunklen Kugel bei $x = 0.85$ und den umgebenden Kreuzen, d.h., $x_{\bullet \times}^{\min} = |x_{\bullet \times} - \text{ANINT}(x_{\bullet \times})| = |0.7 - \text{ANINT}(0.7)| = |0.7 - 1.0| = 0.3!$

II.c.ii) Abschneideradius und *minimum image* Konvention

Wir hatten den Abschneideradius r_{cut} in Kapitel I eingeführt. Für Lennard-Jones-Teilchen sagt uns Abbildung I.3, dass die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen vernachlässigbar sein sollte, sobald ihr Abstand größer als "einige σ " ist. Dieses Konzept gilt natürlich in ähnlicher Form auch für andere nicht-bindende Potentiale. Wie groß dabei "einige σ " sein muss, wird noch genauer diskutiert werden. Da die Berechnung der Wechselwirkungen den größten Rechenaufwand ausmacht, liegt es nahe, für die Kraft auf ein Teilchen nur die Beiträge innerhalb dieses Abschneideradius zu berücksichtigen. Dabei benutzt man die *minimum image Konvention*, die in Abbildung II.3 illustriert ist. Der eingezeichnete Abschneideradius bedeutet, dass die dunkle Kugel nur mit Teilchen innerhalb dieses Kreises wechselwirkt. Das dunkle Kreuz selbst und fast alle periodischen Bilder sind zu weit entfernt. Nur eines der Bilder des dunklen Kreuzes - das *minimum image* - liegt innerhalb des Kreises. Die Kraft auf die dunkle Kugel berechnet sich daher aus der Wechselwirkung mit diesem Bild des dunklen Kreuzes. Der entsprechende Programmabschnitt in dem Unterprogramm

FORCE besteht aus einer Doppelschleife über alle $N(N-1)/2$ unterschiedlichen Teilchenpaare und sieht dann etwa so aus

```

DO i=1,N-1
  ....
DO j=i+1,N
  ....
  berechne den kleinsten Abstand  $r_{ij}^{\min}$  zwischen dem Teilchen  $i$  und dem Teilchen  $j$ 
    bzw. den Bildern von  $j$ 
  wenn  $r_{ij}^{\min} < r_{cut}$ , dann addiere ..
    ....  $-\partial u_{LJ}(\vec{r}_{ij})/\partial \vec{r}_{ij}|_{r_{ij}^{\min}}$  zur Gesamtkraft auf das Teilchen  $i$ 
    ....  $u_{LJ}(r_{ij}^{\min})$  zur gesamten potentiellen Energie des Systems
    .... den Term  $r_{ij} \partial u_{LJ}(r_{ij})/\partial r_{ij}|_{r_{ij}^{\min}}$  zum Virial
END DO
  berechne die neue Geschwindigkeit des Teilchens  $i$  gemäß Gleichung (II.5)
END DO

```

In unserem Beispielprogramm wird der Teil

```

  berechne den kleinsten Abstand  $r_{ij}^{\min}$  zwischen dem Teilchen  $i$  und dem Teilchen  $j$ 
    bzw. den Bildern von  $j$ 
  wenn  $r_{ij}^{\min} < r_{cut}$ , dann ...

```

wie folgt realisiert:

```

  ...
RXIJ = RX(I) - RX(J)
RXIJ = RXIJ - ANINT ( RXIJ )

  IF ( ABS ( RXIJ ) .LT. RCUT ) THEN

  RYIJ = RY(I) - RY(J)
  RYIJ = RYIJ - ANINT ( RYIJ )
  RIJSQ = RXIJ ** 2 + RYIJ ** 2

  IF ( RIJSQ .LT. RCUTSQ ) THEN

  RZIJ = RZ(I) - RZ(J)
  RZIJ = RZIJ - ANINT ( RZIJ )
  RIJSQ = RIJSQ + RZIJ ** 2

  IF ( RIJSQ .LT. RCUTSQ ) THEN

```

...

Dabei sind $RX(\cdot)$, $RY(\cdot)$ und $RZ(\cdot)$ die Komponenten der Ortskoordinaten in Einheiten von L ($= 1$). Ansonsten gilt für rechtwinklige Simulationsschachteln

$$r_{\alpha,ij}^{\min} = \left| r_{\alpha,ij} - L_{\alpha} \cdot \text{ANINT}\left(\frac{r_{\alpha,ij}}{L_{\alpha}}\right) \right| \quad (\text{II.29})$$

wobei α die Komponenten indiziert. Die FORTRAN Funktion $\text{ANINT}(arg)$ rundet arg auf die nächstgelegene ganze Zahl, d.h., $\text{ANINT}(2.6)=3$ bzw. $\text{ANINT}(-0.7)=-1$ etc. Der untere Teil der Abbildung II.3 zeigt ein Beispiel für die Anwendung von ANINT zur Berechnung von r_{ij}^{\min} . Wir sehen also, dass obwohl die Teilchenbewegung im Raum unbeschränkt ist, und obwohl sich die Pfade der realen Teilchen im Laufe der Simulation immer mehr voneinander entfernen können, so bleibt doch für ein gegebenes L aufgrund der *minimum image* Konvention die Dichte im System konstant!

Oben hatten wir erwähnt, dass r_{cut} nicht zu klein sein darf. Aber was passiert -vom steigenden Rechenaufwand abgesehen- wenn r_{cut} immer größer gewählt wird? Offensichtlich kann $r_{cut} > L/2$ dazu führen, dass ein Teilchen i mit mehr als nur einer Kopie eines Teilchens j wechselwirkt. Für $r_{cut} > L$ wechselwirkt i sogar mit seinen eigenen Bildern. In der Literatur sieht man daher in der Regel nur Simulationen mit $r_{cut} < L/2$. Trotzdem gibt es vernünftige Verfahren, bei denen im Prinzip $r_{cut} = \infty$ gilt. Wir werden im Zusammenhang mit langreichweitigen Wechselwirkungen auf diesen Punkt eingehen.

II.c.iii) Zwei Anmerkungen zu den Randbedingungen

Erste Bemerkung: Nach dem Theorem von Noether bedingt Translationsymmetrie die Erhaltung des Gesamtimpulses [1]. Periodische Randbedingungen führen zur Translationsymmetrie bzgl. des Gitters aus Bildschachteln, und dies bedingt die Erhaltung des Systemimpulses. Daher liefert eine solche Simulation keine mikrokanonischen Ensemblemittelwerte. D.h., ein Punkt im Phasenraum ist beschränkt auf den Schnitt der Flächen konstanter Energie mit den Flächen konstanten Gesamtimpulses. Die Zahl der Freiheitsgrade (vgl. II.b.iii) verringert sich daher um drei, und Gleichung (II.16) geht über in

$$T = \frac{2}{3(N-1)k_B} K + O\left(\frac{1}{N}\right) \quad (\text{II.30})$$

wobei der Ensemblewechsel zusätzliche Korrekturen der Ordnung N^{-1} verursacht [6]. Dies ist eingehend in [7-9] diskutiert. Für große N (>100) fallen diese Effekte nicht mehr ins Gewicht. Beim Drehimpuls tritt das "Problem" übrigens nicht auf [10].

Zweite Bemerkung: Oben hatten wir kubische Simulationsvolumina diskutiert, aber prinzipiell sind schiefwinklige Simulationsschachteln bzw. andere raumausfüllende Polyeder möglich und manchmal nützlich bzw. sogar notwendig. Letzteres gilt beispielsweise für die Simulation von kristallinen Packungen oder flüssigkristallinen Strukturen, die nicht mit der vorgegebenen kubischen Symmetrie in Einklang zu bringen sind. D.h., schiefwinklige Simulationsvolumina sind immer dann notwendig, wenn die Gefahr besteht, die normalerweise thermodynamisch stabile Phase derart zu frustrieren, dass sie destabilisiert wird. Eine Motivation für nicht-kubische Polyeder ist die Maximierung des Verhältnisses der kleinsten linearen Ausdehnung der Simulationsschachtel zur Anzahl der simulierten Teilchen. D.h., man möchte bei vorgegebener Teilchenzahl die Effekte der endlichen Systemgröße möglichst reduzieren. Ein Beispiel ist die Berechnung der radialen Paarkorrelationsfunktion $g_2(r)$ (vgl. Kapitel VI). In einem kubischen Simulationsvolumen L^3 kann $g_2(r)$ bis zu Abständen $r < L/2$ ausgewertet werden. Für $r > L/2$ beginnt sich die Information aufgrund der Periodizität zu wiederholen. Die Teilchen in den Ecken des Würfels sind für diese Berechnung also nicht unbedingt nützlich, und eine "rundere" Form der Simulationsschachtel, beispielsweise ein rhombischer Dodekaeder (Wigner-Seitz Zelle des fcc-Gitters) oder ein abgeschnittener Oktaeder (Wigner-Seitz Zelle des bcc-Gitters), wäre günstiger. Insgesamt jedoch sind die Vorteile dieser Formen am zusätzlichen Aufwand gemessen relativ gering, und sie werden dementsprechend selten verwendet. Eine Implementierung der *minimum image* Konvention für die beiden genannten Polyeder sowie weitere Referenzen sind in [11] angegeben. Für eine eingehende Diskussion der praktischen Implementierung nicht-kubischer Simulationsvolumina siehe [12] (siehe auch Abschnitt III.b.vi für den Fall schiefwinkliger Simulationsvolumina). Abschließend seien noch sphärische Randbedingungen erwähnt, d.h., ein zweidimensionales System wird auf einer Kugeloberfläche simuliert [13] und ein dreidimensionales System auf der Oberfläche einer vierdimensionalen Hyperkugel [14]. Die Idee ist interessant, aber neben den mathematischen Komplikationen ist wiederum die Frustration kristalliner Packungen bzw. flüssigkristalliner Strukturen nachteilig.

II.d) Testrechnungen mit dem Programm NEV_LJ

In diesem Abschnitt wollen wir unser bisheriges Wissen in Form des FORTRAN Molekulardynamik-Programms NEV_LJ anwenden ⁵. Das Programm simuliert ein Lennard-Jones-System unter mikrokanonischen Bedingungen, d.h., die Teilchenzahl N , die Gesamtenergie E und das Volumen V sollen (bis auf computerbedingte Rundungsfehler bzw. vom Zeitschritt abhängige Integrationsfehler) konstant sein. Unsere Simulation besteht aus den drei Abschnitten...

...konstruiere Startkonfiguration

...Annäherung an das Gleichgewicht

...Produktion

Bevor wir auf die einzelnen Abschnitte näher eingehen, wollen wir kurz die Einheiten diskutieren. Tabelle II.1 zeigt die Umrechnung der normalen Größen in die gesternten Lennard-Jones-Größen. Die in ihren Wechselwirkungsparametern unterschiedlichen realen Systeme werden so auf ein universelles Modell abgebildet ⁶.

<i>Lennard – Jones – Einheiten</i>	
<i>Länge</i>	$l^* = l/\sigma$
<i>Zeit</i>	$t^* = t/\sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$
<i>Dichte</i>	$\rho^* = \sigma^3 N/V$
<i>Energie</i>	$E^* = E/\epsilon$
<i>Temperatur</i>	$T^* = k_B T/\epsilon$
<i>Druck</i>	$P^* = P\sigma^3/\epsilon$

Tabelle II.1 Umrechnung der normalen Größen in die gesternten Lennard-Jones-Größen.

II.d.i) Die Startkonfiguration

⁵ Alle unsere Lennard-Jones-Beispielrechnungen basieren auf dem Programm F.3 (FROGGY) aus Appendix F in Referenz [11] bzw. auf Modifikationen dieses Programms, die der Leser selbst durchführen sollte (Den in den Abbildungen I.11 und I.18 illustrierten Beispielen liegen übrigens Modifikationen von FROGGY zugrunde.). In der Referenz ist angegeben, wie man das Programm bekommen kann. Andere (verlässliche) NVE-Codes können natürlich auch verwendet werden. Einen Grundstock an Befehlen des UNIX-Betriebssystems enthält der Anhang II.B.

⁶ Im Fall der Zustandsgleichung einfacher, atomaren bzw. molekularen Fluide bezeichnet man diese Universalität als das Gesetz der korrespondierenden Zustände (siehe z.B. [2]). In der Regel werden jedoch nicht Lennard-Jones-Einheiten verwendet, sondern P, V und T werden in Einheiten ihrer Werte am kritischen Punkt angegeben. D.h., in diesen Einheiten fallen die Zustandsgleichungen zusammen.

Gleichgewichtseigenschaften sollten nicht von der Startkonfiguration abhängen. Aber die Zeit, die nötig ist, um das Gleichgewicht zu erreichen, hängt von der Startkonfiguration ab. Für den Fall eines einfachen Fluids, den wir hier betrachten, werden die Teilchen häufig auf reguläre Gitterplätze verteilt, und es werden ihnen entweder gemäß einer Boltzmann-Verteilung oder einer Gleichverteilung Geschwindigkeiten zugewiesen. Im folgenden benutzen wir ein FORTRAN-Programm zur Erzeugung einer Startkonfiguration (Koordinaten: RX, RY und RZ), bei der die Teilchen auf einem *fcc*-Gitter im Einheitswürfel⁷ angeordnet sind. Danach werden ihnen gleichverteilte Geschwindigkeitskomponenten (VX,VY und VZ) zugewiesen, die mittels eines Faktors VSCALE skaliert werden können. Je größer VSCALE ist, desto höher wird die Gleichgewichtstemperatur sein. Die beiden entsprechenden Unterprogramme sehen folgendermaßen aus:

```

SUBROUTINE POSITION

COMMON  N, RX, RY, RZ, VX, VY, VZ

C *****
C ** ROUTINE TO COMPUTE INITIAL PARTICLE POSITIONS. **
C *****

INTEGER      NMAX, I, N
PARAMETER ( NMAX = 1000 )
REAL         RX(NMAX), RY(NMAX), RZ(NMAX)
REAL         VX(NMAX), VY(NMAX), VZ(NMAX)
REAL         B(4,3), SCALE

C *****

C FCC-LATTICE WITH N PARTICLES, WHERE N=4*I^3, AND I IS THE
C NUMBER OF PRIMITIVE UNITS
C I=NINT( ( REAL(N)/4.0)**(1.0/3.0) )
C SCALE IS USED TO FIT THE FCC-COORDINATES INTO A UNIT CUBE
C INCLUDING SOME EXTRA SPACE TO PREVENT CLOSE CONTACTS
C BETWEEN REAL AND IMAGE PARTICLES.
C SCALE=0.8 / (REAL(I-1) + 0.5)
C FCC-UNIT
C B(1,1)=0.0
C B(1,2)=0.0
C B(1,3)=0.0
C B(2,1)=0.5
C B(2,2)=0.5
C B(2,3)=0.0
C B(3,1)=0.0
C B(3,2)=0.5
C B(3,3)=0.5
C B(4,1)=0.5
C B(4,2)=0.0
C B(4,3)=0.5
C TRANSLATION
C DO 10 J=1,I

```

⁷ Das hier verwendete NVE-Programm aus [11] benutzt intern die Kantenlänge L der kubischen Simulationsschachtel als Längeneinheit, d.h., $L=1$. Daraus ergibt sich intern $\sigma_{\text{intern}} = \sqrt[3]{\rho^* / N}$ (vgl. Tabelle II.1).

```

DO 10 K=1,I
DO 10 L=1,I
DO 10 M=1,4
INDEX=M+4*(L-1)+4*I*(K-1)+4*I*I*(J-1)
RX(INDEX)= ((J-1)+B(M,1))*SCALE
RY(INDEX)= ((K-1)+B(M,2))*SCALE
RZ(INDEX)= ((L-1)+B(M,3))*SCALE
10 CONTINUE
RETURN
END

SUBROUTINE VELOCITY ( VSCALE )

COMMON N, RX, RY, RZ, VX, VY, VZ

C *****
C ** ROUTINE TO COMPUTE INITIAL PARTICLE VELOCITIES. **
C *****

INTEGER NMAX, N
PARAMETER ( NMAX = 1000 )
REAL RX(NMAX), RY(NMAX), RZ(NMAX)
REAL VX(NMAX), VY(NMAX), VZ(NMAX)
REAL RANF, VSCALE
CHARACTER*15 CNFILE

C *****

VXS = 0.0
VYS = 0.0
VZS = 0.0
C ASSIGN RANDOM (RANF) VELOCITIES BETWEEN 0 AND 1 SCALED BY VSCALE
DO 10 J=1,N
VX(J)=RANF(N)*VSCALE
VXS = VXS + VX(J)
VY(J)=RANF(N)*VSCALE
VYS = VYS + VY(J)
VZ(J)=RANF(N)*VSCALE
VZS = VZS + VZ(J)
10 CONTINUE
C SUBTRACT CENTER OF MASS VELOCITY
DO 20 J=1,N
VX(J)= VX(J)-VXS/REAL(N)
VY(J)= VY(J)-VYS/REAL(N)
VZ(J)= VZ(J)-VZS/REAL(N)
20 CONTINUE

RETURN
END

```

Abbildung II.4 zeigt das mit diesem Programm erzeugte *fcc*-Gitter aus 108 Lennard-Jones-Teilchen im Einheitswürfel. Größere Teilchenzahlen sind für die hier diskutierten Testzwecke unnötig (vgl. die diesbezüglichen Bemerkungen in diesem Kapitel) und verlangsamen die Rechnung. Insbesondere die Berechnung der *minimum image*-Abstände bei jeder Kraftberechnung ist zeitaufwendig. Wie dieser unnötige Zeitaufwand durch sogenannte Nachbarlisten und durch Zelleinteilung des Gesamtsystems drastisch reduziert werden kann, ist in Anhang II.C ausführlich diskutiert.

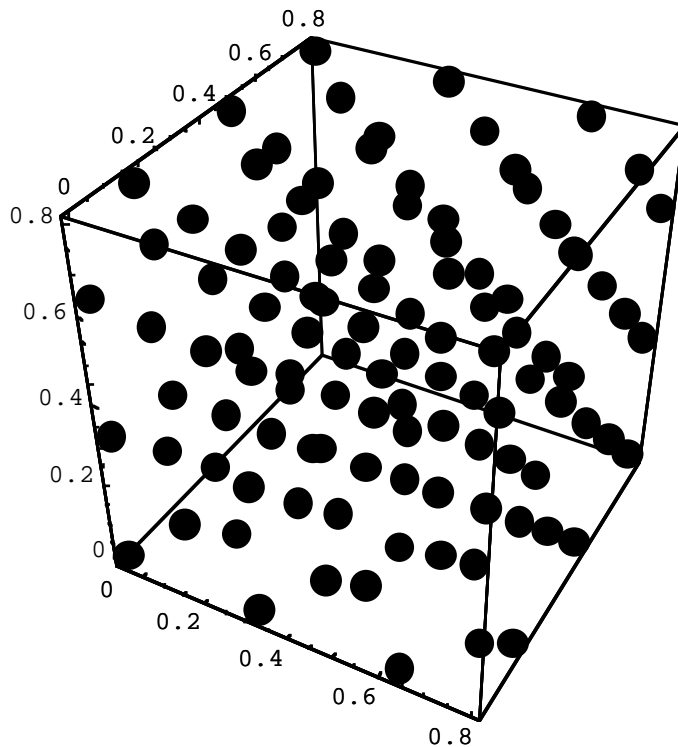


Abbildung II.4 Startkonfiguration: *fcc*-Gitter aus $N = 108$ Teilchen im Einheitswürfel ⁸. Man beachte, dass das Gitter nicht den gesamten Würfel ausfüllt. Dadurch werden ggf. Kollisionen zwischen Teilchen an den gegenüber liegenden Rändern der Simulationsschachtel, die aufgrund der periodischen Randbedingungen auftreten könnten, vermieden. Dies ist ein häufiger Fehler, der das Anlaufen einer Simulation verhindern kann.

II.d.ii) Annäherung an das Gleichgewicht

Was verstehen wir unter Gleichgewicht? Angenommen wir sind an dem makroskopischen Mittelwert $\langle A \rangle_M$ einer Größe A im thermodynamischen Gleichgewicht interessiert. In der Regel werden wir ein Zeitverhalten von A während der Simulation beobachten, das dem in der Abbildung II.5 ähnelt. D.h., A wird von einem Startwert aus, der hier der Einfachheit halber Null ist, "im Mittel" ansteigen (bzw. abfallen). Der Anstieg in I ist durch eine Zeitkonstante oder Relaxationszeit τ'_A bestimmt ist, so dass nach einigen τ'_A ein Zeitbereich II erreicht wird, in dem A um einen konstanten Wert $\langle A \rangle_S$ schwankt. Für lange Zeiten schließ-

⁸ Graphische Darstellung mit Mathematica:

```
pts=ReadList["initcorc",Table[Point[{Number,Number,Number}],{108}]];
Show[Graphics3D[{PointSize[0.05],pts}],Axes->True]
```

Die Datei `initcorc` enthält die x,y,z-Koordinaten in drei Spalten.

lich, hier durch III angezeigt, werden numerische Ungenauigkeiten unweigerlich zu systematischen Abweichungen (engl.: *drift*) vom Plateauverhalten führen - in beide Richtungen!

Wie gesagt, die Abbildung II.5 ist idealisiert. Nicht selten kommt es vor, dass τ'_A die zur Verfügung stehende Rechenzeit weit übersteigt. Der mittlere Anstieg (bzw. Abfall) von A kann dabei so

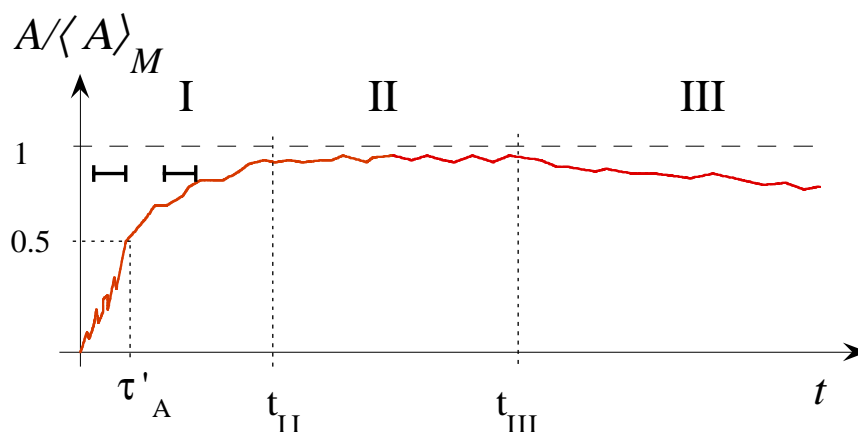


Abbildung II.5 Illustration des Zeitverhaltens der Größe A .

flach werden, dass wohlwollende Augen ein Plateau entdecken! Eine Möglichkeit dies zu überprüfen, ist der Vergleich von Mittelwerten berechnet über Zeitbereiche die lokalen Schwankungen "ausmitteln" und andererseits kürzer sind als τ'_A (hier durch die horizontalen Balken angedeutet). Ein konkretes Beispiel zeigt Abbildung II.6 [15]. Dargestellt sind die Ergebnisse verschiedener Molekulardynamik-Simulationen an flüssigem Propylencarbonat - einem niedermolekularen Glasbildner. Die Größe $\Delta\vec{r}$ ist die Verschiebung des molekularen Massenschwerpunkts zur Zeit t relativ zu seiner Position zur Zeit Null, und \vec{q} ist ein beliebig orientierter Vektor mit dem Betrag $1,55 \text{ \AA}^{-1}$. Im Grenzfall $\Delta r \rightarrow 0$ gilt $\langle \cos[\vec{q} \cdot \Delta\vec{r}] \rangle \rightarrow 1$. Für lange Zeiten dagegen wird $\Delta\vec{r}$ zufällig in Betrag und Richtung sein (Diffusion!), so dass $\langle \cos[\vec{q} \cdot \Delta\vec{r}] \rangle \rightarrow 0$. Offensichtlich passiert dies um so schneller, je höher die Temperatur ist. Die beiden Linientypen - durchgezogen und gestrichelt - sind die Resultate für den Mittelwert über 1728 Moleküle zur Zeit t' bzw. $t'' = t' + \delta t$ mit $\delta t = 50 \text{ ps}$ für 290K und $\delta t = 200 \text{ ps}$ für 210K und 160K. Der Mittelwert für 290K und 210K hängt also nicht von δt ab. Für 160K dagegen klaffen die Kurven auseinander⁹ - das System ist noch nicht im Gleichgewicht!

⁹ Der tiefere Grund ist eine langsame Zunahme der Dichte.

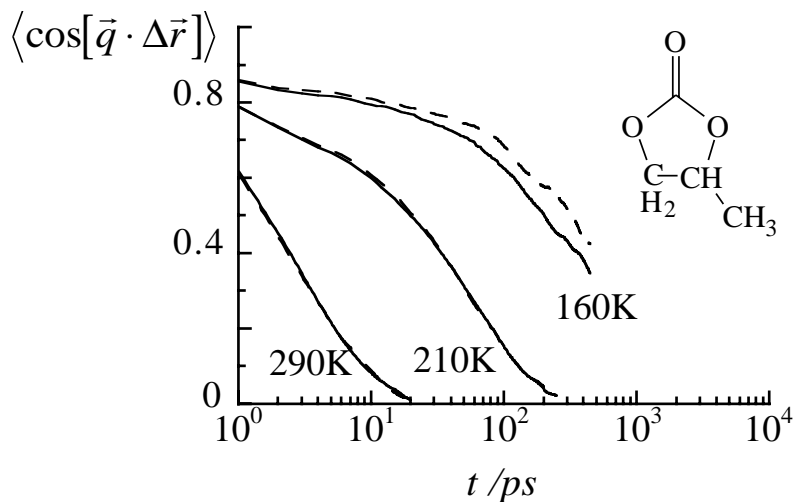


Abbildung II.6 Der Mittelwert von $\cos[\vec{q} \cdot \Delta\vec{r}]$ als Funktion der Zeit in einer Molekulardynamik-Simulation von Propylencarbonat (Einsatz) bei den angezeigten Temperaturen. Die Linientypen -durchgezogen bzw. gestrichelt- korrespondieren zu den im Text angegebenen Werten für t' bzw. t'' .

Aber selbst nach Erreichen des Zeitbereichs II in Abbildung II.5 ist Vorsicht geboten. Ergodizitätsprobleme bzw. Metastabilität können und Randeffekte (engl.: *finite size effects*) müssen zu $\langle A \rangle_M \neq \langle A \rangle_S$ führen. In realen molekularen Systemen sind diese Abweichungen glücklicherweise meist klein verglichen mit der generellen Genauigkeit von Kraftfeldsimulationen. Aber schon die Möglichkeit von $\langle A \rangle_M \neq \langle A \rangle_S$ macht es notwendig $\langle A \rangle_S$ verlässlich abzuschätzen, d.h., $\langle A \rangle_S = \langle A \rangle_{t+n\Delta t} \pm \sigma_A / \sqrt{m}$. Die Indizierung auf der rechten Seite bedeutet, dass die Mittelwertberechnung zum Zeitpunkt t im Gebiet II beginnt und die nachfolgenden n Zeitschritte, die ebenfalls in II liegen, berücksichtigt. Die Größe σ_A / \sqrt{m} ist der geschätzte Fehler von $\langle A \rangle_{t+n\Delta t}$, wobei $\sigma_A^2 = \langle (A - \langle A \rangle_{t+n\Delta t})^2 \rangle_{t+n\Delta t}$ gilt, und m ist die Zahl der unkorrelierten Werte für A während dieser n Zeitschritte (vgl. Kapitel X). Vernünftigerweise sollte $t_{III} - t_{II} > n\Delta t \gg \tau_A$ gelten, wobei $\tau_A = (n/m) \cdot \Delta t$ die Korrelationszeit der Größe A unter den gegebenen äußeren Bedingungen ist.

Wir werden in Kapitel X wieder auf diese Betrachtungen zurückkommen. Hier aber beschreiten wir einen einfacheren Weg. D.h., zunächst simulieren wir die zeitliche Entwicklung einiger skalarer Größen im Lennard-Jones-System mit der Molekulardynamik-Methode unter NEV-Bedingungen. Anschließend vergleichen wir die Ergebnisse mit unabhängigen theoretischen Rechnungen.

Ausgehend von der Startkonfiguration in Abbildung II.4 zeigt Abbildung II.7 das

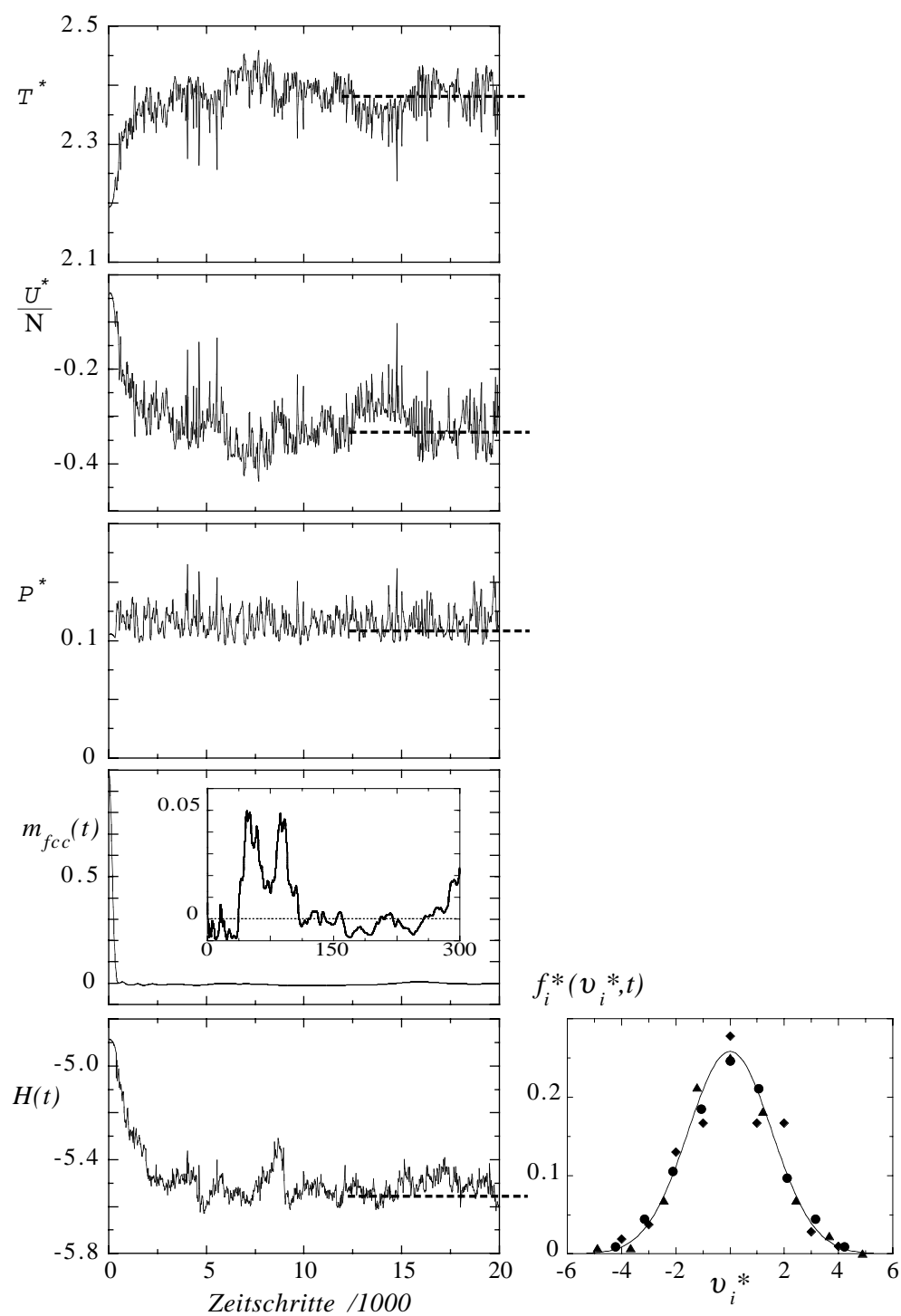


Abbildung II.7 NEV-Simulation mit $N = 108$ Teilchen und folgenden Parameterwerten: $r_{cut}^* = 3$, $\Delta t^* = 0.001$, $\rho^* = 0.05$. Ausgangskonfiguration wie oben beschrieben mit $VSCALE = 5$, d.h., Gleichverteilung der v_i^* auf $(-2.5, 2.5)$. Die dick-gestrichelten Linien markieren die Mittelwerte der jeweiligen Größen wie im Text beschrieben.

Zeitverhalten der Temperatur, des Drucks, der potentiellen Energie sowie der unten diskutierten Größen $m_{fcc}(t)$ und $H(t)$ für ein Lennard-Jones-System mit $N = 108$ Teilchen. Hier und im folgenden Kapitel setzen wir $\varepsilon = \sigma = m = 1$. Die Temperatur steigt zunächst an und schwankt anschließend um ein Plateauwert von $T^* = 2.381 \pm 0.003$ ¹⁰. Dieser Mittelwert ist gestrichelt eingezeichnet und wurde basierend auf dem hier nicht dargestellten Zeitschrittebereich zwischen $2 \cdot 10^4$ und 10^5 berechnet¹¹. Gleiches gilt für die Mittelwerte $U^* / N = -0.316 \pm 0.005$, $P^* = 0.115 \pm 0.0003$ ¹² und $H^* = -5.516 \pm 0.005$. Aber machen die Werte Sinn? Wir können dies direkt überprüfen, da die Simulationsbedingungen denen eines verdünnten Gases entsprechen. Daher ist, wie wir noch sehen werden, die theoretische Berechnung der obigen Mittelwerte basierend auf T^* leicht möglich. Wir erhalten $U^* / N = -0.320$, $P^* = 0.114$ und $H^* = -5.558$ ¹³. Die Übereinstimmung ist also sehr gut.

Die Größe $m_{fcc}(t)$ ist ein Maß für die strukturelle Übereinstimmung der momentanen mit der Anfangskonfiguration, d.h.,

$$m_{fcc}(t) = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j}^N \cos[\bar{g}_{fcc} \cdot \bar{r}_{ij}(t)] \quad (\text{II.31})$$

\bar{g}_{fcc} ist ein reziproker Gittervektor des fcc-Gitters (hier: $\bar{g}_{fcc} = \frac{2\pi}{d}(1,1,1)$ mit der fcc-Gitterkonstante d - vgl. Abbildung VI.2)¹⁴. Für ein perfektes fcc-Gitter gilt daher $\bar{g}_{fcc} \cdot \bar{r}_{ij} = 2\pi \cdot \text{ganze Zahl}$ und somit $m_{fcc}(0) = 1$. Für ein vollkommen ungeordnetes Gas dagegen schwankt m_{fcc} um Null. Eine solche Größe, deren Mittelwert zwischen 1 und 0 liegt, wobei 1 die Struktur (bzw. Phase) mit der geringeren Symmetrie bedeutet, nennt man einen (skalaren)

¹⁰ Die hier und unten angegebenen Fehler basieren auf Werten für m , die mit der *statistical inefficiency*-Methode aus Kapitel X berechnet wurden. Für die Temperatur und die potentielle Energie gilt hier $\tau_A / \Delta t \approx 800$! Dagegen gilt für den Druck $\tau_A / \Delta t \approx 70$.

¹¹ Frage: Wie groß ist in diesem Fall die Strecke in Einheiten des mittleren Teilchenabstands, die ein Teilchen in $2 \cdot 10^4$ Zeitschritten zurücklegt, das sich gleichförmig mit der mittleren thermischen Geschwindigkeit bewegt?

¹² Es sei schon hier erwähnt, dass unser NEV-Programm die sogenannten Kontinuumkorrekturen für $r_{ij} > r_{cut}$ berücksichtigt, die wir im Detail in Kapitel VI besprechen.

¹³ Wir verwenden die Gleichungen (III.20) und (III.21) für den Druck sowie (VI.10) und (VI.25) für die potentielle Energie. Die sogenannte H-Funktion wird gleich diskutiert (vgl. (II.33)).

¹⁴ Reziproke Gittervektoren werden im Kapitel IV diskutiert bzw. im Kapitel 5 in [16]. Siehe auch Anwendungsbeispiel VI.2.

Ordnungsparameter ¹⁵. Gemäß Abbildung II.7 zerfällt das fcc-Gitter sehr schnell ¹⁶. Kurzzeitig aber kann es in Bereichen der Simulationsschachtel zu "fcc-Schwankungen" kommen (siehe Einsatz), beispielsweise durch kurzlebige Cluster.

Die Verteilungsfunktion der Geschwindigkeiten $f(\vec{v}, t)$ ist hier zum Zeitpunkt $t = 0$ durch eine Gleichverteilung gegeben. Wir wissen aber, dass sich $f(\vec{v}, t)$ für $t \rightarrow \infty$ der Boltzmannschen Geschwindigkeitsverteilung annähert [2,3], d.h.,

$$f(\vec{v}, \infty) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{m \vec{v}^2}{k_B T} \right] \quad (\text{II.32})$$

wobei die Normierung $\int d^3v f(\vec{v}, t) = 1$ gilt. Als Maß für die Zeit, die die Simulation benötigt, um $f(\vec{v}, \infty)$ zu entwickeln, wollen wir hier die sogenannte H-Funktion

$$H(t) = \int d^3v f(\vec{v}, t) \ln [f(\vec{v}, t)] \quad (\text{II.33})$$

betrachten. Man kann zeigen, dass im Mittel $dH(t)/dt \leq 0$ gelten muss, wobei die Gleichheit eintritt, wenn $f(\vec{v}, t)$ durch (II.32) gegeben ist. Die wichtige Bedeutung der H-Funktion an der Bindestelle zwischen mikroskopischer Gasphasenmechanik und dem zweiten Hauptsatz wird eingehend in den Referenzen [2] und [18] diskutiert. Es ist nicht schwierig, $H(\infty)$ explizit auszurechnen. Wir erhalten

$$H(\infty) = \frac{3}{2} \left(\ln \left[\frac{m}{2\pi k_B T} \right] - 1 \right) \quad (\text{II.34})$$

und damit $H^*(\infty) = -\frac{3}{2} (\ln[2\pi T^*] + 1)$, d.h., den theoretische Ausdruck, den wir oben verwendet haben. Für die numerische Berechnung von $H(t)$ wollen wir annehmen, dass $f(\vec{v}) = \prod_{i=1}^3 f_i(v_i)$ gilt. D.h., wir nehmen an, dass die Verteilungsfunktion als Produkt der Verteilungen der einzelnen Geschwindigkeitskomponenten geschrieben werden kann. Für die

¹⁵ Komplexere Symmetrieänderungen werden durch entsprechend komplexere Ordnungsparameter beschrieben [17] (Kapitel XIV). Häufig ist die "Konstruktion" eines geeigneten Ordnungsparameters gar nicht so einfach!

¹⁶ Bemerkung: Insbesondere in molekularen Flüssigkeiten, deren Wechselwirkungen ungenau parametrisiert wurden, kann folgendes Problem auftreten. Der Ordnungsparameter des Startgitters fällt im Mittel zwar auf Null ab, das System wird aber nicht flüssig sondern bleibt glasartig erstarrt. Daher ist es nützlich, in solchen Fällen auch die mittlere quadratische Verschiebung der Molekülschwerpunkte, $\langle (\vec{r}(0) - \vec{r}(t))^2 \rangle$, zu beobachten und ggf. mit experimentellen Messungen der Diffusionskonstanten zu vergleichen (vgl. Kapitel X).

Boltzmann-Verteilung stimmt das natürlich exakt. Und da wir uns im Prinzip nur für den Wert von H im Gleichgewicht interessieren, können wir

$$H(t) \approx \sum_{i=1}^3 \sum_{\Delta v_{i,n}} \frac{N_{\Delta v_{i,n}}(t)}{N} \ln \left[\frac{N_{\Delta v_{i,n}}(t)}{\Delta v_{i,n} N} \right] \quad (\text{II.35})$$

schreiben, wobei

$$f_i(v_i, t) = \lim_{\substack{\Delta v_{i,n} \rightarrow v_i \\ N, n \rightarrow \infty, \Delta v_{i,n} \rightarrow 0}} \frac{N_{\Delta v_{i,n}}(t)}{\Delta v_{i,n} N} \quad (\text{II.36})$$

gilt. Hier ist $N_{\Delta v_{i,n}}(t)$ die Anzahl der Teilchen im Geschwindigkeitsintervall $(v_{i,n}, v_{i,n} + \Delta v_i)$ zum Zeitpunkt t . Die beiden untersten Graphen in Abbildung II.6 illustrieren das Resultat, wobei die hier gezeigten $f_i(v_i, t)$ (die verschiedenen Symbole bezeichnen die drei Komponenten) einen einzelnen Zeitpunkt nach 10^5 Zeitschritten entsprechen. Auch hier ist die Übereinstimmung mit der theoretischen Kurve (durchgezogene Linie) - gemessen an der kleinen Teilchenzahl - recht gut (generell ist dies nicht garantiert (vgl. [10])).

II.d.iii) Produktion

Simulationsläufe, die sich an die Annäherung an das Gleichgewicht (engl.: *equilibration*) anschließen, nennt man gewöhnlich Produktionsläufe (engl.: *production runs*). In unserem konkreten Beispiel würde man den Bereich jenseits der ersten $2 \cdot 10^4$ Zeitschritte als Produktionsbereich bezeichnen (Man beachte: Für andere Simulationsparameter ergibt sich ein geändertes Zeitverhalten! ¹⁷). Die Länge der Produktionsläufe lässt sich ebensowenig wie die Länge der Annäherung an das Gleichgewicht pauschal angeben. Sie hängt davon ab, wie groß die Ansprüche an die Fehlergrenzen der simulierten Größen sind (vgl. Kapitel X).

¹⁷ Allgemein sollte man sich vor der Folgerung hüten, dass die Annäherung an das Gleichgewicht mit dem Erreichen eines Temperaturplateaus abgeschlossen ist. In Kapitel III werden wir Methoden kennenlernen, die die Temperatur durch Ankopplung der Simulationsschachtel an ein Wärmebad einstellen, und zwar mit einer willkürlichen Zeitkonstante. Diese Phase wird häufig als Thermalisierung bezeichnet (engl.: *thermalization*), und dauert in den meisten molekularen Simulationen dichter Systeme wie Flüssigkeiten nur wenige ps. Das Beispiel in Abbildung II.5 zeigt jedoch, dass die Annäherung an das Gleichgewicht wesentlich länger dauern kann.

Computersimulationen sind auf endliche Systeme beschränkt. Die Ergebnisse dieser Simulationen weichen aufgrund von Randeffekten, wie oben schon erwähnt, vom thermodynamischen Limes ab. Wenn möglich sollte daher der Einfluß der Systemgröße auf die Simulationsergebnisse getestet werden. Im Idealfall heißt dies Kontrollsimulationen mit beispielsweise L , $2L$, ... und anschließender, geeigneter Extrapolation der Ergebnisse, d.h.,

$$\lim_{L \rightarrow \text{groß}} \text{Simulationsergebnis} \Big|_{\rho=\text{konst}} \approx \text{makroskopisches Resultat}$$

Abbildung II.8 zeigt exemplarisch den Einfluß der Systemgröße für eine Lennard-Jones-Flüssigkeit. Offensichtlich gilt für die gezeigten Größen X_N in guter Näherung $X_N \approx X_\infty + cN^{-1}$, wobei c eine Konstante ist. D.h., X_N wird als Reihenentwicklung in N^{-1} geschrieben. Der genaue funktionale Zusammenhang von X_N , X_∞ und N hängt u.a. von der Art der Wechselwirkungen, von den thermodynamischen Bedingungen, von der Art der Randbedingungen sowie vom Ensemble ab, dass man bei der Simulation reproduziert (siehe z.B. [10], [19] (Kapitel 15) sowie die darin angegebenen Referenzen).

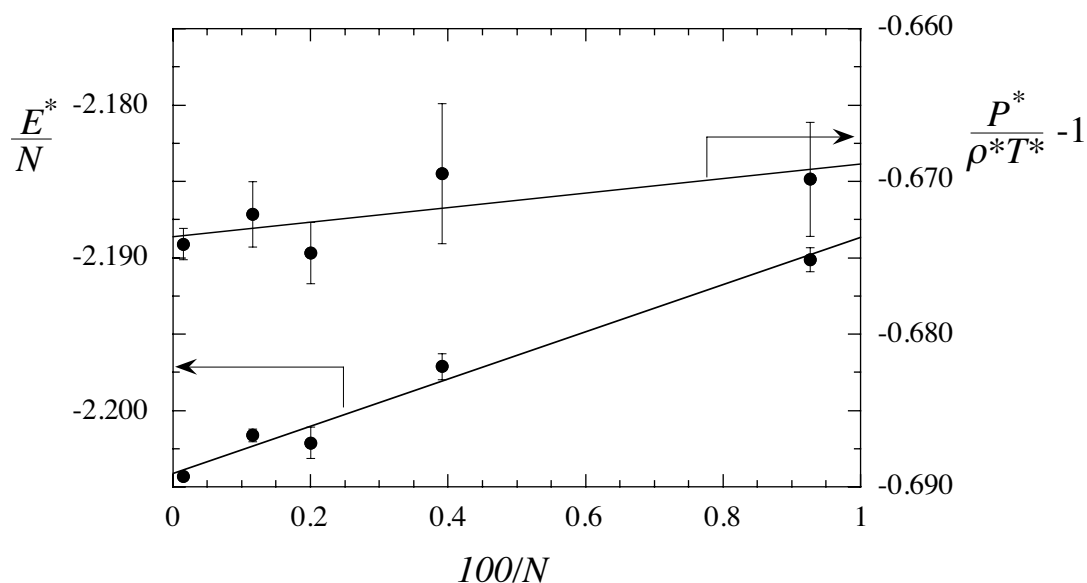


Abbildung II.8 Resultate einer NVT-Simulation¹⁸ bei $\rho^* = 0.6$ und $T^* = 1.25$ mit $r_{cut}^* = 2.5$ in Abhängigkeit von der Systemgröße, d.h., $N = 108, 256, 500, 864$ und 6912 .

¹⁸ Wir greifen hier dem nächsten Kapitel vor, in dem wir lernen, die Temperatur zu kontrollieren. Die hier verwendete Methode ist der Berendsen-Thermostat, wobei die Temperatur gemäß Gleichung (II.16) berechnet wird.

Die Abbildung II.9 illustriert noch einmal konkret die Skizze in Abbildung II.5 am Beispiel der Temperatur. Für den großen Zeitschritt treten früh systematische Abweichungen vom "Temperaturplateau" auf, während die genauere Integration durch den kleineren

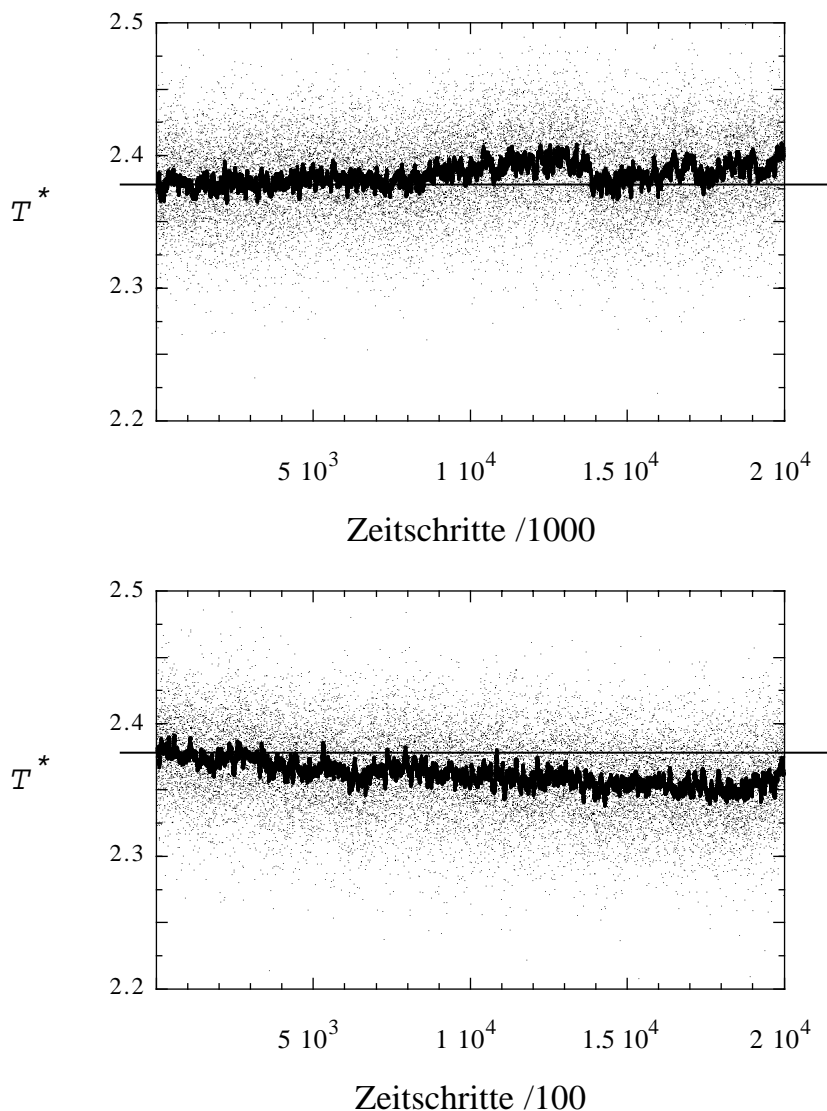


Abbildung II.9 Zeitverläufe der Temperatur bei unterschiedlichen Zeitschritten (oben: $\Delta t^* = 0.001$; unten: $\Delta t^* = 0.01$). Die übrigen Simulationsparameter sind die gleichen wie in Abbildung II.7. Auch die Gesamtzeit ist in beiden Simulationen gleich. Die horizontalen Linien Markieren den Mittelwert der Temperatur aus Abbildung II.7. Die "dicken Linien" sind Mittelwerte über jeweils 50 benachbarte Simulationswerte.

Zeitschritt den Produktionsbereich signifikant ausdehnt¹⁹. Es ist also immer eine gute Idee, die Zeitverläufe der verschiedenen relevanten Größen während der Simulation zu beobachten, um ggf. rechtzeitig auf systematische Abweichungen aufmerksam zu werden.

II.e) Literatur

- [1] H. Goldstein "*Classical Mechanics*" 2 ed.; Addison-Wesley: Reading, 1980
- [2] K. Huang "*Statistical Mechanics*" John Wiley & Sons: New York, 1963
- [3] R. K. Pathria "*Statistical Mechanics*" Pergamon Press: New York, 1984
- [4] L. E. Reichl "*A Modern Course in Statistical Physics*" University of Texas Press: Austin, 1984
- [5] R. D. Mountain; D. Thirumalai "*Measures of effective ergodic convergence in liquids*" *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6975-6979.
- [6] J. L. Lebowitz; J. K. Percus; L. Verlet "*Ensemble dependence of fluctuations with application to machine computations*" *Phys. Rev.* **1967**, *153*, 250.
- [7] W. W. Wood In *Fundamental Problems in Statistical Mechanics*, E. G. D. Cohen, Ed.; North-Holland: Amsterdam, 1975.
- [8] F. Lado "*Some topics in the molecular dynamics ensemble*" *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 5461.
- [9] D. C. Wallace; G. K. Straub "*Ensemble corrections for the molecular dynamics ensemble*" *Phys. Rev. A* **1983**, *27*, 2201.
- [10] J. M. Haile "*Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*" John Wiley & Sons: New York, 1992
- [11] M. P. Allen; D. J. Tildesley "*Computer Simulation of Liquids*" Clarendon Press: Oxford, 1990
- [12] D. N. Theodorou; U. W. Suter "*Geometrical considerations in model systems with periodic boundaries*" *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 955-966.
- [13] J. P. Hansen; D. Levesque; J. J. Weis "*Self diffusion in the two-dimensional classical electron gas*" *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43*, 979-982.

¹⁹ Im folgenden Kapitel werden Verfahren diskutiert, die die Temperatur während der Simulation immer wieder an eine Solltemperatur anpassen. Daher werden dort selbst bei relativ großen Schrittweiten keine systematischen Abweichungen der Temperatur zu beobachten sein. Allerdings passiert es häufig bei längeren Simulationsläufen, dass die Schwerpunktgeschwindigkeit des Systems zunimmt, wodurch trotzdem starke Temperaturabweichungen auftreten.

- [14] K. W. Kratky; W. Schreiner "*Computational techniques for spherical boundary conditions*" *J. comput. Phys.* **1982**, 47, 313-320.
- [15] E. Eckstein; J. Qian; R. Hentschke; T. Thurn-Albrecht; W. Steffen; E. W. Fischer "*WAXS and Molecular Dynamics simulation on Propylene Carbonate*" in Vorbereitung
- [16] N. W. Ashcroft; N. D. Mermin "*Solid State Physics*" Saunders College (CBS Publishing Asia LTD.): Philadelphia, 1988
- [17] L. D. Landau; E. M. Lifschitz "*Statistische Physik - Teil I*" Akademie-Verlag: Berlin, 1979
- [18] W. G. Hoover "*Computational Statistical Mechanics*" Elsevier: Amsterdam, 1991
- [19] T. L. Hill "*Thermodynamics of Small Systems*" Dover: New York, 1994

III. Temperatur- und Druckkontrolle

Mit den Methoden des vorangegangenen Abschnitts sind wir in der Lage, NVE Simulationen für Systeme aus einfachen Teilchen ohne innere Freiheitsgrade durchzuführen. Allerdings ist dabei unbefriedigend, dass wir keine Kontrolle über T und P haben. D.h., wir können die Gleichgewichtswerte der Temperatur und des Drucks nicht gezielt einstellen. Im folgenden wollen wir uns mit diesem Problem beschäftigen ¹.

III.a) Temperaturkontrolle - NVT-Simulationen

Die gewünschte (Gleichgewichts-)Temperatur über die geschickte Variation von VS-CALE einzustellen, ist ein zeitraubendes und ungenaues Unterfangen, wie wir inzwischen durch Simulationen mit NVE_LJ ausprobieren konnten. Auch wenn wir anstatt von der Gleichverteilung von einer entsprechenden Boltzmann-Verteilung starten, ist dies keine zufriedenstellende Lösung. Die kinetische Energie im System koppelt an die potentielle Energie und entsprechend an die Anfangskonfiguration.

Eine besserer Weg ist die Multiplikation der Teilchengeschwindigkeiten \dot{r}_i bei jedem Zeitschritt n mit einem Faktor λ , dessen Größe sich nach der momentanen kinetischen Energie richtet. Dazu betten wir unser System gedanklich in ein Wärmebad ein, das mit dem System einen Wärmestrom

$$J_Q = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = N c_V \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (\text{III.1})$$

austauscht, wobei ΔQ die ausgetauschte Wärmemenge pro Zeitschritt Δt ist, und c_V ist die Wärmekapazität pro Teilchen bei konstantem Volumen. Der Wärmestrom soll dabei über die kinetische Energie der Teilchen in das System einkoppeln, d.h.,

$$\Delta Q = \Delta K = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \dot{r}_i^2 (\lambda^2 - 1) = \frac{3}{2} N k_B T (\lambda^2 - 1) \quad (\text{III.2})$$

¹ Der Pionier dieser Überlegungen ist Hans C. Andersen [1]. Hier allerdings konzentrieren wir uns auf die vereinfachten und weiter verbreiteten Methoden von Berendsen und Mitarbeitern [2] bzw. von Hoover [3].

Hierbei sind die Größen K und T die momentanen Werte der kinetischen Energie und der Temperatur. Im einfachsten Fall würden wir während einer Simulation die momentanen Teilchengeschwindigkeiten nach jedem Zeitschritt n mit dem Faktor $\lambda = \sqrt{T_B/T_n}$ multiplizieren. Dabei ist T_B die angestrebte Solltemperatur bzw. die Temperatur des Wärmebades, und T_n ist der momentane Wert der Temperatur zum Zeitschritt n gemäß (II.16). Wir würden also bei jedem Zeitschritt die mittlere kinetische Energie (im Gleichgewicht) um den Betrag $\Delta K = (3/2)Nk_B(T_B - T_n)$ erhöhen (wenn $T_B > T_n$ ist) oder erniedrigen (wenn $T_B < T_n$ ist).

Anstatt bei jedem Zeitschritt die Geschwindigkeiten explizit mit einem entsprechenden Faktor λ zu multiplizieren, ist es eleganter, die Temperaturkontrolle direkt in die Bewegungsgleichungen zu integrieren. Man beachte dazu, dass die Skalierung $\dot{\vec{r}}_i \rightarrow \lambda \dot{\vec{r}}_i$ zu einer zusätzlichen Beschleunigung $\ddot{\vec{r}}_i \rightarrow \ddot{\vec{r}}_i + [(\lambda - 1)/\Delta t]\dot{\vec{r}}_i$ führt und damit zu der modifizierten Bewegungsgleichung

$$\ddot{\vec{r}}_i = \frac{1}{m_i} \vec{F}_i - \zeta \dot{\vec{r}}_i \quad (\text{III.3})$$

Hier ist $\zeta \dot{\vec{r}}_i$ ein zusätzlicher "Reibungsterm" mit dem "Reibungskoeffizienten" $\zeta = \frac{1-\lambda}{\Delta t}$. Die verschiedenen Methoden der Temperaturkontrolle, die wir im folgenden diskutieren, unterscheiden sich dabei nur in der Darstellung von ζ .

Bevor wir zur Berechnung von ζ kommen, soll kurz auf den zeitlichen Verlauf der Temperaturanpassung eingegangen werden, der für die verschiedenen Methoden, wie wir sehen werden, unterschiedlich ist. Nach Gleichung (III.2) gilt $\Delta T = T(\lambda^2 - 1)$, wobei ΔT die Temperaturänderung pro Zeitschritt ist, und mit $\zeta = (1 - \lambda)/\Delta t$ erhalten wir

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = T(-2\zeta + \Delta t \zeta^2) \approx -2T\zeta \quad (\text{III.4})$$

III.a.i) *constraint* Methode

Bei der sogenannten *constraint* Methode² wird ζ bei jedem Schritt so variiert, dass T_B ständig eingestellt bleibt, wie das bei der Multiplikation mit dem obigen Faktor der Fall ist. Ein entsprechendes ζ folgt aus der Konstanz der kinetischen Energie, d.h.,

² wird auch als *Gaussian thermostat* bezeichnet [4].

$$\frac{dK}{dt} = \sum_{i=1}^N m_i \dot{\vec{r}}_i \cdot \ddot{\vec{r}}_i = \sum_{i=1}^N m_i \dot{\vec{r}}_i \left(\frac{1}{m_i} \vec{F}_i - \zeta \dot{\vec{r}}_i \right) = 0 \quad (\text{III.5})$$

Auflösen dieser Gleichung nach ζ ergibt

$$\zeta = \frac{1}{2K} \sum_{i=1}^N \dot{\vec{r}}_i \cdot \vec{F}_i \quad (\text{III.6})$$

Da dieses ζ die einmal im System vorhandene kinetische Energie konstant hält, muss man die korrekte Temperatur über die Beziehung $K - \frac{3}{2} N k_B T_B = 0$ (genauer $K - \frac{3N-4}{2} k_B T_B = 0$, da kinetische Energie und die drei Impulskomponenten festgehalten werden) zu Beginn der Simulation einstellen.

III.a.ii) Temperaturkontrolle nach Berendsen

Die Methode von Berendsen und Mitarbeitern [2] beruht ebenfalls auf der Skalierung der Geschwindigkeiten. Um die Solltemperatur T_B zu erreichen, tauscht das System einen linearen Wärmestrom J_Q mit seiner Umgebung aus, der außer der Gleichung (III.1) auch der Gleichung

$$J_Q = \alpha_T (T_B - T) \quad (\text{III.7})$$

gehörchen soll, wobei α_T eine Konstante ist. Den Skalierungsfaktor λ für die Geschwindigkeiten erhalten wir aus der Kombination von (III.7) mit (III.1) und (III.2). Durch einfache Umformungen und mit Hilfe von $\tau_T^{-1} \equiv 2\alpha_T / (3Nk_B) = \alpha_T / (Nc_V)$ erhalten wir

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_B}{T} - 1 \right)} \approx 1 + \frac{\Delta t}{2\tau_T} \left(\frac{T_B}{T} - 1 \right) \quad (\text{III.8})$$

und somit für den Reibungskoeffizienten

$$\zeta \approx \frac{1}{2\tau_T} \left(1 - \frac{T_B}{T} \right) \quad (\text{III.9})$$

Im Unterschied zur *constraint* Methode, bei der T_n bei jedem Zeitschritt vollständig an T_B angepasst wird, erfolgt die Temperaturanpassung bei der Berendsen-Methode exponentiell mit einer wählbaren Relaxations- oder Anpassungszeit τ_T . Um dies zu sehen, setzen wir (III.9) in (III.4) ein und erhalten mit $\Delta T/\Delta t \approx dT/dt$ die Differentialgleichung

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\tau_T}(T_B - T) \quad (\text{III.10})$$

Durch einfache Trennung der Veränderlichen erhalten wir

$$T = T_B - (T_B - T_o) \exp[-t / \tau_T] \quad (\text{III.11})$$

wobei T_o die Anfangstemperatur ist und τ_T ist die Anpassungszeit. Die Wahl der Anpassungszeit bestimmt somit die Stärke der Ankopplung des Wärmebades an das System. In der Regel wird man eine schwache Ankopplung, d.h. ein "großes" τ_T bevorzugen, um das System möglichst wenig zu stören (vgl. unten). Die numerisch sinnvolle Größenordnung für τ_T erhalten wir, wenn wir wie in Kapitel I.c die Bewegungsgleichung (III.3) dimensionslos machen. Mit Hilfe von (III.9) ergibt dies $\tau_T \sim \tau_{LJ}^3$.

III.a.iii) Temperaturkontrolle nach Nosé-Hoover

Eine weitere Möglichkeit zur Kontrolle der Temperatur bietet die Methode von Hoover [3], die eine vereinfachende Modifikation der *extended system*-Methode von Nosé [5] ist. Die Bewegungsgleichungen haben wieder die Form (III.3), aber der Reibungskoeffizient gehorcht diesmal der Differentialgleichung

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{Q_T} \left(\sum_{i=1}^N m_i \dot{r}_i^2 - \frac{N_f}{2} k_B T_B \right) \approx \frac{3Nk_B T}{Q_T} \left(1 - \frac{T_B}{T} \right) \quad (\text{III.12})$$

wobei Q_T ein einstellbarer Parameter und (in diesem Fall) $\frac{1}{2} N_f = 3N - 4 \approx 3N$ (vgl. oben) ist. Wie man auf diese Gleichung kommt, ist ausführlich in den Referenzen [3,6] beschrieben.

³ Sinnvoll bezieht sich auf das effiziente Aufheizen des Systems. Nach Erreichen der Solltemperatur empfiehlt sich eine schwächere Kopplung, d.h., eine wesentlich größere Anpassungszeit, um das System so wenig wie möglich zu stören.

ben. Wir wollen nur kurz die Idee skizzieren. Jeder Zustand eines Systems wird durch die Angabe der Koordinaten $q_1 \dots q_{3N}$ und Impulskomponenten $p_1 \dots p_{3N}$ der Teilchen eindeutig beschrieben. Da die Gesamtzahl der möglichen Zustände konstant ist, muss die folgende Kontinuitätsgleichung gelten

$$\dot{f} + \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial(\dot{q}_j f)}{\partial q_j} + \frac{\partial(\dot{p}_j f)}{\partial p_j} \right) = 0$$

⁴ wobei $f = f(q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N}, t)$ die in Kapitel I (für den mikrokanonischen Fall) erwähnte Zustandsdichte ist. Diese Gleichung ist gleichbedeutend mit $df/dt = 0$. In der Nosé-Hoover Methode ist ζ eine zusätzliche Impulskomponente (daher spricht man vom erweiterten System). Die entsprechende Verallgemeinerung der obigen Kontinuitätsgleichung lautet dann

$$\dot{f} + \sum_{j=1}^{3N} \left(\frac{\partial(\dot{q}_j f)}{\partial q_j} + \frac{\partial(\dot{p}_j f)}{\partial p_j} \right) + \frac{\partial(\dot{\zeta} f)}{\partial \zeta} = 0$$

Durch einfaches Ausdifferenzieren unter Benutzung von (II.9) und (II.10) kann man zeigen, dass die stationäre kanonische Zustandsdichte

$$f(q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N}, \zeta) \propto \exp \left[-\frac{1}{k_B T} H(q_1 \dots q_{3N}, p_1 \dots p_{3N}) \right] \exp \left[-\frac{Q_T}{k_B T} \zeta^2 \right]$$

diese verallgemeinerte Kontinuitätsgleichung erfüllt - vorausgesetzt es gilt (III.12). Damit ist gezeigt, dass wir für alle Größen, die von den Koordinaten $q_1 \dots q_{3N}$ und Impulsen $p_1 \dots p_{3N}$ abhängen, mit der Nosé-Hoover Methode kanonische Ensemble-Mittelwerte produzieren.

Nicht unerwartet unterscheidet sich der zeitliche Verlauf der Temperaturanpassung der Nosé-Hoover Methode von dem der Berendsen Methode. Kombinieren wir diesmal (III.4) mit (III.12), nachdem wir wieder $\Delta T/\Delta t \approx dT/dt$ gesetzt haben, dann folgt

⁴ Dies kann auch in der Form $\dot{f} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v} f) = 0$ geschrieben werden, wobei $\vec{v} = (\dot{q}_1, \dots, \dot{q}_{3N}, \dot{p}_1, \dots, \dot{p}_{3N})$ und $\vec{\nabla} = (\partial/\partial q_1, \dots, \partial/\partial q_{3N}, \partial/\partial p_1, \dots, \partial/\partial p_{3N})$ gilt.

$$\frac{d^2 \ln[T]}{dt^2} = \frac{6Nk_B}{Q_T} (T_B - T) \quad (\text{III.13})$$

Für kleine Abweichungen von der Solltemperatur, d.h., $T = T_B + \delta T$, erhalten wir mittels $\ln[T_B + \delta T] \approx \ln[T_B] + \delta T/T_B$ die Differentialgleichung der harmonischen Schwingung

$$\frac{d^2}{dt^2} \delta T = -\frac{6Nk_B T_B}{Q_T} \delta T \quad (\text{III.14})$$

mit der Lösung

$$\delta T = \delta T_o \sin \left[\sqrt{\frac{6Nk_B T_B}{Q_T}} t + \gamma_T \right] \quad (\text{III.15})$$

wobei δT_o die Amplitude der Schwingung und γ_T ein Phasenwinkel ist. Wir sehen also, dass die Temperatur um den Wert T_B schwankt, und zwar mit einer Schwingungsdauer, die proportional zu $\sqrt{Q_T/T_B}$ ist. Die numerisch sinnvolle Größenordnung für Q_T erhalten wir wieder, indem die Bewegungsgleichung (III.3) dimensionslos machen. Mit Hilfe von (III.12) ergibt sich jetzt $Q_T \sim Nk_B T_B \tau_{LJ}^2$.

III.a.iv) Implementierung der Algorithmen zur Temperaturkontrolle

Wie muss das *leap-frog* Verlet Schema (II.5) und (II.6) modifiziert werden, um damit auch die neuen Bewegungsgleichungen (III.3) zu integrieren? Gleichung (II.5) geht gemäß (III.3) über in

$$\bar{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) = \bar{v}_i(t - \frac{1}{2} \Delta t) + \Delta t [\bar{a}_i(t) - \zeta(t) \bar{v}_i(t)] + O(\Delta t^3) \quad (\text{III.16})$$

Mit $\bar{v}_i(t) = [\bar{v}_i(t - \Delta t/2) + \bar{v}_i(t + \Delta t/2)]/2 + O(\Delta t^2)$ folgt dann direkt

$$\bar{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) \left[1 + \frac{1}{2} \zeta(t) \Delta t \right] = \bar{v}_i(t - \frac{1}{2} \Delta t) + \Delta t \left[\bar{a}_i(t) - \frac{1}{2} \zeta(t) \bar{v}_i(t - \frac{1}{2} \Delta t) \right] + O(\Delta t^3) \quad (\text{III.17})$$

Wenn wir jetzt noch auf beiden Seiten mit $[1 + \zeta(t) \Delta t/2]^{-1}$ multiplizieren, dann erhalten wir

$$\begin{aligned} \bar{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) = & \bar{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) \left[1 - \zeta(t)\Delta t + \frac{1}{2}\zeta(t)^2\Delta t^2 \right] \\ & + \bar{a}_i(t) \left[\Delta t - \frac{1}{2}\zeta(t)\Delta t^2 \right] + O(\Delta t^3) \end{aligned} \quad (\text{III.18})$$

zur gleichen Ordnung in Δt wie in Gleichung (II.5). Um Gleichung (III.18) auszuwerten, benötigen wir noch $\zeta(t)$. Für die beiden zuletzt diskutierten Methoden⁵ lauten die entsprechenden Ausdrücke

$$\zeta(t) = \begin{cases} \frac{1}{2\tau_T} \left[1 - \frac{3Nk_B T_B}{2K(t)} \right] & \text{für Berendsen} \\ \zeta(t - \Delta t) + \frac{2K(t - \Delta t)}{Q_T} \left[1 - \frac{3Nk_B T_B}{2K(t - \Delta t)} \right] \Delta t + O(\Delta t^2) & \text{für Nosé-Hoover} \end{cases} \quad (\text{III.19})$$

Die Berechnung von $\zeta(t)$ erfolgt zusammen mit (II.6), der zweiten Gleichung des *leap-frog* Verlet Schemas, die wir offensichtlich unverändert übernehmen können. Allerdings haben wir ein Problem. Die kinetische Energie hängt von den Geschwindigkeiten ab, die in der Mitte der Zeitintervalle berechnet werden. In den Ausdrücken (III.19) benötigen wir jedoch die kinetische Energie zu den Zeiten t und $t - \Delta t$. Wir werden hier in beiden Fällen einfach die kinetische Energie zur Zeit $t - \Delta t/2$ einsetzen. Während wir im Fall des Berendsen-Thermostaten einen kleinen Fehler begehen⁶, ist der resultierende Ausdruck für $\zeta(t)$ im Fall des Nosé-Hoover-Thermostaten immer noch korrekt in erster Ordnung in Δt .

Anwendungsbeispiel

III.1:

Aufheizen eines Lennard-Jones-Gases mit den Thermostaten von Berendsen und Nosé-Hoover

Abbildung III.1 zeigt einen Vergleich der Thermostaten nach Berendsen und Nosé-Hoover. Ein Lennard-Jones System aus 108 Teilchen wurde hier von $T^* = 2.0$ auf $T^* = 2.5$ hochgeheizt. Die beiden Zeitkonstanten sind $\tau_T = 2\tau_{LJ}$ ($\tau_T^* = 2$) und $Q_T = 6Nk_B T_B \tau_{LJ}^2$

⁵ Die *constraint* Methode für die *leap-frog* Version des Verlet-Algorithmus findet man in den Referenzen [7] und [4] (siehe dazu S. Nosés Beitrag in Referenz [8]).

⁶ Wir haben in Gleichung (III.9) sowieso schon den Beitrag $O(\Delta t)$ vernachlässigt. Genau genommen müssen wir daher im Falle des Berendsen-Thermostaten auf die Terme $O(\Delta t^2)$ in Gleichung (III.18) verzichten.

($Q_T^* = 6NT_B^*$) mit $T_B^* = 2.5$. Hier wurde bei $t^* = 15$ von Berendsen auf Nosé-Hoover umgeschaltet. Die berechneten Zeitverhalten der beiden Thermostaten sind gut zu erkennen.

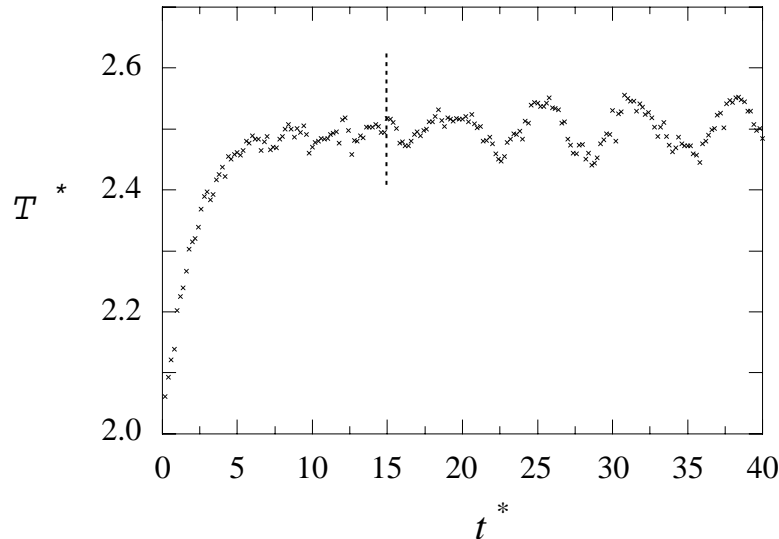


Abbildung III.1 Aufheizen eines Lennard-Jones-Systems von $T^* = 2.0$ auf $T^* = 2.5$ mit den Thermostaten von Berendsen und Nosé-Hoover ($N = 108$, $r_{cut}^* = 3$, $\rho^* = 0.01$, $\Delta t^* = 0.001$, $\tau_T^* = 2$ und $Q_T^* = 6NT_B^*$). Senkrechte Linie: Berendsen umgeschaltet auf Nosé-Hoover.

Anwendungsbeispiel

III.2:

Bestimmung der Lennard-Jones-Parameter ε und σ für Methan

Hier geht es um die Simulation der Abweichung vom idealen Gas-Verhalten im Lennard-Jones-System bei niedrigen Dichten. Dabei sollen aus der Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten B_2 die Lennard-Jones-Parameter für Methan bestimmt werden.

Aus der statistischen Thermodynamik ist bekannt, dass sich der Druck bzw. die Zustandsgleichung eines Gases $P(T, V)$ als Funktion der Dichte $\rho = N/V$ in Form einer Virialentwicklung schreiben lässt, d.h.,

$$\frac{P}{\rho k_B T} = 1 + B_2(T)\rho + B_3(T)\rho^2 + \dots \quad (\text{III.20})$$

Die $B_i(T)$ sind die i -ten Virialkoeffizienten (siehe Anhang III.A). Die analytische Berechnung der Virialkoeffizienten ist im allgemeinen recht schwierig bzw. nicht möglich, wobei die Schwierigkeit mit zunehmendem Index schnell anwächst⁷. Für ein Lennard-Jones System (bzw. für alle Systeme mit zentrosymmetrischen Paarpotentialen) ist der niedrigste Koeffizient durch die Gleichung

$$B_2(T) = -2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 \left\{ \exp\left[-\frac{u_{LJ}(r; \varepsilon, \sigma)}{k_B T}\right] - 1 \right\} \quad (\text{III.21})$$

gegeben, wobei die Schreibweise $u_{LJ}(r; \varepsilon, \sigma)$ hervorheben soll, dass das Lennard-Jones Potential durch die Parameter ε und σ bestimmt ist⁸.

Bevor wir $B_2(T)$ simulieren, wollen wir den theoretischen zweiten Viralkoeffizienten auftragen. Das folgende kurze *Mathematica*-Programm berechnet $B_2(T)$ nach Gleichung (III.21) für das Lennard-Jones-Potential (I.7), wobei $\varepsilon = \sigma = 1$ ist.

```
u=4*(1/r^12-1/r^6);
in[T_]:=NIntegrate[-2 Pi (Exp[-u/T]-1) r^2, {r, 0, Infinity}];
OpenWrite["B2_math.d"];
Do[Write["B2_math.d",
OutputForm[" "], OutputForm[T],
OutputForm[" "], OutputForm[in[T]]],
{T, 1, 10, 1}];
Close["B2_math.d"];
```

Das Programm berechnet $B_2(T)$ numerisch für T von 1 bis 10 in Schritten von 1 und schreibt das Resultat in die Datei B2_math.d. Das Ergebnis zeigt der untere Teil von Abbildung III.2.

Als nächstes soll $B_2(T)$ aus der Simulation bestimmt werden. Dazu führen wir für $T^* = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ und 8 jeweils verschiedene NVT-Simulationen (mit dem Berendsen-

⁷ Für einfache harte Körper wie Kugeln, Ellipsoide oder Zylinder kann man mehrere bzw. zumindest den zweiten Virialkoeffizienten analytisch berechnen [9].

⁸ Eine analytische Reihenentwicklung für $B_2(T)$ für den Fall des Lennard-Jones Potentials ist in Referenz [10] angegeben.

Thermostaten) im Dichteintervall $0.01 \leq \rho^* \leq 0.15$ durch ($\Delta\rho^* \sim 0.01$). Es gilt wiederum

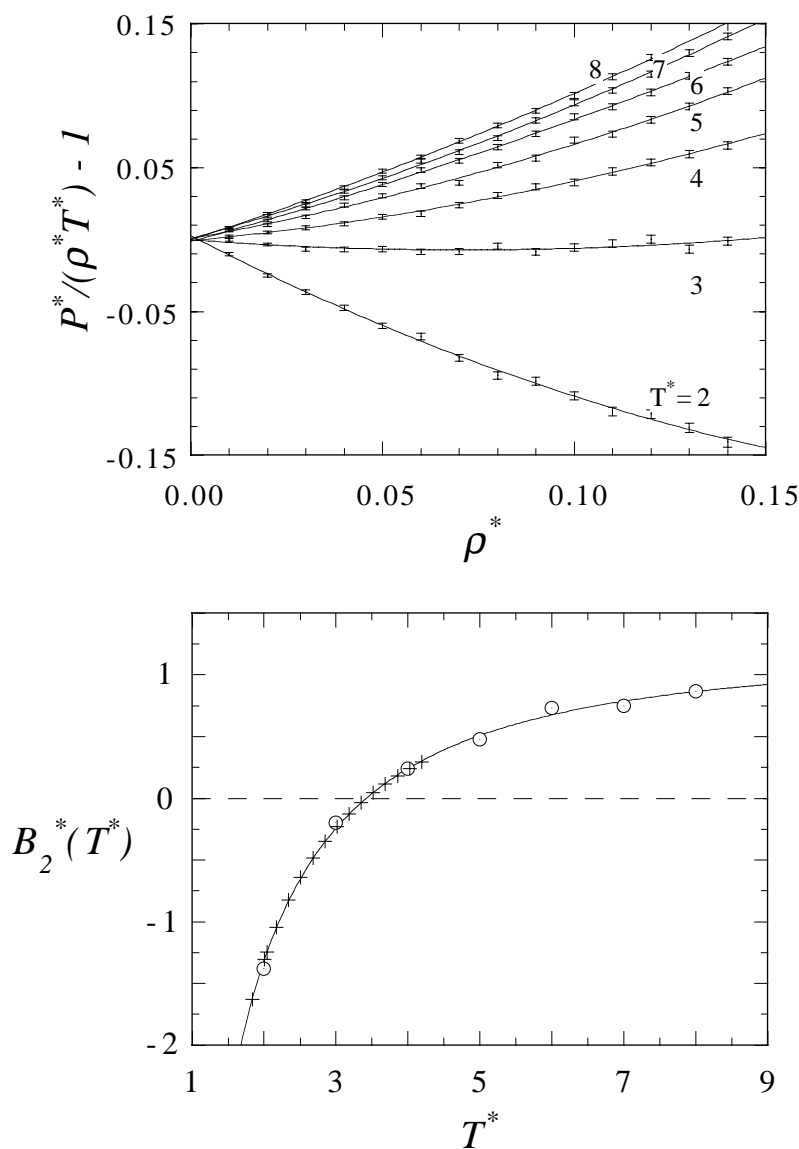


Abbildung III.2 Oben: Die Abweichung vom idealen Gas-Verhalten für das Lennard-Jones-Gas bei kleinen Dichten ρ^* simuliert mit dem Berendsen-Thermostaten. Die verwendeten Größen sind $N = 108$, $r_{cut}^* = 3$ und $\Delta t^* = 0.01$. Die verschiedenen durchgezogenen Kurven sind Polynome zweiten Grades, die nach der Methode der kleinsten Quadrate an die Simulationsresultate, dargestellt durch die Fehlerbalken, angepasst wurden. Der Temperaturbereich der gezeigten Simulationen ist $2 \leq T^* \leq 8$. Unten: Temperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten B_2^* . Die durchgezogene Linie ist das exakte Resultat, die Kreise sind die aus der oberen Abbildung erhaltenen Werte für B_2^* , und die Kreuze sind die auf Lennard-Jones Einheiten umgerechneten experimentellen Meßwerte ($\varepsilon_{Methan}/k_B \approx 148.7K$ und $\sigma_{Methan} \approx 3.79\text{\AA}$).

$\varepsilon = \sigma = 1$. Als Ergebnis tragen wir für jede Temperatur die Größe $P^*/(\rho^* T^*) - 1$ gegen ρ^* auf (Gleichgewichtsmittelwerte!) ⁹. Die Steigung dieser Auftragung für kleine Dichten ist $B_2^* = B_2/\sigma^3$. Zur Ermittlung der Steigung ist es günstig, die Simulationswerte mit einer quadratischen Funktion nach der Methode der kleinsten Quadrate anzupassen. Der Koeffizient des linearen Terms ist dann die gesuchte Steigung. Der obere Teil von Abbildung III.2 zeigt die Auftragung von $P^*/(\rho^* T^*) - 1$ gegen ρ^* inklusive der quadratischen Anpassung. Die Kreise im unteren Teil der Abbildung III.2 sind die daraus ermittelten Werte für B_2^* für die sieben simulierten Temperaturen. Wir sehen, dass die Simulation recht gut mit der theoretischen Gleichung übereinstimmt.

Jetzt lassen sich aus dem Vergleich mit den in Tabelle ED.1 in Anhang ED angegebenen experimentellen Werten für $B_2(T)$ die Lennard-Jones-Parameter von Methan ermitteln. Wir verwenden dazu die Gleichungen $T_{\text{exp}}^* = k_B T_{\text{exp}} / \varepsilon_{\text{Methan}}$ (vgl. Tabelle II.1) und $B_{2,\text{exp}}^* = B_{2,\text{exp}} / \sigma_{\text{Methan}}^3$. Zweckmäßigerweise passen wir zuerst $\varepsilon_{\text{Methan}}$ so an, dass sich die korrekte Boyle-Temperatur T_{Boyle} ergibt. T_{Boyle} ist die Temperatur bei der der zweite Virialkoeffizient verschwindet. Wir verwenden $T_{\text{Boyle,theo}}^* = k_B T_{\text{Boyle,exp}} / \varepsilon_{\text{Methan}}$, wobei sich der Index *theo* auf Gleichung (III.21) bezieht. Im nächsten Schritt können wir mit diesem Wert für $\varepsilon_{\text{Methan}}$ den Wert für σ_{Methan} anpassen, indem wir möglichst weit weg von T_{Boyle}^* (hier bei etwa $T^* \sim 2$) die Beziehung $B_{2,theo}^* = B_{2,\text{exp}} / \sigma_{\text{Methan}}^3$ benutzen. Auf diese Weise erhalten wir für $\varepsilon_{\text{Methan}}/k_B \approx 148.7\text{K}$ und $\sigma_{\text{Methan}} \approx 3.79\text{\AA}$ die beste Übereinstimmung der experimentellen Werte mit der theoretischen Kurve. Wenn wir stattdessen die experimentellen Werte analog an die Simulationswerte anpassen, dann erhalten wir $\varepsilon_{\text{Methan}}/k_B \approx 151.4\text{K}$ und $\sigma_{\text{Methan}} \approx 3.75\text{\AA}$. Insgesamt ist die hier erreichte Übereinstimmung von Theorie, Experiment und Simulation recht zufriedenstellend - insbesondere obwohl das Methanmolekül als effektive Lennard-Jones-Kugel behandelt wurde. Auf diese Approximation, das sogenannte *united atom*-Modell, werden wir noch zu sprechen kommen.

Anwendungsbeispiel

III.3:

Gas-flüssig-Phasenkoexistenz im Lennard-Jones-System ¹⁰ und Anwendung auf Methan

⁹ $PV/(Nk_B T)$ wird auch als Kompressibilitätsfaktor bezeichnet.

¹⁰ Eine Zusammenstellung von Referenzen zur Zustandsgleichung des Lennard-Jones Systems findet man in [11].

In diesem Beispiel soll das Phasenverhalten des Lennard-Jones Systems in Abhängigkeit von der Temperatur und der Dichte bzw. des Volumens untersucht werden. Insbesondere wollen wir den Teil des Phasendiagramms simulieren, in dem das Gas mit der Flüssigkeit koexistiert.

Die Abbildung III.3 zeigt einen Ausschnitt aus dem $P-V-T$ -Phasendiagramm eines Einkomponentensystems. Darin bedeutet K die kristalline Phase, F die flüssige Phase und G das Gas. Es gibt zwei spezielle Punkte: Am Tripelpunkt entlang der Linie AB treten die drei Phasen gleichzeitig auf bzw. koexistieren. Unterhalb vom kritischen Punkt C ist der Übergang von Flüssigkeit zu Gas mit einem Dichtesprung verbunden. Oberhalb ist dies nicht der Fall. Man kann dort schlecht zwischen Gas und Flüssigkeit unterscheiden und spricht oft von einem Fluid. Wenn man jeweils eine der Größen Druck, Temperatur oder Volumen konstant hält, ergeben sich die gezeigten Projektionen. Die Bezeichnungen F+G bzw. K+G zeigen die Koexistenzgebiete dieser Phasen an. Sie treten in den beiden $V-P$ - und $V-T$ -

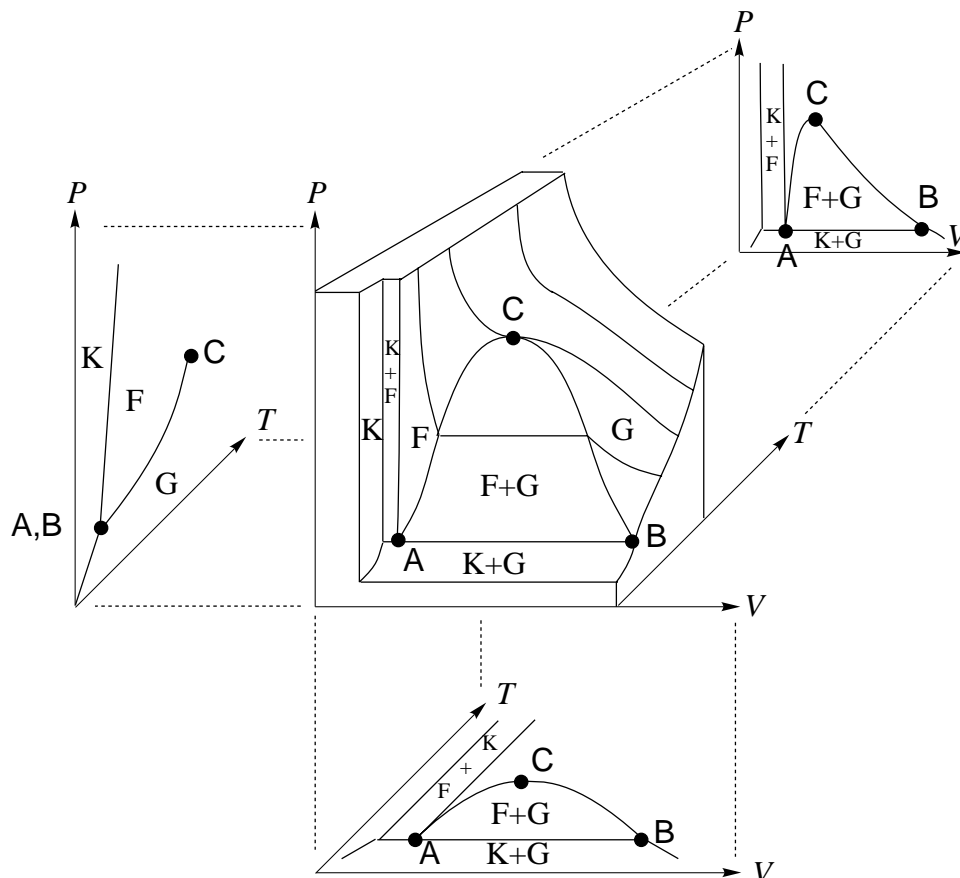


Abbildung III.3 Schematische Darstellung des $P-V-T$ -Phasenverhaltens für ein Einkomponentensystem.

Ebenen auf. Durchquert man entlang einer Isotherme ein Koexistenzgebiet, dann bleibt (in realen experimentellen Systemen) der Druck ebenfalls konstant, bis die eine Phase vollständig in die andere umgewandelt ist. Die Umwandlung erfolgt gemäß $V = x_G V_G + x_F V_F$. Dabei ist V das Systemvolumen und x_G bzw. x_F sind die Molenbrüche Gas bzw. Flüssigkeit. V_G und V_F bezeichnen die gegenüberliegenden Systemvolumina auf der Koexistenzkurve. Durch Multiplikation der obigen Gleichung mit $x_G + x_F = 1$ erhält man die Hebel-Regel (engl.: *lever rule*) $\frac{V - V_F}{V_G - V} = \frac{x_G}{x_F}$. Man kann sich Tropfen der einen in der anderen Phase vorstellen, die immer größer werden. Intuitiv würden wir Simulationen in der $T - P$ -Ebene bevorzugen, da dort keine Koexistenzgebiete auftreten - gleichzeitig unterschiedliche Regionen, die jeweils den beiden koexistierenden Phasen entsprechen, mit beispielsweise nur 108 Teilchen darzustellen erscheint schwierig. Jedoch können wir bisher nur in der $V - T$ -Ebene simulieren, da noch keine Möglichkeit besteht P gezielt einzustellen.

Die Abbildung III.4 zeigt den simulierten Druck P für das System aus Anwendungsbeispiel III.2 bei zwei unterschiedlichen Temperaturen T als Funktion des Volumens V . Im Unterschied zu Abbildung III.2, ist diesmal der simulierte Volumenbereich sehr viel größer und reicht bis zu Dichten um $\rho^* \sim 0.7$. Die Isotherme für $T^* = 1.4$ verläuft, wie wir sehen können, oberhalb der kritischen Temperatur T_c , während die Isotherme für $T^* = 1.2$ unterhalb der kritischen Temperatur verläuft. Letzteres erkennt man an der van der Waals-Schleife des Drucks im Dichtebereich $0.1 < \rho^* < 0.6$. Das Auftreten der van der Waals-Schleife, anstelle eines Plateaus, ist die Konsequenz der starken zeitlichen und räumlichen Beschränkungen, denen unser Simulationssystem unterworfen ist. Genauer gesagt phasensepariert unser System nicht und bleibt dadurch weitgehend homogen¹¹. Dies ist genau die Situation, wie sie von einer einfachen empirischen Gleichung, der van der Waals-Gleichung (in Lennard-Jones-Einheiten)

¹¹ Eine homogene Flüssigkeit, die schnell in die Zweiphasenregion abgekühlt wird (engl.: *quenched*) separiert mit der Zeit durch einen der folgenden Mechanismen: Dicht an der Phasengrenze ist dies Keimbildung (engl.: *nucleation*) und Wachstum. D.h., Fluktuationen der Dichte führen zu Tropfen, die, wenn sie eine bestimmte kritische Größe überschreiten, wachsen. Die Keimbildungsrate ist gering und ein System kann lange im homogenen Zustand verharren - man spricht von Metastabilität. Tiefer in der Koexistenzregion erfolgt Phasenseparation durch unmittelbar einsetzende spinodale Entmischung (engl.: *spinodal decomposition*) charakterisiert durch Fluktuationen mit infinitesimaler Amplitude und langer Wellenlänge (im Gegensatz zur Keimbildung). Die Grenzlinie zwischen diesen beiden Mechanismen nennt man Spinodale. Spinodale Entmischung von Lennard-Jones Systemen ist schon früh mit Molekulardynamik-Simulationen untersucht worden [12] Eine eingehendere Diskussion mit weitem Referenzen enthalten die Bücher von Heyes [4] bzw. Gebhardt und Krey [13].

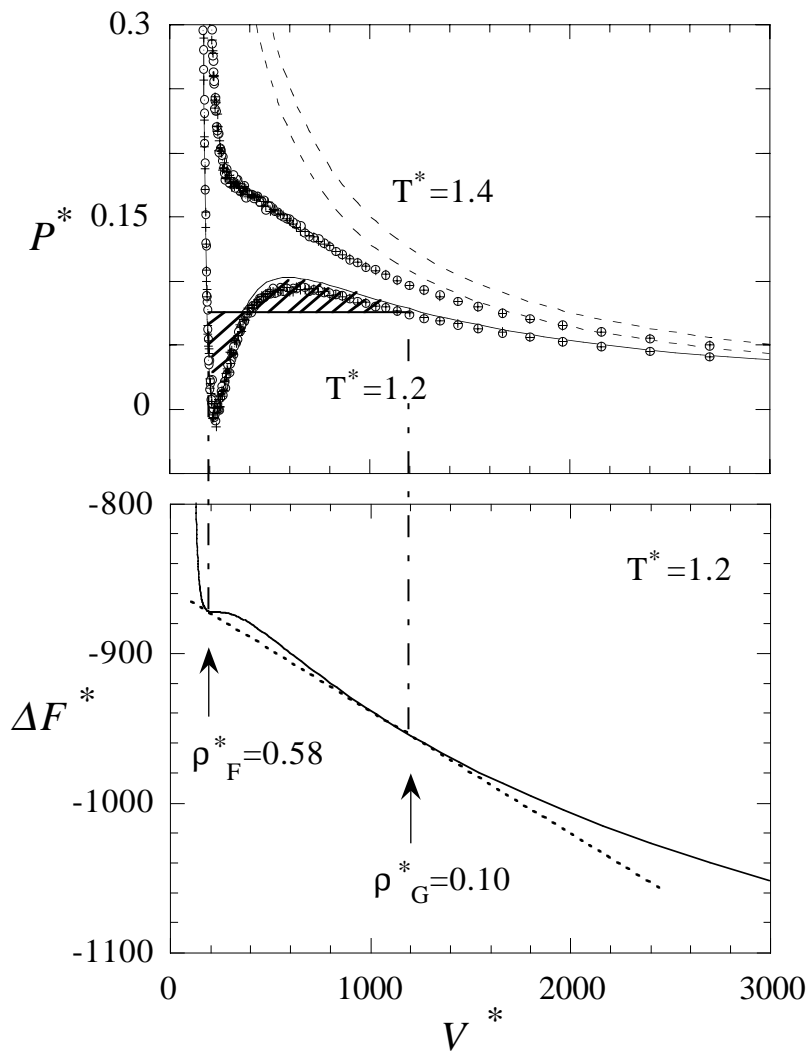


Abbildung III.4 Oben: Der Druck P^* als Funktion des Volumens V^* bei $T^* = 1.2$ und $T^* = 1.4$ für das System aus Übungsbeispiel III.2 (aber hier mit $r_{cut}^* = 2.5$). Die Symbole sind die über kurze Zeitintervalle gemittelten Simulationsergebnisse bei Verkleinerung (Kreise) und der anschließenden Vergrößerung (Kreuze) des Volumens. Die gestrichelten Linien entsprechen dem Druckverlauf im idealen Gas für die beiden Temperaturen. Die durchgezogene Linie ist die im Text erklärte van der Waals-Anpassung. Die schraffierten Flächen illustrieren die Maxwell-Konstruktion. Unten: Die reduzierte Freie Energie $\Delta F^* = -NT^* \ln[V^* - b^*] - a^*/V^*$ (vgl. (III.27)) als Funktion von V^* . Die gestrichelte Gerade ist die gemeinsame Tangente.

$$P^* = \frac{NT^*}{V^* - b^*} - \frac{a^*}{V^{*2}} \quad (\text{III.22})$$

beschrieben wird. Die positive Konstante b^* beschreibt das Eigenvolumen der Teilchen, um das das Gesamtvolumen V^* reduziert wird, während der zweite Term mit der positiven Konstante a^* die Reduktion des Drucks aufgrund der paarweisen (da $\propto 1/V^2 \propto \rho^2$) anziehenden Wechselwirkung der Teilchen, der van der Waals-Wechselwirkung, beschreibt. Für $a^* = b^* = 0$ erhalten wir den Druck des idealen Gases. Durch entsprechende Wahl von a^* und b^* dagegen lässt sich Gleichung (III.22) recht gut an die subkritische Isotherme in Abbildung III.4 anpassen, wie die durchgezogene Linie zeigt. Gleichzeitig erlaubt diese Anpassung eine einfache Abschätzung der Dichten des reinen (bzw. gesättigten) Gases sowie der reinen (bzw. gesättigten) Flüssigkeit an ihren jeweiligen Grenzen des Phasenkoexistenzgebietes.

Gas-flüssig-Phasenkoexistenz im Einkomponentensystem bedeutet, dass sowohl die Drücke der koexistierenden Phasen als auch die chemischen Potentiale identisch sein müssen. Es muss also gelten

$$P'^* = P_G^* = P_F^* \quad (\text{III.23})$$

$$\mu_G^* = \mu_F^*$$

Die Indizes G und F beziehen sich wieder auf das reine Gas bzw. die reine Flüssigkeit an den Grenzen des Koexistenzgebiets bei gleicher Temperatur. Aus diesen beiden Gleichungen können wir V_G^* und V_F^* bzw. ρ_G^* und ρ_F^* berechnen. Dazu setzen wir zuerst die van der Waals-Gleichung (III.22) mit den aus der Simulation angepassten Werten für a^* und b^* in die Druckgleichung (III.23) ein. Wir erhalten

$$\frac{NT^*}{V_G^* - b^*} - \frac{a^*}{V_G^{*2}} = \frac{NT^*}{V_F^* - b^*} - \frac{a^*}{V_F^{*2}} \quad (\text{III.24})$$

Die Gleichung für das chemische Potential in (III.23) können wir mit Hilfe der thermodynamischen Beziehung $G = N\mu = F + PV$, die die Freie Enthalpie mit der Freien Energie verknüpft, umformen. D.h.,

$$0 = N(\mu_F^* - \mu_G^*) = F_F^* - F_G^* + P'^*(V_F^* - V_G^*) \quad (\text{III.25})$$

woraus mit $P = -\partial F / \partial V|_T$

$$\left. \frac{\partial F^*}{\partial V^*} \right|_{T^*, V_F^*} = \left. \frac{\partial F^*}{\partial V^*} \right|_{T^*, V_G^*} = \frac{F_F^* - F_G^*}{V_F^* - V_G^*} \quad (\text{III.26})$$

folgt. Die Freie Energie schließlich berechnen wir durch Integration der Beziehung $P = -\partial F/\partial V|_T$ entlang der Isothermen. D.h.,

$$\begin{aligned} F^*(V^*, T^*) - F^*(V_o^*, T^*) &= - \int_{V_o^*}^{V^*} P^*(V', T^*) dV' \\ &= -NT^* \ln[V^* - b^*] - \frac{a^*}{V^*} + NT^* \ln[V_o^* - b^*] + \frac{a^*}{V_o^*} \end{aligned} \quad (\text{III.27})$$

Substitution von (III.27) in (III.26) liefert neben (III.24) als zweite Gleichung

$$(V_G^* - V_F^*) \left(\frac{NT^*}{V_F^* - b^*} - \frac{a^*}{V_F^{*2}} \right) = NT^* \ln \left[\frac{V_G^* - b^*}{V_F^* - b^*} \right] + \frac{a^*}{V_G^*} - \frac{a^*}{V_F^*} \quad (\text{III.28})$$

für V_G^* und V_F^* . Tabelle III.1 zeigt das Ergebnis für $T^* = 1.2$ zusammen mit den auf die gleiche Weise erhaltenen Werten bei anderen subkritischen Temperaturen.

T^*	a^*	b^*	V_G^*	V_F^*	ρ_G^*	ρ_F^*
1.3	57306	113.32	638.8	223.7	0.169	0.483
1.2	58706	113.24	1101.3	186.3	0.098	0.580
1.1	57007	109.88	1616.9	165.3	0.067	0.653
1.0	59079	110.06	2983.1	151.5	0.036	0.713
0.9	54920	105.52	4122.0	139.9	0.026	0.772
0.8	59490	107.22	11049.4	132.8	0.010	0.813
0.7	59732	105.88	27390.9	125.9	0.004	0.858

Tabelle III.1 Die Zahlenwerte für a^* und b^* basieren auf der im Text erläuterten van der Waals-Anpassung an sieben simulierte subkritische Isothermen. Mit Hilfe der Gleichungen (III.24) und (III.28) kann man anschließend aus a^* und b^* die angegebenen Werte für V_G^* und V_F^* bzw. $\rho_G^* = N/V_G^*$ und $\rho_F^* = N/V_F^*$ berechnen (hier für $N = 108$).

Das T - ρ -Phasendiagramm des Lennard-Jones-Systems zeigt Abbildung III.5 (links). Die durchgezogenen Linien, basierend auf den Simulationen aus Referenz [14] bzw. [15], zeigen die Grenzen der Phasenkoexistenzgebiete zwischen Gas und Flüssigkeit bzw. zwischen Flüssigkeit und Festkörper. Man beachte, dass unterhalb der waagerechten Linie, die den Tripelpunkt markiert, das Gas mit dem Festkörper koexistiert. Die Werte aus Tabelle III.1 sind als offene Kreise gezeichnet. Zusätzlich sind weitere analog erhaltene Werte eingetragen, die mit einer leicht abgewandelten Zustandsgleichung angepasst wurden (siehe 1. Ergänzung zum Anwendungsbeispiel III.3). Den Vergleich mit dem Experiment am Beispiel von Methan [16] zeigen die +-Zeichen. Die Umrechnung erfolgte am kritischen Punkt mit $T_c^* = k_B T_c^{\text{exp}} / \epsilon$ und $\rho_c^* = \sigma^3 \rho_c^{\text{exp}}$ (vgl. Tabelle II.1), wobei die experimentelle kritische Temperatur $T_c^{\text{exp}} = 190.6\text{K}$ und die kritische Dichte $\rho_c^{\text{exp}} = 6.12 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ebenfalls aus [16] stammen. Für das Lennard-Jones-System gilt $T_c^* = 1.35$ und $\rho_c^* = 0.307$ (siehe ebenfalls 1. Ergänzung zum Anwendungsbeispiel III.3). D.h., $\epsilon_{\text{Methan}} / k_B = 141.2\text{K}$ und $\sigma_{\text{Methan}} = 3.688 \text{ \AA}$ ¹². Mit diesen Werten wurden auch die experimentellen Werte für Argon [18] [19] (Kreuze) entlang der Koexistenz von Flüssigkeit und Kristall umgerechnet. Die offenen Quadrate sind entsprechende neuere Simulationsresultate aus [20]. Insgesamt ist die hier erhaltene Übereinstimmung von Simulationsresultaten und experimentellen Messungen recht gut¹³. Der rechte Teil von Abbildung III.5 zeigt den Druckverlauf entlang der Verdampfungskurve der Flüssigkeit, wie er sich aus den Simulationen im linken Teil der Abbildung ergibt. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Anpassung mit einer empirischen Gleichung, der Antoine-Gleichung $T = \frac{c_2}{c_1 - \ln P} - c_3$ [23] (vgl. auch Abschnitt 9.3.2 in [4]).

¹² Bemerkung: (a) Diese Werte für ϵ_{Methan} und σ_{Methan} weichen leicht von denen ab, die wir aus der Anpassung des experimentellen zweiten Virialkoeffizienten in Anwendungsbeispiel III.2 erhalten haben. (b) Anstelle von $T_c^* = k_B T_c^{\text{exp}} / \epsilon$ und $\rho_c^* = \sigma^3 \rho_c^{\text{exp}}$ hätten wir beispielsweise auch $T_c^* = k_B T_c^{\text{exp}} / \epsilon$ und $P_c^* = \sigma^3 P_c^{\text{exp}} / \epsilon$ zur Umrechnung der experimentellen Daten in Lennard-Jones-Einheiten verwenden können. Auch dies hätte andere Werte für ϵ_{Methan} und σ_{Methan} produziert. In beiden Fällen ist der Grund für die Abweichungen der, dass das Lennard-Jones Potential natürlich keine exakte Beschreibung der Methan-Methan Wechselwirkung ist. Eine Diskussion des Einflusses der hier beispielsweise vernachlässigten Mehrkörperwechselwirkungen findet man in [17] (vgl. dazu auch Kapitel IV).

¹³ Eine Anwendung der hier diskutierten Methode auf die Phasenseparation in komplexeren Flüssigkeiten am Beispiel von Wasser ist in Referenz [21] beschrieben. Für eine allgemeine Diskussion der Simulation von Phasendiagrammen sei auf Referenz [22] verwiesen.

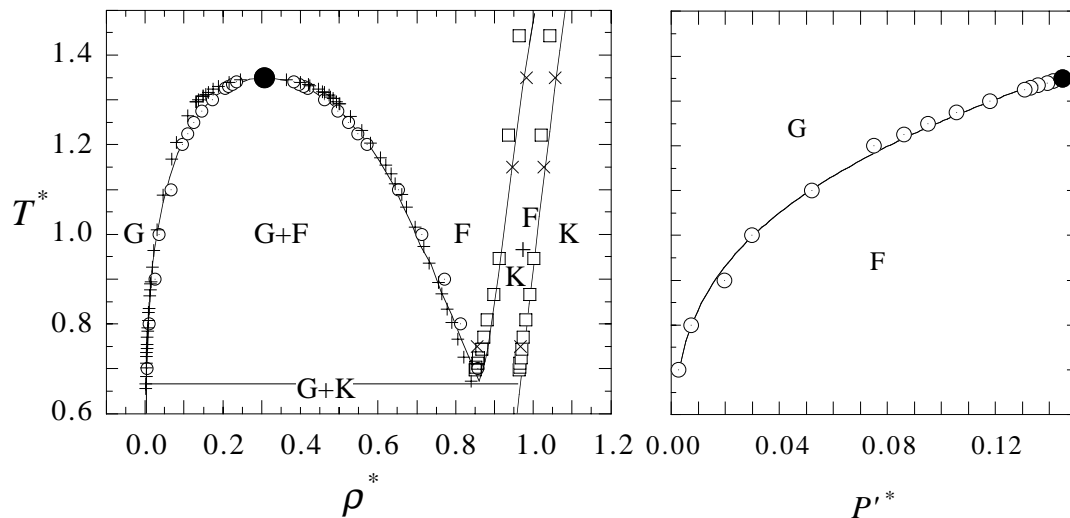


Abbildung III.5 Links: Das $T^* - \rho^*$ -Phasendiagramm des Lennard-Jones-Systems. Hier steht G für das Gas, F für die Flüssigkeit und K für die kristalline Phase. Die offenen Kreise sind die mit der hier diskutierten Methode erhaltenen Dichten. Die +-Zeichen markieren die experimentellen Werte aus [16], wobei der volle Kreis der kritische Punkt ist. Durchgezogene Linien entsprechen Simulationsergebnissen aus [14] und [15]. Die offenen Quadrate sind Simulationsergebnisse aus [20], und die Kreuze sind entsprechende experimentelle Resultate für Argon [18] [19]. Rechts: Der Druck entlang eines Teils der F-G-Phasengrenzlinie. Die offenen Kreise entsprechen den gleichen Symbolen im $T^* - \rho^*$ -Phasendiagramm. Die durchgezogene Linie ist eine Fitfunktion.

Abschließend soll kurz auf die geometrische Bedeutung von (III.26) eingegangen werden. Die Gleichung besagt, dass eine Linie durch die beiden Punkte (V_G^*, F_G^*) und (V_F^*, F_F^*) gleichzeitig die Tangente der Freien Energie an diesen beiden Punkten ist (vgl. den unteren Teil von Abbildung III.4). Diese gemeinsame Tangente an die Freie Energie wird bezogen auf den Druck zum Plateau zwischen $P^*(V_G^*, T^*)$ und $P^*(V_F^*, T^*)$ (siehe die waagerechte Linie in Abbildung III.4 (oben)). Insbesondere sind die beiden Flächen zwischen diesem Plateau und dem unteren bzw. oberen Teil der van der Waals-Schleife (in Abbildung III.4 schraffiert gezeichnet) gleich. Dies sieht man durch umschreiben von (III.26) in die Form $P^*(V_F^* - V_G^*) = \int_{V_F^*}^{V_G^*} P^*(V^*, T^*) dV^*$. Die linke Seite ist die Rechteckfläche zwischen V_G^* und V_F^* unterhalb des Plateaus. Die rechte Seite ist die Fläche zwischen V_G^* und V_F^* unterhalb der van der Waals-Schleife. Die Differenzen der beiden Seiten ist genau die Differenz der beiden schraffierten Flächen in Abbildung III.4. Man könnte also V_G^* und V_F^* auch

geometrisch über die Gleichheit der beiden schraffierten Flächen bestimmen. Dies ist die sogenannte Maxwell-Konstruktion.

1. Ergänzung zu Anwendungsbeispiel III.3: Der Gas-flüssig kritische Punkt im Lennard-Jones-System¹⁴

Wir wollen uns genauer mit der Umgebung des kritischen Punkts in Abbildung III.5 befassen. Augenscheinlich verschwindet dort die van der Waals-Schleife, so dass am kritischen Punkt $dP/dV = 0$ sowie $d^2P/dV^2 = 0$ gilt. Zusammen mit der van der Waals-Gleichung (III.22) erhalten wir den kritischen Punkt $T_c^* = \frac{8}{27N} \frac{a^*}{b^*}$, $V_c^* = 3b^*$ sowie $P_c^* = \frac{1}{27} \frac{a^*}{b^{*2}}$ ¹⁵.

Wie wir gesehen haben, lassen sich die Größen V_G^* und V_F^* aus (III.24) und (III.28) numerisch berechnen. In der Nähe des kritischen Punkts können wir V_G^* und V_F^* aber auch in Form einer Entwicklung nach $T_c^* - T^*$ schreiben. Dazu ist es nützlich, die reduzierten Größen v_G , v_F und t einzuführen - es soll $V_G^* = V_c^*(1 + v_G)$, $V_F^* = V_c^*(1 - v_F)$ und $T^* = T_c^*(1 - t)$ gelten - die wir in (III.24) und (III.28) einsetzen. Anschließend werden die beiden Gleichungen in Potenzen der (kleinen) reduzierten Größen entwickelt und der Ansatz $v_x = c_x^{(0)}t^{\lambda_x^{(0)}} + c_x^{(1)}t^{\lambda_x^{(1)}} + \dots$ ($x = G, L$) in die entwickelten Gleichungen eingesetzt. Die $c_x^{(i)}$ und $\lambda_x^{(i)}$ bestimmen wir durch sukzessives Eliminieren der niedrigsten Potenz von t . Das Resultat ist $v_{G/F}^* = 2t^{1/2} \pm \frac{18}{5}t + \frac{147}{25}t^{3/2} \dots$ bzw. $\rho_{G/F}^* = \rho_c^* \left(1 \mp 2t^{1/2} + \frac{2}{5}t \mp \frac{13}{25}t^{3/2} \dots \right)$ für die Dichten $\rho_{G/F}^* = \frac{N}{V_{G/F}^*} = \frac{N}{V_c^*(1 \pm v_{G/F})}$ entlang der Koexistenzkurve. Zur konkreten Bestimmung des kritischen Punktes aus der Simulation sind allerdings die relativen Größen

$$\frac{\rho_L^* - \rho_G^*}{2} = \rho_c^* \left(2t^{1/2} - \frac{13}{25}t^{3/2} \dots \right) \quad (\text{III.29})$$

¹⁴ Eine eingehende Diskussion des thermodynamischen Verhaltens von Fluiden nahe dem kritischen Punkt gibt Referenz [24] (siehe auch die interessante Diskussion der Historie der van der Waals-Gleichung und ihrer Rolle für das Verständnis kritischer Phänomene in [25]).

¹⁵ Wenn wir T^* , V^* und P^* in (III.22) durch die skalierten Größen \tilde{T} , \tilde{V} und \tilde{P} ersetzen, d.h., $T^* = T_c^* \tilde{T}$, $V^* = V_c^* \tilde{V}$ und $P^* = P_c^* \tilde{P}$, dann erhalten wir die van der Waals-Gleichung in "kritischen Einheiten", $\tilde{P} = \frac{8\tilde{T}}{3\tilde{V}-1} - \frac{3}{\tilde{V}^2}$. Diese Form der van der Waals-Gleichung ist von den Materialkonstanten a^* und b^* unabhängig. Dies ist jedoch keine Besonderheit der van der Waals-Gleichung! Trägt man die gemessenen Zustandsgleichungen von z.B. Methan, Ethylen, Propan, n-Butan, ... in ihren jeweiligen kritischen Einheiten auf, dann kollabieren entsprechende Isothermen all dieser Stoffe auf eine einzige Kurve. Man spricht in diesem Zusammenhang vom Gesetz der korrespondierenden Zustände.

und

$$\frac{\rho_G^* + \rho_L^*}{2} = \rho_c^* \left(1 + \frac{2}{5} t \dots \right) \quad (\text{III.30})$$

nützlicher als die Dichten ρ_G^* und ρ_F^* selbst. Man beachte, dass die Größe $\rho_L^* - \rho_G^*$ am kritischen Punkt wie $t^{1/2}$ verschwindet. Sie ist ein Maß für die Entfernung vom kritischen Punkt ausgedrückt durch die skalaren, strukturellen Größen ρ_G^* und ρ_F^* . Man spricht auch von einem skalaren Ordnungsparameter. Obwohl die Entwicklungen (III.29) und (III.30) für den van der Waals-Fall hergeleitet sind, ist ihre Form von übergreifender Gültigkeit. D.h., für alle Gas-flüssig kritischen Punkte gilt

$$\frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_c} = A_0 t^\beta + A_1 t^{\beta+\Delta} + A_2 t^{\beta+2\Delta} + A_3 t^{\beta+1} + \dots \quad (\text{III.31})$$

und

$$\frac{\rho_L + \rho_G}{2\rho_c} = 1 + D_0 t^{1-\alpha} + D_1 t + D_2 t^{1-\alpha+\Delta} + \dots \quad (\text{III.32})$$

[26]. Die positiven Größen β , α und Δ heißen kritische Exponenten. Für das van der Waals-System gilt offensichtlich $\beta = 1/2$, $\alpha = 0$ und $\Delta = 1$. Tatsächlich aber findet man experimentell für β Werte im Bereich ≈ 0.32 bis ≈ 0.33 . Ähnlich weichen auch die gemessenen Werte für die anderen Exponenten von den van der Waals-Werten ab. Insbesondere liefern alle theoretischen Ansätze, die wie die van der Waals-Theorie von einem System ohne räumliche (und zeitliche) Dichteschwankungen ausgehen - man spricht von Molekularfeld bzw. *mean field* Theorien - die gleichen und damit falsche Exponenten. Bei der Annäherung an den kritischen Punkt werden diese Schwankungen aber immer wichtiger¹⁶. Ein qualitatives Kriterium für den Übergang vom *mean field* zum schwankungsdominierten Verhalten, hier formuliert entlang der Koexistenzkurve, lautet

$$\langle \rho_x \rangle^2 \left\{ \begin{array}{l} \gg \\ \ll \end{array} \right\} \langle (\rho_x(0) - \langle \rho_x \rangle)(\rho_x(\xi) - \langle \rho_x \rangle) \rangle \left\{ \begin{array}{l} \text{mean field - artig} \\ \text{schwankungsdominiert} \end{array} \right\} \quad (\text{III.33})$$

¹⁶ Sehr schön ist dies im ersten Kapitel der Referenz [8] illustriert.

($x = G, F$), wobei ξ die Korrelationslänge der Dichteschwankungen ist ¹⁷. In der Nähe des kritischen Punktes gilt der untere Grenzfall, und eine andere theoretische Beschreibung wird nötig. Diese Theorie ist die Renormierungsgruppe (engl.: *renormalization group*) ¹⁸, die u.a. die exakten Werte der kritischen Exponenten in Form von Entwicklungen wie der sogenannten ε -Entwicklung ($\varepsilon = 4 - d$) liefern. Beispiele sind

$$\beta = \frac{1}{2} - \frac{3}{2(n+8)}(4-d) + \frac{(n+2)(2n+1)}{2(n+8)^3}(4-d)^2 + \dots \quad (1 \leq d \leq 4) \quad (\text{III.34})$$

bzw.

$$\alpha = \frac{4-n}{2(n+8)}(4-d) - \frac{(n+2)^2(n+28)}{4(n+8)^3}(4-d)^2 + \dots \quad (\text{III.35})$$

liefert [28]. Ähnliche Entwicklungen gelten für die anderen kritischen Exponenten ¹⁹. Hier ist d die Raumdimension des betrachteten Systems, und n charakterisiert die Symmetrieeigenschaften des Ordnungsparameters. Zwei Dinge fallen besonders auf. Für $d = 4$ gelten auch bei expliziter Berücksichtigung der Schwankungen die *mean field*-Werte. Außerdem besitzen alle Systeme mit gleichem d und n die selben Exponenten - unabhängig von ihren Materialeigenschaften bzw. molekularen Wechselwirkungen ²⁰! Letzteres ermöglicht die Gruppierung ganz unterschiedlicher Systeme in wenige Universalitätsklassen gemäß ihrer kritischen Exponenten ²¹. Gas-flüssig kritische Punkte gehören zur Universalitätsklasse des dreidimensionalen Ising-Magneten ²² mit $d = 3$ und $n = 1$ (für skalare Ordnungsparameter),

¹⁷ In der Literatur wird dies meistens unter dem Stichwort Ginzburg-Kriterium diskutiert (z.B. [13]; siehe aber auch [27] §146).

¹⁸ von K.G. Wilson (Phys. Rev. B **4**(9), 3174-3205 (1971); Nobelpreis 1982).

¹⁹ Dabei sind die kritischen Exponenten nicht alle voneinander unabhängig, sondern sie sind durch sogenannte Skalengesetze wie $\alpha+2\beta+\gamma=2$ oder $\alpha=2-d\nu$ gekoppelt. Die neuen Exponenten γ und ν beschreiben die Divergenz der isothermen Kompressibilität bzw. der Schwankungskorrelationslänge, $\kappa_T \propto |t|^{-\gamma}$ und $\xi \propto |t|^{-\nu}$, am kritischen Punkt.

²⁰ Ausgenommen Systeme mit "sehr langreichweitigen" Wechselwirkungen.

²¹ Für eine erste Annäherung an die Thematiken kritische Exponenten, Universalität und Renormierungstheorie eignen sich das Kapitel 10 in [29] bzw. Referenz [30] oder [13]. Eine ganz einfache und verständliche Einführung zum Thema kritische Exponenten gibt auch [31]. Die gesamte Entwicklung im Bereich Phasenübergänge und kritische Phänomene ist in der Buchserie "Phase Transitions and Critical Phenomena" (Editoren: Domb und Green bzw. Domb und Lebowitz) dokumentiert.

²² siehe die Erwähnung des Ising-Modells im Kontext der Transfermatrix-Methode in Kapitel IX.

d.h., $\beta = 0.5 - 0.1666 + 0.0062 + \dots \approx 0.34$ und $\alpha = 0.1666 - 0.0895 + \dots \approx 0.08$. Listen der 3D-Ising-Exponenten ²³ sowie anderer Universalitätsklassen findet man beispielsweise in [24] bzw. [29] oder [13].

Wir sind jetzt in der Lage, den kritischen Punkt unseres Lennard-Jones-Systems näherungsweise zu lokalisieren. Abbildung III.6 zeigt eine Auftragung von $\frac{1}{2}(\rho_L^* - \rho_G^*)$ gegen T^* . Die Dichten wurden wieder mit dem Verfahren aus Übungsbeispiel III.3 bestimmt. Allerdings benötigen wir hier eine genauere analytische Form der Isothermen zur Anpassung an die Simulationen, da die van der Waals-Schleife in der Nähe des kritischen Punktes zunehmend flacher wird. Die hier gewählte Form, $P^* = \frac{NT^*}{V^* - b^*} - \frac{a^*}{V^{*2-\zeta}}$, ist eine einfache Verallgemeinerung der van der Waals-Gleichung ²⁴. D.h., neben a^* und b^* ist ζ ein dritter anpassbarer Parameter (typische Werte liegen zwischen 0.05 und 0.15). Die verbesserte Qualität dieser Fitfunktion illustriert der Einsatz in Abbildung III.6. Die Anpassung der Simulationsresultate für $\frac{1}{2}(\rho_L^* - \rho_G^*)$ mittels der Entwicklung (III.31) mit $\beta = 0.325$ und $\Delta = 0.5$ ²⁵, wobei die ersten vier Terme beibehalten wurden ²⁶, erlaubt die Bestimmung von T_c^* . Abbildung III.6 vergleicht zwei Systeme mit unterschiedlichen Teilchenzahlen. Die Ergebnisse sind $T_c^* \approx 1.358$ für $N = 108$ und $T_c^* \approx 1.350$ für $N = 6912$. Der Unterschied beträgt also etwa 0.6%! Mehrere Ursachen kommen hierfür in Frage. Zum einen ist da der "Fehler" in der Temperaturmessung mittels Gleichung (II.16), der für Systeme um 100 Teilchen im 1%-Bereich liegt (Stichwort: Impulserhaltung in periodischen Systemen - vgl. oben). Zum anderen wechselwirken Dichteschwankungen in der Nähe des kritischen Punktes über große Entfernungen (vgl. ebenfalls oben). In endlichen bzw. dem hier verwendeten

²³ siehe auch S. Kobe "Das Ising-Modell - Gestern und Heute" Phys. Bl. 54, 917-920 (1998).

²⁴ Eine komplexere Funktion ist in [32] diskutiert.

²⁵ D.h., wir gehen hier von den Ising-Werten aus [24]. Die zuverlässige Bestimmung kritischer Exponenten verlangt viele Datenpunkte über mehrere Dekaden im Bereich $|t| < 0.1$. Die dazu erforderliche Genauigkeit erreichen wir mit unseren einfachen Beispielsimulationen nicht. Eine eingehende Diskussion mit weiterführenden Referenzen zu diesem Thema findet man z.B. in [33].

²⁶ Wieviele Terme der Entwicklung für einen vorgegebenen t -Bereich mitgenommen werden müssen ist a priori nicht klar. Man sollte daher überprüfen, wie sich die interessierenden Fitparameterwerte mit der Anzahl der berücksichtigten Entwicklungsterme ändern.

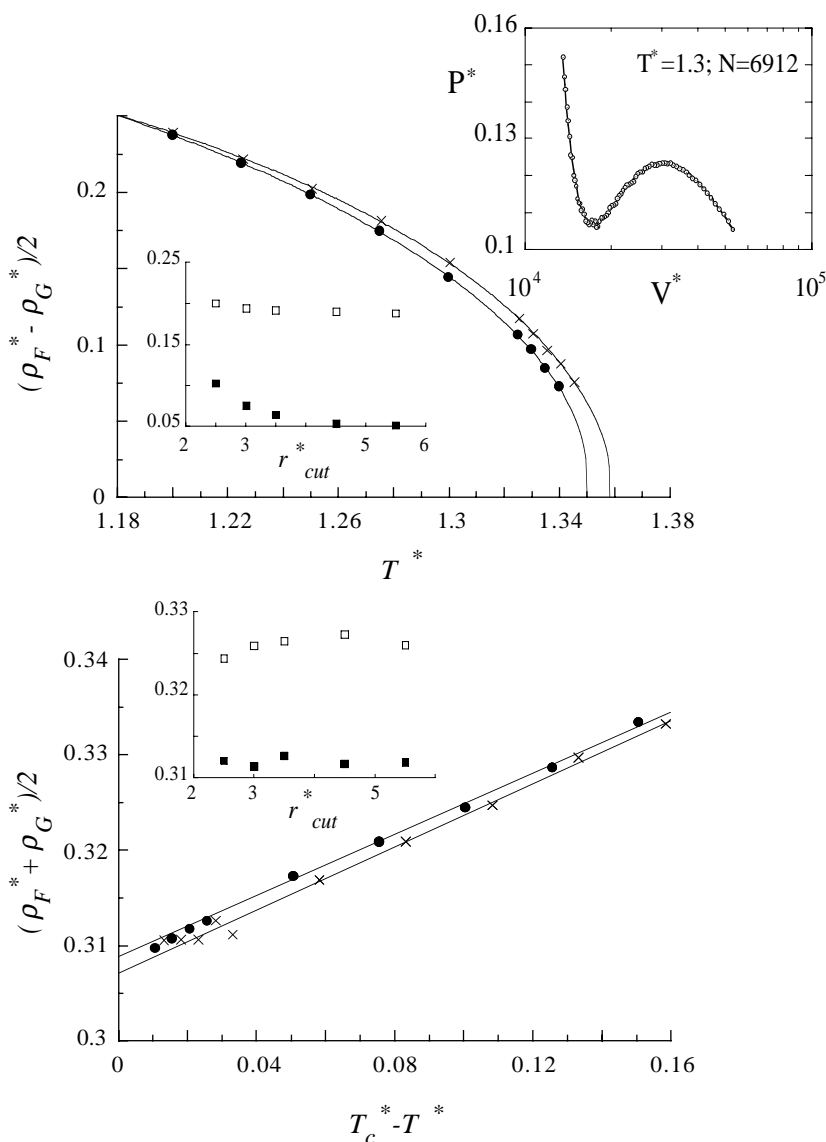


Abbildung III.6 Oben: Auftragung von $\frac{1}{2}(\rho_L^* - \rho_G^*)$ gegen T^* für $N = 108$ (Kreuze) und $N = 6912$ (Kreise). Die durchgezogenen Linien sind die im Text erläuterten Anpassungen. Der rechte obere Einsatz zeigt die Anpassung der Isothermen bei $T^* = 1.3$ für $N = 6912$. Der linke untere Einsatz stellt die Abhängigkeit von $\frac{1}{2}(\rho_L^* - \rho_G^*)$ vom Abschneideradius bei $T^* = 1.33$ (geschlossene Vierecke) sowie bei $T^* = 1.25$ (offene Vierecke) dar (hier für $N = 864$). Unten: Entsprechende Auftragung von $\frac{1}{2}(\rho_L^* + \rho_G^*)$ gegen $T_c^* - T^*$. Die Geraden sind jeweils an die fünf obersten Datenpunkte angepasst. Der Einsatz stellt wie oben die Abhängigkeit von $\frac{1}{2}(\rho_L^* + \rho_G^*)$ vom Abschneideradius dar.

periodischen System werden diese Wechselwirkungen abgeschnitten, und damit wird intuitiv auch das Auftreten des kritischen Verhaltens verzögert ²⁷.

Auch der Abschneideradius beeinflusst die kritische Temperatur. In Abbildung III.6 sind die quadratischen Symbole Resultate eines Systems mit $N = 864$ für $r_{cut}^* = 2.5, 3.5, 4.5, 5.5$ ²⁸. Offensichtlich verringert sich mit zunehmendem r_{cut}^* der Wert von $\frac{1}{2}(\rho_L^* - \rho_G^*)$ bei festgehaltener Temperatur. Dieser Effekt wird allerdings mit zunehmender Entfernung von T_c^* kleiner. Und für $r_{cut}^* > 5$ ist man grundsätzlich nahe am Grenzfall $r_{cut}^* = \infty$. Insgesamt aber erniedrigt sich T_c^* mit zunehmendem Abschneideradius.

Der untere Teil von Abbildung III.6 zeigt die entsprechende Auftragung der Simulationsergebnisse für $\frac{1}{2}(\rho_L^* + \rho_G^*)$ gegen $T_c^* - T^*$, wobei T_c^* die jeweilige kritische Temperatur der beiden Systeme ist. Die Tatsache, dass die Simulationen auf einer Geraden liegen, bezeichnet man als das (empirische) *law of rectilinear diameter*. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der y-Achse ist im wesentlichen die kritische Dichte ρ_c^* . Im wesentlichen bedeutet hier, dass für $T_c^* - T^* \rightarrow 0$ eine (geringe) Abweichung vom linearen Verlauf auftritt, die durch die Entwicklung (III.32) beschrieben ist. Offensichtlich streuen die Werte für $N = 108$ bei kleinem t zu stark, so dass eine entsprechende Anpassung sinnlos ist. Für $N = 6912$ ist die Streuung geringer, und die untersten vier Datenpunkte scheinen konsistent mit (III.32) vom linearen Verlauf abzuweichen. Aber auch hier wäre eine Anpassung, beispielsweise $\frac{1}{2}(\rho_L^* + \rho_G^*) = \rho_c^* + D_o^* t^{1-\alpha}$, aus den oben diskutierten Gründen fragwürdig. Damit erhalten wir für den Gas-flüssig kritischen Punkt des $N = 6912$ -Systems mit $r_{cut}^* = 2.5$ die Werte $T_c^* \approx 1.350$, $\rho_c^* \approx 0.307 - 0.309$ (0.307 ergibt sich, wenn man die Krümmung für $T_c^* - T^* \rightarrow 0$ ernst nimmt.) und $P_c^* = 0.145$. Eine Auftragung der Abhängigkeit von $\frac{1}{2}(\rho_L^* + \rho_G^*)$ vom Abschneideradius (siehe den Einsatz im unteren Teil der Abbildung III.6) zeigt hier keinen eindeutigen Effekt jenseits der Streuung, die hier ausgeprägter ist als für $\frac{1}{2}(\rho_L^* - \rho_G^*)$. In der Literatur [4] findet sich eine gewisse Bandbreite an kritischen Werten $-1.31 \lesssim T_c^* \lesssim 1.35$ bzw. $0.304 \lesssim \rho_c^* \lesssim 0.35$ -, die mit den oben diskutierten Einflussfaktoren bzw. mit der Art und Weise der Simulationsauswertung zu tun hat.

²⁷ Für die kritische Temperatur des endlichen Ising-Magneten in zwei Dimensionen wurde dies im Detail von Ferdinand und Fisher [34] untersucht. Zur Lokalisierung des kritischen Punktes ausgehend von Rechnungen bzw. Simulationen an endlichen Systemen wird die Technik des *finite size scaling* verwendet. Dabei werden Simulationen für Systeme zunehmender Größe durchgeführt und geeignet extrapoliert (siehe z.B. [35]; siehe auch [36] für eine Anwendung auf das Lennard-Jones-Fluid in zwei Dimensionen).

²⁸ wobei die üblichen Kontinuumkorrekturen (vgl. VI.a) berücksichtigt sind!

2. Ergänzung zu Anwendungsbispiel III.3: Kofke-Integration

Abbildung III.5 zeigt neben der Gas-flüssig Phasenkoexistenz eine Flüssig-fest Koexistenz bei höheren Dichten. Eine entsprechende Isotherme für das System mit 108 Teilchen bei $T^* = 1.0$ ist in Abbildung III.7 dargestellt. Anders als bei der Gas-flüssig Phasenkoexistenz gibt es auch auf der kurzen Simulationszeitskala keine "durchgehende Schleife" von der Flüssigkeit zum Festkörper. Der Druck des flüssigen Astes fällt abrupt ab und steigt entlang des Festkörperastes wieder an. Wir haben auch keine entsprechende Zustandsgleichung zur Verfügung, die wir an die beiden Äste anpassen könnten. Damit fehlt uns die zweite Bedingung in (III.23), d.h., $\mu_F^*(T, P) = \mu_K^*(T, P)$, die zur Bestimmung der Koexistenzgrenzen $\rho_F^*(T, P)$ und $\rho_K^*(T, P)$ notwendig ist. Zur Berechnung des chemischen Potentials stehen jedoch alternative Methoden zur Verfügung, von denen einige in den Kapiteln VII bzw. X diskutiert werden. Allerdings sind diese Methoden in dichten Phasen extrem aufwendig, und man möchte möglichst wenig auf sie angewiesen sein.

Ein elegantes Verfahren Phasengrenzen zu berechnen, bei dem $\rho_{Phase1}^*(T, P)$ und

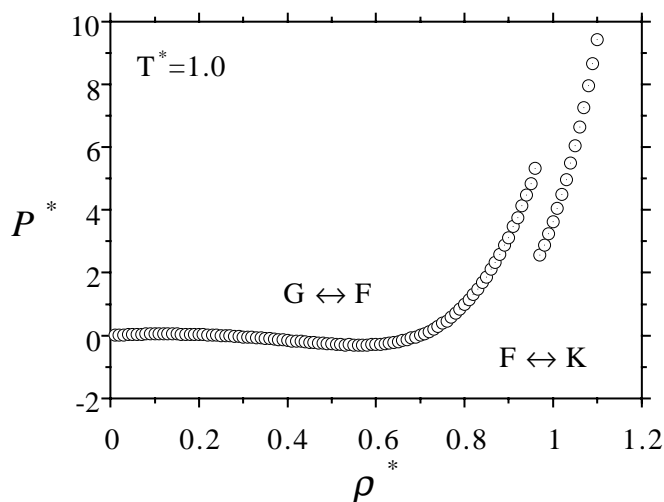


Abbildung III.7 Die Simulationswerte entlang der Isotherme für $T^* = 1.0$ und $N = 108$. Die Nomenklatur ist identisch mit der in Abbildung III.5.

$\rho_{Phase 2}^*(T, P)$ nur für eine einzige Temperatur bzw. einen einzigen Druck vorab bekannt sein muss²⁹, ist die Kofke-Integration [37,38]³⁰. Die Kofke-Methode basiert auf der numerischen Integration der Clapeyronschen Gleichung

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\bar{H}_I - \bar{H}_{II}}{T(\bar{V}_I - \bar{V}_{II})} \quad (\text{III.36})$$

in der $P-T$ -Ebene (siehe Abbildung III.3) entlang der Phasengrenzlinien³¹. Dabei ist $\bar{H}_I - \bar{H}_{II}$ die molare Enthalpiedifferenz der zwei koexistierenden Phasen und $\bar{V}_I - \bar{V}_{II}$ ist die entsprechende molare Volumendifferenz. Gleichung (III.36) ist eine Differentialgleichung erster Ordnung, $y' = f(y(x), x)$, wobei y der Druck und x die Temperatur ist, die numerisch gelöst wird. Mögliche Integrationschemata für praktische Anwendungen sind die in Tabelle III.2 zusammengefassten Prediktor-Korrektor Formeln, die einen Kompromiss zwischen Genauigkeit und der Zahl der Funktionsauswertungen $f_i = f(x_i, y(x_i))$ darstellen. Man beachte, dass jede Berechnung von f_i zwei vollständige NPT-Simulationen (siehe unten) - eine für jede Phase - nötig macht! Ausgehend von einem durch entsprechende Methoden (vgl. oben) erhaltenen Startpunkt, y_o und f_o , beginnt man zweckmäßigerweise mit der Trapez-Formel und setzt ggf. mit den anderen Formeln fort. Dabei können die Simulationen zur

Name	Typ	n	Formel
Trapez	P	1	$y_{i+1} = y_i + hf_i$
	C	1	$y_{i+1} = y_i + \frac{h}{2}(f_{i+1} + f_i)$
Mittelpunkt	P	2	$y_{i+1} = y_{i-1} + 2hf_i$
	C	2	$y_{i+1} = y_{i-1} + \frac{h}{3}(f_{i+1} + 4f_i + f_{i-1})$
Adams	P	4	$y_{i+1} = y_i + \frac{h}{24}(55f_i - 59f_{i-1} + 37f_{i-2} - 9f_{i-3})$
	C	3	$y_{i+1} = y_i + \frac{h}{24}(9f_{i+1} + 19f_i - 5f_{i-1} + f_{i-2})$

Tabelle III.2 Prediktor (P)-Korrektor (C) Formeln zur Kofke-Integration. Der Index i bezieht sich auf die Integrationssschritte der Länge h .

²⁹ Bei translationsgeordneten Phasen schließt dies (in der Regel) auch die Symmetrie dieser Phasen mit ein.

³⁰ Weitere Anwendungen sind in [39] und [20] beschrieben.

³¹ Sie ist also nicht auf Flüssig-fest Koexistenz beschränkt! Angewandt auf die Gas-flüssig Phasenkoexistenz im Lennard-Jones-System wäre das Resultat der Kofke-Integration die Kurve im rechten Teil der Abbildung III.5. Dabei können alternative Formulierungen der Clapeyronschen Gleichung, bei denen die rechte Seite langsamer variiert, numerisch günstiger sein.

Berechnung von $P_i = P_{I,i}$, $\bar{H}_{I,i}$ und $\bar{V}_{I,i}$ sowie von $P_i = P_{II,i}$, $\bar{H}_{II,i}$ und $\bar{V}_{II,i}$ parallel auf zwei Prozessoren gleichzeitig ausgeführt werden.

III.b) Druckkontrolle - NPT-Simulationen

Intuitiv ist klar, dass eine Vergrößerung des Volumens V den Druck P verringert bzw. umgekehrt eine Verringerung von V zur Vergrößerung von P führt. Ähnlich wie bei der Temperatur liegt es daher nahe, den Druck über die Skalierung des Volumens zu regulieren. D.h., gilt $P > P_B$, wobei P der momentane Druck und P_B der Solldruck ist, dann führt die Skalierung $L \rightarrow \mu L$ mit $\mu > 1$, wobei $V = L^3$ sein soll, bei geschickter Wahl von μ zur richtigen Anpassung von P . Die Skalierung mit $\mu < 1$ hat den entsprechend umgekehrten Effekt. Wir können die Skalierung als Differentialgleichung 1. Ordnung in L bzw. V schreiben, denn die Änderung dieser Größen pro Zeitschritt ist $\Delta L/\Delta t = (\mu - 1)L/\Delta t = \eta L$ und somit

$$\frac{\dot{L}}{L} = \frac{1}{3} \frac{\dot{V}}{V} = \eta \quad (\text{III.37})$$

Die Skalierung von L allein reicht natürlich nicht aus, da wir darauf achten müssen, immer eine konstante Zahl von N Teilchen im Volumen V zu haben. Wenn also durch die Skalierung das Simulationsvolumen verkleinert wird, dann müssen auch die Teilchenpositionen \vec{r}_i entsprechend verschoben werden. Dazu bietet es sich an, die Koordinaten entsprechend (isotrop) zu skalieren, d.h., $\vec{r}_i \rightarrow \mu \vec{r}_i$. Insbesondere ergibt sich für die zeitliche Änderung von \vec{r}_i

$$\dot{\vec{r}}_i = \vec{v}_i + \eta \vec{r}_i \quad (\text{III.38})$$

wobei $\vec{v}_i = \vec{p}_i/m_i$ die kinetische Teilchengeschwindigkeit ausgedrückt durch den Teilchenimpuls dividiert durch die Teilchenmasse ist und $\eta = (\mu - 1)/\Delta t$. Wir benutzen hier explizit \vec{v}_i , da $\dot{\vec{r}}_i$ außer der kinetischen Teilchengeschwindigkeit auch den Reskalierungsbeitrag $\eta \vec{r}_i$ enthält ³².

Für die drei Methoden zur Temperaturkontrolle, die wir oben besprochen haben, sieht die entsprechende Erweiterung von Gleichung (III.3) folgendermaßen aus

³² Insbesondere muss die kinetische Energie (und damit auch die momentane Temperatur) mit $\sum_i \vec{p}_i^2 / (2m_i)$ berechnet werden und nicht etwa mit $\sum_i m_i \dot{\vec{r}}_i^2 / 2$.

$$\dot{\bar{v}}_i = \frac{1}{m_i} \bar{F}_i - (\zeta + \eta') \bar{v}_i \quad (\text{III.39})$$

Die Gleichungen (III.37), (III.38) und (III.39) zusammen mit den Bestimmungsgleichungen für $\zeta = \zeta(T_B)$ und $\eta = \eta(P_B)$ (wobei η' entweder gleich η oder gleich Null ist), die wir im folgenden besprechen wollen, sind die Bewegungsgleichungen für die Simulation eines Systems bei der Solltemperatur T_B und dem Solldruck P_B .

III.b.i) *constraint Methode*

Analog zum Fall der Temperaturkontrolle (vgl. Abschnitt III.a.i) wird diesmal außer ζ auch η (es gilt $\eta' = \eta$) bei jedem Zeitschritt so eingestellt, dass sowohl die kinetische Energie als auch der Druck konstant sind. D.h., analog zu (III.5) gilt jetzt

$$\frac{dK}{dt} = \sum_{i=1}^N m_i \bar{v}_i \cdot \dot{\bar{v}}_i = \sum_{i=1}^N \bar{v}_i \cdot (\bar{F}_i - (\zeta + \eta) m_i \bar{v}_i) = 0 \quad (\text{III.40})$$

und daher

$$\zeta + \eta = \frac{\sum_{i=1}^N \bar{v}_i \cdot \bar{F}_i}{\sum_{i=1}^N m_i \bar{v}_i^2} \quad (\text{III.41})$$

Außerdem gilt nach (II.27) und unter Benutzung von (III.38)

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{\dot{V}}{V} P + \frac{1}{3V} \sum_{i<j}^N \left(\bar{v}_{ij} \cdot \bar{F}_{ij} + \eta \bar{r}_{ij} \cdot \bar{F}_{ij} + \bar{r}_{ij} \cdot \frac{d\bar{F}_{ij}}{dt} \right) = 0 \quad (\text{III.42})$$

Mit $d\bar{F}_{ij}/dt = (v_{ij,\alpha} + \eta r_{ij,\alpha}) d\bar{F}_{ij}/dr_{ij,\alpha}$ können wir (III.42) in

$$-9\eta PV + \eta \sum_{i<j}^N \left(\bar{r}_{ij} \cdot \bar{F}_{ij} + \bar{r}_{ij} \cdot r_{ij,\alpha} \frac{d\bar{F}_{ij}}{dr_{ij,\alpha}} \right) + \sum_{i<j}^N \left(\bar{v}_{ij} \cdot \bar{F}_{ij} + \bar{r}_{ij} \cdot v_{ij,\alpha} \frac{d\bar{F}_{ij}}{dr_{ij,\alpha}} \right) = 0 \quad (\text{III.43})$$

umformen. Hierbei ist $v_{ij,\alpha}$ bzw. $r_{ij,\alpha}$ die α te kartesische Komponente von \vec{v}_{ij} bzw. \vec{r}_{ij} . Außerdem gilt die Summenkonvention. D.h., dass über doppelt vorkommende Indizes, in diesem Fall über α , summiert wird. Wenn wir jetzt noch die Kraft \vec{F}_{ij} durch den Gradienten des Potentials u_{ij} ausdrücken, dann erhalten wir als Endergebnis für η

$$\eta = -\frac{\sum_{i<j}^N \frac{\vec{v}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} X_{ij}}{9PV + \sum_{i<j}^N X_{ij}} \quad (\text{III.44})$$

mit

$$X_{ij} = r_{ij} \left(\frac{du_{ij}}{dr_{ij}} + r_{ij} \frac{d^2 u_{ij}}{dr_{ij}^2} \right) \quad (\text{III.45})$$

Man beachte, das die *constraint* Methode den einmal eingestellten Druck beibehält, und dieser daher zu Anfang der Simulation korrekt eingestellt werden muss.

III.b.ii) Druckkontrolle nach Berendsen

Berendsens Methode zur Druckkontrolle basiert auf dem gleichen Konzept wie die in Abschnitt III.a.ii besprochene Methode zur Temperaturkontrolle. Die Größe \dot{V}/V wird als spezifischer "Volumenstrom" J_V angesehen, der proportional zur Differenz zwischen dem Solldruck P_B und dem momentanen Druck P angenommen wird, d.h.,

$$J_V = -\alpha_P (P_B - P) \quad (\text{III.46})$$

Der Index B steht für das an das System angekoppelte "Volumenbad", und α_P ist eine positive Konstante. Demnach ergibt die Kombination von (III.37) und (III.46)

$$\eta = -\frac{1}{3} \alpha_P (P_B - P) \quad (\text{III.47})$$

Der Zeitverlauf der Druckanpassung ergibt sich ebenfalls aus der Kombination von (III.37) und (III.46) mit Hilfe der isothermen Kompressibilität $\kappa_T = -V^{-1} dV/dP$. Damit erhalten wir die zu (III.10) analoge Gleichung für den Druck

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau_P} (P_B - P) \quad (\text{III.48})$$

mit $\tau_P = \kappa_T / \alpha_P$. Die Lösung ist

$$P = P_B - (P_B - P_o) \exp[-t/\tau_P] \quad (\text{III.49})$$

Analog zur Temperaturanpassung geht also der Anfangsdruck P_o exponentiell in den Soll-druck P_B über, und zwar mit der Anpassungs- oder auch Relaxationszeit τ_P . Da in der Simulation α_P in (III.47) durch κ_T / τ_P ersetzt wird, benötigen wir im Prinzip die isotherme Kompressibilität. Andererseits können wir aber τ_P (in Maßen) frei wählen, wodurch die exakte Kenntnis von κ_T unkritisch ist. Die Gleichungen (III.37), (III.38) und (III.39), wobei η' gleich Null ist, sowie die Ausdrücke (III.9) und (III.47) für $\zeta(T_B)$ und $\eta(P_B)$ (mit $\alpha_P = \kappa_T / \tau_P$) vervollständigen die Bewegungsgleichungen für NPT-Simulationen nach dem Berendsen-Schema.

III.b.iii) Druckkontrolle nach Nosé-Hoover

Hoovers Methode zur Temperaturanpassung lässt sich ebenfalls auf die gleichzeitige Druckanpassung erweitern [3]. In diesem Fall sind die Bewegungsgleichungen die Gleichungen (III.37), (III.38)³³ und (III.39) (mit $\eta' = \eta$), wobei $\zeta(T_B)$ wieder durch (III.12) (mit \bar{v}_i anstatt $\dot{\bar{r}}_i!$) gegeben ist. Für $\eta(P_B)$ aber gilt

$$\dot{\eta} = \frac{3V}{Q_P} (P - P_B) \quad (\text{III.50})$$

³³ Nach Melchionna et al. [40] muss Gleichung (III.38) durch $\dot{\bar{r}}_i = \bar{v}_i + \eta(\bar{r}_i - \bar{R})$ mit $\bar{R} = \sum_i m_i \bar{r}_i / \sum_i m_i$ ersetzt werden, damit die Methode von Nosé-Hoover ein korrektes NPT-Ensemble simuliert. Wird der Druck nach Gleichung (II.23) anstatt nach (II.25) oder (II.27) berechnet, dann muss $\bar{r}_i \cdot \bar{F}_i$ ebenfalls durch $(\bar{r}_i - \bar{R}) \cdot \bar{F}_i$ ersetzt werden [41].

wobei Q_p wieder ein einstellbarer Parameter ist. Der zeitliche Verlauf der Druckanpassung lässt sich analog zu der Rechnung in Abschnitt III.a.iii untersuchen. Einsetzen von (III.37) in (III.50) ergibt

$$\frac{d^2 P}{dt^2} = -\frac{9}{Q_p \kappa_T} V(P - P_B) \quad (\text{III.51})$$

wobei wir die Beziehung zwischen Druck und Volumen über die isotherme Kompressibilität hergestellt haben. Wiederum für kleine Abweichungen vom Solldruck, also $P = P_B + \delta P$, erhalten wir

$$\frac{d^2}{dt^2} \delta P = -\frac{9V_B}{Q_p \kappa_T} \delta P \quad (\text{III.52})$$

wobei V_B das Volumen ist, das sich bei gegebenem Solldruck und Solltemperatur einstellt. Die Lösung von (III.52) ist

$$\delta P = \delta P_o \sin \left[\sqrt{\frac{9V_B}{Q_p \kappa_T}} t + \gamma_P \right] \quad (\text{III.52})$$

mit der Amplitude δP_o und dem Phasenwinkel γ_P . Wie die Temperatur schwankt also auch der Druck um den Sollwert, und zwar mit einer Periodendauer, die hier proportional zu $Q_p \kappa_T / V_B$ ist. Ebenfalls ähnlich wie im Fall der Temperatur ergibt sich als numerisch sinnvolle Größenordnung $Q_p \sim V_B \tau_{LJ}^2 / \kappa_T$.

III.b.iv) Implementierung der gleichzeitigen Temperatur- und Druckkontrolle

Wir betrachten hier nur die Berendsen-Methode im *leap-frog* Verlet Schema³⁴. Für die Geschwindigkeiten haben wir gemäß (III.18)

$$\bar{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) = \bar{v}_i(t - \frac{1}{2} \Delta t) [1 - \zeta(t) \Delta t] + \frac{\bar{F}_i(t)}{m_i} \Delta t + O(\Delta t^2) \quad (\text{III.53})$$

³⁴ Eine Implementierung der Nosé-Hoover-Methode ist in [40] beschrieben.

Und für die Positionen ergibt die Entwicklung von (III.38)

$$\bar{r}_i(t + \Delta t) = \bar{r}_i(t) + \Delta t \bar{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \bar{a}_i(t) + \eta(t) \Delta t \bar{r}_i(t) \quad (\text{III.54})$$

Die Volumenänderung ergibt sich entsprechend als

$$L(t + \Delta t) = (1 + \eta(t) \Delta t) L(t) \quad (\text{III.55})$$

$$\eta(t) = -\frac{1}{3} \frac{\kappa_T}{\tau_P} (P_B - P(t)) \quad (\text{III.56})$$

Anwendungsbeispiel

III.4:

Isotrope Druckkontrolle nach Berendsen und thermodynamische Größen des Lennard-Jones-Systems bei konstantem Druck

Abbildung III.8 zeigt eine Simulation des 108 Teilchen Lennard-Jones-Systems, dessen

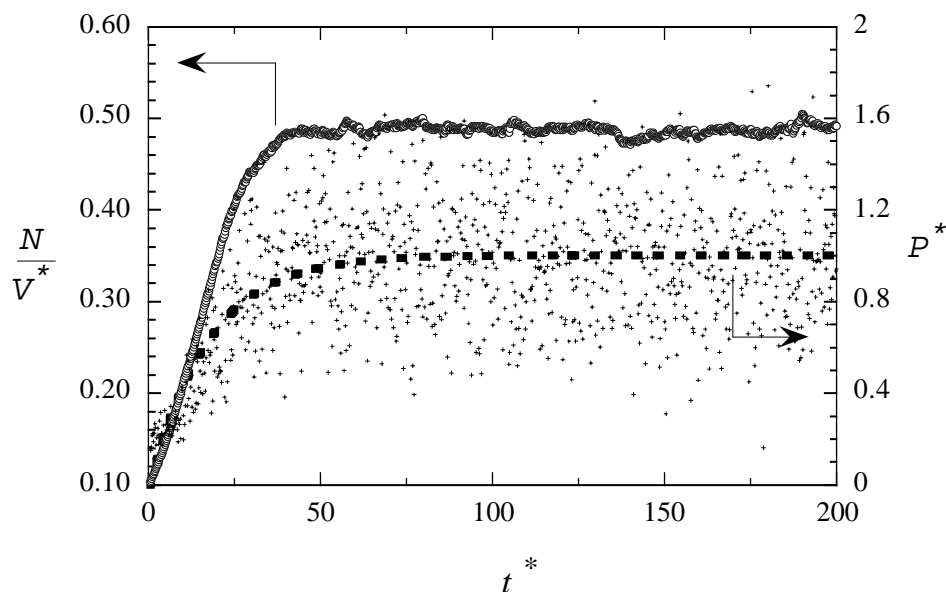


Abbildung III.8 Dichte und Druckanpassung in einem Lennard-Jones-System. Die Kreise sind momentane Dichtewerte (linke Achse), während die Kreuze momentane Druckwerte (rechte Achse) markieren. Die zeitliche Entwicklung des Drucks ist mit dem erwarteten exponentiellen Verlauf angepasst (gestrichelte Linie).

Temperatur und Druck mit den Algorithmen von Berendsen eingestellt wurden. Gestartet wurde vom Ende einer NVT-Simulation bei $T^* = 2.0$ ($\tau_T^* = 1$, $r_{cut}^* = 3$, $\Delta t^* = 0.001$).

Anschließend wurde auf NPT mit $P_B^* = 1.0$ ($\alpha_P^* = 0.1$) umgeschaltet. Wir beobachten eine signifikante Streuung der Druckwerte - nicht zuletzt aufgrund der geringen Systemgröße. Trotzdem zeigt die Anpassung, die auf dem erwarteten exponentiellen Zeitverlauf basiert, dass der Solldruck $P_B^* = 1.0$ im Mittel korrekt eingestellt wird.

Abbildung III.9 (oben) zeigt die Temperaturabhängigkeit der Dichte von Methan bei 10MPa. Die experimentellen Daten aus Referenz [42] wurden mit den am kritischen Punkt bestimmten Parametern $\varepsilon = 141.185K$ und $\sigma = 3.688$ sowie den Beziehungen in Tabelle II.1 umgerechnet. Abbildung III.9 (unten) zeigt die Temperaturabhängigkeit der Enthalpie und der Wärmekapazität von Argon bei ebenfalls 10MPa. Die Berechnung der Enthalpie H erfolgte über die thermodynamische Beziehung $N^{-1}H = N^{-1}E + \rho^{-1}P$, wobei die innere Energie E , der Druck P und die Dichte ρ aus der Simulation entnommen wurden. Die aufgetragene Wärmekapazität C_p / R ist einfach die numerische Ableitung von $N^{-1}H^*$ nach der Temperatur ohne weitere Glättung. Die experimentellen Daten stammen wieder aus [23] und wurden mit den am kritischen Punkt ($T_c = 150.87K$ und $V_c = 75cm^3mol^{-1}$) bestimmten Parametern $\varepsilon = 111.756K$ und $\sigma = 3.369$ umgerechnet. Das Maximum der Wärmekapazität, das entlang der Fortsetzung der Gas/Flüssig-Phasengrenze (vgl. Abbildung III.5 (rechts)) auftritt, "erinnert" an die Divergenz von C_p am kritischen Punkt ($P_c^{Ar} = 4.898MPa$) (vgl. Abbildung 2 in Referenz [24]).

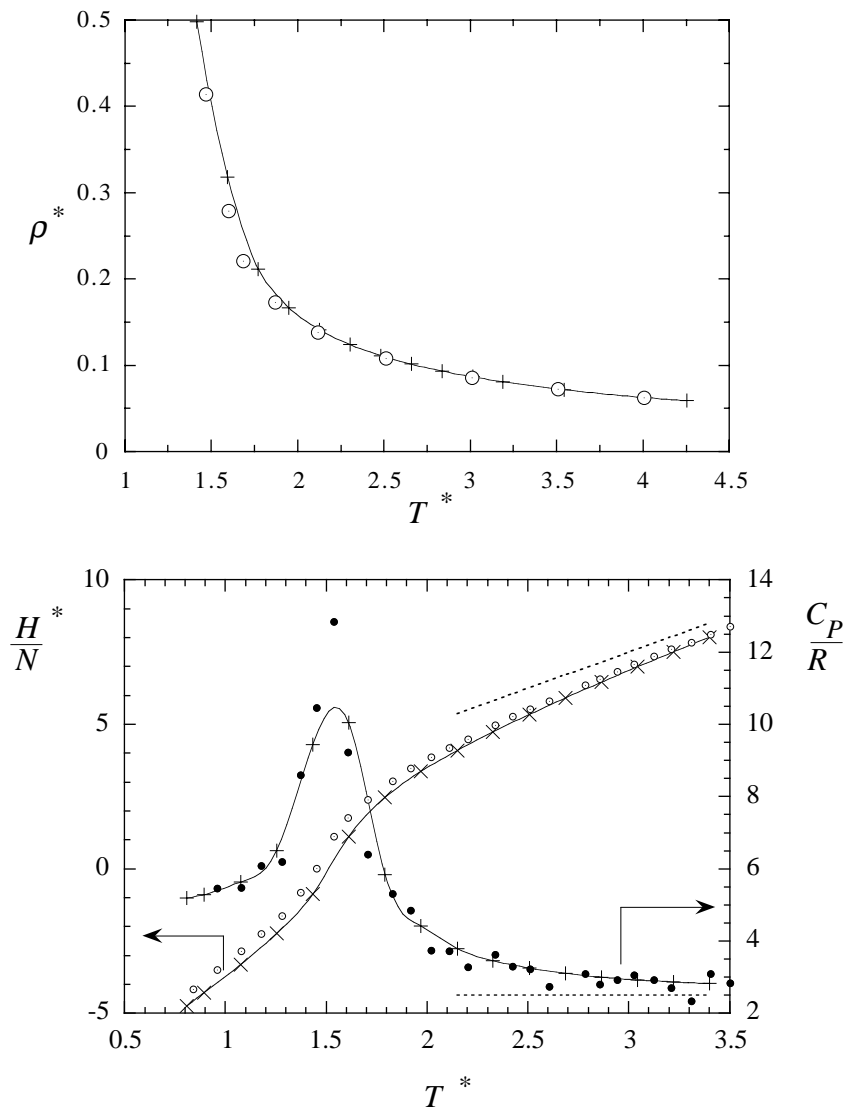


Abbildung III.9 Oben: Temperaturabhängigkeit der Dichte von Methan bei einem Druck von 10MPa ($P^* = 0.2573$). Kreuze: Experimentelle Daten aus [42]; Kreise: Simulationen mit dem System aus Abbildung III.8. Unten: Analoge Simulation der Temperaturabhängigkeit der Enthalpie H^* und der Wärmekapazität C_P/R von Argon bei einem Druck von 10MPa ($P^* = 0.2478$). Kreuze und Pluszeichen: Experimentelle Daten aus [23]; Offene Kreise: Simulation; Geschlossene Kreise: Numerische Ableitung ($C_P = dH/dT|_p$) der simulierten Enthalpiewerte. Gestrichelte Linien: Ideales Gas-Verhalten der jeweiligen Größen. Durchgezogene Linien sind Spline-Anpassungen ohne tiefere physikalische Bedeutung.

III.b.v) Welchen Algorithmus sollte man benutzen ?

Die Algorithmen zur Temperatur und Druckkontrolle nach Berendsen und Nosé-Hoover gehören sicherlich zu den momentan am häufigsten verwendeten in kommerziellen Programmpaketen. Die Vorteile des Berendsen-Algorithmus sind seine Einfachheit und numerische Robustheit. Sein Nachteil ist, dass er kein kanonisches Ensemble erzeugt. Was dies bedeutet, ist in Abbildung III.10 illustriert. Der obere Graph zeigt den Temperaturverlauf einer NVT-Simulation mit dem Berendsen-Thermostaten bei sehr schwacher Kopplung (großes τ_T) im Anschluß an eine Thermalisierung auf $T^* = 0.9$. Aus den entsprechenden Schwankungen der kinetischen Energie lässt sich mit der für das mikrokanonische Ensemble gültigen Formel [43]

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{3}{2} \left(1 - \frac{2}{3N} \frac{\langle \Delta K^2 \rangle}{(k_B T)^2} \right)^{-1} \quad (\text{III.57})$$

die Wärmekapazität C_V bei konstantem Volumen berechnen (Abbildung III.10, mittlerer Graph), wobei $\langle \Delta K^2 \rangle = \langle K^2 \rangle - \langle K \rangle^2$ das mittlere Schwankungsquadrat der kinetischen Energie ist. Die analoge Formel gültig im kanonischen Ensemble lautet

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{\langle \Delta E^2 \rangle}{N(k_B T)^2} \quad (\text{III.58})$$

(z.B. [44]), wobei hier $\langle \Delta E^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$ das mittlere Schwankungsquadrat der Gesamtenergie ist. Die rechte Seite von (III.58) ist ebenfalls im mittleren Teil von Abbildung III.10 als Funktion der Kopplung gezeigt. Augenscheinlich hängt $\langle \Delta E^2 \rangle$ stark von der Kopplung ab. D.h., es wird kein kanonisches Ensemble erzeugt. Nur im Grenzfall sehr schwacher Kopplung (große τ_T^*) approximiert die NVT-Simulation mit dem Berendsen-Thermostaten das mikrokanonische Ensemble - wie es sein soll! Hier stimmt das Resultat gut mit der Entwicklung

$$\frac{C_V}{Nk_B} = \frac{3}{2} - \rho T \frac{d^2}{dT^2} TB_2(T) - \rho^2 T \frac{d^2}{dT^2} TB_3(T) \dots \quad (\text{III.59})$$

die bis einschließlich $B_3(T)$ ausgewertet wurde (mit Hilfe der Entwicklungen der Virialkoeffizienten nach der Temperatur in Referenz [45](Tabelle I-E)), überein. Während

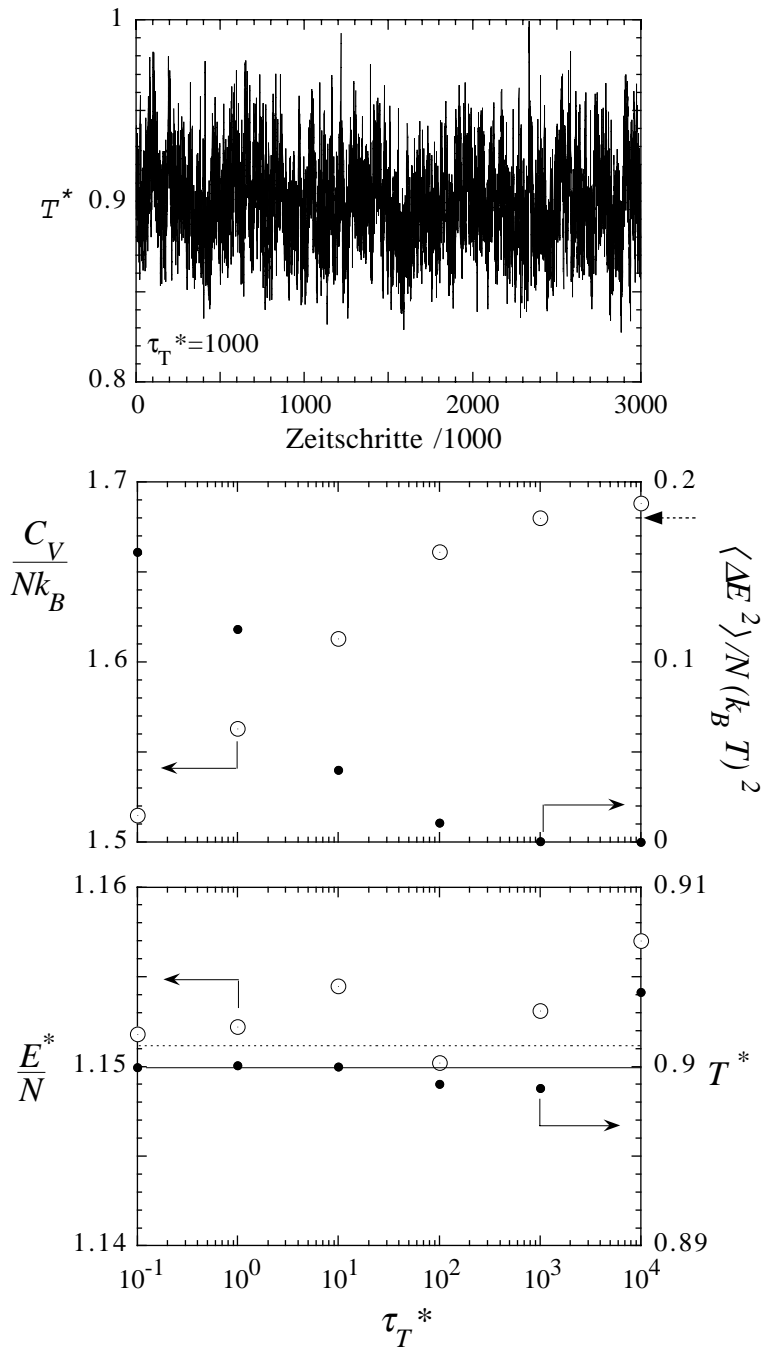


Abbildung III.10 Oben: Momentane Temperatur in einer mit dem Berendsen-Thermostaten kontrollierten NVT-Simulation ($T^* = 0.9$, $N = 108$, $r_{cut}^* = 3$, $\rho^* = 0.02$, $\Delta t^* = 0.001$ und $\tau_T^* = 1000$). Mitte: Mikrokanonische Wärmekapazität (linke Achse) sowie die Größe $N^{-1}(k_B T)^{-2} \langle \Delta E^2 \rangle$ (rechte Achse) als Funktionen der zeitlichen Kopplung τ_T^* an den Thermostaten. Der gestrichelte Pfeil markiert den berechneten Wert von $C_V / (Nk_B)$ unter Berücksichtigung des dritten Virialkoeffizienten. Unten: Mittlere Energie pro Teilchen sowie die mittlere Temperatur als Funktionen von τ_T^* . Gestrichelte Linie: E^* / N berechnet unter Berücksichtigung des dritten Virialkoeffizienten; durchgezogene Linie: Solltemperatur des Thermostaten.

ausreichend kleine Werte von τ_T die Schwankungen der Gesamtenergie signifikant verändern, wird die mittlere Gesamtenergie nicht in gleichem Maße durch τ_T beeinflusst, wie der untere Teil der Abbildung III.10 zeigt, der auch die mittlere Temperatur einschließt. Dies ist auch der Grund, weshalb wir in Abbildung III.9 für C_P/R , bei recht starker Berendsen-Kopplung, vernünftige Werte erhalten.

Im Gegensatz zum Berendsen-Thermostaten erzeugt eine NVT-Simulation mit dem Nosé-Hoover-Thermostaten ein kanonisches Ensemble. Abbildung III.11 zeigt zu Abbildung III.10 analoge Simulationen, wobei anstelle des Berendsen-Thermostaten der Nosé-Hoover-Thermostat verwendet wurde. Der obere Graph zeigt den zeitlichen Verlauf der Gesamtenergie pro Lennard-Jones-Teilchen für einen ausgesuchten Wert des Kopplungsparameters Q_T^* . Die mittels der für das kanonische Ensemble gültigen Formel (III.58) berechneten Werte für $C_V/(Nk_B)$ weisen im gezeigten Bereich keine erkennbare systematische Abhängigkeit von $\sqrt{Q_T^*}$ auf. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung, die sehr gut mit der Entwicklung (III.59) übereinstimmt.

Was ist das Fazit dieser Überlegungen? Der Berendsen-Thermostat ist zu empfehlen zur Thermalisierung (bzw. der Berendsen-Barostat zur Solldruckeinstellung). Anschließend kann bei genügend schwacher Kopplung quasi-mikrokanonisch simuliert werden, oder es wird auf die Nosé-Hoover-Methode bzw. auf eine andere Methode, die das gewünschte Ensemble erzeugt, umgeschaltet. Die Berendsen-Methode kann aber auch bei nicht so schwacher Kopplung sinnvolle Produktionsergebnisse liefern, wenn man sich auf von den Kopplungsparametern wenig beeinflusste Mittelwerte bezieht und nicht auf von der Kopplung abhängige Fluktuationen. Beim Umschalten von Berendsen auf beispielsweise Nosé-Hoover ist darauf zu achten, dass ausreichend Vorlaufzeit zwischen Thermalisierung und Produktion erlaubt wird, so dass die beobachtbaren Schwankungen Gleichgewichtschwankungen sind. Dies ist in Abbildung III.12 verdeutlicht. Hier ist der Anfang einer Nosé-Hoover-Simulation (analog zu Abbildung III.11; oben) gezeigt, der sich an eine Berendsen-Thermalisierung auf $T^* = 10$ anschließt. Man beachte, dass die Amplitude der Schwankungen während der gesamten Simulation im Mittel stetig ansteigt. D.h., die Berechnung von $C_V/(Nk_B)$ aus dieser Simulation wäre (noch) nicht sinnvoll!

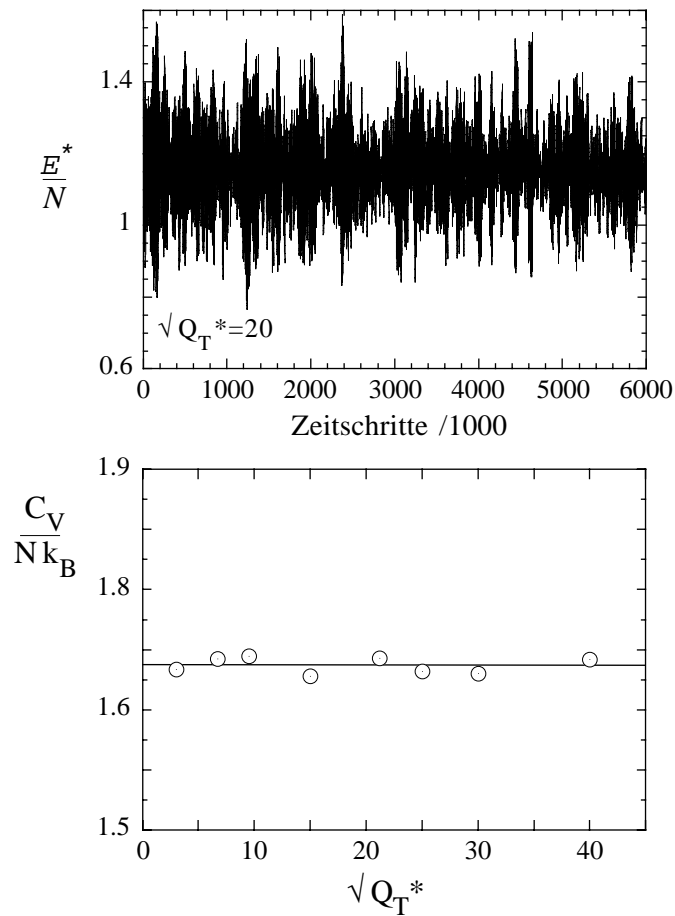


Abbildung III.11 Oben: Verlauf der momentanen Gesamtenergie pro Lennard-Jones-Teilchen in einer mit dem Nosé-Hoover-Thermostaten kontrollierten NVT-Simulation ($T^* = 0.9$, $N = 108$, $r_{cut}^* = 3$, $\rho^* = 0.02$, $\Delta t^* = 0.001$ und $Q_T^* = 400$). Unten: Entsprechende mittlere Werte der kanonischen Wärmekapazität als Funktion von $\sqrt{Q_T^*}$ (Symbole: Gesamtlänge der Simulation 10^9 Lennard-Jones-Zeitschritte; Linie: Anpassung mit $C_V / (Nk_B) = 1.683$).

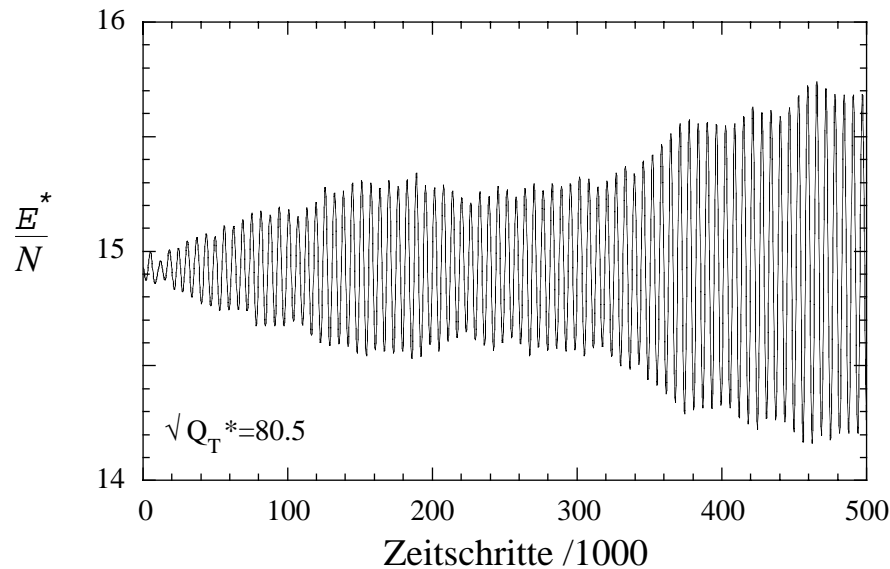


Abbildung III.12 Momentane Gesamtenergie pro Lennard-Jones-Teilchen in einer mit dem Nosé-Hoover-Thermostaten kontrollierten NVT-Simulation ($T^* = 10$, $N = 108$, $r_{cut}^* = 3$, $\rho^* = 0.02$, $\Delta t^* = 0.001$).

III.b.vi) Simulationen bei konstantem Druck in anisotropen Systemen

Die Methoden zur Simulation bei konstantem Druck, die wir bis jetzt besprochen haben, sind auf isotrope Systeme wie Gase oder Flüssigkeiten anwendbar. Für kristalline bzw. flüssigkristalline Systeme eignen sie sich häufig nicht, denn die von der (kleinen) Simulationsschachtel vorgegebene Geometrie frustriert in der Regel die kristalline Packung bzw. die Struktur der flüssigkristallinen Phase. In solchen Fällen sind flexibel-schiefwinklige Simulationsvolumina V notwendig³⁵, d.h.

$$V = \vec{L}_1 \cdot (\vec{L}_2 \times \vec{L}_3) \quad (\text{III.60})$$

Dementsprechend ist der (momentane) Druck keine Skalare Größe mehr, sondern ein Tensor 2ter Stufe \mathbf{P} , dessen Komponenten durch

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_i m_i v_{i,\alpha} v_{i,\beta} + \sum_{i<j} r_{ij,\alpha} f_{ij,\beta} \right) \quad (\text{III.61})$$

³⁵ aber nicht hinreichend! Beispielsweise bei Phasenübergängen muss sichergestellt sein, dass die Teilchenzahl zum Simulationsvolumen beider Phasen paßt. D.h., es dürfen keine Löcher entstehen.

gegeben sind (vgl. Abschnitt IX.a.ii). Die Indizes α und β beziehen sich hier auf die kartesischen Komponenten.

Die erste Version eines solchen Algorithmus stammt von Parrinello und Rahman [46-48], die die Methode von Andersen geeignet erweitert haben. Das Resultat sind die Bewegungsgleichungen

$$m_i \ddot{\vec{s}}_i = \mathbf{H}^{-1} \cdot \vec{F}_i - m_i \mathbf{G}^{-1} \cdot (\dot{\mathbf{G}} \cdot \dot{\vec{s}}_i) \quad (\text{III.62})$$

mit $\vec{r}_i = \mathbf{H} \cdot \vec{s}_i$ sowie $\mathbf{G} = \mathbf{H}^T \cdot \mathbf{H}$ und

$$Q_P \ddot{\mathbf{H}} = (\mathbf{P} - \mathbf{I}P_B)V(\mathbf{H}^{-1})^T \quad (\text{III.63})$$

Q_P ist wieder ein Massenparameter und

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} L_{1x} & L_{2x} & L_{3x} \\ L_{1y} & L_{2y} & L_{3y} \\ L_{1z} & L_{2z} & L_{3z} \end{pmatrix} \quad (\text{III.64})$$

Auch Berendsen und Mitarbeiter [2] haben eine Verallgemeinerung ihrer Methode für den anisotropen Fall angegeben ³⁶. Die Gleichungen (III.37), (III.38) und (III.47) gehen dabei in

$$\dot{L}_{k,\alpha} = \eta_{\alpha\beta} L_{k,\beta} \quad (\text{III.65})$$

$$\dot{r}_{i,\alpha} = v_{i,\alpha} + \eta_{\alpha\beta} r_{i,\beta} \quad (\text{III.66})$$

$$\eta_{\alpha\beta} = -\frac{1}{3} \alpha_P (\delta_{\alpha\beta} P_B - P_{\alpha\beta}) \quad (\text{III.67})$$

über. In der untersten Gleichung gilt $\delta_{\alpha\beta} = 1$ für $\alpha = \beta$ und $\delta_{\alpha\beta} = 0$ für $\alpha \neq \beta$.

Die Abweichung von der rechtwinkligen Form der Simulationsschachtel macht zusätzlich eine veränderte Berechnung der *minimum image* Abstände notwendig. Eine mögliche Im-

³⁶ Für Nosé-Hoover siehe wiederum [40].

plementation ist die folgende. Die drei Zeilen in dem FORTRAN-Programmabschnitt in Abschnitt II.c.ii, die die ANINT-Funktion enthalten, werden ersetzt - und zwar der Reihe nach durch

$$x_{ij} := x_{ij} - \left\{ ANINT\left(\frac{x'_{ij}}{L_1}\right) \bar{e}_1 \cdot \bar{L}_1 + ANINT\left(\frac{y'_{ij}}{L_2}\right) \bar{e}_1 \cdot \bar{L}_2 + ANINT\left(\frac{z'_{ij}}{L_3}\right) \bar{e}_1 \cdot \bar{L}_3 \right\} \quad (\text{III.68})$$

$$y_{ij} := y_{ij} - \left\{ ANINT\left(\frac{y'_{ij}}{L_2}\right) \bar{e}_2 \cdot \bar{L}_2 + ANINT\left(\frac{z'_{ij}}{L_3}\right) \bar{e}_2 \cdot \bar{L}_3 \right\} \quad (\text{III.69})$$

$$z_{ij} := z_{ij} - ANINT\left(\frac{z'_{ij}}{L_3}\right) \bar{e}_3 \cdot \bar{L}_3 \quad (\text{III.70})$$

Die hier verwendete Konvention ist in Abbildung III.13 illustriert. Die \bar{L}_k sind Vektoren entlang der Achsen $x'(k=1), y'(k=2), z'(k=3)$ im gestrichenen System. Ihre Beträge sind die Kantenlängen der durchgezogenen, schiefwinkligen Simulationsschachtel. Die \bar{e}_k sind Einheitsvektoren entlang der Achsen $x(k=1), y(k=2), z(k=3)$ des ungestrichenen, rechtwinkligen Systems. Die gestrichenen Koordinaten werden in die ungestrichen umgerechnet gemäß

$$\begin{pmatrix} x'_{ij} \\ y'_{ij} \\ z'_{ij} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -\frac{\bar{e}_1 \cdot \bar{e}'_2}{\bar{e}_2 \cdot \bar{e}'_2} & \frac{(\bar{e}_1 \cdot \bar{e}'_2)(\bar{e}_2 \cdot \bar{e}'_3) - (\bar{e}_1 \cdot \bar{e}'_3)(\bar{e}_2 \cdot \bar{e}'_2)}{(\bar{e}_2 \cdot \bar{e}'_2)(\bar{e}_3 \cdot \bar{e}'_3)} \\ 0 & \frac{1}{\bar{e}_2 \cdot \bar{e}'_2} & -\frac{(\bar{e}_2 \cdot \bar{e}'_3)}{(\bar{e}_2 \cdot \bar{e}'_2)(\bar{e}_3 \cdot \bar{e}'_3)} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\bar{e}_3 \cdot \bar{e}'_3} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_{ij} \\ y_{ij} \\ z_{ij} \end{pmatrix} \quad (\text{III.71})$$

mit $\bar{e}'_k \equiv \bar{L}_k / L_k$ ³⁷.

³⁷ Bemerkung: $\bar{e}_1 = (1, 0, 0)$, $\bar{e}_2 = (0, 1, 0)$, $\bar{e}_3 = (0, 0, 1)$ sowie $\bar{e}'_1 = (1, 0, 0)$, $\bar{e}'_2 = (\sin \vartheta, \cos \vartheta, 0)$, $\bar{e}'_3 = (\cos \varphi \sin \theta, \sin \varphi \sin \theta, \cos \theta)$.

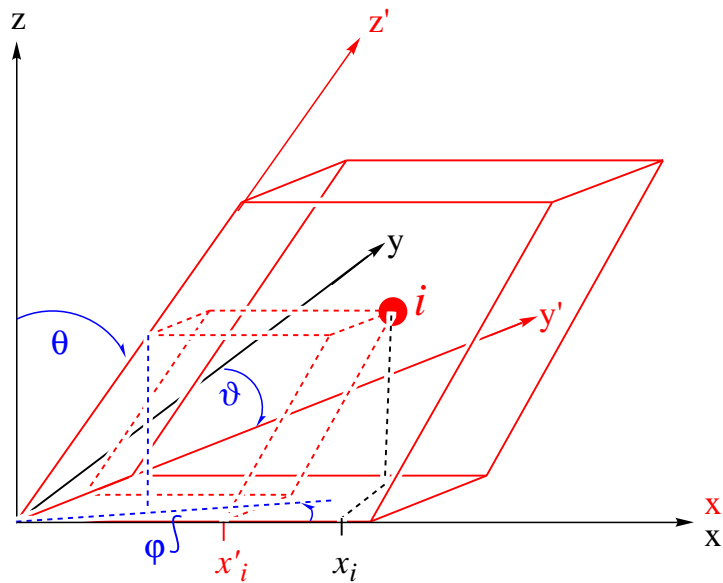


Abbildung III.13 Konvention für schiefwinklige Simulationsschachteln.

III.c) Literatur

- [1] H. C. Andersen "Molecular Dynamics simulations at constant pressure and/or temperature" *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 2384-2393.
- [2] H. J. C. Berendsen; J. P. M. Postma; W. F. vanGunsteren; A. DiNola; J. R. Haak "Molecular dynamics with coupling to an external bath" *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3684-3690.
- [3] W. G. Hoover "Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distribution" *Phys. Rev. A* **1985**, 31, 1695-1697.
- [4] D. M. Heyes "The Liquid State: Applications of Molecular Simulations" Wiley Series in Theoretical Chemistry Wiley: New York, 1998
- [5] S. Nose "A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble" *Mol. Phys.* **1984**, 52, 255-268.
- [6] W. G. Hoover "Computational Statistical Mechanics" Elsevier: Amsterdam, 1991
- [7] L. V. Woodcock *Chem. Phys. Lett.* **1971**, 10, 257.
- [8] H. E. Stanley "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena" Oxford University Press: Oxford, 1971
- [9] T. Boublík; I. Nezbeda "P-V-T behaviour of hard body fluids. Theory and experiment" *Collection Czechoslovak Chem. Commun.* **1986**, 51, 2301-2432.

- [10] J. M. Haile *"Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods"* John Wiley & Sons: New York, 1992
- [11] J. K. Johnson; J. A. Zollweg; K. E. Gubbins *"The Lennard-Jones equation of state revisited"* *Mol. Phys.* **1993**, 78, 591-618.
- [12] M. R. Mruzik; F. F. Abraham; G. M. Pound *"Phase separation in fluid systems by spinodal decomposition. II. A molecular dynamics computer simulation"* *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 3462-3467.
- [13] W. Gebhardt; U. Krey *"Phasenübergänge und kritische Phänomene"* Vieweg: Braunschweig, 1980
- [14] J. J. Nicolas; K. E. Gubbins; W. B. Street; D. J. Tildesley *"Equation of state for the Lennard-Jones fluid"* *Mol. Phys.* **1979**, 37, 1429-1454.
- [15] J.-P. Hansen; L. Verlet *"Phase transition of the Lennard-Jones system"* *Phys. Rev.* **1969**, 184, 151-161.
- [16] A. F. Grigor; W. A. Steele *"Physical properties of fluid CH₄ and CD₄: Experimental"* *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 1032-1037.
- [17] T. Hauschild; J. M. Prausnitz *"Monte Carlo calculations for methane and argon over a wide range of density and temperature, including the two-phase vapor-liquid region"* *Mol. Sim.* **1993**, 11, 177-185.
- [18] W. vanWitzenburg; J. C. Stryland *Can. J. Phys.* **1968**, 46, 811.
- [19] R. K. Crawford; W. B. Daniels *Phys. Rev. Lett.* **1968**, 21, 367.
- [20] R. Agrawal; D. A. Kofke *"Thermodynamic and structural properties of model systems at solid-fluid coexistence. II. Melting and sublimation of the Lennard-Jones system"* *Mol. Phys.* **1995**, 85, 43-59.
- [21] Y. Guissani; B. Guillot *"A computer simulation study of the liquid-vapor coexistence curve of water"* *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 8221-8235.
- [22] M. P. Allen *"Simulation and phase diagrams"* In *Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Systems*, K. Binder und G. Ciccotti, Ed.; Societa Italiana di Fisica: Bologna, 1996,
- [23] D. R. Lide; H. V. Kehiaian *"CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data"* CRC Press: Boca Raton, 1994
- [24] J. V. Sengers; J. M. H. Levelt-Sengers *"Thermodynamic behavior of fluids near the critical point"* *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1986**, 37, 189-222.
- [25] J. M. H. Levelt-Sengers *"From van der Waals' equation to the scaling laws"* *Physica* **1974**, 73, 73-106.

- [26] M. Ley-Koo; M. S. Green "Consequences of the renormalization group for the thermodynamics of fluids near the critical point" *Phys. Rev. A* **1981**, 23, 2650-2659.
- [27] L. D. Landau; E. M. Lifschitz "Statistische Physik - Teil 1" Akademie-Verlag: Berlin, 1979
- [28] S.-K. Ma "Modern Theory of Critical Phenomena" Benjamin/Cummings: Reading, 1976
- [29] L. E. Reichl "A Modern Course in Statistical Physics" University of Texas Press: Austin, 1984
- [30] M. E. Fisher "Scaling, universality and renormalization group theory" In *Critical Phenomena*, F. J. w. Hahne, Ed.; Lecture Notes in Physics 186; Springer: New York, 1983,
- [31] D. L. Goodstein "States of Matter" Dover: New York, 1985
- [32] F. H. Ree "Analytic representation of thermodynamic data for the Lennard-Jones fluid" *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 5401-5403.
- [33] B. Dünweg "Simulation of phase transitions: critical phenomena" In *Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Systems*, K. Binder und G. Ciccotti, Ed.; Societa Italiana di Fisica: Bologna, 1996,
- [34] A. E. Ferdinand; M. E. Fisher "Ising Models. I. Specific heat anomaly of a finite lattice" *Phys. Rev.* **1969**, 185, 832-846.
- [35] "Finite Size Scaling and Numerical Simulations of Statistical Systems" V. Privman, Ed.; World Scientific: Singapore, 1990.
- [36] N. B. Wilding; A. D. Bruce "Density fluctuations and field mixing in the critical fluid" *J. Phys.: Condens. Matter* **1992**, 4, 3087-3108.
- [37] D. A. Kofke "Direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation via integration along the saturation line" *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 4149-4162.
- [38] D. A. Kofke "Gibbs-Duhem integration: a new method for direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation" *Mol. Phys.* **1993**, 78, 1331-1336.
- [39] R. Agrawal; D. A. Kofke "Thermodynamic and structural properties of model systems at solid-fluid coexistence. I. fcc and bcc soft spheres" *Mol. Phys.* **1995**, 85, 23-42.
- [40] S. Melchionna; G. Ciccotti; B. L. Holian "Hoover NPT dynamics for systems varying in shape and size" *Mol. Phys.* **1993**, 78, 533-544.
- [41] G. J. Martyna; D. J. Tobias; M. J. Klein "Constant pressure molecular dynamics algorithm" *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 4177-4189.
- [42] "Handbook of Chemistry and Physics" 76 ed.; D. R. Lide, Ed.; CRC Press: Boca Raton, 1995.

- [43] J. L. Lebowitz; J. K. Percus; L. Verlet "*Ensemble dependence of fluctuations with application to machine computations*" *Phys. Rev.* **1967**, 153, 250-254.
- [44] T. L. Hill "*An Introduction to Statistical Thermodynamics*" Dover: New York, 1986
- [45] J. O. Hirschfelder; C. F. Curtiss; R. B. Bird "*Molecular Theory of Gases and Liquids*" John Wiley & Sons: New York, 1964
- [46] M. Parrinello; A. Rahman "*Crystal structure and pair potentials: a molecular dynamics study*" *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 1196-1199.
- [47] M. Parrinello; A. Rahman "*Polymorphic transition in single crystals: a new molecular dynamics method*" *J. appl. Phys.* **1981**, 52, 7182-7190.
- [48] M. Parrinello; A. Rahman "*Strain fluctuations and elastic constants*" *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 2662-2666.

IV. Phänomenologische Kraftfelder

Bisher haben wir die Moleküldynamikmethode am Beispiel eines einfachen Modellfluids betrachtet. Dabei wurde ohne besondere Begründung das Lennard-Jones-Potential als Modell für die Wechselwirkung zwischen Edelgasatomen und einfachen unpolaren Molekülen verwendet - mit recht ansprechendem Erfolg, wie die Beispiele gezeigt haben. In diesem Kapitel wollen wir die Modellierung atomarer Wechselwirkungen näher betrachten. Insbesondere wollen wir zu realen Systemen aus Molekülen mit inneren Freiheitsgraden übergehen. Dazu benötigen wir eine möglichst genaue Beschreibung der zwischen- und innermolekularen Wechselwirkungen. Da wir im Rahmen der klassischen Beschreibungsweise bleiben wollen, müssen wir die quantenmechanischen Wechselwirkungen durch geeignete klassische Modellpotentiale, sogenannte empirische ¹ oder auch phänomenologische Potentiale, man spricht auch von Kraftfeldern, annähern. Unglücklicherweise gibt es keine systematische Methode, die quantenmechanischen Wechselwirkungen zwischen den Atomen in ein klassisches Korsett zu zwingen. Die heute gängigen Kraftfelder sind daher eher als Summe der praktischen Erfahrung der vergangenen 40 Jahre zu betrachten.

Die Molekulare Mechanik und Dynamik mit phänomenologischen Kraftfeldern basiert auf der Grundannahme, dass sich die zwischen- bzw. innermolekularen Wechselwirkungen in guter Näherung additiv aus den Wechselwirkungspotentialen kleiner Atomgruppen - von in der Regel zwei bis vier Atomen - zusammensetzen lassen. Die gebräuchlichen Kraftfelder bestehen überwiegend aus zwei Teilen. Der Erste beschreibt die sogenannten bindenden Wechselwirkungen. Zu diesen zählen, und das ist primär eine Frage der Übereinkunft, die direkten kovalenten oder chemischen Bindungen, die Wechselwirkung zwischen Atomen, die kovalent an das gleiche Nachbaratom gebunden sind, und Wechselwirkungen zwischen Atomen, die über drei sukzessive kovalente Bindungen verbunden sind. Der zweite Teil besteht aus Gruppenpotentialen, die die sogenannten nichtbindenden Wechselwirkungen beschreiben. Von diesem haben wir mit dem Lennard-Jones- und dem Coulomb-Potential die beiden häufigsten Vertreter schon kennengelernt. Abbildung IV.1 illustriert dieses Konzept. Bei den nichtbindenden Wechselwirkungen bestehen die Gruppen, wie van der Waals- bzw. Coulomb-Gruppen, aus nur zwei Atomen (Abbildung IV.1 - oben Mitte). Desgleichen wird die Deformation entlang einer kovalenten Bindung durch den Abstand der beiden gebundenen Atome bestimmt (Abbildung IV.1 - links unten). Drei Atome dagegen definieren einen

¹ auf die Anpassung an experimentelle Daten zurückgehend.

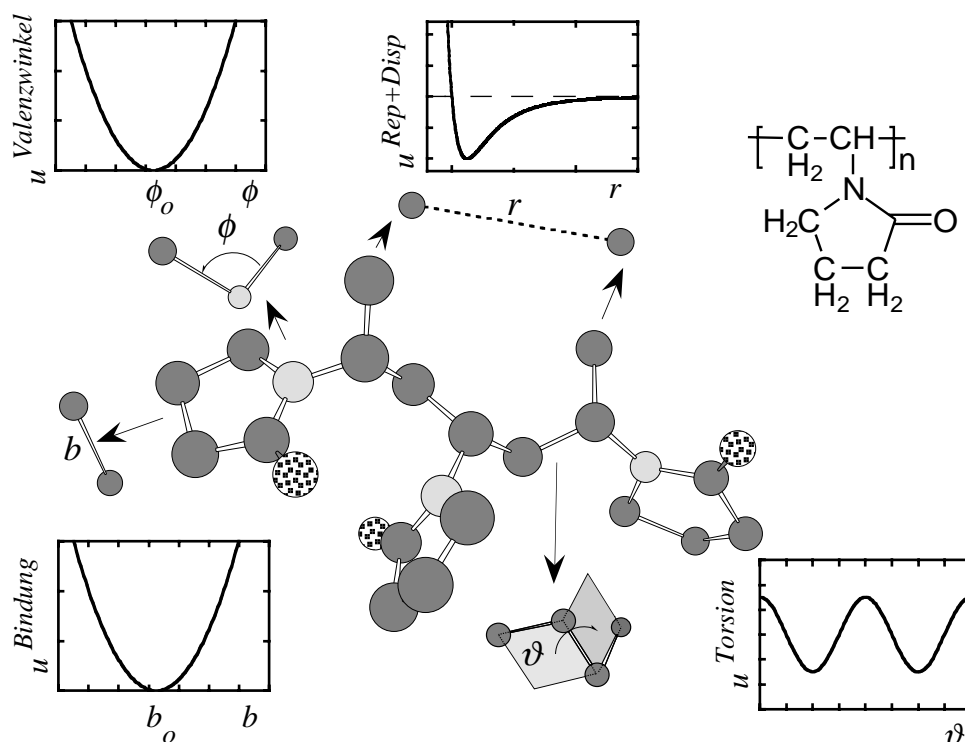


Abbildung IV.1 Die Abbildung zeigt ein Trimer des Polyvinylpyrrolidons (vgl. Strukturformel der Monomereinheit) unter Vernachlässigung der Wasserstoffatome. Die Pfeile illustrieren verschiedene der Wechselwirkungsgruppen bestehend aus zwei, drei und vier Atomen, aus denen sich die gesamte potentielle Energie des Moleküls zusammensetzt. Gezeigt ist außerdem der typische funktionale Verlauf einiger Gruppenpotentiale.

Valenzwinkel (Abbildung IV.1 - links oben), und vier sukzessiv kovalent gebundene Atome definieren die Rotation oder besser Torsion um die mittlere kovalente Bindung (Abbildung IV.1 - rechts unten). Mit dieser Aufteilung eines einzelnen Moleküls bzw. eines molekularen Systems in Wechselwirkungsgruppen kann man dessen potentielle Energie U durch folgende Gleichung beschreiben

$$U = U_{\text{Valenz}} + U_{\text{nichtbindend}} \quad (\text{IV.1})$$

wobei

$$\begin{aligned}
 U_{\text{Valenz}} = & \sum_{\langle ij \rangle} u_{ij}^{\text{Bindung}} + \sum_{\langle ijk \rangle} u_{ijk}^{\text{Valenzwinkel}} + \sum_{\langle ijkl \rangle} u_{ijkl}^{\text{Torsion}} \\
 & + \sum_{\substack{\langle ij \rangle \\ \langle ijk \rangle}} u_{ij,ijk}^{\text{Bindung} \times \text{Valenzwinkel}} + \dots
 \end{aligned} \quad (\text{IV.2})$$

und

$$U_{\text{nichtbindend}} = \sum_{i < j} (u_{ij}^{\text{Überlapp}} + u_{ij}^{\text{Dispersion}} + u_{ij}^{\text{Coulomb}}) \quad (\text{IV.3})$$

gilt. Die Indizes laufen dabei über die Atome des Moleküls oder molekularen Systems. Spitze Klammern bedeuten, dass nur solche Kombinationen von Atomen $ij \dots$ zulässig sind, die eine entsprechende Bindungs-, Valenzwinkel-, oder Torsionsgruppe bilden. Die u sind die jeweiligen Gruppenpotentiale. Obwohl die Gleichungen (IV.1) bis (IV.3) nicht vollständig sind, z.B. enthalten verschiedene Kraftfelder spezielle Terme für bestimmte Wechselwirkungen, die sich nicht in der obigen Form darstellen lassen, stellen sie doch die Kulmination von fast 40 Jahren Forschung dar. Insbesondere haben fast alle heute gebräuchlichen Kraftfelder im wesentlichen diese Form. Dafür gibt es insbesondere zwei Gründe. Einerseits erlauben die Gleichungen (IV.1) bis (IV.3) eine einigermaßen präzise Beschreibung der molekularen Wechselwirkungen und gleichzeitig deren schnelle numerische Berechenbarkeit. Andererseits hat sich herausgestellt, dass sowohl die funktionale Form der Gruppenpotentiale, die wir noch besprechen werden, als auch deren Parameter zwischen unterschiedlichen molekularen Systemen (weitgehend) übertragbar² sind. Denn nur wenn diese Voraussetzungen erfüllt sind, kann man hoffen, mit einem bzw. wenigen Kraftfeldern und handhabbaren Parameterdatenbasen bei der Beschreibung einer Vielzahl von molekularen Systemen auszukommen.

Im folgenden wollen wir zuerst die Gruppenpotentiale und dann einige der heute gängigen Kraftfelder diskutieren. Wir wollen dabei die Reihenfolge in Gleichung (IV.1) umdrehen. Wir beginnen also mit den nichtbindenden Wechselwirkungen, da wir diese schon teilweise kennengelernt haben.

IV.a) Wechselwirkung nichtgebundener Atome

Die Abbildung IV.2 zeigt den typischen Verlauf der potentiellen Wechselwirkungsenergie zweier neutraler Moleküle, die sich bei festgehaltener Orientierung und Konformation im Abstand r zueinander befinden. Bei kleinem Abstand findet eine starke Abstoßung statt, da sich die Elektronenhüllen aufgrund der Austauschwechselwirkung (Pauli-Prinzip) nicht durchdringen können und sich außerdem die positiven Kernladungen

² Diese Übertragbarkeit schließt auch unterschiedliche Aggregatzustände ein (Phasenübertragbarkeit).

abstoßen. Bei großen Abständen hingegen wirken anziehende Kräfte aufgrund der sogenannten Dispersionswechselwirkung

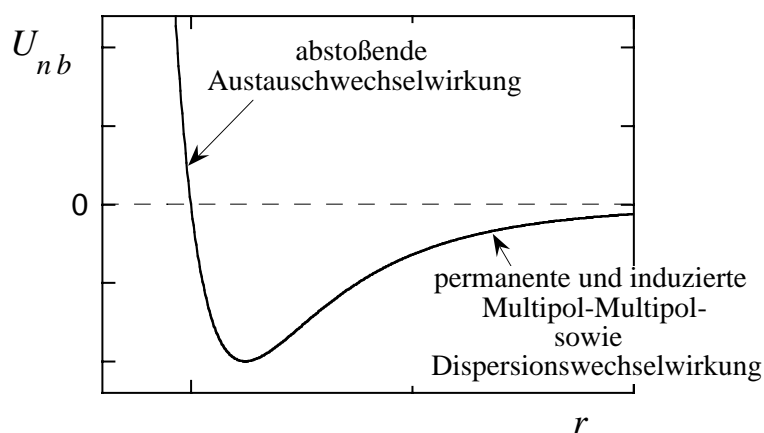


Abbildung IV.2 Typischer funktionaler Verlauf der Wechselwirkungsenergie U_{nb} (nb=nichtbindend) zweier neutraler Moleküle in Abhängigkeit von ihrem Abstand r .

sowie - freie Beweglichkeit des Moleküls vorausgesetzt - aufgrund permanenter bzw. induzierter Multipolwechselwirkungen. Bei mittleren Abständen hat die potentielle Energie ein Minimum, d.h., die abstoßenden und anziehenden Kräfte halten sich die Waage. Der gesamte anziehende Bereich inklusive der langreichweitigen Wechselwirkung zwischen unpolaren Molekülen wird häufig als van der Waals-Bereich bezeichnet. Wir wollen die einzelnen Wechselwirkungsbeiträge, insbesondere die des van der Waals-Bereiches, genauer betrachten.

Wie schon erwähnt wurde, setzt bei der Annäherung von zwei nicht kovalent gebundenen Atomen bei kleinen Kernabständen r eine starke Abstoßung aufgrund des Überlapps ihrer Elektronenhüllen ein. D.h., das Paulische Ausschließungsprinzip und die daraus resultierende Austauschwechselwirkung wird wirksam. Zusätzlich stoßen sich die Ladungen der beiden Kerne ab. Aufgrund des exponentiellen Abfalls der elektronischen Wellenfunktionen am "Rand" der Atome bzw. dem ebenfalls exponentiellen Abfall der durch die Elektronenhülle abgeschirmten Kern-Kern Coulomb-Wechselwirkung sollte diese Abstoßung im wesentlichen exponentiell sein. Die Erfahrung zeigt, dass

$$u^{\text{Überlapp}} \approx b \exp[-ar] \quad (\text{IV.4})$$

wobei die Größen a und b positive Konstanten sind, tatsächlich eine passable Approximation der abstoßenden Wechselwirkung liefert ³, obwohl die Kugelsymmetrie sicherlich eine auf den ersten Blick grobe Näherung darstellt.

Die Wechselwirkung zweier Atome bei großen Abständen kann man dagegen systematischer behandeln. Dazu betrachten wir zunächst die in Abbildung IV.3 dargestellten Ladungsverteilungen $\rho_i(\vec{\tau}_i)$ und $\rho_j(\vec{\tau}_j)$. Ihre klassische Coulomb-Wechselwirkungsenergie

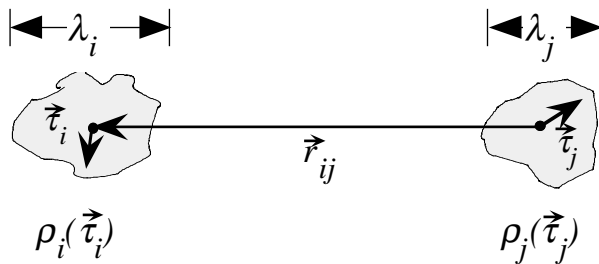


Abbildung IV.3 Schematische Darstellung zweier Ladungsverteilungen $\rho_i(\vec{\tau}_i)$ und $\rho_j(\vec{\tau}_j)$ im Abstand r_{ij} .

ist durch

$$u_{ij}^C = \int \rho_i(\vec{\tau}_i) \int \rho_j(\vec{\tau}_j) \frac{1}{|\vec{\tau}_i - \vec{\tau}_j + \vec{r}_{ij}|} d^3\tau_i d^3\tau_j \quad (\text{IV.5})$$

gegeben [2], wobei sich die Integration über den gesamten Raum erstreckt. Im folgenden wollen wir annehmen, dass der Abstand r_{ij} der beiden Ladungsverteilungen sehr viel größer ist als ihre jeweiligen räumlichen Ausdehnungen λ_i und λ_j . Unter dieser Bedingung ist es sinnvoll, den Integranden in Potenzen von r_{ij}^{-1} zu entwickeln. D.h., wir können schreiben

³ Die Funktion (IV.4) wird auch als Born-Mayer Funktion bezeichnet [1].

$$\begin{aligned}
|\bar{\tau}_i - \bar{\tau}_j + \bar{r}_{ij}|^{-1} &= \frac{1}{r_{ij}} \left| \bar{n} + \frac{\bar{\tau}_i - \bar{\tau}_j}{r_{ij}} \right|^{-1} = \frac{1}{r_{ij}} \left(1 + 2 \frac{\bar{n} \cdot \bar{\tau}_{ij}}{r_{ij}} + \frac{\bar{\tau}_{ij}^2}{r_{ij}^2} \right)^{-1/2} & \text{(IV.6)} \\
&= \frac{1}{r_{ij}} \left[1 - \frac{\bar{n} \cdot \bar{\tau}_{ij}}{r_{ij}} - \frac{1}{2} \frac{\bar{\tau}_{ij}^2}{r_{ij}^2} + \frac{3}{8} \left(2 \frac{\bar{n} \cdot \bar{\tau}_{ij}}{r_{ij}} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\frac{1}{r_{ij}^3} \right) \right] \\
&= \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\bar{n} \cdot (\bar{\tau}_i - \bar{\tau}_j)}{r_{ij}^2} + \frac{1}{2} \frac{3(\bar{n} \cdot \bar{\tau}_i)^2 - \bar{\tau}_i^2 + 3(\bar{n} \cdot \bar{\tau}_j)^2 - \bar{\tau}_j^2}{r_{ij}^3} + \\
&\quad + \frac{\bar{\tau}_i \cdot \bar{\tau}_j - 3(\bar{n} \cdot \bar{\tau}_i)(\bar{n} \cdot \bar{\tau}_j)}{r_{ij}^3} + \mathcal{O} \left(\frac{1}{r_{ij}^4} \right)
\end{aligned}$$

Hier haben wir $\bar{n} = \bar{r}_{ij}/r_{ij}$, die Entwicklung $[1+x]^{-1/2} = 1 - x/2 + 3x^2/8 + \mathcal{O}(x^3)$ für kleine x , sowie die Abkürzung $\bar{\tau}_{ij} \equiv \bar{\tau}_i - \bar{\tau}_j$ verwendet. Als nächstes setzen wir die Entwicklung (IV.6) in Gleichung (IV.5) ein und definieren

$$q = \int \rho(\bar{\tau}) d^3 \tau \quad \text{(IV.7a)}$$

$$\bar{p} = \int \bar{\tau} \rho(\bar{\tau}) d^3 \tau \quad \text{(IV.7b)}$$

$$Q = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 n_{\alpha} n_{\beta} Q_{\alpha\beta} \quad \text{(IV.7c)}$$

$$Q_{\alpha\beta} = \int (3\tau_{\alpha}\tau_{\beta} - \tau^2 \delta_{\alpha\beta}) \rho(\bar{\tau}) d^3 \tau \quad \text{(IV.7d)}$$

Dabei ist q die Gesamtladung und \bar{p} das Dipolmoment der Ladungsverteilung $\rho(\bar{\tau})$. Die Größen $Q_{\alpha\beta}$ sind die kartesischen Komponenten des Quadrupoltensors. Damit erhalten wir für die Wechselwirkungsenergie

$$\begin{aligned}
u_{ij}^C &= \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{\bar{n} \cdot (q_i \bar{p}_j - \bar{p}_i q_j)}{r_{ij}^2} + \frac{q_i Q_j + Q_i q_j}{r_{ij}^3} & \text{(IV.8)} \\
&\quad + \frac{\bar{p}_i \cdot \bar{p}_j - 3(\bar{n} \cdot \bar{p}_i)(\bar{n} \cdot \bar{p}_j)}{r_{ij}^3} + \mathcal{O} \left(\frac{1}{r_{ij}^4} \right)
\end{aligned}$$

Die Terme auf der rechten Seite beschreiben der Reihe nach die Monopol-Monopol-, die Monopol-Dipol-, die Monopol-Quadrupol- und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der La-

dungsverteilungen. Als nächstes kämen dann ein Dipol-Quadrupol-Term ($\sim r_{ij}^{-4}$) und ein Quadrupol-Quadrupol-Term ($\sim r_{ij}^{-5}$) (siehe [3] (1.3-5 bis 1.3-9)).

Es ist nützlich, die obige Multipolentwicklung aus einer zweiten, unsymmetrischen Perspektive zu betrachten. Uns interessiert diesmal die Energie der Ladungsverteilung $\rho_i(\vec{\tau}_i)$ im Feld der Ladungsverteilung $\rho_j(\vec{\tau}_j)$, d.h.,

$$u_{ij}^C = \int \rho_i(\vec{\tau}_i) \phi(\vec{r}_i + \vec{\tau}_i) d^3 \tau_i \quad (\text{IV.9})$$

(siehe z.B. [2] Kapitel 4.2). Dabei ist das Potential $\phi(\vec{r}_i + \vec{\tau}_i)$ bis einschließlich dem Quadrupolbeitrag durch die Taylor-Entwicklung

$$\phi(\vec{r}_i + \vec{\tau}_i) = \phi(\vec{r}_i) - \vec{\tau}_i \cdot \vec{E}(\vec{r}_i) - \frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 \left(3\tau_{i,\alpha}\tau_{i,\beta} - \tau_i^2 \delta_{\alpha\beta} \right) \frac{\partial E_\beta(\vec{r}_i + \vec{\tau}_i)}{\partial \tau_{i,\alpha}} \Big|_{\vec{\tau}_i=0} + \dots \quad (\text{IV.10})$$

gegeben. Hier ist $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi$ das elektrische Feld hervorgerufen durch die Ladungsverteilung ρ_j . Somit erhalten wir für die Wechselwirkungsenergie

$$u_{ij}^C = q_i \phi(\vec{r}_i) - \vec{p}_i \cdot \vec{E}(\vec{r}_i) - \frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta=1}^3 Q_{i,\alpha\beta} \frac{\partial E_\beta(\vec{r}_i + \vec{\tau}_i)}{\partial \tau_{i,\alpha}} \Big|_{\vec{\tau}_i=0} + \dots \quad (\text{IV.11})$$

Insbesondere liefert der Vergleich von (IV.8) und (IV.11)

$$\vec{E}(\vec{r}_i) = \frac{q_j \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} - \left[\frac{\vec{p}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_j) \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^5} \right] + \dots \quad (\text{IV.12})$$

Wir wollen das obige Ergebnis auf die Wechselwirkung zwischen Atomen bzw. Molekülen anwenden. Wechselwirkungen zwischen Atomen bzw. Molekülen sollten mit quantentheoretischen Methoden untersucht werden. In diesem Fall bietet sich eine störungstheoretische Behandlung an, wobei wir zwei Atome bzw. zwei Moleküle betrachten, die bei unendlichem Abstand das ungestörte System darstellen, und deren Wechselwirkung bei großem aber endlichem Abstand als Störung anzusehen ist. Diese Wechselwirkung wollen wir durch den Störoperator \mathbf{u}_{ij}^C beschreiben, den wir aus u_{ij}^C konstruieren. Dazu müssen wir nur die Ladungsverteilungen durch die entsprechenden atomaren bzw. molekularen Ladungsverteilungen ersetzen, d.h.,

$$\rho(\vec{\tau}) \rightarrow \rho(\vec{\tau}) = \sum_{\sigma=1} q_{\sigma} \delta(\vec{\tau}_{\sigma} - \vec{\tau}) \quad (\text{IV.13})$$

Der Index σ läuft über alle Ladungen q_{σ} , also über die Elektronen sowie den Kern des Atoms bzw. die Elektronen und die Kerne des Moleküls, an den Orten $\vec{\tau}_{\sigma}$. Bis einschließlich zweiter Ordnung in der Störungstheorie lässt sich dann die Wechselwirkungsenergie durch

$$\bar{u}_{ij}^C \approx \langle 0 | \mathbf{u}_{ij}^C | 0 \rangle + \sum_{v(\neq 0)} \frac{|\langle 0 | \mathbf{u}_{ij}^C | v \rangle|^2}{E_0 - E_v} \quad (\text{IV.14})$$

ausdrücken. Hierbei ist $|0\rangle$ der Grundzustand und $|v\rangle$ ist der v -te angeregte Zustand des ungestörten Systems. Der Balken über u_{ij}^C soll andeuten, dass es sich um einen quantenmechanischen Erwartungswert handelt.

Betrachten wir zunächst neutrale Atome im S-Zustand, deren Ladungsverteilung kugelsymmetrisch ist (z.B. Edelgase im Grundzustand). Wenn wir annehmen, dass die beiden Ladungsverteilungen nicht überlappen, dann verschwindet der erste Term in (IV.14). Den führenden Beitrag in der quantenmechanischen Wechselwirkungsenergie \bar{u}_{ij}^C kann also erst der zweite Term in (IV.14) liefern. Er ist einerseits proportional zum Quadrat des Störoperators (Hier ist dies in führender Ordnung der Dipol-Dipol-Wechselwirkungsoperator.) und andererseits negativ, da $E_v > E_0$ gilt. Die führende Abstandsabhängigkeit hat somit die Form

$$\bar{u}_{ij}^C \approx -\frac{C_6}{r_{ij}^6} \quad (\text{IV.15})$$

wobei C_6 positiv ist. Gleichung (IV.15) geht auf London zurück [4,5] (siehe auch [6]). Bei der klassischen Interpretation dieser quantenmechanischen Wechselwirkung geht man von kurzzeitigen Fluktuationen in der Elektronenverteilung eines der Atome aus. Diese führen zu einem Dipolmoment, das wiederum einen entgegengerichteten Dipol im anderen Atom spontan induziert. Diese Dipole ziehen sich an. Man spricht daher auch von induzierter Dipol-induzierter Dipol-Wechselwirkung. Wie gesagt, die Natur der Wechselwirkung (IV.15) ist jedoch quantenmechanisch und nicht klassisch. Man kann weiter zeigen, dass die nächsten Terme auf der linken Seite von (IV.15) proportional zu r_{ij}^{-8} (induzierter Dipol-induzierter Quadrupol), r_{ij}^{-10} (induzierter Quadrupol-induzierter Quadrupol), usw. sind. Die Summe aller dieser Terme nennt man auch Dispersionswechselwirkung bzw. London-Dispersions-

wechselwirkung. Wir wollen hier diese quantenmechanischen Rechnungen nicht durchführen⁴, sondern stattdessen zwei Näherungsausdrücke für C_6 diskutieren, die sich aus den quantenmechanischen Rechnungen ergeben haben.

Eine einfache Approximation stellt

$$C_6 = \frac{3}{2} \alpha_i \alpha_j \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \quad (\text{IV.16})$$

dar, wobei I_i und I_j die ersten Ionisationspotentiale und α_i und α_j die isotropen Polarisierbarkeiten der Atome i und j sind. Diese und weitere Approximationen für C_6 sind z.B. im Kapitel 13.3 von Referenz [3] bzw. im Kapitel 6 in Referenz [7] diskutiert. Hier wollen wir noch die Formel von Kirkwood-Müller erwähnen [8,9], d.h.,

$$C_6 = -6m_e c^2 \frac{\alpha_i \alpha_j}{\frac{\alpha_i}{\chi_i} + \frac{\alpha_j}{\chi_j}} \quad (\text{IV.17})$$

Dabei ist m_e die Elektronenmasse, c die Lichtgeschwindigkeit und χ die diamagnetische Suszeptibilität. Am Beispiel der Edelgase Ne, Ar, Kr und Xe zeigt Tabelle IV.1 den Vergleich von C_6 nach den Formeln (IV.16) und (IV.17) mit $C_6 = 4\varepsilon\sigma^6$, wobei ε und σ über

	I /kJ mol ⁻¹	α /10 ⁻³⁰ m ³	$C_6(\text{IV.12})$ /10 ⁻⁷⁹ Jm ⁶	χ /10 ⁻³⁵ m ³	$C_6(\text{IV.13})$ /10 ⁻⁷⁹ Jm ⁶	ε /K	σ /Å	$4\varepsilon\sigma^6$ /10 ⁻⁷⁹ Jm ⁶
Ne	2081	0.398	4.11	-1.2	11.7	37.5	2.780	9.5
Ar	1521	1.63	50.3	-3.2	128	119.8	3.405	103
Kr	1351	2.48	104	-4.6	280	170.0	3.660	226
Xe	1170	4.01	234	-7.1	699	221.0	4.10	580

Tabelle IV.1 Vergleich von C_6 nach den Formeln (IV.16) und (IV.17) mit dem Lennard-Jones-Wert $C_6 = 4\varepsilon\sigma^6$. Die Werte für I und α stammen aus [10] (α in SI-Einheiten ist $4\pi\varepsilon_0\alpha = 1.1127 \cdot 10^{-10} \text{N}^{-1} \text{m}^{-2} \text{C}^2 \alpha$). Die Werte für χ sind der Tabelle 31.1 in [11] entnommen (und stammen ursprünglich aus R. Kubo und T. Nagamiya, eds., Solid State Physics, McGraw-Hill, New York, 1969, S. 439). Die Lennard-Jones-Parameter für Ne und Kr entstammen dem Anwendungsbeispiel V.1. Die entsprechenden Werte für Ar und Xe sind Tabelle 3.6-1 in Referenz [3] entnommen.

⁴ Eine ausführliche Diskussion dieser Korrekturen zum r^{-6} -Verhalten ist in §13 in Referenz [3] gegeben.

den 2ten Virialkoeffizienten angepaßte Lennard-Jones-Parameter sind. Obwohl Gleichung (IV.17) gegenüber (IV.16) eine wesentlich verbesserte Approximation darstellt, ist die Abweichung von den durch Anpassung des 2ten Virialkoeffizienten erhaltenen Werten für C_6 immer noch deutlich. Es sei noch bemerkt, dass im allgemeinen die Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung zwischen zwei Atomen von deren Bahndrehimpulsen bzw. Gesamtdrehimpulsen abhängt und insbesondere langsamer als mit der sechsten Potenz des Abstandes abfallen kann (vgl. [12], §89).

Wir wollen kurz den Fall der Mehrkörperwechselwirkung diskutieren (vgl. beispielsweise [1] [13]). Nähert sich ein drittes Atom zwei in Wechselwirkung stehenden Atomen, so polarisiert dessen Ladungsverteilung (bzw. ihre Fluktuation) die Ladungsverteilungen der beiden anderen Atome und verändert so deren Wechselwirkung. Die Gesamtenergie u_{ijk} der drei Atome lässt sich allgemein in der Form $u_{ijk} = u_{ij} + u_{ik} + u_{jk} + u'_{ijk}$ ausdrücken. Bei großer gegenseitiger Entfernung der Atome sind die ersten drei Beiträge wieder die eben diskutierten Paarbeiträge (vgl. (IV.15)). Der führende Term des nichtadditiven Beitrags u'_{ijk} ist die Dispersionsenergie wechselseitig induzierter Dipolmomente der Form

$$u_{DDD}(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) = \frac{C_9}{(r_{ij}r_{ik}r_{jk})^3} (1 + 3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k) \quad (\text{IV.18})$$

(siehe Abbildung IV.4) [14,15] ⁵. In Referenz [17] ist die Konstante C_9 für eine Reihe von

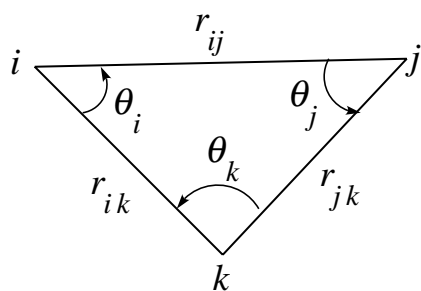


Abbildung IV.4 Abstände und Winkel bei der Dreikörperwechselwirkung.

⁵ Die entsprechenden Kraftbeiträge lassen sich durch einfache Differentiation berechnen. Der Dreikörperanteil zur Kraft auf das Teilchen i ist z.B. $\vec{F}_{DDD} = -\vec{\nabla}_i u_{DDD}$, mit $\cos \theta_i = \vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik} / (r_{ij}r_{ik})$ etc. (explizite Formeln sind z.B. in Anhang C.4 in Referenz [16] angegeben). Man beachte, dass der Dreikörperanteil zum Virial mit Gleichung (II.22) berechnet wird (keine paarweise Additivität mehr!), wobei für die Abstände zwischen den Teilchen bei periodischen Randbedingungen wiederum die *minimum image* Konvention gilt.

Systemen berechnet worden (siehe auch [18] Tabelle VII für He, Ne, Ar, Kr, Xe und Kombinationen). Wenn die drei Atome identisch sind, dann gilt näherungsweise $C_9 \approx 3\alpha C_6/4$ ⁶ (vgl. [19]), wobei α wiederum die isotrope Polarisierbarkeit ist⁷. Für inerte Gase findet man im allgemeinen, dass die Dreiteilchenenergie wesentlich kleiner ist als die Summe der Zweiteilchenbeiträge. Zu beachten ist aber die große Zahl der Dreiteilchenterme. Während wir bei reinen Paarwechselwirkungen zwischen N Atomen $N(N-1)/2$ Wechselwirkungen zu berücksichtigen haben, sind es für Dreierwechselwirkungen $N(N-1)(N-2)/6$. Der quantitative Beitrag der Dreikörperwechselwirkung zur inneren Energie bzw. zum Druck hängt natürlich von der Dichte sowie von der Temperatur ab. Simulationen⁸ an Edelgasen wie Krypton und Xenon [24] zeigen, dass bei Dichten um 0.03 cm mol^{-1} und Temperaturen zwischen $\sim 300\text{-}420\text{K}$ ca. 20% des Drucks und ca. 7% der inneren Energie vom Axilrod-Teller Potential (IV.18) beigetragen werden. Insbesondere führt die Zunahme des Axilrod-Teller Beitrags zu einer zufriedenstellenden Beschreibung des experimentellen dritten Virialkoeffizienten (z.B. für Argon [25]). Allerdings macht die $\sim N^3$ -Abhängigkeit die Berücksichtigung von (IV.18) in der Simulation sehr kostspielig. Sie wird daher fast immer unterlassen (Eine Diskussion verschiedener simulationstechnischer Aspekte findet man in [26]). In einem begrenzten Bereich der thermodynamischen Variablen kann man sich dadurch behelfen, dass man den Effekt von (IV.18) teilweise in die Parametrisierung der Zweiteilchenwechselwirkung absorbiert. Wir müssen uns aber bewusst sein, dass die paarweise Additivität, wie wir sie in (II.23) verwendet haben, bezogen auf reale Atome eine u.U. grobe Näherung ist.

Analog zur Beschreibung der repulsiven Paarwechselwirkung bei kleinen Abständen aufgrund von Überlapp- bzw. Austauscheffekten existieren phänomenologische Potentialausdrücke für den entsprechenden Dreikörperbeitrag. Lybrand und Kollman [27] verwenden

$$u_{ijk}^{\text{Überlapp}} = A e^{-\alpha r_{ij}} e^{-\alpha r_{ik}} e^{-\beta r_{jk}} \quad (\text{IV.19})$$

⁶ $C_9 \approx 3\alpha C_6 / (16\pi\epsilon_0)$ in SI-Einheiten.

⁷ Für Moleküle, die von der Kugelform abweichen, findet man entsprechende Rechnungen in den Referenzen [20] (axialsymmetrische Moleküle) und [21] ($u_{DDD} = C_9 / (3\bar{\alpha}_i \bar{\alpha}_j \bar{\alpha}_k) \text{Sp}[\alpha_i \cdot \mathbf{T}_{ij} \cdot \alpha_j \cdot \mathbf{T}_{jk} \cdot \alpha_k \cdot \mathbf{T}_{ik}]$) (siehe auch [22]), wobei α_i der Polarisierbarkeitstensor für Molekül i ist, $\bar{\alpha}_i = \text{Sp}\alpha_i / 3$, und die $(\mathbf{T}_{ij})_{\alpha\beta} = -r_{ij}^{-3} [3(\hat{e}_{ij})_\alpha (\hat{e}_{ij})_\beta - \delta_{\alpha\beta}]$ sind die Komponenten des Dipol-Dipol Wechselwirkungstensors der Moleküle i und j . $(\hat{e}_{ij})_\alpha$ bezeichnet Komponenten des Einheitsvektors entlang der Verbindungslinie zwischen i und j).

⁸ siehe auch [23].

zur Beschreibung von Dreikörperwechselwirkungen bei kleinen Abständen in Wasser. Sadus [28] dagegen benutzt die Form

$$u_{ijk}^{\text{Überlapp}} = \frac{4\varepsilon\sigma^{21}}{9} \left[\frac{\cos[2\theta_i]}{(r_{ij}r_{ik})^9 r_{jk}^3} + \frac{\cos[2\theta_j]}{(r_{ij}r_{jk})^9 r_{ik}^3} + \frac{\cos[2\theta_k]}{(r_{ik}r_{jk})^9 r_{ij}^3} \right] \quad (\text{IV.20})$$

die auf Sherwood et al. [29] zurückgeht, für Gibbs-Ensemble Monte Carlo Simulationen des Phasenverhaltens binärer Lennard-Jones-Fluide. Die Parameter ε und σ sind die üblichen Lennard-Jones Parameter (vgl. Gleichung (I.7)). Der Beitrag zur potentiellen Energie dieses (repulsiven) Dreikörperüberlappopotentials entspricht dabei typischerweise 45% der (attraktiven) Dreikörperdispersionsenergie (IV.18). D.h., die beiden Beiträge löschen sich zu einem signifikanten Teil aus (siehe auch [24] zu diesem Punkt; zu einem ähnlichen Schluß gelangen auch Sadus und Prausnitz [30], die die gas-flüssig Koexistenz von Argon mittels GEMC untersuchen.). Für binäre Mischungen lässt sich der Koeffizient $\varepsilon\sigma^{21}$ mit Hilfe der geometrischen Mittelwert-Regeln $[\varepsilon\sigma^{21}]_{ijj} = ([\varepsilon\sigma^{21}]_{iii}[\varepsilon\sigma^{21}]_{iii}[\varepsilon\sigma^{21}]_{jjj})^{1/3}$ und $[\varepsilon\sigma^{21}]_{ijj} = ([\varepsilon\sigma^{21}]_{iii}[\varepsilon\sigma^{21}]_{jjj}[\varepsilon\sigma^{21}]_{jjj})^{1/3}$ berechnen, die im Test anhand der in [18] angegebenen Werte für Edelgase zufriedenstellende Werte liefern.

Ein weiterer wichtiger Fall ist die Wechselwirkung eines neutralen Atoms mit einem Ion (vgl. [12], §89). Das quantenmechanische Resultat für die führende Abstandsabhängigkeit ist

$$\bar{u}_{ij}^{\text{ind}} = -\frac{\alpha q^2}{2r_{ij}^4} \quad (\text{IV.21})$$

Hierbei ist α die Polarisierbarkeit des Atoms (im S-Zustand) und q ist die Ladung des Ions. Für ein Atom im Grundzustand ist diese Energie (wie jede andere Korrektur zur Grundzustandsenergie) negativ. D.h., Atom und Ion ziehen sich an.

Klassisch kann man den Ausdruck (IV.21) wie folgt verstehen. Das Feld des Ions induziert ein Dipolmoment \vec{p}^{ind} im Atom, so dass die gesamte (induzierte) Wechselwirkungsenergie des Ion-Atom-Paares durch

$$u^{\text{ind}} = -\vec{p}^{\text{ind}} \cdot \vec{E} + \gamma \vec{E}^2 \quad (\text{IV.22})$$

gegeben ist. Dabei ist \vec{E} das elektrische Feld des Ions am Ort des Atoms. Der zweite Term ist eine Korrektur, die dadurch entsteht, dass das induzierte Dipolmoment seinerseits auf das

Feld des Ions reagiert. Von dieser Korrektur nehmen wir an, dass sie proportional zu \bar{E}^2 ist. Die Proportionalitätskonstante γ erhält man aus der Extremalbedingung $du^{ind}/dE = 0$, d.h., $\gamma = \bar{p}^{ind} \cdot \bar{E} / (2\bar{E}^2)$. Damit erhalten wir

$$u^{ind} = -\frac{1}{2} \bar{p}^{ind} \cdot \bar{E} \quad (\text{IV.23})$$

Wenn wir jetzt noch \bar{p}^{ind} über die isotrope Polarisierbarkeit α ausdrücken, also durch $\bar{p}^{ind} = \alpha \bar{E}$, und \bar{E} durch q/r^2 ersetzen, dann erhalten wir (IV.21). Diese Gleichung gilt insbesondere auch für Moleküle mit isotroper Polarisierbarkeit. Höhere Korrekturen zu (IV.21) für diesen Fall findet man in Gleichung (13.5-3) in Referenz [3].

IV.b) Atomare Wechselwirkung in molekularen Systemen

Die Basis für das Molekulare Modellieren mit phänomenologischen Kraftfeldern ist die Beschreibbarkeit molekularer Wechselwirkungen durch die Bewegung der Kerne entlang einer einzigen Hyperfläche der potentiellen Energie. Das einfachste Beispiel ist die eindimensionale Energiehyperfläche des Lennard-Jones-Potentials der Wechselwirkung zweier Edelgasatome. Im allgemeinen jedoch ist die Energiehyperfläche eines molekularen System, das N Kerne enthält, eine Funktion $U(s_1, \dots, s_{3N-6})$, wobei s_1, \dots, s_{3N-6} z.B. interne kartesische Kernkoordinaten oder interne Valenzkoordinaten sein können (vgl. unten), die die Konformation bzw. Konfiguration des Systems festlegen⁹.

Die theoretische Grundlage für die Beschreibung der molekularen Wechselwirkung mit Hilfe der oben eingeführten Energiehyperflächen ist die Born-Oppenheimer-Approximation (siehe beispielsweise [31] oder [3]). Nach der Born-Oppenheimer-Approximation passen die Elektronen eines Moleküls ihre räumliche Verteilung instantan der Bewegung ihrer Kerne an. Daraus folgt, dass sich die Kerne in einem Potential $U(s_1, \dots, s_{3N-6}; l)$ bewegen, das durch ihre gegenseitige Coulomb-Wechselwirkung sowie die sie umgebende Elektronenverteilung hervorgerufen ist. Dabei hängt $U(s_1, \dots, s_{3N-6}; l)$ nur von den Kernkoordinaten s_1, \dots, s_{3N-6} sowie vom Anregungszustand l der Elektronen ab. Die entsprechende potentielle Energiehyperfläche $U(s_1, \dots, s_{3N-6}; l)$ kann als das Wechselwirkungspotential der Atome im Molekül aufgefasst werden, die miteinander Stöße ausführen. Diese Art von Bewegung bei festem l

⁹ Die Position des Schwerpunktes (3 Koordinaten) bzw. die Orientierung des molekularen Systems im Raum (3 Koordinaten bzw. 2 Koordinaten wenn es sich bei dem molekularen System um ein lineares Molekül handelt) sind bei Abwesenheit äußerer Felder irrelevant.

nennt man adiabatisch. D.h., die Dynamik des Systems wird von einer einzigen Potentialhyperfläche bestimmt. Es ist diese adiabatische Dynamik, die wir mit der Molekulardynamik basieren auf phänomenologischen Kraftfeldern simulieren. Nichtadiabatische Prozesse bei denen l sich ändert, d.h., Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Anregungszuständen bzw. den entsprechenden Potentialhyperflächen, werden dabei ignoriert. Ein Beispiel für einen nichtadiabatischen Prozess ist die sogenannte Prädissociation, die in Abbildung IV.5 gezeigt ist. Das Molekül im Zustand e kann unterhalb seiner "adiabatischen Dissoziationsenergie" durch einen elektronischen Übergang in den Zustand d dissoziieren.

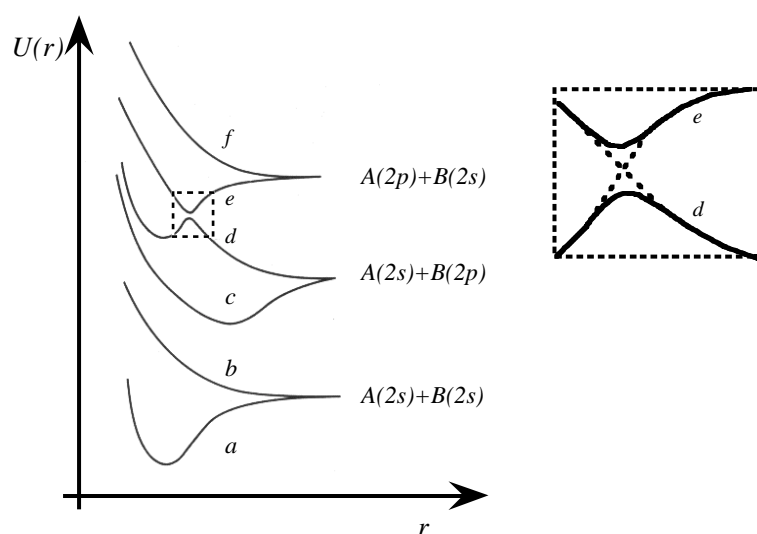


Abbildung IV.5 Hypothetische Potentialkurven $U(r)$ der Wechselwirkung zwischen zwei Atomen A und B als Funktion ihres Abstandes r . Die Potentialkurven ($a-f$) entsprechen unterschiedlichen elektronischen Anregungszuständen. In der Born-Oppenheimer-Näherung (gestrichelte Linien im vergrößerten Ausschnitt) schneiden sich die exakten Potentialkurven e und d . In Wirklichkeit jedoch kann das Molekül im "Born-Oppenheimer-Zustand" e (Potentialtopf) unterhalb der Dissoziationsenergie, die man für dieses elektronische Potential in der Born-Oppenheimer-Näherung erwartet, durch den Übergang in den "Born-Oppenheimer-Zustand" d prädissoziieren.

Ein Theorem, das die klassische Anwendbarkeit der quantenmechanischen molekularen Energiehyperfläche zum Inhalt hat, ist das Hellman-Feynman-Theorem [32,33], das sich mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung ableiten lässt. Das Theorem sagt aus, dass sich die Kraft \vec{F}_α auf einen Kern i am Ort \vec{r}_i mit der Ladung q_i nach der klassischen Gleichung

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i \left[\sum_{j(\neq i)} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \int \rho_E(\vec{\tau}; l) \frac{q_i}{|\vec{\tau} - \vec{r}_i|} d^3 \tau \right] \quad (\text{IV.24})$$

der Elektrostatik berechnet, wobei $\rho_E(\vec{\tau}; l)$ die quantenmechanische Elektronenwahrscheinlichkeitsdichte ist. Insbesondere ist bemerkenswert, dass obwohl die Elektronenverteilung selbst von Spin- und Austauscheffekten abhängt, diese rein quantentheoretischen Effekte die zwischennuklearen Kräfte nicht direkt, sondern nur mittelbar über die Elektronenverteilung beeinflussen. Die Herleitung sowie eine ausführlichere Diskussion des Hellmann-Feynman-Elektrostatik-Theorems findet man beispielsweise in den Büchern von Levine [31] und Hirschfelder et al. [3].

Wenn wir das in Abschnitt IV.a Gelernte mit dem eben Diskutierten kombinieren, dann liegt für die nichtbindenden Wechselwirkungen von Atomen in Molekülen folgende Form der potentiellen Energie nahe

$$U_{\text{nichtbindend}} = \sum_{i < j} \left(u_{ij}^{\text{Überlapp}} + u_{ij}^{\text{Dispersion}} + u_{ij}^{\text{Coulomb}} \right) + \sum_i u_i^{\text{induziert}} \quad (\text{IV.25})$$

(vgl. Gleichung (IV.3)). Dabei entsprechen die beiden ersten Gruppenpotentiale den Gleichungen (IV.4) bzw. (IV.15). Die übrigen Gruppenpotentiale tragen der Tatsache Rechnung, dass die unterschiedlichen Elektronegativitäten der Atome das Molekül polarisieren. Das Modell (IV.25) geht davon aus, dass ein Teil dieser Polarisation unabhängig von der molekularen Konformation bzw. Konfiguration ist, während ein zweiter, zeitlich veränderlicher Beitrag durch Konformations bzw. Konfigurationsänderungen induziert wird. Ein Potentialmodell wie (IV.25) wird in der englischsprachigen Literatur häufig als *site-site potential* (von *site* = Ort bzw. Platz) bezeichnet ¹⁰. Das *site-site potential*, wir wollen es hier Zentren-Modell nennen, ist das am häufigsten benutzte Potentialmodell für große Systeme mit vielen hunderten oder tausenden von Atomen ¹¹. Vom Zentren-Modell abweichende Beschreibungen (insbesondere der Polarisationswechselwirkung) können aber u.U. genauer

¹⁰ Die *sites* müssen dabei nicht immer nur Kernorte sein. Insbesondere werden manchmal spezielle *sites* eingeführt, um die Darstellung einer Punktladung verschoben vom Ort des Kernes zu ermöglichen.

¹¹ Es sollte noch erwähnt werden, dass der induzierte Polarisationsbeitrag hier eine Sonderrolle einnimmt. Er lässt sich zwar, wie wir noch sehen werden, mit Hilfe von induzierten Dipolmomenten approximieren, die auf Zentren lokalisiert sind. Aber er lässt sich nicht paarweise additiv aus Wechselwirkungen zwischen Zentren zusammensetzen. Die meisten Kraftfelder lassen diesen Beitrag daher explizit unberücksichtigt, bzw. sie schließen die induzierte Polarisation "effektiv" mit ein, indem die permanenten Partialladungen entsprechend skaliert werden (beispielsweise im SPC/E Wassermolekülmodell (vgl. Anhang IV.A)).

sein und werden häufig bei kleineren Systemen verwendet. Im nächsten Abschnitt, wenn wir die in (IV.25) benutzten Modellpotentiale durchgehen, werden wir auch auf diesen Punkt noch zurückkommen.

Wenden wir uns nun den bindenden Wechselwirkungen bzw. der Motivation der Gleichung (IV.2) zu. Die ersten molekularen Kraftfelder wurden im Zusammenhang mit der Untersuchung molekularer Schwingungsspektren entwickelt. Man geht dabei von der Überlegung aus, dass die Energiehyperfläche l eines Moleküls eine Anzahl lokaler Minima besitzt¹², um die herum die Potentialfunktion $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m; l)$ entwickelt werden kann. D.h.,

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_m; l) \approx U(\vec{r}_1^{(k)}, \dots, \vec{r}_m^{(k)}; l) + \delta U(\vec{r}_1^{(k)}, \dots, \vec{r}_m^{(k)}; l) \quad (\text{IV.26})$$

Dabei ist $\vec{r}_i^{(k)}$ die Position des i -ten Atoms im k -ten lokalen Minimum des Moleküls, das aus insgesamt m Atomen besteht. Der zweite Term in (IV.26) ist durch

$$\delta U(\vec{r}_1^{(k)}, \dots, \vec{r}_m^{(k)}; l) = \frac{1}{2} \delta \vec{R}^T \cdot \mathbf{F} \cdot \delta \vec{R} \quad (\text{IV.27})$$

gegeben, wobei die Elemente des Vektors $\delta \vec{R}$ ($\delta \vec{R}^T$ ist der transponierte Vektor) die Koordinatenverschiebungen $\delta x_\alpha = x_\alpha - x_\alpha^{(k)}$ ($\alpha = 1, \dots, 3m$) der Atome infolge einer kleinen Deformation des Moleküls sind. Die Größe \mathbf{F} ist die reelle, symmetrische Matrix der zweiten Ableitungen der potentiellen Energie nach den Koordinaten x_α . D.h., die Matrixelemente von \mathbf{F} sind

$$F_{\alpha\beta} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \right|_{\vec{r}_1^{(k)}, \dots, \vec{r}_m^{(k)}} \quad (\text{IV.28})$$

Man beachte, dass hier keine ersten Ableitungen auftreten, da wir um ein Minimum herum entwickeln. Eine kleine Deformation am k -ten lokalen Minimum beantwortet das Molekül also durch Schwingungen um dieses Minimum. Deren Amplituden sollen so klein sein, dass anharmonische Terme in (IV.26) vernachlässigbar sind.

¹² Tatsächlich ist in der Regel die Anzahl der lokalen Minima bei großen Molekülen astronomisch groß, und es ist ein für den allgemeinen Fall ungelöstes Problem aus diesen vielen lokalen Minima das globale Minimum bzw. diejenigen Minima herauszufinden, die die Konformation des Moleküls bestimmen (Stichwort: Proteinfaltung). Wir werden in Kapitel VIII entsprechende Algorithmen diskutieren.

Diese Schwingungen werden in der Regel durch Normalmoden beschrieben, und deren Berechnung wird als Normalmodenanalyse (engl.: *normal mode analysis*) bezeichnet. Dazu kann man wie folgt vorgehen [34] (vgl. auch die entsprechenden Kapitel in [35] [36] und insbesondere in [37]). Man definiert die Koordinatentransformation

$$\delta\vec{R} = \mathbf{M}^{-1/2} \cdot \mathbf{L} \cdot \vec{Q} \quad (\text{IV.29})$$

Dabei ist $\mathbf{M}^{-1/2}$ die Diagonalmatrix der atomaren Massen m_i mit den Elementen $M^{-1/2}_{\alpha\beta} = m_i^{-1/2} \delta_{\alpha\beta}$, und \mathbf{L} ist eine Matrix deren Spaltenvektoren \vec{L}_α der Eigenwertgleichung

$$\left(\mathbf{M}^{-1/2} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{M}^{-1/2} \right) \cdot \vec{L}_\alpha = \lambda_\alpha \vec{L}_\alpha \quad (\text{IV.30})$$

genügen sollen. Durch Einsetzen von (IV.29) in die folgenden Gleichungen und mit Hilfe von (IV.30) kann leicht gezeigt werden ¹³, dass die kinetische und die potentielle Energie des schwingenden Moleküls als Funktionen von \dot{Q}_α^2 bzw. von Q_α^2 geschrieben werden können, d.h.,

$$\delta K = \frac{1}{2} \delta\vec{R}^T \cdot \mathbf{M} \cdot \delta\dot{\vec{R}} = \frac{1}{2} \sum_\alpha \dot{Q}_\alpha^2 \quad (\text{IV.31})$$

$$\delta U = \frac{1}{2} \delta\vec{R}^T \cdot \mathbf{F} \cdot \delta\vec{R} = \frac{1}{2} \sum_\alpha \lambda_\alpha Q_\alpha^2$$

Die Q_α sind die oben eingeführten Normalkoordinaten, deren zeitliche Entwicklung der Schwingungsdifferentialgleichung $\ddot{Q}_\alpha + \lambda_\alpha Q_\alpha = 0$ genügt. Letzteres folgt direkt aus den Lagrangeschen Bewegungsgleichungen $d(\partial\delta K / \partial\dot{Q}_\alpha) / dt + \partial\delta U / \partial Q_\alpha = 0$. Mit Hilfe des Ansatzes $Q_\alpha(t) \propto \cos[2\pi\nu_\alpha t]$ folgt daher direkt

$$\lambda_\alpha = (2\pi\nu_\alpha)^2 \quad (\text{IV.32})$$

¹³ Außerdem benutzen wir die Identität $(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})^T = \mathbf{B}^T \cdot \mathbf{A}^T$, wobei \mathbf{A} und \mathbf{B} Matrizen sind, und $\mathbf{L}^T \cdot \mathbf{L} = \mathbf{I}$, wobei \mathbf{I} die Einheitsmatrix ist.

wobei ν_α die Frequenz der α -ten Normalmode ist¹⁴. Die Gleichungen (IV.28), (IV.30) und (IV.32) ermöglichen es also, eine direkte analytische bzw. numerische Beziehung zwischen den zweiten Ableitungen der potentiellen Energie, d.h., den Kraftkonstanten, und den meßbaren Schwingungsfrequenzen des Moleküls herzustellen (vgl. dazu das Anwendungsbeispiel V.3).

Umgekehrt könnte man die experimentell bestimmten Normalmoden in Gleichung (IV.30) einsetzen, und stattdessen die in \mathbf{F} enthaltenen Kraftkonstanten ausrechnen. Damit hätten wir dann gemäß (IV.26) ein molekulares Kraftfeld - zumindest für kleine Deformationen eines bestimmten Moleküls. Aber offensichtlich können wir aus den $3m - 6$ unabhängigen Gleichungen, die uns (IV.30) im allgemeinen Fall liefert, nicht die $3m(3m + 1) / 2$ zweiten Ableitungen der Potentialhyperfläche bestimmen, da wir mehr Unbekannte als Gleichungen haben. Zur kompletten Bestimmung aller Kraftkonstanten wären daher die Schwingungsspektren von ausreichend vielen isotopensubstituierten Molekülen nötig. Dadurch ergeben sich zusätzliche Frequenzen, ohne das neue Kraftkonstanten hinzukommen. Zur Vereinfachung sind somit Potentialfunktionen naheliegend, die weniger zweite Ableitungen besitzen. Beispielsweise kann angenommen werden, dass $\partial^2 U / \partial x_\alpha \partial x_\beta = 0$ für $\alpha \neq \beta$ gelten soll (viele dieser außerdiagonalen Elemente sind tatsächlich klein [38]). Ein solches Kraftfeld enthält folglich keine Kreuzterme mehr und heißt diagonal¹⁵.

Kartesische Koordinaten, wie wir sie eben benutzt haben, liefern nicht unbedingt eine anschauliche Beschreibung molekularer Konformationen. Wesentlich anschaulicher im Sinne einer lokalen Beschreibung der chemischen Struktur eines Moleküls durch atomare Gruppen sind die folgenden internen Koordinaten. Betrachten wir dazu Abbildung IV.6, die fünf sukzessiv kovalent gebundene Atome zeigt. Wenn wir davon ausgehen, dass das erste Atom an einer uns nicht interessierenden beliebigen Stelle im Raum liegen soll, und auch die Orientierung des Moleküls keine Rolle spielt, dann ist die Lage des zweiten Atoms vollständig durch seinen Abstand b_{12} zum ersten Atom beschrieben. Um das dritte Atom relativ zu den Atomen 1 und 2 festzulegen, reicht die Angabe des Abstandes b_{23} sowie des Valenzwinkels ϕ_{123} aus. Um das vierte Atom festzulegen, benötigen wir dagegen drei Koordinaten, den Abstand b_{34} , den Valenzwinkel ϕ_{234} und den Torsionswinkel ϑ_{23} . ϑ_{23} ist der Winkel

¹⁴ Von den insgesamt $3m$ Werten für ν_α sind 6 gleich Null (5 für lineare Moleküle) - entsprechend der gleichförmigen Translations- und Rotationsbewegung des Molekülschwerpunkts.

¹⁵ Ein früher Kraftfeldansatz, der dieser Idee Rechnung trägt, ist das *central force field*. Wie der Name sagt, basiert es auf den interatomaren Abständen d_{ij} , wobei allerdings Produkte $d_{ij}d_{kl}$ mit $i \neq k$ bzw. $j \neq l$ nicht berücksichtigt werden [38].

Atom	Koordinaten		
1	–	–	–
2	b_{12}	–	–
3	b_{23}	ϕ_{123}	–
4	b_{34}	ϕ_{234}	ϑ_{23}
5	b_{45}	ϕ_{345}	ϑ_{34}

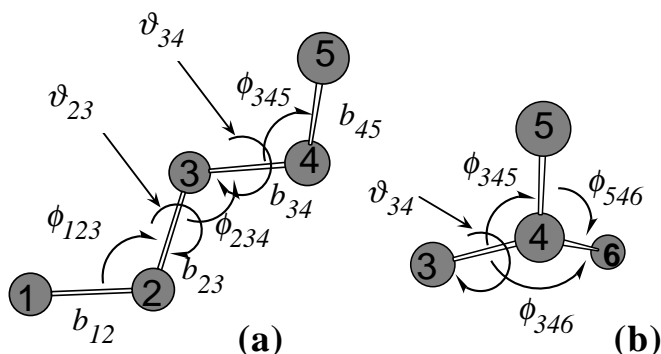


Abbildung IV.6 (a) Fünf sukzessiv kovalent gebundene Atome. Die nebenstehende Tabelle illustriert, wie die Konformation des Moleküls durch $3m - 6$ Valenzkoordinaten beschrieben werden kann. (b) Sobald Verzweigungen auftreten gibt es jedoch mögliche redundante Koordinaten. Beispielsweise ist der Winkel ϕ_{546} redundant falls ϑ_{34} separat für die Pfade 2-3-4-5 und 2-3-4-6 definiert wird.

zwischen den beiden Ebenen, die durch b_{12} und b_{23} einerseits und b_{23} und b_{34} andererseits definiert werden (vgl. Abbildung IV.1). Das fünfte Atom schließlich kann analog zum vierten durch die drei Koordinaten b_{45} , ϕ_{345} und ϑ_{34} in seiner relativen Position zu den anderen Atomen festgelegt werden. Insbesondere gilt dies für jedes weitere Atom, um das das Molekül verlängert wird. Die Koordinaten b , ϕ und ϑ nennt man interne Koordinaten bzw. Valenzkoordinaten und sie sind die gebräuchlichsten Koordinaten zur Beschreibung molekularer Konformationen. Ein einfaches diagonales Valenzkraftfeld¹⁶ ließe sich also durch die Potentialfunktion

$$\begin{aligned}
 U_{\text{Valenz}} = U^{(k)} + \sum_{\langle ij \rangle} \frac{K_{ij}^b}{2} (b_{ij} - b_{ij}^{(k)})^2 + \sum_{\langle ijl \rangle} \frac{K_{ijl}^\phi}{2} (\phi_{ijl} - \phi_{ijl}^{(k)})^2 \\
 + \sum_{\langle ijlm \rangle} \frac{K_{ijlm}^\vartheta}{2} (\vartheta_{ijlm} - \vartheta_{ijlm}^{(k)})^2
 \end{aligned} \quad (\text{IV.33})$$

ausdrücken. Die Indizes in spitzen Klammern bedeuten, dass nur über die Indexgruppen summiert wird, deren Atome die jeweiligen Abstände, Valenz- und Torsionswinkel definieren. Die Ähnlichkeit dieser Gleichung mit der Gleichung (IV.2) ist offensichtlich. Der Index (k) in Gleichung (IV.33) soll nur noch einmal daran erinnern, dass diese Gleichung die po-

¹⁶ Der Begriff Valenzkraftfeld wird in der Literatur nicht konsistent benutzt. In den Referenzen [39] bzw. [40] gehören die nichtbindenden Terme, die von r_{ij} abhängen, mit zum Valenzkraftfeld. In Referenz [38] dagegen wird das Valenzkraftfeld nur über die internen Koordinaten definiert.

tentielle Energie in der Umgebung einer bestimmten Konformation beschreibt. Ein großer Vorteil der inneren Koordinaten ist, wie (IV.33) deutlich macht, dass die Parameter, d.h. die Gleichgewichtswerte der Koordinaten sowie die Kraftkonstanten, nur von kleinen Atomgruppen mit maximal vier Atomen abhängen. D.h., wenn man eine Tabelle erstellt, die diese Parameter für viele chemische Gruppen enthält, dann kann man hoffen, dass die Moleküle, die sich aus diesen chemischen Gruppen aufbauen lassen, von dem Kraftfeld und mit Hilfe der tabellierten Parameter vernünftig beschrieben werden. Diesen wichtigen Aspekt nennt man auch Übertragbarkeit des Kraftfeldes.

Zur Darstellung des stilisierten Moleküls in Abbildung IV.6 benötigen wir genau $3m - 6$ Koordinaten. Dies würde so bleiben, selbst wenn das Molekül um ein sechstes, siebtes oder mehr Atome verlängern würde. Mit dem Auftreten von Verzweigungspunkten allerdings treten redundante Koordinaten auf, wie in Abbildung IV.6b gezeigt ist. Diese redundanten Koordinaten bedeuten zusätzliche Kraftkonstanten in (IV.33) und damit wieder mehr Kraftkonstanten als Normalmoden. Natürlich könnten wir die Summen in (IV.33) so verstehen, dass "automatisch" alle redundanten Koordinaten vermieden werden. Dies ist aber nicht unbedingt zweckmäßig. Die Erfahrung zeigt, dass redundante Koordinaten, die man zur Darstellung der Konformation nicht benötigt, nützlich und wichtig sein können, wenn man die Änderung der potentiellen Energie bei einer Abweichung von dieser Konformation einfach und genau beschreiben möchte. Das ist schon offensichtlich, wenn man (IV.33) betrachtet. Wie wir bemerkt hatten, ist die Gleichung (IV.33) lokal, d.h., es wechselwirken nur Atome, die durch nicht mehr als drei Bindungen voneinander getrennt sind. Würden wir Gleichung (IV.33) benutzen, um z.B. die Faltung einer Proteinkette zu untersuchen, dann würden wir sofort Schiffbruch erleiden, da weit voneinander entfernte Atome sich ohne weiteres durchdringen könnten. Obwohl jede Konformation der Proteinkette mit Hilfe der Valenzkoordinaten eindeutig darstellbar ist, wäre es offensichtlich unverhältnismäßig schwierig, allein mit den Valenzkoordinaten die nichtbindenden Wechselwirkungen zweier Atome zu beschreiben, die zehn oder hundert Bindungen voneinander entfernt sind. Der Abstand zwischen den beiden Atomen müsste dann nämlich als Funktion von sämtlichen dazwischenliegenden Valenzkoordinaten beschrieben werden! Die Konsequenz ist, dass die heutigen Kraftfelder, wenn man von speziellen Anwendungen einmal absieht, aus der Summe der Valenzwechselwirkungen, ausgedrückt in Valenzkoordinaten, und den nichtbindenden Wechselwirkungen, ausgedrückt durch die kartesischen Abstände zwischen den Atomen, bestehen - so wie in Gleichung (IV.1). Allerdings verwenden viele Kraftfelder komplexere Beschreibungen der Valenzwechselwirkungen als Gleichung (IV.33).

Wir wollen kurz auf die Kraftfeldparameter und ihre Übertragbarkeit zurückkommen. Ein Kraftfeld der Form (IV.1) bis (IV.3) hat also auf jeden Fall mehr Parameter als beispielsweise durch Anpassung an die Normalmoden festgelegt werden können. Genau genommen enthielt schon Gleichung (IV.33) die Gleichgewichtskoordinaten¹⁷, die letztlich unbekannte Parameter sind, zusätzlich zu den Kraftkonstanten. Die Parametrisierung eines Kraftfeldes, die wir in Kapitel V besprechen werden, basiert daher auf einer Vielzahl unterschiedlicher experimenteller Meßmethoden. Obwohl sich durch das Hinzuaddieren der nichtbindenden Wechselwirkungen die Zahl der Kraftfeldparameter deutlich vergrößert hat, haben wir es nach wie vor mit der Wechselwirkung innerhalb kleiner Atomgruppen zu tun. Insbesondere sollten die nichtbindenden interatomaren Wechselwirkungen für Atompaaire mit jeweils lokal ähnlicher chemischer Umgebung ähnlich sein. Somit sollte auch das kombinierte Kraftfeld (IV.1) bis (IV.3) und seine Parameterdatenbasis übertragbar sein. In den folgenden beiden Abschnitten werden wir zunächst die gebräuchlichen Gruppenpotentiale für die nichtbindenden Wechselwirkungen diskutieren und anschließend die Gruppenpotentiale der bindenden Wechselwirkungen.

IV.c) Phänomenologische Potentiale nichtbindender Wechselwirkungen

Die beiden ersten Modellpotentiale sind zwar im *molecular modeling* nicht unmittelbar gebräuchlich. Sie sind aber für die Theorie und auch für die Simulation von fluiden Modellsystemen von Bedeutung.

Hartkörperpotential - Zweck des Hartkörperpotentials ist es, die effektive Form eines "starreren" Moleküls durch einen einfachen harten Körper zu modellieren wie etwa einer Kugel, einem Zylinder oder einem Rotationsellipsoid. Abbildung IV.7a illustriert das Potential $u_H(r)$ einer harten Kugel mit dem Durchmesser σ . D.h., $u_H(r) = \infty$ für $r \leq \sigma$ und $u_H(r) = 0$ für $r > \sigma$. Hartkörperpotentiale spielen eine wichtige Rolle als grobe Molekülmodelle in der Theorie molekularer Fluide¹⁸. Die Bedeutung von Hartkörperpotentialen liegt in ihrer ma-

¹⁷ Die Gleichgewichtskoordinaten, so wie sie in Gleichung (IV.33) auftauchen, beschreiben die Konformation (k). Werden zu dem Valenzpotential allerdings noch die nichtbindenden Wechselwirkungen addiert, dann trifft dies nicht mehr zu! Das Minimum von (IV.1) ist dann nämlich von den ursprünglichen Gleichgewichtskoordinaten des Valenzpotentials verschoben.

¹⁸ So ein Modell sollte immer dann gut funktionieren, wenn es hauptsächlich auf die Verdrängung ankommt, die ein Molekül aufgrund seines Raumbedarfs gegenüber anderen Molekülen ausübt. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einer Wechselwirkung aufgrund des ausgeschlossenen Volumens (engl.: *excluded volume interaction*). Diese Näherung der Beschreibung der molekularen Wechselwirkung wird häufig bei

thematischen Einfachheit, die es gestattet, analytische Ausdrücke für die ersten Virialkoeffizienten herzuleiten und Näherungen für die Zustandsgleichung anzugeben (wie z.B. die Percus-Yevick (PY) Gleichung [41]). Sie eignen sich in der Regel am besten, um analytische Theorien mit entsprechenden Simulationen, insbesondere von Fluiden und flüssigkristallinen Systemen, zu vergleichen.

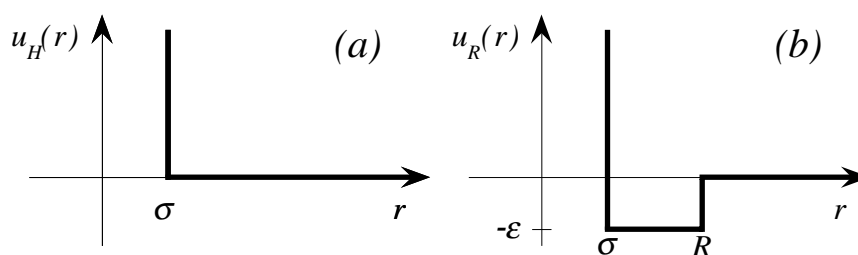


Abbildung IV.7 Illustration des Hartkugel- (a) und des Rechteckpotentials (b)

Ein Beispiel eines solchen Vergleichs zeigt Abbildung IV.8. Man beachte die Vielzahl der Phasen in diesem einfachen System paralleler Kugelzylinder. Kugelzylinder sind normale Zylinder, deren Enden durch Halbkugeln abgedeckt werden. Außerdem bedeutet parallel nematisch: die Zylinderschwerpunkte sind wie in einer normalen Flüssigkeit ungeordnet; smektisch: die Zylinderschwerpunkte ordnen sich in parallelen Schichten, wobei sie innerhalb jeder dieser quasi-zweidimensionalen Schichten ungeordnet sind; kolumnar: die zeitlich gemittelte Verteilung der Schwerpunkte erscheint als hexagonal angeordnete Kolumnen. Dabei sind die Schwerpunkte entlang der Kolumnen ungeordnet; kristallin: Die Schwerpunktsverteilung bildet ein entsprechend der Zylinderform gestrecktes fcc-Gitter. Es sei erwähnt, dass der Phasenübergang erster Ordnung von einer Flüssigkeit harter Kugeln zu einem Kristall harter Kugeln als Funktion der Dichte, den ursprünglich 1957 Alder und Wainright [42] mit Hilfe einer Moleküldynamik-Simulation gefunden hatten (in Abbildung IV.8 (oben) als Spezialfall für $L/D = 0$ enthalten), als echte Computerentdeckung gelten kann.

Rechteckpotential - Eine Variante des reinen Hartkörperpotentials ist das Rechteckpotential $u_R(r)$ in Abbildung IV.7b. Zusätzlich zu der reinen Abstoßung hat es für $\sigma < r \leq R$ einem anziehenden Potentialtopf der Tiefe ε . Man beachte, dass der Topf auch eine Stufe sein kann,

großen rigiden Molekülen angewandt. Groß bedeutet dabei, dass die Dimensionen des Moleküls (wie Durchmesser oder Länge) groß gegenüber der Reichweite der Dispersions- bzw. Coulomb-Wechselwirkungen (s.u.) sind.

wenn man das umgekehrte Vorzeichen für ε wählt. Obwohl das Rechteckpotential eine grobe Näherung der elektronischen Abstoßung einerseits und der dispersiven Anziehung andererseits darstellt, so liefert es doch eine recht gute Beschreibung des 2ten Virialkoeffizienten für Edelgase.

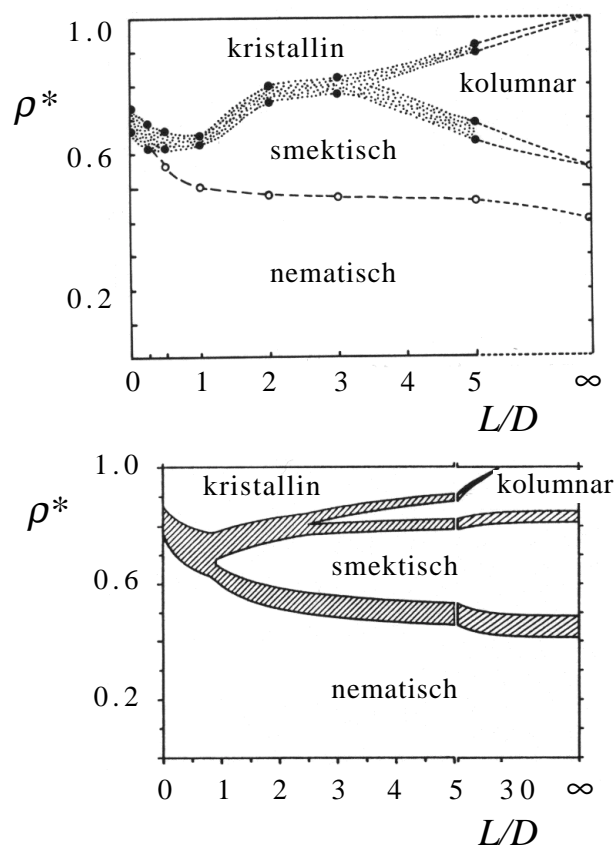


Abbildung IV.8 Phasendiagramm eines Fluids paralleler, harter Kugelzylinder. Die Größe L/D ist das Verhältnis der Länge des Zylinders (ohne die Halbkugeln) zu seinem Durchmesser. Die Größe ρ^* ist in diesem Fall nicht die Lennard-Jones-Dichte, sondern bezeichnet die Anzahldichte der Kugelzylinder relativ zur maximal möglichen Anzahldichte (dichteste Packung). Oben: Das Resultat einer Monte Carlo-Simulation [43] (bzw. die darin enthaltenen Referenzen). Gepunktete Flächen bedeuten Phasenkoexistenz; die gestrichelte Linie zwischen der nematischen und der smektischen Phase markiert einen Übergang zweiter Ordnung. Unten: Das qualitativ sehr ähnliche theoretische Phasendiagramm aus Referenz [44]. Schattierte Flächen bedeuten wieder Phasenkoexistenz¹⁹.

¹⁹ Das hier gezeigte originale Monte Carlo-Phasendiagramm wurde in einer späteren Simulation korrigiert [43]. Die kolumnare Phase erwies sich in dem größeren System als instabil gegenüber einer Phase mit andersartiger Symmetrie, die in der genannten theoretischen Arbeit nicht berücksichtigt wurde.

AnwendungsbeispielJoule-Thomson-Koeffizient des Rechteckpotentials**IV.1:**

Als Illustration der Leistungsfähigkeit des Rechteckpotentials wollen wir den Joule-Thomson-Koeffizienten in führender Ordnung für niedrigen Druck berechnen. Der Joule-Thomson-Koeffizient ist definiert durch

$$\mu_{JT} = \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H \stackrel{(*)}{=} \frac{1}{C_P} \left\{ T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P - V \right\} \quad (\text{IV.34})$$

Dabei ist $\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H$ die Ableitung der Temperatur nach dem Druck bei konstanter Enthalpie (*). Das Volumen können wir näherungsweise durch $V = Nk_B T [1 + \rho B_2] / P$ ausdrücken (vgl. (III.20)), wohingegen uns für die Wärmekapazität bei konstantem Druck C_P der Beitrag des idealen Gases, also $C_P \approx C_V + Nk_B = 5Nk_B / 2$, ausreicht. Damit erhalten wir

$$\mu_{JT} \approx \frac{2}{5k_B} \left(T \frac{\partial B_2}{\partial T} - B_2 \right) \quad (\text{IV.35})$$

Der 2te Virialkoeffizient folgt aus einer einfachen Rechnung mit Hilfe von (III.21), wobei wir anstelle des Lennard-Jones-Potentials das Rechteckpotential einsetzen. Das Resultat ist

$$B_2(T) = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \left[\left(1 - \exp\left[\frac{\varepsilon}{k_B T} \right] \right) \left(\frac{R}{\sigma} \right)^3 + \exp\left[\frac{\varepsilon}{k_B T} \right] \right] \quad (\text{IV.36})$$

Zusammen mit (IV.35) erhalten wir schließlich

$$\mu_{JT} \approx -\frac{4\pi}{15k_B} \left(R^3 - \frac{1 + k_B T / \varepsilon}{k_B T / \varepsilon} (R^3 - \sigma^3) \exp\left[\frac{\varepsilon}{k_B T} \right] \right) \quad (\text{IV.37})$$

(*) Für die Enthalpie gilt $dH = TdS + VdP$, und somit für einen Prozess bei konstanter Enthalpie $0 = TdS/dT|_H + VdP/dT|_H$. Wenn wir die Entropie S als Funktion von P und T auffassen, folgt $0 = T \left[dS/dP|_T dP/dT|_H + dS/dT|_P \right] + VdP/dT|_H$. Zusammen mit $C_P = TdS/dT|_P$ und der Maxwell-Relation $-dS/dP|_T = dV/dT|_P$ ergibt dies die rechte Seite von (IV.34).

Das für Argon aufgetragene Resultat zeigt Abbildung IV.9. Es ist deutlich, dass das Rechteckpotential in diesem Fall eine gute Beschreibung der molekularen Wechselwirkung liefert. Wir können mit den am 2ten Virialkoeffizienten angepaßten Parametern eine andere komplexe thermodynamische Meßgröße zufriedenstellend annähern. Insbesondere würde das Hartkugelpotential, wie wir direkt aus (IV.36) und (IV.37) mit $\varepsilon = 0$ sehen können, lediglich ein konstantes μ_{JT} ergeben. Allerdings haben wir drei Parameter im Rechteckpotential. Dagegen kommt das Lennard-Jones-Potential, das eine gleichgute Beschreibung von μ_{JT} liefert (siehe [3] Kapitel 3 Abb. 3.6-3), mit nur zwei Parametern aus, da es den anziehenden Teil des Potentials realistischer annähert. Außerdem sollte man bemerken, dass eine gute Potentialfunktion sowohl Gleichgewichts- als auch Nichtgleichgewichtseigenschaften von gasförmigen, flüssigen oder festen Bulk-Substanzen konsistent, d.h. mit einem Parametersatz, beschreiben sollte. In Tabelle 3.9-3 in [3] ist am Beispiel von B_2 und der Viskosität η gezeigt, dass das Rechteckpotential im Gegensatz zum Lennard-Jones-Potential diese Voraussetzung nicht erfüllt!

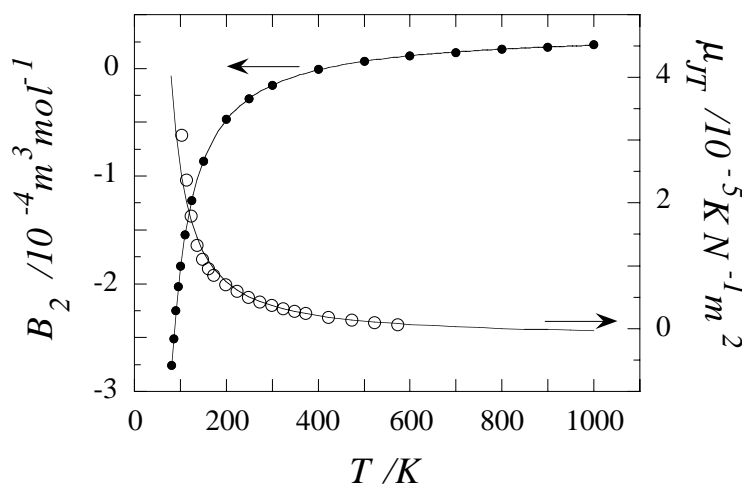


Abbildung IV.9 Linke Achse: Anpassung des zweiten Virialkoeffizienten des Rechteckpotentials nach Gleichung (IV.36) (durchgezogene Linie) an experimentelle Daten für Argon nach Tabelle ED.2 (Punkte). Die entsprechenden Parameter sind $R = 5.08 \pm 0.024 \text{ \AA}$, $\sigma = 3.03 \pm 0.008 \text{ \AA}$ und $\varepsilon/k_B = 98.9 \pm 0.9 \text{ K}$. Rechte Achse: Der Joule-Thomson-Koeffizient des Rechteckpotentials nach Gleichung (IV.37), wobei die obigen Potentialparameter benutzt wurden (durchgezogene Linie). Die offenen Kreise sind die experimentellen Werte für Argon bei $P = 1 \text{ atm}$ aus Tabelle ED.3. Man beachte, dass sich das Gas unterhalb der Inversionstemperatur $T_{inv} \approx 800 \text{ K}$, also für $\mu_{JT} > 0$ bei Expansion abkühlt bzw. oberhalb von T_{inv} , also für $\mu_{JT} < 0$, dagegen aufheizt.

Sutherland-Potential - Das in Abbildung IV.10 dargestellte Sutherland-Potential

$$u_S(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\frac{C_m}{r^m} & r > \sigma \end{cases} \quad (\text{IV.38})$$

besteht aus einer Hartkörperabstoßung kombiniert mit einem realistischen attraktiven Teil für die Dispersionswechselwirkung. Es ist ein Kompromiss aus mathematischer Einfachheit und genauerer Beschreibung des attraktiven Potentialanteils. Für das Modellieren hat es in allgemeinen keine Bedeutung, da die "Spitze" $r = \sigma$ unschön ist.

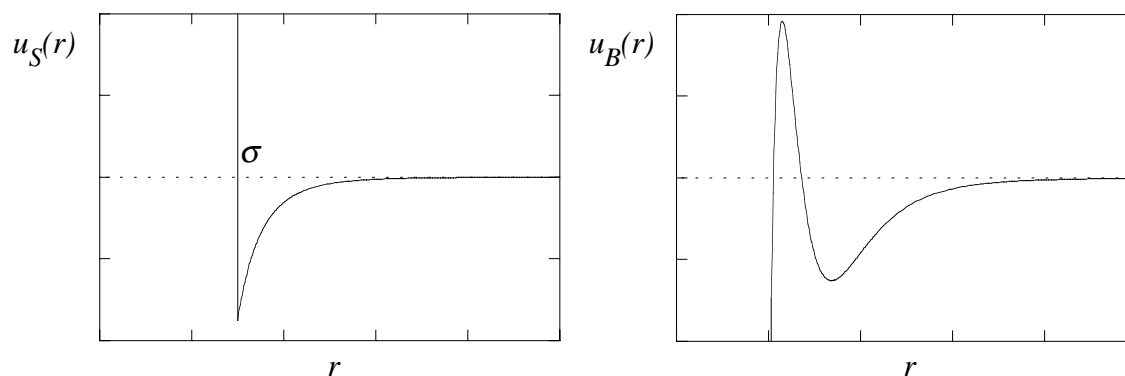


Abbildung IV.10 Das Sutherland- (links) und das Buckingham-Potential (rechts).

Buckingham-Potential - Ein Potential, das dem oben diskutierten realen Potentialverlauf für kleine und große r Rechnung trägt (vgl. (IV.4) und (IV.15)), ist das Buckingham-Potential [45]

$$u_B(r) = C_{\text{exp}} \exp[-c r] - \frac{C_6}{r^6} - \frac{C_8}{r^8} \quad (\text{IV.39})$$

dargestellt in Abbildung IV.10. Wiederum sind alle Konstanten positiv. Unschön ist allerdings die negative Singularität am Ursprung. D.h., die Atome ziehen sich bei kleinen Abständen immer stärker an, und die Kerne kollabieren ineinander. Dies kann in zwei Fällen zum Problem werden. Im ersten Fall ist die kinetische Energie der Atome ausreichend, um das Maximum in Richtung kleinerer Abstände zu überwinden. Der zweite Fall tritt ein, wenn der Kernabstand von vornherein auf der linken Seite des Maximums liegt. Ersteres ist

weniger häufig ein Problem. Letzteres schon eher, da die Ausgangskonfiguration eines zu modellierenden Moleküls stark deformiert sein kann ²⁰.

In vielen Kraftfeldrechnungen wird das Buckingham-Potential ohne den r^{-8} -Term verwendet. Man spricht dann auch vom (exp-6)-Potential. Verbesserte Versionen des Buckingham-Potential sind z.B. in [3], [9] (Kapitel 3), [19] oder [1] diskutiert. Für das Molekulare Modellieren großer Systeme haben sie in der Regel keine Bedeutung, da sie numerisch zu aufwendig sind.

Lennard-Jones-Potential - Das Lennard-Jones-Potential [46] haben wir in Gleichung (I.7) schon kennengelernt. Es ist ein Spezialfall des Mie-Potentials

$$u_{Mie}(r) = \frac{C_m}{r^m} - \frac{C_n}{r^n} \quad (\text{IV.40})$$

das repulsive und attraktive Wechselwirkung berücksichtigt. Für das Lennard-Jones-Potential ist $m = 12$ und $n = 6$. Die Größen A und B sind dabei durch

$$C_{12} = 4\varepsilon\sigma^{12} \quad \text{und} \quad C_6 = 4\varepsilon\sigma^6 \quad (\text{IV.41})$$

gegeben. ε ist die Tiefe des Potentialtopfes und σ ist der Nulldurchgang des Potentials ²¹. Die Abstoßung ist zwar nicht mehr exponentiell, aber dennoch ist $m = 12$ eine ganz brauchbare Approximation. Der Grund weshalb r^{-12} häufiger verwendet wird als die Exponentialfunktion bzw. andere Werte für m ²² ist einerseits historisch (vielen theoretischen Rechnungen liegt dieses Potential zugrunde) und andererseits numerisch, da r^{-6} , also die korrekte führende Abstandsabhängigkeit für große r , lediglich quadriert werden muss. Solche leichten numerischen Vorteile sind wichtig, wenn eine Funktion sehr oft berechnet wird ²³!

²⁰ Dieses Problem tritt in ähnlicher Form auch bei anderen Gruppenpotentialen auf. Beispielsweise bei der kubischen Approximation des Bindungspotentials (vgl. Abbildung IV.13), das bei großen Abständen unphysikalisch ist. Aus diesem Grund verwenden Programmpakete in der Anfangsphase der Optimierung von stark deformierten Molekülkonformationen vereinfachte, robuste Wechselwirkungspotentiale.

²¹ Im Vorbeigehen wollen wir das Gay-Berne-Potential erwähnen [47], das gewissermaßen ein verallgemeinertes Lennard-Jones-Potential für Rotationsellipsoide darstellt. Es wird zur Simulation flüssigkristalliner Systeme eingesetzt [48].

²² Wir werden im Kapitel V noch sehen, dass Werte wie $n=9$ bzw. $n=10$ durchaus etwas besser als $n=12$ sein können.

²³ Die nichtbindenden Wechselwirkungen sind auch in molekularen Systemen viel zahlreicher als die Terme der bindenden Wechselwirkung.

Für das Lennard-Jones-Potential findet man anstatt der Gleichung (I.7) häufig auch die Schreibweise

$$u_{LJ}(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma^*}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma^*}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{IV.42})$$

Die Größe σ^* , die über $\sigma^* = 2^{1/6} \sigma$ mit σ zusammenhängt, ist die Lösung von $du(r)/dr = 0$ im Endlichen. Daher ist σ^* die Position des Potentialminimums (vgl. Abbildung I.1). Die Verwechslung von σ und σ^* ist übrigens ein tückischer "Anfängerfehler".

Das Abschneiden kontinuierlicher Potentiale bei r_{cut} (vgl. II.c.ii) führt zu Sprungstellen in den Potentialfunktionen selbst bzw. in den daraus abgeleiteten Kräften. Manchmal werden daher die Potentialfunktionen für $u_{ij}^{berlapp}$ und $u_{ij}^{Dispersion}$ leicht modifiziert, um diese Sprungstellen zu glätten²⁴ - man spricht von *cut and shifted potentials*. Für $u_{LJ}(r)$ sind zwei mögliche Varianten

$$u_{LJ}^{cut\&shift}(r) = \begin{cases} u_{LJ}(r) - u_{LJ}(r_{cut}) & r < r_{cut} \\ 0 & r \geq r_{cut} \end{cases} \quad (\text{IV.43})$$

hier wird die Sprungstelle in $u_{LJ}(r)$ durch Anheben auf $u_{LJ}^{cut\&shift}(r_{cut}) = 0$ vermieden, und

$$u_{LJ}^{cut\&shift}(r) = \begin{cases} u_{LJ}(r) - u_{LJ}(r_{cut}) - \left. \frac{d}{dr} u_{LJ}(r) \right|_{r_{cut}} (r - r_{cut}) & r < r_{cut} \\ 0 & r \geq r_{cut} \end{cases} \quad (\text{IV.44})$$

wodurch der gleiche Effekt für die Lennard-Jones-Kraft erzielt wird. In Molekulardynamik-Simulationen ist (IV.44) vorzuziehen, da $u_{LJ}(r)$ nicht direkt in die Bewegungsgleichungen eingeht. Aufgrund der Verschiebung unterscheiden sich natürlich die Potentialparameter von $u_{LJ}(r)$ und $u_{LJ}^{cut\&shift}(r)$.

Coulomb-Wechselwirkungen - Die Coulomb-Wechselwirkung zweier Ladungsverteilungen wird durch die Multipolentwicklung (IV.8) beschrieben. Die meisten Kraftfelder verzichten allerdings auf Multipolwechselwirkungsterme (siehe auch [49]). Stattdessen wird die Ladungsverteilung innerhalb eines Moleküls durch Punkt- bzw. Partialladungen

²⁴ $u_{ij}^{Coulomb}$ wird in Kapitel VI gesondert behandelt!

approximiert, die gewöhnlich auf den Kernorten lokalisiert sind ²⁵. Diese Partialladungen wechselwirken gemäß

$$u^{Coulomb}(r) = \frac{qq'}{\epsilon_r r} \quad (IV.45)$$

Hier ist r der Abstand zwischen den Partialladungen q und q' , und ϵ_r ist die Dielektrizitätszahl des Mediums, in dem sich die Ladungen befinden. Wird das Medium explizit berücksichtigt, wie beispielsweise Wasser in Form des nachfolgend erwähnten SPC/E-Modells, so gilt $\epsilon_r = 1$. Anderenfalls wird ϵ_r zum anpaßbaren Kraftfeldparameter. Eine numerische Festlegung von ϵ_r auf der molekularen Ebene ist jedoch immer problematisch (vgl. z.B. [51,34]).

Ein Beispiel für die Anwendung von Partialladungen ist das in Abbildung IV.11 dargestellte SPC/E-Modell des Wassermoleküls [52] ²⁶. Die auf den Kernorten lokalisierten Partialladungen sind $q_O = -0.8476e$ und $q_H = 0.4238e$ (e ist die Elementarladung.). Neben

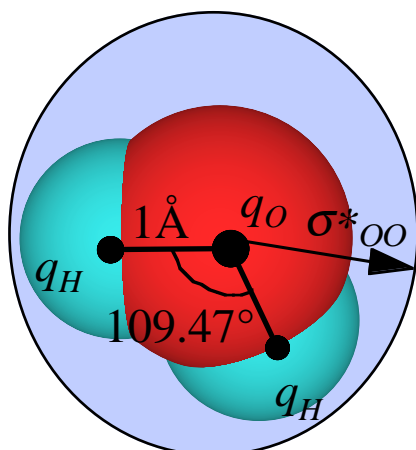


Abbildung IV.11 Das Wassermolekül abgebildet auf ein einfaches Modell mit einem Lennard-Jones-Zentrum auf dem Sauerstoff und drei Partialladungszentren entsprechend den Kernpositionen.

den Coulomb-Wechselwirkungen beinhaltet das Modell ein intermolekulares Lennard-Jones-Potential zwischen den Sauerstoffen. Der Abstand zwischen q_O und q_H ist 1Å , und der

²⁵ Es kann aber durchaus sinnvoll sein, die Ladungen außerhalb der Kernorte zu platzieren. Das Stickstoffmolekül beispielweise hat kein Dipol- wohl aber ein Quadrupolmoment. Eine häufig benutzte Punktladungsdarstellung des Quadrupolmoments besteht aus Ladungen $-q$ auf den Kernorten sowie einer Ladung $2q$ in der Mitte der Bindung (z.B. $q=0.53e$ [50]).

²⁶ Dieses und andere Wassermodelle sind in Anhang IV.A diskutiert.

Winkel H-O-H ist 109.47° . Damit ist das Dipolmoment $p = 2.351D$. Man beachte, dass dieses Dipolmoment größer ist als der experimentelle Wert von $1.85D$ für ein Wassermolekül in der Gasphase, da der polarisierende Einfluss der Umgebung in den Partialladungen mitberücksichtigt ist (vgl. Anhang IV.A).

Wie schon erwähnt wurde, werden explizite Multipolwechselwirkungsterme (Dipol, Quadrupol, etc.) in den meisten Kraftfeldern vermieden. Ein Hauptgrund sind die wesentlich komplizierter zu berechnenden Kräfte. Bei vergleichbarer Komplexität wird auch zumeist keine signifikante Verbesserung gegenüber den reinen Partialladungsverteilungen erzielt. In Einzelfällen ist es jedoch möglich durch zusätzliche Punktdipole, Punktquadrupole, etc. auf entweder den Kernorten oder auf zusätzlichen Zentren, wie etwa die Mitte einer kovalenten Bindung, eine verbesserte Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkung zu erzielen. Man spricht in diesem Zusammenhang von verteilten Multipolen (engl.: *distributed multipoles*) [53].

Berücksichtigung der induzierten Polarisation - Eine häufige Methode zur näherungsweisen Modellierung induzierter Polarisation auf der Basis des Zentren-Modells ist die Einführung induzierter Punktdipole \vec{p}_i^{ind} auf den Zentren. Die gesamte elektrostatische Energie eines Systems mit permanenten (Partial-)ladungen q_i und induzierten Punktdipolen \vec{p}_i^{ind} ist dann $U^{Coulomb} = \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + U^{ind}$. Für den Polarisationsbeitrag gilt

$$U^{ind} = -\frac{1}{2} \sum_i \vec{p}_i^{ind} \cdot \vec{E}_i^{(o)} \quad (IV.46)$$

(siehe z.B. [2] Kapitel 4.7 und vgl. auch (IV.23)), wobei $\vec{E}_i^{(o)} = \sum_{j(\neq i)} \frac{q_j \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3}$ das Feld der permanenten (Partial-)ladungen ist. Die zur Berechnung von U^{ind} benötigten induzierten Dipolmomente werden selbstkonsistent aus dem System

$$\vec{p}_i^{ind(n+1)} = \alpha_i \vec{E}_i^{(n+1)} \quad (IV.47)$$

$$\vec{E}_i^{(n+1)} = \sum_{j(\neq i)} \frac{q_j \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} - \sum_{j(\neq i)} \left[\frac{\vec{p}_j^{ind(n)}}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_j^{ind(n)}) \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^5} \right] \quad (IV.48)$$

für $n \rightarrow \infty$ errechnet, wobei α_i die isotropen atomaren Polarisierbarkeiten sind (siehe z.B. [54])²⁷. Der zweite Term auf der rechten Seite von (IV.48) ist das induzierte elektrische Feld, das von den induzierten Dipolmomenten am Ort i erzeugt wird. Man beachte, dass $\vec{E}_i = -\vec{\nabla}_i \phi_i$ mit $\phi_i = \sum_{j(\neq i)} \left[q_j r_{ij}^{-1} + (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_j^{ind}) r_{ij}^{-3} + \dots \right]$ gilt. Das Potential ϕ_i wird also als Multipolentwicklung (vgl. (IV.8) sowie die folgenden Gleichungen) der Ladungsverteilung des Atoms i geschrieben, wobei der Monopolterm die permanente Partialladung beschreibt, während die höheren Terme konformationsabhängig induzierte Multipolmomente sind, von denen hier nur der Dipolbeitrag berücksichtigt wird. Gestartet wird von $\vec{p}_i^{ind(0)} = 0$.

Das Iterationsschema (IV.47) und (IV.48) eignet sich zur Integration in Moleküldynamik-Programme, da die Fixpunkte $\vec{p}_i^{ind}(t)$ zum Zeitpunkt t gute Startwerte für die Fixpunkte $\vec{p}_i^{ind}(t + \Delta t)$ des folgenden Zeitschritts sein sollten. Dazu lässt sich der folgende Algorithmus verwenden²⁸:

- (i) ...führe einen normalen Moleküldynamik-Schritt aus, wobei die Berechnung der Kraft auf das i te Atom den Beitrag

$$\vec{F}_i^{ind} = -\vec{\nabla}_i U^{ind} = \sum_j \vec{p}_j^{ind} (\vec{\nabla}_i \cdot \vec{E}_j^{(o)}) + \sum_{j(\neq i)} \vec{\nabla}_i \left(\left[\frac{3(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_i^{ind})(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_j^{ind})}{r_{ij}^5} - \frac{\vec{p}_i^{ind} \cdot \vec{p}_j^{ind}}{r_{ij}^3} \right] \right) \quad (\text{IV.49})$$

[56] einschließt²⁹.

- (ii) ...mit dem in (i) erhaltenen Atompositionen löse iterativ die Gleichungen (IV.47) und (IV.48) und berechne anschließend das neue \vec{F}_i^{ind} .

²⁷ Häufig wird (IV.47) auch bezogen auf das gesamte (kleine) Molekül verwendet. Die α_i sind dann die isotropen molekularen Polarisierbarkeiten (für Wasser gilt z.B. $\alpha_i = 1.444 \text{ \AA}^3$). Während man im ersten Fall von verteilten (engl.: *distributed*) Dipolen (bzw. Multipolen) spricht entspricht dieser Fall zentralen (engl.: *central*) Dipolen (bzw. Multipolen).

Grundsätzlich ist die lineare Beziehung (IV.47) jedoch nur eine Näherung. Einerseits wird die Hyperpolarisierbarkeit, also der Koeffizient des zu \vec{E}_i^2 proportionalen Terms, und die Koeffizienten höherer Terme gleich Null gesetzt. Andererseits wird auch die korrekte, tensorielle Form $\vec{p}_{i,\alpha}^{ind} = \alpha_{i,\alpha\beta} \vec{E}_{i,\beta}$ ignoriert, die man nur selten implementiert findet [J.A.C. Rullmann, P.T. Duijnen Mol. Phys. **63**, 451 (1988)]. Für Wasser beispielsweise ist die Anisotropie des Polarisierbarkeitstensors recht klein (ca. 8%) [W.F. Murphy J. Chem. Phys. **67**, 5877 (1977)].

²⁸ Der Mehraufwand pro Moleküldynamik-Schritt für einen solchen iterativen Algorithmus liegt bei einem Faktor 1.6-4 je nach Implementierung (vgl. dazu [55]). Er ist damit recht hoch. Eine schnellere Alternative ist in Kapitel V beschrieben.

²⁹ Der letzte Term kann in

$$\sum_{j(\neq i)} \frac{3}{r_{ij}^5} \left[-\frac{5}{2} (\vec{p}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{p}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \vec{r}_{ij} + (\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j) \vec{r}_{ij} + (\vec{p}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \vec{p}_i + (\vec{p}_i \cdot \vec{r}_{ij}) \vec{p}_j \right]$$

umgeformt werden. Der Index *ind* ist hier weggelassen.

(iii) ...fahre mit (i) fort, bis das Abbruchkriterium erfüllt ist (z.B. $\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (\bar{p}_j^{ind(n+1)} - \bar{p}_j^{ind(n)})^2} < 0.01D$ [57]; siehe auch [58] zu diesem Punkt).

Untersuchungen der Polarisierungseffekte mit dieser bzw. ähnlichen Methoden sind für eine Reihe von Systemen durchgeführt worden (siehe [54,59,51,34,60] und die darin aufgeführten Referenzen; siehe auch Anhang IV.A für eine detaillierte Diskussion im Kontext von Wasser). Beim flüssigem Wasser beispielsweise trägt die Polarisationsenergie gemäß (IV.46) etwa 25-30% ($10.5 - 12.5 kJ mol^{-1}$) zur Gesamtenergie bei [61]. Viele Aspekte der Behandlung der Polarisierung in Molekulardynamik-Simulationen werden aber noch untersucht [51].

Wasserstoffbrücken - Es gibt viele Systeme in denen Wasserstoffbrückenbindungen einen wichtigen Beitrag zur Strukturbildung darstellen³⁰. Ein Beispiel ist das eben erwähnte Wasser, dessen kristalline Struktur(en) als Eis wesentlich von Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt ist (sind) (vgl. Abbildung IV.12). Der Gesamtabstand O-H...O im Eis bei Atmosphärendruck beträgt 2.76 \AA , wobei etwa 1 \AA auf den Abstand O-H und 1.76 \AA auf den Abstand H...O entfallen. Wasserstoffbrücken existieren aber nicht nur im Wasser, sondern sie kommen auch in unterschiedlichem Maße zwischen elektronegativen Atomen wie O, N, S, F, Cl und H-Atomen vor, die kovalent an ähnlich elektronegative Atome gebunden sind (vgl. die in Abbildung IV.12 gezeigten Beispiele). Als Faustregel gilt, dass die Energie der Wasserstoffbrückenbindung (in $kJ mol^{-1}$) das 15- bis 20-fache der Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem Wasserstoff und dem anderen beteiligten Atom beträgt [63]. Insgesamt ergibt sich ein Energiebereich von $10 - 40 kJ mol^{-1}$. Damit ist die Wasserstoffbrückenbindung stärker als die typische van der Waals-"Bindung" ($\sim 1 kJ mol^{-1}$) aber immer noch viel schwächer als kovalente oder ionische Bindungen ($\sim 500 kJ mol^{-1}$). Ursprünglich wurde angenommen, dass die Wasserstoffbrückenbindung quasi-kovalent ist, und das dabei das Wasserstoffatom bzw. Proton den beiden elektronegativen Atomen gleichermaßen zugeordnet ist. Heute geht man aber davon aus, dass die Wasserstoffbrückenbindung primär elektrostatischen Charakter hat. Mit wenigen Ausnahmen bleibt das H-Atom näher bei seinem "Elternatom", an das es gleichzeitig kovalent gebunden ist [7].

Zur genaueren Modellierung von Wasserstoffbrückenbindungen verwenden einige Kraftfelder zusätzliche Terme. Eine häufige Form ist das (12-10)-Potential

³⁰ Eine ausführliche Darstellung experimenteller und theoretischer Aspekte von Wasserstoffbrückenbindungen in biologischen Systemen gibt das Buch von Jeffrey und Saenger [62].

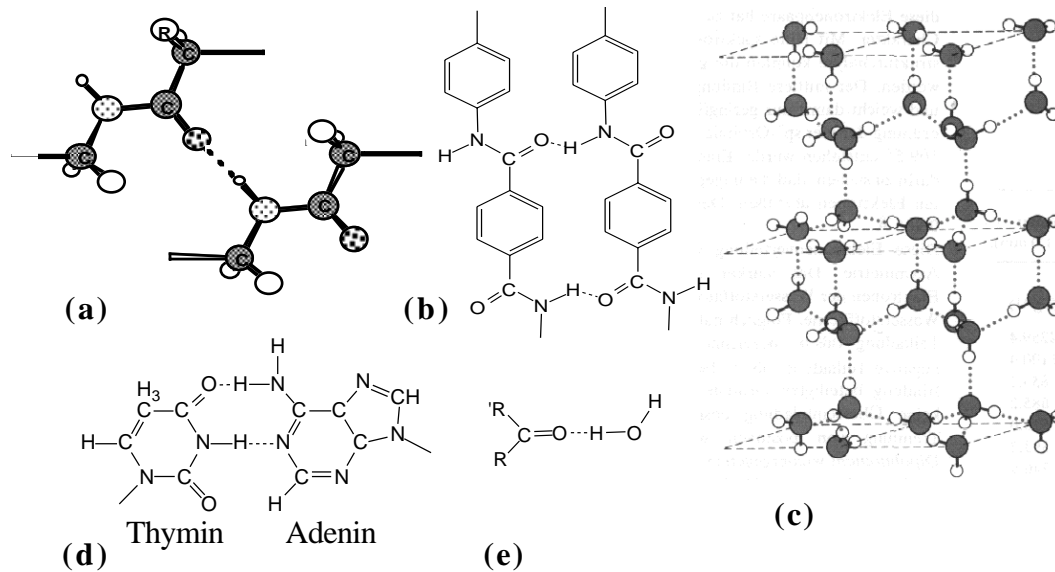


Abbildung IV.12 Beispiele für Wasserstoffbrückenbindungen (...) in biologischen und technischen Systemen. (a) zwei H-verbrückte Peptidketten; (b) die gleichen H-Brücken zwischen den Wiederholeinheiten des Poly-p-phenylenterephthalamid in einer Kevlar-Faser; (c) tetraedrische H-Brückenbindungen in einem von vielen Eisgittern; (d) H-verbrückte komplementäre Basen in der DNS; (e) H-Brücke zwischen Carbonylgruppe und Wassermolekül.

$$u^{HB}(r) = \frac{C_{12}^{HB}}{r^{12}} - \frac{C_{10}^{HB}}{r^{10}} \quad (\text{IV.50})$$

(Mie-Potential mit $m = 12$ und $n = 10$). Hier ist r der Abstand zwischen dem an der Wasserstoffbrückenbindung beteiligten Wasserstoffdonor (D) und -akzeptor (A). Einige Kraftfelder haben darüberhinaus Wasserstoffbrückenpotentiale der Form (IV.50) mit einem zusätzlichen winkelabhängigen Faktor, um der Richtungsanisotropie der Wasserstoffbrückenbindung Rechnung zu tragen. Beispielsweise im Kraftfeld DREIDING [64] hat das Wasserstoffbrückenpotential die Form

$$u^{HB}(r) = \left[\frac{C_{12}^{HB}}{r^{12}} - \frac{C_{10}^{HB}}{r^{10}} \right] \cos^4 \theta_{DHA} \quad (\text{IV.51})$$

Eine noch kompliziertere Richtungsabhängigkeit benutzt das Kraftfeld CHARMM [65].

Es ist wichtig zu bemerken, dass diese zusätzlichen Terme nicht die gesamte Wasserstoffbrückenbindung simulieren, sondern Korrekturen zu den vorhandenen nichtbindenden Wechselwirkungstermen darstellen. Insbesondere ist nicht klar, ob komplizierte Beschrei-

bungen der Wasserstoffbrücken überhaupt notwendig sind (bzw. es ist eine Frage der gewünschten Präzision). Viele Kraftfelder kommen gänzlich ohne zusätzliche Wasserstoffbrückenpotentiale aus (siehe dazu auch die Tabelle IV.4), und liefern dennoch vernünftige Beschreibungen von Systemen, in denen Wasserstoffbrücken eine Rolle spielen. Ein einfaches Beispiel hierfür ist das oben erwähnte SPC/E Modell für flüssiges Wasser.

In fast allen kommerziellen Kraftfeldern haben die nichtbindenden interatomaren Wechselwirkungen in und zwischen Molekülen die funktionale Form (IV.39) bis (IV.51) (mit Ausnahme von (IV.46) bis (IV.48)). Die Tabelle IV.2 enthält drei konkrete Beispiele ³¹.

$$\begin{aligned}
 U_{\text{nichtbindend}} = & \\
 & \sum_{i < j} \left[\frac{C_{12,ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{6,ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon_r r_{ij}} \right] \quad (\text{AMBER95}) \\
 & \sum_{i < j} \left[\frac{C_{12,ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{6,ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon_r r_{ij}} \right] + \sum_{\langle DA \rangle} \left[\frac{C_{12,DA}^{HB}}{r_{DA}^{12}} - \frac{C_{10,DA}^{HB}}{r_{DA}^{10}} \right] \cos^4 \theta_{DHA} \quad (\text{DREIDING}) \\
 & \sum_{i < j} \left[C_{\text{exp},ij} \exp[c_{ij} r_{ij}] - \frac{C_{6,ij}}{r_{ij}^6} \right] + \sum_{\alpha < \beta} \frac{\vec{p}_\alpha \cdot \vec{p}_\beta - 3(\vec{n} \cdot \vec{p}_\alpha)(\vec{n} \cdot \vec{p}_\beta)}{\epsilon_r r_{\alpha\beta}^3} \quad (\text{MM2/MM3})
 \end{aligned}$$

Tabelle IV.2 Nichtbindende Wechselwirkungen in drei Kraftfeldern. Die Summen $i < j$ laufen über alle unterschiedlichen Atompaare, wobei 1-2- und 1-3-Wechselwirkungen ausgeschlossen sind. Spezielle Anmerkungen ³²: (AMBER95) AMBER [66] multipliziert 1-4-Wechselwirkungen mit 1/2 beim (12-6) Potential und 1/1.2 im Coulomb-Fall (RESP-Ladungen); (DREIDING) DREIDING [64] erlaubt die Verwendung des (exp-6) alternativ zum (12-6) Potential. Die Summe über $i < j$ schließt 1-2- und 1-3-Wechselwirkungspaare nicht aus, wenn es sich um an H-Brücken beteiligte Wasserstoffatome bzw. deren Donoren oder Akzeptoren handelt. $\langle DA \rangle$ bezeichnet unterschiedliche Donor-Akzeptor-Paare; (MM2/MM3) MMx [67-69] ersetzt die Punktladungswechselwirkung im Fall neutraler Molekülen durch die Wechselwirkung zwischen Bindungsdipolen

³¹ Die Kraftfeldlandschaft verändert sich ständig, beispielsweise durch neue Versionen die ältere ersetzen. Dies gilt auch für die hier als Beispiel angeführten Kraftfelder. Trotzdem sind sie typische Vertreter unterschiedlicher "Kraftfeldphilosophien", die sich zwar in ihrer Komplexität unterscheiden, deren generelle Konzeption bislang jedoch beständig ist.

³² Abkürzungen sind in der Legende von Tabelle IV.4 erläutert.

\bar{p}_α und \bar{p}_β entlang den Bindungen α und β . Bei Nettoladungen kommen noch Monopol-Monopol und Monopol-Dipol Wechselwirkungen gemäß (IV.8) hinzu.

IV.d) Phänomenologische Potentiale bindender Wechselwirkungen

Bindungspotentiale - Die Bindungspotentiale modellieren den Beitrag zur gesamten potentiellen Energie eines Moleküls hervorgerufen durch die Stauchung bzw. Streckung einer kovalenten Bindung. Man geht davon aus, dass sich das Bindungspotential in der Nähe eines Gleichgewichtsabstandes b_o in eine Taylorreihe entwickeln lässt. D.h.,

$$u^{Bindung}(b) = \sum_{n=2}^p \frac{K_n^b}{n} (b - b_o)^n \quad (\text{IV.52})$$

Viele Kraftfelder berücksichtigen dabei nur den harmonischen Term ($p = 2$). Für $p > 2$ werden Korrekturen aufgrund der Anharmonizität des Potentials bei großen Auslenkungen mitgenommen.

Man beachte, dass b_o im allgemeinen nicht (!) die Gleichgewichtsbindungslänge³³ der betreffenden Bindung ist. Dies liegt zum einen an den nichtbindenden Wechselwirkungen, deren indirekte Wirkung auf die Bindung berücksichtigt werden muss, und zum anderen an eventuellen Kreuztermen (vgl. unten), die schon innerhalb des Valenzteils des Kraftfeldes zu einer Kopplung der verschiedenen Koordinaten führen. In beiden Fällen impliziert ein Minimum der gesamten potentiellen Energie des Moleküls nicht notwendigerweise die Gleichung $b - b_o = 0$. Dieses Argument gilt natürlich auch für alle übrigen Gleichgewichtskoordinaten des Valenzteils eines Kraftfeldes.

Wenn die Berücksichtigung der Anharmonizität wichtig ist, ohne das man viele Parameter anpassen möchte, bzw. wenn Bindungsbrüche eingeschlossen werden sollen, wird häufig das Morse-Potential [70] [71]

$$\begin{aligned} u_{Morse}(b) &= D \left(1 - \exp[-a(b - b_o)] \right)^2 & (\text{IV.53}) \\ &= Da^2 (b - b_o)^2 - Da^3 (b - b_o)^3 + \dots \end{aligned}$$

³³ Der Begriff Gleichgewicht, wie wir ihn hier auf die Valenzkoordinaten anwenden, hat nichts mit dem Begriff des thermodynamischen Gleichgewichts zu tun. Gemeint ist lediglich der Wert der Koordinate am Minimum des Potentials.

verwendet (vgl. Abbildung IV.13). Die Größe D ist die Tiefe des Morse-Potentialtopfes, und a ist eine positive Konstante, die die Steilheit der Potentialwände kontrolliert.

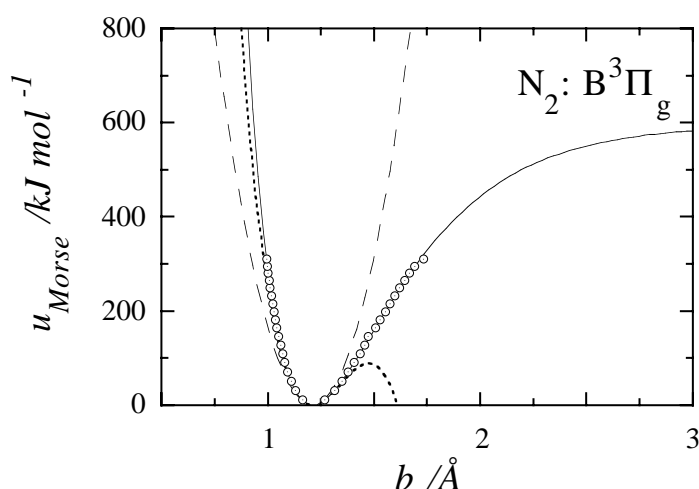


Abbildung IV.13 Das Morse-Potential (durchgezogene Linie) am Beispiel des Stickstoffmoleküls für den angegebenen elektronischen Zustand. Man beachte, dass das Morse-Potential bei $b = 0$ nicht divergiert, sondern endlich ist. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung an das spektroskopisch ermittelte Potential (Symbole) [72]. Die übrigen Linien repräsentieren die harmonische (gestrichelte Linie) bzw. kubische (gepunktete Linie) Entwicklung des Morse-Potentials am Minimum. Man beachte, dass der Wert für D , der sich aus dem Fit an die Symbole ergibt, wobei alle drei Parameter des Morse-Potentials gleichzeitig angepaßt werden, um ca. 25% zu groß ist im Vergleich zum experimentellen Wert.

Valenzwinkelpotentiale - Die Valenzwinkelpotentiale modellieren den Potentialbeitrag der Deformation der Valenzwinkel (vgl. Abbildung IV.1). Am häufigsten ist die zu (IV.52) analoge Form

$$u^{\text{Valenzwinkel}}(\phi) = \sum_{n=2}^p \frac{K_n^\phi}{n} (\phi - \phi_o)^n \quad (\text{IV.54})$$

Auch hier gilt bei großen Systemen gewöhnlich $p = 2$. Weitere spezielle Formen, denen man begegnet, sind

$$u^{\text{Valenzwinkel}}(\phi) = \frac{K^\phi}{2} (\cos \phi - \cos \phi_o)^2 \quad (\text{IV.55})$$

z.B. im DREIDING-Kraftfeld [64] oder

$$u^{\text{Valenzwinkel}}(\phi) = K \phi \sum_{n=0}^p c_n \cos(n\phi) \quad (\text{IV.56})$$

im Universal Force Field (UFF) [73]. Die Fourier-Koeffizienten c_n müssen dabei so gewählt werden, dass sie u.a. ein Minimum bei ϕ_0 produzieren.

Torsionspotentiale - Die durchgezogene Linie in Abbildung IV.14 zeigt die gesamte potentielle Energie U_{pot} des Ethanmoleküls als Funktion des Dreh- bzw. Torsionswinkels³⁴ um die C-C-Bindung. Diese Energie hat in dem verwendeten Modell die zwei Beiträge U^{1-4vdW} und u^{Torsion} . Alle anderen Beiträge sind in diesem Fall vernachlässigbar klein. U^{1-4vdW} ist die nichtbindende Wechselwirkung zwischen Wasserstoffpaaren an verschiedenen Kohlenstoffatomen. Diese Wasserstoffe sind jeweils durch drei kovalente Bindungen voneinander getrennt. Solche nichtbindenden Wechselwirkungen nennt man 1-4- Wechselwirkungen. Die 1-4-Wechselwirkungen bilden in der Regel definitionsgemäß die "Grenze" zwischen den

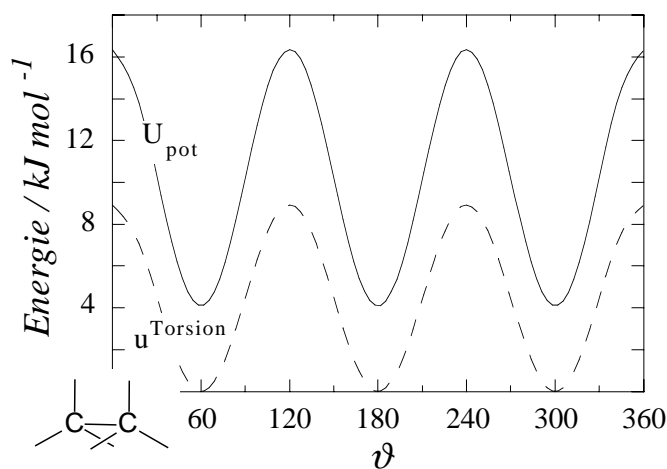


Abbildung IV.14 Die potentielle Energie des Ethanmoleküls als Funktion des Dreh- bzw. Torsionswinkels ϑ um die C-C-Bindung in Grad berechnet mit dem MM2-Kraftfeld [74] des Programms [75]. Für die Gesamtenergie gilt $U_{\text{pot}} = U^{1-4vdW} + u^{\text{Torsion}}$, wobei U^{1-4vdW} die 1-4-van der Waals-Energie der Wasserstoffatome ist, und u^{Torsion} ist die Torsionsenergie (bzw. das Torsionspotential). Der Sketch unten links zeigt die Konformation für $\vartheta = 0$.

³⁴ In der englischsprachigen Literatur nennt man den Torsionswinkel *torsion angle* oder auch *dihedral angle*.

bindenden und den nichtbindenden Wechselwirkungen (vgl. oben). Das bedeutet, dass die innermolekularen Wechselwirkungen von Molekülen wie Wasser oder Methan, in denen es noch keine 1-4-Wechselwirkungen gibt, in der Regel durch ein reines Valenzkraftfeld modelliert werden (vgl. Anwendungsbeispiel V.3). Erst wenn 1-4-Wechselwirkungen möglich sind, wie beim Ethan, kommen die nichtbindenden Wechselwirkungen zur Beschreibung der innermolekularen Wechselwirkungen hinzu.

Wir haben diesen Punkt hier so detailliert ausgeführt, da gerade im Fall des Torsionspotentials die 1-4-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle spielen. Wie wir in Abbildung IV.14 sehen, trägt das "intrinsische" Torsionspotential nur einen "Korrekturanteil" $u^{Torsion}$ zur ϑ -Abhängigkeit der Gesamtenergie bei. Eine häufige Form des intrinsischen³⁵ Torsionspotentials ist

$$u^{Torsion}(\vartheta) = \sum_{n=1}^p \frac{K_n \vartheta}{2} [1 + \cos(m_n \vartheta + \gamma_n)] \quad (\text{IV.57})$$

Dabei ist m_n die Multiplizität der Minima der cos-Funktion zwischen 0 und 2π , und γ_n ist ein Phasenwinkel. Der Torsionswinkel ϑ ist der Winkel zwischen den beiden Ebenen, die durch die Bindungen ij und jk einerseits sowie jk und kl andererseits definiert werden, wobei i , j , k und l vier sukzessiv kovalent gebundene Atome bezeichnen (vgl. Abbildung IV.16a)³⁶. Für das MM2-Kraftfeld, das wir in Abbildung IV.14 benutzt haben, gilt $p = 3$, $m_n = n$, und $\gamma_1 = \gamma_3 = 0$ sowie $\gamma_2 = \pi$ (vgl. [74]). Eine weitere Form des Torsionspotentials ist

$$u^{Torsion}(\vartheta) = \sum_{n=1}^p K_n \vartheta \cos^n \vartheta \quad (\text{IV.58})$$

Wichtig für die Qualität eines Torsionspotentials ist nicht nur die Umgebung des Minimums, wie sie in das Valenzkraftfeld (IV.33) eingeht, sondern auch die Barrierenhöhe bei der Rotation um die Bindung. Dies gilt insbesondere für die Simulation makromolekularer Konformationen (vgl. die Kapitel IX).

Wenn man die in Abbildung IV.14 gezeigten Kurven betrachtet, könnte man versucht sein, auf das Torsionspotential (IV.24) zu verzichten, und stattdessen die nichtbindenden 1-

³⁵ Nachdem klar ist, dass das intrinsische Torsionspotential nur einen Teil der Torsionsbarriere liefert, werden wir im folgenden den Zusatz intrinsisch weglassen.

³⁶ Man beachte, dass sich das Torsionspotential um eine Bindung aus mehreren $ijkl$ -Pfadern zusammensetzen kann. Im Falle des Ethan in Abbildung IV.14 sind es 3×3 Pfade, von denen jeder $1/9$ des gesamten Torsionspotentials $u^{Torsion}$ beiträgt.

4-Wechselwirkungen mit einem entsprechenden Faktor zu skalieren. Das AMBER-Kraftfeld [76,77] z.B. benutzt skalierte 1-4-Wechselwirkungen. Die Erfahrung zeigt jedoch (vgl. [38], Seite 32), dass ein Torsionspotential wie (IV.57) für eine zufriedenstellende Genauigkeit eines Kraftfeldes im allgemeinen unverzichtbar ist. Auch das eben genannte AMBER-Kraftfeld enthält zusätzlich zur Skalierung der 1-4-Wechselwirkungen den Torsionsbeitrag.

Ein etwas komplexeres Beispiel ist das Torsionspotential von n-Butan, das in Abbildung IV.15 dargestellt ist. Die durchgezogene Linie ist das C-C-C-C-Torsionspotential des MM3-Kraftfelds mit den Parametern aus Tabelle 1 in Referenz [68]. Das MM3-Torsionspotential hat die Form (IV.57) (vgl. auch Tabelle IV.3) mit den C-C-C-C-Parametern: $K_n^\vartheta = 0.774, 0.712, 2.177 \text{ kJmol}^{-1}$, $m_n = 1, 2, 3$, $\gamma_n = 0, \pi, 0$ für $n = 1, 2, 3 (= p)$. Man beachte wiederum, dass zur Beschreibung der gesamten C-C-Rotationsbarriere der Anteil der nichtbindenden Wechselwirkungen zwischen den Methylenwasserstoffen sowie den Atomen der beiden Methylgruppen berücksichtigt werden muss. Das zum Vergleich gestrichelt gezeichnete Ryckaert-Bellemans-Torsionspotential [78] hat die Form (IV.58) mit den Parametern: $K_n^\vartheta = 9.279, -12.156, -13.120, 3.06, 26.241, 31.495 \text{ kJmol}^{-1}$, $n = 1, \dots, 5 (= p)$. Dieses Torsionspotential ist designed für ein *united atom*-Modell des n-Butan. D.h., die Methylen- sowie die Methylgruppen werden als jeweils ein effektives Atom modelliert. Es beschreibt die gesamte (!) intramolekulare potentielle Energie (Es gibt in diesem Modell keine 1-4-Wechselwirkung.). Für die Bindungslänge bzw. den Bindungswinkel gelten die Werte

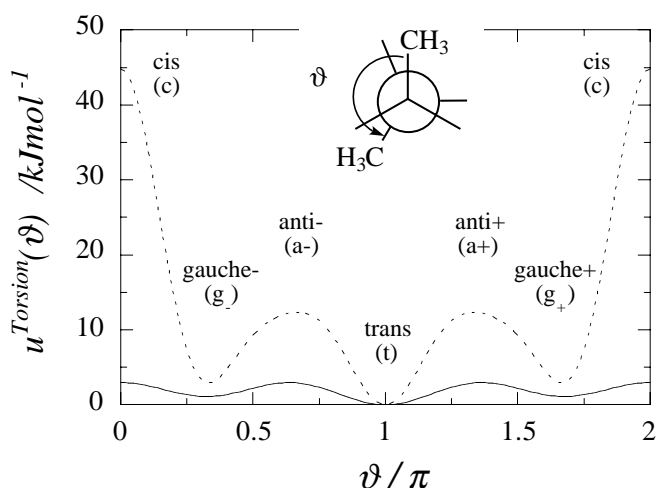


Abbildung IV.15 Das Torsionspotential von n-Butan für mittlere C-C-Bindung. Die hier benutzte Definition des Torsionswinkels ϑ verdeutlicht die gezeigte Newman-Projektion der C-C-Bindung. Die durchgezogene Linie ist das MM3-Torsionspotential (*all atom*-Modell). Die gepunktete Linie zeigt das Ryckaert-Bellemans-Torsionspotential (*united atom*-Modell), das die gesamte intramolekulare potentielle Energie beschreibt.

1.53Å bzw. 109.5°. Intermolekulare Wechselwirkungen werden durch Lennard-Jones-Wechselwirkungen der *united atom*-Kohlenstoffe beschrieben. Dabei gilt $\sigma = 3.92\text{Å}$ und $\epsilon/k_B = 84K$.

Ein wichtiger Spezialfall des Torsionspotentials sind die uneigentlichen Torsionen (engl.: *improper torsion* oder *inversion*; man spricht in diesem Zusammenhang auch oft von *out-of-plane-bending*). Der Energiebeitrag des aus-der-Ebene-verbiegen taucht häufig im Zusammenhang mit Doppelbindungen auf, bzw. wenn Moleküle aufgrund von sp^2 -Hybridisierung planare Gruppen mit trigonalem Zentrum enthalten, wie z.B. den Kohlenstoff oder den Stickstoff im Formamid (Abbildung IV.16b). Das "Herausheben" eines solchen Atoms aus der Ebene seiner Nachbaratome wird in der Regel durch ein harmonisches Potential

$$u^{u\text{-Torsion}}(\chi) = \frac{K\chi}{2}(\chi - \chi_o)^2 \quad (\text{IV.59})$$

kontrolliert. Die Definition von χ ist in Abbildung IV.16c illustriert. Alternative Formen von (IV.59) ersetzen $(\chi - \chi_o)$ durch die Höhe der Pyramide, die von den drei Bindungen aufgespannt wird, bzw. durch die Auslenkung des einen Atoms in Abbildung IV.16c aus der

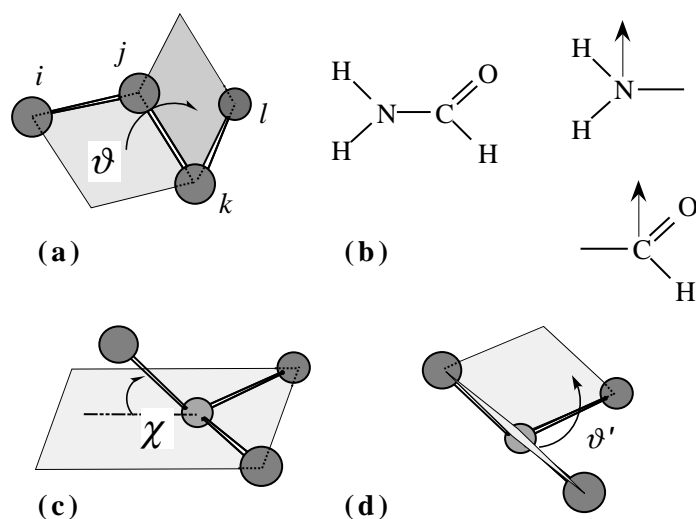


Abbildung IV.16 (a) Der eigentliche Torsionswinkel ϑ , wobei (in der Regel) $\vartheta = 0$ die *cis*-Stellung bezeichnet.; (b) Verbiegung der planaren trigonalen Zentren in Formamid (Pfeile); (c) *out-of-plane-bend* χ ; (d) *out-of-plane-bend* dargestellt durch den uneigentlichen Torsionswinkel ϑ' .

Ebene der drei anderen (z.B. im CHARMM-Kraftfeld). Es ist allerdings auch möglich, so wie im AMBER-Kraftfeld, die Potentialform (IV.57) beizubehalten, wenn man analog zum eigentlichen Torsionswinkel ϑ (vgl. Abbildung IV.16a) den uneigentlichen Torsionswinkel ϑ' definiert, wie es Abbildung IV.16d zeigt.

In der Praxis ist es oft notwendig, zwischen den Valenzkoordinaten und den kartesischen Koordinaten zu konvertieren (z.B. bei der Berechnung der Kraft auf ein Atom in einem Molekulardynamik-Programm). Für den Valenzwinkel ϕ_{ijk} zwischen den Bindungsvektoren \vec{r}_{ik} und \vec{r}_{jk} gilt

$$\cos \phi_{ijk} = \frac{\vec{r}_{ik} \cdot \vec{r}_{jk}}{r_{ik} r_{jk}} \quad (\text{IV.60})$$

und für den Torsionswinkel ϑ_{ijkl} (vgl. Abbildung IV.16) gilt dementsprechend

$$\cos \vartheta_{ijkl} = \vec{n}_{ijk} \cdot \vec{n}_{jkl} = \frac{\vec{r}_{ij} \times \vec{r}_{jk}}{|\vec{r}_{ij} \times \vec{r}_{jk}|} \cdot \frac{\vec{r}_{jk} \times \vec{r}_{kl}}{|\vec{r}_{jk} \times \vec{r}_{kl}|} \quad (\text{IV.61})$$

\vec{n}_{ijk} und \vec{n}_{jkl} sind Normaleneinheitsvektoren der durch \vec{r}_{ik} und \vec{r}_{jk} bzw. \vec{r}_{jk} und \vec{r}_{kl} aufgespannten Ebenen.

Kreuzterme im Valenzpotential - In manchen Fällen erachten es die Designer von Kraftfeldern als notwendig, die Kreuzterme zu berücksichtigen, die bei der Taylor-Entwicklung der molekularen potentiellen Energie in den internen Koordinaten auftreten. Diese Terme beschreiben die Kopplungen zwischen den Valenzkoordinaten b , ϕ und ϑ wie es die Skizzen in Abbildung IV.17 zeigen. Kreuzterme sind z.B. für die exakte Beschreibung molekularer

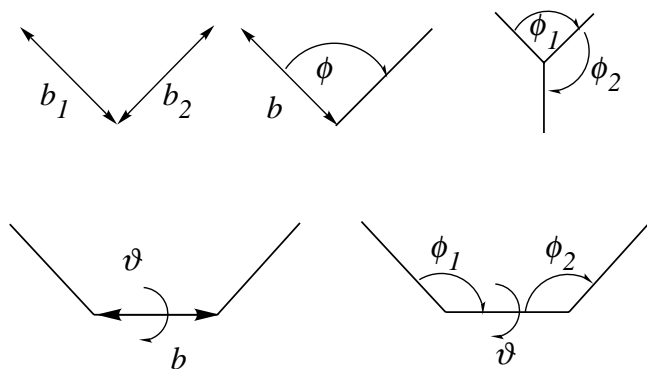


Abbildung IV.17 Schematische Darstellung der häufigsten Kreuzterme.

Schwingungsfrequenzen wichtig (vgl. Anwendungsbeispiel V.3), und man spricht in diesem Zusammenhang von spektroskopischen Kraftfeldern ³⁷. Aber auch die Verbesserung der strukturellen Beschreibung kann durch Kreuzterme erreicht werden. In welchen Systemen Kreuzterme wichtig sind ist in [79] und den darin angegebenen Referenzen diskutiert. Hier wollen wir lediglich die funktionale Form der häufigsten Kreuzterme angeben.

Der Bindung-Bindung-Kreuzterm oben links in Abbildung IV.17 hätte beispielsweise die Form

$$u^{\text{Bindung-Bindung}}(b_1, b_2) = \frac{K^{b_1 b_2}}{2} (b_1 - b_{o1})(b_2 - b_{o2}) \quad (\text{IV.62})$$

Das MM2-Kraftfeld bzw. seine Erweiterung, das MM3-Kraftfeld [68], enthalten die folgenden Bindung-Valenzwinkel- und Valenzwinkel-Valenzwinkel-Terme

$$u^{\text{Bindung-Valenzwinkel}}(b_1, b_2, \phi) = \frac{K^{b_1 b_2 \phi}}{2} [(b_1 - b_{o1}) + (b_2 - b_{o2})](\phi - \phi_o) \quad (\text{IV.63})$$

bzw.

$$u^{\text{Valenzwinkel-Valenzwinkel}}(\phi_1, \phi_2) = \frac{K^{\phi_1 \phi_2}}{2} (\phi_1 - \phi_{o1})(\phi_2 - \phi_{o2}) \quad (\text{IV.64})$$

wobei ϕ der Winkel zwischen b_1 und b_2 ist bzw. die Winkel ϕ_1 und ϕ_2 am gleichen Atom zentriert sind (vgl. Abbildung IV.17). Eine Bindungs-Torsions-Kopplung wird durch

$$u^{\text{Bindung-Torsion}}(b, \vartheta) = \frac{K^{b\vartheta}}{2} (b - b_o)(1 + \cos(m\vartheta)) \quad (\text{IV.65})$$

beschrieben. Weitere Kopplungsterme zwischen b , ϕ und ϑ sind möglich, aber wir wollen hier abschließend nur noch die Urey-Bradley-Form

³⁷ Dies bedeutet jedoch nicht, dass jedes Kraftfeld, das irgendeine Kreuzterme berücksichtigt, zur exakten Beschreibung molekularer Schwingungsfrequenzen geeignet ist. MM2 beispielsweise berücksichtigt einige Kreuzterme, ist aber im Gegensatz zu MM3 nicht für die exakte Beschreibung von Schwingungsfrequenzen designed bzw. parametrisiert. Daher sollte jeder, der mit Hilfe eines Kraftfeldprogramms die Schwingungsfrequenzen eines molekularen Systems berechnen will, vorab prüfen, ob das Kraftfeld entsprechend designed und parametrisiert (vgl. Kapitel V) worden ist.

$${}^u{}^{UB\text{-Valenzwinkel}}(\phi_{ijk}) = \frac{K^{\phi_{ijk}}}{2} (\phi_{ijk} - \phi_{oijk})^2 + K'(r_{ik} - r_{oik})^2 + K''(r_{ik} - r_{oik}) \quad (\text{IV.66})$$

angeben, wobei hier r_{ik} der dem Winkel ϕ_{ijk} gegenüberliegende Abstand der Atome i und k ist. Das Urey-Bradley-Kraftfeld ist ein frühes spektroskopisches Kraftfeld, in dem zusätzlich zu den reinen Valenztermen sterische Effekte durch 1-3-Wechselwirkungen wie in (IV.66) berücksichtigt sind [38].

Ob oder nicht Kreuzterme sinnvoll sind, ist nicht zuletzt mit der Frage verbunden, ob die angestrebte Genauigkeit den Rechenaufwand unverhältnismäßig vergrößert. Simulationen der Struktur und (Ketten-)Dynamik von Polymerschmelzen beispielsweise vermeiden komplizierte Kraftfeldterme, da diese die gesuchten Eigenschaften in der Regel nicht signifikant beeinflussen und andererseits die schon erheblichen Simulationszeiten drastisch verlängern (vgl. Kapitel IX).

Die nachfolgende Tabelle IV.3 fasst die funktionale Form des Valenzpotentials für die drei kommerziellen Kraftfelder aus Tabelle IV.2 zusammen. Sowohl AMBER als auch DREIDING sind Kraftfelder für große Systeme und verzichten auf Kreuzterme, während MM2/MM3 zur Berechnung kleinerer Systeme mit größerer Genauigkeit ausgelegt ist und Kreuzterme berücksichtigt ³⁸.

³⁸ Ein weiterer nicht zu unterschätzender Aspekt ist folgender. Zusätzliche Kraftfeldterme erfordern immer zusätzliche Parameter. Oft jedoch sind diese ausgerechnet für das interessierende System nicht vorhanden!

$$\begin{aligned}
U_{\text{Valenz}} &= \\
&= \sum_{\langle ij \rangle} \frac{K_{ij}^b}{2} (b_{ij} - b_{oij})^2 + \sum_{\langle ijk \rangle} \frac{K_{ijk}^\phi}{2} (\phi_{ijk} - \phi_{oijk})^2 + \sum_{\langle ijkl \rangle} \frac{K_{ijkl}^\vartheta}{2} \left[1 + \cos(m_{ijkl} \vartheta_{ijkl} - \gamma_{ijkl}) \right] \\
&\quad \text{(AMBER95)} \\
&= \sum_{\langle ij \rangle} \frac{K_{ij}^b}{2} (b_{ij} - b_{oij})^2 + \sum_{\langle ijk \rangle} \frac{K_{ijk}^\phi}{2} (\cos \phi_{ijk} - \cos \phi_{oijk})^2 + \\
&\quad \sum_{\langle ijkl \rangle} \frac{K_{ijkl}^\vartheta}{2} \left[1 - \cos(m_{ijkl} (\vartheta_{ijkl} - \vartheta_{oijkl})) \right] + \sum_{\langle u\text{-Torsion} \rangle} \frac{K^\chi}{2} (\cos \chi - \cos \chi_o)^2 \\
&\quad \text{(DREIDING)} \\
&= \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{n=2}^4 \frac{K_{ij,n}^b}{n} (b_{ij} - b_{oij})^n + \sum_{\langle ijk \rangle} \sum_{n=2}^6 \frac{K_{ijk,n}^\phi}{n} (\phi_{ijk} - \phi_{oijk})^n + \\
&\quad \sum_{\langle ijkl \rangle} \sum_{n=1}^3 \frac{K_{ijkl,n}^\vartheta}{2} \left[1 - (-1)^n \cos(n \vartheta_{ijkl}) \right] + \sum_{\langle ijk \rangle} \frac{K_{ijk}^{bb\phi}}{2} \left[(b_{ij} - b_{oij}) + (b_{jk} - b_{ojk}) \right] (\phi_{ijk} - \phi_{oijk}) + \\
&\quad \sum_{\langle \phi\phi' \rangle} \frac{K^{\phi\phi'}}{2} (\phi - \phi_o)(\phi' - \phi'_o) + \sum_{\langle b\vartheta \rangle} \frac{K^{b\vartheta}}{2} (b - b_o) [1 + \cos(3\vartheta)] \\
&\quad \text{(MM3)}
\end{aligned}$$

Tabelle IV.3 Die bindenden Wechselwirkungen in den drei Kraftfeldern aus Tabelle IV.2.

Die Summen laufen über die jeweiligen 2er-, 3er und 4er-Atomgruppen. Spezielle Anmerkungen: (AMBER95) Die uneigentlichen Torsionen sind in den normalen Torsions-term integriert. In einigen Fällen benutzt die neu parametrisierte Form von AMBER auch mehrere Fourier-Terme zur Darstellung des Torsionspotentials - ähnlich wie MM3; (DREIDING) Alternativ zum harmonischen Bindungspotential kann man auch das Morse-Potential wählen. Für $\sim 180^\circ$ -Bindungswinkel wird $K_{ijk}^\phi (1 + \cos \phi_{ijk})$ als Valenzwinkelpotential benutzt. Für Systeme mit ebener Gleichgewichtsgeometrie ($\chi_o = 0^\circ$) wird $K^\chi (1 - \cos \chi)$ als u-Torsionspotential benutzt; (MM3) In Vergleich zu MM2 sind z.B. die Bindung-Torsion- und Winkel-Winkel-Kreuzterme hinzugekommen. Außerdem ist MM3 im Gegensatz zu MM2 für die Berechnung von Schwingungsfrequenzen parametrisiert (in MM4 für Kohlenwasserstoffe weiter verbessert).

Die nachfolgende Tabelle IV.4 gibt einen Überblick über einige ausgewählte Kraftfelder ³⁹.

³⁹ Einen wesentlich ausführlicheren Überblick gibt Kapitel 5 in Referenz [80].

Kraftfeld	Typ	parametrisiert für	Bemerkungen	Referenzen
AMBER	einfach diagonales VK + (12-6-1) nb + (10-12) H-Brücken	Nukleinsäuren und Proteine	skalierte 1-4 WW; Partialladungen via ESP Fit (STO-3G)	[76,77]
AMBER95	wie AMBER; kein H-Brückenterm	Nukleinsäuren und Proteine sowie organische Moleküle	skalierte 1-4 WW; beinhaltet AMBER/ OPLS Parameter; Partialladungen via RESP Fit (6-31G*)	[66] (AMBER Parameter via ftp.amber. ucsf.edu)
CFF91 CFF93	nichtdiagonales VK + (9-6-1) nb	Alkylgruppe, Alkane, Polycarbonate, Silizium und Zeolite	viele höhere Korrekturterme; Parameter basieren hauptsächlich auf <i>ab-initio</i> Rechnungen	[81] [82-84]
CHARMM	einfach diagonales VK + (12-6-1 oder exp-6-1) nb + (10-12) anisotroper H-Brückenterm	Nukleinsäuren, Proteine und prothetische Gruppen	optionale spezielle elektrostatische WW-terme; ST2 Wasser-Wasser WW; Partialladungen via empirischer Anpassung an QM-Rechnungen	[65,85]
CVFF	nichtdiagonales VK + (12-6-1) nb	Aminosäuren, Wasser und verschiedene funktionelle Gruppen	Morse-Bindungsterm	[86,81]
Dreiding	diagonales VK + (12-6-1 oder exp-6-1) nb + (10-12) anisotroper H-Brückenterm	Organische, biologische und anorganische Hauptgruppen- moleküle	generisches KF; unterschiedliche Potentialfunktionen wählbar; minimaler Satz von Atomtypen; Partialladungen via empirischer Methoden	[64]
ECEPP ECEPP/2 ECEPP/3	diagonale Torsions- WW + (12-6-1) nb + (10-12) H- Brückenterm	Peptide und Proteine	CNDO Partial- ladungen und $\epsilon_r=2$	[87,88]/ [89,90]
ESFF	diagonales VK + (9-6-1) nb	organische und organometallische Verbindungen (in der Entwicklung)	Morse-Bindungsterm; minimaler Satz von Atomtypen; auf Regeln basierende KF-Parameter	[81]
GROMOS	einfach diagonales VK + (12-6-1) nb	biomolekulare Systeme	unabhängige 1-4 nb WW; empirische Partialladungen	[91-93] (siehe auch [94])
MM2 MM3 MM4	nichtdiagonales VK + (exp-6-Bindungsdi- pol) nb	Kohlenwasserstoffe bzw. organische Moleküle	<i>state of the art</i> - Potentialfunktion für kleine Systeme; schließt Monopol- Monopol- und Monopol-Dipol-WW ein	[74,95] [67-69] [96-100]

MMFF94	nichtdiagonales VK + (gepufferte 14-7-1) nb WW	organische bzw. bioorganische Moleküle	primär für Molekulare Dynamik geeignet; Parametrisierung unter starker Verwendung von QM Strukturen	[101-105] Parameter via [106]
MMP2	wie MM2	wie MM2	einschließlich π -Sy- stem-Quanten-mecha- nik zur Bestimmung von Bindungslängen und Kraftkonstanten im konjugierten Teil eines Moleküls	[107]
OPLS /AMBER	wie AMBER; kein H-Brückenterm	Proteine in wässriger Lösung	skalierte 1-4 WW; optimierte wässrige Lösungen für TIP4P, TIP3P und SPC Wassermodelle	[108]
PIMM	einfach diagonales VK + (exp-6(modifiziert)-1) nb; spezielle Ergänzungen	organische Moleküle	kleiner Satz von Atomtypen; einschließlich Pople- Pariser-Parr π -SCF Quantenmechanik für konjugierte Systeme und Marsili-Gasteiger Partiellladungen	[109,110]
Tripes /SYBYL	einfach diagonales VK + (12-6-1) nb	organische Moleküle	minimaler Satz von Atomtypen	[111]
UFF	diagonales VK + (12-6-1) nb	volles Perioden- system	minimaler Satz von Atomtypen; KF-Parameter aus Regeln basierend auf dem Element, seiner Hybridisierung und Konnektivität; Erweiterung von DREIDING	[112,73,113, 114]

Tabelle IV.4 Einige empirischen Kraftfelder im Überblick ⁴⁰. Abkürzungen: VK-Valenzkraftfeld; nb-nichtbindend; WW-Wechselwirkung; KF-Kraftfeld; (R)ESP-(Restrained) ElectroStatic Potential; AMBER-Assisted Model Building with Energy Refinement; CFF-Consistent Force Field (Inzwischen gibt es Weiterentwicklungen speziell für die Polymermodellierung: P(olymer)CFF)); CHARMM-Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics; ST2 (siehe Anhang IV.A); CVFF-Consistent Valence Force Field; ECEPP-Empirical Conformational Energy Program for Peptides; ESFF-Extensible Systematic Force field; GROMOS-GROningen MOlecular Simulation; MM-Molecular Mechanics; MMFF-Merck Molecular Force Field; MMP-Molecular Mechanics Program; OPLS-Optimized Potentials for Liquid Simulations; PIMM- π -Molecular Mechanics; UFF-Universal Force Field; STO-3G, 6-31G*, CNDO (siehe Kapitel V).

⁴⁰ Detaillierte Vergleiche zwischen Kraftfeldern sind schwierig. Einiges an vergleichender Diskussion inklusive Referenzen zu fünf der hier aufgeführten Kraftfelder findet man jedoch in Referenz [66]. Weitere Referenzen sind [115] bzw. [116] (siehe auch Kapitel 5 in [80]).

Anwendungsbeispiel**AMBER Kraftfeld** ⁴¹**IV.2:**

Zwar redet man häufig von Kraftfeldern, konkret angegeben aber werden oft nur die Ausdrücke für die gesamte potentielle Energie des Systems. Am Beispiel der potentiellen Energieausdrücke aus den Tabellen IV.2 und IV.3 sollen hier die tatsächlichen Kraftfeldterme für das einfache AMBER-Kraftfeld hergeleitet werden.

Offensichtlich setzt sich die Kraft \vec{F}_i auf ein Atom i aus den folgenden Beiträgen zusammen

$$\vec{F}_i = \vec{F}_i^b + \vec{F}_i^\phi + \vec{F}_i^\theta + \vec{F}_i^{12-6-1} \quad (\text{IV.67})$$

Die ersten drei Beiträge stammen von den Bindungen, Valenzwinkeln sowie Torsionswinkeln an denen i beteiligt ist. Der letzte Beitrag fasst die nichtbindenden Lennard-Jones- und Coulomb-Kräfte zusammen.

Bindungskräfte \vec{F}_i^b : \vec{F}_i^b ist die Summe über alle Bindungen, an denen i beteiligt ist. Der Beitrag einer einzelnen Bindung ij erhalten wir aus $\delta u_{ij}^{\text{Bindung}}$, der Änderung der potentiellen Energie als Funktion von $\delta \vec{r}_i$, der Verrückung von i ⁴²

$$\delta u_{ij}^{\text{Bindung}} = \delta \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i \frac{K_{ij}^b}{2} (b_{ij} - b_{oij})^2 = K_{ij}^b (b_{ij} - b_{oij}) \delta \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i b_{ij} \quad (\text{IV.68})$$

Dabei ist $\vec{f}_i^b = -\vec{\nabla}_i \frac{1}{2} K_{ij}^b (b_{ij} - b_{oij})^2$ die gesuchte Kraft auf Atom i ausgeübt durch Atom j . Mit $\delta \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i b_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \vec{r}_{ij} (\delta \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i) \vec{r}_{ij} = \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \cdot \delta \vec{r}_i$ ($b_{ij} \equiv r_{ij} = \sqrt{\vec{r}_{ij}^2}$) folgt sofort

$$\vec{f}_i^b = -K_{ij}^b (b_{ij} - b_{oij}) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \quad (\text{IV.69})$$

⁴¹ siehe auch W.F. van Gunsteren "Molecular dynamics and stochastic dynamics simulation: A primer" in [117].

⁴² Man beachte, dass die Taylorentwicklung einer Funktion $g(\vec{r})$ durch $g(\vec{r} + \delta \vec{r}) = g(\vec{r}) + (\delta \vec{r} \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}})g(\vec{r}) + \dots$ gegeben ist.

Natürlich gilt entsprechend $\vec{f}_j^b = -\vec{f}_i^b$.

Valenzwinkelkräfte \vec{F}_i^ϕ : \vec{F}_i^ϕ ist die Summe über alle Valenzwinkel, an denen i beteiligt ist. Betrachten wieder einen einzelnen Valenzwinkel ijk -aufgespannt durch die Bindungsvektoren \vec{r}_{ik} und \vec{r}_{kj} - und die Kraft \vec{f}_i^ϕ auf Atom i hervorgerufen durch seine Verrückung $\delta\vec{r}_i$ relativ zu j und k . Es gilt

$$\delta u_{ijk}^{\text{Valenzwinkel}} = K_{ijk}^\phi (\phi_{ijk} - \phi_{oijk}) \delta\phi_{ijk} \quad (\text{IV.70})$$

sowie unter Ausnutzung von Gleichung (IV.60)

$$-\sin\phi_{ijk} \delta\phi_{ijk} = (\delta\vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i) \frac{\vec{r}_{ik} \cdot \vec{r}_{jk}}{r_{ik} r_{jk}} \quad (\text{IV.71})$$

Durch Anwendung der Quotientenregel auf der rechten Seite von (IV.71) und mit $\sin\phi_{ijk} = \sqrt{1 - \cos^2\phi_{ijk}}$ ($0 \leq \phi_{ijk} \leq \pi$) erhalten wir

$$\vec{f}_i^\phi = K_{ijk}^\phi (\phi_{ijk} - \phi_{oijk}) \frac{r_{ik}^2 \vec{r}_{jk} - (\vec{r}_{ik} \cdot \vec{r}_{jk}) \vec{r}_{ik}}{r_{ik}^2 \sqrt{r_{ik}^2 r_{jk}^2 - (\vec{r}_{ik} \cdot \vec{r}_{jk})^2}} \quad (\text{IV.72})$$

Mit Hilfe der beiden Regeln für Kreuzprodukte

$$(\vec{a} \times \vec{b})^2 = a^2 b^2 - (\vec{a} \cdot \vec{b})^2 \quad (\text{IV.73})$$

und

$$\vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b}(\vec{a} \cdot \vec{c}) - \vec{c}(\vec{a} \cdot \vec{b}) \quad (\text{IV.74})$$

("bac-cab"-Regel) können wir statt (IV.72) auch

$$\vec{f}_i^\phi = -K_{ijk}^\phi (\phi_{ijk} - \phi_{oijk}) \frac{\vec{r}_{ik} \times (\vec{r}_{ik} \times \vec{r}_{jk})}{r_{ik}^2 |\vec{r}_{ik} \times \vec{r}_{jk}|} \quad (\text{IV.75})$$

schreiben. Wie aber sehen die Kräfte \vec{f}_j^ϕ und \vec{f}_k^ϕ aus? \vec{f}_j^ϕ folgt direkt aus (IV.72) durch vertauschen von i und j in \dots . \vec{f}_k^ϕ erhalten wir anschließend aus der Gleichgewichtsbedingung $\vec{f}_i^\phi + \vec{f}_j^\phi + \vec{f}_k^\phi = 0$.

Torsionswinkelkräfte \vec{F}_i^ϑ : Die Vorgehensweise ist analog zu der für die Valenzwinkelbeiträge. Wir betrachten einen einzelnen Torsionswinkel definiert durch $ijkl$ (vgl. Abbildung IV.16) und die Kraft \vec{f}_i^ϕ auf Atom i hervorgerufen durch seine Verrückung relativ zu den anderen drei Atomen. Es gilt

$$\delta u_{ijkl}^{\text{Torsionswinkel}} = -\frac{K_{ijkl}^\vartheta}{2} m_{ijkl} \sin[m_{ijkl} \vartheta_{ijkl} - \gamma_{ijkl}] \delta \vartheta_{ijkl} \quad (\text{IV.76})$$

sowie unter Ausnutzung von Gleichung (IV.61)

$$-\sin \vartheta_{ijkl} \delta \vartheta_{ijkl} = \delta \vec{n}_{ijk} \cdot \vec{n}_{jkl} = (\delta \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i) \frac{\vec{r}_{ij} \times \vec{r}_{jk}}{|\vec{r}_{ij} \times \vec{r}_{jk}|} \cdot \vec{n}_{jkl} \quad (\text{IV.77})$$

Eine etwas längliche Umformung ⁴³ liefert das kompakte Resultat $\delta \vartheta_{ijkl} = \text{sign}(\vartheta_{ijkl}) \frac{r_{ij} \vec{n}_{ijk}}{|\vec{r}_{ij} \times \vec{r}_{jk}|} \cdot \delta \vec{r}_i$ und damit die Kraft

$$\vec{f}_i^\vartheta = \text{sign}(\vartheta_{ijkl}) \frac{K_{ijkl}^\vartheta}{2} m_{ijkl} \sin[m_{ijkl} \vartheta_{ijkl} - \gamma_{ijkl}] \frac{r_{jk} \vec{n}_{ijk}}{|\vec{r}_{ij} \times \vec{r}_{jk}|} \quad (\text{IV.78})$$

Durch direkten Vergleich mit (IV.78) erhält man

$$\vec{f}_i^\vartheta = -\text{sign}(\vartheta_{ijkl}) \frac{K_{ijkl}^\vartheta}{2} m_{ijkl} \sin[m_{ijkl} \vartheta_{ijkl} - \gamma_{ijkl}] \frac{r_{jk} \vec{n}_{jkl}}{|\vec{r}_{jk} \times \vec{r}_{kl}|} \quad (\text{IV.79})$$

⁴³ Hier einige Wegweiser: Mit Hilfe von $(\delta \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i) \frac{\vec{r}_{ij} \times \vec{r}_{jk}}{|\vec{r}_{ij} \times \vec{r}_{jk}|} = -\vec{r}_{jk} \times (\delta \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i) \frac{\vec{r}_{ij}}{|\vec{r}_{ij} \times \vec{r}_{jk}|}$, $(\delta \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i) \frac{\vec{r}_{ij}}{|\vec{r}_{ij} \times \vec{r}_{jk}|} = (\vec{n}_{ij} \times \vec{n}_{ijk}) \cdot \delta \vec{r}_i$ und der Regel $\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b} \cdot (\vec{c} \times \vec{a})$ erhält man $\sin \vartheta_{ijkl} \delta \vartheta_{ijkl} = \frac{1}{|\vec{r}_{ij} \times \vec{r}_{jk}|} \left\{ \vec{n}_{jkl} \times \vec{r}_{jk} - (\vec{n}_{ijk} \cdot \vec{n}_{jkl}) (\vec{n}_{ijk} \times \vec{r}_{jk}) \right\} \cdot \delta \vec{r}_i$. Dieser Ausdruck lässt sich durch das Einschieben der Identität $1 = \vec{n}_{ijk} \cdot \vec{n}_{ijk}$ vor dem ersten Kreuzprodukt, der zweimaligen Anwendung der "bac-cab"-Regel sowie mit Hilfe von $\sin \vartheta_{ijkl} = \text{sign}(\vartheta_{ijkl}) \frac{|\vec{n}_{ijk} \times \vec{n}_{jkl}|}{|\vec{r}_{ij} \times \vec{r}_{jk}|}$ in die angegebene Gleichung für $\delta \vartheta_{ijkl}$ umwandeln. Dabei muss man noch erkennen, dass $(\vec{n}_{jkl} \times \vec{n}_{ijk}) \frac{1}{|\vec{n}_{ijk} \times \vec{n}_{jkl}|}$ ein Einheitsvektor in Richtung von $-\vec{r}_{jk}$ ist.

Darauf aufbauend ergibt sich

$$\vec{f}_j^\vartheta = \frac{K_{ijkl}^\vartheta}{2} m_{ijkl} \sin[m_{ijkl} \vartheta_{ijkl} - \gamma_{ijkl}] \left\{ \left(-1 + \frac{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{jk}}{r_{jk}^2} \right) \frac{\delta \vartheta}{\delta \vec{r}_i} - \frac{\vec{r}_{jk} \cdot \vec{r}_{kl}}{r_{jk}^2} \frac{\delta \vartheta}{\delta \vec{r}_l} \right\} \quad (\text{IV.80})$$

und durch vertauschen von i mit l sowie k mit j

$$\vec{f}_k^\vartheta = \frac{K_{ijkl}^\vartheta}{2} m_{ijkl} \sin[m_{ijkl} \vartheta_{ijkl} - \gamma_{ijkl}] \left\{ \left(-1 + \frac{\vec{r}_{kl} \cdot \vec{r}_{jk}}{r_{jk}^2} \right) \frac{\delta \vartheta}{\delta \vec{r}_l} - \frac{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{jk}}{r_{jk}^2} \frac{\delta \vartheta}{\delta \vec{r}_i} \right\} \quad (\text{IV.81})$$

wobei $\frac{\delta \vartheta}{\delta \vec{r}_i} \equiv \text{sign}(\vartheta_{ijkl}) \frac{r_{jk} \vec{n}_{ijk}}{|\vec{r}_{ij} \times \vec{r}_{jk}|}$ und $\frac{\delta \vartheta}{\delta \vec{r}_l} \equiv -\text{sign}(\vartheta_{ijkl}) \frac{r_{jk} \vec{n}_{jkl}}{|\vec{r}_{jk} \times \vec{r}_{kl}|}$ ist.

Nichtbindende Paarwechselwirkungen \vec{F}_i^{12-6-1} : Analog zum Fall der Bindungen erhalten wir den Beitrag eines Paares aus

$$\delta u_{ij}^{12-6-1} = \left(-12 \frac{C_{12,ij}}{r_{ij}^{13}} + 6 \frac{C_{6,ij}}{r_{ij}^7} - \frac{q_i q_j}{\epsilon_r r_{ij}^2} \right) \delta \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_i r_{ij} \quad (\text{IV.82})$$

D.h., die Kraft auf Atom i durch Atom j ist

$$\vec{f}_i^{12-6-1} = \left(12 \frac{C_{12,ij}}{r_{ij}^{13}} - 6 \frac{C_{6,ij}}{r_{ij}^7} + \frac{q_i q_j}{\epsilon_r r_{ij}^2} \right) \vec{r}_{ij} \quad (\text{IV.83})$$

bzw. $\vec{f}_j^{12-6-1} = -\vec{f}_i^{12-6-1}$.

IV.e) Wechselwirkung von Molekülen mit Festkörperoberflächen

In diesem Abschnitt wollen wir verschiedene Modellpotentiale betrachten, die benutzt werden, um die Wechselwirkung von Molekülen mit Festkörperoberflächen zu modellieren. Dabei gibt es zwei (Grenz-)Fälle - Physisorption und Chemisorption. Unter Physisorption versteht man die Wechselwirkung von Molekül und Oberfläche bzw. zwischen Adsorbat und Substrat aufgrund der gleichen Wechselwirkungskräfte, die wir oben unter der Kategorie der nichtbindenden Wechselwirkungen betrachtet haben. Ein Beispiel für Physisorption zeigt

Abbildung IV.18. Von Chemisorption wollen wir hier reden, wenn zwischen Molekül und Oberfläche kovalente Bindungen ausgebildet sind. Innerhalb der Kraftfeldmethodik können letztere zu einem gewissen Grad mit den bisher besprochenen Modellpotentialen dargestellt werden. Im folgenden wollen wir uns aber im wesentlichen auf den Fall der Physisorption beschränken ⁴⁴.

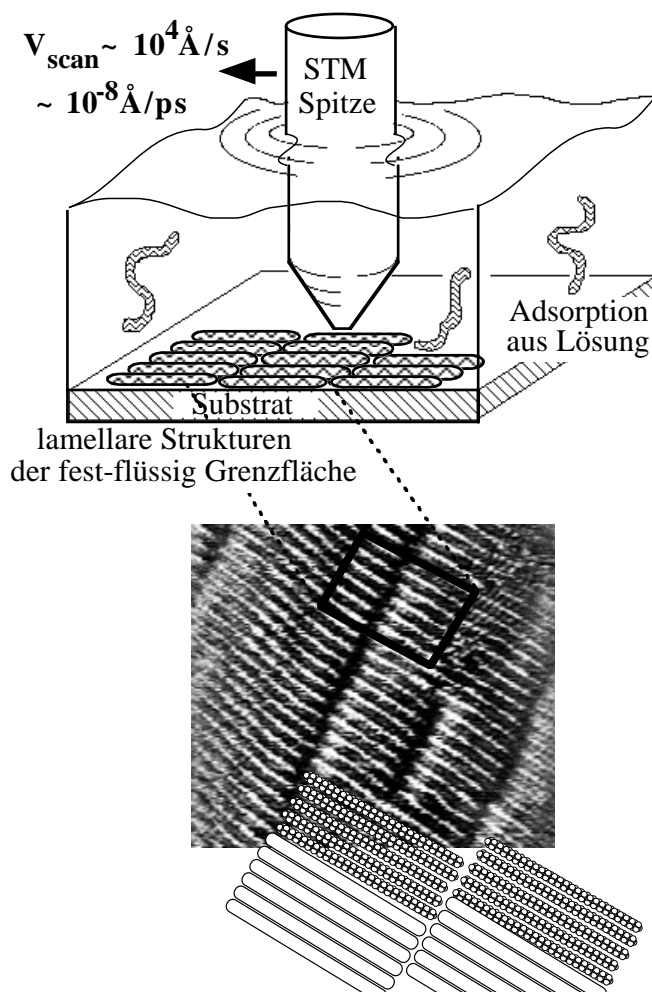


Abbildung IV.18 Oben: Skizze einer STM-Spitze (scanning tunneling microscope: Rastertunnelmikroskop) an einer flüssig-fest-Grenzfläche. Mitte: STM Aufnahme ⁴⁵ einer tatsächlichen Monolage kurzketziger Alkanen, die "der Länge nach" auf der Graphit Basalebene physisorbiert sind. v_{scan} war hier die Geschwindigkeit der STM-Spitze. Man erkennt Alkane zweier unterschiedlicher Längen ($C_{50}H_{102}$ und $C_{25}H_{52}$). Unten: Unterschiedlich verfeinerte Molekülmodelle.

⁴⁴ siehe auch [118] und die darin enthaltenen Referenzen.

⁴⁵ Die Aufnahme stammt von Dr. Lena Askadskaya [119].

Physisorption auf der Lennard-Jones-Oberfläche ohne Substratdynamik - Wir gehen dabei der Reihe nach von den in Abbildung IV.19 gezeigten Substratmodellen aus. Im Fall (I) wechselwirkt ein Adsorbatatom der Sorte α am Ort $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ mit den Atomen der Sorte β im Substrat, die keine wohldefinierten Positionen einnehmen, sondern gemäß einer

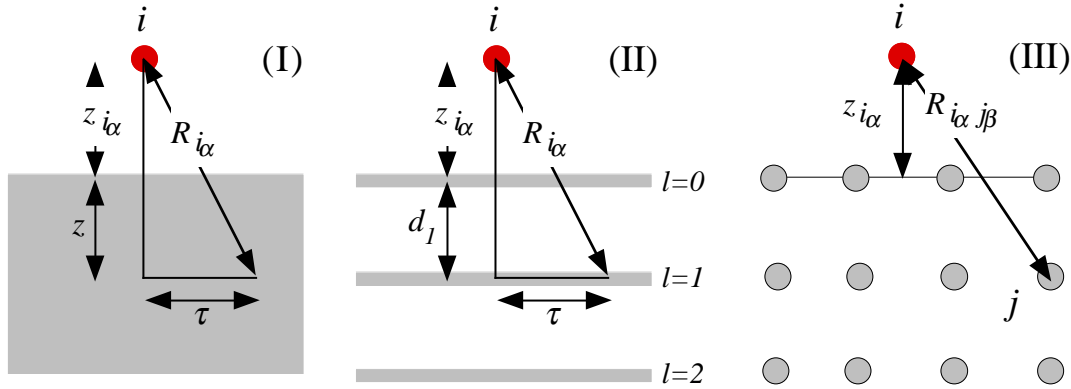


Abbildung IV.19 Ein Adsorbatatom i der Sorte α an der Oberfläche. (I) Kontinuierlich ausgeschmierte Substratome. (II) Entlang der Gitterebenen parallel zur Oberfläche ausgeschmierte Substratome. (III) Wechselwirkung mit den Substratomen an ihren Gitterplätzen.

gleichförmigen Anzahldichte n_β über das gesamte Substratvolumen, das das Substrat einnimmt, "ausgeschmiert" sind. Das Adsorptionspotential der Oberfläche für diesen Fall ist

$$u_S^{(9-3)}(z_{i\alpha}) = \sum_{\beta} n_{\beta} 2\pi \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} u_{LJ}(R_{i\alpha}; \varepsilon_{\alpha\beta}, \sigma_{\alpha\beta}) \tau d\tau dz \quad (\text{IV.84})$$

wobei $R_{i\alpha} = \sqrt{(z_{i\alpha} + z)^2 + \tau^2}$ ist (vgl. Abbildung IV.19 (I)). Die Summe über β erstreckt sich über alle unterschiedlichen Atomsorten des Substrates. Zur Integration benutzen wir hier Zylinderkoordinaten, wobei die Integration über den Winkel schon ausgeführt ist. Wenn wir das Lennard-Jones-Potential $u_{LJ}(R_{i\alpha}; \varepsilon_{\alpha\beta}, \sigma_{\alpha\beta})$ aus Gleichung (I.7) einsetzen, liefern uns die verbleibenden Integrationen

$$u_S^{(9-3)}(z_{i\alpha}) = \frac{2\pi}{3} \sum_{\beta} n_{\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta}^3 \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{z_{i\alpha}} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{z_{i\alpha}} \right)^3 \right] \quad (\text{IV.85})$$

Eine bessere Approximation ist das Modell (II). Dort sind die Substratome nur innerhalb der zur Oberfläche parallelen Gitterebenen ausgeschmiert. Das entsprechende Adsorptionspotential ist

$$u_S^{(10-4)}(z_{i_\alpha}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\beta} n'_{\beta_l} 2\pi \int_0^{\infty} u_{LJ}(R_{i_\alpha}; \varepsilon_{\alpha\beta}, \sigma_{\alpha\beta}) \tau d\tau \quad (\text{IV.86})$$

wobei sich die l -Summation über die Gitterebenen erstreckt, deren Abstand zur Oberfläche durch d_l gegeben ist, so dass $R_{i_\alpha} = \sqrt{(z_{i_\alpha} + d_l)^2 + \tau^2}$ gilt. Außerdem ist in diesem Fall n'_{β_l} die Anzahldichte der β -Atome in der l ten Gitterebene. Mit $u_{LJ}(R_{i_\alpha}; \varepsilon_{\alpha\beta}, \sigma_{\alpha\beta})$ aus (I.7) folgt

$$u_S^{(10-4)}(z_{i_\alpha}) = 2\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\beta} n'_{\beta_l} \varepsilon_{\alpha\beta} \sigma_{\alpha\beta}^2 \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{z_{i_\alpha} + d_l} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{z_{i_\alpha} + d_l} \right)^4 \right] \quad (\text{IV.87})$$

Schließlich haben wir noch im Fall (III) die Möglichkeit explizit über alle Atompaare i_α und j_β zu summieren, wobei j_β Substratome bezeichnet. Die explizite Summation ist dann notwendig, wenn es auf die Korrugation der Oberfläche ankommt. Die Korrugation ist die Welligkeit der Äquipotentialflächen der ansonsten ideal glatten Oberfläche aufgrund der diskreten Positionen der Substratome ⁴⁶. Wir folgen hier einer von Steele durchgeführten Fourier-Summation der Adsorbat-Substrat-Paarwechselwirkungen für Substrate mit kristallinen Gitterebenen parallel zur Oberfläche [120] (siehe auch [121]). Dazu entwickeln wir das Oberflächenpotential $u_S(z, \vec{\tau})$ als Fourier-Reihe in der Koordinate $\vec{\tau} = (x, y)$ parallel zur Oberfläche, d.h.,

$$u_S(z, \vec{\tau}) = \sum_{l=0}^{\infty} u_{S_l}(z + d_l, \vec{\tau}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{\vec{g}} \hat{u}_{S_l}(z + d_l, \vec{g}) \exp[i\vec{g} \cdot \vec{\tau}] \quad (\text{IV.88})$$

und

$$\hat{u}_{S_l}(z + d_l, \vec{g}) = \frac{1}{A_p} \int_{A_p} d^2 \tau u_{S_l}(z + d_l, \vec{\tau}) \exp[-i\vec{g} \cdot \vec{\tau}] \quad (\text{IV.89})$$

⁴⁶ Die Korrugation sollte nicht mit der Rauigkeit der Oberfläche verwechselt werden, die durch Stufen, Löcher, Terrassen und anderen Defekte an der Oberfläche hervorgerufen wird.

wobei A_p die Fläche der Einheitszellen der Gitterebenen ist. Bei dieser Berechnung nehmen wir an, dass alle Gitterebenen bis auf eine Translation \vec{t}_l parallel zur Oberfläche identisch sind⁴⁷. Jede Gitterebene wird durch die Gittervektoren $\vec{a} = h'\vec{a}_1 + k'\vec{a}_2$ beschrieben, wobei \vec{a}_1 und \vec{a}_2 die Einheitszelle aufspannen und ihre Koeffizienten ganze Zahlen sind. Die Größe \vec{g} repräsentiert die Gittervektoren des reziproken Gitters der durch \vec{a}_1 und \vec{a}_2 definierten realen Gitterebene. Analog zum realen Gitter gilt für das reziproke Gitter $\vec{g} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2$ und insbesondere $\vec{a} \cdot \vec{g} = 2\pi(h'h + k'k)$ ⁴⁸. Als nächstes schreiben wir für den Beitrag einer Gitterebene zum gesamten Oberflächenpotential

⁴⁷ Wären sie es nicht, so könnten wir dies im folgenden leicht durch einen zusätzlichen Ebenenindex l an den Größen A_p , \vec{a} und \vec{g} kennzeichnen, ohne die Rechnung prinzipiell zu verändern.

⁴⁸ Der Leser, dem der Zusammenhang zwischen Fourier-Transformation und reziprokem Gitter nicht recht klar ist, kann sich dies folgendermaßen verdeutlichen: Wir betrachten die Fourier-Reihendarstellung der Funktion $u(\tau)$ mit der Periode L in einer Dimension, d.h.,

$$u(\tau) = \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} \hat{u}_{\nu} \exp[i2\pi \nu \tau / L]$$

mit

$$\hat{u}_{\nu} = L^{-1} \int_0^L d\tau' u(\tau') \exp[-i2\pi \nu \tau' / L]$$

Um zu zeigen, dass diese Gleichungen sinnvoll sind, setzen wir die zweite Gleichung in die erste ein und erhalten

$$u(\tau) = L^{-1} \int_0^L d\tau' u(\tau') \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} \exp[i2\pi \nu (\tau - \tau') / L]$$

Die Summe unter dem Integral entspricht einer Überlagerung von Wellen, die sich fast überall auslöschen außer für $(\tau - \tau') / L = \text{ganze Zahl}$ (Streubedingung!). Mathematisch kann dies mit Hilfe der δ -Funktion formuliert werden, d.h.,

$$\sum_{\nu=-\infty}^{\infty} \exp[i2\pi \nu (\tau - \tau') / L] = \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} \delta((\tau - \tau') / L - \nu) = L \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} \delta(\tau - L\nu - \tau')$$

Diesen Zusammenhang kann man sich in etwa grafisch verdeutlichen, indem man die ersten Glieder der Summe über die Exponentialfunktion für $-n \leq \nu \leq n$, $n=1, 2, 3, \dots$ aufträgt (Eine empfehlenswerte Diskussion gibt das Buch von Hoskins [122]). Wenn wir die δ -Darstellung der Wellenüberlagerung in das obige Integral einsetzen, dann erhalten wir in dem Intervall $(0, L)$ nur einen Beitrag an der Stelle $\tau' = \tau$ - und zwar von dem $\nu=0$ -Term der Summe. D.h., wir haben auf der rechten Seite $u(\tau)$ zurückerhalten.

Als nächstes betrachten wir den Zusammenhang zum reziproken Gitter. Wir können die Streubedingung als $(\tau - \tau') \cdot g = 2\pi \cdot \text{ganze Zahl}$ schreiben. Wenn also die Differenz $\tau - \tau'$ gerade ein realer "Gittervektor" $a (=L \cdot \text{ganze Zahl})$ ist, dann gilt $ag = 2\pi \cdot \text{ganze Zahl}$, und $g = 2\pi / L \cdot \text{ganze Zahl}$ ist (definitionsgemäß) ein eindimensionaler reziproker "Gittervektor". Der entsprechende "Basisvektor" ist offensichtlich $g_1 = 2\pi / L$. Ganz analog erhält man in höheren Dimensionen $\vec{a} \cdot \vec{g} = 2\pi \cdot \text{ganze Zahl}$. In drei Dimensionen ist diese Bedingung erfüllt, wenn die reziproken Basisvektoren \vec{g}_i zu den realen Basisvektoren \vec{a}_i über $\vec{g}_1 = 2\pi(\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) / V$, $\vec{g}_2 = 2\pi(\vec{a}_3 \times \vec{a}_1) / V$ und $\vec{g}_3 = 2\pi(\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) / V$ in Beziehung stehen, wobei

$$u_{S_l}(z + d_l, \bar{\tau}) = \sum_{h', k'} \sum_{m_l} u_{LJ}(z + d_l, \bar{\tau} - \bar{a} - \bar{s}_{m_l}) \quad (\text{IV.90})$$

Die Doppelsumme über h', k' lässt den zweidimensionalen Gittervektor \bar{a} über alle Gitterpunkte bzw. Einheitszellen der l ten Ebene laufen. Von dort aus führt der zweidimensionale Vektor $\bar{s}_{m_l} = \bar{s}_{m_o} + \bar{t}_l$ zum m ten Atom in der Einheitszelle, wobei $\bar{t}_o = 0$ ist. Die Summe über m_l läuft dabei über alle Atome in der Einheitszelle, und der zusätzliche Index l soll uns nur an die Ebenenabhängigkeit von \bar{t}_l erinnern.

Wir können jetzt den "Rückweg antreten" und setzen (IV.90) in (IV.89) ein:

$$\begin{aligned} \hat{u}_{S_l}(z + d_l, \bar{g}) &= \frac{1}{A_p} \sum_{m_l} \sum_{h', k'} \int d^2 \tau u_{LJ}(z + d_l, \bar{\tau} - \bar{a} - \bar{s}_{m_l}) \exp[-i\bar{g} \cdot \bar{\tau}] \quad (\text{IV.91}) \\ &= \frac{1}{A_p} \sum_{m_l} \sum_{h', k'} \int d^2 \tau u_{LJ}(z + d_l, \bar{\tau}) \exp[-i\bar{g} \cdot (\bar{\tau} + \bar{a} + \bar{s}_{m_l})] \\ &= \frac{1}{A_p} \sum_{m_l} \exp[-i\bar{g} \cdot \bar{s}_{m_l}] \int_A d^2 \tau u_{LJ}(z + d_l, \bar{\tau}) \exp[-i\bar{g} \cdot \bar{\tau}] \\ &= \frac{2\pi}{A_p} \sum_{m_l} \exp[-i\bar{g} \cdot \bar{s}_{m_l}] \int_0^\infty d\tau \tau u_{LJ}(\sqrt{(z + d_l)^2 + \tau^2}) J_0(g\tau) \end{aligned}$$

Die zweite Gleichung haben wir durch eine einfache Variablentransformation erhalten. Bei der dritten Gleichung wurde ausgenutzt, dass $\exp[i\bar{a} \cdot \bar{g}] = 1$ gilt, und wir haben außerdem die Summe über die Einheitszellen mit in das Integral gezogen, das sich jetzt über die gesamte Oberfläche $A = \sum_{h', k'} A_p$ erstreckt. Wir können dies weiter vereinfachen, da das Lennard-Jones-Potential nicht von seinen beiden Argumenten separat, sondern von nur vom Abstand $\sqrt{(z + d_l)^2 + \tau^2}$ abhängt. Dadurch können wir, wie die vierte Gleichung zeigt, die Winkelintegration abtrennen, wobei $J_0(g\tau) = (2\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} d\varphi \exp[-ig\tau \cos \varphi]$ eine Bessel-Funktion ist [124].

Das Bisherige wäre auch gültig, wenn wir statt des Lennard-Jones-Potentials ein anderes radialsymmetrisches Paarpotential benutzt hätten (vgl. Anwendungsbeispiel IV.5). Bevor wir also das Lennard-Jones-Potential explizit einsetzen, wollen wir das Adsorptionspotential in seiner augenblicklichen Form angeben. Durch Einsetzen von (IV.91) in (IV.88) erhalten wir

$V = \bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)$ das Volumen der Einheitszelle ist. Aufgrund des Kreuzprodukts gilt nämlich $\bar{a}_i \cdot \bar{g}_j = 0$ für $i \neq j$ und ansonsten gilt $\bar{a}_i \cdot \bar{g}_i = 2\pi$ (vgl. auch Kapitel 2 in [123] oder Kapitel 5 in Ashcroft und Mermin [11]).

$$\begin{aligned}
u_S(z, \bar{\tau}) &= 2\pi n' \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^{\infty} d\tau \tau u_{LJ}(\sqrt{(z+d_l)^2 + \tau^2}) \\
&+ \frac{2\pi}{A_p} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{g>0} f_{g_l}(\bar{\tau}) \int_0^{\infty} d\tau \tau u_{LJ}(\sqrt{(z+d_l)^2 + \tau^2}) J_0(g\tau)
\end{aligned} \tag{IV.92}$$

mit

$$f_{g_l}(\bar{\tau}) = \sum_{\bar{g} \in g} \sum_{m_l} \exp[i\bar{g} \cdot (\bar{\tau} - \bar{s}_{m_l})] \tag{IV.93}$$

Der Ausdruck für $f_{g_l}(\bar{\tau})$ hängt von der Symmetrie der Einheitszelle der Gitterebene ab. Außerdem bedeutet $\bar{g} \in g$, dass sich die Summe über alle reziproken Gittervektoren mit dem gleichen Betrag g erstreckt. In (IV.92) haben wir den $g=0$ -Term herausgezogen. Dabei wurde ausgenutzt, dass $m_p = \sum_{m_l} 1$ gleich der Anzahl der Atome in der Einheitszelle der Gitterebene und somit $n' = m_p / A_p$ die Anzahldichte der Substratome in der Gitterebene ist. Offensichtlich entspricht dieser Term genau der Schichtenapproximation (IV.86) und hat ausintegriert für das Lennard-Jones-Potential die Form (IV.87)! Die $g > 0$ -Terme in (IV.92) beschreiben die Korrugation. Im Fall des Lennard-Jones-Potentials und für identische Gitterebenen erhalten wir also

$$\begin{aligned}
u_S(z, \bar{\tau}) &= u_S^{(10-4)}(z) + \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{g>0} f_{g_l}(\bar{\tau}) \frac{\pi \epsilon \sigma^2}{A_p} \\
&\left[\frac{1}{480} \left(\frac{\sigma^2 g}{z+d_l} \right)^5 K_5(g(z+d_l)) - \left(\frac{\sigma^2 g}{z+d_l} \right)^2 K_2(g(z+d_l)) \right]
\end{aligned} \tag{IV.94}$$

wobei die Integrale mit Hilfe einer Integraltafel [125] (Gleichung 6.565.4⁴⁹) ausgewertet wurden. Die $K_\nu(g(z+d_l))$ sind modifizierte Bessel-Funktionen [124], mit dem asymptotischen Verhalten

⁴⁹ $\int_0^{\infty} d\tau \tau [(z+d_l)^2 + \tau^2]^{-\nu-1} J_0(g\tau) = [1/\Gamma(\nu+1)][g/(2(z+d_l))]^\nu K_\nu((z+d_l)g)$ mit $(g > 0, z+d_l > 0, \nu > -3/4)$ Bemerkung: Im Fall der exponentiellen Abstoßung (vgl. (IV.4)) ergibt sich analog $\int_0^{\infty} d\tau \tau \exp[-c\sqrt{(z+d_l)^2 + \tau^2}] J_0(g\tau) = c(z+d_l)^3 (1+\lambda) \lambda^{-3} \exp[-\lambda]$ mit $\lambda^2 = (c^2 + g^2)(z+d_l)^2$.

$$K_\nu(z) = \begin{cases} \frac{\Gamma(\nu)}{2} \left(\frac{2}{z}\right)^\nu & \text{für } z \rightarrow 0 \text{ und } \nu > 0 \\ \sqrt{\frac{\pi}{2z}} \exp[-z] & \text{für } z \rightarrow \infty \end{cases} \quad (\text{IV.95})$$

wobei $\Gamma(\nu)$ die Gamma-Funktion ist ($\Gamma(5) = 4! = 24$ und $\Gamma(2) = 1! = 1$).

Das Adsorptionspotential (IV.94) erscheint auf den ersten Blick komplex. Allerdings werden wir im folgenden Anwendungsbeispiel sehen, dass in der Regel nur wenige Schichten zum $g = 0$ -Term beitragen. Die Korrugation ist häufig schon mit dem Beitrag der obersten Atomschicht ausreichend genau beschrieben, wobei gleichzeitig nur wenige reziproke Gitterschalen g signifikant beitragen.

Anwendungsbeispiel

IV.3:

Oberflächenpotential von Graphit

Graphit hat eine Schichtkristallstruktur wie sie Abbildung IV.20 (links) zeigt. Die Bindung der Schichten aneinander ist relativ schwach, verglichen mit der kovalenten Bindungsstruktur innerhalb der Schichten. Daher lässt sich Graphit leicht entlang dieser Schichten spalten. Die entstehende Oberfläche nennt man die Basalebene des Graphit. Als Illustration der Gleichung (IV.94) wollen wir das Oberflächenpotential von Graphit berechnen, das ein Atom verspürt, das an der Basalebene adsorbiert. Dies bedeutet im wesentlichen, dass wir einen expliziten Ausdruck für $f_{g_l}(\vec{\tau})$ aufschreiben müssen.

Dazu berechnen wir zunächst die reziproken Gittervektoren. Gemäß Abbildung IV.20 gilt

$$\vec{a}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = a \begin{pmatrix} 1/2 \\ \sqrt{3}/2 \end{pmatrix} \quad (\text{IV.96})$$

Um daraus \vec{g}_1 und \vec{g}_2 zu berechnen, verwenden wir die entsprechende Formel für dreidimensionale Gitter [7]

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{A_p} \vec{a}_2 \times \vec{e}_3 \quad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{A_p} \vec{e}_3 \times \vec{a}_1 \quad (\text{IV.97})$$

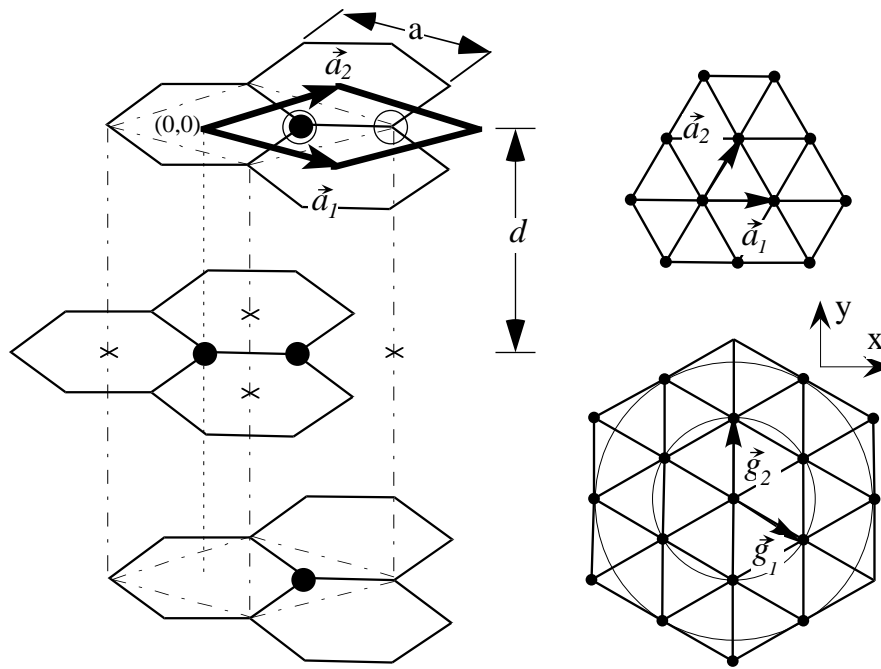


Abbildung IV.20 Links: Kristallstruktur des Graphit. Der Schichtabstand d beträgt ca. 3.39\AA , während die Breite a der Hexagons ca. 2.46\AA beträgt. Die Strich-Punkt-Linien zeigen die räumliche primitive Einheitszelle des Graphitkristalls, die vier Atome enthält (\bullet). Wenn wir im folgenden von Einheitszelle reden, meinen wir jedoch die zusammen mit den Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 dick gezeichnete Einheitszelle der Basalebene, die zwei Atome enthält (offene Kreise). Rechts: Ausschnitte aus dem hexagonalen realen (oben) und ebenfalls hexagonalen reziproken (unten) Gitter mit den jeweiligen Basisvektoren, wobei die schwarzen Kreise keine Atome, sondern Gitterpunkte sind. Die beiden konzentrischen Kreise im reziproken Gitter markieren die erste und zweite Schale.

wobei \vec{e}_3 ein Einheitsvektor senkrecht zur Basalebene ist. Außerdem gilt $A_p = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{e}_3)$. Zur Auswertung der Formel (IV.97) verwenden wir die dreidimensionale Form von (IV.96) indem wir Null als dritte Komponente hinzunehmen. Damit folgt

$$\vec{g}_1 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix} \quad \vec{g}_2 = \frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \\ \sqrt{3} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.129})$$

und $A_p = \sqrt{3}a^2/2$. Für die Abstände auf dem reziproken Gitter bzw. die möglichen Beträge g der reziproken Gittervektoren gilt dann

$$g = |h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2| = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \sqrt{k^2 - kh + h^2} \quad (\text{IV.99})$$

Die ersten drei Schalen liegen bei $g^{(1)} = 4\pi/(\sqrt{3}a)$, $g^{(2)} = 4\pi/a$ und $g^{(3)} = 8\pi/(\sqrt{3}a)$.

Um $f_{g_l}(\vec{\tau})$ auszurechnen, müssen wir die Positionen der Atome in der Einheitszelle angeben. Unsere zweidimensionale Einheitszelle enthält zwei Atome (d.h., $m_p = 2$) bei

$$\vec{s}_1 = a \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/(2\sqrt{3}) \end{pmatrix} \quad \vec{s}_2 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 1/\sqrt{3} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.100})$$

Wir gehen hier davon aus, dass wir nur den Korrugationsbeitrag der ersten Gitterebene ($l = 0$) berücksichtigen. Wenn wir die zweite Gitterebene ($l = 1$) einschließen wollen, dann zeigt uns Abbildung IV.20, dass diese Ebene um den Vektor $(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)/3$ relativ zur ersten Gitterebene verschoben ist. Wir könnten dies berücksichtigen, indem wir $f_{g_l}(\vec{\tau})$ für diese Ebene mit den Vektoren $\vec{s}_1 + (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)/3$ und $\vec{s}_2 + (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)/3$ anstelle von \vec{s}_1 und \vec{s}_2 berechnen. Wie gesagt, hier wollen wir jedoch nur den Korrugationsbeitrag der ersten Gitterebene berücksichtigen. Zusätzlich wollen wir uns momentan auf die erste Schale im reziproken Gitter, also auf $f_{g^{(1)}}(\vec{\tau})$, beschränken (Wir lassen den Index l jetzt weg.). Wir müssen also

$$f_{g^{(1)}}(\vec{\tau}) = \sum_{\vec{g} \in g^{(1)}} \exp[i\vec{g} \cdot \vec{\tau}] \{ \exp[-i\vec{g} \cdot \vec{s}_1] + \exp[-i\vec{g} \cdot \vec{s}_2] \} \quad (\text{IV.101})$$

berechnen. Wie Abbildung IV.20 zeigt, gibt es in der ersten Schale sechs reziproken Gittervektoren $\vec{g} = h\vec{g}_1 + k\vec{g}_2$. Davon sind drei gerade die Negativen der anderen drei mit den Koeffizienten $(h,k)=(1,0)$, $(0,1)$, $(1,1)$. Mit etwas Geduld kann man leicht ausrechnen, dass für diese Kombinationen von h und k die Beziehung $\exp[-i\vec{g} \cdot \vec{s}_1] + \exp[-i\vec{g} \cdot \vec{s}_2] = -1$ erfüllt ist. Mit $\vec{\tau} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2$ erhalten wir also

$$f_{g^{(1)}}(\vec{\tau}) = -2 \left(\cos[2\pi p] + \cos[2\pi q] + \cos[2\pi(p+q)] \right) \quad (\text{IV.102})$$

Die Beziehung zu den xy-Koordinaten ist durch $ap = x - y/\sqrt{3}$ und $aq = 2y/\sqrt{3}$ gegeben. Dies erkennt man durch Multiplikation von $\vec{\tau} = (x, y)$ mit \vec{g}_1 und \vec{g}_2 .

In dieser Näherung erhalten wir für das Oberflächenpotential von Graphit ⁵⁰

⁵⁰ Basierend auf der theoretischen Beschreibung von He-Streuexperimenten auf der Basalebene haben Carlos und Cole [126] ein modifiziertes Adsorbatatom-Graphitkohlenstoff-Potential (unter anderen) der Form $4\varepsilon\{(\sigma/r)^{12}[1 + \gamma_R(1 - (6/5)\cos^2\theta)] - (\sigma/r)^6[1 + \gamma_A(1 - (3/2)\cos^2\theta)]\}$ vorgeschlagen [127]. Dabei ist θ der Winkel zwischen der Oberflächennormale und dem Vektor \vec{r} , und γ_R bzw. γ_A sind Konstanten. Dieses anisotrope Paarpotential soll der elektronischen Anisotropie des Graphit Rechnung tragen. $u_G(z, \vec{\tau})$ berechnet mit diesem modifizierten Lennard-Jones-Potential führt ebenfalls auf die Form (IV.103), wobei

$$\begin{aligned}
 u_G(z, \vec{\tau}) = & \sum_{l=0}^{\infty} \frac{8\pi\epsilon\sigma^2}{\sqrt{3}a^2} \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma}{z+d_l} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{z+d_l} \right)^4 \right] & \text{(IV.103)} \\
 & - \frac{4\pi\epsilon\sigma^2}{\sqrt{3}a^2} (\cos[2\pi p] + \cos[2\pi q] + \cos[2\pi(p+q)]) \\
 & \left[\frac{1}{480} \left(\frac{\sigma^2 g^{(1)}}{z} \right)^5 K_5(g^{(1)}z) - \left(\frac{\sigma^2 g^{(1)}}{z} \right)^2 K_2(g^{(1)}z) \right]
 \end{aligned}$$

In Abbildung IV.21 ist dieses Potential für ein Kohlenstoffatom auf Graphit an der Position

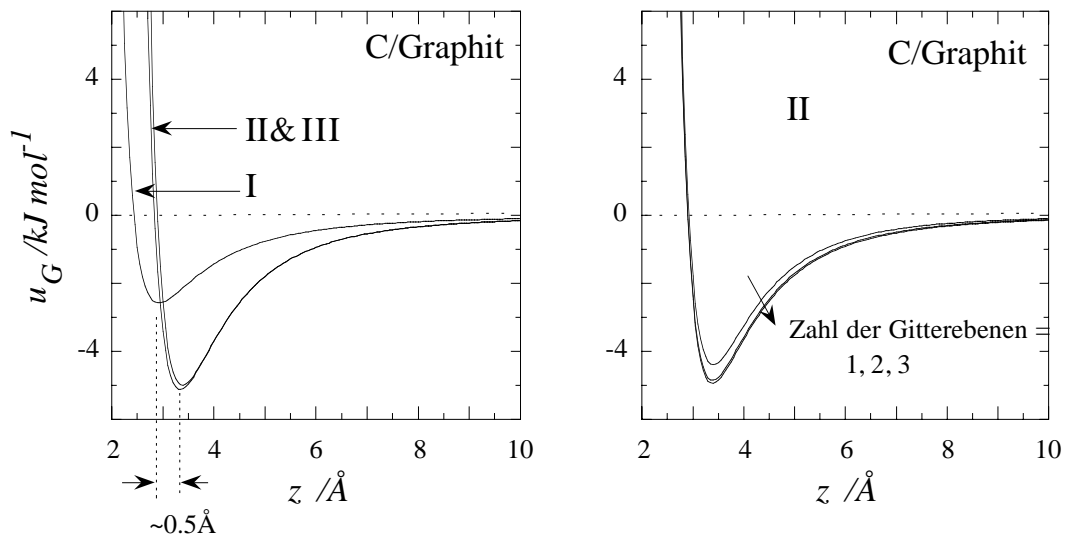


Abbildung IV.21 Abstandsabhängigkeit des Oberflächenpotentials eines Kohlenstoffatoms auf Graphit (Basalebene). Das Kohlenstoffatom sitzt über dem Zentrum eines Hexagons. Die Lennard-Jones-Parameter sind $\epsilon = 0.264 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\sigma = 3.4 \text{ Å}$ [128] Linke Seite: Vergleich der Kontinuumsapproximation (IV.85) (I) mit $n_G = 0.1126 \text{ Å}^{-3}$, der Schichtapproximation (IV.87) (II) mit $n'_G = 0.382 \text{ Å}^{-2}$ und der Gleichung (IV.103) (III). Rechte Seite: Die Schichtapproximation (IV.87) (bzw. der erste Term in (IV.103)) in Abhängigkeit der berücksichtigten Gitterebenen.

allerdings K_5 durch $K_5 + \gamma_R(K_5 - g^{(1)}zK_6/10)$ und K_2 durch $K_2 + \gamma_A(K_2 - g^{(1)}zK_3/4)$ ersetzt werden muss. Für die Parameter γ_R bzw. γ_A gelten die Zahlenwerte -0.54 bzw. 0.4 . Hierbei muss man natürlich annehmen, dass sie auch auf andere Adsorbate als He anwendbar sind.

$\bar{\tau} = (0,0)$, also über dem Zentrum des Hexagons, gezeigt. Die Abbildung macht deutlich, dass im Vergleich zur Kontinuumsapproximation (IV.85) die Schichtapproximation (IV.87) der Gleichung (IV.103) recht nahe kommt. Korrugationseffekte treten also erst sehr nahe vor der Oberfläche auf. Letzteres zeigt ebenfalls, dass es berechtigt war, den Korrugationsbeitrag der zweiten, dritten und weiteren Gitterebenen zu vernachlässigen. Die rechte Seite der Abbildung IV.21 illustriert darüberhinaus die Konvergenz der Summe über die Schichten in (IV.36) (bzw. auch in (IV.55)). Für Graphit genügt es, die drei obersten Gitterebenen zu berücksichtigen. Ferner sieht man, dass schon der $l = 0$ -Term der Summe in der Schichtapproximation (IV.87) eine wesentlich bessere Approximation darstellt als die Kontinuumsapproximation (IV.85).

Anwendungsbeispiel

Oberflächenrelaxation eines Lennard-Jones Kristalls

IV.4:

Bei den bisherigen Überlegungen zum Oberflächenpotential sind wir davon ausgegangen, dass die Oberflächenstruktur der Bulkstruktur des Kristalls entspricht. Das ist natürlich nur eine Approximation. Die fehlenden Wechselwirkungen an der Oberfläche führen zu einer mehr oder minder starken Relaxation bzw. Rekonstruktion der Oberfläche. Unter Relaxation versteht man eine Veränderung der Bulk-Abstände der Gitterebenen in der Nähe der Oberfläche. Eine rekonstruierte Oberfläche dagegen verändert ihre gesamte Oberflächenstruktur im Vergleich zur Bulk-Struktur⁵¹. In diesem Anwendungsbeispiel wollen wir die Relaxation eines einfachen Lennard-Jones Schichtkristalls abschätzen, der aus identischen Gitterebenen einer Atomsorte besteht.

Zur Vereinfachung nehmen wir an, dass nur der Abstand der beiden obersten Gitterebenen, d , relaxieren kann. D.h., d entspricht d_1 in Abbildung IV.19 (II). Alle anderen Gitterebenen sollen den Bulkabstand d_b haben. Insbesondere soll gelten $d = d_b(1 + \Delta)$. Die Abstandsveränderung Δ folgt dann aus der Gleichgewichtsbedingung $0 = d[An'U_S^{(10-4)}(d)]/d\Delta$. Dabei ist A die Fläche der Gitterebene und n' ist die Flächenanzahldichte der Atome in der Gitterebene. Wir gehen außerdem davon aus, dass die Wechselwirkungsenergie der obersten Gitterebene durch die Schichtapproximation (IV.87) beschrieben wird. Damit lässt sich die Gleichgewichtsbedingung in folgender Form schreiben

⁵¹ Experimentell können diese Oberflächen beispielsweise durch Streuung niederenergetischer Elektronen (engl.: *LEED - Low Energy Electron Diffraction*) charakterisiert werden [129,130].

$$0 = \frac{d}{d\Delta} \sum_{l=0}^{\infty} \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma}{d_b l + d_b(1+\Delta)} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma}{d_b l + d_b(1+\Delta)} \right)^4 \right] \quad (\text{IV.104})$$

Mit der zusätzlichen Annahme, dass Δ klein ist, können wir die Summe auswerten, d.h., wir schreiben

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{\infty} \dots &= \sum_{l=1}^{\infty} \left[\frac{2}{5} \left(\frac{x}{l+\Delta} \right)^{10} - \left(\frac{x}{l+\Delta} \right)^4 \right] & (\text{IV.105}) \\ &\approx \frac{2}{5} x^{10} \sum_{l=1}^{\infty} l^{-10} \left(1 - 10 \frac{\Delta}{l} + 55 \left(\frac{\Delta}{l} \right)^2 \pm \dots \right) \\ &\quad - x^4 \sum_{l=1}^{\infty} l^{-4} \left(1 - 4 \frac{\Delta}{l} + 10 \left(\frac{\Delta}{l} \right)^2 \pm \dots \right) \\ &= \frac{2}{5} x^{10} \left[\zeta(10) - 10 \zeta(11) \Delta + 55 \zeta(12) \Delta^2 \pm \dots \right] \\ &\quad - x^4 \left[\zeta(4) - 4 \zeta(5) \Delta + 10 \zeta(6) \Delta^2 \pm \dots \right] \end{aligned}$$

mit $x = \sigma / d_b$ und der Riemanschen Zetafunktion $\zeta(n) = \sum_{k=1}^{\infty} k^{-n}$ [124]. Differenzieren und auflösen nach Δ ergibt schließlich

$$\Delta = 4 \frac{\zeta(11)x^{10} - \zeta(5)x^4}{44\zeta(12)x^{10} - 20\zeta(6)x^4} \quad (\text{IV.106})$$

Um diese Gleichung auszuwerten, benötigen wir noch x . Dazu betrachten wir die Kohäsionsenergie U_K pro Gitterebene eines unendlichen Stapels aus Gitterebenen, die über das oben benutzte Potential wechselwirken, d.h.,

$$\begin{aligned} U_K &= \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{m} \sum_{i>j} A n' U_S^{(10-4)}(d_{ij}) & (\text{IV.107}) \\ &= \lim_{m \rightarrow \infty} \frac{1}{m} \sum_{j=1}^{m-1} (m-j) A n' U_S^{(10-4)}(j d_b) \\ &= 2\pi A n'^2 \varepsilon \sigma^2 \left[\frac{2}{5} x^{10} \zeta(10) - x^4 \zeta(4) \right] \end{aligned}$$

Hier ist m die Zahl der Gitterebenen, und d_{ij} ist der Abstand zwischen den Gitterebenen i und j . Im Gleichgewicht folgt x aus der Bedingung $0 = dU_K/dx$ mit der Lösung $x = \sqrt[6]{\zeta(4)/\zeta(10)} = 1.013$. Damit erhalten wir nun $\Delta = 6.6 \cdot 10^{-3}$ oder ca. 0.7%. Im Fall des Lennard-Jones-Schichtkristalls können wir also Relaxationseffekte vernachlässigen. Abschließend sei noch bemerkt, dass wir mit dem Schichtabstand im Graphit, $d_b = 3.39 \text{ \AA}$, und dem obigen Wert für x den Wert $\sigma = \sigma_{C-C} = 3.43 \text{ \AA}$ erhalten.

Abbildung IV.22 zeigt das Oberflächenpotential (IV.94) in der Approximation (IV.103) summiert über alle Adsorbatatome i für ein Benzolmolekül, also $u_G = \sum_{i=1}^{12} u_S(z_i, \vec{r}_i; \varepsilon_{G-i}, \sigma_{G-i})$, an der Graphit Basalebene. Die zusätzlichen Argumente ε_{G-i} und σ_{G-i} sollen an die zwei verschiedenen Atomtypen mit unterschiedlicher Graphit-Wechselwirkung erinnern. Offensichtlich bevorzugt das einzelne Benzolmolekül die parallele Orientierung zur Basalebene. Der untere Graph in Abbildung IV.22 verdeutlicht den Effekt der Korrugation. Der dort gezeigte Potentialverlauf entspricht der Rotation und Translation des parallel zur Oberfläche orientierten Benzolmoleküls im Minimum der linken Potentialkurve im oberen Teil der Abbildung. Insbesondere wird deutlich, dass die Korrugation nur bei tiefen Temperaturen von um 120K und darunter die laterale Bewegung des Benzols signifikant beeinflusst.

Es sei bemerkt, dass man für jedes Adsorbat-Substrat-System gesondert überprüfen sollte, wieviele Glieder der jeweiligen Summen in (IV.94) mitgenommen werden müssen. Für drei verschiedene Gitterebenen enthält Tabelle IV.5 die dazu notwendigen Symmetriefunktion $f_g(\vec{r})$ aus Gleichung (IV.93) bis einschließlich der fünften Schale im reziproken Gitter. Die Notation ist die gleiche wie im vorangegangenen Anwendungsbeispiel.

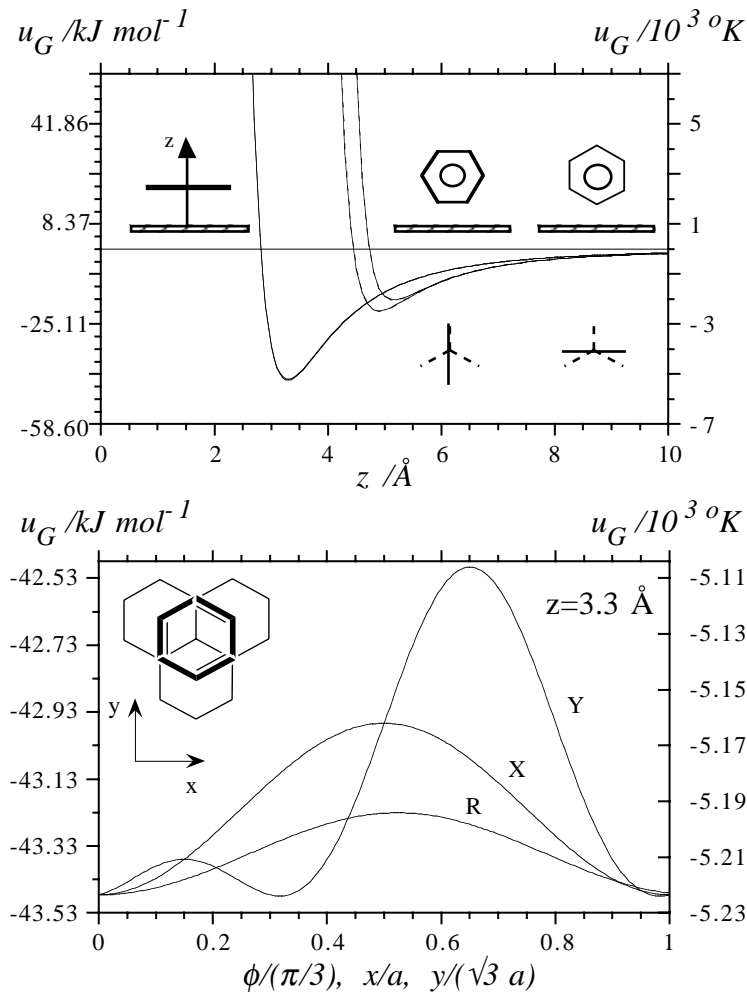


Abbildung IV.22 Oben: Abstandsabhängigkeit des Oberflächenpotentials eines Benzolmoleküls auf Graphit für die drei skizzierten Orientierungen. Die beiden unteren Skizzen zeigen die Ansicht entlang der Oberflächennormale für die darüberliegenden Seitenansichten. Die gestrichelten Linien repräsentieren das Graphitgitter. Die Lennard-Jones-Parameter für C sind die gleichen wie in Abbildung IV.21. Für H ist $\varepsilon = 0.18 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\sigma = 3.0 \text{ Å}$ [128]. Unten: Potentialverlauf für ein flach auf der Oberfläche um seinen Mittelpunkt rotierendes (R) bzw. in x- (X) und y- (Y) Richtung translatiertes Benzolmolekül. Der Abstand zur Oberfläche entspricht dem Potentialminimum der linken Kurve im oberen Bild. Der Sketch zeigt die anfängliche Position ($x = 0$ und $y = 0$) und Orientierung ($\phi = 0$) des Benzolringes.

n	$g^{(n)}/(2\pi)$	$f_{g^{(n)}}/2$
(100) – Gitterebene des fcc – Gitters		
1	1	$\cos[2\pi p] + \cos[2\pi q]$
2	$\sqrt{2}$	$\cos[2\pi(p+q)] + \cos[2\pi(p-q)]$
3	2	$\cos[4\pi p] + \cos[4\pi q]$
4	$\sqrt{5}$	$\cos[2\pi(2p+q)] + \cos[2\pi(p+2q)]$ $+ \cos[2\pi(2p-q)] + \cos[2\pi(p-2q)]$
5	$2/\sqrt{2}$	$\cos[4\pi(p+q)] + \cos[4\pi(p-q)]$
(111) – Gitterebene des fcc – Gitters		
1	$2/\sqrt{3}$	$\cos[2\pi p] + \cos[2\pi q] + \cos[2\pi(p+q)]$
2	2	$\cos[2\pi(p+2q)] + \cos[2\pi(2p+q)] + \cos[2\pi(p-q)]$
3	$4/\sqrt{3}$	$\cos[4\pi p] + \cos[4\pi q] + \cos[4\pi(p+q)]$
4	$2/\sqrt{7/3}$	$\cos[2\pi(3p+q)] + \cos[2\pi(p+3q)] + \cos[2\pi(3p+2q)]$ $+ \cos[2\pi(2p+3q)] + \cos[2\pi(p-2q)] + \cos[2\pi(2p-q)]$
5	$6/\sqrt{3}$	$\cos[6\pi p] + \cos[6\pi q] + \cos[6\pi(p+q)]$
Basalebene des Graphit		
1	$2/\sqrt{3}$	$-(\cos[2\pi p] + \cos[2\pi q] + \cos[2\pi(p+q)])$
2	2	$2(\cos[2\pi(p+2q)] + \cos[2\pi(2p+q)] + \cos[2\pi(p-q)])$
3	$4/\sqrt{3}$	$-(\cos[4\pi p] + \cos[4\pi q] + \cos[4\pi(p+q)])$
4	$2/\sqrt{7/3}$	$-(\cos[2\pi(3p+q)] + \cos[2\pi(p+3q)] + \cos[2\pi(3p+2q)]$ $+ \cos[2\pi(2p+3q)] + \cos[2\pi(p-2q)] + \cos[2\pi(2p-q)])$
5	$6/\sqrt{3}$	$2(\cos[6\pi p] + \cos[6\pi q] + \cos[6\pi(p+q)])$

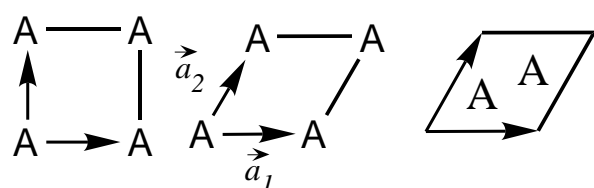


Tabelle IV.5 Oben: Die Funktion $f_g(\vec{\tau})$ gemäß Gleichung (IV.93) für drei verschiedene Gitterebenen nach Referenz [120]. Hier ist $\vec{\tau} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2$. Unten: Grafische Darstellung der Einheitszelle in den drei Fällen: (100) und (111) fcc sowie Basalebene des Graphit. Die Pfeile sind die realen Basisvektoren, und A bezeichnet Atompositionen. Daher gilt $m_p = 1$ für (100) und (111) fcc und $m_p = 2$ für Graphit.

Es stellt sich die Frage, ob die Auswertung des Oberflächenpotentials mit Hilfe der Gleichungen (IV.94) und (IV.93) nicht zu aufwendig ist, wenn im Rahmen einer Simulations-

rechnung die Wechselwirkung vieler Atome mit der Oberfläche sehr oft berechnet werden soll. Die Antwort ist Nein. Beispielsweise kann das Oberflächenpotential bzw. die Kraft, die sich daraus ableitet, dem Simulationsprogramm als Wertetabelle zur Verfügung gestellt werden. Dies funktioniert folgendermaßen. Für jeden Adsorbatatomtyp wird die Wechselwirkung mit der Oberfläche mit Hilfe von (IV.94) und (IV.93) berechnet, und zwar auf einem Gitter oder besser einer Gittersäule deren Basis die Oberflächeneinheit zelle ist, und deren Höhe durch die Reichweite des Oberflächenpotentials bestimmt ist. Für Graphit sollte (im Fall von Kohlenstoff) ca. 15-20Å ausreichend sein (vgl. Abbildung IV.21). Diese separate Rechnung wird nur einmal pro Atomtyp/Oberfläche durchgeführt, und die resultierende Wertetabelle (Atomtyp, x, y, z, Potential, Kraft_x, Kraft_y, Kraft_z) wird abgespeichert. In der eigentlichen Simulation kann diese Wertetabelle anschließend zur Berechnung der potentiellen Energie oder der Kraft abgerufen werden. Dabei kann aufgrund der Translationssymmetrie parallel zur Oberfläche die momentane Position der Atome leicht in die tabellierte Einheitszelle abgebildet werden. Um die Größe der Wertetabelle zu beschränken, können außerdem gröbere Maschen für die Gittersäule gewählt werden. Zwischenwerte werden dann durch einfache lineare oder besser quadratische Interpolation berechnet.

Ein weiterer technischer Aspekt betrifft die gleichzeitige Verwendung von Potentialen korrigierter Oberflächen und periodischen Randbedingungen in der xy-Ebene. Ein Problem korrigierter Oberflächen zeigt Abbildung IV.23. Ist die Simulationsschachtel bezüglich des Oberflächenpotentials periodisch (hier die dick-gezeichnete Schachtel), dann "sehen" die Atome in der Schachtel das gleiche Oberflächenpotential wie ihre periodischen Bilder. Ist die Simulationsschachtel bezüglich des Oberflächenpotentials nicht periodisch (hier die gestrichelt gezeichnete Schachtel), dann sind die periodischen Bilder der Atome in der Schachtel in Wirklichkeit keine periodischen Bilder mehr, da sie bezogen auf die Oberfläche eine andere Umgebung "sehen". Besonders deutlich wird das Problem im Fall dichter Adsorbatfilme, wenn die Struktur der Adsorbatfilme durch sowohl die Adsorbat-Adsorbat- als auch gleichzeitig die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung bestimmt ist. Die rechte Seite der Abbildung IV.23 zeigt die Modellstruktur einer Monolage von Benzol auf Graphit bei tiefen Temperaturen ($\sim < 130\text{K}$) basierend auf Elektronenstreuexperimenten [131]. Man beachte, dass die Benzolmoleküle wohldefinierte Positionen relativ zum Substrat einnehmen. Würde man das Einfrieren der flüssigen Monolage in die gezeigte kristalline Struktur bei konstantem Volumen simulieren wollen, dann müssten die Abmessungen einer rechtwinkligen Simulationsschachtel ganze Vielfache der in der Abbildung gestrichelt eingezeichneten Adsorbat-Substrat-Einheitszelle sein. Anderenfalls ist die Abweichung vom Experiment

schon vorprogrammiert. Dies zieht die berechtigte Kritik nach sich, dass die Struktur, die eigentlich simuliert werden soll, in wesentlichen Teilen vorgegeben werden muss. Ein potentieller Ausweg ist eine Simulation bei konstantem Druck und veränderbarer Einheitszellen-geometrie (vgl. Abschnitt III.b.vi) entlang der Oberfläche. Abgesehen von der Frage, wie hoch dieser Druck denn sein müsste, taucht ein bislang ungelöstes Problem auf. Um die Periodizität der Einheitszelle zu erhalten, kann letztere aufgrund der Korrugation nur in diskreten "Sprüngen", die mit der Korrugation verträglich sind, verändert werden. Eine Algorithmus für diesen Fall gibt es aber noch nicht. Eine vorläufige Lösung dieses Problems können in manchen Fällen Simulationen mit freien Randbedingungen sein. D.h., es wird ein genügend großer Adsorbatfleck an der Oberfläche ohne Randbedingungen bzw. in einer ausreichend großen Simulationszelle simuliert, so dass der Adsorbatfleck gemäß der Wechselwirkung der Moleküle untereinander seine Gleichgewichtsstruktur einnehmen kann. Die anschließende Bulk-Analyse beschränkt sich auf die "innere Region" des Adsorbatfleckens.

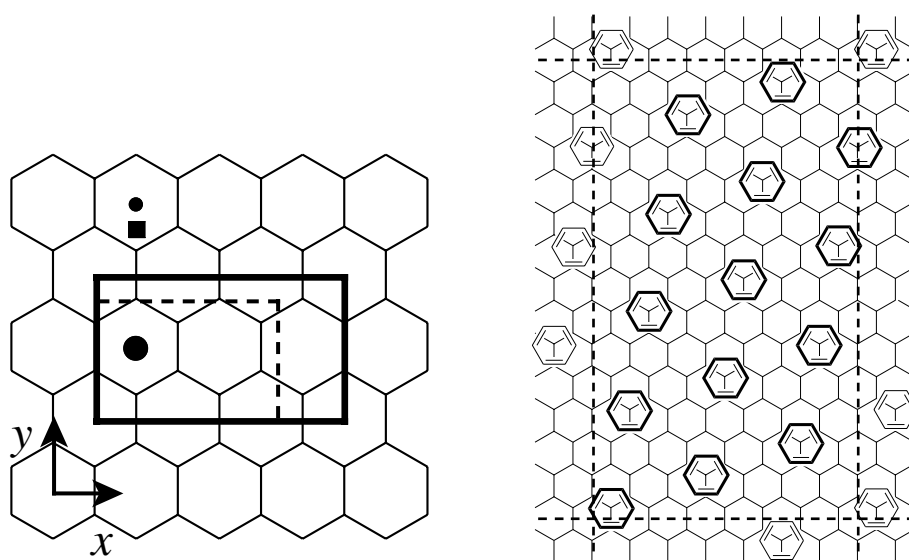


Abbildung IV.23 Links: Periodische (dicke Linien) und nichtperiodische (gestrichelte Linien) Simulationsschachtel auf der Graphit Basalebene. Der große und der kleine Kreis repräsentieren ein Atom und sein periodisches Bild bezüglich der dick-gezeichneten Schachtel in y-Richtung. Das Quadrat ist das periodische Bild des gleichen Atoms aber bezüglich der gestrichelten Schachtel. Rechts: Kristalline Monolage von Benzol auf Graphit bei tiefen Temperaturen. Die dick gezeichneten Benzolringe sind der gestrichelt gezeichneten Adsorbat-Substrat-Einheitszelle zugeordnet.

Anwendungsbeispiel**IV.5:**Elektrostatische Adsorbat-Oberflächen-Wechselwirkung

Der oben entwickelte Formalismus lässt sich leicht auf die elektrostatische Wechselwirkung zwischen einem Adsorbatatom bzw. -molekül und einer Kristalloberfläche ausdehnen. Dabei betrachten wir verschiedene idealisierte Szenarien.

*Wechselwirkung eines Punktladungsgitters mit einer äußeren Punktladung*⁵²: Dazu orientieren wir uns wieder an der Abbildung IV.19 (III), wobei das Adsorbatteilchen i die Ladung q tragen soll, und der Kristall wiederum aus (geometrisch) identischen Ebenen l besteht, in denen jedes Teilchen j eine Ladung q_l besitzt. Die Coulomb-Wechselwirkung von i mit dieser Oberfläche gehorcht wieder der Gleichung (IV.92), wenn wir statt des Lennard-Jones-Potentials das Coulomb-Potential

$$\frac{qq_l}{\sqrt{(z+d_l)^2 + \tau^2}} \quad (\text{IV.108})$$

einsetzen. Den Index für das Adsorbatteilchen haben wir hier wieder weggelassen.

Für $g > 0$ können wir das Integral mit Hilfe der Formel 6.554.1 aus der Integraltafel [125] bearbeiten. D.h.,

$$\int_0^{\infty} d\tau \tau \frac{1}{\sqrt{(z+d_l)^2 + \tau^2}} J_0(g\tau) = \frac{\exp[-(z+d_l)g]}{g} \quad (g > 0) \quad (\text{IV.109})$$

⁵² Bezogen auf reale Systeme denken wir hier z.B. an die Wechselwirkung von Ionen mit der Oberfläche eines Ionenkristalls (ohne Polarisation). Einfache empirische Ion-Ion-Wechselwirkungspotentiale haben gewöhnlich die Form $u_{ij}^{\text{Ion-Ion}} = q_i q_j r_{ij}^{-1} + u_{ij}^{\text{Überlapp}} + C_6 r_{ij}^{-6}$, wobei $u_{ij}^{\text{Überlapp}}$ entweder von der Exponentialform wie in (IV.39) oder von der Mie-Form wie in (IV.40) ist. In Festkörperlehrbüchern wie im Kittel [123] (Kapitel 3) oder im Ashcroft und Mermin [11] (Kapitel 20) ist gezeigt, dass dieses einfache Ion-Ion-Potential die Bulk-Eigenschaften (Gitterkonstante, Kohäsionsenergie, Kompressionsmodul) vieler Ionenkristalle gut beschreibt, wobei der Dispersionsbeitrag, $C_6 r_{ij}^{-6}$, vernachlässigt werden kann. Man findet allerdings, dass hohe Potenzen im abstoßenden Potentialanteil (z.B. 12 wie im Lennard-Jones Potential) durch Werte zwischen 6 und 10 ersetzt werden müssen (vgl. z.B. auch [60]). Man beachte außerdem, dass die obige Form des Ion-Ion-Potentials für komplexe ionische Materialien nicht ausreicht, da sie die winkelabhängigen Kräfte der kovalenten Bindungen vernachlässigt. Man denke z.B. an Calciumcarbonat ($\text{Ca}^{2+} \text{CO}_3^{2-}$). Die Beschreibung des Carbonats erfordert zusätzliche Valenzkraftfeldterme.

Damit erhalten wir für den elektrostatischen Anteil des Oberflächenpotential

$$u_S^C(z, \bar{\tau}) = u_S^{C(g=0)} + \frac{2\pi}{A_p} q \sum_{l=0}^{\infty} q_l \sum_{g>0} f_{gl}(\bar{\tau}) \frac{\exp[-(z+d_l)g]}{g} \quad (\text{IV.110})$$

Den ersten Term in (IV.110), also den Beitrag für $g = 0$, müssen wir näher untersuchen. Für $g = 0$ gilt $J_0(g\tau) = 1$ und das Integral in (IV.109) divergiert an der oberen Grenze. Wenn wir aber statt bis Unendlich nur bis κ integrieren, dann können wir $g = 0$ setzen und erhalten $\sqrt{(z+d_l)^2 + \kappa^2} - \sqrt{(z+d_l)^2}$ auf der rechten Seite von (IV.109). Somit gilt

$$u_S^{C(g=0)(\kappa)}(z) = 2\pi q \sum_l n_l' \left[\sqrt{(z+d_l)^2 + \kappa^2} - \sqrt{(z+d_l)^2} \right] \quad (\text{IV.111})$$

$$\xrightarrow[\text{groß}]{\kappa} 2\pi q \sum_l n_l' [\kappa - (z+d_l)]$$

wobei uns der Index (κ) daran erinnern soll, dass wir irgendwann κ gegen Unendlich gehen lassen müssen. Außerdem ist n_l' die Flächenladungsdichte in der l ten Gitterebene. Wenn wir ausnutzen, dass unser (Ionen)kristall insgesamt neutral sein soll, $\sum_{l=0}^{\infty} n_l' = 0$, dann fällt der κ -Term bei der Summation über die Gitterebenen weg. Nach dem gleichen Argument entfällt aber auch der z -Term, und übrig bleibt nur $u_S^{C(g=0)} = -2\pi q \sum_{l=0}^{\infty} n_l' d_l$. Wenn also unsere Oberfläche aus neutralen Gitterebenen l besteht oder sich aus neutralen Schichten aufbaut, deren Gitterebenen das gleiche d_l besitzen, dann gilt $u_S^{C(g=0)} = 0$. Anderenfalls jedoch steuert $u_S^{C(g=0)}$ einen divergenten Beitrag zum gesamten Adsorptionspotential bei! Die hier diskutierte Situation ist aber unphysikalisch. In realen Systemen haben wir es nie mit der Adsorption einer einzelnen Nettoladung, sondern vielmehr mit einem insgesamt neutralen System zu tun. D.h., für jede Ladung q , die einen Beitrag $u_S^{C(g=0)}$ liefert, existiert eine entsprechende Ladung $-q$, die einen Beitrag $-u_S^{C(g=0)}$ liefert. Insgesamt heben sich diese Beiträge also weg, und wir können $u_S^{C(g=0)}$ in Gleichung (IV.110) vernachlässigen. Es gibt allerdings ein zweites Argument. Damit der hier angenommene Kristall überhaupt stabil ist, darf er kein Nettodipolmoment senkrecht zur Oberfläche haben (vgl. z.B. [132] und darin angegebene Referenzen). D.h., die Summe $\sum_{l=0}^{\infty} n_l' d_l$ verschwindet.

Es sei noch bemerkt, dass die eben durchgeführte Berechnung der Adsorptionsenergie basierend auf der Wechselwirkung zwischen Punktladungen analog auch auf die Wechselwirkung einer Punktladung mit Multipolmomenten (vgl. (IV.8)) im Festkörper verallge-

meint werden kann. In Referenz [133] beispielsweise ist der Fall der Monopol-(Graphit)quadrupol-Wechselwirkung diskutiert.

Wechselwirkung eines Punktladungsgitters mit einem neutralen, isotrop polarisierbaren Teilchen: In diesem Fall ist die Wechselwirkungsenergie durch

$$u_S^{ind}(z, \bar{\tau}) = -\frac{1}{2} \alpha |\bar{E}_{Gitter}|^2 \quad (\text{IV.112})$$

gegeben. Dabei ist α die isotrope Polarisierbarkeit des Adsorbatatoms, und $\bar{E}_{Gitter} = -q^{-1} \bar{\nabla} u_S^C$ (mit u_S^C gemäß Gleichung (IV.110)) ist das elektrische Feld außerhalb der Oberfläche des Punktladungsgitters. D.h.,

$$\bar{E}_{Gitter}(z, \bar{\tau}) = \frac{2\pi}{A_p} \sum_{l=0}^{\infty} q_l \sum_{g>0} \begin{pmatrix} -g^{-1} \partial f_{g_l}(\bar{\tau}) / \partial x \\ -g^{-1} \partial f_{g_l}(\bar{\tau}) / \partial y \\ f_{g_l}(\bar{\tau}) \end{pmatrix} \exp[-(z + d_l)g] \quad (\text{IV.113})$$

Man beachte, dass hier wie auch im Fall der Wechselwirkung mit einer äußeren Punktladung die Entfernungsabhängigkeit exponentiell ist.

Wechselwirkung eines Gitters neutraler, isotrop polarisierbarer Teilchen mit einer äußeren Punktladung: Wir wollen annehmen, dass die gesamte potentielle Energie der Ladung sich additiv aus den Einzelbeiträgen, $-\frac{1}{2} \alpha_l q^2 [(z + d_l)^2 + \tau^2]^{-2}$ (siehe (IV.21)), zusammensetzt - vgl. dazu Anwendungsbeispiel IV.6! Dabei ist α_l die isotrope Polarisierbarkeit der Gitterteilchen in Ebene l , und q ist die Ladung des Adsorbatteilchens. Analog zu den obigen Rechnungen erhalten wir das Ergebnis

$$u_S^{ind}(z, \bar{\tau}) = -\frac{\pi q^2}{2} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\alpha_l n_l}{(z + d_l)^2} - \frac{\pi q^2}{2 A_p} \sum_{l=0}^{\infty} \alpha_l \sum_{g>0} f_{g_l}(\bar{\tau}) \frac{g}{z + d_l} K_1(g(z + d_l)) \quad (\text{IV.114})$$

Weil wir gleich darauf zurückkommen werden, geben wir auch das entsprechende Resultat der Kontinuumsapproximation in Abbildung IV.19 (I) für diesen Fall an. D.h., $u_S^{ind}(z) = -\pi \alpha q^2 n / (2z)$, wobei alle Gitterteilchen als identisch angenommen sind.

Zum Abschluß dieses Anwendungsbeispiels seien noch einige Referenzen genannt, die Anwendungen zu den hier diskutierten elektrostatischen Oberflächenwechselwirkungen enthalten: [134] (H_2O auf $NaCl(100)$), [135] (NH_3 auf $TiO_2(110)$), [136] (Ar auf $TiO_2(110)$ und (100) ⁵³), [137] (elektrostatisches Oberflächenpotential verschiedener Ionenkristalle), [138] (elektrostatisches Oberflächenpotential von CaF_2), [139] [140] (Edelgase auf $KCl(100)$ und $NaCl(100)$) und [141] (H_2O auf TiO_2). Eine ausführliche theoretische Diskussion des elektrostatischen Potentials ionischer Oberflächen findet man in [9] (Kapitel 3). Eine allgemeine Übersicht über Experimente zur Adsorption an ionischen Festkörperoberflächen gibt Referenz [142].

Anwendungsbeispiel

IV.6:

Das Bildladungsmodell [143]

Während die Wechselwirkung des Punktladungsgitters mit einer äußeren Ladung sowie einem neutralen, isotrop polarisierbaren Teilchen exponentiell abnimmt, ist die Wechselwirkung einer polarisierbaren Oberfläche mit einer äußeren Ladung langreichweitig. Wir wollen diese Wechselwirkung hier anhand des Bildladungsmodells untersuchen. Dabei gehen wir von einer homogen ausgeschmierten Oberfläche wie in Abbildung IV.19 (I) aus. Das Adsorbteilchen i im Abstand z von der Oberfläche trägt jetzt eine Ladung q . Außerdem soll der Festkörper die Dielektrizitätszahl ϵ_S besitzen, wohingegen das Medium vor der Oberfläche, in dem sich die Ladung befindet, die Dielektrizitätszahl ϵ_M hat⁵⁴. Das Potential $\phi_M(\vec{r})$ der Ladung q an einem Ort \vec{r} vor der Oberfläche setzt sich dann aus zwei Beiträgen zusammen. D.h.,

$$\phi_M(\vec{r}) = \frac{q}{\epsilon_M |\vec{n}z - \vec{r}|} + \frac{q'}{\epsilon_M |\vec{n}z' - \vec{r}|} \quad (\text{IV.115})$$

Der erste Term ist das normale Coulomb-Potential der Ladung q , wobei \vec{n} ein Einheitsvektor in z-Richtung ist. Der zweite Term resultiert aus der Polarisierung der Oberfläche (siehe Abbildung IV.24). Dieses $\phi_M(\vec{r})$ erfüllt die Laplace-Gleichung vor der Oberfläche - wie es sein sollte. Die spezielle Form des zweiten Terms entspricht der Annahme, dass der Oberflä-

⁵³ Die Autoren berechnen die induzierte Adsorptionsenergie durch paarweise Summation von (IV.21) anstatt mit der für diesen Fall korrekten Gleichung (IV.112).

⁵⁴ Das hier beschriebene Modell ist also im wesentlichen ein makroskopisches Modell.

cheneffekt dadurch dargestellt werden kann, dass man die Oberfläche durch eine sogenannte Bildladung q' am Ort $\vec{n}z'$ (hinter der Oberfläche) ersetzt, deren Potential durch

$$\phi_S(\vec{r}) = \frac{q''}{\epsilon_S | -z\vec{n} - \vec{r} |} \quad (\text{IV.116})$$

(im Halbraum des Festkörpers) gegeben ist. Aus Symmetriegründen sollte dieser Ort entlang

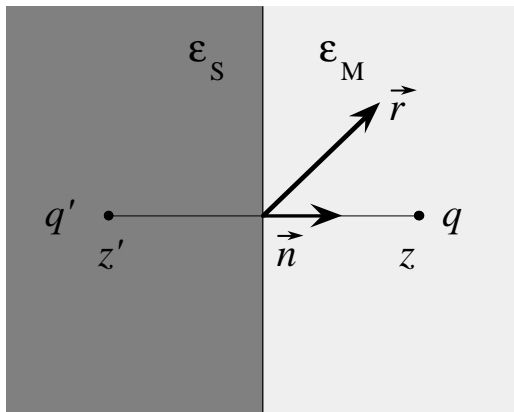


Abbildung IV.24 Schematische Darstellung des Bildladungsmodells an der Grenzfläche zweier Dielektrika.

der Oberflächennormalen durch q liegen, wobei wir hier die weitere Annahme $z' = -z$ gemacht haben. Außer der Laplace-Gleichung muss $\phi_M(\vec{r})$ an der Grenzfläche zwischen den Medien die Randbedingungen $\phi_M(\vec{r}) = \phi_S(\vec{r})$ ($z = 0$) und $\epsilon_M \partial\phi_M(\vec{r})/\partial z = \epsilon_S \partial\phi_S(\vec{r})/\partial z$ ($z = 0$) erfüllen, die aus den Maxwell-Gleichungen folgen. Damit erhalten wir $q' = q(\epsilon_M - \epsilon_S)/(\epsilon_M + \epsilon_S)$, d.h.,

$$\phi_M(\vec{r}) = \frac{q}{\epsilon_M} \left[\frac{1}{|\vec{n}z - \vec{r}|} + \frac{(\epsilon_M - \epsilon_S)}{(\epsilon_M + \epsilon_S)} \frac{1}{|-\vec{n}z - \vec{r}|} \right] \quad (\text{IV.117})$$

Offensichtlich übt die Bildladung eine Kraft

$$\vec{F}(z) = \frac{q^2}{\epsilon_M} \frac{(\epsilon_M - \epsilon_S)}{(\epsilon_M + \epsilon_S)} \frac{1}{(2z)^2} \quad (\text{IV.118})$$

auf die Ladung q aus, deren potentielle Energie daher durch

$$u_S^{ind}(z) = \int_z^\infty dz \bar{F}(z) = \frac{q^2 (\varepsilon_M - \varepsilon_S)}{\varepsilon_M (\varepsilon_M + \varepsilon_S)} \frac{1}{4z} \quad (\text{IV.119})$$

gegeben ist. Man beachte, dass im speziellen Fall der Vakuum-Leiter (Metall)-Grenzfläche sich dieses Resultat zu $u_S^{ind}(z) = -q^2/(4z)$ vereinfacht, da $\varepsilon_M = 1$ und $\varepsilon_S \rightarrow \infty$ gilt. Es ist auch interessant, dieses Resultat mit (IV.114) bzw. (weil es bequemer ist) mit der darunter angegebenen Kontinuumsversion dieser Gleichung zu vergleichen. Wir erhalten

$$2\pi n\alpha = \frac{\varepsilon_S - 1}{\varepsilon_S + 1} \quad (\text{IV.120})$$

(für $\varepsilon_M = 1$) und damit eine näherungsweise Verbindung zwischen der makroskopischen Größe ε_S und der mikroskopischen Größe α .

Die gesamte potentielle Energie der Wechselwirkung einer Ansammlung diskreter Punktladungen, beispielsweise Partialladungen auf einem molekularen Kerngerüst, mit der Oberfläche lautet damit

$$U_S^{ind} = \frac{\varepsilon_M - \varepsilon_S}{\varepsilon_M (\varepsilon_M + \varepsilon_S)} \left[\sum_i \frac{q_i^2}{4z_i} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} \frac{q_i q_j}{|\bar{r}_{ij} + 2\bar{n}z_j|} \right] \quad (\text{IV.121})$$

Der erste Term in der Klammer beinhaltet die Beiträge der Wechselwirkung der Ladungen q_i im Abstand $z_i (> 0)$ von der Oberfläche mit ihren eigenen Bildern. Der zweite Term beschreibt die Beiträge der Wechselwirkungen zwischen Ladungen q_i und den Bildern der Ladungen q_j , wobei r_{ij} der Abstand der (realen) Ladungen ist, und es gilt wiederum $z_j > 0$. Man beachte, dass dieser Beitrag fehlen würde, wenn man die Einzelwechselwirkungen gemäß Gleichung (IV.114) aufaddiert! Eine Anwendung der Bildladungsmethode im Kontext molekularer Adsorption findet sich in Referenz [144]; die Bildladungsmethode im Kontext eines vereinfachten Modells der elektrischen Doppelschicht ist in [145] diskutiert.

Das embedded atom-Modell [146]- Paarpotentiale liefern keine vernünftige Beschreibung von Metallen. Typischerweise besteht ein mehrfacher Unterschied zwischen der Bindungsenergie eines Metallatoms im Kristall und der Energie einer Leerstelle im Gitter.

Auch die Ungleichheit der beiden elastischen Konstanten C_{12} und C_{44} ⁵⁵ in kubischen Kristallen kann nur unter Hinzunahme von nicht-Paarwechselwirkungen reproduziert werden. Ein einfaches, semi-empirisches Vielkörperpotential zur Beschreibung der Kohäsionsenergie von Metallen, das diese Schwächen der Paarpotentiale überwindet, ergibt sich aus der von Daw und Baskes [147,148] (siehe auch [149]) entwickelten sogenannten *embedded atom*-Methode (EAM). Die EAM dient zur Modellierung von Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtseigenschaften einer Anzahl metallischer Systeme (z.B. den fcc-Metallen Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt) und ihrer Legierungen. Sie lässt sich auf deren Bruchverhalten, auf Oberflächenphänomene (wie Relaxation, Kontaktdeformation oder Adsorption von Wasserstoff), auf Effekte von Verunreinigungen (z.B. Fremdatomdiffusion), Fehlstellen oder andere Defekte in diesen Systemen anwenden. Obwohl die Methode nicht direkt zur Beschreibung molekularer Adsorption verwendet wird, hat sie hier ihren Platz, da sie beispielweise zur Beschreibung der Wechselwirkung von mechanischen Rastersonden mit Metallsubstraten einsetzbar ist (vgl. Abbildung I.14).

Die EAM betrachtet ein Atom als "Verunreinigung", die in den Festkörper, der sich aus den restlichen $N - 1$ Atomen zusammensetzt, eingebettet wird. Die gesamte potentielle - bzw. Kohäsionsenergie des Festkörpers wird dabei durch

$$U_{EAM} = \sum_{i=1}^N F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (\text{IV.122})$$

beschrieben. $F_i(\rho_i)$ ist die sogenannte Einbettungsenergie des Teilchens bzw. Atoms i am Ort \vec{r}_i mit der Elektronendichte ρ_i . Letztere ist die Elektronendichte der Umgebung des eingebetteten Teilchens. Es wird angenommen, dass sich ρ_i als Superposition der atomaren Elektronendichten $\rho_j^A(r_{ij})$ der übrigen $N - 1$ Atome schreiben lässt. D.h.,

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j^A(r_{ij}) \quad (\text{IV.123})$$

wobei r_{ij} der Kern- bzw. Ionenrumpfabstand ist. Die $\phi_{ij}(r_{ij})$ sind kurzreichweitige Paarpotentiale der Ionenrumpfabstoßung im Abstand r_{ij}

⁵⁵ Diese elastischen Konstanten sind durch die Beziehungen $\sigma_{xx} = C_{12}\epsilon_{yy}$ und $\sigma_{xy} = C_{44}\epsilon_{xy}$ zwischen der Spannung $\sigma_{\alpha\beta}$ und der Verzerrung $\epsilon_{\alpha\beta}$ in einem Material definiert. Der erste Index bezieht sich auf eine Ebene, die senkrecht zu der Achsenrichtung dieses Index ist. Der zweite Index gibt die Richtung der zu dieser Ebene gehörenden Spannung bzw. der Verzerrung an.

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \frac{Z_i(r_{ij})Z_j(r_{ij})}{r_{ij}} \quad (\text{IV.124})$$

Dabei ist $Z_i(r)$ die effektive Ladung des Ionenrumpfes i im Abstand r . Die sich aus (IV.122) ergebende Kraft $\vec{f}_k(\vec{r}_k)$, die auf das Teilchen bzw. Atom k wirkt, ist

$$\vec{f}_k(\vec{r}_k) = -\vec{\nabla}_k U_{EAM} = - \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq k)}}^N \left[F'_k \rho_i'^A + F'_i \rho_k'^A + \phi'_{ik} \right] \frac{\vec{r}_{ik}}{r_{ik}} \quad (\text{IV.125})$$

Der Strich bedeutet dabei die Ableitung nach dem jeweiligen Argument.

An dieser Stelle fehlen noch die konkreten Ausdrücke für $\rho_j^A(r_{ij})$, $F_i(\rho_i)$ und $Z_i(r)$. Die atomaren Elektronendichten $\rho_j^A(r_{ij})$ können mit Hilfe von Hartree-Fock-Wellenfunktionen gemäß

$$\rho_j^A(r) = n_s \rho_s(r) + n_d \rho_d(r) \quad (\text{IV.126})$$

berechnet werden, wobei n_s und n_d die Zahlen der äußeren s- und d-Elektronen sind, und $\rho_s(r)$ und $\rho_d(r)$ sind die entsprechenden Dichten, berechnet aus den s- und d-Wellenfunktionen (Explizite Ausdrücke für Ni und Pd sind in Tabelle V in Referenz [147] angegeben.). Die Summe der s- und d-Elektronen, $Z_o = n_s + n_d$, ist für Ni, Pd und Pt gleich 10 und für Cu, Ag und Au gleich 11. D.h., die atomare Elektronendichte jeder Metallart hängt von einem einzelnen Parameter, n_s , ab. Dieser kann durch Anpassung an die experimentelle Lösungswärme von z.B. Wasserstoff in dem entsprechenden Metall bestimmt werden.

In Referenz [147] werden $F_i(\rho_i)$ und $Z_i(r)$ als kubische Spline-Funktionen geschrieben, die über die EAM-Berechnung der experimentellen Gitterkonstanten, der elastischen Konstanten C_{11} , C_{12} und C_{44} , der Sublimationsenergie und anderer Größen für Ni und Pd festgelegt werden. Dabei gelten für $F_i(\rho_i)$ die Bedingungen: (a) $F_i(\rho_i)$ soll nur ein Minimum haben, (b) $F_i(\rho_i)$ ist linear bei höheren Elektronendichten, (c) $F_i(\rho_i)$ soll für verschwindende Elektronendichten gegen Null gehen. Analog wird für $Z_i(r)$ gefordert: (a) $Z_i(r)$ soll monoton sein, (b) $Z_i(r)$ soll positiv sein (das Paarpotential ist abstoßend!), (c) $Z_i(r)$ verschwindet für große Abstände.

In Referenz [148] wird eine einfache, empirische Zustandsgleichung für die Sublimationsenergie als Funktion der Gitterkonstante und des Bulk-Moduls benutzt, um $F_i(\rho_i)$ für

alle der oben genannten Elemente zu erhalten. Abbildung IV.25 zeigt die so gewonnenen Verläufe.

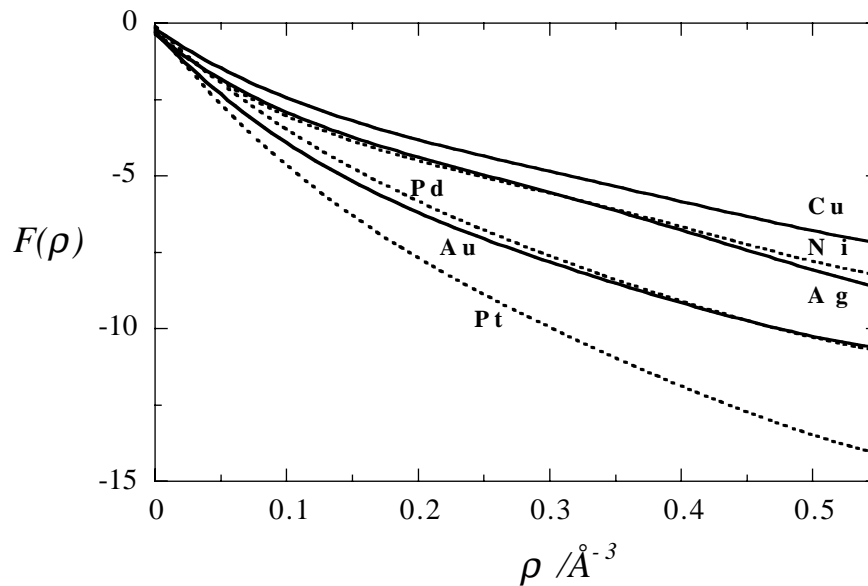


Abbildung IV.25 Die Einbettungsfunktion $F(\rho)$ aufgetragen gegen die Hintergrundelektronendichte ρ für Cu, Ag und Au (durchgezogene Linien) und für Ni, Pd sowie Pt (gestrichelte Linien). Die Einheiten sind eV bzw. \AA^{-3} .

Außerdem werden die effektiven Rumpfladungen $Z_i(r)$ mit Hilfe der einfachen, angenommenen Formel

$$Z(r) = Z_0(1 + \beta r^\nu)e^{-\alpha r} \quad (\text{IV.127})$$

beschrieben. Hierbei sind α , β und ν Parameter, die sich durch Anpassung an bestimmte experimentelle Größen, wie z.B. die elastischen Konstanten, ergeben. Die Tabelle IV.6 fasst die so erhaltenen Parameter aus [149] zusammen⁵⁶.

Eine Reihe von Anwendungen der EAM im Kontext von Oberflächen sind in [147] und [148] diskutiert. Dazu gehört z.B. die Untersuchung von Oberflächenrelaxations- bzw. -rekonstruktionsphänomenen. Ebenfalls zu den Oberflächenanwendungen gehört die Berechnung der Wechselwirkung von Wasserstoff mit Ni- oder Pd-Oberflächen, die Oberflächen-segregation in Legierungen und das Bruchverhalten in Metallen wie Ni. Eine weitere

⁵⁶ siehe auch Ref. [150], die eine neuere EAM-Parameterisierung für 12 Metalle (Ag, Al, Au, Cu, Fe, K, Li, Mo, Na, Nb, Ni, Rb) diskutiert.

interessante Anwendung der EAM in Rahmen einer Molekulardynamik-Simulation zeigt Abbildung I.14 (aus [151] - wobei die EAM-Parametrisierung aus [149] stammt). Dort ist die Wechselwirkung einer idealisierten Ni-Spitze eines Tunnelmikroskops mit einer Au-Oberfläche dargestellt. Man sieht, wie die Ni-Spitze in die Oberfläche eindringt und dabei selbst deformiert wird. Ein Problem bei der dynamischen Simulation von derartigen mechanischen Nano-deformationen ist die zumeist sehr unterschiedliche Zeitskala im Vergleich zur Realität. In Abbildung IV.18 ist die tatsächliche Geschwindigkeit der Tunnelspitze (hier allerdings parallel zur Oberfläche) nur etwa $10^{-5} \text{ \AA} / ns$. D.h., während der z.Z. typischen Simulationsdauer von einigen Nanosekunden ist die Spitze stationär!

	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>	<i>Au</i>	<i>Ni</i>	<i>Pd</i>	<i>Pt</i>
Z_o	11	11	11	10	10	10
α	1.7209	2.1325	1.4530	1.8583	1.4483	1.3146
β	0.1681	1.3339	0.1361	0.9186	0.2850	0.2083
ν	2	2	2	1	1	1
n_s	1.000	1.6398	1.0660	1.5110	0.8456	1.0426
Elektronen – konfiguration	$3d^{10}4s^1$	$4d^95s^2$	$5d^{10}6s^1$	$3d^84s^2$	$4d^95s^1$	$5d^96s^1$

Tabelle IV.6 Parameter der effektiven Paarwechselwirkung und der Elektronendichte. Die letzte Reihe gibt die Elektronenkonfiguration an, die zur Berechnung von $\rho_s(r)$ und $\rho_d(r)$ benutzt wurde.

Wie oben schon angedeutet wurde, ist die Form des EAM-Potentials nicht eindeutig. Ähnlich der Simulation von Landman et al. [151] untersuchten Hoover et al. [152] die Deformation eines zweidimensionalen Gitters bestehend aus über 10^6 Atomen (!) unter der Einwirkung eines spanenden Werkzeugs. Ihre Einbettungsfunktion hat die einfache Form

$$F_i(\rho_i) = 2\epsilon e \rho_i \ln[\rho_i] \quad \text{mit} \quad \rho_j^A(r_{ij}) = \frac{1}{ze} \left(\frac{r_{cut}^2 - r_{ij}^2}{r_{cut}^2 - \sigma^{*2}} \right)^2 \quad (\text{IV.128})$$

während für $\phi_{ij}(r_{ij})$ die Lennard-Jones-artige Form (vgl. (IV.42))

$$\phi(r) = \varepsilon \begin{cases} \left(\frac{\sigma^*}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{\sigma^*}{r}\right)^6 & fr \quad r < r^* \\ 4.655595\left(\frac{r_{cut} - r}{\sigma^*}\right)^3 - 6.129377\left(\frac{r_{cut} - r}{\sigma^*}\right)^2 & fr \quad r^* < r < r_{cut} \\ 0 & fr \quad r > r_{cut} \end{cases} \quad (\text{IV.129})$$

mit $r^*/\sigma^* = (13/7)^{1/6} = 1.108683$ und $r_{cut}/\sigma^* = 1.547537$ verwendet wird. Die Größe z ist die Koordinationszahl des Gitters (=6 in der obigen Referenz). Die untere Gleichung in (IV.129) ist ein Spline, der den Wendepunkt des Lennard-Jones-Potentials r^* gleichmäßig mit dem Abschneideabstand r_{cut} verbindet. Man beachte, dass das Minimum von $F_i(\rho_i) = 2\varepsilon\rho_i \ln[\rho_i]$ bei $\rho_i = 1/e$ liegt, so dass $F_i(1/e) = -2\varepsilon$ gilt. In der angegebenen Referenz wird dieses Modell allerdings nicht an realen Systemen quantitativ getestet. Zu beachten ist auch, dass die Form der Wechselwirkung keine befriedigende Beschreibung der hohen Stärke von bcc Metallen wie Eisen bzw. für die Behandlung von Gläsern liefert [153] (Seite 140). Zwei neuere Referenzen sind [154], in der ein ähnliches EAM-Potential für die Simulation von fcc (Cu, Ag, Au) und bcc-Metallen vorgeschlagen wird, und [155], der ebenfalls ein Lennard-Jones EAM beschreibt.

IV.f) Literatur

- [1] J. N. Murrell; S. Carter; S. C. Farantos; P. Huxley; A. J. C. Varandas "Molecular Potential Energy Functions" John Wiley & Sons: New York, 1984
- [2] J. D. Jackson "Classical Electrodynamics" John Wiley & Sons: New York, 1962
- [3] J. O. Hirschfelder; C. F. Curtiss; R. B. Bird "Molecular Theory of Gases and Liquids" John Wiley & Sons: New York, 1964
- [4] F. London *Z. physik. Chem.* **1930**, B11, 222-251.
- [5] F. London "The general theory of molecular forces" *Trans. Faraday Soc.* **1937**, 33, 8-26.
- [6] E. H. Lieb; W. E. Thirring "Universal nature of van der Waals forces for Coulomb systems" *Phys. Rev. A* **1986**, 34, 40-46.
- [7] J. Israelachvili "Intermolecular & Surface Forces" 2 ed.; Academic Press: London, 1992

- [8] G. C. Maitland; M. Rigby; E. B. Smith; W. A. Wakeham *"Intermolecular Forces-Their Origin and Determination"* Clarendon Press: Oxford, 1981
- [9] D. Nicholson; N. G. Parsonage *"Computer Simulations and the Statistical Mechanics of Adsorption"* Academic Press: New York, 1982
- [10] J. d'Ans; E. Lax *"Physikalisch-chemische Daten"* 4 ed.; Taschenbuch für Chemiker und Physiker Springer-Verlag: Berlin, 1992
- [11] N. W. Ashcroft; N. D. Mermin *"Solid State Physics"* Saunders College (CBS Publishing Asia LTD.): Philadelphia, 1988
- [12] L. D. Landau; E. M. Lifschitz *"Quantenmechanik"* Lehrbuch der Theoretischen Physik III; Akademie-Verlag: Berlin, 1979
- [13] A. J. Stone *"The Theory of Intermolecular Forces"* Clarendon Press: Oxford, 1997
- [14] Y. Muto *Proc. phys.-math. Soc. Japan* **1943**, *17*, 629-631.
- [15] B. M. Axilrod; E. Teller *"Interaction of the van der Waals' type between three atoms"* *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 299-300.
- [16] M. P. Allen; D. J. Tildesley *"Computer Simulation of Liquids"* Clarendon Press: Oxford, 1990
- [17] K. T. Tang; J. M. Norbeck; P. R. Certain *"Upper and lower bounds of two- and three-body dipole, quadrupole, and octupole van der Waals coefficients for hydrogen, noble gas, and alkali atom interactions"* *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 3063-3074.
- [18] P. J. Leonard; J. A. Barker *"Dipole oscillator strengths and related quantities for inert gases"* In *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives*, H. Eyring und D. Henderson, Ed.; 1; Academic Press: New York, 1975, 115-136.
- [19] M. Rigby; E. B. Smith; W. A. Wakeham; G. C. Maitland *"The Forces Between Molecules"* Clarendon Press: Oxford, 1986
- [20] A. D. Buckingham *"Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces"* *Adv. Chem. Phys.* **1967**, *12*, 107-143.
- [21] D. E. Stogryn *"Pairwise nonadditive dispersion potential for asymmetric molecules"* *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *24*, 971-973.
- [22] P. A. Monson; M. Rigby; W. A. Steele *"Non-additive energy effects in molecular liquids"* *Mol. Phys.* **1983**, *49*, 893-898.
- [23] P. A. Egelstaff *"Experimental evidence for many body forces in liquids by neutron scattering"* *Physica Scripta* **1989**, *T29*, 288-292.
- [24] J. A. Barker *"Many-body interactions in rare gases: Krypton and Xenon"* *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 230-233.

- [25] J. A. Barker; A. Pompe *Aust. J. Chem.* **1968**, 21, 1683.
- [26] J. M. Haile "Molecular Dynamics simulation of simple fluids with threebody interactions included" In *Computer modelling of matter*, P. Lykos, Ed.; 86; ACS Symposium Series: Washington, 1978, 172-190.
- [27] T. P. Lybrand; P. A. Kollman "Water-water and water-ion potential functions including terms for many body effects" *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 2923-2933.
- [28] R. J. Sadus "Monte Carlo simulation of vapour-liquid equilibria in "Lennard-Jones + three-body potential" binary fluid mixtures" *Fluid Phase Equilibria* **1996**, 116, 289-295.
- [29] A. E. Sherwood; A. G. deRocco; E. A. Mason *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 2984-2994.
- [30] R. J. Sadus; J. M. Prausnitz "Three-body interactions in fluids from molecular simulation: Vapor-liquid phase coexistence of argon" *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 4784-4787.
- [31] I. N. Levine "Quantum Chemistry" Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1991
- [32] H. Hellmann "Quantenchemie" Deuticke & Co: Leipzig, 1937
- [33] R. P. Feynman "Forces in molecules" *Phys. Rev.* **1939**, 56, 340-343.
- [34] A. Warshel "Computer Modeling of Chemical Reactions in Enzymes and Solutions" John Wiley & Sons: New York, 1991
- [35] L. D. Landau; E. M. Lifschitz "Mechanik" 9 ed.; Akademie-Verlag: Berlin, 1979
- [36] H. Goldstein "Classical Mechanics" 2 ed.; Addison-Wesley: Reading, 1980
- [37] G. Herzberg "Molecular Spectra and Molecular Structure: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules" II; Krieger Publishing Company: Malabar, Florida, 1991
- [38] U. Burkert; N. L. Allinger "Molecular Mechanics" ACS Monograph 177; American Chemical Society: Washington, D.C., 1982
- [39] O. Ermer "Aspekte von Kraftfeldrechnungen" Bauer: München, 1981
- [40] A. T. Hagler "Theoretical simulation of conformation, energetics, and dynamics of peptides" In *The Peptides*, 7; Academic Press: 1985, 213-299.
- [41] J.-P. Hansen; I. R. McDonald "Theory of Simple Liquids" Academic Press: London, 1990
- [42] B. J. Alder; T. E. Wainwright "Phase transition for a hard sphere system" *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 1208-1209.
- [43] J. A. Veerman; D. Frenkel "Relative stability of columnar and crystalline phases in a system of parallel hard spherocylinders" *Phys. Rev. A* **1991**, 43, 4334-4343.
- [44] M. P. Taylor; R. Hentschke; J. Herzfeld "Theory of ordered phases in a system of parallel hard spherocylinders" *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 62, 800-803.

- [45] R. A. Buckingham "The classical equation of state of gaseous Helium, Neon, and Argon" *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **1938**, 168, 264.
- [46] J. E. Lennard-Jones *Proc. Roy. Soc. A* **1924**, 106, 463.
- [47] J. G. Gay; B. J. Berne "Modification of the overlap potential to mimic a linear site-site potential" *J. chem. Phys.* **1981**, 74, 3316-3319.
- [48] G. R. Luckhurst; R. A. Stephens; R. W. Phippen "Computer simulation studies of anisotropic systems XIX. Mesophases formed by the Gay-Berne model mesogen" *Liquid Crystals* **1990**, 8, 451-464.
- [49] C. E. Dykstra "Electrostatic Interaction Potentials in Molecular Force Fields" *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2339-2353.
- [50] J. Talbot; D. J. Tildesley; W. A. Steele "A molecular dynamics simulation of nitrogen adsorbed on graphite" *Mol. Phys.* **1984**, 51, 1331-1356.
- [51] W. F. vanGunsteren; H. J. C. Berendsen "Moleküldynamik-Computersimulationen: Methodik, Anwendungen und Perspektiven in der Chemie" *Angewandte Chemie* **1990**, 102, 1020-1055.
- [52] H. J. C. Berendsen; J. R. Grigera; T. P. Straatsma "The missing term in effective pair potentials" *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 6269-6271.
- [53] A. R. Leach "Molecular Modeling" Addison Wesley Longman Limited: Harlow, 1996
- [54] J. Applequist; J. R. Carl; K.-K. Fung "An atom dipol interaction model for molecular polarizability: Application to polyatomic molecules and determination of atom polarizabilities" *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2952-2960.
- [55] J. E. Roberts; B. L. Woodman; J. Schnitker "The reaction field method in molecular dynamics simulations of point-polarizable water models" *Mol. Phys.* **1996**, 88, 1089-1108.
- [56] P. Ahlström; A. Wallqvist; S. Engström; B. Jönsson "A molecular dynamics study of polarizable water" *Mol. Phys.* **1989**, 68, 563-581.
- [57] J. Caldwell; L. X. Dang; P. A. Kollman "Implementation of nonadditive intermolecular potentials by use of Molecular Dynamics: Development of a water-water potential and water-ion cluster interactions" *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9145-9147.
- [58] U. Niesar; G. Corongiu; E. Clementi; G. R. Kneller; D. K. Bhattacharya "Molecular dynamics simulations of liquid water using the NCC ab initio potential" *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 7949-7956.
- [59] A. E. Howard; U. C. Singh; M. Billeter; P. Kollman "Many-body potentials for molecular interactions" *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6984-6991.

- [60] M. Spirk "Effektive pair potentials and beyond" In *Computer Simulation in Chemical Physics*, M. P. Allen und D. J. Tildesley, Ed.; NATO ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences 397; Kluwer Academic Press: Dordrecht, 1993,
- [61] L. X. Dang "The nonadditive intermolecular potential for water revised" *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2659-2660.
- [62] G. A. Jeffrey; W. Saenger "Hydrogen Bonding in Biological Structures" Springer-Verlag: Berlin, 1991
- [63] L. Pauling "Grundlagen der Chemie" Verlag Chemie: Weinheim, 1973
- [64] S. L. Mayo; B. D. Olafson; W. A. Goddard "DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations" *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8897-8909.
- [65] B. R. Brooks; R. E. Bruccoleri; B. D. Olafson; D. J. States; S. Swaminathan; M. Karplus "CHARMM: A program for Macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations" *J. Comp. Chem.* **1983**, 4, 187-217.
- [66] W. D. Cornell; P. Cieplak; C. I. Bayly; I. R. Gould; K.M.Merz; D. M. Ferguson; D. C. Spellmeyer; T. Fox; J. W. Caldwell; P. A. Kollman "A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules" *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5179-5197.
- [67] J.-H. Lii; N. L. Allinger "Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. 3. the van der Waals potential and crystal data for aliphatic and aromatic hydrocarbons" *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8576-8583.
- [68] N. L. Allinger; Y. H. Yuh; J.-H. Lii "Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. 1" *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8551-8566.
- [69] J.-H. Lii; N. L. Allinger "Molecular mechanics. The MM3 force field for hydrocarbons. 2. Vibrational frequencies and thermodynamics" *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8566-8575.
- [70] P. M. Morse *Phys. Rev.* **1929**, 34, 57.
- [71] P. Atkins "Molecular Quantum Mechanics" 3 ed.; Oxford University Press: Oxford, 1997
- [72] A. Loftus; P. H. Krupenie "The spectrum of molecular nitrogen" *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1977**, 6, 113-307.
- [73] A. K. Rappé; C. J. Casewit; K. S. Colwell; W. A. Goddard; W. M. Skiff "UFF, a Full Periodic Table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations" *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10024-10035.
- [74] N. L. Allinger "Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms" *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8127-8134.

- [75] I. Cambridge Scientific Computing "*CSC Chem3D/Plus*" In Cambridge Scientific Computing, Inc.: Cambridge, Massachusetts, USA, 1992,
- [76] S. J. Weiner; P. A. Kollman; D. A. Case; U. C. Singh; C. Ghio; G. Alagona; S. Profeta; P. Weiner "*A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins*" *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 765-784.
- [77] S. Weiner; P. Kollman; D. T. Nguyen; D. A. Case "*An all atom force field for simulations of proteins and nucleic acids*" *J. Comp. Chem.* **1986**, 7, 230-252.
- [78] J.-P. Ryckaert; A. Bellemans "*Molecular dynamics of liquid n-butane near its boiling point*" *Chem. Phys. Lett.* **1975**, 30, 123-125.
- [79] U. Dinur; A. T. Hagler "*New approaches to empirical force fields*" In *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz und D. B. Boyd, Ed.; 2; VCH Publishers: New York, 1991, 99-164.
- [80] M. F. Schlecht "*Molecular Modeling on the PC*" WILEY-VCH: New York, 1998
- [81] "*Discover 2.9.5/94.0 USER GUIDE, Part 1*" BIOSYM Technologies: San Diego, 1994
- [82] J. R. Hill; J. Sauer "*Molecular mechanics potential for silica and zeolite catalysis based on ab initio calculations. I. Dense and microporous silica*" *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1238-1244.
- [83] M. J. Hwang; T. P. Stockfisch; A. T. Hagler "*Derivation of class II force fields. 2. Derivation and characterization of a class II force field, CFF93, for the alkyl functional group and alkane molecules*" *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2515-2525.
- [84] H. Sun; S. J. Mumby; J. R. Maple; A. T. Hagler "*An ab initio CFF93 all-atom force field for polycarbonates*" *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2978-2987.
- [85] L. Nilsson; M. Karplus "*Empirical energy functions for energy minimization and dynamics of nucleic acids*" *J. Comp. Chem.* **1986**, 7, 591-616.
- [86] P. Dauber-Osguthorpe; V. A. Roberts; D. J. Osguthorpe; J. Wolff; M. Genest; A. T. Hagler "*Structure and energetics of ligand binding to proteins: E. coli dihydrofolate reductase-trimethoprim, a drug-receptor system*" *Proteins: Structure, Function and Genetics* **1988**, 4, 31-47.
- [87] F. A. Momany; R. F. McGuire; A. W. Burgess; H. A. Scheraga "*Energy parameters in polypeptides. VII geometric parameters, partial atomic charges, nonbonded interactions, hydrogen bond interactions, and intrinsic torsional potentials for naturally occurring amino acids*" *J. Phys. Chem.* **1975**, 79, 2361-2381.

- [88] M. J. Sippl; G. Némethy; H. A. Scheraga "Intermolecular potentials from crystal data. 6. Determination of empirical potentials for O-H...O=C hydrogen bonds from packing configurations" *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 6231-6233.
- [89] G. Némethy; M. S. Pottle; H. A. Scheraga "Energy parameters for polypeptides. 9. Updating of geometrical parameters, nonbonded interactions, and hydrogen bond interactions for the naturally occurring amino acids" *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 1883-1887.
- [90] G. Némethy; K. D. Gibson; K. A. Palmer; C. N. Yoon; G. Paterlini; A. Zagari; S. Rumsey; H. A. Scheraga "Energy Parameters in Polypeptides. 10. Improved Geometrical Parameters and Nonbonded Interactions for Use in the ECEPP/3 Algorithm, with application to Proline-Containing Peptides." *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6472.
- [91] J. Hermans; H. J. C. Berendsen; W. F. vanGunsteren; J. P. M. Postma "A consistent empirical potential for water-protein interactions" *Biopolymers* **1984**, 23, 1513-1518.
- [92] W. F. vanGunsteren; H. J. C. Berendsen "Groningen Molecular Simulations (GROMOS) Library Manual" In Biomos: Groningen, 1987,
- [93] W. F. vanGunsteren; S. R. Billeter; A. A. Eising; P. H. Hünenberger; P. Krüger; A. E. Mark; W. R. P. Scott; I. G. Tironi "Biomolecular Simulation: The GROMOS 96 Manual and User Guide" Vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich: Zürich, 1996
- [94] P. vonRague-Schleyer, Ed.; Encyclopedia of Computational Chemistry 2; Wiley: New York, 1998.
- [95] T. Liljefor; J. C. Tai; S. Li; N. L. Allinger "On the out-of-plane deformation of aromatic rings, and its representation by molecular mechanics" *J. Comp. Chem.* **1987**, 8, 1051-1056.
- [96] N. L. Allinger; K. S. Chen; J. A. Katzenellenbogen; S. R. Wilson; G. M. Anstead "Hyperconjugative effects on carbon-carbon bond lengths in molecular mechanics (MM4)" *J. Comp. Chem.* **1996**, 17, 747-755.
- [97] N. Nevins; J.-H. Lii; N. L. Allinger "Molecular mechanics (MM4) calculations on conjugated hydrocarbons" *J. Comp. Chem.* **1996**, 17, 695-729.
- [98] N. L. Allinger; K. S. Chen.; J.-H. Lii "An improved force field (MM4) for saturated hydrocarbons" *J. Comp. Chem.* **1996**, 17, 642-668.
- [99] N. Nevins; K. S. Chen.; N. L. Allinger "Molecular mechanics (MM4) calculations on alkenes" *J. Comp. Chem.* **1996**, 17, 669-694.
- [100] N. Nevins; N. L. Allinger "Molecular mechanics (MM4) vibrational frequency calculations for alkenes and conjugated hydrocarbons" *J. Comp. Chem.* **1996**, 17, 730-746.
- [101] T. A. Halgren; R. B. Nachbar "Merck Molecular Force Field. IV. Conformational energies and geometries for MMFF94" *J. Comp. Chem.* **1996**, 17, 587-615.

- [102] T. A. Halgren "Merck Molecular Force Field. III. Molecular geometries and vibrational frequencies for MMFF94" *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 553-586.
- [103] T. A. Halgren "Merck Molecular Force Field. II. MMFF94 van der Waals and electrostatic parameters for intermolecular interactions" *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 520-552.
- [104] T. A. Halgren "Merck Molecular Force Field. I. Basis, form, scope, parametrization, and performance of MMFF94" *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 490-519.
- [105] T. A. Halgren "Merck Molecular Force Field. V. Extension of MMFF94 using experimental data, additional computational data, and empirical rules" *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 616-641.
- [106] In J. Comp. Chem. Home Page [<http://journals.wiley.com/0192-8651>]: 1996,
- [107] J. T. Sprague; J. C. Tai; Y. Yuh; N. L. Allinger "The MMP2 calculation method" *J. Comp. Chem.* **1987**, *8*, 581-603.
- [108] W. L. Jorgensen; J. Tirado-Rives "The OPLS potential functions for proteins. Energy minimization for crystals of cyclic peptides and crambin" *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1657-1666.
- [109] A. E. Smith; H. J. Lindner " π -SCF-Molecular Mechanics PIMM: Formulation, parameters, applications" *Comput.-Aided Mol. Des.* **1991**, *5*, 235-262.
- [110] M. Kroeker "Entwicklung und Erprobung des PIMM91-Kraftfeldes zur Modellierung von Molekülstrukturen [http://tutor.oc.chemie.th-darmstadt.de/TZ/AKLindner/MK/node1_e.html]" Doktorarbeit, TH Darmstadt, 1994.
- [111] M. Clark; R. D. Cramer; N. VanOpdenbosch "Validation of the general purpose Tripos 5.2 force field" *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 982-1012.
- [112] C. J. Casewit; K. S. Colwell; A. K. Rappé "Application of a universal force field to main group compounds" *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10046-10053.
- [113] C. J. Casewit; K. S. Colwell; A. K. Rappé "Application of a universal force field to organic molecules" *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10035-10046.
- [114] A. K. Rappé; K. S. Colwell; C. J. Casewit "Application of a universal force field to metal complexes" *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3438-3450.
- [115] P. Hobza; M. Kabelac; J. Sponer; P. Mejzlik; J. Vondrasek "Performance of empirical potentials (AMBER, CFF95, CVFF, CHARMM, OPLS, POLTEV), semi-empirical quantum chemical methods (AM1, MNDO/M, PM3) and ab initio Hartree-Fock method for interaction of DNA bases: Comparison with nonempirical beyond HF-results" *J. Comp. Chem.* **1997**, *18*, 1136-1149.

- [116] K. Gundertofte; T. Liljefors; P.-O. Norrby; I. Pettersson "A comparison of conformational energies calculated by several molecular mechanics methods" *J. Comp. Chem.* **1996**, 429-449.
- [117] "Computer Simulation of Biomolecular Systems - Theoretical and Experimental Applications" W. F. vanGunsteren; P. K. Weiner; A. J. Wilkinson, Ed.; 2; ESCOM: Leiden, 1993.
- [118] W. A. Steele "Molecular interactions for physical adsorption" *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2355-2378.
- [119] R. Hentschke; L. Askadskaya; J. P. Rabe "A simple model for dense phases of two-dimensional hard rods and its application to mono- and bidisperse alkanes physisorbed on graphite" *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 6901-6909.
- [120] W. A. Steele "The physical interaction of gases with crystalline solids" *Surface Science* **1973**, 36, 317-352.
- [121] W. A. Steele "The interaction of gases with solid surfaces" The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics 1974
- [122] R. F. Hoskins "Generalized Functions" Ellis Horwood (John Wiley & Sons): Chichester, 1979
- [123] C. Kittel "Einführung in die Festkörperphysik" Oldenbourg Verlag: München, 1976
- [124] "Handbook of Mathematical Functions" M. Abramowitz; I. A. Stegun, Ed.; Dover Publications: New York, 1972.
- [125] I. S. Gradshteyn; I. M. Ryzhik "Tables of series, products, and integrals" Verlag Harri Deutsch: Frankfurt, 1981
- [126] W. E. Carlos; M. W. Cole "Anisotropic He-C pair interaction for a He atom near a graphite surface" *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 43, 697-700.
- [127] M. W. Cole; J. R. Klein "The interaction between noble gases and the basal plane surface of graphite" *Surface Science* **1983**, 124, 547-554.
- [128] L. Battezzati; C. Pisani; F. Ricca "Equilibrium Conformation and Surface Motion of Hydrocarbon Molecules Physisorbed on Graphite" *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **1975**, 71, 1629-1639.
- [129] J. B. Pendry "Low Energy Electron Diffraction" Academic Press: New York, 1974
- [130] M. A. vanHove; S. Y. Tong "Surface Crystallography by LEED" Springer: New York, 1979
- [131] U. Bardi; S. Magnanelli; G. Rovida "LEED Study of benzene and naphthalene monolayers adsorbed on the basal plane of graphite" *Langmuir* **1987**, 3, 159-163.

- [132] S. C. Parker; E. T. Kelsey; P. M. Oliver; J. O. Titiloye "Computer Modelling of inorganic solids and surfaces" *Faraday Discuss.* **1993**, 95, 75-84.
- [133] A. Vernov; W. A. Steele "The electrostatic field at a graphite surface and its effect on molecule-solid interactions" *Langmuir* **1991**, 8, 155-159.
- [134] L. W. Bruch; A. Glebov; J. P. Toennies; H. Weiss "A helium atom scattering study of water adsorption on the NaCl(100) single crystal surface" *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 5109-5120.
- [135] D. Paschek; A. Geiger "Molecular dynamics simulation of ammonia adsorbed on titanium dioxide (rutile) surfaces" In *Conference Proceedings No. 330: E.C.C.C. 1 Computational Chemistry*, F. Bernardi und J.-L. Rivail, Ed.; American Institute of Physics: 1995, 349-355.
- [136] V. A. Bakaev; W. A. Steele "Computer simulation of adsorption of argon on the surface of titanium dioxide: I. Crystalline rutile" *Langmuir* **1992**, 8, 1372-1378.
- [137] R. E. Watson; J. W. Davenport; M. L. Perlman; T. K. Sham "Madelung effects at crystal surfaces: Implications for photoemission" *Phys. Rev. B* **1981**, 24, 1791-1797.
- [138] O. Marcovitch; Y. Kozirovski "Electrostatic potential outside the (111) face of fluorite" *J. Chem. Soc. Faraday Transactions II* **1975**, 71, 1302-1310.
- [139] W. A. House; M. J. Jaycock "Calculation of the interaction of adsorption of inert gases on to the (100) face of sodium chloride and argon on to the (100) face of potassium chloride" *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1974**, 70, 1710-1724.
- [140] W. A. House; M. J. Jaycock "Calculation of the adsorption interaction of argon and krypton on the relaxed (100) faces of sodium chloride and potassium chloride" *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **1975**, 71, 1597-1609.
- [141] M. J. Jaycock; W. A. House "Calculation of adsorption potentials for water on rutile" *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **1975**, 71, 1501-1517.
- [142] "Adsorption on Ordered Surfaces of Ionic Solids and Thin Films" H.-J. Freund; E. Umbach, Ed.; Springer Series in Surface Sciences 33; Springer-Verlag: Berlin, 1993.
- [143] L. D. Landau; E. M. Lifschitz "Elektrodynamik der Kontinua" Lehrbuch der Theoretischen Physik VIII; Akademie-Verlag: Berlin, 1980
- [144] D. J. Cleaver; D. J. Tildesley "Computer modelling of the structure of 4-n-octyl-4'-cyanobiphenyl adsorbed on graphite" *Mol. Phys.* **1994**, 81, 781-799.
- [145] G. M. Torrie; J. P. Valleau; G. N. Patey "Electrical double layers. II. Monte Carlo and HNC studies of image effects" *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 4615-4622.

- [146] M. S. Daw; S. M. Foiles; M. I. Baskes "*The embedded-atom method: a review of theory and applications*" *Mater. Sci. Rep.* **1993**, 9, 251-310.
- [147] M. S. Daw; M. I. Baskes "*Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals*" *Phys. Rev. B* **1984**, 29, 6443-6453.
- [148] S. M. Foiles; M. I. Baskes; M. S. Daw "*Embedded-atom-method for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys*" *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 7983-7991.
- [149] J. B. Adams; S. M. Foiles; W. G. Wolfer "*Self-diffusion and impurity diffusion of fcc metals using the five-frequency model and the embedded atom method*" *J. Mater. Res. Soc.* **1989**, 4, 102-112.
- [150] S. Chantasiriwan; F. Milstein "*Embedded-atom model of 12 cubic metals incorporating second- and third order elastic moduli data*" *Phys. Rev B* **1998**, 58, 5996-6005.
- [151] U. Landman; W. D. Luedtke; N. A. Burnham; R. J. Colton "*Atomistic Mechanisms and Dynamics of Adhesion, Nanoindentation and Fracture*" *Science* **1990**, 248, 454-461.
- [152] W. G. Hoover; A. J. DeGroot; C. G. Hoover; I. F. Stowers; T. Kawai; B. L. Holian; T. Boku; S. Ihara; J. Belak "*Large-scale elastic-plastic indentation simulations via nonequilibrium molecular dynamics*" *Phys. Rev. A* **1990**, 42, 5844-5853.
- [153] W. G. Hoover "*Computational Statistical Mechanics*" Elsevier: Amsterdam, 1991
- [154] M. Doyama; Y. Kogure "*Embedded-atom potentials in fcc and bcc metals*" *Comp. Mat. Sci.* **1990**, 14, 80-83.
- [155] M. I. Baskes "*Many-body effects in fcc metals: A Lennard-Jones embedded-atom potential*" *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 2592-2595.

V. Kraftfeldparametrisierung

V.a) Einführende Bemerkungen

Die Aussagekraft von Kraftfeldsimulationen hängt nicht nur von der Wahl der Potentialfunktionen ab. Ganz entscheidend ist auch die Qualität der Parametrisierung. Darunter versteht man, die in den Potentialfunktionen des Kraftfeldes auftreten.

Generell geht man bei der Parametrisierung so vor, dass man eine Gruppe von Trainingsmolekülen¹ auswählt. Diese Auswahl erfolgt unter folgenden Kriterien:

- es liegen experimentelle bzw. quantenchemische Daten für die Trainingsmoleküle vor, die sich mit Kraftfeldmethoden berechnen lassen. Die Kraftfeldparameter reagieren sensitiv bezüglich dieser Daten.
- das Gewicht eines Parameters innerhalb der Trainingsgruppe soll seinem Gewicht innerhalb der später zu modellierenden Systeme entsprechen.
- die Gruppe der Trainingsmoleküle enthält alle benötigten Parameter.
- die Trainingsmoleküle sollen einfach sein.
- eine möglichst kleine Anzahl von Trainingsmolekülen soll Parameter erzeugen, die sich auf möglichst viele Systeme und Phasen übertragen lassen.

Als nächstes geht man von einem sinnvollen Anfangsparametersatz aus, und berechnet damit die verschiedenen Eigenschaften der Trainingsmoleküle, für die man experimentelle oder quantenchemische Vergleichsdaten vorliegen hat. Ist die Übereinstimmung dieser Daten mit den berechneten ungenügend, dann werden die Parameter variiert, und die Rechnung wird wiederholt bis die gewünschte Übereinstimmung erreicht ist.

Leider ist diese Vorgehensweise in der Regel schwierig. Es ist nicht einfach eine geeignete Qualitätsfunktion zu definieren, deren Optimierung automatisiert werden kann. Problematisch ist beispielsweise die Gewichtung unterschiedlicher Meßgrößen. Eine naheliegende Qualitätsfunktion ist die Summe aller quadratischen Abweichungen zwischen den berechneten theoretischen und den experimentellen Meßgrößen $\Delta y^2 = (\bar{y}_{theo} - \bar{y}_{exp})^2$, die zur

¹ Beispielsweise denke man an Proteine oder Polymere. Beide bestehen aus einer gewissen Anzahl unterschiedlicher Aminosäuren bzw. Monomeren. Diese Aminosäuren bzw. Monomeren wären sinnvolle Trainingsmoleküle anhand derer die Kraftfelder für die Proteine bzw. Polymere parametrisiert werden könnten.

Parametrisierung herangezogen werden. Die Komponenten der Vektoren sind hierbei die einzelnen Meßgrößen, die wiederum von den Parametern, zusammengefasst in dem Parametervektor \vec{p} , abhängen. D.h., $\vec{y}_{theo} = \vec{y}_{theo}(\vec{p})$. Wir können dann die Qualität unserer Parameter daran messen, dass Δy^2 möglichst klein wird (Methode der kleinsten Quadrate). Die optimalen Parameterwerte sollen insbesondere $\Delta y^2 = 0$ erfüllen ². Hätten wir nur eine Meßgröße y_{exp} und einen Parameter p , dann könnten wir das Newtonsche Iterationsverfahren $p_{n+1} = p_n - (\partial \Delta y_n / \partial p)^{-1} \Delta y_n$ in einer Dimension verwenden [1] (Kapitel 9), um die Nullstelle von Δy^2 bzw. Δy und damit den optimalen Parameterwert zu finden. Der Index n kennzeichnet hier die Iterationsschritte, und wenn unser Startwert p_o nicht "zu weit" vom Optimum p_o entfernt ist, dann konvergiert dieser Algorithmus recht zügig, d.h., $\Delta y_n \rightarrow 0$ und $p_n \rightarrow p_o$ für $n \rightarrow \infty$. Übersetzt in Vektorschreibweise, d.h., für mehr als einen Parameter, wird aus der oben angegebene Iterationsformel

$$\vec{p}_{n+1} = \vec{p}_n - \mathbf{Z}^{-1} \Delta \vec{y}_n \quad (\text{V.1})$$

wobei \mathbf{Z} die Matrix der partiellen Ableitungen $Z_{ij} = \partial \Delta y_i / \partial p_j$ ist. Allerdings ist die Auswertung von (V.1) häufig aufwendig, da die $\vec{y}_{theo}(\vec{p})$ in der Regel komplexe Ausdrücke sind (siehe z.B. die Formeln für die Normalschwingungsfrequenzen in Anwendungsbeispiel V.3). Außerdem muss die Berechnung der partiellen Ableitungen zumeist numerisch erfolgen. Oder aber man muss sich die $\vec{y}_{theo}(\vec{p})$ erst mühevoll beschaffen - zum Beispiel durch Simulationen. Auch konvergiert der Algorithmus (V.1) in dem hochdimensionalen Parameterraum nur in einer kleinen Umgebung gegen den optimalen Parametervektor [1]. Dieses Optimierungsproblem ist nämlich eines jener berüchtigten *multiple minimum* Probleme, die schon in Kapitel I erwähnt wurden und die in Kapitel VIII noch eingehender diskutiert werden. Trotzdem findet man z.B. in [2] (Kapitel 2) und [3] (vgl. Gleichung 20) eine große Anzahl von Referenzen (z.B. [4-6]), die Algorithmen wie das Schema (V.1) praktisch anwenden.

Dass die Kraftfeldparametrisierung ein schwieriges Geschäft ist, bringen auch die beiden folgenden Experten-Statements aus den Referenzen [7] und [3] zum Ausdruck.

"In general, there is an art and a science to molecular mechanics parametrization"

² Auf diese Weise optimierte Kraftfelder bezeichnet man in der englischsprachigen Literatur als *consistent force field*.

"The determination of the actual values of the various force constants is a demanding job. One of the reasons is that these parameters are usually not observables."

Meistens geht man daher so vor, dass man die einzelnen experimentellen bzw. quantenchemischen Daten(sätze) bzw. Eigenschaften separat optimiert, und auch die Zahl der Parameter, die man dabei variiert, auf einen bzw. wenige reduziert. Letzteres funktioniert dann ganz gut, wenn die betreffende Eigenschaft vergleichsweise schwach von den übrigen Parametern abhängt. Diese *ad hoc* durchgeführte Unterteilung des gesamten Optimierungsproblems in "unabhängige" Teile erfordert viel Erfahrung und ist selbst dann eher Kunst denn systematische Wissenschaft³.

Der Übersichtlichkeit und Einfachheit halber werden wir die Parameter in den verschiedenen Kraftfeldtermen im folgenden getrennt voneinander betrachtet. Trotzdem sollte uns bewußt sein, dass die Parameter gekoppelt sind (vgl. auch die Diskussion der Valenzkraftfeldterme in Kapitel IV). In den Anwendungsbeispielen betrachten wir allerdings Systeme, die ausreichend einfach sind, so dass die Kopplung in diesen Fällen nicht auftritt bzw. schwach ist. Wir werden uns außerdem zuerst auf empirische (experimentelle) Methoden zur Parametrisierung konzentrieren. Quantentheoretische Verfahren werden anschließend in stark verkürzter Form gesondert diskutiert.

V.b) Atomtypen

Ein wichtiges Konzept im Molekularen Modellieren ist der Atomtyp. Atome des gleichen Typs werden innerhalb eines Kraftfeldes als identisch angesehen⁴. Im Kraftfeld DREIDING beispielsweise werden Atomtypen nach Element (C, N oder Cl), und Geometrie bzw. Hybridisierung (linear (sp^1), trigonal (sp^2) und tetraedrisch (sp^3)) klassifiziert, wobei noch unterschieden wird, ob ein sp^2 -Atom beispielsweise zu einem aromatischen Ring gehört oder nicht. In der Notation von DREIDING hat beispielsweise ein Ethan-Kohlenstoff den Atomtyp C_3 (3 für sp^3), während einem Benzol-Kohlenstoff der Atomtyp C_R (R für sp^2 +aromatischer Ring) zugeordnet wird. Schließlich wird noch zwischen *all atom*-Atom und *united atom*-Atom unterschieden. Die Notation C_32 bedeutet bezogen auf ein Kohlenstoffa-

³ Eine vereinfachte aber anschauliche Darstellung der Kraftfeldparametrisierung anhand von Beispielen findet man in [8].

⁴ Wie bei jeder Regel gibt es auch hier Ausnahmen. Atome des gleichen Atomtyps können in vielen Fällen unterschiedliche Partialladungen tragen.

tom im Polyethylen, dass die 2 Wasserstoffatome mit in das Kohlenstoffatom integriert sind. Auf diese Weise unterscheidet die DREIDING-Parameterdatenbasis aus dem Jahr '89 zwischen 13 verschiedenen C-Atomtypen. DREIDING verwendet einen vergleichsweise minimalen Satz von Atomtypen. Andere Kraftfelder sind in dieser Beziehung weitaus differenzierter. Beispielsweise unterscheidet AMBER95 sp^3 -Sauerstoffatome danach, ob sie zu dem TIP3P-Wassermodell (siehe Anhang IV.A) gehören (OW), oder ob sie Alkohol (OH)- bzw. Ethersauerstoffe (OS) sind. Mit der Anzahl der Atomtypen wächst natürlich die Anzahl der benötigten Parameter. Insbesondere sollte man bei der folgenden Diskussion der Parametrisierung nicht an die Elemente, sondern an die Atomtypen denken⁵. Auch hier muss wieder ein vernünftiger Kompromiss zwischen Aufwand und Genauigkeit bzw. einer möglichst breiten Anwendbarkeit eines Kraftfeldes gefunden werden.

V.c) Nichtbindende Wechselwirkungen

V.c.i) Parameter der Dispersions- und Überlappwechselwirkungen

Die häufigsten in diesem Zusammenhang auftretenden Parameter sind die Lennard-Jones-Parameter ϵ und σ (vgl. (IV.41)) bzw. die entsprechenden Parameter im (exp-6) Potential (vgl. (IV.39)). Für Edelgase bzw. kleine als kugelförmig und unpolar angenommene Moleküle haben wir in Anwendungsbeispiel III.2 eine Methode zur Bestimmung von ϵ und σ kennengelernt, die auf der Temperaturanpassung des zweiten Virialkoeffizienten beruht. Die gleiche Methode funktioniert natürlich auch beim (exp-6) Potential. Gleichermaßen können wir auch andere Gleichgewichtseigenschaften verwenden, wie z.B. den Joule-Thomson-Koeffizienten (vgl. Anwendungsbeispiel IV.1) oder die Anpassung an den kritischen Punkt, die in Tabelle V.1 dargestellt ist.

Eine weitere Möglichkeit ϵ und σ zu bestimmen, ist die Anpassung an Kristallstrukturdaten entsprechender Festkörper wie Dichte, Gitterkonstante, etc. Ein Beispiel - wiederum für Edelgase - ist in Anwendungsbeispiel VI.1 durchgerechnet. Die Anpassung der Parameter der nichtbindenden Potentialterme an strukturelle und thermodynamische Messgrößen von Festkörpern ist insbesondere bei molekularen Systemen von Bedeutung. Wir werden darauf noch zu sprechen kommen.

⁵ Manche Kraftfelder verwenden z.B. auch den "Atomtyp" des "einsamen" Elektronenpaares (engl.: *lone pair*).

	T_c^{exp} / K	P_c^{exp} / MPa	$\sigma /$	$\varepsilon/k_B / K$
<i>Ne</i>	44.4	2.76	2.88	32.9
<i>Ar</i>	150.8	4.87	3.58	111.7
<i>Kr</i>	209.4	5.5	3.84	155.1
<i>Xe</i>	289.7	5.84	4.19	214.6
<i>CH₄</i>	191.0	4.64	3.94	141.5
<i>N₂</i>	126.2	3.39	3.81	93.5
<i>O₂</i>	154.6	5.04	3.57	114.5

Tabelle V.1 Die Anpassung der Lennard-Jones-Parameter ε und σ am kritischen Punkt über die Beziehungen $k_B T_c^{\text{exp}} / \varepsilon = T_c^*$ und $\sigma^3 P_c^{\text{exp}} / \varepsilon = P_c^*$ (vgl. Tabelle II.1). Dabei bezieht sich der Index c auf den kritischen Punkt und exp sowie $*$ auf die entsprechenden experimentellen bzw. Lennard-Jones-Größen. Hier verwenden wir $T_c^* = 1.35$ und $P_c^* = 0.145$ (vgl. Anwendungsbeispiel III.3). Die experimentellen Daten stammen aus [9] (F88,89).

Neben den schon erwähnten strukturellen und thermodynamischen Eigenschaften bieten sich auch dynamische Eigenschaften wie etwa der Selbstdiffusionskoeffizient D zur Parametrisierung an. D kann beispielsweise über die Einstein-Beziehung $D = (1/6) \lim_{t \rightarrow \infty} d \langle \Delta r(t)^2 \rangle / dt$ berechnet werden, wobei $\langle \Delta r(t)^2 \rangle$ der mittlere quadratische Abstand ist, den ein Gas- oder Flüssigkeitsteilchen zum Zeitpunkt t von seiner Position zum Zeitpunkt Null hat [10]. Wie man D über die Einstein-Beziehung aus entsprechenden Simulationen von "bulk"-Flüssigkeiten erhält, werden wir in Kapitel IX sehen. Als letzte Methode zur Parameteranpassung im Kontext der Edelgase und kleinen Moleküle sei noch der Viskositätskoeffizient η erwähnt. Approximative Ausdrücke für D und η für verdünnte Gase als Funktion von σ und ε findet man in [11] und [12].

Zwei Bemerkungen seien an dieser Stelle gemacht: Wie wir immer wieder feststellen werden, weichen die Werte der Überlapp- und Dispersionsparameter, die mit verschiedenen Methoden bestimmt werden, etwas voneinander ab. Abgesehen von den unterschiedlichen Fehlern der verschiedenen experimentellen Messmethoden, resultiert diese Diskrepanz aus den effektiven Potentialen, die nicht exakt sind. In der Regel heben z.B. die Transporteigenschaften die Genauigkeit des repulsiven Potentialanteils hervor, während umgekehrt die Gleichgewichtseigenschaften den attraktiven Teil hervorheben (vgl. [11]). Im allgemeinen wird man mit diesen Ungenauigkeiten leben müssen, denn eine exakte Beschreibung einfacher Systeme erfordert recht komplexe Potentiale, die für viele Anwendungen zu aufwendig sind. Falls man sich jedoch nur für einen kleinen Teil des Zustandsraums (P,T, ..) eines

Systems interessiert, bietet sich die Alternative, die Parameter einer einfachen Potentialfunktion speziell für diesen Bereich zu optimieren, um dort möglichst genaue Ergebnisse zu erhalten.

Die zweite Bemerkung betrifft die zwei Arten der Parametrisierung, die wir bisher kennengelernt haben. Die erste Art basiert auf der Parameteranpassung mit Hilfe von exakten Gleichungen, die die Messgröße mit den Parametern verbinden, wie zum Beispiel die Gleichung (III.21) für den zweiten Virialkoeffizienten. Die zweite Art dagegen basiert auf der expliziten Simulation der Messgröße. Im Anwendungsbeispiel III.2 hatten wir gesehen, dass die Anpassung über exakte Gleichungen weniger aufwendig und gleichzeitig genauer ist. Sie ist also in der Regel vorzuziehen, wenn die entsprechenden exakten Gleichungen existieren.

Bevor wir zu komplexeren molekularen Systemen kommen, wollen wir auf die Parametrisierung in Mischsystemen und die sogenannten Kombinationsregeln (engl.: *combining rules* oder manchmal auch *mixing rules*) eingehen. In der Regel sind Kombinationsregeln einfache Gleichungen, die die Überlapp- und Dispersionsparameter zwischen zwei unterschiedlichen Atomtypen α und β als Funktion der Wechselwirkungsparameter der entsprechenden einkomponentigen Systeme ausdrücken. Bei N_{AT} Atomtypen bedeutet dies, dass wir anstelle von $N_{AT}(N_{AT} - 1)/2$ Parameterpaaren $\epsilon_{\alpha\beta}$ und $\sigma_{\alpha\beta}$ nur N_{AT} Parameterpaare $\epsilon_{\alpha\alpha}$ und $\sigma_{\alpha\alpha}$ aus den (experimentellen) Daten anpassen müssen! Wie gut sind aber die Kombinationsregeln? Das folgende Beispiel illustriert dies anhand binärer Mischungen aus Neon und Krypton.

Anwendungsbeispiel V.1:

Überprüfung der Lorentz-Berthelot Mischregeln am Beispiel des 2ten Virialkoeffizienten einer Mischung aus Neon und Krypton

Der zweite Virialkoeffizient einer n-komponentigen Mischung ist durch

$$B_{2,Mix}(T) = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n B_{2,\alpha\beta}(T) x_{\alpha} x_{\beta} \quad (V.2)$$

gegeben (siehe Anhang III.A), wobei die Größen x_{α} und x_{β} die Molenbrüche der Komponenten α und β sind. Für zentrosymmetrische Paarwechselwirkungen können wir wieder Gleichung (III.21) zur Berechnung von $B_{2,\alpha\beta}(T)$ verwenden. Dazu müssen wir nur $u_{LJ}(r; \epsilon, \sigma)$ durch $u_{LJ}(r; \epsilon_{\alpha\beta}, \sigma_{\alpha\beta})$ ersetzen. Die Schreibweise $u_{LJ}(r; \epsilon_{\alpha\beta}, \sigma_{\alpha\beta})$ zeigt an,

dass wir von Lennard-Jones-Wechselwirkungen ausgehen, wobei die Parameter $\varepsilon_{\alpha\beta}$ und $\sigma_{\alpha\beta}$ von den jeweils wechselwirkenden Komponenten abhängen.

Die Bestimmung von $\varepsilon_{\alpha\alpha}$ und $\sigma_{\alpha\alpha}$ für reines Neon und reines Krypton erfolgt analog zu der für Methan in Anwendungsbeispiel III.2. Wir benutzen dabei den theoretischen Ausdruck für $B_{2,\alpha\alpha}(T)$, der mit dem angegebenen Mathematica-Programm ausgewertet wird. Das Resultat zeigt Abbildung V.1 zusammen mit den experimentellen Daten aus Tabelle ED.4 im Anhang ED. Mit Hilfe von (V.2) lassen sich auch ε_{Ne-Kr} und σ_{Ne-Kr} nach dem gleichen Verfahren aus den für $B_{2,\alpha\beta}(T)$ angegebenen experimentellen Daten bestimmen. Das Resultat ist ebenfalls in Abbildung V.1 dargestellt.

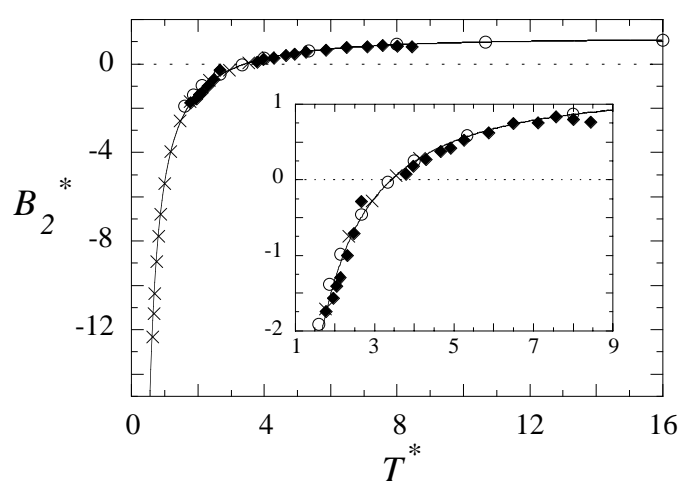


Abbildung V.1 Temperaturabhängigkeit von $B_{2,\alpha\beta}^*$ für Neon (Kreise), Krypton (Kreuze) und Mischungen aus Neon mit Krypton (gefüllte Rauten). Die Symbole sind die experimentellen Daten, während die durchgezogene Linie die theoretische Kurve ist. Der Einblend zeigt den Bereich der Mischung vergrößert.

Zur Umrechnung der experimentellen Daten auf Lennard-Jones-Einheiten und die gleichzeitige Anpassung an die theoretische Kurve wurden die folgenden Lennard-Jones-Parameter benutzt.

	<i>Ne – Ne</i>	<i>Kr – Kr</i>	<i>Ne – Kr</i>	<i>Ne – Kr(i)</i>	<i>Ne – Kr(ii)</i>
$\sigma / \text{\AA}$	2.78	3.66	3.2	3.22	3.22
ε / K	37.5	170	56.2	79.8	61.4

Die beiden rechten Spalten zeigen die Parameter, wie sie sich aus den Kombinationsregeln ergeben. Dabei steht (i) für $\sigma_{Ne-Kr} = (\sigma_{Ne-Ne} + \sigma_{Kr-Kr})/2$ sowie $\varepsilon_{Ne-Kr} = \sqrt{\varepsilon_{Ne-Ne}\varepsilon_{Kr-Kr}}$ (die Lorentz-Berthelot Kombinationsregeln) und (ii) steht für $\sigma_{Ne-Kr} = (\sigma_{Ne-Ne} + \sigma_{Kr-Kr})/2$ sowie $\varepsilon_{Ne-Kr} = 2/(\varepsilon_{Ne-Ne}^{-1} + \varepsilon_{Kr-Kr}^{-1})$, eine weitere Kombinationsregel für $\varepsilon_{\alpha\beta}$. Für σ_{Ne-Kr} funktioniert die Lorentz-Kombinationsregel ganz gut. Für ε_{Ne-Kr} dagegen ist die Berthelot-Regel ziemlich enttäuschend, während die Alternative recht gut funktioniert.

Nebenbei: Es ist interessant einmal die Lennard-Jones-Parameter für reines Ne und reines Kr aus verschiedenen Quellen zu vergleichen, um sich einen Eindruck von deren Schwankungsbreite zu machen! Letztere reflektiert natürlich auch die Unterschiedlichkeit der Methoden, die zum Anpassen benutzt werden können.

$\varepsilon / k_B(K)$

35.8	47.0	34.9	42.0	Ne
116.7	164.0	171.0	199.8	Kr

$\sigma(\text{\AA})$

2.75	2.72	2.78	2.755	Ne
3.68	3.83	3.60	3.581	Kr
(a)	(b)	(c)	(d)	

(a) [10]; (b) [13]; (c) [11]; (d) [12]

Einfache Kombinationsregeln für die Größe c der Form $c_{\alpha\beta} = g(c_{\alpha\alpha}, c_{\beta\beta})$ sollten die folgenden vernünftigen Annahmen erfüllen:

- i) Symmetrie: $g(c_{\alpha\alpha}, c_{\beta\beta}) = g(c_{\beta\beta}, c_{\alpha\alpha})$
- ii) Unabhängigkeit von den für c benutzen Einheiten: $sc_{\alpha\beta} = g(sc_{\alpha\alpha}, sc_{\beta\beta})$, wobei s ein Skalenfaktor ist.
- iii) Für $c_{\alpha\alpha} = c_{\beta\beta}$ sollte $c_{\alpha\beta} = g(c_{\alpha\alpha}, c_{\alpha\alpha}) = c_{\alpha\alpha}$ gelten.

Aus (i) und (ii) (mit $s = c_{\alpha\alpha}^{-1}$) können wir unmittelbar sehen, dass $c_{\alpha\beta} / c_{\alpha\alpha} = g(1, r) = g(r, 1)$ mit $r = c_{\beta\beta} / c_{\alpha\alpha}$ gelten muss. D.h., eine Auftragung von $c_{\alpha\beta} / c_{\alpha\alpha}$ gegen r liegt auf einer einzigen Kurve g , die für $r = 1$ gemäß (iii) den Wert $g(1, 1) = 1$ hat. Dieser letzte Punkt zeigt, dass alle vernünftigen Kombinationsregeln bei $r = 1$ zusammenkommen müssen, und dass daher die wirkliche Qualität einer Kombinationsregel erst für $r \gg 1$ bzw. für

$r \ll 1$ zum tragen kommt. Außerdem folgt aus $g(1, r) = rg(1/r, 1)$, wobei wir wiederum (ii) mit $s = 1/r$ verwendet haben, dass $g'(1, 1) = 1/2$ sein muss. Waldman und Hagler [14] haben diese Argumentation benutzt, um Kombinationsregeln für σ und ε (basierend auf der Auftragung experimenteller Daten für Edelgase) zu konstruieren. Die folgende Liste fasst diese und andere einfache Kombinationsregeln zusammen. Dabei gilt ...

...für σ ⁶:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\sigma_{\alpha\alpha} + \sigma_{\beta\beta}) \quad (\text{V.3})$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_{\alpha\alpha} \sigma_{\beta\beta})^{1/2} \quad (\text{V.4})$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2^{1/6}}(\sigma_{\alpha\alpha}^6 + \sigma_{\beta\beta}^6)^{1/6} \quad (\text{V.5})$$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{\sigma_{\alpha\alpha}^3 + \sigma_{\beta\beta}^3}{\sigma_{\alpha\alpha}^2 + \sigma_{\beta\beta}^2} \quad (\text{V.6})$$

...und für ε :

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = (\varepsilon_{\alpha\alpha} \varepsilon_{\beta\beta})^{1/2} \quad (\text{V.7})$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = (\varepsilon_{\alpha\alpha} \varepsilon_{\beta\beta})^{1/2} \frac{2 \sigma_{\alpha\alpha}^3 \sigma_{\beta\beta}^3}{\sigma_{\alpha\alpha}^6 + \sigma_{\beta\beta}^6} \quad (\text{V.8})$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{4 \varepsilon_{\alpha\alpha} \varepsilon_{\beta\beta}}{(\varepsilon_{\alpha\alpha}^{1/2} + \varepsilon_{\beta\beta}^{1/2})^2} \quad (\text{V.9})$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{2}{\varepsilon_{\alpha\alpha}^{-1} + \varepsilon_{\beta\beta}^{-1}} \quad (\text{V.10})$$

⁶ Es sei daran erinnert, dass σ hier der Nulldurchgang des Potentials ist. Wir gehen aber davon aus, dass die Kombinationsregeln gleichermaßen auch auf das Potentialminimum anwendbar sind.

Die Kombinationsregeln (V.3) (Lorentz-Regel) und (V.7) (Berthelot-Regel) sind die wohl am häufigsten benutzten Kombinationsregeln für Lennard-Jones-Parameter ⁷. Die anderen Kombinationsregeln (V.5) und (V.8) sowie (V.6) und (V.9) stammen aus [14] ⁸ und [15]. Die Gleichung (V.10) ist die *harmonic mean*-Regel [12].

Einen Vergleich dieser Kombinationsregeln anhand einiger Edelgase zeigen die Tabellen V.2 und V.3 ⁹. Sowohl für σ als auch für ϵ sind die Lorentz-Berthelot Regeln bzw. die geometrische Mittelwert-Regel (V.4), die häufig benutzt werden, den anderen Kombinationsregeln deutlich unterlegen! Dies trifft insbesondere dann zu, wenn die zu kombinierenden Parameter stark verschieden sind (vgl. oben).

Die Bestimmung der Wechselwirkungsparameter unterschiedlicher Spezies kann, wie das Anwendungsbeispiel V.1 zeigt, im Prinzip vollkommen analog zu den reinen Systemen erfolgen. Die Kombinationsregeln sind aber einfache und bei etwas Sorgfalt auch recht genaue Alternativen, die man daher in fast allen Modellierungsprogrammen findet ¹⁰. So benutzt AMBER die Lorentz-Berthelot Regeln, während Dreiding neben $\epsilon_{\alpha\beta}$ auch $\sigma_{\alpha\beta}$ durch den geometrischen Mittelwert approximiert. Die Vergleiche von Kombinationsregeln mit experimentellen Daten molekularer Systeme, die man in der Literatur findet (z.B. [12] (Tabelle 7.1), [11] (Tabelle 3.6-3) oder [3] (Tabelle 5)), scheinen darauf hinzudeuten, dass die Regel (V.3), (V.4) sowie (V.7) in molekularen Systemen besser funktionieren als für Edelgase - was zum Teil auch daran liegt, dass die kombinierten Parameter ähnlich sind ¹¹. Das Beispiel eines molekularen Systems in dem die Lorentz-Berthelot Regel (V.3) und (V.7) (Regel A in der Abbildung) den Regeln von Waldman und Hagler (V.5) und (V.8) (Regel B in der Abbildung) überlegen sind zeigt Abbildung V.2. Das hier simulierte System ist eine flüssige Mischung aus Benzol und n-Hexan (Benzolmolenbruch 0.4) [18]. Die innermolekularen, nichtbindenden Wechselwirkungen sind in beiden Fällen nach Lorentz-Berthelot berechnet, mit denen die reinen Systeme parametrisiert wurden. Der Vergleich bezieht sich daher nur auf die intermolekularen Lennard-Jones-Wechselwirkungen.

⁷ In der Literatur findet man sie unter Lorentz-Berthelot Regeln (siehe z.B. [12]).

⁸ Die Regel (V.8) von Waldman und Hagler ergibt sich aus der geometrischen Mittelwert-Regel angewandt auf das Produkt $\epsilon\sigma^6$. Anschließend wird das Ergebnis noch mit Hilfe der Regel (V.5) umgeformt.

⁹ siehe auch die Seiten 54 und 55 in Referenz [16].

¹⁰ Ein ausführliche Diskussion der Kombinationsregeln für Edelgase findet man in [14] und [17] sowie im allgemeineren Kontext von molekularen Kraftfeldern in [15].

¹¹ Dinur und Hagler [3] bemerken dann auch "Of course, a more stringent test of the validity of this combination rule (in diesem Fall sind die Regeln (V.4) und (V.7) gemeint) would involve totally different atoms".

$\sigma /$	<i>exp</i>	(V.3)	(V.4)	(V.5)	(V.6)
<i>Ne - Ar</i>	3.119	-2.1	-2.6	+0.1	-0.3
<i>Ne - Kr</i>	3.264	-3.1	-3.9	+0.6	+0.1
<i>Ne - Xe</i>	3.488	-4.8	-6.2	+1.2	+0.5
<i>Ar - Kr</i>	3.464	-0.1	-0.2	+0.2	+0.1
<i>Ar - Xe</i>	3.660	-1.2	-1.4	+0.2	-0.1
<i>Kr - Xe</i>	3.753	-0.7	-0.8	-0.2	-0.3
<i>Ne - Ne</i>	2.755				
<i>Ar - Ar</i>	3.350				
<i>Kr - Kr</i>	3.571				
<i>Xe - Xe</i>	3.885				

Tabelle V.2 Die σ -Kombinationsregeln (V.3), (V.4), (V.5) und (V.6) im Vergleich für einige Edelgase. Die experimentellen Werte in der zweiten Spalte sind Referenz [14] entnommen. Die vier rechten Spalten enthalten die Abweichung in % (-: $\sigma_{\alpha\beta}$ wird unterschätzt; +: $\sigma_{\alpha\beta}$ wird überschätzt).

$\varepsilon/k_B / K$	<i>exp</i>	(V.7)	(V.8)	(V.9)	(V.10)
<i>Ne - Ar</i>	64.17	+20.1	+2.1	+9.7	+0.9
<i>Ne - Kr</i>	67.32	+35.4	+2.7	+16.9	+2.9
<i>Ne - Xe</i>	67.25	+59.5	+0.9	+29.0	+8.3
<i>Ar - Kr</i>	165.8	+0.9	-0.9	+0.2	-0.5
<i>Ar - Xe</i>	182.6	+7.8	-2.0	+4.9	+2.2
<i>Kr - Xe</i>	225.4	+3.3	+0.1	+2.6	+1.9
<i>Ne - Ne</i>	42.0				
<i>Ar - Ar</i>	141.5				
<i>Kr - Kr</i>	197.8				
<i>Xe - Xe</i>	274.0				

Tabelle V.3 Analoger Vergleich der ε -Kombinationsregeln (V.7), (V.8), (V.9) und (V.10).

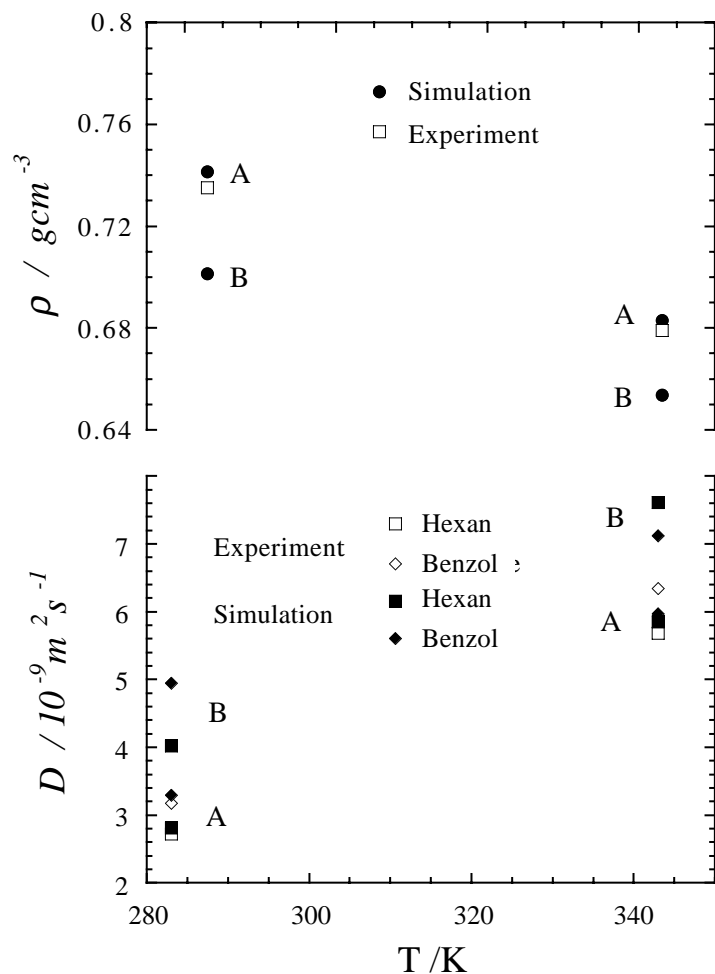


Abbildung V.2 Temperaturabhängigkeit der Dichte ρ und des Diffusionskoeffizienten D einer flüssigen Mischung aus Benzol und n-Hexan (Benzolmolenbruch 0.4). A und B beziehen sich auf die beiden Mischungsregeln im Text.

Schließlich sollten wir die quantentheoretischen Näherungsausdrücke wie (IV.16) oder (IV.17) nicht unerwähnt lassen (vgl. Tabelle IV.1). Auch sie werden zur Parametrisierung der nichtbindenden Wechselwirkungen eingesetzt. Insbesondere für Edelgase lassen sich mit Hilfe verbesserter aber komplexerer Ausdrücke die van der Waals-Wechselwirkungen recht genau beschreiben [17] bzw. [19] für Moleküle. In molekularen Systemen hat man allerdings das Problem, dass die verschiedenen atomaren Größen, die in diesen Ausdrücken vorkommen, ausreichend genau bekannt sein müssen. Kommerzielle Kraftfelder wie ESFF im Programm Discover (vgl. Tabelle IV.4) verwenden zu diesem Zweck oft einfache *ad hoc* Extra- oder Interpolationsregeln [20].

Solange Edelgase bzw. kleine Moleküle betrachtet werden, die wir wenigstens annähernd als effektive Kugel mit nur einem σ und einem ε beschreiben können, ist die Parametrisierung recht einfach. Wenn wir wirkliche Moleküle mit mehreren (ggf. unterschiedlichen) Atomen i und j betrachten, wird es wesentlich schwieriger, die dazugehörigen σ_{ij} und ε_{ij} zu bestimmen. Zum einen macht sich die Kopplung zwischen den Kraftfeldtermen bemerkbar. Beispielsweise müssen wir die nichtbindenden Coulomb-Wechselwirkungen simultan mitberücksichtigen. Zum anderen benötigen wir wesentlich mehr experimentelle Information. Wenn wir z.B. von dem einfachen *united atom*-Methan zu dem realen Molekül aus einem Kohlenstoff- (C) und vier Wasserstoffatomen (H) übergehen wollen, dann reicht der zweite Virialkoeffizient allein nicht aus, um σ_{C-C} , σ_{C-H} , σ_{H-H} , ε_{C-C} , ε_{C-H} und ε_{H-H} eindeutig zu bestimmen. Daher ist die vielleicht häufigste Methode zur Bestimmung von $\sigma_{\alpha\beta}$ und $\varepsilon_{\alpha\beta}$ in molekularen Systemen die Parametrisierung anhand kristallographischer Daten in Kombination mit der Anpassung an die experimentelle Bildungs- bzw. Sublimationsenthalpien unter Verwendung von Kombinationsregeln.

Insbesondere die Strukturen molekularer Kristalle enthalten sehr viel Information, da man im Prinzip die Positionen aller Atome auf $\sim 0.001\text{\AA}$ genau kennt. Die häufigste experimentelle Methode ist die Röntgenstrukturanalyse, aber auch andere Streumethoden wie z.B. Neutronen- und Elektronenstreuung¹² liefern wertvolle Strukturinformation¹³.

Schon früh hat man die Kristallstrukturen molekularer Festkörper dazu benutzt, um die Parameter der nichtbindenden Wechselwirkung zu bestimmen [21,22,4,23,24,6] (Kohlenwasserstoffe) [25,5,26-28] (Peptide und Proteine). Die dabei mit Molekularer Mechanik bestimmten Kraftfelder sind so konstruiert, dass sie vibrationsgemittelte Strukturen bei Raumtemperatur beschreiben. Dabei wird gewöhnlich von der Überlegung ausgegangen, dass die Struktur eines molekularen Kristalls in zwei Teile zerfällt. Der erste Teil ist die molekulare Konformation, die oft identisch oder sehr ähnlich zur Gasphasenkonformation ist. Der zweite Teil ist die Packung der Moleküle im Kristall [6]. Zur Berechnung der Packungs-

¹² Die mittlere freie Weglänge von Elektronen in einem Material bei den hier relevanten Energien beträgt nur einige Gitterebenen. Elektronenstreuung wird daher für die Strukturanalyse von Oberflächen eingesetzt.

¹³ Man muss allerdings beachten, dass die verschiedenen Methoden unterschiedliche Atompositionen messen. Die Röntgenstreuung mißt im wesentlichen den Schwerpunkt der Elektronenverteilung, während die Neutronen am Kern gestreut werden. Der Schwerpunkt der Elektronenverteilung und der Kernort differieren aber meistens um einen gewissen (wenn auch kleinen) Betrag (Ausnahme: Bei Wasserstoff findet eine signifikante Verlagerung des Ladungsschwerpunktes in Richtung des schwereren Atoms statt ($\sim 0.1\text{\AA}$); vgl. dazu die ausführliche Diskussion in Referenz [2]). Hinzu kommt noch, dass die experimentellen Strukturen nicht starr sind, sondern die Atome thermischen Vibrationen unterworfen sind, so dass man nicht die $T=0$ -Struktur beobachtet sondern vibrationsgemittelte Atompositionen.

struktur mit Molekularer Mechanik wird zur Vereinfachung häufig angenommen, dass die Moleküle starr sind [5]. Die Geometrie der Einheitszelle wurde dann mittels Energieminimierung auf Versuch und Irrtum-Basis (*engl.: trial and error*) durchgeführt bzw. durch den sukzessiven Aufbau von energieminierten Clustern. Heute kann man beispielsweise so vorgehen, dass auf dem Computer die experimentelle Kristallstruktur konstruiert wird, an der anschließend eine Molekulardynamiksimulation (unter experimentellen Bedingungen) durchgeführt wird. Sind die Parameter schlecht, dann führt dies meistens schnell zu einer Verzerrung der experimentellen Startstruktur. Sind die Parameter dagegen korrekt, sollte die Startstruktur erhalten bleiben. Eine unveränderte Startstruktur ist allerdings keine Garantie für korrekte Parameter. Die Verzerrung kann so langsam erfolgen, dass sie erst jenseits der Simulationsdauer in Erscheinung tritt. Dies kann z.B. daran liegen, dass mit dem verwendeten Parametersatz die Startstruktur ein lokales Minimum der Freien Energie beschreibt, das auf der Zeitskala der Simulation stabil ist. Auch hier ist wieder Fingerspitzengefühl gefragt und insbesondere die Überprüfung des Resultats durch die Berechnung weiterer unabhängiger Meßgrößen. Die Suche nach geeigneten Algorithmen zur Berechnung von Kristallstrukturen auf der Basis atomarer Wechselwirkungen bringt bis heute immer wieder neue Methoden hervor [29,30].

An dieser Stelle wird auch oft die Frage gestellt, ob man nicht auch umgekehrt vorgehen und ohne vorheriges Wissen der experimentellen Meßwerte die Kristallstruktur vorhersagen kann - vorausgesetzt die Parameter stimmen. Die Antwort lautet - im allgemeinen nicht! Warum dies so ist, werden wir in Kapitel VIII näher untersuchen.

Um eine mögliche Verzerrung beobachten zu können, muss die Simulation natürlich mit einer Methode durchgeführt werden, die für anisotrope Systeme ausgelegt ist (vgl. Kapitel III.b.vi). Molekulardynamiksimulationen bei konstantem Druck angewandt auf die Struktur und Dynamik molekularer Kristalle sind von Klein und Mitarbeitern ausführlich untersucht worden [31-33]. Dort wird z.B. die Anwendung auf die Kristallstruktur von Alkalicyaniden, Tetrafluorkohlenstoff, Schwefelhexafluorid, Stickstoff, einer Stickstoff/Argon-Legierung, Ammoniumbromid, Lithiumsulfat, Kohlenwasserstoffen und anderen diskutiert. Beispiele für die Anwendung dieser Methode auf Polymerfestkörper findet man in [34] sowie [35] und den darin aufgeführten Referenzen. Weitere Referenzen zur Modellierung der Temperaturabhängigkeit der Einheitszellegeometrie, d.h., insbesondere die Berechnung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten findet man bei [36,37] (für Polyethylen) und [38] (für aromatische Polyamide).

Es sei noch erwähnt, dass der abstoßende r^{-12} -Term des Lennard-Jones-Potentials bei der Optimierung molekularer Kristallstrukturen einer r^{-9} - bzw. $\exp(-ar)$ -Abstoßung an Genauigkeit unterlegen zu sein scheint (siehe z.B. [2] (Kapitel 2) oder [4,27,28]).

Die Sublimations- und die Bildungsenthalpie werden häufig als Maß für die Qualität der Überlapp- und Dispersionsparameter angegeben, obwohl diese Enthalpien auch von den anderen Kraftfeldparametern abhängen. Die Sublimationsenthalpie ΔH_{subl} ist durch

$$\begin{aligned}\Delta H_{subl} &= (E_{Vak} + PV) - E_{Krist} \\ &= E_{Vak} - E_{Krist} + RT\end{aligned}\quad (V.11)$$

gegeben, wobei wir $PV = RT$ gesetzt haben. Die Größen E_{Vak} und E_{Krist} sind jeweils die gesamten molaren inneren Energien der Moleküle im verdünnten Gas bzw. im Vakuum und im Kristall. Zur Vereinfachung betrachten wir den Fall des monomolekularen Systems. Wir nehmen weiter an, dass die Moleküle im Vakuum bzw. im Kristall um die Konformation k_V bzw. k_K oszillieren. Dann lässt sich (V.11) als

$$\begin{aligned}\Delta H_{subl} &= K_{Vak} + U_{Vak}^{pot(k_V)} + U_{Vak}^{vib(k_V)} \\ &\quad - \left(K_{Krist} + U_{Krist}^{pot(k_K)} + U_{Krist}^{vib(k_K)} + U_{Krist}^{Mol-Mol} \right) \\ &\quad + RT\end{aligned}\quad (V.12)$$

schreiben. K_{Vak} und K_{Krist} sind die kinetischen Energien der Atome im Vakuum und im Kristall. $U_{Vak}^{pot(k_V)} + U_{Vak}^{vib(k_V)}$ ist die Entwicklung der gesamten potentiellen Energie im Vakuum, d.h., der Wert am Minimum von k_V plus harmonischer Beitrag. Die Summe $U_{Krist}^{pot(k_K)} + U_{Krist}^{vib(k_K)}$ hat die gleiche Bedeutung im Kristall. Ebenfalls im Kristall ist $U_{Krist}^{Mol-Mol}$ der intermolekulare Wechselwirkungsbeitrag. Aus der Statistischen Mechanik realer Gase folgt

$$K_{Vak} + U_{Vak}^{vib(k_V)} = 3RT + N_A \sum_{i=1}^{3m-6} h\nu_i^{(k_V)} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp[h\nu_i^{(k_V)}/k_B T] - 1} \right\} \quad (V.13)$$

Dabei haben wir ausgenutzt, dass bei Raumtemperatur die Translations und Rotationsbewegungen der einzelnen (nichtlinearen) Moleküle vollständig angeregt sind, so dass wir diese

durch den klassischen Grenzfall, $3RT$, beschreiben können. Für die Schwingungen dagegen müssen wir die quantenmechanische Formel benutzen. Dabei ist m die Anzahl der Atome pro Molekül. Analog gilt im Kristall

$$K_{Krist} + U_{Krist}^{vib(k_K)} = \sum_{i=1}^{3M-6} h\nu_i^{(k_K)} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp[h\nu_i^{(k_K)}/k_B T] - 1} \right\} \quad (\text{V.14})$$

wobei $M = N_A m$ die Anzahl der Atome im Kristall ist. Den intermolekularen Wechselwirkungsbeitrag $U_{Krist}^{Mol-Mol}$ erhält man mit Hilfe einer Molekularen Mechanik-Rechnung aus der Differenz der molaren potentiellen Energie im Kristall abzüglich $N_A U^{pot}$, wobei U^{pot} die potentielle Energie des isolierten Moleküls ist. Die molekulare Konformation ist in beiden Fällen die Kristallkonformation k_K .

Der Vibrationsbeitrag zur Sublimationsenthalpie, H_{Vak}^{vib} , so wie wir ihn hier berechnet haben, ist nur eine Approximation. Im Vakuum können Moleküle in der Regel durch Torsionsbewegungen unterschiedliche Konformationen einnehmen, so dass $H_{Vak}^{vib} = \sum_k \omega^{(k)} H_{Vak}^{vib(k)}$ gilt¹⁴, wobei

$$\omega^{(k)} = \frac{\exp[-G^{(k)}/(RT)]}{\sum_k \exp[-G^{(k)}/(RT)]} \quad (\text{V.15})$$

das statistische Gewicht der Konformation k und $G^{(k)}$ die entsprechende Freie Enthalpie (oder Freie Energie) ist¹⁵. Im Kristall dagegen wird das Molekül seine Konformation (bei konstanten äußeren Bedingungen) zwar beibehalten, aber die Einheitszelle kann im Prinzip unterschiedliche Konformere enthalten. Es sei bemerkt, dass die Autoren von Referenz [2] (Kapitel 5) argumentieren, dass $\Delta H^{vib} = H_{Vak}^{vib} - H_{Krist}^{vib}$ in der Regel zwar klein im Vergleich zu $U_{Krist}^{Mol-Mol}$ ist aber immer noch wesentlich größer als die angestrebte Genauigkeit der Molekularen Mechanik von ca. $\pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Auf der anderen Seite haben viele Molekulare Mechanik-Berechnungen den Beitrag ΔH^{vib} gänzlich vernachlässigt. Dass dies funktioniert, führen die eben genannten Autoren darauf zurück, dass dieser Beitrag in effektiver Weise mit

¹⁴ Die gleiche Formel gilt für U_{Vak}^{pot} (vgl. (XI.23)).

¹⁵ Entartete Konformationen werden in der Summe über k als separate Konformationen gezählt.

in die Kraftfeldparametrisierung eingeflossen ist (vgl. die oben erwähnten vibrationsgemittelten Kristallstrukturen).

Die Bildungsenthalpie (z.B. [39]) ist die Enthalpie eines Moleküls relativ zur Enthalpie seiner Atome, wenn diese unendlich weit voneinander entfernt sind. D.h., zur Enthalpie, die wir mit Hilfe unseres Kraftfeldes berechnen, müssen wir noch die Enthalpiebeiträge addieren, die in der Bildung der Bindungen stecken. Diese sogenannten Bindungsinkremente sind Parameter, die wiederum mit Hilfe ausgesuchter Trainingsmoleküle vorab angepaßt werden ¹⁶. Die Bildungsenthalpie hat dann die Form

$$H_{Bild} = U_{BI} + U_{pot} + 4RT \quad (\text{V.16})$$

Der erste Term ist der Beitrag aller Bindungsinkremente zur inneren Energie des Moleküls. Der zweite Term ist der Kraftfeldbeitrag (sterische Wechselwirkungen, etc.). Der dritte Term schließlich setzt sich zusammen aus $PV = RT$ plus $3RT$ für die Translation und die Rotation des (nichtlinearen) Moleküls.

Zum Abschluß wollen wir uns noch den Überlapp- und Dispersionsparametern der Wechselwirkung von Gasen und Flüssigkeiten mit Festkörperoberflächen zuwenden. Betrachten wir dazu das folgende Anwendungsbeispiel.

Anwendungsbeispiel V.2: Bestimmung der Oberflächen Lennard-Jones-Parameter ϵ und σ für Methan auf Graphit

Um das Verhalten eines Gases oder einer Flüssigkeit in der Nähe einer Festkörperoberfläche zu simulieren, benötigen wir das Wechselwirkungspotential zwischen dem Gas bzw. der Flüssigkeit und der Oberfläche. Eine Möglichkeit diese Wechselwirkung zu bestimmen, beruht auf der Messung von Adsorptionsisothermen, d.h., der Oberflächenbedeckung (bzw. die Oberflächenüberschußkonzentration) als Funktion des Drucks bei konstanter Temperatur, bei niedrigen Gasdichten. Wir gehen hier davon aus, dass die Wechselwirkung zwischen den Gasatomen und den Festkörperatomen durch Lennard-Jones-Potentiale beschreibbar ist. Unter Vernachlässigung der Oberflächenkorrugation können wir also beispielsweise das Oberflächenpotential (IV.87) benutzen, das von den Lennard-Jones-Parametern ϵ und σ

¹⁶ Statt Bindungsinkremente kann man auch Gruppeninkremente benutzen. Die oben diskutierten Vibrationsbeiträge zumeist in diese Parametrisierung mit einbezogen [2]. Beiträge von "leichten" Torsionen müssen gesondert berücksichtigt werden (siehe K.S. Pitzer, J. Chem. Phys. **10** (1942) 428).

abhängt. Die Indizes lassen wir im folgenden weg, da klar ist, dass es sich um die Lennard-Jones-Parameter der Wechselwirkung zwischen dem Gas und der Oberfläche handelt. Das konkrete Beispiel, das wir hier untersuchen wollen, ist die Bestimmung von ε und σ für die Wechselwirkung zwischen Methan und Graphit (Basalebene). Das Methanmolekül soll wieder eine effektive Lennard-Jones-Kugel sein (*united atom*-Modell), so dass sich ε und σ auf die Lennard-Jones-Wechselwirkung zwischen dieser Methan-Kugel und den Kohlenstoffatomen des Graphits beziehen.

Abbildung V.3 (links) zeigt die gemessene Oberflächenüberschußkonzentration Γ^σ als Funktion des Gasdrucks P für Methan auf Graphit bei verschiedenen Temperaturen. Was man sich unter Γ^σ vorzustellen hat, das verdeutlicht der Sketch auf der rechten Seite von Abbildung V.3. Weit weg von der Oberfläche ist die Gasdichte konstant, während sie in

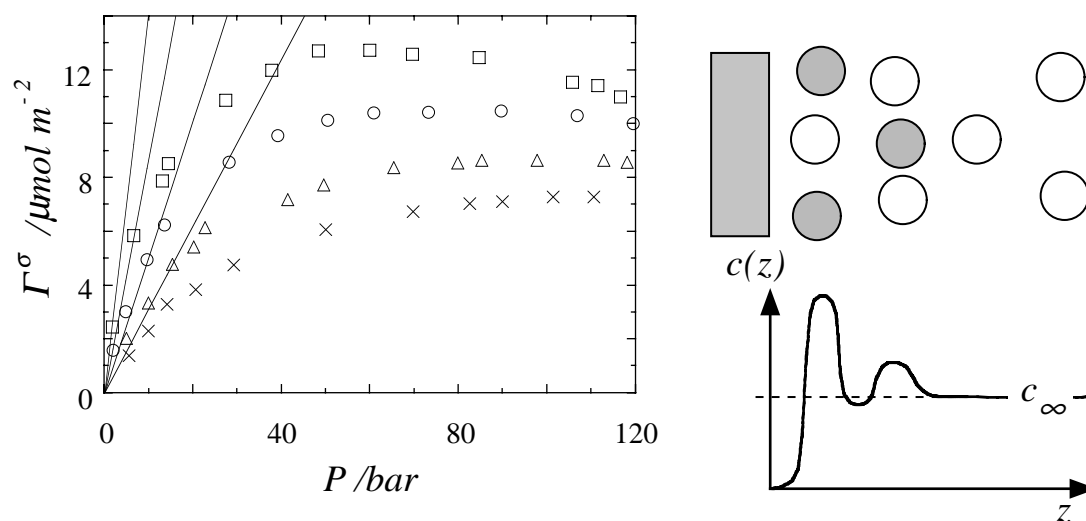


Abbildung V.3 (Links) Oberflächenüberschußkonzentration Γ^σ als Funktion des Gasdrucks P für Methan auf Graphit bei verschiedenen Temperaturen (Kreuze: 50°C ; Dreiecke: 25°C ; Kreise: 0°C ; Quadrate: -20°C) [40]. Die Linien sind die Henry-Grenzgeraden nach Gleichung (V.18), wobei die Henry-Konstanten der obigen Referenz entnommen sind. (Rechts) Schematische Darstellung eines Gases vor einer adsorbierenden Oberfläche zusammen mit dem korrespondierenden Dichteprofil senkrecht zur Oberfläche. Die "überschüssigen" Gasteilchen sind grau schraffiert.

der Nähe der Oberfläche aufgrund der Gas-Oberflächen-Wechselwirkung variiert. Die Nettomenge der (in diesem Fall) adsorbierten Substanz ergibt sich aus der Differenz der Gasdichte (durchgezogene Linie) zu der konstanten "bulk"-Dichte (gestrichelte Linie) integriert über den gesamten Gasraum. Genauer ausgedrückt ist Γ^σ definiert als

$$\Gamma^\sigma = \frac{1}{A} \int_{z \geq z'} [c(\vec{r}) - c_\infty] d^3r \quad (\text{V.17})$$

Dabei ist $c(\vec{r})$ die molare Dichte der Gasteilchen im Volumenelement d^3r . Und c_∞ ist $c(\vec{r})$ in einem genügend großen Abstand von der Oberfläche, so dass $c(\vec{r}) - c_\infty = 0$ gilt. Die Größe A ist die dem Gas zugängliche Oberfläche, und z' ist die effektive Position der Oberfläche, d.h., unterhalb von z' gilt $c(\vec{r}) = 0$ ¹⁷. In Anhang III.A ist gezeigt, dass bei sehr kleinen Gasdrücken der lineare Zusammenhang

$$\Gamma^\sigma = k_H P \quad (\Gamma^\sigma, P \rightarrow 0) \quad (\text{V.18})$$

angenommen werden kann, wobei die Henry-Konstante durch

$$k_H = \frac{1}{RT A} \int \left(\exp \left[-\frac{u_S(\vec{r}; \varepsilon, \sigma)}{k_B T} \right] - 1 \right) d^3r \quad (\text{V.19})$$

gegeben ist. Die Gleichungen (V.18) und (V.19) knüpfen den Zusammenhang zwischen der experimentellen Meßgröße Γ^σ und den Parametern ε und σ im Oberflächenpotential $u_S(\vec{r}; \varepsilon, \sigma)$.

Die Bestimmung von ε und σ erfolgt in zwei Schritten. Zuerst verwenden wir die Gleichung (V.18), um aus den experimentellen Daten in Abbildung V.3 die Henry-Konstante als Funktion der Temperatur zu bestimmen. Dies kann geschehen, indem man Γ^σ/P gegen P aufträgt. Der Achsenabschnitt dieser Auftragung ist das gesuchte $k_H(T)$ wie es in Abbildung V.4 in Form von $\ln[k_H(T)]$ gegen $1/RT$ gezeigt ist¹⁸. Die entsprechenden Henry-Grenzgraden sind in Abbildung V.3 eingezeichnet.

¹⁷ Wobei wir vernachlässigen, dass genau genommen dieser Abstand aufgrund der Oberflächenkorruption von der Position entlang der Oberfläche abhängt. Aber dieser Effekt ist sehr klein!

¹⁸ Wir haben hier die in Referenz [40] angegebenen Werte für die Henry-Konstante aufgetragen. Die Originaldaten aus Abbildung V.3 sind allerdings im Anhang ED angegeben, so dass der Leser die Werte für $k_H(T)$ überprüfen kann. Er wird feststellen, dass die Gleichung (V.18) erst bei sehr niedrigen Drücken erfüllt ist, so dass die Unsicherheit der in Referenz [40] angegebenen Werte für $k_H(T)$ nicht unerheblich sind.

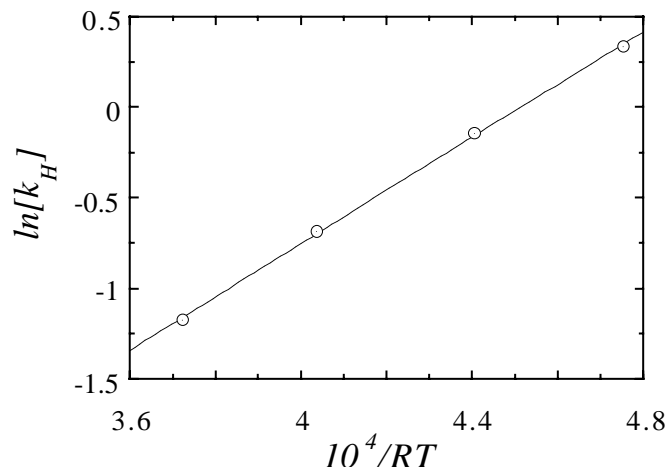


Abbildung V.4 Auftragung von $\ln[k_H(T)]$ gegen $1/RT$. Die Kreise sind die experimentellen Werte aus Referenz [40]. Die durchgezogene Linie ist die theoretische Anpassung an die experimentellen Werte. Die Einheiten von k_H und RT sind $\mu\text{mol m}^{-2} \text{bar}^{-1}$ und J mol^{-1} .

Der nächste Schritt ist die Anpassung von (V.19) an die experimentellen Punkte in Abbildung V.4 durch Variation von ε und σ . Um den Zusammenhang transparenter zu machen, nehmen wir an, dass wir das Oberflächenpotential durch eine quadratische Entwicklung um sein Minimum im Abstand z_o von der Oberfläche ersetzen können. D.h.,

$$u_S(\vec{r}; \varepsilon, \sigma) \approx u_S^{(o)} + u_S^{(2)}(z - z_o)^2 \quad (\text{V.20})$$

wobei die Koeffizienten Funktionen von ε und σ sind. Damit ersetzen wir (V.19) näherungsweise durch

$$k_H \approx \frac{1}{RT} \exp\left[-\frac{u_S^{(o)}}{k_B T}\right] \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{u_S^{(2)}}{k_B T} z^2\right] dz \quad (\text{V.21})$$

und erhalten

$$\ln[k_H] \approx -\frac{\bar{u}_S^{(o)}}{RT} - \frac{1}{2} \ln\left[\frac{\bar{u}_S^{(2)} RT}{\pi}\right] \quad (\text{V.22})$$

wobei die Balken andeuten, dass es sich um molare Größen handelt ¹⁹. Die Approximation (V.21) ist in Abbildung V.5 graphisch illustriert. Sie ist dann gut, wenn das Maximum des Integranden in (V.19) den Hauptbeitrag zum Integral liefert. Dies ist immer dann der Fall wenn $-u_S^{(o)} \gg k_B T$ gilt, d.h. im Grenzfall starker Adsorption. Die durchgezogene Linie in Abbildung V.4 zeigt das Resultat der Anpassung mit Hilfe von (V.22). Wir erhalten $\bar{u}_S^{(o)} = -13.5 \pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\bar{u}_S^{(2)} \approx 2.7 \pm 0.6 \cdot 10^{21} \text{ kJ m}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ ²⁰.

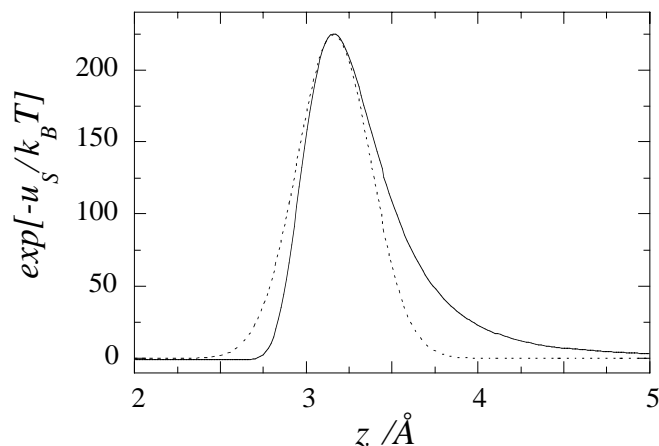


Abbildung V.5 Der exakte Integrand in Gleichung (V.19) (durchgezogene Linie) im Vergleich zur Approximation $\exp[-(u_S^{(o)} + u_S^{(2)}(z - z_o)^2)/k_B T]$ (gestrichelte Linie) für $T = 300 \text{ K}$. Die Flächen unter den beiden Kurven unterscheiden sich um ca. 15%, wobei $-u_S^{(o)}/k_B T \approx 5.4$ gilt.

Um aus den Größen $\bar{u}_S^{(o)}$ und $\bar{u}_S^{(2)}$ die Lennard-Jones-Parameter zu berechnen, verwenden wir das Potential (IV.87), wobei wir zur Vereinfachung nur die erste Graphitebene, d.h., den Beitrag für $l = 0$, berücksichtigen. Dieses Oberflächenpotential können wir wieder um sein Minimum herum entwickeln ²¹, wobei der Vergleich der Koeffizienten mit denen in (V.20) folgende Gleichungen ergibt

$$u_S^{(o)} = -\frac{6\pi}{5} n'_G \varepsilon \sigma^2 \quad (\text{V.23})$$

$$u_S^{(2)} = 24\pi n'_G \varepsilon$$

¹⁹ Die hier benutzte Approximation zur Auswertung des Integrals ist ein spezieller Fall der sogenannten Sattelpunkt-Methode (z.B. [41]).

²⁰ Die angegebenen Fehlergrenzen beziehen sich nur auf die Anpassung an die experimentellen Daten.

²¹ In diesem speziellen Fall liegt das Minimum genau bei σ .

Mit $n'_G = 0.382 \text{ \AA}^{-2}$ erhalten wir die Zahlenwerte $\varepsilon = 0.94 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\sigma = 3.16 \text{ \AA}$. Es sei aber betont, dass die Gleichung für $u_S^{(2)}$ in (V.23) mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet ist. Zum einen ist die Qualität der Anpassung in Abbildung (V.4) weitgehend insensitiv gegenüber dem ln-Term in (V.22), und zum anderen wird dieser Term von den Korrekturen in der Potentialentwicklung beeinflusst. Der Parameter, den wir hier mit größerer Zuverlässigkeit bestimmen können, ist $u_S^{(o)}$ und damit $\varepsilon \sigma^2 = 9.4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^2$. Dies zeigt aber auch gleichzeitig, dass für die Wechselwirkung mit der glatten Grenzfläche nicht ε und σ individuell, sondern kombiniert in der Form $\varepsilon \sigma^2$ wichtig sind. Wenn wir an den individuellen Werten für ε und σ interessiert sind ²², benötigen wir zusätzliche Informationen (z.B. Mischregeln ²³).

Es sei noch erwähnt, dass $u_S^{(o)}$ direkt mit der isothermen Adsorptionswärme (im Grenzfall gegen Null gehender Bedeckung) q_{st}^o zusammenhängt, und zwar über die Beziehung

$$q_{st}^o = -\bar{u}_S^{(o)} + \frac{1}{2} RT \quad (\text{V.24})$$

(vgl. Gleichung (V.A.13) in Anhang V.A). Für q_{st}^o erhalten wir daher $q_{st}^o = 14.7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Woher der Term $RT/2$ kommt, kann man übrigens leicht sehen. q_{st}^o ist die Differenz der Gasphasenenthalpie minus der Oberflächenenthalpie der Adsorbatmoleküle. In der als ideal angenommenen Gasphase ist die Enthalpie $5RT/2$ (3mal $RT/2$ für jeden Translationsfreiheitsgrad (der inneren Energie) plus $PV = RT$). An der Oberfläche reduziert sich der Translationsbeitrag um $RT/2$ auf 2mal $RT/2$. Dafür oszilliert das Gasteilchen in z-Richtung im Oberflächenpotential, und dies bringt einen Beitrag RT ²⁴. Darüberhinaus gilt für die Oberfläche $PV \approx 0$. Insgesamt ist die Differenz also $RT/2$.

Im Fall der Physisorption eines Moleküls mit Konformationsfreiheitsgraden gilt

$$q_{st}^o = RT + \langle \bar{U}_G - \bar{U}_S \rangle \quad (\text{V.25})$$

²² wenn z.B. der Gleichgewichtsabstand zwischen einem adsorbierten Gasmolekül und dem Substrat die Größe ist, für die wir uns interessieren.

²³ Ein Beispiel wäre die Kombination von $\sigma_{C-C} = 3.434 \text{ \AA}$, das wir in Anwendungsbeispiel IV.3 für die Wechselwirkung zwischen Kohlenstoffatomen in verschiedenen Graphitgitterebenen erhalten haben, mit $\sigma_{M-M} = 3.79 \text{ \AA}$, aus Anwendungsbeispiel III.2 für die Wechselwirkung zwischen *united atom* Methanmolekülen. Aus der Kombinationsregel (V.5) erhalten wir $\sigma_{C-M} = 3.63 \text{ \AA} \cdot \sqrt{\frac{u_S^{(2)} \hbar^2}{2m}}$.

²⁴ Dies ist der klassische Grenzfall. D.h. $\frac{1}{2} \frac{\hbar \omega}{k_B T} \ll 1$ bzw. $T \gg \frac{1}{k_B} \sqrt{\frac{u_S^{(2)} \hbar^2}{2m}}$.

(vgl. Gleichung (V.A.13)) mit

$$\begin{aligned} \langle \bar{U}_G - \bar{U}_S \rangle = & -\langle \bar{U}_{ads} \rangle \\ & - \left\{ \langle \bar{U}_\phi \rangle + \langle \bar{U}_\vartheta \rangle + \langle \bar{U}_{nb} \rangle \right\}_{Oberfl\ che} \\ & + \left\{ \langle \bar{U}_\phi \rangle + \langle \bar{U}_\vartheta \rangle + \langle \bar{U}_{nb} \rangle \right\}_{Gas} \end{aligned} \quad (\text{V.26})$$

Die Balken bedeuten Größen pro Mol. \bar{U}_{ads} ist die potentielle Wechselwirkungsenergie zwischen Molekül und Oberfläche. Die Terme in geschweiften Klammern sind die simulierten Mittelwerte der verschiedenen (wichtigen) Beiträge zur potentiellen Energie des Moleküls an der Oberfläche bzw. im Gas. Die Werte in Tabelle V.4 sind einer entsprechenden Simulation von Butan und Dekan auf Graphit entnommen [42].

	<i>Butan</i>	<i>Dekan</i>
<i>T / K</i>	300	300
$\langle U_{ads} \rangle$	-30.6	-77.2
$\langle U_\vartheta \rangle_S$	1.5	9.7
$\langle U_\vartheta \rangle_G$	2.6	16.3
$\langle U_\phi \rangle_S$	2.5	9.3
$\langle U_\phi \rangle_G$	2.5	9.2
$\langle U_{nb} \rangle_S$	-	-2.6
$\langle U_{nb} \rangle_G$	-	-2.7
q_{st}^o	34.2	86.1
$q_{st}^o(\text{exp})$	34.3	84.0

Tabelle V.4 Die dominanten Beiträge zu isosteren Adsorptionswärme im Grenzfall verschwindender Bedeckung von Butan und Dekan auf Graphit und der Vergleich mit dem Experiment [42] (Tabelle 3). Die Energieeinheit ist kJ mol^{-1} . U_{nb} steht hier für die nichtbindenden intramolekularen Wechselwirkungen.

Abschließend sei bemerkt, dass q_{st}^o nicht sehr sensitiv bezüglich der Potentialform ist. Außerdem kann q_{st}^o durch Heterogenitäten oder Defekte (Stufen etc.) stark verfälscht werden. Moleküle an Stufen beispielweise haben eine sehr viel stärkere Adsorptionsenergie aufgrund der größeren wechselwirkenden Oberfläche. Wesentlich empfindlicher und auch aufwendiger

ist die Parameterisierung anhand von Adsorptionsisothermen. Dabei kommt neben der reinen Adsorbat/Substrat-Wechselwirkung auch die Adsorbat/Adsorbat-wechselwirkung zum Tragen [43].

V.c.ii) Parameter der Coulomb-Wechselwirkung

Eine einfache wenn auch grobe Parametrisierungsmöglichkeit, unabhängig von komplizierten Rechenmethoden, ist die "manuelle" Anpassung an die tabellierten Dipolmomente von Molekülen, Bindungen, und molekularen Gruppen (siehe z.B. Tabelle 4.1 in [19] bzw. umfassende Tabellenwerke wie Landolt-Börnstein Vol II/4 oder das Handbook of Chemistry and Physics ²⁵). Am besten eignen sich hier Kraftfelder, die zur Darstellung der Coulomb-Wechselwirkung (von neutralen Molekülen) direkt von Dipol-Dipol-Kraftfeldtermen ausgehen (wie z.B. MM2/MM3).

Insgesamt aber sind vernünftige Ladungsverteilungen bzw. Partialladungen nur schwierig aus experimentellen Daten zu bestimmen [44]. Daher besteht Bedarf an theoretischen Methoden, die geeignet sind, die molekulare Ladungsverteilung zuverlässig zu ermitteln. Viele dieser Methoden basieren auf quantenchemischen Rechnungen, die wir weiter unten noch zusammenfassen werden (siehe auch Anhang V.A). Gängige Verfahren in diesem Zusammenhang, die die Ladungen aus approximativen Hartree-Fock-Rechnungen extrahieren, sind vor allem die Mulliken-Populationsanalyse [45], die sich jedoch insgesamt als unzufriedenstellend erwiesen hat [46], und die wesentlich bessere ESP-Methode [47] (ESP: ElectroStatic Potential). Die Idee der ESP-Methode ist einfach. Das elektrostatische Potential eines Moleküls wird mittels vorher berechneter Wellenfunktionen auf einem Gitter bestimmt. Dann wird das entsprechende elektrostatische Potential einer Partialladungsverteilung auf dem Molekül solange variiert, d.h., die Ladungen werden variiert, bis die größtmögliche Übereinstimmung mit dem quantenchemischen Potential an den Gitterpunkten erzielt ist (z.B. mittels der Methode der kleinsten Quadrate). Durch eine geeignete Gewichtung der Gitterpunkte können die "wichtigen" Raumbereiche besonders hervorgehoben werden. Die Qualität der ESP-Methode wurde unter Anwendung auf semiempirische Methoden (MNDO und AM1) und *ab initio*-Verfahren von Besler et al. analysiert [48] ²⁶. Um die Qualität von *ab*

²⁵ Es handelt sich um die Momente der isolierten (!) Moleküle. Einflüsse unterschiedlicher Umgebungen sind nicht berücksichtigt (vgl. die Diskussion zu Polarisierungseffekten in diesem und in Kapitel IV).

²⁶ Es zeigt sich dabei, dass im Vergleich zu *ab initio* Berechnungen das MNDO-Verfahren im allgemeinen bessere Ladungen berechnet als die AM1-Methode.

initio-Rechnungen zu erreichen, wird von Besler et al. [48] ein Skalierungsfaktor von 1.422 für MNDO Ladungen vorgeschlagen²⁷. Als Referenz dienen dabei *ab initio*-Rechnungen mit einer 6-31G* Basis [49]. Hierdurch wird es möglich, größere Systeme, die durch *ab initio*-Verfahren nicht behandelbar sind, mit Hilfe der viel schnelleren MNDO-Methode zu analysieren und durch die Skalierung der ermittelten Ladungen, die Qualität einer *ab initio*-Rechnung zu erreichen. Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass der Skalierungsfaktor bei Molekülen, die sich stark von den Besler'schen Testmolekülen unterscheiden, überprüft werden sollte.

Kurz erwähnen wollen wir die RESP-Methode (RESP: Restricted ElectroStatic Potential), die zur Berechnung der Ladungen in AMBER95 (vgl. Tabelle IV.4) benutzt wird. Der RESP-Algorithmus verwendet hyperbolische Beschränkungen bei den schweren Atomen, um die Ladungen einiger dieser Atome zu reduzieren. Insbesondere verborgene Kohlenstoffe können in gewöhnlichen ESP-Fitmethoden übertrieben große Ladungen erhalten. RESP-Ladungen variieren auch weniger übertrieben in Abhängigkeit von der molekularen Konformation.

Eine weitere Motivation *ab initio* bzw. semiempirische Partialladungen zu skalieren, ist die "effektive Berücksichtigung" von Polarisierungseffekten in kondensierten Systemen (vgl. das Beispiel 2 am Ende dieses Kapitels). Quantentheoretische Methoden werden aufgrund ihrer Aufwendigkeit nur auf isolierte Moleküle angewandt, und ihre Ergebnisse, auch wenn sie für das isolierte Molekül korrekt sein mögen, lassen sich zumeist nicht auf kondensierte Phasen übertragen.

Eine Alternative zu quantenmechanischen Verfahren bzw. Verfahren, die auf quantenmechanischen Resultaten aufbauen, sind die phänomenologischen Methoden, die für die Anwendung auf große Systeme geeignet sind. Die Grundideen basieren zumeist auf dem Konzept der unterschiedlichen Elektronegativität der Atome in Abhängigkeit ihrer lokalen Umgebung. Beispiele für solche phänomenologischen Methoden sind die Algorithmen von DelRe et al. [50], Gasteiger und Marsili [51], bzw. Rappé et al. [52]. Den letztgenannten Algorithmus wollen wir hier exemplarisch genauer darlegen. Er ist auch deswegen interessant, weil er es gestattet, die Konformations- bzw. Konfigurationsabhängigkeit der elektrostatischen Wechselwirkungen effizient zu berücksichtigen.

²⁷ Bei der Einführung eines Skalierungsparameters wird stillschweigend von der Annahme ausgegangen, dass die Abweichungen, die durch die Skalierung ausgeglichen werden sollen, für alle Atome in etwa gleich sind.

Die Methode des Ladungsgleichgewichts (engl.: charge equilibration bzw. *q-equilibration*) - Zur Bestimmung der Punktladungsverteilung innerhalb eines Moleküls wird die Energie E_i des Atoms i als Potenzreihe in seiner Ladung q_i geschrieben

$$E_i(q) = E_{io} + q_i \left(\frac{\partial E}{\partial q} \right)_{io} + \frac{1}{2} q_i^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} \right)_{io} + \dots \quad (\text{V.27})$$

wobei die höheren Terme vernachlässigt werden²⁸. Wenn man für $q_i = \pm 1$ einsetzt, d.h., es wird eine Ladung hinzugefügt bzw. aus der Atomhülle entfernt, und die beiden entstehenden Ausdrücke jeweils addiert bzw. subtrahiert, ergibt sich für die Ableitungen

$$\left(\frac{\partial E}{\partial q} \right)_{io} = \frac{1}{2} \underbrace{[E_i(+1) - E_{io}]}_{IP_i} + \frac{1}{2} \underbrace{[-E_i(-1) + E_{io}]}_{EA_i} \equiv \chi_i^o \quad (\text{V.28})$$

sowie

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} \right)_{io} = IP_i - EA_i. \quad (\text{V.29})$$

Die Größen IP_i, EA_i und χ_i^o sind das Ionisationspotential, die Elektronenaffinität und die Elektronegativität von i . Um die physikalische Bedeutung der Differenz $IP_i - EA_i$ zu verdeutlichen, soll angenommen werden, dass das Atom ein Orbital besitzt, das mit einem einzelnen Elektron besetzt ist. Im Falle eines positiven Ion ist das Orbital leer. Wird das Atom zu einem negativ geladenen Ion, so befinden sich zwei Elektronen im Orbital. Der Differenz $IP_i - EA_i$ wird somit die Coulomb-Wechselwirkung der beiden Elektronen innerhalb des Orbitals zugeordnet (Selbstwechselwirkung), die durch die Größe J_{ii}^o beschrieben wird. Die Indizierung ii bedeutet, dass beide Orbitale auf dem gleichen Atom i zentriert sind. Damit erhalten wir aus (V.27)

$$E_i(q) = E_{io} + \chi_i^o q_i + \frac{1}{2} J_{ii}^o q_i^2 \quad (\text{V.30})$$

²⁸ Wir beziehen uns im folgenden nur auf Ladungsänderungen innerhalb von Valenzschalen. Somit gelten ganz bestimmte Beschränkungen. Z.B. für Kohlenstoff und Sauerstoff gilt $-4 < q_C < +4$ bzw. $-2 < q_O < +6$.

Zur Berechnung der Ladungsverteilung eines Systems mit N Atomen wird die gesamte elektrostatische Energie des Systems berechnet. Hierzu muss zusätzlich zu den einzelnen atomaren Beiträgen die elektrostatische Energie, die aus den zwischenatomaren Wechselwirkungen resultiert, berücksichtigt werden. Besitzt das System die Ladungen q_1, \dots, q_N , so kann für die gesamte elektrostatische Energie $E(q_1, \dots, q_N)$ geschrieben werden

$$E(q_1, \dots, q_N) = \sum_i \left(E_{io} + \chi_i^o q_i + \frac{1}{2} J_{ii}^o q_i^2 \right) + \sum_{i < j} q_i q_j J_{ij} \quad (\text{V.31})$$

wobei das J_{ij} die Wechselwirkung von Valenzorbitalen beschreibt, die auf den Atomen i und j im Abstand r_{ij} zentriert sind. Die Summation über die Coulomb-Abstoßungen kann vereinheitlicht werden, wenn formal $J_{ij} \rightarrow J_{ii}^o$ für $r_{ij} \rightarrow 0$ angenommen wird. Damit folgt

$$E(q_1, \dots, q_N) = \sum_i \left(E_{io} + \chi_i^o q_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} q_i q_j J_{ij} \quad (\text{V.32})$$

Der entscheidende Schritt ist nun die Definition eines chemisches Potentials μ_i der Ladungen, d.h.,

$$\mu_i(q_1, \dots, q_N) = \frac{\partial E}{\partial q_i} = \chi_i^o + \sum_j q_j J_{ij} \quad (i = 1, \dots, N) \quad (\text{V.33})$$

(siehe auch [53] (Kapitel 5)). Verlangen wir die Gleichheit der N chemischen Potentiale ("Ladungsgleichgewicht"), dann ergibt dies ein System aus $N-1$ Gleichungen, $\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_N$, für die N unbekanntes Ladungen. Die fehlende Gleichung folgt aus der Erhaltung der Gesamtladung, $q = \sum_{i=1}^N q_i$, wobei für ein neutrales System $q = 0$ gelten muss. Diese Bedingung lässt allerdings den Ladungsaustausch zwischen Molekülen zu, für den die Methode nicht gemacht ist! Daher ist es sinnvoll, die obige Gleichheit der chemischen Potentiale explizit nur innerhalb der einzelnen Moleküle zu verlangen²⁹. D.h., es sollen für jedes Molekül m die Bedingungen $\mu_{1_m} = \mu_{2_m} = \dots = \mu_{N_m}$ gelten, wobei N_m die Zahl der Ladungen im Molekül m ist. Die Ladungserhaltung pro Molekül erfassen jetzt die Bedingungen, $q_m = \sum_{i_m=1}^{N_m} q_{i_m}$.

²⁹ In der Referenz [52] wird diese explizite Differenzierung nicht gemacht. Sie ist allerdings konsistent mit der dynamischen Formulierung des Ladungsgleichgewichts, die unten besprochen ist.

Betrachten wir ein isoliertes Wassermolekül als Beispiel. Wir bezeichnen die auf den Atomen zentrierten Ladungen mit q_O , q_{H_1} und q_{H_2} . Aus der Gleichheit der chemischen Potentiale μ_O und μ_{H_1} folgt

$$\begin{aligned} 0 = \mu_O - \mu_{H_1} &= \chi_O^o + q_{H_1} J_{OH_1} + q_{H_2} J_{OH_2} + q_O J_{OO} \\ &\quad - \chi_H^o - q_{H_1} J_{H_1H_1} - q_{H_2} J_{H_1H_2} - q_O J_{H_1O} \\ &= \chi_O^o - \chi_H^o + q_O \left(-\frac{1}{2} J_{OH} - \frac{1}{2} J_{OH} + J_{OO} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} J_{HH} + \frac{1}{2} J_{HH} - J_{HO} \right) \end{aligned} \quad (\text{V.34})$$

und somit

$$q_O = 2 \frac{\chi_H^o - \chi_O^o}{2J_{OO} + J_{HH} - 4J_{OH} + J_{HH}} \quad (\text{V.35})$$

Natürlich haben wir hier von der Symmetrie des isolierten Wassermoleküls Gebrauch gemacht. Für Wassermoleküle in der Umgebung anderer Moleküle würde (V.35) daher nicht gelten. Eine Stärke dieser Methode ist ja gerade, dass der polarisierende Einfluss der Umgebung über die J_{ij} ($i \neq j$) in die Ladungsberechnung eingeht. Für große Systeme ist die Auflösung der entsprechenden linearen Gleichungssysteme allerdings aufwendig - bezüglich der Details sei auf die Originalreferenz verwiesen - so dass dieser Algorithmus für die direkte Integration in einen Molekulardynamik-Algorithmus nicht geeignet ist. Es gibt jedoch eine dynamische Variante der Methode des Ladungsgleichgewichts, auf die wir am Schluß dieses Abschnitts eingehen.

Für die numerische Auswertung von (V.35) fehlen uns noch sämtliche Größen auf der rechten Seite der Gleichung. Im allgemeinen Fall benötigen wir eine Tabelle der Größen χ_A^o , J_{AA}^o und R_A (Die R_A erlauben es, wie wir gleich noch zeigen, die $J_{AA'}$ zu berechnen.) für alle uns interessierenden Elemente bzw. Atomtypen A ³⁰. Für den Fall von O und H geben Rappé und Goddard folgende Parameterwerte an

³⁰ Beispielsweise die Parameter des Kohlenstoffs werden prinzipiell von dessen Valenzzuständen sp^3 , sp^2 und sp abhängen.

Element	χ^o / eV	J^o / eV	$R / \text{\AA}$
O	8.741	13.364	0.669
H	4.528	13.8904	0.371

Bezüglich der Berechnung bzw. Festlegung der χ_A^o und J_{AA}^o sei hier wieder auf [52]³¹ verwiesen. Auf den Zusammenhang zwischen $J_{AA'}$ und R_A bzw. $R_{A'}$ wollen wir allerdings kurz eingehen.

Die Coulomb-Integrale

$$J_{ij} = \int d^3\tau d^3\tau' |\phi_i(\vec{\tau})|^2 \frac{1}{|\vec{\tau} - \vec{\tau}'|} |\phi_j(\vec{\tau}' - \vec{r}_{ij})|^2 \quad (\text{V.36})$$

beschreiben die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den äußeren Valenzorbitalen ϕ_i und ϕ_j an den Atomen i und j . Die hier verwendete Notation ist in Abbildung V.6 definiert.

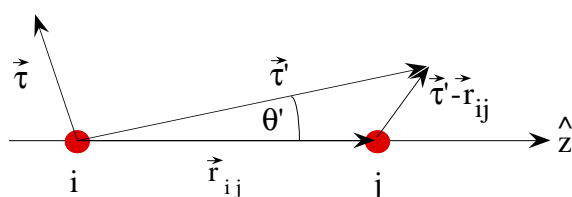


Abbildung V.6 Die Skizze verdeutlicht die Notation im Zusammenhang mit der Coulomb-Integration.

Rappé und Goddard machen die vereinfachende Annahme, dass sich die atomaren Dichten $|\phi_i|^2$ des äußeren Valenzorbitals eines Atoms (ob ns , np oder nd) durch ein einziges normiertes ns Slater-Orbital,

$$\phi_i(\vec{\tau}) = N_n \tau^{n-1} e^{-\zeta_i \tau} \quad N_n = \sqrt{\frac{(2\zeta_i)^{2n+1}}{4\pi(2n)!}} \quad (\text{V.37})$$

³¹ Sowohl die Elektronegativitäten χ_A^o (verallgemeinerte Mulliken-Pauling Elektronegativitäten) als auch die Selbstwechselwirkungen J_{AA}^o werden aus atomaren Daten bestimmt. Für IP und EA müssen dabei Korrekturen der Austauschwechselwirkung mitberücksichtigt werden, die in Atomen aber nicht in Molekülen auftritt. In Atomen treten ungepaarte Spins auf, wohingegen die Moleküle an denen wir hier interessiert sind in der Regel nur gepaarte Spins besitzen.

approximieren lassen. Damit erhalten wir für (V.36) ³²

$$J_{i_n s j_{n'} s'} = \frac{1}{r_{ij}} \frac{4 \zeta_i^{2n+1} \zeta_j^{2n'+1}}{(2n)!(2n')!} \frac{d^{2n-2} d^{2n'-2}}{d \zeta_i^{2n-2} d \zeta_j^{2n'-2}} \frac{1}{\zeta_i^3 \zeta_j^3} \quad (\text{V.38})$$

$$\left[1 - \frac{(3\zeta_i^2 - \zeta_j^2)\zeta_j^4}{(\zeta_i - \zeta_j)^3 (\zeta_i + \zeta_j)^3} e^{-2\zeta_i r_{ij}} - \frac{(\zeta_i^2 - 3\zeta_j^2)\zeta_i^4}{(\zeta_i - \zeta_j)^3 (\zeta_i + \zeta_j)^3} e^{-2\zeta_j r_{ij}} \right.$$

$$\left. - \frac{\zeta_i \zeta_j^4}{(\zeta_i - \zeta_j)^2 (\zeta_i + \zeta_j)^2} r_{ij} e^{-2\zeta_i r_{ij}} - \frac{\zeta_i^4 \zeta_j}{(\zeta_i - \zeta_j)^2 (\zeta_i + \zeta_j)^2} r_{ij} e^{-2\zeta_j r_{ij}} \right]$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, dass $J_{i_n s j_{n'} s'} \xrightarrow{r_{ij} \rightarrow \infty} r_{ij}^{-1}$, wie es sein sollte (vgl. die Multipolentwicklung von (IV.5)). Speziell für $J_{1_s 1_s}$ und $\zeta_i \rightarrow \zeta_j = \zeta$ gilt

³² Die Integration ist nicht ganz simpel. Ausgehend von den folgenden drei "Zutaten" bzw. Identitäten ist sie aber nicht so schwierig:

$$(i) |\vec{\tau} - \vec{\tau}'|^{-1} = \frac{1}{2\pi^2} \int d^3 k k^{-2} \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{\tau} - \vec{\tau}')]]$$

(siehe z.B. [54] Abschnitt 3.12)

$$(ii) \exp[i\vec{k} \cdot \vec{\tau}] = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(k\tau) \bar{Y}_l^m(\Omega_k) Y_l^m(\Omega_\tau)$$

(siehe z.B. [54] Abschnitt 16.8). Hier sind die $j_l(z)$ sphärische Besselfunktionen und die $Y_l^m(\Omega)$ sind Kugelflächenfunktionen (der Balken bedeutet die konjugiert komplexe Funktion), wobei Ω für die Winkelkoordinaten des betreffenden Vektors steht. Explizit gebraucht werden nur $j_0(z) = z^{-1} \sin(z)$ und $Y_0^0 = (4\pi)^{-1/2}$ - und zwar aufgrund der Orthogonalitätsrelation

$$(iii) \int d\Omega \bar{Y}_l^m(\Omega) Y_{l'}^{m'}(\Omega) = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

(siehe z.B. [54] Abschnitt 3.12).

Es ist günstig, sich zuerst am Fall $1_s 1_s$ und $r_{ij}=0$ - also an $J_{1_s 1_s}^0$ - zu versuchen. $|\vec{\tau} - \vec{\tau}'|^{-1}$ wird mit (i), (ii) und (iii) (in dieser Reihenfolge) umgeschrieben, und danach in den Integranden eingesetzt. Nach nochmaliger Anwendung von (iii) verbleiben drei nicht sehr schwierige Integrationen über k , τ und τ' die man nachschlagen oder mit *Mathematica* ausführen kann. Etwas schwieriger wird es für $r_{ij} \neq 0$.

Wieder vereinfacht man $|\vec{\tau} - \vec{\tau}'|^{-1}$, und es verbleiben die Integrationen dk , $d\tau$ sowie $\sin \theta' d\theta' d\tau'$ (!). Zunächst werden die Integrationen über τ und dann k ausgeführt. Bei der Winkelintegration sind die Substitutionen $z = \cos \theta'$ und $x = (\tau'^2 + r_{ij}^2 - 2\tau' r_{ij} z)^{1/2}$ nützlich (bei den neuen Grenzen auf $(t^2)^{1/2} = |t|$ achten!). Der Rest ist Schreibearbeit aber sonst elementar. Für $n_s m_s$ ($n, m > 1$) kann man den Integrationstrick $\int_0^\infty d\tau \tau e^{a\tau} = \frac{d}{da} \int_0^\infty d\tau e^{a\tau}$ ausnutzen.

$$\begin{aligned}
 J_{i_1s j_1s} \Big|_{\zeta_i = \zeta_j = \zeta} &= \frac{e^{-2\zeta r_{ij}}}{r_{ij}} \left[e^{2\zeta r_{ij}} - 1 - \frac{11}{8} \zeta r_{ij} - \frac{3}{4} \zeta^2 r_{ij}^2 - \frac{1}{6} \zeta^3 r_{ij}^3 \right] \\
 &= \begin{cases} \frac{1}{r_{ij}} & (r_{ij} \rightarrow \infty) \\ \frac{5}{8} \zeta - \frac{1}{12} \zeta^3 r_{ij}^2 + \dots & (r_{ij} \rightarrow 0) \end{cases}
 \end{aligned}
 \tag{V.39}$$

Aufgrund der "verschmierten" Ladungen - anders wie bei Punktladung-Punktladung-Wechselwirkungen - wird die Divergenz bei $r_{ij} = 0$ abgeschirmt. Somit ist $J_{i_1s j_1s}$ wie auch die anderen $J_{i_n s j_n' s}$ bei $r_{ij} = 0$ endlich. Abbildung V.7 zeigt $J_{i_1s j_1s}$ und $J_{i_2s j_2s}$ (für $\zeta_i \rightarrow \zeta_j = \zeta$) im Vergleich zum Coulomb-Potential.

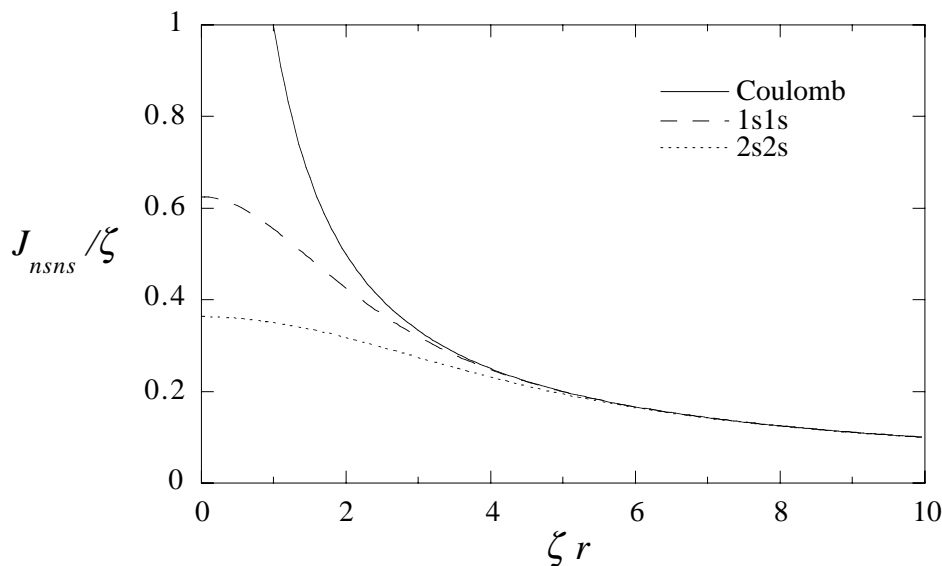


Abbildung V.7 Gleichung (V.38) ausgewertet für den Fall $\zeta_i \rightarrow \zeta_j = \zeta$ und $r = r_{ij}$.

Rappé und Goddard drücken die Größe ζ_i bzw. ζ_A durch den Atomradius $R_A \equiv \langle \tau \rangle_A = \int d^3 \tau \tau |\varphi_A(\vec{\tau})|^2 = (2n+1) / (2\zeta_A)$ bzw. durch

$$\zeta_A = \lambda \frac{2n+1}{2R_A}
 \tag{V.40}$$

aus, wobei $\lambda \approx 1/2$ ein Fitparameter ist, der folgendermaßen bestimmt wird. Zuerst werden die R_A mit den kovalenten Radien der entsprechenden Atome gleichgesetzt. Diese entstammen experimentellen Kristallstrukturdaten. Anschließend wird λ so gewählt, dass ein einzi-

ger Wert die experimentellen Dipolmomente eines Trainingssystems (hier: Alkalimetallhalogenide AA' wie $A=Na$ und $A'=Cl$) möglichst genau beschreibt. Dabei wird die zu (V.35) analoge Ladung $q_A = (\chi_{A'}^o - \chi_A^o) / (J_{AA}^o + J_{A'A'}^o - 2J_{AA'}^o)$ in die Formel für das Dipolmoment $p_{AA'} = q_A R_{AA'}$ eingesetzt, wobei $R_{AA'}$ die AA' -Bindungslänge ist. Bezüglich der Feinheiten dieser Parametrisierungsstrategie sei wieder auf die Originalreferenz verwiesen.

An dieser Stelle können wir endlich das oben begonnene Beispiel des isolierten Wassermoleküls abschließen. Mit den Werten für R_O und R_H aus der oben angegebenen Tabelle sowie Gleichung (V.40) erhalten wir $\zeta_O = 1.868 \text{ \AA}^{-1}$ ($n = 2$) und $\zeta_H = 2.022 \text{ \AA}^{-1}$ ($n = 1$). Basierend auf der experimentellen Geometrie des Wassermoleküls ($r_{OH} = 0.9572 \text{ \AA}$ und $r_{HH} = 1.5139 \text{ \AA}$; vgl. Anhang IV.A) erhalten wir mittels Gleichung (V.38) $J_{H_1sH_1s} = 14.4 \cdot 0.6359 eV = 9.157 eV$ und $J_{H_1sO_2s} = 14.4 \cdot 0.7125 eV = 10.260 eV$. Der Faktor 14.4 konvertiert zu eV, wenn \AA die Längeneinheit ist. Einsetzen in Gleichung (V.35) ergibt schließlich $q_O = -0.965e$. Für die experimentelle Geometrie errechnet sich daraus ein Dipolmoment von $p = 2.715D$. Zum Vergleich - der experimentelle Wert ist $p = 1.85D$. Die Übereinstimmung ist also nicht gerade berauschend. Rappé und Goddard identifizieren dies als ein generelles Problem der Beschreibung des Wasserstoff. Ihr Verbesserungsvorschlag ist eine Ladungsabhängigkeit der Selbstwechselwirkung J_{HH}^o , die dadurch in $J_{HH,q}^o = [1 + q_H / (a_o \zeta_H)] J_{HH}^o$ übergeht. Die Größe a_o ist der Bohrsche Radius. Dies ergibt für Wasserstoff die Gleichung $E_H(q_H) = E_{H_0} + \chi_H^o q_H + \frac{1}{2} [1 + q_H / (a_o \zeta_H)] J_{HH}^o q_H^2$ anstelle von (V.30). Statt (V.34) erhalten wir nun eine quadratische Gleichung $\chi_O^o - \chi_H^o + (\dots) q_O - \frac{3}{8} (a_o \zeta_H)^{-1} J_{HH}^o q_O^2 = 0$ mit der Lösung $q_O = -0.584e$ ³³ und somit ein korrigiertes Dipolmoment $p = 1.64D$, das nur noch ca. 11% vom experimentellen Wert abweicht. Diese Genauigkeit kann man im allgemeinen für alle einfachen Moleküle erwarten. Die Methode des Ladungsgleichgewichts ist beispielsweise im Programmpaket CERIOUS von Molecular Simulations implementiert.

Zum Abschluß soll auf eine Implementierung eingegangen werden, die es realistisch erlaubt, die Ladungen konformations- bzw. konfigurationsabhängig während einer Molekular-dynamik-Simulation zu berechnen [55]. Dabei werden die Partialladungen q_i als eigenständige dynamische Variablen angesehen, die, analog zu den Ortskoordinaten \vec{r}_i , eigenen Bewegungsgleichungen folgen. Um diese Bewegungsgleichungen herzuleiten, definieren Rick et al. eine Lagrange-Funktion

³³ Hier war der Autor nicht in der Lage den in Referenz [52] angegebenen Wert von $q_O = -0.706e$ nachzuvollziehen.

$$L = \frac{1}{2} \sum_m \sum_{i_m} m_{i_m} \dot{\vec{r}}_{i_m}^2 + \frac{1}{2} \sum_m \sum_{i_m} m_q \dot{q}_{i_m}^2 - U(\{r\}, \{q\}) \quad (\text{V.41})$$

Der Index m läuft über alle Moleküle, wobei i_m das i te Atom bzw. Ladungszentrum im m ten Molekül ist. Die Größe m_q ist ein Massenparameter der Ladungen, der hier der Einfachheit halber für alle Ladungen gleich gewählt ist. Die potentielle Energie ist durch

$$U(\{r\}, \{q\}) = U^{\text{nicht Coulomb}}(\{r\}) + E(\{r\}, \{q\}) \quad (\text{V.42})$$

gegeben. Dabei bedeutet $\{r\}$ alle Ortskoordinaten, und $\{q\}$ bedeutet alle Partialladungen. Der erste Term umfasst die üblichen Wechselwirkungsbeiträge ausschließlich der Coulomb-Beiträge. Coulomb-Wechselwirkungen werden im Rahmen der oben diskutierten Methode des Ladungsgleichgewichts beschrieben. D.h., die elektrostatische Energie $E(\{r\}, \{q\})$ ist durch Gleichung (V.31) gegeben. Die Bewegungsgleichungen folgen aus der Anwendung des Hamiltonschen-Prinzips [56] (Kapitel 2), d.h., $\delta \int_{t_1}^{t_2} (L - \sum_m \lambda_m \sum_{i_m} q_{i_m}) dt = 0$, wobei λ_m Lagrange-Parameter sind, über die die Bedingung der Neutralität der Moleküle, $\sum_{i_m} q_{i_m} = 0$, erfüllt wird. Natürlich sind auch andere Bedingungen möglich, wie Nettoladungen auf bestimmten Molekülen bzw. die Neutralität des Gesamtsystems. Allerdings ist im letzteren Fall Vorsicht geboten, denn intramolekularer Ladungstransfer, der dann möglich ist, wird von der Methode des Ladungsgleichgewichts nicht korrekt beschrieben. Aus der obigen Variation folgen die Lagrangeschen-Gleichungen, $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{r}}_{i_m}} - \frac{\partial L}{\partial \vec{r}_{i_m}} = 0$, für die Ortskoordinaten $\{r\}$ (\vec{r}_{i_m} ist hier nicht mit dem Betrag von \vec{r}_{i_m} zu verwechseln!) - also die normalen Newtonschen Bewegungsgleichungen der Ortskoordinaten

$$m_{i_m} \ddot{\vec{r}}_{i_m} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_{i_m}} U(\{r\}, \{q\}) \quad (\text{V.43})$$

sowie die Lagrangeschen-Gleichungen, $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_{i_m}} - \frac{\partial L}{\partial q_{i_m}} = -\lambda_m$, für die Ladungen $\{q\}$ - also

$$m_q \ddot{q}_{i_m} = -\mu_{i_m} - \lambda_m \quad (\text{V.44})$$

mit $\mu_{i_m} = \partial E / \partial q_{i_m}$, dem chemischen Potential gemäß (V.33). Die Lagrange-Parameter, $\lambda_m = -N_m^{-1} \sum_{i_m} \mu_{i_m}$, ergeben sich durch Summation der beiden Seiten von (V.44) über $i_m = 1, \dots, N_m$, wobei N_m die Gesamtzahl der Ladungszentren im m ten Molekül ist, und an-

schließender Anwendung der Neutralitätsbedingung³⁴. Man beachte, dass der zusätzliche Rechenaufwand dieser Implementierung relativ gering ist, da die auftretenden Coulomb-Summen im wesentlichen sowieso berechnet werden müssen - auch ohne Integration der Ladungen. Für ihre ursprünglichen Simulationen im Kontext des reinen TIP4P- bzw. SPC/E-Wassers (vgl. Anhang IV.A) geben die Autoren einen zusätzlichen Rechenaufwand von nur ca. 10% an!

Anwendungsbeispiel

V.2a:

Fluktuierende Ladungen: Stabilität des Systems (V.44)

Wir wollen kurz die Frage anreißen, ob das Differentialgleichungssystem (V.44) überhaupt sinnvoll - sprich stabil - ist. D.h., wenn wir zu den Ladungen im Gleichgewicht, nennen wir diese \bar{q}_{i_m} , eine kleine Störung δq_{i_m} addieren, wie entwickelt sich diese Störung - bleibt sie klein oder wächst sie? Dazu setzen wir $q_{i_m} = \bar{q}_{i_m} + \delta q_{i_m}$ in (V.44) ein, und beachten, dass \bar{q}_{i_m} definitionsgemäß das System erfüllen soll. Wir erhalten dann

$$\delta \ddot{q}_{i_m} = \frac{1}{m_q} \sum_n \sum_{j_n} \left(-J_{i_m j_n} + \frac{1}{N_m} \sum_{l_m} J_{l_m j_n} \right) \delta q_{j_n} \quad (\text{V.45})$$

bzw. in Vektorschreibweise

$$\delta \ddot{\vec{q}} = \mathbf{M} \cdot \delta \vec{q} \quad (\text{V.46})$$

Die weitere Vorgehensweise besteht darin, eine Matrix \mathbf{S} zu suchen, die die Matrix \mathbf{M} diagonalisiert. D.h., $\mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{S} = \Lambda$ und $\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}^{-1} = \mathbf{I}$, wobei die Diagonalmatrix Λ die Eigenwerte λ_i von \mathbf{M} enthält. Durch Multiplikation von (V.46) mit \mathbf{S}^{-1} von links bzw. mit \mathbf{S} von rechts erhalten wir

$$\delta \ddot{\vec{q}}' = \Lambda \cdot \delta \vec{q}' \quad (\text{V.47})$$

³⁴ Frage: Wo in dieser Lagrange-Formulierung der Ladungsberechnung steckt die Gleichheit der chemischen Potentiale, die oben angenommen worden ist? Zur Erklärung siehe Anwendungsbeispiel V.2a.

mit $\delta\vec{q}' = \mathbf{S}^{-1} \cdot \delta\vec{q}$. Ein entsprechender Lösungsansatz ist

$$\delta\vec{q}' = \begin{pmatrix} \delta q_1'^{(+)} e^{\sqrt{\lambda_1} t} + \delta q_1'^{(-)} e^{-\sqrt{\lambda_1} t} \\ \vdots \\ \delta q_N'^{(+)} e^{\sqrt{\lambda_N} t} + \delta q_N'^{(-)} e^{-\sqrt{\lambda_N} t} \end{pmatrix} \quad (\text{V.48})$$

wobei die Indizes hier über alle Ladungen im System laufen (ohne extra nach Molekülen zu unterscheiden). Offensichtlich wird das System instabil, d.h., $\delta\vec{q}'$ wächst grenzenlos, wenn für irgendeine Ladung $\text{Re} \sqrt{\lambda_i} \neq 0$ gilt. Dies soll hier nicht in vollem Umfang untersucht werden (Eine nützliche Referenz in diesem Kontext ist das Buch von Braun [57].). Ein ganz einfaches Beispiel möge genügen. Wir gehen wieder von einem isolierten Wassermolekül aus, für das nur δq_O von Null verschieden sein soll (d.h., die übrigen Ladungen werden festgehalten). In diesem Fall ist \mathbf{M} trivialerweise diagonal und $\lambda_O = \frac{1}{m_q} \left(-J_{OO}^o + \frac{1}{3} (J_{OO}^o + 2J_{OH}) \right) < 0$ (also $\text{Re} \sqrt{\lambda_O} = 0$), wie man leicht aus den oben angegebenen Zahlenwerten sehen kann. Die Lösung schwingt daher stabil um \vec{q}_O !

V.c.iii) Wasserstoffbrückenbindungen

Beugungsexperimente an entsprechenden Kristallen (analog zu V.c.i) können verwendet werden, um die Parameter der "Korrekturbeiträge" wie (IV.50) oder (IV.51) zu optimieren. Ein Beispiel für die Parametrisierung der O-H...O=C Wasserstoffbrückenbindung anhand von Packungsrechnungen und anschließendem Vergleich mit Kristallstrukturdaten findet man in [58]. Generell sind auch hier die Originalreferenzen zu den Kraftfeldern, die diese Terme enthalten, die beste Quelle für weitere Information.

V.d) Bindende Wechselwirkungen

V.d.i) Bindungs- und Valenzwinkelparameter

Viele Kraftfelder stützen sich hier auf die große Zahl der mittels Röntgenstreuung bzw. mittels IR- und Raman-Spektroskopie untersuchten Moleküle. Literaturquellen für Standardbindungsängen bzw. -winkel sind beispielsweise:

- *Cambridge X-ray Crystallographic Data Base*, O. Kennard, Ed., University Chemical Laboratory, Cambridge, England
- Landolt-Börnstein II/7 *Structure Data of Free Polyatomic Molecules*, 1976
- M.D. Harmony et al. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 8 (1979) 619
- K.P. Huber; G. Herzberg *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand-Rheinhold, New York, 1979
- A.F. Wells *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, Oxford, 1984
- *Handbook of Chemistry and Physics*, R.C. Weast, M.J. Astle (eds.), CRC Press, Boca Raton, FL 1979
- *The Chemist's Companion*, A.J. Gordon and R.A. Ford, Eds., Wiley, New York, 1972

Die in diesen Quellen tabellierten Werte für die Bindungsängen b und die Valenzwinkel ϕ sind zwar in der Regel nicht gleich den Werten b_o und ϕ_o in den entsprechenden Kraftfeldtermen (wie schon mehrfach hervorgehoben wurde), aber sie werden zumeist nicht dramatisch davon abweichen. Man kann also die experimentellen Zielwerte b und ϕ als Anfangswerte für die b_o und ϕ_o in einem entsprechenden Parametrisierungsalgorithmus (vgl. (V.1)) verwenden, der die Wirkung nichtbindender Wechselwirkungen auf b_o und ϕ_o mitberücksichtigt.

Die häufigste empirische Parametrisierungsmethode für Bindungs- und Valenzwinkelkraftkonstanten ist die Normalmodenberechnung (vgl. Kapitel IV). Diese Vorgehensweise ist im folgenden Anwendungsbeispiel illustriert.

Anwendungsbeispiel V.3:

Bestimmung der Kraftkonstanten K^b und K^ϕ durch Normalmodenanalyse am Beispiel von Wasser³⁵

³⁵ vgl. auch [59] Aufgabe 2 in Kapitel 24.

Ein einfaches diagonales Valenzkraftfeld für ein isoliertes Wassermolekül hat nach (IV.33) die Form

$$U = \frac{K^b}{2}(\delta b_1^2 + \delta b_2^2) + \frac{K^\phi}{2}\delta\phi^2 \quad (\text{V.49})$$

Dabei sind δb_1 und δb_2 die Auslenkungen entlang der beiden OH-Bindungen, und $\delta\phi$ ist die Deformation des HOH-Winkels. In diesem Beispiel wollen wir die Kraftkonstanten K^b und K^ϕ aus den spektroskopisch gemessenen Wellenzahlen der Normalschwingungen des Wassermoleküls bestimmen (vgl. Tabelle I.2). Zu diesem Zweck berechnen wir die Normalmoden des Wassermoleküls - modelliert durch die Gleichung (V.49) - mittels der Methode aus Kapitel IV.

Zuerst müssen wir die **F**-Matrix der zweiten Ableitungen von U nach den kartesischen Koordinaten des Wassermoleküls aufstellen. Dazu werden vorab die Auslenkungen der OH-Bindungen sowie des HOH-Winkels durch kartesische Koordinaten ausgedrückt. Die Abbildung V.8 zeigt das Wassermolekül in einem entsprechenden Koordinatensystem. Wir können uns auf ein zweidimensionales System beschränken, da das Molekül nur in der Ebene seiner Bindungen schwingt. Die Vektoren $\delta\vec{R}_i$ ($i=1,2,3$) sind die Auslenkungen der drei Atome aus ihren Gleichgewichtslagen, die wiederum als klein angenommen werden.

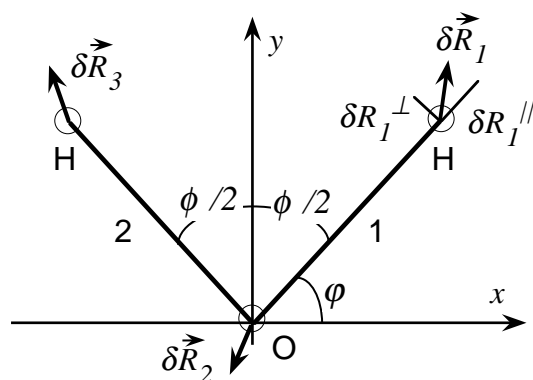


Abbildung V.8 Skizze des Wassermoleküls.

Um δb_1 und δb_2 bzw. $\delta\phi$ zu berechnen, benötigen wir die Projektionen bzw. Komponenten der $\delta\vec{R}_i$ entlang der Bindungen (δR_i^{\parallel}) bzw. senkrecht dazu (δR_i^{\perp}). Wir können dann schreiben

$$\delta b_1 = \delta R_1^{\parallel} - \delta R_2^{\parallel} \Big|_1 \quad (\text{V.50})$$

$$\delta b_2 = \delta R_3^{\parallel} - \delta R_2^{\parallel} \Big|_2$$

$$\delta \phi = \frac{1}{b} \left(\delta R_1^{\perp} - \delta R_2^{\perp} \right) \Big|_1 + \frac{1}{b} \left(\delta R_3^{\perp} - \delta R_2^{\perp} \right) \Big|_2$$

Dabei bedeutet $\cdots \Big|_1$ bzw. $\cdots \Big|_2$, dass es sich um Projektionen bezogen auf die Bindungen 1 bzw. 2 handelt. Die Größe b ist die Bindungslänge des undeformierten Moleküls. Zur Umrechnung der Projektionen in die kartesischen Koordinaten der Abbildung V.8 bedienen wir uns einer Koordinatentransformation $\vec{x}' = \mathbf{D} \cdot \vec{x}$ mittels der Drehmatrix

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \varphi \end{pmatrix} \quad (\text{V.51})$$

Hierbei ist \vec{x}' der Vektor \vec{x} ausgedrückt in den Koordinaten eines um φ gedrehten Koordinatensystems, wobei die Drehung dem Uhrzeigersinn entgegengesetzt ist. Wenn also die x-Achse unseres ungedrehten Systems die Bindung 1 ist, dann gilt in diesem System $\delta \vec{R}_i = (\delta R_i^{\parallel}, \delta R_i^{\perp})$ für $(i = 1, 2)$. Eine Drehung um $\varphi = -(\pi/2 - \phi/2)$ überführt die Bindung 1 auf die x-Achse des xy-Systems in Abbildung V.8, so dass die x- und y-Komponenten von $\delta \vec{R}_i$ in diesem gedrehten System durch $(\delta x_i, \delta y_i) = \mathbf{D} \cdot \delta \vec{R}_i = \mathbf{D} \cdot (\delta R_i^{\parallel}, \delta R_i^{\perp})$ gegeben sind. D.h., die gesuchte Beziehung lautet $(\delta R_i^{\parallel}, \delta R_i^{\perp}) = \mathbf{D}^{-1} \cdot (\delta x_i, \delta y_i)$ mit

$$\mathbf{D}^{-1} = \begin{pmatrix} \sin[\phi/2] & \cos[\phi/2] \\ -\cos[\phi/2] & \sin[\phi/2] \end{pmatrix} \quad (\text{V.52})$$

Damit ergibt sich sofort

$$\delta R_i^{\parallel} = \delta x_i \sin[\phi/2] + \delta y_i \cos[\phi/2] \quad (\text{V.53})$$

$$\delta R_i^{\perp} = -\delta x_i \cos[\phi/2] + \delta y_i \sin[\phi/2]$$

für die Projektionen von $\delta \vec{R}_1$ und $\delta \vec{R}_2$ auf die Bindung 1. Die Projektionen von $\delta \vec{R}_3$ und $\delta \vec{R}_2$ auf die Bindung 2 erhalten wir einfach durch eine Spiegelung der Gleichungen (V.53) an der y-Achse, d.h., indem wir δx_i durch $-\delta x_i$ ersetzen. Für (V.50) erhalten wir daher

$$\delta b_1 = (\delta x_1 - \delta x_2) \sin[\phi/2] + (\delta y_1 - \delta y_2) \cos[\phi/2] \quad (\text{V.54})$$

$$\delta b_2 = -(\delta x_3 - \delta x_2) \sin[\phi/2] + (\delta y_3 - \delta y_2) \cos[\phi/2]$$

$$\begin{aligned} \delta\phi = & \frac{1}{b} \{(-\delta x_1 + \delta x_2) \cos[\phi/2] + (\delta y_1 - \delta y_2) \sin[\phi/2]\} \\ & + \frac{1}{b} \{(\delta x_3 - \delta x_2) \cos[\phi/2] + (\delta y_3 - \delta y_2) \sin[\phi/2]\} \end{aligned}$$

Jetzt sind wir soweit und können die \mathbf{F} -Matrix konstruieren, indem wir die Gleichungen (V.54) in (V.49) einsetzen und die Matrixelemente $F_{\alpha\beta} = \partial^2 U / \partial \delta x_\alpha \partial \delta x_\beta$ ausrechnen. Hierbei gilt $\delta x_\alpha = \delta x_i$ mit $\alpha = i$ und $\delta x_\alpha = \delta y_i$ mit $\alpha = i + 3$, so dass wir insgesamt eine 6x6 Matrix erhalten. Diese Matrix müssen wir nach Gleichung (IV.30) von beiden Seiten mit der Matrix $\mathbf{M}^{-1/2}$ multiplizieren, die nur in der Diagonale die von Null verschiedene Werte $(m_H^{-1/2}, m_O^{-1/2}, m_H^{-1/2}, m_H^{-1/2}, m_O^{-1/2}, m_H^{-1/2})$ hat. Dabei steht m_H für die Wasserstoffmasse und m_O für die Sauerstoffmasse. Die gesuchten Frequenzen ν_α der Normalschwingungen erhalten wir gemäß (IV.26) aus der Gleichung $\nu_\alpha = \sqrt{\lambda_\alpha} / (2\pi)$, wobei λ_α die Eigenwerte der Matrix $\mathbf{M}^{-1/2} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{M}^{-1/2}$ sind (vgl. (IV.30)). Wir erwarten, dass 3 der 6 Eigenwerte gleich Null sind, entsprechend der gleichförmigen Translation des Moleküls in der xy-Ebene sowie der gleichförmigen Rotation um seinen Schwerpunkt in dieser Ebene. Die restlichen drei Eigenwerte sollten Wellenzahlen $\tilde{\nu}_\alpha = \sqrt{\lambda_\alpha} / (2\pi c)$ ergeben, die mit den experimentellen Werten aus Tabelle I.2 übereinstimmen - in Abhängigkeit von den Kraftkonstanten K^b und K^ϕ .

Die gesamte Rechnung ist in dem folgenden *Mathematica*-Programm durchgeführt.

```
Potentielle Energie für Wasser - Valenzkraftfeld
(es gilt x[[i]]=δxi für i=1,2,3 und x[[i]]=δyi für i=4,5,6)
u=kb/2 (db1^2 + db2^2) + kw/2 dw^2;
db1:= (x[[1]]-x[[2]]) Sin[w/2] + (x[[4]]-x[[5]]) Cos[w/2];
db2:=- (x[[3]]-x[[2]]) Sin[w/2] + (x[[6]]-x[[5]]) Cos[w/2];
dw := 1/b ((-x[[1]]+x[[2]]) Cos[w/2] + (x[[4]]-x[[5]]) Sin[w/2] )
      + 1/b (( x[[3]]-x[[2]]) Cos[w/2] + (x[[6]]-x[[5]]) Sin[w/2] );

Berechnung der F-Matrix
F=Table[D[u,x[[alpha]],x[[beta]]],{alpha,6},{beta,6}];
Berechnung der M^-1/2-Matrix
M=Inverse[DiagonalMatrix[{mH^(1/2),mO^(1/2),mH^(1/2),
mH^(1/2),mO^(1/2),mH^(1/2)}]];
```

Lösung des Eigenwertproblems (wobei Eigenfrequenz= $\text{Sqrt}(ev)/2\pi$)
`ev=Simplify[Eigenvalues[M.F.M]]`

Als Resultat erhalten wir für die nichtverschwindenden Eigenwerte:

$$\lambda_{1/2} = \frac{\zeta \pm [\zeta^2 - 8m_O(2m_H + m_O)b^2 K^b K^\phi]^{1/2}}{2b^2 m_H m_O} \quad (\text{V.55})$$

$$\zeta = (m_H + m_O)(b^2 K^b + 2K^\phi) + m_H(b^2 K^b - 2K^\phi)\cos\phi$$

$$\lambda_3 = K^b \frac{m_H(1 - \cos\phi) + m_O}{m_H m_O}$$

Die hier angegebene Reihenfolge der Eigenwerte entspricht der Reihenfolge der Normal-schwingungen in Tabelle I.2. Die entsprechende Rechnung reproduzieren wir hier nicht. Dazu müssten wir zusätzlich zu den Eigenwerten die Eigenvektoren bestimmen (z.B. mit dem Mathematica-Befehl `EigenVectors` anstelle von `Eigenvalues`). Anschließend könnten wir mit Hilfe der Gleichung (IV.29) die kartesischen Verschiebungen berechnen (Man beachte, dass der Verschiebungsvektor $\vec{\delta R}$ aus den insgesamt sechs Komponenten der drei $\vec{\delta R}_i$ besteht).

Zur Bestimmung von K^b und K^ϕ lösen wir simultan zwei der drei Gleichungen $\tilde{v}_\alpha^{\text{exp}} = \sqrt{\lambda_\alpha}/(2\pi c)$ mit Hilfe des `FindRoot`-Befehls in *Mathematica*. Hier steht $\tilde{v}_\alpha^{\text{exp}}$ für die experimentellen Werte aus Tabelle I.2, und die λ_α sind durch die Gleichungen (V.55) gegeben. Anhand der zusätzlichen dritten Gleichung können wir die Konsistenz der Lösung überprüfen. Die Startwerte für K^b und K^ϕ sowie die anderen Parameter entnehmen wir hier den AMBER-Parametertabellen aus Referenz [60]. Diese Werte sind $K^b = 768.7 \text{Jm}^{-2}$, $b^{-2} K^\phi = 70.9 \text{J rad}^{-2} \text{m}^{-2}$, $b = 0.96 \cdot 10^{-10} \text{m}$ und $\phi = \pi(104.5/180) \text{rad}$ für den Gleichgewichtswinkel. Die Ergebnisse sind in Tabelle V.5 zusammengefasst. Für die mit den AMBER-Parametern ausgerechneten Eigenfrequenzen ergeben sich Abweichungen zwischen 6 und 31 Wellenzahlen. Passt man von den AMBER-Parametern ausgehend K^b und K^ϕ weiter an, dann erhält man exakte Übereinstimmung für die angepaßten Eigenfrequenzen. Aber die dritte Eigenfrequenz weicht um ca. 50 Wellenzahlen ab. Man könnte sich daher überlegen, den HOH-Winkel ϕ als dritte anpaßbare Größe anzusehen. In diesem Fall ergeben $K^b = 766.4 \text{Jm}^{-2}$, $b^{-2} K^\phi = 69.3 \text{J rad}^{-2} \text{m}^{-2}$ und $\phi = 118.6^\circ$ eine exakte Übereinstimmung mit den experimentellen Wellenzahlen. Offensichtlich jedoch weicht ϕ stark vom Lite-

raturwert 104.5° ab ³⁶. Um dies zu vermeiden, könnten wir unser Kraftfeld (V.49) erweitern und $b-b$ -Kreuzterme berücksichtigen (siehe (IV.62)). Hier bedeutet dies eine zusätzliche Kraftkonstante K^{bb} , mit der wir die drei experimentellen Wellenzahlen exakt anpassen können - unter Beibehaltung der Werte für b und ϕ .

	$\tilde{\nu}^{\text{exp}} / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\tilde{\nu}^{\text{exp}-A}$	$\Delta\tilde{\nu}^{\text{exp}-A_1}$	$\Delta\tilde{\nu}^{\text{exp}-A_2}$	$\Delta\tilde{\nu}^{\text{exp}-A_b}$
	3652	-31	0	-50	0
	1595	-6	0	0	0
	3756	19	51	0	0
K^b / Jm^{-2}	-	768.7	755.8	776.6	766.2
$b^{-2}K^\phi / \text{J rad}^{-2}\text{m}^{-2}$	-	70.9	70.3	70.3	70.3
K^{bb} / Jm^{-2}	-	-	-	-	-20.9

Tabelle V.5 Experimentelle Wellenzahlen $\tilde{\nu}^{\text{exp}}$ sowie die entsprechenden Abweichungen $\Delta\tilde{\nu}$ der theoretischen Werte. A : AMBER-Werte; A_1 : weitere Parameteranpassung an λ_1 und λ_2 ausgehend von den AMBER-Werten; A_2 : weitere Anpassung an λ_2 und λ_3 ausgehend von den AMBER-Werten; A_b : Anpassung an alle drei Eigenwerte ausgehend von den A_1 -Parametern, wobei (V.49) um einen Bindungs-Kreuzterm der Form (IV.62) ergänzt wurde. Die resultierenden Parameterwerte sind im unteren Teil der Tabelle eingetragen.

Im allgemeinen ist es nur für kleine Moleküle möglich, analytische Ausdrücke für die λ_α auszurechnen [62,63]. Für große Moleküle muss die hier vorgeführte Berechnung der \mathbf{F} -Matrix sowie die Bestimmung der Eigenwerte von $\mathbf{M}^{-1/2} \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{M}^{-1/2}$ numerisch durchgeführt werden. Numerisch kann man die Elemente der \mathbf{F} -Matrix beispielsweise gemäß

$$F_{\alpha\beta} \approx \frac{1}{\delta R_\beta} \left[\nabla_\alpha U(\vec{R}^{(k)}) + \delta \vec{R}_\beta - \nabla_\alpha U(\vec{R}^{(k)}) \right] \quad (\text{V.56})$$

ermitteln. Dabei ist $\nabla_\alpha U(\vec{R}^{(k)})$ die α te Komponente des Gradienten der potentiellen Energie, der in der Regel analytisch vorliegt (Man denke an die Kraftberechnung in einem Molekuldynamik-Programm.). Die Positionen der Atome am k ten Minimum sind in dem Vektor $\vec{R}^{(k)}$ zusammengefasst. Der Verschiebungsvektor $\delta \vec{R}_\beta$ schließlich enthält nur eine von Null

³⁶ Man findet auch Wasssermodelle (siehe Anhang IV.A) mit $\phi=109.5^\circ$, wobei von der tetraedrischen Anordnung der vier sp^3 -Orbitale des Sauerstoff ausgegangen wird (z.B. in [61]).

verschiedene Komponente δR_β in β -Richtung. Sie sollte einerseits möglichst klein gewählt werden, andererseits aber sollte sie deutlich über der Maschinengenauigkeit liegen. Methoden zur Diagonalisierung von (V.56) inklusive der entsprechenden Computerprogramme findet man z.B. in [64] oder [1].

Kommerzielle Modellierungsprogramme beschaffen fehlende Parameter häufig durch einfache Regeln. Das Dreiding-Kraftfeld beispielsweise benutzt pauschal die Werte $n \cdot 700 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^2$ für die Bindungskraftkonstanten von n fach-Bindungen. Fehlende Bindungswinkel werden durch die Extra- bzw. Interpolation entsprechender Werte von benachbarten Elementen der gleichen Spalte im Periodensystem abgeschätzt.

V.d.ii) Torsionsparameter

Torsionsparameter sind deutlich schwieriger zu bestimmen, als Bindungs- und Valenzwinkelparameter³⁷. Bei normalen Bedingungen sind Bindungsdehnungen und Valenzwinkeldeformationen auf kleine Auslenkungen beschränkt. Im Gegensatz dazu ist unter den gleichen Bedingungen oft der volle oder zumindest ein großer Drehwinkelbereich zugänglich. Experimentell ist es schwierig das vollständige Torsionspotential zu bestimmen, und häufig sind der Energieunterschied zwischen zwei Minima oder vielleicht die Barrierenhöhe die einzig bekannten Größen. Ein älteres aber illustratives Beispiel für die Bestimmung eines Torsionspotentials der Form (IV.57) für n-Butan anhand von aufgenommenen Raman-Spektren ist in Referenz [65] beschrieben. Neuere Referenzen findet man in der Regel in den entsprechend neueren Veröffentlichungen der Kraftfeldentwickler. Die Anwendung einfacher Regeln ist auch bei den Torsionen üblich. Dreiding beispielsweise weist die Parameter gemäß der Hybridisierung der an der Bindung beteiligten Atome zu (z.B. $K_{ijkl}^{\vartheta} = 8.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $\text{sp}^3\text{-sp}^3$). Gerade für das Torsionspotential ist es daher interessant quantentheoretische Methoden einzusetzen. Ausreichend genaue Resultate erhält man allerdings nur durch *ab initio* Rechnungen mit komplexen Basissätzen (siehe z.B. [3] bzw. unten).

V.e) Semiempirische Verfahren der Quantenchemie

³⁷ Ein diesbezügliches Zitat aus [8] lautet: "Most numerous among the 'missing' parameters are those relating to torsional rotations"

Neben den empirischen Parametrisierungsmethoden nehmen mit zunehmender Rechnerleistung quantenchemische Methoden immer mehr an Bedeutung zu. Der Vorteil der quantenchemischen Parametrisierung ist der wesentlich direktere Zugang zu den Parametern. D.h., die durch Lösen der Schrödinger-Gleichung erzeugten Energiehyperflächen können direkt mit dem Kraftfeld angepaßt werden. Dies ist insbesondere für schwer zugängliche Parameter - wie z.B. die Torsionsparameter - nützlich.

Quantenchemische Modelle kann man in zwei Kategorien teilen: *ab initio* und semiempirische Methoden. Ausführlichere methodische Darstellungen findet man z.B. in den Lehrbüchern bzw. Artikeln von Szabo und Ostlund [66], Scholz und Köhler [67], Levine [49] und Zerner [68]. Wir beschränken uns im folgenden Abschnitt darauf, einen kurzen Überblick über die "modernen" semiempirischen Methoden zu geben. Neben der für die Kraftfeldsimulationen wichtigen Aufgabe der Parametergewinnung finden diese folgende Anwendungen:

- Schnelle Geometrieoptimierung und Berechnung von Molekülorbitalen
- Suche nach Übergangszuständen und Optimierung
- Berechnung von elektrostatischen Eigenschaften, Potentialen und Feldern
- Berechnung spektroskopischer Eigenschaften (ESR, NMR, IR und Raman Frequenzen, Hyperpolarisierbarkeiten für nichtlineare optische Studien)
- Untersuchung des Einflusses von Lösungsmitteln
- Gemischt quantenchemisch/klassische Simulationen
- Aufklärung chemischer Reaktionspfade

Die Grundlage der semiempirischen Methoden beruht auf der näherungsweise Lösung der Integrale zur Elektron-Elektron-Wechselwirkung. In ersten Ansätzen dazu wurden bestimmte Beiträge zur Wechselwirkung einfach vernachlässigt (*zero differential overlap* (ZDO)-Verfahren). Als erste, einfache ZDO-Methode kann man das Hückel-MO Verfahren [69] ansehen. Allgemeingültiger wurden in den 50ern und 60ern die grundlegenden Näherungen zur Vernachlässigung der Integrale mit geringem Energiebeitrag bzw. zur näherungsweise Ermittlung der Beiträge in der Gruppe um Pople entwickelt. In dieser Zeit entstanden die CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*, [70]), INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*, [71]) und NDDO (*Neglect of Differential Diatomic Overlap*, [72,73]) Verfahren. Diese finden immer noch Anwendung, üblicherweise in weiterentwickelten Formen. An dieser Stelle sind MINDO/3 (*Modified Intermediate Neglect of Differen-*

tial Overlap, [74]) als Neuparametrisierung auf der Grundlage von INDO, des weiteren, als Weiterentwicklung von NDDO, MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*, [75]), AM1 (*Austin Model 1*, [76]) und PM3 (*Parametric Method number 3*, [77,78]) zu nennen. Da die MINDO-Methode die Erwartungen bzgl. der Qualität der Ergebnisse nicht erfüllte und Schwierigkeiten in der Einbeziehung von metallischen Elementen auftraten, wurde die Verfeinerung dieser Methode aufgegeben und basierend auf der NDDO Approximation die MNDO Verfahren weiterentwickelt.

Die folgende Zusammenstellung ist ein (teilweiser) Überblick darüber, in welchem Maße sich einige der häufig benutzten semiempirischen Methoden zur Parameterberechnung eignen. Eine ausführliche Übersicht und Gegenüberstellung der semiempirischen Methoden findet man in den Referenzen [79,49,68,80-85]. Um die Anzahl der parametrisierten Elemente bzw. die Qualität der Näherung für bestimmte Elemente zu verbessern, werden diese Methoden ständig weiterentwickelt bzw. modifiziert. Alle angesprochenen Verfahren beruhen auf der Hartree-Fock-Methode, die in Anhang V.B zusammen mit zwei Beispielen für Näherungsmethoden skizziert ist.

MINDO/3 - MINDO wurde bereits 1969 in seiner ersten Version (*MINDO/1*) vorgestellt und bis 1975 schrittweise verbessert (*MINDO/2* und *MINDO/3*) [86,87,74]. Die *MINDO/3*-Methode wurde für C, H, O, N, B, F, Cl, Si, P und S parametrisiert. Weil *MINDO/3* durch die leistungstärkeren, präziseren NDDO-Verfahren stark verdrängt wurde, werden wahrscheinlich kaum mehr neue Elemente hinzukommen.

MNDO- (siehe Anhang V.B) und *MNDO/d* [88,89] verwenden ein Punktladungsmodell zur Berechnung der 2-Zentren-2-Elektronen Integrale (*MNDO/d* ist eine modifizierte Form von *MNDO* zur Berücksichtigung der d-Orbitale, um weitere Elemente zu parametrisieren). Die *MNDO*-Methode ist parametrisiert für Moleküle, die H, Li, Be, B, C, N, O, F, Al, Si, Ge, Sn, Pb, P, S, Cl, Br, I und Hg enthalten. Die Schwachstellen der Methode umfassen [85] : Sterisch aufwendige Moleküle (wie Neopentan) sind nicht stabil, schwache Wechselwirkungen werden nicht zuverlässig wiedergegeben, hypervalente Moleküle wie die Sulfoxide sind zu wenig stabil, Aktivierungsenergien sind zu hoch. Desweiteren wird bei einer Reihe von Verbindungen die Symmetrie nicht richtig wiedergegeben.

AM1 - 1985 wurde von Dewar et al. eine verbesserte Version von *MNDO* namens *AM1* publiziert. Grund hierfür war die schlechte Beschreibung von zwischenmolekularen Was-

serstoffbrückenbindungen durch MNDO. Dieses Problem wird von AM1 zum Teil behoben. AM1 wurde parametrisiert für die Elemente H, B, C, Si, N, O, S, F, Cl, Br, I, Hg, Zn, Al und Ge. Die für MNDO angegebenen allgemeinen Schwächen sind für AM1 weniger stark ausgeprägt, doch auch hier findet man Verbindungen, deren korrekte Struktur zu instabil ist, bzw. für die eine abweichende Geometrie vorausgesagt wird. Ein Beispiel hierfür sind Nitroverbindungen. Schwache Wechselwirkungen (z.B. in van der Waals-Komplexen) werden (auch im Rahmen von PM3) nicht zufriedenstellend wiedergegeben.

PM3 - 1989 wurde die ursprüngliche MNDO Version durch Stewart neu parametrisiert und es entstand die sogenannte PM3 Methode (Methode 1 und 2 stehen für MNDO und AM1). Die neue Parametrisierung reduzierte die Fehler von MNDO und AM1 in der Berechnung von Bildungswärmen ohne dabei an Genauigkeit in der Berechnung von molekularen Geometrien und Dipolmomenten zu verlieren. Die Parametrisierung umfasst H, Li, C, Si, Ga, Ge, Sn, Sb, Pb, N, P, As, Bi, O, S, Se, Te, F, Cl, Br, I, Al, Be, Mg, Zn, Cd, In, Hg, Tl, Po und At. Weitere Parameter für Übergangsmetalle wurden unter dem Namen PM3(tm) entwickelt.

Allgemein kann man sagen, dass AM1 und PM3 die häufigste Anwendung finden. Dabei ist AM1 die Methode der Wahl bei organischen Verbindungen (C, H, O, N) und PM3 für Moleküle, die P oder S oder andere Hauptgruppenelemente enthalten, die in AM1 nicht parametrisiert sind. Semiempirische Verfahren stehen innerhalb zahlreicher kommerzieller Softwarepakete zur Verfügung. Beispiele solcher Programmpakete sind AMPAC [90], Unichem [91], Spartan [92] oder MOPAC.

V.e.i) Vergleich einiger semiempirischer Methoden

Die Entscheidung, welche der Methoden verwendet werden soll, hängt oftmals stark von der jeweiligen Fragestellung und der zugrundeliegenden Parametrisierung des Verfahrens ab. Um einen Leitfaden für die Vorzüge der oben aufgelisteten semiempirischen Verfahren zu geben, diskutiert der nachfolgende Abschnitt einige typischen Anwendungen und die zu erwartende Qualität von semiempirischen Rechnung (siehe hierzu [49] und [79] sowie die darin angeführten Referenzen).

Bildungsenthalpien - Allgemein stellt man hier fest, dass die Vorhersage von Bildungsenthalpien mittels MINDO/3 schlechtere Ergebnisse als die NDDO-Verfahren liefert. Eine Un-

tersuchung von 138 Verbindungen liefert innerhalb der MINDO/3-Näherung im Mittel eine Abweichung von 46 kJ/mol, wohingegen der gleiche Satz von Verbindungen unter Verwendung von MNDO nur ca. 26 kJ/mol Abweichung zeigt. AM1 und PM3 liefern noch geringere Abweichungen.

Molekulare Geometrien - Bindungswinkel und -längen werden von allen Methoden, d.h. MINDO/3, MNDO, AM1 und PM3, zufriedenstellend berechnet. Eine Studie, die alle Elemente berücksichtigte, für die eine Parametrisierung der einzelnen Methoden erfolgte, ergab die folgenden mittleren absoluten Fehler in Bindungslängen und -winkeln [77]: 0.054Å und 4.3° für MNDO, 0.05Å und 3.3° für AM1 und 0.036Å und 3.9° für PM3. Für MINDO/3 ergaben sich mittlere absolute Fehler bei Elementen der ersten Hauptgruppe von 0.02Å und 5.0° [79] [93]. Unbefriedigende Ergebnisse werden bei der Berechnung von Torsionswinkeln erzielt (hier ist die Anzahl der vorhandenen Daten allerdings gering). Anhand von unterschiedlichen Winkelgeometrien wurden durchschnittliche Fehler von 21.6° für MNDO, 12.5° für AM1 und 14.9° für PM3 ermittelt.

Dipolmomente - Die MINDO/3-, MNDO-, AM1- und PM3-Methoden liefern alle vernünftige Dipolmomente. Ein Vergleich der verschiedenen Verfahren ergab mittlere absolute Fehler (125 Verbindungen) von 0.4D für MINDO/3 [93] 0.45D für MNDO, 0.35D für AM1 und 0.38D für PM3 [77].

Ladungen- Mullikens Populationsanalyse (siehe Anhang V.B) wird häufig verwendet, um aus der Elektronenverteilung innerhalb eines Moleküls die Beiträge (Punktladungen) der einzelnen Atome zu ermitteln, d.h., die Elektronen auf die Atome zu verteilen. Hier findet man häufig, dass AM1 Atomladungen realistischer sind als die mithilfe von PM3 erhaltenen, insbesondere wenn die betrachteten Verbindungen Stickstoffe enthalten. Ein häufig angeführtes Beispiel für die Abhängigkeit der Populationsanalyse von der jeweiligen Näherung ist Formamid.

	MNDO	AM1	PM3	HF/6-31G(d,p)	MP2/6-31G(d,p)
C	0.37	0.26	0.16	0.56	0.40
O	-0.39	-0.40	-0.38	-0.56	-0.43
N	-0.49	-0.62	-0.13	-0.73	-0.63

Die Tabelle [85] vergleicht Ergebnisse der NDDO-Verfahren mit *ab initio* Berechnungen auf verschiedenen Ebenen (normale Hartree-Fock (HF) Rechnung mit einem Standardbasissatz bzw. Berücksichtigung der Elektronenkorrelation mit Hilfe der Möller-Plesset (MP) Störungsrechnung). Man erkennt, dass PM3 eine sehr kleine Überschußladung auf dem Stickstoff postuliert und damit die Ladungsverteilung zwischen Kohlenstoff und dem Stickstoff nur ungenügend beschrieben wird.

Ionisierungsenergien - Ionisierungsenergien werden mithilfe von Koopmans Theorem [94] ermittelt. Die MINDO/3-, MNDO-, AM1- und PM3-Methoden geben die Ionisierungsenergien mit ausreichender Genauigkeit wieder. Die Fehler liegen zwischen 0.5eV und 0.8eV. Die mittleren Fehler für 256 Verbindungen betragen 0.78 eV (MNDO), 0.61 eV (AM1) und 0.57 eV (PM3) [79].

Rotationsbarrieren - Weder MNDO noch AM1 berechnen vernünftige Energiebarrieren. Eine Studie ergab absolute Fehler von 50% bei MNDO und 38% für AM1 [76]. Eine andere Studie zeigte, dass MNDO fälschlicherweise ein Energieminimum bei Konformationen vorhersagt, wo eine Energiebarriere zu erwarten ist, und dass AM1 bei den hier getesteten Energiebarrieren einen durchschnittlichen absoluten Fehler von 61% aufweist [95]. Eine gemeinsame Schwäche der NDDO-Verfahren ist, dass Rotationsbarrieren, die partiellen Doppelbindungscharakter haben, viel zu niedrig sind. Dies ist insbesondere bei Amiden ein Problem, wo man Werte von ca. 20-40 kJ/mol für die Rotation um die C-N Bindung erhält. Hier kann man zur Erhöhung der Rotationsbarriere im Modell zusätzliche Kraftfeldterme einführen.

Konformationsanalyse - Die MINDO/3- und MNDO-Methode werden nicht für die Konformationsanalyse empfohlen, da häufig Konformationen als stabil vorhergesagt werden, die in der Realität einem Energiemaximum entsprechen [96,95]. AM1 berechnet wie MNDO die Energieunterschiede zwischen Konformeren nicht zufriedenstellend, jedoch (im Gegensatz zu MNDO) wird gewöhnlich die stabilste Konformation gefunden [97].

Wasserstoffbrückenbindungen - Eine Studie zeigte, dass MINDO/3 und MNDO keine vernünftigen Methoden zur Beschreibung von H-Brücken sind [98,93]. Weitere Untersuchungen ergaben, dass die Energien der AM1 H-Brücken im Durchschnitt 57% zu niedrig lagen [95] und dass das AM1 Verfahren eine ungeeignete Methode zur Untersuchung von H-Brü-

ken darstellt [99]. Lediglich PM3 sagt eine lineare $O-H\cdots O$ Bindung im Wasserdimer voraus, aber der berechnete $O\cdots O$ Abstand (2.77 Å) liegt unterhalb des entsprechenden *ab initio* Wertes von 3.0 Å.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass PM1 im Mittel über alle Eigenschaften und Verbindungen betrachtet die besten Ergebnisse liefert. Die Methode der Wahl sollte jedoch immer an der interessierenden Eigenschaft und am chemischen Aufbau des Moleküls ausgerichtet sein.

V.e.ii) Beispiele zur Anwendung quantenchemischer Parametrisierung

Beispiel 1 - In einer AMBER-Simulation wurden Parameter für den Winkel C-OS-C2 (Amber-Konvention: C - sp^2 -Carbonylkohlenstoff; OS - Ether- oder Estersauerstoff; C2 - sp^2 -Kohlenstoff mit zwei Wasserstoffatomen) benötigt, die nicht in der Datenbasis enthalten waren. Um den Gleichgewichtswert des Bindungswinkels und die entsprechende Kraftkonstante für eine Deformation des Winkels zu berechnen, wurde die molekulare Geometrie einer (lokal) strukturanalogen aber weniger aufwendigen Verbindung mit Hilfe von MNDO analysiert. Wie oben erwähnt wurde, gilt die MNDO-Methode als einigermaßen zuverlässiges Verfahren zur Bestimmung geometrischer Größen wie Bindungslängen und Bindungswinkel. Der interessierende Bindungswinkel wurde schrittweise variiert und die Gesamtenergie der Verbindung wurde berechnet. Das Resultat ist in Abbildung V.9 gezeigt. Anschließend wurde das AMBER Valenzwinkelpotential $u^{Valenzwinkel} = (K^\phi / 2)(\phi - \phi_o)^2$ an die MNDO Energiewerte angepaßt. Hieraus resultiert ein Gleichgewichtswinkel für die C-OS-C2 Bindung von $\phi_o = 126.7^\circ$ und eine Kraftkonstante von $K^\phi = 753.4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$. Die Hauptschwierigkeit bei diesem Verfahren ist es, die Parameter für exakt den gewünschten Kraftfeldterm zu isolieren. Korrekterweise darf zur Anpassung nicht nur der Kraftfeldterm benutzt werden, an dem man interessiert ist, sondern das gesamte Kraftfeld sollte gleichzeitig verwendet werden.

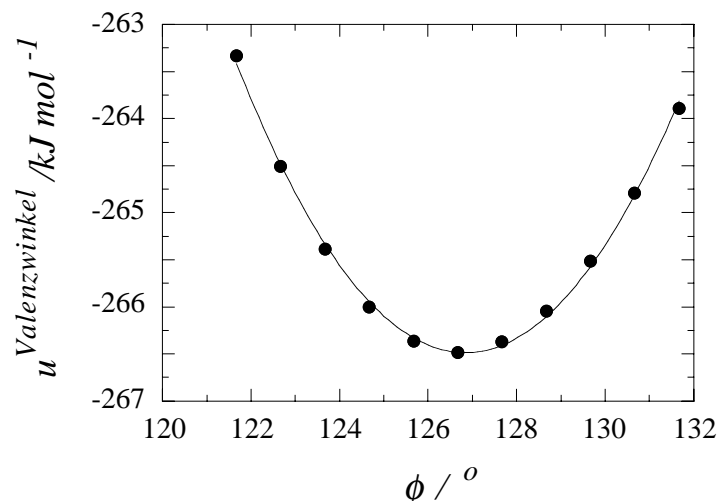


Abbildung V.9 MNDO Berechnung. Aufgetragen ist die Gesamtenergie der Modellverbindung als Funktion des C-OS-C2 Winkels. Die Daten werden durch ein harmonisches Potential entsprechend dem AMBER-Kraftfeld angenähert, wobei sich für den Gleichgewichtswinkel ein Wert von $\phi_0 = 126.7^\circ$ ergibt. Die Kraftkonstante beträgt $K^\phi = 753.4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$.

Beispiel 2 - Die Abbildung V.10 illustriert ein Problem, das vielfach bei der Modellierung kondensierter Phasen auftritt. Es soll die Dichte einer wässrigen Lösung als Funktion des Wasseranteils simuliert werden. Das Wassermolekülmodell ist in diesem Fall das SPC/E-Modell (siehe Anhang II.c). Bei dem gelösten Stoff handelt es sich um N-Methylpyrrolidon (vgl. Abbildung IV.1). Die Partiaalladungen von N-Methylpyrrolidon wurden zunächst mit der AM1-Methode berechnet. Das Resultat einer nachfolgenden Serie von NPT-Molekulardynamik-Simulationen ist in Abbildung V.10 mit den entsprechenden experimentellen Dichten verglichen [100]. Sowohl quantitativ als auch qualitativ ist die Übereinstimmung nicht besonders gut. Dafür kann es verschiedene Gründe geben. Ein wichtiger Grund ist sicher, dass die AM1-Partiaalladungen für N-Methylpyrrolidon in Lösung nicht angemessen sind. Hier wurden die Partiaalladungen mit einem Faktor 1.8 multipliziert (skaliert) und die Simulationen wiederholt. Das Resultat folgt qualitativ dem Experiment, und auch die quantitative Übereinstimmung hat sich für die meisten Mischungsverhältnisse verbessert ³⁸.

³⁸ Es ist denkbar, dass ein leicht veränderter Skalierungsfaktor die Übereinstimmung noch verbessert. Bei der hier gezeigten Simulation handelt es sich jedoch um eine Auftragsarbeit, für die nur eine begrenzte Zeit zur Verfügung stand, so dass weitere Verbesserungen nicht möglich waren. Dies ist eine Situation, der man in der Praxis häufig begegnet.

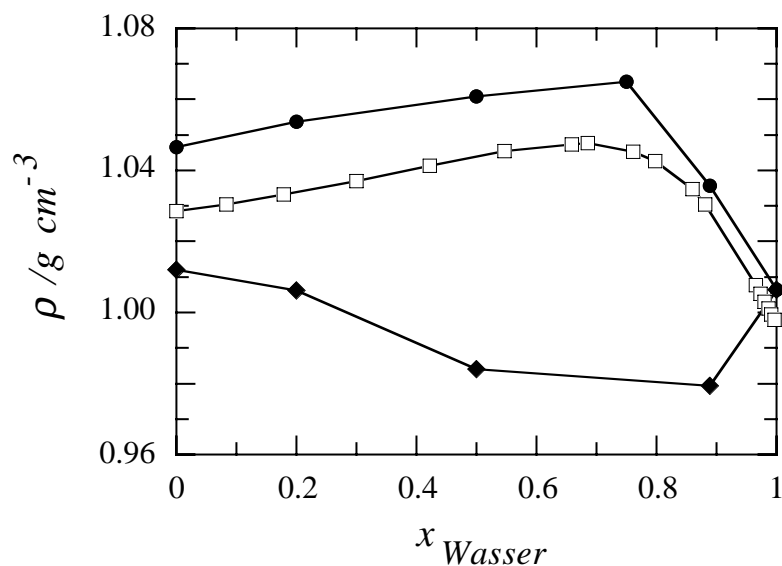


Abbildung V.10 Die Dichte ρ einer Mischung aus N-Methylpyrrolidon und SPC/E-Wasser bei $T = 298\text{K}$ als Funktion des Wassermolenbruchs x_{Wasser} . Offene Symbole: Experimentelle Werte; Rauten: Simulation mit AM1-Partialladungen; Kreise: Simulation mit skalierten AM1-Partialladungen.

Beispiel 3 - In diesem Fall ging es um die Parametrisierung der Lennard-Jones-Wechselwirkung von einfachen, gesättigten Kohlenwasserstoffen mit der Oberfläche eines MoSe_2 -Kristalls. Es wurde angenommen, dass die Lennard-Jones-Parameter aus der Anpassung an quantentheoretische Wechselwirkungsenergien von z.B. Methan/ MoSe_2 -Clustern (engl. für "Klumpen") oder Ethan/ MoSe_2 -Clustern übernommen werden können.

Die entsprechenden Cluster-Rechnungen wurden in Referenz [101] auf der *ab initio*-Ebene durchgeführt³⁹. Dabei wurden mehrere kleine Cluster bestehend aus einem einzelnen MoSe_2 plus jeweils H_2 , CH_4 , oder C_2H_6 berechnet. Abbildung V.11 zeigt ein Beispiel einer solchen Rechnung anhand des $\text{C}_2\text{H}_6/\text{MoSe}_2$ -Clusters. Die Geometrie des MoSe_2 entspricht dabei seiner experimentellen Geometrie im Kristall. Für die Kohlenwasserstoffe wurden die quantentheoretisch optimierten Geometrien benutzt. Anschließend wurde die Energiedifferenz $\Delta E(z') = E(z') - E(\infty)$ berechnet, wobei $E(z')$ die Cluster-Energie im Abstand z' ist, wie ihn der Sketch in Abbildung V.11 zeigt (gestrichelte Linie). Bei der Berechnung von $\Delta E(z')$ bleibt die relative Orientierung der Cluster-Fragmente zueinander unverändert. Für $\text{C}_2\text{H}_6/\text{MoSe}_2$ ist die Orientierung im Sketch in Abbildung V.11 gezeigt.

³⁹ Die Details der *ab initio* Rechnung sind in [101] erläutert.

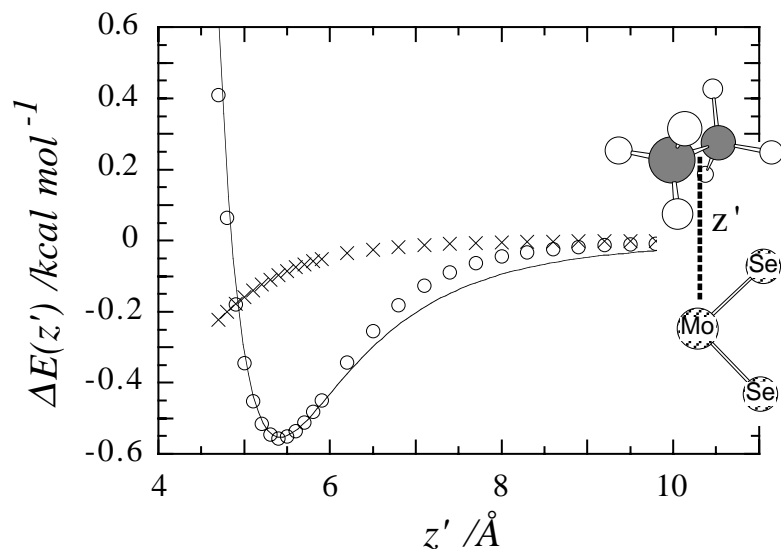


Abbildung V.11 Reduzierte Cluster-Energie $\Delta E(z') = E(z') - E(\infty)$ vs. z' (gestrichelte Linie). Kreise: *ab initio*-Resultat; Kreuze: Coulomb-Beitrag; durchgezogene Linie: Anpassung an die Differenz zwischen den *ab initio*-Werten und dem Coulomb-Beitrag basierend auf Lennard-Jones-Paarpotentials zwischen den Atomen. Die Abbildung zeigt ein Resultat von J. Burda aus [101].

Um die Adsorbat-Substrat Lennard-Jones-Parameter zu erhalten, wurde $\Delta E(z')$ mit einem phänomenologischen Cluster-Potential $U_{Kluster}(z')$ der Form

$$U_{Kluster}(z') = \sum_{\mu, \nu} \varepsilon_{\mu\nu} \left\{ \left(\frac{\sigma_{\mu\nu}}{r_{\mu\nu}(z')} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma_{\mu\nu}}{r_{\mu\nu}(z')} \right)^6 \right\} + \sum_{\mu, \nu} \frac{q_{\mu} q_{\nu}}{r_{\mu\nu}(z')} \quad (\text{V.57})$$

angepaßt. Der Index μ läuft hier über die Adsorbatatome, während ν die MoSe₂-Atome indiziert. Basierend auf den Werten $\Delta E(z')$ für die verschiedenen Abstände wurden die Parameter durch Minimierung der Qualitätsfunktion

$$\sum_K w_K \sum_i \{ U_{Kluster}(z'_i) - \Delta E(z'_i) \}^2 \quad (\text{V.58})$$

angepaßt. Dabei läuft die innere Summe über alle Abstände des K ten Clusters, und die äußere Summe läuft über die verschiedenen Cluster. Insgesamt wurden 115 Punkte berücksichtigt. Die Gewichte w_K gleichen dabei ungefähr die unterschiedlichen Tiefen der "Potentialtöpfe" aus. Die Partialladungen q_{μ} und q_{ν} schließlich wurden aus einer Mulliken-Popula-

tionsanalyse der SCF-Wellenfunktionen für den jeweiligen Abstand ermittelt. Die so erhaltenen Werte für $\epsilon_{\mu\nu}$ und $\sigma_{\mu\nu}$ sind in Tabelle V.6 zusammengefasst, und die durchgezogene Linie in Abbildung V.10 zeigt den Vergleich von (V.57) mit dem *ab initio*-Resultat. Man muss allerdings betonen, dass die Parameter in Tabelle V.6 nicht so sehr für die Darstellung der individuellen Atom-Substrat-Wechselwirkung geeignet sind, sondern vielmehr als Teil der Gesamtwechselwirkung gesehen werden müssen.

	H-Se	C-Se	H-Mo	C-Mo
$\epsilon_{\mu\nu}/\text{kcal mol}^{-1}$	$7.18 \cdot 10^{-4}$	1.83	$1.25 \cdot 10^{-2}$	7.45
$\sigma_{\mu\nu}/\text{\AA}$	5.26	2.67	6.1	2.83

Tabelle V.6 Adsorbat-MoSe₂ Lennard-Jones-Parameter.

V.f) Literatur

Häufig sind fehlende Parameter schon berechnet worden. Eine umfangreiche Liste diesbezüglicher Literaturquellen zu den Parametern der Kraftfelder aus Tabelle IV.4 sowie einigen weiteren enthält Referenz [102].

- [1] W. H. Press; B. P. Flannery; S. A. Teukolsky; W. T. Vetterling *"Numerical Recipes"* Cambridge University Press: Cambridge, 1988
- [2] U. Burkert; N. L. Allinger *"Molecular Mechanics"* ACS Monograph 177 177; American Chemical Society: Washington, D.C., 1982
- [3] U. Dinur; A. T. Hagler *"New approaches to empirical force fields"* In *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz und D. B. Boyd, Ed.; 2; VCH Publishers: New York, 1991, 99-164.
- [4] A. Warshel; S. Lifson *"Consistent force field calculations. II. Crystal structures, sublimation energies, molecular and lattice vibrations, molecular conformations, and enthalpies of alkanes"* *J. Chem. Phys.* **1970**, 53, 582-593.
- [5] A. T. Hagler; E. Huler; S. Lifson *"Energy functions for peptides and proteins. I. Derivation of a consistent force field including the hydrogen bond from amide crystals"* *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5319-5326.
- [6] D. E. Williams; T. L. Starr *"Calculation of crystal structures of hydrocarbons by molecular packing analysis"* *Computers&Chemistry* **1977**, 1, 173-177.

- [7] J. P. Bowen; N. L. Allinger *"Molecular Mechanics: The Art and Science of Parametrization"* In *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz und D. B. Boyd, Ed.; 2; VCH Publishers: New York, 1991, 81-98.
- [8] A. J. Hopfinger; R. A. Pearlstein *"Molecular Mechanics force field parametrization procedures"* *J. Comp. Chem.* **1984**, 5, 486-499.
- [9] *"CRC Handbook of Chemistry and Physics"* 61 ed.; R. C. Weast; M. J. Astle, Ed.; CRC Press: Boca Raton, 1981.
- [10] J.-P. Hansen; I. R. McDonald *"Theory of Simple Liquids"* Academic Press: London, 1990
- [11] J. O. Hirschfelder; C. F. Curtiss; R. B. Bird *"Molecular Theory of Gases and Liquids"* John Wiley & Sons: New York, 1964
- [12] M. Rigby; E. B. Smith; W. A. Wakeham; G. C. Maitland *"The Forces Between Molecules"* Clarendon Press: Oxford, 1986
- [13] M. P. Allen; D. J. Tildesley *"Computer Simulation of Liquids"* Clarendon Press: Oxford, 1990
- [14] M. Waldman; A. T. Hagler *"New combining rules for rare gas van der Waals parameters"* *J. Comp. Chem.* **1993**, 14, 1077-1084.
- [15] T. A. Halgren *"Representation of van der Waals (vdW) interactions in Molecular Mechanics force fields: Potential form, combination rules, and vdW parameters"* *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7827-7843.
- [16] P. H. Hünenberger; W. F. vanGunsteren *"Empirical classical interaction functions for molecular simulation"* In *Computer Simulation of Biomolecular Systems-Theoretical and Experimental Applications*, W. F. vanGunsteren, P. K. Weiner und A. J. Wilkinson, Ed.; 3; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1997,
- [17] K. T. Tang; J. P. Toennies *"New combining rules for well parameters and shapes of the van der Waals potential of mixed rare gas systems"* *Z. Phys. D* **1986**, 1, 91-101.
- [18] B. Fodi; R. Hentschke *"Molecular Dynamics simulation of a binary hydrocarbon mixture near an adsorbing wall: Benzene/n-heptane on graphite"* *Langmuir*, submitted **1997**,
- [19] J. Israelachvili *"Intermolecular & Surface Forces"* 2 ed.; Academic Press: London, 1992
- [20] *"Discover 2.9.5/94.0 USER GUIDE, Part 1"* BIOSYM Technologies: San Diego, 1994
- [21] D. E. Williams *"Nonbonded Potential Parameters Derived from Crystalline Aromatic Hydrocarbons."* *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 3770-3778.

- [22] D. E. Williams "Nonbonded potential parameters derived from crystalline hydrocarbons" *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 4680-4684.
- [23] D. E. Williams "Coulombic interactions in crystalline hydrocarbons" *Acta. Cryst.* **1974**, A 30, 71-77.
- [24] N. L. Allinger "Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms" *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8127-8134.
- [25] A. T. Hagler; S. Lifson "Energy functions for peptides and proteins. II. The amide hydrogen bond and calculation of amide crystal properties" *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5327-5335.
- [26] A. T. Hagler; P. Dauber; S. Lifson "Consistent force field studies of intermolecular forces in hydrogen-bonded crystals. 3. The C=O..H-O hydrogen bond and the analysis of the energetics and packing of carboxylic acids" *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5131-5141.
- [27] S. Lifson; A. T. Hagler; P. Dauber "Consistent force field studies of intermolecular forces in hydrogen-bonded crystals. 1. Carboxylic acids, amides, and the C=O..H-hydrogen bonds" *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5111-5121.
- [28] A. T. Hagler; S. Lifson; P. Dauber "Consistent force field studies of intermolecular forces in hydrogen-bonded crystals. 2. A benchmark for the objective comparison of alternative force fields" *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5122-5130.
- [29] K. D. Gibson; H. A. Scheraga "Crystal packing without symmetry constraints. 2. Possible crystal packings of benzene obtained by energy minimization from multiple starts" *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 3765-3773.
- [30] K. D. Gibson; H. A. Scheraga "Crystal packing without symmetry constraints. 1. Tests of a new Algorithm for determining crystal structures by energy minimization" *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 3752-3764.
- [31] M. L. Klein "Computer simulation studies of solids" *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1985**, 36, 525-548.
- [32] M. L. Klein "Intermolecular potentials and computersimulation studies of molecular crystals" In *Dynamics of Molecular Crystals. Proc. 41st Intl. Meet. Société Française de Chimie, Grenoble, 1986*, J. Lascombe, Ed.; Studies in Physical and Theoretical Chemistry 46; Elsevier: Amsterdam, 1987,
- [33] M. J. Klein; L. J. Lewis "Simulation of dynamical processes in molecular solids" *Chem. Rev.* **1990**, 90, 459-479.
- [34] B. R. Gelin "Molecular Modeling of Polymer Structures and Properties" Hanser/Gardner: Cincinnati, 1994

- [35] R. H. Boyd "Prediction of Polymer Crystal Structures and Properties" In *Advances in Polymer Science: Atomistic Modeling of Physical Properties*, L. Monnerie und U. W. Suter, Ed.; 116; Springer-Verlag: New York, 1994, 1-25.
- [36] D. J. Lacks; G. C. Rutledge "Simulation of the temperature dependence of mechanical properties of polyethylene" *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 1222-1231.
- [37] P. E. Klunzinger; R. K. Eby "The analysis of dynamic simulations of PE using the methods of 'histograms and cumulants'" *Polymer Preprints* **1995**, 36, 631-632.
- [38] D. J. Lacks; G. C. Rutledge "Thermal expansion and temperature dependence of elastic moduli of aromatic polyamides" *Macromolecules* **1994**, 27, 7197-7204.
- [39] N. Cohen; S. W. Benson "Estimation of heats of formation of organic compounds by additivity methods" *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2419-2438.
- [40] J. Specovius; G. H. Findenegg "Physical adsorption of gases at high pressure: Argon and methane onto graphitized carbon black" *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1978**, 82, 174-180.
- [41] A. Sveshnikov; A. Tikhonov "The Theory of Functions of a Complex Variable" MIR: Moskau, 1978
- [42] S. Leggetter; D. J. Tildesley "The computer simulation of adsorbed hydrocarbons" *Mol. Phys.* **1989**, 68, 519-546.
- [43] E. Stöckelmann; R. Hentschke "Adsorption isotherms of water vapor on calcite: A Molecular Dynamics-Monte Carlo Hybrid simulation using a polarizable water model." *Langmuir* **1999**, 15, 5141-5149.
- [44] D. P. Pearlman; S. H. Kim *Biopolymers* **1985**, 24, 327.
- [45] R. S. Mulliken "Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I." *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833-1840.
- [46] D. E. Williams; J. M. Yan *Adv. Atomic Mol. Phys.* **1988**, 23, 87.
- [47] S. R. Cox; D. E. Williams "Representation of the molecular electrostatic potential by a new atomic charge model" *J. Comput. Chem.* **1981**, 2, 304-323.
- [48] B. H. Besler; K. M. Merz; P. A. Kollman "Atomic Charges Derived from Semiempirical Methods" *J. Comput. Chem.* **1990**, 11, 431.
- [49] I. N. Levine "Quantum Chemistry" Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1991
- [50] G. DelRe; B. Pullman; T. Yonezawa *Biochim. Biophys. Acta* **1975**, 75, 1285.
- [51] J. Gasteiger; M. Marsili "Iterative partial equalization of orbital electronegativity - rapid access to atomic charges" *Tetrahedron* **1980**, 36, 3219-3288.

- [52] A. K. Rappé; W. A. Goddard "Charge equilibration for molecular dynamics simulations" *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3358-3363.
- [53] R. G. Parr; W. Yang "Density-Functional Theory of Atoms and Molecules" Oxford University Press: New York, 1989
- [54] J. D. Jackson "Classical Electrodynamics" John Wiley & Sons: New York, 1962
- [55] S. W. Rick; S. J. Stuart; B. J. Berne "Dynamical fluctuating charge force fields: Application to liquid water" *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 6141-6156.
- [56] H. Goldstein "Classical Mechanics" 2 ed.; Addison-Wesley: Reading, 1980
- [57] M. Braun "Differentialgleichungen und ihre Anwendungen" Springer-Verlag: Heidelberg, 1979
- [58] M. J. Sippl; G. Némethy; H. A. Scheraga "Intermolecular potentials from crystal data. 6. Determination of empirical potentials for O-H...O=C hydrogen bonds from packing configurations" *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 6231-6233.
- [59] L. D. Landau; E. M. Lifschitz "Mechanik" 9 ed.; Akademie-Verlag: Berlin, 1979
- [60] S. J. Weiner; P. A. Kollman; D. A. Case; U. C. Singh; C. Ghio; G. Alagona; S. Profeta; P. Weiner "A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins" *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 765-784.
- [61] A. Warshel "Computer Modeling of Chemical Reactions in Enzymes and Solutions" John Wiley & Sons: New York, 1991
- [62] M. W. Wolkenstein; M. A. Jeljaschewitch; B. I. Stepanow "Molekülschwingungen" Staatsverlag für technische Literatur: 1949
- [63] G. Herzberg "Molecular Spectra and Molecular Structure: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules" II; Krieger Publishing Company: Malabar, Florida, 1991
- [64] G. Engeln-Müllges; F. Reutter "Numerik-Algorithmen mit FORTRAN 77-Programmen" B.I. Wissenschaftsverlag: Mannheim, 1993
- [65] D. A. C. Compton; S. Montero; W. F. Murphy "Low-frequency Raman spectrum and asymmetric potential function for internal rotation of gaseous n-Butane" *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 3587-3591.
- [66] A. Szabo; N. S. Ostlund "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory" Macmillan: New York, 1989
- [67] M. Scholz; H.-J. Köhler "Quantenchemie" Band 3; Hüthig Verlag: Heidelberg, 1981
- [68] M. C. Zerner "Semiempirical Molecular Orbital Methods" In *Reviews in Computational Chemistry*, D. B. Boyd und K. B. Lipkowitz, Ed.; 2; VCH Publishers, Inc.: New York, 1991, 313-365.

- [69] E. Hückel "Quantentheoretische Beiträge zum Benzol Problem. I. Die Elektronenkonfiguration des Benzol" *Z. Phys.* **1931**, 70, 204.
- [70] J. A. Pople; G. A. Segal "Approximate self-consistent MO Theory. III. CNDO results for AB₂ and AB₃ Systems." *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 3289-3296.
- [71] J. A. Pople; D. L. Berveridge; P. A. Dobosh "Approximate self-consistent MO Theory. V. Intermediate neglect of differential overlap" *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 2026-2033.
- [72] J. A. Pople; D. P. Santry; G. A. Segal "Approximate self-consistent MO Theory. I. Invariant Procedures." *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 129-135.
- [73] J. A. Pople; G. A. Segal "Approximate self-consistent MO Theory. II. Calculations with complete neglect of differential overlap." *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 136-151.
- [74] R. C. Bingham; M. J. S. Dewar; D. H. Lo "Ground states of molecules, MINDO/3" *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1285, 1294, 1302, 1307.
- [75] M. J. S. Dewar; W. Thiel "Ground states of molecules. The MNDO method. Approximations and parameters" *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4899-4907.
- [76] M. J. S. Dewar; E. G. Zoebisch; E. F. Healy; J. J. P. Stewart "AMI: A new general purpose quantum mechanical molecular model" *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3902-3909.
- [77] J. J. P. Stewart "Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method, II. Applications" *J. Comp. Chem.* **1989**, 10, 209-264.
- [78] J. J. P. Stewart "Reply to comments on "a comparison of AM1 with recently developed PM3 method"" *J. Comp. Chem.* **1990**, 11, 543-545.
- [79] J. J. Stewart "Semiempirical Molecular Orbital Methods" In *Reviews in Computational Chemistry*, D. B. Boyd und K. B. Lipkowitz, Ed.; 1; VCH Publishers, Inc.: New York, 1991, 45-118.
- [80] W. Thiel "Perspectives on semiempirical molecular orbital theory" *Adv. Chem. Phys.* **1996**, 93, 703-757.
- [81] C. H. Reynolds "Semiempirical MO methods: the middle ground in molecular modeling" *Theochem* **1997**, 401, 267-277.
- [82] D. B. Boyd "Evidence that there is a future for semiempirical molecular orbital calculations" *Theochem* **1997**, 401, 219-225.
- [83] J. N. Murrell "Semiempirical electronic structure methods" *Theochem* **1998**, 424, 93-99.
- [84] W. Thiel "Thermochemistry from semiempirical molecular orbital theory" *ACS Symp. Ser.* **1998**, 677, 142-161.
- [85] F. Jensen "Introduction to Computational Chemistry" John Wiley & Sons: New York, 1999

- [86] M. J. S. Dewar "Ground states of molecules. XXIX. MNDO/3 calculations of compounds containing third row elements" *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1311-1318.
- [87] M. J. S. Dewar "Quantum organic chemistry" *Science* **1975**, 187, 1037-1044.
- [88] W. Thiel; A. A. Voityuk "Extension of the MNDO formalism to d orbitals: integral approximations and preliminary numerical results." *Theor. Chim. Acta* **1992**, 81, 391-404.
- [89] W. Thiel; A. A. Voityuk "Extensions of MNDO to d orbitals: parameters and results for the halogens" *Int. J. Quantum Chem.* **1993**, 44, 807-829.
- [90] Semichem "AMPAC" In Mullen,
- [91] O. M. Group "Unichem" In Oxford Molecular Group: Oxford OX4 4GA,
- [92] Wavefunction "Spartan" In Wavefunction: Van Karman, Irvine,
- [93] D. N. Nanda; K. Jug "SINDO1 a semiempirical SCF MO method for molecular binding energy and geometry. I. Approximations and parameterization." *Theor. Chim. Acta* **1980**, 57, 95-106.
- [94] T. Koopmans "On the relation of wavefunctions and eigenvalues to the individual electrons of atoms." *Physica* **1933**, 1, 104.
- [95] G. Buemi; F. Zuccarello; A. Raudino "Hydrogen bonding and rotation barriers. A comparison between MNDO and AM1 results" *THEOCHEM* **1988**, 41, 379-389.
- [96] H. Dodziuk "The inapplicability of the MINDO/3 method to the conformational analysis of conjugated systems" *J. Mol. Struct.* **1979**, 55, 107-111.
- [97] W. M. F. Fabian "AM1 calculations of rotation around essential single bonds and preferred conformations in conjugated molecules" *J. Comput. Chem.* **1988**, 9, 369-377.
- [98] S. Scheiner *Theor. Chim. Acta* **1980**, 57, 71.
- [99] A. A. Bliznyuk; A. A. Voityuk "Molecular-orbital study of the effect of water molecules on nucleic acid-protein interactions" *THEOCHEM* **1989**, 56, 55.
- [100] T. Flebbe "Modellierung von Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylimidazol in Wasser" Doktorarbeit, Universität Mainz, 1998.
- [101] S. Cincotti; J. Burda; R. Hentschke; J. P. Rabe "Calculation of Monolayer Structures of Hydrocarbon Chains on Transition Metal Dichalcogenides - Dotriacontane (C₃₂H₆₆) on MoSe₂" *Physical Review E* **1995**, 51, 2090-2098.
- [102] E. Osawa; K. B. Lipkowitz "Published Force Field Parameters" In *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz und D. B. Boyd, Ed.; 6; VCH Publishers: New York, 1995, 355-381.

VI. Langreichweitige Wechselwirkungen

In diesem Kapitel wollen wir uns speziell mit der Berechnung den im Kapitel IV diskutierten nichtbindenden Wechselwirkungen beschäftigen. Einerseits, so hatten wir gesehen, fallen einige dieser Wechselwirkungen, z.B. die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Monopolen, sehr langsam ab. Andererseits können wir lediglich recht kleine Volumina in einer Simulation behandeln. Sonst wird die Zahl der Atome bzw. Moleküle zu groß und damit auch der Rechenaufwand. Im folgenden wollen wir uns mit dieser für die Simulation wichtigen Problematik auseinandersetzen.

VI.a) Kontinuumkorrekturen für zentrosymmetrische Wechselwirkungen bei großen Abständen

Nach Gleichung (II.27) war der Druck für den Fall zentrosymmetrischer Paarwechselwirkungen durch

$$P = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i < j}^N r_{ij} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right\rangle \quad (\text{VI.1})$$

gegeben. Ebenfalls in Kapitel II hatten wir die Idee vom Abschneideradius r_{cut} entwickelt. D.h., die Summation in (VI.1) braucht nur für Abstände r_{ij} ausgeführt zu werden, für die $r_{ij} < r_{cut}$ gilt. Dies war damit motiviert worden, dass für Abstände $r_{ij} > r_{cut}$ die Wechselwirkung vernachlässigbar schwach wird. Genau genommen ist dies nur die halbe Wahrheit. Ein gemäß dieser Bedingung gewähltes r_{cut} wäre immer noch verschwenderisch groß. In diesem Abschnitt wollen wir r_{cut} verkleinern. Dabei können zwar die Wechselwirkungen für $r_{ij} > r_{cut}$ nicht mehr vernachlässigt werden, wohl aber die Struktur der simulierten Materie. D.h., für $r_{ij} > r_{cut}$ soll es nicht mehr wichtig sein, ob wir \vec{r}_{ij} durch $\vec{r}_{ij} + \delta\vec{r}$ ersetzen, wobei δr eine gegenüber r_{ij} kleine Größe ist. Unter dieser Bedingung kann der Teil der Summe in (VI.1), für den $r_{ij} > r_{cut}$ gilt, durch eine einmalige Integration berechnet werden, deren Resultat nur noch von r_{cut} und den Potentialparametern abhängt. Diese von r_{ij} unabhängige und damit während der Simulation konstante Kontinuumkorrektur wird anschließend zu der expliziten Summe für $r_{ij} < r_{cut}$ hinzuaddiert.

Um diese Kontinuumkorrektur zu berechnen, erinnern wir uns zuerst an die Definition des Ensemble-Mittelwertes in (II.12). Nehmen wir dazu an, wir betrachten den Mittelwert einer Funktion $h(r_{ij})$. D.h.,

$$\langle h(r_{ij}) \rangle = \frac{\int d^3r_i d^3r_j d^{3N-6}\{r\} d^{3N}\{p\} h(r_{ij}) f(\{\vec{r}\}, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \{\vec{p}\})}{\int d^3r_i d^3r_j d^{3N-6}\{r\} d^{3N}\{p\} f(\{\vec{r}\}, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \{\vec{p}\})} \quad (\text{VI.2})$$

Hierbei steht $\{\vec{r}\}$ für alle Koordinaten außer \vec{r}_i und \vec{r}_j , und $\{\vec{p}\}$ steht für ausnahmslos alle Impulse. Wir können dann die sogenannte Paarkorrelationsfunktion $g_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ definieren, indem wir schreiben

$$\langle h(r_{ij}) \rangle = \frac{1}{V^2} \iint d^3r_i d^3r_j h(r_{ij}) g_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (\text{VI.3})$$

D.h., wir haben alle Integrationen, die nicht über \vec{r}_i und \vec{r}_j laufen inklusive des Nenners von (VI.2), in $g_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ zusammengefasst. Außerdem haben wir einen Faktor $1/V^2$ herausgezogen, wobei V hier das Gesamtvolumen des Systems und damit das Integrationsvolumen sein soll. Wir wollen momentan nichts weiter über $g_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ aussagen, sondern nur (VI.3) auf (VI.1) anwenden indem wir zwei plausible Annahmen bezüglich $g_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ machen.

Die erste Annahme geht davon aus, dass wir ein translationsinvariantes System nicht unterscheidbarer Teilchen betrachten, wie z.B. ein Gas oder eine Flüssigkeit. In diesem Fall sollte $g_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ nicht von \vec{r}_i und \vec{r}_j einzeln, sondern nur von deren Abstand r_{ij} abhängen. Damit können eine der Integrationen in (VI.3) ausführen indem wir Relativkoordinaten einführen, d.h.,

$$\langle h(r_{ij}) \rangle = \frac{1}{V} \int d^3r_{ij} h(r_{ij}) g_2(r_{ij}) \quad (\text{VI.4})$$

Wir können diese Gleichung auf den Mittelwert in (VI.1) anwenden, den wir vorher unter die Summe ziehen. Wir erhalten dann für den Druck

$$\begin{aligned} P &= \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{3V} \frac{1}{V} \frac{N(N-1)}{2} \int d^3r r \frac{\partial u(r)}{\partial r} g_2(r) \\ &\approx \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{6} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int d^3r r \frac{\partial u(r)}{\partial r} g_2(r) \end{aligned} \quad (\text{VI.5})$$

Dabei haben wir ausgenutzt, dass jeder der $N(N-1)/2 \approx N^2/2$ Terme der Summe den gleichen Beitrag für jedes Indexpaar ij liefert.

Jetzt kommt die zweite Annahme die Paarkorrelationsfunktion betreffend sowie die Berechnung des langreichweitigen Potentialanteils zum Druck. Für den Fall eines Gases oder einer Flüssigkeit soll nämlich

$$g_2(r) \rightarrow 1 \quad \text{für } r \rightarrow \infty \quad (\text{VI.6})$$

gelten. Das können wir leicht plausibel machen. Für den Spezialfall $h(r) = 1$ folgt mit (VI.4)

$$1 = \langle 1 \rangle = \frac{1}{V} \int d^3r g_2(r) \quad (\text{VI.7})$$

Da aber $1 = \int d^3r / V$ gilt, muss zwangsläufig die Paarkorrelationsfunktion im größten Teil des Raumes gleich Eins sein. Man beachte, dass dieses Argument darauf basiert, dass es keine langreichweitige Ordnung gibt, durch die sich Beiträge mit $g_2 > 1$ gegen solche mit $g_2 < 1$ systematisch wegheben, so dass insgesamt (VI.7) erfüllt ist. In Kristallen z.B. trifft (VI.6) deshalb nicht zu (vgl. unten). Um (VI.6) auf den Druck anzuwenden, betrachten wir Abbildung VI.1. Dort wechselwirkt ein Teilchen i mit den Teilchen in seiner Umgebung.

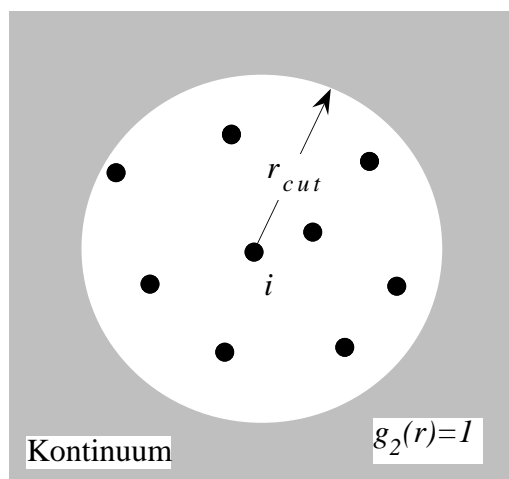


Abbildung VI.1 Wechselwirkung des Teilchens i mit den umgebenden Teilchen. Innerhalb des Abschneideradius r_{cut} werden die umgebenden Teilchen explizit berücksichtigt. Außerhalb von r_{cut} sind die umgebenden Teilchen kontinuierlich verschmiert.

Innerhalb eines gewissen Radius sind diese Teilchen explizit dargestellt. Außerhalb sind sie

zu einem schraffiert dargestellten Kontinuum verschmolzen. Hier liegt der Gedanke zugrunde, dass, wenn zwei Teilchen weit genug voneinander entfernt sind, es keine Rolle spielt, ob man eines der Teilchen geringfügig von seiner Position verschiebt oder nicht. D.h., man kann jedes Teilchen außerhalb des Kreises in Abbildung VI.1 über einen gewissen Bereich ausschmieren. Diese ausgeschmierten Bereiche überlappen und geben dann das schraffiert dargestellte Kontinuum.

Wir nutzen diese Idee aus, um den Mittelwert in (VI.1) zu berechnen. Dazu behalten wir die Summe nur für Teilchenpaare mit $r_{ij} < r_{cut}$ bei. Für $r_{ij} \geq r_{cut}$ benutzen wir die Integration gemäß Gleichung (VI.5), wobei wir außerdem $g_2(r) = 1$ setzen. Das Ergebnis sieht dann so aus

$$P = \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{\substack{i < j \\ r_{ij} < r_{cut}}}^N r_{ij} \frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right\rangle - \frac{1}{6} \left(\frac{N}{V} \right)^2 \int_{r \geq r_{cut}} d^3 r r \frac{\partial u}{\partial r} \quad (\text{VI.8})$$

Eine Bemerkung ist angebracht. Die Größen N und V in den bisherigen Gleichungen dieses Kapitels bezogen sich auf die Teilchenzahl und das Volumen eines sehr großen Systems aus Teilchen. In Gleichung (VI.8) beziehen sich N und V wieder auf die Simulationsteilchenzahl und ihr Volumen.

Speziell für das Lennard-Jones-Potential (I.7) erhalten wir als Kontinuumkorrektur zum Druck, d.h. für den dritten Term auf der rechten Seite von (VI.8),

$$P^{Korr} = -\frac{16}{9} \pi \rho^2 \epsilon \sigma^3 \left[-2 \left(\frac{\sigma}{r_{cut}} \right)^9 + 3 \left(\frac{\sigma}{r_{cut}} \right)^3 \right] \approx -\frac{16}{3} \pi \rho^2 \epsilon \sigma^3 \left(\frac{\sigma}{r_{cut}} \right)^3 \quad (\text{VI.9})$$

wobei $\rho = N/V$ die Teilchenzahldichte ist. Die Korrektur ist negativ und verringert daher den Druck. Das ist auch plausibel, da der Hauptbeitrag vom anziehenden Teil des Lennard-Jones-Potentials kommt, wodurch sich die Teilchen weiter zusammenziehen wollen.

Wir haben jetzt den Druck behandelt. Wie sieht es aber mit den langreichweitigen Beiträgen zur potentiellen Energie selbst aus. D.h., wir betrachten

$$\begin{aligned}\langle U_{nb} \rangle &= \left\langle \sum_{i<j} u(r_{ij}) \right\rangle = \frac{1}{V} \frac{N(N-1)}{2} \int d^3r u(r) g_2(r) \\ &\approx \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int d^3r u(r) g_2(r)\end{aligned}\quad (\text{VI.10})$$

Mit der gleichen Argumentation wie beim Druck können wir schreiben

$$\langle U_{nb} \rangle = \left\langle \sum_{\substack{i<j \\ r_{ij} < r_{cut}}} u(r_{ij}) \right\rangle + \frac{1}{2} \frac{N^2}{V} \int_{r \geq r_{cut}} d^3r u(r) \quad (\text{VI.11})$$

Wenn wir wiederum das Lennard-Jones-Potential $u_{LJ}(r)$ betrachten, dann ergibt sich für den Korrekturterm

$$\langle U_{LJ} \rangle^{Korr} = -\frac{8}{3} \pi N \rho \epsilon \sigma^3 \left[-\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma}{r_{cut}} \right)^9 + \left(\frac{\sigma}{r_{cut}} \right)^3 \right] \approx -\frac{8}{3} \pi N \rho \epsilon \sigma^3 \left(\frac{\sigma}{r_{cut}} \right)^3 \quad (\text{VI.12})$$

Die Korrektur ist natürlich negativ, aufgrund der anziehenden Wechselwirkung bei großen Abständen.

Die Korrekturen in den Gleichungen (VI.8) und (VI.11) gelten für Systeme, die nur aus einer Sorte Teilchen bestehen. Wenn wir Systeme betrachten, die m verschiedene Teilchensorten enthalten, dann sehen die entsprechenden Gleichungen folgendermaßen aus. Für den Druck ergibt sich

$$\begin{aligned}P &= \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{6V} \left\langle \sum_{\substack{\alpha, \beta=1 \\ r_{\alpha\beta} < r_{cut} \\ i_\alpha \neq j_\beta \text{ für } \alpha=\beta}}^m \sum_{i_\alpha=1}^{N_\alpha} \sum_{j_\beta=1}^{N_\beta} r_{i_\alpha j_\beta} \frac{\partial u_{\alpha\beta}(r_{i_\alpha j_\beta})}{\partial r_{i_\alpha j_\beta}} \right\rangle \\ &\quad - \frac{1}{6} \sum_{\alpha, \beta=1}^m \frac{N_\alpha}{V} \frac{N_\beta}{V} \int_{r \geq r_{cut}} d^3r r \frac{\partial u_{\alpha\beta}}{\partial r}\end{aligned}\quad (\text{VI.13})$$

Dabei ist $N = \sum_{\alpha=1}^m N_{\alpha}$ die Gesamtzahl aller Teilchen, und N_{α} ist die Zahl der Teilchen der Sorte α . $u_{\alpha\beta}$ ist die Wechselwirkung zwischen einem Teilchen der Sorte α und der Sorte β . Und für den nichtbindenden Anteil der potentiellen Energie erhalten wir analog

$$\langle U_{nb} \rangle = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{\alpha, \beta=1}^m \sum_{\substack{i_{\alpha}=1 \\ r_{i_{\alpha}j_{\beta}} < r_{cut} \\ i_{\alpha} \neq j_{\beta} \text{ für } \alpha=\beta}}^{N_{\alpha}} \sum_{j_{\beta}=1}^{N_{\beta}} u_{\alpha\beta}(r_{i_{\alpha}j_{\beta}}) \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^m \frac{N_{\alpha} N_{\beta}}{V} \int_{r \geq r_{cut}} d^3 r u_{\alpha\beta} \quad (\text{VI.14})$$

Anwendungsbeispiel

VI.1:

Gitterkonstante und Dichte eines Lennard-Jones-Kristalls als Funktion von r_{cut}

Wir betrachten ein System aus Lennard-Jones-Teilchen, d.h., die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Teilchen ist durch das Potential (I.7) gegeben. Die Lennard-Jones-Teilchen sollen auf den Plätzen eines fcc-Gitters sitzen. Hierbei steht fcc für *face centered cubic*, d.h. kubisch flächenzentriert. Einen würfelförmiger Ausschnitt aus dem fcc-Gitter ist in Abbildung VI.2 dargestellt.

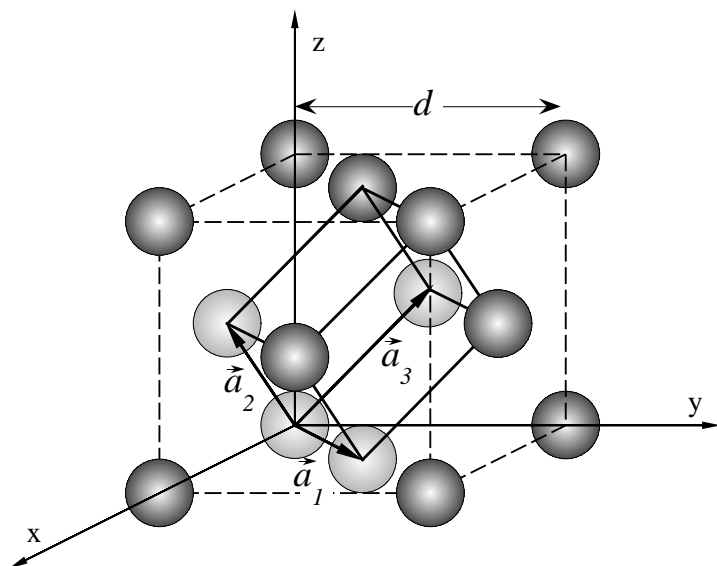


Abbildung VI.2 Das fcc-Gitter der Lennard-Jones-Teilchen. Die Teilchen befinden sich an den Ecken sowie im Zentrum der Flächen des gestrichelt gezeichneten Würfels.

Wir wollen die Gleichgewichtsgitterkonstante d_o und die Gleichgewichtsdichte ρ_o des Lennard-Jones fcc-Kristalls als Funktion des Abschneideradius r_{cut} berechnen.

Zunächst bemerken wir, dass der Abstandsvektor \vec{a} zwischen zwei Teilchen als Linearkombination

$$\vec{a} = h' \vec{a}_1 + k' \vec{a}_2 + l' \vec{a}_3 \quad (\text{VI.15})$$

der primitiven Gittervektoren

$$\vec{a}_1 = \frac{d}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_2 = \frac{d}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \vec{a}_3 = \frac{d}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{VI.16})$$

des fcc-Gitters geschrieben werden kann [1]. Die Größen h', k', l' sind ganze Zahlen zwischen $-\infty$ und $+\infty$. Die vom Abschneideradius abhängige Gesamtenergie des Kristalls aus N Teilchen (die Kohäsionsenergie - wir vernachlässigen hier die Schwingungen der Teilchen auf ihren Gitterplätzen) ist dann

$$U_{LJ} = \frac{N}{2} \sum_{\substack{h', k', l' \\ 0 < a < r_{cut}}} u_{LJ}(a) \quad (\text{VI.17})$$

Die Summation erstreckt sich über alle möglichen h', k', l' , die die Bedingung $0 < a < r_{cut}$ erfüllen, wobei

$$a = |\vec{a}| = \frac{d}{2} \left[(h' + k')^2 + (h' + l')^2 + (k' + l')^2 \right]^{1/2} \quad (\text{VI.18})$$

ist. Die Gleichgewichtsgitterkonstante folgt aus der Gleichung $\partial U_{LJ} / \partial d|_{d=d_o} = 0$. Damit erhalten wir

$$\frac{d_o}{\sigma} = 2^{7/6} \left[\frac{\sum_{\substack{h', k', l' \\ 0 < a < r_{cut}}} (2a/d)^{-12}}{\sum_{\substack{h', k', l' \\ 0 < a < r_{cut}}} (2a/d)^{-6}} \right]^{1/6} \quad (\text{VI.19})$$

Bei der Auswertung der Summen ist zu beachten, dass unterschiedliche Kombinationen der h', k', l' den gleichen Wert für $2a/d$ ergeben können. Die ersten Terme der Summen sind

$$\sum_{h', k', l'} \left(\frac{2a}{d} \right)^{-x} = 12 \frac{1}{(\sqrt{2})^x} + 6 \frac{1}{(2)^x} + 24 \frac{1}{(\sqrt{6})^x} + \dots \quad (\text{VI.20})$$

wobei der erste Summand der Beitrag der 12 ersten Nachbarn ist, der zweite Summand der Beitrag der 6 zweiten Nachbarn, usw.

Abbildung VI.3 zeigt d_o / σ aufgetragen gegen r_{cut} / σ . Dabei erhalten wir die zu d_o / σ gehörigen Werte für r_{cut} / σ über die Gleichung $r_{cut} / \sigma = a_o / \sigma$. Das so berechnete r_{cut} ist das kleinst mögliche, bei dem sich der gegebene Wert für d_o / σ ergibt. d_o / σ bleibt dann eine Weile konstant, selbst wenn r_{cut} vergrößert wird, weil keine zusätzliche Nachbarschale in Reichweite liegt. Erst wenn dies der Fall ist, verkleinert sich d_o / σ aufgrund der neu hinzukommenden anziehenden Wechselwirkungen. Die rechte Achse zeigt die zu d_o / σ gehörige Anzahldichte $\sigma^3 \rho_o = \sigma^3 / V_p(d_o)$. Dabei ist $V_p(d) = \bar{a}_1 \cdot (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3) = d^3 / 4$ das Volumen der primitiven fcc-Einheitszelle, und damit das pro Teilchen beanspruchte Volumen. Abbildung VI.3 zeigt, dass die Dichte um etwa 10% unterschätzt wird, wenn lediglich die ersten Nachbarn berücksichtigt werden. Erst für

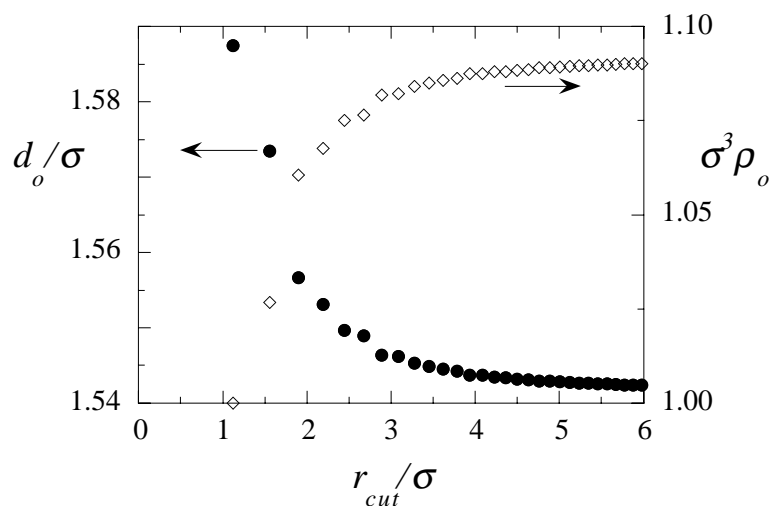


Abbildung VI.3 Die reduzierte Gleichgewichtsgitterkonstante d_o / σ (linke Achse; Kreise) und die reduzierte Gleichgewichtsdichte $\sigma^3 \rho_o$ (rechte Achse; Diamanten) als Funktion von r_{cut} / σ .

$r_{cut} / \sigma > \sim 4$ ergibt sich in etwa die reduzierte Gleichgewichtsdichte von 1.091 (entsprechend $d_o / \sigma = 1.542$), die man bei vollständiger Berücksichtigung aller Lennard-Jones-Teilchen des Kristalls erhält. Diese Grenzdichte entspricht einem Abstand zwischen nächsten Nachbarn von $d_o / \sqrt{2} = 1.091 \sigma$. Tabelle VI.1 zeigt experimentelle Werte für $d_o / \sqrt{2}$ für verschiedene Edalgaskristalle.

	<i>Ne</i>	<i>Ar</i>	<i>Kr</i>	<i>Xe</i>
exp	3.13	3.75	3.99	4.33
theo	2.99	3.71	3.98	4.34

Tabelle VI.1 Experimentelle und theoretische Abstände zwischen nächsten Nachbarn für verschiedene (fcc-)Edalgaskristalle in Å. Diese Tabelle ist Referenz [1] (Tabelle 20.3) entnommen.

Insbesondere für die schwereren Elemente ist die Übereinstimmung sehr gut. Aufgrund der vernachlässigten Nullpunktsschwingungen werden die Abweichungen allerdings größer je leichter die Elemente sind (vgl. auch [2] (§13.9)).

Zum Abschluß noch eine Bemerkung zur Parametrisierung. Wir können die experimentellen Werte in Tabelle VI.1 auch umgekehrt zur Berechnung von $\sigma = 1.543 d_o^{exp}$ heranziehen. Für Ne erhalten wir damit $\sigma_{Ne-Ne} = 2.87 \text{Å}$ und für Kr $\sigma_{Kr-Kr} = 3.66 \text{Å}$. Die Übereinstimmung dieser Werte mit den von uns durch Anpassung des zweiten Virialkoeffizienten erhaltenen ist recht gut, obwohl die zugrunde liegenden Dichtebereiche sehr unterschiedlich sind. Wie wir in Kapitel V gesehen hatten, wird die Bestimmung der Lennard-Jones-Parameter basierend auf strukturellen Festkörperdaten häufig zur Parametrisierung von Kraftfeldern eingesetzt.

VI.b) Einige Anmerkungen zur Paarkorrelationsfunktion g_2

Bevor wir die Frage diskutieren, ob diese Kontinuumkorrekturen für alle Fälle ausreichend sind - sie sind es natürlich nicht -, wollen wir kurz auf die Paarkorrelationsfunktion $g_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ eingehen. Gemäß unserer obigen Definition gilt

$$g_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \frac{V^2 \int d^{3N-6} \{r\} d^{3N} \{p\} f(\{\vec{r}\}, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \{\vec{p}\})}{\int d^{3N} \{r\} d^{3N} \{p\} f(\{\vec{r}\}, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \{\vec{p}\})} \quad (\text{VI.21})$$

wobei $f(\{\vec{r}\}, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \{\vec{p}\})$ ein Maß für die Häufigkeit des Auftretens der (Phasenraum-) Konfiguration $(\{\vec{r}\}, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \{\vec{p}\})$ ist. Damit ist $g_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ ein Maß für die Gesamthäufigkeit der Situation, dass Teilchen i am Ort \vec{r}_i ist und gleichzeitig Teilchen j am Ort \vec{r}_j . Wenn wir ein System aus ununterscheidbaren Teilchen betrachten, das außerdem noch translationsinvariant ist, so bedeutet dies, dass g_2 lediglich vom Abstand $r = r_{ij}$ abhängt. $g_2(r)$ ist dann ein Maß für die Wahrscheinlichkeit im Abstand r von irgendeinem Teilchen ein zweites Teilchen anzutreffen. Damit können wir uns für Lennard-Jones-Gase, -Flüssigkeiten oder auch -Festkörper ein näherungsweise Bild von $g_2(r)$ konstruieren, so wie es in Abbildung VI.4 gezeigt ist. Da sich zwei Teilchen für kleine r stark abstoßen, muss $g_2(r)$ dort verschwinden. Andererseits erwartet man am Minimum des Lennard-Jones-Potentials eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit für ein benachbartes Teilchen und damit auch ein Maximum in $g_2(r)$ - das Maximum der ersten Nachbarn bzw. der ersten Nachbarschale. Die ersten Nachbarn benötigen natürlich Platz, und somit folgt auf das Maximum ein ausgeprägtes Minimum. Dann folgen die zweiten Nachbarn mit ihrem Maximum, usw. Dieses Bild hängt insofern von der Dichte und auch von der Temperatur ab, als das beispielsweise bei erhöhter Temperatur zwei benachbarte Maxima zu einem einzigen breiteren Maximum verschmelzen können. Insgesamt sollte jedoch in einem fluiden System die Strukturierung mit zunehmendem r geringer werden. D.h., ein Teilchen bei $r = 0$ verliert für größer werdendes r zunehmend seinen Einfluss auf die dortigen Teilchen, und $g_2(r)$ sollte gegen Eins gehen. Anders sieht es für einen Kristall aus, in dem die Abstände der Atome auch über große Abstände genau fixiert sind.

Für den Fall niedriger Dichte können wir das obige qualitative Bild für $g_2(r)$ auch konkretisieren. Gemäß den Gleichungen (III.20) und (III.21) gilt für den Druck bei niedriger Dichte

$$P \approx \frac{Nk_B T}{V} - 2\pi \frac{N^2 k_B T}{V^2} \int_0^\infty dr r^2 \left\{ \exp\left[-\frac{u(r)}{k_B T}\right] - 1 \right\} \quad (\text{VI.22})$$

Dies ist die Virialentwicklung einschließlich dem ersten Wechselwirkungsterm. Das Integral kann durch partielle Integration umgeformt werden. D.h.,

$$\int_0^{\infty} dr r^2 \left\{ \exp\left[-\frac{u(r)}{k_B T}\right] - 1 \right\} \quad (\text{VI.23})$$

$$= \frac{1}{3} \int_0^{\infty} r^3 \left\{ \exp\left[-\frac{u(r)}{k_B T}\right] - 1 \right\} + \frac{1}{3k_B T} \int_0^{\infty} dr r^2 r \frac{\partial u(r)}{\partial r} \exp\left[-\frac{u(r)}{k_B T}\right]$$

Der erste Term auf der rechten Seite verschwindet offensichtlich und wir erhalten .

$$P \approx \frac{Nk_B T}{V} - \frac{1}{6} \left(\frac{N}{V}\right)^2 \int d^3r r \frac{\partial u(r)}{\partial r} \exp\left[-\frac{u(r)}{k_B T}\right] \quad (\text{VI.24})$$

Der Vergleich mit Gleichung (VI.5) liefert die Beziehung

$$g_2(r) \approx \exp\left[-\frac{u(r)}{k_B T}\right] \quad (\text{VI.25})$$

Auch dieses $g_2(r)$ ist für den Fall des Lennard-Jones-Potentials im unteren Teil der Abbildung VI.4 gezeigt und unterstützt unser oben skizziertes Bild der Paarkorrelationsfunktion. Wohlgermerkt, Gleichung (VI.25) gilt nur bei geringer Dichte. D.h., der zweite Viralkoeffizient ist ausreichend, um den Druck als Funktion der Dichte zu beschreiben. Daher sehen wir auch nur ein Maximum, nämlich das Maximum der ersten Nachbarn. Korrelationsfunktionen wie $g_2(r)$ liefern wichtige Informationen bezüglich der lokalen Struktur der Materie, und im Kapitel X werden wir noch einmal auf $g_2(r)$ zurückkommen.

Wie groß r_{cut} sein muss, damit $g_2(r) \approx 1$ gilt, hängt von den thermodynamischen Bedingungen ab. Für die in Abbildung VI.4 (unten) dargestellte Situation wäre $r_{cut} \sim 2\sigma$ ausreichend. Üblich jedoch sind größere Abschneideradien, beispielsweise $r_{cut} \sim 3-4\sigma$ (vgl. Kapitel II).

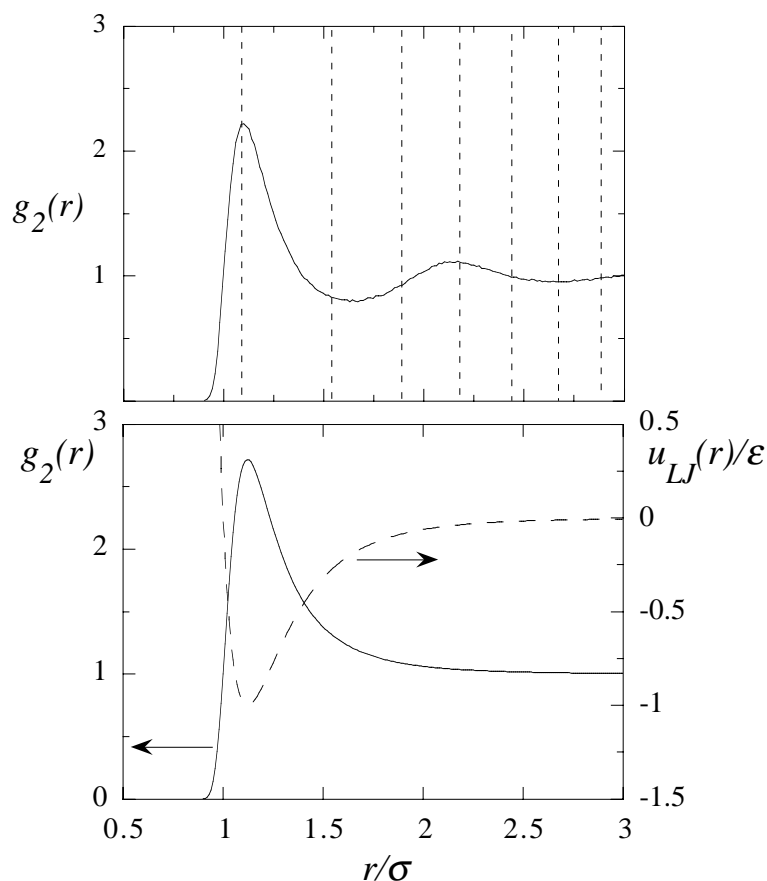


Abbildung VI.4 (oben) Simuliertes $g_2(r)$ für flüssiges Methan ($\sigma = 3,79 \text{ \AA}$ und $\epsilon/k_B = 148,7 \text{ K}$) bei $T^* = 1,0$ und $\rho^* = 0,8$ als Funktion von r . Die senkrechten, gestrichelt gezeichneten Linien entsprechen der radialen Position der Nachbarschalen bei $r/\sigma = (1,542/2)\sqrt{2}, (1,542/2)2, \dots$ (vgl. Gleichung (VI.18) in Anwendungsbeispiel VI.1) im Lennard-Jones fcc-Kristall bei $T = 0$. (unten) $g_2(r)$ nach Gleichung (VI.25) ebenfalls für $T^* = 1,0$ zusammen mit dem zur Berechnung benutzten Lennard-Jones-Potential $u_{LJ}(r)$ als Funktion von r .

VI.c) Die Behandlung von Coulomb-Wechselwirkungen ¹

Eine wesentliche Voraussetzung für das Funktionieren der Kontinuumkorrekturen ist die Konvergenz der betreffenden Integrale. Da alle langreichweitigen Terme in den Potentialen, die wir hier verwenden, von der Form r^{-n} sind, bedeutet dies, dass das Integral

¹ siehe auch [3] und [4].

$$\int_{r_{cut}}^{\infty} dr r^{d-1} \frac{1}{r^n} = \begin{cases} \frac{1}{d-n} \frac{1}{r_{cut}^{d-n}} & n \neq d \\ \ln[r] & n = d \end{cases} \quad (\text{VI.26})$$

endlich sein sollte, wobei d die Raumdimension ist. Die untere Grenze, r_{cut} , bereitet keine Probleme. Aber an der oberen Grenze divergiert (VI.26) für $n \leq d$. D.h., gemäß der Multipolentwicklung (IV.8) werden daher im normalen, dreidimensionalen Raum Monopol-Monopol- ($\propto r^{-1}$), Monopol-Dipol- ($\propto r^{-2}$), Monopol-Quadrupol- ($\propto r^{-3}$) sowie Dipol-Dipol- ($\propto r^{-3}$) Wechselwirkungen zum Problem und bedürfen genauerer Untersuchung. Auf der anderen Seite lehrt die physikalische Erfahrung, dass selbst Systeme mit ausgeprägter Monopol-Monopol-Wechselwirkung durchaus stabil sein können (z.B. Kochsalz). Dies zeigt, dass es natürlich auch auf die Vorzeichen der Wechselwirkungsterme bzw. deren Winkelabhängigkeit (oder Winkelverteilung) ankommt. Wir werden uns zwar ausschließlich mit dem Fall $d = 3$ beschäftigen, aber man beachte, dass beispielsweise für $d = 1$ die Dipol-Dipol-Wechselwirkung stets konvergiert - also etwa für Dipolmomente entlang eines stäbchenförmigen Makromoleküls. Im folgenden werden wir Methoden diskutieren, wie man der extremen Langreichweitigkeit der Coulomb-Wechselwirkung Herr werden kann.

VI.c.i) Die Methode der neutralen Atomgruppen

Betrachten wir die klassische Coulomb-Wechselwirkung zwischen neutralen Molekülen bzw. neutralen Atomgruppen aus denen sich die Moleküle unseres Systems zusammensetzen. Diese Gruppen wollen wir im folgenden Residuen nennen (engl.: *residue*). Auch das gesamte Molekül selbst kann man als Residuum auffassen. Beispiele für Residuen in einem molekularen System können z.B. einzelne Wassermoleküle sein oder die Monomereinheiten in einem Polymer wie die CH_2 - Gruppe im Polyethylen bzw. die Vinylpyrrolidon-Gruppe im Polyvinylpyrrolidon (vgl. Abbildung IV.1). In diesem Abschnitt betrachten wir die Coulomb-Wechselwirkung von Residuen basierend auf dem Partialladungskonzept. D.h., wir betrachten diskrete Punktladungsverteilungen entlang des molekularen Gerüsts. Gemäß der Multipolentwicklung (IV.8) ist die führende Wechselwirkung zweier neutraler Partialladungsverteilungen bei großen Abständen die Dipol-Dipol Wechselwirkung. Wenn r der Abstand zweier neutraler Residuen ist ², dann verschwindet deren Wechselwirkung also

² Der Abstand zwischen zwei Residuen ist natürlich Definitionssache. Beispielsweise kann man den Ladungsschwerpunkt wählen oder auch den Massenschwerpunkt des Residuums.

mindestens mit r^{-3} . Wir sagen hier mindestens, weil natürlich erstens ein Dipolmoment vorhanden sein muss, und zweitens die Orientierung der Dipole zueinander berücksichtigt werden muss. Wir wollen letztere hier für den Fall zweier permanenter Dipole diskutieren.

Der mittlere Beitrag der Dipol-Dipol Wechselwirkung bei festgehaltenem Abstand r ist analog zu Gleichung (VI.3) durch

$$u_{DD}(r) = \langle u_{DD}(r, \vec{p}_i, \vec{p}_j) \rangle = \frac{1}{(4\pi)^2} \iint d\Omega_i d\Omega_j u_{DD}(r, \vec{p}_i, \vec{p}_j) g_{DD}(r, \vec{p}_i, \vec{p}_j) \quad (\text{VI.27})$$

gegeben. Die Größe $u_{DD}(r, \vec{p}_i, \vec{p}_j)$ ist die Dipol-Dipol-Wechselwirkung gemäß dem vierten Term auf der rechten Seite von (IV.8), d.h.

$$u_{DD}(r, \vec{p}_i, \vec{p}_j) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j - 3(\vec{n} \cdot \vec{p}_i)(\vec{n} \cdot \vec{p}_j)}{r^3} \quad (\text{VI.28})$$

(in SI-Einheiten) und $g_{DD}(r, \vec{p}_i, \vec{p}_j)$ ist die Paarkorrelationsfunktion der gegenseitigen Orientierung der Dipolmomente \vec{p}_i und \vec{p}_j bei festgehaltenem Abstand. Anstelle der Volumenintegration in (VI.3) integrieren wir hier über die Orientierungen der Dipolmomente, wie sie in Abbildung VI.5 dargestellt sind. Daher taucht hier anstatt des Quadrats vom Volumens V das Quadrat des Raumwinkels $4\pi = \int d\Omega = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \sin\theta$ im Nenner auf. Um (VI.27) auszurechnen, benötigen wir allerdings noch $g_{DD}(r, \vec{p}_i, \vec{p}_j)$. Hier wollen wir wiederum analog zu Gleichung (VI.25) die Näherung

$$g_{DD}(r, \vec{p}_i, \vec{p}_j) \approx \exp\left[-\frac{u_{DD}(r, \vec{p}_i, \vec{p}_j)}{k_B T}\right] \quad (\text{VI.29})$$

verwenden. Wie zuvor impliziert diese Näherung, dass wir nur direkte Paarwechselwirkungen berücksichtigen. D.h., der Einfluss eines dritten Dipols bzw. weiterer Dipole auf die Wechselwirkung zwischen \vec{p}_i und \vec{p}_j wird vernachlässigt³.

³ Genau genommen ist hier noch mehr zu beachten. Wir setzen auch voraus, dass (VI.28) die einzige signifikante Wechselwirkung ist, die die Orientierung der Dipole bestimmt. Z.B. sind die Dipolmomente zweier Peptid-Gruppen, die in eine α -Helix eingebaut sind, in ihrer gegenseitigen Orientierungsmöglichkeit durch die Struktur der α -Helix eingeschränkt. Für sie gilt (VI.29) nicht. Ebenso ist die Orientierungsmöglichkeit von Wassermolekülen bzw. ihrer Dipolmomente eingeschränkt, wenn wir Eis betrachten. Jegliches Einfrieren oder Behindern (in der Englischen Literatur spricht man häufig von 'frustration') der Orientierungsfreiheit der Residuen ist in Gleichung (VI.29) nicht berücksichtigt.

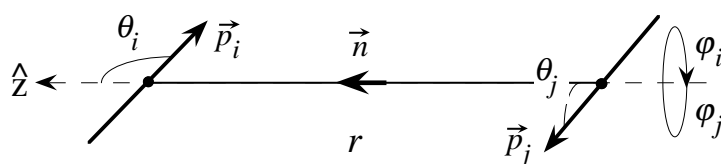


Abbildung VI.5 Die Wechselwirkungsgeometrie der beiden Dipolmomente \vec{p}_i und \vec{p}_j . \hat{z} ist die Richtung der z-Achse, die mit der Richtung von \vec{r} übereinstimmt.

Um die Integration in (VI.27) zu vereinfachen, entwickeln wir die Exponentialfunktion. D.h., wir schreiben

$$\begin{aligned} \exp\left[-\frac{u_{DD}(r, \vec{p}_i, \vec{p}_j)}{k_B T}\right] &\approx 1 - \frac{u_{DD}(r, \vec{p}_i, \vec{p}_j)}{k_B T} \\ &= 1 - \frac{p_i p_j}{4\pi\epsilon_0 r^3 k_B T} \omega(\theta_i, \theta_j, \varphi_i - \varphi_j) \end{aligned} \quad (\text{VI.30})$$

wobei, wenn wir die Skalarprodukte in (VI.28) in Kugelkoordinaten gemäß Abbildung VI.5 ausdrücken,

$$\omega(\theta_i, \theta_j, \varphi_i - \varphi_j) = \cos(\varphi_i - \varphi_j) \sin \theta_i \sin \theta_j - 2 \cos \theta_i \cos \theta_j \quad (\text{VI.31})$$

ist. Ob die Entwicklung in (VI.30) ausreicht, wollen wir am Beispiel des Wassermoleküls überprüfen. Für isolierte Wassermoleküle gilt $p \approx 1.85D$ (wobei $1D = 3.336 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$ ist). Bei $T = 300K$ und $r = 9\text{\AA}$ ergibt sich $p^2 / (4\pi\epsilon_0 r^3 k_B T) \approx 0.113$. D.h., die Entwicklung der Exponentialfunktion ist zumindest in diesem Fall gerechtfertigt. Wenn wir jetzt (VI.30) über (VI.29) in (VI.27) einsetzen und berücksichtigen, dass

$$\frac{1}{(4\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\varphi_i d\varphi_j \int_0^\pi d\theta_i d\theta_j \sin \theta_i \sin \theta_j \omega(\theta_i, \theta_j, \varphi_i - \varphi_j) = 0 \quad (\text{VI.32a})$$

sowie

$$\frac{1}{(4\pi)^2} \int_0^{2\pi} d\varphi_i d\varphi_j \int_0^\pi d\theta_i d\theta_j \sin \theta_i \sin \theta_j \left[\omega(\theta_i, \theta_j, \varphi_i - \varphi_j) \right]^2 = \frac{2}{3} \quad (\text{VI.32b})$$

ist, dann erhalten wir

$$u_{DD}(r) \approx -\frac{2}{3} \left(\frac{p_i p_j}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{k_B T r^6} \quad (\text{VI.33})$$

Wie bei der Dispersionswechselwirkung erhalten wir wieder eine anziehende r^{-6} -Abhängigkeit. Man beachte aber, dass $u_{DD}(r)$ invers proportional zur Temperatur ist. Insbesondere folgt für $T \rightarrow \infty$, dass $u_{DD}(r)$ verschwindet. D.h., bei hohen Temperaturen sind die Richtungen der Dipolmomente unkorreliert bzw. zufällig verteilt, und in diesem Fall gilt $u_{DD}(r) = 0$.

Wir wollen an dieser Stelle zu unserem eigentlichen Diskussionsgegenstand, der Methode der neutralen Atomgruppen, zurückkehren. Die vorangegangene Diskussion hat gezeigt, dass es sinnvoll ist, in Systemen aus polaren Molekülen, entweder die (insgesamt neutralen) Moleküle selbst als Residuum anzusehen bzw. die Moleküle in neutrale Residuen aufzuspalten. Die klassische elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Residuen fällt für große Abstände mindestens wie r^{-3} ab bzw., wenn es sich um schwach korrelierte Dipole handelt, wie r^{-6} . Benutzt man solche Residuum-Residuum-Wechselwirkungen in einer Simulation, so ändert sich aber das Konzept des Abschneideradius. Um die Neutralität der Residuen zu gewährleisten, muss man den sogenannten Residuen-Abschneideradius definieren. Das bedeutet, dass wenn irgendzwei Atome i und j , wobei i zum ersten und j zum zweiten Residuum gehört, einen Abstand $r < r_{cut}$ haben, dann wird die komplette Coulomb-Wechselwirkung (bzw. die komplette nichtbindende Wechselwirkung) zwischen den Residuen berechnet. Das schließt also auch solche Atompaaire der beiden Residuen mit ein, deren Abstände $r > r_{cut}$ erfüllen, und deren Wechselwirkung nach der normalen Definition von $r > r_{cut}$ nicht berechnet worden wäre! Mit der Abschneidekugel überlappende Residuen werden also nicht abgeschnitten. Dies hat zur Konsequenz, dass der Residuen-Abschneideradius keine saubere Kugeloberfläche mehr beschreibt, wie in Abbildung VI.6 illustriert ist. Wenn aber die Abschneidekugel nicht mehr glatt ist, dann ist es schwierig, den richtigen Wert für r_{cut} in den Formeln zur Kontinuumkorrektur zu finden, da diese ja auf glatten Abschneidekugeln basieren. Nur im Grenzfall punktförmiger Residuen bzw. einem r_{cut} , das sehr groß gegenüber der räumlichen Ausdehnung der Residuen ist, fallen r_{cut} und der Residuen-Abschneideradius zusammen. Wird der Residuen-Abschneideradius benutzt, so verzichtet man in der Praxis häufig ganz auf die Kontinuumkorrekturen. Abbildung VI.7 zeigt

wiederum am Beispiel von SPC/E-Wasser, dass dies nicht unbedingt schlecht sein muss. Man kann aber auch die Coulomb-Wechselwirkung z.B. von der Dispersionswechselwirkung trennen, indem man für die eine den Residuen-Abscheideradius ohne Kontinuumkorrektur und für die andere den normalen Atom-Abschneideradius mit Kontinuumkorrektur verwendet. Allerdings macht dies nur Sinn, wenn die Kontinuumkorrektur der Coulomb-Wechselwirkung signifikant kleiner ist als die der Dispersionswechselwirkung. Für unserer obiges Beispiel war das aber nicht der Fall.

Was wir hier für die Dipol-Dipol Wechselwirkung besprochen haben, kann man natürlich auch auf die weiteren Multipolterme in (IV.8) ausdehnen. Würden wir z.B. gasförmiges oder flüssiges Benzol simulieren, dann wäre der führende Term der elektrostatischen Wechselwirkung der Quadrupol-Quadrupol Beitrag, da das undeformierte Benzolmolekül kein Dipolmoment besitzt. Die Quadrupol-Quadrupol Wechselwirkung fällt schon bei festgehaltener Orientierung der Quadrupole mit r^{-5} ab. Wenn wir dann noch wie oben über die räumliche Orientierung mitteln (u_{DD} und g_{DD} müssen natürlich überall durch entsprechende Ausdrücke u_{QQ} und g_{QQ} ersetzt werden), dann fällt die resultierende gemittelte Wechselwirkung sogar mit r^{-10} ab. Insgesamt erhält man für die führenden orientierungsgemittelten Multipolterme folgende Abstandsabhängigkeiten; Monopol-Monopol wie r^{-1} , Monopol-Dipol wie r^{-4} , Monopol-Quadrupol und Dipol-Dipol wie r^{-6} , Dipol-Quadrupol wie r^{-8} , etc. [2] (vgl. Gleichungen 1.3-12 bis 1.3-17). Außerdem sind alle Terme proportional zu T^{-1} .

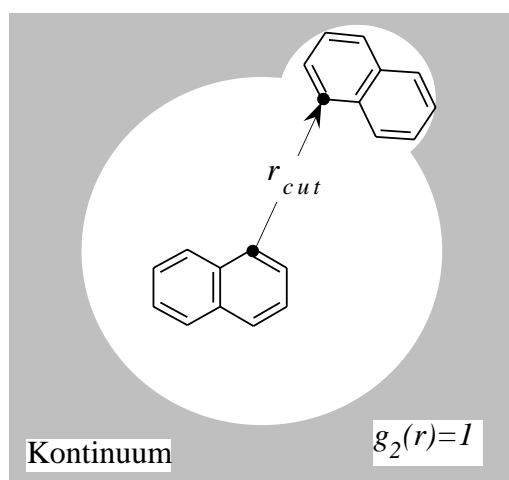


Abbildung VI.6 Illustration des Residuen-Abschneideradius. Ist der Abschneideradius für mindestens zwei Atome (schwarze Kugeln) unterschritten, dann werden alle Wechselwirkungen zwischen den beiden Naphthalinmolekülen berechnet. Dies ergibt ein effektives Abschneidevolumen, das nicht mehr kugelförmig ist (hier durch die zusätzliche helle Ausbuchtung im schraffierten Kontinuum angedeutet).

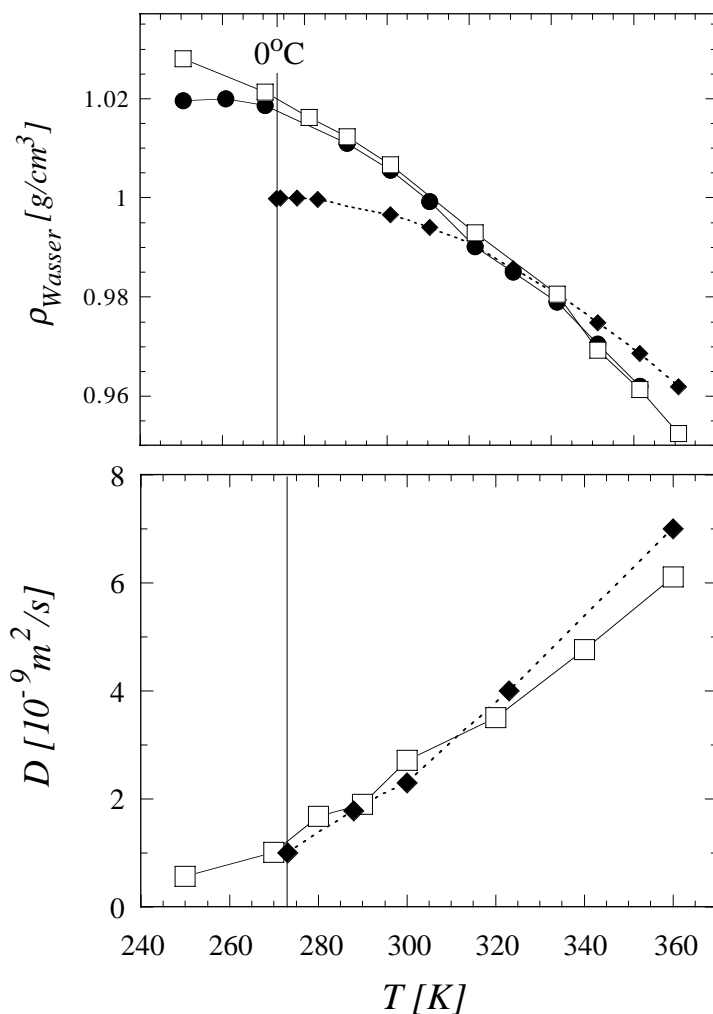


Abbildung VI.7 Temperaturabhängigkeit der Dichte ρ_{Wasser} (oben) und des Selbstdiffusionskoeffizienten D (unten) für SPC/E Wasser aus Referenz [5]. Die Quadrate und die Kreise sind die Resultate einer MD Simulation mit 216 Wassermolekülen, wobei der Residuen-Abschneideradius benutzt wurde. Dabei wurde für die Quadrate $r_{\text{cut}} = 9.0 \text{ \AA}$ und für die Kreise $r_{\text{cut}} = 7.5 \text{ \AA}$ verwendet. Die Rauten zeigen die entsprechenden experimentellen Resultate für die Dichte [6] und den Selbstdiffusionskoeffizienten [7]. Beachtenswert ist, dass die Dichte des flüssigen Wassers recht gut, d.h. innerhalb von 2%, von der Simulation reproduziert wird. Den Phasenübergang zum Eis findet man jedoch nicht.

VI.c.ii) Die Doppelradienmethode

Betrachten wir die Wechselwirkung eines Atoms i mit seiner Umgebung aus j -Atomen. Bei der Doppelradienmethode benutzt man zwei Abschneideradien r_{cut} und R_{cut} , wobei $r_{cut} < R_{cut}$ gelten soll. Dies ist in Abbildung VI.8 dargestellt. Für $r_{ij} < r_{cut}$ (Region I) werden wie bisher die Wechselwirkungen normal berechnet, d.h. bei jedem Simulationsschritt ändert sich r_{ij} und damit entsprechend die Wechselwirkungsenergien und -kräfte. Die Wechselwirkung von i mit den Atomen in der Schale $r_{cut} \leq r_{ij} < R_{cut}$ (Region II) allerdings wird anders behandelt. Bei den Kontinuumkorrekturen hatten wir angenommen, dass eine kleine Verschiebung eines j -Atoms für große r_{ij} vernachlässigt werden kann. Diese Annahme ist aber gleichbedeutend damit, dass wir für große r_{ij} , d.h. hier für $r_{cut} \leq r_{ij} < R_{cut}$, die Energien und Kräfte der entsprechenden Paare ij nicht bei jedem Simulationsschritt, sondern nur alle n_c Schritte neu berechnen müssen. n_c ist dabei so zu wählen, dass sich r_{ij} in der entsprechenden Zeit nur unwesentlich ändert. Damit sparen wir viel Energie und Kraftberechnungen. Diese Vorgehensweise verlangt allerdings eine gewisse 'Buchführung' darüber, welche j -Atome sich in den Regionen I, II und ggf. III aufhalten (siehe dazu die Diskussion von Nachbarlisten im Anhang II.C).

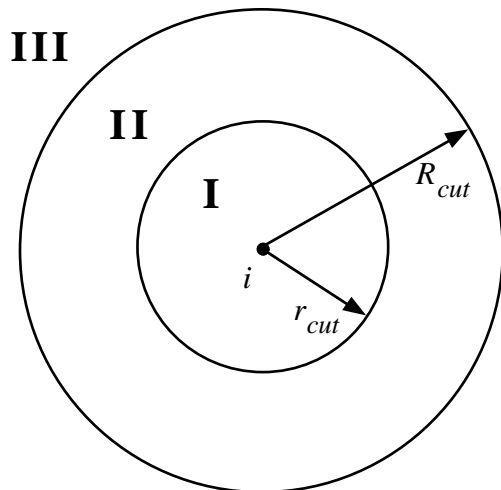


Abbildung VI.8 Schema der räumlichen Aufteilung in der Doppelradienmethode

Eine Approximation, bei der die Kräfte $f_{ij}^{>r_{cut}}(t)$ der j -Atome in Region II auf das Zentralatom i über n_c Schritte hinweg als konstant angenommen werden, ist natürlich recht grob. Es bietet sich daher an, die konstante Kraft, die zum Zeitpunkt t berechnet wurde, durch die Taylorentwicklung

$$f_{ij}^{>r_{cut}}(t + n\Delta t) \approx f_{ij}^{>r_{cut}}(t) + n\Delta t \dot{f}_{ij}^{>r_{cut}}(t) + \frac{1}{2}(n\Delta t)^2 \ddot{f}_{ij}^{>r_{cut}}(t) \quad (\text{VI.37})$$

während der folgenden $n = 1, \dots, n_c$ Zeitschritte der Länge Δt zu extrapolieren (vgl. Kapitel 5.4 in Referenz [8]). Da wir bei der Doppelradienmethode effektiv mit zwei Zeitschritten, Δt in Region I und $n_c\Delta t$ in Region II, arbeiten, spricht man auch von einer Methode mit mehrfachem Zeitschritt (engl.: *multiple time step method* - siehe Anhang II.C).

Die Frage ist aber, warum man diese Methode statt der oben besprochenen Kontinuumkorrekturen benutzen sollte, die ja nur ein einziges Mal berechnet werden müssen. Zum einen hatten wir gesehen, dass die Kontinuumskorrekturen nur für Punktwechselwirkungen nützlich sind. Coulomb-Wechselwirkungen legen aber die Aufteilung in neutrale Residuen nahe, deren endliche Ausdehnung die Oberfläche der Abschneidekugel unangenehm aufraut. Die Doppelradienmethode dagegen ist mit dem Residuen-Konzept kompatibel, da wir keine analytische Integration der Wechselwirkungen, sondern eine numerische Aufsummierung durchführen, die nicht durch komplizierte Abschneidegeometrien behindert wird. Genau da liegt auch ein weiterer Vorteil. Betrachten wir dazu die Wechselwirkung der Dipole der Peptidgruppen entlang eines α -helikalen Polypeptids. Da die Dipole in ihrer Orientierung im wesentlichen durch die Helixstruktur fixiert sind⁴, fällt ihre Wechselwirkung mit r^{-3} ab. Die Kontinuumkorrektur bei gestreckter Helix ergibt einen entsprechenden Abfall gemäß $\int_{r_{cut}}^{\infty} dr r^{-3} \propto r^{-2}$ (Man beachte, dass anders als in (VI.26) das Integral nicht divergiert, da die gestreckte Helix ein ein-dimensionales Objekt ist). Die exakte, analytische Berechnung der Kontinuumkorrektur für die ideale, gestreckte Helix ist nicht so schwierig. Wenn die Helix allerdings Deformationen unterworfen ist und komplizierte Konformationen annimmt, dann ist die numerische Berechnung der langreichweitigen Wechselwirkungsanteile die einzig realistisch mögliche.

Kommen wir jetzt zur Frage, wie groß n_c gewählt werden soll. Für den Fall der Wechselwirkung zweier weit entfernter Dipole entlang der α -Helix sind Zeiten im sub-Pikosekundenbereich sicherlich unwesentlich, da sie nur kleine Abstands- und Orientierungsschwankungen enthalten (Vernachlässigung des Hochfrequenzbereichs). Für Gase bzw. Flüssigkeiten kann man sagen, dass jenseits $r_{cut} \sim 10\text{\AA}$ Verschiebungen unter $\sim 0.5\text{\AA}$ akzeptabel sind. Die entsprechende Zeit (und damit n_c), in der ein Molekül im Mittel diese Entfernung zurücklegt, kann man entweder direkt aus der Simulation bestimmen, bzw. aus den thermischen-

⁴ Ein hochmolekulares, α -helikales Polypeptid ist natürlich flexibel, und die Orientierung zweier entlang der Helixkontur weit entfernter Peptidgruppen unterliegen daher entsprechenden Schwankungen.

oder diffusiven Geschwindigkeiten der Moleküle abschätzen. In der Regel wird man Zeiten um $\sim 0.1 - 0.2 pS$ erhalten.

VI.c.iii) Ionische Lösungen - Kontinuummethode

Im Folgenden wollen wir Systeme betrachten, die aus einem dielektrisches Kontinuum bestehen, in dem sich Punktladungen (Ionen) unter dem Einfluss ihrer elektrostatischen Wechselwirkung bewegen. Die elektrostatische Potentialverteilung in einem dielektrischen Kontinuum erhält man aus der Lösung der Poisson-Gleichung. D.h., das elektrostatische Potential $\phi(\vec{r})$ erfüllt

$$\vec{\nabla}^2 \phi(\vec{r}) = -\frac{1}{\epsilon_o \epsilon_r} \rho(\vec{r}) \quad (\text{VI.38})$$

wobei $\rho(\vec{r})$ die Ladungsverteilung und ϵ_r die relative Dielektrizitätszahl ist. Die direkte Lösung von (VI.38) während der Simulation ist gewöhnlich zu aufwendig. Wir wollen daher annehmen, dass die Ladungsdichte der folgenden Gleichung gehorcht

$$\rho(\vec{r}) = \sum_v \rho_v q_v \exp\left[-\frac{q_v \phi(\vec{r})}{k_B T}\right] \quad (\text{VI.39})$$

Hierbei ist q_v die Ladung der Ionensorte v , die mit der mittleren Anzahlkonzentration ρ_v im System vorliegt, und $q_v \phi(\vec{r})$ ist die Energie der Ladung q_v am Ort \vec{r} . Die Poisson-Gleichung (VI.38) zusammen mit der Annahme der Boltzmann-verteilten Ladungsdichte (VI.39) bildet den Ausgangspunkt der Debye-Hückel Theorie für den Aktivitätskoeffizienten von Ionen in Lösung. Die Kombination von (VI.38) mit (VI.39) nennt man auch Poisson-Boltzmann-Gleichung. Unter der Bedingung $|q_v \phi(\vec{r})| \ll k_B T$ lässt sich diese linearisieren, d.h., $\rho(\vec{r}) \approx \sum_v \rho_v q_v - \sum_v \rho_v q_v^2 \phi(\vec{r}) / (k_B T)$. Da das System insgesamt neutral sein soll, d.h. $\sum_v \rho_v q_v = 0$, folgt

$$\vec{\nabla}^2 \phi(\vec{r}) = \kappa_D^2 \phi(\vec{r}) \quad (\text{VI.40})$$

Die Größe κ_D ist die inverse Debyesche Abschirmlänge gegeben durch

$$\begin{aligned}\kappa_D^2 &= \frac{1}{\varepsilon_o \varepsilon_r k_B T} \sum_v \rho_v q_v^2 \\ &= \frac{2Ie^2 N_A}{\varepsilon_o \varepsilon_r k_B T}\end{aligned}\quad (\text{VI.41})$$

In der letzten Gleichung ist κ_D durch die Ionenstärke der Lösung $I = (1/2) \sum_v c_v z_v^2$ ausgedrückt, wobei c_v die molare Konzentration der Ionensorte v , und $z_v = q_v/e$ ist deren Ladungszahl. Für eine wässrige 1-1 Elektrolytlösung gilt deshalb $\kappa_D^{-1} = 3.04/\sqrt{c}$ (in Å bei $25^\circ C$ und mit $\varepsilon_r = 78.5$); also z.B. $\kappa_D^{-1} = 30.4 \text{Å}$ für $c = 0.01 \text{ mol/l}$ ⁵. Um zu sehen, dass κ_D^{-1} die Funktion einer Abschirmlänge hat, betrachten wir das Potential $\phi_j(\vec{r})$ in der Umgebung eines punktförmigen Ions j als Funktion des radialen Abstands r . Für diesen Fall ist $\phi_j(\vec{r}) = q_j \exp[-\kappa_D r]/(4\pi\varepsilon_o \varepsilon_r r)$ die allgemeine Lösung der linearisierten Poisson-Boltzmann Gleichung (vgl. [9], Kapitel 18). Wir sehen daher, dass die Reichweite von $\phi_j(\vec{r})$ von κ_D bestimmt wird. Dass dieses $\phi_j(\vec{r})$ tatsächlich eine Lösung von (VI.40) ist, kann man durch Einsetzen unter Berücksichtigung von

$$\bar{\nabla}^2 \phi_j(\vec{r}) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} \phi_j(\vec{r}) = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r \phi_j(\vec{r})) \quad (\text{VI.42})$$

leicht überprüfen.

Um eine simulationstaugliche Kontinuumformulierung der ionischen Wechselwirkung in Lösung zu erhalten, gehen wir wieder von Abbildung VI.1 aus. D.h., wir wollen die Kraft auf eine Ladung im Zentrum der Abschneidekugel berechnen, die innerhalb der Abschneidekugel die tatsächliche Ladungsverteilung "sieht", wobei der Außenraum ein dielektrisches Kontinuum ist. Innerhalb der Abschneidekugel herrscht das elektrostatische Potential $\phi^I(\vec{r}) = \phi_c(\vec{r}) + \phi_R(\vec{r})$, wobei für $\phi_c(\vec{r})$ nach (VI.38)

$$\bar{\nabla}^2 \phi_c(\vec{r}) = -\frac{1}{\varepsilon_o \varepsilon_r^I} \sum_{j=1}^{N_{cut}} q_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (r < r_{cut}) \quad (\text{VI.43})$$

gelten soll. ε_r^I ist die Dielektrizitätszahl innerhalb des Abschneideradius r_{cut} . Die Summe läuft über alle N_{cut} Ladungen an den Orten \vec{r}_j innerhalb des Abschneideradius. Der zweite Beitrag erfüllt die Poisson-Gleichung mit verschwindender Ladung

⁵ $\kappa_D^{-1} \approx 1 \mu\text{m}$ in reinem Wasser bei pH 7.

$$\bar{\nabla}^2 \phi_R(\vec{r}) = 0 \quad (r < r_{cut}) \quad (\text{VI.44})$$

die sogenannte Laplace-Gleichung. Das Potential $\phi_R(\vec{r})$ beschreibt den Potentialbeitrag, der daher rührt, dass die Ladungsverteilung innerhalb des Abschneideradius das umgebende Dielektrikum polarisiert, und dass diese Polarisation ein zusätzliches Reaktionsfeld innerhalb der Abschneidekugel hervorruft. Außerhalb der Abschneidekugel herrscht das Potential $\phi^H(\vec{r})$, für das wir annehmen wollen, dass es die linearisierte Poisson-Boltzmann-Gleichung erfüllt, also

$$\bar{\nabla}^2 \phi^H(\vec{r}) = \kappa_D^2 \phi^H(\vec{r}) \quad (r > r_{cut}) \quad (\text{VI.45})$$

Man beachte, dass hier κ_D mit der Dielektrizitätszahl ϵ_r^H des die Abschneidekugel umgebenden Dielektrikums berechnet werden muss. Aus den drei Gleichungen (VI.43), (VI.44) und (VI.45) kann man mit Hilfe der Randbedingungen

$$\begin{aligned} \phi^I(\vec{r}) \Big|_{r=r_{cut}} &= \phi^H(\vec{r}) \Big|_{r=r_{cut}} \\ \epsilon_r^I \bar{\nabla}_{\vec{r}} \phi^I(\vec{r}) \Big|_{r=r_{cut}} &= \epsilon_r^H \bar{\nabla}_{\vec{r}} \phi^H(\vec{r}) \Big|_{r=r_{cut}} \\ \lim_{r \rightarrow \infty} \phi^H(\vec{r}) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{VI.46})$$

das Potential $\phi^I(\vec{r})$ berechnen (vgl. [10]). Wir wollen dies hier nicht tun, sondern nur die Lösung im Zentrum der Abschneidekugel angeben, d.h.

$$\phi^I(0) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r^I} \sum_{\substack{j=1 \\ r_j \neq 0}}^{N_{cut}} q_j \left[\frac{1}{r_j} + \frac{\epsilon_r^I - \epsilon_r^H (1 + \kappa_D r_{cut})}{\epsilon_r^H (1 + \kappa_D r_{cut})} \frac{1}{r_{cut}} \right] \quad (\text{VI.47})$$

Die Summation läuft über alle N_{cut} Ladungen innerhalb der Abschneidekugel mit Ausnahme der im Zentrum. Die elektrostatische potentielle Energie ist daher

$$U^{Coulomb} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi^I(0) \quad (\text{VI.48})$$

wobei sich diese Summe über alle N Ladungen im Simulationsvolumen erstreckt. Aus $\phi^I(\vec{r})$ erhält man für das elektrische Feld im Zentrum der Abschneidekugel

$$-\vec{\nabla}_{\vec{r}} \phi^I(\vec{r}) \Big|_{r=0} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_o\epsilon_r^I} \sum_{\substack{j=1 \\ \vec{r}_j \neq 0}}^{N_{cut}} q_j \frac{\vec{r}_j}{r_j^3} + \vec{E}_R(0) \quad (\text{VI.49})$$

Das Feld

$$\vec{E}_R(0) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_o\epsilon_r^I} \frac{2(\epsilon_r^I - \epsilon_r^{II})(1 + \kappa_D r_{cut}) - \epsilon_r^{II}(\kappa_D r_{cut})^2}{(\epsilon_r^I + 2\epsilon_r^{II})(1 + \kappa_D r_{cut}) + \epsilon_r^{II}(\kappa_D r_{cut})^2} \frac{\vec{M}}{r_{cut}^3} \quad (\text{VI.50})$$

ist das oben angesprochene Reaktionsfeld, wobei $\vec{M} = \sum_{j=1(\neq i)}^{N_{cut}} q_j \vec{r}_{ji}$ das Dipolmoment der Abschneidekugel bezogen auf ihren Ursprung bei \vec{r}_i ist. Wenn wir den Fall eines Dielektrikums mit verschwindender Ionenstärke betrachten, d.h. $\kappa_D = 0$, und gleichzeitig $\epsilon_r^I = 1$ setzen, dann bekommen wir einen Ausdruck für das Reaktionsfeld in (VI.50) wie er ursprünglich von Onsager hergeleitet wurde [11]. Für die Gesamtkraft auf eine Ladung q_i im Zentrum infolge der Ladungen q_j innerhalb des Abschneideradius inklusive des Reaktionsfeldbeitrags folgt schließlich

$$\vec{F}_i = \sum_{j(\neq i)} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_o\epsilon_r^I} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} + q_i \vec{E}_R(0) \quad (\text{VI.51})$$

Wir wollen noch beim Reaktionsfeld bleiben. Gleichung (VI.50) erlaubt uns eine einfache Abschätzung der Solvatationsenergie eines polaren Moleküls, d.h., eine Abschätzung der Energiedifferenz des Systems aus Molekül und Lösungsmittel vor und nach dem Lösen des Moleküls (vgl. Abschnitt X.c). Betrachten wir ein Molekül mit dem permanenten Dipolmoment \vec{p} im Zentrum eines kugelförmigen Hohlraums vom Radius a , der von einem Dielektrikum (Lösungsmittel) mit der Dielektrizitätszahl ϵ_r umgeben ist. Die Energieänderung des Systems beim Lösen des Moleküls ist dann

$$\Delta E^{sol} = -\vec{p} \cdot \vec{E}_R(0) + \gamma \vec{E}_R(0)^2 \quad (\text{VI.52})$$

Der erste Term ist die Energie des Dipols im Reaktionsfeld des Dielektrikums. Der zweite Term ist der Energieinhalt des Reaktionsfeldes selbst, das ja erst durch die Zugabe des Mo-

leküls aufgebaut wird. Die Konstante γ erhalten wir über die Extremalbedingung $d\Delta E^{sol}/dE_R(0) = 0$ [12], d.h. $\gamma = \bar{p} \cdot \bar{E}_R(0) / (2\bar{E}_R(0)^2)$. Damit folgt

$$\Delta E^{sol} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{(\epsilon_r - 1) p^2}{(2\epsilon_r + 1) a^3} \quad (\text{VI.53})$$

wobei wir \bar{M} durch \bar{p} und r_{cut} durch a ersetzt haben. Wenn wir also z.B. ein polares Molekül in Wasser lösen, wobei das Molekül in zwei energetisch gleichen Konformeren vorliegen kann, wird die Konformation mit dem größeren Dipolmoment energetisch bevorzugt (wobei a als konstant angenommen wird!). Außerdem begünstigt ein großes ϵ_r die Solvation.

VI.c.iv) Ionenkristalle - Die Ewald-Methode

Wie wir in Kapitel I schon diskutiert haben, benutzen wir in der Regel periodische Randbedingungen, um zu erreichen, dass unser System quasi-unendlich ausgedehnt ist, so dass Randeﬀekte vermieden werden. Die verschiedenen Anteile der Gesamtenergie des Systems aufgrund der langreichweitigen nichtbindenden Wechselwirkungen werden durch

$$U_{lr}^{(n)} = \frac{1}{2} \sum_{\bar{a}} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j \text{ für } \bar{a}=0}}^N \frac{C_{ij}^{(n)}}{|\bar{r}_{ij} + \bar{a}|^n} \quad (\text{VI.54})$$

beschrieben ⁶. In Abhängigkeit von n steht $U_{lr}^{(n)}$ für z.B. den Coulomb-Beitrag ($n = 1$) oder den führenden Dispersions-Beitrag ($n = 6$). Die Indizes i und j laufen über alle N realen Teilchen (d.h. Atome) unserer Simulation. Die Vektoren \bar{a} sind Gittervektoren des periodischen Gitters, das durch Translation unserer Simulationsschachtel erzeugt wird, wie Abbildung VI.9 zeigt.

⁶ Man könnte hier vermuten, dass z.B. induzierte Dipolmomente benachbarter Ionen signifikant zur Wechselwirkungsenergie beitragen sollten (vgl. zweite Summe in (IV.48)). Dieser Beitrag (man spricht vom Nahfeld) verschwindet allerdings aufgrund der hohen Gittersymmetrie (siehe [13] Kapitel 4.5).

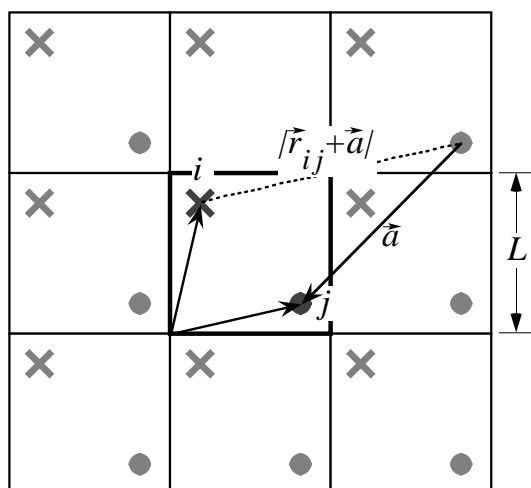


Abbildung VI.9 Die gestrichelte Linie illustriert den Wechselwirkungsabstand $|\vec{r}_{ij} + \vec{a}|$ zwischen dem realen Teilchen i und einem Bild des realen Teilchens j . Das \vec{a} in diesem Beispiel ist natürlich nur einer von im Prinzip unendlich vielen Gittervektoren.

Die $C_{ij}^{(n)}$ schließlich sind Konstanten, die von den wechselwirkenden Atomen sowie von n abhängen. Die Summation in Gleichung (VI.54) umfasst einerseits die Wechselwirkungen der realen Teilchen untereinander ($\vec{a} = 0$) sowie andererseits die Wechselwirkung der realen Teilchen mit ihren Bildteilchen ($\vec{a} \neq 0$). $U_{lr}^{(n)}$ ist somit die Gesamtenergie aller N realen Teilchen.

Im folgenden wollen wir die Ewald-Methode besprechen, mit deren Hilfe die Konvergenz von (VI.54) für kristalline Systeme wesentlich verbessert werden kann - insbesondere für den Coulomb-Fall, d.h. für $n = 1$. Wir wollen hier zunächst die wesentlichen mathematischen Umformungen durchführen und erst anschließend deren physikalische Motivation diskutieren. Der eigentliche Trick besteht in der Identität

$$A^{-\nu} = \frac{2}{\Gamma[\nu]} \int_0^{\infty} ds s^{2\nu-1} \exp[-A s^2] \quad (\text{VI.55})$$

wobei $\Gamma[\nu]$ die sogenannte Gamma-Funktion ist (siehe Tabelle VI.2).

$$\begin{aligned}
\Gamma[\nu] &= \int_0^\infty ds s^{\nu-1} \exp[-s] \\
\Gamma[1/2] &= \sqrt{\pi} \quad \Gamma[1] = 1 \\
\Gamma[\nu+1] &= \nu \Gamma[\nu] \\
\Gamma[\nu, x] &= \int_x^\infty ds s^{\nu-1} \exp[-s] \\
\Gamma[1/2, x^2] &= \sqrt{\pi} \operatorname{erfc}[x] \quad \Gamma[1, x^2] = \exp[-x^2] \\
\Gamma[\nu+1, x] &= \nu \Gamma[\nu, x] + x^\nu \exp[-x] \\
\operatorname{erfc}[x] &= 1 - \operatorname{erf}[x] = (2/\sqrt{\pi}) \int_x^\infty ds \exp[-s^2] \xrightarrow[\text{gro\ss}]{} \exp[-x^2] / (\sqrt{\pi} x)
\end{aligned}$$

Tabelle VI.2 Einige nützliche Formeln (vgl. [14]).

Damit formen wir die Terme der ij -Summe in Gleichung (VI.54) in die Integralform

$$\sum \frac{1}{|\vec{r}_{ij} + \vec{a}|^n} = \sum \frac{2}{\vec{a}} \frac{1}{\Gamma[n/2]} \int_0^\infty ds s^{n-1} \exp\left[-|\vec{r}_{ij} + \vec{a}|^2 s^2\right] \quad (\text{VI.56})$$

um. Als nächstes spalten wir das Integral an einer vorerst beliebigen Stelle κ in zwei Teile auf, d.h. $\int_0^\infty ds \dots = \int_0^\kappa ds \dots + \int_\kappa^\infty ds \dots$

Betrachten wir zunächst das erste Integral. Wir benutzen die Fourier-Darstellung des periodischen Integranden, wobei wir die Summe über die Gittervektoren mit einbeziehen, d.h.,

$$\sum \frac{2}{\vec{a}} \frac{1}{\Gamma[n/2]} s^{n-1} \exp\left[-|\vec{r}_{ij} + \vec{a}|^2 s^2\right] = \sum_{\vec{g}} c_{\vec{g}} \exp\left[i\vec{g} \cdot \vec{r}_{ij}\right] \quad (\text{VI.57})$$

Die Fourier-Koeffizienten sind durch

$$c_{\vec{g}} = \frac{1}{N_{EZ} V} \int d^3r \sum_{\vec{a}} \frac{2}{\Gamma[n/2]} s^{n-1} \exp\left[-|\vec{r} + \vec{a}|^2 s^2\right] \exp\left[-i\vec{g} \cdot \vec{r}\right] \quad (\text{VI.58})$$

gegeben, und N_{EZ} ist die Anzahl der betrachteten Simulationsschachteln (bzw. Einheitszellen), d.h. $N_{EZ} = \sum_{\vec{a}}$. Multiplikation des Integranden in (VI.58) mit der Identität $1 = \exp\left[-i\vec{g} \cdot \vec{a}\right]$ ergibt

$$\begin{aligned}
c_{\vec{g}} &= \frac{1}{N_{EZ}V} \int d^3r \sum_{\vec{a}} \frac{2}{\Gamma[n/2]} s^{n-1} \exp[-|\vec{r} + \vec{a}|^2 s^2] \exp[-i\vec{g} \cdot (\vec{r} + \vec{a})] \\
&\stackrel{\vec{r} \rightarrow \vec{r} - \vec{a}}{=} \frac{1}{V} \frac{2}{\Gamma[n/2]} s^{n-1} \int d^3r \exp[-r^2 s^2] \exp[-i\vec{g} \cdot \vec{r}] \\
&= \frac{1}{V} \frac{2\pi^{3/2}}{\Gamma[n/2]} s^{n-4} \exp\left[-\frac{g^2}{4s^2}\right]
\end{aligned} \tag{VI.59}$$

Die verbleibende Integration über s (vgl. die linke Seite von (VI.60)) können wir entweder durch Nachschlagen in einer entsprechenden Tabelle wie z.B. Referenz [15], bzw. mit Hilfe der Integrationsroutinen von *Mathematica*, lösen. Wir erhalten

$$\begin{aligned}
&\sum_{\vec{a}} \frac{2}{\Gamma[n/2]} \int_0^{\kappa} ds s^{n-1} \exp\left[-|\vec{r}_{ij} + \vec{a}|^2 s^2\right] \\
&= \sum_{\vec{g}} \frac{1}{V} \frac{2\pi^{3/2} g^{n-3}}{4^{n/2-1} \Gamma[n/2]} \Gamma\left[\frac{3-n}{2}, \frac{g^2}{4\kappa^2}\right] \exp[i\vec{g} \cdot \vec{r}_{ij}]
\end{aligned} \tag{VI.60}$$

Die Summation auf der rechten Seite läuft über das zu dem Gitter der Simulationsschachtel und ihren Bildern reziproke Gitter, und \vec{g} sind die entsprechenden reziproken Gittervektoren, wobei $g = |\vec{g}|$. Im einfachsten Fall betrachten wir eine würfelförmige Simulationsschachtel mit dem Volumen $V = L^3$ in einem einfachen kubischen Gitter seiner Bilder, und für diesen Fall ist $\vec{g} = 2\pi\vec{a}/L^2$. Im Prinzip ist es aber auch möglich, andere Formen für die Simulationsschachtel zu benutzen (vgl. Anwendungsbeispiel VI.2). Die Funktion $\Gamma[v, x]$ ist diesmal die unvollständige Gamma-Funktion (siehe Tabelle VI.2). Man beachte, dass die rechte Seite von (VI.60) für $g = 0$ divergiert, wenn $n \leq 3$ gilt. Dies ist wieder die Divergenz bei großen Abständen, die wir schon anhand von Gleichung (VI.26) diskutiert haben. Den $g = 0$ -Beitrag wollen wir weiter unten am Beispiel des Coulomb Potentials ($n = 1$) gesondert behandeln.

Das zweite Integral können wir durch Nachschlagen in einer entsprechenden Tabelle wie z.B. Referenz [15], bzw. mit Hilfe der Integrationsroutinen von *Mathematica*, lösen. Wir erhalten

$$\begin{aligned} & \sum_{\bar{a}} \frac{2}{\Gamma[n/2] \kappa} \int ds s^{n-1} \exp\left[-|\bar{r}_{ij} + \bar{a}|^2 s^2\right] \\ &= \sum_{\bar{a}} \frac{\Gamma\left[n/2, |\bar{r}_{ij} + \bar{a}|^2 \kappa^2\right]}{\Gamma[n/2] |\bar{r}_{ij} + \bar{a}|^n} \end{aligned} \quad (\text{VI.61})$$

Hier tritt auf der rechten Seite für $\bar{a} = 0$ und $\bar{r}_{ii} = 0$ eine Divergenz auf. Wenn wir den $\bar{a} = 0$ -Term im Grenzwert für $\bar{r}_{ij} \rightarrow 0$ berechnen, dann ist das Resultat

$$\frac{\Gamma\left[n/2, r^2 \kappa^2\right]}{\Gamma[n/2] r^n} \xrightarrow{r \rightarrow 0} \frac{1}{r^n} - \frac{\kappa^n}{\Gamma[n/2 + 1]} \quad (\text{VI.62})$$

Was ist die Signifikanz von (VI.62)? Wir hatten in (VI.54) den Term $i = j$ bei gleichzeitigem $\bar{a} = 0$ aus der Summe ausgeschlossen. Wenn wir dies im Fall von (VI.61) ebenso machen, dann zeigt (VI.62), dass wir außer dem divergenten Beitrag ($1/r_{ii}^n = \infty$) auch noch eine Konstante vernachlässigen, die wir aber beibehalten müssen. Daher addieren wir diese Konstante gleich beim Gesamtergebn wieder hinzu. Wir erhalten also

$$\begin{aligned} U_{lr}^{(n)} = & \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N C_{ij} \left\{ \frac{8\pi^{3/2}}{4^{n/2} \Gamma[n/2] V} \sum_{\bar{g}(\neq 0')} g^{n-3} \Gamma\left[\frac{3-n}{2}, \frac{g^2}{4\kappa^2}\right] \exp[i\bar{g} \cdot \bar{r}_{ij}] + \right. \\ & \left. + \sum_{\substack{\bar{a} \\ (i \neq j \text{ f r } \bar{a}=0)}} \frac{\Gamma\left[n/2, \kappa^2 |\bar{r}_{ij} + \bar{a}|^2\right]}{\Gamma[n/2] |\bar{r}_{ij} + \bar{a}|^n} \right\} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N C_{ii} \frac{\kappa^n}{\Gamma[n/2 + 1]} \end{aligned} \quad (\text{VI.63})$$

Die Notation ($\neq 0'$) bedeutet, dass der $\bar{g} = 0$ -Term für $n \leq 3$ mitgenommen werden muss. In diesen Fällen sind genauere Grenzbetrachtungen notwendig - wie wir gleich sehen werden.

Für den Coulomb-Fall, d.h., für $n = 1$, vereinfacht sich (VI.63) zu

$$\begin{aligned} U_{lr}^{(1)} = & \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_o} \left\{ \frac{4\pi}{V} \sum_{\bar{g} \neq 0} g^{-2} \exp\left[-\frac{g^2}{4\kappa^2}\right] \cos[\bar{g} \cdot \bar{r}_{ij}] + \right. \\ & \left. + \sum_{\substack{\bar{a} \\ (i \neq j \text{ f r } \bar{a}=0)}} \frac{\text{erfc}\left[\kappa |\bar{r}_{ij} + \bar{a}|\right]}{|\bar{r}_{ij} + \bar{a}|} \right\} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_o} \frac{2\kappa}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \frac{2\pi}{3V} p^2 \end{aligned} \quad (\text{VI.64})$$

wobei q_i und q_j Ladungen sind, und $\operatorname{erfc}[x]$ ist das Komplement der Fehlerfunktion (siehe Tabelle VI.2). Da $g^{-2} \exp[-g^2/4\kappa^2]$ eine gerade Funktion ist, können wir $\exp[i\vec{g} \cdot \vec{r}_{ij}]$ durch $\cos[\vec{g} \cdot \vec{r}_{ij}]$ ersetzen⁷. Der letzte Term, worin $\vec{p} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i$ das Dipolmoment der Primärschachtel ist, ist der oben angesprochene $g=0$ -Beitrag. Betrachten wir dazu die Entwicklung

$$\frac{1}{g^2} \exp\left[-\frac{g^2}{4\kappa^2}\right] \cos[\vec{g} \cdot \vec{r}_{ij}] = \frac{1}{g^2} - \frac{1}{4\kappa^2} - \frac{1}{2} (\hat{g} \cdot \vec{r}_{ij})^2 + O(g) \quad (\text{VI.65})$$

für kleine g , wobei \hat{g} ein Einheitsvektor entlang \vec{g} ist. Wenn für diese Terme der Reihe nach die Summation $\sum_{i,j} q_i q_j$ ausgeführt wird, dann verschwinden die beiden ersten aufgrund der Neutralitätsbedingung $\sum_i q_i = 0$. Die höheren Terme, $O(g)$, verschwinden später im Grenzfall $g=0$. Übrig bleibt der Beitrag $-\frac{1}{2} \sum_{i,j} q_i q_j (\hat{g} \cdot \vec{r}_{ij})^2 = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} q_i q_j r_{ij}^2 \cos^2 \theta$. Das Problem ist aber, dass die Orientierung von $\vec{g}=0$ nicht erklärt ist. Wenn wir allerdings von der Plausibilitätsüberlegung ausgehen, dass alle Richtungen gleichberechtigt sind (isotropes System!), und $\cos^2 \theta$ durch seinen sphärischen Mittelwert $\int d\Omega \cos^2 \theta / \int d\Omega = 1/3$ ersetzen, dann erhalten wir sofort $\frac{1}{6} \sum_{i,j} q_i q_j r_{ij}^2 = -\frac{1}{3} (\sum_i q_i \vec{r}_i)^2$ (wobei wir wiederum die Neutralitätsbedingung ausgenutzt haben) und damit den $g=0$ -Beitrag in Gleichung (IV.64). Eine exakte Herleitung dieses Terms findet man in [16]. Man kann ihn allerdings auch mit Hilfe der makroskopischen Elektrostatik der Kontinua erklären⁸. Dazu stellen wir uns im Geist eine große Kugel vor, die aus dem periodischen Gitter der vergleichsweise kleinen Primärschachtel herausgeschnitten ist. Das mittlere elektrische Feld in dieser Kugel ist $E_P = -\frac{4\pi}{3} P$, wobei $P = p/V$ die mittlere Polarisierung der Kugel ist [13] (Kapitel 4.5). Die Arbeit, die nötig ist, um in der Primärschachtel im Zentrum der Kugel die Polarisierung δP aufzubauen, ist daher $\delta u = -\int dV E_P \delta P$ und somit $u = \frac{2\pi}{3V} p^2$. Man beachte, dass die Polarisierung der Kugel aufgrund von Oberflächenladungen auftritt. Dazu denken wir uns das Dipolmoment der Primärschachtel durch entgegengesetzte Überschussladungen, auf entgegengesetzten Flächen der Primärschachtel erzeugt. Bei der Replikation der Primärschachtel heben sich die Ladungen auf den gemeinsamen Flächen benachbarter Schachteln weg, und nur die Ladungen an den äußeren Flächen, die keine Nachbarn haben, bleiben erhalten. Wenn wir jetzt die Kugeloberfläche mit einem idealen Leiter belegen, dann verschwindet die

⁷ Man beachte außerdem: $\sum_{i,j} q_i q_j \cos[\vec{g} \cdot \vec{r}_{ij}] = (\sum_i q_i \cos[\vec{g} \cdot \vec{r}_i])^2 + (\sum_i q_i \sin[\vec{g} \cdot \vec{r}_i])^2$.

⁸ $\vec{g}=0$ bedeutet ja gerade die Längenskala im realen Raum, auf der keine mikroskopische Struktur mehr sichtbar ist.

Oberflächenladungsverteilung und damit der Term $\frac{2\pi}{3V} p^2$. In der englischsprachigen Literatur findet man in diesem Zusammenhang den Begriff der Ewald-Summation mit 'tin foil' Randbedingungen.

Im Coulomb-Fall gibt es auch eine physikalische Interpretation für den Trick mit dem aufgespaltenen Integral. Die Aufspaltung bewirkt, dass wir jede Ladung q durch eine entgegengesetzt geladene Gauß-verteilte Ladungswolke abschirmen. Die Abschirmung bewirkt den schnelleren Abfall des Potentials der Ladung q . Um dies zu zeigen, brauchen wir nur einen der Summanden auf der rechten Seite von (VI.56) (bequemerweise für $\vec{a} = 0$) zu betrachten. Von diesem Term wiederum konzentrieren wir uns auf das Intervall $(0, \kappa)$. Das entsprechende Potential nennen wir $\phi^G(\vec{r})$, und damit ist

$$\phi^G(\vec{r}) \propto \int_0^{\kappa} ds \exp[-r^2 s^2] = \frac{1}{r} \int_0^{\kappa r} ds \exp[-s^2] \quad (\text{VI.66})$$

wobei wir die hier uninteressanten Konstanten weggelassen haben. $\phi^G(\vec{r})$ ist mit seiner erzeugenden Ladungsverteilung $\rho^G(\vec{r})$ durch die Poisson-Gleichung (VI.38) (mit $\epsilon_r = 1$) verknüpft. Damit folgt unter Beachtung von (VI.42)

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\phi^G) \propto -\kappa^3 \exp[-\kappa^2 r^2] \quad (\text{VI.67})$$

und somit ist $\rho^G(\vec{r})$ tatsächlich eine Gauß-verteilte Ladungsdichte. Da wir insgesamt Ladungserhaltung haben, muss dem Integral über (κ, ∞) eine komplementäre Ladungsverteilung $q\delta(\vec{r}) - \rho^G(\vec{r})$ entsprechen, wie wir es oben behauptet haben.

Die hier hergeleiteten Ausdrücke (VI.63) bzw. (VI.64) erscheinen immer noch etwas kompliziert. Insbesondere müssen wir noch klären, was es mit der Größe κ auf sich hat. Zu diesem Zweck betrachten wir das folgende Anwendungsbeispiel.

Anwendungsbeispiel

VI.2:

Die Madelung-Konstante von Kochsalz

Der Kochsalzkristall besteht aus negativ geladenen Chloridionen sowie entsprechend positiv geladenen Natriumionen. Jede Ionensorte für sich bildet ein fcc-Gitter, wie es Ab-

bildung VI.2 zeigt. Im Kristall sind diese beiden fcc-Gitter gegeneinander parallel zu den Würfelachsen verschoben, und zwar um die halbe Kantenlänge des fcc-Würfels. Wir sind hier an der Frage interessiert, wie groß die Coulomb-Energie des Kochsalzkristalls ist. Die Coulomb-Energie pro Ionenpaar für Ionenkristalle wie NaCl, CsCl, etc. lässt sich schreiben als

$$u^{Coulomb}(r_o) = -\alpha_M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o r_o} \quad (\text{VI.68})$$

Die Größe e ist die Elementarladung, und r_o ist der Gleichgewichtsabstand zwischen ersten Nachbarn, d.h. in unserem Fall der Abstand zwischen Na^+ und Cl^- entlang z.B. der x-Achse in Abbildung VI.10. Der Koeffizient α_M ist die Madelung-Konstante, die von der Kristallsymmetrie, nicht aber von r_o abhängt.

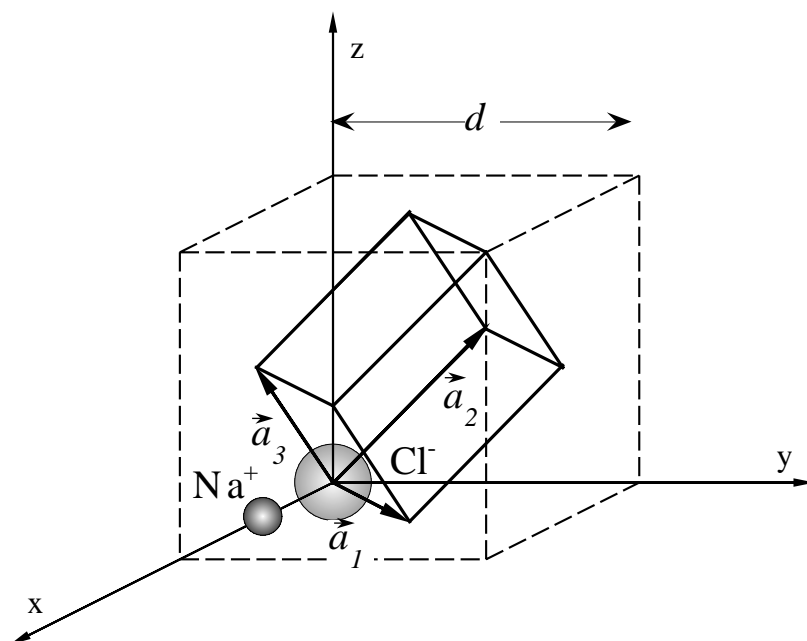


Abbildung VI.10 Die primitive Einheitszelle des fcc-Gitters aus Abbildung VI.2 zusammen mit der Basis aus Na^+ und Cl^- . Die Größen der gezeichneten Ionen entsprechen nicht den tatsächlichen van der Waals Radien. Den gesamten NaCl-Kristall kann man sich erzeugen, indem man die gezeigte Einheitszelle inklusive der Basis entlang der gezeigten Gittervektoren repliziert.

Als Illustration der Ewald-Methode wollen wir die Madelung-Konstante von NaCl berechnen. Zuerst müssen wir daher ein Volumen V konstruieren, das ein Ionenpaar enthält,

und das durch Translation entlang der Gittervektoren den gesamten NaCl-Kristall aufbauen kann. Bezogen auf dieses Volumen können wir dann schreiben ⁹

$$u^{Coulomb}(r_o) = U_{lr}^{(1)} \quad (\text{VI.69})$$

V ist gerade das Volumen $V_p = d^3 / 4$ der primitiven Einheitszelle aus Anwendungsbeispiel VI.1, das durch die Basisvektoren $\bar{a}_1, \bar{a}_2, \bar{a}_3$ des fcc-Gitters (vgl. Gleichung (VI.16)) aufgespannt wird. Aus den Basisvektoren des realen Gitters ergeben sich die korrespondierenden Basisvektoren des reziproken Gitters gemäß der Formel

$$\bar{g}_i = \frac{2\pi}{V_p} \bar{a}_j \times \bar{a}_k \quad (i \neq j \neq k; i, j, k = 1, 2, 3) \quad (\text{VI.70})$$

durch zyklisches Vertauschen der Indizes (vgl. z.B. [1] Kapitel 5), d.h.

$$\bar{g}_1 = \frac{2\pi}{d} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \bar{g}_2 = \frac{2\pi}{d} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \bar{g}_3 = \frac{2\pi}{d} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{VI.71})$$

Analog zu (VI.15) gilt

$$\bar{g} = h \bar{g}_1 + k \bar{g}_2 + l \bar{g}_3 \quad (\text{VI.72})$$

wobei die Koeffizienten wiederum ganze Zahlen sind und damit

$$g = \frac{2\pi}{d} \left[(h-k+l)^2 + (h+k-l)^2 + (-h+k+l)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{VI.73})$$

Um die Gleichung (VI.64) auswerten zu können, benötigen wir noch die Ortsvektoren der Basis, d.h. die Ortsvektoren des Ionenpaares, wobei Cl^- bei $\bar{r}_1 = (0,0,0)$ und Na^+ bei $\bar{r}_2 = (d/2, 0, 0)$ liegt. Damit erhalten wir $\cos[\bar{g} \cdot \bar{r}_{11}] = \cos[\bar{g} \cdot \bar{r}_{22}] = 1$ und $\cos[\bar{g} \cdot \bar{r}_{12}] = \cos[\bar{g} \cdot \bar{r}_{21}] = \cos[\pi(h-k+l)]$. Mit Hilfe der obigen Ausdrücke sowie (VI.15), (VI.18) und (VI.64) erhalten wir schließlich

⁹ Wir verwenden 'tin foil' Randbedingungen.

$$\alpha_M = -\frac{8\pi}{d^2} \sum_{\substack{h,k,l \\ g \neq 0}} \frac{1}{g^2} \exp\left[-\frac{g^2}{4\kappa^2}\right] (1 - \cos[\pi(h-k+l)]) \quad (\text{VI.74})$$

$$-\frac{d}{2} \sum_{\substack{h',k',l' \\ a \neq 0}} \frac{\text{erfc}[\kappa a]}{a} + \frac{d}{2} \sum_{h',k',l'} \frac{\text{erfc}[\kappa|\bar{r}_{12} + \bar{a}|]}{|\bar{r}_{12} + \bar{a}|} + \frac{\kappa d}{\sqrt{\pi}}$$

Bei der Auswertung sollten wir beachten, dass verschiedene Kombinationen der h, k, l bzw. der h', k', l' die gleichen Summanden ergeben können (vgl. Anwendungsbeispiel VI.1). Zum Beispiel liefern die beiden h, k, l -Tripel $1, 0, 0$ und $-1, 0, 0$ identische Werte für die Summanden. In der nachfolgenden Tabelle VI.3 sind diese Multiplizitäten, d.h. die Zahl der Kombinationen der h, k, l bzw. der h', k', l' für die sich identische Werte der Summanden ergeben, aufgelistet, und zwar mit den dazugehörigen Werten von g , $1 - \cos[\pi(h-k+l)]$, a und $|\bar{r}_{12} + \bar{a}|$. Dabei gilt

$$|\bar{r}_{12} + \bar{a}| = \frac{d}{2} \left[(h' + l' - 1)^2 + (h' + k')^2 + (k' + l')^2 \right]^{1/2} \quad (\text{VI.75})$$

Man beachte, dass wir hier $|\bar{r}_{21} + \bar{a}|$ nicht gesondert berücksichtigen müssen.

$gd/(2\pi)$	$1 - \cos[\pi(h-k+l)]$	$2a/d$	$2 \bar{r}_{12} + \bar{a} /d$
$8 \times \sqrt{3}$	2	$12 \times \sqrt{2}$	6×1
6×2	0	6×2	$8 \times \sqrt{3}$
$12 \times 2\sqrt{2}$	0	$24 \times \sqrt{6}$	$24 \times \sqrt{5}$
$24 \times \sqrt{11}$	2	$12 \times 2\sqrt{2}$	30×3
$8 \times 2\sqrt{3}$	0	$24 \times \sqrt{10}$	$24 \times \sqrt{11}$
6×4	0	$8 \times 2\sqrt{3}$	$24 \times \sqrt{13}$
$24 \times \sqrt{19}$	2	$48 \times \sqrt{14}$	$48 \times \sqrt{17}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

Tabelle VI.3 Die Werte von $gd/(2\pi)$ (inklusive $1 - \cos[\pi(h-k+l)]$), $2a/d$ und $2|\bar{r}_{12} + \bar{a}|/d$ in aufsteigender Reihenfolge. Die Zahl vor dem Kreuz ist die zugehörige Multiplizität des entsprechenden Summanden.

Abbildung VI.11 zeigt die Auftragung von Gleichung (VI.74) für α_M als Funktion von κ . Die drei Kurven erhält man, wenn entweder nur die erste Reihe bzw. die ersten vier oder die

ersten sieben Reihen in Tabelle VI.3 bei der Auswertung der Summen berücksichtigt werden. Allen Kurven ist ein mit zunehmender Zahl von Termen breiter werdendes Plateau gemeinsam, d.h. in dem Plateaubereich ist α_M von κ unabhängig - so wie es sein soll. Der entsprechende Wert ist $\alpha_M = 1.747565$. Dies ist die gesuchte Madelung-Konstante für Kochsalz. Man beachte, dass durch geschickte Wahl von κ , d.h. $\kappa d \sim 3$, die Anzahl der nötigen Terme in (VI.74) drastisch reduziert werden kann. Auf der anderen Seite wird bei ungeschickter Wahl von κ , d.h. außerhalb des Plateaus, der Fehler schnell groß. Man sollte also immer erst die Konvergenz überprüfen.

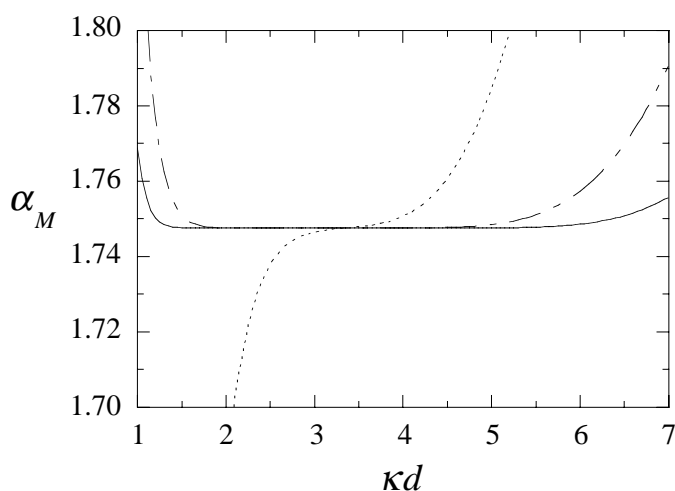


Abbildung VI.11 α_M nach Gleichung (VI.74) aufgetragen gegen κd . Die gepunktete Linie ergibt sich, wenn man nur die erste Reihe in Tabelle VI.3 in (VI.74) berücksichtigt. Die strich-gepunktete bzw. die durchgezogene Linie dagegen berücksichtigen die ersten vier bzw. sieben Reihen in Tabelle VI.3.

In dem vorangegangenen Beispiel ist aber auch klar geworden, dass die Ewald-Methode in der dargestellten Form recht aufwendig ist. Eine alternative Summationstechnik für periodische Coulomb-Systeme ist von Lekner [17] vorgeschlagen und später von Sperb [18] auf andere Potentiale erweitert worden. Die Rechnung beginnt ebenfalls mit der Umformung von (VI.54) mit Hilfe der Identität (VI.55). Das Endresultat ist allerdings aufgrund weiterer eleganter Umformungen mathematisch weniger komplex. Bei der Abschätzung des Rechenaufwands relativ zur Ewald-Summation wird allerdings nicht auf den Einfluss von κ eingegangen, so dass die angegebene Verbesserung nicht eindeutig feststeht.

Die wahrscheinlich größte Verbesserung der Ewald-Summation - zumindest für große Systeme - beruht auf der folgenden Idee (für Coulomb-Systeme). Zuerst wird κ in Gleichung (VI.64) genügend groß gewählt, so dass die Beiträge zur Summation über den realen

Raum (zweiter Term in den geschweiften Klammern) für Abstände jenseits normaler Abschneideradien von ≈ 10 vernachlässigt werden können. Anschließend wird die Summe

$$\Phi(\vec{r}_{kl}, \kappa) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{g} \neq 0} g^{-2} \exp\left[-\frac{g^2}{4\kappa^2}\right] \cos[\vec{g} \cdot \vec{r}_{kl}] \quad (\text{VI.76})$$

berechnet und gespeichert. Dabei ist \vec{r}_{kl} der Abstandsvektor zwischen jeweils zwei Netzknoten eines fiktiven kubischen Gitters, das die Simulationsschachtel durchzieht. Da die \vec{r}_{kl} nichts mit den \vec{r}_{ij} zu tun haben, muss diese Rechnung nur ein einziges Mal durchgeführt werden, und dabei können leicht ausreichend viele reziproke Schalen berücksichtigt werden. Diese gespeicherten Werte werden während der Simulation mit einem schnellen Interpolationsverfahren kombiniert, um $\sum_{ij} q_i q_j \Phi(\vec{r}_{ij}, \kappa)$ zu approximieren. Ein entsprechendes Verfahren (*particle mesh Ewald-Summation*) der Ordnung $O(N \log N)$ ist in [19] (siehe auch die dort angegebenen Referenzen) diskutiert¹⁰. Einen Gesamtüberblick über Ewald-Techniken gibt die Referenz [4].

Obwohl die Ewald-Methode eigentlich für kristalline Systeme konzipiert ist, findet man in der Literatur auch ihre Anwendung auf fluide Systeme (z.B. für den Fall wässriger, ionischer Systeme). Diese Anwendung erscheint zunächst überraschend, denn einerseits hebt man durch die Ewald-Methode die Bedeutung der exakten Berechnung langreichweitiger, d.h. viele Gitterkonstanten überspannender, Wechselwirkungsbeiträge hervor. Andererseits jedoch sollten diese Beiträge durch die für ein isotropes fluides System inkorrekte Annahme diskreter Translationssymmetrie beeinflusst sein. Der in (VI.64) auftretende Oberflächenterm ist ein Beispiel hierfür. Analog liefern auch die höheren Multipol-Multipol-Wechselwirkungen der Simulationsschachtel mit ihren identischen Bildern einen Beitrag, der in isotropen Flüssigkeiten nicht auftritt¹¹. In konkreten Simulationen hat sich aber gezeigt, dass die Ewald-Summation auch für Lösungen vernünftige Resultate liefert (siehe z.B. [20]).

*Dipolfluide*¹²: Im Zusammenhang mit der Ewald-Summation sei auf die Molekulardynamik-Simulation eines Fluids aus N Dipolen eingegangen. Konkretes Beispiel ist ein System, dessen Teilchen über das Stockmayer-Potential $u_{ij} = u_{LJ}(r_{ij}) + u_{DD}(r_{ij}, \vec{p}_i, \vec{p}_j)$ wechselwirken, wobei $u_{LJ}(r_{ij})$ und $u_{DD}(r_{ij}, \vec{p}_i, \vec{p}_j)$ durch die Gleichungen (I.7) und (VI.28) ge-

¹⁰ Dieses Verfahren ist auch im Programmpaket AMBER (ab Version 3.0) implementiert.

¹¹ Wir "sehen" diesen Beitrag nicht explizit, da anders als bei der Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die Konvergenz ausreichend schnell ist, so dass keine Divergenz bei $g=0$ auftritt.

¹² Wir reproduzieren hier die Darstellung in [21].

geben sind. Hier soll der Einfachheit halber nur der Dipol-Dipol-Beitrag diskutiert werden. Außerdem soll $\vec{p}_i = p\vec{s}_i$ bzw. $\vec{p}_j = p\vec{s}_j$ gelten. Die \vec{s} sind Einheitsvektoren.

Unter Beachtung, dass $u_{DD}(r_{ij}, \vec{p}_i, \vec{p}_j)$ durch $-p^2(\vec{s}_i \cdot \vec{\nabla})(\vec{s}_j \cdot \vec{\nabla})r_{ij}^{-1}$ gegeben ist, folgt bei Anwendung dieses Differentialoperators auf Gleichung (IV.64)

$$U_{lr}^{DD} = p^2 \sum_{i<j}^N \left[a_1(r_{ij})(\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j) - a_2(r_{ij})(\vec{s}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{s}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \right] \quad (\text{VI.77})$$

$$+ \frac{2\pi p^2}{V} \sum_{\vec{g}(\neq 0)} e(g) \left[C(\vec{g})^2 + S(\vec{g})^2 \right] - \frac{2\kappa^3 p^2 N}{3\sqrt{\pi}}$$

mit

$$a_1(r_{ij}) = \frac{1}{r^3} \operatorname{erfc}[\kappa r] + \frac{2\kappa}{\sqrt{\pi} r^2} \exp[-\kappa^2 r^2] \quad (\text{VI.78})$$

$$a_n(r) = -\frac{1}{r} \frac{da_{n-1}(r)}{dr}$$

$$e(g) = \left(\frac{2\pi}{Lg} \right)^2 \exp\left[-\frac{g^2}{4\kappa^2} \right]$$

$$\begin{cases} C \\ S \end{cases}(\vec{g}) = \frac{L}{2\pi} \sum_{j=1}^N (\vec{g} \cdot \vec{s}_j) \begin{cases} \cos \\ \sin \end{cases} \left[\vec{g} \cdot \vec{r}_j \right]$$

Terme der Größenordnung $\exp[-\kappa^2 L^2]$ sind hier vernachlässigt, da κ entsprechend gewählt werden kann. Außerdem soll das System von einem leitenden Medium umgeben sein. Man beachte, dass Gleichung (VI.77) für $\kappa \rightarrow 0$ in $U_{lr}^{DD} = \sum_{i<j} u_{DD}(r_{ij}, \vec{p}_i, \vec{p}_j)$ übergeht. Die in den Bewegungsgleichungen benötigten Gradienten sind $\vec{F}_i^{DD} = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} U_{lr}^{DD}$ und $\vec{G}_i^{DD} = -\vec{\nabla}_{\vec{s}_i} U_{lr}^{DD}$ gegeben durch

$$\vec{F}_i^{DD} = p^2 \sum_{j(\neq i)} \left[\left(a_2(r_{ij})(\vec{s}_i \cdot \vec{s}_j) - a_3(r_{ij})(\vec{s}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{s}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \right) \vec{r}_{ij} \right. \quad (\text{VI.79})$$

$$\left. + a_2(r_{ij}) \left((\vec{s}_j \cdot \vec{r}_{ij}) \vec{s}_i + (\vec{s}_i \cdot \vec{r}_{ij}) \vec{s}_j \right) \right]$$

$$+ \frac{2p^2}{L^2} \sum_{\vec{g}(\neq 0)} e(g) (\vec{g} \cdot \vec{s}_i) \vec{g} \left[C(\vec{g}) \sin[\vec{g} \cdot \vec{r}_i] - S(\vec{g}) \cos[\vec{g} \cdot \vec{r}_i] \right]$$

sowie

$$\begin{aligned} \vec{G}_i^{DD} = p^2 \sum_{j(\neq i)} & \left[-a_1(r_{ij})\vec{s}_j + a_2(r_{ij})(\vec{s}_j \cdot \vec{r}_{ij})\vec{r}_{ij} \right] \\ & - \frac{2p^2}{L^2} \sum_{\vec{g}(\neq 0)} e(g) \vec{g} \left[C(\vec{g}) \cos[\vec{g} \cdot \vec{r}_i] - S(\vec{g}) \sin[\vec{g} \cdot \vec{r}_i] \right] \end{aligned} \quad (\text{VI.80})$$

Die Bewegungsgleichungen der Schwerpunkttranslation sowie der Dipolrotation um den Schwerpunkt lauten

$$\begin{aligned} \ddot{\vec{r}}_i &= \frac{1}{m_i} \left(\vec{F}_i^{LJ} + \vec{F}_i^{DD} \right) \\ \ddot{\vec{s}}_i &= I_i^{-1} \vec{G}_i - \vec{s}_i \left(I_i^{-1} (\vec{s}_i \cdot \vec{G}_i) + \dot{\vec{s}}_i^2 \right) \end{aligned} \quad (\text{VI.81})$$

Die Größe I_i ist das Trägheitsmoment des Modellmoleküls. Bei der Wahl der Startwerte ist die Bedingung $\dot{\vec{s}}_i = \vec{\omega}_i \times \vec{s}_i$ zu beachten. Hier ist $\vec{\omega}_i$ der Vektor der Winkelgeschwindigkeit von \vec{s}_i entlang der momentanen Rotationsachse durch den Schwerpunkt. Außerdem muss während der Simulation auf $s_i = 1$ geachtet werden (ggf. renormieren!). Für die Thermalisierung der Dipolrotation gilt $I \langle \vec{\omega}_i^2 \rangle = 2k_B T$, da \vec{s}_i zwei (!) Rotationsfreiheitsgrade hat ($\vec{\omega}_i^2 = \dot{\vec{s}}_i^2$).

VI.c.v) Weitere Methoden

Das Potential $\phi(\vec{r})$ und damit die potentielle Energie einer Ladung können wir mittels der Poisson-Gleichung (VI.38) erhalten. Für ein periodisches System wie einen Kristall benutzen wir bequemerweise die Fourier-Darstellungen des Potentials

$$\phi(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} \int d^3g \hat{\phi}(\vec{g}) \exp[i\vec{g} \cdot \vec{r}] \quad (\text{VI.82})$$

und seiner erzeugenden Ladungsverteilung

$$\rho(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} \int d^3g \hat{\rho}(\vec{g}) \exp[i\vec{g} \cdot \vec{r}] \quad (\text{VI.83})$$

Einsetzen dieser beiden Gleichungen in (VI.38) ergibt

$$-g^2 \hat{\phi}(\vec{g}) = -\frac{1}{\epsilon_o \epsilon_r} \hat{\rho}(\vec{g}) \quad (\text{VI.84})$$

(Hier benutzen wir die Poisson-Gleichung im Dielektrikum und daher geht ϵ_0 in $\epsilon_0\epsilon_r$ über). Das Potential im realen Raum und damit die elektrostatische Energie einer Ladung am Ort \vec{r} ist daher durch die Fourier-Rücktransformation

$$\phi(\vec{r}) = F^{-1} \left\{ \frac{1}{\epsilon_0\epsilon_r g^2} \hat{\rho}(\vec{g}) \right\} \quad (\text{VI.85})$$

gegeben. D.h., das Problem der Berechnung des Potentials ist auf die Fourier-Transformationen der Ladungsdichte zurückgeführt. Diese Fourier-Transformationen können in kristallinen Systemen mit Hilfe schneller Fourier-Transformationstechniken ausgeführt werden. Für praktische Anwendungen siehe [22].

Zur Berechnung von Coulomb-Wechselwirkungen in dipolaren Flüssigkeiten wird auch das Langevin-Verfahren verwendet. Wir werden diese Methode in Kapitel XI im Kontext der Freien Solvatationsenthalpie behandeln. An der gleichen Stelle werden auch Kontinuum-(oder Reaktionsfeld-) Ausdrücke für die Wechselwirkungen in polaren Lösungen diskutiert. Einige weitere u.U. interessante Methoden, die wir hier aber auslassen, da sie momentan für die Simulationspraxis zu aufwendig sind, sind in Referenz [23] angegeben.

Eine weitere Methode ist die der abstandsabhängigen Dielektrizitätskonstante. Viele Programmpakete enthalten die Option, die relative Dielektrizitätszahl ϵ_r durch $r_{ij} \epsilon_r$ zu ersetzen. Die Wechselwirkung zwischen zwei Ladungen fällt dann mit r_{ij}^{-2} ab. Man findet allerdings keine physikalische Begründung dieser *ad hoc* Reduktion der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung. Daher muss man von ihrer Benutzung abraten.

VI.d) Literatur

- [1] N. W. Ashcroft; N. D. Mermin "*Solid State Physics*" Saunders College (CBS Publishing Asia LTD.): Philadelphia, 1988
- [2] J. O. Hirschfelder; C. F. Curtiss; R. B. Bird "*Molecular Theory of Gases and Liquids*" John Wiley & Sons: New York, 1964
- [3] P. E. Smith; W. F. vanGunsteren "*Methods for evaluation of long range electrostatic forces in computer simulations of molecular systems*" In *Computer Simulation of Biomolecular Systems - Theoretical and Experimental Applications*, W. F. vanGunsteren, P. K. Weiner und A. J. Wilkinson, Ed.; 2; ESCOM: Leiden, 1993, 182-212.

- [4] A. Y. Toukmaji; J. A. Board "Ewald summation techniques in perspective: a survey" *Computer Physics Communications* **1996**, 95, 73-92.
- [5] T. Bast; R. Hentschke "Molecular dynamics simulation of a micellar system: 2,3,6,7,10,11-hexa-(1,4,7-trioxaoctyl)triphenylene in water" *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12162-12171.
- [6] J. A. Riddick; W. B. Bunger; T. K. Sakano "Organic solvents" John Wiley&Sons: New York, 1986
- [7]"Landolt-Börnstein: Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen" K. Schäfer, Ed.; 5; Springer: Berlin, 1969.
- [8] M. P. Allen; D. J. Tildesley "Computer Simulation of Liquids" Clarendon Press: Oxford, 1990
- [9] T. L. Hill "An Introduction to Statistical Thermodynamics" Dover Publications: New York, 1986
- [10] I. G. Tironi; R. Sperb; P. E. Smith; W. F. v. Gunsteren "A generalized reaction field method for molecular dynamics simulations" *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 5451-5459.
- [11] L. Onsager "Electric moments of molecules in liquids" *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1486-1493.
- [12] H. Fröhlich "Theory of Dielectrics" Oxford University Press: Oxford, 1990
- [13] J. D. Jackson "Classical Electrodynamics" John Wiley & Sons: New York, 1962
- [14]"Handbook of mathematical functions" M. Abramowitz; I. A. Stegun, Ed.; Dover Publications: New York, 1972.
- [15] I. S. Gradshteyn; I. M. Ryshik "Tables of series, products, and integrals" Verlag Harri Deutsch: Frankfurt, 1981
- [16] S. W. DeLeeuw; J. W. Perram; E. R. Smith "Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constants" *Proc. R. Soc. Lond. A* **1980**, 373, 27-56.
- [17] J. Lekner "Summation of Coulomb fields in computer-simulated disordered systems" *Physica A* **1991**, 176, 485-498.
- [18] R. Sperb "Extension and simple proof of Lekner's summation formula for Coulombic forces" *Mol. Simulation* **1994**, 13, 189-193.
- [19] T. Darden; D. York; L. Pedersen "Particle mesh Ewald: An $N \log(N)$ method for Ewald sums in large systems" *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 10089-10092.

- [20] J. E. Roberts; J. Schnitker "*Boundary conditions in simulations of aqueous ionic solutions: A systematic study*" *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1322-1331.
- [21] D. C. Rapaport "*The Art of Molecular Dynamics Simulation*" Cambridge University Press: Cambridge, 1995
- [22] R. W. Hockney; J. W. Eastwood "*Computer Simulation using Particles*" McGraw-Hill: New York, 1981
- [23] W. F. vanGunsteren; H. J. C. Berendsen "*Moleküldynamik-Computersimulationen: Methodik, Anwendungen und Perspektiven in der Chemie*" *Angewandte Chemie* **1990**, 102, 1020-1055.

VII. Monte Carlo-Methoden

Ist man nicht an dynamischen Eigenschaften interessiert, d.h. an der Zeitabhängigkeit einer Observablen, sondern nur an zeitlich gemittelten Größen, so bieten Monte Carlo-Methoden eine Alternative, diese Mittelwerte zu berechnen [1-6]. Grundlage dieser Methoden ist die Verwendung von "Zufallszahlen" (daher auch der Name Monte Carlo). Die Monte Carlo-Methode findet in der numerischen Mathematik zwei vom Prinzip her unterschiedliche Anwendungen: die Berechnung von mehrfachen Integralen und die Näherungslösung von partiellen Differentialgleichungen [5]. In der statistischen Thermodynamik treten mehrfache Integrale auf, bei denen über alle Dimensionen des Phasenraumes integriert wird. Solche Integrale können mit Hilfe der Monte Carlo-Methode näherungsweise berechnet werden.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Algorithmen haben alle gemeinsam, dass sie mögliche Konfigurationen $\{\vec{r}\}$ eines Vielteilchensystems erzeugen, jedoch keine Information über die Impulse der einzelnen Teilchen liefern, wie wir es von der Molekulardynamik gewohnt sind. Jedoch sind Größen, wie z.B. die potentielle Energie des Systems U , die Kräfte auf die einzelnen Teilchen \vec{F}_i oder das Virial \mathcal{U} , sowie Paarverteilungsfunktionen nur von den Raumkoordinaten \vec{r}_i abhängig. Die Monte Carlo-Methoden ermöglichen es, für die unterschiedlichen thermodynamischen Ensembles repräsentative Konfigurationen numerisch zu generieren.

Betrachten wir z.B. das NVT-Ensemble, d.h. ein thermodynamisches System mit konstanter Anzahl von Teilchen N , konstantem Volumen V und konstanter mittlerer Temperatur T . Der Ensemblemittelwert einer nur durch die Konfiguration definierten Observablen $A(\{\vec{r}\})$ ist im (kontinuierlichen) Phasenraum für klassische Systeme durch folgende Integrationen definiert:

$$\langle A \rangle_{NVT} = \iint d\{\vec{r}\} d\{\vec{p}\} A(\{\vec{r}\}) f_{NVT}(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\}) \quad (\text{VII.1})$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $f_{NVT}(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\})$ ist ein Maß für die Häufigkeit, einen bestimmten Zustand im Phasenraum anzutreffen. Im NVT-Ensemble ist $f_{NVT}(\{\vec{r}\}, \{\vec{p}\})$ nur eine Funktion der Gesamtenergie (oder Hamiltonfunktion) H des Systems

$$f_{NVT}(\{\bar{r}\}, \{\bar{p}\}) = \frac{\exp\left[-\frac{H(\{\bar{r}\}, \{\bar{p}\})}{k_B T}\right]}{\iint d\{\bar{r}\} d\{\bar{p}\} \exp\left[-\frac{H(\{\bar{r}\}, \{\bar{p}\})}{k_B T}\right]} \quad (\text{VII.2})$$

wobei die Gesamtenergie als Summe von kinetischer Energie $K(\{\bar{p}\})$ und potentieller Energie $U(\{\bar{r}\})$ definiert ist:

$$H(\{\bar{r}\}, \{\bar{p}\}) = K(\{\bar{p}\}) + U(\{\bar{r}\}) \quad (\text{VII.3})$$

Eingesetzt in Gleichung (VII.2) erhält man

$$\begin{aligned} f_{NVT}(\{\bar{r}\}, \{\bar{p}\}) &= \frac{\exp\left[-\frac{K(\{\bar{p}\})}{k_B T}\right] \exp\left[-\frac{U(\{\bar{r}\})}{k_B T}\right]}{\int d\{\bar{p}\} \exp\left[-\frac{K(\{\bar{p}\})}{k_B T}\right] \int d\{\bar{r}\} \exp\left[-\frac{U(\{\bar{r}\})}{k_B T}\right]} \quad (\text{VII.4}) \\ &= f_{NVT}^{(r)}(\{\bar{r}\}) f_{NVT}^{(p)}(\{\bar{p}\}) \end{aligned}$$

mit

$$f_{NVT}^{(r)}(\{\bar{r}\}) = \frac{\exp\left[-\frac{U(\{\bar{r}\})}{k_B T}\right]}{\int d\{\bar{r}\} \exp\left[-\frac{U(\{\bar{r}\})}{k_B T}\right]} \quad \text{und} \quad f_{NVT}^{(p)}(\{\bar{p}\}) = \frac{\exp\left[-\frac{K(\{\bar{p}\})}{k_B T}\right]}{\int d\{\bar{p}\} \exp\left[-\frac{K(\{\bar{p}\})}{k_B T}\right]} \quad (\text{VII.5})$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $f_{NVT}^{(r)}(\{\bar{r}\})$ bzw. die relative Häufigkeit einer bestimmten Konfiguration ist demnach im NVT-Ensemble unabhängig von der Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Impulskonfiguration $f_{NVT}^{(p)}(\{\bar{p}\})$. Diese Tatsache ermöglicht es, den Konfigurationsraum ohne Kenntnis der Impulse zu erzeugen! ¹

Setzt man nun Gleichung (VII.4) in Gleichung (VII.1) ein, so ist

¹ Dies ist im mikrokanonischen NVE-Ensemble, welches durch die Newtonsche Bewegungsgleichungen beschrieben wird, nicht der Fall. Die Wahrscheinlichkeit f_{NVE} einer bestimmten Konfiguration im NVE-Ensemble ist nämlich gleich Null, wenn $K\{\bar{p}\} + U\{\bar{r}\} \neq E$. Somit ist f_{NVE} abhängig von den Impulsen.

$$\begin{aligned}
 \langle A \rangle_{NVT} &= \int d\{\bar{r}\} A(\{\bar{r}\}) f_{NVT}^{(r)}(\{\bar{r}\}) \underbrace{\int d\{\bar{p}\} f_{NVT}^{(p)}(\{\bar{p}\})}_{=1} \\
 &= \int d\{\bar{r}\} A(\{\bar{r}\}) f_{NVT}^{(r)}(\{\bar{r}\}).
 \end{aligned}
 \tag{VII.6}$$

Die Integration über den gesamten Konfigurationsraum ist wegen seiner hohen Dimension ($3N$) nicht mit einfachen numerischen Integrationstechniken, wie z.B. der Simpson-Regel, durchführbar. Wie können nun Zufallszahlen bei der Integration in Gleichung (VII.6) nützlich sein? Vorher jedoch sollte kurz erläutert werden, wie man Zufallszahlen mit dem Computer erzeugen kann.

VII.a) Erzeugung von Zufallszahlen

Eine Möglichkeit der Erzeugung von Zufallszahlen mit dem Computer sind Algorithmen, die direkt eine Folge von Zahlen mit einer bestimmten Verteilung erzeugen. In vielen Computern ist eine Funktion (meist **Rand** oder **RAN** bezeichnet) vorhanden, die gleichverteilte reelle Zufallszahlen im Intervall $[0,1]$ liefert.

Ein sehr verbreiteter und einfacher (aber nicht besonders guter) Zufallsgenerator verwendet die Kongruenzmethode. Es wird eine Folge ganzer Zahlen z_i ($i = 0, 1, \dots$) durch die Rekursionsvorschrift

$$z_{i+1} = \text{MOD}(c \cdot z_i, m) \tag{VII.7}$$

berechnet, wobei $\text{MOD}(a, b)$ den Wert $a - b \cdot [a/b]$ hat ($b \neq 0$), und $[x] \equiv \text{sgn}(x) \cdot$ größte ganze Zahl $\leq |x|$ ist. Die erste Zahl der Folge z_0 ist eine beliebige positive Zahl, c und m sind geeignet zu wählende positive ganze Zahlen. Man wählt m so groß wie möglich und c in der Größenordnung von \sqrt{m} . Es ist zu beachten, dass das Produkt $c \cdot m$ nicht größer ist als die größte ganze Zahl, die der Computer bearbeiten kann. Die Zahlen $\xi_i = z_i / m$ liegen immer zwischen 0 und 1 und können als gleichverteilte "Zufallszahlen" angesehen werden. Ein Beispiel zeigt die Abbildung VII.1. Mögliche Korrelationen zwischen ξ_1 und ξ_2 lassen sich so allerdings nicht quantifizieren. Sie hängen auch stark von der Wahl der Parameter z_0 , c und m ab [7].

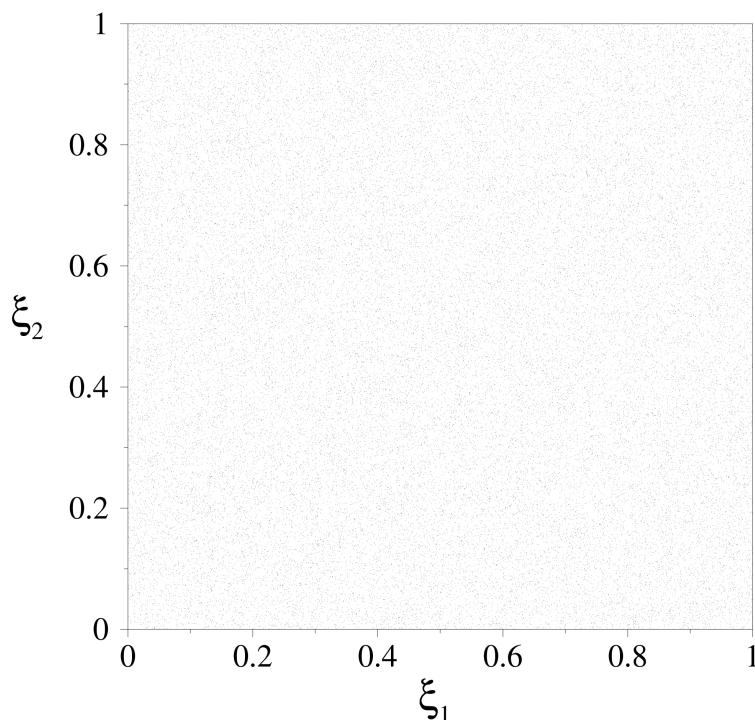


Abbildung VII.1 Verteilung von 50000 Zufallspaaren (ξ_1, ξ_2) , die nach der Kongruenzmethode erzeugt wurden. ξ_1 und ξ_2 sind zwei direkt aufeinander folgende Zufallszahlen aus Gleichung (VII.7) mit $z_0 = 555$, $c = 32757$ und $m = 1073741824$.

Bessere Zufallsgeneratoren bieten Programmbibliotheken wie *Numerical Recipes*, die eine Kombination von verschiedenen Generatoren verwenden [8].

Will man nun eine Zufallszahl x mit einer vorgegebenen Verteilung $f(x)$ erzeugen, so bietet sich ein Auswahlverfahren (nach Neumann) an. Der folgende Algorithmus liefert eine Zufallszahl $x \in [x_1, x_2]$ mit einer gewünschten Verteilung $f(x)$.

1. Erzeuge eine gleichverteilte Zufallszahl $\xi_1 \in [0,1]$ und berechne

$$x = x_1 + (x_2 - x_1) \cdot \xi_1.$$
 x ist nun eine gleichverteilte Zufallszahl im Intervall $[x_1, x_2]$.
2. Erzeuge eine zweite Zufallszahl $\xi_2 \in [0,1]$
3. Akzeptiere die erzeugte Zufallszahl x wenn

$$\xi_2 \leq kf(x) \quad \text{mit} \quad k = 1 / \max[f(x)] \quad (x \in [x_1, x_2]).$$
 Ist die Bedingung nicht erfüllt, so beginne mit 1.

Die Konstante k muss nur die Bedingung erfüllen, dass im Intervall $x \in [x_1, x_2]$ immer gilt $kf(x) \leq 1$. Am günstigsten ist ein größtmögliches k , damit die Bedingung im 3. Schritt so oft wie möglich erfüllt ist, und man eine hohe Akzeptanzrate der erzeugten Zufallszahlen erhält.

VII.b) Monte Carlo-Integration

Bevor wir uns der Berechnung des $3N$ -dimensionalen Integrals in Gleichung (VII.1) zuwenden, soll die Monte Carlo-Integrationsmethode an einem einfachen Integral erläutert werden. Wir betrachten eine im Intervall $[x_1, x_2]$ integrierbare Funktion $h(x)$ und suchen das Integral

$$\int_{x_1}^{x_2} dx h(x) \quad (\text{VII.8})$$

Durch Erweitern des Integranden mit einer beliebigen Funktion $f(x)$ erhält man

$$\int_{x_1}^{x_2} dx \left(\frac{h(x)}{f(x)} \right) f(x) \quad (\text{VII.9})$$

In dieser Form kann das Integral auch als eine Mittelwertbildung der Funktion $h(x) / f(x)$ aufgefasst werden,

$$\int_{x_1}^{x_2} dx \left(\frac{h(x)}{f(x)} \right) f(x) = \left\langle \frac{h(x)}{f(x)} \right\rangle \quad (\text{VII.10})$$

wenn $f(x)$ die Eigenschaften einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion besitzt, d.h. $\int_{x_1}^{x_2} dx f(x) = 1$.

Um das Integral (VII.8) zu approximieren, erzeugt man eine Zahlenmenge x_i bestehend aus M Zufallszahlen x_i , die entsprechend einer frei wählbaren Wahrscheinlichkeitsdichte $f(x)$ verteilt sind und bildet den Mittelwert von $h(x_i) / f(x_i)$ über diese Zahlen. D.h.,

$$\int_{x_1}^{x_2} dx h(x) \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left(\frac{h(x_i)}{f(x_i)} \right) \quad (\text{VII.11})$$

Die Wahl der Verteilungsfunktion $f(x)$ ist eigentlich beliebig. Im einfachsten Fall wird man eine Gleichverteilung von x_i im Intervall $[x_1, x_2]$ wählen. Die Verteilungsfunktion ist dann

$$f(x) = \frac{1}{x_2 - x_1} \quad (\text{VII.12})$$

und man erhält

$$\int_{x_1}^{x_2} dx h(x) \approx \frac{x_2 - x_1}{M} \sum_{i=1}^M h(x_i) \quad (\text{VII.13})$$

Dieses Verfahren, auch *uniform sample mean integration* genannt, entspricht einer einfachen Integration über gleichverteilte, jedoch zufällig gewählte Stützstellen und bietet im niederdimensionalen Fall keinen Vorteil gegenüber der numerischen Integration mit auf einem Gitter festgelegten Stützstellen. Bei einer geschickten Wahl von $f(x)$ ist jedoch das Monte Carlo-Verfahren überlegen. Eine geschickte Wahl von $f(x)$ bedeutet, häufiger Zufallszahlen in Bereichen von x zu erzeugen, in denen $h(x)$ große Werte annimmt und stärker zum Integral beiträgt. Dieses Verfahren wird als *importance sampling* bezeichnet.

Dazu ein einfaches Beispiel. Wir betrachten die Funktion $h(x) = \exp[-30x^2]$ zwischen 0 und 1. Die Abbildung VII.2 zeigt die Resultate zweier Monte Carlo-Integrationen gemäß (VII.11), wobei (a) $f(x) = 1$ auf $[0,1]$ bzw. (b) $f(x) = \begin{cases} 2 & \text{auf } [0,1/2] \\ 0 & \text{auf } [1/2,1] \end{cases}$ verwendet wurde. Im letzteren Fall wird eine deutliche Verbesserung erzielt.

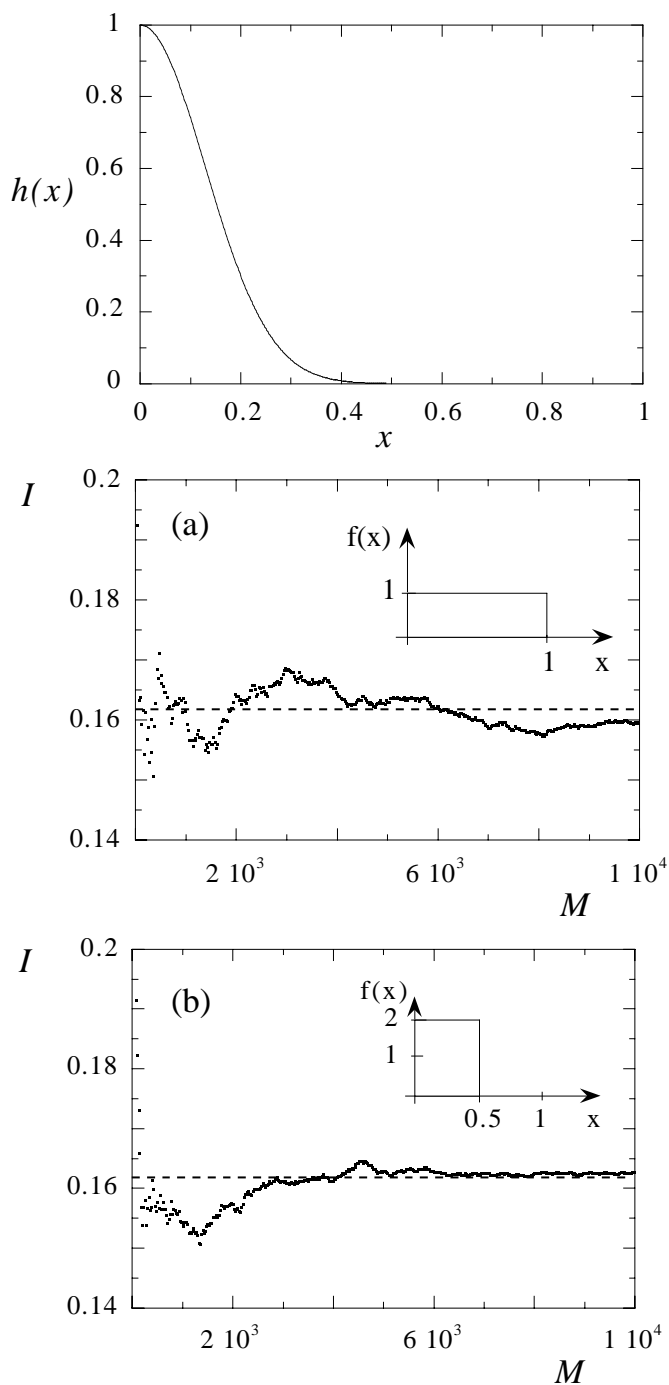


Abbildung VII.2 Oben: Die Funktion $h(x) = \exp[-30x^2]$ zwischen 0 und 1. Unten: Die Resultate der Monte Carlo-Integrationen ($I = \int_0^1 dx h(x)$) gemäß Gleichung (VII.11) für die im Text beschriebenen Fälle (a) und (b). Die gestrichelte Linie markiert den exakten Wert.

Wenden wir uns wieder dem Konfigurationsintegral von Gleichung (VII.6) zu. Analog zu Gleichung (VII.10) ist

$$\langle A_r \rangle_{NVT} = \int d\{\vec{r}\} A_r(\{\vec{r}\}) f_{NVT}(\{\vec{r}\}) = \left\langle \frac{A_r(\{\vec{r}\}) f_{NVT}(\{\vec{r}\})}{f_{MC}(\{\vec{r}\})} \right\rangle_{MC} \quad (\text{VII.14})$$

Hier bezeichnet $f_{MC}(\{\vec{r}\})$ die Verteilung der zufällig erzeugten Konfigurationen (analog zu $f(x)$ bei der Integration von $h(x)$). Nun stellt sich die Frage, welche Verteilungsfunktion f_{MC} eine schnelle Abschätzung des Integrals ermöglicht. Analog zum eindimensionalen Fall sollten viele Konfigurationen dort erzeugt werden, wo der Integrand $A_r(\{\vec{r}\}) f_{NVT}(\{\vec{r}\})$ groß ist. Eine Möglichkeit dies zu erreichen ist, bei der Monte Carlo-Integration genau das thermodynamische Ensemble zu erzeugen, also

$$f_{MC}(\{\vec{r}\}) = f_{NVT}(\{\vec{r}\}) \quad (\text{VII.15})$$

Damit vereinfacht sich Gleichung (VII.14) zu

$$\langle A_r \rangle_{NVT} = \langle A_r(\{\vec{r}\}) \rangle_{NVT} \quad (\text{VII.16})$$

Man erzeugt M Konfigurationen, die genau nach der Wahrscheinlichkeitsdichte des NVT -Ensembles verteilt sind, und mittelt über diese Konfigurationen, d.h.,

$$\langle A_r \rangle_{NVT} \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A_r(\vec{r}_i) \quad (\text{VII.17})$$

Dieses Verfahren klingt trivial, aber es sei darauf hingewiesen, dass die einfache Wahl von $f_{MC} = f_{NVT}$ nicht immer die geschickteste ist, nämlich dann nicht, wenn der betrachtete Integrand bei unwahrscheinlichen Konfigurationen sehr große Werte aufweist.

VII.c) Markov-Ketten und der Metropolis-Algorithmus

Nun stehen wir vor der Aufgabe, einen Algorithmus zu entwickeln, der Konfigurationen mit einer vorgegebenen Verteilung f_{NVT} generiert. Jedoch ist f_{NVT} gar nicht bekannt! Wir haben zwar die Definition

$$f_{NVT}(\{\bar{r}\}) = \frac{\exp\left[-\frac{U(\{\bar{r}\})}{k_B T}\right]}{\int d\{\bar{r}\} \exp\left[-\frac{U(\{\bar{r}\})}{k_B T}\right]} \quad (\text{VII.18})$$

aber das Integral im Nenner ist (auch mit einfacher Monte Carlo-Integration) nicht berechenbar. Gleichung (VII.18) liefert aber auch ohne Kenntnis des Nenners eine brauchbare Information: die relative Wahrscheinlichkeit von zwei beliebigen Zuständen im NVT -Ensemble, die wir mit $\{\bar{r}\}_m$ und $\{\bar{r}\}_n$ bezeichnen wollen,

$$\frac{f_{NVT}(\{\bar{r}\})_n}{f_{NVT}(\{\bar{r}\})_m} = \exp\left[-\frac{U(\{\bar{r}\})_n - U(\{\bar{r}\})_m}{k_B T}\right] \quad (\text{VII.19})$$

Mit der relativen Häufigkeit $f_n / f_m = f_{NVT}(\{\bar{r}\})_n / f_{NVT}(\{\bar{r}\})_m$ ist in Worten gemeint: Konfiguration n tritt um den Faktor f_n / f_m häufiger auf als Konfiguration m . Der Ausdruck $\exp[-U(\{\bar{r}\})_n / k_B T]$ wird als der "Boltzmannfaktor" der Konfiguration n bezeichnet. f_n / f_m erhält man aus dem Verhältnis der Boltzmannfaktoren beider Konfigurationen. Der Algorithmus, der nur mit der Kenntnis von f_n / f_m Konfigurationen erzeugt, die gemäß f_{NVT} verteilt sind, soll hier an einem einfachen Beispiel in einem diskreten Konfigurationsraum erläutert werden.

Wir wollen unterschiedliche Zahlenfolgen mit den Ziffern "1" bis "4" erzeugen, die alle mit der Ziffer "1" oder "2" beginnen sollen. Weiterhin dürfen zwei aufeinanderfolgende Zahlen entweder sich höchstens um die Differenz von eins unterscheiden oder es darf nach der "1" die "4" bzw. nach der "4" die "1" folgen. Eine solche Zahlenfolge wäre z.B. "141212341234323..." . Eine weitere Bedingung sei, dass die geraden Zahlen doppelt so oft vorkommen sollen, wie die ungeraden Zahlen (doppelt so viele "2" wie "1", doppelt so viele "2" wie "3", usw.).

Folgender Algorithmus erfüllt die ersten beiden Eigenschaften:

1. Wähle als erste Ziffer die "1" oder "2" mit gleicher Wahrscheinlichkeit aus (Startziffer).

2. Erzeuge die nächste Ziffer durch Addition von -1, 0 oder 1, wobei jede der drei Möglichkeiten mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten soll. Aus einer durch Addition entstandenen "0" mache eine "4" bzw. aus der "5" eine "1". Gehe zu 2.

Dieser Algorithmus garantiert, dass alle Ziffern zwischen 1 und 4 erzeugt werden. Welche Verteilung haben bei diesem Algorithmus nun die einzelnen Ziffern, wenn die Zahlenfolgen sehr lang werden?

Betrachten wir zunächst nur die erste Ziffer, in den erzeugten Zahlenfolgen. Die Wahrscheinlichkeit $f(x)$, mit der eine Ziffer x an der ersten Stelle auftritt, können wir mit einem 4-dimensionalen Vektor ausdrücken. Da als erste Ziffer mit gleicher Häufigkeit nur eine "1" oder "2" stehen kann, ist

$$\vec{f}^{(1)} = \left(f^{(1)}(1) \ f^{(1)}(2) \ f^{(1)}(3) \ f^{(1)}(4) \right) = \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0 \ 0 \right) \quad (\text{VII.20})$$

wobei der hochgestellte Index (1) die erste Ziffer in den Sequenzen bezeichnet.

Wie groß ist aber nun die Wahrscheinlichkeit, z.B. eine "1" an der zweiten Position in den Zahlenfolgen zu finden (wie erhält man $f^{(2)}(1)$)? Eine "1" kann über drei Wege entstehen: (a) die vorgehende Ziffer ist eine "1" und diese wird unverändert beibehalten, (b) an der vorgehenden Position steht eine "2", von der 1 subtrahiert wird, oder (c) die vorherige Ziffer ist eine "4", und nach unserem Algorithmus entsteht die "1". $f^{(2)}(1)$ ist die Summe der Wahrscheinlichkeiten für diese drei Wege:

$$\begin{aligned} f^{(2)}(1) &= f^{(1)}(1) \cdot \pi(1 \rightarrow 1) + f^{(1)}(2) \cdot \pi(2 \rightarrow 1) + f^{(1)}(4) \cdot \pi(4 \rightarrow 1) \\ &= \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} + 0 \cdot \frac{1}{3} = \frac{1}{3} \end{aligned} \quad (\text{VII.21})$$

Die Größen $\pi(1 \rightarrow 1)$, $\pi(2 \rightarrow 1)$ und $\pi(4 \rightarrow 1)$ werden als Übergangswahrscheinlichkeiten bezeichnet. Sie geben die Wahrscheinlichkeiten an, mit der nach einer "1" wieder eine "1" erzeugt wird, bzw. nach einer "2" oder "4" eine "1". Nach unserem Algorithmus ist jeweils $\pi(1 \rightarrow 1) = 1/3$ (eine von drei Möglichkeiten), $\pi(2 \rightarrow 1) = 1/3$ und $\pi(4 \rightarrow 1) = 1/3$.

Analog erhält man für

$$\begin{aligned}
 f^{(2)}(2) &= f^{(1)}(1) \cdot \pi(1 \rightarrow 2) + f^{(1)}(2) \cdot \pi(2 \rightarrow 2) + f^{(1)}(3) \cdot \pi(3 \rightarrow 2) & \text{(VII.22)} \\
 &= \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} + 0 \cdot \frac{1}{3} = \frac{1}{3}
 \end{aligned}$$

und $f^{(2)}(3) = 1/6$ bzw. $f^{(2)}(4) = 1/6$. Damit ist

$$\vec{f}^{(2)} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{6} & \frac{1}{6} \end{pmatrix} \quad \text{(VII.23)}$$

An dieser Stelle sollen folgende Abkürzungen eingeführt werden: $f(m) = f_m$ und $\pi(m \rightarrow n) = \pi_{mn}$. Die Ausdrücke für die einzelnen $f^{(2)}(x)$ in Gleichung (VII.23) können auch als Produkt des Vektors $\vec{f}^{(1)}$ mit der Matrix π formuliert werden. Die Komponenten der Matrix bilden die einzelnen Übergangswahrscheinlichkeiten π_{mn} (m bezeichnet Zeilen, n die Spalten).

$$\vec{f}^{(2)} = \vec{f}^{(1)}\pi \quad \text{(VII.24)}$$

mit

$$\pi = \begin{pmatrix} 1/3 & 1/3 & 0 & 1/3 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 & 0 \\ 0 & 1/3 & 1/3 & 1/3 \\ 1/3 & 0 & 1/3 & 1/3 \end{pmatrix} \quad \text{(VII.25)}$$

Da nach unserem Algorithmus z.B. nach einer "1" keine "3" folgen kann, ist die Übergangswahrscheinlichkeit π_{13} gleich Null. Das gleiche gilt für π_{31}, π_{24} und π_{42} .

Nach dem gleichen Schema erhält man für eine beliebige Stelle k innerhalb der Zahlungsfolge die Verteilung der vier Ziffern

$$\vec{f}^{(k)} = \vec{f}^{(k-1)}\pi = (\vec{f}^{(k-2)}\pi)\pi = \dots = (\dots((\vec{f}^{(1)}\pi)\pi)\dots\pi) \quad \text{(VII.26)}$$

Bemerkenswert ist, dass für $k \rightarrow \infty$ der Verteilungsvektor $\vec{f}^{(k)}$ gegen die "Grenzverteilung" der Sequenzen konvergiert², in unserem Beispiel erhält man schon nach ca. 20 Ziffern die

² Es ist nützlich, die Gleichung (VII.26) für $k=2$ bis 4 einmal explizit auszuschreiben. Man erkennt dann die generelle Form:

Grenzverteilung $\vec{f} = (1/4 \ 1/4 \ 1/4 \ 1/4)$. Die Ziffern sind in langen Zahlenfolgen gleichverteilt. Diese Grenzverteilung erfüllt natürlich

$$\vec{f} = \vec{f}\pi \quad (\text{VII.27})$$

wie man leicht nachprüfen kann, oder in Komponentenschreibweise

$$\sum_m f_m \pi_{mn} = f_n \quad m = 1, \dots, K \quad (\text{VII.28})$$

und ist unabhängig von der Verteilung der ersten Ziffer in den Sequenzen $\vec{f}^{(1)}$.

Die erzeugten Zahlensequenzen gehören zu den "Markov-Ketten", denn sie erfüllen die folgenden zwei Eigenschaften:

1. Jede erzeugte Ziffer (Konfiguration) gehört zu einer endlichen Menge von möglichen Ziffern (der Konfigurationsraum).
2. Eine neu erzeugte Konfiguration n hängt nur von der vorhergehenden Konfiguration m ab. Zwei Systemkonfigurationen m und n sind über eine Übergangswahrscheinlichkeit π_{mn} verbunden. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, vom Zustand m ausgehend in den Zustand n zu gelangen.

$$\vec{f}^{(k)} = f^{(1)}(1) \begin{pmatrix} \pi(k;1 \rightarrow 1) \\ \pi(k;1 \rightarrow 2) \\ \pi(k;1 \rightarrow 3) \\ \pi(k;1 \rightarrow 4) \end{pmatrix} + f^{(1)}(2) \begin{pmatrix} \pi(k;2 \rightarrow 1) \\ \pi(k;2 \rightarrow 2) \\ \pi(k;2 \rightarrow 3) \\ \pi(k;2 \rightarrow 4) \end{pmatrix} + f^{(1)}(3) \begin{pmatrix} \pi(k;3 \rightarrow 1) \\ \pi(k;3 \rightarrow 2) \\ \pi(k;3 \rightarrow 3) \\ \pi(k;3 \rightarrow 4) \end{pmatrix} + f^{(1)}(4) \begin{pmatrix} \pi(k;4 \rightarrow 1) \\ \pi(k;4 \rightarrow 2) \\ \pi(k;4 \rightarrow 3) \\ \pi(k;4 \rightarrow 4) \end{pmatrix}$$

Hier bedeutet $\pi(k;i \rightarrow j)$ das Produkt der Übergangswahrscheinlichkeiten entlang eines Pfades aus k Einzelschritten, der mit i beginnt und mit j endet. Intuitiv ist klar, dass für einen genügend langen Pfad (große k) der Ausgangspunkt keine Rolle mehr spielt, und $\pi(k;i \rightarrow j)$ von i unabhängig wird, d.h., $\pi(k;i \rightarrow j) \approx \pi(k; \rightarrow j)$. Dann aber gilt $f^{(k)}(j) = f^{(1)}(1)\pi(k;1 \rightarrow j) + \dots + f^{(1)}(4)\pi(k;4 \rightarrow j) \approx \pi(k; \rightarrow j)$ bzw.

$$\vec{f}^{(k)} \approx \begin{pmatrix} \pi(k; \rightarrow 1) \\ \pi(k; \rightarrow 2) \\ \pi(k; \rightarrow 3) \\ \pi(k; \rightarrow 4) \end{pmatrix} \quad \text{oder} \quad \vec{f} = \begin{pmatrix} \pi(\infty; \rightarrow 1) \\ \pi(\infty; \rightarrow 2) \\ \pi(\infty; \rightarrow 3) \\ \pi(\infty; \rightarrow 4) \end{pmatrix}$$

Leider erfüllt die Grenzverteilung, die mit unserem Algorithmus erzeugt wird, nicht die Forderung an die Zahlenfolgen, dass die geraden Zahlen doppelt so oft auftreten sollen wie die ungeraden:

$$\frac{f_2}{f_1} = 2 \quad \frac{f_4}{f_1} = 2 \quad \frac{f_2}{f_3} = 2 \quad \frac{f_4}{f_3} = 2 \quad (\text{VII.29})$$

Die einzige Möglichkeit den Algorithmus zu korrigieren ist, die Übergangswahrscheinlichkeit zu verändern, um die entsprechende Grenzverteilung zu erhalten. Dies lässt sich erreichen, indem wir den erzeugten Übergang von einer Ziffer zur nächsten nicht immer akzeptieren, sondern nach einem Akzeptanzkriterium annehmen oder verwerfen. Die Wahrscheinlichkeit, in diesem Akzeptanzkriterium einen Übergang $m \rightarrow n$ zu akzeptieren, sei β_{mn} . Der Algorithmus lautet nun:

1. Wähle als erste Ziffer zufällig die "1" oder "2" (gleichverteilt) aus.
2. Erzeuge die nächste Ziffer wieder durch gleichwahrscheinliche Addition von -1, 0 oder 1 (bei erhaltener "5" erzeuge eine "1" bzw. bei einer "0" die "4").
3. Erzeuge eine gleichverteilte Zufallszahl ξ zwischen 0 und 1.
Akzeptiere die neue Ziffer nur, wenn

$$\beta_{mn} \geq \xi \quad (\text{VII.30})$$

und gehe wieder zu 2.

Die Wahrscheinlichkeit, einen Übergangsversuch vor der Anwendung des Akzeptanzkriteriums in Gleichung (VII.30) zu erzeugen, soll mit α_{mn} bezeichnet werden. Im vorher verwendeten Algorithmus haben wir alle erzeugten Übergänge akzeptiert, daher war $\pi_{mn} = \alpha_{mn}$. Nach dem neuen Verfahren ist nun die Wahrscheinlichkeit, einen Übergang zu erzeugen und zu akzeptieren, durch das Produkt

$$\pi_{mn} = \alpha_{mn} \cdot \beta_{mn} \quad (\text{VII.31})$$

(keine Matrixmultiplikation!) mit

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1/3 & 1/3 & 0 & 1/3 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 & 0 \\ 0 & 1/3 & 1/3 & 1/3 \\ 1/3 & 0 & 1/3 & 1/3 \end{pmatrix} \quad (\text{VII.32})$$

gegeben. Die Matrix α wird auch als die dem Markov-Prozeß unterliegende Matrix bezeichnet und beschreibt, mit welcher Verteilung wir in unserem Algorithmus neue Konfigurationen n (Spalte) von einer Konfiguration m (Zeile) ausgehend generieren.

Wie muss nun das Akzeptanzkriterium β und somit π gewählt werden, um die gewünschte Grenzverteilung zu bekommen? Die Lösung ist nicht eindeutig, wie folgende Überlegung zeigt. Die Gleichung (VII.28) enthält K Bedingungen an die Matrix π , wobei K die Anzahl der möglichen Konfigurationen bezeichnet (in unserem Beispiel ist $K = 4$). Die Matrix besitzt jedoch K^2 Komponenten. Weitere K Gleichungen erhält man aus der Normierungsbedingung, dass die Summe innerhalb einer Zeile von π gleich Eins sein muss.

$$\sum_n \pi_{mn} = 1 \quad n = 1, \dots, K \quad (\text{VII.33})$$

Dies sind insgesamt $2K$ Bedingungen für K^2 gesuchte Größen. Man wählt daher eine stärkere Bedingung, um die Wahl von π weiter einzuschränken.

$$f_m \pi_{mn} = f_n \pi_{nm} \quad (\text{VII.34})$$

Diese Gleichungen werden als *detailed balance* Bedingungen bezeichnet und fordern, dass die Häufigkeit der Übergänge von m zu n gleich der Häufigkeit des umgekehrten Übergangs sein muss. Die Häufigkeit eines Übergangs von m zu n ist proportional zum Produkt der Wahrscheinlichkeit, sich in Konfiguration m zu befinden, und der Übergangswahrscheinlichkeit von m zu Konfiguration n . Die Gleichungen (VII.34) beinhalten $K(K-1)/2$ Bedingungen. Die Gleichungen (VII.28) können jedoch mit (VII.33) und (VII.34) ausgedrückt werden, so dass wir nun $K(K+1)/2=10$ unabhängige Bedingungen haben und π_{mn} (16 Komponenten) immer noch nicht eindeutig festgelegt sind.

Wir sind also nicht auf nur eine Wahl von β_{mn} beschränkt. Ein von Metropolis et al. [9] verwendeter Ansatz ist der folgende. Für zwei unterschiedliche Ziffern m und n sei

$$\beta_{mn} = 1 \quad \text{wenn} \quad f_n \geq f_m \quad \text{und} \quad m \neq n \quad (\text{VII.35})$$

$$\beta_{mn} = \frac{f_n}{f_m} \quad \text{wenn} \quad f_n < f_m \quad \text{und} \quad m \neq n \quad (\text{VII.36})$$

Akzeptiere die neue Ziffer immer ($\beta_{mn} = 1$) falls $f_n \geq f_m$. Andernfalls akzeptiere die neue Ziffer mit der Wahrscheinlichkeit f_n / f_m . Die Gleichungen (VII.35) und (VII.36) werden häufig auch zusammengefasst formuliert:

$$\beta_{mn} = \min\left(1, \frac{f_n}{f_m}\right) \geq \xi \quad m \neq n \quad (\text{VII.37})$$

ξ ist dabei eine gleichverteilte Zufallszahl zwischen 0 und 1.

Dieses Schema sagt aber nicht, wie beim Übergang $m = n$ verfahren werden soll. Dies folgt aus der Normierungsbedingung in Gleichung (VII.33) kombiniert mit Gleichung (VII.31):

$$\beta_{mm} = \frac{1}{\alpha_{mm}} \left(1 - \sum_{n(\neq m)} \alpha_{mn} \beta_{mn}\right) \quad (\text{VII.38})$$

Angewendet auf unser Zahlenbeispiel lautet somit die β -Matrix

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1/2 & 2 & 1/2 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1/2 & 1 & 1/2 & 2 \end{pmatrix} \quad (\text{VII.39})$$

Die erste und die dritte Zeile dieser Matrix sagen uns, dass wir alle Übergänge von der "1" bzw. "3" zu irgendeiner anderen Ziffer immer akzeptieren sollen. Aus der zweiten und der vierten Zeile folgt, dass wir Übergänge von einer geraden zu einer ungeraden Zahl nur zu 50% akzeptieren dürfen. Was aber ist die Verbindung zwischen dem Metropolis-Schema und den Diagonalelementen? Antwort - bis jetzt existiert keine, da unser Schema noch nicht komplett ist! Das komplette Metropolis-Schema hebt die Beschränkung $m \neq n$ in (VII.37) auf und verlangt zusätzlich, dass wenn n abgelehnt wird stattdessen m , also die alte Ziffer (bzw. alte Konfiguration), akzeptiert wird. Durch die Aufhebung der Beschränkung $m \neq n$ wird $\beta_{11} = 1$ bzw. $\beta_{33} = 1$ klar. Und was ist mit $\beta_{22} = 2$ und $\beta_{44} = 2$? Für "2" beispielsweise existieren die Übergänge zu "1", "2" und "3". Die Übergänge zu "1" und "3" werden

aber zu 50% abgelehnt und dafür nun die "2" erzeugt. Insgesamt ergibt sich daher für $\beta_{22} = \frac{1}{2}(1 \rightarrow 2) + 1(2 \rightarrow 2) + \frac{1}{2}(3 \rightarrow 2) = 2$. Entsprechendes gilt für β_{44} .

Nun können wir die vollständige Matrix π mit Hilfe von Gleichung (VII.31) hinschreiben:

$$\pi = \begin{pmatrix} 1/3 & 1/3 & 0 & 1/3 \\ 1/6 & 2/3 & 1/6 & 0 \\ 0 & 1/3 & 1/3 & 1/3 \\ 1/6 & 0 & 1/6 & 2/3 \end{pmatrix} \quad (\text{VII.40})$$

Die Grenzverteilung dieser π -Matrix ist tatsächlich $\vec{f} = (1/6, 2/6, 1/6, 2/6)$. D.h., die geraden Ziffern kommen doppelt so häufig vor wie die ungeraden. Diese π -Matrix erfüllt auch alle Bedingungen in den Gleichungen (VII.28), (VII.33) und (VII.34). Man kann zeigen, dass der Metropolis-Algorithmus die *detailed balance* Bedingungen in Gleichung (VII.34) immer erfüllt, wenn die Matrix α symmetrisch ist (wie in unserem Beispiel).

Für die Anwendung des Metropolis-Algorithmus ist entscheidend, dass die Kenntnis von f_m / f_n es schon erlaubt, Ziffern (Konfigurationen) mit der gewünschten Verteilung zu erzeugen. Man beachte, dass in den erzeugten Zahlenfolgen die ersten Ziffern noch nicht die gewünschte Verteilung (die Grenzverteilung) aufweisen, sondern erst nach einer bestimmten Anzahl von Ziffern die Grenzverteilung erreicht wird. Dies entspricht einer "Produktionsphase", wie wir sie von der Molekulardynamik kennen. Nach Erreichen der Grenzverteilung ist die Ziffernfolge "im Gleichgewicht", und die Verteilung ist unabhängig von der ersten Ziffer (der Startkonfiguration).

Zum Abschluß noch ein *Mathematica*-Programm mit dem das eben Gesagte ausprobiert werden kann:

```
"Erzeugen einer vorgegebenen Verteilung f1,f2,..., wenn nur die
Verhältnisse fi/fj bekannt sind (Metropolis MC)";
h={0,0,0,0};
f={1/6,2/6,1/6,2/6};
n=100;
j=Random[Integer,{1,2}];
jold=j
Do[j+=Random[Integer,{-1,1}];
  If[j==0,j=4];
  If[j==5,j=1];
  If[Min[1,f[[j]]/f[[jold]]]>=Random[],
    {h[[j]]+=1,jold=j},{h[[jold]]+=1,j=jold}],
```

```

{i,1,n}]
"Ausdrucken der erzeugten Verteilung";
Print[N[h/n]]
Print[N[h/(f n)]]

```

VII.d) Der Metropolis-Algorithmus im NVT-Ensemble

In dem Zahlenbeispiel hatten wir einen diskreten Konfigurationsraum mit 4 Konfigurationen betrachtet. Der Vektor \vec{f} sowie die Matrizen α , β und π können allerdings auf einen kontinuierlichen Konfigurationsraum übertragen werden. Der Vektor der Wahrscheinlichkeiten für jede einzelne Konfiguration ist im kontinuierlichen Konfigurationsraum $\{\vec{r}\}$ die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $f(\{\vec{r}\})$. Die stochastische Matrix α , die Übergangswahrscheinlichkeitsmatrix π und das Akzeptanzkriterium β sind Funktionen von $6N$ Variablen: $\alpha(\{\vec{r}\}_m, \{\vec{r}\}_n)$ und $\pi(\{\vec{r}\}_m, \{\vec{r}\}_n)$, bzw. abgekürzt, α_{mn} , π_{mn} und β_{mn} .

Der Metropolis-Algorithmus ermöglicht es, Konfigurationen eines thermodynamischen Ensembles numerisch zu erzeugen, wenn ein Ausdruck für f_n / f_m gegeben ist. Für das NVT-Ensemble gilt nach Gleichung (VII.19)

$$\frac{f_n}{f_m} = \exp\left[-\frac{U(\{\vec{r}\}_n) - U(\{\vec{r}\}_m)}{k_B T}\right] \quad (\text{VII.41})$$

Man benötigt demnach, um f_n / f_m auszudrücken, nur die Information, dass die Wahrscheinlichkeit einer Konfiguration $\{\vec{r}\}$ im NVT-Ensemble proportional zum Boltzmannfaktor ist, d.h.,

$$f_{NVT}(\{\vec{r}\}) \propto \exp\left[-\frac{U(\{\vec{r}\})}{k_B T}\right] \quad (\text{VII.42})$$

Nach Metropolis geht man nun wie folgt vor. Zunächst wählt man eine (beliebige) Startkonfiguration des Systems, die wir mit m bezeichnen. Sie besitzt den Boltzmannfaktor $\exp[-U(\{\vec{r}\}_m) / k_B T]$. In einem nächsten Schritt erzeugt man eine neue Konfiguration n durch eine auf Zufallszahlen basierende Veränderung der Konfiguration m . (Die Erzeugung von neuen Konfigurationen folgt im Anschluss an diesen Abschnitt). Sie hat den Boltzmannfaktor $\exp[-U(\{\vec{r}\}_n) / k_B T]$. Die neue Konfiguration wird nun nach dem Metropolis-Kriterium in Gleichung (VII.37) akzeptiert, wenn

$$\beta_{mn} = \min \left(1, \exp \left[- \frac{U(\{\bar{r}\}_n) - U(\{\bar{r}\}_m)}{k_B T} \right] \right) \geq \xi \quad (\text{VII.43})$$

wobei ξ eine gleichverteilte Zufallszahl zwischen 0 und 1 ist. Die neue Konfiguration wird immer akzeptiert ($\beta_{mn=1}$), wenn $f_n / f_m \geq 1$, d.h. wenn n eine niedrigere potentielle Energie als m besitzt, d.h.,

$$U(\{\bar{r}\}_n) < U(\{\bar{r}\}_m) \quad (\text{VII.44})$$

Ist das Akzeptanzkriterium (VII.43) nicht erfüllt, so wird die alte Konfiguration n noch mal genommen (siehe dazu die Diskussion in [4]).

Dies ist das Grundprinzip der Monte Carlo-Simulation mit dem Metropolis-Algorithmus. Bei der Erzeugung neuer Konfigurationen muss lediglich darauf geachtet werden, dass ...

1. ... alle möglichen Konfigurationen des Systems erzeugt werden können (Ergodizität).
2. ... die Matrix α symmetrisch und somit die *detailed balance* Bedingung erfüllt ist. Der Algorithmus muss den Übergang von m zu n mit gleicher Wahrscheinlichkeit erzeugen, wie den umgekehrten Übergang von n zu m ³.

Letztere Bedingung kann auch umgangen werden, wenn man das Akzeptanzkriterium β so korrigiert, dass die erhaltene Übergangsmatrix wieder das gewünschte Ensemble erzeugt. Solche Algorithmen sind z.B. das *preferential sampling* oder die *biased* (bevorzugte) Monte Carlo-Methoden, die später vorgestellt werden sollen.

Bei der Auswertung der erhaltenen Konfigurationen geht man ähnlich wie bei der Molekulardynamik vor. Erst wenn das System im Gleichgewicht ist, werden die Konfigurationen für die Bildung von Mittelwerten verwendet.

Ein Vorteil der Monte Carlo-Methode gegenüber der Molekulardynamik ist, dass keine Kräfte berechnet werden müssen. Somit ist es auch nicht notwendig, dass die potentielle En-

³ Die *detailed balance* Bedingung ist eine hinreichende, aber nicht notwendige Bedingung. Es existieren auch Akzeptanzkriterien mit unsymmetrischer Matrix α , die das gewünschte Ensemble erzeugen. Jedoch ist es nicht einfach, dies zu beweisen. Die Erfüllung der *detailed balance* Bedingung lässt sich leichter überprüfen. An dieser Stelle sei auf das Beispiel in [4], S. 49 hingewiesen.

ergie stetig und differenzierbar ist. Weiterhin muss der Konfigurationsraum nicht kontinuierlich sein, wie das Zahlenbeispiel zeigt. Daher werden Monte Carlo-Methoden viel in "Gittermodellen" eingesetzt.

In den folgenden Abschnitten werden unterschiedliche Verfahren zur Generierung von neuen Konfigurationen genauer erläutert.

VII.e) Simulation atomarer Systeme

In atomaren Systemen besitzen die Teilchen nur Translationsfreiheitsgrade. Eine neue Konfiguration des Systems wird demnach einfach durch Verschieben eines z.B. zufällig (gleichverteilt) gewählten Atoms i um einen bestimmten Vektor (in kartesischen Koordinaten) $\delta\vec{r}$ erzeugt. D.h.,

$$\vec{r}_i^{(neu)} = \vec{r}_i^{(alt)} + \delta\vec{r} \quad (\text{VII.45})$$

mit

$$\delta\vec{r} = \begin{pmatrix} 2\xi_x - 1 \\ 2\xi_y - 1 \\ 2\xi_z - 1 \end{pmatrix} \delta r_{\max} \quad (\text{VII.46})$$

wobei ξ_x , ξ_y und ξ_z drei Zufallszahlen zwischen 0 und 1 bezeichnen. Der Parameter δr_{\max} ist die maximal mögliche Verschiebung des Atoms in eine der drei Raumrichtungen. Bei periodischen Randbedingungen wird analog zur Molekulardynamik verfahren. Verlässt ein durch Gleichung (VII.45) verschobenes Atom die Simulationsschachtel, so erscheint es an der gegenüberliegenden Seite.

Erfüllt dieser Erzeugungsschritt die Ergodizitäts- und *detailed balance* -Bedingungen? Jedes Teilchen wird irgendwann einmal bewegt werden. In jedem einzelnen Versuch zwar nur innerhalb des Kubus mit der Kantenlänge $2\delta r_{\max}$, aber bei einer großen Anzahl von Schritten kann jedes Teilchen jeden Punkt in der Simulationsschachtel erreichen. Weiterhin sind die *detailed balance* -Bedingungen erfüllt, da es gleichwahrscheinlich ist, den Übergang von m zu n oder den umgekehrten Vorgang zu erzeugen (α ist symmetrisch).

Für die neue Konfiguration wird nun die potentielle Energie $U(\{\vec{r}^{(neu)}\})$ berechnet. Hierbei muss nur der Anteil an der potentiellen Energie berechnet werden, der von der Position

des Atoms i abhängig ist. Die Nachbarliste muss in diesem Fall so aufgebaut sein, dass für jedes Atom alle Paare schnell auffindbar sind, und nicht, wie in der Molekulardynamik üblich, nur jedes Paar einmal vorhanden ist. Die neue Konfiguration wird nun nach dem Metropolis-Kriterium bewertet. Wird sie nicht akzeptiert, so wird die alte Konfiguration noch mal abgespeichert und ein neues Atom i ausgewählt usw.

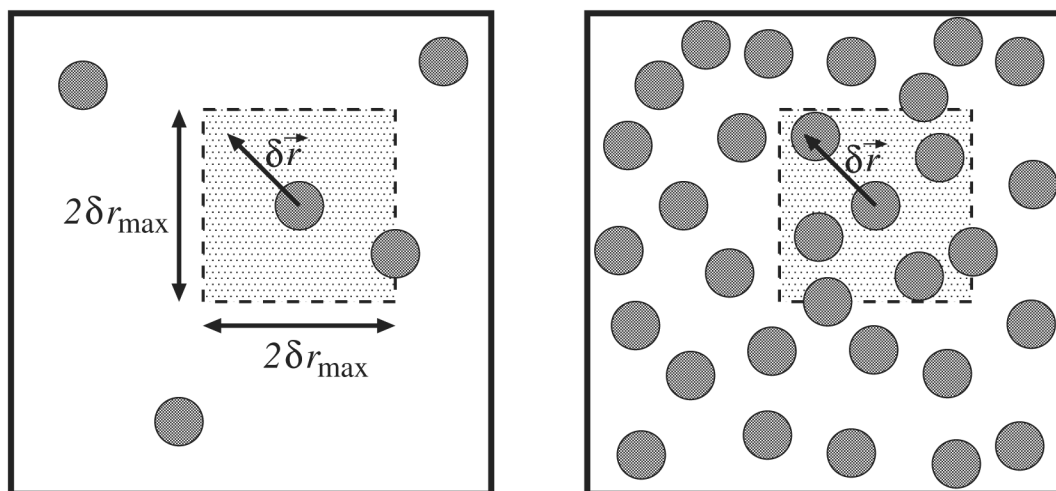


Abbildung VII.3: Bei der Monte Carlo-Simulation wird eine neue Konfiguration durch zufällige Verschiebung eines Teilchens um $\delta\vec{r}$ erzeugt. Die Akzeptanzrate hängt von der Dichte des Systems ab. In sehr dichten Systemen (rechtes Bild) wird oft eine Überlappung der Teilchen auftreten, und die neue Konfiguration wird verworfen.

Bei diesem Algorithmus spielt die maximale Verschiebung $\delta\vec{r}_{\max}$ eine wichtige Rolle. Wählt man ein kleines $\delta\vec{r}_{\max}$, so werden zwar viele neue Konfigurationen akzeptiert, aber diese unterscheiden sich nur geringfügig von der alten Konfiguration und enthalten daher wenig neue (unkorrelierte) Informationen. Ist dagegen $\delta\vec{r}_{\max}$ zu groß, werden nur wenige neue Konfigurationen akzeptiert, da sich die Atome öfters überlappen werden. Die Wahl von $\delta\vec{r}_{\max}$ hängt von der Dichte des Systems ab, wie in Abbildung VII.3 gezeigt, und muss daher bei jeder Simulation optimiert werden. In sehr dichten Systemen muss ein kleines $\delta\vec{r}_{\max}$ verwendet werden, um zu viele Überlappungen zu vermeiden, dagegen können in einer verdünnten Gasphase weite Strecken in einem Versuch übersprungen werden. Dies ist einer der großen Vorteile der Monte Carlo-Methode gegenüber reiner Molekulardynamik. Die Optimierung von $\delta\vec{r}_{\max}$ kann automatisiert werden, indem man während der Simulation die Akzeptanzrate (=Quotient aus Anzahl der akzeptierten neuen Konfigurationen und Anzahl der erzeugten neuen Konfigurationen) berechnet. Ist die Akzeptanz sehr hoch, so muss $\delta\vec{r}_{\max}$ langsam erhöht werden, bis eine gewünschte Akzeptanz erreicht ist und vice versa.

Bleibt nur noch die Frage, welches die optimale Akzeptanzrate ist, die es ermöglicht, in so wenig Monte Carlo-Schritten wie möglich viele statistisch unkorrelierte Konfigurationen zu erhalten, die für das Ensemble repräsentativ sind und eine gute Abschätzung der Mittelwerte erlauben. Man spricht von einer hohen statistischen Effizienz, wenn die abgespeicherten Konfigurationen nicht stark korrelieren. Die Akzeptanzrate wird im allgemeinen so gewählt, dass ca. die Hälfte aller Versuche akzeptiert wird. Dies ist aber nicht unbedingt optimal [4]. Die optimale Akzeptanzrate ist systemabhängig und von der betrachteten Observablen abhängig. Für reine Lennard-Jones-Systeme und harte Kugeln ist eine Akzeptanz von 20% optimal [10].

Eine weitere Möglichkeit, um neue Konfigurationen zu erzeugen ist, mehrere Atome gleichzeitig (korreliert) zu bewegen. Dies ist in molekularen Systemen notwendig.

VII.f) Simulation molekularer Systeme

Bei der Monte Carlo-Simulation von Molekülen ist es wegen den vorhandenen Bindungen zwischen den Atomen nicht sinnvoll, jedes Atom beliebig durch kleine Änderungen in seinen kartesischen Koordinaten nach Gleichung(VII.45) einzeln zu verschieben. Für ein solches Verfahren müsste $\delta\vec{r}$ sehr klein sein, da schon kleine Auslenkungen von den Gleichgewichtsbindungsängen zu einem sehr großen Anstieg der potentiellen Energie des Systems führen. Ein kleines $\delta\vec{r}$ bedeutet aber die Generierung sehr stark korrelierter Konfigurationen.

Im allgemeinen trennt man die Bewegung der Atome auf in eine zufällige Verschiebung des Molekülschwerpunktes \vec{r}_s , eine zufällige Rotation des Moleküls um den Schwerpunkt und, bei nicht starren Molekülen, eine Veränderung der inneren Freiheitsgrade (Torsionswinkel, Valenzwinkel, Bindungslänge).

VII.f.i) Starre Moleküle

Bei starren Molekülen wird in jedem Monte Carlo-Schritt eine neue Konfiguration durch Translation des Molekülschwerpunktes um $\delta\vec{r}_s$ und eine Veränderung der Orientierung des Moleküls erzeugt.

Die einfachste Variante, das Molekül zufällig neu zu orientieren, besteht darin, eine getrennte Drehung um die drei Raumachsen mit drei zufällig gewählten Winkeln $\delta\omega_x$, $\delta\omega_y$ und $\delta\omega_z$ durchzuführen. D.h.,

$$\begin{aligned}\delta\omega_x &= (2\xi_1 - 1)\delta\omega_{\max} \\ \delta\omega_y &= (2\xi_2 - 1)\delta\omega_{\max} \\ \delta\omega_z &= (2\xi_3 - 1)\delta\omega_{\max}\end{aligned}\tag{VII.47}$$

wobei hier ξ_1, ξ_2 und ξ_3 wieder drei unabhängige, gleichverteilte Zufallszahlen zwischen 0 und 1 sind. Die neue Konfiguration nach Translation und Rotation wird dann wie folgt berechnet:

$$\vec{r}_i^{(neu)} = \vec{r}_s^{(alt)} + \mathbf{A}_z \mathbf{A}_y \mathbf{A}_x (\vec{r}_i^{(alt)} - \vec{r}_s^{(alt)}) + \delta\vec{r}_s\tag{VII.48}$$

mit den Rotationen

$$\mathbf{A}_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \delta\omega_x & \sin \delta\omega_x \\ 0 & -\sin \delta\omega_x & \cos \delta\omega_x \end{pmatrix}\tag{VII.49}$$

$$\mathbf{A}_y = \begin{pmatrix} \cos \delta\omega_y & 0 & -\sin \delta\omega_y \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \delta\omega_y & 0 & \cos \delta\omega_y \end{pmatrix}\tag{VII.50}$$

$$\mathbf{A}_z = \begin{pmatrix} \cos \delta\omega_z & \sin \delta\omega_z & 0 \\ -\sin \delta\omega_z & \cos \delta\omega_z & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\tag{VII.51}$$

Zunächst wird der alte Schwerpunkt des Moleküls auf den Koordinatenursprung gesetzt ($\vec{r}_i^{(alt)} - \vec{r}_s^{(alt)}$). Es folgen die Drehungen um die drei Raumachsen durch Multiplikation mit den Rotationsmatrizen \mathbf{A}_x , \mathbf{A}_y und \mathbf{A}_z . Zuletzt wird der Schwerpunkt des Moleküls an die neue Position $\vec{r}_s^{(alt)} + \delta\vec{r}_s$ verschoben.

Die Rotation des Moleküls kann auch durch Änderung der Eulerwinkel ϕ, θ und ψ um zufällig gewählte $\delta\phi, \delta\theta$ und $\delta\psi$ ausgedrückt werden:

$$\vec{r}_i^{(neu)} = \vec{r}_s^{(alt)} + \mathbf{A} (\vec{r}_i^{(alt)} - \vec{r}_s^{(alt)}) + \delta\vec{r}_s\tag{VII.52}$$

mit

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \cos \delta\phi \cos \delta\psi - \sin \delta\phi \cos \delta\theta \sin \delta\psi & \sin \delta\phi \cos \delta\psi + \cos \delta\phi \cos \delta\theta \sin \delta\psi & \sin \delta\theta \sin \delta\psi \\ -\cos \delta\phi \sin \delta\psi - \sin \delta\phi \cos \delta\theta \cos \delta\psi & -\sin \delta\phi \sin \delta\psi + \cos \delta\phi \cos \delta\theta \cos \delta\psi & \sin \delta\theta \cos \delta\psi \\ \sin \delta\phi \sin \delta\theta & -\cos \delta\phi \sin \delta\theta & \cos \delta\theta \end{pmatrix} \quad (\text{VII.53})$$

wobei, um eine Gleichverteilung aller möglichen Orientierungen zu erhalten, nicht die Änderung des Winkels θ , sondern die Änderung von $\cos \theta$ gleichverteilt sein muss.

$$\delta\phi = (2\xi_1 - 1)\delta\phi_{\max} \quad (\text{VII.54})$$

$$\delta\psi = (2\xi_2 - 1)\delta\psi_{\max} \quad (\text{VII.55})$$

$$\cos \delta\theta = (2\xi_3 - 1)\cos \delta\theta_{\max} \quad (\text{VII.56})$$

$\sin \delta\theta$ erhält man dann z.B. mit $\sin \delta\theta = \sqrt{1 - \cos^2 \delta\theta}$

Beide Verfahren benötigen die Berechnung von sechs (bzw. fünf) trigonometrischen Funktionen (jeweils den Sinus und Cosinus der 3 Winkel), die rechenaufwendig sind. Ein weiteres Verfahren, das ohne trigonometrische Funktionen auskommt, verwendet Quaternionen. Ein Quaternion ist ein vierdimensionaler Vektor $\vec{q} = (q_0 \ q_1 \ q_2 \ q_3)$, dessen Betrag gleich eins ist, also

$$q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1 \quad (\text{VII.57})$$

Mit

$$\begin{aligned} q_0 &= \cos\left[\frac{1}{2}\theta\right] \cos\left[\frac{1}{2}(\phi + \psi)\right] \\ q_1 &= \sin\left[\frac{1}{2}\theta\right] \cos\left[\frac{1}{2}(\phi + \psi)\right] \\ q_2 &= \sin\left[\frac{1}{2}\theta\right] \sin\left[\frac{1}{2}(\phi + \psi)\right] \\ q_3 &= \cos\left[\frac{1}{2}\theta\right] \sin\left[\frac{1}{2}(\phi + \psi)\right] \end{aligned} \quad (\text{VII.58})$$

kann die Rotationsmatrix \mathbf{A} in Gleichung(VII.53) umgeschrieben werden zu

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 + q_0q_3) & 2(q_1q_3 - q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 - q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2q_3 + q_0q_1) \\ 2(q_1q_3 + q_0q_2) & 2(q_2q_3 - q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix} \quad (\text{VII.59})$$

Eine neue Rotationsmatrix wird bei jedem Monte Carlo-Schritt mit einem neuen zufällig orientierten Quaternion berechnet. Dabei muss gewährleistet sein, dass die Bedingung (VII.57) erfüllt ist. Folgender Algorithmus wurde von Vesely [11] verwendet:

1. Erzeuge solange zwei auf dem Intervall $[-1,1]$ gleichverteilte Zufallszahlen ξ_1 und ξ_2 , bis die Summe $s_1 = \xi_1^2 + \xi_2^2 < 1$.
2. Erzeuge solange zwei weitere auf dem Intervall $[-1,1]$ gleichverteilte ξ_3 und ξ_4 bis die Summe $s_2 = \xi_3^2 + \xi_4^2 < 1$.
3. Bilde den Quaternion

$$\bar{q} = \left(\xi_1, \xi_2, \xi_3 \sqrt{\frac{1-s_1}{s_2}}, \xi_4 \sqrt{\frac{1-s_1}{s_2}} \right).$$

Dieses Verfahren kommt ohne die rechenaufwendigen trigonometrischen Funktionen aus. Für die Wahl der Parameter, $\delta\omega_{\max}$, die die maximal mögliche Veränderung der Orientierung beeinflussen, gilt das gleiche wie für δr_{\max} . Sie sollten so groß wie möglich gewählt werden, um in wenigen Schritten unkorrelierte Konfigurationen zu erzeugen. Jedoch sollte die Akzeptanz nicht zu gering sein. Die optimalen Parameter werden noch am besten durch *trial and error* gefunden.

VII.f.ii) Flexible Moleküle

Bisher wurden die inneren Freiheitsgrade (Torsionswinkel, Valenzwinkel und Bindungslängen) bei jedem Monte Carlo-Schritt unverändert beibehalten. Kleine Moleküle, wie z.B. Wassermoleküle, können als starre Teilchen betrachtet werden. Doch schon in kurzen Alkanen wie Butan ist diese Annahme, was z.B. den Torsionswinkel betrifft, nicht mehr gerechtfertigt.

Eine Möglichkeit ist nun nach Translation und Rotation auch einen zufällig ausgewählten Torsions- oder Valenzwinkel zu verändern, wie in Abbildung VII.4 dargestellt (*off-lattice*-Algorithmus [12,13]). Bei der Simulation einer einzelnen Kette erzeugt der Pivot-Algorithmus

mus bei nicht zu langen Ketten Konfigurationen, in denen keine Überlappungen auftreten. Bei längeren Ketten oder in dichten Systemen wird man jedoch sehr oft Konfigurationen erzeugen, in denen Atome kollidieren (siehe Abbildung VII.4). Einen Ausweg bieten hier verbesserte Pivot-Algorithmen oder die *configurational-bias*-Monte Carlo-Methode, die in Abschnitt VII.j.v genauer erläutert wird.

Es existieren auch Verfahren, um Bindungslängenänderungen in Monte Carlo-Simulationen zu integrieren, jedoch sind diese aufwendig und in den meisten Fällen ist die Molekulardynamik die bessere Alternative [4].

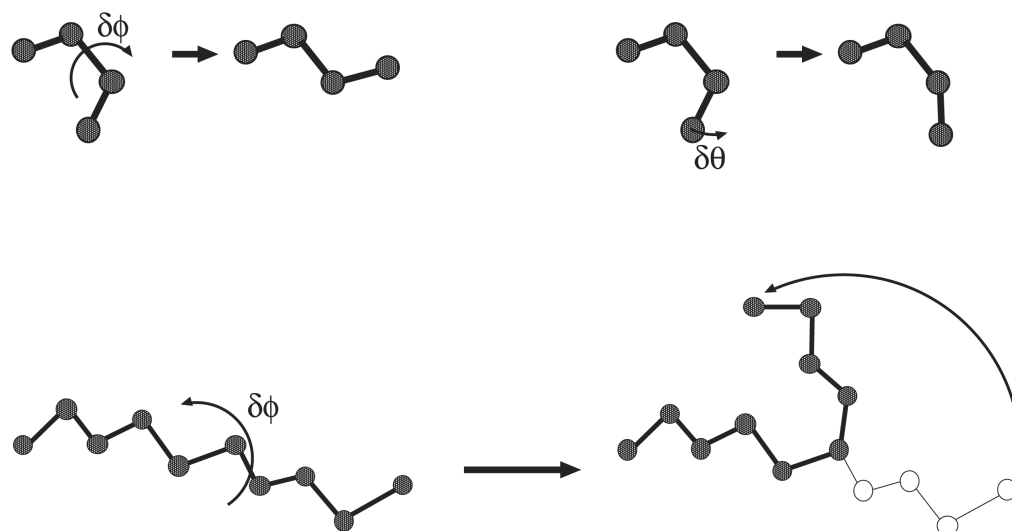


Abbildung VII.4: Möglicher Monte Carlo-Schritt zur Veränderung von inneren Freiheitsgraden eines Moleküls: Änderung eines Torsionswinkels um $\delta\phi$ oder eines Valenzwinkels um $\delta\theta$ nach dem Pivot-Algorithmus. Bei diesem Verfahren wird zufällig ein Winkel (Torsions- oder Valenzwinkel) innerhalb eines zufällig bestimmten Moleküls ausgewählt und das kürzere Kettenstück um einen zufälligen Winkel δ gedreht. Die Änderung eines Torsions- oder Valenzwinkels führt bei langen, kettenartigen Molekülen zu einer großen Bewegung der Kettenenden (hier übertrieben dargestellt) und sehr wahrscheinlich zu einer Überlappung mit Atomen der Umgebung.

VII.f.iii) Bewegung von Clustern

In bestimmten Situationen kann es sinnvoll sein, eine Gruppe von Molekülen (bzw. Atomen) in einem Schritt zu bewegen. Eine solche Gruppe kann ein in dem System entstandenes Aggregat darstellen (z.B. ein Cluster oder eine Mizelle), welches vor dem Bewegungsschritt identifiziert werden muss. Die Bewegung eines einzelnen Moleküls (bzw.

Atoms) aus dem Aggregat ist ungünstig, da es stark gebunden ist, jedoch kann eine Rotation oder Translation des gesamten Aggregats ein günstiger Schritt zu einer neuen Konfiguration sein. Einen ausführlichen Überblick über solche *Cluster-moves* findet man in [14,4].

VII.g) Simulation von Systemen mit mehreren Komponenten

Bei der Monte Carlo-Simulation mit unterschiedlichen Komponenten ist neben den schon genannten Monte Carlo-Schritten auch das Vertauschen der Positionen zweier unterschiedlicher Komponenten erlaubt. Das Akzeptanzkriterium ist wieder das gleiche wie für die Bewegung der Teilchen.

VII.h) Monte Carlo-Schritte im *NPT* -Ensemble

Bisher haben wir nur das kanonische oder auch *NVT* -Ensemble mit Monte Carlo-Verfahren erzeugt. Interessanter ist häufig das isotherme-isobare- (*NPT*) -Ensemble, da in vielen Experimenten bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gemessen wird. Im *NPT* -Ensemble wird das Volumen V der Simulationsschachtel wie ein weiterer Freiheitsgrad neben den möglichen Konfigurationen behandelt. Man beachte, dass im Falle periodischer Randbedingungen die potentielle Energie des Systems $U = U(\{\vec{r}\}, V)$ auch eine Funktion des Volumens ist.

Es bietet sich an, bei der Volumenänderung auch die Koordinaten der Teilchen zu skalieren, da dies die Berechnung der potentiellen Energie der neuen Konfigurationen vereinfacht. Man führt hierzu die Relativkoordinaten

$$\vec{s} = \begin{pmatrix} r_x / L_x \\ r_y / L_y \\ r_z / L_z \end{pmatrix} \quad (\text{VII.60})$$

ein. Für die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Konfiguration $\{\vec{s}\}$ mit einem Volumen V gilt im *NPT* -Ensemble

$$f_{NPT}(\{\vec{s}\}, V) \propto V^N \exp\left[-\frac{U(\{\vec{s}\}, V) + PV}{k_B T}\right] \quad (\text{VII.61})$$

Der Faktor V^N stammt aus der Substitution von \vec{r} durch \vec{s} . Diese Verteilung kann ebenfalls nach dem Metropolis-Algorithmus generiert werden. Zu den schon für das NVT -Ensemble beschriebenen Konfigurationsveränderungen kommt noch eine zufällige Volumenänderung hinzu, die nach folgendem Schema akzeptiert oder verworfen wird (hier am Beispiel einer kubischen Simulationsschachtel, $L_x = L_y = L_z = L$).

1. Berechne die potentielle Energie $U^{(neu)} = U(\{\vec{r}\}^{(neu)}, V^{(neu)})$ einer Konfiguration mit dem neuen Volumen

$$V^{(neu)} = V^{(alt)} + (2\xi - 1)\delta V_{\max} \quad (\text{VII.62})$$

sowie

$$\vec{r}_i^{(neu)} = \gamma \vec{r}_i^{(alt)} \quad \text{mit} \quad \gamma = \left(\frac{L^{(neu)}}{L^{(alt)}} \right) \quad (\text{VII.63})$$

ξ ist wieder eine gleichverteilte Zufallszahl zwischen 0 und 1. Bei einer kubischen Simulationsschachtel ändert sich dann die Kantenlänge L um $[(2\xi - 1)\delta V_{\max}]^{1/3}$.

2. Akzeptiere die Volumenänderung, wenn

$$\min \left(1, \exp \left[- \frac{U^{(neu)} - U^{(alt)} + P(V^{(neu)} - V^{(alt)})}{k_B T} + N \ln \left(\frac{V^{(neu)}}{V^{(alt)}} \right) \right] \right) \geq \xi \quad (\text{VII.64})$$

wobei P der vorgegebene Solldruck ist. Dieses Akzeptanzkriterium erhält man durch zweimaliges Einsetzen von Gleichung (VII.61) in Gleichung (VII.37). Der Index n bezeichnet die Konfiguration "(neu)" und m die Konfiguration "(alt)".

Für die Abstände zwischen den Atomen gilt daher

$$r_{ij}^{(neu)} = \gamma r_{ij}^{(alt)} \quad (\text{VII.65})$$

Betrachten wir Paarpotentiale der Form

$$u_{ij}(r_{ij}) = \sum_n C_{ij}^{(n)} r_{ij}^{-n} \quad (\text{VII.66})$$

so gilt für die neue Konfiguration

$$u_{ij} = \sum_n \gamma^{-n} C_{ij}^{(n)} \left(r_{ij}^{(alt)} \right)^{-n} \quad (\text{VII.67})$$

und für die gesamte potentielle Energie

$$U^{(neu)} = \sum_{i<j} u_{ij}^{(neu)} = \sum_n \gamma^{-n} \sum_{i<j} C_{ij}^{(n)} \left(r_{ij}^{(alt)} \right)^{-n} \quad (\text{VII.68})$$

Beim Vergleich mit der potentiellen Energie der alten Konfiguration

$$U^{(alt)} = \sum_n \sum_{i<j} C_{ij}^{(n)} \left(r_{ij}^{(alt)} \right)^{-n} \quad (\text{VII.69})$$

wird deutlich, dass für die Berechnung von $U^{(neu)}$ die aufwendige Summe über alle Paare ij nicht noch mal berechnet werden muss. Für das übliche Lennard-Jones-Potential mit Coulomb-Wechselwirkung

$$u_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 4\epsilon \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (\text{VII.70})$$

ist

$$U^{(neu)} = 4\epsilon \underbrace{\left[\sum_{i<j} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}^{(alt)}} \right)^{12} \right]}_{U_{rep}^{(alt)}} \frac{1}{\gamma^{12}} - 4\epsilon \underbrace{\left[\sum_{i<j} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}^{(alt)}} \right)^6 \right]}_{U_{dis}^{(alt)}} \frac{1}{\gamma^6} + \underbrace{\sum_{i<j} \left(\frac{q_i q_j}{r_{ij}^{(alt)}} \right)}_{U_{Coul}^{(alt)}} \frac{1}{\gamma} \quad (\text{VII.71})$$

Die potentielle Energie der neuen Konfiguration setzt sich also aus den einzelnen Anteilen der alten Konfiguration zusammen, die nur unterschiedlich skaliert werden müssen. Durch

Abspeichern der einzelnen Anteile erlaubt diese Variante eine extrem schnelle Durchführung des volumenändernden Monte Carlo-Schritts.

Sind einzelne Atome jedoch gebunden, so tritt wieder ein ähnliches Problem auf, welches wir bei der Bewegung einzelner Atome in molekularen Systemen hatten. Die Skalierung darf nicht zu einer zu starken Auslenkung von der Gleichgewichtsbindungslänge führen und δV_{\max} darf nicht zu groß gewählt sein. Dieses Problem lässt sich beheben, indem nur die Schwerpunkte der Moleküle skaliert werden. Dann ist aber Gleichung (VII.68) nicht mehr gültig, und bei jeder Volumenänderung muss die gesamte potentielle Energie neu berechnet werden. Andererseits ist es nicht notwendig, bei jedem Monte Carlo-Schritt die Volumenänderung ebenfalls durchzuführen. Es bietet sich an, die Moleküle öfters nur zu bewegen und nach einer definierten Anzahl von Bewegungsschritten eine Volumenänderung zu versuchen.

VII.i) Monte Carlo-Schritte im μVT -Ensemble

Die Monte Carlo-Methode erlaubt auch die Erzeugung von Konfigurationen, die unterschiedliche Anzahl von Teilchen N besitzen. Im großkanonischen Ensemble sind das chemische Potential μ , das Volumen und die Temperatur vorgegebene Größen.

Die Wahrscheinlichkeit einer Konfiguration mit einer bestimmten Teilchenzahl N und den skalierten Positionen dieser Teilchen $\{\bar{s}\}$ ist im großkanonischen Ensemble proportional zu

$$f_{\mu VT}(\{\bar{s}\}, N) \propto \exp\left[-\frac{U(\{\bar{s}\})}{k_B T} + N \ln aV - \ln N!\right] \quad (\text{VII.72})$$

Die Größe a bezeichnet die Aktivität. Sie hängt vom chemischen Potential über die Beziehung

$$a = \frac{1}{\Lambda_T^3} \exp\left[\frac{\mu}{k_B T}\right] \quad (\text{VII.73})$$

ab, wobei Λ_T die thermische Wellenlänge ist⁴. Achtung: Für Moleküle muß a durch $aQ_{rot}^{(1)}$ ersetzt werden.

⁴ Häufig findet man auch die Definition $a = \exp[\mu/k_B T]$ (bezogen auf einem Referenzzustand o mit $\mu^o = 1$).

Ein Algorithmus, der eine Verteilung gemäß (VII.72) erzeugt, enthält drei unterschiedliche Änderungsversuche:

1. **Bewegung** der Atome (Moleküle) wie im NVT -Ensemble mit dem Akzeptanzkriterium:

(VII.74)

$$\min\left(1, \exp\left[-\frac{U^{(neu)} - U^{(alt)}}{k_B T}\right]\right) \geq \xi$$

2. **Einsetzen** eines Atoms (Moleküls) an einer gleichverteilt zufällig ausgesuchten Position innerhalb des Simulationsvolumens V (mit ebenfalls zufälliger Orientierung) gemäß dem Akzeptanzkriterium:

(VII.75)

$$\min\left(1, \exp\left[-\frac{U^{(neu)} - U^{(alt)}}{k_B T} + \ln \frac{aV}{N+1}\right]\right) \geq \xi$$

3. **Entfernen** eines zufällig ausgesuchten Atoms (Moleküls) nach folgendem Akzeptanzkriterium:

(VII.76)

$$\min\left(1, \exp\left[-\frac{U^{(neu)} - U^{(alt)}}{k_B T} + \ln \frac{N}{aV}\right]\right) \geq \xi$$

Die letzten beiden Auswahlkriterien erhält man wieder anhand der Gleichungen (VII.72) und (VII.37). Die $\xi \in [0,1]$ sind jeweils gleichverteilte Zufallszahlen.

Die Anzahl der durchgeführten "Einsetzen"-Versuche muss dabei gleich sein mit der Anzahl der "Entfernen"-Versuchen (*detailed balance*!). Eine gute Wahl ist, jeden der drei Versuche mit gleicher Häufigkeit zu erzeugen, auch wenn die Anzahl der Teilchenbewegung zwischen zwei Einfügen/Entfernen-Schritten beliebig gewählt werden kann.

Für den Einfügen/Entfernen-Schritt findet man in der Literatur [15,2] auch folgenden, Barker benannten, symmetrischen Algorithmus:

Einfügen, wenn

$$\left(1 + \frac{N+1}{aV} \exp \left[-\frac{U^{(neu)} - U^{(alt)}}{k_B T} \right] \right)^{-1} \geq \xi \quad (\text{VII.77})$$

Entfernen, wenn

$$\left(1 + \frac{aV}{N} \exp \left[-\frac{U^{(neu)} - U^{(alt)}}{k_B T} \right] \right)^{-1} \geq \xi \quad (\text{VII.78})$$

Eine Anwendung für den großkanonischen Monte Carlo-Algorithmus ist die Simulation von Adsorptionsisothermen [15], entweder auf flachen Substraten wie Metalloberflächen, Graphit, ionischen Kristallen oder in Poren wie die eines Zeolithen. Abbildung VII.5 illustriert dies für Wasser auf Calcit [16]. Der obere Teil der Abbildung zeigt die Zahl der adsorbierten Wassermoleküle ⁵ als Funktion der Zeit für zwei unterschiedliche Anfangsbedingungen. Der verwendete Algorithmus basiert auf Molekulardynamik-Bewegungen der Wassermoleküle und Monte Carlo Einsetz/Entfernen-Schritten gemäß (VII.77) bzw. (VII.78). Die durchgezogenen Linien sind Anpassfunktionen. Man beachte, dass es recht lange dauert, bis die Gleichgewichtsbedeckung erreicht ist. Ein Grund hierfür ist die Komplexität des untersuchten Systems. Der untere Teil der Abbildung zeigt das Wasser-Dichteprofil senkrecht zur Oberfläche für die angegebenen Bedingungen sowie das entsprechende Wahrscheinlichkeitsprofil für das Einsetzen bzw. Entfernen der Wassermoleküle im Gleichgewicht. Die ausgeprägten Maxima in der Dichteverteilung zeigen den starken Ordnungseffekt der Oberfläche. Beide Wahrscheinlichkeitsprofile sind innerhalb der Schwankungen identisch und weisen ein Maximum bei mittlerer Wasserdichte auf. D.h., die Effizienz der Monte Carlo ist dort am größten.

⁵ Das Wassermodell ist eine polarisierbare Variante des SPC/E-Modells (vgl. Anhang IV.a bzw. Abschnitt V.c.ii (Methode des Ladungsgleichgewichts)).

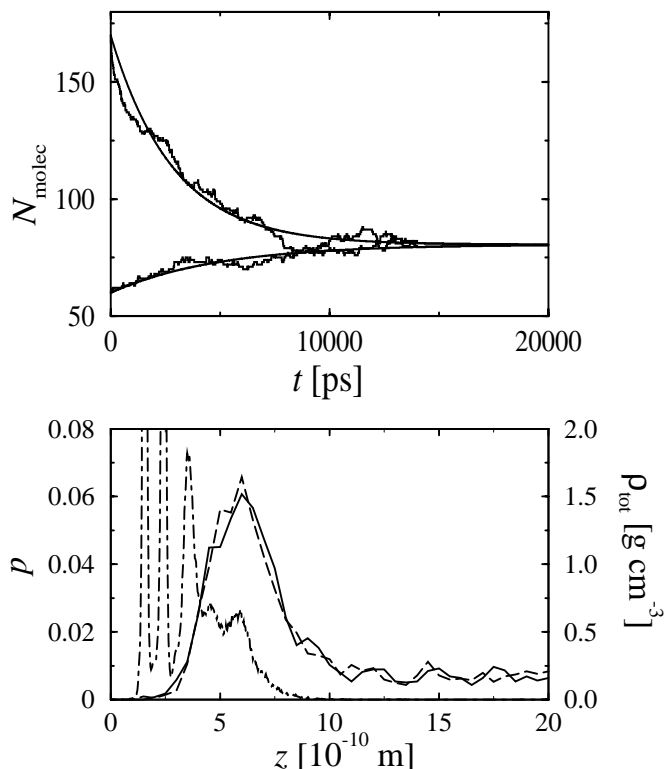


Abbildung VII.5: Adsorption von Wasser auf Calcit. Oben: Zahl der Wassermoleküle N_{molec} im System als Funktion der Zeit t für $a = 0.1 \cdot 10^{24} m^{-3}$ und $T = 298K$. Es wurde von zwei unterschiedlichen Anfangsbedeckungen gestartet. Die durchgezogenen Linien sind Anpaßfunktionen, die der Extrapolation der Simulationsdaten dienen. Unten (linke Achse): Wahrscheinlichkeitsprofil $p(z)$ für das Entfernen (gestrichelte Linie) bzw. das Einsetzen eines Wassermoleküls (durchgezogene Linie) im Abstand z von der Oberfläche. Unten (rechte Achse): Dichteprofil der Adsorbatschicht (Strich-Punkt-Linie) im Gleichgewicht.

Für sehr dichte kondensierte Phasen versagt jedoch die großkanonische Monte Carlo-Methode, da die Einfügen- sowie Entfernen-Versuche zu oft abgelehnt werden. Ein Einfügeversuch führt häufig zu einer Überlappung mit schon vorhandenen Molekülen, die energetisch ungünstig ist. Je größer das einzusetzende Molekül, desto unwahrscheinlicher wird es sein, eine passende "Lücke" zu finden. Eine Lösung dieses Problems bieten die Varianten *cavity biased*- und *configurational biased*-Monte Carlo. Das Entfernen eines Atomes wiederum wird in dichten Systemen ebenfalls oft abgelehnt, weil die vorhandenen Atome in der kondensierten Phase zu viele meist attraktive Wechselwirkung mit direkt benachbarten Molekülen besitzen, die überwunden werden müssen.

VII.j) Bias -Monte Carlo- und non -Boltzmann-sampling

Problematisch sind Monte Carlo-Simulationen von dichten Systemen, da die zufällige Erzeugung von neuen Konfigurationen häufig zu Überlappungen von Atomen führt. Die neue Konfiguration ist meistens energetisch ungünstig und wird nicht akzeptiert. Daher wurden unterschiedliche Verfahren vorgeschlagen, die es erlauben, die Akzeptanz zu erhöhen [1,2,4]. Allen Verfahren ist die bevorzugte (*biased*) Erzeugung von bestimmten Versuchen gemeinsam, d.h., schon bei der Erzeugung einer neuen Konfiguration werden Informationen über die alte Konfiguration einbezogen (z.B. wo ist noch freier Platz?). Dies führt zu einer unsymmetrischen Matrix α , und das Akzeptanzkriterium muss entsprechend korrigiert werden.

Nehmen wir an, wir verwenden einen Algorithmus, der neue Konfigurationen mit einer Wahrscheinlichkeit erzeugt, die eine Funktion der alten Konfiguration ist, z.B. eine Funktion der potentiellen Energie der alten Konfiguration:

$$\alpha_{mn} = h[U(\{\bar{r}\}_m)] \quad (\text{VII.79})$$

Für den umgekehrten Schritt ist demnach

$$\alpha_{nm} = h[U(\{\bar{r}\}_n)] \quad (\text{VII.80})$$

Wenn $U(\{\bar{r}\}_m)$ und $U(\{\bar{r}\}_n)$ voneinander verschieden sind, ist die stochastische Matrix α nicht mehr symmetrisch. Aus den *detailed balance* Bedingungen folgt nun

$$\frac{\beta_{mn}}{\beta_{nm}} = \frac{h[U(\{\bar{r}\}_n)]}{h[U(\{\bar{r}\}_m)]} \exp\left[-\frac{U(\{\bar{r}\}_n) - U(\{\bar{r}\}_m)}{k_B T}\right] \quad (\text{VII.81})$$

Ein mögliches Akzeptanzkriterium, das diese Bedingung erfüllt, ist

$$\beta_{mn} = \min\left(1, \frac{h[U(\{\bar{r}\}_n)]}{h[U(\{\bar{r}\}_m)]} \exp\left[-\frac{U(\{\bar{r}\}_n) - U(\{\bar{r}\}_m)}{k_B T}\right]\right) \geq \xi \quad (\text{VII.82})$$

Wir können also eine beliebige Funktion h verwenden, um bevorzugt bestimmte Übergänge zu generieren, wenn wir das Akzeptanzkriterium korrigieren. Eine ideale Wahl von h wäre so, dass die rechte Seite in Gleichung (VII.81) gleich eins ist. Dann würde jede neue Konfiguration akzeptiert.

Eine andere Variante der Korrektur von α ist, zwar alle erzeugten Konfigurationen zu akzeptieren, doch bei der Bildung von Mittelwerten diese so zu wichten, dass der richtige Ensemblemittelwert erhalten wird. Dieses Verfahren wird auch als *non-Boltzmann-sampling* bezeichnet, da keines der thermodynamischen Ensembles generiert wird. Ensemblemittelwerte werden nach dem Monte Carlo-Verfahren durch Gleichung (VII.14) erhalten. Allgemein gilt

$$\begin{aligned} \langle A \rangle_{Ens} &= \frac{\int d\{\bar{r}\} dN dV A(\{\bar{r}\}, V, N) f_{Ens}(\{\bar{r}\}, V, N)}{\int d\{\bar{r}\} dN dV f_{Ens}(\{\bar{r}\}, V, N)} & (VII.83) \\ &= \left\langle \frac{A(\{\bar{r}\}, V, N) f_{Ens}(\{\bar{r}\}, V, N)}{f_{MC}(\{\bar{r}\}, V, N)} \right\rangle_{MC} \end{aligned}$$

wobei $f_{MC}(\{\bar{r}\}, V, N)$ die Verteilung der durch einen bestimmten Monte Carlo-Algorithmus erzeugten Konfigurationen beschreibt. Bisher wurde bei den Algorithmen immer darauf geachtet, dass $f_{MC} = f_{Ens}$ gilt. D.h., der Algorithmus erzeugt direkt Konfigurationen mit der Verteilung des entsprechenden thermodynamischen Ensembles. Diese Verfahrensweise ist nicht notwendig. Der Monte Carlo-Algorithmus kann auch eine beliebige Verteilung

$$f_{MC}(\{\bar{r}\}, V, N) = \omega(\{\bar{r}\}, V, N) f_{Ens}(\{\bar{r}\}, V, N) \quad (VII.84)$$

erzeugen. $\omega(\{\bar{r}\}, V, N)$ bezeichnet hier eine frei wählbare Wichtungsfunktion (bisher hatten wir immer $\omega(\{\bar{r}\}, V, N) = \text{Konstante}$ gewählt). Bei der Mittelwertbildung muss die Wichtungsfunktion berücksichtigt werden. Durch Einsetzen von $f_{Ens} = \omega^{-1} f_{MC}$ in Gleichung (VII.83) erhält man

$$\langle A \rangle_{Ens} = \frac{\int d\{\bar{r}\} dV dN A \omega^{-1} f_{MC}}{\int d\{\bar{r}\} dV dN \omega^{-1} f_{MC}} = \frac{\langle A \omega^{-1} \rangle_{MC}}{\langle \omega^{-1} \rangle_{MC}} \quad (VII.85)$$

Die Wichtungsfunktion ω muss bei diesem Verfahren nicht absolut bekannt sein. Entscheidend ist wieder der Quotient ω_n / ω_m , wobei m und n zwei Konfigurationen bezeichnen.

Das *umbrella sampling* [2,1] z.B. verwendet die Variante der Wichtung von Konfigurationen.

Beide Varianten (die Korrektur des Akzeptanzkriteriums oder die Wichtung der Konfiguration) sind ineinander überföhrbar. Verwendet man die unsymmetrische Matrix aus Gleichung (VII.79), jedoch das unkorrigierte Akzeptanzkriterium

$$\beta_{mn} = \min \left(1, \exp \left[- \frac{U(\{\vec{r}\}_n) - U(\{\vec{r}\}_m)}{k_B T} \right] \right) \geq \xi \quad (\text{VII.86})$$

so gilt für die Wichtungsfunktion

$$\frac{\omega_m}{\omega_n} = \frac{h[U(\{\vec{r}\}_n)]}{h[U(\{\vec{r}\}_m)]} \quad (\text{VII.87})$$

Man beachte hier die "Vertauschung" der Indizes m und n bei beiden Quotienten!

VII.j.i) Preferential Sampling

Bisher haben wir bei der Auswahl des zu bewegendes Atoms bzw. Moleküls alle mit der gleichen Wahrscheinlichkeit ausgesucht. Dies garantierte eine symmetrische Matrix α . Es ist aber möglich, bei der Erzeugung neuer Konfigurationen einen nicht symmetrischen Algorithmus zu verwenden, und das Akzeptanzkriterium (bzw. β) so zu korrigieren, dass die erzeugte Verteilung wieder stimmt. Das *preferential sampling* [17] ist eine Monte Carlo-Variante, in der nicht alle Atome bzw. Moleküle gleich behandelt werden.

Ist man z.B. an der Solvathölle um ein gelöstes Molekül interessiert, so ist es nicht notwendig, die genaue Struktur der Lösungsmittelmoleküle, die sich nicht in der Nähe des Solvats befinden, zu analysieren. Deshalb sollte bei der Wahl des Moleküls, das bewegt werden soll, eher eines aus einem Bereich um das Solvat ausgesucht werden, z.B. nach folgendem Algorithmus:

1. Wähle irgendein Molekül zufällig und mit gleicher Wahrscheinlichkeit aus.

2. Befindet es sich innerhalb des gewünschten Bereichs (definiert z.B. durch einen Abschneideradius), dann bewege ⁶ es.
3. Liegt es außerhalb des Bereiches, dann akzeptiere das Molekül nur mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit p . D.h., erzeuge eine gleichverteilte Zufallszahl ξ zwischen 0 und 1, und bewege das Molekül falls $p > \xi$.

Bei diesem Verfahren muss nun das Metropolis-Kriterium für die Fälle korrigiert werden, in denen ein Molekül aus dem definierten Bereich herausbewegt (innerhalb (*in*) \rightarrow außerhalb (*au*)) oder hineinbewegt (außerhalb \rightarrow innerhalb) wird. Die Akzeptanzkriterien eines Monte Carlo-Schrittes lauten dann für die einzelnen Fälle

$$\min\left(1, \exp\left[-\frac{\Delta U}{k_B T}\right]\right) \quad \text{innerhalb} \rightarrow \text{innerhalb} \quad (\text{VII.88})$$

$$\min\left(1, \exp\left[-\frac{\Delta U}{k_B T}\right]\right) \quad \text{außerhalb} \rightarrow \text{außerhalb} \quad (\text{VII.89})$$

$$\min\left(1, \frac{p}{1 - \frac{1-p}{\hat{N}}} \exp\left[-\frac{\Delta U}{k_B T}\right]\right) \quad \text{innerhalb} \rightarrow \text{außerhalb} \quad (\text{VII.90})$$

$$\min\left(1, \frac{1}{p\left(1 + \frac{1-p}{\hat{N}}\right)} \exp\left[-\frac{\Delta U}{k_B T}\right]\right) \quad \text{außerhalb} \rightarrow \text{innerhalb} \quad (\text{VII.91})$$

mit $\hat{N} = pN + (1-p)N_{in} = pN_{au} + N_{in}$. N_{in} ist die Anzahl der Moleküle innerhalb des Bereiches um das Solvatmolekül bezogen auf die alte Konfiguration. N_{au} ist analog definiert.

Um die Kriterien (VII.90) und (VII.91) zu verstehen, berechnen wir zunächst die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmtes Molekül aus dem Innenbereich *in* ausgewählt und bewegt wird. Diese ist

⁶ ...bewege es... schließt hier das MC-Akzeptanzkriterium noch nicht mit ein. D.h., das Kriterium muss noch abgeprüft werden!

$$\begin{aligned}
 \underbrace{p_{in}}_{\substack{\text{Wahrscheinlichkeit} \\ \text{das ein bestimmtes} \\ \text{innen-Molekül} \\ \text{bewegt wird}}} &= \underbrace{\frac{1}{N}}_{(*) : \text{ein bestimmtes innen-Molekül wird ausgewählt}} + \underbrace{\frac{N_{au}}{N}(1-p)}_{\substack{\text{irgendein} \\ \text{außen-Molekül} \\ \text{wird ausgewählt} \\ \text{und abgelehnt}}} \underbrace{\frac{1}{N}}_{(*)} + \underbrace{\left(\frac{N_{au}}{N}(1-p)\right)^2}_{\substack{\text{2mal wird irgendein} \\ \text{außen-Molekül} \\ \text{ausgewählt} \\ \text{und abgelehnt}}} \underbrace{\frac{1}{N}}_{(*)} + \dots \\
 &= \frac{1}{N} \frac{1}{1 - \frac{N_{au}}{N}(1-p)} = \frac{1}{N - N_{au} + pN_{au}} = \frac{1}{pN_{au} + N_{in}} = \frac{1}{\hat{N}}
 \end{aligned}$$

Entsprechend ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein bestimmtes Molekül aus dem Außenbereich au ausgewählt und bewegt wird gegeben durch

$$\begin{aligned}
 \underbrace{p_{au}}_{\substack{\text{Wahrscheinlichkeit} \\ \text{das ein bestimmtes} \\ \text{außen-Molekül} \\ \text{bewegt wird}}} &= \underbrace{\frac{1}{N}p}_{(*) : \text{ein bestimmtes außen-Molekül wird ausgewählt und bewegt}} + \underbrace{\frac{N_{au}}{N}(1-p)}_{\substack{\text{irgendein} \\ \text{außen-Molekül} \\ \text{wird ausgewählt} \\ \text{und abgelehnt}}} \underbrace{\frac{1}{N}p}_{(*)} + \underbrace{\left(\frac{N_{au}}{N}(1-p)\right)^2}_{\substack{\text{2mal wird irgendein} \\ \text{außen-Molekül} \\ \text{ausgewählt} \\ \text{und abgelehnt}}} \underbrace{\frac{1}{N}p}_{(*)} + \dots \\
 &= \frac{p}{N} \frac{1}{1 - \frac{N_{au}}{N}(1-p)} = \frac{p}{N - N_{au} + pN_{au}} = \frac{p}{pN_{au} + N_{in}} = \frac{p}{\hat{N}}
 \end{aligned}$$

Jetzt betrachten wir die (a priori) Wahrscheinlichkeiten für die Bewegung eines bestimmten Moleküls in in nach außen und (des gleichen Moleküls) wieder zurück:

$$\text{innen} \xrightarrow{\alpha_{in \rightarrow au} = \frac{1}{\hat{N}}} \text{außen} \xrightarrow{\alpha_{au \rightarrow in} = \frac{p}{\hat{N}^{(+1)}}} \text{innen}$$

Der Index (+1) bedeutet, dass bei der Berechnung von p_{au} ein zusätzliches außen-Molekül berücksichtigt werden muss (es gilt: $\hat{N}^{(+1)} = p(N_{au} + 1) + (N_{in} - 1) = \hat{N}(1 - \frac{1-p}{\hat{N}})$). Der Quotient $\alpha_{au \rightarrow in} / \alpha_{in \rightarrow au}$ ist der entsprechende Korrekturfaktor in (VII.90).

Umgekehrt gilt

$$\text{außen} \xrightarrow{\alpha_{au \rightarrow in} = \frac{p}{\hat{N}}} \text{innen} \xrightarrow{\alpha_{in \rightarrow au} = \frac{1}{\hat{N}^{(-1)}}} \text{außen}$$

(es gilt: $\hat{N}^{(-1)} = p(N_{au} - 1) + (N_{in} + 1) = \hat{N}(1 + \frac{1-p}{\hat{N}})$). Wiederum ist der Quotient $\alpha_{in \rightarrow au} / \alpha_{au \rightarrow in}$ der entsprechende Korrekturfaktor in (VII.91).

VII.j.ii) Force-Bias-Monte Carlo

Die Idee der *force-bias*-Methode besteht darin, ein Molekül bevorzugt in die Richtung der Kräfte, die es erfährt, zu bewegen. Ein Akzeptanzkriterium für atomare Systeme lautet [18]

$$\beta_{mn} = \min \left(1, \exp \left[- \frac{U(\{\vec{r}\}_n) - U(\{\vec{r}\}_m) + \lambda (\vec{r}_i^n - \vec{r}_i^m) (\vec{f}_i^m + \vec{f}_i^n)}{k_B T} \right] \frac{C_m}{C_n} \right) \quad (\text{VII.92})$$

Die Vektoren \vec{r}_i^m und \vec{r}_i^n bzw. \vec{f}_i^m und \vec{f}_i^n bezeichnen die Position des Atoms i bzw. die Kräfte auf das Atom i , das bewegt wurde. C_m und C_n sind Normierungskonstanten:

$$C_m = \frac{8(k_B T)^3}{\lambda^3 f_{ix}^m f_{iy}^m f_{iz}^m} \sinh \left(\frac{\lambda \delta r_{\max}}{k_B T} f_{ix}^m \right) \sinh \left(\frac{\lambda \delta r_{\max}}{k_B T} f_{iy}^m \right) \sinh \left(\frac{\lambda \delta r_{\max}}{k_B T} f_{iz}^m \right) \quad (\text{VII.93})$$

f_{ix}^m , f_{iy}^m und f_{iz}^m bezeichnen die drei Komponenten von \vec{f}_i^m , und δr_{\max} ist wieder die maximale Verschiebung in die drei Raumrichtungen. Die Definition von C_n ist analog. Der Parameter λ besitzt einen Wert zwischen 0 und 1. Er regelt den Anteil der Kraftberücksichtigung bei jedem Versuch ($\lambda = 0$ ergibt den schon bekannten Algorithmus ohne *bias*). Die Parameter λ und δr_{\max} müssen wieder so optimiert werden, dass die Effizienz der Monte Carlo-Schritte am höchsten ist.

Jedoch ist, wenn schon die Kräfte berechnet werden, die Moleküldynamik hier vorzuziehen.

VII.j.iii) Virial-Bias-Monte Carlo

Analog zum *force-bias*-Algorithmus kann bei *NPT* Simulationen mit der Monte Carlo-Methode die Volumenänderung anhand des Virials gesteuert werden [19].

VII.j.iv) Cavity-Bias-Monte Carlo

Eine Variante, bei großkanonischen Simulationen die Akzeptanz der Einsetzen-Schritte zu erhöhen, ist das *cavity biased sampling* [20]. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Idee, vor dem Einsetzen eines neuen Atoms oder Moleküls erst einen entsprechenden freien

Hohlraum (*cavity*) zu suchen. Diese Monte Carlo-Variante ist daher auch eine Art *preferential sampling*.

Die Auswahlregel des Entfernen/Einsetzen-Versuchs muss wieder korrigiert werden.

Für das Entfernen gilt die Auswahlregel

$$\min\left(1, \exp\left[-\frac{U^{(neu)} - U^{(alt)}}{k_B T} + \ln \frac{N}{aV(p-1)}\right]\right) \geq \xi \quad (\text{VII.94})$$

($\xi \in [0,1]$) bzw. für das Einsetzen

$$\min\left(1, \exp\left[-\frac{U^{(neu)} - U^{(alt)}}{k_B T} + \ln \frac{aVp}{N+1}\right]\right) \geq \xi \quad (\text{VII.95})$$

wobei p die Wahrscheinlichkeit bezeichnet, einen bestimmten Hohlraum zu finden.

VII.j.v) Configurational-Bias-Monte Carlo

Die Ursprünge der *configurational-bias*-Monte Carlo-Methode gehen auf Arianna Rosenbluth und Marshall Rosenbluth zurück [21]. Eine Anwendung der Rosenbluth-Rosenbluth (*Rosenbluth-Rosenbluth-sampling*) ist die Erzeugung von Polymerkonfigurationen auf einem Gitter. Das Prinzip kann auch auf Kontinuumsmodelle übertragen werden und ist in Abbildung VII.6 skizziert. Ausgehend von einer Startkonfiguration wird das Modell sukzessive aufgebaut. Im Unterschied zum *Random-Walk*-Modell wird aber bei jedem Aufbauschnitt die potentielle Energie des Moleküls (intramolekulare sowie intermolekulare mit Atomen in seiner Umgebung) berücksichtigt. Die Konfiguration des Moleküls sei durch die Torsionswinkel $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{N-3}$ charakterisiert. Zur Vereinfachung soll hier angenommen werden, dass ϕ_i nur eine endliche Anzahl (k) von Winkeln annehmen kann (vgl. Abschnitt IX.b.ii), z.B. die Winkel für die *trans*- und die zwei *gauche*-Anordnungen ($k=3$).

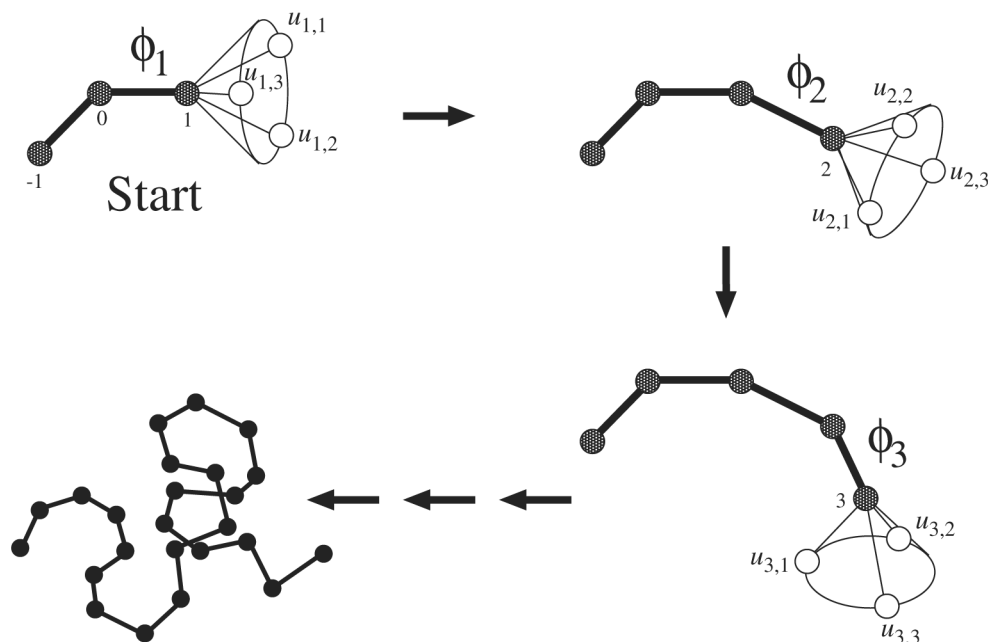


Abbildung VII.6: Kettenaufbauprinzip der *configurational-bias*-Monte Carlo-Methode.

Die potentielle Energie der Polymerkette sei eine Funktion der Torsionswinkel entlang der Kette und der Position der drei Startatome, d.h.,

$$U(\{\vec{r}\}) = U(\{\phi\}, \vec{r}_{-1}, \vec{r}_0, \vec{r}_1) \quad (\text{VII.96})$$

Das Rosenbluth-Rosenbluth-Schema für dieses Beispiel lautet:

1. Wahl eines Startpunktes $\vec{r}_{-1}, \vec{r}_0, \vec{r}_1$ mit der Wahrscheinlichkeit

$$p_1 = \frac{1}{\omega_1} e^{-u_1/k_B T} \quad (\text{VII.97})$$

mit der Definition $\omega_1 = k e^{-u_1/k_B T}$.

2. Wahl der Position des nächsten Atoms i aus k möglichen Torsionswinkeln mit der Wahrscheinlichkeit

$$p_i = \frac{1}{\omega_i} e^{-u_i/k_B T} \quad (\text{VII.98})$$

mit

$$\omega_i = \sum_{j=1}^k e^{-u_{i,j}/k_B T} \quad (\text{VII.99})$$

$u_{i,j}$ bezeichnet die Energien der insgesamt k möglichen Positionen j (Torsionswinkel) des Atoms i . u_i ist die Energie der ausgewählten Position. Soll beispielsweise die Kette in Richtung $j=2$ weiterwachsen, dann ist $u_i = u_{i,2}$. Man beachte, dass u_i und $u_{i,j}$ nur die Wechselwirkung des Atoms i mit den Atomen $i-1, i-2, \dots, 1, 0, -1$ und mit der Umgebung enthalten. ω_i^{-1} ist hier zunächst lediglich eine Normierungskonstante. Die gesamte Energie des Polymers (intra- und intermolekulare Wechselwirkungen) ist

$$U(\{\phi\}, \vec{r}_{-1}, \vec{r}_0, \vec{r}_1) = \sum_{i=1}^N u_i \quad (\text{VII.100})$$

Dieser Algorithmus erzeugt keine Polymerkonfigurationen gemäß einer Boltzmann-Verteilung der Gesamtenergie. Die Wahrscheinlichkeit, nach dem oben genannten Schema eine bestimmte Konfiguration zu erzeugen, ist gegeben durch

$$f_{RR}(\{\vec{r}\}) = \prod_{i=1}^N p_i = \prod_{i=1}^N \frac{e^{-u_i/k_B T}}{\omega_i} = \frac{e^{-U/k_B T}}{\prod_{i=1}^N \omega_i} \quad (\text{VII.101})$$

Bei der Berechnung von Mittelwerten anhand der mit dem Rosenbluth-Rosenbluth-Schema erzeugten Konfiguration müssen die einzelnen Konfigurationen nach Gleichung (VII.85) gewichtet werden. Die Wichtungsfunktion $\omega(\{\vec{r}\})$ erhält man mit

$$\omega(\{\vec{r}\})^{-1} = \frac{f(\{\vec{r}\})}{f_{RR}(\{\vec{r}\})} = \frac{Q^{-1} e^{-U(\{\vec{r}\})/k_B T}}{e^{-U(\{\vec{r}\})/k_B T}} \prod_{i=1}^N \omega_i = \frac{1}{Q} \prod_{i=1}^N \omega_i \quad (\text{VII.102})$$

Man definiert den Rosenbluth-Faktor

$$W(\{\vec{r}\}) = \prod_{i=1}^N \frac{\omega_i}{k} \quad (\text{VII.103})$$

und erhält

$$\omega(\{\vec{r}\})^{-1} = \frac{k^N}{Q} W(\{\vec{r}\}) \quad (\text{VII.104})$$

für die Wichtungsfunktion. Eingesetzt in Gleichung (VII.85) ergibt dies einen Ausdruck, der die Konstante k^N / Q nicht mehr enthält:

$$\langle A \rangle = \frac{\langle A(\{\vec{r}\})W(\{\vec{r}\}) \rangle_{RR}}{\langle W(\{\vec{r}\}) \rangle_{RR}} \quad (\text{VII.105})$$

Das Rosenbluth-Rosenbluth-Schema ist in unterschiedlichen Monte Carlo-Algorithmen einsetzbar. Zum einen können Konfigurationen einer Einzelkette erzeugt werden. Ein weiteres Einsatzgebiet ist der Einsetzen/Entfernen-Schritt bei großkanonischer Monte Carlo-Simulationen großer Moleküle [4]. Die Methode ist im wesentlichen auf kurze Ketten beschränkt [22]. Bei sehr langen Kettenmolekülen ist der erhaltene Rosenbluth-Faktor für viele Konfigurationen sehr klein, und der erhaltene Mittelwert unbrauchbar. Dies liegt daran, dass die Kette in eine Sackgasse wachsen kann, in der alle Energien u_i eines weiteren möglichen Wachstumsschrittes sehr große Werte annehmen (siehe Gleichungen (VII.99) und (VII.103)).

Eine Lösung dieses Problems [4] liegt darin, nicht die Wichtungsvariante (*non-Boltzmann-sampling*) zu wählen. Im folgenden Algorithmus werden nach dem Rosenbluth-Schema Konfigurationen erzeugt, diese aber nach einem geeigneten Akzeptanzkriterium ausgewählt und somit die korrekte Boltzmannverteilung erhalten.

1. Erzeuge eine neue Konfiguration nach dem R-R-Schema und berechne ihren Rosenbluth-Faktor $W^{(neu)}$.
2. Berechne den Rosenbluth-Faktor der alten Konfiguration $W^{(alt)}$ durch "Nachverfolgen" der alten Konfiguration.
3. Akzeptiere die neue Konfiguration, wenn

$$\min \left[1, \frac{W^{(neu)}}{W^{(alt)}} \right] \geq \xi \quad (\text{VII.106})$$

Wird diese nicht akzeptiert, die alte Konfiguration nochmals abspeichern. Fange wieder bei 1. an.

Es kann jetzt ohne Wichtung über die erhaltenen Konfigurationen gemittelt werden. Es ist auch möglich, nicht die gesamte Kette jedesmal neu zu erzeugen, sondern nur einen Teil der Kette neu nachwachsen zu lassen.

Auch bei der Widom-Methode zur Bestimmung des chemischen Potentials (vgl. Abschnitt XI.a) kann der *configurational-bias*-Algorithmus angewandt werden (besonders geeignet für Systeme aus kettenartigen Molekülen). Ein Testmolekül wird dabei nach der Rosenbluth-Rosenbluth-Methode innerhalb des Systems aufgebaut und der Rosenbluth-Faktor W ermittelt. Hierbei beinhalten $u_{i,j}$ die Wechselwirkung des Testmoleküls mit sich selbst und mit den Molekülen im System. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis genügend Testmolekül- sowie Systemkonfigurationen durchmustert wurden, um einen mittleren Rosenbluth-Faktor $\langle W \rangle$ bestimmen zu können. Es besteht dann folgender Zusammenhang zwischen dem Exzeß-Anteil des chemischen Potentials und dem mittleren Rosenbluth-Faktor [4]

7

$$\mu_{ex} = -k_B T \ln \langle W \rangle \quad (\text{VII.107})$$

VII.k) Monte Carlo-Methoden bei Makromolekülen

Bei der Simulation von großen Molekülen werden oft atomare Details vernachlässigt (*coarse grained*-Modelle). Ein erster Schritt ist die Verwendung des *united atom*-Modells, wobei meistens auf die explizite Behandlung der Wasserstoffatome verzichtet wird. Nächste Stufe ist, bei der Simulation von Polymeren ganze Atomgruppen, z.B. einzelne oder mehrere Monomere, in einem einzigen Wechselwirkungszentrum zusammenzufassen. Zwischen den Zentren wird ein "Bindungspotential" definiert, welches das Verhalten mehrerer realer Bindungen wiedergeben soll. Sehr verbreitet ist das (kontinuierliche) *finite expansible non-linear elast* (FENE)-Potential >>>Ref<<<. Die Anwendung von Monte Carlo-Methoden für kontinuierliche Potentiale ist um so aufwendiger, je größer die Moleküle sind [4,6]. Weiterhin sind lineare Moleküle wie n -Alkane einfacher zu behandeln als stark verzweigte Moleküle. Es stellt sich daher die Frage, wieso sich die Monte Carlo-Methode trotzdem behaupten kann.

⁷ Auf dem Hintergrund von Abschnitt XI.a ist dies relativ leicht einsichtig. Der Rosenbluth-Faktor beschreibt gerade den Extraanteil der Zustandssumme, der alle möglichen Konformationen des Testpolymers umfaßt.

Auf den ersten Blick ist die Molekulardynamik bei der Simulation komplexer Moleküle der Monte Carlo-Methode überlegen. Die Molekulardynamik ist für viele Systeme (besonders auch bei hoher Dichte) allgemein einsetzbar. Die wirkliche Begrenzung dieser Methode liegt darin, dass innerhalb eines Systems mit sehr unterschiedlichen Relaxationsprozessen die höchste Frequenz den Integrationszeitschritt bestimmt. Die allgemeine Einsetzbarkeit für unterschiedliche Systeme und die Einfachheit des Molekulardynamikalgorithmus täuschen auch darüber hinweg, dass es eine relativ unflexible Methode ist. Ein für ein bestimmtes Problem optimierter Monte Carlo-Algorithmus kann wesentlich effizienter sein, da die Erzeugung einer neuen Konfiguration auf "unphysikalischen Wegen" erfolgen kann. Es können neue Konfigurationen erzeugt werden, für die eine Molekulardynamiksimulation viele Zeitschritte benötigt. Die Monte Carlo-Methode erlaubt demnach "Zeitsprünge", welche zu einer schnelleren Relaxation des Systems führen können.

Besonders die bei großen Molekülen auftretenden langsamen Konformations- bzw. Konfigurationsänderungen können in einem Monte Carlo-Schritt erzeugt werden. Das Prinzip solcher speziell zugeschnittener Schritte ist in Abbildung VII.7 (rechte Seite) zusammengefasst. Für kettenartige Moleküle ohne Verzweigungen ist eine Kombination von speziellen Konfigurationsveränderungen wie Reptation, *configurational bias*, und *endbridge* der reinen Molekulardynamik überlegen [23]. Für stark verzweigte Moleküle jedoch können diese Algorithmen nur begrenzt eingesetzt werden. Einen guten Überblick über diese spezielle Monte Carlo-Algorithmen findet man in [6].

Breite Anwendung finden Monte Carlo-Methoden bei diskreten Potentialen oder diskreten Konfigurationskoordinaten (Gittermodelle). Gittermodelle spielen eine große Rolle bei der statistischen Beschreibung von Polymeren, da viele unterschiedliche Konfigurationen des Polymers mit wenig Rechenaufwand (*integer*-Arithmetik) analysiert werden können. In diesem Zusammenhang sei auf die zahlreichen Arbeiten von Binder und Mitarbeitern hingewiesen [24].

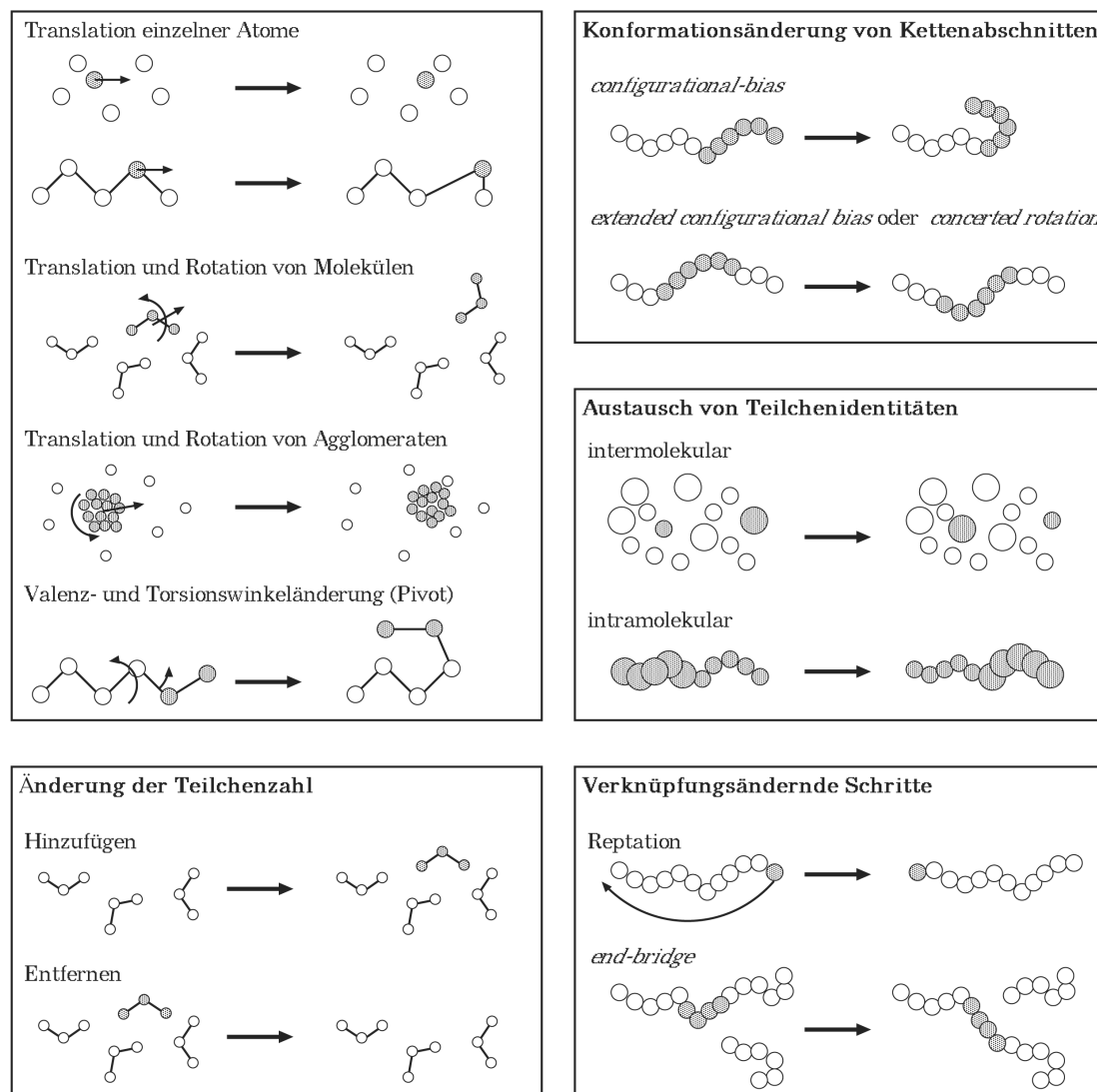


Abbildung VII.7: Prinzip einiger Monte Carlo-Schritte zur Erzeugung neuer Konfigurationen bzw. Konformationen. Zu den elementaren Schritten zählen die Translation (einzelner Atome, Moleküle oder ganzer Aggregate) und die Rotation (von Molekülen bzw. Aggregaten). Mit Hilfe des Pivot-Algorithmus [12,13] können Valenz- und Torsionswinkel verändert werden. Die *configurational bias*-Methode erlaubt Konformationsänderungen ganzer Kettenabschnitte, die mindestens ein Kettenende beinhalten. Varianten, wie der *extended configuration bias*-Algorithmus [25,26] oder der *concerted rotation*-Algorithmus [27], führen zu Konformationsänderungen von Abschnitten innerhalb der Kette. Ebenfalls erlaubt ist das Vertauschen von Teilchenidentitäten. Die Anzahl der Atome bzw. Moleküle kann durch Hinzufügen oder Entfernen von Teilchen variiert werden (Simulation des großkanonischen Ensembles). Spezielle Verfahren brechen ausgewählte Bindungen auf und knüpfen neue. Eines dieser Verfahren imitiert beispielsweise die Reptationsbewegung von kettenartigen Polymeren. Variation der Verknüpfung kann auch intermolekular erfolgen, beispielsweise nach dem *end-bridge*-Verfahren aus [28],

welches den *concerted rotation* -Algorithmus zum Aufbau einer neuen Verbindung mit einem Nachbarmolekül einsetzt.

VII.I) Umbrella Sampling

Das *umbrella sampling* ist ein Verfahren, das Konfigurationen erzeugt, die nicht gemäß der Verteilungsfunktion f_{Ens} eines der thermodynamischen Ensembles verteilt sind (*non-Boltzmann-sampling*, Abschnitt VII.j). Bei dieser Monte Carlo-Variante wird anhand einer geschickten Wahl der Wichtungsfunktion $\omega(\{\vec{r}\})$ die Effizienz der Monte Carlo-Integration verbessert.

Als Beispiel betrachten wir die Berechnung der Differenz der freien Energie, $F_2 - F_1$, zweier Substanzen, bei denen sich die Moleküle z.B. nur in ihren Lennard-Jones-Parametern unterscheiden. $U_1(\{\vec{r}\})$ beschreibt die potentielle Energie eines Systems von N Molekülen innerhalb eines Volumens V der Substanz "1". $U_2(\{\vec{r}\})$ sei die potentielle Energie für dieselbe Anzahl von Molekülen der Substanz "2" innerhalb eines gleichgroßen Volumens.

Die Differenz der freien Energie kann durch Monte Carlo-Integration berechnet werden und ist dann gegeben durch

$$F_2 - F_1 = -k_B T \ln \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right) = -k_B T \ln \left[\left\langle \exp \left(-\frac{\Delta U(\{\vec{r}\})}{k_B T} \right) \right\rangle_1 \right] \quad (\text{VII.108})$$

mit $\Delta U(\{\vec{r}\}) = U_2(\{\vec{r}\}) - U_1(\{\vec{r}\})$ (siehe Abschnitt XI.b). Weiterhin ist mit $\langle \rangle_1$ gemeint, dass hier über Konfigurationen gemittelt wird, die durch Erzeugung eines NVT -Ensembles der Substanz "1" gewonnen wurden, d.h., sie sind entsprechend $f(\{\vec{r}\}) = \exp[-U_1(\{\vec{r}\})/k_B T]$ verteilt. Ist jedoch die Differenz $\Delta U(\{\vec{r}\})$ für die erzeugten Konfigurationen sehr groß, so ist die Mittelwertberechnung in Gleichung (VII.108) ungenau, da nur Konfigurationen, für die $\Delta U(\{\vec{r}\})$ klein sind, bedeutend zum Mittelwert beitragen. Besser ist es, bei der Generierung des Ensembles eine Wichtungsfunktion $\omega(\Delta U)$ zu verwenden, und den Mittelwert nach Gleichung (VII.85) zu berechnen. Die Wichtungsfunktion muss so gewählt sein, dass Konfigurationen mit kleinen $\Delta U(\{\vec{r}\})$ bevorzugt werden.

Die Schwierigkeit der Methode liegt in der günstigen Wahl der Wichtungsfunktion [29-31], die vom betrachteten Problem abhängt. Lee *et al.* [32] schlagen z.B. folgende Wichtungsfunktion vor

$$\omega(\Delta U(\{\vec{r}\})) = \exp[-\Delta U(\{\vec{r}\}) / 2] \quad (\text{VII.109})$$

VII.m) Lokale großkanonische Monte Carlo

Papadopoulou *et al.* [33] entwickelten eine Variante des großkanonischen Monte Carlo-Algorithmus, die den Einsetzen/Entfernen-Schritt nicht gleichmäßig im gesamten Simulationsvolumen V ("global") durchführt, sondern innerhalb eines festgelegten Kontrollvolumens $V_c < V$ ("lokal"). Das Akzeptanzkriterium für das Einsetzen innerhalb des Kontrollvolumens lautet dann

$$\min\left(1, \exp\left[-\frac{U^{(neu)} - U^{(alt)}}{k_B T}\right] + \ln \frac{aV_c}{N_c + 1}\right) \geq \xi \quad (\text{VII.110})$$

($\xi \in [0,1]$), wobei N_c die Anzahl der Teilchen innerhalb des Kontrollvolumens V_c bezeichnet. Ein Molekül aus dem Kontrollvolumen wird entfernt, wenn

$$\min\left(1, \exp\left[-\frac{U^{(neu)} - U^{(alt)}}{k_B T}\right] + \ln \frac{N_c}{aV_c}\right) \geq \xi \quad (\text{VII.111})$$

Die Bewegung der Teilchen erfolgt nach Gleichung (VII.74) innerhalb des gesamten Simulationsvolumens.

Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit, die Aktivität, bzw. das chemische Potential nur lokal innerhalb V_c zu kontrollieren. Ein Gleichgewicht mit dem Restvolumen $V_r = V - V_c$ ist nur durch Diffusion möglich. Auf diese Weise können Systeme, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, simuliert werden (z.B. durch Einführung von zwei Kontrollvolumina mit unterschiedlichen chemischen Potentialen).

VII.n) Das erweiterte (groß)kanonische Ensemble

Obwohl Techniken entwickelt wurden, um die Akzeptanzrate beim Einsetzen eines Teilchens zu erhöhen, bleibt die Simulation von dichten oder komplexen Systemen im großkanonischen Ensemble ein schwieriges Unterfangen. Die in Abschnitt VII.j.v diskutierte *configurational bias* -Monte Carlo-Technik erhöht zwar die Akzeptanzrate beim Einsetzen eines

Teilchens erheblich, jedoch ist die Simulation großer Moleküle in dichten Systemen auch damit sehr ineffizient. Der *configurational bias*-Algorithmus sieht ein Einfrieren der Konfiguration innerhalb der Simulationsschachtel während des Einsetzens eines Moleküls vor, d.h. die eigentliche Simulation wird gestoppt, und ein weiteres Molekül wird segmentweise eingesetzt oder entfernt. Man kann sich leicht vorstellen, dass es in dichten Systemen sehr schwer oder sogar unmöglich sein kann, ein großes Molekül einzusetzen, wenn dem Molekül nicht der benötigte Raum zur Verfügung steht.

Um das chemische Potential von Makromolekülen mittels Monte Carlo-Simulationen zu berechnen, haben Escobedo und de Pablo eine Variante des von Lyubartsev *et al.* [34] vorgeschlagenen "erweiterten" kanonischen Ensembles (engl.: *expanded canonical ensemble*) eingeführt [25]. Das von Escobedo und de Pablo eingesetzte Ensemble, mit der Abkürzung EVALENCH bezeichnet (*Expanded Variable-LENgth CHain*), besteht aus N vollständigen Molekülen und einem, welches nur teilweise mit den Molekülen in der Simulationsschachtel wechselwirkt. Dieses Molekül wird Stück für Stück in die Simulationsbox eingesetzt oder entfernt. Es kann sich nun, da die Simulation während eines Einsetzvorganges von einzelnen Segmenten fortgeführt wird, selbst den benötigten Raum schaffen. Das Molekül kann sozusagen Teile, d.h. Atome oder Segmente, in Potentialmulden vorausschicken, die dann durch Wechselwirkung mit den anderen Molekülen diese verdrängen und so Platz für die folgenden Segmente schaffen, wie in Abbildung VII.8 veranschaulicht ist.

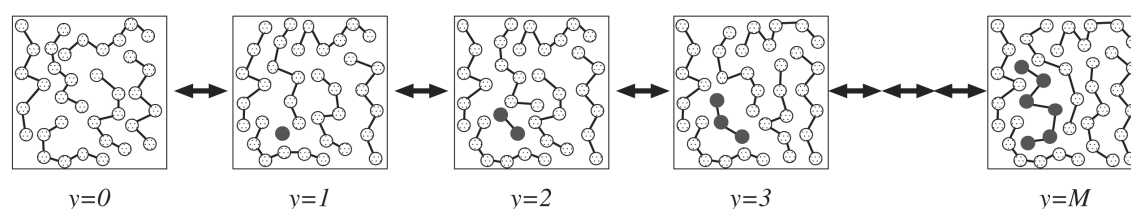


Abbildung VII.8: Veranschaulichung des erweiterten Ensembles. Ein neues Molekül wird segmentweise in die Simulationsschachtel eingesetzt oder entfernt. Zwischen einem Einsetzen- oder Entfernen-Schritt eines Segments werden alle Moleküle sowie das schon teilweise in der Simulationsschachtel eingesetzte neue Molekül bewegt. Der Parameter y bestimmt, inwieweit das Molekül in der Simulationsschachtel eingesetzt ist. Ist $y=M$, dann ist das Molekül vollständig innerhalb der Simulationsschachtel. Dagegen bedeutet $y=0$, dass das Molekül vollständig entkoppelt ist.

Die Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte Konfiguration des Systems im erweiterten kanonischen Ensemble anzutreffen, wird durch die Proportionalität

$$f_{EC}(\{\bar{r}\}, y) \propto \exp\left[-\frac{U(\{\bar{r}\}, y)}{k_B T}\right] \exp[w(y)] \quad (\text{VII.112})$$

definiert, wobei $U(\{\bar{r}\}, y)$ die potentielle Energie des Systems von N ganzen Molekülen und einem weiteren Molekül im Zustand y bezeichnet. Die Funktion $w(y)$ ist eine Wichtungsfunktion, die so gewählt wird, dass alle Zustände y mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auftreten [23] (vgl. unten).

Zusätzlich zu den Bewegungsschritten wird eine Konfigurationsänderung des Systems durch einen Übergang zwischen zwei benachbarten y -Zuständen erzeugt ($y \rightarrow x = y \pm 1$). Das Akzeptanzkriterium lautet für einen solchen Versuch

$$\min\left(1, \frac{\exp[w(x)]}{\exp[w(y)]} \exp\left[-\frac{U(\{\bar{r}\}, x) - U(\{\bar{r}\}, y)}{k_B T}\right]\right) \geq \xi \quad (\text{VII.113})$$

$U(\{\bar{r}\}, x) - U(\{\bar{r}\}, y)$ ist die Energiedifferenz, welche durch das Einsetzen oder Entfernen eines Segmentes verursacht wird.

Die Position eines neuen Segments (im Falle $y \rightarrow x = y + 1$) wird zufällig ermittelt. Um die Akzeptanzrate des Einsetzens eines neuen Segments in sehr dichten Systemen zu erhöhen, kann die Position jedes neuen Segments i aus einer Menge von k Möglichkeiten wieder nach dem *configurational bias*-Verfahren ausgewählt werden. Man beachte, dass unter den k Möglichkeiten ein Wachstum an beiden Kettenenden (oder bei verzweigten Molekülen an allen Enden) enthalten sein kann. Das Akzeptanzkriterium lautet bei der *configurational bias*- Variante

$$\begin{aligned} \min\left(1, \frac{\exp[w(x)]}{\exp[w(y)]} W_y\right) &\geq \xi \text{ f r } x > y \\ \min\left(1, \frac{\exp[w(x)]}{\exp[w(y)]} \frac{1}{W_x}\right) &\geq \xi \text{ f r } x < y \end{aligned} \quad (\text{VII.114})$$

wobei W_i ($i = x$ oder y) einer Art Rosenbluth-Faktor für den Vorgang des Hinzufügens eines Segments zu einer Kette mit i Segmenten entspricht, d.h.,

$$W_i = \frac{\omega_i}{k} \quad \text{mit} \quad \omega_i = \sum_{j=1}^k e^{-u_{i,j}/k_B T} \quad (\text{VII.115})$$

Der Rosenbluth-Faktor muss auch beim Entfernen eines Segmentes ($x < y$) berechnet werden. In diesem Fall wird der Rosenbluth-Faktor des (hypothetischen) umgekehrten Vorgangs berechnet. Bemerkung: Setzt man $k=1$, so erhält man, zwar nicht direkt erkennbar, wieder das Akzeptanzkriterium in Gleichung (VII.113).

Die Definition der Wichtungsfunktion $w(y)$ geht von der Bedingung aus, dass die mittlere Wahrscheinlichkeiten zweier Zustände x und y gleich sein sollen:

$$\langle p_x \rangle = \langle p_y \rangle \quad (\text{VII.116})$$

Die mittlere Wahrscheinlichkeit eines Zustands y ist gegeben durch

$$\langle p(y) \rangle = \frac{1}{\Omega} Q_y \exp[w(y)] \quad (\text{VII.117})$$

wobei $Q_y = \int d\{\vec{r}\} \exp[-U(\{\vec{r}\}, y)/k_B T]$ die Zustandsumme aller Zustände des Systems mit einem bestimmten y bezeichnet. Ω ist die gesamte Zustandsfunktion des erweiterten Ensembles definiert durch

$$\Omega = \sum_{y=0}^M Q_y \exp[w(y)] \quad (\text{VII.118})$$

Aus den Gleichung (VII.117) und (VII.116) erhält man

$$\frac{Q_y}{Q_x} = \exp[w(x) - w(y)] \quad (\text{VII.119})$$

oder

$$\frac{1}{k_B T} (\mu_{y,ex} - \mu_{x,ex}) = -\ln\left(\frac{Q_y}{Q_x}\right) = w(y) - w(x) \quad (\text{VII.120})$$

$\mu_{y,ex}$ bzw. $\mu_{x,ex}$ bezeichnen den Exzessanteil des chemischen Potentials (vgl. Abschnitt XI.a) eines Moleküls im Zustand y bzw. x . Weiterhin folgt aus Gleichung (VII.120)

$$w = \frac{\mu_{y,ex}}{k_B T} + c \quad (\text{VII.121})$$

wobei die Konstante c vernachlässigt werden kann, da sie im Akzeptanzkriterium in Gleichung (VII.113) weggekürzt werden kann.

Escobedo *et al.* schlagen für Systeme aus Homopolymeren die Näherung

$$w(y) \approx \left(\frac{y}{M} \right) \frac{\mu_{M,ex}}{k_B T} \quad (\text{VII.122})$$

vor, wobei (y/M) dem schon im System eingesetzten Anteil am gesamten Molekül entspricht, und $\mu_{M,ex}$ das chemische Exzesspotential des gesamten Moleküls bezeichnet.

Das Konzept des erweiterten kanonischen Ensembles [25] kann auf die Simulation des großkanonischen und des Gibbs-Ensembles übertragen werden [35]. Weiterhin kann die Effizienz des Algorithmus gesteigert werden, indem man die *configurational bias*-Methode verwendet, um beispielsweise auch mehrere Segmente gleichzeitig einzusetzen oder zu entfernen [35].

VII.o) Die Gibbs-Ensemble-Monte Carlo

Gibbs-Ensemble-Monte Carlo (GEMC) [36,37] ist nützlich für die Simulation von Subsystemen, die Teilchen oder Moleküle austauschen. Ein Beispiel ist die Adsorption an einer Festkörperoberfläche im Kontakt mit einem Bulk-Gas bei vorgegebener Temperatur und vorgegebenem Druck. Im Gegensatz zu den oben diskutierten großkanonischen Methoden (vgl. Abschnitte VII.i oder VII.m) werden zwei Simulationsschachteln simultan betrachtet. Die eine Schachtel enthält einen Ausschnitt der Oberfläche. Die andere enthält einen Ausschnitt aus dem Bulk-Gas. Die GEMC erlaubt den Austausch von Gasteilchen zwischen den Schachteln, wobei die Gleichheit des chemischen Potentials des Gases angestrebt wird. D.h., im Gegensatz zu den großkanonischen Methoden, bei denen das chemische Potential explizit vorgegeben wird, dient hier die zweite Schachtel als Referenzsystem. Insbesondere ist die GEMC immer dann vorteilhaft, wenn das chemische Potential

nicht bekannt ist, wie hier bei erhöhter Bulk-Dichte des adsorbierenden Gases, oder im Fall von Phasengleichgewichten. Die Phasenkoexistenz in einem Einkomponentensystem soll im folgenden zur näheren Illustration dienen (siehe auch Abbildung I.10).

Phasendiagramme von Reinsubstanzen [38,39] oder Mischungen [40,41] können beispielsweise mit Hilfe der Testteilchenmethode von Widom (siehe Abschnitt XI.a) bestimmt werden, solange die Dichten nicht zu hoch werden. Nachteilig ist jedoch, dass gerade für ein Mehrkomponentensystem eine Großzahl von Simulationen durchgeführt werden müssen. Auch die Bestimmung von Phasendiagrammen mit Hilfe von thermodynamischen Integrationen [2,3] ist mit großem Aufwand verbunden. Im Gibbs-Ensemble dagegen genügt pro Phasenkoexistenzpunkt eine Simulation. Eine Ausnahme in diesem Kontext ist die Kofke-Integration (vgl. 2. Ergänzung zum Anwendungsbeispiel III.3). Allerdings benötigt diese Methode einen Startpunkt entlang der Phasenkoexistenzlinie, und sie ist eine Spezialmethode für deren Berechnung, während die GEMC ein wesentlich breiteres Anwendungsspektrum besitzt. Ursprünglich [36] wurde das Gibbs-Ensemble als Kombination des NVT , des NPT und des μVT Ensemble eingeführt. Man kann zeigen [4], dass das Gibbs-Ensemble im thermodynamischen Limes, d.h., für $N \rightarrow \infty$, in das kanonische Ensemble übergeht.

Im Fall der Phasenkoexistenz im Einkomponentensystem wird das Gesamtvolumen beider Simulationsschachteln V , die Gesamtzahl der Teilchen N sowie die Temperatur T vorgegeben. Dagegen können die Zahlen der Teilchen in den beiden Boxen variieren, wobei $N_{II} = N - N_I$ und $V_{II} = V - V_I$ gilt ⁸. Für die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Konfiguration mit N_I Teilchen im Volumen V_I und den Positionen $\{\vec{r}_I\}$ sowie $\{\vec{r}_{II}\}$ gilt

$$f_{Gibbs}(\{\vec{r}_I\}, \{\vec{r}_{II}\}, N_I, V_I, N, V, T) \propto \quad (\text{VII.123})$$

$$\frac{V_I^{N_I} (V - V_I)^{N - N_I} N!}{N_I! (N - N_I)!} \exp \left[- \frac{U(\{\vec{r}_I\}) + U(\{\vec{r}_{II}\})}{k_B T} \right]$$

Entsprechende Monte Carlo-Simulationen eines atomaren Systems im Gibbs-Ensemble beinhalten drei stochastische Verschiebungen (siehe Abbildung VII.9), nämlich die Teilchenver-

⁸ Die Phasenregel erlaubt in dem hier diskutierten Fall lediglich die freie Wahl der Temperatur. Die Dichten der beiden Subsysteme, die den koexistierenden Phasen entsprechen, ergeben sich aus der Gleichheit der chemischen Potentiale. Die Vorgabe des Gesamtvolumens bzw. der Gesamtteilchenzahl kann aber insofern unglücklich sein, dass sich extreme Dichten (niedrige und manchmal auch hohe) in einem der Systeme mit den Vorgaben nur ungenügend realisieren lassen.

schiebung innerhalb einer der beiden Boxen und den Austausch von Volumen und Teilchen zwischen den Simulationsschachteln. Im Gleichgewicht müssen dabei die chemischen Potentiale der beiden Phasen μ_I und μ_{II} gleich sein. Weiterhin muss auch der Druck innerhalb beider Simulationsschachteln übereinstimmen ($P_I = P_{II}$), was durch den Austausch von Volumen zwischen den Schachteln erreicht wird. Die jeweiligen Akzeptanzkriterien können, wie gewöhnlich, aus den *detailed balance* Bedingungen, d.h. durch Einsetzen der Verteilungsfunktion (VII.123) in Gleichung (VII.37), abgeleitet werden:

$$\min\left(1, \frac{f_{Gibbs}^{(neu)}}{f_{Gibbs}^{(alt)}}\right) \geq \xi \quad (\xi \in [0,1]) \quad (\text{VII.124})$$

- Eine **Teilchenverschiebung** innerhalb der Simulationsschachtel I wird akzeptiert, wenn

$$\min\left(1, \exp\left[-\frac{U(\{\bar{r}_I\}^{(neu)}) - U(\{\bar{r}_I\}^{(alt)})}{k_B T}\right]\right) \geq \xi \quad (\text{VII.125})$$

analog gilt innerhalb der Simulationsschachtel II

$$\min\left(1, \exp\left[-\frac{U(\{\bar{r}_{II}\}^{(neu)}) - U(\{\bar{r}_{II}\}^{(alt)})}{k_B T}\right]\right) \geq \xi \quad (\text{VII.126})$$

- Für einen **Volumentransfer** zwischen Box I und Box II um den Betrag ΔV mit $V_I^{(neu)} = V_I^{(alt)} + \Delta V$ und $V_{II}^{(neu)} = V_{II}^{(alt)} - \Delta V$ ist das Kriterium⁹

$$\min\left(1, \frac{\left(V_I^{(neu)}\right)^{N_I} \left(V - V_I^{(neu)}\right)^{N - N_I}}{\left(V_I^{(alt)}\right)^{N_I} \left(V - V_I^{(alt)}\right)^{N - N_I}} \exp\left[-\frac{U(\{\bar{r}\}^{(neu)}) - U(\{\bar{r}\}^{(alt)})}{k_B T}\right]\right) \geq \xi \quad (\text{VII.127})$$

⁹ Es handelt sich hier um die ursprünglich von Panagiotopoulos [36,37] eingeführten Akzeptanzkriterien. Man findet in der Literatur [4] oft eine Variante auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.

wobei $U(\{\vec{r}\}) = U(\{\vec{r}_I\}) + U(\{\vec{r}_{II}\})$ die gesamte potentielle Energie beider Boxen bezeichnet.

- Der **Transfer eines Teilchens** aus Schachtel I in Schachtel II wird akzeptiert, wenn

$$\min \left(1, \frac{N_I(V - V_I)}{(N - N_I + 1)V_I} \exp \left[-\frac{U(\{\vec{r}\}^{(neu)}) - U(\{\vec{r}\}^{(alt)})}{k_B T} \right] \right) \geq \xi \quad (\text{VII.128})$$

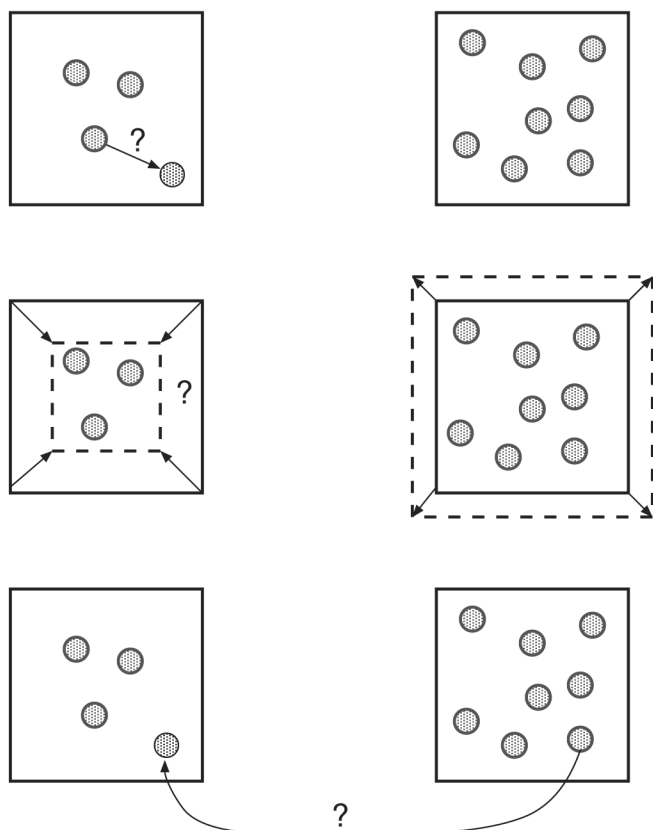


Abbildung VII.9: Die drei möglichen Konfigurationsänderungen während einer atomaren Monte Carlo-Simulation im Gibbs-Ensemble. Teilchen können zufällig verschoben werden (oben). Das konstante Gesamtvolumen V wird durch einen zufälligen Austausch vom Betrag gleich großer Volumina gewährleistet, d.h., $\Delta V_I = -\Delta V_{II}$ (Mitte). Ebenso muss der Teilchenaustausch zwischen den Simulationsschachteln die Gesamtteilchenzahl $N = N_I + N_{II}$ erhalten (unten).

Die Methode funktioniert sehr gut, will man beispielsweise das Phasenverhalten von einfachen, atomaren Spezies nicht allzu großer Dichte, also von Flüssigkeiten oder Gasen, untersuchen [36,37]. Allerdings wird man bei dichten und molekularen Systemen mit den altbe-

kannten Schwierigkeiten bezüglich schwindender Akzeptanzraten zu kämpfen haben. Jedoch könnte durch Kombination der Gibbs-Ensemble und *configurational bias* Methode beim Einführen eines Teilchens eindrucksvoll gesteigert werden. So haben Siepmann *et al.* [42,43] auf diese Weise das flüssig-gas Phasenverhalten von n-Alkanen, wie n-Oktan, simuliert (vgl. wiederum Abbildung I.10).

Im Fall mehrerer Komponenten wird der Druck zur extern einstellbaren Größe (NPT-System). Die Beziehung (VII.123) muss dann durch

$$f_{Gibbs}(\{\vec{r}_I\}, \{\vec{r}_{II}\}, N_I, V_I, V_{II}, N, P, T) \propto \quad (\text{VII.128a})$$

$$\frac{V_I^{N_I} V_{II}^{N-N_I} N!}{N_I! (N-N_I)!} \exp \left[-\frac{U(\{\vec{r}_I\}) + PV_I + U(\{\vec{r}_{II}\}) + PV_{II}}{k_B T} \right]$$

ersetzt werden. Die einzige notwendige Änderung im Algorithmus betrifft die Volumenänderungen. Diese werden jetzt gemäß

$$\min \left(1, \frac{(V_I^{(neu)})^{N_I} (V_{II}^{(neu)})^{N-N_I}}{(V_I^{(alt)})^{N_I} (V_{II}^{(alt)})^{N-N_I}} \exp \left[-\frac{U(\{\vec{r}\})^{(neu)} - U(\{\vec{r}\})^{(alt)} + P(\Delta V_I + \Delta V_{II})}{k_B T} \right] \right) \geq \xi \quad (\text{VII.128b})$$

erzeugt, wobei $V_I^{(neu)} = V_I^{(alt)} + \Delta V_I$ sowie $V_{II}^{(neu)} = V_{II}^{(alt)} + \Delta V_{II}$ gilt und ΔV_I bzw. ΔV_{II} unabhängig ausgewählt werden. Neben Phasenkoexistenz sind weitere Anwendungsmöglichkeiten Adsorptions- und Quellungsphänomene [37,4].

VII.o.i) Das erweiterte Gibbs-Ensemble

Eine andere, auch bei dichten Systemen, sehr effektive Methode zur Simulation molekularer Systeme im Gibbs-Ensemble ist die Übertragung des im Abschnitt VII.n eingeführten Algorithmus zur Simulation im erweiterten kanonischen Ensemble [35] auf das Gibbs-Ensemble. Das Prinzip des erweiterten Gibbs-Ensembles veranschaulicht die Abbildung VII.10. Ein Molekül bestehend aus sechs Einheiten, d.h. $M=6$, soll aus einer Phase in Schachtel I in die zweite Phase innerhalb Schachtel II transferiert werden. Durch den Transfer einzelner

Segmente unter Fortführung der Simulation kann sich auch ein großes Molekül den für sich benötigten Raum schaffen. Ein Molekül wird folglich nicht als Ganzes, sondern wieder stückweise und unter Konstanthaltung der Gesamtteilchenzahl transferiert.

Die Wahrscheinlichkeit, einen korrelierten Transfer zwischen den Schachteln I und II zu akzeptieren, ist gleich dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten, die beiden Übergänge unabhängig voneinander zu akzeptieren (Gleichung VII.114). Für den Fall $y \rightarrow y+1$ und $x \rightarrow x-1$ ist das Akzeptanzkriterium

$$\min \left(1, \frac{W_y^I}{W_{x-1}^{II}} \exp \left[w_{y+1}^I - w_y^I + w_{x-1}^{II} - w_x^{II} \right] \right) \geq \xi \quad (\text{VII.129})$$

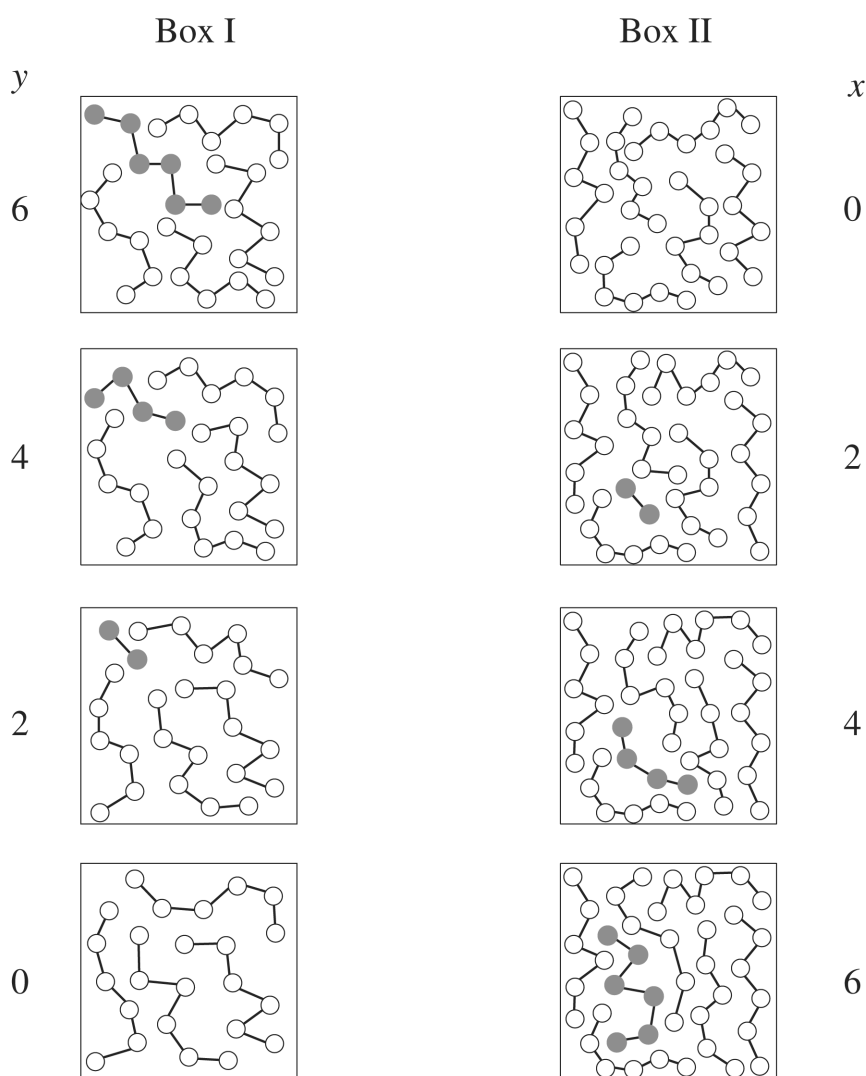


Abbildung VII.10: Illustration der Simulation einer molekularen Spezies, bestehend aus sechs Monomereinheiten, im erweiterten Gibbs-Ensemble. Das Molekül wird nicht in ei-

nem Schritt übertragen, sondern schrittweise, d.h., es wird partiell in beiden Schachteln gespürt. Ist der Kopplungsparameter $y=0$, dann ist das zu transferierende Molekül vollständig an Schachtel I gekoppelt. Dagegen ist ein Molekül mit $y=M$ (hier ist $M=6$) von der Schachteln I entkoppelt. Ganz analog existiert auch für die zweite Schachtel ein Kopplungsparameter x . Für die Parameter muss dabei gelten, $y+x=M$.

Beim umgekehrten Vorgang ($y \rightarrow y-1$ und $x \rightarrow x+1$) gilt das Akzeptanzkriterium

$$\min \left(1, \frac{W_x^{II}}{W_{y-1}^I} \exp \left[w_{y-1}^I - w_y^I + w_{x+1}^{II} - w_x^{II} \right] \right) \geq \xi \quad (\text{VII.130})$$

($\xi \in [0,1]$), wobei W^I und W^{II} die Rosenbluth-Faktoren der Schachtel I bzw. Schachtel II sind. Diese Technik erweist sich als geeignet sogar polymere Systeme oder Netzwerke zu simulieren [35,44].

VII.p) Das semi-großkanonische Ensemble

Ziel dieser Methode, die die Diskussion spezieller Techniken zur Simulation offener Systeme abschließen soll, ist die Berechnung des chemischen Potentials μ_i einer Spezies i in einem System aus mehreren Komponenten, an dessen Phasenverhalten man interessiert ist. Es gilt $\mu_i(P, T, \{x_j\}_{j=1}^n) \equiv \mu_i^o + k_B T \ln f_i$, wobei $\{x_j\}_{j=1}^n$ die Komposition des Systems anhand der Molenbrüche x_j . Die Größe μ_i^o ist ein geeigneter Standard, und f_i ist hier die Fugazität der Komponente i . Wir betrachten nun die Differenz von μ_1 in den Systemzuständen A und B gegeben durch

$$\mu_1^{(B)} - \mu_1^{(A)} = \int_{\lambda_A}^{\lambda_B} d\lambda \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \zeta_i} \right)_{N, P, T, \zeta_{j(\neq i)}} \frac{\partial \zeta_i}{\partial \lambda} \quad (\text{VII.130a})$$

Hier ist $\zeta_i = f_i / \sum_{j=1}^n f_j$ eine bequemere Größe als die Fugazität selbst, da $\zeta_i(\lambda)$ zwischen 0 und 1 beschränkt ist. Die Integrationsvariable λ parametrisiert den Pfad von A nach B (vgl. auch Abschnitt XI.b). Man kann nun zeigen, dass folgende Beziehung gilt

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \zeta_i} \right)_{N, P, T, \zeta_{j(\neq i)}} = -k_B T \left\langle \frac{x_i}{\zeta_i} + \frac{1-x_1}{\zeta_1} \right\rangle \quad (\text{VII.130b})$$

Die Größe $\langle \dots \rangle$ wird in einer Simulation im semi-großkanonischen Ensemble bestimmt. Dies bedeutet, dass es neben normalen NPT-Schritten auch Identitätswechselschritte gibt. Die Identitätswechselschritte erhalten die Gesamtteilchenzahl N (deshalb semi-...), aber sie wandeln ein zufällig ausgesuchtes i -Teilchen um in ein Teilchen einer ebenfalls zufällig ausgesuchten Sorte j (siehe Abbildung VII.11). Das entsprechende Kriterium lautet

$$\min\left(1, \frac{\zeta_j}{\zeta_i} \exp\left[-\frac{\Delta U}{k_B T}\right]\right) \geq \xi \quad (\text{VII.130c})$$

wobei ΔU die Änderung der potentiellen Energie ist, die durch den Identitätswechsel verursacht wird. ζ_i und ζ_j sind dabei vorgegeben.

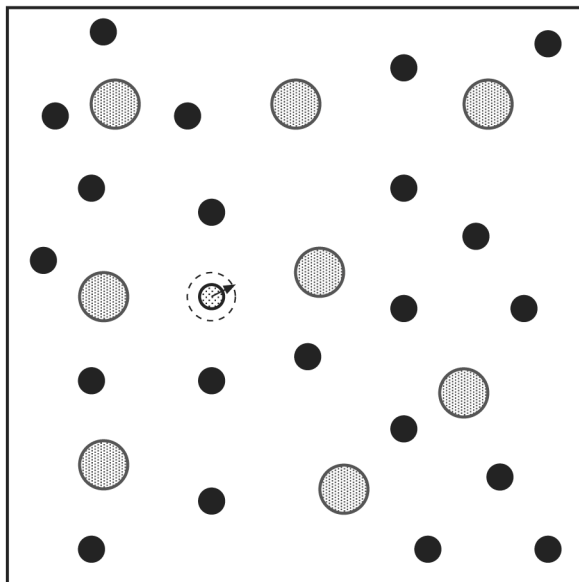


Abbildung VII.11: Schematischer Verlauf des Transfers eines Teilchens vom Typ 1 (kleine Kreise) zu einem vom Typ 2 (große Kreise) im Laufe einer Simulation im semi-großkanonischen Ensemble.

Für ein Zweikomponentensystem sei beispielsweise $\zeta_1 = 1 - \lambda$ bzw. $\zeta_2 = \lambda$. Startpunkt könnte dann der Zustand sein, bei dem lediglich Komponente 1 vorliegt ($\lambda = \lambda_A = 0$). Für diesen Startpunkt müßte das chemische Potential bekannt sein. Ggf. muss es mittels einer anderen Technik (siehe auch Kapitel XI) berechnet werden. Anschließend wird ein geeignetes $\lambda = \Delta\lambda$ gewählt, und die semi-großkanonischen Monte Carlo-Simulation durchgeführt. Im Gleichgewicht sind die Mittelwerte der $x_i (= N_i / N)$ konstant und (VII.130b) kann berechnet

werden. Anschließend wird ein neues λ gewählt usw. Gleichzeitig wird (VII.130a) ausgewertet. Bezeichnen wir beispielsweise die Dampfphase mit I und die flüssige Mischung mit II dann liefert der Vergleich $\mu_1^{(\lambda_I)} = \mu_1^{(\lambda_{II})}$ deren Koexistenz.

Wir verzichten hier auf eine Herleitung der Gleichungen (VII.130b) und (VII.130c) und verweisen stattdessen auf die Referenzen [45,4]. Es sei aber noch bemerkt, dass dieser Algorithmus auch in sehr dichten Systemen noch gut einsetzbar ist (z.B. [46]).

VII.q) Molekulardynamik oder Monte Carlo?

Die Molekulardynamik ist für dichte oder sehr komplexe Systeme meistens die Methode der Wahl. Sie erfolgt nach einem einfachen Algorithmus, welcher allgemein für kontinuierliche Potentiale und Konfigurationsräume einsetzbar ist. Daher enthalten viele kommerzielle Modelling-Programme die Möglichkeit der Molekulardynamiksimulation.

Die Monte Carlo-Methode bietet wiederum eine Reihe von speziellen Algorithmen, welche auf ein bestimmtes Problem optimal zugeschnitten werden und effizienter sein können als die Molekulardynamik, jedoch nicht allgemein einsetzbar sind und eines Spezialisten zur Programmierung bedürfen. Einige spezielle Vorteile der Monte Carlo-Methode sind:

- Die Monte Carlo-Methode kommt (abgesehen von der *force bias*-Methode) ohne die Berechnung von Kräften aus. Daher können Konfigurationen in einem diskreten Konfigurationsraum erzeugt werden (Gittermodelle).
- Bei einem Monte Carlo-Schritt kann jede beliebige Änderung der Konfiguration des Systems erfolgen. Wichtig dabei ist, dass die stochastische Matrix α die Bedingungen aus Abschnitt VII.d erfüllt, oder bei der Mittelwertbildung korrekt gewichtet wird. Bestimmte Ergodizitätsprobleme bei Molekulardynamiksimulationen können so behoben werden. Dies erlaubt, langsame Prozesse in einem Schritt zu erzeugen ("Zeitsprünge"). In verdünnten Systemen kann beispielsweise innerhalb eines einzigen Monte Carlo-Schritts eine große Distanz zurückgelegt werden (Wahl eines großen δr_{\max}), für die die Molekulardynamik viele Zeitschritte benötigt. Ein weiteres Beispiel ist die Bewegung ganzer Aggregate oder ein Schritt zur Imitation der Reptationsbewegung von Polymeren.

- Simulationen mit variabler Teilchenzahl sind einfacher durchzuführen.

Ein Nachteil ist, dass die Monte Carlo-Methode keine zeitlich korrelierten Konfiguration generiert. Will man auf diesen Vorteil der Molekulardynamik nicht verzichten, so bietet sich die Kombination von Monte Carlo-Schritten und Molekulardynamik an.

VII.r) Literatur

- [1] D. Chandler *"Introduction to Modern Statistical Mechanics"* Oxford University Press: Oxford, 1987
- [2] M. P. Allen; D. J. Tildesley *"Computer Simulations of Liquids"* Oxford University Press: Oxford, 1987
- [3] A. R. Leach *"Molecular Modelling: Principles and Applications"* Longman: 1996
- [4] D. Frenkel; B. Smit *"Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications"* Academic Press: New York, 1996
- [5] I. N. Bronstein; K. A. Semendjajew; G. Musiol; H. Mülig *"Taschenbuch der Mathematik"* Deutsch: Thun: Frankfurt a.M., 1997
- [6] *"Advances in Chemical Physics: Monte Carlo Methods in Chemical Physics"* D. M. Ferguson; J. I. Siepmann; D. G. Truhlar; I. Prigogine; S. A. Rice, Ed.; 105; John Wiley & Sons Inc.: New York, 1999.
- [7] W. E. Sharp; C. Bays *"A review of portable random number generators"* *Computer and Geosciences* **1992**, 18, 79-87.
- [8] G. Marsaglia; A. Zaman; W. W. Tsang *"Towards a universal random number generator"* *Statistics and Probability Letters* **1990**, 8, 35.
- [9] N. Metropolis; A. W. Rosenbluth; M. N. Rosenbluth; A. H. Teller; E. Teller *"Equation of state calculations by fast computing machines"* *J. Chem Phys.* **1953**, 21, 1087-1092.
- [10] R. D. Mountain; D. Thirumalai *"Quantitative measure of efficiency of Monte Carlo simulations."* *Physica* **1994**, 210, 453-460.
- [11] F. J. Vesely *"Angular Monte Carlo integration using quaternion parameters: a spherical reference potential for carbon tetrachloride"* *J. Comput. Phys.* **1982**, 47, 291-296.
- [12] N. Madras; A. D. Sokal *"The pivot algorithm: a highly efficient Monte Carlo method for the self-avoiding walk"* *J. Stat. Phys.* **1988**, 50, 109-186.

- [13] U. Micka; K. Kremer "Persistence length of weakly charged polyelectrolytes with variable intrinsic stiffness" *Europhys. Lett.* **1997**, 38(4), 279-284.
- [14] D. Wu; D. Chandler; B. Smit *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 4077-4083.
- [15] D. Nichol森; N. G. Parsonage "Computer Simulation and the Statistical Mechanics of Adsorption" Academic Press: London, 1982
- [16] E. Stöckelmann; R. Hentschke "Adsorption isotherms of vapor on calcite: a Molecular Dynamics-Monte Carlo hybrid simulation using a polarizable water model" *Langmuir* **1999**, 15, 5141-5149.
- [17] J. C. Owicki; H. A. Scheraga "Preferential sampling near solutes in Monte Carlo calculations on dilute solutions" *Chem. Phys. Lett.* **1977**, 47, 600-602.
- [18] C. Pangali; M. Rao; B. J. Berne "On a novel Monte Carlo scheme for simulating water and aqueous solutions" *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 55, 413-417.
- [19] M. Mezei "Virial bias Monte Carlo methods: Efficient sampling in the (T,P,N)ensemble" *Mol. Phys.* **1983**, 48, 1075-1082.
- [20] M. Mezei "A cavity-biased TV μ -Monte Carlo method for the computer simulation of fluids" *Mol. Phys.* **1980**, 40, 901-906.
- [21] M. N. Rosenbluth; A. W. Rosenbluth "Monte Carlo simulations of the average extension of molecular chains" *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 356-359.
- [22] J. Batoulis; K. Kremer "Statistical properties of biased sampling methods for long polymer chains" *J. Phys. A: Math. Gen* **1988**, 21, 127-146.
- [23] J. J. dePablo; F. A. Escobedo "Monte Carlo methods for polymeric systems" In *Advances in Chemical Physics: Monte Carlo Methods in Chemical Physics*, D. M. Ferguson, J. I. Siepmann, D. G. Truhlar, I. Prigogine und S. A. Rice, Ed.; 105; John Wiley & Sons Inc.: New York, 1999, 337-367.
- [24] "Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science" K. Binder, Ed.; Oxford University Press.: Oxford, 1995.
- [25] F. A. Escobedo; J. J. dePablo "Extended continuum configurational bias Monte Carlo methods for simulation of flexible molecules" *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 2636-2652.
- [26] F. A. Escobedo; J. J. dePablo "Monte Carlo simulation of branched and crosslinked polymers" *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 4788-4801.
- [27] L. R. Dodd; T. D. Boone; D. N. Theodorou "A concerted rotation algorithm for atomistic Monte Carlo simulation of polymer melts and glasses" *Mol. Phys.* **1993**, 78, 961-996.

- [28] P. V. K. Pant; D. N. Theodorou "Variable connectivity method for the atomistic Monte Carlo simulation of polydisperse polymer melts" *Macromolecules* **1995**, 28, 7224-7234.
- [29] G. M. Torrie; J. P. Valleau "Monte Carlo free energy estimates using non-Boltzmann sampling:" *Chem. Phys. Lett* **1974**, 28, 578-581.
- [30] G. M. Torrie; J. P. Valleau "Monte Carlo study of a phase separating liquid mixture by umbrella sampling" *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 1402-1408.
- [31] G. M. Torrie; J. P. Valleau "Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free energy estimation" *J. comput. Phys.* **1977**, 23, 187-199.
- [32] C. Y. Lee; H. L. Scott "The surface tension of water: a Monte Carlo calculation using an umbrella sampling algorithm" *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 4591-4596.
- [33] A. Papadopoulou; E. D. Becker; M. Lupowski; F. v. Swol "Molecular dynamics and Monte Carlo simulations in the grand canonical ensemble: local versus global control" *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 4897-4908.
- [34] A. P. Lyubartsev; A. A. Martsinovski; S. V. Shevkunov; P.N.Vorontsov-Velyaminov "New approach to Monte Carlo calculation of the free energy: method of expanded ensembles" *J. Chem. Phys.* **1992**, 98, 1776-1783.
- [35] F. A. Escobedo; J. J. dePablo "Expanded grand canonical and gibbs ensemble Monte Carlo simulation of polymers" *J. chem. Phys.* **1996**, 105, 4391-4394.
- [36] A. Z. Panagiotopoulos "Determination of phase coexistence properties of fluids direct Monte Carlo simulation in a new ensemble" *Mol. Phys.* **1987**, 61, 813-826.
- [37] A. Z. Panagiotopoulos "Direct determination of fluid phase equilibria by simulation in the gibbs ensemble: a review" *Mol. Sim.* **1992**, 9, 1-23.
- [38] D. J. Adams "Calculating the low temperature vapour line by Monte Carlo" *Mol. Phys.* **1976**, 32, 647-657.
- [39] D. J. Adams "Calculating the high temperature vapour line by Monte Carlo" *Mol. Phys.* **1979**, 37, 211-221.
- [40] A. Z. Panagiotopoulos; U. W. Suter; R. C. Reid "Phase diagrams of non-ideal mixtures from Monte Carlo simulation" *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1986**, 25, 525-535.
- [41] D. Fincham; N. Quirke; D. J. Tildesley "Computer simulation of molecular liquid mixtures. I. A diatomic Lennard-Jones model mixture for CO₂/C₂H₆" *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 4535-4546.
- [42] J. I. Siepmann; S. Karaborni; B. Smit "A method for the direct calculation of the chemical potential for dense chain systems" *Nature* **1993**, 365, 330-332.

- [43] B. Smit; S. Karaborni; J. I. Siepmann "*Computer simulations of vapour-liquid phase equilibria of n-alkanes*" *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 2126-2140.
- [44] F. A. Escobedo; J. J. dePablo "*Simulation and theory of the swelling of athermal gels*" *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 793-810.
- [45] D. A. Kofke; E. D. Glandt "*Monte Carlo simulations of multicomponent equilibria in a semigrand canonical ensemble*" *Mol. Phys.* **1988**, *64*, 1105-1131.
- [46] W. G. T. Kranendonk; D. Frenkel "*Thermodynamic properties of binary hard sphere mixtures*" *Mol. Phys.* **1991**, *72*, 699-733.

VIII. Molekulare Konformation und Konfiguration bei T=0

Ein Standardproblem des Molekularen Modellierens ist die Berechnung stabiler Konformationen (engl.: *conformational searching*) bzw. der Konfiguration ¹ eines molekularen Systems [1-5]. Diese Fragestellung ist immer dann sinnvoll, wenn es unter bestimmten äußeren Bedingungen ausgeprägte Minima der Freien Energie als Funktion der Konformation bzw. der Konfiguration gibt, so dass sich das System bevorzugt in einem bzw. in wenigen dieser Minima aufhält. Beispiele hierfür sind die Packung eines molekularen Kristalls, die Faltungsstruktur eines globulären Proteins oder auch die lokale Konformation einer Polymerhauptkette beschrieben durch rotationsisomere Zustände (siehe Kapitel IX). Für kleine Moleküle ² kann dieses Problem in der Regel durch eine Molekulardynamik- oder Monte Carlo-Simulation gelöst werden. Aber schon die optimale Packungsstruktur von nur 40 bis 50 Lennard-Jones Atomen in einem entsprechenden Nanokristallit ist ein sehr schwieriges Problem, und die Berechnung der globulären Struktur größerer Proteine ist praktisch ungelöst (obwohl gerade hier sehr aktiv gearbeitet wird, und viele neuartige Algorithmen publiziert werden!).

Oft wird zur "Vereinfachung" nicht die Freie Energie, sondern nur die potentielle Energie betrachtet, d.h., man untersucht den klassischen Grenzfall der Freien Energie bei verschwindender Temperatur. Dabei geht man davon aus, dass sich das System bevorzugt in bestimmten tiefen, lokalen Minima bzw. im globalen Minimum der potentiellen Energie aufhält. Qualitativ wird dies immer dann vernünftig im Sinne der obigen Fragestellung sein, wenn diese Minima signifikant tiefer als die übrigen Minima sind. Gleichzeitig dürfen sie nicht zu eng sein und dadurch das System entropisch zu stark einschränken ³.

Das Schlagwort dieses Kapitels heißt *multiple minimum problem* - also das Problem der vielen Minima! Damit ist gemeint, dass die potentielle Energie eines molekularen Systems in der Regel eine extrem komplexe Funktion seiner Koordinaten ist - eine Landschaft, man spricht von einer Energiehyperfläche, mit sehr vielen Tälern, Hügeln und Pässen. Während es

¹ Im folgendem verstehen wir unter Konfiguration eine im wesentlichen feste räumliche Anordnung von Atomen bzw. Molekülen zueinander - also etwa die Packung von Molekülen in einem Kristall oder in einem molekularen Kluster.

² Eine genaue Grenze kann man schwer angeben. Faktoren wie Rechnerleistung und Programmierung spielen hier eine entscheidende Rolle.

³ Die Stärke der entsprechenden entropischen Kräfte hängt natürlich von der Temperatur ab, bei der das System betrachtet wird.

für die lokale Minimierung, d.h. der Suche nach irgendeinem in der Nähe befindlichen Minimum sichere und systematische Methoden gibt, existieren für die globale Minimierung, also für das Auffinden des tiefsten Tals, nur mehr oder minder erfolgreiche Suchstrategien⁴. Im folgenden skizzieren wir verschiedene Algorithmen sowohl für die lokale als auch die globale Minimierung der potentiellen Energie.

VIII.a) Lokale Minimierung

Hier diskutieren wir zwei Typen von Methoden zur lokalen Minimierung mehrdimensionaler Funktionen. Die Suchalgorithmen des ersten Typs wählen den nächsten Schritt auf der Energiehyperfläche, basierend auf mehreren Funktionsberechnungen in der Umgebung der gegenwärtigen Position. Die Methoden des zweiten Typs berechnen ihren Suchpfad, basieren auf dem Gradienten bzw. auf höheren Ableitungen der zu minimierenden Funktion. Beiden Typen ist gemein, dass ihre Suchpfade immer talwärts gerichtet sind. Höhenzüge der Energiehyperfläche werden nur ungewollt durch zu groß gewählte Schrittweiten übersprungen.

Welche Methode am besten geeignet ist, hängt häufig von dem individuellen Problem ab. Fast immer werden Methoden kombiniert, um optimale Stabilität und schnelle Konvergenz zu verbinden. Für die Minimierung der potentiellen Energie, basierend auf den in Kapitel IV diskutierten Potentialen, werden in der Regel die unten beschriebenen Methoden des zweiten Typs verwendet, da die benötigten Gradienten bzw. Kräfte sowieso in den meisten Modeling-Programmen implementiert sind.

VIII.a.i) Methoden ohne Ableitung der zu minimierenden Funktion

Simplex-Methode - Wir betrachten die potentielle Energie $U(\vec{x})$ in Abhängigkeit aller $3N$ kartesischen Koordinaten⁵ repräsentiert durch \vec{x} . Zuerst definieren wir einen Startsimplex bzw. Körper mit den $3N + 1$ Eckpunkten $\vec{x}_i = \vec{x}_1 + \lambda \vec{e}_i$ ($i = 2, \dots, 3N + 1$). Hier ist \vec{x}_1 eine "beliebige" Konformation beispielsweise eines Moleküls. Die \vec{e}_i sind $3N$ -dimensionale, nicht parallele Einheitsvektoren, die mit dem Skalar λ multipliziert werden und dadurch weitere $3N$ Konformationen festlegen. Das Simplex-Verfahren kombiniert unterschiedliche Deformationen des Startsimplex in solcher Weise, dass er sich auf das nächste lokale Mini-

⁴ Eine systematische Suche ist nur für sehr kleine Systeme realisierbar (vgl. unten).

⁵ Für ein freies Molekül reichen natürlich $3N - 6$ Koordinaten; aber diese Feinheiten vernachlässigen wir hier.

zum zubewegt und sich dort zusammenzieht. Wie diese Deformationen aussehen können ist in Abbildung VIII.1 für den Fall $N=1$ diskutiert. Ein entsprechendes Computerprogramm für Funktionen beliebiger Dimension (AMOEBAs) ist in Referenz [6] abgedruckt.

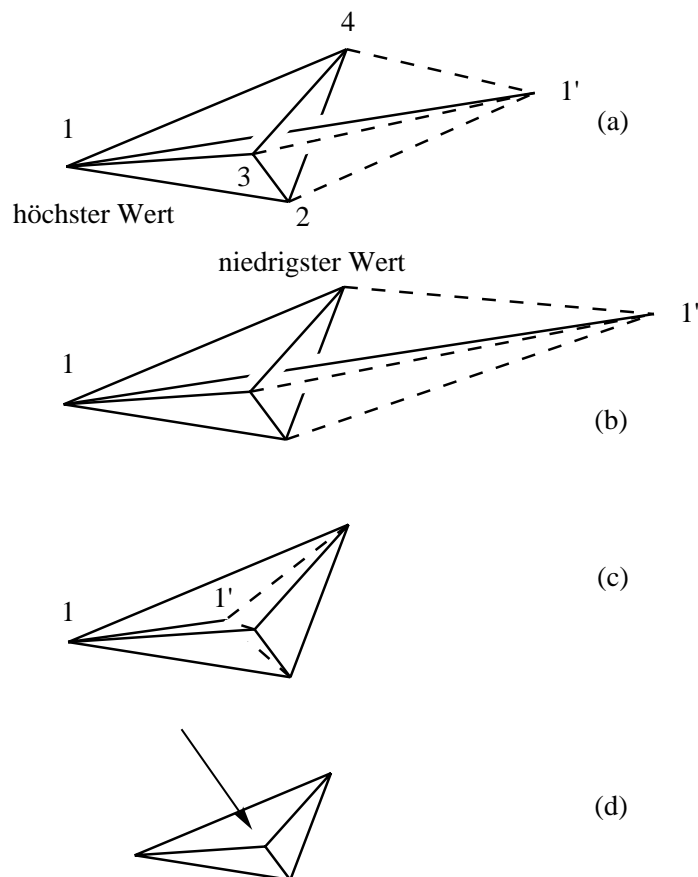


Abbildung VIII.1 Die Simplex-Methode in drei Dimensionen (hier $N=1$) [6]. (a): Die Zahlen 1 bis 4 bezeichnen die Ecken des Originalsimplex gegeben durch \vec{x}_i ($i = 1, \dots, 4$), wobei der Funktionswert berechnet am Punkt 1 am größten und bei 2 am kleinsten sein soll. Eine mögliche Deformation des Simplex ist die Reflexion von 1 durch die von 2, 3 und 4 gebildete Fläche entlang dem Vektor $\frac{1}{3} \sum_{i=2}^4 \vec{x}_i$ (analog für höhere Dimensionen). Dies liefert einen neuen Simplex mit dem Eckpunkt 1' anstatt 1. Dies ist die häufigste Deformation. (b): wie Deformation (a), aber mit zusätzlicher Streckung. (c): wie Deformation (a) aber mit 1' innerhalb des Originalsimplex. (d) Verkürzung der Seiten (1,2), (3,2) und (4,2) in Richtung des kleinsten Wertes 2. Eine sinnvolle Kombination dieser Deformation konvergiert immer gegen ein Minimum der Funktion.

Sequentielle univariante Methode - Dieser Algorithmus, der mit weniger Funktionsberechnungen auskommt als die Simplex-Methode, basiert auf folgendem Iterationsschema (z.B. [4]):

- (i) Ausgehend von einem Startwert $\bar{x}_o = (x_o^1, x_o^2, \dots, x_o^{3N})$ berechne $U(\bar{x})$ an zwei weiteren kollinearen Punkten $\bar{x}'_o = (\lambda x_o^1, \lambda x_o^2, \dots, \lambda x_o^{3N})$ und $\bar{x}''_o = (2\lambda x_o^1, 2\lambda x_o^2, \dots, 2\lambda x_o^{3N})$.
- (ii) Fitte eine Parabel durch die entsprechenden Funktionswerte von $U(\bar{x})$ und bestimme die Position ihres Minimums, $(x_{o,\min}^1, x_{o,\min}^2, \dots, x_{o,\min}^{3N})$.
- (iii) Wähle dieses Minimum als neuen Startwert und wiederhole (i) und (ii) der Reihe nach für die anderen $3N-1$ Koordinaten. Das Resultat ist die Position (bzw. Konformation) $\bar{x}_1 = (x_{o,\min}^1, x_{o,\min}^2, \dots, x_{o,\min}^{3N})$
- (iv) Mit \bar{x}_1 als neuem Startwert fahre mit (i) fort.

Zu diesem Algorithmus gehört natürlich ein entsprechendes Abbruchkriterium (siehe z.B. [3]) bzw. auch eine entsprechende Skalierung der Schrittweite.

VIII.a.ii) Methoden mit Ableitung der zu minimierenden Funktion

Steepest descent - Die Methode des steilsten Abstiegs (engl.: *steepest decent*) [6,3] ist eine Minimierungsmethode erster Ordnung, d.h., hier wird der kartesische Gradient der potentiellen Energie zur Energieminimierung benutzt. In Molekulardynamik-Programmen bieten sich solche Methoden zur Energieminimierung an (etwa zur Relaxation hoher Energien ungünstiger Startstrukturen), da der negative Gradient der potentiellen Energie, also die Kraft, analytisch implementiert ist. Der negative Gradienten weist lokal in die Richtung des größten Abfalls der potentiellen Energie. Damit kann man folgenden Algorithmus definieren:

- (i) Berechne die Richtung des steilsten Abfalls an der Stelle \bar{x}_o in Form des Einheitsvektors $\vec{e}_o = -\vec{\nabla}U(\bar{x}_o)/|\vec{\nabla}U(\bar{x}_o)|$.
- (ii) Schreite entlang dieser Richtung voran, d.h. $\bar{x}_{k+1} = \bar{x}_k + \lambda\vec{e}_o$. Die Schrittweite λ ist dabei gewöhnlich fest. Sobald $U(\bar{x}_{k+1}) > U(\bar{x}_k)$ festgestellt wird, d.h., die potentielle Energie vergrößert sich in einem Schritt, wird $\bar{x}_o = \bar{x}_k$ gesetzt. Anschließend erfolgt die Korrektur der Suchrichtung, indem mit (i) fortgesetzt wird. Gleichzeitig wird in der Regel ein Konvergenzkriterium abgeprüft. D.h., unterschreitet der Betrag der Differenz aufeinander folgender Energiewerte einen vorher festgelegten Wert, dann wird die Suche als beendet angesehen.

Dieser Algorithmus liefert den in Abbildung VIII.2 (links) dargestellten Zickzack-Pfad. Wie man sehen kann, wird die Bedingung $U(\vec{x}_{k+1}) > U(\vec{x}_k)$ dann erfüllt, wenn der Pfad zwischen diesen Punkten tangential zu einer Höhenlinie $U = \textit{konstant}$ verläuft. Die neue Richtung ist senkrecht zu der Höhenlinie an dieser Stelle und damit senkrecht zur alten Richtung ⁶.

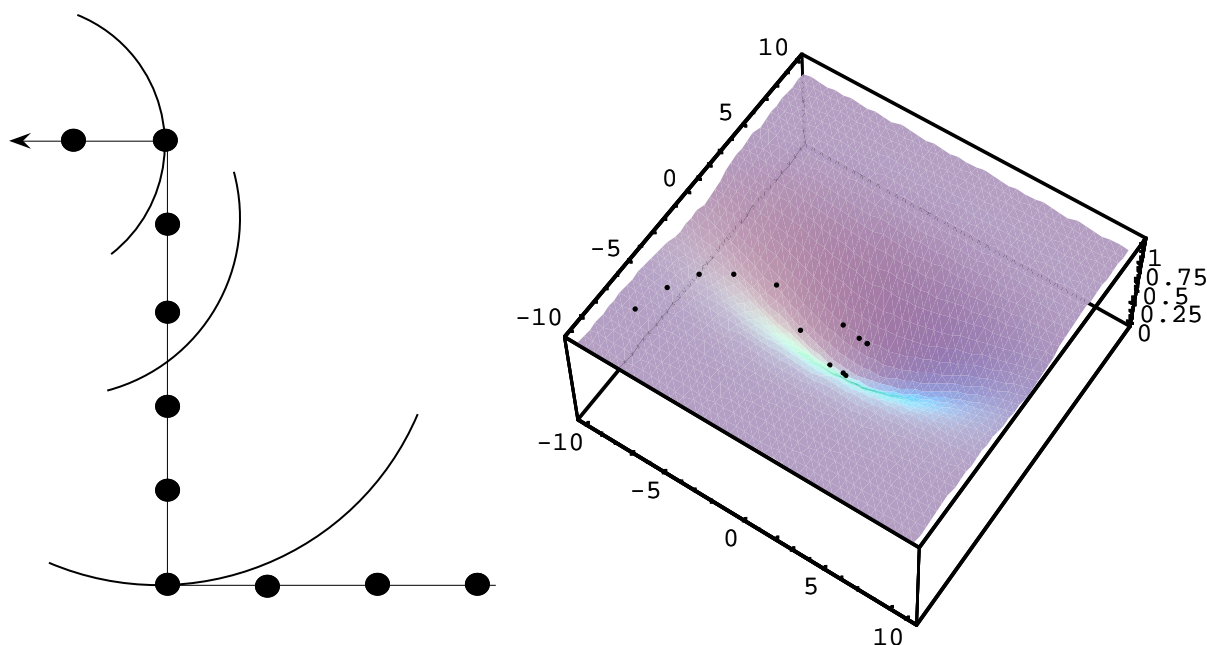


Abbildung VIII.2 Links: Das Prinzip des *steepest descent*-Algorithmus. Die Punkte markieren einzelne Schritte gleicher Länge. Trifft der Pfad tangential auf eine der gekrümmten Kontur- oder Höhenlinien, dann verläuft die Fortsetzung in einem rechten Winkel talabwärts. Rechts: Am Beispiel der Funktion $f(x,y) = 1 - \exp[-0.1(0.2x^2 + y^2)]$ wird bei jedem Schritt der Länge $\lambda = 2$ die Richtung neu bestimmt. Es ergibt sich der gezeigte Pfad. Der Startpunkt bei (-9,-9) ist hier nicht eingetragen. Man beachte, dass die feste Schrittweite die endgültige Konvergenz gegen das Minimum verhindert.

Alternativ zu dem obigen Algorithmus kann man, solange die Berechnung des Gradienten nicht wesentlich aufwendiger ist als die Berechnung der Energie, dem Iterationspfad $\vec{x}_{k+1} = \vec{x}_k + \lambda \vec{e}_k$ folgen, d.h., die Richtung wird bei jedem Schritt korrigiert ⁷. Ein Beispiel zeigt ebenfalls Abbildung VIII.2 (rechts). *Steepest descent* ist nicht der effizienteste Algo-

⁶ Betrachten wir eine kleine Änderung der Funktion U , $\delta U = \vec{\nabla} U \cdot \delta \vec{x}$. Legt man $\delta \vec{x}$ entlang einer Höhenlinie, dann gilt $\vec{\nabla} U \cdot \delta \vec{x} = 0$, d.h. der Gradient ist senkrecht zur Höhenlinie und damit auch senkrecht zur Richtung eines Pfads, der tangential zur Höhenlinie verläuft.

⁷ Häufig ist diese Methode die stabilere.

rithmus -1 anger Pfad plus fehlende Schrittweitensteuerung - aber einfach und in der Regel sehr stabil. Es empfiehlt sich daher, mit *steepest descent* zu beginnen, und ggf. in der Nähe des lokalen Minimum auf einen anderen Algorithmus, wie etwa *conjugated gradient*, umzuschalten.

Conjugate gradient - Die rechtwinkligen Richtungsänderungen des *steepest descent*-Algorithmus nach der oben angegebenen Definition führen in der Regel zu uneffizient langen Pfaden. Die *conjugate gradient*-Methode [6,3] behebt diesen Mangel, indem sie neben dem Gradienten $\vec{\nabla}U(\vec{x}_o)$ auch den Gradienten $\vec{\nabla}U(\vec{x}_{-1})$ am vorhergehenden Punkt berücksichtigt⁸. Bei den beiden Varianten der *conjugate gradient*-Methode, die wir hier erwähnen [4], wird die Suchrichtung \vec{s} nach der Formel

$$\vec{s}_o = -\vec{\nabla}U(\vec{x}_o) + b_{o,-1}\vec{s}_{-1} \quad (\text{VIII.1})$$

berechnet. Dabei gilt für die Fletcher-Reeves Variante $b_{o,-1} = \frac{|\vec{\nabla}U(\vec{x}_o)|^2}{|\vec{\nabla}U(\vec{x}_{-1})|^2}$ bzw. für die Polak-Ribiere Variante $b_{o,-1} = \frac{|\vec{\nabla}U(\vec{x}_o)|^2 - \vec{\nabla}U(\vec{x}_o) \cdot \vec{\nabla}U(\vec{x}_{-1})}{|\vec{\nabla}U(\vec{x}_{-1})|^2}$. Der Algorithmus selbst ist mit dem oben definierten *steepest descent*-Algorithmus identisch.

In der angegebenen Literatur finden sich weitere Algorithmen zur lokalen Minimierung. Allerdings sind diese oft komplizierter (z.B. durch höhere Ableitungen), und sie werden daher im Kontext der Kraftfeldmodellierung selten verwendet.

VIII.b) Globale Minimierung - Durchmusterung des Konformations- bzw. Konfigurationsraums

Globale Verfahren müssen in der Lage sein, alle Minima einer Energiehyperfläche zu finden und miteinander zu vergleichen. Da die Zahl der Minima in den meisten Fällen astronomisch groß ist, führt die systematische Durchsuchung der Energiehyperfläche - etwa indem man ein entsprechendes Raster anlegt - nicht weit. Es gibt zwar klügere Methoden, aber bis heute findet keine dieser Methoden das globale Minimum einer beliebigen Energiehyperfläche mit Sicherheit. Wir können hier nicht alle diese Verfahren besprechen

⁸ Insbesondere findet diese Methode das Minimum einer quadratischen Funktion von M Variablen mit genau M Richtungsberechnungen.

(vgl. dazu die oben angegebenen Übersichtsartikel; siehe auch [7]), aber es sollen einige interessante Methoden bzw. Ideen globaler Minimierungsalgorithmen vorgestellt werden. Dabei werden keine Empfehlungen ausgesprochen. Aber grundsätzlich gilt - je konzeptionell einfacher der Algorithmus desto besser.

Ihrer Natur nach kann man die globalen Verfahren in zwei Kategorien einteilen. Die Zufallsmethoden verwenden an irgendeiner Stelle Zufallsvariablen und stehen damit im Gegensatz zu den sogenannten systematischen Verfahren. Zufallsmethoden haben in der Regel nicht das globale Minimum zum Ziel. Vielmehr wird ein Pool "günstiger" Konformationen, der aber das globale Minimum enthalten kann, erzeugt. Unter den systematischen Methoden sind die in der Mehrzahl, die direkt nach dem globalen Minimum suchen.

VIII.b.i) Zufällig erzeugte Konformationen und der Umweg $T > 0$

Eine naive Methode, den Konformationsraum eines Moleküls bzw. den Konfigurationsraum einer molekularen Packung abzusuchen, ist durch Probieren⁹. Ausgehend von einer Konformation wird durch zufällige (kleine) Verrückungen der kartesischen bzw. internen Koordinaten eine neue, energetisch zumeist sehr ungünstige (Zwischen)konformation erzeugt. Die anschließende Anwendung eines der lokalen Minimierungsalgorithmen relaxiert diese (Zwischen)konformation in eine (End)konformation, die, wenn sie wirklich neu ist¹⁰, in einer Liste gespeichert wird. Die (End)konformation wird danach zur (Start)konformation, und der Zyklus beginnt erneut. Das Resultat ist letztlich eine mehr oder weniger umfangreiche Konformationsliste. Solch ein unsystematisches Suchverfahren kann durchaus nützlich sein, um sich einen "Überblick" im Konformationsraum zu verschaffen - vorausgesetzt der Konformationsraum ist genügend einfach.

Für die Suche nach dem Zufallsprinzip gibt es verschiedene Modifikationen. Beispielsweise kann die neue (Start)konformation aus der gesamten Liste der gespeicherten Konformationen zufällig ausgewählt werden. Dabei können die bisher selten aufgetauchten oder energetisch besonders günstigen Konformationen höher gewichtet werden. Eine sinnvolle Wahl der Gewichtung ist allerdings nicht einfach. Zwei häufig verwendete Methoden, simulierte

⁹ Naives Probieren muß nicht unbedingt schlecht sein! Immerhin ist die Zeit, die u.U. in die Programmierung eines aufwendigeren Verfahrens investiert wird, ein nicht zu vernachlässigender Faktor.

¹⁰ Dies ist ein Problem in sich (eine Methodenübersicht gibt Kapitel II in Referenz [8])! Als Entscheidungskriterium kann beispielsweise das Minimum der Summe $(N^{-1} \sum_{i=1}^N d_i^2)^{1/2}$ dienen [9,10]. Hier ist N die Zahl der Atome, und d_i ist der Abstand von Atom i in der Konformation zum gleichen Atom in der Referenzkonformation.

Kühlung (engl.: *simulated annealing*) und eingefrorene Dynamik (engl.: *quenched dynamics*) verwenden den "Umweg" $T > 0$ und erzeugen (Start)konformationen mittels Moleküldynamiksimulationen bzw. mittels Monte Carlo bei hohen Temperaturen [11,1]. Beide Methoden vermögen hohe Energiebarrieren zu überwinden, und den Konformations- bzw. Konfigurationsraum sinnvoll gewichtet zu durchsuchen.

Simulated annealing - Dabei wird das System stark erhitzt (z.B. 1000K). Dann wird es wieder langsam abgekühlt, indem ihm kinetische Energie entzogen wird. Der Temperaturverlauf folgt oft "geheimnisvollen Rezepten" - sogenannten *heating schedules* und *cooling schedules*. Die abgekühlte Konformation wird wiederum gespeichert. Die *simulated annealing* Methode erscheint besonders effektiv zu sein für kleine bis mittlere molekulare Systeme [12] bzw. für Probleme mit Zwangsbedingungen, die den Konformationsraum stark einschränken [2].

Quenched dynamics - Dabei wird das System zunächst wieder langsam aufgeheizt. Von den bei konstanter Temperatur erzeugten Konformationen werden in regelmäßigen Abständen (Start)konformationen abgespeichert. Die anschließende Energieminimierung dieser Konformationen bezeichnet man als schnelle Abkühlung (engl.: *quenching*).

Es sein noch bemerkt, dass unrealistisch hohe Temperaturen Zwangsbedingungen notwendig machen können, damit z.B. die Inversion von chiralen Zentren vermieden wird oder die Planarität aromatischer Ringe erhalten bleibt.

VIII.b.ii) Evolutions- bzw. genetische Algorithmen

Diese Algorithmen [13-15,4,16,17] lehnen sich, wie der Name sagt, an die Mechanismen der Evolution lebender Organismen an. Wir wollen ihr Anwendungsprinzip anhand von *united atom* Poly- bzw. Oligoethylen ¹¹ erläutern. Die Bindungslängen und Valenzwinkel sollen fest sein, so dass irgendeine Konformationen allein durch die Abfolge der Torsions-

¹¹ *United atom* Polyethylen und dessen Wechselwirkungspotential werden wir in Kapitel IX im Detail erläutert (vgl. Übungsbeispiel IX.2).

winkel definiert ist. Letztere können die drei Einstellungen g_- , t und g_+ annehmen (vgl. das Potential von Butan in Abbildung IV.15) ¹².

Zuerst erzeugen wir eine Population bestehend aus Individuen mit den Chromosomen C_m . Die Individuen sind dabei die Konformationen, und die Chromosomen sind eindimensionale Listen, die die Konformation des jeweiligen Individuums speichern.

$$Population \text{ aus } M \text{ Individuen} = \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline t & g_- & g_- & \cdots & t \\ \hline \end{array} = C_1 \\ \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline g_+ & t & t & & t \\ \hline \end{array} = C_2 \\ \vdots \\ \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline g_+ & g_- & t & \cdots & g_- \\ \hline \end{array} = C_{M-1} \\ \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline t & t & g_+ & & t \\ \hline \end{array} = C_M \end{array} \right.$$

Die Individuen sind unterschiedlich fit, d.h., sie haben unterschiedliche potentielle Energie (engl.: *fitness function*). Genetische bzw. Evolutionsalgorithmen basieren auf der kombinierten Anwendung von Operatoren auf die Population, wobei die fittesten Individuen (niedrigste potentielle Energie) begünstigt bzw. vermehrt und die weniger fitten (hohe potentielle Energie) benachteiligt bzw. vermindert werden. Die Operatoren sind Reproduktion, Überkreuzung und Mutation:

Reproduktion - Zufälliges Kopieren von Individuen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Individuum kopiert wird, ist dabei um so größer, je niedriger seine potentielle Energie ist.

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline t & t & g_- & g_- & t \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline t & t & g_- & g_- & t \\ \hline t & t & g_- & g_- & t \\ \hline \end{array}$$

Überkreuzung - Zwei Individuen werden zufällig ausgesucht. Ihrer Chromosomen werden dann an einer beliebigen Stelle geteilt und kreuzweise wieder zusammengefügt (engl.: *crossover*).

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline g_- & g_+ & t & t & t \\ \hline g_+ & t & t & g_- & g_- \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline g_- & g_+ & t & g_- & g_- \\ \hline g_+ & t & t & t & t \\ \hline \end{array}$$

¹² Die Einschränkung des Torsionswinkels auf diese drei Werte wird als *Rotational Isomeric State* oder RIS-Approximation bezeichnet, die wir in Kapitel IX noch ausführlicher diskutieren werden.

Mutation - Ein Torsionswinkel auf einem Chromosomen wird zufällig ausgewählt und durch einen zufällig ausgewählten der übrigen Torsionswinkel ersetzt.

$$\boxed{g_- \quad g_+ \quad | \quad t \quad | \quad t \quad | \quad g_+} \rightarrow \boxed{g_- \quad g_+ \quad | \quad g_+ \quad | \quad t \quad | \quad g_+}$$

Offensichtlich gibt es unterschiedliche Kombinationen dieser Operatoren bezüglich Reihenfolge und Häufigkeit (Mutationen z.B. sollten selten sein), und die oben erwähnte Gewichtung lässt ebenfalls unterschiedliche Vorgehensweisen zu. Auch kann man eine gewisse Anzahl der gegenwärtig besten Individuen von Überkreuzung und Mutation ausnehmen, und man kann die Population auf unterschiedliche Art und Weisen begrenzen. Auf jeden Fall sollte der jeweilige Algorithmus die Population im Sinne der *fitness function* möglichst rasch optimieren. Eine Liste von Beispielen der Anwendung dieser Algorithmen auf große Moleküle und Kluster findet man in Referenz [18].

VIII.b.iii) Distanzgeometrie

Angenommen es soll die Struktur eines molekularen Systems aufgeklärt werden, für das die interatomaren Abstände zumindest teilweise bekannt sind. Die Distanzgeometrie (engl.: *distance geometry*) [19,1,20,4] macht sich genau dieses Problem zur Aufgabe. D.h., sie liefert kartesische Koordinaten der Atompositionen, die mit den entweder experimentell gemessenen ¹³ bzw. anderweitig abgeschätzten interatomaren Abständen konsistent sind.

Das Prinzip der Distanzgeometrie-Methode, so wie es ursprünglich von Crippen und Mitarbeitern eingeführt wurde [21], umfasst die Schritte:

- (i) Konstruktion einer Matrix der Abstandsgrenzen

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} 0 & d_{12}^{\max} & d_{13}^{\max} & \cdots & d_{1N}^{\max} \\ d_{12}^{\min} & 0 & d_{23}^{\max} & \cdots & d_{2N}^{\max} \\ d_{13}^{\min} & d_{23}^{\min} & 0 & \cdots & d_{3N}^{\max} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ d_{1N}^{\min} & d_{2N}^{\min} & d_{3N}^{\min} & \cdots & 0 \end{bmatrix}.$$

¹³ beispielweise NMR-Abstände

Die Elemente d_{ij}^{\min} und d_{ij}^{\max} sind untere und obere Schätzwerte für den Abstand der Atome i und j in einem N -atomigen Molekül bzw. einem molekularen Komplex oder einer molekularen Packung.

Sind keine entsprechenden experimentellen Daten zur Hand, dann kann man wie folgt vorgehen. Für kovalent gebundene Atome ist $d_{ij}^{\min} = d_{ij}^{\max} - \Delta = b_{ij}$ vernünftig, wobei b_{ij} Standardbindungsängen sind. Δ ist eine kleine Differenzgröße (ca. 0.1 \AA). Analog gilt für Atome, zwischen denen zwei Bindungen liegen, $d_{ij}^{\min} = d_{ij}^{\max} - \Delta = b'_{ij}$, wobei sich b'_{ij} aus den Standardbindungsängen und dem Valenzwinkel berechnen lässt. Für durch drei Bindungen getrennte Atome (1-4 Abstand) kann man den minimalen bzw. maximalen Abstand mit Hilfe der Gleichungen (IX.3) (ohne Mittelung) und (IX.12) ausrechnen. Jenseits des 1-4 Abstands ist eine mögliche Abschätzung für d_{ij}^{\min} die Summe der van der Waals-Radien der Atome, d.h. $d_{ij}^{\min} = r_i^{\text{vdW}} + r_j^{\text{vdW}}$ ¹⁴. Dagegen werden für d_{ij}^{\max} oft "beliebig" große Zahlen eingesetzt.

- (ii) Mit der sogenannten Dreiecksglättung wird \mathbf{D} verfeinert. D.h., die beiden leicht zu beweisenden Dreiecksungleichungen¹⁵ $d_{ik}^{\max} \leq d_{ij}^{\max} + d_{jk}^{\max}$ und $d_{ik}^{\min} \geq d_{ij}^{\min} - d_{jk}^{\max}$ werden solange auf \mathbf{D} angewendet, bis sie für alle Elemente erfüllt sind. Nennen wir die resultierenden Abstandsgrenzen \bar{d}_{ij}^{\min} und \bar{d}_{ij}^{\max} .
- (iii) Aus den Abstandsgrenzen \bar{d}_{ij}^{\min} und \bar{d}_{ij}^{\max} generieren wir die Abstände d_{ij}^{rand} , die zufällig aus dem Intervall $(\bar{d}_{ij}^{\min}, \bar{d}_{ij}^{\max})$ gezogen werden.

An dieser Stelle sind die wesentlichen Schritte zur Konstruktion der Konformation vollzogen. Jetzt geht es darum, aus den Abstände d_{ij}^{rand} die tatsächlichen kartesischen Koordinaten der Atome zu berechnen (Den Index *rand* lassen wir jetzt weg!).

¹⁴ In der Literatur existieren zwei unterschiedliche Definitionen des van der Waals-Radius [22]. In der Kristallographie ist $r_i^{\text{vdW}} + r_j^{\text{vdW}}$ üblicherweise der kürzeste Abstand der beiden Atome. Im Gegensatz dazu versteht die Molekulare Mechanik darunter in der Regel das Minimum im van der Waals-Potential u_{ij} . Der kristallographische van der Waals-Radius ist daher kleiner! Der langreichweitige, anziehende Teil von u_{ij} führt zu einer Kompression der molekularen Packung, da im Kristall die Wechselwirkung mit der Umgebung berücksichtigt werden muß (vgl. Übungsbeispiel VI.1).

¹⁵ Prinzipiell können auch höhere geometrische Beziehungen berücksichtigt werden.

- (iv) Dazu dient die metrische Matrix \mathbf{G} , deren Elemente durch $G_{ij} = \vec{d}_{io} \cdot \vec{d}_{jo}$ gegeben sind. \vec{d}_{io} und \vec{d}_{jo} sind Ortsvektoren der Atome i und j bezogen auf den Schwerpunkt des Moleküls (aus Einheitsmassen). Mit dem Kosinus-Satz folgt $G_{ij} = \frac{1}{2}(d_{io}^2 + d_{jo}^2 - d_{ij}^2)$. Außerdem gilt $d_{io}^2 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N d_{ij}^2 - \frac{1}{N^2} \sum_{j=2}^N \sum_{k=1}^{j-1} d_{jk}^2$ [21] (Appendix A), so dass \mathbf{G} vollständig durch die Abstände d_{ij} ausgedrückt werden kann.

Die (besten) kartesischen Koordinaten berechnen sich aus \mathbf{G} nach folgendem Rezept¹⁶. Bestimme die drei (betragsmäßig größten) Eigenwerte λ_1 , λ_2 und λ_3 ($|\lambda_1| \geq |\lambda_2| \geq |\lambda_3| \geq \dots \geq |\lambda_N|$) und die dazugehörigen Eigenvektoren gegeben als die Spalten der $N \times 3$ Matrix \mathbf{V} . Berechne die Koordinaten der N Atome gemäß $X_{ij} = \sqrt{|\lambda_j|} V_{ij}$, wobei $j = 1, \dots, 3$ und $i = 1, \dots, N$. In den Fällen, in denen aufgrund von Fehlern in \mathbf{D} einige Eigenwerte negativ sind, werden diese mit positiven Vorzeichen angenommen.

- (v) In diesem letzten Schritt erfolgt eine Korrektur der kartesischen Koordinaten [23]. Dies ist nötig, da die in (iii) zufällig generierten Abstände zu kartesischen Positionen führen können, die die ursprünglichen Abstandsgrenzen verletzen. Dazu wird eine (Straf)funktion, die allgemein die Form $\sum(\text{Abstandsfehler})^2 + \sum(\text{Stereoisomer})^2$ hat, minimiert (z.B. mit *steepest decent*)¹⁷. *Abstandsfehler* treten auf, wenn die erhaltenen kartesischen Koordinaten zu interatomaren Abständen führen, die außerhalb von $(\bar{d}_{ij}^{\min}, \bar{d}_{ij}^{\max})$ liegen. Unabhängig davon bedeutet *Stereoisomer* geeignete skalare Vektorkombinationen, die es erlauben, Stereoisomere zu differenzieren, die sich durch die interatomaren Abstände allein nicht unterscheiden.

Da die Details der Energiehyperfläche bisher unberücksichtigt geblieben sind, kann eine Konformation die Bedingungen der Distanzgeometrie erfüllen und trotzdem eine sehr hohe potentielle Energie besitzen. Deshalb sind weitere Energieminimierungen mit entsprechenden Kraftfeldern üblich.

Die Distanzgeometrie einer Zufallsmethode, und Wiederholungen produzieren nicht notwendigerweise identische Konformationen. Die durch Wiederholung erhaltenen Konformationen werden meistens überlagert, um die Regionen, in denen die Konformationen über-

¹⁶ Für eine eingehendere Diskussion siehe [21,20] (bzw. die darin angegebenen Referenzen).

¹⁷ siehe auch Abschnitt VIII.b.vii.

einstimmen bzw. nicht übereinstimmen, besser sichtbar zu machen. Mangelnde Übereinstimmung kann sowohl ein Zeichen molekularer Flexibilität als auch ein Zeichen unzureichender experimenteller Information in dieser Region sein.

VIII.b.iv) Gittersuche und Suchbäume

Angenommen wir beabsichtigen, die energetisch günstigste Konformation einer *united atom* Poly- bzw. Oligoethylenkette zu suchen. Dabei sollen die Bindungslängen und Valenzwinkel konstante Werte annehmen (wie oben), so dass die Konformationen allein durch die Torsionswinkel ϑ_i ($i = 1, \dots, n$) definiert sind. Die einfachste systematische Suchmethode ist die Gittersuche (engl.: *grid search*), bei der jeder Torsionswinkel m Einstellmöglichkeiten im Intervall $(0, 2\pi)$ hat¹⁸, d.h., insgesamt sind m^n Konformationen möglich. Bei der Gittersuche - in diesem Fall auf einem n -dimensionalen Gitter - werden diese m^n Konformationen systematisch konstruiert, und die dazugehörige potentielle Energie berechnet. Ist das Gitter genügend engmaschig, dann ist dies ein absolut sicherer Weg zum Erfolg! Allerdings ist leicht einsehbar, dass diese Methode nur für kleine Moleküle mit einer entsprechend kleinen Zahl von Konformationen praktikabel ist.

Systematische Suchen können effizienter gestaltet werden, indem man durch kluge Suchstrategien die weiten, energetisch sehr ungünstigen Gebiete auf dem Gitter vermeidet. Dazu ein Beispiel. Die Polyethylenkette soll irgendwo eine kleine Schlaufe machen und sich dabei selbst überschneiden. Ihre potentielle Energie ist dann sehr hoch. D.h., alle Konformationen, die - bei festgehaltener Schlaufe! - noch möglich sind, kann man sich bei der weiteren Suche sparen. In so einem Fall ist es günstig, die Konformationen des Poly- bzw. Oligoethylenmoleküls auf einem Suchbaum anzuordnen. Abbildung VIII.3 zeigt den Suchbaum von n -Hexan (vgl. [4]). Der oberste Knoten bzw. die Wurzel ist eine unbestimmte Startkonformation, und die nächsten drei Knoten entsprechen den Einstellungen g_- , t und g_+ des Torsionswinkels ϕ_1 (vgl. oben). Ausgehend von jedem dieser Knoten kann ϕ_2 ebenfalls die Werte g_- , t und g_+ annehmen. Das gleiche gilt für ϕ_3 in der untersten Knotengeneration. Jeder vollständige (und einfach durchlaufene) Pfad ist also eine mögliche Konformation. In Kapitel IX (Abschnitt IX.a.ii) werden wir sehen, dass benachbarte g_-g_+ - bzw. g_+g_- -Paare zu extrem ungünstigen sterischen Wechselwirkungen führen (man spricht vom Pentan-Effekt). In unserem Beispiel bedeutet dies, dass es sich nicht lohnt, Pfade in die gestrichelten

¹⁸ Prinzipiell kann man für die anderen Koordinaten, wie Bindungslängen oder Valenzwinkel, analoge Intervalle definieren.

Kästen zu verfolgen! D.h., die Äste, die in die Kästen hineinführen, können getrost vom Suchbaum eliminiert werden (engl.: *pruning*).

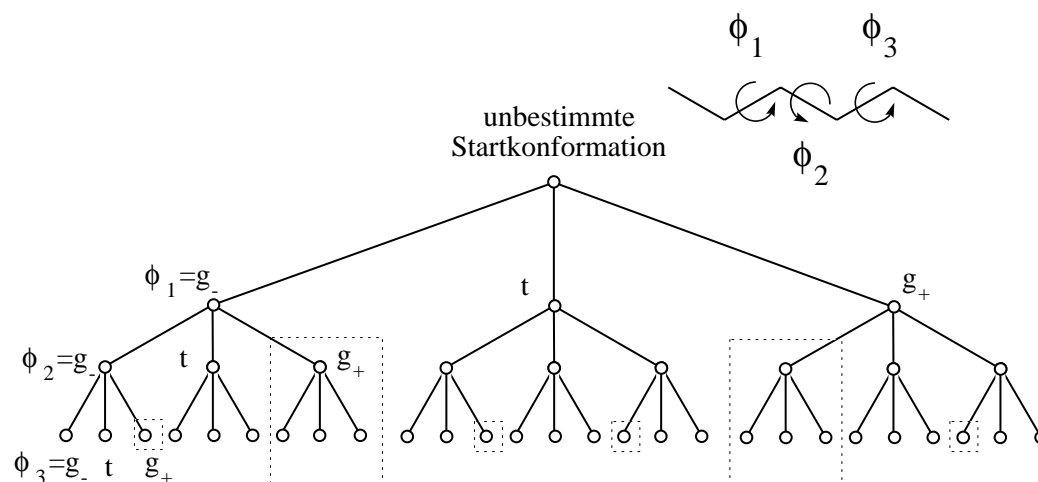


Abbildung VIII.3 Illustration eines Suchbaums für *united atom* n-Hexan.

Ähnlich wie die g_-g_+ - bzw. g_+g_- -Paare für n-Hexan, können allgemein auch andere sterische oder geometrische Kriterien ungünstige Konformationsäste in Suchbäumen signalisieren. Betrachten wir dazu Cyclohexan. Formal können wir den Ring an einer Bindung aufschneiden und in ähnlicher Weise wie bei n-Hexan verfahren. Jetzt sind aber auch diejenigen Konformationsäste des "offenen" Cyclohexans zu verwerfen, bei denen die restlichen Torsionswinkel aus rein geometrischen Gründen den Ring nicht mehr schließen können (vgl. die Berechnung des End-zu-End-Vektors in Kapitel IX).

VIII.b.v) Modulverfahren

In der Regel es unnötig neue Konformationen auf dem Niveau einzelner Bindungen bzw. Atome zu erzeugen. Oft kann ein Molekül in atomare Gruppen zerlegt werden, die nur wenige wirklich unterschiedliche Konformationen einnehmen können. Ein Beispiel ist das Cyclohexan in Abbildung VIII.4, dass in der Sessel-, Boot- und verdrehten Konformation auftritt. Es ist daher zweckmäßig diese Gruppen in einem Molekül zu identifizieren und eine Liste ihrer Konformere anzulegen¹⁹. Analog zum Suchbaum in Abbildung VIII.3 wird anschließend ein Suchbaum konstruiert, der auf der Verknüpfung der Gruppenkonformere ba-

¹⁹ Viele Molekülbauprogramme verwenden dieses Prinzip.

siert ²⁰. Abbildung VIII.4 zeigt einen Ausschnitt eines solchen Suchbaums, in dem die Konformere des Cyclohexan mit der planaren -CO-NH-Gruppe verknüpft werden. Ebenfalls analog zum vorangegangenen Abschnitt werden Regeln zur Beschneidung des Suchbaums verwendet, um den Aufwand zu begrenzen.

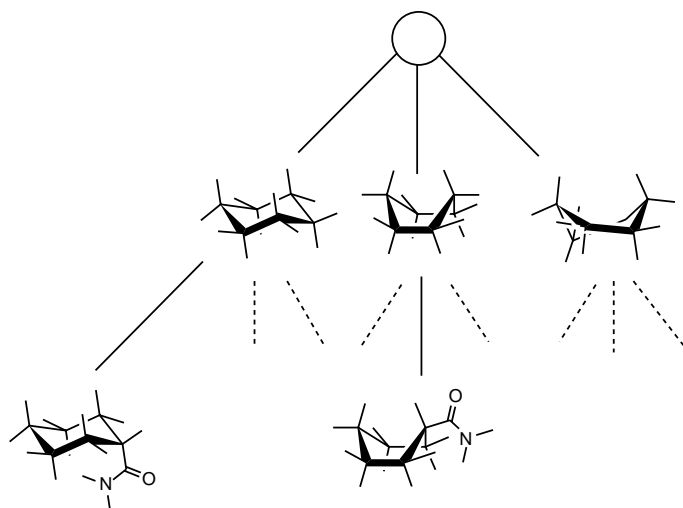


Abbildung VIII.4 Die Verknüpfung von Konformeren molekularer Fragmente in einem (partiellen) Suchbaum .

Es gibt verschiedene Variationen dieses Modulverfahrens (in der englischsprachigen Literatur wird es als *build up*- oder *model bulding*-Methode bezeichnet), dass sowohl für die Konstruktion von Molekülkonformationen als auch für die Erzeugung molekularer Packungen benutzt wird. Scheraga und Mitarbeiter [2] konstruieren energetisch günstige Konformationen von Oligopeptiden. Sie erzeugen Listen energetisch günstiger Dipeptidkonformationen aus der Verknüpfung und anschließenden Energieminimierung der Untereinheiten. Diese wiederum werden verwendet, um analoge Listen für energieminierte Tripeptidkonformationen zu erzeugen usw. Um das exponentielle Anwachsen dieser Listen zu verhindern, werden Konformationen nach bestimmten Regeln verworfen. Ein Kriterium besteht in einer "Energiegrenze", nach der hochenergetische Konformationen verworfen werden. Dabei besteht allerdings das Risiko Teilstrukturen zu verwerfen, die später benötigt werden (Stichwort: langreichweitige Wechselwirkungen), um die energetisch günstigen Gesamt-

²⁰ Genau genommen sind wir schon im Fall von Polyethylen nach diesem Prinzip vorgegangen, denn die Beschränkung auf drei Torsionswinklereinstellungen basiert letztlich auf der (Valenz)geometrie der Methylengruppe, d.h. auf der sp³-Hybridisierung des Kohlenstoffs.

strukturen zu erzeugen! Das gleiche Problem plagt den Aufbau molekularer Kristalle aus energieminierten Klustern von Molekülen [24] (Eine Übersicht über neuere Referenzen zum Thema molekulare Kristallpackungen mit Kraftfeldrechnungen gibt [25]).

VIII.b.vi) Diffusionsgleichungsmethode

Die bisherigen globalen Verfahren sind Anwendungen komplexer Suchalgorithmen auf eine unveränderliche Energiehyperfläche. Im Gegensatz dazu versucht die Diffusionsgleichungsmethode [26,27] die Energiehyperfläche so zu deformieren, dass selbst ein lokaler Algorithmus das globale Minimum findet. Die Idee ist, 'irgendwie' alle Minima 'gleichmäßig' aufzufüllen bzw. alle Maxima entsprechend 'abzuschleifen', bis am Ende nur noch eine im wesentlichen flache Energielandschaft zurückbleibt - mit einer einzigen flachen Mulde, die den Überrest des globalen Minimums darstellt. Das Minimum der flachen Mulde lässt sich dann problemlos mit einem lokalen Algorithmus berechnen.

Betrachten wir dazu eine eindimensionale Funktion $U_o(x)$, die viele Minima und Maxima besitzen soll. Diese Funktion unterziehen wir folgender iterativer Transformation

$$\begin{aligned}
 &U_o(x) && \text{(VIII.2)} \\
 &U_1(x) = U_o(x) + \Delta t \frac{d^2}{dx^2} U_o(x) \\
 &\quad \vdots \\
 &U_{n+1}(x) = U_n(x) + \Delta t \frac{d^2}{dx^2} U_n(x)
 \end{aligned}$$

wobei Δt eine kleine positive Zahl sein soll. Augenscheinlich ist $d^2U_o(x)/dx^2$ positiv an den Minima von $U_o(x)$ und negativ an den Maxima. Daher werden die Minima von $U_o(x)$ durch Hinzuaddieren von $\Delta t d^2U_o(x)/dx^2$ ein wenig aufgefüllt, und Maxima entsprechend reduziert. An den Wendepunkten von $U_o(x)$ passiert nichts, da dort die zweite Ableitung verschwindet. Abhängig von der Wahl von Δt wird dies n -mal wiederholt, wobei nach n Iterationen nur noch das globale Minimum zu sehen sein sollte. Probieren wir dies einmal aus!

Wir verwenden die Funktion $U_o(x) = (x-3)(x-1.5)(x-1)(x+1)(x+2)(x+2.5)$, die in Abbildung VIII.5 aufgetragen ist. Gemäß (VIII.2) und mit $\Delta t = 0.1$ erhalten wir nacheinander die ebenfalls gezeigten Iterationen $U_i(x)$ mit $i = 1, \dots, 4$. Offensichtlich leistet der Algorithmus genau das Gewünschte. Nach vier Iterationen ist nur noch das globale Minimum

übrig. Allerdings ist seine Position in $U_4(x)$ gegenüber der in $U_0(x)$ verschoben. Um die ursprüngliche Position zu erhalten, können wir folgendermaßen vorgehen. Mit einem lokalen Minimieralgorithmus (vgl. oben) berechnen wir zuerst das Minimum von $U_4(x)$. Ausgehend von dessen Position als Startposition machen wir das gleiche für $U_3(x)$ usw. (siehe gestrichelte Pfeile in Abbildung VIII.5). Dabei ist es wichtig, dass der Schritt von $U_i(x)$ zu $U_{i-1}(x)$ nicht zu groß ist, so dass unsere Startpositionen immer in der Nähe des nächst höheren (globalen) Minimums bleiben.

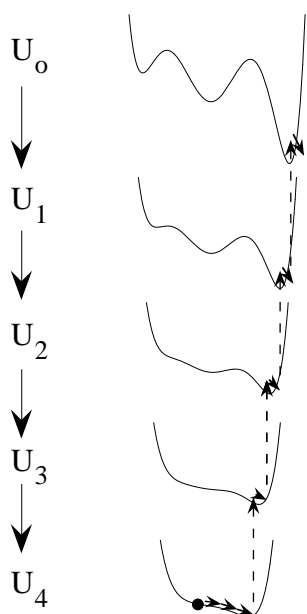


Abbildung VIII.5 Illustration der Diffusionsgleichungsmethode in einer Dimension. Durchgezogene Pfeile markieren die Iterationsschritte, während gestrichelte Pfeile den Rückweg markieren.

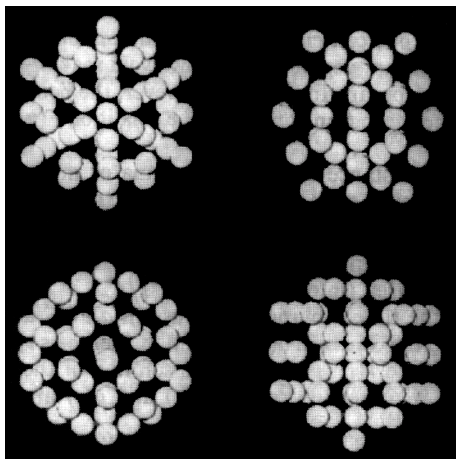
Unschön an dem Iterationsschema (VIII.2) ist, dass wir bei jedem Iterationsschritt die zweite Ableitung der Vorgängerfunktion ausrechnen müssen. Wir können den Algorithmus aber auch anders formulieren. Dazu schreiben wir die letzte Gleichung in (VIII.2) als $\Delta t^{-1}[U_{n+1}(x) - U_n(x)] = d^2U_n(x) / dx^2$. Im Limes $\Delta t \rightarrow 0$ erhalten wir somit $dU(x,t) / dt = d^2U(x,t) / dx^2$, die homogene Diffusionsgleichung mit einem Diffusionskoeffizienten von eins und der Anfangsbedingung $U(x,t) = U_0(x)$. Die Verallgemeinerung auf d Dimensionen ist offensichtlich

$$\frac{d}{dt}U(\vec{x},t) = \Delta_d U(\vec{x},t) \quad (\text{VIII.3})$$

mit der Anfangsbedingung $U(\vec{x}, 0) = U_o(\vec{x})$. Hier ist \vec{x} ein d -dimensionaler Vektor, und Δ_d ist der d -dimensionale Laplace Operator. $U_o(\vec{x})$ ist die ursprüngliche d -dimensionale Energiehyperfläche, wobei im Fall eines molekularen Systems \vec{x} die Koordinaten der Atome beinhaltet. Eine mögliche Lösung von (VIII.3) formuliert mit dem Fourier-Poisson Integral lautet

$$U(\vec{x}, t) = \frac{1}{(2\sqrt{\pi t})^d} \int d^d x' U_o(\vec{x}') \exp\left[-\frac{|\vec{x} - \vec{x}'|^2}{4t}\right] \quad (\text{VIII.4})$$

Die Idee ist nun $U_o(\vec{x}')$ möglichst in Funktionen zu entwickeln, für die die rechte Seite in (VIII.4) analytisch gelöst werden kann. Solche Funktionen sind z.B. Polynome, Sinus sowie Cosinus, die Exponentialfunktion bzw. Gauß-Funktionen. Wenn wir beispielsweise $U_o(\vec{x}')$ durch $f(\vec{x}') = \exp[-\sum_{k=1}^d a_k x_k'^2]$ ersetzen, dann erhalten wir als Lösung von (VIII.4) $F(\vec{x}, t) = \prod_{k=1}^d (1 + 4a_k t)^{-1/2} \exp[-\frac{a_k x_k^2}{1 + 4a_k t}]$. Der nächste Schritt besteht im Auffinden der Umkehrzeit t^* , bei der nur noch das globale Minimum von $U(\vec{x}, 0)$ übrig ist. Anschließend folgt die Rückverfolgung des globalen Minimums. In Referenz [27] wird dieses Programm für Kluster aus Lennard-Jones Atomen durchgeführt, wobei die Aufgabe im Auffinden der Klustergeometrie mit der niedrigsten Energie für eine vorgegebene Anzahl von Atomen besteht (siehe Abbildung VIII.6) ²¹.



²¹ Dieses Problem wird auch mit modifizierten Methoden den Referenzen [28,29] [30] (siehe auch die darin enthaltenen Referenzen zu anderen globalen Minimierungsansätzen) behandelt.

Abbildung VIII.6 Verschiedene Ansichten eines Clusters minimaler Energie aus 55 Lennard-Jones Atomen (Mackay-Ikosaeder).

Die Diffusionsgleichungsmethode erscheint im ersten Moment imponierend, und fast sieht es so aus, als ob das Problem des globalen Minimums grundsätzlich gelöst ist. Unglücklicherweise gibt es jedoch Pferdefüße. Die Diffusionsgleichungsmethode findet z.B. nicht unbedingt immer das globale Minimum. Auch ist es kein einfaches Problem, eine vernünftige Umkehrzeit t^* zu finden, bei nur noch das globale Minimum vorhanden ist. In der Praxis probiert man daher verschiedene t^* , bei denen man von unterschiedlichen Startpositionen aus lokal minimiert. Ist das Ergebnis in allen Fällen identisch, dann geht man davon aus, das globale Minimum gefunden zu haben. Außerdem birgt die Diffusionsgleichungsmethode erhebliche Schwierigkeiten bei der Anwendung auf molekulare Kraftfelder, in denen innere und kartesische Koordinaten simultan auftreten. Trotzdem stellt sie eine sehr interessante globale Optimierungsmethode dar. Neben den oben genannten Referenzen findet man weitere Anwendungsbeispiele zur Diffusionsgleichungsmethode in [31] und [32]²².

Eine der Diffusionsgleichungsmethode verwandte (ältere) Idee sei hier nur kurz erwähnt. Es handelt sich um die Glättung der Energiehyperfläche mittels der "künstlichen" Verlängerung der Reichweite der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Die langreichweitigen Wechselwirkungen haben nämlich einen starken Effekt auf die Zahl und Form der Nebenminima. Für eine ausführliche Diskussion siehe Referenz [7] (Abschnitt 3).

VIII.b.vii) Energieeinbettung

Bei der Diffusionsgleichungsmethode führt die "Diffusion" der potentiellen Energie nach genügend langen Zeiten zu einer vereinfachten Energiehyperfläche. Die Energieeinbettung [34] vereinfacht die Energiehyperfläche ebenfalls, und zwar indem die potentielle Energie anstelle in dem gewohnten dreidimensionalen Raum in einem höherdimensionalen Raum betrachtet wird. Dazu ein Beispiel.

Abbildung VIII.7 zeigt drei Wechselwirkungszentren i , j und k entlang einer Geraden ($d = 1$). Ihre potentielle Energie sei $U = (d_{ij} - 3)^2 + (d_{jk} - 3)^2$, wobei $d_{ik} = 2$ gelten soll.

²² Eine weitere interessante Anwendung benutzt nicht die Diffusionsgleichungsmethode selbst. Aber sie basiert in ähnlicher Weise auf dem Auffüllen der Minima der Freien Energie [33]. Durch das 'Fluten' des lokalen Ausgangsminimums wird erreicht, daß langsame strukturelle Übergänge in makromolekularen Systemen beschleunigt werden.

D.h., U ist durch den Abstand d_{ij} festgelegt. Offensichtlich hat $U(d_{ij})$ in einer Dimension ein globales Minimum bei $d_{ij} = 4$ und ein lokales Minimum bei $d_{ij} = 1$. Betrachten wir aber U nicht in einer, sondern in zwei Dimensionen, wie in Abbildung VIII.8, dann kann man j in der Ebene so verschieben, dass $d_{ij} = d_{jk} = 3$ und damit $U = 0$ gilt. Dies ist gleichzeitig das einzige und damit auch globale Minimum von U in zwei Dimensionen!

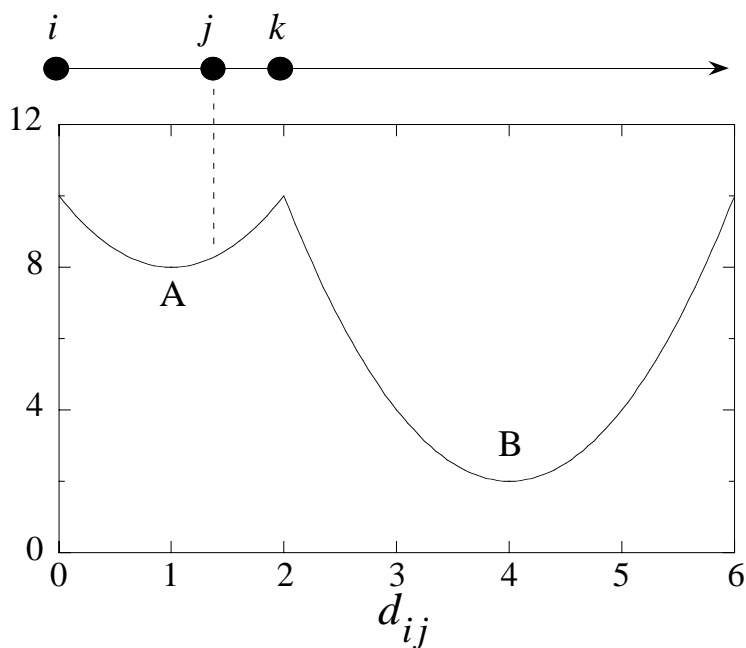


Abbildung VIII.7 Die potentielle Energie U der drei Wechselwirkungszentren i , j und k als Funktion der Position von j entlang der Geraden durch die Wechselwirkungszentren (vgl. [34]).

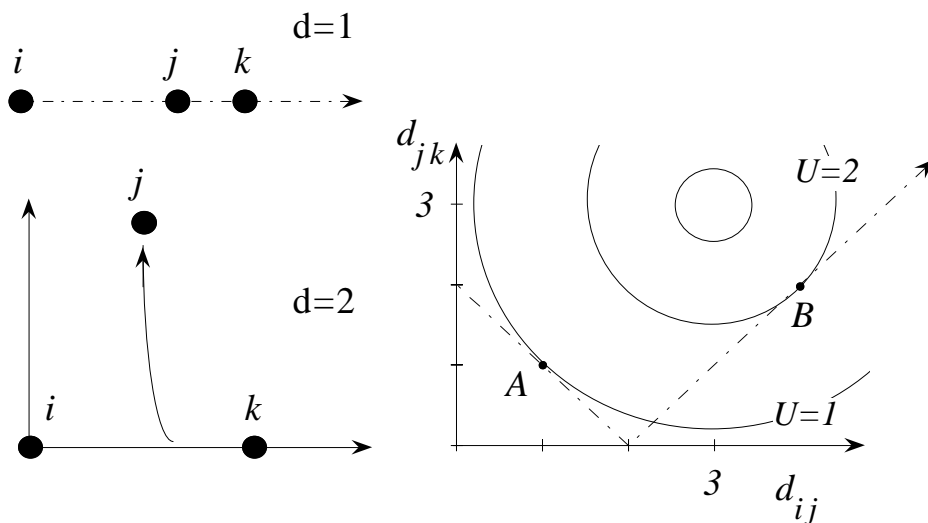


Abbildung VIII.8 Links: Die Einbettung der drei Wechselwirkungszentren in die Ebene erlaubt die Verschiebung von j und damit die vollständige Relaxation der potentiellen Energie. Rechts: Skizze von U in der Ebene, wobei U entlang der Kreise konstante Werte annimmt. Der gestrichelte Pfad entspricht der Verschiebung von j in $d = 1$.

Betrachten wir nun eine harmonische Potentialfunktion ²³

$$U = \sum_{i=1}^d \sum_{j=i+1}^{d+1} k_{ij} (d_{ij} - d_{ij,o})^2 \quad (\text{VIII.5})$$

von $d + 1$ Wechselwirkungszentren, worin die k_{ij} konstant sein sollen. Vorausgesetzt die Gleichgewichtsabstände $d_{ij,o}$ erfüllen bestimmte Ungleichungen [35] ²⁴, kann diese Potentialfunktion in d -Dimensionen (und trivialerweise auch in den höheren Dimensionen) vollständig relaxieren. D.h, alle Abstandsbedingungen

$$d_{ij} = (\sum_{k=1}^d (x_i^{(k)} - x_j^{(k)})^2)^{1/2} = d_{ij,o} \quad (\text{VIII.6})$$

wobei die $x_i^{(k)}$ die Komponenten der Ortsvektoren sein sollen, können erfüllt werden. Wird die Dimension reduziert, so sind nicht mehr alle Abstandsbedingungen erfüllbar, und der Wert von U am globalen Minimum - in der jeweiligen Dimension - nimmt mit abnehmendem d zu.

Das eigentlich schwierige Problem der Energieeinbettung, dass wir hier nur andiskutieren, ist nicht die Überführung der potentiellen Energie in höhere Dimensionen, sowie die Suche nach dem dazugehörigen globalen Minimum. Es ist der der Rückweg, d.h. die Einbettung der potentiellen Energie in den Ausgangsraum. Betrachten wir wieder die Abbildung VIII.8 (links). Das gezeigte Dreieck ijk soll die Konformation am globalen Minimum in $d = 2$ sein. Wir sehen sofort, dass die Rückkehr zu $d = 1$ mittels der senkrechten Projektion von j auf die Gerade durch i und k unweigerlich zum lokalen Minimum A führt (vgl. Abbildung VIII.7). Dagegen führt jeder Pfad der rechts von k auf die Gerade ik trifft zum globalen Minimum B! D.h., wir benötigen einen Einbettungsalgorithmus für den Pfad, der die Verbindung zwischen dem globalen Minimum der komplett relaxierten Konformation und

²³ Das Argument ist nicht auf diese spezielle Kraftfeldform beschränkt!

²⁴ Für ein Dreieck, beispielsweise das in Abbildung VIII.8, muß die längste Kante kürzer sein als die Summe der übrigen beiden Kantenlängen (vgl. auch Abschnitt VIII.b.iii).

dem globalen Minimum im Ausgangsraum herstellt. Der Algorithmus von Crippen [34]²⁵ beispielsweise versucht den Pfad bzw. die Projektionen durch die Dimensionen so zu wählen, dass die dabei verursachten Abstandsdeformationen möglichst kleine Veränderungen der potentiellen Energie nach sich ziehen. Diese Art der energiegewichteten Einbettung von Abständen in den dreidimensionalen Raum ist dem Distanzgeometrie-Verfahren (vgl. oben) ähnlich. Distanzgeometrie berücksichtigt allerdings keine Energieinformation. Der Algorithmus bettet die Abstände so in den dreidimensionalen Raum ein, dass die molekulare Form möglichst wenig deformiert wird, d.h., große Abstände werden vergleichsweise weniger verändert als kleine, auch wenn dies energetisch ungünstiger ist.

VIII.b.viii) *mean field*-Methode

Abschließend sei noch der interessanten Idee wegen die *mean field*-Methode erwähnt [2] (und darin angegebene Referenzen). Dabei wird ausgenutzt, dass das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Grundzustand eines quantenmechanischen Systems nahe dem globalen Minimum seiner potentiellen Energie liegen sollte. D.h., die Position des globalen Minimums sollte über die Wellenfunktion des Grundzustands zu identifizieren sein. Ein Beispiel für die konkrete Umsetzung wird von Scheraga und Mitarbeitern diskutiert [36]. Die Autoren untersuchen die Konformationen von Oligopeptiden als Funktion ihrer Torsionswinkel $\theta_1, \dots, \theta_N$. Dazu konstruieren sie einen Hamilton-Operator der Form

$$\mathbf{H} = -\sum \frac{\hbar^2}{2I_i} \frac{\partial^2}{\partial \theta_i^2} + U(\theta_1, \dots, \theta_N) \quad (\text{VIII.7})$$

wobei die Größe I_i ist das zu θ_i gehörende Trägheitsmoment ist. Die Wellenfunktion wird als Produkt der jeweiligen Einwinkelwellenfunktionen approximiert, d.h. $\psi(\theta_1, \dots, \theta_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(\theta_i)$. Diese Approximation führt auf ein gekoppeltes System aus N eindimensionalen Schrödinger-Gleichungen für jeden Torsionswinkel. In jeder Gleichung kommt eine effektive potentielle Energie U_i^{eff} vor, die vom mittleren Feld abhängt, das sich aus der Mittelung über die anderen Torsionswinkel θ_l ($l \neq i$) ergibt. Tatsächlich ergaben die

²⁵ Eine alternative, mathematisch komplexere Energieeinbettungs-Methode wurde von Scheraga und Mitarbeitern vorgeschlagen [2] (und darin enthaltene Referenzen). Eine Standardreferenz zu den mathematischen Grundlagen der Einbettung ist das Buch von Blumenthal [35].

Testrechnungen der Autoren an zwei unterschiedlichen Molekülen die jeweiligen globalen Minima.

VIII.c) Literatur

- [1] A. R. Leach *"A survey of methods for searching the conformational space of small and medium-sized molecules"* In *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz und D. B. Boyd, Ed.; 2; VCH Publishers: New York, 1991, 1-55.
- [2] H. A. Scheraga *"Predicting Three-Dimensional Structures of Oligopeptides"* In *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz und D. B. Boyd, Ed.; 3; VCH Publishers: New York, 1992, 73-142.
- [3] T. Schlick *"Optimization Methods in Computational Chemistry"* In *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz und D. B. Boyd, Ed.; 3; VCH Publishers: New York, 1992, 1-71.
- [4] A. R. Leach *"Molecular Modeling"* Addison Wesley Longman Limited: Harlow, 1996
- [5] P. H. Hünenberger; W. F. vanGunsteren *"Empirical classical interaction functions for molecular simulation"* In *Computer Simulation of Biomolecular Systems-Theoretical and Experimental Applications*, W. F. vanGunsteren, P. K. Weiner und A. J. Wilkinson, Ed.; 3; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1997,
- [6] W. H. Press; B. P. Flannery; S. A. Teukolsky; W. T. Vetterling *"Numerical Recipes"* Cambridge University Press: Cambridge, 1988
- [7] R. S. Berry *"Potential surfaces and dynamics: What clusters tell us"* *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2379-2394.
- [8] J.-P. Doucet; J. Weber *"Computer-Aided Molecular Design"* Academic Press: London, 1996
- [9] D. R. Ferro; J. Herrmans *"A different best rigid.body molecular fit routine"* *Acta Cryst.* **1977**, A33, 345-347.
- [10] W. Kabsch *"A discussion of the solution for the best rotation to relate two sets of vectors"* *Acta Cryst.* **1978**, A34, 827-828.
- [11] W. Gudat; P. Rujan *"Optimierung und "Simulated Annealing" "* In *IFF-Ferienkurs: Computersimulation in der Physik*, Kurs 20; Kernforschungsanlage Jülich GmbH: 1989,
- [12] P. J. M. v. Laarhoven; E. H. L. Aarts *"Simulated Annealing: Theory and Applications"* D.Reidel: Dordrecht, 1987

- [13] D. E. Goldberg *"Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning"* Addison-Wesley: Reading, 1989
- [14] L. Davis *"Handbook of Genetic Algorithms"* Van Nostrand, Reinhold: New York, 1991
- [15] Z. Michalewicz *"Genetic Algorithms + Data Structures = Evolution Programs"* Springer Verlag: New York, 1994
- [16] *"Genetic Algorithms in Molecular Modeling"* J. Devillers, Ed.; Academic Press: New York, 1996.
- [17] E. Falkenauer *"Genetic Algorithms and Grouping Problems"* J. Wiley & Sons: New York, 1998
- [18] J. A. Niesse; H. R. Mayne *"Global optimization of atomic and molecular clusters using the space-fixed modified genetic algorithm method"* *J. Comp. Chem.* **1997**, 18, 1233-1244.
- [19] G. M. Crippen; T. F. Havel *"Distance Geometry and Molecular Conformation"* John Wiley & Sons Inc. (Research Studies Press LTD): New York, 1988
- [20] J. M. Blaney; J. S. Dixon *"Distance Geometry in Molecular Modeling"* In *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz und D. B. Boyd, Ed.; 5; VCH Publishers: New York, 1994, 299-335.
- [21] G. M. Crippen; T. F. Havel *"Stable calculation of coordinates from distance information"* *Acta Cryst.* **1978**, A34, 282-284.
- [22] U. Burkert; N. L. Allinger *"Molecular Mechanics"* ACS Monograph 177 177; American Chemical Society: Washington, D.C., 1982
- [23] G. M. Crippen *"Rapid Calculation of Coordinates from Distance Matrices"* *J. Comp. Phys.* **1978**, 26, 449-452.
- [24] D. E. Williams *"Calculated energy and conformation of clusters of benzene molecules and their relationship to crystalline benzene"* *Acta Cryst.* **1980**, A36, 715-723.
- [25] R. Hentschke *"Packing calculations based on empirical force fields"* In *Electronic Materials - The Oligomer Approach*, G. Wegner und K. Müllen, Ed.; VCH: Weinheim, 1998,
- [26] L. Piela; J. Kostrowicki; H. A. Scheraga *"The multiple minima problem in the conformational analysis of molecules"* *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3339-3346.
- [27] J. Kostrowicki; L. Piela; B. J. Cherayil; H. A. Scheraga *"Performance of the Diffusion Equation Method in Searches for Optimum Structures of Clusters of Lennard-Jones Atoms"* *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4113-4119.

- [28] J. Pillardy; K. A. Olszewski; L. Piela "Performance of the shift method of global minimization in searches for optimum structures of clusters of Lennard-Jones Atoms" *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 4337-4341.
- [29] S. Schelstraete; H. Verschelde "Finding minimum-energy configurations of Lennard-Jones Clusters using an effective potential" *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 310-315.
- [30] D. J. Wales; J. P. K. Doye "Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones Clusters containing up to 110 atoms" *J. Phys. Chem.* **1997**, A 101, 5111-5116.
- [31] J. Kostrowicki; H. A. Scheraga "Application of the Diffusion Equation method for global optimization to oligopeptides" *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7442-7449.
- [32] R. J. Wawak; M. M. Wimmer; H. A. Scheraga "Application of the Diffusion Equation method of global optimization to water clusters" *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 5138-5145.
- [33] H. Grubmüller "Predicting slow structural transitions in macromolecular systems: conformational flooding" *Phys. Rev. E* **1995**, 52, 2893-2906.
- [34] G. M. Crippen "Conformational Analysis by Energy Embedding" *J. Comput. Chem.* **1982**, 3, 471-476.
- [35] L. M. Blumenthal "Theory and Application of Distance Geometry" Chelsea: New York, 1970
- [36] K. A. Olszewski; L. Piela; H. A. Scheraga "Mean field theory as a tool for intermolecular conformational optimization. 1. Tests on terminally-blocked alanine and met-enkephalin" *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 4672-4676.

IX. Aspekte der Modellierung Molekularer Systeme

IX.a) Druckberechnung in molekularen Systemen

In Kapitel II haben wir gesehen, wie wichtige thermodynamische Zustandsgrößen wie Temperatur und Druck für atomare, isotrope und atomare, anisotrope Spezies über den verallgemeinerten Gleichverteilungssatz berechnet werden. Allerdings hat man es bei Molekulardynamik Simulationen häufig mit molekularen Systemen zu tun, also mit Systemen mit inneren Freiheitsgraden. Man stelle sich z. B. eine Simulationsschachtel vor, in der sich lediglich ein Riesenmolekül befindet (z.B. ein chemisches Netzwerk). Die Frage, wie in solch komplexen Systemen der hydrostatische Druck berechnet werden kann, soll im folgenden eingehender betrachtet werden.

IX.a.i) Atombezogene und molekülbezogene Berechnung des hydrostatischen Drucks

Gleichung (II.22) gibt uns die Möglichkeit, den Druck atomarer Systeme aus den Geschwindigkeiten und Positionen der N Teilchen und aus den Kräften auf diese Teilchen zu berechnen. Mit $T = 2K / 3Nk_B$ und $K = 1/2 \sum m_i \dot{r}_i^2$ folgt aus Gleichung (II.22)

$$P = \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \left[m_i \dot{r}_i^2 + \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i^{in} \right] \right\rangle \quad (\text{IX.1})$$

Prinzipiell gibt es nun zwei Möglichkeiten den hydrostatischen Druck $^1 P$ molekularer Spezies isotroper Systeme zu berechnen. In der atomaren Darstellung [1] [2] wird das molekulare System weiterhin wie ein atomares betrachtet. D.h., es wird über alle Atome im betrachteten System summiert. Wir schreiben

$$P = \langle P_{atom} \rangle = \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{\mu=1}^M \sum_{i=1}^{N_{\mu}} \left[m_{i\mu} \dot{r}_{i\mu}^2 + \vec{r}_{i\mu} \cdot \vec{F}_{i\mu}^{in} \right] \right\rangle \quad (\text{IX.2})$$

¹ Der hydrostatische Druck ist definiert als die Spur des Drucktensors (vgl. unten).

wobei \mathcal{P}_{atom} der instantane hydrostatische Druck in der atomaren Darstellung ist. Summiert wird über alle M Moleküle und alle N_μ Atome innerhalb eines Moleküls μ . Weiterhin sind $m_{i\mu}$, $\dot{\vec{r}}_{i\mu}^2$ und $\vec{r}_{i\mu}$ die Masse, das Betragsquadrat der Geschwindigkeit und die Position des Atoms i innerhalb des Moleküls μ . $\vec{F}_{i\mu}^{in}$ ist die (system-)interne Nettokraft auf das Atom i im Molekül μ , wobei wir den Index für intern *in* von nun an weglassen wollen. Es gehen alle auf das Atom wirkenden Kräfte in die Berechnung von P mit ein, also neben den zwischenmolekularen Wechselwirkungen, wie Lennard-Jones- und Coulomb-Wechselwirkungen, auch die Kräfte aus den Bindungen, aus den winkelabhängigen Potentialen und die Kräfte aus den dem System auferlegten Zwangsbedingungen. Dem gegenüber steht die zweite Methode, die sogenannte COM-Methode (*center of mass* = Massenschwerpunkt). Der hydrostatische Druck kann mittels folgender Gleichung ermittelt werden

$$P = \langle \mathcal{P}_{mol} \rangle = \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{\mu=1}^M \left[m_\mu \dot{\vec{R}}_\mu^2 + \vec{R}_\mu \cdot \vec{F}_\mu \right] \right\rangle \quad (\text{IX.3})$$

wobei \mathcal{P}_{mol} der instantane hydrostatische Druck in der molekularen Darstellung (COM) ist. $m_\mu = \sum_i m_{i\mu}$ ist die Gesamtmasse des Moleküls μ , $\vec{R}_\mu = m_\mu^{-1} \sum_i m_{i\mu} \vec{r}_{i\mu}$ ist die Schwerpunktskoordinate, und $\vec{F}_\mu = \sum_i \vec{F}_{i\mu}$ ist die Gesamtkraft auf den Massenschwerpunkt des Moleküls μ . Wie schon in Gleichung (II.22) setzt sich der Druck in den Gleichungen (IX.2) und (IX.3) aus zwei Anteilen zusammen, nämlich dem kinetischen Druck² und dem Druck aus den Wechselwirkungen zwischen den Spezies.

Wir werden im folgenden zeigen, dass die zwei verschiedenen Darstellungsformen für den hydrostatischen Druck äquivalent sind [3]. Betrachten wir den Virial- bzw. Wechselwirkungsterm aus Gleichung (IX.3) so erhalten wir

² Der Ausdruck "idealer Gasdruck" wurde hier absichtlich vermieden. Im Fall der COM-Darstellung ist der kinetische Gasdruck tatsächlich gleich dem idealen Gasdruck, da in Gleichung (IX.3) über alle Moleküle summiert wird. Dagegen wird in Gleichung (IX.2) über alle Atome in allen Molekülen summiert. Betrachten wir z.B. eine Simulation von Butanmolekülen in der *united atom* Approximation (vier Pseudoatome!), dann ist der kinetische Gasdruck um den Faktor vier größer als der ideale Gasdruck.

$$\begin{aligned}
\left\langle \sum_{\mu} \bar{R}_{\mu} \cdot \bar{F}_{\mu} \right\rangle &= \left\langle \sum_{\mu} \frac{1}{m_{\mu}} \sum_{ij} m_{i\mu} \bar{r}_{i\mu} \cdot \bar{F}_{j\mu} \right\rangle & (IX.4) \\
&= \left\langle \sum_{\mu} \frac{1}{m_{\mu}} \sum_{ij} \left[m_{i\mu} (\bar{r}_{i\mu} - \bar{r}_{j\mu}) \cdot \bar{F}_{j\mu} + m_{i\mu} \bar{r}_{j\mu} \cdot \bar{F}_{j\mu} \right] \right\rangle \\
&= \left\langle \sum_{\mu} \frac{1}{m_{\mu}} \sum_{ij} \left[m_{i\mu} (\bar{r}_{i\mu} - \bar{r}_{j\mu}) \cdot \bar{F}_{j\mu} \right] \right\rangle + \left\langle \sum_{\mu} \sum_j \bar{r}_{j\mu} \cdot \bar{F}_{j\mu} \right\rangle \\
&= \left\langle \sum_{\mu} \frac{1}{m_{\mu}} \sum_{ij} \frac{1}{2} \left[(\bar{r}_{i\mu} - \bar{r}_{j\mu}) \cdot (m_{i\mu} \bar{F}_{j\mu} - m_{j\mu} \bar{F}_{i\mu}) \right] \right\rangle + \left\langle \sum_{\mu} \sum_j \bar{r}_{j\mu} \cdot \bar{F}_{j\mu} \right\rangle
\end{aligned}$$

In der letzten Zeile der letzten Gleichung habe wir ausgenutzt, dass $\sum_{ij} \langle m_{i\mu} (\bar{r}_{i\mu} - \bar{r}_{j\mu}) \cdot \bar{F}_{j\mu} \rangle = \sum_{ij} \langle m_{j\mu} (\bar{r}_{j\mu} - \bar{r}_{i\mu}) \cdot \bar{F}_{i\mu} \rangle = -\sum_{ij} \langle m_{j\mu} (\bar{r}_{i\mu} - \bar{r}_{j\mu}) \cdot \bar{F}_{i\mu} \rangle$ ist. Ersetzen wir noch die Kraft durch $\bar{F}_{i\mu} = m_{i\mu} \ddot{\bar{r}}_{i\mu}$, dann folgt

$$\left\langle \sum_{\mu} \bar{R}_{\mu} \cdot \bar{F}_{\mu} \right\rangle = \left\langle -\sum_{\mu} \frac{1}{m_{\mu}} \sum_{ij} \frac{1}{2} \left[m_{i\mu} m_{j\mu} (\bar{r}_{i\mu} - \bar{r}_{j\mu}) \cdot (\ddot{\bar{r}}_{i\mu} - \ddot{\bar{r}}_{j\mu}) \right] \right\rangle + \left\langle \sum_{\mu} \sum_i \bar{r}_{i\mu} \cdot \bar{F}_{i\mu} \right\rangle \quad (IX.5)$$

Betrachten wir den ersten Term der letzten Gleichung noch etwas genauer. Wir schreiben

$$\begin{aligned}
\left\langle (\bar{r}_{i\mu} - \bar{r}_{j\mu}) \cdot (\ddot{\bar{r}}_{i\mu} - \ddot{\bar{r}}_{j\mu}) \right\rangle &= \left\langle \frac{d}{dt} \left[(\bar{r}_{i\mu} - \bar{r}_{j\mu}) \cdot (\dot{\bar{r}}_{i\mu} - \dot{\bar{r}}_{j\mu}) \right] \right\rangle - \left\langle (\dot{\bar{r}}_{i\mu} - \dot{\bar{r}}_{j\mu})^2 \right\rangle & (IX.6) \\
&= \frac{d}{dt} \left\langle \left[(\bar{r}_{i\mu} - \bar{r}_{j\mu}) \cdot (\dot{\bar{r}}_{i\mu} - \dot{\bar{r}}_{j\mu}) \right] \right\rangle - \left\langle (\dot{\bar{r}}_{i\mu} - \dot{\bar{r}}_{j\mu})^2 \right\rangle
\end{aligned}$$

wobei wir ausnutzen, dass im thermodynamischen Gleichgewicht Ableitung und Mittelung, d.h. Integration über den Phasenraum, miteinander vertauscht werden können. Konzentrieren wir uns zunächst auf den ersten Term der letzten Gleichung. Der Mittelwert $\langle [(\dots)(\dots)] \rangle$ existiert, wenn die Positionen und Geschwindigkeiten der Atome eines Moleküls nicht allzu verschieden sind³. Da der Mittelwert selbst jedoch zeitunabhängig ist, d.h. $d/dt \langle [(\dots)(\dots)] \rangle = 0$, vereinfacht sich Gleichung (IX.6) mit $m_{\mu} \dot{\bar{R}}_{\mu} = \sum_i m_{i\mu} \dot{\bar{r}}_{i\mu}$ zu

³ Es ist klar, dass dies nur für kleine Moleküle erfüllt ist. Atome in großen Molekülen, wie Polymeren, die weiter voneinander entfernt liegen können durchaus unterschiedliche Geschwindigkeiten haben. Auch deren Positionen sind dann gegebenenfalls sehr unterschiedlich. Wir kommen später, bei der Gegenüberstellung beider Verfahren, nochmals auf diesen Punkt zu sprechen.

$$\begin{aligned}
\left\langle \sum_{\mu} \bar{R}_{\mu} \cdot \bar{F}_{\mu} \right\rangle &= \left\langle \sum_{\mu} \frac{1}{2m_{\mu}} \sum_{ij} m_{i\mu} m_{j\mu} (\dot{r}_{i\mu} - \dot{r}_{j\mu})^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{\mu} \sum_i \bar{r}_{i\mu} \cdot \bar{F}_{i\mu} \right\rangle \\
&= \left\langle \sum_{\mu} \sum_i m_{i\mu} \dot{r}_{i\mu}^2 \right\rangle - \left\langle \sum_{\mu} m_{\mu} \dot{R}_{\mu}^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{\mu} \sum_i \bar{r}_{i\mu} \cdot \bar{F}_{i\mu} \right\rangle
\end{aligned} \tag{IX.7}$$

Durch einfaches Umstellen erhalten wir schließlich

$$\begin{aligned}
\left\langle \sum_{\mu} \left[m_{\mu} \dot{R}_{\mu}^2 + \bar{R}_{\mu} \cdot \bar{F}_{\mu} \right] \right\rangle &= \left\langle \sum_{\mu} \sum_i \left[m_{i\mu} \dot{r}_{i\mu}^2 + \bar{r}_{i\mu} \cdot \bar{F}_{i\mu} \right] \right\rangle \\
\langle P_{mol} \rangle &= \langle P_{atom} \rangle
\end{aligned} \tag{IX.8}$$

Wir können daraus folgern, dass für kleine, flexible Moleküle⁴ im Gleichgewicht die mittels beider Methoden berechneten hydrostatischen Drücke übereinstimmen. Die instantanen Werte P_{atom} und P_{mol} sind aber unterschiedlich. Ihre Gleichheit gilt nur bei rigiden Molekülen. Dazu beachten wir, dass der Ausdruck $d/dt[\dots]$ (vgl. (IX.6)) für rigide Moleküle verschwindet⁵. Setzen wir daher $(\bar{r}_{i\mu} - \bar{r}_{j\mu}) \cdot (\ddot{r}_{i\mu} - \ddot{r}_{j\mu}) = -(\dot{r}_{i\mu} - \dot{r}_{j\mu})^2$ in Gleichung (IX.5) ein, so erkennen wir, dass jetzt sogar ($P_{atom} = P_{mol}$) gilt, da wir die Mittelung hier nicht bei der Herleitung benötigen!

IX.a.ii) Druckberechnung in anisotropen molekularen Systemen

In Abschnitt III.b.vi hatten wir erwähnt, dass der skalare hydrostatische Druck, wie ihn Gleichung (II.22) für atomare Systeme definiert, nur für isotrope Systeme sinnvoll ist. In anisotropen Systemen wird der skalare Druck zum Tensor. In Analogie zu Gleichung (III.58) schreiben wir für die Komponenten des instantanen Drucktensors in der atomaren Darstellung

$$P_{\alpha\beta}^{atom} = \frac{1}{V} \sum_i \left[m_i \dot{r}_{i\alpha} \dot{r}_{i\beta} + r_{i\alpha} F_{i\beta} \right] \tag{IX.9}$$

⁴ Wir haben keine Annahmen gemacht bezüglich konstanter Bindungslängen oder anderer Zwangsbedingungen.

⁵ Wir setzen $\bar{r}_{i\mu} = \bar{R}_{\mu} + \bar{r}_{i\mu}$ und $\bar{r}_{j\mu} = \bar{R}_{\mu} + \bar{r}_{j\mu}$. Da die Bewegung des rigiden Moleküls aus der Translation des Schwerpunktes und der Rotation (der $\bar{r}_{i\mu}$ bzw. $\bar{r}_{j\mu}$) um den Schwerpunkt besteht folgt $\bar{r}_{i\mu} \perp \bar{r}_{j\mu}$, d.h., $\bar{r}_{i\mu} \cdot \bar{r}_{j\mu} = 0$ (dito für j). Außerdem gilt $\bar{r}_{i\mu} \cdot \dot{\bar{r}}_{j\mu} + \bar{r}_{j\mu} \cdot \dot{\bar{r}}_{i\mu} = d/dt(\bar{r}_{i\mu} \cdot \bar{r}_{j\mu}) = 0$. Daraus folgt die Behauptung.

Die Indizes α und β stehen für die kartesischen Komponenten x , y und z . m_i ist die Masse des Atoms i . Es sei an dieser Stelle nochmals betont, dass alle Kräfte zur Berechnung der Komponenten herangezogen werden müssen, also z.B. auch Zwangsbedingungen [4]. Ganz analog schreiben wir für die Komponenten des Drucktensors in molekularer Darstellung

$$P_{\alpha\beta}^{mol} = \frac{1}{V} \sum_{\mu} \left[m_{\mu} \dot{R}_{\mu\alpha} \dot{R}_{\mu\beta} + R_{\mu\alpha} F_{\mu\beta} \right] \quad (\text{IX.10})$$

Der hydrostatische Druck wird durch Mittelung der Hauptdiagonalelemente berechnet

$$P_{atom/mol} = \frac{1}{3} Sp\mathbf{P} = \frac{1}{3} (P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}) \quad (\text{IX.11})$$

wobei $Sp\mathbf{P}$ die Spur des instantanen Drucktensors (molekular oder atomar) \mathbf{P} ist.

Im Weiteren wollen wir uns den Drucktensor genauer anschauen. Wir werden untersuchen welche Potentialterme wann einen Beitrag zum hydrostatischen Druck oder zu den einzelnen Komponenten des Drucktensors liefern. Allerdings werden wir uns bei den folgenden Überlegungen auf die auf die atomare Darstellung (Gleichung (IX.9)) beschränken. Nehmen wir das folgende einfache Kraftfeld an, ohne auf die explizite Form der einzelnen Terme der potentiellen Energien

$$U = U^b + U^{\phi} + U^{\vartheta} + U^{14} + U^{12-6} \quad (\text{IX.12})$$

einzugehen. U^b ist der Beitrag der Bindungen, U^{ϕ} der der Bindungswinkel, U^{ϑ} der der Torsionen, U^{14} der der Lennard-Jones-Wechselwirkung zwischen Atomen innerhalb eines Moleküls, die durch drei Bindungen voneinander getrennt sind, und U^{12-6} der der übrigen Lennard-Jones-Wechselwirkungen (vgl. Abbildung IV.1). Es handelt sich also um ein molekulares Lennard-Jones System ohne Partialladungen. Mit $\dot{r}_{i\alpha/\beta} = v_{i\alpha/\beta}$ können wir für Gleichung (IX.9) schreiben

$$P_{\alpha\beta}^{atom} = \frac{1}{V} \sum_i \left[m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + r_{i\alpha} F_{i\beta} \right] \quad (\text{IX.13})$$

Spalten wir den Kraftterm (vgl. Gleichung (IV.67)) weiter auf, so erhalten wir

$$P_{\alpha\beta}^{atom} = \frac{1}{V} \sum_i \left[m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + r_{i\alpha} F_{i\beta}^b + r_{i\alpha} F_{i\beta}^\phi + r_{i\alpha} F_{i\beta}^\vartheta + r_{i\alpha} F_{i\beta}^{14} \right] + \frac{1}{V} \sum_{i<j} r_{ij\alpha} F_{ij\beta}^{12-6} \quad (\text{IX.14})$$

wobei wir Gleichung (II.24) ausgenutzt haben. Jeder Term in (IX.14) hat die Dimension eines Drucks, und wir schreiben

$$P_{\alpha\beta}^{atom} = P_{\alpha\beta}^{kin} + P_{\alpha\beta}^b + P_{\alpha\beta}^\phi + P_{\alpha\beta}^\vartheta + P_{\alpha\beta}^{14} + P_{\alpha\beta}^{12-6} \quad (\text{IX.15})$$

Wir nennen $P_{\alpha\beta}^{kin}$ den kinetischen Druck, der, wie schon gesagt, nur für atomare oder pseudoatomare ⁶ Systeme gleich dem idealen Gasdruck ist. P^b ist der Bindungsdruck, P^ϕ der Valenzwinkeldruck, P^ϑ der Torsionsdruck, P^{14} der 14-Druck und $P_{\alpha\beta}^{12-6}$ der Lennard-Jones-Druck. Diese Druckanteile berechnen sich aus den jeweiligen Drucktensoren, deren Komponenten durch Gleichung (IX.15) gegeben sind, mittels Gleichung (IX.11). In der Literatur finden sich auch Ausdrücke für molekulare Systeme [4] mit Ladungen.

Bevor wir auf die einzelnen Beiträge in Gleichung (IX.15) weiter eingehen, nur noch eine Bemerkung zur Struktur der Drucktensoren. Definitionsgemäß sind die Tensoren alle symmetrisch, wobei der Drucktensor im Fall der molekularer Betrachtungsweise dies nur im Mittel erfüllt. Im Gleichgewicht sollten idealerweise alle Nebendiagonalelemente im Mittel verschwinden, jedoch sind die Fluktuationen, auf die wir später nochmals zu sprechen kommen, in der atomaren Darstellung sehr groß, so dass die Nebendiagonalelemente im Mittel bestenfalls klein gegenüber den Hauptdiagonalelementen werden ⁷.

Kommen wir nun zu den Beiträgen der einzelnen Terme in Gleichung (IX.15) zum Gesamtdruck. Wir können uns fragen: Müssen wir alle Beiträge berechnen? Tragen überhaupt alle Terme zum Druck bei? Einen Beitrag zum instantanen hydrostatischen Druck P^{atom} liefern der kinetische Druck P^{kin} , der 14-Druck P^{14} und der Lennard-Jones-Druck P^{12-6} . Im Fall flexibler Moleküle kommt noch der Beitrag aus den Bindungen P^b hinzu. Dagegen liefern die winkelabhängigen Potentiale (Winkel, Torsion) für flexible Moleküle keinen Beitrag zum hydrostatischen Druck [5-7,1], was hier nur für P^ϕ im Fall eines einzelnen Valenzwinkels gezeigt werden soll. Gemäß (IX.11) und (IX.13) ist

⁶ z.B. Methan in der *united atom* Approximation

⁷ Gegebenenfalls sind auch die Nebendiagonalelemente des Drucktensors von Interesse, nämlich bei der Berechnung der Scherviskosität mittels der Green-Kubo Relationen oder aber über Nichtgleichgewichtssimulationen (vgl. Kapitel XI).

$$P^\phi = \frac{1}{3V} \left[\vec{r}_i \cdot \vec{f}_i^\phi + \vec{r}_j \cdot \vec{f}_j^\phi + \vec{r}_k \cdot \vec{f}_k^\phi \right] \quad (\text{IX.16})$$

wobei der Winkel ϕ_{ijk} durch die drei Atome i , j und k gebildet wird (vgl. Anwendungsbeispiel IV.2). Für die Summe der drei Kräfte gilt $\vec{f}_i^\phi + \vec{f}_j^\phi + \vec{f}_k^\phi = 0$. Zusammen mit $\vec{r}_{ik} = \vec{r}_i - \vec{r}_k$ und $\vec{r}_{jk} = \vec{r}_j - \vec{r}_k$ folgt somit

$$P^\phi = \frac{1}{3V} \left[\vec{r}_{ik} \vec{f}_i^\phi + \vec{r}_{jk} \vec{f}_j^\phi \right] \quad (\text{IX.17})$$

Setzen wir noch die Kräfte gemäß Gleichung (IV.75) ein, so erhalten wir

$$P^\phi = 0 \quad (\text{IX.18})$$

Analog kann man auch

$$P^\vartheta = 0 \quad (\text{IX.19})$$

zeigen [1]. Fassen wir zusammen. Die winkelabhängigen Potentiale führen bei flexiblen Molekülen zu keinem Beitrag zum skalaren hydrostatischen Druck. D.h., die Summe der Hauptdiagonalelemente des Valenzwinkel- oder Torsionsdrucktensors verschwinden. Die Hauptdiagonalelemente P_{xx}^ϕ , P_{yy}^ϕ , P_{zz}^ϕ bzw. P_{xx}^ϑ , P_{yy}^ϑ , P_{zz}^ϑ selbst können aber verschieden und ungleich Null sein. In einer NPT-Simulation eines anisotropen Systems müssen daher die winkelabhängigen Potentiale in die Druckberechnung mit einbezogen werden, da diese zu unterschiedlichen Hauptdiagonalelementen führen können, obwohl die Spur, d.h. der skalare hydrostatische Druck, unverändert bleibt.

Zum Schluß wollen wir uns für den Fall den Beitrag von P^ϕ überlegen, dass die Moleküle feste Bindungslängen haben [7]. Nehmen wir also an, dass die Bindungslängen r_{ik} und r_{jk} konstant sind. Mit Gleichung (IV.60) erhalten wir

$$\vec{f}_i^\phi = -\vec{\nabla}_i u^\phi = -\frac{\partial u^\phi}{\partial(\cos \phi_{ijk})} \cdot \vec{\nabla}_i(\cos \phi_{ijk}) = -\frac{\partial u^\phi}{\partial(\cos \phi_{ijk})} \cdot \frac{\vec{r}_{jk}}{r_{ik} r_{jk}} \quad (\text{IX.20})$$

$$\vec{f}_j^\phi = -\vec{\nabla}_j u^\phi = -\frac{\partial u^\phi}{\partial(\cos \phi_{ijk})} \cdot \frac{\vec{r}_{ik}}{r_{ik} r_{jk}} \quad (\text{IX.21})$$

Eingesetzt in Gleichung (IX.17) ergibt dies

$$P^\phi = -\frac{2}{3V} \frac{\partial u^\phi}{\partial(\cos \phi_{ijk})} \cos \phi_{ijk} \quad (\text{IX.22})$$

D.h., der Druckbeitrag aus der Valenzwinkeldeformation wird abhängig von ϕ_{ijk} einen nichtverschwindenden Beitrag zum hydrostatischen Druck liefern.

Anwendungsbeispiel

IX.1:

NVT-Molekulardynamik eines molekularen Lennard-Jones-Systems

Anhand eines einfachen molekularen Systems wollen wir eine Reihe von NVT-Simulationen durchführen, um den hydrostatischen Druck in der atomaren Darstellung, die Beiträge aus den einzelnen Potentialbeiträgen und für einen Parametersatz die verschiedenen Drucktensoren zu analysieren. Wir untersuchen ein System bestehend aus 62 Butanmolekülen bei einer Teilchenzahldichte von $\rho = 0.007 \text{ \AA}^{-3}$. Bei einer Temperatur von $T = 260 \text{ K}$ entspricht dies flüssigem Butan. Das verwendete Kraftfeld ist das in Anwendungsbeispiel IV.2 diskutierte AMBER Kraftfeld (vgl. Gleichung (IV.67) bzw. die Tabellen IV.2 und IV.3). Für die Methyl- bzw. Methylengruppen verwenden wir die *united atom* Approximation⁸. Der Zeitschritt in allen aufgeführten Simulationen beträgt $\Delta t = 0.5 \text{ fs}$. Während der ersten 200ps wurde das System äquilibriert. Die Zeit zwischen 200ps und 400ps ist die eigentliche Produktionsphase. Wir variieren drei Parameter, nämlich die Lennard-Jones Parameter σ und ϵ sowie die Bindungskraftkonstante K^b . Die jeweils verwendeten Parameter sind, falls nicht anders angegeben, in Tabelle IX.1 zusammengefasst.

⁸ Wir verwenden also zwei verschiedene Atomtypen (vgl. Abschnitt V.b), C2 und C3, wobei diese sich nur durch den Parameter ϵ , nicht aber in σ unterscheiden sollen.

<i>Lennard – Jones</i>	$\sigma[\text{\AA}]$	$\varepsilon[\text{kJ} / \text{mol}]$	
C2	3.9	0.787	
C3	3.9	0.732	
<i>Bindung</i>	$K^b[\text{kJ} / \text{mol}\text{\AA}^2]$	$b_o[\text{\AA}]$	
C2 – C2	1402	1.53	
C2 – C3	1402	1.53	
<i>Valenzwinkel</i>	$K^\phi[\text{kJ} / \text{molrad}^2]$	$\phi_o[^\circ]$	
C2 – C2 – C2	301	111.6	
C2 – C2 – C3	301	111.6	
<i>Torsionswinkel*</i>	$K_n^\vartheta[\text{kJ} / \text{mol}]$	n	$\gamma[^\circ]$
X – C2 – C2 – X	1.473	1	0
	-0.276	2	180
	3.284	3	0

Tabelle IX.1 Liste mit, wenn nicht anders angegeben, unveränderten Parametern. (*) siehe Gleichung (IV.57).

Zuerst wollen wir eine Reihe von Simulation mit steigendem Lennard-Jones-Parameter σ betrachten. Abbildung (IX.23) zeigt die wichtigsten Ergebnisse. Wir erkennen, dass der Gesamtdruck mit steigendem Parameter σ insgesamt⁹ anwächst. Diesen Sachverhalt können wir auch anschaulich verstehen, wenn wir uns klar machen, dass wir den Raum, den jedes Atom einnimmt, mit steigendem σ erhöhen. Da wir es mit einem sehr dichten System zu tun haben, verstärken wir die repulsiven Wechselwirkungen, und dies führt zu der beobachteten Druckerhöhung. Der Anteil aus der Kinetik der Atome ist in alle Fällen gleich groß ($P^{kin} \approx 987\text{bar}$), da wir bei konstanter Temperatur simulieren. Verantwortlich für die Druckerhöhung ist, neben der eben erwähnten erhöhten repulsiven Wechselwirkung aus dem Lennard-Jones-Potential, der gestiegene Beitrag aus der Bindung. Die winkelabhängigen Potentiale tragen, wie erwartet, nicht zum hydrostatischen Druck bei. D.h., $P^\phi = P^\vartheta = 0.0\text{bar}$.

⁹ Die Erhöhung von σ entspricht im wesentlichen einer Erhöhung der Dichte. Damit kann es zur Phasenumwandlung kommen und damit zum Übergang von einem Druckast zum anderen (vgl. Abbildung III.7).

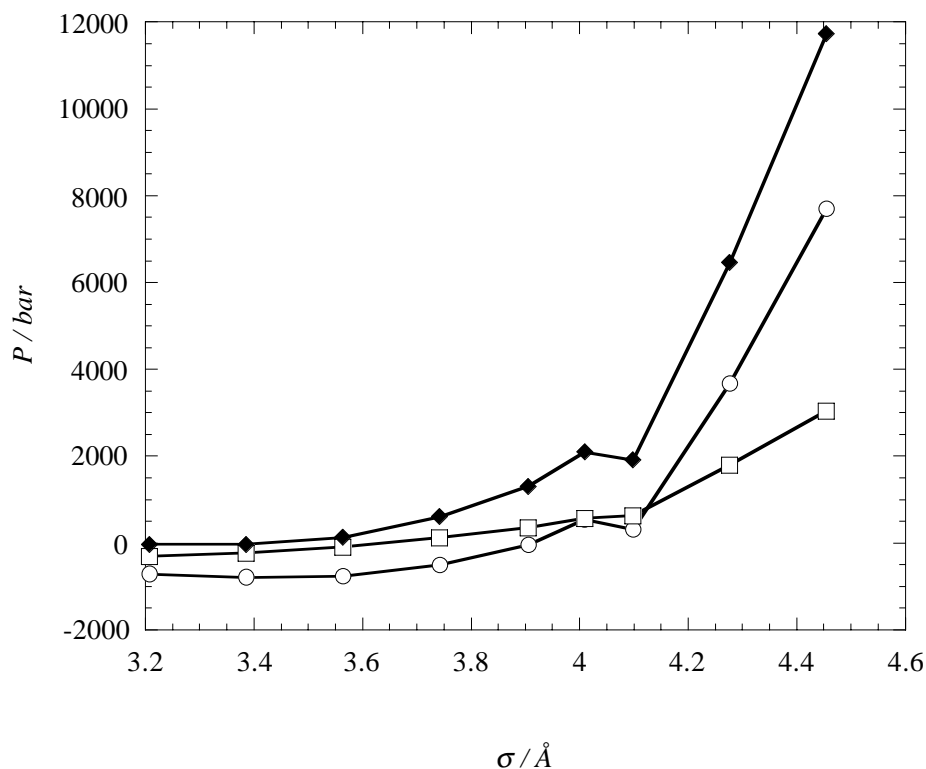


Abbildung IX.1 Simulierter Druck von Butan bei $T = 260K$ und $\rho = 0.007\text{\AA}^{-3}$ als Funktion des Lennard-Jones-Parameters σ . Mit steigendem σ steigen der Gesamtdruck P (Rauten), der Lennard-Jones-Druck P^{12-6} (Kreise) und der Bindungsdruck P^b (Quadrate) an. Besonders bei $\sigma > 4.1\text{\AA}$ machen sich verstärkt repulsive Wechselwirkungen zwischen den Molekülen bemerkbar, was an dem stark steigendem Lennard-Jones-Druck erkennbar ist.

Schauen wir uns einmal die einzelnen Drucktensoren für $\sigma = 3.91\text{\AA}$ an:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P}^{kin} &= \begin{pmatrix} 986.7 & -4.9 & 1.5 \\ -4.9 & 988.0 & -0.8 \\ 1.5 & -0.8 & 988.1 \end{pmatrix} & \mathbf{P}^{12-6} &= \begin{pmatrix} -25.2 & 2.4 & -23.2 \\ 2.4 & -42.4 & 0.9 \\ -23.2 & 0.9 & -42.7 \end{pmatrix} \\
 \mathbf{P}^b &= \begin{pmatrix} 333.2 & -13.5 & 10.0 \\ -13.5 & 316.1 & -24.0 \\ 10.0 & -24.0 & 414.4 \end{pmatrix} & \mathbf{P}^\phi &= \begin{pmatrix} -26.0 & 15.4 & 1.1 \\ 15.4 & -19.8 & 10.6 \\ 1.1 & 10.6 & 45.8 \end{pmatrix} & \mathbf{P}^\vartheta &= \begin{pmatrix} -1.3 & 0.0 & -0.4 \\ 0.0 & 2.3 & -1.3 \\ -0.4 & -1.3 & -1.0 \end{pmatrix} \\
 \mathbf{P} &= \begin{pmatrix} 1267.5 & -0.6 & -11.0 \\ -0.6 & 1244.3 & -14.7 \\ -11.0 & -14.7 & 1404.6 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Wie schon angedeutet sind die Nebendiagonalelemente der einzelnen Tensoren i.a. klein im Vergleich zu den Diagonalelementen. Zwar ist der Beitrag der winkelabhängigen Potentiale zum hydrostatischen Druck gleich Null, doch sehen wir, dass die Hauptdiagonalelemente der entsprechenden Tensoren unterschiedlich sein können. Die Schwankungen sind bei Verwendung der atomaren Darstellung zur Berechnung des hydrostatischen Druckes recht groß. Starten wir die Simulation mit $\sigma = 3.91\text{\AA}$ mit einer neuen Startkonfiguration, dann erhalten wir die in Tabelle IX.2 aufgelisteten Ergebnisse. Beide Simulationen mit $\sigma = 3.91\text{\AA}$ wurden über eine Gesamtdauer von 800ps und in Zeitintervallen von 200ps analysiert.

	200 – 400ps	400 – 600ps	400 – 600ps	200 – 800ps
P_I	1305	1315	1291	1304
P_{II}	1420	1332	1379	1377

Tabelle IX.2 Zwei NVT-Simulationen mit gleichen Parametern ($\sigma = 3.91\text{\AA}$), aber unterschiedlichen Startkonfigurationen I und II.

Als nächstes wollen wir den Lennard-Jones-Parameter ϵ variieren und dessen Einfluss auf den Druck untersuchen. Die Ergebnisse zeigt Tabelle IX.3.

$\epsilon[\text{kJ} / \text{mol}]$	P^{kin}	P^{12-6}	P^b	P^ϕ	P^ϑ	P
C2 0.418	987.41	296.43	339.71	0.00	0.00	1623.55
C3 0.669	987.60	-36.75	354.59	0.00	0.00	1305.44
C2 0.494	987.60	-144.74	353.42	0.00	0.00	1196.40
C3 0.732	988.35	-556.25	421.89	0.00	0.00	853.99
C2 0.502	988.30	-937.09	451.52	0.00	0.00	502.73
C3 0.795						
C2 0.628						
C3 0.879						
C2 0.711						
C3 0.962						

Tabelle IX.3 Einfluss des Lennard-Jones-Parameters ϵ auf den Druck. Alle angegebenen Drücke haben die Einheit bar.

Wir stellen fest, dass eine Erhöhung des Parameters ϵ (tieferes Lennard-Jones-Potential) zu einer Abnahme des Gesamtdruckes führt. Der Einfluß der Variation von ϵ auf den Bin-

dungsbeitrag ist in diesem Fall vergleichsweise geringer. Verantwortlich für die Druckänderung ist im wesentlichen die zwischenmolekulare Wechselwirkung.

Zuletzt wollen wir noch die Kraftkonstante für die Bindungsdehnung verändern. Wir erkennen aus Abbildung IX.2, dass mit zunehmend steifer werdender Bindung (steigender Parameter K^b) der Druck tendenziell zunimmt. Klar wird dies, wenn wir uns die Gleichgewichtsbindungsängen in den jeweiligen Simulationen genauer ansehen. Den Sollwert¹⁰ der Bindungsängen haben wir auf $b_o = 1.53\text{\AA}$ eingestellt. Dieser wird allerdings in allen Simulationen in Abbildung IX.2 unterschritten. D.h., das System ist so dicht, dass die Bindungen komprimiert werden. Je kleiner die Kraftkonstante desto komprimierter die Bindung.

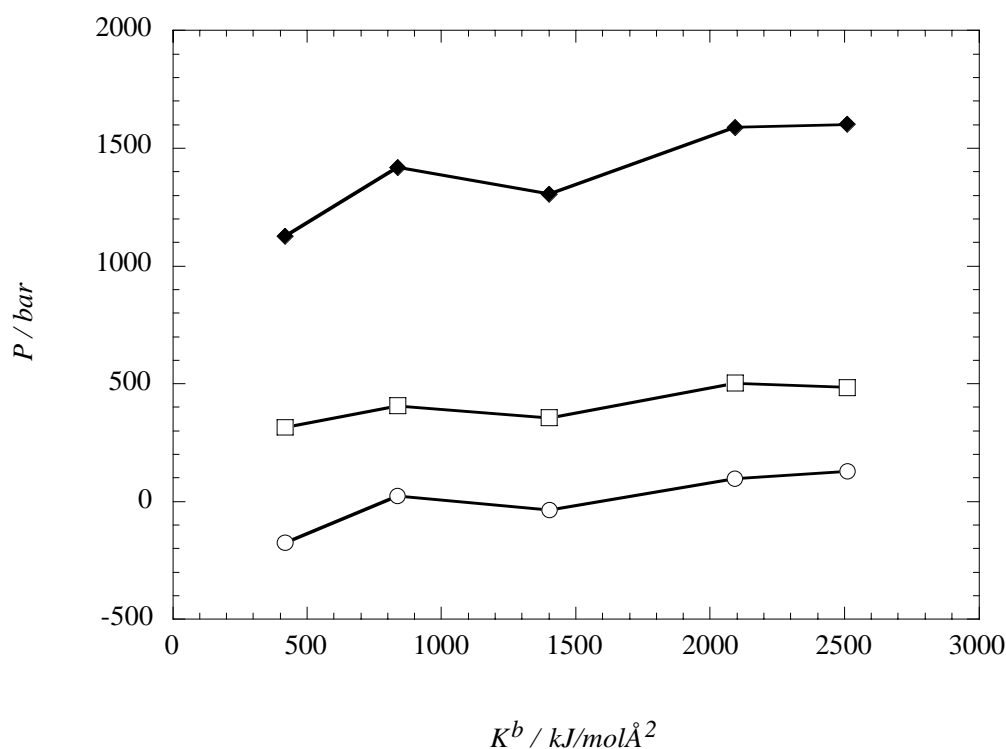


Abbildung IX.2 Variation der Kraftkonstanten K^b . Der Gesamtdruck (Rauten) steigt tendenziell mit steigendem Parameter, wie auch der Bindungsdruck (Quadrate) und der Lennard-Jones-Druck (Kreise).

Wächst die Kraftkonstante, dann wird die Bindung zunehmend gezwungen den angegebenen Sollwert anzunehmen, was zu einem höheren Druck, u.a. durch vermehrte repulsive Lennard-Jones-Wechselwirkungen, führt.

¹⁰ vgl. Abschnitt IV.d

Man sollte abschließend betonen, dass der relative Einfluß der Parameter von den thermodynamischen Bedingungen abhängt.

IX.a.iii) Abschließende Bemerkungen

Welche der beiden Methoden sollte man nun in ein Programm implementieren? Wie wir schon angedeutet haben, ist die COM-Darstellung nur gut, wenn die Moleküle klein sind im Vergleich zu den Dimensionen der Simulationsschachtel [1]. Bei der Simulation großer Moleküle, wie Polymeren, ist die atomare Darstellung auf alle Fälle zu bevorzugen. Im Zweifelsfall ist man mit der atomaren Darstellung immer auf der sicheren Seite. Allerdings sind die Fluktuationen in der atomaren Darstellung, wie wir im Anwendungsbeispiel gesehen haben, recht erheblich [2]. Um aussagekräftige Mittelwerte für den Druck aus den Simulationen zu bekommen, muss entsprechend lange simuliert werden. Dies gilt insbesondere für dichte Systeme, wie Flüssigkeiten und Festkörper.

IX.b) Polymermodellierung: Kraftfeld und Einzelmolekülkonformation

Eine wichtige Größe zur globalen Beschreibung der Konformation eines linearen Polymers (oder auch Polymerkette) ist ihr charakteristisches Verhältnis

$$C_N = \frac{\langle R_N^2 \rangle}{N b^2} \quad (\text{IX.23})$$

Wie wir gleich sehen werden, zeigt diese Größe an, ob eine Polymerkette dicht geknäuel, locker geknäuel oder sogar mehr oder weniger "ausgestreckt" vorliegt. C_N verrät dem kundigen Betrachter einerseits etwas darüber, wie flexibel ein Polymer ist, bzw. ob es sich in seiner Umgebung wohl fühlt - dann ist es locker geknäuel, um den Kontakt mit der Umgebung zu erhöhen - oder nicht - dann ist es dicht geknäuel, um den Kontakt mit der Umgebung zu reduzieren.

Die Größe \vec{R}_N , der sogenannte End-zu-End-Vektor, ist der Verbindungsvektor zwischen dem ersten und dem letzten (dem N ten) Monomer des Polymers,

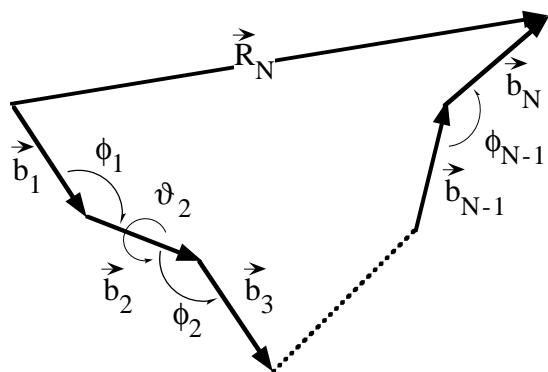


Abbildung IX.3 Abstrakte Darstellung eines linearen Polymers. Die kurzen Pfeile entsprechen den einzelnen Monomeren. Der lange Pfeil ist der End-zu-End-Vektor \vec{R}_N .

das sich als "Kette" von N Vektoren \vec{b}_i darstellen lässt (siehe Abbildung IX.3). Die \vec{b}_i sollen alle die gleiche Länge b haben. Jede Konformation des Polymers lässt sich in diesem einfachen Fall durch die Werte $\{\phi_i\}_{i=1}^{N-1}$ und $\{\vartheta_i\}_{i=2}^{N-1}$ der Bindungs- und Torsionswinkel beschreiben (vgl. Kapitel IV).

Für eine vollständig ausgestreckte, lineare Kette gilt $\langle R_N^2 \rangle = N^2 b^2$ und demnach $C_N = N$. Im allgemeinen aber gilt $\langle R_N^2 \rangle \propto N^{2\nu}$ und somit $C_N \propto N^{2\nu-1}$ für genügend große N (siehe z.B. [8]). Der Wert des Exponenten ν hängt nicht von den spezifischen chemisch-physikalischen Eigenschaften des einzelnen Systems ab, sondern nur noch von wenigen prinzipiellen Charakteristika der Wechselwirkung des Polymers mit seiner Umgebung (einschließlich sich selbst). Z.B. hängt ν nicht davon ab, welcher Art die Wechselwirkung ist, d.h., ob die van-der-Waals oder eine andere kurzreichweitige Multipol-Multipol-Wechselwirkung dominiert. Wohl aber ist es von Bedeutung, ob die Wechselwirkung kurz- bzw. langreichweitig ist. Lässt man z.B. zu, dass eine Modellpolymerkette sich selbst und andere überschneiden darf, d.h., die Wechselwirkung ist kurzreichweitig, dann gilt $\nu = 1/2$. Aber auch reale Polymere können sich in diesem Sinn ideal verhalten, wie z.B. in der Schmelze, wo komplexe Abschirmeffekte die Langreichweitigkeit aufheben, und $\nu = 1/2$ gilt. In sogenannten guten Lösungsmitteln dagegen findet man $\nu \approx 3/5$.

Im folgenden wollen wir versuchen, $\langle R_N^2 \rangle$ explizit zu berechnen. Gemäß Abbildung IX.3 gilt

$$\begin{aligned} R_N^2 &= (\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \dots + \vec{b}_N)^T \cdot (\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \dots + \vec{b}_N) \\ &= Nb^2 + 2 \sum_{i>j} \vec{b}_i^T \cdot \vec{b}_j \end{aligned} \quad (\text{IX.24})$$

Wir definieren für jeden Bindungsvektor \vec{b}_i ein eigenes rechtwinkliges Koordinatensystem, in dem \vec{b}_i entlang der x-Achse liegt, d.h., in diesem Koordinatensystem gilt $\vec{b}_i = b(1,0,0)$. Um das Skalarprodukt $\vec{b}_i^T \cdot \vec{b}_j$ auszuwerten, müssen sich die Koordinaten der beiden Vektoren natürlich auf das gleiche Koordinatensystem beziehen, d.h., $\vec{b}_i^T \cdot \vec{b}_j = b^2(1,0,0)^T \cdot \mathbf{A}_{[j \rightarrow i]} \cdot (1,0,0)$. Hierbei ist $\mathbf{A}_{[j \rightarrow i]}$ eine Transformationsmatrix, die $\vec{b}_j = b(1,0,0)$ in seine entsprechenden Koordinaten im Koordinatensystems i umwandelt. Diese Transformation entspricht einer Drehung des Systems j in das System i . Insbesondere können wir $\mathbf{A}_{[j \rightarrow i]}$ als Produkt von Transformationsmatrizes $\mathbf{T}_{[j \rightarrow j+1]}$ benachbarter Koordinatensysteme (bzw. benachbarter Bindungen) schreiben, so dass $\mathbf{A}_{[j \rightarrow i]} = \prod_{k=0}^{i-1-j} \mathbf{T}_{[j+k \rightarrow j+k+1]}$ gilt. Damit erhalten wir für $\langle R_N^2 \rangle$

$$\langle R_N^2 \rangle = Nb^2 + 2b^2(1,0,0)^T \cdot \left(\sum_{i>j} \left\langle \prod_{k=0}^{i-1-j} \mathbf{T}_{[j+k \rightarrow j+k+1]} \right\rangle \right) \cdot (1,0,0) \quad (\text{IX.25})$$

ein Ausdruck, der spontan nicht wie der Schlüssel zum Erfolg aussieht. Außerdem haben wir noch keine explizite Form für $\mathbf{T}_{[j+k \rightarrow j+k+1]}$ angegeben - das wollen wir hier noch verschieben. Offensichtlich aber ist gemäß Abbildung IX.3 $\mathbf{T}_{[j+k \rightarrow j+k+1]}$ ausschließlich eine Funktion der ϕ_{j+k} und ϑ_{j+k} . Für den Mittelwert des Matrizenprodukts in (IX.25) gilt daher

$$\begin{aligned} & \left\langle \prod_{k=0}^{i-1-j} \mathbf{T}_{[j+k \rightarrow j+k+1]} \right\rangle \quad (\text{IX.26}) \\ &= \frac{\int d\{\phi_i\}_{i=1}^{N-1} d\{\vartheta_i\}_{i=2}^{N-1} \prod_{k=0}^{i-1-j} \mathbf{T}_{[j+k \rightarrow j+k+1]} \exp[-U/k_B T]}{\int d\{\phi_i\}_{i=1}^{N-1} d\{\vartheta_i\}_{i=2}^{N-1} \exp[-U/k_B T]} \end{aligned}$$

wobei $U = U(\{\phi\}, \{\vartheta\})$ durch Gleichung (IV.1) gegeben ist. Im allgemeinen kann man (IX.26) nicht exakt ausrechnen, da U eine extrem komplizierte Funktion der internen Koordinaten ist. Insbesondere $U_{\text{nichtbindend}}$ koppelt viele der ϕ_i und ϑ_i entlang der Polymerkette auf komplexe Weise, um die nichtbindende Wechselwirkung zweier (entlang der Kette) entfernter Monomere zu beschreiben (vgl. dazu die Diskussion der internen Koordinaten im Zusammenhang mit Abbildung IV.6)). Im folgenden wollen wir daher einige Näherungen betrachten.

IX.b.i) Entkoppelte Monomere

Betrachten wir zuerst den Fall $U = U_{Valenz}$. Die Vernachlässigung der nichtbindenden Wechselwirkungen ist natürlich eine grobe Näherung. Z.B kann sich das Polymer selbst durchdringen ¹¹. Um konkret zu sein, wollen wir außerdem annehmen, dass U_{Valenz} durch die ersten drei Terme in (IV.2) gegeben ist, wobei diese Terme wiederum durch die Potentiale (IV.45) bis (IV.49) dargestellt sind. Eine explizite Form für das Bindungspotential brauchen wir hier nicht, da die Bindungslängen konstant sein sollen. Offensichtlich lässt sich nun schreiben $U = \sum_i U_M(\phi_i, \vartheta_i)$, d.h., U zerfällt in voneinander unabhängige Monomerbeiträge U_M . Damit erhalten wir unmittelbar aus (IX.26)

$$\left\langle \prod_{k=0}^{i-1-j} \mathbf{T}_{[j+k \rightarrow j+k+1]} \right\rangle = \langle \mathbf{T} \rangle^{i-j} \quad (\text{IX.27})$$

mit

$$\langle \mathbf{T} \rangle = \frac{\int d\phi d\vartheta \mathbf{T} \exp[-U_M/k_B T]}{\int d\phi d\vartheta \exp[-U_M/k_B T]} \quad (\text{IX.28})$$

Hier können wir natürlich auf die Indizes verzichten, da $\mathbf{T} \equiv \mathbf{T}_{[i \rightarrow i+1]}$ für jedes i gleich ist. Mit Hilfe der Näherung (IX.27) ist es nun nicht mehr schwer, die rechte Seite von (IX.25) zu berechnen. Das Ergebnis lautet ¹²

$$\langle R_N^2 \rangle = Nb^2 \left((\mathbf{I} + \langle \mathbf{T} \rangle) \cdot (\mathbf{I} - \langle \mathbf{T} \rangle)^{-1} - \frac{2}{N} \langle \mathbf{T} \rangle \cdot (\mathbf{I} - \langle \mathbf{T} \rangle)^N \cdot \left[(\mathbf{I} - \langle \mathbf{T} \rangle)^{-1} \right]_{1,1}^2 \right) \quad (\text{IX.29})$$

Dabei ist \mathbf{I} die Einheitsmatrix, und der Index 1,1 zeigt an, dass es sich um das 1,1-Element der eingeklammerten Matrix handelt.

An dieser Stelle ist es nützlich, endlich die konkrete Form der \mathbf{T} -Matrix anzugeben. Dazu orientieren wir uns an Abbildung IX.4. Jeder Bindungs- bzw. Monomervektor \vec{b}_i

¹¹ Ganz egal wie wir von jetzt ab die verbleibenden Wechselwirkungen beschreiben (Ausnahme: ein vollkommen steifes Polymer), der Exponent ν ist immer $1/2$.

¹² Wir benutzen $\sum_{i>j} \left\langle \prod_{k=0}^{i-1-j} \mathbf{T}_{[j+k \rightarrow j+k+1]} \right\rangle = \sum_{i>j} \langle \mathbf{T} \rangle^{i-j} = (N-1)\langle \mathbf{T} \rangle + (N-2)\langle \mathbf{T} \rangle^2 + \dots + (N-N)\langle \mathbf{T} \rangle^N = N \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{T} \rangle^i - \sum_{i=1}^N i \langle \mathbf{T} \rangle^i = N \langle \mathbf{T} \rangle (\mathbf{I} - \langle \mathbf{T} \rangle)^{-1} - \langle \mathbf{T} \rangle (\mathbf{I} - \langle \mathbf{T} \rangle)^N (\mathbf{I} - \langle \mathbf{T} \rangle)^{-2}$.

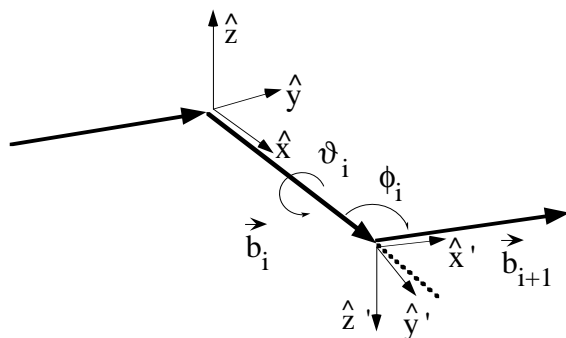


Abbildung IX.4 Definition der Koordinatensysteme zweier aufeinander folgender Bindungen.

erhält sein eigenes Koordinatensystem, in dem er entlang der x-Achse orientiert ist. Ein beliebiger Vektor \vec{v} im ungestrichenen System soll nun durch die Anwendung der \mathbf{T} -Matrix in seinen entsprechenden Koordinaten im gestrichenen System ausgedrückt werden, d. h. $\vec{v}' = \mathbf{T} \cdot \vec{v} = v_x \mathbf{T} \cdot \hat{x} + v_y \mathbf{T} \cdot \hat{y} + v_z \mathbf{T} \cdot \hat{z}$. Die Hüte deuten dabei Einheitsvektoren in die jeweilige Achsenrichtung an. Zur Vereinfachung wollen wir momentan annehmen, dass alle Bindungsvektoren in einer Ebene liegen, d. h. konkret $\vartheta_i = \pi \forall i$. Dann sehen wir aus Abbildung IX.4, dass die Koordinaten von \hat{x} im gestrichenen System durch

$$\mathbf{T} \cdot \hat{x} = \begin{pmatrix} \cos[\pi - \phi] \\ \sin[\pi - \phi] \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\cos \phi \\ \sin \phi \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IX.30})$$

gegeben sind (wobei wir den Index i jetzt weglassen). Analog erhalten wir

$$\mathbf{T} \cdot \hat{y} = \begin{pmatrix} \sin \phi \\ \cos \phi \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{T} \cdot \hat{z} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (\text{IX.31})$$

Man beachte, dass die z-Richtung aufeinander folgender Koordinatensysteme - der Konvention in Referenz [9]¹³ folgend - alterniert. Damit gilt für die \mathbf{T} -Matrix

¹³ Es gilt insbesondere $\phi = \pi - \theta_{\text{Flory}}$ sowie $\vartheta = \pi + \phi_{\text{Flory}}$.

$$\mathbf{T}_{\vartheta=\pi} = \begin{pmatrix} -\cos \phi & \sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{IX.32})$$

Um von dem Spezialfall $\vartheta = \pi$ zum allgemeinen Fall überzugehen, müssen wir $\mathbf{T}_{\vartheta=\pi}$ mit einer anschließenden Drehung

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\cos \vartheta & \sin \vartheta \\ 0 & -\sin \vartheta & -\cos \vartheta \end{pmatrix} \quad (\text{IX.33})$$

um die x-Achse kombinieren. Damit erhalten wir schließlich

$$\mathbf{T} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}_{\vartheta=\pi} = \begin{pmatrix} -\cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\cos \vartheta \sin \phi & -\cos \vartheta \cos \phi & -\sin \vartheta \\ -\sin \vartheta \sin \phi & -\sin \vartheta \cos \phi & \cos \vartheta \end{pmatrix} \quad (\text{IX.34})$$

Anwendungsbeispiel IX.2: Charakteristisches Verhältnis für Modellpolyethylen

Polyethylen ist ein lineares Polymer mit der Strukturformel $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$, wobei n die Anzahl der Methylenheiten ist. Wenn wir die Wasserstoffatome mit ihrem jeweiligen Kohlenstoffatom zusammenfassen, also zum *united atom*-Modell übergehen, wird daraus $\text{C}^* - (\text{C}^*)_n - \text{C}^*$. Dabei wollen wir nicht zwischen den endständigen Methylgruppen und den Methylenheiten unterscheiden (was man natürlich machen könnte). Auf diese Weise lässt sich Polyethylen als ein Pfad bzw. eine Kette von Bindungsvektoren wie in Abbildung IX.3 darstellen. Insbesondere gilt jetzt $N = n + 1$.

Anhand dieses Modells wollen wir das charakteristische Verhältnis C_N von Polyethylen abschätzen. Innerhalb des hier benutzten Modells der unabhängigen Monomere wollen wir außerdem noch verschiedene Approximationen der verbleibenden Wechselwirkungen untersuchen, und zwar die frei verbundene Kette (engl.: *freely jointed chain*), die frei rotierende Kette (engl.: *freely rotating chain*) sowie die Kette mit behinderter Rotation. Die frei verbundene Kette geht von frei einstellbaren Bindungs- und Torsionswinkeln aus (also eine Kette aus durch gut geschmierte Kugelgelenke verbundene stabförmige Glieder). In diesem

Fall wäre $U_M = 0$. Im Gegensatz dazu geht die frei rotierende Kette von der etwas realistischeren Annahme aus, dass die Bindungswinkel einen festen Wert ϕ annehmen. Die Torsionswinkel allerdings bleiben frei einstellbar. Diese freie Einstellbarkeit wird im letzten Modell aufgehoben, und durch ein Torsionspotential $u^{Torsion}$ ersetzt, d.h., $U_M = u^{Torsion}$.

Das Potential, mit dem wir hier und im folgenden Polyethylen beschreiben wollen, stammt von Jorgensen et al. [10]¹⁴. Dabei gilt $b = 1.53 \text{ \AA}$ und $\phi = 112^\circ$. Die intramolekularen Wechselwirkungen in n-Alkanen mit $n > 4$ werden in diesem Modell durch

$$U_{intra}^{(n>4)} = \sum_{\langle ijkl \rangle} u^{Torsion}(\vartheta_{ijkl}) + \sum_{i>j}^{>(1-4)} 4\epsilon_{C^*-C^*} \left[\left(\frac{\sigma_{C^*-C^*}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{C^*-C^*}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{IX.35})$$

beschrieben, wobei

$$u^{Torsion}(\vartheta) = 355.1(1 + \cos \vartheta) - 68.21(1 - \cos 2\vartheta) + 791.6(1 + \cos 3\vartheta) \quad (\text{IX.36})$$

(in Einheiten von Kelvin)¹⁵ und $\epsilon_{C^*-C^*} / k_B = 3.725 K$ sowie $\sigma_{C^*-C^*} = 4 \text{ \AA}$. Der Index $>(1-4)$ zeigt an, dass nur *united-atom* C-Atome, die mehr als drei Bindungen voneinander entfernt sind, über das Lennard-Jones Potential wechselwirken. Man beachte außerdem, dass die Coulomb-Wechselwirkungen vernachlässigbar sind (basierend auf ab initio Rechnungen sowie experimentelle Messungen von Dipolmomenten [10]).

Zuerst müssen wir $\langle \mathbf{T} \rangle$ gemäß Gleichung (IX.28) berechnen. Für unsere drei Approximationen gilt dabei

¹⁴ Das Jorgensen-Potential ist nur eine von vielen mehr oder weniger leicht abweichenden Parametrisierungen für Polyethylen. Eine vergleichende Diskussion von Potentialen für n-Alkane (im Kontext ihres Gas-Flüssig-Phasenverhaltens) findet man z.B. in [11].

¹⁵ Das Jorgensen-Torsionspotential unterscheidet sich nicht sehr stark von dem Torsionspotential von Ryckaert und Bellemans in Abbildung IV.15. Nur die cis-Barriere des Jorgensen-Torsionspotentials ist signifikant geringer. Allerdings ist sie immer noch hoch, so dass diese Konformation für alle hier betrachteten Fälle ebenso unwahrscheinlich ist wie für das Ryckaert-Bellemans Torsionspotential.

$$\langle \mathbf{T} \rangle = \begin{cases} \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi d\phi \int_{-\pi}^\pi d\vartheta \mathbf{T} & \text{(frei verb. Kette)} \\ \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^\pi d\vartheta \mathbf{T}_{\phi=112^\circ} & \text{(frei rot. Kette)} \\ \int_{-\pi}^\pi d\vartheta \mathbf{T}_{\phi=112^\circ} \exp\left[-\frac{U_M}{k_B T}\right] / \int_{-\pi}^\pi d\vartheta \exp\left[-\frac{U_M}{k_B T}\right] & \text{(behind. Rotation)} \end{cases} \quad (\text{IX.37})$$

Die Integrale werden für jedes Matrixelement ausgeführt. Das Ergebnis lautet

$$\langle \mathbf{T} \rangle = \begin{pmatrix} -\langle \cos \phi \rangle & \langle \sin \phi \rangle & 0 \\ -\langle \cos \vartheta \rangle \langle \sin \phi \rangle & -\langle \cos \vartheta \rangle \langle \cos \phi \rangle & 0 \\ 0 & 0 & \langle \cos \vartheta \rangle \end{pmatrix} \quad (\text{IX.38})$$

wobei wir ausgenutzt haben, dass in allen drei Fällen $\langle \sin \vartheta \rangle = 0$ gilt. Die Mittelwerte $\langle \dots \rangle$ für die drei verschiedenen Approximationen berechnen sich durch einsetzen von ... in die entsprechenden Integrale in Gleichung (IX.25) anstelle von \mathbf{T} . So gilt für die frei verbundene Kette $\langle \cos \vartheta \rangle = 0$, $\langle \cos \phi \rangle = 0$ und $\langle \sin \phi \rangle = 2/\pi$. Für die frei rotierende Kette ist ebenfalls $\langle \cos \vartheta \rangle = 0$. Dagegen gilt aufgrund der Beschränkung von ϕ auf einen festen Wert $\langle \cos \phi \rangle = \cos \phi$ und $\langle \sin \phi \rangle = \sin \phi$. Für den Fall der behinderten Rotation schließlich gilt $\langle \cos \vartheta \rangle \neq 0$, wohingegen immer noch $\langle \cos \phi \rangle = \cos \phi$ und $\langle \sin \phi \rangle = \sin \phi$ ist. Die entsprechenden Berechnungen der Mittelwerte bzw. des mittleren quadratischen End-zu-End-Abstandes gemäß (IX.29) kann mit Hilfe von *Mathematica* leicht ausgeführt werden.

Der Programmteil zur Berechnung von C_N (hier C_N und mit n statt N) im Fall der Kette mit behinderter Rotation bei 400K und $2 \leq N \leq 100$ könnte dabei so aussehen:

```
UM=355.1 (1+Cos[t])-68.21 (1-Cos[2 t]) + 791.6 (1+Cos[3 t]);
Temp=400;
norm=NIntegrate[Exp[-UM/Temp],{t,-Pi,Pi}];
c=NIntegrate[Cos[t] Exp[-UM/Temp],{t,-Pi,Pi}]/norm;
Tmittel=T/.Sin[t]->0/.Cos[t]->c;
MatrixForm[Tmittel]
f=112/180 Pi;

M=(IM+Tmittel).Inverse[IM-Tmittel]
-(2/n) Tmittel.(IM-Tmittel^n).(Inverse[IM-Tmittel])^2;
CN=M[[1,1]];
OpenWrite["CN_math.d"];
Do[Write["CN_math.d",
OutputForm[" "],OutputForm[n],
```

```

OutputForm[" "],OutputForm[N[Re[CN]]]],
{n,2,100,0.2}];
Close["CN_math.d"];

```

Hier ist UM das Jorgensen-Potential in Einheiten von Kelvin, IM ist die Einheitsmatrix ($IM=IdentityMatrix[3]$) und T ist die T -Matrix gemäß (IX.34).

Die Ergebnisse zeigt Abbildung IX.5. Außer für den Fall der frei verbundenen Kette, wo C_N von N unabhängig ist, steigt C_N mit zunehmendem N rasch gegen einen konstanten Wert C_∞ an¹⁶. C_∞ nimmt mit zunehmender Beschränkung der lokalen Kettenkonformationen zu. Insgesamt wird das Modellpolymer steifer. Jedoch zeigt die bloße Existenz dieses Grenzwertes an, dass der universelle Exponent ν in allen Fällen den Wert $1/2$ hat - unabhängig vom lokalen Wechselwirkungspotential. Abbildung IX.5 zeigt ebenfalls die Temperaturabhängigkeit von C_∞ im Fall der behinderten Rotation (In die anderen beiden Modelle geht die Temperatur nicht ein!). Erwartungsgemäß nimmt die Beschränkung der Rotation mit zunehmender Temperatur ab und nähert sich dem Fall der freien Rotation an.

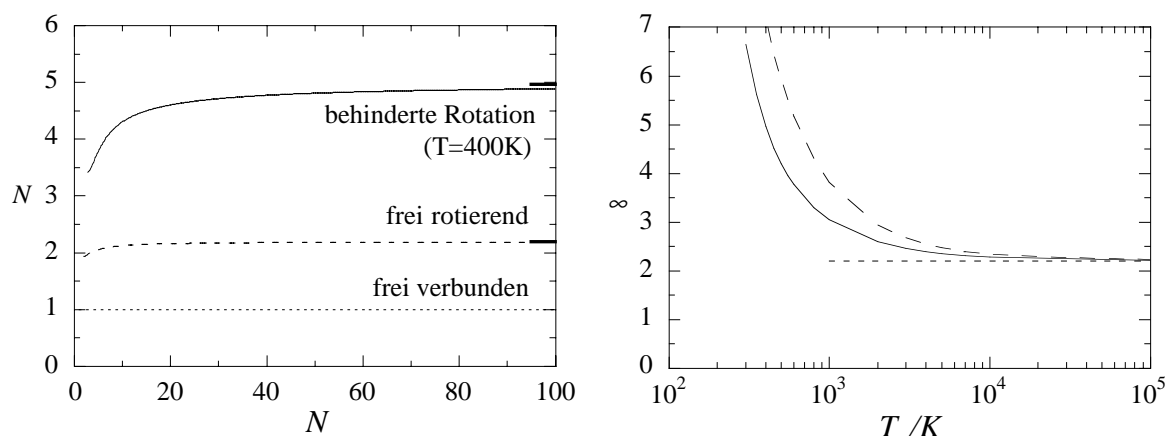


Abbildung IX.5 Linkes Bild: C_N als Funktion von N für die frei verbundene Kette, die frei rotierende Kette und die Kette mit behinderter Rotation bei $400K$. Die dicken Linien sind Werte für C_∞ . Rechtes Bild: C_∞ für die Kette mit behinderter Rotation als Funktion der Temperatur (durchgezogene Linie). Zusätzlich dazu zeigt die langgestrichelte Linie den Temperaturverlauf von C_∞ berechnet nach der Transfermatrix-Methode, die weiter unten besprochen wird. Die kurz-gestrichelte Linie ist der Wert von C_∞ für die frei rotierende Kette.

¹⁶ In den hier behandelten Fällen kann man $C_\infty = \left((\mathbf{I} + \langle \mathbf{T} \rangle) \cdot (\mathbf{I} - \langle \mathbf{T} \rangle)^{-1} \right)_{1,1}$ noch weiter auswerten und erhält $C_\infty = \left(\frac{1 - \langle \cos \phi \rangle}{1 + \langle \cos \phi \rangle} \right) \left(\frac{1 - \langle \cos \vartheta \rangle}{1 + \langle \cos \vartheta \rangle} \right)$ [9].

Polyethylen ist ein strukturell ausgesprochen einfaches Polymer. Es stellt sich daher die Frage, wie der obige \mathbf{T} -Matrixformalismus modifiziert werden muss, wenn die Wiederholeinheit komplizierter aufgebaut ist. Betrachten wir dazu ein Beispiel. Abbildung IX.6 zeigt die Wiederholeinheit von Poly (p-hydroxybenzoesäure) oder p-PHB. Es ist

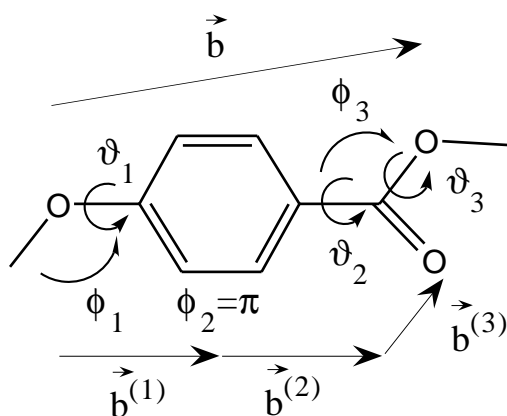


Abbildung IX.6 Die Wiederholeinheit von p-PHB.

hier zweckmäßig, jeden effektiven Bindungsvektor \vec{b} als Summe der drei wiederum effektiven bzw. realen Bindungsvektoren $\vec{b}^{(1)}$, $\vec{b}^{(2)}$ und $\vec{b}^{(3)}$ zu schreiben. Natürlich benutzt man auch hier zur Vereinfachung gewisse Näherungen. Zum Beispiel ist der Phenylring als starr angenommen und der "Bindungswinkel" $\phi_2 = \pi$ (Eigentlich könnten wir die "Bindungen" $\vec{b}^{(1)}$ und $\vec{b}^{(2)}$ zu einer einzigen zusammenziehen und die Torsion um diese effektive Bindung durch ein entsprechendes Potential beschreiben). Damit können wir die zu \vec{b} gehörende \mathbf{T} -Matrix als Produkt der zu $\vec{b}^{(1)}$, $\vec{b}^{(2)}$ und $\vec{b}^{(3)}$ gehörenden \mathbf{T} -Matrizen schreiben, d.h., $\langle \mathbf{T} \rangle = \langle \mathbf{T}^{(1)}(\phi_1, \vartheta_1) \rangle \cdot \langle \mathbf{T}^{(2)}(\phi_2, \vartheta_2) \rangle \cdot \langle \mathbf{T}^{(3)}(\phi_3, \vartheta_3) \rangle$, wobei wir gleichzeitig von der Unabhängigkeit der einzelnen \mathbf{T} -Matrizen ausgehen. Letztere sind durch Gleichung (IX.34) bzw. für unabhängige Winkel durch (IX.38) definiert. Das so erhaltene $\langle \mathbf{T} \rangle$ können wir z.B. wieder in die Gleichung (IX.29) für den mittleren quadratischen End-zu-End-Abstand einsetzen.

Zum Abschluß noch eine Bemerkung zur Berechnung der Mittelwerte in (IX.38). Man könnte versucht sein, diese Mittelwerte direkt aus den simulierten Konformationen eines Polymers bzw. Oligomers zu berechnen. In der Regel aber führen die dabei benutzten Kraftfelder zu Kopplungen, die es nicht erlauben die Mittelungen über die einzelnen Winkel getrennt auszuführen - so wie es dem hier beschriebenen Formalismus zugrund liegt. Allerdings gelingt es auf diese Weise - trotz der unkontrollierten Verknüpfung gegensätzlicher

Approximationen - recht gute Schätzungen konformationsabhängigen Größen zu erhalten [12].

IX.b.ii) Kurzreichweitige Kopplung: Transfermatrix-Methode und RIS-Approximation

Die Annahme, dass selbst benachbarte Monomere entkoppeln, ist eine extreme Vereinfachung. Natürlich gibt es daher Ansätze, diese Näherung zu verbessern. Beispielsweise kann man zumindest die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Monomeren berücksichtigen. Bei linearen Polymeren geschieht dies im Rahmen der Transfermatrix-Methode mit Hilfe der sogenannten rotational-isomeric-state-Approximation (RIS-Approximation [13]). Und damit wollen wir uns im folgenden auseinandersetzen.

Bislang waren wir davon ausgegangen, dass die potentielle Energie durch

$$U = \sum_i U_M(\phi_i, \vartheta_i) \quad (\text{IX.39})$$

beschrieben ist, d.h., durch die Summe unabhängiger Monomerbeiträge. Letztere sind ausschließlich eine Funktion der Bindungswinkel ϕ_i sowie der Torsionswinkel ϑ_i . Im folgenden wollen wir zur Vereinfachung annehmen, dass die Bindungswinkel feste Werte annehmen, und nur die Torsionswinkel variabel sind. Dann können wir statt (IX.39) schreiben

$$U = \sum_i U_M(\vartheta_i) + \sum_i U_{MM}(\vartheta_i, \vartheta_{i+1}) \quad (\text{IX.40})$$

wobei der zweite Term die Kopplung benachbarter Torsionswinkel darstellt ¹⁷. Die Abbildung IX.7 illustriert diesen Beitrag anhand von Pentan. Die Konformationen von Pentan lassen sich durch die jeweiligen Werte der beiden zentralen Torsionswinkel ϑ_2 und ϑ_3 beschreiben. Der obere Teil der Abbildung IX.7 zeigt eine Auftragung der gesamten potentiellen Energie $U^P(\vartheta_2, \vartheta_3)$ von united-atom Pentan in der bisherigen Approximation, d.h.,

¹⁷ In der Literatur (siehe z.B. [14]) werden Wechselwirkungsbeiträge, die nur von jeweils einem Torsionswinkel abhängen, wie die in der ersten Summe in (IX.40), als Wechselwirkungen erster Ordnung bezeichnet. Entsprechend beschreiben die Terme in der zweiten Summe in (IX.40) Wechselwirkungen zweiter Ordnung, da sie von den Werten zweier benachbarter Torsionswinkel abhängen. Analog kann man auch Wechselwirkungen höherer Ordnung definieren.

$U^P(\vartheta_2, \vartheta_3) = U^B(\vartheta_2) - U^B(\vartheta_3)$. Hier gilt $U_M(\vartheta) = U^B(\vartheta)$, wobei $U^B(\vartheta)$ die potentielle Energie einer Butan-Untereinheit ist, dargestellt durch den Torsionsterm im Jorgensen-Potential in Gleichung (IX.36)¹⁸. Wir tragen allerdings $U^P(\vartheta_2, \vartheta_3)$ nicht direkt auf, sondern - aus Gründen, die gleich klar werden, - den Boltzmann-Faktor $\exp\left[-\frac{1}{2}U^P(\vartheta_2, \vartheta_3)/k_B T\right]$. D.h., die Potentialminima werden zu Maxima in dieser Auftragung und umgekehrt. Die obere Höhenlinienauftragung zeigt diesen Boltzmann-Faktor in der $\vartheta_2 - \vartheta_3$ - Ebene für $T = 450K$. Daneben ist ein entsprechender Schnitt entlang ϑ_2 für $\vartheta_3 = \pi/3$ gezeigt, d.h., die Zentren der neun dunklen Kreise in der Höhenlinienauftragung entsprechen Maxima des Boltzmann-Faktors in der $\vartheta_2 - \vartheta_3$ - Ebene und damit den energetisch bevorzugten Konformationen. Der untere Teil der Abbildung IX.7 verdeutlicht den Effekt der "Nicht-Unabhängigkeit" der beiden Butan-Untereinheiten, d.h., die gesamte potentielle Energie ist nun durch $U^P(\vartheta_2, \vartheta_3) = U^B(\vartheta_2) + U^B(\vartheta_3) + u_{LJ}(R_4)$ gegeben. $u_{LJ}(R_4)$ ist die Jorgensensche Lennard-Jones-Wechselwirkung des 1. mit dem 5. C^* -Atom des Pentan. Der Abstand R_4 dieser Atome ist bei fester Bindungslänge und vorgegebenem Bindungswinkel eindeutig durch die Angabe von ϑ_2 und ϑ_3 festgelegt. Zur Berechnung von R_4 als Funktion von ϑ_2 und ϑ_3 geht man von (IX.25) aus - allerdings ohne die Mittelung. D.h., es gilt

$$R_4^2 = 4b^2 \quad (\text{IX.41})$$

$$+ 2b^2(1,0,0)^T \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{T}_{[1 \rightarrow 2]} + \mathbf{T}_{[1 \rightarrow 2]} \cdot \mathbf{T}_{[2 \rightarrow 3]} + \mathbf{T}_{[1 \rightarrow 2]} \cdot \mathbf{T}_{[2 \rightarrow 3]} \cdot \mathbf{T}_{[3 \rightarrow 4]} + \\ \mathbf{T}_{[2 \rightarrow 3]} + \mathbf{T}_{[2 \rightarrow 3]} \cdot \mathbf{T}_{[3 \rightarrow 4]} + \\ \mathbf{T}_{[3 \rightarrow 4]} \end{pmatrix} \cdot (1,0,0)$$

Die entsprechenden Matrizen sind $\mathbf{T}_{[1 \rightarrow 2]} = \mathbf{T}(\phi, \vartheta_1 = 0)$, $\mathbf{T}_{[2 \rightarrow 3]} = \mathbf{T}(\phi, \vartheta_2)$ und $\mathbf{T}_{[3 \rightarrow 4]} = \mathbf{T}(\phi, \vartheta_3)$, wobei die \mathbf{T} -Matrix durch Gleichung (IX.34) gegeben ist.¹⁹ $u_{LJ}(R_4)$

¹⁸ Jorgensen et al. geben für Butan geringfügig andere Potentialparameter an als die hier, d.h., in Gleichung (IX.36), verwendeten für höhere Alkane.

¹⁹ Man beachte, dass ϑ_1 nicht eindeutig definiert ist. D.h., die Orientierung der Polymerkette im Raum ist beliebig. Wir benutzen daher willkürlich $\vartheta_1 = 0$. Der obige Ausdruck für R_4^2 lässt sich leicht mit *Mathematica* berechnen. Das Resultat ist

$$R_4^2 = 4b^2 + 2b^2 \left\{ -\cos \phi (3 - 2 \cos \phi + \cos^2 \phi - \sin^2 \phi \cos \vartheta_2) \right. \\ \left. - \sin^2 \phi (\cos \vartheta_2 + \cos \vartheta_3 - \sin \vartheta_2 \sin \vartheta_3) + \sin \phi \sin[2\phi] \cos^2 \frac{\vartheta_2}{2} \cos \vartheta_3 \right\}$$

entspricht genau der Kopplungsterm U_{MM} ²⁰. Den Unterschied, den diese Kopplung hervorruft, illustriert die untere Höhenlinienaufrtragung in Abbildung IX.7. Aufgetragen ist dort $\exp\left[-\left(\frac{1}{2}U^B(\vartheta_2) + \frac{1}{2}U^B(\vartheta_3) + u_{LJ}(R_4)\right) / k_B T\right]$. Im Vergleich zur oberen Höhenlinienaufrtragung sieht man einen deutlichen Unterschied für die Konformationen g_-g_+ und g_+g_- , deren Maxima stark unterdrückt sind. Der Grund ist, dass sich für die entsprechenden u-förmigen Konformationen des Pentan die endständigen Methylgruppen derart nahe kommen, dass

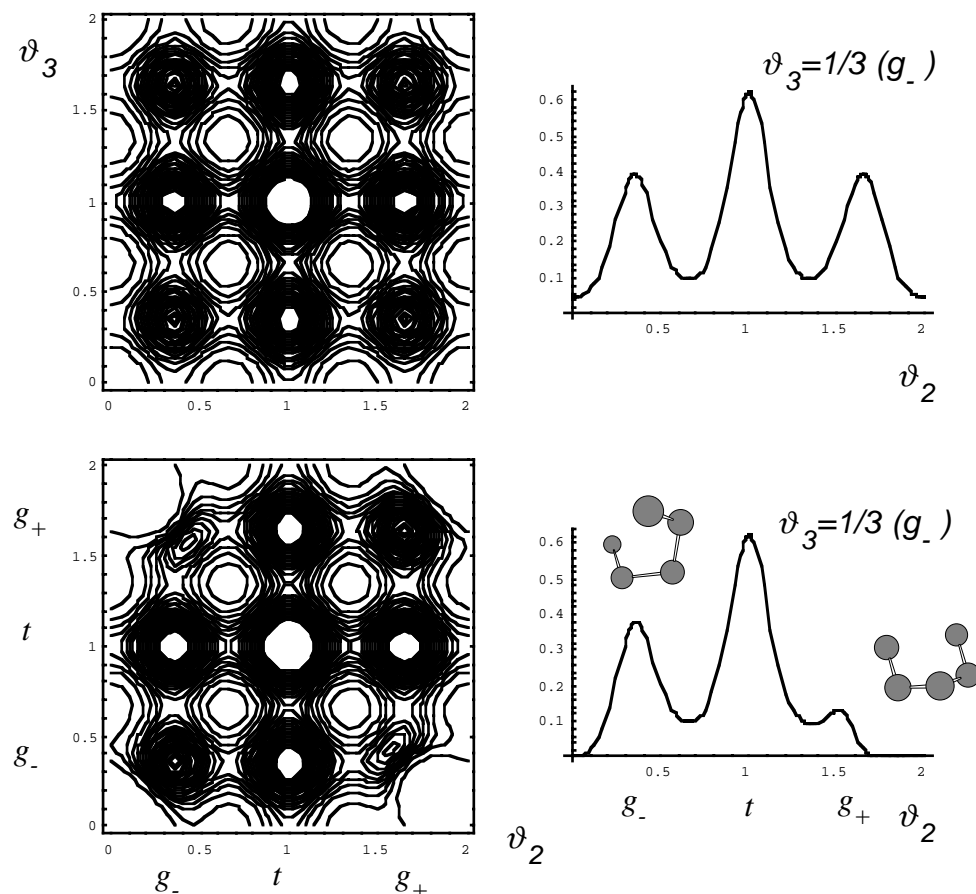


Abbildung IX.7 Höhenlinienaufrtragung der im Text definierten Boltzmann-Faktoren für den Fall unabhängiger Monomere (oben) bzw. den Fall gekoppelter Monomere (unten) in Pentan bei $T = 450\text{ K}$. Die Graphen auf der rechten Seite sind Schnitte durch die links gezeigten Höhenverteilungen bei $\vartheta_3 = 1/3$.

²⁰ Bei n-Alkanen geht man davon aus, dass Coulomb Wechselwirkungen vernachlässigbar sind. Grundsätzlich aber können Coulomb-Beiträge in U_{MM} auftauchen. Dabei stellt sich natürlich die Frage, ob die Wechselwirkung genügend kurzreichweitig ist, oder ob man weiterreichende Kopplungen berücksichtigen muss. Es ist auch Wert zu bemerken, dass der lokale Einfluß der Umgebung (z.B. eines Lösungsmittels) grob (!) über die Variation der Dielektrizitätszahl in der Coulomb-Wechselwirkung in U_{MM} abgeschätzt werden kann (siehe dazu [15] als Beispiel).

die Lennard-Jones Abstoßung zwischen ihnen sehr groß und damit diese Konformationen energetisch ungünstig werden. Der Schnitt durch die untere Höhenlinienauftragung verdeutlicht dies noch einmal. Die Sketche zeigen jeweils die g_-g_- - sowie die nun deutlich unterdrückte g_+g_- -Konformation.

Wie kann man nun diese Kopplung benachbarter Torsionswinkel berücksichtigen, bzw. wie kann man den Einfluß dieser Kopplung auf das charakteristische Verhältnis und andere konformationsabhängige Größen berechnen? Dazu betrachten wir den Konformationsanteil der Zustandssumme Q_{Konf} des durch Gleichung (IX.40) beschriebenen Polymers. Q_{Konf} lautet

$$Q_{Konf} = \sum_{\{\vartheta\}} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{1}{2} U_M(\vartheta_2) + U_{MM}(\vartheta_2, \vartheta_3) + \frac{1}{2} U_M(\vartheta_3) + \right. \right. \quad (IX.42)$$

$$\left. \left. + \frac{1}{2} U_M(\vartheta_3) + U_{MM}(\vartheta_3, \vartheta_4) + \frac{1}{2} U_M(\vartheta_4) + \right. \right.$$

$$\left. \left. \dots \right. \right.$$

$$\left. \left. + \frac{1}{2} U_M(\vartheta_{N-1}) + U_{MM}(\vartheta_{N-1}, \vartheta_2) + \frac{1}{2} U_M(\vartheta_2) \right) \right]$$

Wir haben die Summen aus (IX.40) explizit im Exponenten ausgeschrieben. Die äußere Summe über $\{\vartheta\}$ bedeutet, dass über alle möglichen Werte aller Torsionswinkel summiert wird. Man beachte außerdem die Aufteilung in formal identische Dreiergruppen pro Zeile. Dem Term $U_{MM}(\vartheta_{N-1}, \vartheta_2)$ kommt dabei eine spezielle Bedeutung zu, denn er koppelt den 2ten mit dem N-1sten Torsionswinkel. Die Polymerenden sind also über periodische Randbedingungen verbunden. Das ist natürlich unphysikalisch, aber es macht die Rechnung transparenter²¹. Außerdem werden wir sehen, dass im Grenzwert großer N dieses Artefakt keine Rolle spielt. Die Aufteilung der Exponentialterme in Gleichung (IX.42) erlaubt es nun, diese Gleichung in folgende nützliche Form zu überführen

$$Q_{Konf} = \mathbf{t}_{23}^{(nm)} \cdot \mathbf{t}_{34}^{(ml)} \cdot \mathbf{t}_{4\dots}^{(l\dots)} \dots \mathbf{t}_{\dots N-1}^{(\dots h)} \cdot \mathbf{t}_{N-1,2}^{(hn)} \quad (IX.43)$$

Dabei gilt die Definition

²¹ Wie man die periodischen Randbedingungen vermeidet ist z.B. in [9] gezeigt (vgl. auch unten).

$$\mathbf{t}_{ij}^{(nm)} \equiv \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{1}{2} U_M(\vartheta_i^{(n)}) + U_{MM}(\vartheta_i^{(n)}, \vartheta_j^{(m)}) + \frac{1}{2} U_M(\vartheta_j^{(m)}) \right) \right] \quad (\text{IX.44})$$

$\vartheta_i^{(n)}$ ist hier und im folgenden die n te Einstellmöglichkeit des i ten Torsionswinkels. Gleichzeitig soll in (IX.43) die Summenkonvention für die oberen Indizes gelten, d.h., über doppelt vorkommende obere Indizes wird summiert - dies entspricht der Summation über $\{\vartheta\}$ in Gleichung (IX.42). Damit aber stellt (IX.43) die Multiplikation von $N-2$ identischen (!) Matrizen \mathbf{t} dar, deren Elemente $\mathbf{t}^{(nm)}$ durch (IX.44) gegeben sind, und wir können direkt hinschreiben

$$Q_{Konf} = \left(\mathbf{t}^{N-2} \right)^{(nm)} = Sp \mathbf{t}^{N-2} \quad (\text{IX.45})$$

d.h., Q_{Konf} ist gleich der Summe der Diagonalelemente (also die Spur) der Matrix \mathbf{t}^{N-2} .²² Als nächstes können wir die Darstellungsunabhängigkeit der Spur ausnutzen. Konkret heißt dass, das wir die reelle, symmetrische Matrix \mathbf{t} durch ihre Diagonalmatrix \mathbf{t}' ersetzen können, deren Diagonalelemente $\lambda^{(n)}$ die Eigenwerte von \mathbf{t} sind. Dies geschieht durch Einschieben der Einheitsmatrix $\mathbf{I} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{S}^{-1}$ zwischen die \mathbf{t} -Matrizen des Produkts, wobei $\mathbf{t}' = \mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{t} \cdot \mathbf{S}$ gilt, d.h., die Transformation \mathbf{S} diagonalisiert \mathbf{t} . Somit erhalten wir letztlich

$$Q_{Konf} = \sum_n \lambda^{(n)N-2} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \lambda^{(\max)N} \left(1 + \frac{\lambda^{(\max-1)N}}{\lambda^{(\max)N}} \right) \quad (\text{IX.46})$$

bzw. für den Konformationsanteil der Freien Energie $F_{Konf} = -k_B T \ln Q_{Konf}$ bei großen N

$$F_{Konf} \approx -k_B T N \left(\ln \lambda^{(\max)} + \frac{1}{N} \left[\frac{\lambda^{(\max-1)}}{\lambda^{(\max)}} \right]^N \right) \quad (\text{IX.47})$$

²² Das dies nicht unbedingt trivial ist, zeigt das folgende Zitat: "The fundamental observation ... is that the partition function is the trace of the $N(-2)$ th power of a certain matrix, which we call the transfer matrix" [16].

Dabei sind $\lambda^{(\max)}$ und $\lambda^{(\max-1)}$ der größte bzw. betragsmäßig zweitgrößte Eigenwert von \mathbf{t} ²³. Der zweite Term in (IX.47) beschreibt somit näherungsweise den Effekt endlicher N auf die Freie Energie (engl.: *finite size effects*). Er erlaubt abzuschätzen, wie groß N sein muss, damit die periodischen Randbedingungen keine Rolle mehr spielen²⁴. Damit haben wir die Möglichkeit, die Freie Energie eines linearen Polymers (für große N) basierend auf dem molekularen Wechselwirkungspotential (IX.40) zu berechnen. Die Beschränkung auf die Kopplung zwischen unmittelbaren Nachbarn ermöglicht dabei die zugrunde liegende Faktorisierung der Zustandssumme und führt auf die Form (IX.43). Jeder Faktor \mathbf{t} in dieser Gleichung transferiert uns eine Einheit entlang der Kette, und daher heißt \mathbf{t} Transfermatrix - was der Methode ihren Namen verleiht²⁵.

Bevor wir die Transfermatrix-Methode weiter betrachten, wollen wir kurz auf die sogenannte RIS-Approximation eingehen. Im Prinzip ist die Anzahl n der Einstellmöglichkeiten des Torsionswinkels ϑ unendlich - entsprechend den glatten Verteilungskurven, wie sie die rechte Seite von Abbildung IX.7 zeigt. Andererseits bedeuten die ausgeprägten Maxima, dass die dazugehörigen rotationsisomere Zustände stark bevorzugt sind. Um die Rechnung zu vereinfachen, und die Transfermatrix überschaubar zu gestalten, wird in der RIS-Approximation die kontinuierliche ϑ -Verteilung durch die ϑ -Werte ihrer Maxima ersetzt. Konkret

²³ Der größte Eigenwert einer endlichen Matrix mit positive Elementen ist nicht entartet (S.B. Frobenius, Preuss. Akad. Wiss. 471 (1908)). Außerdem muss hier der größte Eigenwert positiv sein. Dies gilt allerdings nicht notwendigerweise für die anderen Eigenwerte.

²⁴ Vermeidung der periodischen Randbedingungen bedeutet $U_{MM}(\vartheta_{n-1}, \vartheta_2) = 0$. Dies führt auf $Q_{Konf} = Sp(\mathbf{t}^{N-2} \cdot \mathbf{t}^*)$, wobei \mathbf{t}^* wieder durch (VIII.19) aber mit $U_{MM}(\vartheta_{n-1}, \vartheta_2) = 0$ gegeben ist! Die weitere Rechnung erfolgt analog.

²⁵ Die Transfermatrix-Methode hat ihre ursprüngliche Anwendung in der Theorie der Phasenübergänge und kritischen Phänomene und zwar im Kontext des Ising-Modells (siehe z.B. [17] bzw. [18] und die darin angegebenen Referenzen; ein extensiven Überblick gibt Referenz [16]). Kramers und Wannier [19,20] gelang mit dieser Technik die Berechnung der Phasenübergangstemperatur bzw. des kritischen Punktes des zwei-dimensionalen Ising-Modells, dessen Zustandsgleichung wenig später von Onsager [21] exakt und ebenfalls mit der Transfermatrix-Methode berechnet wurde - ein sehr wichtiger Beitrag zum Verständnis von Phasenübergängen. Im Ising-Modell sind die ϑ_i durch Spinvariablen s_i ersetzt, die die Werte +1 und -1 annehmen. Anders als in unserem eindimensionalen Fall, d.h., die ϑ_i sind nur entlang des Polymers gekoppelt, haben die 2D Ising Spins, die auf den Netzpunkten eines quadratischen Gitters sitzen, auch "seitliche Nachbarn". Dadurch ist es sehr viel schwieriger, die Freie Energie dieses Systems zu berechnen. Tatsächlich ist das entsprechende Problem gekoppelter Spins auf einem kubischen Gitter bis heute ungelöst - obwohl man die Eigenschaften dieses 3D Systems mittels approximativer Methoden sehr genau erforscht hat. Im Bereich der Polymere war Flory der erste, der die Transfermatrix-Methode extensiv angewendet hat [9], obwohl ihre ursprüngliche Anwendung auf "molekulare Ketten" auf E. Montroll zurückgeht (siehe Referenz 5 in [20]). Dies ist ein Beispiel dafür, wie fruchtbar die Übertragung von Modellen zwischen unterschiedlichen Forschungsrichtungen sein kann.

bedeutet dies für den in Abbildung IX.7 dargestellten Fall, dass die zugehörige Transfermatrix eine 3×3 -Matrix ist, deren Elemente die Maxima in den Höhenauftragungen gemäß Gleichung (IX.44) sind.

Wir wollen uns nun wieder der Transfermatrix-Methode selbst zuwenden, und uns mit der Berechnung von Mittelwerten wie $\langle \vartheta_2 \rangle$ bzw. $\langle \vartheta_2^{(n)} \rangle$ sowie Paarkorrelationen der Form $\langle \vartheta_2^{(n)} \vartheta_{2+s}^{(m)} \rangle$ beschäftigen. $\langle \vartheta_2 \rangle$ ist der Mittelwert irgendeines Torsionswinkels entlang der Kette, da alle Indizes bei Verwendung periodischer Randbedingungen gleichbedeutend sind. Er ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \langle \vartheta_2 \rangle &= Q_{Konf}^{-1} \sum_{\{\vartheta\}} \vartheta_2 \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{1}{2} U_M(\vartheta_2) + U_{MM}(\vartheta_2, \vartheta_3) + \dots \right) \right] \\ &= \frac{\mathbf{e}_{22}^{(nn')} \mathbf{t}_{23}^{(n'm)} \mathbf{t}_{34}^{(ml)} \mathbf{t}_{4\dots}^{(l\dots)} \dots \mathbf{t}_{\dots N-1}^{(\dots h)} \mathbf{t}_{N-1,2}^{(hn)}}{\mathbf{t}_{23}^{(nm)} \mathbf{t}_{34}^{(ml)} \mathbf{t}_{4\dots}^{(l\dots)} \dots \mathbf{t}_{\dots N-1}^{(\dots h)} \mathbf{t}_{N-1,2}^{(hn)}} \\ &= \frac{Sp(\mathbf{e} \cdot \mathbf{t}^{N-2})}{Sp \mathbf{t}^{N-2}} \end{aligned} \quad (\text{IX.48})$$

wobei \mathbf{e} die Matrixelemente

$$\mathbf{e}^{(nn')} = \begin{cases} \vartheta^{(n)} & \text{für } n = n' \\ 0 & \text{für } n \neq n' \end{cases} \quad (\text{IX.49})$$

hat, d.h.,

$$\mathbf{e} = \begin{pmatrix} \vartheta^{(1)} & 0 & \dots \\ 0 & \vartheta^{(2)} & \\ \vdots & & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{IX.50})$$

Die Äquivalenz der beiden ersten Zeilen in Gleichung (IX.48) macht man sich am besten anhand eines Beispiels klar (etwa mit $N = 4$ und nur zwei Zuständen $\vartheta_2^{(1)}$ und $\vartheta_2^{(2)}$ für ϑ_2). Analog zu (IX.46) können wir die letzte Zeile in (IX.48) umformen in

$$\langle \vartheta_2 \rangle = \frac{\sum_n \mathbf{e}'^{(nn)} \lambda^{(n)N-2}}{\sum_n \lambda^{(n)N-2}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \mathbf{e}'^{(\max, \max)} \quad (\text{IX.51})$$

wobei $\mathbf{e}' \equiv \mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{e} \cdot \mathbf{S}$ in der Regel nicht diagonal ist. D.h., im Grenzfall großer N erhalten wir dasjenige Diagonalmatrixelement $\mathbf{e}'^{(\max, \max)}$, das mit dem größten Eigenwert $\lambda^{(\max)}$ multipliziert wird.

Interessanter als $\langle \vartheta_2 \rangle$ sind die Erwartungswerte der einzelnen Einstellmöglichkeiten $\langle \vartheta_2^{(m)} \rangle$. Das zu (IX.51) analoge Ergebnis im Grenzfall großer N ist hier

$$\langle \vartheta_2^{(m)} \rangle \xrightarrow{N \rightarrow \infty} (\mathbf{S}^{-1} \cdot \mathbf{e}^{(m)} \cdot \mathbf{S})^{(\max, \max)} \equiv \mathbf{e}'^{(m)(\max, \max)} \quad (\text{IX.52})$$

mit

$$\mathbf{e}^{(m)(nn')} = \begin{cases} \vartheta_2^{(m)} & \text{für } n = n' = m \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{IX.53})$$

d.h.,

$$\mathbf{e}^{(m)} = \begin{pmatrix} 0 & & & \\ & \ddots & & 0 \\ & & \vartheta_2^{(m)} & \\ 0 & & & \ddots \\ & & & & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{IX.54})$$

Meistens möchte man anstelle von $\langle \vartheta_2^{(m)} \rangle$ allerdings eher wissen, wie groß die relative Häufigkeit oder Wahrscheinlichkeit $h^{(m)}$ des rotationsisomeren Zustands $\vartheta_2^{(m)}$ entlang der Kette ist. Gemäß (IX.52) gilt

$$h^{(m)} = \mathbf{e}'^{(m)(\max, \max)} (\vartheta_2^{(m)})^{-1} \quad (\text{IX.55})$$

Entsprechend können wir auch die Paarkorrelationsfunktion $\langle \vartheta_2^{(q)} \vartheta_{2+s}^{(q')} \rangle$ berechnen, d.h.,

$$\begin{aligned}
\langle \vartheta_2^{(q)} \vartheta_{2+s}^{(q')} \rangle &= \tag{IX.56} \\
&= \frac{\mathbf{e}_{22}^{(q)(nn')} \mathbf{t}_{23}^{(n'm)} \mathbf{t}_{3\dots}^{(m\dots)} \dots \mathbf{t}_{\dots,2+s}^{(\dots p)} \mathbf{e}_{2+s,2+s}^{(q')(pp')} \mathbf{t}_{2+s,\dots}^{(p'\dots)} \dots \mathbf{t}_{\dots,N-1}^{(\dots h)} \mathbf{t}_{N-1,2}^{(hn)}}{\mathbf{t}_{23}^{(nm)} \mathbf{t}_{3\dots}^{(m\dots)} \dots \mathbf{t}_{\dots,N-1}^{(\dots h)} \mathbf{t}_{N-1,2}^{(hn)}} \\
&= \frac{Sp(\mathbf{e}^{(q)} \cdot \mathbf{t}^s \cdot \mathbf{e}^{(q')} \cdot \mathbf{t}^{N-2-s})}{Spt^{N-2}} = \frac{Sp(\mathbf{e}'^{(q)} \cdot \mathbf{t}'^s \cdot \mathbf{e}'^{(q')} \cdot \mathbf{t}'^{N-2-s})}{Spt'^{N-2}} \\
&= \frac{\sum_{n,n',m,m'} \mathbf{e}'^{(q)(nn')} \mathbf{I}^{(n'm)} \lambda^{(m)s} \mathbf{e}'^{(q')(mm')} \mathbf{I}^{(m'n)} \lambda^{(n)N-2-s}}{\sum_n \lambda^{(n)N-2}} \\
&= \frac{\sum_{n,m} \mathbf{e}'^{(q)(nm)} \mathbf{e}'^{(q')(mn)} \lambda^{(n)N-2-s} \lambda^{(m)s}}{\sum_n \lambda^{(n)N-2}}
\end{aligned}$$

Wir sind natürlich wieder am Grenzfall großer N interessiert. Die entsprechende Entwicklung (cf. Gleichung (IX.46)) des letzten Ausdrucks in (IX.56) ergibt ²⁶

$$\begin{aligned}
\langle \vartheta_2^{(q)} \vartheta_{2+s}^{(q')} \rangle &\xrightarrow{N \rightarrow \infty} \mathbf{e}'^{(\max, \max)^2} + \tag{IX.57} \\
&+ \mathbf{e}'^{(\max, \max-1)} \mathbf{e}'^{(\max-1, \max)} \left(\frac{\left| \text{sign}(\lambda^{(\max-1)}) \lambda^{(\max-1)} \right|^s}{\lambda^{(\max)}} \right) + \dots
\end{aligned}$$

Insbesondere erhalten wir mit (IX.51) für die substrahierte Korrelationsfunktion

$$\begin{aligned}
\Gamma(\vartheta_2^{(q)}, \vartheta_{2+s}^{(q')}) &\equiv \langle \vartheta_2^{(q)} \vartheta_{2+s}^{(q')} \rangle - \langle \vartheta_2^{(q)} \rangle \langle \vartheta_{2+s}^{(q')} \rangle \tag{IX.58} \\
&\xrightarrow{N \rightarrow \infty} \\
&\sum_m \mathbf{e}'^{(q)(\max, m)} \mathbf{e}'^{(q')(m, \max)} \text{sign}^s \left(\frac{\lambda^{(\max-1)}}{\lambda^{(m)}} \right) \exp \left[-\frac{s}{\xi_{\vartheta}^{(m)}} \right]
\end{aligned}$$

d.h., $\Gamma(\vartheta_2^{(q)}, \vartheta_{2+s}^{(q')})$ fällt mit zunehmendem Abstand exponentiell gegen Null ab. Die zugehörige Korrelationslängen $\xi_{\vartheta}^{(m)}$ sind durch

²⁶ $\text{sign}(x) \equiv \begin{cases} 1 & \text{für } x \geq 0 \\ -1 & \text{für } x < 0 \end{cases}$

$$\xi_{\vartheta}^{(m)} = \frac{1}{\ln \left[\lambda^{(\max)} / |\lambda^{(m)}| \right]} \quad (\text{IX.59})$$

gegeben. Analog zu (IX.55) ist

$$h_s^{(qq')} = \left\langle \vartheta_2^{(q)} \vartheta_{2+s}^{(q')} \right\rangle \left(\vartheta_2^{(q)} \vartheta_{2+s}^{(q')} \right)^{-1} \quad (\text{IX.60})$$

die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Zustandspaare qq' , wobei $\vartheta_2^{(q)}$ und $\vartheta_{2+s}^{(q')}$ genau den Abstand s voneinander haben. Im Prinzip könnten wir so fortfahren und entsprechend höhere Korrelationsfunktionen bzw. Wahrscheinlichkeiten $h_{ss'\dots}^{(qq'q''\dots)}$ berechnen, wobei s der Abstand zwischen $\vartheta_2^{(q)}$ und $\vartheta_{2+s}^{(q')}$ und s' der Abstand zwischen $\vartheta_2^{(q)}$ und $\vartheta_{2+s'}^{(q'')}$ ist usw.

IX.b.iii) Monte Carlo-Konstruktion von Polymerkonformationen

Die Gleichungen (IX.55) und (IX.31.a) geben uns eine Bauanleitung für einfache Polymerketten wie der in Abbildung IX.3 dargestellten, wobei jetzt allerdings realistische Wechselwirkungspotentiale sowie die Temperatur die Konformation bestimmen. Dazu nehmen wir an, wir hätten schon ein Polymersegment, dessen eines Ende durch die rotationsisomeren Zustände $\dots tg_ttg_+$? gebildet wird. Wir wollen diese Kette bei ? durch entweder g_- , t oder g_+ fortsetzen. Nehmen wir weiter an, wir hätten zufällig t als Kandidat ausgesucht. Die Wahrscheinlichkeit $P(t|g_+)$, dass das Segment bei ? durch t fortgesetzt wird, ist die bedingte Wahrscheinlichkeit von t unter der Bedingung, dass g_+ der Vorgänger ist, d.h.,

$$P(t|g_+) = \frac{P(tg_+)}{P(g_+)} \quad (\text{IX.61})$$

Hierbei gilt für die einfachen Wahrscheinlichkeiten $P(tg_+) = h_{s=1}^{(tg_+)}$ sowie $P(g_+) = h^{(g_+)}$. Damit lässt sich für den allgemeinen Fall von m verschiedenen rotationsisomeren Zuständen $\{\vartheta^{(n)}\}_{n=1}^m$ folgende einfache Konstruktionsprozedur angeben:

- (i) wähle eine auf $[0,1]$ gleichverteilte Zufallszahl z aus.

- (ii) setze die Kette auf $\vartheta^{(k)}$ folgend mit
- | | | |
|-------------------|-------------|---|
| $\vartheta^{(1)}$ | fort, falls | $z \leq P(1 k)$ |
| $\vartheta^{(2)}$ | " | $P(1 k) < z \leq P(1 k) + P(2 k)$ |
| $\vartheta^{(3)}$ | " | $P(1 k) + P(2 k) < z \leq P(1 k) + P(2 k) + P(3 k)$ |
| \vdots | \vdots | \vdots |
| $\vartheta^{(m)}$ | " | $P(1 k) + \dots + P(m-1 k) < z$ |

D.h., wenn $\vartheta^{(l)}$ auf diese Weise ausgesucht wird, dann erzeuge die Koordinaten des zu $\vartheta^{(l)}$ gehörenden Bindungsvektors $\vec{b} = b\hat{b}$ durch die Rekursionsrelation $\hat{b}_{i+1} = -\hat{b}_i \cos \phi + \hat{b}_i \times \hat{b}_{i-1} \sin \vartheta^{(l)} - (\hat{b}_i \times \hat{b}_{i-1}) \times \hat{b}_i \cos \vartheta^{(l)}$ basierend auf seinen beiden Vorgängern (Die \hat{b} in der Rekursionsrelation sind Einheitsvektoren entlang der Bindungen. Gestartet wird ausgehend von zwei beliebigen aber nicht parallelen Startvektoren, z.B. $\vec{b}_{-1} = \{1, 0, 0\}$ und $\vec{b}_0 = \{0, 1, 0\}$ - versuchen Sie, die obige Rekursionsrelation herzuleiten -).

- (iii) mache mit (i) weiter.

Dieser Algorithmus ist für $m = 3$ in dem folgenden *Mathematica*-Programm realisiert:

```

CP[i_, j_] := PP[[i, j]]/P[[j]];
k=1;
b1={1, 0, 0};
b2={0, 1, 0};
R={0, 0, 0};
f=112/180 Pi;
tab[n_] := Line[Table[z=Random[ ];
If[z<=CP[1,k], l=1, If[z<=CP[1,k]+CP[2,k], l=2, l=3]];
k=1;
t=(2 l-1) Pi/3;
b3=N[-b2 Cos[f] + Cross[b2,b1] Sin[t] - Cross[Cross[b2,b1],b2]
Cos[t]];
b3=b3/Sqrt[b3.b3];
R=R+b3;
b1=b2;
b2=b3;
R, {n}]];
Show[Graphics3D[tab[10000]]]

```

CP ist die bedingte Wahrscheinlichkeit nach (IX.61) mit den einfachen Wahrscheinlichkeiten P (IX.55) und PP (IX.60) (vgl. Anwendungsbeispiel IX.3). Die Indizes i und j können die Werte 1, 2 und 3 annehmen, wobei diese Reihenfolge der Reihenfolge g_- , t und g_+ ent-

spricht. Die Kette aus Bindungsvektoren der Länge 1 wird willkürlich mit t gestartet. Der Vektor \mathbf{R} enthält die Koordinaten des jeweils aktuellen Kettenendes, die mit Hilfe des Befehls `Line` verbunden und mit `Graphics3D` gezeichnet werden. Die Zeile `b3=b3/Sqrt[b3.b3]` vermeidet die "Verkürzung" von b_3 aufgrund von Rundungsfehlern. Die Gesamtzahl der so erzeugten Bindungsvektoren beträgt hier 10000. Abbildung 5a zeigt die Resultate dieses Programms für $T = 450K$ und $T = 1000K$.

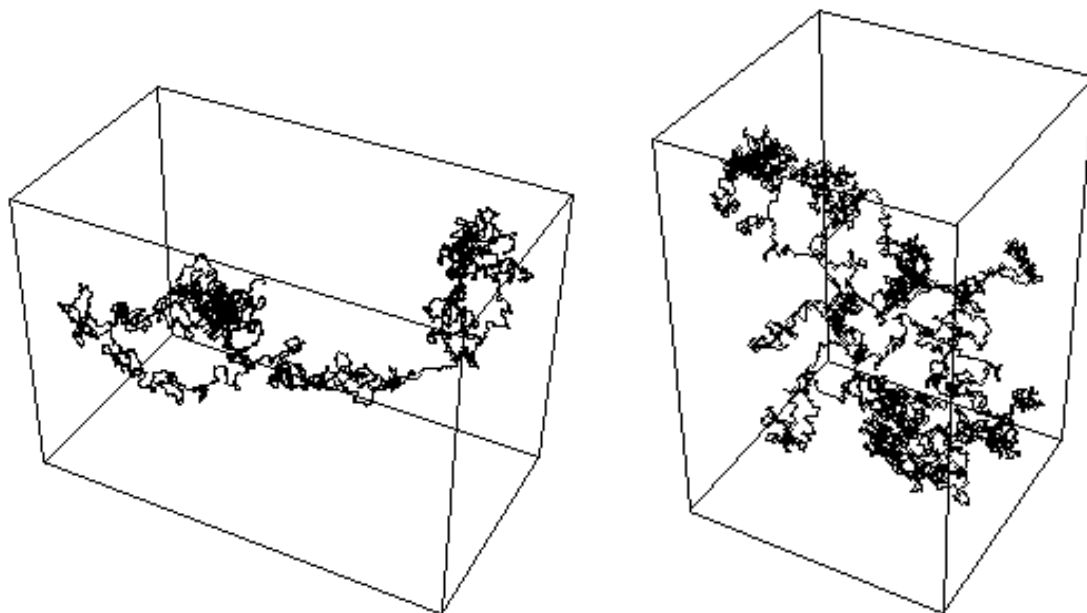


Abbildung IX.8 Polyethylenkonformationen basierend auf der Transfermatrix-Methode bestehend aus 10000 Monomeren bei $T = 450K$ (linkes Bild) und $T = 1000K$ (rechtes Bild).

In Abbildung IX.8 ist angenommen worden, dass t der Anfang der Kette, d.h., der Zustand ohne Vorgänger, ist. Man kann den Anfang auch analog zu der obigen Konstruktionsprozedur bestimmen, wobei allerdings die bedingte Wahrscheinlichkeit $P(n|k)$ durch die einfache Wahrscheinlichkeit $P(n)$ zu ersetzen ist²⁷. Mehr zu dieser Art Kettenkonformationen zu erzeugen, findet man in Kapitel VI.7 der Referenz [14].

²⁷ Man beachte allerdings, dass bei Verwendung von $h^{(n)}$ gemäß (IX.53) dieses "Ende" keinem freien Ende entspricht, sondern einem willkürlichen Schnitt durch eine Kette mit periodischen Randbedingungen, von dem aus die Kette fortgesetzt wird.

IX.b.iv) Berechnung des charakteristischen Verhältniss mit der Transfermatrix-Methode

Wir wollen uns jetzt der Berechnung des charakteristischen Verhältniss C_N im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ zuwenden - diesmal mit Hilfe der Transfermatrix-Methode²⁸. Die Hauptschwierigkeit liegt offensichtlich in der Berechnung der Mittelwerte $\left\langle \prod_{k=0}^{i-1-j} \mathbf{T}_{[j+k \rightarrow j+k+1]} \right\rangle$ in Gleichung (IX.25). Die Elemente der Matrizen $\mathbf{T}_{[\dots]}$ sind dabei Funktionen der jeweiligen $\vartheta \dots$ (vgl. (IX.34)), denn die $\phi \dots$ sind fest. Wenn wir momentan annehmen, dass wir anstatt der Matrizen $\mathbf{T}_{[\dots]}(\vartheta \dots)$ skalare Funktionen $f_{[\dots]}(\vartheta \dots)$ haben, dann könnten wir in Analogie zu den Gleichungen (IX.48) und (IX.56) schreiben

$$\left\langle \prod_{k=0}^{i-1-j} f_{[j+k \rightarrow j+k+1]} \right\rangle = \frac{Sp(\mathbf{t}^j \cdot (\mathbf{t} \cdot \mathbf{f})^{i-j} \cdot \mathbf{t}^{N-2-i})}{Sp(\mathbf{t}^{N-2})} \quad (\text{IX.62})$$

mit

$$\mathbf{f} = \begin{pmatrix} f(\vartheta^{(1)}) & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & f(\vartheta^{(\dots)}) \end{pmatrix} \quad (\text{IX.63})$$

Insbesondere können wir im Grenzfall $N \rightarrow \infty$ schreiben

$$\left\langle \prod_{k=0}^{i-1-j} f_{[j+k \rightarrow j+k+1]} \right\rangle \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \bar{S}^{(\max)T} \cdot \left(\frac{\mathbf{t} \cdot \mathbf{f}}{\lambda^{(\max)}} \right)^{i-j} \cdot \bar{S}^{(\max)} \quad (\text{IX.64})$$

Dabei ist $\bar{S}^{(\max)}$ der Spaltenvektor von \mathbf{S} , der zum größten Eigenwert von \mathbf{t} gehört, d.h., $\mathbf{t} \cdot \bar{S}^{(\max)} = \lambda^{(\max)} \bar{S}^{(\max)}$ und $\bar{S}^{(\max)T}$ ist der transponierte Vektor. Hier und im folgenden wollen wir außerdem annehmen, dass die Eigenvektoren $\bar{S}^{(\max)}$ orthonormiert sind, so dass \mathbf{S} eine orthogonale Matrix ist, d.h., $\mathbf{S}^T \cdot \mathbf{S} = \mathbf{I}$ und damit $\mathbf{S}^T = \mathbf{S}^{-1}$ ²⁹.

²⁸ Man könnte auch nach der eben erwähnten Methode Ketten "bauen". Anschließend würde man aus einer ausreichend großen Zahl dieser Ketten C_N mit Hilfe von (IX.23) berechnen und diese Ergebnisse für $N \rightarrow \infty$ extrapolieren.

²⁹ Der Schritt von (IX.62) zu (IX.64) lässt sich jetzt am besten nachvollziehen, indem wir den Zähler in (IX.62) mit Hilfe der Summenkonvention hinschreiben. D.h.,

Nun ist $\mathbf{T}_{[\dots]}(\vartheta\dots)$ aber eine Matrix! Trotzdem kann man zeigen [9], dass $\left\langle \prod_{k=0}^{i-1-j} \mathbf{T}_{[j+k \rightarrow j+k+1]} \right\rangle$ gemäß (IX.64) berechnet werden kann, wenn wir in (IX.64) die folgenden Substitutionen vornehmen:

linke Seite: $f \rightarrow \mathbf{T}$ (IX.65)

rechte Seite : $\vec{S}^{(\max)} \rightarrow \vec{S}^{(\max)\otimes}$ und $\mathbf{t}f \rightarrow \mathbf{t}^{\otimes} \cdot \mathbf{T}^{\otimes}$ (IX.66)

mit

$$\vec{S}^{(\max)\otimes} \equiv \begin{pmatrix} S_1^{(\max)} & 0 & 0 \\ 0 & S_1^{(\max)} & 0 \\ 0 & 0 & S_1^{(\max)} \\ S_2^{(\max)} & 0 & 0 \\ 0 & S_2^{(\max)} & 0 \\ 0 & 0 & S_2^{(\max)} \\ S_3^{(\max)} & \vdots & \\ \vdots & \ddots & \end{pmatrix} \tag{IX.67}$$

und

$$\begin{aligned} & Sp(\mathbf{t}^j \cdot (\mathbf{t}\mathbf{f})^{i-j} \cdot \mathbf{t}^{N-2-i}) \\ &= (\mathbf{S}^{(\mu\nu)})^T [(\mathbf{t}\mathbf{f})^{i-j}]^{(\mu\nu)} \mathbf{S}^{(\nu n)} \lambda^{(n)N-2-i+j} = \vec{S}^{(n)T} \cdot (\mathbf{t}\mathbf{f})^{i-j} \cdot \vec{S}^{(n)} \lambda^{(n)N-2-i+j} \end{aligned}$$

wobei wir wieder die zyklische Vertauschbarkeit unter der Spur sowie $\mathbf{S}^T \cdot \mathbf{S} = \mathbf{I}$ benutzt haben.

$$\mathbf{t}^{\otimes} \equiv \begin{pmatrix} t^{(11)} & 0 & 0 & t^{(12)} & 0 & 0 & & & \\ 0 & t^{(11)} & 0 & 0 & t^{(12)} & 0 & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & t^{(11)} & 0 & 0 & t^{(12)} & & & \\ t^{(21)} & 0 & 0 & t^{(22)} & 0 & 0 & & & \\ 0 & t^{(21)} & 0 & 0 & t^{(22)} & 0 & & & \\ 0 & 0 & t^{(21)} & 0 & 0 & t^{(22)} & & & \\ \vdots & & & & & & \ddots & & \\ \vdots & & & & & & & & \\ \vdots & & & & & & & & \end{pmatrix} \quad (\text{IX.68})$$

sowie

$$\mathbf{T}^{\otimes} \equiv \begin{pmatrix} T_{11}^{(1)} & T_{12}^{(1)} & T_{13}^{(1)} & 0 & 0 & 0 & & & \\ T_{21}^{(1)} & T_{22}^{(1)} & T_{23}^{(1)} & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots \\ T_{31}^{(1)} & T_{32}^{(1)} & T_{33}^{(1)} & 0 & 0 & 0 & & & \\ 0 & 0 & 0 & T_{11}^{(2)} & T_{12}^{(2)} & T_{13}^{(2)} & 0 & & \\ 0 & 0 & 0 & T_{21}^{(2)} & T_{22}^{(2)} & T_{23}^{(2)} & 0 & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & T_{31}^{(2)} & T_{32}^{(2)} & T_{33}^{(2)} & 0 & & \\ \vdots & & & 0 & 0 & 0 & T_{11}^{(3)} & & \\ \vdots & & & & \vdots & & & \ddots & \\ \vdots & & & & \vdots & & & & \ddots \end{pmatrix} \quad (\text{IX.69})$$

Die $S_n^{(\max)}$ sind die Komponenten von $\bar{S}^{(\max)}$. Außerdem ist $t^{(nm)}$ das nm -Element der normalen \mathbf{t} -Matrix, und $T_{ij}^{(n)}$ ist das Matrixelement ij der normalen 3×3 \mathbf{T} -Matrix in (IX.34) mit $\vartheta = \vartheta^{(n)}$. Die Dimensionen sind $3m \times 3$ für $\bar{S}^{(\max)\otimes}$ und $3m \times 3m$ für \mathbf{t}^{\otimes} sowie \mathbf{T}^{\otimes} , wobei m hier die Gesamtzahl der rotationsisomeren Zustände ist. Somit gilt

$$\left\langle \prod_{k=0}^{i-1-j} \mathbf{T}_{[j+k \rightarrow j+k+1]} \right\rangle \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \bar{S}^{(\max)\otimes T} \cdot \left(\frac{\mathbf{t}^{\otimes} \cdot \mathbf{T}^{\otimes}}{\lambda^{(\max)}} \right)^{i-j} \cdot \bar{S}^{(\max)\otimes} \quad (\text{IX.70})$$

Damit können wir (IX.25) wieder mit Hilfe der geometrischen Reihe auswerten und erhalten analog zu (IX.29) das Resultat

$$C_{\infty} = \left[\bar{S}^{(\max)\otimes T} \cdot \left(\mathbf{I} + \frac{\mathbf{t}^{\otimes} \cdot \mathbf{T}^{\otimes}}{\lambda^{(\max)}} \right) \cdot \left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{t}^{\otimes} \cdot \mathbf{T}^{\otimes}}{\lambda^{(\max)}} \right)^{-1} \cdot \bar{S}^{(\max)\otimes} \right]_{11} \quad (\text{IX.71})$$

(vgl. Gleichung (44) in Kapitel IV.3 in Referenz [9]). Diese vorerst recht abstrakten Ergebnisse der Transfermatrix-Methode sollen im folgenden Anwendungsbeispiel konkretisiert werden.

Anwendungsbeispiel

IX.3:

Transfermatrix-Methode angewandt auf Polyethylen

Wir gehen wieder vom united-atom Polyethylen des Anwendungsbeispiels IX.2 aus und benutzen dabei das Jorgensen-Potential (IX.35) und (IX.36). Außerdem soll $N = \infty$ gelten. Zunächst wollen wir die Polyethylen \mathbf{t} -Matrix gemäß der RIS-Approximation aufstellen. Dies wird von den folgenden Mathematica-Zeilen erledigt

```

Berechnung des End-zu-End-Abstandes R4 von Pentan:
T[f_,t_]:={{-Cos[f],Sin[f],0},{-Cos[t] Sin[f],-Cos[t]
           Cos[f],Sin[t]},{-Sin[t] Sin[f],-Sin[t] Cos[f], Cos[t]}};
T12=T[f,0];
T23=T[f,t2];
T34=T[f,t3];
R4[f_,t2_,t3_,b_]=Simplify[Sqrt[4 b^2 +2 b^2
           ({1,0,0}.(T12+T12.T23+T12.T23.T34+T23+T23.T34+T34).{1,0,0})]]
Potentielle Energie der Butan-Einheiten nach Jorgensen
(vgl. (IX.35) und (IX.36):
UB[t_]:=355.1 (1+Cos[t]) - 68.21 (1-Cos[2 t]) + 791.6 (1+Cos[3 t]);
Potentielle Energie der Lennard-Jones Kopplung
ULJ[e_,s_,f_,t2_,t3_,b_]:=4 e ((s/R4[f,t2,t3,b])^12-
           (s/R4[f,t2,t3,b])^6);
Berechnung der Elemente der Transfermatrix eTM:
eTM[a2_,a3_,TEMP_]:=Exp[-(0.5 UB[Pi a2] + 0.5 UB[Pi a3] +
           ULJ[3.725,4,(112/180) Pi,Pi a2,Pi a3,1.53])/TEMP];
Transfermatrix TM an den Maxima in der Höhenlinienauftragung:
TM=Table[N[-Part[FindMinimum[-eTM[a2,a3,450],
           {a2,1/3 (2 i+1)},{a3,1/3 (2 j+1)}],1]],{i,0,2},{j,0,2}];
MatrixForm[TM]
Das Ergebnis der letzten Zeile ist die Transfer-Matrix bei T=450K.

(alphixs) Out[13]//MatrixForm=
      0.387929    0.634027    0.16297
      0.634027    1.00606     0.634027
      0.16297     0.634027    0.387929

```

Die zugehörigen Eigenwerte erhalten wir mit dem Befehl `Eigenvalues[TM]`

```
(alphixs) Out[14]=
      {1.70356, 0.224959, -0.1466}
```

Die relative Häufigkeit $h^{(g-)}$ des rotationsisomeren Zustands $\vartheta^{(g-)}$ ist gemäß (IX.55)

```
S=Transpose[Eigenvalues[TM]];
MatrixForm[Simplify[Inverse[S].TM.S]]
e={{gm,0,0},{0,0,0},{0,0,0}};
MatrixForm[Simplify[Inverse[S].e.S]]
hgm=%[[1,1]]/gm
(alphixs) Out[23]//MatrixForm=
      1.70356          0.          5.55112 10-17
      -4.16334 10-16  0.224959    -2.08167 10-17
      8.74301 10-16  -1.94289 10-16  -0.1466
(dient nur zur Überprüfung von S)
(alphixs) Out[25]//MatrixForm=
      0.188497 gm    -0.306999 gm    0.242317 gm
      -0.306999 gm  0.5 gm          -0.394654 gm
      0.242317 gm   -0.394654 gm   0.311503 gm
(alphixs) Out[26]=
      0.188497
```

Also $h^{(g-)} = 0.1885$. Damit stehen die verbleibenden relativen Häufigkeiten ebenfalls fest, da $h^{(g-)} + h^{(t)} + h^{(g+)} = 1$ und $h^{(g-)} = h^{(g+)}$ gelten muss.

Der folgende Programmabschnitt ist ein Beispiel für die Berechnung der Wahrscheinlichkeit $h_{s=1}^{(tt)}$, dass benachbarte trans-Konformationen auftreten (vgl. Gleichung (IX.60)).

```
S=Transpose[Eigenvalues[TM]];
ev=Eigenvalues[TM]
Berechnung der Korrelationslängen nach Gleichung (IX.59)
korrl1=1/Log[ev[[1]]/Abs[ev[[2]]]]
korrl2=1/Log[ev[[1]]/Abs[ev[[3]]]]
Aufstellung der e-Matrizen nach Gleichung (IX.27)
e1={{0,0,0},{0,tran,0},{0,0,0}};
e2={{0,0,0},{0,tran,0},{0,0,0}};
Berechnung der subtrahierten Korrelationsfunktion nach Gleichung
(IX.58)
Gam[s_]=Simplify[(1/(tran tran))
  ((Inverse[S].e1.S)[[1,2]] (Inverse[S].e2.S)[[2,1]]
  (ev[[2]]/Abs[ev[[2]]])s Exp[-s/korrl1] +
```

```

(Inverse[S].e1.S)[[1,3]] (Inverse[S].e2.S)[[3,1]]
(ev[[3]]/Abs[ev[[3]])^s Exp[-s/korr12]]);
Berechnung der normalen Korrelationsfunktion nach Gleichung
(IX.57)
UGam[s_]=Simplify[(1/(tran tran)) (Inverse[S].e1.S)[[1,1]]
(Inverse[S].e2.S)[[1,1]] + Gam[s]]
UGam[1]

```

Das Resultat der beiden letzten Zeilen ist $h_s^{(tt)}$ bzw. $h_{s=1}^{(tt)}$

```

(alphixs) Out[32]=
                                s          -31 s
                                0.23487 (-1.)      1.575 10      1.
0.388136 + ----- + -----
                2.45276 s          2.02456 s
                E                      E

(alphixs) Out[33]=
0.367924

```

D.h., $h_{s=1}^{(tt)} = 0.368$ bei $T = 450K$. Abbildung IX.9 zeigt $h^{(g-)}$ und $h_{s=1}^{(tt)}$ als Funktion der Temperatur. $h^{(g-)}$ nimmt mit wachsender Temperatur zu, da gauche-Defekte immer wahrscheinlicher werden. Erwartungsgemäß gilt $h^{(g-)} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 1/3$, da alle drei rotationsisomeren Zustände in diesem Grenzfall gleichwahrscheinlich sind. Analog nimmt $h_{s=1}^{(tt)}$ mit steigender Temperatur ab, und es gilt $h_{s=1}^{(tt)} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 1/9$, da alle neun möglichen Paare aus den drei rotationsisomeren Zuständen gleichwahrscheinlich werden. Es ist jedoch wichtig zu bemerken, dass bei hohen Temperaturen - abgesehen von der thermischen Instabilität unseres Polymers - das 3-Zustände-RIS-Modell keine gute Beschreibung des realen Konformationsverhaltens liefern kann, da die ausgeprägten Maxima in Abbildung IX.7 immer mehr "ausgewaschen" werden. Ebenfalls in Abbildung IX.9 sind die Wahrscheinlichkeiten $h_s^{(tt)}$, $h_s^{(tg-)}$, $h_s^{(g-g+)}$ und $h_s^{(g+g+)}$ für das Auftreten der Paare tt , tg_- , g_-g_+ und g_+g_+ als Funktion ihres Abstandes s bei $T = 400K$ aufgetragen. Wie man sieht, ist die Korrelation der rotationsisomeren Zustände entlang der Kette sehr kurzreichweitig. Man beachte auch, dass $h_{s=0}^{(tg-)} = 0$ und $h_{s=0}^{(g-g+)} = 0$ gelten muss, da der Torsionswinkel nicht gleichzeitig zwei unterschiedliche Werte annehmen kann.

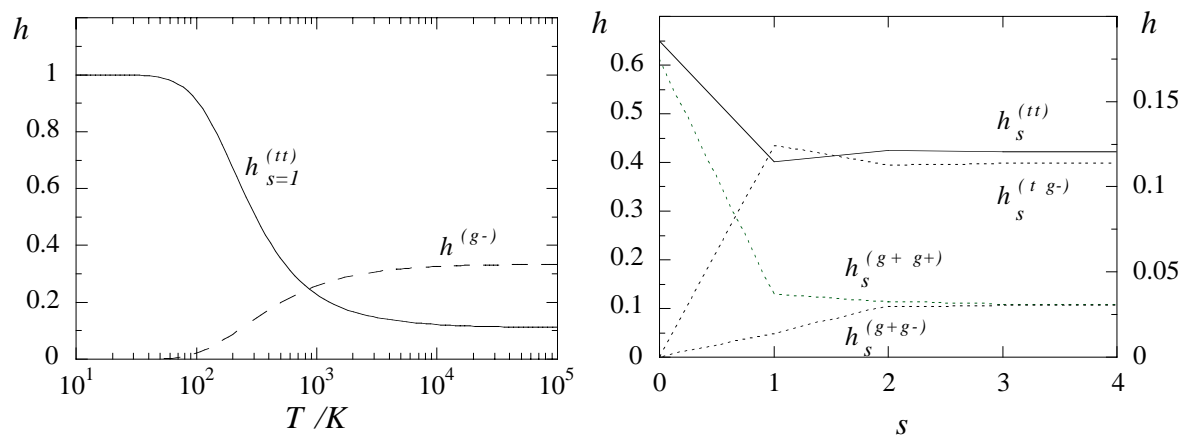


Abbildung IX.9 Linkes Bild: Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des g_- -Zustands (gestrichelte Linie) bzw. des Nachbarpaars tt (durchgezogene Linie) als Funktion der Temperatur. Rechtes Bild: Wahrscheinlichkeit bzw. relative Häufigkeit der Paare tt , tg_- , g_-g_+ und g_+g_+ als Funktion ihres Abstands s bei $T = 400K$. Die linke Achse gilt für die durchgezogene Linie. Die übrigen Linien beziehen sich auf die rechte Achse.

Abschließend sei noch die Berechnung von C_∞ nach Formel (IX.71) erwähnt. Ein entsprechender Mathematica-Programmabschnitt könnte folgendermaßen aussehen:

```
Berechnung von  $S(\max) \otimes$  (hier SV)
ss=Eigenvectors[TM];
s1=ss[[1,1]];
s2=ss[[1,2]];
s3=ss[[1,3]];
SV={{s1,0,0},{0,s1,0},{0,0,s1},{s2,0,0},{0,s2,0},{0,0,s2},{s3,0,0},
      {0,s3,0},{0,0,s3}};
N[MatrixForm[SV],4]

Aufstellen der Matrizen  $t \otimes$  (hier TMbig) und  $T \otimes$  (hier Tbig)
TMbig=IdentityMatrix[9];
Do[TMbig[[i,i]] =TM[[1,1]},{i,1,3}];
Do[TMbig[[i,i+3]] =TM[[1,2]},{i,1,3}];
Do[TMbig[[i,i+6]] =TM[[1,3]},{i,1,3}];
Do[TMbig[[i+3,i]] =TM[[2,1]},{i,1,3}];
Do[TMbig[[i+3,i+3]] =TM[[2,2]},{i,1,3}];
Do[TMbig[[i+3,i+6]] =TM[[2,3]},{i,1,3}];
Do[TMbig[[i+6,i]] =TM[[3,1]},{i,1,3}];
Do[TMbig[[i+6,i+3]] =TM[[3,2]},{i,1,3}];
Do[TMbig[[i+6,i+6]] =TM[[3,3]},{i,1,3}];
N[MatrixForm[TMbig],3]
```



```

Tbig=IdentityMatrix[9];
Do[Tbig[[i,j]]=T[f,t1][[i,j]},{i,1,3},{j,1,3}];
Do[Tbig[[i,j]]=T[f,t2][[i-3,j-3]},{i,4,6},{j,4,6}];
Do[Tbig[[i,j]]=T[f,t3][[i-6,j-6]},{i,7,9},{j,7,9}];
t1=Pi 1/3;
t2=Pi 1;
t3=Pi 5/3;
f=Pi 112/180;
N[MatrixForm[Tbig],3]

Auswertung von Gleichung (IX.71) für C $\infty$ 
A=(TMbig.Tbig)/ev[[1]];
N[MatrixForm[Transpose[SV].((IdentityMatrix[9]+A).
Inverse[IdentityMatrix[9]-A]).SV],4]
%[[1,1]]

(alphaixs) Out[45]=
6.457

```

Dieser letzte Wert ist C_{∞} bei $T = 450K$. Den generellen Temperaturverlauf von C_{∞} zeigt der rechte Graph in Abbildung IX.5. Die Werte liegen über denen der Kette mit behinderter Rotation, d.h., die 3-Zustände-RIS Approximation in Kombination mit der Berücksichtigung der kurzreichweitigen Kopplung ergibt steifere Ketten. Außerdem liegen die so berechneten Werte näher am Experiment (vgl. [9]).

IX.b.v) Komplexere Architekturen und Lösungsmittelleffekte

Die molekulare Architektur³⁰ von Polyethylen gehört zu den einfachsten³¹. Daher ist es berechtigt zu fragen, wie es mit der Übertragbarkeit der Transfermatrix-Methode auf kompliziertere Fälle bestellt ist. Z.B. können wir statt einer Abfolge von Bindungen des Typs $-A-A-A-A-A-$ wie beim Polyethylen, wo A jeweils für eine Methylengruppe steht, eine alternierende Abfolge $-A-B-A-B-A-$ betrachten. Ein Beispiel hierfür ist Polyoxymethylen, d.h., $A \equiv CH_2$ und $B \equiv O$. Wie zuvor können wir die gesamte potentielle En-

³⁰ Der Chemiker spricht von Konstitution. Das ist die Information über die Bindungsverhältnisse. Zum Beispiel können gleiche Summenformeln unterschiedlichen Bindungsverhältnissen entsprechen. Man spricht dann von Konstitutionsisomeren.

³¹ Ähnlich einfache Architekturen ergeben sich z.B. wenn die CH_2 -Gruppe durch CF_2 , SiH_2 , S oder Se ersetzt wird.

ergie durch (IX.39) ausdrücken, wenn wir jegliche Kopplung vernachlässigen. D.h., U_M wäre hier wieder das Torsionspotential der Rotation um die $A - B$ -Bindung. Sollen die kurzreichweitigen Kopplungen U_{MM} auf dem gleichen Niveau wie beim Polyethylen betrachtet werden, dann müssen wir für diese (1-5)-Wechselwirkung entlang der Polymerkette jetzt zwei Varianten berücksichtigen, wie dies Abbildung IX.10 zeigt. D.h., wir müssen zwischen der nichtbindenden Wechselwirkung von A mit A und derjenigen von B mit B unterscheiden.

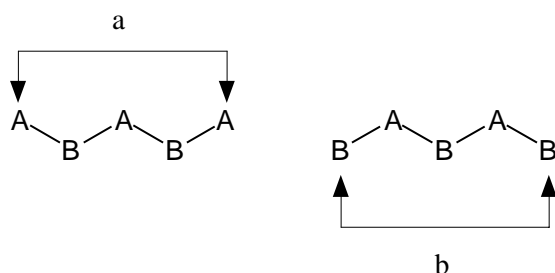


Abbildung IX.10 Die zwei unterschiedlichen (1-5)-Wechselwirkungen entlang eines $-A - B - A - B - A -$ -Polymers.

In diesem Fall hat der Konformationsanteil der Zustandssumme, wiederum für den Fall periodischer Randbedingungen, die Form

$$Q_{Konf} = \mathbf{t}_{23}^{(a)(nm)} \cdot \mathbf{t}_{34}^{(b)(ml)} \cdot \mathbf{t}_{4\dots}^{(a)(l\dots)} \dots \mathbf{t}_{\dots N-1}^{(a)(\dots h)} \cdot \mathbf{t}_{N-1,2}^{(b)(hn)} \quad (\text{IX.72})$$

(vgl. Gleichung (IX.43)) mit

$$\mathbf{t}_{ij}^{(a)(nm)} \equiv \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{1}{2} U_M(\vartheta_i^{(n)}) + U_{MM}^{(a)}(\vartheta_i^{(n)}, \vartheta_j^{(m)}) + \frac{1}{2} U_M(\vartheta_j^{(m)}) \right) \right] \quad (\text{IX.73})$$

wobei $U_{MM}^{(a)}$ die $A - A$ -Kopplung beschreibt, und der entsprechend analogen Formel für $\mathbf{t}_{ij}^{(b)(nm)}$. Somit gilt

$$Q_{Konf} = Sp \left[(\mathbf{t}^{(a)} \cdot \mathbf{t}^{(b)})^{(N-2)/2} \right] \quad (\text{IX.74})$$

Als weitere Komplikation gegenüber dem einfachen Polyethylen ist zu berücksichtigen, dass U_M für die Rotation um die mittlere Bindung in $A - B - A - B$ nicht gleich U_M für die

Rotation um die mittlere Bindung in $B-A-B-A$ sein muss (Die "Blickrichtung" ist in beiden Fällen entlang der Kette von links nach rechts, und in beiden Fällen gilt der gleiche Drehsinn.). Dies gilt nur bei symmetrischen Torsionspotentialen wie im Fall von Polyethylen. Schließt B eine Seitengruppe mit ein, wie wir sie unten diskutieren, dann wird diese Symmetrie in der Regel aufgehoben (Das sollte man sich am besten an einem Kalotten- oder ähnlichem Modell klar machen.). In diesen Fällen sind die beiden U_M in Gleichung (IX.73) für gleiche Werte ihrer Argumente entsprechend verschieden. Wir wollen dies hier nicht im Einzelnen weiter verfolgen, sondern auf Kapitel VII in Referenz [14] verweisen, wo diese Art der Verallgemeinerung der Transfermatrix-Methode im Detail diskutiert ist.

Erwähnt werden soll aber die Behandlung von "steifen" Seitengruppen³². Ein Beispiel hierfür ist der Pyrrolidon-Ring des Polyvinylpyrrolidon (vgl. Abbildung IV.1). Dieser Fall ist in Abbildung IX.11 dargestellt, wobei R für die Seitengruppe steht. Im Prinzip entspricht dies der Abbildung IX.10 mit $A \equiv CH_2$ und $B \equiv CH-R$.

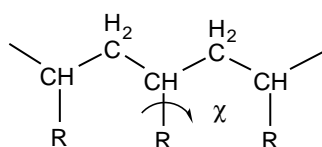


Abbildung IX.11 Beispiel eines Polymers mit Seitengruppen R .

Diesmal jedoch kompliziert der Torsionsfreiheitsgrad χ von B bzw. der Seitengruppe R die Angelegenheit, denn sowohl U_M als auch U_{MM} sind von den χ -Werten ihrer jeweiligen B -Gruppen abhängig und nicht nur von den beteiligten Torsionswinkeln ϑ der Hauptkette wie bisher. Wie die Vorgehensweise hier aussehen könnte illustriert Abbildung IX.12. Hier entsprechen **a** und **b** wieder den beiden in Abbildung IX.10 gezeigten Fällen. Zur Berechnung von $U_M(\vartheta_2)$ z.B. beziehen wir uns auf das Fragment a.1. Wir könnten so vorgehen, dass wir jedem Wert von ϑ_2 die potentielle Energie $U_M(\vartheta_2; \min\{\chi_\alpha, \chi_\beta\})$ zuordnen. Dabei bedeutet $U_M(\vartheta_2; \min\{\chi_\alpha, \chi_\beta\})$ das Minimum der potentiellen Energie des Fragments in Abhängigkeit der Torsionswinkel χ_α und χ_β der Seitengruppen bei festgehaltenem ϑ_2 . Dieses Minimum können wir mittels Molekularer Mechanik mit den Techniken ermitteln, die wir in Kapitel VIII diskutiert haben.

³² Momentan nehmen wir an, dass die Seitengruppe nur kleine Deformationsschwingungen um ihre Gleichgewichtskonformation herum ausführen kann. Diese intrinsische Flexibilität soll jedoch so gering sein, dass sie keinen signifikanten Einfluß auf das Konformationsverhalten der Hauptkette hat.

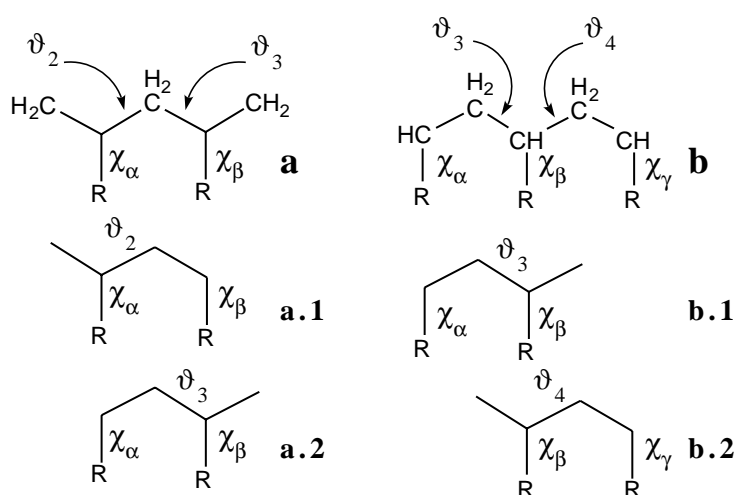
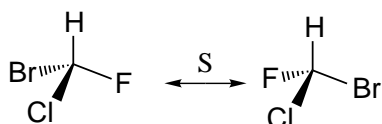


Abbildung IX.12 Beispiel einer Zerlegung eines Polymers mit $A \equiv CH_2$ und $B \equiv CH - R$ entsprechend Abbildung IX.10 zur Berechnung der U_M und U_{MM} .

Analog können wir für die übrigen U_M vorgehen. Natürlich können wir dabei auch Symmetriebeziehungen zwischen den verschiedenen U_M ausnutzen - aber mit Vorsicht. Zum Beispiel sieht es so aus, als ob die Fragmente a.1 und b.1 identisch sind. Dies kann so sein, aber es muss nicht so sein. Der C_α -Kohlenstoff, d.h., der Kohlenstoff an dem die Seitengruppe von der Hauptkette abzweigt, ist ein chirales Zentrum³³. Wir müssen daher in Fall a der Abbildung IX.12 zwischen zwei Möglichkeiten unterscheiden. Wenn die Hauptkette in der Zeichenebene liegt, dann können beide Seitengruppen entweder aus der Ebene heraus- (bzw. hinein-)ragen oder entsprechend alternieren, wie dies die Abbildung IX.13 zeigt. Die beiden gezeigten chiralen Zentren bilden eine Diade. Je nach der relativen Stellung der Seitengruppen spricht man von einer meso- (m) bzw. racemischen (r) Diade.

³³ Ein Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen Bindungspartnern bildet ein chirales Zentrum. Ein Beispiel ist Bromchlorfluormethan.



Diese beiden isomeren Formen verhalten sich wie Bild und Spiegelbild, und sie lassen sich daher nicht durch eine einfache Drehung ineinander überführen. Man spricht von Spiegelbildisomerie bzw. von Enantiomeren. Die Chiralität des asymmetrischen Kohlenstoffatoms ist eine Eigenschaft des Moleküls. Sie heißt Konfiguration.

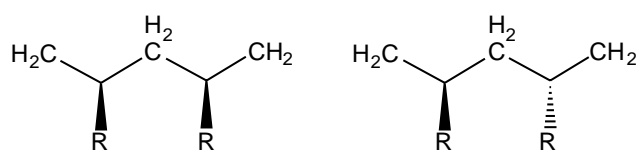


Abbildung IX.13 Meso- (links) und racemische Diade (rechts) entsprechend dem Fall **a** in Abbildung IX.12.

Die Konfiguration eines Polymers kann somit als Abfolge von Abschnitten mit relativen Konfigurationen beschrieben werden, wobei es bei tausenden oder zehntausenden von solchen Abschnitten entlang des gesamten Polymers sicher nicht sinnvoll ist, die absolute Konfiguration zu definieren. Man spricht in daher in diesem Zusammenhang von Pseudochiralität oder Pseudoasymmetrie. Die Abfolge der pseudoasymmetrischen Zentren bzw. deren Statistik heißt Taktizität. Polymere mit einer regelmäßigen Abfolge von relativen Konfigurationen heißen stereoregulär. Insbesondere nennt man ein Polymer mit der Konfiguration ...mmmmmm... isotaktisch, ein Polymer mit regelmäßig alternierender Konfiguration ...rrrrrrr... syndiotaktisch. Polymere ohne erkennbares derartiges Muster heißen ataktisch³⁴. Analog zur Diade können auch Triaden, Tetraden etc. definiert werden. Der Fall **b** in Abbildung IX.12 entspricht einer Triade. Zu Details der Nomenklatur im Bereich der Polymere sei auf [22] oder [23] verwiesen.

Wenn wir unter Berücksichtigung dieser Punkte die verschiedenen U_M erhalten haben, können wir $U_{MM}^{(a)}$ sowie $U_{MM}^{(b)}$ berechnen und damit die Transfermatrizen $\mathbf{t}^{(a)}$ und $\mathbf{t}^{(b)}$ aufstellen. Dabei sollten die für die U_M optimierten Seitenkettentorsionswinkel erhalten bleiben. Es kann aber vorkommen, dass für diese Winkeleinstellungen $U_{MM}^{(a)}$ und $U_{MM}^{(b)}$ energetisch ungünstig sind, und zwar so sehr, dass insgesamt andere Werte für die Seitenkettentorsionswinkel eine bessere Beschreibung der tatsächlichen lokalen Konformation des Polymers liefern. Diese Betrachtungen legen nahe, dass häufig für ein bestimmtes Polymer verschiedene Modelle im Rahmen der RIS/Transfer-Matrix-Beschreibung möglich sind. Für eine detaillierte Diskussion dieser Probleme sei wiederum auf die Spezialliteratur verwiesen [9,14,24].

Eine Bemerkung: Wie kann der Einfluß eines Lösungsmittels auf die Polymerkonformation berücksichtigt werden? Eine Möglichkeit ist die explizite Simulation

³⁴ Im engeren Sinne versteht man unter einem ataktischen Polymer eines, bei dem die Diaden der Bernoulli-statistik mit $p_m=p_r=0.5$ gehorchen.

von Oligomeren in Lösung. Aus der Häufigkeitsverteilung der zentralen Torsionswinkel (keine Randeﬀekte!) kann man die $h^{(\vartheta)}$ und $h_{s=1}^{(\vartheta\vartheta')}$ extrahieren, wobei es je nach Polymerarchitektur (d.h., Taktizität etc.) mehrere $h^{(\vartheta)}$ bzw. mehrere $h_{s=1}^{(\vartheta\vartheta')}$ geben kann. Anschließend können die Polymerkonformationen mit der entsprechenden Monte Carlo-Konstruktion nach IX.a.iii erzeugt werden. Eine Anwendung dieser Idee auf Polyisobutan (allerdings in Vakuum) ist in [25] beschrieben. Für große Konturlängen ist das Konformationsverhalten zwar immer noch unrealistisch, da es in diesem Modell kein ausgeschlossenes Volumen gibt, bei kleinen Konturlängen jedoch ist das Konformationsverhalten realistischer, da die Verteilungen $h^{(\vartheta)}$ und $h_{s=1}^{(\vartheta\vartheta')}$ die Wechselwirkung kurzer Polymersegmente mit dem Lösungsmittel direkt beinhalten (siehe z.B. [26]).

IX.c) Polymermodellierung: Systeme mit langreichweitigen Wechselwirkungen

IX.c.i) Langevin-Dynamik

Die Langevin-Dynamik dient zur Simulation von Molekülen, die sich im Kontakt mit einem Wärmebad (Lösungsmittel) befinden, ohne die molekulare Struktur dieser Umgebung explizit zu berücksichtigen. Eine wichtige Anwendung ist die Konformationsdynamik von Makromolekülen in Lösung, denn dort vermeidet die Langevin-Dynamik die aufwendige Integration der Lösungsmitteltrajektorie³⁵. Die zu integrierende Bewegungsgleichung ist wieder die Gleichung (III.3) mit ζ_i anstatt ζ , also $\ddot{\vec{r}}_i = m_i^{-1}\vec{F}_i - \zeta_i\dot{\vec{r}}_i$, wobei \vec{F}_i durch

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_i U_{eff} + \vec{Z}_i = \vec{F}_i' + \vec{Z}_i \quad (\text{IX.75})$$

gegeben ist. U_{eff} ist die effektive potentielle Energie (engl.: *potential of mean force*) des gelösten Moleküls (bzw. der gelösten Moleküle) und umfasst die expliziten intramolekularen Wechselwirkungen des isolierten Moleküls (vgl. Kapitel IV) sowie die gemittelten Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel. \vec{Z}_i ist eine Zufallskraft, die die Wechselwirkung oder Stöße mit den explizit nicht vorhandenen Molekülen des umgebenden Lösungsmittels bzw. des Wärmebades simuliert. Es wird angenommen, dass die Zufallskraft \vec{Z}_i , die weder mit den

³⁵ Allerdings werden lösungsmittelspezifische Effekte weitgehend vernachlässigt!

Positionen noch den Geschwindigkeiten der Teilchen i korreliert sein soll, einer Gauß-
verteilung mit dem Mittelwert Null und der Varianz

$$\langle \bar{Z}_i(t) \cdot \bar{Z}_j(t') \rangle = 6m_i \zeta_i k_B T_B \delta(t - t') \delta_{ij} \quad (\text{IX.76})$$

genügt ³⁶. T_B ist die Temperatur des Wärmebades bzw. des Lösungsmittels.

Die den Gleichungen (II.5) und (II.6) entsprechende *leap-frog* Implementierung der Langevin-Bewegungsgleichungen ist

$$\begin{aligned} \bar{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) &= \bar{v}_i(t - \frac{1}{2} \Delta t) \exp[-\zeta_i \Delta t] + \frac{\bar{F}_i'(t)}{m_i \zeta_i} (1 - \exp[-\zeta_i \Delta t]) \\ &\quad + \frac{\exp[-\zeta_i \Delta t / 2]}{m_i} \int_{t - \Delta t / 2}^{t + \Delta t / 2} dt' \bar{Z}_i(t') \exp[\zeta_i(t' - t)] + O(\Delta t^2) \\ &= \bar{v}_i(t - \frac{1}{2} \Delta t) (1 - \zeta_i \Delta t) + \frac{\bar{F}_i'(t) + \bar{Z}_i(t)}{m_i} \Delta t + O(\Delta t^2) \end{aligned} \quad (\text{IX.77})$$

und

$$\begin{aligned} \bar{r}_i(t + \Delta t) &= \bar{r}_i(t) + \bar{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) \frac{1}{\zeta_i} (\exp[\zeta_i \Delta t / 2] - \exp[-\zeta_i \Delta t / 2]) \\ &\quad + \bar{R}_i(t; 0) - \bar{R}_i(t; \Delta t) + O(\Delta t^3) \\ &= \bar{r}_i(t) + \bar{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) \Delta t + O(\Delta t^3) \end{aligned} \quad (\text{IX.78})$$

mit

$$\bar{R}_i(t, x) = \frac{1}{m_i \zeta_i} \int_{t + \Delta t / 2}^{t + x} dt' \bar{Z}_i(t') (\exp[\zeta_i(t' - t - x)] - 1) \quad (\text{IX.79})$$

Hier wurde von der Lösung der DGL 1. Ordnung $\dot{\bar{v}}_i(t) = m_i^{-1}(\bar{F}_i'(t) + \bar{Z}_i(t)) - \zeta_i \bar{v}_i$ ausgegangen, die durch

³⁶ In der Praxis werden die Komponenten α von \bar{Z}_i aus einer Gaußverteilung mit dem Mittelwert Null und der Varianz $\langle Z_{i,\alpha}(t) Z_{i,\alpha}(t') \rangle = 2m_i \zeta_i k_B T_B / \Delta t$ gezogen

$$\bar{v}_i(t) = \bar{v}_i(t') \exp[-\zeta_i(t-t')] + \exp[-\zeta_i t] \int_{t'}^t dt'' \frac{1}{m_i} (\bar{F}_i(t'') + \bar{Z}_i(t'')) \exp[\zeta_i t''] \quad (\text{IX.80})$$

gegeben ist. Die Geschwindigkeitsgleichung (IX.77) folgt daraus mittels Ersetzen von t durch $t + \Delta t/2$ und t' durch $t - \Delta t/2$ sowie mit Hilfe von $\int_{t'}^t dt'' m_i^{-1} \bar{F}_i(t'') \exp[\zeta_i t''] \approx m_i^{-1} \bar{F}_i(t) \int_{t'}^t dt'' \exp[\zeta_i t'']$. Anschließend werden die Terme in Potenzen von Δt (eigentlich $\Delta t \zeta_i$; typischerweise $\Delta t \zeta_i \approx 0.05$ in der Praxis) entwickelt. Die Gleichung der Positionen (IX.78) folgt durch Integration von $\bar{r}_i(t + \Delta t) = \bar{r}_i(t) + \int_t^{t+\Delta t} \bar{v}_i(t'') dt''$, wobei in der oben angegebenen Lösung der DGL t' durch $t + \Delta t/2$ ersetzt wird. Die auftretenden Doppelintegrale werden mittels partieller Integration vereinfacht. Danach folgt wiederum die Entwicklung nach Δt bzw. $\Delta t \zeta_i$. Eine detaillierte Analyse verschiedener Algorithmen zur Langevin-Dynamik sowie weitere nützliche Referenzen findet man in [27] (siehe auch [28]).

Bemerkungen:

1. Wir simulieren eine Polymerkette aus N Monomeren der Massen m mit der Gesamtmasse $M = Nm$ mittels der Langevin-Dynamik, wobei $\zeta_i = \zeta$ sein soll. Die Bewegungsgleichung des Polymerschwerpunktes ist also $\ddot{\bar{r}}_s = M^{-1} \sum_{i=1}^N \bar{Z}_i - \zeta \dot{\bar{r}}_s$ bzw. $\dot{\bar{v}}_s = M^{-1} \sum_{i=1}^N \bar{Z}_i - \zeta \bar{v}_s$ ($\sum_{i=1}^N \bar{F}_i' = 0!$), wobei der Index s für Schwerpunkt steht. Die Lösung gemäß (IX.80) ist $\bar{v}_s(t) = M^{-1} \exp[-\zeta t] \int_0^t dt' \sum_{i=1}^N \bar{Z}_i(t') \exp[\zeta t']$, wobei $\bar{v}_s(0) = 0$ sein soll. Nochmalige (partielle) Integration liefert $\bar{r}_s(t)$. Quadrieren, Mittelwertbildung und Ausnutzen der Beziehung (IX.76) liefert schließlich $\langle \bar{r}_s(t)^2 \rangle = 6D_s t$ im Grenzfall großer t . Der Diffusionskoeffizient $D_s = k_B T (M\zeta)^{-1}$ ist proportional zu M^{-1} . Tatsächlich beobachtet werden Exponenten im Bereich 0.5 bis 0.6 statt 1 [29]. Die Ursache für diese Diskrepanz liegt in der Vernachlässigung der sogenannten hydrodynamischen Wechselwirkungen. Letztere können über den Oseen-Tensor berücksichtigt werden [8,30], was zu einer anderen Dynamik führt [31]. Eine eingehendere Diskussion hydrodynamischer Effekte im Kontext der Einzelkettendynamik findet man in [32].

Die Langevin-Dynamik in der gegebenen Form liefert also keine vernünftige Beschreibung der Schwerpunktdiffusion eines Makromoleküls. Die Anwendung liegt hier vielmehr in der Simulation des Konformationsverhaltens. Die Wahl der Reibungsparameter ζ_i wurde für diesen Fall in [33] untersucht. Dort wurde eine modifizierte Stokes-Relation $\zeta_i = \lambda 4\pi R_{i,eff} \eta / m_i$ zugrunde gelegt. λ ist ein Skalierungsparameter ($0.01 < \lambda < 0.1$; gemäß den Übergangsraten zwischen den rotationsisomeren Zuständen), $R_{i,eff}$ ist ein effektiver

Atom(typ)radius der lösungsmittelzugänglichen Oberfläche des Atoms bzw. des Atomtyps entspricht, und η ist die experimentelle Viskosität des Lösungsmittels.

2. Frage: Stellt der Algorithmus überhaupt die Solltemperatur T_B aus (IX.76) ein? Dazu berechnen wir mit (IX.80) die mittlere kinetische Energie pro Teilchen $\frac{1}{2} m_i \langle \vec{v}_i(t)^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T(t)$ zum Zeitpunkt t . Die Rechnung ist der zu Punkt 1. analog, und liefert unter Beachtung von $\langle \vec{v}_i \cdot \vec{Z}_i \rangle = 0$ bzw. $\langle \vec{F}_i \cdot \vec{Z}_i \rangle = 0$ das gewünschte Resultat, d.h., $T(\infty) = T_B$.

IX.d) Literatur

- [1] A. Cheng; K. M. Merz "The pressure and pressure tensor for macromolecular systems" *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 905-908.
- [2] H. J. C. Berendsen; J. P. M. Postma; W. F. v. Gunsteren; A. DiNola; J. R. Haak "Molecular dynamics with coupling to an external bath" *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684-3690.
- [3] G. Ciccotti; J. P. Ryckaert "Molecular dynamics simulation of rigid molecules" *Comput. Phys. Rep.* **1986**, *4*, 345-392.
- [4] D. Brown; S. Neyertz "A general pressure calculation for molecular dynamics simulation" *Mol. Phys.* **1995**, *84*, 577-595.
- [5] H. Bekker; P. Ahlström "The virial of angle dependent potentials in molecular dynamics simulation" *Mol. Sim.* **1994**, *13*, 367-374.
- [6] H. Bekker; H. J. C. Berendsen; W. F. v. Gunsteren "Force and virial of torsional-angle-dependent potentials" *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 527-533.
- [7] D. Brown "On the calculation of the contribution to the pressure of angle-dependent potentials" *Mol. Sim.* **1995**, *15*, 323-326.
- [8] P.-G. deGennes "Scaling Concepts in Polymer Physics" Cornell University Press: Ithaca, 1979
- [9] P. J. Flory "Statistical Mechanics of Chain Molecules" Interscience: New York, 1969
- [10] W. L. Jorgensen; J. D. Madura; C. J. Swenson "Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons" *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6638-6646.
- [11] B. Smit; S. Karaborni; J. I. Siepmann "Computer simulations of vapour-liquid phase equilibria of n-alkanes" *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 2126-2140.
- [12] B. Jung "Simulation der Kettenkonformation von Polymeren mit Hilfe der Konzepte der Molekular-dynamik-Rechnungen" Doktorarbeit, Universität Mainz, 1989.

- [13] P. J. Flory "Foundations of rotational isomeric state theory and general methods for generating configurational averages" *Macromolecules* **1974**, 7, 381-392.
- [14] W. L. Mattice; U. W. Suter "Conformational Theory of Large Molecules" John Wiley & Sons: New York, 1994
- [15] M. P. Tarazona; E. Saiz; L. Gargallo; D. Radic "Conformational characteristics of poly(vinylpyrrolidone). Solvent-dependence of the chain dimensions" *Makromol. Chem., Theory Simul.* **1993**, 2, 697-710.
- [16] T. D. Schultz; D. C. Mattis; E. H. Lieb "Two-dimensional Ising model as a soluble problem of many fermions" *Rev. Mod. Phys.* **1964**, 36, 856-871.
- [17] K. Huang "Statistical Mechanics" John Wiley & Sons: New York, 1963
- [18] H. E. Stanley "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena" Oxford University Press: New York, 1971
- [19] H. A. Kramers; G. H. Wannier "Statistics of the two-dimensional ferromagnet. Part II" *Phys. Rev.* **1941**, 60, 263-276.
- [20] H. A. Kramers; G. H. Wannier "Statistics of the two-dimensional ferromagnet. Part I" *Phys. Rev.* **1941**, 60, 252-262.
- [21] L. Onsager "Crystal Statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition" *Phys. Rev.* **1944**, 65, 117-149.
- [22] H. G. Elias "Makromoleküle" 1; Hüthig und Wepf: Basel, 1990
- [23] A. E. Tonelli "NMR spectroscopy and polymer microstructure: The conformational connection" VCH: Weinheim, 1989
- [24] M. Rehan; W. L. Mattice; U. W. Suter "Rotational Isomeric State Models in Macromolecular Systems" *Advances in Polymer Science* 131/132; Springer: Berlin, 1997
- [25] M. Vacatello; D. Y. Yoon "Conformational statistics of polyisobutene by Monte Carlo study" *Macromolecules* **1992**, 25, 2502-2508.
- [26] T. Flebbe; R. Hentschke; E. Hädicke; C. Schade "Modeling of polyvinylpyrrolidone and polyvinylimidazole in aqueous solution" *Macromol. Theory Simul.* **1998**, 7, 567-577.
- [27] R. W. Pastor; B. R. Brooks; A. Szabo "An analysis of the accuracy of Langevin and molecular dynamics algorithms" *Mol. Phys.* **1988**, 65, 1409-1419.
- [28] P. H. Hünenberger; W. F. vanGunsteren "Empirical classical interaction functions for molecular simulation" In *Computer Simulation of Biomolecular Systems-Theoretical and Experimental Applications*, W. F. vanGunsteren, P. K. Weiner und A. J. Wilkinson, Ed.; 3; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1997,
- [29] G. Strobl "The Physics of Polymers" Springer: Heidelberg, 1997

- [30] M. Doi; S. F. Edwards *"The Theory of Polymer Dynamics"* Clarendon Press: Oxford, 1986
- [31] D. L. Ermak; J. A. McCammon *"Brownian dynamics with hydrodynamic interactions"* *J. Chem. Phys.* **1978**, 69, 1352-1360.
- [32] B. Dünweg; K. Kremer *"Molecular dynamics simulation of a polymer chain in solution"* *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 6983-6997.
- [33] M. Depner *"Computersimulation von Modellen einzelner, realistischer Polymerketten"* Doktorarbeit, Universität Mainz, 1991.

X. Mehr zur Analyse von Simulationstrajektorien

X.a) Strukturelle Ordnung

Die strukturelle Charakterisierung eines Materials auf der molekularen Ebene erfolgt in der Regel durch Streuexperimente mit Röntgenstrahlung, Neutronen, Elektronen usw. Durch Simulation der Streuintensität in Abhängigkeit vom Streuvektor läßt sich daher eine Beziehung zwischen der makroskopischen Beobachtung (Streuintensität) und der molekularen Struktur herstellen. Dies ist im wesentlichen die Motivation hinter dem folgenden Abschnitt.

X.a.i) Struktur und Streuung

Die Streuintensität I ist gegeben durch den thermischen Mittelwert des Betragsquadrats der Streuamplitude A

$$I = \langle |A|^2 \rangle = \left\langle \left| A_o \sum_j \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}_j] \right|^2 \right\rangle \quad (\text{X.1})$$

(z.B. [1]). Hier ist A_o eine Konstante, die nicht von der Struktur abhängt, und \vec{r}_j ist ein Vektor, der über alle Streuzentren j im betrachteten System läuft. Die Größe \vec{q} ist der Streuvektor, der in Abbildung X.1 definiert ist. Und demnach gilt bei elastischer Streuung, d.h., für $k_{ein} = k_{aus} = 2\pi / \lambda$,

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left[\frac{\theta}{2}\right] \quad (\text{X.2})$$

wobei λ die Wellenlänge der einfallenden Strahlung ist, und θ ist der Streuwinkel, unter dem die ausfallende Strahlung detektiert wird¹. Bezogen auf ein atomares System können wir (X.1) umschreiben in

¹ Gleichung (X.2) folgt aus $q^2 = (\vec{k}_{aus} - \vec{k}_{ein})^2 = k_{ein}^2 + k_{aus}^2 - 2k_{ein}k_{aus} \cos \theta$, kombiniert mit der Identität $\sin[\theta/2] = \sqrt{(1 - \cos \theta)/2}$.

$$\begin{aligned} \frac{I}{I_o} &= \left\langle \sum_{j,j'} \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_{j'})] \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{k,k'} \iint d^3\tau d^3\tau' c_k(\vec{\tau}) c_k(\vec{\tau}') \exp[i\vec{q} \cdot (\vec{r}_{kk'} + \vec{\tau} - \vec{\tau}')] \right\rangle \end{aligned} \quad (\text{X.3})$$

mit $I_o \equiv |A_o|^2$. Hier laufen die k -Summen über die Atome, und $c_k(\vec{\tau})$ ist die Dichte der Streuzentren im Atom k . Wenn wir konkret an Röntgenstreuung denken, dann ist $c_k(\vec{\tau})$ die atomare Elektronendichte. Und ein Streuzentrum ist ein kleines Volumenelement j innerhalb der Elektronendichteverteilung. Der Zusammenhang zwischen den Vektoren \vec{r}_j , \vec{r}_k und $\vec{\tau}$ sowie dem Volumenelement j ist in Abbildung X.1 dargestellt. Außerdem soll $\vec{r}_{kk'} \equiv \vec{r}_k - \vec{r}_{k'}$ gelten.

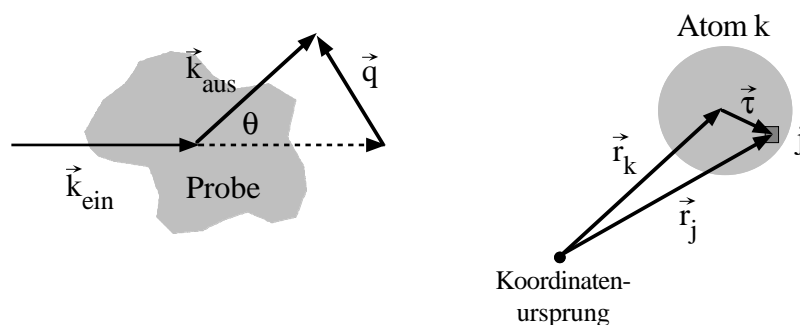


Abbildung X.1 Links: Zusammenhang zwischen den Wellenvektoren der ein- und ausfallenden Strahlung, \vec{k}_{ein} und \vec{k}_{aus} , und dem Streuvektor $\vec{q} = \vec{k}_{\text{aus}} - \vec{k}_{\text{ein}}$. Rechts: Zusammenhang zwischen den Ortsvektoren \vec{r}_j , \vec{r}_k und $\vec{\tau}$.

Mit Hilfe der Definition

$$f_k(q) \equiv \int d^3\tau c_k(\vec{\tau}) \exp[i\vec{q} \cdot \vec{\tau}] \quad (\text{X.4})$$

-die Größe $f_k(q)$ heißt der atomare Formfaktor ²- und mit $\sum_{k,k'} \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}_{kk'}] = \int d^3r \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}] \sum_{k,k'} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{kk'})$ erhalten wir aus (X.3)

² Wir gehen hier von einer radialsymmetrischen Dichte $c_k = c_k(\tau)$ aus. Dann gilt $f_k(q) = 4\pi \int_0^\infty d\tau c_k(\tau) (\tau/q) \sin[q\tau]$. Wenn wir $q=0$ setzen, dann folgt $f_k(0) = 4\pi \int_0^\infty d\tau \tau^2 c_k(\tau) = Z$, wobei Z die Zahl der Elektronen des Atoms k ist. Über einen weiten q -Bereich tabellierte (Röntgen-)Formfaktoren $f_k(q)$ findet man z.B. in [2].

$$\frac{I}{I_o} = \sum_k f_k(q)^2 + \int d^3r \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}] \left\langle \sum_{k \neq k'} f_k(q) f_{k'}(q) \delta(\vec{r} - \vec{r}_{kk'}) \right\rangle \quad (\text{X.5})$$

wobei der erste Term dem Fall $k = k'$ entspricht. Die Gleichung (X.5) ist die Verbindung zwischen den simulierten Atompositionen \vec{r}_k , d.h., der Struktur des simulierten Systems, und der gemessenen Streuintensität I .

Wir wollen annehmen, daß das System keine räumliche Vorzugsachse besitzt³, so daß $\vec{r}_{kk'}$ orientierungsmäßig gleichverteilt ist. Dann können wir die Orientierungsmittelung von der restlichen Mittelung in (X.5) abspalten, d.h., $\langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_{kk'}) \rangle_{\text{orient}} = (4\pi)^{-1} \int_{\Omega} d\Omega_{kk'} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{kk'}) = (4\pi r_{kk'}^2)^{-1} \delta(r - r_{kk'})$ ⁴. Damit erhalten wir sofort⁵

$$\frac{I}{I_o} = \sum_k f_k(q)^2 + 4\pi \int_0^\infty dr r^2 \frac{\sin[qr]}{qr} \left\langle \sum_{k \neq k'} f_k(q) f_{k'}(q) \frac{1}{4\pi r_{kk'}^2} \delta(r - r_{kk'}) \right\rangle \quad (\text{X.6})$$

Zur numerischen Berechnung von (X.6) basierend auf den simulierten Systemtrajektorien ist es günstig, $\langle \dots \rangle$ zuerst in ein r -Histogramm umzuwandeln, über das anschließend integriert wird. Dazu integrieren wir $\langle \dots \rangle$ über ein schmales Intervall, $(-\Delta r / 2, \Delta r / 2)$ um r , und teilen gleichzeitig durch dessen Breite Δr ⁶, d.h.,

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{k \neq k'} f_k(q) f_{k'}(q) \frac{1}{4\pi r_{kk'}^2} \delta(r - r_{kk'}) \right\rangle &\approx \frac{1}{\Delta r} \int_{-\Delta r/2}^{\Delta r/2} d\varepsilon \langle \dots \delta(r - r_{kk'} + \varepsilon) \rangle = \\ &= \sum_{l,l'} \frac{1}{4\pi r^2 \Delta r} f_l(q) f_{l'}(q) n_{ll'}(r, \Delta r) N_{l'} \end{aligned} \quad (\text{X.7})$$

Die Integration zählt alle Atompaare, deren Abstände im Bereich $r - \Delta r / 2 \leq r_{kk'} \leq r + \Delta r / 2$ liegen. Die Zahl dieser Paare bestehend aus einem Atom der Sorte l (z.B. Kohlenstoff oder Sauerstoff) und einem zweiten der Sorte l' ist $n_{ll'}(r, \Delta r) N_{l'}$. Hier ist $n_{ll'}(r, \Delta r)$ die mittlere Zahl von l -Atomen im Abstand $r \pm \Delta r / 2$ um irgendein l' -Atom, und $N_{l'}$ ist die Gesamtzahl

³ D.h., die folgenden Argumentation ist z.B. nicht auf Einkristalle anwendbar.

⁴ Wir verwenden hier die Darstellung der δ -Funktion in Kugelkoordinaten, d.h., $\delta(\vec{r} - \vec{r}_{kk'}) = r_{kk'}^{-2} \delta(r - r_{kk'}) \delta(\varphi - \varphi_{kk'}) \delta(\theta - \theta_{kk'})$.

⁵ $\int d^3r \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}] = -2\pi \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d(\cos \theta) \exp[iqr \cos \theta]$

$= 4\pi \int_0^\infty dr r^2 (qr)^{-1} \sin[qr]$

⁶ D.h., für eine ausreichend glatte Funktion $g(x)$ sollte gelten $g(x) \approx \Delta x^{-1} \int_{-\Delta x/2}^{\Delta x/2} d\varepsilon g(x + \varepsilon)$ für genügen kleines Δx . Dies ist im Prinzip eine Anwendung des Mittelwertsatzes der Integralrechnung.

der l' -Atome im System. Insbesondere ist $\rho_{ll'}(r, \Delta r) = (4\pi r^2 \Delta r)^{-1} n_{ll'}(r, \Delta r)$ die mittlere Dichte von l -Atomen im Abstandsbereich $r \pm \Delta r / 2$ um irgendein l' -Atom. Diese Dichte berechnen wir als Mittelwert über die Simulationstrajektorie und speichern sie in einem Histogramm $\rho_{ll'}(i)$, dessen Fächer i die Breite Δr haben. Die maximale Anzahl der Fächer i_{\max} richtet sich nach dem größten auftretenden Abstand. Dann läßt sich (X.6) wie folgt auswerten

$$\frac{I}{I_0} = \sum_l N_l f_l(q)^2 + \sum_{l,l'} N_{l'} f_l(q) f_{l'}(q) \sum_{i=1}^{\infty} 4\pi \Delta r^2 i \frac{\sin[q \Delta r i]}{q} \rho_{ll'}(i) \quad (\text{X.8})$$

An dieser Stelle sollten wir uns in Erinnerung bringen, daß wir in der Regel ein recht kleines Simulationsvolumen betrachten. Nehmen wir beispielsweise an, wir haben eine Flüssigkeit simuliert und möchten nun anhand der simulierten Atomkoordinaten die Röntgenstreuintensität der Flüssigkeit modellieren. Zuerst berechnen wir dazu $\rho_{ll'}(i)$. Aufgrund der endlichen Größe der Simulationsschachtel und der periodischen Randbedingungen ist es aber nicht sinnvoll, $\rho_{ll'}(i)$ für Abstände auszuwerten, die größer als die halbe Kantenlänge der hier als kubisch angenommenen Simulationsschachtel sind. D.h., wir müssen uns für die Abstände jenseits des Maximalabstands $r_{\max} = i_{\max} \Delta r$ etwas einfallen lassen. Wir gehen davon aus, daß r_{\max} genügend groß ist, so daß $\rho_{ll'}(i)$ für $i \geq i_{\max}$ konstant ist (vgl. die Diskussion der Kontinuumskorrekturen in Kapitel VI). Insbesondere gilt $\rho_{ll'}(i \geq i_{\max}) = \rho_l$, wobei ρ_l die mittlere Dichte der l -Atome im System ist. Dann können wir schreiben

$$\begin{aligned} \frac{I}{I_0} &= \quad (\text{X.8a}) \\ &= \sum_l N_l f_l(q)^2 + \sum_{l,l'} N_{l'} f_l(q) f_{l'}(q) \sum_{i=1}^{\infty} 4\pi \Delta r^2 i \frac{\sin[q \Delta r i]}{q} [(\rho_{ll'}(i) - \rho_l) + \rho_l] \\ &= \sum_l N_l f_l(q)^2 + \sum_{l,l'} N_{l'} f_l(q) f_{l'}(q) \left\{ \rho_l \delta(\vec{q}) + \sum_{i=1}^{i_{\max}} 4\pi \Delta r^2 i \frac{\sin[q \Delta r i]}{q} (\rho_{ll'}(i) - \rho_l) \right\} \end{aligned}$$

Die δ -Funktion erhalten wir durch Rückverwandlung der Summe in das entsprechende Integral (vgl. oben).

Wir wollen abschließend noch eine Beziehung herstellen zwischen Gleichung (X.5) für die Streuintensität I und der Paarkorrelationsfunktion g_2 , die wir in Kapitel VI eingeführt hatten. Dazu betrachten wir zunächst die Beziehung

$$\frac{1}{N} \left\langle \sum_{k \neq k'} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{kk'}) \right\rangle = \rho g_2(\vec{r}) \quad (\text{X.9})$$

für ein System aus N identischen Teilchen mit der Anzahldichte ρ . Bevor wir (X.9) verwenden, wollen wir zeigen, daß diese Gleichung konsistent mit der Definition für g_2 in Kapitel VI ist. Dazu setzen wir $N^{-1} \sum_{k \neq k'} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{kk'})$ an Stelle von h in Gleichung (VI.3) ein. Dies ergibt

$$\left\langle \frac{1}{N} \sum_{k \neq k'} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{kk'}) \right\rangle = \frac{1}{NV^2} \sum_{k \neq k'} \int \int d^3 r_k d^3 r_{k'} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{kk'}) g_2(\vec{r}_{kk'}) \quad (\text{X.10})$$

wobei wir wieder von einem translationsinvarianten System ausgehen, d.h., g_2 hängt von der Differenz $\vec{r}_{kk'}$ und nicht von den individuellen Teilchenpositionen ab. Wie beim Schritt von (VI.3) zu (VI.4) führen wir statt \vec{r}_k und $\vec{r}_{k'}$ Relativkoordinaten ein und erhalten

$$\left\langle \frac{1}{N} \sum_{k \neq k'} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{kk'}) \right\rangle = \frac{1}{NV} \sum_{k \neq k'} \int d^3 r_{kk'} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{kk'}) g_2(\vec{r}_{kk'}) = \frac{N(N-1)}{NV} g_2(\vec{r}) \quad (\text{X.11})$$

Für große N ist die rechte Seite gerade gleich der rechten Seite von (X.9) - was zu zeigen war! Nun können wir die Streuintensität (X.5) mit Hilfe von (X.9) über g_2 ausdrücken, wobei wir der Einfachheit halber $f_k(q) = 1 \forall k$ annehmen wollen. Wir erhalten

$$\frac{I}{I_0} = N \left(1 + \rho \int d^3 r \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}] g_2(\vec{r}) \right) \quad (\text{X.12})$$

Die verwandte Größe

$$S(\vec{q}) = \rho \int d^3 r \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}] (g_2(\vec{r}) - 1) \quad (\text{X.12a})$$

nennt man den (statischen) Strukturfaktor ⁷. Für ein System ohne Korrelation zwischen den Teilchen bzw. ohne Struktur, d.h., $g_2(\vec{r}) = 1$, gilt $S(\vec{q}) = 0$. Außerdem sehen wir aus (X.12),

⁷ Man beachte, daß in der Literatur leicht voneinander abweichende Definitionen für den Strukturfaktor verwendet werden. Z.B. $S(\vec{q}) = 1 + \dots$, wobei \dots für die rechte Seite von (X.12a) steht.

daß NI_o , abgesehen von einem irrelevanten Beitrag bei $q = 0$, in diesem Fall die Streuintensität ist. Für den radialsymmetrischen Fall, d.h., $g_2 = g_2(r)$, erhalten wir

$$S(q) = 4\pi\rho \int_0^{\infty} dr r^2 \frac{\sin[qr]}{qr} [g_2(r) - 1] \quad (\text{X.13})$$

Nebenbei sei bemerkt, daß wenn man $g_2(r)$ in (X.13) durch Gleichung (VI.25) für ein einfaches verdünntes Gas ausdrückt, dann erkennt man sofort die Verbindung zwischen dem intermolekularen Wechselwirkungspotential und dem Strukturfaktor bzw. der Streuintensität. Streuexperimente sind sensitive Werkzeuge zur Bestimmung molekularer Potentialformen, da durch die Messung eines weiten q -Bereichs ein entsprechend weiter r -Bereich "abgetastet" wird.

Durch den direkten Vergleich von (X.13) mit (X.8) läßt sich sofort die Gleichung

$$g_2(r) = \frac{\rho(i)}{\rho} \quad (\text{X.14})$$

für die numerische Berechnung von $g_2(r)$ aus den simulierten Atompositionen angeben, wobei $\rho(i) = (4\pi r^2 \Delta r)^{-1} n(\Delta r i, \Delta r)$ gilt. Indizes l sind hier unnötig, da wir von identischen Teilchen ausgehen. Da in einem Gas bzw. einer Flüssigkeit $\rho(i)$ für große i (mit $r = \Delta r i$) gegen ρ geht, gilt entsprechend $g_2(r) \rightarrow 1$ für große r (vgl. (VI.6)). Ein Beispiel für ein mit (X.4) berechnetes $g_2(r)$ zeigt Abbildung VI.4.

Anwendungsbeispiel X.1: Kratky-Auftragung für Polyethylen⁸

Wir wollen die Gleichung (X.8) für die Streuintensität am Beispiel von Polyethylen betrachten. Dazu erzeugen wir zuerst mit der Konstruktionsprozedur aus Kapitel IX (vgl. Abbildung IX.5a) 100 unterschiedliche Konformationen bei $T = 140^\circ \text{C}$. Wiederum benutzen wir die *united atom*-Darstellung und das Jorgensen-Potential (IX.12a) und (IX.12b), wobei für jedes effektive Kohlenstoffatom $f_k(q) = 1$ gelten soll. Außerdem benutzen wir die C – C-Bindungslänge als Längeneinheit. Dann vereinfacht sich Gleichung (X.8) zu

⁸ siehe Referenz [3] für mehr Details zu dieser Art von Rechnung.

$$\frac{I}{I_o} = N \left(1 + \sum_{i=1}^{i_{\max}} \frac{\sin[q \Delta r i]}{q \Delta r i} n(\Delta r i, \Delta r) \right) \quad (\text{X.15})$$

$n(\Delta r i, \Delta r)$ (mit $r = \Delta r i$) ist die mittlere Anzahl von Paaren aus effektiven Kohlenstoffatomen deren Abstände im Intervall $(\Delta r i - \Delta r / 2, \Delta r i + \Delta r / 2)$ liegen, und $\Delta r i_{\max}$ ist der größte so auftretende Abstand. Die Mittelwertbildung bezieht sich hier auf unsere 100 nach der RIS/Transfermatrix-Methode erzeugten Kettenkonformationen. Abbildung X.2 zeigt die so erhaltene mittlere Abstandsverteilung $n(\Delta r i, \Delta r)$. Für kleine Abstände r ist die Verteilung (fast ⁹) diskret. Die erste ausgeprägte Spitze erscheint bei $r = 1$ und entspricht der Bindungslänge. Mit zunehmendem r wird die Verteilung mehr und mehr kontinuierlich.

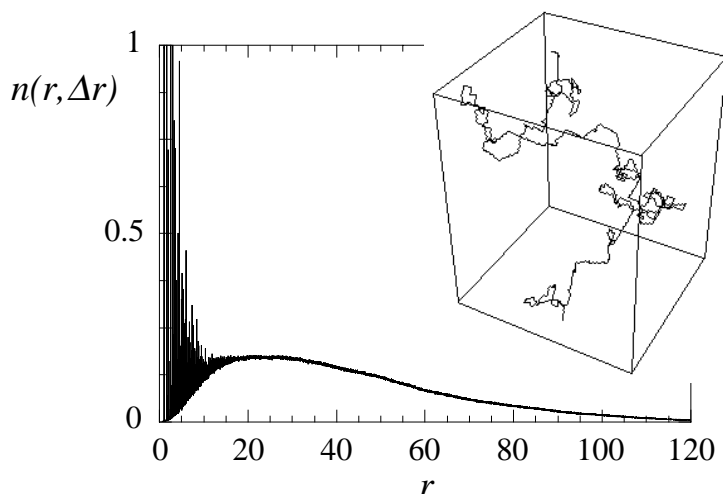


Abbildung X.2 Die Abstandsverteilung $n(r, \Delta r)$ -hier bei 1 abgeschnitten- gemittelt über 100 Konformationen als Funktion von r bei $T = 140^\circ \text{C}$ mit $\Delta r = 0.01$ und $N = 1000$. Der Einschub zeigt eine der erzeugten Kettenkonformationen.

Im nächsten Schritt berechnen wir die Streuintensität gemäß Gleichung (X.15) mit $n(\Delta r i, \Delta r)$ aus Abbildung X.2. Das Resultat zeigt die Abbildung X.3. Die Form der Auftragung, d.h., $q^2 I$ gegen q , heißt Kratky-Auftragung.

⁹ Man beachte, daß Überschneidungen möglich sind!

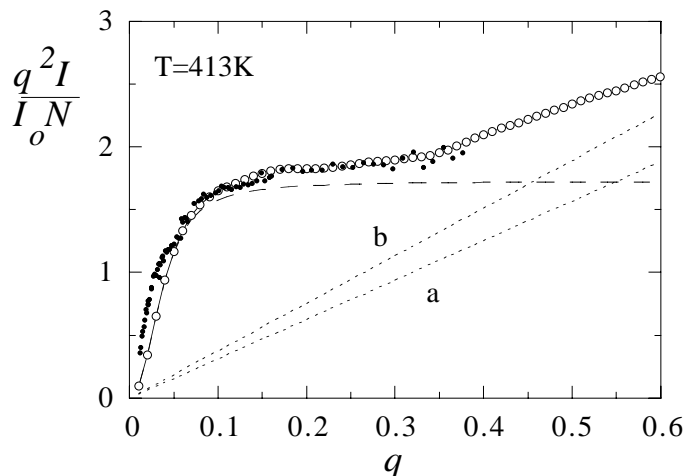


Abbildung X.3 Reduzierte Intensität $q^2 I / (I_0 N)$ aufgetragen gegen den Betrag des Streuvektors q . Die mit der durchgezogenen Linie verbundenen offenen Kreise ergeben sich aus der Berechnung von Gleichung (X.15) mit der Abstandsverteilung aus Abbildung X.2. Die gestrichelte Linie repräsentiert das Gauß-Knäuel, dessen Streuintensität durch die Debye-Funktion beschrieben wird. Die gepunkteten Linien entsprechen 1000 Streuzentren entlang einer Geraden im Abstand 1 (a) bzw. $\cos 34^\circ$ (b). Die geschlossenen Kreise sind die entsprechenden experimentellen Resultate [4].

Die Motivation hinter der Kratky-Auftragung ist die möglichst einfache Darstellung der folgenden beiden Grenzfälle [5]. Der erste ist das Gauß-Knäuel, d.h., eine lange Polymerkette verhält sich wie ein Zufallsweg im Raum (engl.: *random walk*), bei dem die Abstände zwischen den Streuzentren einer Gaußverteilung genügen. Dieses Verhalten erwartet man für große Abstände und daher bei kleinen Streuvektoren. Der zweite Grenzfall ist die steife lineare Kette aus Streuzentren. Ein Polymer, betrachtet bei kurzen Abständen, hat in der Regel auch eine gewisse Steifigkeit, und sollte sich in etwa durch diesen Grenzfall beschreiben lassen.

Im Fall der Gauß-Kette erhält man das Resultat (siehe z.B. [5])

$$\frac{I}{I_0 N^2} = \frac{2(\exp[-x] + x - 1)}{x^2} \quad (\text{X.16})$$

wobei $x \cong \frac{1}{6} C_N q^2 N$ gilt, so daß im Limes $q \rightarrow \infty$ folgt $q^2 I / (I_0 N) \rightarrow 12 / C_N$. D.h., es sollte möglich sein, aus dem Plateau in der Kratky-Auftragung C_N zu bestimmen. In der Tat haben wir bei der Auftragung von (X.16) in Abbildung X.3 den Wert $C_{1000} \approx C_\infty = 6.953$ benutzt, den uns die RIS/Transfermatrix-Methode des Kapitels X liefert. Die gute Überein-

stimmung der Gleichung (X.16), die auch Debye-Gleichung heißt, mit der Streuintensität berechnet aus den Kettenkonformationen für kleine q , zeigt auch, daß die Konstruktionsprozedur der 1000mere tatsächlich konsistent mit der RIS/Transfermatrix-Methode verläuft. Zur Bestimmung von C_N aus Kratky-Auftragungen ist zu sagen, daß der hier gezeigte Fall eher die Ausnahme als die Regel bildet. In der Regel ist die Streuintensität wesentlich komplizierter strukturiert, und es existiert kein solch schönes Plateau.

Im Fall der linearen, vollkommen gestreckten Kette bestehend aus N Streuzentren läßt sich die Streuintensität mit folgendem einfachen *Mathematica*-Programm auswerten

$$q^2 I_N = q^2 + 2 q^2 / N \text{ Sum}[(N-m) \text{ Sin}[q b m] / (q b m), \{m, 1, N-1\}]$$

wobei $q^2 I_N = q^2 I / (I_0 N)$ ist. Die Größe b ist die reduzierte Bindungslänge. Dabei gilt $b = 1$ im Fall der Kurve (a) in Abbildung X.3 und $b = \cos 34^\circ$ im Fall (b). Letzteres korrespondiert zur Projektion der C – C-Bindung, die hier die Länge 1 hat, auf die Kettenachse. Beide Fälle nähern sich zwar für wachsendes q an die RIS/Transfermatrix-Kurve an, aber in dem hier gezeigten q -Bereich kann man noch nicht vom Steifen-Stäbchen-Verhalten von Polyethylen reden ¹⁰.

Zusätzlich zu den theoretischen Streuintensitäten zeigt Abbildung X.3 das experimentelle Resultat -gewonnen mittels Kleinwinkelneutronenstreuung- aus Abbildung 1 in Referenz [4]. Die experimentellen Intensitäten sind hier an die RIS/Transfermatrix-Resultate bei $q = 0.1$ angepaßt worden, wobei der Betrag des experimentellen Wellenvektors, q_{exp} , über die Beziehung $q = q_{\text{exp}} b$ (mit $b = 1.53 \text{ \AA}$) umgerechnet wurde. Die so erzielte Übereinstimmung mit dem RIS/Transfermatrix-Modell ist gut. Die Abweichungen bei kleinen q -Werten sind hauptsächlich in dem von der Theorie abweichenden experimentellen Molekulargewicht begründet (vgl. unten).

Wir haben oben schon mehrmals von der Korrespondenz zwischen kleinen Abständen und großen q -Werten bzw. großen Abständen und kleinen q -Werten geredet. Abbildung X.4 zeigt die Kratky-Auftragungen für Polyethylenketten der Längen $N = 20, 50, 200, 1000$, die alle mit der RIS/Transfermatrix-Methode erzeugt wurden. Jede Kurve stellt wieder einen Mittelwert über 100 Kettenkonformationen gleicher Länge dar. Diese Auftragung zeigt

¹⁰ Wir hätten hier in sehr guter Approximation anstatt der expliziten Summation auch die Gleichung $q^2 I / (N I_0) = \pi q / b$ auftragen können, die man erhält, wenn man von einem gestreckten Faden mit kontinuierlicher Streuzentrenbelegung streut [5].

quantitativ, zu welchem Anteil die Intensität bei großen q -Werten tatsächlich von den kurzen Längen beigetragen wird ¹¹.

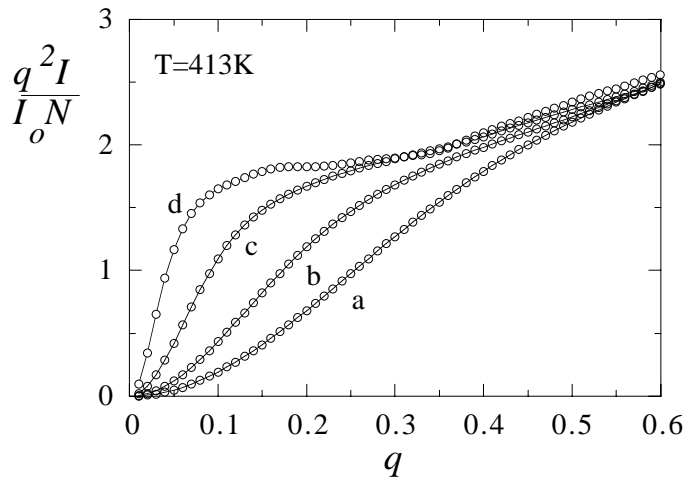


Abbildung X.4 Reduzierte Intensität $q^2 I / (I_o N)$ gegen den Betrag des Streuvektors q für verschiedene Kettenlängen $N = 20(a), 50(b), 200(c), 1000(d)$.

Anwendungsbeispiel X.2: Artefakte bei der Berechnung von Streuintensitäten an Bulksystemen

Im Gegensatz zum Beispiel des Polyethylens, wo wir die Streuintensität basierend auf dem gesamten Polymermolekül berechnet haben, wollen wir hier die Streuung an einer fiktiven atomaren Flüssigkeit betrachten, von der uns nur ein kleines (Simulations-) Volumen zur Verfügung steht. Genauer gesagt wollen wir Artefakte diskutieren, die diese Berechnungen verfälschen können.

Wir gehen von der Gleichung (X.8a) aus, und betrachten ein System aus nur einer Sorte von Atomen mit $f(q) = 1$, d.h.,

$$\frac{I'}{I_o N} = 1 + 4\pi\rho \int_0^R dr r^2 \frac{\sin[qr]}{qr} (g_2(r) - 1) \quad (\text{X.17})$$

¹¹ Die Korrespondenz zwischen kleinen Abständen und großen q -Werten liefert auch die Begründung für die angenommene Konstanz von $f(q)$. Da die inneratomaren Abstände klein sind, ändert sich $f(q)$ in den kleinen q -Bereichen, die wir hier betrachten, nur wenig (vgl. dazu die Beispiele für $f(q)$, die man in verschiedenen Festkörperlehrbüchern wie findet).

Dabei haben wir die Summe in ein Integral umgewandelt sowie die Gleichung (X.14) verwendet. Der Strich an der Intensität soll außerdem daran erinnern, daß die δ -Funktion weggelassen worden ist. Die obere Integrationsgrenze ist der Radius der größten Kugel, die in unser Simulationsvolumen paßt.

Im folgenden betrachten wir (X.17) nicht für ein realistisches $g_2(r)$ sondern für die abstrakte Variante

$$g_2(r) = \begin{cases} 0 & \text{wenn } r < R' \\ 1 - \Delta & \text{wenn } R' < r < R \end{cases} \quad (\text{X.18})$$

Der Bereich $r < R'$ entspricht dabei dem Volumen, daß ein Atom seinen Nachbarn versperrt (vgl. Abbildung VI.4). Der Bereich $r > R'$ dagegen entspricht dem der Bulkflüssigkeit mit $g_2(r) = 1$, d.h., wir vernachlässigen die Details der Flüssigkeitsstruktur. Die Größe Δ führen wir ein, um zu untersuchen wie sich Fehler im simulierten Bulkverhalten von $g_2(r)$ auf die Streuintensität auswirken.

Eine einfache Rechnung liefert

$$\frac{I'}{I_0 N} = 1 - \frac{4\pi}{3} R'^3 \rho \left\{ h(qR') + \Delta \left[\left(\frac{R}{R'} \right)^3 h(qR) - h(qR') \right] \right\} \quad (\text{X.19})$$

mit $h(x) = 3x^{-3}[\sin x - x \cos x]$ ($h(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} 1$ und $h(x) \xrightarrow{x \rightarrow \infty} 0$). Abbildung X.5 zeigt das Resultat. Für korrektes Bulkverhalten, d.h., $\Delta = 0$, ergibt sich ein für Flüssigkeiten typisches Streuverhalten. Die Position des ersten Maximums bei $q \approx \frac{2\pi}{R'}$ charakterisiert die Struktur der fiktiven Flüssigkeit¹². Schon ein kleiner Fehler im Bulkverhalten allerdings, d.h. hier $\Delta = -0.005$, führt zu einem zusätzlichen oszillatorischen Verhalten bei kleinen q . Diese Oszillationen korrespondieren zur Streuung an einer Kugel mit dem Radius R . Man beachte, daß die Position des ersten Minimums der durchgezogenen Linie in Abbildung X.5 durch $q \approx \frac{2\pi}{R}$ gegeben ist! Da aber in der Regel $R \gg R'$ gilt, wirken sich kleine Fehler im Bulkverhalten von $g_2(r)$ nicht ernsthaft auf den Strukturbereich der Flüssigkeit aus. Dagegen können größere Fehler, d.h., betragsmäßig größere Werte für Δ , die gesamte inter-

¹² Man beachte, daß $\frac{I'}{I_0 N}(q=0)=0.5$ ist, d.h., wir haben willkürlich $\frac{4\pi}{3} R'^3 \rho = 0.5$ gesetzt. Für reale Systeme läßt sich zeigen, daß $\frac{I'}{I_0 N}(q=0) = \rho k T \kappa_T$ gilt, wobei κ_T die isotherme Kompressibilität ist (z.B. [1] Kapitel 4.2).

essierende Strukturinformation begraben und anderen Unsinn wie negative Intensitäten ergeben (vgl. Einsatz in Abbildung X.5)!

Die Abbildung I.8 zeigt den Bezug zu realen Flüssigkeiten. Dort ist die simulierte Streuintensität einer realen molekularen Flüssigkeit im Vergleich zur experimentellen Röntgenintensität aufgetragen. Die Oszillationen bei kleinen q sind noch erkennbar, aber sie beeinflussen die wichtigen Strukturinformationen nur geringfügig. Man beachte, daß der Abfall der Streuintensität für große q durch die atomaren Formfaktoren hervorgerufen wird (d.h., $f_i(q \rightarrow \infty) \rightarrow 0$), die im Gegensatz zum obigen Beispiel realistisch berechnet sind.

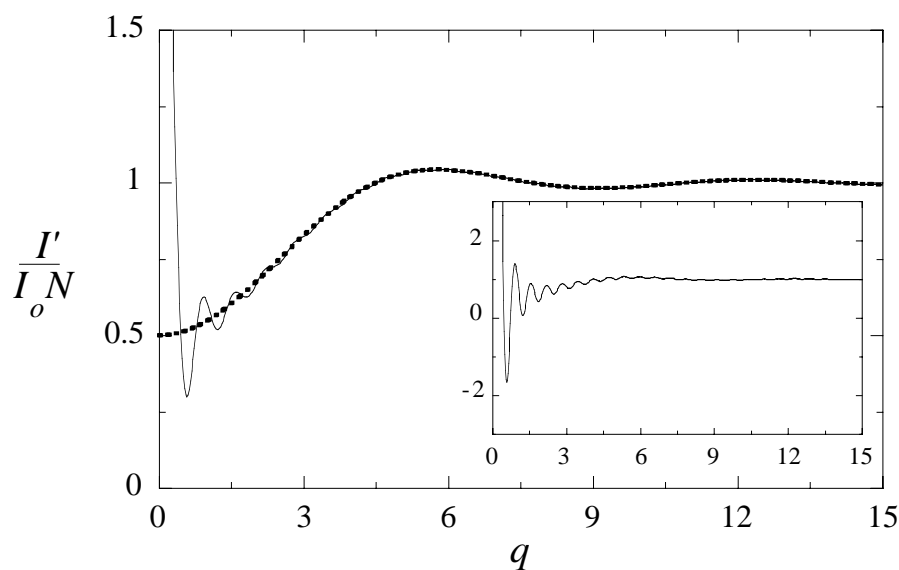


Abbildung X.5 Oben: Die Streuintensität nach Gleichung (X.19) als Funktion von q für $R = 10$ und $R' = 1$. Die dick-gestrichelte Linie entspricht dem Fall $\Delta = 0$, während für die durchgezogene Linie $\Delta = -0.005$ gilt. Der Einsatz zeigt den Fall $\Delta = -0.05$.

X.b) Zeitliche Korrelationen

Ein Molekül i bewegt sich in einer Flüssigkeit vom Ort $\vec{r}_i(0)$ zum Zeitpunkt $t = 0$ zum Ort $\vec{r}_i(t)$ zum Zeitpunkt t . Wir beziehen uns hier auf den Molekülschwerpunkt. In der sogenannten Einstein-Beziehung,

$$D = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2 \rangle \quad (\text{X.20})$$

ist D der Selbstdiffusionskoeffizient und d die Raumdimension (z.B. $d = 3$ in einer normalen 3-dimensionalen Flüssigkeit)

Im Folgenden soll $\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)$ durch $\Delta\vec{r}$ abgekürzt werden, und wir wollen das $\langle \Delta\vec{r}^2 \rangle \propto t$ -Verhalten kurz begründen. Nach dem Fickschen Gesetz gilt $\vec{j}(\vec{r}, t) = -D\vec{\nabla}\rho(\vec{r}, t)$, wobei $\rho(\vec{r}, t)$ der Ensemble-Mittelwert der Teilchendichte am Ort \vec{r} zu Zeit t ist, und \vec{j} ist der Strom dieser Teilchen (die wir uns zur Zeit $t = 0$ markiert denken). Kombiniert mit der Kontinuitätsgleichung, $\dot{\rho}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t)$, ergibt sich die Diffusionsgleichung $\dot{\rho}(\vec{r}, t) = D\vec{\nabla}^2\rho(\vec{r}, t)$. Unser gesuchtes $\langle \Delta\vec{r}^2 \rangle$ ist einfach das zweite Moment von $\rho(\vec{r}, t)$, d.h.,

$$\langle \Delta\vec{r}^2 \rangle \propto \int d^3r r^2 \frac{\rho(\vec{r}, t)}{\rho_o} \quad (\text{X.20a})$$

mit $\int d^3r \rho(\vec{r}, t) = \rho_o$. Hier ist $\rho(\vec{r}, t)/\rho_o$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen in einem Volumenelement um \vec{r} anzutreffen, wenn es für $t = 0$ am Ursprung war. Daher ist

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \Delta\vec{r}^2 \rangle &= \int d^3r r^2 \frac{\dot{\rho}(\vec{r}, t)}{\rho_o} & (\text{X.20b}) \\ &= D \int d^3r r^2 \frac{\vec{\nabla}^2 \rho(\vec{r}, t)}{\rho_o} = 6D \int d^3r \frac{\rho(\vec{r}, t)}{\rho_o} = 6D \end{aligned}$$

Das vorletzte Gleichheitszeichen folgt nach zweifacher partieller Integration (man beachte: $\vec{\nabla}^2 \rho(\vec{r}, t) = r^{-1} \partial_r^2 (r\rho)$ für radialsymmetrische $\rho(\vec{r}, t)$). Diese Herleitung gilt, wie Gleichung (X.20) es zum Ausdruck bringt, nur für lange Zeiten, da sie auf der Kontinuumsnatur des Fickschen Gesetzes beruht¹³.

Betrachten wir eine Alternative zur Einstein-Relation gegeben durch

$$D = \frac{1}{d} \int_0^\infty dt \langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle \quad (\text{X.21})$$

Hier ist $\vec{v}_i(t)$ die Geschwindigkeit des Teilchens i zum Zeitpunkt t , und $\langle \vec{v}_i(0) \cdot \vec{v}_i(t) \rangle$ ist die zugehörige Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion. Sie ist ein Maß für die

¹³ In der Praxis sind diese Zeiten für einfache niedermolekulare Flüssigkeiten meistens recht klein; ca. 10-100ps.

Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen zur Zeit t die Geschwindigkeit $\bar{v}_i(t)$ hat, wenn $\bar{v}(0)$ seine Geschwindigkeit zum Zeitpunkt $t = 0$ war (Ähnlich der Translation kann man übrigens auch die Molekülorientierungen zu verschiedenen Zeiten korrelieren). Diese Gleichung verbindet einen Transportkoeffizienten, nämlich D , mit dem Integral über eine Autokorrelationsfunktion. Solche Beziehungen heißen Green-Kubo-Beziehungen.

Zur Begründung der Gleichung (X.21) gehen wir von $\bar{r}(t) - \bar{r}(0) = \int_0^t dt' \bar{v}(t')$ aus, wobei der Index i wieder weggelassen wird. Wir haben daher

$$\langle \Delta \bar{r}^2 \rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \bar{v}(t') \cdot \bar{v}_i(t'') \rangle \quad (\text{X.21a})$$

bzw.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \Delta \bar{r}^2 \rangle &= 2 \langle \bar{v}(t) \cdot [\bar{r}(t) - \bar{r}(0)] \rangle & (\text{X.21b}) \\ &= 2 \langle \bar{v}(0) \cdot [\bar{r}(0) - \bar{r}(-t)] \rangle \\ &= 2 \int_{-t}^0 dt' \langle \bar{v}(0) \cdot \bar{v}(t') \rangle = 2 \int_0^t dt' \langle \bar{v}(0) \cdot \bar{v}(t') \rangle \end{aligned}$$

wobei die wir die Invarianz gegenüber zeitlichen Verschiebungen ausgenutzt haben. Wenn wir dieses Resultat mit Gleichung (X.20) kombinieren, so folgt (X.21).

Konkret werden die Mittelwerte in (X.20) und (X.21) berechnet, indem man über unkorrelierte Zeitabschnitte entlang der Trajektorie mittelt und außerdem über alle gleichartigen Teilchen. Im Fall von (X.20) ist darauf zu achten, daß die Teilchentrajektorien kontinuierlich sein müssen. Die Teilchen dürfen also beim Verlassen der Simulationsschachtel nicht gemäß den periodischen Randbedingungen translatiert werden.

Anwendungsbeispiel X.3: Selbstdiffusionskoeffizient von Wasser

Die Abbildung X.6 zeigt die Selbstdiffusion von SPC/E-Wasser bei Raumtemperatur berechnet über die Einstein-Relation (X.20) sowie durch Integration der Autokorrelationsfunktion der Geschwindigkeit (X.21). Die Auswertung der Plateaubereiche der gestrichelten Kurven ergibt für beide Fälle Werte für D , die bei ungefähr $2.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bzw.

$2.4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ liegen. Dies stimmt recht gut mit dem experimentellen Ergebnis für $T = 300 \text{ K}$ in Abbildung VI.7 überein.

Noch eine Bemerkung zur Form der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion. Man denkt sich jedes Wassermolekül zur Zeit Null in einem "Käfig" aus benachbarten Molekülen eingeschlossen. Eine ganz kurze Zeit bewegt sich das Zentralmolekül quasi ohne Wechselwirkung mit diesem Käfig (man spricht vom ballistischen Regime), und die Autokorrelation nimmt im Mittel recht hohe Werte an. Sehr schnell jedoch erfolgt die Kollision und der Rückprall von den Käfigwänden. Dies führt zu den negativen Werten, da sich die Geschwindigkeitsrichtung umkehrt. Danach verliert sich jedoch die Korrelation für einfache Flüssigkeiten recht schnell, da der Nachbarkäfig im Mittel sehr häufig durchbrochen wird.

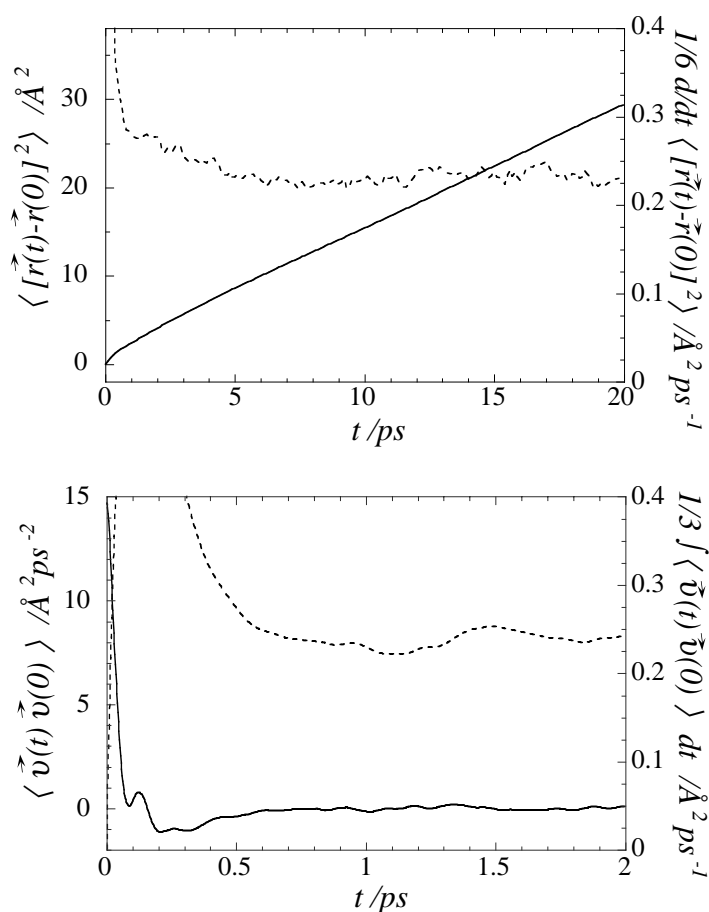


Abbildung X.6 Selbstdiffusion in Wasser bei $T = 300 \text{ K}$ berechnet mit der Einstein-Beziehung (oben) und über die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion (unten). Durchgezogenen Linien sind der linken Achse zugeordnet und gestrichelte Linien entsprechend

der rechten Achse. Man beachte die unterschiedlichen Zeitskalen. Die simulierte Wasserschachtel enthielt 125 SPC/E-Wassermoleküle.

X.c) Fehlerbetrachtungen

Statistischer Fehler des Gleichgewichtsmittelwertes der Größe A: Wir betrachten den (Stichproben-)Mittelwert

$$\bar{A} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m A_j \quad (\text{X.22})$$

wobei die A_j unabhängige Werte der Größe A aus dem Bereich II in Abbildung II.5 sein sollen. Der Balken unterscheidet in diesem Abschnitt den Stichprobenmittelwert von der Schreibweise $\langle \dots \rangle$, dem Mittelwert der Gesamtheit bzw. des Ensembles. Jedes A_j soll im folgenden als eigene Zufallsvariable betrachtet werden. Beispielsweise kann die Stichprobe A_1, \dots, A_m mehrmals (unabhängig!) gezogen werden, wobei der j te Wert in der jeweiligen Stichprobe einen Wert der Zufallsvariable A_j darstellt. Damit ist es sinnvoll, die Variation von (X.22) hinzuschreiben, nämlich $\delta\bar{A} = \sum_{i=1}^m \frac{d\bar{A}}{dA_i} \delta A_i = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \delta A_i$, deren Quadrat gemittelt lautet

$$\langle (\delta\bar{A})^2 \rangle = \frac{1}{m^2} \sum_{i=1}^m \langle (\delta A_i)^2 \rangle \quad (\text{X.23})$$

wobei wir $\langle \delta A_i \delta A_j \rangle = \langle \delta A_i \rangle \langle \delta A_j \rangle = 0$ für $i \neq j$ ausgenutzt haben. Da außerdem $\langle (\delta A_i)^2 \rangle = \langle (\delta A_j)^2 \rangle \forall i, j$ ist, gilt folglich

$$\sigma_{\bar{A}}^2 = \frac{1}{m} \sigma_A^2 \quad (\text{X.24})$$

wobei $\sigma_{\bar{A}}^2 = \langle (\delta\bar{A})^2 \rangle$ und $\sigma_A^2 = \langle (\delta A)^2 \rangle$ ¹⁴ für die Varianzen der Größen \bar{A} und A stehen. Wenn wir noch \bar{A} mit dem Schätzwert $\langle A \rangle_{t+n\cdot\Delta t}$ aus Abschnitt II.d.ii identifizieren¹⁵, erhalten wir die dort angegebene Fehlerabschätzung

¹⁴ Bemerkung: $\sigma_A^2 = \langle (\delta A)^2 \rangle = \langle (A - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$

¹⁵ Bemerkung: $\langle A \rangle_{t+n\cdot\Delta t} = n^{-1} \sum_{i=1}^n A_i$, wobei alle n Werte aus Gebiet II kommen.

$$\langle A \rangle_S = \bar{A} \pm \frac{\sigma_A}{\sqrt{m}} \quad (\text{X.25})$$

Was aber ist die Bedeutung eines Fehlerbalkens $\pm \sigma_A / \sqrt{m}$? Nach dem Zentralen Grenzwertsatz [Kreyszig, 1975 #6] ist die Zufallsgröße \bar{A} normalverteilt, mit dem Mittelwert $\langle A \rangle_S$ und der Standardabweichung σ_A / \sqrt{m} ¹⁶. Demnach können wir davon ausgehen, daß $\langle A \rangle_S$ mit etwa 68%iger Sicherheit innerhalb des Fehlerbalkens um den berechneten Wert \bar{A} liegt. Bei Verdopplung des Fehlerbalkens erhöht sich diese Sicherheit auf ca. 95%. Eine zweite wichtige Frage lautet: Wie wird m bestimmt?

In Abschnitt II.d.ii ist m über die Beziehung

$$m = \frac{n \cdot \Delta t}{\tau_A} \quad (\text{X.26})$$

definiert, also über die Korrelations- oder auch Relaxationszeit τ_A . m bezieht sich hier auf das Gebiet II in Abbildung II.5, das insgesamt n Werte im zeitlichen Abstand Δt enthält. Zur Berechnung von τ_A wiederum definieren wir folgende Korrelationsfunktion [Haile, 1992 #7]

$$C_A(t) = \frac{\sum_{i=1}^{n'} (A(t_i) - \bar{A})(A(t_i + t) - \bar{A})}{\sum_{i=1}^{n'} (A(t_i) - \bar{A})^2} \quad (\text{X.27})$$

($n' < n - t / \Delta t$). Für $t = 0$, also für "perfekte Korrelation", ist $C_A(t) = 1$. Für $t \rightarrow \infty$ dagegen gilt $C_A(t) \rightarrow 0$. Insbesondere gilt $C_A(\tau_A) \approx 0$, wobei \approx allerdings etwas schwammig ist¹⁷.

Eine weitere Möglichkeit m zu bestimmen, ist die Methode der *statistical inefficiency* [Allen, 1990 #8], die durch

¹⁶ Eigentlich hätten wir uns die Herleitung von (X.26) daher ersparen können! Sie ist aber trotzdem recht instruktiv.

¹⁷ Korrelations- bzw. Relaxationszeiten werden deswegen häufig über entsprechende Halbwertszeiten $\tau^{1/2}$ (hier beispielsweise: $C_A(\tau_A^{1/2}) = 1/2$) definiert.

$$s = \lim_{BL \rightarrow \infty} BL \frac{\frac{1}{N_B} \sum_{B=1}^{N_B} (\bar{A}_B - \bar{A})^2}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2} \quad (\text{X.28})$$

definiert ist. Das Gebiet II in Abbildung II.5 ist hier in N_B Abschnitte bzw. Blöcke der Länge BL unterteilt. \bar{A}_B ist der Mittelwert (über alle Zeitschritte) in Block B während \bar{A} der Mittelwert (über alle n Zeitschritte) im Gebiet II ist. Alternativ zu (X.26) gilt jetzt ¹⁸

$$m = \frac{n}{s} \quad (\text{X.29})$$

Einfache FORTRAN-Programme für die Berechnung von $C_A(t)$ und s :

```

C      *****
C      ** SIMPLE PROGRAM FOR CALCULATING THE CORRELATION COEFFICIENT *
C      ** (CF. HAILE p. 79) *
C      ** INPUT: THE CORRELATED QUANTITY A AS A SINGLE DATA COLUMN *
C      ** FROM A FILE NAMED AFILE.OUT. *
C      ** OUTPUT: I, C(I) *
C      ** I: SPACEING BETWEEN ENTRIES IN AFILE.OUT *
C      ** C(I): CORRELATION COEFFICIENT AS FUNCTION OF I *
C      ** NOTICE--IT IS PROBABLY USEFUL TO ADJUST IMAX DEPENDING ON THE *
C      ** EXPECTED RANGE OF THE CORRELATION. *
C      *****
C
PARAMETER (MMAX = 1000000, IMAX = 10000)
REAL NU, A(MMAX)
OUT = 6

WRITE (OUT,*) ' I C(I) '

C      READ A AND CALCULATE OVERALL AVERAGE
ASUM = 0
OPEN (10, FILE = 'AFILE.OUT', STATUS = 'OLD')
M=0
10 READ (10, *, END=100) A(M+1)
ASUM = ASUM + A(M+1)
M = M + 1
IF (M.GE.MMAX) THEN
WRITE (*,*) 'MMAX TOO SMALL'
STOP
ENDIF
GOTO 10
100 CONTINUE
AAVE = ASUM / M
CLOSE (10)

```

¹⁸ Motivation der Gleichungen (X.28) und (X.29): Angenommen die Blöcke sind wesentlich größer als die Korrelationslänge. Dann macht es Sinn, \bar{A}_B in Gleichung (X.28) durch $\bar{A} \pm \sigma_A / \sqrt{m_B}$ abzuschätzen, wobei m_B die Zahl der unkorrelierten Werte des Blocks B bezeichnet. Wir erhalten dadurch $s \approx BL/m_B$ für große Blocklängen. D.h., s ist der Abstand zwischen unkorrelierten Werten von A , und dies erklärt auch Gleichung (X.29).

```

C      CALCULATE CORRELATION COEFFICIENT (NOTE: IMAX<=M-1)
      DO 40 I=0, IMAX
      DE = 0.0
      NU = 0.0
      DO 50 J=1, M-I
      DE = DE + (A(J) - AAVE) ** 2
      NU = NU + (A(J) - AAVE) * (A(J+I) - AAVE)
50 CONTINUE
      C = NU / DE
      WRITE (OUT, * ) I, C
40 CONTINUE
      END

C      *****
C      ** SIMPLE PROGRAM FOR CALCULATING THE 'STATISTICAL INEFFICIENCY' *
C      ** (CF. ALLEN&TILDESLEY p. 192) *
C      ** INPUT: FILE NAMED AFILE.OUT CONTAINING THE SIMULATED VALUES OF *
C      ** A AS A SINGLE DATA COLUMN *
C      ** OUTPUT: M, NB, BLENGTH, S, 1/BLENGTH *
C      ** M:          NUMBER OF ENTRIES IN AFILE *
C      ** NB:         NUMBER OF BLOCKS *
C      ** BLENGTH:   NUMBER OF ENTRIES IN A BLOCK *
C      ** S          :   STATISTICAL INEFFICIENCY AT A GIVEN NB *
C      ** THE PLATEAU VALUE OF S FOR 1/BLENGTH->0 (WHICH IS ACTUALLY *
C      ** THE PROPER 'STATISTICAL INEFFICIENCY') IS AN ESTIMATE FOR THE *
C      ** MINIMUM SEPARATION BETWEEN UNCORRELATED VALUES IN AFILE. *
C      ** NOTICE--OPTIMIZE BLENGTH-LOOP BY EDITING THE LINE *
C      **          DO 50 BLENGTH=..... *
C      **          IF NECESSARY *
C      *****
C
      OUT = 6

      WRITE (OUT,*) ' M NB BLENGTH S 1/BLENGTH '

C      CALCULATE OVERALL AVERAGE
      ASUM = 0
      AASUM = 0
      OPEN (10, FILE = 'AFILE.OUT', STATUS = 'OLD')
      M=0
10 READ (10, * , END=100) A
      ASUM = ASUM + A
      AASUM = AASUM + A * A
      M = M + 1
      GOTO 10
100 CONTINUE
      AAVE = ASUM / M
      S2A = AASUM / M - AAVE * AAVE
      CLOSE (10)

C      CALCULATE MEAN SQUARE DEVIATION OF THE BLOCK AVERAGES FROM
C      THE OVERALL AVERAGE
      DO 50 BLENGTH=2,1000,10
      NB = 0
      S2AK = 0
      OPEN(10, FILE = 'AFILE.OUT', STATUS = 'OLD')

C      SUMMATION J WITHIN EACH BLOCK NB
15 J = 0
      ASUM = 0
20 READ (10, * , END=200) A
      ASUM = ASUM + A
      J = J + 1
      IF (J.LT.BLENGTH) GOTO 20

      S2AK = S2AK + (ASUM / J - AAVE)**2
      NB = NB + 1

```

```

      GOTO 15
200  CONTINUE
      S2AK = S2AK / NB
C    CALCULATE S
      S    = BLENGTH * S2AK / S2A
      WRITE (OUT, * ) M,NB,BLENGTH,S,1/BLENGTH
      CLOSE (10)
50   CONTINUE
      END

```

Die Abbildung X.7 zeigt das Resultat der Anwendung dieser Programme auf die T^* - und P^* -Werte einer NVE-Simulation. Es wurden $2 \cdot 10^5$ -Werte im zeitlichen Abstand $\delta t^* = 0.01$ abgespeichert (jeder 10. Zeitschritt; Ausnahme: die im Einschub gezeigte Simulation mit $\Delta t^* = 0.01$. Dort wurde jeder Zeitschritt abgespeichert.). Die Einheit von s bzw. der Blocklänge ist zehn Zeitschritte. Das deutliche Plateau für P^* im unteren Teil der Abbildung (vgl. die getrichelte Linie) liefert einen s -Wert von ca. 8 und damit eine Relaxationszeit von $\approx 8 \cdot 10 \cdot \Delta t = 0.08$. Das entspricht in etwa der Relaxationszeit von ≈ 0.1 für P^* , die man aus der Auftragung von $C_P(t)$ ablesen würde. Allerdings ist die entsprechende $C_T(t)$ -Relaxationszeit für T^* ca. 1, und es gibt keinen Grund für diesen Unterschied. D.h., das systematische Verhalten von $C_T(t)$ im Bereich zwischen 0.1 und 1 sollte sich auch auf $C_P(t)$ auswirken¹⁹. Diese Kopplung ist aber so schwach, daß sie (fast) im Rauschen verschwindet. Man beachte auch, daß während die Auftragung von $C_T(t)$ eine eindeutige Abschätzung von τ_T ermöglicht, dies im Fall der *statistical inefficiency*-Methode weniger offensichtlich ist²⁰- zumindestens mit der zur Verfügung stehenden Datenmenge. Abschließend sei bemerkt, daß die $C_T(t)$ -Auftragung im Einsatz der Abbildung X.7 einen systematischen Integrationsfehler aufgrund eines zu großen Zeitschritts illustriert. Für $\Delta t^* = 0.01$ fällt $C_T(t)$ nicht auf Null ab (vgl. auch den mittleren Temperaturverlauf in Abbildung II.9)!

¹⁹ Das sekundäre Maximum von $C_T(t)$ spiegelt die Umwandlung zwischen kinetischer und potentieller Energie während eines Teilchenstoßes wieder.

²⁰ Die Erfahrungen der Autoren sind, daß sich das s -Plateau etwa dort ausbilden wird, wo $C(t)$ auf ca. 10 bis 15% abgefallen ist.

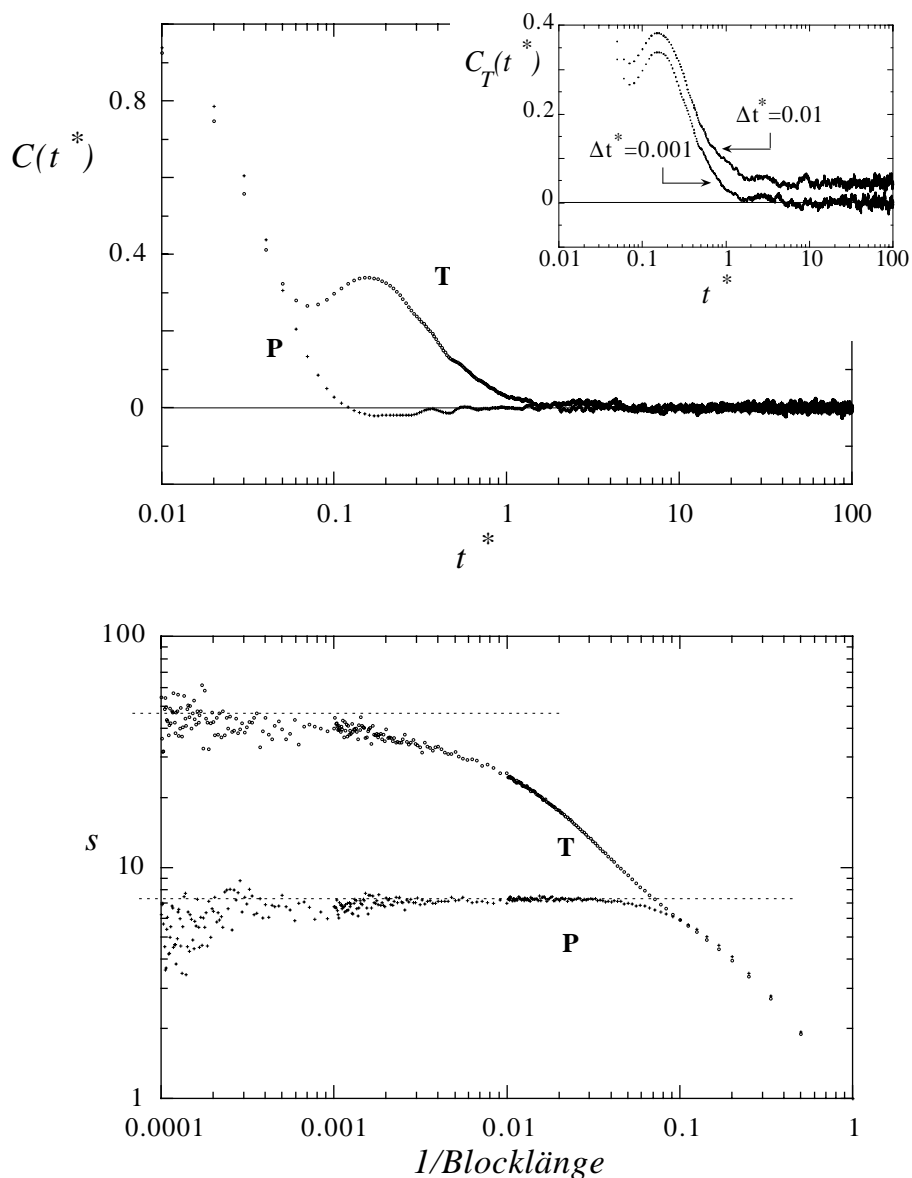


Abbildung X.7 Berechnung von $C_A(t)$ (oben) und s (unten) für die Größen T^* und P^* aus einer NVE-Simulation ($N = 108$, $r_{cut}^* = 3$, $\rho^* = 0.15$, $\Delta t^* = 0.001$ und $T^* = 2.59$).

X.d) Literatur

- [1] D. L. Goodstein "States of Matter" Dover: New York, 1985
 [2] "Physical & Chemical Tables" C. H. MacGillavry; G. D. Rieck, Ed.; International Tables for X-Ray Crystallography III; D. Reidel Publishing Company: Dordrecht, 1983.

- [3] D. Y. Yoon; P. J. Flory "*Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering by Polymethylene, Polyoxyethylene, and Polystyrene Chains*" *Macromolecules* **1976**, 9, 294-299.
- [4] G. Lieser; E. W. Fischer; K. Ibel "*Conformation of Polyethylene molecules in the melt as revealed by small-angle neutron scattering*" *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **1975**, 13, 39-43.
- [5] R. G. Kirste; R. C. Oberthür "*Synthetic Polymers in Solution*" In *X-Ray Diffraction*, O. Glatter und O. Kratky, Ed.; Academic Press: 1982.

XI. Spezielle Anwendungen

XI.a) Widom-Methode zur Messung des chemischen Potentials

Zur Simulation des chemischen Potentials einer Spezies in einer verdünnten Phase kann die sogenannte *test particle insertion*-Methode verwendet werden, die auf Widom zurückgeht [1]. Danach kann das chemische Potential μ in einem einkomponentigen System gemäß der Gleichung

$$\mu = \mu_{id} + \mu_{ex} = k_B T \ln \left[\frac{N}{V} \Lambda_T^3 \right] - k_B T \ln \left\langle \frac{1}{V} \int d^3 r_{N+1} \exp \left[- \frac{\Delta U_{N+1}(\vec{r}_{N+1})}{k_B T} \right] \right\rangle_N \quad (\text{XI.1})$$

berechnet werden. Der erste Term, μ_{id} , ist das chemische Potential ohne Wechselwirkung zwischen den Teilchen, d.h., für das ideale System (vgl. Anhang III.A). Der zweite und eigentlich interessierende Beitrag, μ_{ex} , ist der Wechselwirkungsbeitrag. Darin ist die Größe ΔU_{N+1} die potentielle Energie eines hypothetischen $(N+1)$ ten Teilchens -dem Testteilchen- am Ort \vec{r}_{N+1} im System. $\langle \dots \rangle_N$ bedeutet, daß die Größe ... ein entsprechender Mittelwert basierend auf einer großen Zahl von Konfigurationen ist, die mittels einer normalen NVT-Simulation erzeugt werden.

Bevor wir im anschließenden Anwendungsbeispiel eine Anwendung von (XI.1) betrachten, wollen wir hier kurz auf die Herleitung eingehen, die nur wenige Schritte verlangt. Wir können zunächst schreiben

$$\begin{aligned} \mu &= \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{V,T} && (\text{XI.2}) \\ &\approx F_{N+1} - F_N \Big|_{V,T} = -k_B T \ln \frac{Q_{N+1}}{Q_N} \\ &= -k_B T \ln \left[\frac{V}{\Lambda_T^3 (N+1)} \right] - k_B T \ln \left[\frac{\int d^{3(N+1)} r \exp[-U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1})/k_B T]}{V \int d^{3N} r \exp[-U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)/k_B T]} \right] \end{aligned}$$

Wenn wir jetzt noch die potentielle Energie des $(N+1)$ -Teilchen-Systems aufteilen in

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N+1}) = U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + \Delta U_{N+1}(\vec{r}_{N+1}) \quad (\text{XI.3})$$

dann folgt unmittelbar die Gleichung (XI.1).

Anwendungsbeispiel

XI.1:

Chemisches Potential eines Lennard-Jones Teilchens mit der Widom-Methode

Wir wollen die Gleichung (XI.1) benutzen, um die Temperaturabhängigkeit des chemischen Potentials in einem verdünnten Lennard-Jones System zu untersuchen. Dazu führen wir eine normale NVT-MD-Simulation durch ¹, wobei gewissermaßen nebenbei die Größe μ_{ex} berechnet wird.

Für eine gegebene instantane Konfiguration unseres N -Teilchen-Systems erhalten wir das Volumenintegral in (XI.1) mit Hilfe einer Monte Carlo-Integration (siehe z.B. [2] Kapitel 7.6). D.h., wir können schreiben

$$\int d^3r h(\vec{r}) \approx V \bar{h} \pm V \sqrt{\frac{\bar{h}^2 - \bar{h}^2}{M}} \quad (\text{XI.4})$$

mit $\bar{h} = M^{-1} \sum_{i=1}^M h(\vec{r}_i)$ und $\bar{h}^2 = M^{-1} \sum_{i=1}^M h^2(\vec{r}_i)$. Die \vec{r}_i sind dabei per Zufallszahlengenerator gleichverteilt-erzeugte Orte im Integrationsvolumen V . Offensichtlich sollte M genügend groß sein, um V ausreichend abzudecken ². Für μ_{ex} erhalten wir somit

$$\begin{aligned} \mu_{ex} &\approx -k_B T \ln \left\langle \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \exp \left[-\frac{\Delta U_{N+1}(\vec{r}_i)}{k_B T} \right] \right\rangle_N \\ &\approx -k_B T \ln \left[\frac{1}{K M} \sum_{k,i=1}^{K,M} \exp \left[-\frac{\Delta U_{N+1}^{(k)}(\vec{r}_i)}{k_B T} \right] \right] \end{aligned} \quad (\text{XI.5})$$

Dabei bezeichnet der Index $k = 1, \dots, K$ die simulierten Konfigurationen des N -Teilchen-Systems. Es sei noch einmal speziell darauf hingewiesen, daß das zusätzliche Teilchen nur vir-

¹ Ob die benötigten Konformationen des Systems mit Molekulardynamik oder mit Monte Carlo erzeugt werden, spielt allerdings für die Berechnung des chemischen Potentials nach der Widom-Methode keine Rolle.

² Genau hierin liegt ein Pferdefuß, denn für hohe Dichten ist in unserem Fall die Funktion h fast überall verschwindend klein, bzw. die Löcher, in die ein Teilchen eingesetzt werden kann, sind klein. Daher muß M extrem groß gewählt werden, um das Volumen dieser Löcher ausreichend abzudecken.

tuell eingesetzt wird, und somit keinerlei Einfluß auf die Struktur und Dynamik des N -Teilchen-Systems ausübt.

Abbildung XI.1 zeigt das Ergebnis für μ_{ex} nach Gleichung (XI.5) als Funktion von K , d.h., der Anzahl der berücksichtigten Konformationen. Dabei wurden NVT-Simulation ($N = 108$, $r_{cut}^* = 3$, und $\Delta t^* = 0.001$) bei einer Dichte von $\rho^* = 0.01$ und den gleichen sieben Temperaturen wie in Abbildung III.2 zugrunde gelegt. Der zeitliche Abstand zwischen benachbarten Konformationen beträgt $1000 \cdot \Delta t^*$, und die Anzahl der Punkte, die zur Monte Carlo-Integration benutzt wird, ist $M = 10^4$. Zum Vergleich ist die Größe

$$\mu_{ex} = 2k_B T B_2(T)\rho + O(\rho^2) \quad (\text{XI.6})$$

gezeigt, d.h., μ_{ex} in der 2ten Virialapproximation (vgl. Anhang III.A). Wie man sieht, ist die Übereinstimmung recht überzeugend.

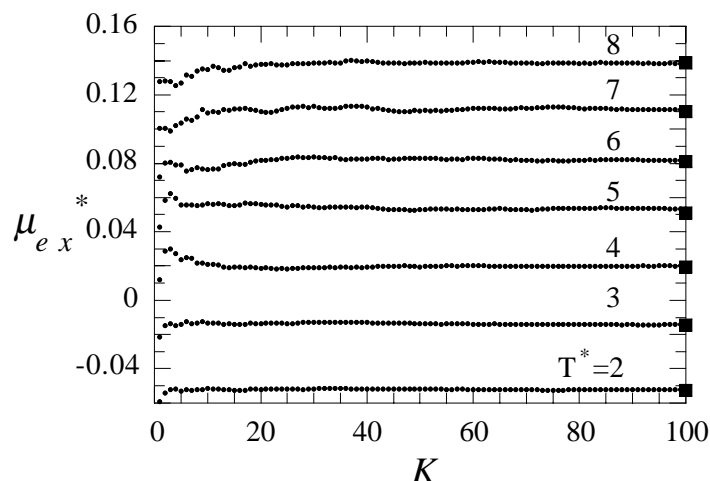


Abbildung XI.1 Der Wechselwirkungsanteil des chemischen Potentials μ_{ex} für Lennard-Jones-Teilchen bei den angegebenen Temperaturen als Funktion der Anzahl K der berücksichtigten Konfigurationen. Die Punkte stellen den kumulativen Mittelwert dar. Die Quadrate entsprechen den mit Gleichung (XI.6) berechneten theoretischen Werten. Die Dichte beträgt $\rho^* = 0.01$.

Korrektur für μ_{ex} in kleinen Systemen aus N Teilchen [3] -

$$\Delta\mu_{ex}(N) = \frac{1}{2N} \frac{\partial P}{\partial \rho} \left[1 - k_B T \frac{\partial \rho}{\partial P} - \rho k_B T \frac{\partial^2 P / \partial \rho^2}{(\partial P / \partial \rho)^2} \right] \quad (\text{XI.7})$$

Man sieht, daß die Korrektur in dichten Systemen wichtig wird, da dort $\partial P / \partial \rho$ groß ist. Für mehr Details siehe D. Frenkel in [4] (Seite 110).

Andere Ensembles -

Mikrokanonisch NVE [5]:

$$\mu_{ex} = -k_B T \ln \left[\frac{1}{\langle k_B T \rangle^{3/2}} \left\langle (k_B T)^{3/2} \exp \left[-\frac{\Delta U}{k_B T} \right] \right\rangle \right] \quad (\text{XI.8})$$

Hier ist T die instantane Temperatur und \overline{T} ist die mittlere Temperatur (vgl. auch [6] Gleichung (C.55)).

Kanonisch NPT [7]:

$$\mu_{ex} = -k_B T \ln \left[\frac{1}{\langle V \rangle} \left\langle V \exp \left[-\frac{\Delta U}{k_B T} \right] \right\rangle \right] \quad (\text{XI.9})$$

Eine spezielle Modifikation für die Widom-Methode bei höheren Dichten (Flüssigkeit) in findet man in [8] (siehe auch [9]).

XI.b) Thermodynamische Integration - die Kopplungsparameter-Methode

Das Ziel der Methode ³ ist die Berechnung der Freien Energie- bzw. Freien Enthalpiedifferenz zweier Zuständen A und B eines Systems, die durch die Hamilton-Funktion $H(p, q, \lambda)$ ⁴ an den Grenzen $\lambda = \lambda_A$ und $\lambda = \lambda_B$ beschrieben werden. λ ist dabei ein in diesen Grenzen variierbarer Parameter, der die Zustände A und B verbindet bzw. koppelt. Die Methode funktioniert wie folgt. Mit H ist also auch die Freie Enthalpie G eine Funktion von λ , d.h.,

³ Wir folgen hier der Darstellung in [10].

⁴ p, q steht im folgenden für $p, q = p_1 \cdots p_{3N}, q_1 \cdots q_{3N}$

$$G(\lambda) = -k_B T \ln Q(\lambda) \quad (\text{XI.10})$$

mit

$$Q(\lambda) = \frac{1}{N! h^{3N}} \iiint \exp\left[-\frac{H(p, q, \lambda) + PV}{k_B T}\right] dV dp dq \quad (\text{XI.11})$$

Damit läßt sich die Differenz der Freien Enthalpie schreiben als

$$\Delta G_{BA} = G(\lambda_B) - G(\lambda_A) = -k_B T \ln \left[\frac{Q(\lambda_B)}{Q(\lambda_A)} \right] \quad (\text{XI.12})$$

bzw.

$$\begin{aligned} \Delta G_{BA} &= \quad (\text{XI.13}) \\ &= -k_B T \ln \left[\frac{\iiint \exp\left[-\frac{H(p, q, \lambda_B) - H(p, q, \lambda_A)}{k_B T}\right] \exp\left[-\frac{H(p, q, \lambda_A) + PV}{k_B T}\right] dV dp dq}{\iiint \exp\left[-\frac{H(p, q, \lambda_A) + PV}{k_B T}\right] dV dp dq} \right] \\ &= -k_B T \ln \left[\left\langle \exp\left[-\frac{H(p, q, \lambda_B) - H(p, q, \lambda_A)}{k_B T}\right] \right\rangle_{\lambda_A} \right] \end{aligned}$$

Dabei ist $\langle \dots \rangle_{\lambda_A}$ der Ensemble-Mittelwert der Größe ... berechnet mit der Hamilton-Funktion $H(p, q, \lambda_A)$. Die Gleichung (XI.13) wird als Störungsformel (engl.: *perturbation formula*) bezeichnet, da sie um so genauere Werte liefert je näher Zustand A und B beieinander liegen. Ist der Abstand groß -typischerweise $> 2RT$ -, dann muß man die sogenannte Integrationsformel (engl.: *integration formula*) benutzen, d.h.,

$$\Delta G_{BA} = \int_{G(\lambda_A)}^{G(\lambda_B)} dG(\lambda) = \int_{\lambda_A}^{\lambda_B} \frac{\partial G(\lambda)}{\partial \lambda} d\lambda \quad (\text{XI.14})$$

Die Ableitung $\partial G(\lambda) / \partial \lambda$ erhalten wir einfach durch Differentiation von (XI.10) nach λ . Das Ergebnis ist.

$$\frac{\partial G(\lambda)}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial H(p, q, \lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} \quad (\text{XI.15})$$

Die Gleichungen (XI.13) bis (XI.15) gelten auch für die Freie Energie, wenn die entsprechenden Mittelungen statt bei konstantem Druck bei konstantem Volumen durchgeführt werden.

Ein Beispiel für eine Parametrisierung von $H(p, q, \lambda)$ ist die lineare Änderung eines Torsionswinkels gemäß $\vartheta(\lambda) = (1 - \lambda) \vartheta_A + \lambda \vartheta_B$, wobei λ zwischen 0 (Zustand A) und 1 (Zustand B) integriert wird. Die Zustände A und B könnten zwei Minima in der potentiellen Energie sein, so daß man als Resultat den Unterschied der Freien Enthalpien dieser rotationsisomeren Zustände erhält. Wird λ in kleinen Schritten geändert, so daß das System ständig im Gleichgewicht bleibt, dann kann man die Größe $\langle \partial H / \partial \lambda \rangle_{\lambda}$ direkt in einer laufenden Molekular-dynamik-Simulation berechnen und ausgeben⁵.

Da G eine thermodynamische Zustandsfunktion ist, kann der Pfad zwischen A und B im Prinzip (d.h., für reversible Zustandsänderungen) beliebig gewählt werden. Die Parametrisierung von H ist daher ausschließlich numerisch-praktischen Erwägungen unterworfen. Z.B. sollte sich $G(\lambda)$ als Funktion von λ möglichst gleichmäßig verändert. Die Wegunabhängigkeit von ΔG hat wichtige Konsequenzen. Z.B. lassen sich absolute Freie Enthalpien (bzw. Freie Energien) komplexer Systeme berechnen. Man wählt dazu für $H(p, q, \lambda_A)$ die Hamilton-Funktion eines exakt lösbaren, einfachen Systems, das so u.U. in der Realität gar nicht existiert. D.h., $G(\lambda_A)$ kann entweder analytisch oder numerisch exakt berechnet werden. In der anschließenden thermodynamischen Integration wird $H(p, q, \lambda_A)$ in die Hamilton-Funktion $H(p, q, \lambda_B)$ des komplexen Systems überführt und ΔG_{BA} berechnet. Die absolute Freie Enthalpie des komplexen Systems im Zustand B ist dann einfach $G(\lambda_B) = G(\lambda_A) + \Delta G_{BA}$. Ein Beispiel für dieses Konzept ist die absolute Freie Enthalpie eines dichten molekularen Systems. Ein möglicher 'künstlicher' Referenzzustand A ist der klassische harmonische Festkörper mit $H(p, q, \lambda_A) = \sum_i p_i^2 / (2m_i) + \sum_i K_i q_i^2$. Daher ist $G(\lambda_A) = -k_B T \sum_i \ln \left[\frac{2m_i}{K_i} \left(\frac{\pi k_B T}{h} \right)^2 \right]^{3/2}$. Eine mögliche Parametrisierung wäre

⁵ Aber Vorsicht! - Bezogen auf das eben genannte Beispiel kann man sich leicht überlegen, daß die Änderung von λ um so langsamer sein muß, je größer der Konformationsraum des "Restmoleküls" bei festgehaltenem Torsionswinkel ist.

$H(p, q, \lambda) = K(p) + (1 - \lambda)U_A(q) - \lambda U_B(q)$, wobei $K(p)$ die kinetische Gesamtenergie und $U_A(q)$ sowie $U_B(q)$ die jeweiligen potentiellen Energien in den Zuständen A und B sind. Im folgenden Anwendungsbeispiel wollen wir im Prinzip dieses Problem behandeln, wobei wir allerdings vom idealen Gas und nicht vom harmonischen Festkörper starten.

Anwendungsbeispiel XI.2: Chemisches Potential eines Lennard-Jones-Teilchens bei höheren Dichten

Wie wir gesehen haben, kann das chemische Potential eines Moleküls in einer vorgegebenen Umgebung auf unterschiedliche Weise berechnet werden. Hier wollen wir den Wechselwirkungsbeitrag μ_{ex} des chemischen Potentials eines Lennard-Jones-Teilchens in der flüssigen Phase (Zustand B: $T^* = 1.4$ und $\rho_B^* = 0.6365$) berechnen und zwar auf drei verschiedenen Wegen. Der erste Weg (i) ist die direkte Anwendung der Widom-Methode wie in Anwendungsbeispiel XI.1. Der zweite Weg (ii) verwendet die thermodynamische Beziehung $\Delta\mu_{BA} = N^{-1}\Delta G_{BA} = N^{-1}\Delta F_{BA} + P_B\rho_B^{-1} - P_A\rho_A^{-1}$, wobei der Ausgangszustand A ein verdünntes Gas ist, dessen Druck und chemisches Potential beispielsweise mit Hilfe des 2ten Virialkoeffizienten approximiert werden kann. Der Unterschied ΔF_{BA} der Freien Energie zwischen den Zuständen A und B wird durch thermodynamische Integration der Gleichung $P = -\partial F / \partial V|_T$ berechnet. Der dritte Weg (iii) basiert auf der thermodynamischen Integration mit der Kopplungsparametermethode entlang eines "unphysikalischen" Pfades⁶. Dabei wird nicht, wie im zweiten Fall, das Volumen sondern die Teilchengröße variiert. Die Idee ist jedoch ähnlich, da der Ausgangszustand mit kleiner Teilchengröße wiederum einem verdünnten Gas entspricht, dessen chemisches Potential leicht zugänglich ist⁷.

(i) Abbildung XI.2 zeigt das Resultat der Widom-Methode für μ_{ex}^* berechnet wie im Anwendungsbeispiel XI.1. Gegenüber dem verdünnten Gas in Abbildung XI.1 dauert es hier erheblich länger, bis der Plateauwert $\mu_{ex}^* = -1.81$ erreicht ist. Wir können zusätzlich die Korrektur für kleine Systeme gemäß Gleichung (XI.7) abschätzen, wobei wir die Ableitungen

⁶ Die Möglichkeit unphysikalischen Pfaden zu folgen ist vielleicht der größte Vorteil von Computersimulationen!

⁷ Dies kann beispielsweise dann von Vorteil sein, wenn die Dichte zu groß ist, um die Widom-Methode sinnvoll anzuwenden. "Geschrumpfte" Moleküle lassen genügend Raum, so daß die Widom-Methode für sie gut funktioniert. Anschließend werden die geschrumpften Moleküle mittels der thermodynamischen Parameterintegration mit Hilfe eines entsprechenden Skalierungsparameters, der hier der Kopplungsparameter ist, zur Sollgröße "aufgeblasen".

$\partial P/\partial \rho$ und $\partial^2 P/\partial \rho^2$ mit Hilfe der in Anwendungsbeispiel III.3 (vgl. Abbildung III.4) gezeigten Isotherme angenähert berechnen. Insgesamt erhalten wir $\Delta\mu_{ex}^* \approx 0.01$.

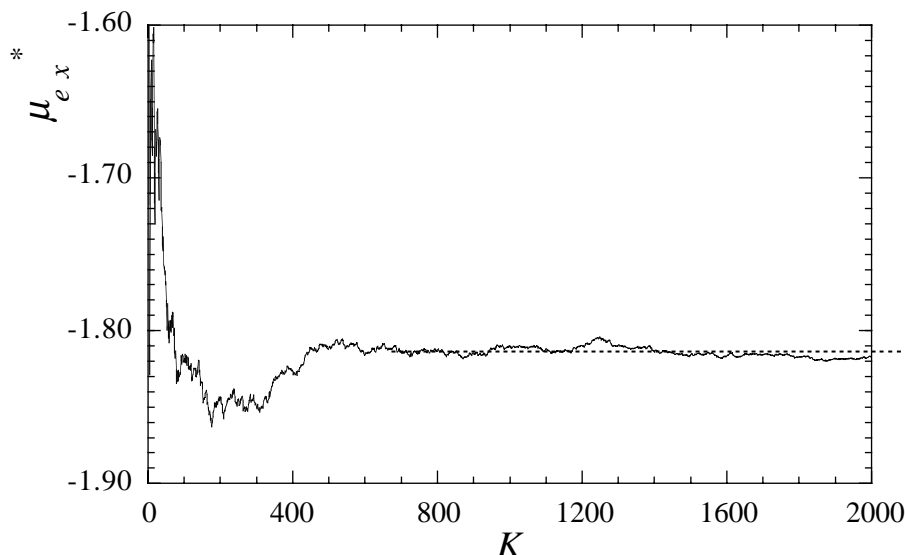


Abbildung XI.2 Der Wechselwirkungsanteil des chemischen Potentials μ_{ex}^* eines Lennard-Jones-Teilchens bei $T^* = 1.4$ und $\rho^* = 0.6365$ als Funktion der Anzahl K der berücksichtigten Konformationen. Gezeigt ist der kumulative Mittelwert einer NVT-Simulation mit 108 Teilchen. Die gestrichelte Linie entspricht $\mu_{ex}^* = -1.81$.

(ii) Für die konkrete Berechnung von μ_{ex}^* über $\Delta\mu_{BA} = N^{-1}\Delta F_{BA} + P_B\rho_B^{-1} - P_A\rho_A^{-1}$ verwenden wir

$$\mu_{ex,B} = \mu_{ex,A} + k_B T \ln \left[\frac{\rho_A}{\rho_B} \right] + \frac{P_B}{\rho_B} - \frac{P_A}{\rho_A} + \frac{F_B}{N} - \frac{F_A}{N} \quad (\text{XI.15a})$$

wobei $\mu_{ex,A}$ mit der Virialentwicklung (XI.6) berechnet wird. Der 2te Virialkoeffizient bei $T^* = 1.4$ ist $B_2^* = -2.882$ (vgl. Gleichung (III.1)). Mit Hilfe der Druckdaten aus Anwendungsbeispiel III.3 und mit $\rho_A^* = 4.07 \cdot 10^{-2}$ (vgl. unten) erhalten wir daher

$$\mu_{ex,B}^* = -4.236 + \frac{F_B^*}{N} - \frac{F_A^*}{N} \quad (\text{XI.15b})$$

Die Differenz der Freien Energie kann jetzt mit Hilfe der Gleichung

$$\frac{1}{N}(F_B - F_A) = \int_{\rho_A}^{\rho_B} \frac{P}{\rho^2} d\rho \quad (\text{XI.15c})$$

entlang der $T^* = 1.4$ -Isotherme berechnet werden. Wir verwenden wiederum die Druckdaten aus Abbildung III.4 und erhalten $N^{-1}(F_B^* - F_A^*) = 2.394$ und somit $\mu_{ex,B}^* = -1.84$.

(iii) Der dritte Weg verbindet den Zustand B ebenfalls mit einem "verdünnten" Gas. Allerdings wird nicht das Volumen vergrößert, sondern die Reichweite der Wechselwirkung σ verringert. Bei dieser Art der "Verdünnung" bleibt die Anzahldichte konstant! Insbesondere gilt $\rho_A = \rho_B$ aber $\rho_A^* \neq \rho_B^*$ (da $\rho^* = \sigma^3 \rho$). Hier wählen wir $\sigma_B = 1$ bzw. $\rho_B = \rho_B^* = 0.6365$ und $\sigma_A = 0.4$ bzw. $\rho_A^* = 0.6365 \sigma_A^3 = 4.07 \cdot 10^{-2}$. Daraus folgt die zu (XI.15b) analoge Gleichung

$$\mu_{ex,B}^* = -0.388 + \frac{F_B^*}{N} - \frac{F_A^*}{N} \quad (\text{XI.15d})$$

D.h., der Beitrag des ln-Term in Gleichung (XI.15a) verschwindet. Die Differenz der Freien Energie in Gleichung (XI.15e) kann mit Hilfe der thermodynamischen Parameterintegration berechnet werden⁸. Eine mögliche Hamilton-Funktion ist

$$H(\lambda) = K + \sum_{i < j} u_{LJ}(r_{ij}; \epsilon, \sigma(\lambda)) \quad (\text{XI.15e})$$

mit der linearen Skalierung

$$\sigma(\lambda) = (1 - \lambda)\sigma_A + \lambda\sigma_B \quad (\text{XI.15f})$$

Hier ist K die normale kinetische Gesamtenergie, und λ ist der Kopplungsparameter. Die Größe $\langle \partial H(\lambda) / \partial \lambda \rangle_\lambda$ ist folglich

⁸ Es sei noch einmal betont - die Zustände A in den Fällen (ii) und (iii) sind unterschiedlich!

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} = (\sigma_B - \sigma_A) & \left\langle \left[\sum_{\substack{i < j \\ r_{ij} < r_{cut}}} \frac{24\epsilon}{\sigma} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right] \right\rangle_{\lambda} \\ & + \frac{8\pi}{3} N \rho \epsilon \sigma^2 \left[4 \left(\frac{\sigma}{r_{cut}} \right)^9 - 6 \left(\frac{\sigma}{r_{cut}} \right)^3 \right] \end{aligned} \quad (\text{XI.15g})$$

wobei wir die langreichweitigen Beiträge durch den Korrekturterm (VI.12) ausgedrückt haben. Der Mittelwert $\langle \partial H(\lambda) / \partial \lambda \rangle_{\lambda}$ kann also ganz analog zur mittleren potentiellen Energie in einem entsprechenden NPT-MD bzw. NVT-MD Programmlauf berechnet werden. Wir wählen die letztere Variante und erhalten damit die Differenz der Freien Energie $\Delta F_{BA} = \int_0^1 d\lambda \langle \partial H(\lambda) / \partial \lambda \rangle_{\lambda, NVT}$. Abbildung XI.3 zeigt das Resultat einer solchen Serie von Simulationen bei $T^* = 1.4$. Jede dieser NVT-Simulationen wird bei einem festen Wert für λ aus dem Intervall $0 \leq \lambda \leq 1$ ausgeführt. Außerdem gilt $\epsilon = 1$, und die Teilchenzahl beträgt $N = 108$. Es ist gute Praxis stets in beide Richtungen zu integrieren, um Hysterese zu vermeiden (Reversibilität!), die z.B. durch zu schnelle Variation von λ auftreten kann. Hier erhalten wir $N^{-1}(F_B^* - F_A^*) = -1.447$ bzw. $\mu_{ex,B}^* = -1.84$.

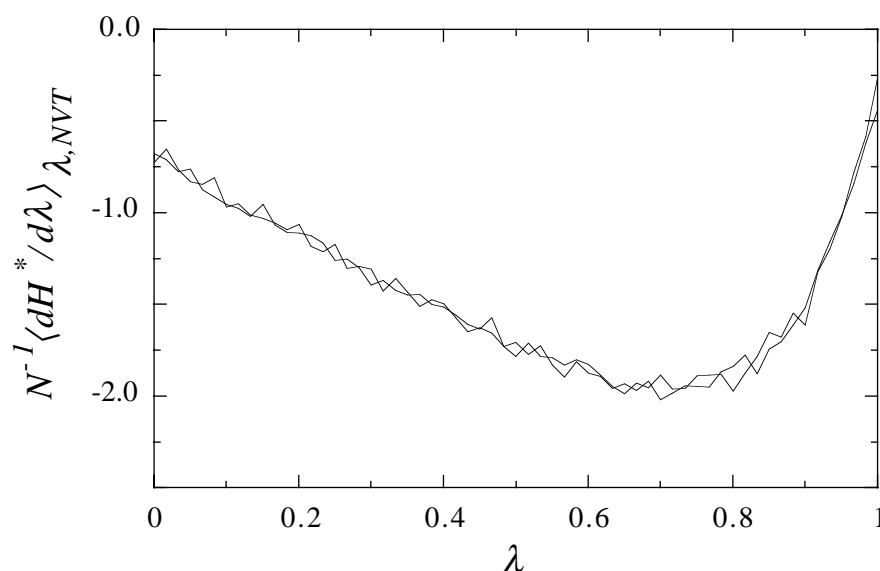
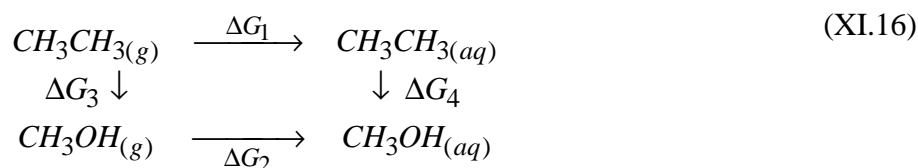


Abbildung XI.3 $N^{-1} \langle \partial H^*(\lambda) / \partial \lambda \rangle_{\lambda}$ als Funktion von λ für Hin- und Rückweg basierend auf NVT-Simulationen mit 108 Teilchen bei $T^* = 1.4$. Die Schrittweite ist $\Delta\lambda = 0.01/0.6$. Die Fläche unter dem Mittelwert der beiden Kurven beträgt -1.447 .

Die Resultate der drei Wege stimmen im Rahmen der verwendeten Approximationen sehr gut überein! Der Rechenaufwand war in diesem Beispiel bei allen drei Fällen in etwa gleich.

Eine zweite wichtige Konsequenz der Wegunabhängigkeit von ΔG ist die Simulation der relativen Freien Enthalpie (bzw. Freien Energie) komplexer Prozesse unter Ausnutzung geeignet gewählter Pfade in thermodynamischen Zyklen. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von thermodynamischer Zyklenintegration. Ein Beispiel hierfür ist die der Vergleich der Freien Solvatisierungsenthalpie von Ethan und Methanol ⁹. Wir betrachten dazu den folgenden thermodynamischen Zyklus:



Dabei steht (g) für die (ideale) Gasphase und (aq) für die wässrige Umgebung. Offensichtlich gilt

$$\Delta G_2 - \Delta G_1 = \Delta G_4 - \Delta G_3 \quad \text{(XI.17)}$$

Die linke Seite ist die Differenz der Freien Solvatisierungsenthalpie von Methanol und Ethan. Die rechte Seite ist natürlich ebenfalls die Differenz der Freien Solvatisierungsenthalpie von Methanol und Ethan. Die Substitution ("Verwandlung") einer Methylgruppe durch eine Hydroxylgruppe, die dabei nötig ist, ist auf dem Computer allerdings leichter durchführbar als das direkte Einbringen der Moleküle in die wässrige Umgebung, das eine viel größere Störung darstellt. Ein konkretes Beispiel illustriert Abbildung XI.3. Die dort gezeigte Kurve entspricht ΔG_4 in dem Zyklus (XI.16) für die Umwandlung von einem H_2O -Molekül (von insgesamt 216) in CH_3OH anstatt der Umwandlung von CH_3CH_3 in CH_3OH . Der simulierte Wert für diesen Prozess ist 6.1 kJmol^{-1} . Der entsprechende experimentelle Wert beträgt 5.2 kJmol^{-1} . Hin- und Rückweg (Pfeile) in der Simulation unterscheiden sich durch eine leichte Hysterese.

⁹ Dieses Beispiel wurde ursprünglich von Jorgensen und Ravimohan >>>Referenz<<< behandelt. Eine ausführliche Diskussion, die auch den Vergleich mit den Ergebnissen anderer Gruppen einschließt, enthält Referenz [11].

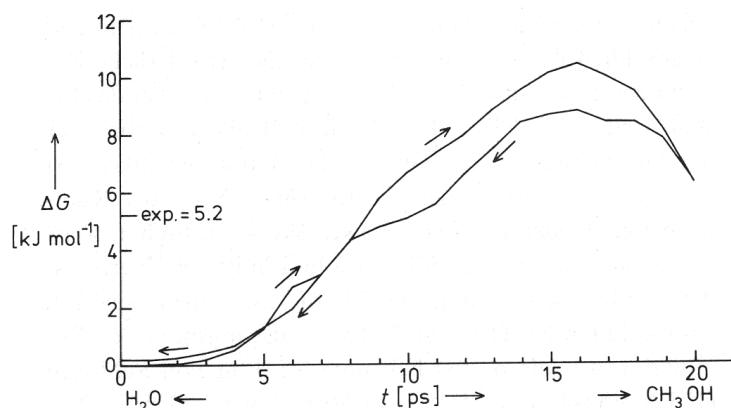


Abbildung XI.3 Änderung der freien Enthalpie bei der Umwandlung von H_2O in CH_3OH (übernommen aus [12]).

Eine Übersicht der Anwendungen der thermodynamischen Parameterintegration sowie kritische Anmerkungen und entsprechende Referenzen gibt der oben erwähnte Artikel von van Gunsteren und Berendsen [10] (siehe auch [13]) bzw. die Referenzen [14-17]. Eine detaillierte Diskussion der thermodynamischen Parameterintegration im Kontext der Hydratisierung von Ionen findet man in den Referenzen [18] (Die Autoren diskutieren den Einfluß der Schrittweiten $\Delta\lambda$ sowie Δt , des Abschneideradius und weitere technische Aspekte.) und [19] (Hier ist z.B. die Skalierung der Hamilton-Funktion in Abhängigkeit von λ im Detail diskutiert.).

XI.c) Freie Solvatationsenthalpie

Dieser Abschnitt faßt einige Techniken zusammen, die dazu dienen, die Änderung der Freien Enthalpie bzw. Freien Energie zu berechnen, die ein Molekül oder Ion erfährt, wenn es aus der Gasphase in ein Lösungsmittel überführt wird.

Analytische Kontinuumelektrostatik (Reaktionsfeldmethode) - Das gelöste Molekül oder Ion wird hierbei durch eine Punktladungsverteilung dargestellt, und befindet sich im Zentrum eines (meist) als kugelförmig angenommenen Hohlräume im Lösungsmittel. Letzteres wird als strukturloses Dielektrikum betrachtet. Durch die Anwesenheit des gelösten Teilchens wird das Dielektrikum polarisiert, wodurch im Inneren des Hohlräume ein Reaktionsfeld entsteht, dessen Wechselwirkung mit der Ladungsverteilung die Solvatationsenergie ΔE_{sol} (oder Freie Solvatationsenergie) beschreibt, und zwar gemäß

$$\Delta E^{sol} = \frac{1}{2} \sum_i q_i \phi_R \quad (\text{XI.18})$$

Hier ist ϕ_R das Potential des Reaktionsfeldes am Ort der Ladung q_i . Einen Ausdruck für ϕ_R erhält man aus der Lösung der Laplaceschen Gleichung [20] [21]

$$\Delta \phi = 0 \quad \text{mit} \quad \phi = \phi_q - \phi_R, \quad (\text{XI.19})$$

wobei ϕ das gesamte Potential (des Reaktionsfeldes und der Ladungen) bezeichnet. Der allgemeiner Lösungsansatz der Laplaceschen Gleichung lautet

$$\phi = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left(B_{nm} r^n - \frac{E_{nm}}{r^{n+1}} \right) P_n^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad (\text{XI.20a})$$

r , ϑ und φ bezeichnen einen Punkt in Polarkoordinaten um das Hohlraumzentrum. $P_n^m(\cos \vartheta)$ sind Legendre-Polynome und B_{nm} und E_{nm} Konstanten, die noch zu bestimmen sind. Man nimmt einen kugelförmigen Hohlraum innerhalb der Lösungsmittels mit einem Radius a an und betrachtet das Potential innerhalb und außerhalb des Hohlraumes getrennt. Innerhalb des Hohlraumes können die Terme mit $1/r^{n+1}$ dem Potential der Ladungen zugeordnet werden:

$$\phi_q = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left(\frac{E_{nm}}{r^{n+1}} \right) P_n^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad (\text{XI.20b})$$

und das Reaktionsfeld ist demnach gegeben durch

$$\phi_R = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_{nm} r^n P_n^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad (\text{XI.20c})$$

Das gesamte Potential innerhalb des Hohlraumes ist $\phi_i = \phi_q + \phi_R$. Außerhalb des Hohlraumes kann das gesamte Potential mit einem Ausdruck der Form

$$\phi_a = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left(\frac{C_{nm}}{r^{n+1}} \right) P_n^m(\cos \vartheta) e^{im\varphi} \quad (\text{XI.20d})$$

beschrieben werden (die Terme mit r^n im Lösungsansatz in Gl. (XI.20a) müssen gleich Null sein, damit das Potential für große Abstände verschwindend klein wird). Die Konstanten B_{nm} , C_{nm} und E_{nm} erhält man aus der Bedingung der Stetigkeit und Differenzierbarkeit von ϕ an der Hohlraumgrenze bei $r = a$ ($\phi_i(r = a) = \phi_a(r = a)$ und $\varepsilon_i \left(\frac{\partial \phi_i}{\partial r} \right)_{r=a} = \varepsilon_a \left(\frac{\partial \phi_a}{\partial r} \right)_{r=a}$). Man erhält, zusammen mit Gl (XI.18)

$$4\pi\varepsilon_o\Delta E^{sol} = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(n+1)(1-\varepsilon)}{(n+1)\varepsilon+n} \frac{Q_n}{a^{2n+1}} \quad (\text{XI.21a})$$

wobei $\varepsilon = \varepsilon_a / \varepsilon_i$ das Verhältnis der Dielektrizitätszahlen im Hohlraum und Dielektrikum ist sowie

$$Q_n = \sum_{i,j} q_i q_j r_i^n r_j^n P_n(\cos \vartheta_{ij}) \quad (\text{XI.21b})$$

Die r_i sind die Abstände der Ladungen vom Zentrum des Hohlraums und $\vartheta_{ij} = \vartheta_i - \vartheta_j$. Die führenden Terme in (XI.19) sind

$$\begin{array}{lll} n=0 & 4\pi\varepsilon_o\Delta E_0^{sol} = -\frac{1}{2} \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon} \frac{Z^2}{a} & \text{Ladung (Born)} \\ n=1 & 4\pi\varepsilon_o\Delta E_1^{sol} = -\frac{\varepsilon-1}{(2\varepsilon+1)} \frac{\vec{p}^2}{a^3} & \text{Dipol (Onsager)} \\ n=2 & 4\pi\varepsilon_o\Delta E_2^{sol} = -\frac{\varepsilon-1}{(3\varepsilon+2)} h & \text{Quadrupol} \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{array} \quad (\text{XI.21c})$$

(Born: [22] [23]; Onsager: [24]). Hier sind Z und \vec{p} die Gesamtladung bzw. das Gesamtdipolmoment des Moleküls innerhalb des Hohlraums und

$$h = \frac{3}{2a^5} \sum_{\substack{i,j=x,y,z \\ i \neq j}} \left[4Q_{ij}^2 + 3(Q_{ij} + Q_{ji})^2 - 4Q_{ii}Q_{jj} \right] \quad (\text{XI.21d})$$

ist abhängig von den Quadrupoltenorkomponenten Q_{ij} . [R. J. Abraham, L. Gavalli, K. G. R. Pachler, Mol. Phys. 11, 471 (1966) und R. J. Abraham, M. A. Cooper, J. Chem. Soc. (B) 202 (1967)]. Die beiden ersten Ausdrücke sind uns schon im Kontext von VI.c.iii begegnet, nämlich in Form des zweiten Terms in Klammern in Gleichung (VI.46) (für $\kappa_D = 0$)

eingesetzt in (VI.47) und in Form von Gleichung (VI.52). Quantitativ sind diese Beiträge nicht besonders gut, da das Modell insgesamt recht grob ist. Größen wie der Hohlraumradius z.B. sind schlecht bestimmbar, und die Kugelform ist nur eine sehr grobe Beschreibung der tatsächlichen molekularen Form¹⁰. Entropische Effekte werden vollkommen vernachlässigt¹¹. Spezifische Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Molekül, wie z.B. Wasserstoffbrücken, die eine ausgeprägte lokale Strukturierung hervorrufen (z.B. Komplexierung), werden ebenfalls nicht berücksichtigt. Das Born-Modell für die Hydratationsenergie einer Ladung z.B. liefert das gleiche Resultat für positive und negative Ionen mit gleichem Radius, obwohl die umgebende Wasserstruktur unterschiedlich ist¹². Andererseits erlauben solche einfachen Kontinuumbeschreibungen eine qualitative Diskussion der relativen Solvatationsenergie als Funktion z.B. der unterschiedlichen Dipolmomente zweier Konformere bzw. in Abhängigkeit von der Dielektrizitätszahl der molekularen Umgebung oder der Hohlraumgröße.

Betrachtet man zwei Konformere A und B mit unterschiedlichen Dipolmomenten \bar{p}_A und \bar{p}_B sowie unterschiedlichen Quadrupolmomenten, ausgedrückt durch h_A und h_B , so ist die Differenz der Solvatationsenergie von A und B nach Gl. (XI.21c) (Terme $n = 1$ und $n = 2$) gegeben durch

$$\Delta E_A^{sol} - \Delta E_B^{sol} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{x}{a^3} (\bar{p}_A - \bar{p}_B) + \frac{3x}{5-x} (h_A - h_B) \right] \quad (\text{XI.21e})$$

mit $x = (\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)$. Man beachte, daß $3x / (5 - x) = (\epsilon - 1) / (3\epsilon + 2)$ gilt. Berücksichtigt man zusätzlich den Effekt der Polarisierung des Moleküls durch das eigene Reaktionsfeld, erhält man den Ausdruck

$$\Delta E_A^{sol} - \Delta E_B^{sol} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{x}{a^3 - 2\alpha x} (\bar{p}_A - \bar{p}_B) + \frac{3x}{5-x} (h_A - h_B) \right] \quad (\text{XI.21f})$$

¹⁰ Man kann z.B. mit Hilfe eines geeigneten Modeling-Programms das dem Lösungsmittel ausgeschlossene Volumen bestimmen und daraus den Radius einer Kugel mit dem gleichen Volumen berechnen.

¹¹ Entropische Effekte werden teilweise berücksichtigt, wenn diese Kontinuumsmodelle auf atomare Gruppen angewendet werden, da dann die Konformationsstatistik des gelösten Moleküls eingehen kann (vgl. z.B. das weiter unten diskutierte Modell von Scheraga und Mitarbeitern). Dabei stellt sich natürlich die Frage, bis zu welchen mikroskopischen Dimensionen solche Kontinuumbeschreibungen sinnvoll sind. Quantitativ vernünftiger ist ihre Anwendung sicherlich jenseits des Abschneideradius (vgl. Kapitel VI).

¹² Gewisse Verbesserungen lassen sich durch Korrekturansätze bezüglich des Radius und der Dielektrizitätszahl erreichen (siehe z.B. die entsprechenden Referenzen in [18].)

wobei α die Polarisierbarkeit des Moleküls bezeichnet, die über den Brechungsindex der betreffenden Substanz bestimmt werden kann. Vernachlässigt man in Gl. (XI.21f) den Quadrupolanteil, so liegen die erhaltenen Solvationsenergien mindestens um einen Faktor zwei neben den experimentell beobachteten Werten. Durch Berücksichtigung des Quadrupolterms erhält man für kleinere Moleküle eine recht gute Übereinstimmung. [Orville-Thomas]. Man beachte in Gl. (XI.21f), daß das Dipolmoment eindeutig bestimmt ist (bei insgesamt neutralen Hohlrauminhalt), während das Quadrupolmoment vom Koordinatenursprung abhängt¹³. Diese Schwierigkeit und auch die des molekularen Radius bzw. Hohlraumradius a , der eine schlecht bestimmte Größe ist, 'überwinden' Allinger et al. durch geeignete Definitionen eines ladungsgewichteten Schwerpunkts und Radius.

Referenzen: aus Burkert & Allinger (Referenzen: N.L. Allinger and M.T. Wuesthoff, Tetrahedron **33**, 3 (1977); L. Dosen-Micovic and N.L. Allinger, Tetrahedron **34**, 3385 (1978); R.J. Abraham and E. Bretschneider, in "Internal Rotations in Molecules", W.F. Orville-Thomas (Ed.), Wiley-Interscience, NY, 1974, p.481)

Lösungsmittelzugängliches-Volumen-Modell von Scheraga und Mitarbeitern - Es wird angenommen, daß die molare Freie Solvationsenthalpie eines Moleküls in Lösung bei festgehaltener Konformation i durch

$$\Delta G_i^{sol} = \sum_k V_{i,k}^{sol} \Delta g_k^{sol} \quad (\text{XI.22})$$

ausgedrückt werden kann [26]¹⁴. Hier ist $V_{i,k}^{sol}$ das konformationsabhängige Volumen eines (*united atom*) Atoms k im gelösten Molekül, das den Lösungsmittelmolekülen zugänglich

¹³ Es sei an das Theorem aus der Elektrostatik erinnert, wonach das niedrigste, nichtverschwindende Multipolmoment einer Ladungsverteilung unabhängig vom Ursprung ist, während alle höheren Momente im allgemeinen vom Ursprung abhängen (vgl. [25] Abschnitt. 4.1).

¹⁴ Das Modell wird dort im Kontext der wässrigen Umgebung diskutiert. Ähnliche Ansätze gibt es auch von anderen Autoren. Eisenberg und McLachlan [27] diskutieren den Einfluß der Freien Hydratationsenthalpie auf Proteinfaltung basierend auf $\Delta G^{sol} = \sum_k \Delta \sigma_k A_k$. Hier ist $\Delta \sigma_k$ ein atomarer Hydratationsparameter, und A_k ist die wasserzugängliche Oberfläche des Atoms k (Wie A_k konkret berechnet wird, ist in [28] und darin genannten Referenzen diskutiert. Viele Modeling-Programme haben Optionen zur Berechnung von A_k übrigens eingebaut.). Die so für unterschiedliche Konformere erhaltene Freie Hydratationsenthalpie wird anschließend verglichen. Still et al. [29] benutzen den gleichen Ausdruck im allgemeinen Kontext von Solvation aber berücksichtigen einen zusätzlichen, analytischen Polarisationsbeitrag (vgl. unten). Weitere Referenzen findet man ebenfalls bei Still et al.

ist. Die Größe Δg_k^{sol} ist die molare Freie Solvatationsenthalpiedichte des Atoms k . Die Δg_k^{sol} werden ähnlich wie Kraftfeldparameter (vgl. Kapitel V) anhand von Trainingssystemen¹⁵ angepaßt und anschließend tabelliert (wobei auch zwischen verschiedenen Atomtypen unterschieden wird). Dabei ist zu beachten, daß die Definition von $V_{i,k}^{sol}$, die man in einer späteren Berechnung von ΔG_i^{sol} verwendet, mit der in der Parametrisierung übereinstimmt. Scheraga und Mitarbeiter definieren $V_{i,k}^{sol}$ mit Hilfe des Volumens einer Kugelschale, $V_k^* = \frac{4\pi}{3}(R_k^{sol3} - R_k^{vdW3})$, mit den inneren und äußeren Radien R_k^{vdW} (van der Waals-Radius des Atoms k) und R_k^{sol} (Solvationsradius des Atoms k), die zusammen mit Δg_k^{sol} angegeben werden. Das dem Lösungsmittel zugängliche Volumen dieser Kugelschale ist, $V_{i,k}^{sol} = V_k^* - V_{i,k}^{excl}$. $V_{i,k}^{excl}$ ist das dem Lösungsmittel nicht zugängliche Volumen der Schale und hängt ab von der lokalen Bindungsstruktur und von der Konformation. Beide führen durch Überlapp mit den van der Waals-Radien anderer Atome zu einer Reduktion des zugänglichen Volumens. Scheraga und Mitarbeiter geben ein geometrisches Verfahren zur Berechnung von $V_{i,k}^{sol}$ an. Alternativ dazu kann $V_{i,k}^{sol}$ durch Monte-Carlo-Integration bestimmt werden (vgl. Anwendungsbeispiel XI.1 bzw. [32]).

In Referenz [30] wird Δg_k^{sol} durch $\Delta g_k^{sol} + \Delta g_k^{pol}$ ersetzt. Δg_k^{pol} berücksichtigt die Polarisationswechselwirkung des Atoms k mit seiner Umgebung, d.h. das Reaktionsfeld, wobei die Autoren ein Kontinuummodell zugrunde legen. Die entsprechenden Formeln sind $\Delta g_k^{pol} = (V_k^*)^{-1} \sum_l \Delta G_{k,l}^{pol}$ mit $\Delta G_{k,l}^{pol} = \left(\frac{1}{r_{kl}} - \frac{\epsilon_o - \epsilon_h}{\epsilon_o R_k^{sol}} \right) \frac{q_k q_l}{2\epsilon_h}$ für $R_k^{vdw} < r_{kl} < R_k^{sol}$ und $\Delta G_{k,l}^{pol} = \frac{q_k q_l}{2\epsilon_o r_{kl}}$ für $r_{kl} > R_k^{sol}$. Dabei ist r_{kl} der Abstand der Ladungen q_k und q_l , und ϵ_h und ϵ_o sind die Dielektrizitätszahlen in der Solvationsschale bzw. im Bulk-Lösungsmittel. Erstere wird als Fitparameter anhand der Trainingssysteme angepaßt (2.78 für Wasser und CNDO/2 Partialladungen). In [33] wird das Modell auf geladene organische Moleküle angewendet.

Mit Hilfe von (XI.22) kann die gesamte molare Freie Solvatationsenthalpie ΔG^{sol} gemäß

$$\Delta G^{sol} = \frac{\sum_i \Delta G_{t,i}^{sol} \exp[-\Delta G_{t,i}^{sol} / RT]}{\sum_i \exp[-\Delta G_{t,i}^{sol} / RT]} - \frac{\sum_i \Delta H_i \exp[-\Delta H_i / RT]}{\sum_i \exp[-\Delta H_i / RT]} \quad (\text{XI.23})$$

¹⁶ berechnet werden, wobei

¹⁵ Tabellierte experimentelle Werte für die Freie Hydratationsenthalpie nichtionischer, organischer Moleküle findet man z.B. in [30] oder [31].

¹⁶ Wir wollen kurz die nützliche Beziehung

$$\Delta G_{t,i}^{sol} = \Delta H_i + \Delta G_i^{sol} \quad (\text{XI.24})$$

die gesamte molare Freie Solvatationsenthalpie des gelösten Moleküls bei festgehaltener Konformation i ist, und ΔH_i ist die molare Enthalpie des Moleküls in der selben Konformation i im idealen Gas. Die Gleichung (XI.23) ist im Anhang III.A hergeleitet. Daher können wir letztlich ΔG^{sol} aus den folgenden Mittelwerten aus einer NPT-Simulation bzw. einer Vakuum-Simulation gewinnen

$$\Delta G^{sol} = \langle \Delta U_i + \Delta G_i^{sol} \rangle_i^{NPT-sol} - \langle \Delta U_i \rangle_i^{vak} \quad (\text{XI.25})$$

Hier ist ΔU_i die potentielle (Selbst-)Energie des Moleküls in Konformation i . Wenn wir einer *ad hoc* Annahme folgend zusätzlich $\langle \Delta U_i \rangle_i^{NPT-sol} = \langle \Delta U_i \rangle_i^{vak}$ setzen, dann erhalten wir $\Delta G^{sol} = \sum_k \langle V_{i,k}^{sol} \rangle_i^{NPT-sol} \Delta g_k^{sol}$. Dies entspricht den oben erwähnten Ansätzen von Eisenberg und McLachlan [27] sowie von Still et al. [29] (ohne Polarisationsbeitrag)¹⁷, wobei die Autoren statt vom mittleren lösungsmittelzugänglichen Volumen von der lösungsmittelzugänglichen Oberfläche sprechen.

$$F = \frac{\sum_i F_i \exp[-\beta F_i]}{\sum_i \exp[-\beta F_i]}$$

für die Freie Energie eines Moleküls und seiner Umgebung herleiten. Dabei ist F_i die Freie Energie des Moleküls (plus Umgebung), wenn es in der Konformation i festgehalten wird. Wir gehen folgender Zerlegung der Zustandssumme aus:

$$Q = Q_{ideal} Q_{WW} = Q_{ideal} \sum_i Q_{WW,i}$$

(vgl. Anhang I.B). Hier ist $Q_{WW,i}$ der Wechselwirkungsanteil ausgewertet in der unmittelbaren Umgebung von i , so daß die Summe über i das gesamte Konfigurationsintegral (dividiert durch $N! V^{-N}$) ergibt. Folglich können wir schreiben

$$\beta F = -\ln \sum_i Q_{ideal} Q_{WW,i} = -\ln \sum_i \exp[-\beta F_i]$$

Als nächstes nutzen wir $F = \frac{\partial F}{\partial N} N$ und $F_i = \frac{\partial F_i}{\partial N} N$ aus. D.h., sowohl F als auch F_i sind homogene Funktionen vom Grade eins in der Teilchenzahl N (Extensivität!). Wenn wir die letzte Gleichung nach N differenzieren, dann folgt mit Hilfe der Homogenitätsbeziehung sofort die Ausgangsgleichung. Was wir hier für die Freie Energie abgeleitet haben gilt natürlich in analoger Form auch für die Freie Enthalpie.

¹⁷ Dieser Ausdruck wurde auch in [32] im Kontext eines mizellaren Systems verwendet, wo er benutzt wird, um den Einfluß der Hydratation auf die Stabilität einer linearen Mizelle abzuschätzen.

Das Lösungsmittelzugängliches-Volumen-Modell von Scheraga und Mitarbeitern verfeinert also gegenüber den oben besprochenen reinen Kontinuumsmethoden die Form des Hohlraums, der sich jetzt als lokal differenzierte aber immer noch strukturlose 'Solvationshaut' der molekularen Konformation anpaßt. Damit eignet sich dieses Modell für große Moleküle mit komplexer Form - aber nur insoweit wie es möglich ist, den Konformationsraum des gelösten Moleküls zu durchmustern. Ein Problem stellt auch die Parametrisierung dar. Die tabellierten Werte für Δg_k^{sol} , R_k^{vdW} und R_k^{sol} sowie die Parameter in der Beschreibung der Polarisationswechselwirkung lassen sich nicht einfach auf Simulationen mit anderen Kraftfeldern übertragen. D.h., man muß die Parameter entsprechend neu bestimmen.

Die Langevin-Dipol-Methode - Das Prinzip dieser Methode zur Berechnung von ΔG^{sol} in (di-)polaren Lösungsmitteln ist in Abbildung XI.4 illustriert. Man plaziert das zu lösende Molekül auf einem kubischen Gitter -linkes Bild in Abbildung XI.4. Die Maschenbreite sollte in etwa der experimentellen Dichte des Lösungsmittels entsprechen (ca. 3Å für Wasser). Im nächsten Schritt werden alle Gitterpunkte entfernt, die innerhalb eines Minimalabstands (z.B. van der Waals Abstand) vom gelösten Molekül liegen -gestrichelte Linie im mittleren Bild. Die verbleibenden Gitterpunkte i werden mit Punktdipolen \vec{p}_i belegt -rechtes Bild in Abbildung XI.4- die mit dem folgenden Iterationsschema berechnet werden

$$\vec{p}_i^{(n+1)} = \frac{p\vec{E}_i^{(n)}}{E_i^{(n)}} L\left(C \frac{pE_i^{(n)}}{k_B T}\right) \quad (\text{XI.26})$$

$$4\pi\epsilon_0\epsilon_r E_i^{(n)} = \sum_j \frac{q_j \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^3} - \sum_{j(\neq i)} \left[\frac{\vec{p}_j^{(n)}}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_j^{(n)}) \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^5} \right] \quad (\text{XI.27})$$

Die erste Gleichung -genauer gesagt ihr Fixpunkt- beschreibt das mittlere Dipolmoment am Gitterplatz i in der Langevin-Approximation, wobei $L(x) = \coth x - x^{-1}$ die Langevin-Funktion ist, und p ist der Betrag des Dipolmoments der Lösungsmittelmoleküle¹⁸. Die Größe C ist ein zusätzlich eingeführter anpaßbarer Parameter. Die zweite Gleichung berech-

¹⁸ Die potentielle Energie U_D eines Dipols im Feld \vec{E} ist $U_D = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -pE \cos \theta$. Berechnet man damit den thermischen Orientierungsmittelwert $\langle U_D \rangle = \int_{-1}^1 d(\cos \theta) U_D e^{-U_D/k_B T} / \int_{-1}^1 d(\cos \theta) e^{-U_D/k_B T}$, so ist das Resultat $\langle U_D \rangle = -pE L(pE/k_B T)$ bzw. der Betrag des mittleren Dipolmoments $\langle p \rangle = p L(pE/k_B T)$ (siehe z.B. [34]; eine ausführliche Diskussion dieser vereinfachten Darstellung findet man in [35]).

net das Feld am Ort von \vec{p}_i , das von den Partialladungen q_j des gelösten Moleküls (erste Summe) sowie von den restlichen Punktdipolen \vec{p}_j des Gitters (zweite Summe) erzeugt wird. Diese Gleichung hatten wir schon in Kapitel IV im Kontext der induzierten Polarisation betrachtet (vgl. (IV.40)). Gestartet wird die Iteration von $\vec{p}_i = 0 \forall i$. Die Freie Solvatationsenthalpie ist in diesem Modell durch

$$\Delta G^{sol} = -\frac{1}{2} \sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{E}_i^{(o)} \quad (\text{XI.28})$$

gegeben, wobei hier \vec{p}_i der Fixpunktwert ist, und $\vec{E}_i^{(o)}$ ist das elektrische Feld der Partialladungen des gelösten Moleküls (erste Summe in Gleichung (XI.27)) (vgl. wiederum (IV.38)).

Tabelle XI.1 reproduziert Parameterwerte aus Referenz [36] für Wasser als Lösungsmittel

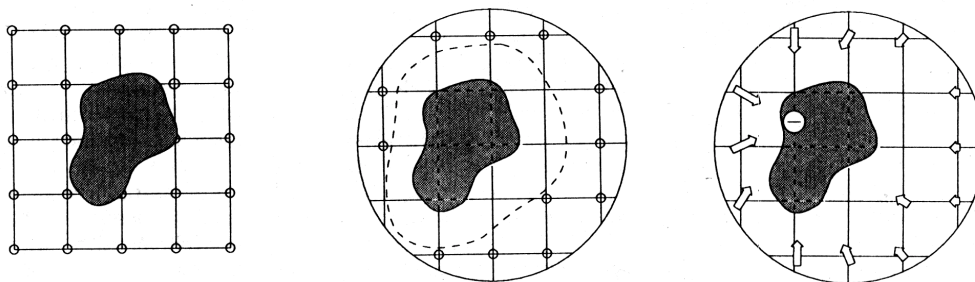


Abbildung XI.4 Das Prinzip der Langevin-Dipol-Methode nach Referenz [36]. Das gelöste Molekül entspricht dem dunkel schraffierten Bereich.

Parameter	num. Wert
p_o	1.68
C	1.00
r_O^*	2.40
$r_{O^-}^*$	2.60
r_H^*	1.80
r_N^*	3.00
r_C^*	3.00

Tabelle XI.1 Beispiele für Parameterwerte im Langevin-Dipol-Modell aus Referenz [36]. Die Einheit von p_o ist Debye. Die r^* sind die im Text erwähnten Mindestabstände bezogen auf die angegebenen Atomtypen in Å.

Etwas problematisch bei der Langevin-Dipol-Methode ist die grobe Beschreibung der Struktur der Solvathülle durch das Gitter. Außerdem stellt sich die Frage wie groß das Gitter insgesamt sein muß.

Bemerkung zur möglichen Anwendung der Langevin-Dipol-Methode in MD i) wiederholte Konstruktion neuer Gitter und Iteration während einer Simulation ii) statt der Punkte eines kubischen Gitters könnte man dann auch z.B. die Schwerpunkte bzw. Referenzatome der Lösungsmittelmoleküle als 'dynamische' Gitterplätze ansehen. Die Implementation von (XI.26-28) würde analog zur Implementation des Algorithmus zur dynamisch induzierten Polarisation erfolgen (vgl. (IV.38-40)) - allerdings ohne Ankopplung an die Dynamik des Systems (d.h., die Bewegungsgleichungen bleiben unverändert). Die LDM hat anscheinend gegenüber der Scheraga-Methode Vorteile durch verminderte Parameterzahl und weniger komplizierter Berechnung.

Thermodynamische Integration mit der Kopplungsparameter-Methode - Dieses Verfahren ist im Detail in Abschnitt XI.b diskutiert. Abbildung XI.3 zeigt ein Beispiel für die Berechnung der Freien Enthalpie der Umwandlung eines Wassermoleküls in ein Methanolmolekül in wässriger Umgebung. Die gleiche Rechnung läßt sich leicht in der Gasphase durchführen. Analog zu dem in (XI.16) gezeigten Zyklus kann man so aus der Differenz der beiden berechneten Freien Umwandlungsenthalpien die entsprechende Differenz der Hydratationsenthalpien von Wasser in Wasser und Methanol in Wasser berechnen. Ähnlich kann man bei der Simulation der Solvation von Ionen vorgehen. Z.B. kann man ein Edelgasatom in einer Wasser-Simulationsschachtel in das gewünschte Ion umwandeln, wodurch man die Freie Solavationsenthalpie des Ions relativ zum Edelgas erhält (z.B. [18]; siehe auch [19]). Besondere Sorgfalt ist hier bezüglich des Abschneideradius der nichtbindenden Wechselwirkungen angezeigt. Dabei sind wiederum Kontinuumkorrekturen nützlich [18].

XI.d) Literatur

- [1] B. Widom *"Some topics in the theory of fluids"* *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 2808-2812.
- [2] W. H. Press; B. P. Flannery; S. A. Teukolsky; W. T. Vetterling *"Numerical Recipes"* Cambridge University Press: Cambridge, 1988
- [3] J. I. Siepmann; I. R. McDonald; D. Frenkel *"Finite-size corrections to the chemical potential"* *J. Phys. Cond. Mat.* **1992**, 4, 679-691.

- [4] "Computer Simulation in Chemical Physics" M. P. Allen; D. J. Tildesley, Ed.; NATO ASI Series C - Vol. 397 Kluwer: Dordrecht, 1993.
- [5] D. Frenkel "Free energy computation and first order phase transitions" In *Molecular Dynamics Simulation of Statistical Mechanical Systems*, G. Ciccotti und W. G. Hoover, Ed.; Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi" Course 97; North-Holland: Amsterdam, 1986, 151-188.
- [6] J. M. Haile "Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods" John Wiley & Sons: New York, 1992
- [7] K. S. Shing; S. T. Chung "Computer simulation methods for the calculation of solubility in supercritical extraction systems" *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1674-1681.
- [8] K. S. Shing; K. E. Gubbins "The chemical potential in dense fluids and fluid mixtures via computer simulation" *Mol. Phys.* **1982**, *46*, 1109-1128.
- [9] N. G. Parsonage "Computation of the chemical potential in high density fluids by a Monte Carlo method" *Mol. Phys.* **1996**, *89*, 1133-1144.
- [10] W. F. vanGunsteren; H. J. C. Berendsen "Thermodynamic cycle integration by computer simulation as a tool for obtaining free energy differences in molecular chemistry" *J. Comp.-Aided Mol. Design* **1987**, *1*, 171-176.
- [11] "Discover 2.9.5/94.0 USER GUIDE, Part 2" BIOSYM Technologies: San Diego, 1994
- [12] W. F. vanGunsteren; H. J. C. Berendsen "Moleküldynamik-Computersimulationen: Methodik, Anwendungen und Perspektiven in der Chemie" *Angewandte Chemie* **1990**, *102*, 1020-1055.
- [13] J. A. McCammon "Computer-aided molecular design" *Science* **1987**, *238*, 486-491.
- [14] D. L. Beveridge; F. M. DiCapua "Free energy via molecular simulation: A primer" In *Computer Simulation of Biomolecular Systems - Theoretical and Experimental Applications*, W. F. vanGunsteren und P. K. Weiner, Ed.; 1; ESCOM: Leiden, 1989, 1-26.
- [15] P. Kollman "Free energy calculations: Applications to chemical and biochemical phenomena" *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2395-2417.
- [16] P. M. King "Free energy via molecular simulation: A primer" In *Computer Simulation of Biomolecular Systems - Theoretical and Experimental Applications*, W. F. vanGunsteren, P. K. Weiner und A. J. Wilkinson, Ed.; 2; ESCOM: Leiden, 1993, 267-314.
- [17] W. F. v. Gunsteren; T. C. Beutler; F. Fraternali; P. M. King; A. E. Mark; P. E. Smith "Computation of free energy in practice: Choice of approximations and accuracy limiting factors" In *Computer Simulation of Biomolecular Systems - Theoretical and Experimental*

Applications, W. F. vanGunsteren, P. K. Weiner und A. J. Wilkinson, Ed.; 2; ESCOM: Leiden, 1993, 315-348.

- [18] T. P. Straatsma; J. C. Berendsen "Free energy of ionic hydration: Analysis of a thermodynamic integration technique to evaluate free energy differences by molecular dynamics" *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 5876-5886.
- [19] P. B. Balbuena; K. P. Johnston; P. J. Rossky "Molecular Dynamics simulation of electrolyte solutions in ambient and supercritical water. 1. Ion solvation" *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 2706-2715.
- [20] J. G. Kirkwood *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 351.
- [21] D. L. Beveridge; G. W. Schnuelle *J. Phys. Chem.* **1975**, 79, 2562.
- [22] M. Born *Z. Phys.* **1920**, 1, 45.
- [23] J. D. Bernal; F. D. Fowler *J. Chem. Phys.* **1933**, 1, 515.
- [24] L. Onsager *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 1486.
- [25] J. D. Jackson "Classical Electrodynamics" John Wiley & Sons: New York, 1962
- [26] Y. K. Kang; G. Némethy; H. Scheraga "Free energies of Hydration of solute molecules: 1. Improvement of the hydration shell model by exact computations of overlapping volumes" *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 4105-4109.
- [27] D. Eisenberg; A. D. McLachlan "Solvation energy in protein folding and binding" *Nature* **1986**, 319, 199-203.
- [28] W. Hasel; T. F. Hendrickson; W. C. Still "A rapid approximation to the solvent accessible surface area of atoms" *Tetrahedron Computer Methodology* **1988**, 1, 103-116.
- [29] W. C. Still; A. Tempczyk; R. C. Hawley; T. Hendrickson "Semianalytical treatment of solvation for molecular mechanics and dynamics" *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6127-6129.
- [30] Y. K. Kang; G. Némethy; H. Scheraga "Free energies of Hydration of solute molecules: 2. Application of the hydration shell model to nonionic organic molecules" *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 4109-4117.
- [31] S. Cabani; P. Gianni; V. Mollica; L. Lepori "Group contribution to the thermodynamic properties of non-ionic organic solutes in dilute aqueous solution" *J. Solution Chem.* **1981**, 10, 563-595.
- [32] T. Bast; R. Hentschke "Molecular dynamics simulations of rod-like micelles: 2,3,6,7,10,11-hexa-(1,4,7-trioxaocetyl)-triphenylene in water" *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12162-12171.

[33] Y. K. Kang; G. Némethy; H. Scheraga *"Free energies of Hydration of solute molecules: 3. Application of the hydration shell model to charged organic molecules"* *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4118-4120.

[34] P. W. Atkins *"Physikalische Chemie"* VCH: Weinheim, 1990

[35] A. Warshel; S. T. Russel *"Calculation of electrostatic interactions in biological systems and in solutions"* *Quart. Rev. Biophys.* **1984**, *17*, 283-422.

[36] A. Warshel *"Computer Modeling of Chemical Reactions in Enzymes and Solutions"* John Wiley & Sons: New York, 1991

XII. Molekulare Dynamik von Nichtgleichgewichtsprozessen

XII.a) Einleitung

In den bisherigen Kapiteln haben wir Systeme untersucht, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, wohingegen wir uns im folgenden Kapitel Systemen mehr oder weniger weit vom Gleichgewicht entfernt, also Nichtgleichgewichtssystemen, zuwenden wollen. Ziel von Simulationen im Nichtgleichgewichtszustand ist es eine Transportgröße zu berechnen, die wie im Experiment das Ergebnis einer Nichtgleichgewichtssituation ist. So ist z.B. die Diffusion einer Spezies eine Folge eines Gradienten im chemischen Potential, i.a. verursacht durch einen Konzentrationsgradienten. Wir werden hier im besonderen das hydrodynamische Verhalten von Flüssigkeiten untersuchen. Zunächst werden wir dazu in komprimierter Form einige wichtige Ideen einführen, die im Zusammenhang mit Nichtgleichgewichtssystemen immer wieder auftauchen, ohne jedoch die Theorien herleiten zu wollen, da dies den Rahmen dieses Buches sprengen würde. Es handelt sich zudem um Theorien, die in gängigen Lehrbüchern über Physikalische Chemie und Statistische Mechanik nachgelesen werden können [1-7]. Wir werden lernen wie auf der Basis der Fluktuation-Dissipationstheorie mit Hilfe der Green-Kubo- bzw. Einstein-Relationen aus der Trajektorie einer Gleichgewichts-Molekulardynamik (*equilibrium molecular dynamics* = EMD) Simulation die linearen hydrodynamischen Transportkoeffizienten berechnet werden können. Anschließend wenden wir uns ausgewählten Methoden der Nichtgleichgewichts-Molekulardynamik (*nonequilibrium molecular dynamics* = NEMD) zu. Allerdings werden wir nur drei Transportkoeffizienten im Detail betrachten, nämlich den Diffusionskoeffizienten von Reinstoffen und Mischungen, die Scherviskosität und zuletzt den Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten. Auf andere Transportgrößen wie Ionenleitfähigkeit und auf Reaktionsraten werden wir zum Schluß dieses Kapitels nur kurz eingehen. Im Rahmen dieses in NEMD-Techniken einführenden Textes ist es unmöglich jeden Transportkoeffizienten und jede Methode oder Theorie mit aufzunehmen. Wir wollen hier lediglich eine Basis schaffen für denjenigen, der sich zum ersten mal mit NEMD-Methoden beschäftigt. Unser Anliegen ist es, einige gängige Methoden für die wichtigsten Transportkoeffizienten und fundamentale Begriffe einführen zu wollen, die nötig sind, um auch weiterführenden Texten über Nichtgleichgewichts-Molekulardynamik folgen zu können. Abschließend soll über für und wider von EMD- und NEMD-Simulationen zur Bestimmung von Transportkoeffizienten diskutiert werden.

XII.b) Grundlagen zum Verständnis von Nichtgleichgewichts-zuständen

Die erste Frage, die uns beschäftigen soll ist die Frage nach dem prinzipiellen Unterschied zwischen einem Gleichgewichtszustand und einem Nichtgleichgewichtszustand. Wir wissen aus der phänomenologischen Thermodynamik, daß ein System im Gleichgewicht charakterisiert ist durch ein Minimum der Zustandsgröße χ bei konstanten α, β und n , d.h.

$$\begin{aligned}(\delta\chi)_{\alpha,\beta,n} &= 0 \\ (\delta^2\chi)_{\alpha,\beta,n} &\geq 0\end{aligned}\tag{XII.1}$$

wobei n die Stoffmenge ist, und die Zustandsgröße χ Stellvertreter für die in Tabelle (XII.1) angegebenen Funktionen ist.

χ	α	β
$U = (q)_V$	S	V
$A = U - TS$	T	V
$H = (q)_p = U + pV$	S	p
$G = H - TS$	T	p

Tabelle XII.1 Die Größen sind die Entropie S , die Temperatur T , das Volumen V , der Druck p , die Innere Energie U , die Freie Energie A , die Enthalpie H und die Freie Enthalpie G . Die Innere Energie ist definitionsgemäß die dem System zugeführte Wärme bei konstantem Volumen, $(q)_V$ und die Enthalpie die dem System zugeführte Wärme bei konstantem Druck, $(q)_p$.

Betrachten wir z.B. ein geschlossenes System, d.h. ein System mit konstanter Stoffmenge n , konstanter Temperatur T und konstantem Druck p . Das thermodynamische Gleichgewicht ist dann durch ein Minimum der Freien Enthalpie G charakterisiert, d.h. $(\delta G)_{T,p,n} = 0$ und $(\delta^2 G)_{T,p,n} \geq 0$. Die Clausiussche Ungleichung bringt uns dem Nichtgleichgewicht näher.

$$dS^{Sys} \geq \frac{dq^{Sys}}{T^{Sys}}\tag{XII.2}$$

Im Fall des Gleichgewichts gilt das Gleichheitszeichen und die Änderung der Entropie des Systems dS^{Sys} ist gleich der dem System zugeführten Wärme dq^{Sys} dividiert durch dessen Temperatur T^{Sys} . Vorgänge, die in solchen Gleichgewichtssystemen ablaufen, nennt man auch reversible oder quasi-stationäre Prozesse. Bei solchen Prozessen wird Entropie lediglich von einem Teil des Systems zu einem anderen Teil transportiert. Dem gegenüber stehen die irreversiblen Prozesse, die in Nichtgleichgewichtssituationen ablaufen. Für solche Systeme steht das Größerzeichen in Gleichung (XII.2), was bedeutet, daß Entropie produziert wird. Als Maß für die Abweichung aus dem Gleichgewicht (Maß für die Irreversibilität) dient nun diese erzeugte Entropie, die sogenannte Entropieproduktion $\dot{\sigma}$

$$\dot{\sigma} = \frac{d\Delta_e S}{dt} \quad (\text{XII.3})$$

Der Teil der Entropie, der bei dem Prozeß erzeugt wird ist $\Delta_e S$ ¹. Wir fragen uns was das System veranlaßt Entropie zu produzieren? Es sind die am System angreifenden phänomenologischen Kräfte X , welche die dazu korrespondierenden Flüsse J induzieren. Die Entropieproduktion kann man als Summe aus den Produkten der Kräfte und der dazu korrespondierenden Flüsse schreiben.

$$\dot{\sigma} = \sum_i J_i X_i \quad (\text{XII.4})$$

Der Fluß selbst ist die zeitliche Entwicklung einer physikalischen Meßgröße². Die Flüsse sind selbst wiederum Funktionen der Kräfte. Nehmen wir an, daß wir es nur mit linearen irreversiblen Prozessen³ zu tun haben, so können wir schreiben

¹ Gehen wir davon aus, daß unser abgeschlossenes System aus dem System und einem Bezugssystem (#) bestehe, dann ist die Clausiusche Ungleichung $\Delta S^{Sys} + \Delta S^\# \geq 0$. Das System wird, wenn es nicht im Gleichgewicht mit dem Bezugssystem ist, Entropie in das oder aus dem Bezugssystem transportieren, d.h. $\Delta_t S = -\Delta S^\#$, und auch selbst Entropie produzieren. Die Änderung der Entropie im System ist also die Summe aus erzeugter und transportierter Entropie $\Delta S^{Sys} = \Delta_e S + \Delta_t S$.

² Nehmen wir als Beispiel die Diffusion, der Fluß ist ein Stofftransport, d.h. $J_n = \dot{n}$. Die dazu gehörige Kraft ist der Gradient im chemischen Potential $X_n = -\frac{1}{T} \nabla \mu$.

³ Wir verstehen darunter, daß die Antwort des Systems, d.h. der Fluß J , auf die auf das System wirkende Kraft X linear ist, d.h. $J = LX$. Von nichtlinearen irreversiblen Prozessen spricht man, wenn noch höhere Terme in X berücksichtigt werden müssen. Nichtlineare Prozesse sind z.B. katalysierte chemische Reaktionen.

Die bisherigen Diskussionen über Gleichgewicht und Nichtgleichgewicht basierten auf phänomenologischen Betrachtungen. Im folgenden wollen wir sehen was uns die statistische Mechanik über diese zwei Zustände lehrt. Wir haben in Kapitel II den Begriff des Phasenraums kennengelernt. Ein Zustand eines N -Teilchen Systems ist also durch einen Punkt in diesem Phasenraum charakterisiert. Dieser Punkt wiederum ist durch einen Satz von $3N$ Koordinaten $\{q\}$ und den zu diesen konjugierten $3N$ Impulsen $\{p\}$ eindeutig definiert. Eine Anzahl von unabhängigen Systemen, jedes repräsentiert durch einen Punkt im Phasenraum, nennen wir Ensemble. Ein Ensemble kann man sich also als eine Wolke aus Punkten im Phasenraum vorstellen. Mathematisch wird diese Wolke durch eine Dichtefunktion $f(\{q\},\{p\};t)$ beschrieben, welche die jeweilige Dichte von Punkten im Phasenraum angibt. Die unabhängige Bewegung der Punkte im Phasenraum wird durch die verwendeten Bewegungsgleichungen beschrieben, d.h. auch die Phasenraumdichte wird sich mit der Zeit entwickeln. Diese zeitliche Entwicklung wird mit Hilfe der Liouville Gleichung beschrieben

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\vec{q}\vec{p}} + \sum_{i=1}^N \left[\dot{q}_i \cdot \frac{\partial f}{\partial q_i} + \dot{p}_i \cdot \frac{\partial f}{\partial p_i} \right] = -f \sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial}{\partial q_i} \cdot \dot{q}_i + \frac{\partial}{\partial p_i} \cdot \dot{p}_i \right] \quad (\text{XII.6})$$

Darin bedeuten df/dt die totale Zeitableitung der Phasenraumdichte, d.h. wir setzen uns auf einen beliebigen Punkt im Phasenraum und verfolgen seine Trajektorie. Wir wollen also wissen wie sich die Dichte in der Umgebung eines bestimmten Punktes herum mit der Zeit ändert. Dagegen fragen wir bei der partiellen Ableitung $(\partial f / \partial t)_{\vec{q}\vec{p}}$ nach der zeitlichen Veränderung der Dichte an einem speziellen, d.h. an einem fixen Punkt des Phasenraums. Führen wir noch folgende Notation ein, $\vec{\Gamma} = (\vec{q}, \vec{p}) = (q_1, q_2, \dots, q_{3N}, p_1, p_2, \dots, p_{3N})$, dann können wir die Liouville Gleichung in einer etwas kompakteren Form schreiben.

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\vec{\Gamma}} + \vec{\Gamma} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{\Gamma}} = -f \frac{\partial}{\partial \vec{\Gamma}} \cdot \dot{\vec{\Gamma}} \quad (\text{XII.7})$$

Diese Gleichung ist allgemein gültig, unabhängig von einem Hamiltonian. Der Term $(\partial / \partial \vec{\Gamma}) \cdot \dot{\vec{\Gamma}}$ wird oft als Kompressionfaktor bezeichnet. Man kann nun zeigen, daß dieser

verschwindet, wenn wir in der Lage sind die verwendeten Bewegungsgleichungen aus einem Hamiltonian herzuleiten ⁷, d.h.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\bar{\Gamma}} = -\dot{\bar{\Gamma}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \bar{\Gamma}} \quad (\text{XII.8})$$

In diesem Zusammenhang spricht man von der adiabatischen Inkompressibilität des Phasenraums A/Γ , d.h die Wolke aus Punkten im Phasenraum, wobei jeder Punkt für ein von den anderen unabhängiges System steht, verhält sich wie eine inkompressible Flüssigkeit. In diesem Fall verschwindet also die Ableitung df/dt . Mit anderen Worten, die Phasenraum-dichte in der Umgebung eines Punktes ist in diesem Fall konstant. Wenn sich die Dichte in der Umgebung eines jeden Punktes nicht ändert bedeutet dies aber auch, daß sich zwar die Gestalt, nicht aber das Volumen der Wolke ändern kann. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Ableitbarkeit der Bewegungsgleichungen aus einem Hamiltonian eine hinreichende aber nicht notwendige Bedingung für die adiabatische Inkompressibilität des Phasenraums ist. Von adiabatisch spricht man, weil man davon ausgeht, daß kein Thermostat in die Bewegungsgleichungen integriert wurde. Wichtig ist diese Inkompressibilität, wie wir später noch sehen werden, für die Anwendbarkeit der linearen Response Theorie für den Fall, daß man mit Bewegungsgleichungen arbeitet, die nicht aus einem Hamiltonian hergeleitet werden können. Für ein Ensemble im Gleichgewicht mit der Gleichgewichtsverteilungsfunktion f_0 gilt weiterhin

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} = -\dot{\bar{\Gamma}} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \bar{\Gamma}} = 0 \quad (\text{XII.9})$$

Im Falle eines Gleichgewichts ändert sich die Dichte des Phasenraums bezüglich eines festen Punktes nicht. Dagegen ist die Dichte f_N im Falle eines Nichtgleichgewichtszustandes an einem fixen Punkt im Phasenraum nicht konstant. Das System wird, für den Fall fehlender externer Kräfte, ins Gleichgewicht relaxieren, d.h auch die Phasenraum-dichte wird den Gleichgewichtswert anstreben. Wollen wir also Mittelwerte in einem Nichtgleichgewichtsensemble berechnen dann benötigen wir eine Nichtgleichgewichtsverteilungsfunktion.

⁷ $(\partial f / \partial \bar{\Gamma}) \cdot \dot{\bar{\Gamma}} = \sum_{i=1}^N [(\partial f / \partial \bar{q}_i) \dot{\bar{q}}_i + (\partial f / \partial \bar{p}_i) \dot{\bar{p}}_i] = \sum_{i=1}^{3N} [(\partial f / \partial q_i) \dot{q}_i + (\partial f / \partial p_i) \dot{p}_i]$. Mit den Hamilton-Bewegungsgleichungen $(\partial H / \partial p_i) = \dot{q}_i$ und $(\partial H / \partial q_i) = -\dot{p}_i$ folgt dann,
 $(\partial f / \partial \bar{\Gamma}) \cdot \dot{\bar{\Gamma}} = \sum_{i=1}^{3N} [(\partial f / \partial H)(\partial H / \partial q_i)(\partial H / \partial p_i) - (\partial f / \partial H)(\partial H / \partial p_i)(\partial H / \partial q_i)] = 0$.

Betrachten wir nun einige weitergehende Theorien, die auf den eben angestellten Überlegungen basieren. In Kapitel X haben wir gesehen, wie wir den Diffusionskoeffizienten aus der Trajektorie einer Molekulardynamiksimulation im Gleichgewicht (EMD) bestimmen können. Wir wissen jedoch, daß die Diffusion die Folge eines Nichtgleichgewichtes ist und dazu dient den Gradienten im chemischen Potential abzubauen, um ins Gleichgewicht zu relaxieren. Was ist also die theoretische Grundlage für die Möglichkeit Transportkoeffizienten aus EMD-Simulationen zu ermitteln? Die Theorie, die uns dies ermöglicht ist die Fluktuations-Dissipations Theorie. Nehmen wir nun ein System an, das durch eine äußere Kraft F_e gestört wird. Zum Zeitpunkt $t = 0$ soll diese Störung wieder ausgeschaltet werden. Die Frage, die sich stellt ist wie eine bestimmte dynamische Variable $A(t)$ aus ihrem NE-Mittel (Nichtgleichgewichts-Mittel) $A^*(t)$ ins Gleichgewicht relaxiert, wobei $\langle A \rangle$ der Mittelwert der Variable $A(t)$ im Gleichgewicht sein soll. Die Frage ist nur schwer zu beantworten, wenn wir darauf beharren, daß unser System beliebig weit vom Gleichgewicht entfernt sein soll⁸. Einfacher wird die Situation, wenn wir davon ausgehen, daß unser System nahe am Gleichgewicht ist, d.h. das gestörte System wird linear auf die dem System auferlegten Störung reagieren (Theorie der linearen Antwort; *engl.*: linear response theory). Mittels Hamiltonfunktion des ungestörten Systems H_o und der Störung $\Delta H = -F_e A$, wobei F_e das äußere Feld ist das an die dynamische Variable A koppelt und die Störung klein sein soll gegenüber H_o , kann der NE-Ensemble Mittelwert berechnet werden.

$$A^*(t) = \frac{\int d\bar{\Gamma} e^{-\beta(H_o + \Delta H)} A(t)}{\int d\bar{\Gamma} e^{-\beta(H_o + \Delta H)}} \quad (\text{XII.10})$$

mit $\beta = 1/k_B T$. Durch Integration und weitere Umformungen bekommt man schließlich das Fluktuations-Dissipations Theorem

$$\Delta A^*(t) = A^*(t) - \langle A \rangle = \beta F_e \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle \quad (\text{XII.11})$$

Die linke Seite der letzten Gleichung beschreibt die Relaxation zurück ins Gleichgewicht, wohingegen auf der rechten Seite eine Korrelationsfunktion von spontanen Fluktuationen im Gleichgewicht steht, wobei $\delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle$ ist. Zusammenfassend können wir sagen, daß Systeme nahe am Gleichgewicht mit Hilfe der gleichen Gesetzmäßigkeiten beschrieben

⁸ Für einen Überblick über nichtlineare Response Theorie siehe [5].

werden können wie spontane Fluktuationen in Gleichgewichtssystemen. Außerdem können wir nicht unterscheiden ob es sich um eine spontane Fluktuation oder um eine Abweichung aus dem Gleichgewicht handelt.

Wir haben damit eine Grundlage erarbeitet, die es uns ermöglicht Größen aus Gleichgewichtssimulationen zu berechnen, die eigentlich die Folge eines Nichtgleichgewichtszustandes sind, also die von uns gesuchten Navier-Stokes Transportkoeffizienten. Die Green-Kubo Gleichungen liefern uns den Zusammenhang zwischen den linearen Transportkoeffizienten und dem Integral über Autokorrelationsfunktionen. Sie lauten in der verallgemeinerten Form

$$\gamma = \int_0^{\infty} dt \langle \dot{A}(t) \dot{A}(0) \rangle \tag{XII.12}$$

wobei γ und \dot{A} für die in Tabelle XII.2 angegebenen jeweiligen Transportkoeffizienten bzw. Strom stehen. In der Praxis werden oft die entsprechenden Einstein Relationen [9] verwendet, um die Transportkoeffizienten aus der Trajektorie einer EMD-Simulation zu ermitteln.

$$\gamma = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (A(t) - A(0))^2 \rangle}{2t} \tag{XII.13}$$

γ	$A(t)$	$\dot{A}(t)$
D	$x_i(t)$	$v_{ix}(t) = \frac{d}{dt} x_i(t)$
$\eta \frac{k_B T}{V}$	$m \sum_{i=1}^N v_{ix}(t) y_i(t)$	$P_{xy} = m \sum_{i=1}^N v_{ix}(t) v_{iy}(t) + \sum_{i < j}^N y_{ij}(t) F_{ijx}(t)$
$\lambda \frac{k_B T^2}{V}$	$m \sum_{i=1}^N v_{ix}(t) y_i(t)$	$J_z(t) = \frac{d}{dt} \left\{ \sum_{i=1}^N z_i(t) \left[\frac{1}{2} m v_i^2(t) + \sum_{i < j}^N U(r_{ij}) \right] \right\}$
$\sigma \frac{k_B T}{V}$	$\sum_{i=1}^N q_i x_i(t)$	$J_x^q(t) = \frac{d}{dt} \left[\sum_i^N q_i x_i(t) \right]$

Tabelle XII.2 Wichtige Transportkoeffizienten, die mittels der Green-Kubo Gleichung (XII.8) oder der Einstein-Relation (XII.9) berechnet werden können. D ist der Selbstdiffusionskoeffizient, $x_i(t), y_i(t)$ und $z_i(t)$ sind die Komponenten der kartesischen Koordinaten des Teilchens i . Die Scherviskosität η berechnet sich aus den Nebendiagonalelementen P_{xy} des Drucktensors, wobei $v_i(t)$ die Geschwindigkeit von Teilchen i ist und $v_{ix}(t)$ und $v_{iy}(t)$ dessen x - und y -Komponenten sind. Die Wärmeleitfähigkeit λ ermittelt man aus dem Wärmestrom in z.B. z -Richtung $J_z(t)$. $U(r_{ij})$ ist die potentielle

Energie als Funktion des interatomaren Abstandes r_{ij} . Zuletzt haben wir noch die elektrische Leitfähigkeit σ , die sich aus dem elektrischen Strom $J_x^q(t)$ berechnet der Teilchen i mit den Ladungen q_i ergibt, in unsere Tabelle mit aufgenommen.

Bis jetzt haben wir uns mit den Begriffen Gleichgewicht und Nichtgleichgewicht auseinander gesetzt und haben gesehen wie wir aus spontanen Fluktuationen im Gleichgewicht lineare Transportgrößen berechnen können. Dies ist jedoch nur eine Möglichkeit Transportkoeffizienten zu ermitteln. Wir wenden uns nun den NEMD-Methoden zu, also Methoden bei denen das System aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Eine Vielzahl von Techniken wurden eingeführt, um Nichtgleichgewichtssituationen zu simulieren. Wir wollen uns den am häufigsten eingesetzten Methoden zuwenden. Zum einen kann man das System so konstruieren, daß die Randbedingungen die Störung vorgeben, d.h. die Störung wird auf bestimmte Regionen beschränkt. Dies führt allerdings zu unerwünschten Randeffekten, die nur dadurch vermindert werden können indem man die Systemgröße entsprechend groß wählt, was allerdings mit einem höheren Rechenaufwand verbunden ist. Mit anderen Worten, wir konstruieren uns ein inhomogenes System, was Probleme mit sich bringt will man auf bestimmte Bulkeigenschaften eingehen. In diesem Zusammenhang spricht man auch oft auch von natürlichen NEMD-Methoden. Weiterhin kann man auch ein äußeres Feld in Form einer Kraft in die Bewegungsgleichungen einbringen, wobei die neuen Bewegungsgleichungen idealerweise aus dem Hamiltonian ⁹ ableitbar sein sollten. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, daß man homogene Systeme bekommt. Ein Nachteil kann sein, daß das so konstruierte System u.U. unphysikalisch ¹⁰ ist, nichts desto trotz aber die richtigen hydrodynamischen Resultate liefert. Wir sprechen hier, wegen des fehlenden Bezuges zur physikalischen Realität von synthetischen Algorithmen. Eine andere Möglichkeit Transportkoeffizienten zu ermitteln wurde von Berendsen entwickelt. Hierbei wird das System an ein Bad gekoppelt, genau wie wir das bei dem Berendsen-Thermostaten schon kennengelernt haben. In den nächsten Abschnitten werden wir die zwei letzten Techniken genauer kennenlernen. Ein Beispiel für den Aufbau eines Gradienten kann z.B. in der Literatur [10] nachgelesen werden. Dort wird ein Konzentrationsgradient innerhalb eines Zeolithen aufgebaut, um die Diffusion von Gastmolekülen in den Hohlräumen des Zeolithen zu untersuchen. Bevor wir uns der Diffusion zu-

⁹ Dies gewährleistet, daß in dem Ensemble eine saubere statistische Mechanik betrieben werden kann. Allerdings gibt es viele Methoden, die diese Bedingung nicht erfüllen.

¹⁰ Nachteilig kann das sein, will man die für einen Transportprozeß charakteristischen strukturellen Informationen aus solch einer Simulation gewinnen.

wenden wollen wir noch einige, teilweise schon erwähnte Charakteristika zusammenfassen, die von den jeweiligen NEMD-Algorithmen idealerweise erfüllt sein sollten. Die Methoden sollten homogen sein, d.h. in dem System sollten keine künstlichen Wände existieren, die zu Effekten führen, die nicht das Bulk-Verhalten der Spezies widerspiegeln. Weiterhin sollte die Methode kompatibel mit den verwendeten Randbedingungen sein. Wie oben schon gesagt sollten die Bewegungsgleichungen idealerweise aus einem geeigneten Hamiltonian ableitbar sein, eine Eigenschaft, die nicht immer erfüllt ist. Zuletzt sei noch angemerkt, daß alle NEMD-Methoden thermalisiert werden müssen, da an dem System eine äußere Kraft anliegt, die zu einer ständigen Erwärmung führen würde, wir folglich ohne Thermalisierung nie einen stationären Zustand erreichen könnten. Wir werden der Übersichtlichkeit halber die Thermostaten nicht in die modifizierten Bewegungsgleichungen mit aufnehmen.

XII.c) Diffusion

XII.c.i) Grundlagen zur Diffusion

Zunächst einmal wollen wir uns überlegen welche Größe für die Diffusion einer Spezies verantwortlich ist. Aus der elementaren Thermodynamik wissen wir, daß die Diffusion durch Konzentrationsunterschiede verursacht wird. Das erste Ficksche Gesetz stellt einen Zusammenhang zwischen der Stoffmengenflußdichte ¹¹ J_I der Spezies I und dem Konzentrationsgradienten ∇c_I her

$$J_I = -D\nabla c_I \quad (\text{XII.14})$$

Die Proportionalitätskonstante ist der Diffusionskoeffizient D . Im allgemeinen ist D ein 3x3 Tensor \mathbf{D} , da die Diffusion der Atome oder Moleküle der Spezies nicht in jedem Zeitschritt kollinear mit dem Gradienten sein muß. Außerdem können die Bewegungen der Teilchen in einem System aus unterschiedlichen Teilchentypen gekoppelt sein. In einem isotropen verdünnten Medium allerdings verschwinden die Nebendiagonalelemente im Mittel, so daß wir D als Skalar betrachten können. Die eigentliche Triebkraft ist aber nicht der Konzentrationsgradient, sondern ein Gradient im chemischen Potential μ . Die mittlere Geschwindigkeit \bar{v}_I einer Spezies I ist

¹¹ Die Flußdichte ist die Menge der transportierten Größe dividiert durch die Zeit und pro Flächeneinheit. Die in Kapitel XII.b eingeführten Flüsse müssen also noch durch die Fläche dividiert werden.

$$\langle \bar{v}_I \rangle = -\frac{D}{RT} \nabla \mu_I \quad (\text{XII.15})$$

wobei R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur ist. Setzen wir nun noch die Definition für das chemische Potential ein so bekommen wir

$$\langle \bar{v}_I \rangle = -\frac{D}{RT} \left[V_I \nabla p - S_I \nabla T + \vec{F}_{e,I} + RT \nabla (\ln a_I) \right] \quad (\text{XII.16})$$

Dabei ist p der Druck, S_I die Entropie der Spezies I , $\vec{F}_{e,I}$ ein externes Feld, das auf Spezies I wirkt und a_I die Aktivität, die in verdünnten Lösungen durch die Konzentration ersetzt werden kann. Die letzte Gleichung vereinfacht sich zum ersten Fickschen Gesetz (XII.14), wenn wir davon ausgehen, daß weder ein Druckgradient, noch ein Temperaturgradient existiert und auch kein äußeres Feld anliegt. Die letzte Gleichung sagt uns wie wir in unserer NEMD-Simulation einen Gradient im chemischen Potential aufbauen können, um den Diffusionskoeffizienten ermitteln zu können. Wir können also klassisch vorgehen und z.B. einen echten Konzentrationsgradienten aufbauen oder aber eine fiktive äußere Kraft auf unsere Teilchen wirken lassen, eine Kraft, die nichts mit dem realen System zu tun haben, es uns aber ermöglichen unsere Simulation für unseren Zweck maßzuschneidern. Dies ist ein Beispiel für einen synthetischen Algorithmus, da die äußere Kraft mit der physikalischen Realität nichts gemeinsam hat.

In der Literatur findet man eine Vielzahl von NEMD-Algorithmen, um die Diffusion ganz unterschiedlicher Systeme zu analysieren. Maginn et al. [11] haben z.B. mit Hilfe von sowohl EMD als auch NEMD-Techniken die Diffusion von Methan in Silicalit, einem Zeolithen, untersucht. Müller-Plathe [12] hat die Bewegung kleiner anorganischer und organischer Moleküle in amorphen Polymeren simuliert. Weiterhin existieren zahlreiche Veröffentlichungen, deren Inhalt die Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten von Reinsubstanzen [13] und des (mutual) Diffusionskoeffizienten von Mixturen [14] ist.

Wir wollen uns hier zwei Techniken genauer ansehen. Zunächst kommen wir auf einen synthetischen Algorithmus zu sprechen, bei dem also durch Einführung einer fiktiven Kraft die Bewegungsgleichungen modifiziert werden [5]. Anschließend stellen wir einen Algorithmus vor, der von Berendsen [15] entwickelt wurde. In Anlehnung an den schon diskutierten Berendsen Thermostaten wird bei dieser Methode das System an ein Bad gekoppelt.

XII.c.ii) Modifizierte Bewegungsgleichungen

Den ersten Algorithmus den wir vorstellen wollen ist ein rein synthetischer. Nehmen wir an, daß unser System aus einer Spezies von N Teilchen bestehe. Wir konstruieren uns dann einen Nichtgleichgewichts-Hamiltonian H^{NE} , der sich aus dem des ungestörten Systems H_o und dem Störhamiltonian ΔH zusammensetzt

$$H^{NE} = H_o + \Delta H \quad (\text{XII.17})$$

wobei

$$\Delta H = -\sum_i^N c_i x_i F_e(t) \quad (\text{XII.18})$$

sein soll. Dabei ist $F_e(t)$ die auf die x-Koordinate von Partikel i wirkende Kraft. Der Koeffizient $c_i = (-1)^i$ heißt Farbladung¹². Er bewirkt, daß die äußere Kraft die eine Hälfte der Teilchen in positive x-Richtung die andere Hälfte in negative x-Richtung beschleunigt. Dabei bleibt der Gesamtimpuls des Systems erhalten. Die durch die anliegende Kraft induzierte Antwort des Systems ist die Farbstromdichte J_x

$$J_x = \frac{1}{V} \sum_i^N c_i \dot{x}_i \quad (\text{XII.19})$$

\dot{x}_i ist die Geschwindigkeit des Teilchens i in x-Richtung, V das Volumen. Die Bewegungsgleichungen können wie folgt formuliert werden

$$\begin{aligned} \dot{\vec{q}}_i &= \frac{\vec{p}_i}{m_i} \\ \dot{\vec{p}}_i &= \vec{F}_i + \hat{i} c_i F_e(t) \end{aligned} \quad (\text{XII.20})$$

¹² Die Bezeichnung Farbladung hat historische Ursachen. Die erste Simulation zur Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten wurde von Erpenbeck und Wood durchgeführt [16]. Sie haben Farbladungen auf ein ansonsten isotropes System so verteilt, daß ein Farb-Gradient aufgebaut wurde, wobei sich die unterschiedlich markierten Teilchen physikalisch nicht unterscheiden. Anschließend wurde eine gewöhnliche EMD-Simulation gestartet. Der Diffusionskoeffizient wird dann aus dem Verhältnis von Farbstrom zu Farbgradient bestimmt.

Der Einfachheit halber haben wir den Thermostat, der aber aus den schon genannten Gründen nötig ist, weggelassen. \hat{i} ist der Einheitsvektor in x-Richtung. Die Bewegungsgleichungen sind aus einem Hamiltonian ableitbar, was automatisch dazu führt, daß wir die Theorie der linearen Antwort anwenden können. Die Theorie der linearen Antwort selbst eröffnet uns eine Möglichkeit wie der Selbstdiffusionskoeffizient D ermittelt werden kann.

$$D = \frac{k_B T}{\rho} \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{F_e \rightarrow 0} \frac{\langle J_x(t) \rangle_{NE}}{F_e(t)} \quad (\text{XII.21})^{13}$$

wobei ρ die Dichte ist. $\langle J_x(t) \rangle_{NE}$ ist das Nichtgleichgewichts-Mittel der Farbstromdichte im stationären Zustand ($t \rightarrow \infty$). Praktisch geht man so vor, daß der Diffusionskoeffizient für verschieden starke Störungen bestimmt und anschließend die Ergebnisse auf verschwindende externen Felder ($F_e(t) \rightarrow 0$) extrapoliert werden.

Obleich es möglich ist mit Hilfe des eben eingeführten Algorithmuses den Selbstdiffusionskoeffizienten aus NEMD-Simulationen zu ermitteln, spielt diese Technik eine eher untergeordnete Rolle, da der Transportkoeffizient mit hoher Genauigkeit aus weniger aufwendigen EMD-Simulationen errechnet werden kann. Dennoch ist der Algorithmus aus zweierlei Hinsicht von Nutzen. Erstens handelt es sich um eine sehr einfache NEMD-Technik an der wir die allgemeine Vorgehensweise zur Modifikation der Bewegungsgleichungen recht anschaulich verdeutlichen können und zum zweiten bildet er die Grundlage für die Ableitung eines analogen Algorithmuses, mit dessen Hilfe der Diffusionskoeffizient von Mixturen berechnet werden kann [17].

XII.c.iii) Schwache Kopplung an eine Geschwindigkeitsdifferenz

Eine andere Methode zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten geht auf Berendsen [15] zurück. Ähnlich wie wir bei der Verwendung des Berendsen Thermostaten aus Kapitel III, der das System an ein Wärmebad koppeln, um unser System auf einer vorgegebenen Temperatur zu halten, können wir das System an eine Geschwindigkeitsdifferenz koppeln, um den Diffusionskoeffizienten zu ermitteln. Mittels EMD-Simulationen können wir, z.B.

¹³ Man kann zeigen [5], daß eine Transportgröße λ allgemein über die lineare Beziehung berechnet werden kann: $\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{F_e \rightarrow 0} \langle B(t) \rangle / F_e$, wobei $\langle B(t) \rangle$ das Nichtgleichgewichtsmittel der dynamischen Größe $B(t)$ ist.

aus der mittleren quadratischen Verschiebung, den Selbstdiffusionskoeffizienten gewinnen. Es handelt sich hierbei um die Diffusion eines markierten Teilchens in verdünnter Lösung, das im Mittel die gleichen Wechselwirkungen erfährt wie die anderen Teilchen, wohingegen der Teilchenfluß in nicht verdünnten Lösungen durch hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen den Teilchen beeinflusst wird. Man spricht in diesem Zusammenhang von dem *mutual* (sich gegenseitig beeinflussend) Diffusionskoeffizient. Im Fall des stationären Zustandes ist die thermodynamische Kraft auf ein Mol einer Spezies i \bar{F}_i^{th} gleich der an der Spezies angreifenden Reibungskraft \bar{F}_i^R

$$\bar{F}_i^{th} = \bar{F}_i^R \quad (\text{XII.22})$$

wobei

$$\bar{F}_i^{th} = -\nabla\mu_i \quad (\text{XII.23})$$

und

$$\bar{F}_i^R = \sum_{i \neq j} \zeta_{ij} x_j (\bar{u}_i - \bar{u}_j) \quad (\text{XII.24})$$

dabei ist μ_i das chemische Potential der Komponente i , x_j der Molenbruch der Komponente j , ζ_{ij} der Reibungskoeffizient und \bar{u}_i / \bar{u}_j sind die mittleren Geschwindigkeiten der Komponenten i bzw. j . Mit Hilfe des Maxwell-Stefan Formalismus kann die Diffusion in Mehrkomponentensystemen durch folgende Gleichung beschrieben werden

$$-\nabla\left(\frac{\mu_i}{RT}\right) = \sum_{i \neq j} x_j (\bar{u}_i - \bar{u}_j) / D_{ij} \quad (\text{XII.25})$$

D_{ij} ist die Komponente des Diffusionstensors und hängt über $D_{ij} = RT / \zeta_{ij}$ mit den Reibungskoeffizienten zusammen.

Wie können wir Gleichung (XII.25) nutzen, um aus einer Molekulardynamik-Simulation den Diffusionskoeffizienten für Mischungen zu ermitteln? Gehen wir von dem einfachsten Fall eines Mehrkomponentensystems aus, einer binären Mischung, d.h. $x = x_1$ und $x_2 = 1 - x$. Zu jedem Zeitschritt Δt werden die Geschwindigkeiten der Spezies 1 um $a_1 \Delta t$ erhöht, analog die der Spezies 2 um $a_2 \Delta t$, wobei a die Beschleunigung ist. Bedingung ist

allerdings, daß die Gesamtkraft verschwinden muß, der Massenschwerpunkt also weiterhin ruhen soll, d.h.

$$M_1 x a_1 + M_2 (1 - x) a_2 = 0 \quad (\text{XII.26})$$

M ist die molare Masse. Weiterhin sind im Fließgleichgewicht die thermodynamischen Kräfte gleich den Reibungskräften (Gleichung (XII.22)), d.h.

$$\begin{aligned} M_1 a_1 &= \zeta (1 - x) (\bar{u}_1 - \bar{u}_2) \\ M_2 a_2 &= -\zeta x (\bar{u}_1 - \bar{u}_2) \end{aligned} \quad (\text{XII.27})$$

mit $\zeta_{12} = \zeta_{21} = \zeta$. Hat unser System also den stationären Zustand erreicht müssen wir nur noch die Differenz der mittleren Geschwindigkeiten messen, um aus Gleichung (XII.27) den Reibungskoeffizienten und damit auch den Diffusionskoeffizienten zu bekommen.

Die Methode ist geeignet für jegliche binäre Mixturen, gleichgültig wie unterschiedlich beide Spezies sein mögen. Die Methode ist homogen, d.h. es baut sich kein Konzentrationsgradient auf. Um die Störung des Systems klein zu halten muß die äußere Beschleunigung klein gewählt werden.

XII.d) Scherfluß

XII.d.i) Grundlagen zum Scherfluß

Die Viskosität η oder innere Reibung eines Molekülsystems ist eine Eigenschaft mobiler Phasen, d.h. von Flüssigkeiten und Gasen. Sie ist eine wichtige Größe zur Charakterisierung biologischer und synthetischer Polymere. In diesem Abschnitt werden wir lernen wie wir aus NEMD-Simulationen die Scherviskosität berechnen können. Wir werden uns dabei auf den Couette-Fluß¹⁴ beschränken (siehe Abb. XII.1).

¹⁴ Gemessen werden Viskositäten oft im Rotationsviskosimeter des Couette-Typs, da sich der Fall der laminaren Scherströmung hier besonders gut realisieren läßt. Die zu untersuchende Probe befindet sich dabei zwischen einem rotierendem und einem koaxial feststehendem Zylinder.

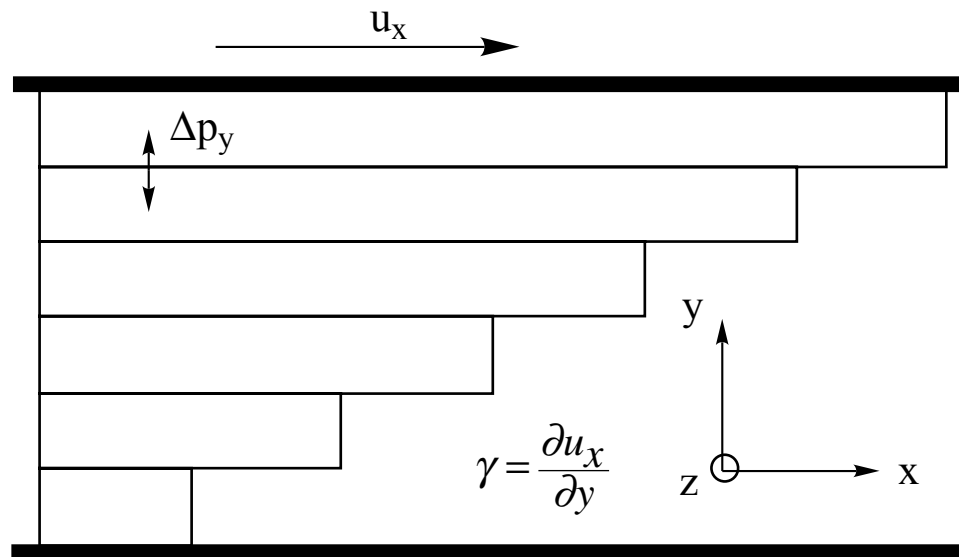


Abbildung XII.1 Stellen wir uns eine Flüssigkeit zwischen zwei Platten vor. Nehmen wir an, daß die obere Platte in x-Richtung beschleunigt wird so werden wir feststellen, daß eine dünne Schicht der Flüssigkeit, die direkt an der Glasplatte anliegt, sich mit der gleichen Geschwindigkeit in x-Richtung bewegen wird wie die Glasplatte selbst. Die nächste Flüssigkeitsschicht wird sich schon mit einer geringeren Geschwindigkeit in x-Richtung bewegen usw.. Die Länge der Schichten steht für die von der Lamelle zurückgelegte Wegstrecke. Damit sich die weiter von der oberen Glasplatte entfernten Schichten überhaupt in x-Richtung bewegen muß zwischen den Schichten ein Impuls Δp_y übertragen werden. Dieses Modell der laminaren Strömung ist allerdings nur gut, wenn die Reynoldszahl ¹⁵ klein ist. Oberhalb der kritischen Reynoldszahl geht die Strömung von einer laminaren in eine turbulente über (Wirbelbildung). Die Scherrate γ gibt an, wie sich die Geschwindigkeit in x-Richtung mit der y-Koordinate ändert.

Beginnen werden wir mit der Beschreibung von modifizierten periodischen Randbedingungen, den sogenannten *Boundary driven Algorithm* (BD-Algorithmus), der auf Lees und Edwards [18,19,5,20] zurückzuführen ist. Diese Randbedingungen genügen, um einen Algorithmus für den planaren Couette Fluß zu definieren. Allerdings ist diese Technik aus der Sicht des Theoretikers ungenügend, da es kein externes Feld gibt das in den Bewegungsgleichungen auftaucht, womit auch keine Verbindung zur Theorie der linearen Antwort möglich ist. Im nächsten Schritt werden wir darum die Bewegungsgleichungen modifizieren und damit den SLLOD-Algorithmus [21,19,5,20] kennenlernen. Beide Algorithmen, der BDA und der

¹⁵ Die Reynoldszahl beschreibt das hydrodynamische Verhalten von Körpern. Sie ist $Re = \rho l v / \eta$, wobei ρ die Dichte ist, l die Abmessung des Widerstandskörpers, v dessen Strömungsgeschwindigkeit und η die Viskosität.

SLLOD, sind exakt auch wenn sich das System weit vom Gleichgewicht entfernt befindet. Zuletzt werden wir wieder auf eine Methode zu sprechen kommen, die auf Berendsen [15] zurückgeht. Hierbei wird das System an eine Scherrate gekoppelt.

Der wohl am häufigsten eingesetzte Algorithmus zur Ermittlung der Viskosität ist der SLLOD-Algorithmus oft in Kombination mit den modifizierten Randbedingungen (BDA) [22,23]. Aus diesem Grund sollen hier diese beiden etwas eingehender untersucht werden.

XII.d.ii) Modifizierte Randbedingungen nach Lees und Edwards

Durch veränderte periodischen Randbedingungen ist es möglich eine Scherrate einzuführen. Diese Technik geht auf Lees und Edwards zurück und ist in Abbildung XII.2 skizziert.

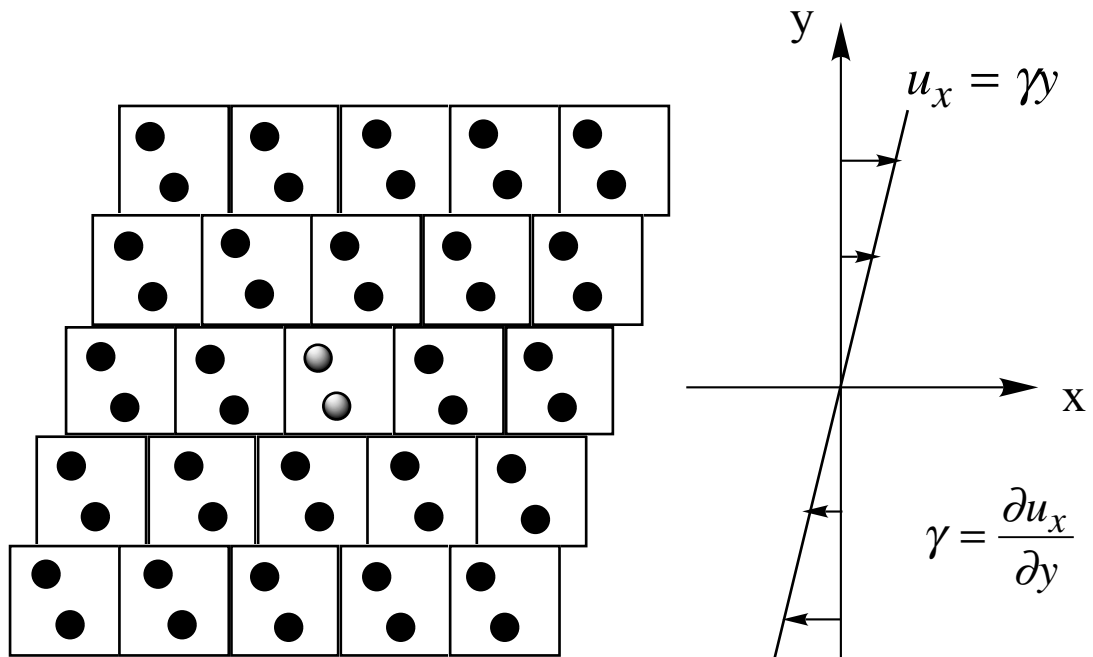


Abb. XII.2 Skizze zur Veranschaulichung des BD-Algorithmus. Die Simulationsbox enthält zwei grau markierte Teilchen, die Bildteilchen sind schwarz dargestellt. In x- und z-Richtung werden orthogonale periodische Randbedingungen angewendet, wohingegen die Randbedingungen in y-Richtung modifiziert werden. Die Bildboxen in Richtung der y-Achse bewegen sich mit konstanter Geschwindigkeit u_x in x-Richtung, wobei die Scherrate γ bestimmt wie sehr sich die Geschwindigkeiten von in y-Richtung benachbarten Boxen unterscheiden.

Dabei werden die zentrale Simulationsschachtel und alle Bildboxen innerhalb der xz -Ebene festgehalten und den klassischen orthogonalen Randbedingungen unterzogen. Dagegen bewegen sich Bildboxen, die sich oberhalb oder unterhalb der zentralen xz -Ebene befinden, mit einer genau bestimmten Geschwindigkeit in x -Richtung. Die Geschwindigkeit mit der jede Schicht von Bildboxen entlang der x -Achse bewegt wird hängt von der Scherrate $\gamma = \partial u_x / \partial y$ ab. Die Geschwindigkeit der Bildboxen ist also

$$\vec{u}(\vec{r}, t) = \hat{i} y \gamma \quad (\text{XII.28})$$

wobei \hat{i} der Einheitsvektor in x -Richtung ist. Ist die Reynolds-Zahl klein erhalten wir mit diesen modifizierten Randbedingungen ein lineares Geschwindigkeitsprofil. Die Geschwindigkeit eines Teilchens i setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen, nämlich aus der thermischen Geschwindigkeit \vec{c}_i und der Stömungsgeschwindigkeit $\vec{u}(\vec{r}_i)$, d.h.

$$\dot{\vec{r}} = \vec{c}_i + \vec{u}(\vec{r}_i) \quad (\text{XII.29})$$

Zum Zeitpunkt $t = 0$ seien die Zellen noch nicht gegeneinander verschoben, so daß die klassischen periodischen Randbedingungen auch in y -Richtung gelten (Abb. XII.3).

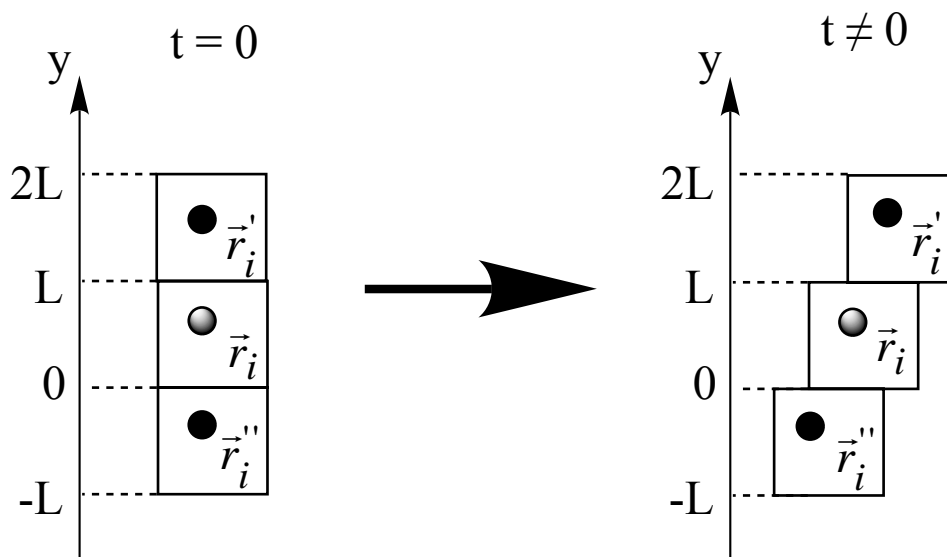


Abb. XII.3 Zur Zeit $t = 0$ sind die zentrale Box mit der Kantenlänge L und dem Teilchen bei \vec{r}_i und die Bildboxen mit den Teilchen \vec{r}_i' bzw. \vec{r}_i'' noch nicht gegeneinander verschoben, d.h. die orthogonalen periodischen Randbedingungen gelten in alle drei Raumrichtungen. Nach der Zeit t aber sind die Boxen gegeneinander verschoben, die

Boxen, und damit auch die Teilchen, besitzen unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten.

$$\bar{r}_i = \text{MOD}(\bar{r}_i, L) \quad (\text{XII.30})^{16}$$

L ist die Dimension der kubischen Box, \bar{r}_i die Ortskoordinate. Die Koordinaten der Bildteilchen können durch den Ortsvektor des Teilchens in der zentralen Box wie folgt ausgedrückt werden.

$$\begin{aligned} \bar{r}_i' &= \bar{r}_i + \hat{j}L \\ \bar{r}_i'' &= \bar{r}_i - \hat{j}L \end{aligned} \quad (\text{XII.31})$$

wobei \hat{j} der Einheitsvektor in y-Richtung ist. Zu einem späteren Zeitpunkt t , wenn sich die an die zentrale Box angrenzenden Bildboxen gemäß der Scherrate entlang der positiven bzw. negativen x-Achse gewegt haben, errechnen sich die neuen Positionen der Teilchen und Bildteilchen mit Gleichung (XII.28) und (XII.29) zu

$$\begin{aligned} \bar{r}_i(t) &= \bar{r}_i(0) + \int_0^t ds \dot{\bar{r}}(s) = \bar{r}_i(0) + \int_0^t ds (\bar{c}_i(t) + \hat{i} \gamma_i(t)) \\ \bar{r}_i'(t) &= \bar{r}_i'(0) + \int_0^t ds (\bar{c}_i'(t) + \hat{i} \gamma_i'(t)) \\ \bar{r}_i''(t) &= \bar{r}_i''(0) + \int_0^t ds (\bar{c}_i''(t) + \hat{i} \gamma_i''(t)) \end{aligned} \quad (\text{XII.32})$$

Die thermische Geschwindigkeiten aller Teilchen soll gleich sein, d.h. $\bar{c}_i(t) = \bar{c}_i'(t) = \bar{c}_i''(t)$. Damit bekommen wir unter Berücksichtigung von $\bar{r}_i'(0) = \bar{r}_i(0) + \hat{j}L$ und $y_i'(t) = y_i(t) + L$ für $\bar{r}_i'(t)$

¹⁶ Das Modulus zweier Zahlen a und b ist wie folgt definiert: $\text{MOD}(a,b) = a - [\text{INT}(a/b) * b]$, wobei $\text{INT}(c)$ die Nachkommastelle von c abschneidet und das Argument in einen Integer umwandelt, d.h. $\text{INT}(0.6) = 0$, $\text{INT}(12.8) = 12$, $\text{INT}(-3.7) = -3$ etc.. Das Modulus zweier Vektoren muß Komponentenweise angewendet werden.

$$\begin{aligned}
 \vec{r}'_i(t) &= \vec{r}_i(0) + \hat{j}L + \int_0^t ds(\vec{c}_i(t) + \hat{i}\gamma(y_i(t) + L)) & \text{(XII.33)} \\
 &= \vec{r}_i(0) + \int_0^t ds(\vec{c}_i(t) + \hat{i}\gamma y_i(t)) + \hat{j}L + i\gamma L t \\
 &= \vec{r}_i(t) + \hat{j}L + \hat{i}\gamma L t
 \end{aligned}$$

Ganz analog bekommen wir für $\vec{r}''_i(t)$

$$\vec{r}''_i(t) = \vec{r}_i(t) - \hat{j}L - \hat{i}\gamma L t \tag{XII.34}$$

Ein Teilchen, das aus der zentralen Box diese in Richtung der x- oder z-Achse verlässt wird es gemäß Gleichung (XII.30) in diese zurückgefaltet. Wenn das Teilchen jedoch die Simulationsschachtel entlang der positiven y-Achse verläßt so muß es durch das Bildteilchen bei \vec{r}''_i ersetzt werden (s. Abb. XII.4), d.h.

$$\vec{r}_i = MOD((\vec{r}_i - \hat{i}\gamma L t), L) \tag{XII.35}$$

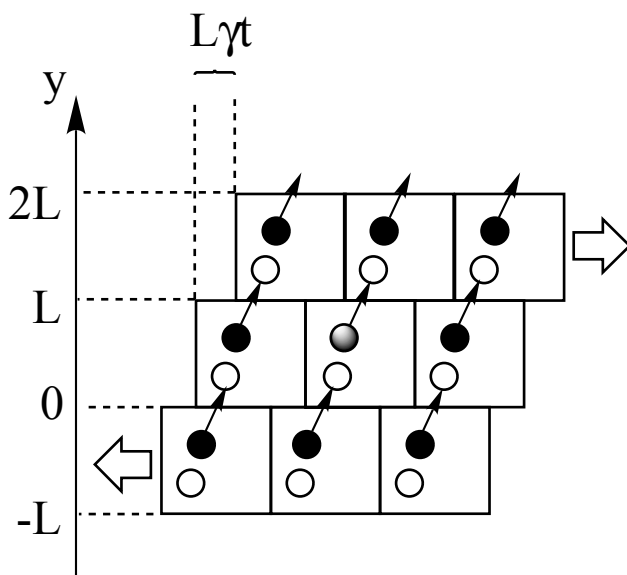


Abb. XII.4 Bild zur Veranschaulichung des Zurückfaltens. Die Simulationsschachtel enthält ein grau markiertes Teilchen, die Bildboxen enthalten dagegen die entsprechenden Bildteilchen, die schwarz dargestellt sind. Nach der Zeit t hat sich die an die zentrale Box angrenzende Schicht um $L\gamma t$ in x-Richtung fortbewegt. Ein Teilchen bei \vec{r}_i , das die

zentrale Box in positiver y-Richtung verläßt wird durch sein Bildteilchen bei \vec{r}_i'' ersetzt (transparentes Teilchen).

Ganz analog bekommen wir für ein Teilchen, das die zentrale Box in Richtung der negativen y-Achse verlassen wird

$$\vec{r}_i = \text{MOD}((\vec{r}_i + \hat{i} \gamma L t), L) \quad (\text{XII.36})$$

Natürlich sind die Störungsgeschwindigkeiten für die Teilchen bei \vec{r}_i' und \vec{r}_i'' unterschiedlich und müssen dementsprechend korrigiert werden. Die neuen Geschwindigkeiten ergeben sich aus den Zeitableitungen von Gleichung (XII.33) und (XII.34)

$$\dot{\vec{r}}_i^{new} = \dot{\vec{r}}_i' = \dot{\vec{r}}_i - \hat{i} \gamma L \quad (\text{XII.37})$$

bzw.

$$\dot{\vec{r}}_i^{new} = \dot{\vec{r}}_i'' = \dot{\vec{r}}_i + \hat{i} \gamma L \quad (\text{XII.38})$$

Wie wir schon erwähnt haben kann mit Hilfe dieser Modifikationen eine planarer Couette Fluß erreicht werden. Dennoch fehlt die Verknüpfung zur Theorie der linearen Antwort, da keine externe Kraft in den Bewegungsgleichungen auftaucht. Ein weiteres Problem ist, daß keine zeitabhängigen Flüsse untersucht werden können, da eine bestimmte Zeit nötig ist bevor die Teilchen realisieren, daß sie einem Scherfluß unterliegen. Um diese Mängel zu beheben werden wir nun der SLLOD-Algorithmus einführen.

XII.d.iii) Der SLLOD-Algorithmus

Der SLLOD-Algorithmus geht auf den DOLLS Tensor Algorithmus zurück, der der erste Algorithmus war mit dessen Hilfe eine fiktive Kraft in die Bewegungsgleichungen implementiert wurde, um viskose Eigenschaften von Flüssigkeiten zu analysieren. Betrachten wir zunächst den DOLLS-Tensor Hamiltonian

$$H^{NE} = H_0 + \sum_i \vec{q}_i \vec{p}_i : (\vec{\nabla} \vec{u}(t))^T \quad (\text{XII.39})$$

mit dem Hamiltonian des ungestörten Systems $H_0 = \sum p^2 / 2m + U(q)$, wobei p der Impuls, q die Koordinate und $U(q)$ die Wechselwirkungsenergie ist. Der zweite Summand ist ein Tensorprodukt¹⁷. $\vec{\nabla}\vec{u}(t)$ ist dabei der Gradient der Strömungsgeschwindigkeit, d.h. die Scherrate. Die Bewegungsgleichungen lauten

$$\dot{\vec{q}}_i = \vec{p}_i / m + \vec{q}_i \cdot \vec{\nabla}\vec{u} \quad (\text{XII.40})$$

und

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i - \vec{\nabla}\vec{u} \cdot \vec{p}_i \quad (\text{XII.41})$$

Beschränken wir uns auf eine Scherrate entlang einer Koordinate (vgl. Abb.XII.1) so bekommen wir für den Hamiltonian

$$\Delta H = H_0 + \gamma \sum_i y_i p_{xi} \quad (\text{XII.42})$$

und für die Bewegungsgleichungen in Komponentenschreibweise

$$\dot{x}_i = \frac{p_{xi}}{m} + \gamma y_i \quad (\text{XII.43})$$

$$\dot{y}_i = \frac{p_{yi}}{m} \quad (\text{XII.44})$$

$$\dot{z}_i = \frac{p_{zi}}{m} \quad (\text{XII.45})$$

$$\dot{p}_{xi} = F_{xi} \quad (\text{XII.46})$$

$$\dot{p}_{yi} = F_{yi} - \gamma p_{xi} \quad (\text{XII.47})$$

$$\dot{p}_{zi} = F_{zi} \quad (\text{XII.48})$$

Hierbei ist die Scherrate wiederum $\gamma = \partial u_x / \partial y$. Im Gegensatz zu dem DOLLS-Algorithmus sind die Bewegungsgleichungen des SLLOD-Algorithmus nicht aus einem Hamiltonian ableitbar¹⁸. Die Bezeichnung SLLOD wurde ihnen aufgrund ihrer Ähnlichkeit zu den

¹⁷ Das Tensorprodukt zweier Tensoren zweiter Stufe ist wie folgt definiert: $A:B = \sum_i \sum_j A_{ij} B_{ji}$.

¹⁸ Dies ist auch nicht unbedingt notwendig. Allerdings sollte, für die Anwendbarkeit der Theorie der linearen Antwort, die adiabatische Inkompressibilität des Phasenraums AIT für ein System ohne Thermalisierung erfüllt sein für ein System ohne Thermalisierung erfüllt sein (s. Abschnitt XII.a).

DOLLS Gleichungen gegeben ¹⁹. Von den Gleichungen (XII.43) bis (XII.48) müssen lediglich die beiden Gleichungen (XII.46) und (XII.47) durch folgende ersetzt werden.

$$\dot{p}_{xi} = F_{xi} - \mathcal{W}_{yi} \quad (\text{XII.46}')$$

$$\dot{p}_{yi} = F_{yi} \quad (\text{XII.47}')$$

bzw. in vektorieller Schreibweise

$$\dot{\vec{q}}_i = \vec{p}_i / m + \vec{q}_i \vec{\nabla} \vec{u} \quad (\text{XII.49})$$

und

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i - \vec{p}_i \vec{\nabla} \vec{u} \quad (\text{XII.50})$$

Wie schon erwähnt ist es nicht möglich die Gleichungen (XII.49) und (XII.50) aus einem Hamiltonian abzuleiten. Allerdings beschreibt der SLLOD Algorithmus, im Gegensatz zum DOLLS-Algorithmus, den Scherfluß, auch weit vom Gleichgewicht entfernt, exakt. Weiterhin sind die SLLOD-Gleichungen auch bei hohen Reynolds-Zahlen korrekt, d.h. in Systemen mit instabiler laminarer Strömung. Sie werden meist in Kombination mit den modifizierten Randbedingungen (BDA) eingesetzt.

Abschließend müssen wir noch klären wie die dynamische Viskosität η aus Simulationen, unter Verwendung der eben beschriebenen Algorithmen, ermittelt werden kann. Dazu bedienen wir uns wieder der Theorie der linearen Antwort. Ähnlich wie schon in Gleichung (XII.21) dividieren wir die im Fließgleichgewicht transportierte Größe durch die Störung selbst und bilden den Grenzwert für verschwindende Kräfte und lange Zeiten, d.h.

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{\gamma \rightarrow 0} - \frac{\langle P_{xy}(t) \rangle}{\gamma} \quad (\text{XII.51})$$

Wir müssen also, um die Viskosität berechnen zu können, lediglich die Komponente P_{xy} des Drucktensors ermitteln. Als Beispiel dazu wollen wir uns das Resultat einer Serie von NEMD-Simulationen von flüssigen Butan bei $T = 291.6K$ und $P \approx 99bar$ unter Verwendung des SLLOD-Algorithmuses, durchgeführt von Edberg et al. [24], betrachten (siehe Abbildung XII.5). Neben den simulierten Viskositäten als Funktion der Scherrate sind auch

¹⁹ DOLLS rückwärts gelesen ergibt SLOOD.

die extrapolierten Wert $\eta_{o,SLLOD}^*$, die experimentelle Viskosität von Butan $\eta_{o,exp}^*$ und das Ergebnis einer EMD-Simulation $\eta_{o,GK}^*$ angegeben. Die angegebenen Werte sind in reduzierten Einheiten angegeben, wobei $\eta^* = [\sigma^2(m\varepsilon)^{-1/2}]\eta$ und $\gamma^* = (m\sigma^2/\varepsilon)^{1/2}\gamma$. Die Größen ε und σ sind Lennard-Jones-Parameter, m ist die Masse.

Es bleibt noch anzumerken, daß es prinzipiell zwei Möglichkeiten gibt aus Gleichung (XII.51) die Viskosität zu berechnen. Wie wir schon in Kapitel (IX) erfahren haben, gibt es zwei Methoden den Druck eines molekularen Systems zu berechnen. Zum einen können wir den Drucktensor molekular oder aber atomar ermitteln. Wir wissen, daß beide Methoden im Mittel den gleichen hydrostatischen Druck liefern, wenn unsere Box groß im Vergleich zur Dimension unserer molekularen Spezies ist. Folglich sollten wir, wenn wir an den rheologischen Eigenschaften von Polymeren interessiert sind auf den atomaren Algorithmus zurückgreifen. Nun gibt es ganz analog zu der Definition der Drucktensoren auch einen molekularen und atomaren SLLOD-Algorithmus [22,23]. Beide liefern für kleine Scherraten im Mittel die gleichen Resultate. Wenden wir jedoch den molekularen Algorithmus an, so können wir unsere Statistik verbessern, indem wir uns die fehlende, instantane Symmetrie des berechneten Drucktensors zunutze machen (vgl. Abschnitt IX.a.ii), d.h.

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{\gamma \rightarrow 0} - \frac{\langle P_{xy}(t) + P_{yx}(t) \rangle}{2\gamma} \quad (\text{XII.52})$$

Da der atomare Drucktensor auch instantan symmetrisch ist, d.h. $\langle P_{xy}(t) \rangle = \langle P_{yx}(t) \rangle$ führt Gleichung (XII.52) für die atomare Betrachtungsweise zum gleichen Ergebnis wie Gleichung (XII.51).

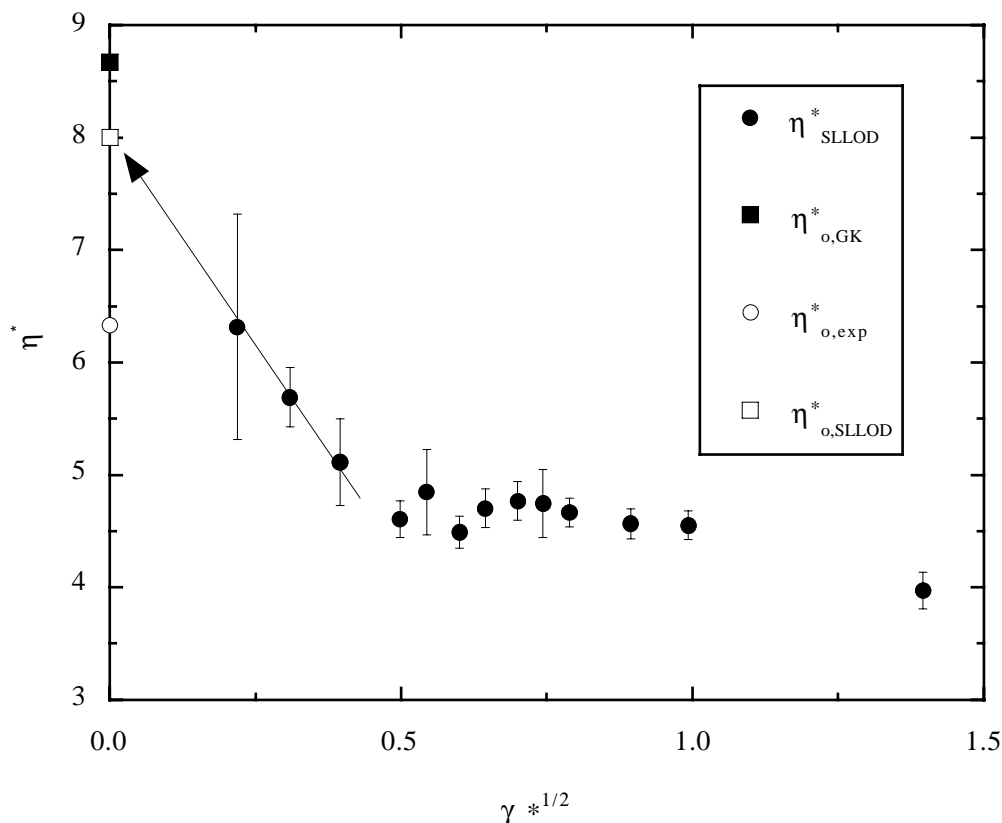


Abb. XII 5 Resultate einer NEMD-Simulation von 64 Butanmolekülen bei $T = 291.6\text{K}$ und $P = 99\text{ bar}$ (schwarze Kreise mit Fehlerbalken) unter Verwendung des SLLOD-Algorithmus. Dargestellt ist die reduzierte Viskosität η^* als Funktion der Wurzel aus der reduzierten Scherrate $\gamma^{*1/2}$. Weiterhin sehen wir die gemäß Gleichung (XII.51) auf Scherrate Null extrapolierte Scherrate $\eta^*_{o,SLLOD}$. Dazu, zum Vergleich, noch das Ergebnis aus einer EMD-Simulationen $\eta^*_{o,GK}$ (Green-Kubo Relation aus Gleichung XII.12) und die experimentell bestimmte Viskosität $\eta^*_{o,exp}$.

XII.d.iii) Schwache Kopplung an eine Scherrate

In Kapitel (XII.c.iii) haben wir gesehen wie man den Diffusionskoeffizienten durch Kopplung an eine Geschwindigkeitsdifferenz ermitteln kann. Nun wollen wir unser System abermals an ein Bad koppeln. Diesmal koppeln wir aber es an eine Scherrate, um die dynamische Viskosität zu berechnen. Abbildung (XII.6) soll die Vorgehensweise verdeutlichen.

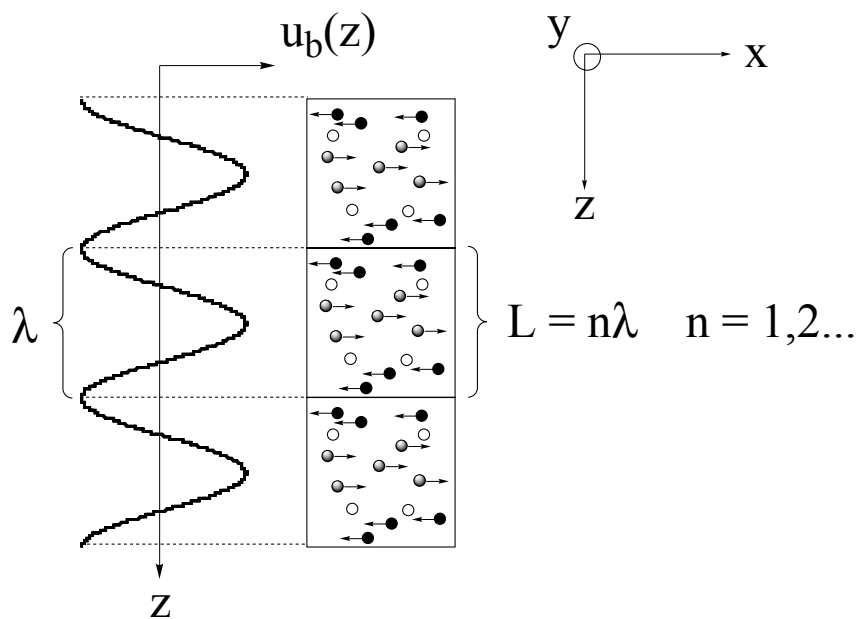


Abb. XII.6 Kopplung des Systems an eine Scherrate. Die mittlere Box repräsentiert die eigentliche Simulationsschachtel. In z -Richtung sind noch zwei Bildboxen dargestellt. An das System wird, wie dargestellt, ein sinusförmiges Geschwindigkeitsbad mit der Wellenlänge λ angelegt. Teilchen in der Umgebung des Wellenberges (grau) werden sich im Mittel in die positive x -Richtung bewegen, d.h. ihre thermischen Geschwindigkeiten werden zu jedem Zeitschritt korrigiert, damit der Sollwert $u_b(z)$ erreicht wird. Dagegen werden die schwarzen Teilchen sich im Mittel entlang der negativen x -Achse bewegen, die weißen Teilchen ruhen im Mittel. Es ist zu beachten, daß die Länge der dargestellten Pfeile nichts über den Betrag der instantanen Geschwindigkeiten aussagt. Die Positionen der Teilchen und die Periode und Amplitude des gewählten Bades bestimmen $u_b(z)$. Um die Periodizität zu gewähren, muß die Boxdimension ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge des Geschwindigkeitsbades betragen.

Wir koppeln unser System an ein mit der Box periodisches Geschwindigkeitsbad. Unser Bad habe in Abhängigkeit von der z -Koordinate eine spezielle Badgeschwindigkeit $u_b(z)$, die von der z -Koordinate wie folgt abhängen möge.

$$u_b(z) = A_b \cos(kz) \quad k = \frac{2\pi}{L} \quad (\text{XII.53})$$

Hierbei ist A_b die Amplitude der Badgeschwindigkeit und L die Kantenlänge der Simulationsschachtel. Wir koppeln nun die mittlere Geschwindigkeit in x -Richtung $u_x = \langle v_x(z) \rangle$ an der Stelle z an die Badgeschwindigkeit $u_b(z)$ mit der Zeitkonstante τ , d.h.

$$\frac{du_x}{dt} = \frac{u_b - u_x}{\tau} \quad (\text{XII.54})$$

Zu jedem Teilchen wird also zu jedem Zeitschritt eine Geschwindigkeit Δv_x hinzuaddiert, und zwar

$$\Delta v_x = (u_b - u_x)(\Delta t / \tau) \quad (\text{XII.55})$$

Dies entspricht aber der Anwendung einer externen Kraft F_x^{ext} pro Volumeneinheit

$$F_x^{ext} = m\rho \frac{u_b - u_x}{\tau} \quad (\text{XII.56})$$

wobei m die Masse des Teilchens ist und ρ die Teilchenzahldichte. Die Navier-Stokes Gleichung sagt uns, daß die Beschleunigung pro Volumeneinheit gleich der Summe aller anliegenden Kräfte sein muß.

$$m\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + m\rho(\vec{u}\nabla)\vec{u} = -\nabla p + \eta\nabla^2\vec{u} + F^{ext} \quad (\text{XII.57})$$

Der zweite Term auf der linken Seite steht für die Beschleunigung aus dem Impulstransport. Der erste Term auf der rechten Seite repräsentiert die Kraft aus einem Druckgradienten, der zweite Term steht für eine viskose Kraft und der letzte Term steht für eine externe Kraft. Nehmen wir an, daß nur die x-Komponente an das Bad gekoppelt sein soll und daß weiterhin kein Druckgradient vorliegen soll, dann gilt

$$m\rho \frac{\partial u_x}{\partial t} = \eta \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} + m\rho \frac{u_b - u_x}{\tau} \quad (\text{XII.58})$$

Im Fließgleichgewicht gilt weiterhin

$$\eta \frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2} + m\rho \frac{u_b - u_x}{\tau} = 0 \quad (\text{XII.59})$$

Mit Gleichung (XII.47) für $u_b(z)$ erhalten wir als Lösung

$$u_x(z) = A_{Sys} \cos(kz) \quad (\text{XII.60})$$

Setzen wir zuletzt noch die Gleichungen (XII.47) und (XII.55) in (XII.56) ein und formen um, dann erhalten wir

$$\frac{A_{Sys}}{A_b} = \left(1 + \frac{\eta k^2 \tau}{m\rho} \right)^{-1} \quad (\text{XII.61})$$

Die letzte Gleichung gibt uns die Möglichkeit die Viskosität η zu ermitteln, da alle anderen Größen in dieser Gleichung bis auf die Amplitude A_{Sys} , die aus der Simulation ermittelt werden kann, bekannt sind.

XII.e) Wärmeleitung

XII.e.i) Grundlagen zur Wärmeleitung

Kommen wir nun zu der letzten hydrodynamischen Größe, die wir im Detail betrachten wollen. Die Wärmeleitfähigkeit λ ist über das Fourier Gesetz definiert.

$$\vec{J}_Q(\vec{r}, t) = -\lambda \nabla T(\vec{r}, t) \quad (\text{XII.62})$$

$\vec{J}_Q(\vec{r}, t)$ ist die durch den Temperaturgradienten $\nabla T(\vec{r}, t)$ induzierte Wärmeflußdichte²⁰. Die Wärmeleitfähigkeit ist im allgemeinen ein Tensor zweiter Stufe, was von Bedeutung ist, wenn man es mit anisotropen Flüssigkeiten oder Festkörpern zu tun hat. Im Falle isotroper Systeme ist λ eine skalare Größe.

Erste Simulationen, um die Wärmeleitfähigkeit zu ermitteln, wurden von Tenenbaum et al. [25] durchgeführt. Hierbei wurde eine natürliche Methode verwendet. Das System befindet sich dabei zwischen zwei Wänden unterschiedlicher Temperatur. Allerdings führen unerwünschte Effekte an den beheizten Platten zu einem gestörten Bulkverhalten. Weiterhin muß man einen extrem großen Temperaturgradienten anlegen, um einen meßbaren Wärme-

²⁰ Der Wärmestrom ϕ selbst ist definiert als transportierte Wärmemenge Q pro Zeiteinheit, d.h. $\phi = dQ/dt$. Die Wärmeflußdichte ist dann Wärmestrom pro Flächenelement dA , $J_Q = d\phi/dA = -\lambda \nabla T$.

strom zu bekommen. Allgemein gilt der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient als einer der am schwierigsten zu berechnenden Transportkoeffizienten [5].

Zuerst diskutieren wir wieder einen oft genutzten synthetischen Algorithmus. Durch Einführung einer fiktiven Kraft werden die Bewegungsgleichungen für unsere Bedürfnisse maßgeschneidert [5,26,27]. Anschließend werden wir sehen, wie durch Kopplung an ein Temperaturbad der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient berechnet werden kann [28]. Es handelt sich dabei um das gleiche Prinzip, das wir schon bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und der dynamischen Viskosität kennengelernt haben. Zuletzt gehen wir auf eine neuere Methode ein, die auf Müller-Plathe [29] zurückgeht. Wird im allgemeinen ein Temperaturgradient vorgegeben, so daß sich der Wärmefluß in der Simulation von selbst einstellt, so wird bei dieser Methode der Wärmefluß vorgegeben, wobei sich dann der Temperaturgradient einstellt. Der Vorteil dieser Technik liegt in der oft langsamen Konvergenz des Wärmeflusses. Da dieser aber vorgegeben ist muß lediglich der sich schnell einstellende Temperaturgradient gemessen werden.

XII.e.ii) Modifizierte Bewegungsgleichungen

Ähnlich wie schon bei der Bestimmung der Viskosität können die folgenden Bewegungsgleichungen nicht aus einem Hamiltonian abgeleitet werden. Dennoch kann die Theorie der linearen Antwort genutzt werden, da die Inkompressibilität des Phasenraums bei fehlender Thermalisierung bewiesen werden kann. Die fiktive Kraft $\vec{F}_e(t)$ soll den Temperaturgradienten ersetzen, da ein Temperaturgradient nicht kompatibel mit den periodischen Randbedingungen ist. Die Bewegungsgleichungen lauten

$$\dot{\vec{q}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m} \quad (\text{XII.63})$$

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i + (E_i - \bar{E})\vec{F}_e(t) - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \vec{F}_{ij}(\vec{q}_{ij})\vec{F}_e(t) + \frac{1}{2N} \sum_{i,k} \vec{F}_{ik}(\vec{q}_{jk})\vec{F}_e(t) \quad (\text{XII.64})$$

E_i ist die Energie des Teilchens i , $\bar{E} = 1/N(\sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 / 2m + \sum_{i<j}^N U_{ij})$ ist die mittlere instantane Energie pro Teilchen, unter der Annahme, daß wir es nur mit Paarwechselwirkungen U_{ij} zu tun haben. Die zusätzlich eingeführte Kraft bewirkt, daß Teilchen, die eine Energie größer als die mittlere Energie pro Teilchen in Richtung der externen Kraft $\vec{F}_e(t)$ beschleunigen.

nigt werden, wohingegen Teilchen mit einer Energie E_i kleiner als \bar{E} in die entgegengesetzte Richtung beschleunigt werden. Obwohl kein Temperaturgradient vorliegt wirkt das externe Feld also wie einer, der einen Wärmefluß induziert. Oft spricht man von $\vec{F}_e(t)$ auch als Wärmefeld. Man kann zeigen, daß das System bei Anwendung dieser Bewegungsgleichungen homogen bleibt, der Impuls erhalten ist und die periodischen Randbedingungen nicht modifiziert werden müssen. Abermals können wir den gesuchten Transportkoeffizienten, die Wärmeleitfähigkeit λ , mit Hilfe der Theorie der linearen Antwort aus NEMD-Simulationen ermitteln.

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow 0} \lim_{F_e \rightarrow 0} \frac{\langle J_z \rangle}{TF_e(t)} \quad (\text{XII.65})$$

wobei wir angenommen haben, daß unser externes Feld nur eine Komponente hat $\vec{F}_e(t) = (0, 0, F_z(t))$. $\langle J_z \rangle$ ist der Nichtgleichgewichtsmittelwert der Wärmeflußdichte in z -Richtung (vgl. Tab. XII.2). Die Vorgehensweise zur Bestimmung des Transportkoeffizienten ist die gleiche wie auch bei dem Diffusionskoeffizienten und der Scherviskosität, d.h. der Koeffizient wird für verschieden starke Felder bestimmt und der Gleichgewichtswert wird durch Extrapolation der Daten für $F_e \rightarrow 0$ ermittelt.

XII.e.iii) Schwache Kopplung an einen Temperaturgradienten

Wir wollen nun unser System an ein Temperaturbad koppeln, so daß wir einen Wärmefluß pro Volumen J_z von unserem Bad mit einer von der z -Koordinate abhängigen Badtemperatur $T_b(z)$ ins System mit der lokalen Temperatur $T(z)$ beobachten, d.h.

$$J_z = \alpha(T_b(z) - T(z)) \quad (\text{XII.66})$$

Die Simulationsschachtel wird in z -Richtung in n gleichgroße Bins unterteilt und innerhalb jedes dieser Bins die lokale Temperatur berechnet. Die Dicke der Bins muß natürlich so gewählt werden, daß sich zu jedem Zeitschritt genügend Teilchen innerhalb eines jeden Bins aufhalten.

Die Wärmeflußdichte innerhalb des Systems ist aufgrund des Temperaturgradienten nach Gleichung (XII.57) $\vec{J}_Q = -\lambda \text{grad}T$. Um den durch einen Körper strömenden Wärmestrom Φ zu bekommen muß über die den Körper umgebende Fläche A integriert werden.

$$\Phi = \oint_A \vec{J}_Q d\vec{A} \quad (\text{XII.67})$$

Mit Hilfe des Gauß'schen Integralsatzes bekommen wir

$$\Phi = \oint_V \text{div} \vec{J}_Q dV \quad (\text{XII.68})$$

Der Wärmestrom für ein beliebiges Volumenelement ist also

$$\Phi = \text{div} \vec{J}_Q = \text{div}(-\lambda \text{grad} T) \quad (\text{XII.69})$$

Folglich ist der gesamte Wärmefluß J in dem System pro Volumeneinheit gleich der Differenz zwischen dem Wärmestrom aus dem Bad J_z und dem Wärmestrom innerhalb des Systems aufgrund des Temperaturgradienten Φ , also

$$\begin{aligned} J &= J_z - \Phi \\ &= \alpha(T_b(z) - T(z)) - \text{div}(-\lambda \text{grad} T) \end{aligned} \quad (\text{XII.70})$$

Nehmen wir weiter an, daß wir lediglich in z-Richtung einen Temperaturgradienten haben, und berücksichtigen wir, daß das Fließgleichgewicht dadurch gekennzeichnet ist, daß der gesamte Wärmefluß verschwindet, dann bekommen wir

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \alpha(T_b(z) - T(z)) = 0 \quad (\text{XII.71})$$

Nehmen wir für die Badtemperatur eine cosinusförmige Funktion an (vgl. Abb. XII.6), d.h.

$$T_b(z) = T_0 + A_b \cos(kz) \quad (\text{XII.72})$$

dann ist die Lösung von Gleichung (XII.71) gegeben durch

$$T(z) = T_0 + A_{\text{sys}} \cos(kz) \quad (\text{XII.73})$$

mit $k = 2\pi / L$ und der Abmessung der Simulationsschachtel L . Die Amplitude A_b geben wir vor, wohingegen die Antwort unseres Systems in Form der Amplitude A_{sys} gemessen werden kann. Aus dem Verhältnis beider Amplituden können wir, wie wir das auch schon bei der Bestimmung der Scherviskosität gelernt haben, den gesuchten Transportkoeffizienten bestimmen. Setzen wir nämlich die Gleichungen (XII.68) und (XII.67) in (XII.66) ein so erhalten wir nach elementaren Umformungen

$$\frac{A_{sys}}{A_b} = \left(1 + \frac{\lambda k^2}{\alpha} \right)^{-1} \quad (\text{XII.74})$$

In der letzten Gleichung sind also alle Größen bis auf A_{sys} und den zu ermittelnden Transportkoeffizienten λ bekannt. Die Kopplung an das Temperaturbad, geregelt über den Parameter α , soll schwach sein damit das System nicht gestört wird.

XII.e.iii) Vorgabe des Wärmeflusses

Die letzte Methode auf die wir hier im einzelnen genauer eingehen wollen geht auf Müller-Plathe zurück. Wir haben schon daraufhingewiesen, daß die Wärmeleitfähigkeit als die am schwierigsten zu berechnenden Transportgröße gilt. Das liegt zum einen daran, daß wir unter Verwendung eines natürlichen Algorithmuses einen sehr großen Temperaturgradienten anlegen müssen, um ein akzeptables Signal zu Rausch Verhältnis bekommen. Das Signal selbst ist der Wärmefluß, der enormen Schwankungen unterliegt. Allerdings stören solch große Temperaturgradienten das Bulkverhalten unseres zu untersuchenden Systems.

Eine Möglichkeit diese Schwierigkeiten zu umgehen haben wir, indem wir den Wärmefluß vorgeben und den schnell konvergierenden Temperaturgradienten messen. Stellen wir uns unsere Simulationsbox in N Bins senkrecht zur z -Achse unterteilt (Abb. XII.7) vor. Das Bin $k=0$ sei das mit der kältesten lokalen Temperatur T_k . Mit steigendem k nehme die Temperatur in den Bins zu, bis das heißeste Bin bei $k=N/2$ erreicht ist. Danach nehme die Temperatur wieder ab bis das letzte Bin der Simulationsbox bei $k=N-1$ erreicht ist.

Der Wärmefluß wird dadurch vorgegeben, daß aus dem kältestem Bin ($k=0$) das heißeste Teilchen herausgegriffen wird und dessen Geschwindigkeitsvektor mit dem kältestem Teilchen gleicher Masse aus dem heißesten Bin ($k=N/2$) ausgetauscht wird (s.Abb. XII.8). Damit

haben wir Energie zwischen den beiden Bins ausgetauscht. Wir müssen lediglich solange warten bis sich der Gradient über die dazwischenliegenden Bins ausgebreitet hat, d.h. bis wir einen konstanten Temperaturgradienten messen können. Wir haben somit das Fließgleichgewicht erreicht, in dem der durch den Austausch von Geschwindigkeitsvektoren verursachte Wärmefluß von einem in entgegengesetzter Richtung auftretenden Wärmefluß kompensiert wird. Je größer die Wärmeleitfähigkeit unseres Systems desto kleiner ist der beobachtete Temperaturgradient. Wichtig ist, daß das heiße Teilchen im kalten Bin heißer ist als das kalte Teilchen im heißen Bin, d.h. es soll die höhere Geschwindigkeit besitzen (vgl. Abb.XII.8).

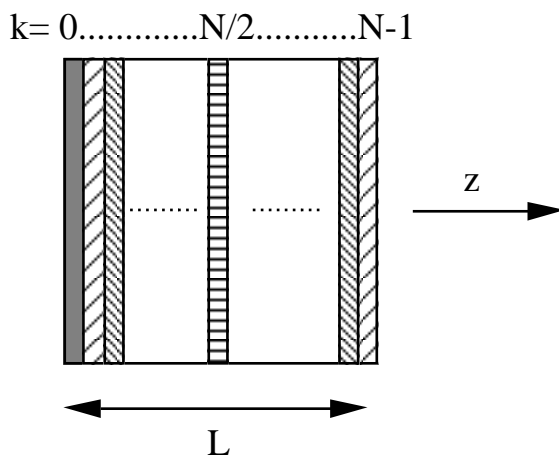


Abb. XII.7 Aufteilung der Simulationsschachtel in N gleichgroße Bins senkrecht zur z -Achse. In dem Bin $k=0$ herrsche die niedrigste lokale Temperatur T_k . Mit steigendem k soll auch die Temperatur innerhalb der Bins ansteigen bis schließlich das heißeste Bin bei $N=N/2$ erreicht ist. Anschließend nimmt die Temperatur wieder ab. Gleiche Schraffierung bedeutet gleiche lokale Temperatur.

Die Wärmeleitfähigkeit kann dann nach folgender Gleichung errechnet werden

$$\lambda = -\frac{\sum \frac{m}{2} \left| \bar{v}_{T_{\text{heiß}}}^{\text{kalt}} - \bar{v}_{T_{\text{kalt}}}^{\text{heiß}} \right|}{2tL_xL_y \langle \partial T / \partial z \rangle} \quad (\text{XII.75})$$

Summiert wird über alle Schritte des Geschwindigkeitstransfers τ während einer Simulationsdauer t . $\bar{v}_{T_{\text{heiß}}}^{\text{kalt}}$ ist der Geschwindigkeitvektor des kalten Teilchens im heißen Bin und $\bar{v}_{T_{\text{kalt}}}^{\text{heiß}}$ der des heißen Teilchens im kalten Bin. Der Faktor 2 im Nenner wird der Tatsache

gerecht, daß wir ausgehend vom heißen Bin bei $k=N/2$ zwei Temperaturgradienten in entgegengesetzte z -Richtungen aufbauen. Durch Auftragung der lokalen Temperaturen T_k gegen die z -Koordinate kann der Temperaturgradienten $\langle \partial T / \partial z \rangle$ aus der Steigung der Graphen ermittelt werden. Neben der schnellen Konvergenz des Temperaturgradienten hat die Technik noch den Vorteil, daß die üblichen periodischen Randbedingungen verwendet werden können. Auch kann man zeigen, daß bei dieser Methode sowohl der gesamte lineare Impuls als auch Energie erhalten bleiben.

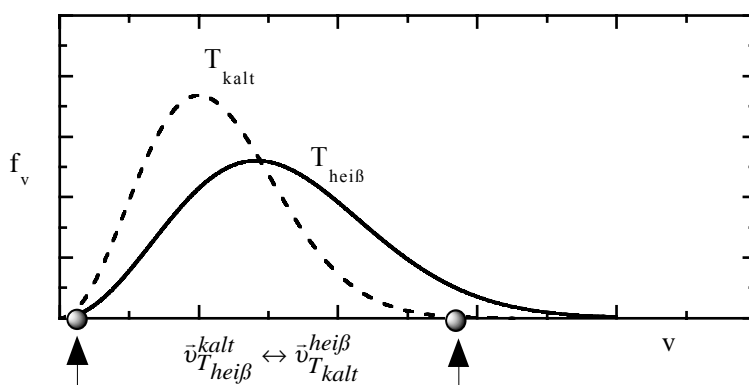


Abb. XII.8 Schema der Geschwindigkeitsverteilungen in dem kalten Bin $k=0$ und dem heißen Bin $k=N/2$. Um den Wärmefluß vorzugeben, werden das heißeste Teilchen aus dem kalten Bin und das kälteste Teilchen aus dem heißen Bin genommen und anschließend deren Geschwindigkeitsvektoren ausgetauscht. Damit haben wir ein Temperaturgradient zwischen dem heißesten und kältestem Bin erzeugt. Dieser Temperaturgradient wird sich über die dazwischenliegenden Bins fortpflanzen. Im Fließgleichgewicht wird der sich aufgebaute Temperaturgradient nur noch von der Wärmeleitfähigkeit abhängen.

In Abbildung (XII.9) sind die Ergebnisse einer NVT-Simulation von 2592 Lennard-Jones Partikeln mit $T^* = 0.7$ und $\rho^* = 0.85$ zusammengefaßt [29]. In Abhängigkeit der Transferrate W , d.h. der Zahl der Zeitschritte zwischen einem Austausch von Geschwindigkeitsvektoren, wird sich innerhalb der Box, die entlang der z -Achse in 20 Bins unterteilt wurde, ein Temperaturgradient aufbauen. Je größer W gewählt wird desto größer wird auch der daraus resultierende Gradient sein. Die Simulationsdauer liegt zwischen $2.4 \cdot 10^3$ und $180 \cdot 10^3$ Zeitschritten für $W = 15$ bzw. $W = 480$. Errechnet man mittels Gleichung (XII.75) den Transportkoeffizienten, so bekommen wir in Abhängigkeit von W folgende Werte (s. Abb. XII.9 (b)), $\lambda^*(W = 15) = 6.51 \pm 0.17$, $\lambda^*(W = 30) = 6.93 \pm 0.56$, $\lambda^*(W = 120) = 6.92 \pm 0.33$ und $\lambda^*(W = 480) = 7.20 \pm 0.51$.

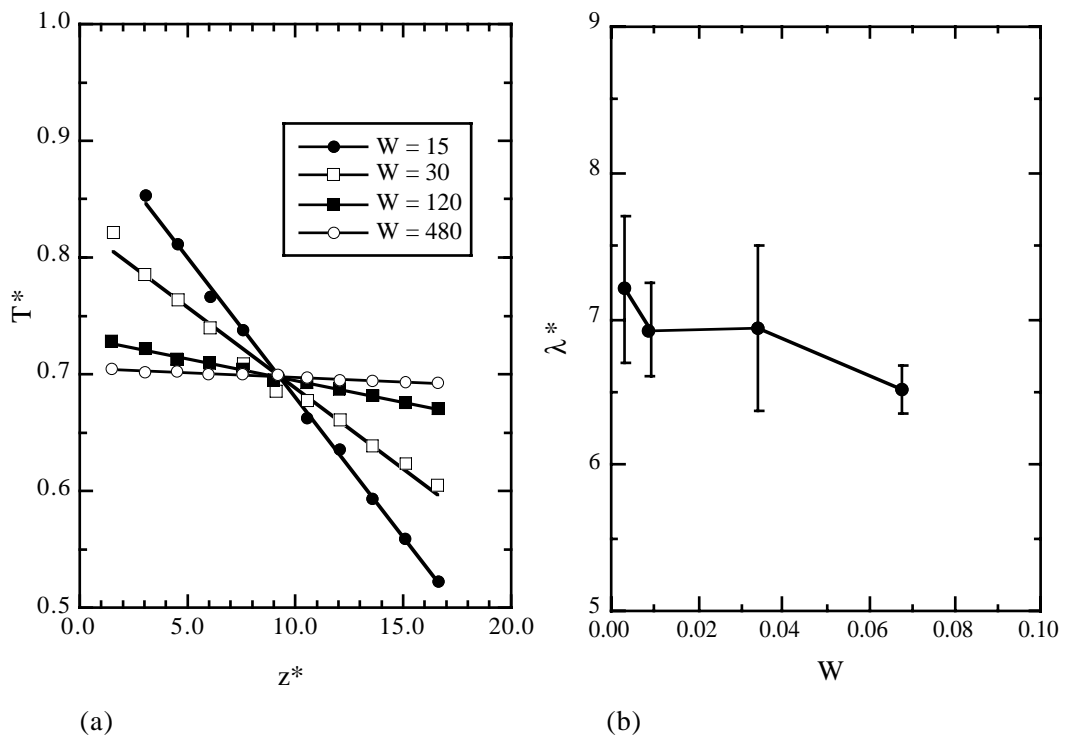


Abb. XII.9 In (a) ist der Temperaturgradient entlang der z -Achse für unterschiedliche W zu sehen. W ist die Zahl von Zeitschritten zwischen einem Geschwindigkeitsaustausch zwischen dem heißen und kalten Bin. Die Simulationsschachtel ist entlang der z -Komponente in insgesamt 20 Bins unterteilt. Man erkennt, daß bei einer hohen Transferrate der Temperaturgradient hoch ist. (b) zeigt die Abhängigkeit des nach Gleichung (XII.75) ermittelten Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten von der Transferrate. Alle Größen sind in reduzierten Einheiten angegeben, d.h. $T^* = k_B / \varepsilon \cdot T$, $z^* = z / \sigma$ und $\lambda^* = (\sigma^2 / k_B)(m / \varepsilon)^{1/2} \lambda$.

Unter Verwendung der in Abschnitt XII.e.iii eingeführten Technik bekommen wir

$\lambda^*(T^* = 0.884; \rho^* = 0.75) = 7.12$, mittels der Green-Kubo Relationen erhalten wir aus

EMD-Simulationen $\lambda^*(T^* = 0.745; \rho^* = 0.85) = 7.66$. Der experimentelle Wert ist

$\lambda^*(T^* = 0.71; \rho^* = 0.84) = 7.02$. Allerdings sehen wir, daß sich die jeweiligen Bedingungen leicht unterscheiden.

XII.f) Weitere Methoden und Transportgrößen

Natürlich gibt es eine Vielzahl weiterer Methoden und Koeffizienten, die Gegenstand von NEMD-Simulationen sind [26]. Edberg et al. [30] haben, z.B., Reaktionsraten von der trans-

gauche Isomerisierung von Butan ermittelt. Dazu werden Systeme bestehend aus Butanen erzeugt, die entweder nur in der trans- oder nur in der gauche-Konformation vorliegen. Anschließend wird die MD-Simulation gestartet und die Relaxation ins Gleichgewicht gemessen, d.h. man mißt die Abnahme des trans-bzw. gauche-Molenbruchs bis das System äquilibriert ist. Unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung kann aus dem exponentiellen Abfall des Molenbruchs in seinen Gleichgewichtswert die Reaktionsrate für den Isomerisierungsprozeß berechnet werden. Weiterhin haben Briels et al. [31] Wachstumsraten von Lennard-Jones-Kristallen simuliert.

Es sind auch Kombinationen von Großkanonischen- bzw. Gibbs-Ensemble- und NEMD-Algorithmen in der Literatur beschrieben. So haben Furukawa et al. [32] eine $\mu VT - NEMD$ Technik entwickelt, um die Dynamik und selektive Adsorption von Gasmischungen zwischen zwei Oberflächen zu studieren. Baranyai und Cummings [33] haben den Versuch unternommen GEMC und NEMD zu kombinieren, um Phasenkoexistenzen in Nichtgleichgewichtssystemen zu analysieren.

XII.g) Warum NEMD?

Wir haben gesehen, wie aus Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtssimulationen Transportkoeffizienten berechnet werden können. Wie können wir die Anwendung von teilweise aufwendigen NEMD-Techniken motivieren? Aus einer einzigen EMD-Simulation können wir prinzipiell Diffusionskoeffizienten, Wärmeleitfähigkeit und Viskosität unter Anwendung der Green-Kubo Relationen gleichzeitig bestimmen, die NEMD Simulationen dagegen müssen für jeden dieser Transportkoeffizienten maßgeschneidert werden. NEMD-Algorithmen werden immer dann bevorzugt, wenn das Signal zu Rausch Verhältnis klein ist, d.h. das Signal in EMD-Simulationen im Rauschen untergeht. So ist die Wärmeleitfähigkeit ein Beispiel für solch einen Fall, wohingegen der Selbstdiffusionskoeffizient meist mit hinreichender Genauigkeit aus EMD-Simulationen ermittelt werden kann. NEMD-Algorithmen erhöhen durch die eingeführten Störungen das Signal zu Rausch Verhältnis [26]. Man kann die Effizienz von NEMD-Techniken allerdings durch immer kleinere externe Felder mindern, was deren Anwendung bei kleinen Feldern oftmals nicht rechtfertigt [5]. Weiterhin können mit Hilfe von NEMD-Methoden auch nicht lineare und zeitabhängige bzw. frequenzabhängige Effekte untersucht werden. Ein weiterer Vorteil von Simulationen im Nichtgleichgewichtszustand ist die Möglichkeit strukturelle Charakteristika zu untersuchen, die in EMD-Simulationen nicht zugänglich sind.

XII.e) Literatur

- [1] D. A. McQuarrie *"Statistical Mechanics"* Harper Collins Publishers: 1976
- [2] R. K. Pathria *"Statistical Mechanics"* Pergamon Press: 1984
- [3] T. L. Hill *"Statistical Mechanics"* Dover Publications: 1987
- [4] D. Chandler *"Introduction to Modern Statistical Mechanics"* Oxford University Press: 1987
- [5] D. J. Evans; G. P. Morriss *"Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids"* Academic Press: 1990
- [6] P. W. Atkins *"Physical Chemistry"* Oxford University Press: 1990
- [7] J. Goodisman *"Statistical Mechanics for Chemists"* John Wiley & Sons Inc.: 1997
- [8] C. R. C. a. P. R. Schimmel *"Biophysical Chemistry Part II"* Freeman and Company: 1980
- [9] J. M. Haile *"Molecular Dynamics Simulation"* John Wiley: 1992
- [10] R. Haberlandt; S. Fritzsche; G. P. a. K. Heinzinger *"Molekulardynamik"* Vieweg: 1994
- [11] E. J. Maginn; A. T. Bell; D. N. Theodorou *"Transport Diffusivity of Methane from Equilibrium and Nonequilibrium Simulations"* *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4173-4181.
- [12] F. Müller-Plathe *"Permeation of Polymers - A Computational Approach"* *Acta Polymer.* **1994**, 45, 259-293.
- [13] M. F. Pas; B. J. Zwolinski *"Computation of the Coefficients of Dense Fluid Neon, Argon, Krypton and Xenon by Molecular Dynamics"* *Molecular Physics* **1991**, 73, 471-481.
- [14] F. O. Raineri; H. L. Friedman *"Determination of the Mutual-Diffusion Coefficient of a Binary Mixture by Non-Equilibrium Molecular Dynamics Viewed as a Sedimentation Experiment"* *Molecular Physics* **1990**, 70,
- [15] H. J. C. Berendsen *"Transport Properties Computed by Linear Response through Weak Coupling to a Bath"* *Computer Simulation in Material Science* 1991
- [16] J. J. Erpenbeck; W. W. Wood *"Molecular Dynamics Techniques for Hard Core Particles"* *Statistical Mechanics B: Modern Theoretical Chemistry* **1977**, 6, 1-40.
- [17] D. J. Evans; D. MacGowan *Phys. Rev. Ser. A* **1987**, 36, 948.
- [18] A. W. Lees; S. F. Edwards *"The Computer Study of Transport Processes under Extreme Conditions"* *J. Phys.* **1972**, C5, 1921-1929.
- [19] D. J. Evans; G. P. Morriss *"Non-Newtonian Molecular Dynamics"* *Computer Physics Report* North-Holland Physics Publishing - Amsterdam: 1984

- [20] D. P. Hansen; D. J. Evans "A Parallel Algorithm for Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulation of Shear Flow on Distributed Memory Machines" *Molecular Simulation* **1994**, *13*, 375-393.
- [21] D. J. Evans; G. P. Morriss "Nonlinear-Response Theory for Steady Planar Couette Flow" *Physical Review A* **1984**, *30*, 1528-1530.
- [22] K. P. Travis; P. J. Davis; D. J. Evans "Computer Simulation Algorithms for Molecules Undergoing Planar Couette Flow: A Nonequilibrium Molecular Dynamics Study" *J. Chem. Phys.* **1994**, *103*, 1109-1118.
- [23] S. T. Cui; S. A. Gupta; P. T. Cummings "Molecular Dynamics of the Rheology of Normal Decane, Hexadecane and Tetracosane" *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 1214-1220.
- [24] R. Edberg; G. P. Morriss; D. J. Evans "Rheology of n-Alkanes by Nonequilibrium Molecular Dynamics" *J. Chem. Phys.* **1986**, *86*, 4555-4570.
- [25] A. Tenenbaum; G. Ciccotti; R. Gallico "Stationary Nonequilibrium States by Molecular Dynamics. Fourier's Law" *Phys. Rev. A* **1982**, *25*, 2778-2787.
- [26] M. P. Allen; D. J. Tildesley "Computer Simulations of Liquids" Oxford University Press: 1994
- [27] H. M. Heyes; N. H. March "Theoretical Approaches to Thermal Conductivity in Liquids" *Phys. Chem. Liq.* **1996**, *33*, 65-83.
- [28] H. J. C. Berendsen; J. P. M. Postma; W. F. v. Gunsteren; A. DiNola; J. R. Haak "Molecular dynamics with coupling to an external bath" *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684-3690.
- [29] F. Müller-Plathe "A Simple Nonequilibrium Molecular Dynamics Method for Calculating the Thermal Conductivity" *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 6082-6085.
- [30] R. Edberg; D. J. Evans; G. P. Morriss "Conformational Kinetics in Liquid Butane by Nonequilibrium Molecular Dynamics" *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5700-5708.
- [31] W. J. Briels; H. L. Tepper "Crystal Growth of the Lennard-Jones (100) Surface by Means of Equilibrium and Nonequilibrium Molecular Dynamics" *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 5074-5077.
- [32] S. I. Furukawa; T. Shigeta; T. Nitta "Nonequilibrium Molecular Dynamics for Simulating Permeation of Gas Mixtures Through Nanoporous Carbon Membranes" *Journal of Chemical Engineering of Japan* **1996**, *29*, 725-728.
- [33] A. Baranyai; P. T. Cummings "Towards the Atomistic Simulation of Phase Coexistence in Nonequilibrium Systems" *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 2378-2390.

XIII. Dichtefunktional-Molekulardynamik / Car-Parrinello Molekulardynamik

XIII.a) Motivation der Car-Parinello Methode

Ein prinzipielles Problem phänomenologischer Kraftfelder besteht darin, physikalisch sinnvolle Potentialfunktionen bzw. Parameter im Rahmen des jeweils verwendeten Kraftfeldes zu finden (vgl. Kapitel IV und V). Häufig liefert die Potentialbeschreibung nur für die thermodynamischen Bedingungen, unter denen parametrisiert wurde, gute Übereinstimmung mit dem realen System. So kann es sein, daß Kraftfelder, welche die bulk-Eigenschaften eines realen Systems sehr genau beschreiben, bei Grenzflächenbetrachtungen oder Phasenübergängen versagen. Allgemeiner kann man sagen, die Modellierung mit "festen" Potentialfunktionen versagt in der Regel bei Systemen, bei denen sich die chemische Umgebung oder die Verteilung der Elektronendichte im Verlauf der Trajektorie ändert, einmal abgesehen von den einfachen Ansätzen zur Berücksichtigung dynamischer Polarisierungseffekte (vgl. Kapitel IV oder Anhang IV.A). Daraus leitet sich auch die Motivation der Car-Parrinello Molekulardynamik (CP-MD) ab, die mit parameterfreien Potentialen arbeitet, welche sich - wenn man so will - im Verlauf der Simulation ändern können. Deshalb werden bei der CP-MD elektronische Freiheitsgrade zusätzlich in der MD-Simulation mitberücksichtigt. Dabei werden die interatomaren Kräfte, abgeleitet von *first principles*, z.B. im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ermittelt. DFT wird alternativ zu Hartree-Fock (HF)-Verfahren aufgrund des geringeren Zeitaufwandes bei größeren Systemen eingesetzt.

XIII.b) CP-Schema

Um den "elektronischen Einfluß" in einer MD-Simulation mitzuberechnen, benötigt man eine Methode, welche zu jeder Kernkonfiguration den elektronischen (Grund-)Zustand findet und - basierend darauf - die interatomaren Kräfte während der Simulation (engl.: *on the fly*) ermittelt. Die Methode der Wahl ist hier die CP-MD, deren Grundlagen nachfolgend diskutiert werden. Zum tieferen Studium seien die Übersichtsartikel von Remler und Madden [1], Galli und Pasquarello [2] bzw. Galli und Parrinello [3] empfohlen.

Die CP-Methode beschränkt sich auf Systeme, für welche die Born-Oppenheimer-Näherung gilt. Desweiteren können keine angeregten Zustände simuliert werden, da hierzu Elektronen und Kerne quantenmechanisch behandelt werden müssen (Beschränkung auf elektronischen Grundzustand). Deshalb sollte das elektronische Anregungsspektrum zwischen Grund- und erstem angeregten Zustand eine Lücke aufweisen, die größer als die Energie der Bewegung der Kerne ist.

Die allgemeine Methodik der CP-MD ist wie folgt:

1. Starte mit geeigneter Anfangskonfiguration und -geschwindigkeit der Kerne.
2. Löse das elektronische Strukturproblem für diese Kernkonfiguration.
3. Verwende die elektronische Struktur und das Hellmann-Feynman-Theorem, um die Kräfte auf die Kerne zu berechnen.
4. Bewege die Kerne entsprechend den klassischen Bewegungsgleichungen.
5. Fahre mit den so erhaltenen neuen Kernkoordinaten bei 2. fort.

Die Schritte 1-5 generieren Kernbewegungen auf der Born-Oppenheimer-Energiehyperfläche des Grundzustandes. Allerdings führt die Implementation von 1-5 auf direktem Weg zu Stabilitätsproblemen. Darauf werden wir später im Kapitel genauer eingehen.

XIII.b.i) Optimierung der elektronischen Struktur

Beschränken wir unsere Betrachtungen zunächst auf das Auffinden des elektronischen Grundzustandes bei gegebenen, festen Kernpositionen (Born-Oppenheimer-Näherung). Die Schwierigkeit liegt hierbei in der starken Kopplung der Elektronen, d.h., die Wellenfunktion des Grundzustandes ist nicht einfach gleich dem Produkt der einzelnen Wellenfunktionen der Elektronen. Zum Auffinden des elektronischen Grundzustandes wird häufig das Variationsprinzip verwendet: "Elektronische Variablen", welche die elektronische Wellenfunktion bzw. die elektronische Dichte im Fall der DFT beschreiben, sind so zu verändern, daß die potentielle Energie minimal wird. Dieses Optimierungsproblem kann beispielsweise mit der Strategie des *simulated annealing* [4] (vgl. Kapitel VIII) angegangen werden. Hier gilt die Molekulardynamik als Methode der Wahl ¹. Ein Punkt (elektronische Startkonfiguration) im elek-

¹Man beachte, daß *simulated annealing* für elektronische Strukturprobleme mit Monte Carlo-Verfahren nicht möglich ist, da die aus den Orthonormierungsbedingungen entstehenden Zwangsbedingungen (vgl. unten) sich nicht mit den Zufallsverfahren des Monte Carlo vereinbaren.

tronischen Konfigurationsraum bewegt sich dabei unter Zwangsbedingungen (Orthonormierung) entsprechend dem Gradienten der elektronischen Energie als treibende Kraft und gewinnt fiktive kinetische Energie. Beim *simulated annealing* nimmt man von Zeit zu Zeit einen Teil dieser kinetische Energie weg, wartet die Äquilibration ab und "kühlt" langsam weiter. Es zeigt sich jedoch, daß *simulated annealing* für die elektronische Struktur-optimierung bei fixierten Kernkoordinaten nicht notwendig ist, da die Energiehyperfläche der Gestalt ist, daß das System nicht in lokalen Minima "liegen bleibt" [5,6]. Statt dessen können wesentlich schnellere *quenching*-Methoden ² eingesetzt werden, bei denen ständig abgekühlt bzw. kinetische Energie dem elektronischen System vollständig entzogen wird.

Im folgenden betrachten wir einen weiteren Weg. Ein elektronischer Zustand soll dabei mit einem Satz

$$\psi_1, \dots, \psi_i, \dots, \psi_n \quad (\text{XIII.1})$$

besetzter Orbitale beschrieben werden, für die

$$\psi_i = \sum_{m=1}^{m_{\max}} c_m^i \chi_m \quad (\text{XIII.2})$$

gilt. D.h., jedes Orbital i wird durch einen Satz festgewählter Basisfunktionen χ_m und variabler, realer Koeffizienten c_m^i beschrieben. Mit Angabe aller c_m^i bzw. der entsprechenden Koeffizientenmatrix ist die elektronische Struktur folglich komplett festgelegt. Es gilt nun, die Koeffizientenmatrix zu finden, bei der die elektronische Energie ihr Minimum auf der orthonormal beschränkten Energiehyperfläche einnimmt.

Ausgangspunkt der hier diskutierten dynamischen Strukturoptimierung ist die klassische Lagrange-funktion $L_{El} = K_{El} - U_{El}$ mit der kinetischen Energie

$$K_{El} = \frac{1}{2} m_c \sum_i \sum_m (\dot{c}_m^i)^2 \quad (\text{XIII.3a})$$

und der potentiellen Energie

² Abweichend von der in Abschnitt VIII.b.i diskutierten *quenched dynamics* wird hier (bei festen Kernpositionen) in kurzen Abständen (z. B. nach jedem zweiten Schritt) die gesamte fiktive kinetische Energie entfernt. D.h., die Koeffizientengeschwindigkeiten \dot{c}_m^i (vgl. unten) werden auf Null gesetzt. Das System bewegt sich entsprechend entlang der Energiehyperfläche ins (elektronische) Minimum ($\ddot{c}_m^i=0$).

$$U_{El} = U_{El}(\{r\}, \{c_m^i\}) \quad (\text{XIII.3b})$$

wobei $\{r\}$ für alle Kernkoordinaten steht³. Die Größen $\dot{c}_m^i = dc_m^i / dt$ sind fiktive Koeffizientengeschwindigkeiten. Der Parameter m_c ist eine fiktive Masse und wirkt als Kontrollparameter für die Koeffizientengeschwindigkeiten. Die verwendeten Orbitalfunktionen sollen orthonormiert sein. Dies wird durch Nebenbedingungen

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \int_V d^3\tau \psi_i^*(\vec{\tau}) \psi_j(\vec{\tau}) - \delta_{ij} = 0 \Rightarrow \sum_m c_m^i c_m^j - \delta_{ij} = 0 \quad (\text{XIII.4})$$

im Rahmen der Lagrangemultiplikatorenmethode berücksichtigt. Hier steht $\vec{\tau}$ für die Elektronenkoordinaten. Damit ergeben sich die Bewegungsgleichungen

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L_{El}}{\partial \dot{c}_m^i} - \frac{\partial L_{El}}{\partial c_m^i} = - \frac{\partial}{\partial c_m^i} \sum_{k \geq l} \lambda_{kl} \sigma_{kl} \quad (\text{XIII.5})$$

und somit

$$m_c \ddot{c}_m^i = - \frac{\partial U_{El}}{\partial c_m^i} - \sum_j \lambda_{ij} c_m^j \quad (\text{XIII.5a})$$

für die Koeffizienten. In Analogie zur konventionellen Molekulardynamik werden diese Bewegungsgleichungen verwendet, um den (elektronischen) Konfigurationsraum zu durchsuchen. Eine *shake*-analoge Implementierung (vgl. Anhang II.c) sorgt dafür, daß die Zwangsbedingungen (Orthonormierung) berücksichtigt werden und liefert energieerhaltende Bewegungsgleichungen.

An dieser Stelle sollte man erwähnen, daß die CP-Methode bisher in erster Linie zur Strukturoptimierung eingesetzt wurde. Solche Problemstellungen werden in der Regel mit einem kleinen Basissatz, einem Zeitschritt von 1 a.u. und $m_c=10$ a.u. gelöst⁴. Typischerweise benötigt man ca. 3 Iterationen pro Zeitschritt zur Erfüllung der Zwangsbedingungen. Alle zwei Zeitschritte wird die kinetische Energie entfernt.

XIII.c) Molekulardynamik mit Hellmann-Feynman Kräften

³ Die Form von U_{El} wird weiter unten noch genauer diskutiert.

⁴ a.u.: Atomare Einheiten (engl.: atomic units). Das SI-Äquivalent der atomaren Einheiten ist für die Zeit $2.4188885 \cdot 10^{-17}$ s, für die Energie (1 Hartree) $4.359815 \cdot 10^{-18}$ J, und für die Masse $9.1095 \cdot 10^{-31}$ kg.

Bisher wurde nur die elektronische Strukturoptimierung für feste Kernpositionen betrachtet (Schritt 2 im CP-Schema XIII.b). Ziel ist aber die Molekulardynamik des gesamten Systems. Folglich interessiert zur Ermittlung der auf die Kerne wirkenden Kräfte die Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten (Parameter in der elektronischen Strukturoptimierung). Dabei ist die Energie durch den (hier) quantenmechanischen Erwartungswert der Energie

$$\langle \Psi(\{\tau, r\}) | H(\{r\}) | \Psi(\{\tau, r\}) \rangle \quad (\text{XIII.6})$$

gegeben. Ψ ist die Wellenfunktion des betrachteten Systems, H ist seine Hamiltonfunktion, und $\{r\}$ bzw. $\{\tau\}$ stehen hier stellvertretend für alle Kern- bzw. Elektronenkoordinaten. Zur Ermittlung der Kräfte auf Kern k wird das Hellmann-Feynman-Theorem verwendet, welches aussagt, daß die Ableitung der Energie nach einem Parameter gleich dem Erwartungswert der ersten Ableitung von H nach diesem Parameter ist. Dieses Theorem bietet sich auch für elektronische Optimierungsprobleme mit komplizierter Hamiltonfunktion an. Im vorliegenden Fall hängt die Hamiltonfunktion von den r als Parameter ab. D.h., die Kraft auf Kern k ist gemäß dem Hellman-Feynman-Theorem

$$\vec{F}_k = - \langle \Psi(\{\tau, r\}) | \vec{\nabla}_k H | \Psi(\{\tau, r\}) \rangle \quad (\text{XIII.7})$$

(vgl (IV.24)). Allerdings ist das Hellmann-Feynman-Theorem nur für die exakte Wellenfunktion gültig. Je stärker eine approximative Wellenfunktion von der exakten abweicht, desto größer ist der Fehler in der Kräftebestimmung. Dies führt zu Schwierigkeiten in Direktverfahren, d.h., bei der elektronische Optimierung (z. B. mit SCF-Methoden) gefolgt von einem oder mehreren Molekulardynamik-Schritten mit anschließender erneuter elektronischer Strukturoptimierung. Um vernünftige Kernbewegungen in der Molekulardynamik zu erhalten, müssen strenge und damit sehr rechenintensive Konvergenzkriterien an die elektronische Optimierung gestellt werden.

Die Methode von Car-Parrinello basiert darauf, die Optimierungsdynamik der Koeffizienten c_m^i parallel zur Molekulardynamik der Kerne auszuführen:

$$K = K_{El} + K_K = \frac{1}{2} m_c \sum_{i,m} (\dot{c}_m^i)^2 + \frac{1}{2} \sum_k m_k (\dot{r}_k)^2 \quad (\text{XIII.8})$$

$$U = U_{El} + U_K = U(\{r\}, \{c_m^i\}) \quad (\text{XIII.9})$$

$$m_c \ddot{c}_m^i = - \frac{\partial U(\{r\}, \{c_m^i\})}{\partial c_m^i} - \sum_j \lambda_{ij} c_m^j \quad (\text{XIII.10})$$

$$m_k \ddot{\vec{r}}_k = - \vec{\nabla}_k U(\{r\}, \{c_m^i\}) = \vec{F}_k \quad (\text{XIII.11})$$

Die Bewegung der elektronischen Variablen und der Kerne (gemäß der Hellman-Feynman-Kräfte) erfolgt dabei mit dem gleichen Zeitschritt. Dadurch wird bei geeigneter Wahl der Bedingungen (siehe unten) die Elektronenkonfiguration gemäß der Born-Oppenheimer-Fläche der jeweiligen Kernkonfiguration anpaßt. Die Elektronenkonfiguration muß also sehr schnell relaxieren, so daß bei Änderung der Kernabstände die jeweils zugehörige optimale elektronische Struktur annähernd erreicht wird.

Die resultierende Dynamik ist energieerhaltend (bis auf Integrationsfehler und Fehler in den Hellmann-Feynman-Kräften), d.h.,

$$E'_{ges} = K_{El} + K_K + U_{El} + U_K \quad (\text{XIII.12})$$

ist konstant. In der klassischen Molekularmechanik der Atome mit (festen) Kraftfeldern ist dagegen

$$E_{ges} = K_K + U_{El} + U_K \quad (\text{XIII.13})$$

konstant, d.h., hier geht die fiktive kinetische Energie K_{El} des elektronischen Systems nicht mit ein. Um die Ionenbewegung zu simulieren, muß E_{ges} auch im Fall der CP-Methode im wesentlichen konstant bleiben. Damit Schwankungen/Veränderungen von K_{El} sich nicht auf E_{ges} auswirken, müssen diese mehrere Größenordnungen kleiner sein als die Schwankungen von E_{ges} . Dies kann durch die entsprechende Wahl einer kleinen fiktiven Masse m_c gewährleistet werden. Je schneller die Ionenbewegung ist, desto schneller müssen sich die elektronischen Koeffizienten ändern, um die Elektronenkonfiguration auf den neuen Punkt der Born-Oppenheimer-Energiehyperfläche zu bringen.

XIII.d) Stabilität des CP-Algorithmus

An dieser Stelle soll auf ein einfaches Beispiel aus der Literatur [1] eingegangen werden, wobei auf eine ausführliche Darstellung der - nicht trivialen - methodischen Details verzichtet wird. Dabei handelt es sich um eine Beispielrechnung von Germanium (8 Atome in der Einheitszelle, periodische Randbedingungen, DFT-Beschreibung der elektronischen Energie, Zeitschritt $1.8 \cdot 10^{-16}$ s, fiktive Masse $m_c = 400$ a.u., *leap-frog*-Algorithmus, 5000 Zeitschritte, Temperatur $T=1000$ K). Betrachten wir die zugehörigen Abbildungen XIII.1 und XIII.2.

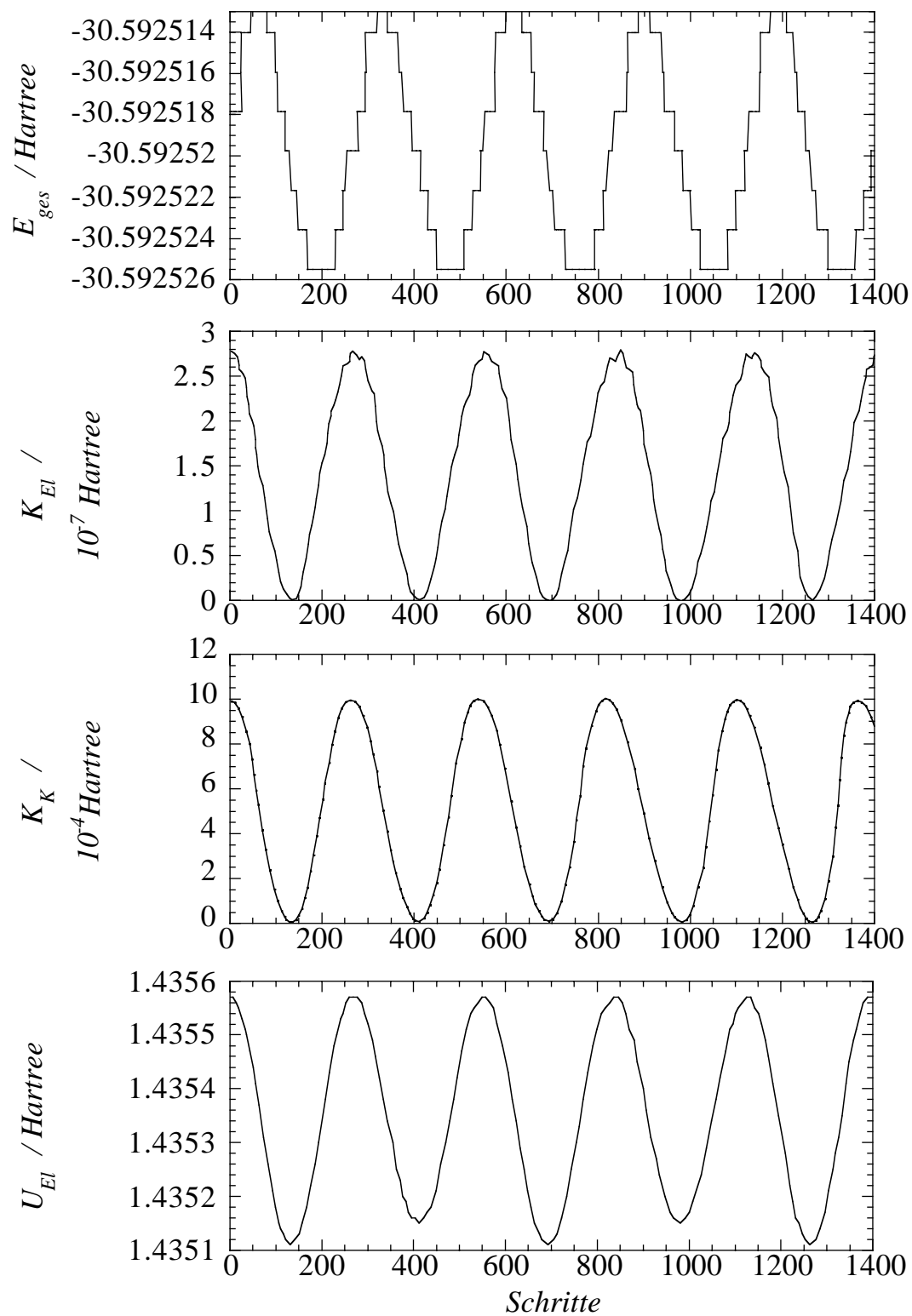


Abbildung XIII.1 Zeitverläufe ausgesuchter Größen während einer CP-MD Simulation einer achtatomigen Ge-Zelle [1].

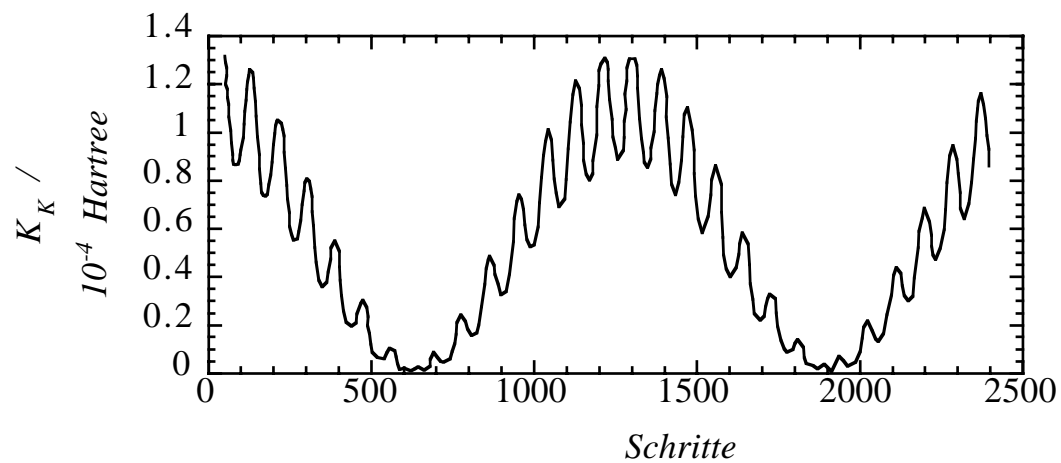


Abbildung XIII.2 Zeitverlauf von K_{EL} wie in Abbildung XIII.1, aber ausgehend von schlechteren Startbedingungen [1].

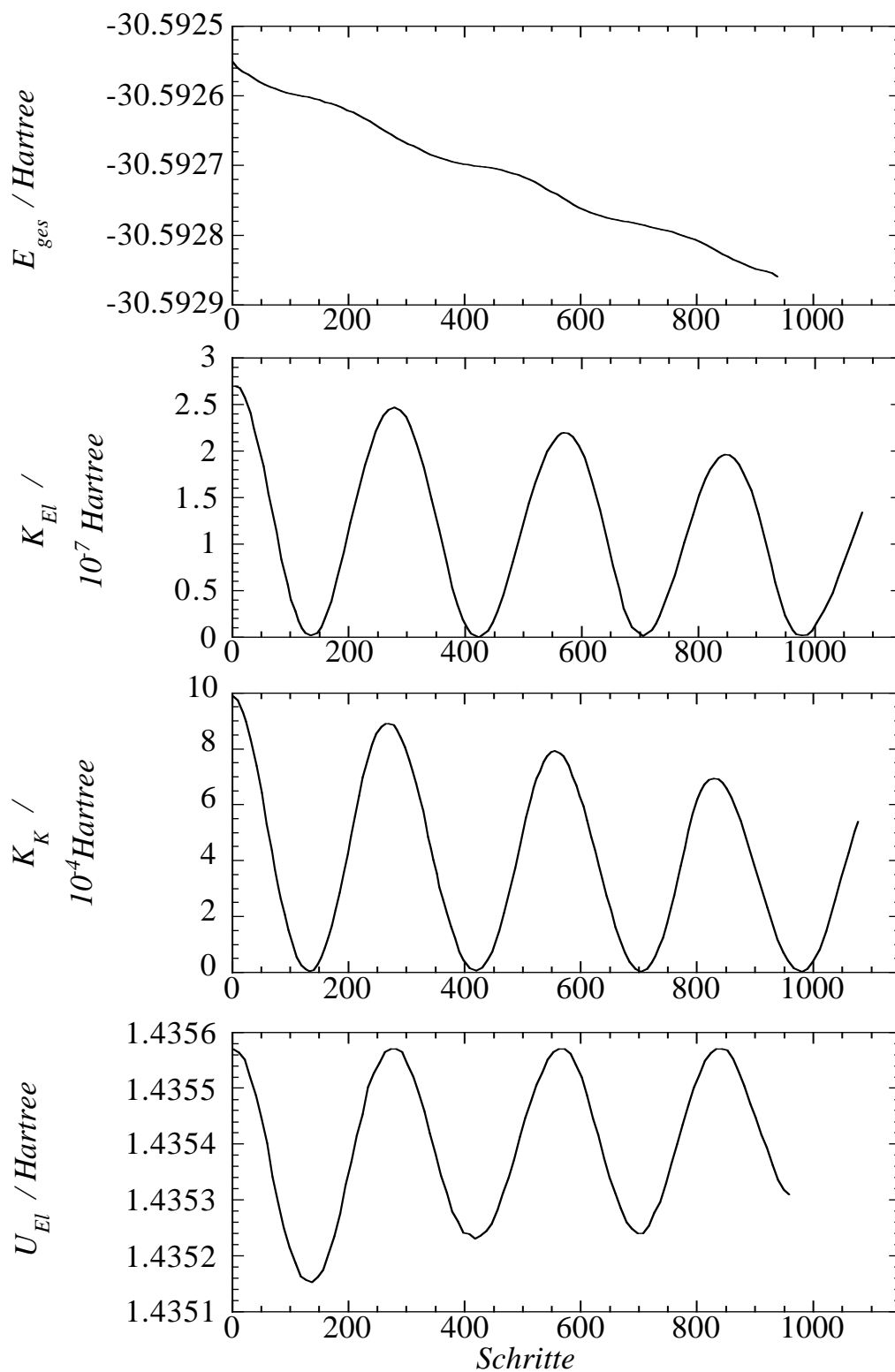


Abbildung XIII.3 Wie Abbildung XIII.1, aber mit einem alternativen Verfahren gerechnet [1].

Abbildung XIII.1 zeigt, daß E_{ges} stabil ist und nur sehr geringen Schwankungen unterliegt. Während der gesamten Simulationsdauer war keine "Reoptimierung" des elektronischen Grundzustandes notwendig. Es ist kein Energietransfer zwischen dem realem und dem fiktiven System beobachtbar. Der K_{El} -Graph weist eine geringe Modulation auf. Der sinusförmigen Kurve, die mit der harmonischen Schwingung der Kerne verbunden ist, ist eine höherfrequente Oszillation überlagert. In Abbildung XIII.2 ist diese Oszillation aufgrund schlechterer Startbedingungen wesentlich deutlicher. Wäre die fiktive kinetische Energie nur eine Konsequenz der Koeffizientenbewegung, die notwendig ist, um der Kernbewegung folgend auf der Born-Oppenheimer-Fläche zu bleiben, so wäre nur die sinusförmige Schwingung zu erwarten. Die Überlagerung reflektiert das Verlassen der Born-Oppenheimer-Fläche der elektronischen Freiheitsgrade, die sich aber stabil um den jeweiligen elektronischen Grundzustand bewegen.

Wie erwähnt, tritt kein signifikanter Energietransfer zwischen den Kernen und dem System der Koeffizienten auf. D. h., das elektronische System verhält sich adiabatisch, die Bewegung der Koeffizienten zielt allein auf das Erreichen des jeweiligen Grundzustandes, der Kernbewegung folgend. In der simulierten Zeitspanne findet kein kontinuierliches "Abwandern" von der Born-Oppenheimer-Oberfläche statt. Die Adiabaticität ist nicht in die Methode eingebaut. Nach dem Gleichverteilungssatz (vgl. Kapitel II.b) ist im Gleichgewicht die mittlere kinetische Energie für alle Freiheitsgrade gleich. Die gezeigte Simulation mit einem "kalten" System der Koeffizienten und einem "warmen" Kernsystem entspricht daher einem metastabilen Zustand. Jedoch ist hier die Relaxationszeit zum Gleichgewicht ausreichend groß, um eine korrekte Dynamik der Kerne zu erlauben. Die Wahl der Startbedingungen (Koeffizientengeschwindigkeiten etc.) ist allerdings kritisch, denn ungünstige Anfangsbedingungen können zu Instabilitäten führen.

Im Prinzip kann Schritt 2 des Schemas aus XIII.b mit allen Methoden durchgeführt werden, die zur elektronischen Strukturoptimierung geeignet sind. Probleme bereiten nur - wie erwähnt - die strengen Konvergenzbedingungen, die verwendet werden müssen. Als Beispiel (ebenfalls aus [1]) sei hier die Anwendung des *steepest descent*-Algorithmus (vgl. Kapitel VIII) auf die Koeffizientenoptimierung betrachtet (Abbildung XIII.3), wiederum für das oben beschriebene Germaniumsystem. Analog zur obigen CP-Rechnung wird für die Molekulardynamik ein Zeitschritt von $1.8 \cdot 10^{-16}$ s verwendet. Für die *steepest descent*-Rechnungen zwischen zwei Molekulardynamik-Schritten wird eine um 1/5 kleinere Schrittweite gewählt. Mit einem Toleranzkriterium von 10^{-12} Hartree sind 20 bis 80 *steepest descent*-Iterationen notwendig, wodurch der Rechenaufwand gegenüber der CP-MD auf ca. das

Fünzigfache ansteigt. Da die elektronischen Koeffizienten von den Kernpositionen, welche sich wiederum zeitabhängig verändern, abhängig sind, erhält man auch hier ein K_{EI} . Abbildung XIII.3 zeigt deutlich, daß es zu einem Absinken von E_{ges} kommt. Der verwendete Algorithmus liefert keine energieerhaltende Kerndynamik. Die Ursache dafür ist in Fehlern der mit Hilfe des Hellmann-Feynman-Theorems berechneten Kräfte zu sehen und dies obwohl die elektronische Wellenfunktion zu jeder Kernkonfiguration wesentlich genauer - im Vergleich zur CP-Methode - durch die *steepest descent*-Rechnung wiedergegeben wird. Um mit *steepest descent* Energieerhaltung bei der Kernbewegung zu erreichen, muß das Konvergenzkriterium noch strenger gewählt werden. Die Genauigkeit in der elektronischen Optimierung muß ca. 1000 mal höher sein als im Fall der CP-MD!

Dieses Beispiel macht deutlich, daß der Schlüssel zum Erfolg der CP-MD nicht in der Genauigkeit der Born-Oppenheimer-Oberfläche liegt. Ein Erklärungsversuch sieht folgendermaßen aus: Die CP-MD "beschleunigt" die Veränderung der elektronischen Struktur solange bis sie der Kernbewegung entspricht und diese schließlich "überholt". Danach erfährt die zeitliche Änderung eine entsprechende Verlangsamung gemäß des Energiegradienten. Dieses sich ständig wiederholende Beschleunigen und Bremsen führt zu den hochfrequenten Schwingungen in Abbildung XIII.2. Im Fall der *steepest descent*-Methode wird die elektronische Wellenfunktion immer nur so weit verändert, daß sie gerade die Energiekriterien erfüllt und dadurch immer der Kernbewegung hinterherhinkt. In der CP-MD sind die Fehler der Kern- und Koeffizientenbewegung derart gekoppelt, daß stabile Kern- und Koeffizientenbewegungen resultieren.

XIII.e) Prinzipien der DFT im Rahmen der CP-MD

Die häufigste Anwendung zur Lösung des elektronischen Strukturproblems im Rahmen der CP-MD findet die Dichtefunktionaltheorie (DFT) unter Einsatz von Pseudopotentialen und ebenen Wellenfunktionen als Basissatz. Die Grundlage der DFT ist, daß die Energie eines Systems mit Hilfe der Elektronenwahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{r})$ beschrieben werden kann. Die Energie ist dabei ein Funktional von $\rho(\vec{r})$. D. h., für eine gegebene Funktion $\rho(\vec{r})$ gibt es eine einzige korrespondierende elektronische Energie $U_{EI}[\rho]$. Grundlage der DFT ist das Hohenberg-Kohn-Theorem [7] mit der Aussage, daß die Energie des Grundzustandes und alle anderen elektronischen Eigenschaften des Grundzustandes eindeutig durch die Elektronendichte bestimmt sind und daß das Variationsprinzip analog zur Hartree-Fock-Theorie auf die Elektronendichte anwendbar ist. Das Theorem sagt aber nichts über die Form

der funktionalen Abhängigkeit der Energie von der Elektronendichte. Es besagt lediglich, daß ein solcher Zusammenhang existiert. Im Folgenden beschränken wir uns auf Systeme, bei denen doppelt besetzte Orbitale durch das selbe Ortsorbital beschrieben werden.

Die elektronische Energie setzt sich aus folgenden Beiträgen

$$U_{El}[\rho] = E_{kin}[\rho] + E_{Ext}[\rho] + E_{Hart}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{XIII.14})$$

zusammen. E_{kin} ist der Anteil der kinetischen Energie (Achtung, nicht zu verwechseln mit K_{El} , der fiktiven kinetischen Energie der Koeffizienten.), und E_{Ext} beschreibt die Kern-Elektron Wechselwirkung. Die Elektron-Elektron Wechselwirkung wird durch zwei Beiträge berücksichtigt. E_{Hart} ist die klassische Coulombenergie der Ladungsverteilung $\rho(\vec{\tau})$, E_{XC} ist die Austausch-Korrelationsenergie, ein Korrekturterm zu E_{Hart} , der die nicht-klassischen Elektron-Elektron-Wechselwirkungen beinhaltet. Für E_{XC} ist keine exakte analytische Form angebar, hier müssen Näherungen verwendet werden.

Die exakte elektronische Energie des Grundzustandes eines n -Elektronensystems mit N Kernen (in atomaren Einheiten), kann geschrieben werden als

$$U_{El}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_i(\vec{\tau}) \nabla^2 \psi_i(\vec{\tau}) d^3 \tau - \sum_{k=1}^N \int \frac{Z_k}{|\vec{\tau} - \vec{r}_k|} \rho(\vec{\tau}) d^3 \tau + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{\tau}) \rho(\vec{\tau}')}{|\vec{\tau} - \vec{\tau}'|} d^3 \tau d^3 \tau' + E_{XC}[\rho] \quad (\text{XIII.15})$$

mit der Kernladungszahl Z_k des k -ten Kernes. Die ψ_i sind Eielektronenorbitale (Ortsanteil), die sogenannten Kohn-Sham-Orbitale, die aus der Lösung der Kohn-Sham-Gleichung

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{\tau} - \vec{r}_I|} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{\tau}')}{|\vec{\tau} - \vec{\tau}'|} d^3 \tau' + E'_{XC}(\vec{\tau}) \right\} \psi_i(\vec{\tau}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{\tau}) \quad (\text{XIII.16})$$

erhalten werden. Den Kohn-Sham-Orbitalen kommt im Gegensatz zu den Hartree-Fock-Orbitalen keine physikalische Bedeutung zu. Es handelt sich zwar auch um Eielektronenorbitale, diese werden aber nicht unabhängig voneinander beschrieben. Die ε_i sind die Energieeigenwerte der Kohn-Sham-Orbitale. Das Austausch-Korrelationspotential E'_{XC} ist durch

$$E'_{XC}[\rho(\bar{\tau})] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\bar{\tau})]}{\delta \rho(\bar{\tau})} \quad (\text{XIII.17})$$

gegeben. Wenn die Summe über alle besetzten Kohn-Sham-Orbitale bekannt ist, so erhält man die Ladungsdichte des Grundzustandes.

$$-\rho(\bar{\tau}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i|^2 \quad (\text{XIII.18})$$

Es gibt nun verschiedene Näherungen der funktionalen Form von $E_{XC}[\rho]$, worin auch die Hauptfehlerquelle in DFT Rechnungen liegt. Die wichtigste Näherung ist die *local density approximation* (LDA).

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\bar{\tau}) \varepsilon_{XC}[\rho(\bar{\tau})] d^3 \tau \quad (\text{XIII.19})$$

Darin ist ε_{XC} die Austausch-Korrelationsenergie pro Elektron in einem homogenen Elektronengas konstanter Dichte (entsprechend gibt es eine kontinuierliche Verteilung positiver Ladungen, um Elektroneutralität zu gewährleisten). Natürlich ist dies eine grobe Näherung, denn in realen Molekülen sind weder die elektronischen noch die positiven Ladungen gleichmäßig verteilt. Um der Inhomogenität der Elektronendichte Rechnung zu tragen, wird der LDA häufig ein nicht-lokaler Korrekturterm zugefügt, der den Gradienten der Elektronendichte beinhaltet. Betrachten wir nun die einzelnen Energiebeiträge genauer.

Für die kinetische Energie eines homogenen Elektronengases (LDA) [8] gilt ($\rho(\bar{\tau}) = n(\bar{\tau}) / V$):

$$E_{kin}[n(\bar{\tau})] = \frac{3}{10} \int d\tau [3\pi^2 n(\tau)]^{2/3} \quad (\text{XIII.20})$$

Je nach Komplexität des Systems müssen hierfür bessere Näherungen herangezogen werden.

Ein Elektron wechselwirkt mit anderen Elektronen in der Umgebung über ein Coulomb-Potential, es wechselwirkt nicht mit sich selbst. Die mittlere Ladungsdichte $-\rho(\bar{\tau})$ wird behandelt wie eine klassische Ladungsdichte. E_{Hart} vernachlässigt die nichtklassischen Anteile

der Wechselwirkung und beinhaltet außerdem eine Selbstwechselwirkung⁵. Korrekturen hierzu sollen in E_{XC} berücksichtigt werden. Für das Elektronengas (wechselwirkende Elektronen, konstantes ρ) ist die Austauschenergie bekannt (einziger Fall, analytische Theorie und MC-Berechnungen [9]). Mit Hilfe der LDA erhält man [10] $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{\tau})) = 0.738558770 [\rho(\vec{\tau})]^{1/3}$.

Die Kern-Elektron-Wechselwirkung ist gegeben durch $E_{Ext}[\rho(\vec{\tau})] = \int d^3\tau E'_{Ext}(\vec{\tau})\rho(\vec{\tau})$. Werden alle Elektronen explizit berücksichtigt, dann ist E'_{Ext} einfach das reine Coulomb-Potential aufgrund der "nackten" Kernladung. Es ist aber sehr rechenaufwendig, alle Elektronen bzw. alle besetzten Orbitale explizit mitzuführen. Für Germanium, z.B. bräuchte man Basissätze für 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p. Deshalb betrachtet man nur die Valenzelektronen (4s, 4p) und friert die inneren Elektronen ein, deren Orbitalfunktionen sich kaum mit der Kernbewegung ändern.

Die Wechselwirkung der Valenzelektronen mit diesen effektiven Kernen (Kerne + innere Elektronen) wird mit Hilfe von Pseudopotentialen (effektive Potentiale) beschrieben. Man beachte, daß die Verwendung von Pseudopotentialen auch alle anderen elektronischen Energierterme beeinflußt (die schnelle Kernelektronenoszillation geht nicht mehr in die kinetische Energie ein, ebenso wird die explizite Elektron-Elektron-Wechselwirkung der Kernelektronen vernachlässigt). Das Einfrieren der inneren Elektronen macht aber Sinn, da das physikalische und chemische Verhalten in erster Linie durch die Valenzelektronen bestimmt wird, genauer gesagt durch die Bildung von bindenden und antibindenden Valenzelektronenorbitalen, bzw. der Verteilung der Elektronen auf diese Orbitale. Pseudopotentiale haben den Vorteil, daß sie aufgrund der Abschirmung durch die inneren Elektronen wesentlich schwächer sind. Die Eigenzustände freier Elektronen sind durch ebene Wellen beschreibbar [11], und da sich die Elektronen im Kristall ähnlich wie freie Elektronen verhalten, werden meistens ebene Wellen als Basisfunktionen eingesetzt.

In der Nähe der Atomkerne ist die Beschreibung durch ebene Wellen allerdings schlecht, dort liegt kein freies Elektron-Verhalten vor, da die Elektronen das starke Coulomb-Potential des Kerns spüren. Man beachte, daß die Valenzzustände orthonormal zu den Kernelektronenzuständen sein müssen. Die Kernelektronenzustände sind stark lokalisiert, die Valenzelektronenzustände müssen sich entsprechend ändern, es kommt zu schnellen Oszillationen, welche die hohe kinetische Energie der Valenzelektronen in der Nähe des Kernes repräsentie-

⁵ In der Hartree-Fock-Näherung wird der Anteil der Selbstwechselwirkung im Coulombterm durch den entsprechenden Anteil im Austauschterm aufgehoben.

ren. Der freie Elektronen-Ansatz beschreibt dieses Verhalten der Elektronen in Kernnähe schlecht. Man bräuchte eine übertrieben große Anzahl von ebenen Wellen, um die schnellen Oszillationen in der Kernregion zu beschreiben. Daher werden die Potentiale für die Valenzelektronen in Kernnähe modifiziert (schnelle Oszillationen in der Kernregion werden eliminiert, während die Valenzbandstruktur erhalten bleibt. D.h., die Energieeigenwerte der Kohn-Sham-Gleichungen sollen denen des richtigen Coulomb-Potentials entsprechen). In der Regel geht man dabei so vor, daß das elektronische System zum einen in der vollständigen Beschreibung (alle Orbitale explizit), zum anderen in der Pseudopotential-Näherung gerechnet wird. Beide Rechnungen sollten die gleichen Valenzenergieeigenwerte liefern. Wünschenswert ist hier natürlich auch die Beschreibung durch ein lokales Pseudopotential, welches nur von dem Kern-Elektron-Abstand abhängt. Wer einen tieferen Einstieg in die Verwendung von Pseudopotentialen sucht, sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [1,12]. Nachfolgend soll nur das allgemeine Vorgehen bei der praktischen Implementierung aufgezeigt werden.

Die Pseudopotential-Näherung mit ebenen Wellen als Basisfunktionen ist sehr gut geeignet, um periodische Systeme, wie z.B. ideale Kristalle zu beschreiben. In einem periodischen System ist das Ein-Teilchen Kohn-Sham-Potential $E_{eff} = E'_{Hart} + E'_{Ext} + E'_{XC}$ translationssymmetrisch. D.h.,

$$E_{eff}(\vec{\tau} + \vec{t}) = E_{eff}(\vec{\tau}) \quad (\text{XIII.21})$$

mit \vec{t} als Gittervektor. Dies bedeutet, daß die Eigenfunktionen das Bloch-Theorem [11] erfüllen müssen, d.h., jede Eigenfunktion kann angegeben werden als

$$\psi_{i,\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{\tau}} u_i(\vec{\tau}) \quad (\text{XIII.22})$$

für alle besetzten Orbitale i . Dabei ist \vec{k} ein Wellenvektor, der so gewählt werden kann (Translationssymmetrie), daß er innerhalb der ersten Brillouin-Zone ⁶ liegt und $u_i(\vec{\tau})$ die Periodizität des Gitters hat. Folglich ist

⁶ Die Konstruktion der Brillouin-Zone sei an einem Beispiel eines zweidimensionalen (reziproken) Gitters erläutert:

1. Verbinde einen Gitterpunkt mit all seinen Nachbarn.
2. Zeichne Mittelsenkrechten (entsprechend Ebenen in 3D) auf diesen Verbindungslinien.

$$u_i(\vec{\tau} + \vec{t}) = u_i(\vec{\tau}) \quad (\text{XIII.23})$$

und

$$u_i(\vec{\tau}) = \sum_{\vec{g}} c_{\vec{g}}^{i,\vec{k}} e^{i\vec{g} \cdot \vec{\tau}} \quad (\text{XIII.24})$$

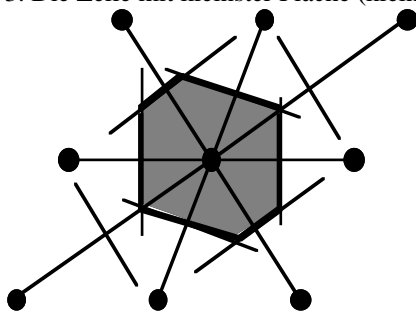
Die Summation erstreckt sich meist nur bis zu Gittervektoren \vec{g} des reziproken Gitters, deren kinetische Energie $(\hbar g)^2 / 2m$ innerhalb eines gewissen Energiekriteriums liegt. Damit erhält man

$$\psi_{i,k}(\vec{\tau}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{\tau}} \sum_{\vec{g}} c_{\vec{g}}^{i,\vec{k}} e^{i\vec{g} \cdot \vec{\tau}} \quad (\text{XIII.25})$$

Aufgrund der Gittersymmetrie kann \vec{k} immer in die ersten Brillouinzone zurückgefaltet werden. Prinzipiell müßten alle Wellenvektoren in der ersten Brillouinzone berücksichtigt werden (unendlich viele), man beschränkt sich aber auf eine Auswahl von \vec{k} -Vektoren, die sogenannten *sampling points*. Das optimale *sampling* ist für jedes System verschieden. Ziel ist immer, mit einer möglichst kleinen Anzahl von Basisfunktionen (d.h., Koeffizienten $c^{i,\vec{k}}$) auszukommen. Jedem \vec{k} -Vektor in der Brillouin-Zone wird ein Gewichtungsfaktor $w_{\vec{k}}$ zugeordnet:

$$\rho(\vec{\tau}) = -\sum_{\vec{k}} w_{\vec{k}} \sum_i |\psi_{i,\vec{k}}(\vec{\tau})|^2 \quad (\text{XIII.26})$$

3. Die Zelle mit kleinster Fläche (kleinstem Volumen in 3D) ist die Brillouin-Zone (grau schraffiert).



Die einzelnen Anteile aus Gleichung (XIII.14) werden im Rahmen der Beschreibung mit ebenen Wellen und Fourier-Transformationstechniken [13,6] ausgedrückt und berechnet. Auf Details kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden (siehe [1] und dortige Referenzen). Für die elektronische Energie gemäß Gleichung (XIII.14) erhält man im Fourier-Raum

$$U_{El} = E_{kin} + E_{int} \quad (\text{XIII.27})$$

$$E_{kin} = \sum_{\vec{k}} w_{\vec{k}} \sum_i \sum_{\vec{g}} \frac{1}{2} |\vec{g} + \vec{k}|^2 c_{\vec{g}}^{i,\vec{k}} c_{\vec{g}}^{i,\vec{k}*} \quad (\text{XIII.28})$$

$$E_{int} = \sum_{\vec{g}} \left[\hat{E}'_{ext}(\vec{g}) + \frac{1}{2} \frac{4\pi}{g^2} \hat{n}(\vec{g}) + \hat{\epsilon}_{XC}(\vec{g}) \right] \hat{n}(-\vec{g}) \quad (\text{XIII.29})$$

Dabei sind $\hat{E}'_{ext}(\vec{g})$, $\hat{n}(\vec{g})$ und $\hat{\epsilon}_{XC}(\vec{g})$ die jeweiligen Fourier-Transformierten.

Um die CP-Bewegungsgleichungen zu integrieren, werden die Ableitungen der Energie nach den elektronischen Koeffizienten und die Kräfte auf die Ionen benötigt. Je nach Effizienz erfolgt die Berechnung im reziproken (Fast Fourier Transform-Techniken) oder im realen Raum. Für die elektronischen Koeffizienten erhält man

$$\frac{\partial E_{kin}}{\partial c_{\vec{g}}^{i,\vec{k}}} = |\vec{g} + \vec{k}|^2 c_{\vec{g}}^{i,\vec{k}} \quad (\text{XIII.31})$$

und

$$\frac{\partial E_{int}}{\partial c_{\vec{g}}^{i,\vec{k}}} = \frac{2}{V} \int d^3\tau E_{eff}(\vec{\tau}) \psi_{i,\vec{k}}(\vec{\tau}) e^{-i(\vec{g}+\vec{k})\vec{\tau}} \quad (\text{XIII.32})$$

Für die Kräfte auf die Ionen müssen die Kern-Kern- und die Kern-Elektron-Wechselwirkung betrachtet werden:

$$\vec{F}_l = -\vec{\nabla}_l E_{KK} - \vec{\nabla}_l E_{Ext} \quad (\text{XIII.33})$$

E_{KK} steht für die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Kernen, die durch $E_{KK} = \sum_{i<j} Z_i Z_j / |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ gegeben ist. Auf die Ableitungen soll hier nicht eingegangen werden, aber man beachte, daß bei der vorgestellten Vorgehensweise keine explizite Abhängigkeit der Elektronendichte von den Kernkoordinaten berücksichtigt werden muß, wodurch relativ einfache Ausdrücke für die Kräfte erhalten werden. Verwendet man Basisfunktionen,

die explizit von den Kernkoordinaten abhängig sind, werden die Rechnungen schnell kompliziert und aufwendig.

XIII.f) Beispiele zur Verwendung der CP-MD

Im Folgenden sind exemplarisch einige Anwendungen der CP-Methode aufgelistet.

- Simulation von Wasser [14]: DFT-Technik mit ebenen Wellen und superweichen Pseudopotentialen zur Orbitalbeschreibung. Die LDA-Näherung wird verwendet, wobei der Austausch-Korrelations-Beitrag um einen Term ergänzt ist, der vom Gradienten der Elektronendichte abhängt. Die Systemgröße beträgt 32 D₂O Moleküle. Simuliert wird bei Raumtemperatur mit periodischen Randbedingungen. Der Zeitschritt beträgt 0.17 fs und $m_c = 1100$ a.u. Die Simulationsdauer umfaßt 2 ps. D₂O anstelle von H₂O wurde gewählt wegen der besseren adiabatischen Entkopplung zwischen ionischer und fiktiver elektronischer Bewegung. Außerdem spielen Quanteneffekte für die Kernbewegung des Deuteriums eine wesentlich geringere Rolle. Die nachfolgende Tabelle XIII.1 zeigt eine Auswahl der Simulationsergebnisse im Vergleich mit experimentellen Befunden.

	<i>CP – Simulation</i>	<i>Experiment</i>
<i>Monomer:</i>		
<i>Dipolmoment μ / D</i>	1.86	1.855
<i>Homo – Lumo – Energielücke / eV</i>	6.7	
<i>Ionisierungsenergie / eV</i>	12	12
<i>flüssigePhase:</i>		
<i>Dipolmoment μ / D</i>	2.66	2.6
<i>Homo – Lumo – Energielücke / eV</i>	4.6	9.8
<i>Ionisierungsenergie / eV</i>	2.2 ± 1.0	2.4

Tabelle XIII.1 Ergebnisse einer CP-MD-Simulation von Wasser ⁷ [14].

Die HO/OO/OH-Abstände aus berechneten Paarkorrelationen weichen um ca 5% von den experimentellen Werten ab.

⁷ Der von der Autoren angegebene Wert des Dipolmoments der flüssigen Phase ($\mu = 2.6 D$) ist kein experimenteller Wert, sondern eine theoretische Schätzung [15].

- Diffusion von Protonen in kristallinem Si bei 1000K: Betrachtet werden Diffusion, bevorzugte Bindungsstellen und Veränderung der Si-Koordination [16].
- Metallisches, flüssiges Si: Strukturelle Untersuchungen [17].
- Weißer Phosphor bei tiefen Temperaturen: Übergang $\beta - P_4$ zur $\alpha - P_4$ -Phase; Strukturuntersuchungen und Dynamik der Umorientierung [18].
- Einfluß von Hydroniumionen in Wasser: Komplexbildung [18].
- Adsorption von Wasser auf MgO: Dissoziationsmechanismus [19].

Wir wollen die Stärken und Schwächen der CP-Methode nochmals kurz zusammenfassen. Die CP-Methode bietet neben den mittels der klassischen Molekulardynamik zugänglichen Größen die Möglichkeit, dynamische und temperaturabhängige Eigenschaften der Elektronendichte zu erhalten. Bedingt durch die gleichzeitige Simulation des elektronischen und ionischen Bereiches sind nur kleine Zeitschritte ($< 10^{-16} s$) möglich, wodurch das beobachtbare Zeitfenster momentan im 10 ps-Bereich liegt. Die momentan "typische" maximale Systemgröße liegt bei ca. 1000 Elektronen, wobei die *sampling*-Strategie je nach System optimiert werden muß. Der Rechenaufwand verhält sich proportional zu Anzahl der Basisfunktionen \times (Anzahl der Orbitale)². Die häufigste Anwendung außerhalb der Gruppe um Car und Parrinello findet die Methode bei Minimierungsproblemen [20-23]. Aufbauend auf die CP-MD gibt es neue Ansätze/Methoden (Pfadintegral CP-MD [24]), die auch eine quantenmechanische Behandlung der Kernbewegung beinhalten.

Weiterhin bietet die CP-Methode die Möglichkeit, Systeme gemischt quantenmechanisch/klassisch zu behandeln. Solche kombinierten Ansätze erlauben die Untersuchung von Prozessen, bei denen chemische Bindungen geknüpft bzw. gebrochen werden oder bei denen eine starke Veränderung der elektronischen Struktur auftritt. Neben der CP-MD gibt es weitere Kombinationsansätze, die auf Warshel und Karplus, Allinger und Sprague sowie Singh und Kollman zurückgehen [25-27]. Anwendungsbeispiele beschäftigen sich vor allem mit Ionen in Lösung, Lösungsmittelleffekten und biochemischen Fragestellungen. Bei all diesen Methoden ist das System in zwei Teile aufgetrennt (siehe Abbildung XIII.4); einen quantenmechanischen (QM) Teil und einen klassischen Kraftfeldteil (KF). So wird beispielsweise in biochemischen Fragestellungen das Substrat quantenmechanisch gerechnet, während das übrige System (Protein) durch klassische Kraftfelder dargestellt wird.

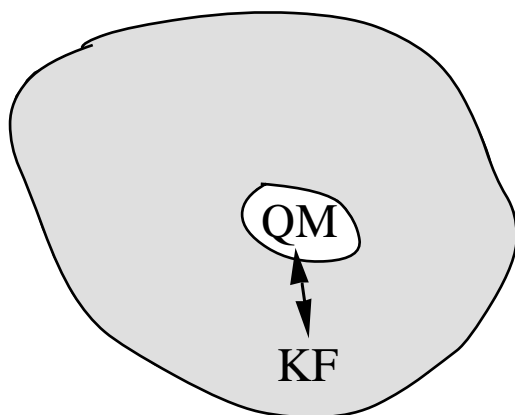


Abbildung XIII.4 In kombiniert QM/KF-Verfahren wird das System in zwei Bereiche unterteilt.

Hierfür wird die Hamiltonfunktion H in drei Teile aufgespalten, $H = H_{QM} + H_{KF} + H_{QM/KF}$. H_{QM} beinhaltet den quantenmechanischen Teil, H_{KF} den Kraftfeldteil und $H_{QM/KF}$ beschreibt die Verknüpfung zwischen dem QM und dem KF-Bereich des Systems via elektrostatischer und van-der-Waals-Wechselwirkung. Der KF-Bereich wird typischerweise mit MD und MC- Methoden behandelt, für den QM-Teil gibt es eine Reihe von Berechnungsmöglichkeiten. Die in den letzten Jahren stark angestiegene Rechnerleistung ermöglicht den Einsatz immer präziserer Methoden, bis hin zu aufwendigen *ab initio* Rechnungen [28-30]. Dagegen findet man in früheren Anwendungen den Einsatz von weniger rechenintensiven empirischen Valenzband- [31,32] oder semiempirischen MO-Methoden [28,33]. Auch die DFT [34] kann zur Berechnung der QM-Teils herangezogen werden.

XIII.g) Literatur

- [1] D. K. Remler; P. A. Madden "Molecular Dynamics without effective potentials via the Car-Parrinello approach" *Mol. Phys.* **1990**, 70, 921-966.
- [2] G. Galli; A. Pasquarello "First-principles Molecular dynamics" In *Computer Simulation in Chemical Physics*, M. P. Allen und D. J. Tildesley, Ed.; Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 1993, 261-313.
- [3] G. Galli; M. Parrinello "Ab-initio Molecular Dynamics: Principles and practical implementation" In *Computer Simulation in Materials Science*, M. Meyer und V. Pontikis, Ed.; Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 1991, 283-304.

- [4] S. Kirkpatrick; G. D. Gelatt; M. P. Vecchi "Optimization by simulated annealing" *Science* **1983**, 220, 671-680.
- [5] M. C. Payne "Error cancellation in the Molecular Dynamics method for total energy" *J. Phys. Condensed Matter* **1989**, 1, 2199-2210.
- [6] M. C. Payne; P. D. Bristowe; J. D. Joannopoulos "Ab initio Molecular Dynamics approach to the study of grain boundaries in semiconductors" *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1989**, 141, 333-341.
- [7] P. Hohenberg; W. Kohn "Inhomogeneous electron gas" *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864-871.
- [8] S. Lundquist; N. H. March "Theory of the inhomogeneous electron gas" Plenum: 1983
- [9] D. M. Ceperley; B. J. Alder "Ground state of the electron gas by a stochastic method" *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 566-569.
- [10] W. Kohn; P. Vashista "Theory of the inhomogeneous electron gas" Plenum: 1983
- [11] C. Kittel "Einführung in die Festkörperphysik" 4. ed.; R. Oldenbourg Verlag: München, Wien, 1976
- [12] M. J. Gillan "Calculating the properties of materials from scratch" In *Computer Simulation in Materials Science*, M. Meyer und V. Pontikis, Ed.; Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 1991, 257-281.
- [13] R. Car; M. Parrinello "Unified approach for Molecular Dynamics and Density-Functional-Theorie" *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 55, 2471-2478.
- [14] K. Laasonen; M. Sprik; M. Parrinello; R. Car "'Ab initio" liquid water" *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 9080-9089.
- [15] C. A. Coulson; D. Eisenberg *Proc. R. Soc. London* **1966**, 291 A, 445.
- [16] F. Buda; G. L. Chiarotti; R. Car; M. Parrinello "Proton diffusion in crystalline silicon" *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 63, 294-297.
- [17] O. Sugino; R. Car "Thermodynamic properties and phase diagram of silicon from first-principles" *Int. Conf. Phys. Semicond.* **1995**, 1, 197-200.
- [18] M. E. Tuckerman; P. J. Ungar; T. v. Roseninge; M. L. Klein "Ab initio Molecular Dynamics Simulations" *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12878-12887.
- [19] W. Langel; M. Parrinello "Ab initio Molecular Dynamics of H₂O adsorbed on solid MgO" *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 3240-3252.
- [20] M. C. Payne; J. D. Joannopoulos; D. C. Allan; M. P. Teter; D. H. Vanderbilt "Molecular Dynamics and ab Initio Total Energy Calculation" *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 2656.

- [21] D. C. Allan; M. P. Teter "Nonlocal Pseudopotentials in Molecular Dynamics Density-Functional-Theory: Application to SiO₂" *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 59, 1136-1139.
- [22] M. Needels; M. C. Payne; J. D. Joannopoulos "Ab initio Molecular Dynamics on the Ge(100) surface" *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 1765-1768.
- [23] M. C. Payne; P. D. Bristowe; J. D. Joannopoulos "Ab initio determination of the structure of a grain boundary by simulated quenching" *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 1348-1351.
- [24] M. E. Tuckerman; D. Marx; M. L. Klein; M. Parrinello "Efficient and general algorithms for path integral Car-Parrinello Molecular Dynamics" *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 5579-5588.
- [25] A. Warshel; M. Karplus "Calculation of ground and excited state potential surface of conjugated molecules: I. Formation and parameterization" *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5612-5625.
- [26] N. L. Allinger; J. T. Sprague "Calculation of the structure of hydrocarbons containing delocalized electronic systems by the molecular mechanics method" *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3893-3907.
- [27] U. C. Singh; P. A. Kollman *J. Comput. Chem.* **1986**, 2, 718.
- [28] M. J. Field; P. A. Bash; M. Karplus "A combined quantum mechanical and molecular mechanical potential for a Molecular Dynamics simulation" *J. Comput. Chem.* **1990**, 11, 700-733.
- [29] T. Kerdcharoen; K. R. Liedl; B. M. Rode "A QM/MM simulation method applied to solution of Li⁺ in liquid ammonia" *Chem. Phys.* **1996**, 211, 313-323.
- [30] A. Tongraar; K. R. Liedl; B. M. Rode "Solvation of Ca²⁺ in Water Studied by Born-Oppenheimer ab Initio QM/MM Dynamics" *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 6299-6309.
- [31] A. Warshel; R. M. Weiss "An empirical Valence Bond approach for comparing reactions in solutions and in enzymes" *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6218-6226.
- [32] A. Warshel "Computer Modelling of Chemical Reactions in Enzymes and Solutions" John Wiley & Sons: New York, 1991
- [33] J. Gao "Comparison of the hybrid AM1/TIP3P and the OPLS Functions through Monte Carlo simulations of acetic acid in water" *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6432-6439.
- [34] R. V. Stanton; D. S. Hartsough; K. M. M. Jr. "An Examination of a Density Functional /Molecular Mechanical Coupled Potential" *J. Comp. Chem.* **1995**, 16, 113-128.

Anhang I.A Zusammenfassung begleitender Lehrbücher und Artikel

Die folgende Literaturliste soll dabei helfen, den Inhalt dieses Buches zu ergänzen und gegebenenfalls zu vertiefen.

Lehrbücher zum Modellieren mit Molekulardynamik und -mechanik:

Molekulare Dynamik - Simulation einfacher Fluide

Allen and Tildesley, 1990
Haile, 1992
Haberlandt, Heinzinger, Fritzsche and Peinel, 1994
Rapaport, 1995

Sadus, 1999
Heyes, 1998
Frenkel and Smit, 1996
Hoover, 1986
Hoover, 1991
Heermann, 1986
Hockney and Eastwood, 1981

Molekulares Modellieren - allgemein

Goodman, 1998
Leach, 1996
Gans, Amann and Boeyeus, 1996
Comba and Hambley, 1995
Kunz, 1991
Wilson, 1986
Clark, 1985

Molekulare Mechanik kleiner Moleküle - Phänomenologische Kraftfeldmethoden

Burkert and Allinger, 1982
Ermer, 1981

Molekulares Modellieren von Polymeren

Binder, 1995
IFF-Ferienkurs, 1989
Gelin, 1994
Monnerie and Suter, 1994

Molekulares Modellieren und Nanotechnologie

Drexler, 1992

Weiterführende Literatur zur Methodik und Anwendung von Computersimulationen in Chemie, Physik, Biologie und Materialwissenschaft

Ciccotti and Hoover, 1986

Catlow, Parker and Allen, 1990

Meyer and Pontikis, 1991

Allen and Tildesley, 1993

Warshel, 1991

vanGunsteren and Weiner, 1989

vanGunsteren, Weiner and Wilkinson, 1993

vanGunsteren, Weiner and Wilkinson, 1997

Gubbins and Quirke, 1997

Doucet and Weber, 1996

Review-Serien - Methodik und Anwendungen von Molecular Modeling in der Chemie

Lipkowitz and Boyd, 1990-

vonRague-Schleyer, ab 1998

begleitende Lehrbücher aus angrenzenden Gebieten*Mechanik*

Landau and Lifschitz, 1979a

Goldstein, 1980

Elektrodynamik

Jackson, 1962

Quantenchemie /-physik

Levine, 1991

Blochinzew, 1977

Landau and Lifschitz, 1979b

Kunz, 1991

Marschner, 1991

Rogers, 1994

Scholz and Köhler, 1981

Clark, 1985

*Statistische Mechanik ...
.... allgemein*

Pathria, 1984

Huang, 1963

Goodstein, 1985

Hill, 1956

Hill, 1986

Hill, 1994

Landau and Lifschitz, 1979c

.... einfacher Fluide

Hirschfelder, Curtiss and Bird, 1964

Hansen and McDonald, 1990

.... von Polymeren

Flory, 1969

deGennes, 1979

IFF-Ferienkurs, 1991

*Physikalische Chemie...
.... allgemein*

Atkins, 1990

Metz, 1989

.... von Makromolekülen

Lechner, Gehrke and Nordmeier, 1993

Sun, 1994

Kräfte ...

.... zwischen Molekülen

Rigby, Smith, Wakeham and Maitland, 1986

Hirschfelder, Curtiss and Bird, 1964

Landau and Lifschitz, 1979b

Margenau and Kestner, 1971

Huyskens, Luck and Zeegers-Huyskens, 1991

Stone, 1997

.... im Kontext von Grenz- und Oberflächen

Israelachvili, 1992

Evans and Wennerström, 1994

Numerische Methoden und Programme (keine Simulationsmethoden!)

Press, Flannery, Teukolsky and Vetterling, 1988

Engeln-Müllges and Reutter, 1993

ausgesuchte Artikel aus der chemisch-physikalisch-biologischen Fachliteratur

Allgemeine Übersichtsartikel zum Molekularen Modellieren

vanGunsteren and Berendsen, 1990

DeKock, Madura, Rioux and Casanova, 1993

Hagler, 1985

.... zu Kraftfeldern und deren Parametrisierung

Hünenberger and vanGunsteren, 1997

Bowen and Allinger, 1991

Dinur and Hagler, 1991

REFERENZEN

Allen and Tildesley, 1990 "*Computer Simulation of Liquids*" Allen, M. P.; Tildesley, D. J. Clarendon Press: Oxford, 1990;

Allen and Tildesley, 1993 "*Computer Simulation in Chemical Physics*" Allen, M. P.; Tildesley, D. J., Ed.; NATO ASI Series C - Vol. 397; Kluwer: Dordrecht, 1993;

Atkins, 1990 "*Physikalische Chemie*" Atkins, P. W. VCH: Weinheim, 1990;

Binder, 1995 "*Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science*" Binder, K., Ed.; Oxford University Press: New York, 1995;

Blochinzew, 1977 "*Grundlagen der Quantenmechanik*" Blochinzew, D. I. 7 ed.; Harri Deutsch: Thun, 1977;

Bowen and Allinger, 1991 "*Molecular Mechanics: The Art and Science of Parametrization*" Bowen, J. P.; Allinger, N. L. In *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz und D. B. Boyd, Ed.; VCH Publishers: New York, 1991; 2.

Burkert and Allinger, 1982 *"Molecular Mechanics"* Burkert, U.; Allinger, N. L. ACS Monograph 177; American Chemical Society: Washington, D.C., 1982;

Catlow, Parker and Allen, 1990 *"Computer Modelling of Fluids Polymers and Solids"* Catlow, C. R. A.; Parker, S. C.; Allen, M. P., Ed.; Kluwer: Dordrecht, 1990; NATO ASI Series C - Vol. 293.

Ciccotti and Hoover, 1986 *"Molecular Dynamics Simulation of Statistical Mechanical Systems"* Ciccotti, G.; Hoover, W. G., Ed.; Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"; North-Holland: Amsterdam, 1986; Course 97.

Clark, 1985 *"A Handbook of Computational Chemistry: A practical guide to chemical structure and energy calculations"* Clark, T. Wiley: New York, 1985;

Comba and Hambley, 1995 *"Molecular Modeling of Inorganic Compounds"* Comba, P.; Hambley, T. W. VCH: Weinheim, 1995;

deGennes, 1979 *"Scaling Concepts in Polymer Physics"* deGennes, P.-G. Cornell University Press: Ithaca, 1979;

DeKock, Madura, Rioux and Casanova, 1993 *"Computational chemistry in the undergraduate curriculum"* DeKock, R. L.; Madura, J. D.; Rioux, F.; Casanova, J. In *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz und D. B. Boyd, Ed.; VCH: Weinheim, 1993; IV.

Dinur and Hagler, 1991 *"New approaches to empirical force fields"* Dinur, U.; Hagler, A. T. In *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz und D. B. Boyd, Ed.; VCH Publishers: New York, 1991; 2.

Doucet and Weber, 1996 *"Computer-Aided Molecular Design"* Doucet, J.-P.; Weber, J. Academic Press: London, 1996;

Drexler, 1992 *"Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation"* Drexler, K. E. John Wiley & Sons: New York, 1992;

Engeln-Müllges and Reutter, 1993 *"Numerik-Algorithmen mit FORTRAN 77-Programmen"* Engeln-Müllges, G.; Reutter, F. B.I. Wissenschaftsverlag: Mannheim, 1993;

Ermer, 1981 *"Aspekte von Kraftfeldrechnungen"* Ermer, O. Bauer: München, 1981;

Evans and Wennerström, 1994 *"The Colloidal Domain where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet"* Evans, D. F.; Wennerström, H. VCH: Weinheim, 1994;

Flory, 1969 *"Statistical Mechanics of Chain Molecules"* Flory, P. J. Interscience: New York, 1969;

- Frenkel and Smit, 1996** "*Understanding Molecular Simulation*" Frenkel, D.; Smit, B. Academic Press: New York, 1996;
- Gans, Amann and Boeyeus, 1996** "*Fundamental Principles of Molecular Modeling*" Gans, W.; Amann, A.; Boeyeus, J. C. A., Ed.; Plenum Press: New York, 1996;
- Gelin, 1994** "*Molecular Modeling of Polymer Structures and Properties*" Gelin, B. R. Hanser/Gardner: Cincinnati, 1994;
- Goldstein, 1980** "*Classical Mechanics*" Goldstein, H. 2 ed.; Addison-Wesley: Reading, 1980;
- Goodman, 1998** "*Chemical Applications of Molecular Modeling*" Goodman, J. M. Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1998;
- Goodstein, 1985** "*States of Matter*" Goodstein, D. L. Dover: New York, 1985;
- Gubbins and Quirke, 1997** "*Molecular Simulation and Industrial Application -Methods, Examples and Prospects*" Gubbins, K. E.; Quirke, N., Ed.; Topics in Molecular Simulation; Gordon and Breach Science Publishers: 1997; 1.
- Haberlandt, Heinzinger, Fritzsche and Peinel, 1994** "*Molekulardynamik*" Haberlandt, R.; Heinzinger, K.; Fritzsche, S.; Peinel, G. Vieweg: Braunschweig, 1994;
- Hagler, 1985** "*Theoretical simulation of conformation, energetics, and dynamics of peptides*" Hagler, A. T. In *The Peptides*, Academic Press: 1985; 7.
- Haile, 1992** "*Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*" Haile, J. M. John Wiley & Sons: New York, 1992;
- Hansen and McDonald, 1990** "*Theory of Simple Liquids*" Hansen, J.-P.; McDonald, I. R. Academic Press: London, 1990;
- Heermann, 1986** "*Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*" Heermann, D. W. Springer: New York, 1986;
- Heyes, 1998** "*The Liquid State: Applications of Molecular Simulations*" Heyes, D. M. Wiley Series in Theoretical Chemistry; Wiley: New York, 1998;
- Hill, 1956** "*Statistical Mechanics: Principles and Selected Applications*" Hill, T. L. Dover: New York, 1956;
- Hill, 1986** "*An Introduction to Statistical Thermodynamics*" Hill, T. L. Dover: New York, 1986;
- Hill, 1994** "*Thermodynamics of Small Systems*" Hill, T. L. Dover: New York, 1994;

Hirschfelder, Curtiss and Bird, 1964 "*Molecular Theory of Gases and Liquids*"

Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B. John Wiley & Sons: New York, 1964;

Hockney and Eastwood, 1981 "*Computer Simulation using Particles*" Hockney, R. W.;

Eastwood, J. W. McGraw-Hill: New York, 1981;

Hoover, 1986 "*Molecular Dynamics*" Hoover, W. G. Lecture Notes in Physics; Springer:

New York, 1986; 258.

Hoover, 1991 "*Computational Statistical Mechanics*" Hoover, W. G. Elsevier: Amsterdam,

1991;

Huang, 1963 "*Statistical Mechanics*" Huang, K. John Wiley & Sons: New York, 1963;

Hünenberger and vanGunsteren, 1997 "*Empirical classical interaction functions for*

molecular simulation" Hünenberger, P. H.; vanGunsteren, W. F. In *Computer Simulation of Biomolecular Systems - Theoretical and Experimental Applications*, W. F. vanGunsteren, P. K. Weiner und A. J. Wilkinson, Ed.; Kluwer: Dordrecht, 1997; 3.

Huyskens, Luck and Zeegers-Huyskens, 1991 "*Intermolecular Forces: An Introduction*

to Modern Methods and Results" Huyskens, P. L.; Luck, W. A. P.; Zeegers-Huyskens, T., Ed.; Springer: New York, 1991;

IFF-Ferienkurs, 1989 "*Computersimulation in der Physik*" IFF-Ferienkurs

Kernforschungsanlage Jülich GmbH: 1989; Kurs 20.

IFF-Ferienkurs, 1991 "*Physik der Polymere*" IFF-Ferienkurs Kernforschungsanlage

Jülich GmbH: 1991; Kurs 22.

Israelachvili, 1992 "*Intermolecular & Surface Forces*" Israelachvili, J. 2 ed.; Academic

Press: London, 1992;

Jackson, 1962 "*Classical Electrodynamics*" Jackson, J. D. John Wiley & Sons: New York,

1962;

Kunz, 1991 "*Molecular Modelling für Anwender*" Kunz, R. W. Teubner Studienbücher

Chemie; Teubner: Stuttgart, 1991;

Landau and Lifschitz, 1979a "*Mechanik*" Landau, L. D.; Lifschitz, E. M. 9 ed.;

Akademie-Verlag: Berlin, 1979a;

Landau and Lifschitz, 1979b "*Quantenmechanik - Teil 1*" Landau, L. D.; Lifschitz, E. M.

Akademie-Verlag: Berlin, 1979b;

Landau and Lifschitz, 1979c "*Statistische Physik - Teil I*" Landau, L. D.; Lifschitz, E. M. Akademie-Verlag: Berlin, 1979c;

Leach, 1996 "*Molecular Modeling*" Leach, A. R. Addison Wesley Longman Limited: Harlow, 1996;

Lechner, Gehrke and Nordmeier, 1993 "*Makromolekulare Chemie*" Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H. Birkhäuser: Basel, 1993;

Levine, 1991 "*Quantum Chemistry*" Levine, I. N. Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1991;

Lipkowitz and Boyd, 1990- "*Reviews in Computational Chemistry*" Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., Ed.; VCH: Weinheim, 1990-; 1-6.

Margenau and Kestner, 1971 "*Theory of Intermolecular Forces*" Margenau, H.; Kestner, N. R. 2 ed.; Pergamon Press: Oxford, 1971;

Marschner, 1991 "*Quantenchemie mit Personal Computern*" Marschner, F. Walter de Gruyter: Berlin, 1991;

Metz, 1989 "*Physical Chemistry*" Metz, C. R. 2 ed.; Schaum's Outline Series; McGraw-Hill: New York, 1989;

Meyer and Pontikis, 1991 "*Computer Simulation in Materials Science*" Meyer, M.; Pontikis, V., Ed.; Kluwer: Dordrecht, 1991; NATO ASI Series E - Vol. 205.

Monnerie and Suter, 1994 "*Atomistic Modeling of Physical Properties*" Monnerie, L.; Suter, U. W., Ed.; Advances in Polymer Science; Springer: New York, 1994; 116.

Pathria, 1984 "*Statistical Mechanics*" Pathria, R. K. Pergamon Press: New York, 1984;

Press, Flannery, Teukolsky and Vetterling, 1988 "*Numerical Recipes*" Press, W. H.; Flannery, B. P.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T. Cambridge University Press: Cambridge, 1988;

Rapaport, 1995 "*The Art of Molecular Dynamics Simulation*" Rapaport, D. C. Cambridge University Press: Cambridge, 1995;

Rigby, Smith, Wakeham and Maitland, 1986 "*The Forces Between Molecules*" Rigby, M.; Smith, E. B.; Wakeham, W. A.; Maitland, G. C. Clarendon Press: Oxford, 1986;

Rogers, 1994 "*Computational Chemistry Using The PC*" Rogers, D. W. VCH Publishers: New York, 1994;

Sadus, 1999 "*Molecular Simulation of Fluids*" Sadus, R. J. Elsevier: New York, 1999;

Scholz and Köhler, 1981 "*Quantenchemie*" Scholz, M.; Köhler, H.-J. Hüthig Verlag: Heidelberg, 1981; Band 3.

Stone, 1997 "*The Theory of Intermolecular Forces*" Stone, A. J. Clarendon Press: Oxford, 1997;

Sun, 1994 "*Physical Chemistry of Macromolecules*" Sun, S. F. John Wiley & Sons: New York, 1994;

vanGunsteren and Berendsen, 1990 "*Moleküldynamik-Computersimulationen: Methodik, Anwendungen und Perspektiven in der Chemie*" vanGunsteren, W. F.; Berendsen, H. J. C. *Angewandte Chemie* **1990**, *102*, 1020-1055.

vanGunsteren and Weiner, 1989 "*Computer Simulation of Biomolecular Systems - Theoretical and Experimental Applications*" vanGunsteren, W. F.; Weiner, P. K., Ed.; ESCOM: Leiden, 1989; 1.

vanGunsteren, Weiner and Wilkinson, 1993 "*Computer Simulation of Biomolecular Systems - Theoretical and Experimental Applications*" vanGunsteren, W. F.; Weiner, P. K.; Wilkinson, A. J., Ed.; ESCOM: Leiden, 1993; 2.

vanGunsteren, Weiner and Wilkinson, 1997 "*Computer Simulation of Biomolecular Systems - Theoretical and Experimental Applications*" vanGunsteren, W. F.; Weiner, P. K.; Wilkinson, A. J., Ed.; Kluwer: Dordrecht, 1997; 3.

vonRague-Schleyer, ab 1998 vonRague-Schleyer, P., Ed.; *Encyclopedia of Computational Chemistry*; Wiley: New York, ab 1998;

Warshel, 1991 "*Computer Modeling of Chemical Reactions in Enzymes and Solutions*" Warshel, A. John Wiley & Sons: New York, 1991;

Wilson, 1986 "*Chemistry by Computer*" Wilson, S. Plenum Press: New York, 1986;

Anhang I.B Statistische Mechanik und Quantenkorrekturen

"Das Schlüsselprinzip der Statistischen Mechanik lautet wie folgt: Wenn ein System in einem von n (Quanten-) Zuständen sein kann, dann ist die Wahrscheinlichkeit, daß dieses System die Energie E_ν besitzt durch $Q^{-1} \exp[-\beta E_\nu]$ gegeben, wobei

$$Q = \sum_{\nu=1}^n \exp[-\beta E_\nu] \quad (\text{I.B.1})$$

die Zustandssumme ist." (R.P. Feynman in [1])¹. In Referenz [2] (§33) ist gezeigt, wie man ausgehend von der quantenmechanischen Formulierung (I.B.1) den klassischen Grenzfall von Q in Form einer Entwicklung nach Potenzen von \hbar erhält². Für ein System bestehend aus N ununterscheidbaren Teilchen ohne Spin der Masse m ergibt sich bis einschließlich quadratischer Potenzen in \hbar

$$Q = \left(1 - \hbar^2 \langle \chi_2 \rangle\right) \frac{1}{N!} \int \exp[-\beta H(p_i, q_i)] d\Gamma \quad (\text{I.B.2})$$

mit

$$\langle \chi_2 \rangle = \frac{\beta^3}{24m} \sum_i \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \right\rangle \quad (\text{I.B.3})$$

Hier ist $H(p_i, q_i) = \sum_i p_i^2 / (2m) + U(q_i)$ die klassische Hamiltonfunktion der Koordinaten q_i und Impulse p_i ($i = 1, \dots, 3N$). Der Faktor $1/N!$ sorgt dafür, daß die $N!$ möglichen, identischen Vertauschungen der Teilchen nur einmal gezählt werden. Außerdem bedeutet $\langle \dots \rangle = \int \dots \exp[-\beta H] d\Gamma / \int \exp[-\beta H] d\Gamma$, wobei $d\Gamma = dp_1 \dots dp_{3N} dq_1 \dots dq_{3N} / (2\pi\hbar)^{3N}$ ist. Die rein klassische Berechnung der Zustandssumme ist demnach gerechtfertigt, solange

¹ Hier und im folgenden benutzen wir $\beta = 1/(k_B T)$.

² Man nutzt dabei aus, daß die rechte Seite von (I.B.1) Darstellungsunabhängig ist, d.h. $Q = \sum_\nu \langle \nu | \exp[-\beta \mathbf{H}] | \nu \rangle = \text{Sp}(\exp[-\beta \mathbf{H}])$ ist die Summe der Diagonalelemente (die Spur Sp) der Matrix $\langle \nu | \exp[-\beta \mathbf{H}] | \nu' \rangle$, wobei \mathbf{H} der Hamiltonoperator des Systems ist. Und für das Rechnen unter der Spur gilt $\sum_\nu \langle \nu | \exp[-\beta \mathbf{H}] | \nu \rangle = \sum_\sigma \langle \sigma | \exp[-\beta \mathbf{H}] | \sigma \rangle$, wobei die $|\sigma\rangle$ ein beliebiger (!) vollständiger, orthonormierter Satz von Eigenfunktionen sind. Aufgrund der Darstellungsunabhängigkeit kann man sich das Leben einfach machen und einen möglichst einfachen Satz von Eigenfunktionen aussuchen - z.B. für ein System wechselwirkungsfreier Teilchen.

$$\hbar^2 \langle \chi_2 \rangle \ll 1 \quad (\text{I.B.4})$$

gilt, d.h. in der Regel bei genügend hoher Teilchenmasse, genügend hoher Temperatur oder bei ausreichend langsamer Veränderung des Wechselwirkungspotentials $U(q_i)$ bzw. kleinen Wechselwirkungskräften. Bedingung (I.B.4) präzisiert im wesentlichen die obere Bedingung in (I.2).

Es ist noch wichtig zu bemerken, daß die Entwicklung (I.B.2) Austauscheffekte vernachlässigt. Wenn man die Symmetriebedingungen an die Wellenfunktion des System mit berücksichtigt, dann treten zusätzliche Terme in dem Vorfaktor auf, d.h. $\left(1 - \hbar^2 \langle \chi_2 \rangle + O(\hbar^4)\right) \rightarrow \left(1 - \hbar^2 \langle \chi_2 \rangle + O(\hbar^4) \pm \{\text{Austauschsterme}\}\right)$ (siehe z.B. [3] Kapitel 6 oder [4] Kapitel 10.2). Dabei steht \pm für die Unterscheidung zwischen Fermi-Dirac und Bose-Einstein Statistik. Die Rechnung zeigt, daß die Austauschbeiträge exponentiell klein sind solange

$$\Lambda_T \ll (V / N)^{1/3} \quad (\text{I.B.5})$$

gilt, wobei

$$\Lambda_T = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \quad (\text{I.B.6})$$

die thermische Wellenlänge ist. Dies entspricht der unteren der beiden Bedingungen in (I.2). D.h., der mittlere Teilchenabstand muß sehr viel größer sein als die thermische Wellenlänge. Tabelle I.B.1 enthält einige konkrete Zahlenbeispiele für verschiedene Flüssigkeiten an ihrem Siedepunkt. Offensichtlich ist die Bedingung (I.B.5) sehr gut erfüllt für Neon und Argon.

	T / K	$\Lambda_T^3 N / V$
<i>He</i>	4.2	1.5
<i>H₂</i>	20.4	0.44
<i>Ne</i>	27.2	0.015
<i>Ar</i>	87.4	0.00054

Tabelle I.B.1 Die Größe $\Lambda_T^3 N / V$ für verschiedene Flüssigkeiten an ihrem Siedepunkt.

Im Grenzfall $U = 0$, dem idealen Gas, gilt für die Zustandssumme

$$\begin{aligned}
 Q_{ideal} &= \frac{1}{N!} \int \exp\left[-\beta \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}\right] d\Gamma & (I.B.7) \\
 &= \frac{1}{N!} \left[\int \exp\left[-\beta \frac{p^2}{2m}\right] \frac{d^3q d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \right]^N = \frac{V^N}{N! \Lambda_T^{3N}}
 \end{aligned}$$

unabhängig ob man klassisch oder quantenmechanisch rechnet solange Austauscheffekte vernachlässigt werden können.

Nebenbemerkung: Wir nehmen einmal an, daß nicht nur $\hbar^2 \langle \chi_2 \rangle \ll 1$ sondern auch $\hbar^2 \chi_2 \ll 1$ gilt³. Dann läßt sich mit Hilfe von $1 - \hbar^2 \langle \chi_2 \rangle \approx \langle \exp[-\hbar^2 \chi_2] \rangle$ und $\beta \langle (\partial U / \partial q_i)^2 \rangle = \langle \partial^2 U / \partial q_i^2 \rangle$ (durch partielle Integration, wobei der hier weggelassene Term ein vernachlässigbarer Oberflächenterm ist) die Gleichung (I.B.2) näherungsweise in

$$Q \approx \frac{1}{N! \Lambda_T^{3N}} \int \exp\left[-\beta \left(U + \frac{\Lambda_T^2}{48\pi} \sum_i \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} \right)\right] dq_1 \dots dq_{3N} \quad (I.B.8)$$

umschreiben. Somit erscheint die Quantenkorrektur in niedrigster Näherung als um den Term $(\Lambda_T^2 / 48\pi) \sum_i \partial^2 U / \partial q_i^2$ verändertes Potential. Eine analoge Quantenkorrektur lieferte auch die Ehrenfestsche Beschreibung der Bewegungsgleichung eines Teilchens, wie wir sie in Kapitel I kennengelernt hatten.

[1] R. P. Feynman "Statistical Mechanics" Frontiers in Physics Addison-Wesley: Menlo Park, 1972

[2] L. D. Landau; E. M. Lifschitz "Statistische Physik - Teil 1" Akademie-Verlag: Berlin, 1979

[3] J. O. Hirschfelder; C. F. Curtiss; R. B. Bird "Molecular Theory of Gases and Liquids" John Wiley & Sons: New York, 1964

[4] K. Huang "Statistical Mechanics" John Wiley & Sons: New York, 1963

³ Dies gilt normalerweise nicht bei kleinen Abständen, wo die Abstoßung zwischen den Teilchen groß ist.

Anhang II.A Integratoren

In diesem Anhang sind einige der häufig in der Molekulardynamik verwendeten Integratoren für "glatte" Potentialfunktionen zusammengestellt.

Verlet-Algorithmus: Dieser ursprünglich auf Störmer [1] zurückgehende Algorithmus wurde von Verlet [2] für Molekulardynamik-Simulationen von Lennard-Jones-Fluiden eingesetzt, d.h. zur Integration des Systems

$$\ddot{\vec{r}}_i = \vec{a}_i \quad (\text{II.A.1})$$

mit

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \Delta t^2 \vec{a}_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (\text{II.A.2})$$

(vgl. Gleichung (I.3) in Kapitel I).

Halbschritt-leapfrog Variante des Verlet-Algorithmus: Die Halbschritt-leapfrog Version des Verlet Algorithmus ist

$$\vec{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) = \vec{v}_i(t - \frac{1}{2} \Delta t) + \Delta t \vec{a}_i(t) + O(\Delta t^3) \quad (\text{II.A.3})$$

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) + O(\Delta t^4) \quad (\text{II.A.4})$$

mit $\vec{v}_i = \dot{\vec{r}}_i$. Diese von Hockney [3] (siehe auch [4], Kap. 5) beschriebene Variante des Verlet Algorithmus ist in Kapitel I diskutiert. Die Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt t erfolgt über

$$\vec{v}_i(t) = \frac{1}{2} \left[\vec{v}_i(t - \frac{1}{2} \Delta t) + \vec{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) \right] + O(\Delta t^2) \quad (\text{II.A.5})$$

Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus: Die Geschwindigkeits-Version [5] des Verlet Algorithmus (engl.: *velocity Verlet*) vermeidet, es die Geschwindigkeiten zur Zeit t über (II.A.5) zu berechnen. Der Algorithmus setzt sich aus den folgenden nacheinander auszuführenden Schritten zusammen

$$\bar{r}_i(t + \Delta t) = \bar{r}_i(t) + \Delta t \bar{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \bar{a}_i(t) \quad (\text{II.A.6})$$

$$\bar{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) = \bar{v}_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t \bar{a}_i(t) \quad (\text{II.A.7})$$

$$\bar{v}_i(t + \Delta t) = \bar{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) + \frac{1}{2} \Delta t \bar{a}_i(t + \Delta t) \quad (\text{II.A.8})$$

Beeman-Algorithmus: Als letzter Verlet-artigen Algorithmus sei der Beeman-Algorithmus

$$\bar{r}_i(t + \Delta t) = \bar{r}_i(t) + \Delta t \bar{v}_i(t) + \frac{1}{6} \Delta t^2 [4 \bar{a}_i(t) - \bar{a}_i(t - \Delta t)] \quad (\text{II.A.9})$$

$$\bar{v}_i(t) = \bar{v}_i(t - \Delta t) + \frac{1}{6} \Delta t [2 \bar{a}_i(t) + 5 \bar{a}_i(t - \Delta t) - \bar{a}_i(t - 2 \Delta t)] \quad (\text{II.A.10})$$

erwähnt [6]. Der aufwendigeren Form und der Notwendigkeit die "alten" Beschleunigungen zu speichern, steht als Vorteil eine im Vergleich mit (II.A.5) genauere Berechnung der Geschwindigkeiten gegenüber. Es sei noch bemerkt, daß alle obigen Algorithmen bezüglich der Position auf (II.A.2) reduziert werden können, wenn die Geschwindigkeit eliminiert wird.

Eine alternative und verbesserte Form laut CambridgeSoft Corporation, Chem3D 4.0 User's Guide ist

$$\bar{r}_i(t + \Delta t) = \bar{r}_i(t) + \Delta t \bar{v}_i(t) + \frac{1}{8} \Delta t^2 [5 \bar{a}_i(t) - \bar{a}_i(t - \Delta t)] \quad (\text{II.A.9a})$$

$$\bar{v}_i(t) = \bar{v}_i(t - \Delta t) + \frac{1}{8} \Delta t [3 \bar{a}_i(t) + 6 \bar{a}_i(t - \Delta t) - \bar{a}_i(t - 2 \Delta t)] \quad (\text{II.A.10a})$$

Die Gear predictor-corrector Methode : Hier wird in einem ersten Schritt die zeitliche Entwicklung einer Größe mit Hilfe einer Taylorentwicklung abgeschätzt. In einem zweiten Schritt wird der Fehler berechnet, der sich durch diese Abschätzung ergibt. Im dritten Schritt die abgeschätzte Größe korrigiert. Angewandt auf die Berechnung von Molekulardynamik-Trajektorien ergibt sich folgendes Schema:

1. Positionen, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen zur Zeit $t + \Delta t$ werden unter Verwendung der bekannten Werte zum Zeitpunkt t abgeschätzt.
2. Die Beschleunigungen \bar{a}_i , die sich aus dem Wechselwirkungspotential an den in 1. abgeschätzten Positionen ergeben, werden berechnet.
3. Die in 1. abgeschätzten Positionen, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen werden unter Verwendung der Beschleunigungen, die in 2. berechnet wurden, korrigiert.

Im Detail sieht dies so aus. Zur Abschätzung der zeitlichen Entwicklung der Teilchentrajektorie werden sowohl für die Positionen als auch für deren Ableitungen Taylorentwicklungen durchgeführt, d.h.,

$$\begin{aligned}
 \bar{r}^p(t + \Delta t) &= \bar{r}(t) + \Delta t \bar{v}(t) + 1/2 \Delta t^2 \bar{a}(t) + 1/6 \Delta t^3 \bar{b}(t) + \dots & \text{(II.A.11)} \\
 \bar{v}^p(t + \Delta t) &= \bar{v}(t) + \Delta t \bar{a}(t) + 1/2 \Delta t^2 \bar{b}(t) + \dots \\
 \bar{a}^p(t + \Delta t) &= \bar{a}(t) + \Delta t \bar{b}(t) + \dots \\
 \bar{b}^p(t + \Delta t) &= \bar{b}(t) + \dots \\
 &\vdots
 \end{aligned}$$

Der Index p steht für die abgeschätzten bzw. vorhergesagten (engl.: *predicted*) Werte. Neben den Geschwindigkeiten \bar{v} stehen \bar{a} , \bar{b} etc. für die höheren Ableitungen der Positionen. Es ist jedoch nicht zu erwarten, daß dieses Verfahren die korrekten Teilchentrajektorien liefert, da die Bewegungsgleichungen in keiner Form eingehen. Daher ist eine Korrektur (engl.: *coorrector*) erforderlich, die die Bewegungsgleichungen des Systems berücksichtigt. Hierzu werden die Kräfte und Beschleunigungen \bar{a}^c (c indiziert die korrigierten Werte), die für die neuen abgeschätzten Positionen \bar{r}^p aus dem Wechselwirkungspotential $U(\bar{r}_1^p, \dots, \bar{r}_N^p)$ folgen, berechnet. Diese neuen Beschleunigungen werden mit den vorhergesagten Beschleunigungen verglichen, so daß der Fehler

$$\Delta \bar{a}(t + \Delta t) = \bar{a}^c(t + \Delta t) - \bar{a}^p(t + \Delta t) \quad \text{(II.A.12)}$$

bestimmt werden kann. Dieser Fehler wird im Korrekturschritt berücksichtigt, wodurch verbesserte Näherungen

$$\begin{aligned}
 \vec{r}^c(t + \Delta t) &= \vec{r}^P(t + \Delta t) + c_0 \Delta \vec{a}(t + \Delta t) \\
 \vec{v}^c(t + \Delta t) &= \vec{v}^P(t + \Delta t) + c_1 \Delta \vec{a}(t + \Delta t) \\
 \vec{a}^c(t + \Delta t) &= \vec{a}^P(t + \Delta t) + c_2 \Delta \vec{a}(t + \Delta t) \\
 \vec{b}^c(t + \Delta t) &= \vec{b}^P(t + \Delta t) + c_3 \Delta \vec{a}(t + \Delta t). \\
 &\vdots
 \end{aligned}
 \tag{II.A.13}$$

der Positionen, Geschwindigkeiten etc. erzeugt werden. Die beste Wahl der Koeffizienten c_0, c_1, \dots bezüglich optimaler Stabilität und Genauigkeit der Trajektorien ist in [7,1] diskutiert. Die Werte der Koeffizienten hängen zum einen davon ab, auf wieviele Zeitableitungen sich das Integrationsschema stützt und zum anderen, welche Ordnung das gekoppelte Differentialgleichungssystem besitzt, das gelöst werden soll. In der Tabelle A.1 sind einige dieser Koeffizienten aufgelistet.

<i>DGL</i>	<i>System</i>	1.	<i>Ordnung</i>			
<i>Ableitung</i>	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
2	5/12	1	1/2	–	–	–
3	3/8	1	3/4	1/6	–	–
4	251/720	1	11/12	1/3	1/24	–
5	95/288	1	25/24	35/72	5/48	1/120
<i>DGL</i>	<i>System</i>	2.	<i>Ordnung</i>			
<i>Ableitung</i>	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
2	0	1	1	–	–	–
3	1/6	5/6	1	1/3	–	–
4	19/120	3/4	1	1/2	1/12	–
5	3/20	251/360	1	11/18	1/6	1/60

Tabelle A.1 Gear-Korrekturkoeffizienten für Bewegungsgleichungen der Form $\dot{\vec{r}} = f(\vec{r})$ (oben) bzw. $\ddot{\vec{r}} = f(\vec{r})$ (unten). Für Bewegungsgleichungen der Form $\dot{\vec{r}} = f(\vec{r}, \dot{\vec{r}})$ sollte 19/120 durch 19/90 und 3/20 durch 3/16 ersetzt werden [8]. Die Zahl unter Ableitung bezieht sich auf die höchste Ableitung in der Entwicklung von $\vec{r}^P(t)$ in (II.A.11). In der Literatur wird diese häufig als die Ordnung des Verfahrens bezeichnet.

Eine ausführliche Diskussion des Für und Wider einzelner Algorithmen findet man in [9]. In [8] wird argumentiert, daß die Verlet-Algorithmen generell einfacher sind und, bei großen Schrittweiten, auch bessere Energieerhaltung liefern (vgl. Abbildung 3.3 in Referenz [5]; siehe auch Abschnitt 4.4.4 in [10] zu diesem Punkt). Im Zusammenhang mit den

Methoden zur Temperatur- und Druckkontrolle in Kapitel III allerdings, sind die *predictor-corrector*-Verfahren häufig bequemer zu implementieren.

- [1] C. W. Gear "*Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*"
Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1971
- [2] L. Verlet "*Computer "experiments" om classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules*" *Phys. Rev.* **1967**, 159, 98-103.
- [3] R. W. Hockney "*The potential calculation and some applications*" *Methods comput. Phys.* **1970**, 9, 136-211.
- [4] D. Potter "*Computational Physics*" Wiley: New York, 1972
- [5] W. C. Swope; H. C. Andersen; P. H. Berens; K. R. Wilson "*A computer simulation method for calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small water clusters*" *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 637-649.
- [6] D. Beeman "*Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations*" *J. comput. Phys.* **1976**, 20, 130-139.
- [7] C. W. Gear "*The numerical integration of ordinary differential equations of various order*" ANL 7126, Argonne National Laboratory, 1966.
- [8] M. P. Allen; D. J. Tildesley "*Computer Simulation of Liquids*" Clarendon Press: Oxford, 1990
- [9] H. J. C. Berendsen; W. F. vanGunsteren "*Practical algorithms for dynamic simulations*"
In *Proceedings of the Enrico Fermi Summer School, Varenna*, Soc. Italiana di Fisica: Bologna, 1986.
- [10] J. M. Haile "*Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*" John Wiley & Sons: New York, 1992

Anhang II.B UNIX-Befehle

Dieser Anhang enthält einen einfachen Grundstock an UNIX-Befehle, der es ermöglichen soll, die Aufgaben in diesem Kurs auf entsprechenden UNIX-Rechnern zu bearbeiten. Voraussetzung ist allerdings, daß der Leser Zugang zu einem solchen Rechner hat und dort eine Rechenberechtigung ("*login account*") besitzt.

Im folgenden enthält die linke Spalte fettgedruckt die Befehle gefolgt von (optionalen) Optionen in Klammern sowie Namen bzw. Pfaden.

Befehle:

- ↵ Dieses Symbol soll hier für das Drücken der return-Taste stehen.
- pwd** zeigt an, in welchem Directory man sich gerade befindet. *pwd* steht für *present working directory* (im folgenden PWD).
Beispiel: *pwd*↵ gibt z.B. die Antwort (d.h. den Pfad) /usr/people/rh/MDKurs auf dem Computer des Verfassers. Dabei ist MDKurs ein Directory im Directory rh; rh wiederum ist ein Directory im Directory people usw.
- ls [-ls]** zeigt die Files und Directories des PWD an.
Es werden allerdings keine Directories angezeigt, die wiederum selbst in den angezeigten Directories enthalten sind.
Beispiel 1: *ls -l*↵ gibt eine ausführliche Liste
Beispiel 2: *ls -s*↵ gibt die Namen inklusive des Speicherplatzes in *blocks* (1*block*=0.512kbyte).
- mkdir** directory kreiert das angegebene Directory im PWD.
- rmdir** directory löscht das angegebene Directory. Dazu muß das Directory leer sein, d.h. es darf keine anderen Directories oder Files enthalten.

cd directory	<p>vollzieht den Wechsel in das angegebene Directory.</p> <p>Beispiel 1: <code>cd LJ</code> vollzieht den Wechsel aus dem PWD in das Directory LJ, das danach zum neuen PWD wird.</p> <p>Beispiel 2: <code>cd LJ/LJ_kugeln</code> vollzieht den Wechsel in das Unter-Directory LJ_kugeln, wobei LJ/LJ_kugeln den Pfad angibt.</p> <p>Beispiel 3: <code>cd</code> vollzieht den Wechsel aus jedem PWD in das <i>home directory</i>. Das <i>home directory</i> ist das Directory, von dem man ursprünglich startet.</p> <p>Beispiel 4: <code>cd ..</code> vollzieht den Wechsel in das direkt über dem PWD liegende Directory.</p> <p>Bemerkung: Man kann * benutzen, um Teile von Directory- bzw. File-Namen in einem Kommando zu ersetzen. Beispielsweise kann <code>cd LJ/LJ_kugeln</code> in Beispiel 2 durch <code>cd L*/LJ_*</code> ersetzt werden, solange der Name bzw. Pfad eindeutig bleibt.</p>
vi file	<p>ruft einen einfachen Textprozessor auf, mit dem man z.B. sein FORTRAN-Programm schreiben kann. file ist dabei der File-Name eines schon existierenden Files, den man verändern möchte, oder der Name eines neuen Files.</p>
i	<p>Im vi-Editor versetzt man sich durch die Eingabe von i in den Eingabe-Modus.</p>
esc	<p>Durch das Drücken der esc-Taste beendet man den Eingabe-Modus.</p> <p>Die folgenden vi-Kommandos wirken außerhalb des Eingabe-Modus. Dort kann man sich mit +, -, <i>back space</i> und <i>space bar</i> nach unten, oben, links und rechts bewegen.</p>
x	<p>Durch das Drücken der x-Taste kann man Zeichen löschen.</p>
dd	<p>Doppeltes Drücken der d-Taste löscht die Cursor-Zeile.</p>
: x	<p>Durch Eingabe dieser Kombination kehrt man zu UNIX zurück und speichert gleichzeitig den neuen Text.</p>
: q!	<p>Durch die Eingabe dieser Kombination kehrt man zu UNIX zurück, ohne das der neue Text gespeichert wird - der File bleibt unverändert!</p>
/string	<p>Diese Eingabe bewirkt die Suche nach der Zeichenfolge string (n bzw. <i>shift-n</i> wiederholen die Suche nach unten bzw. nach oben).</p>
G	<p><i>shift-g</i> springt zum Ende des Files.</p>
1 G	<p>1 <i>shift-g</i> springt an den Anfang des Files.</p>

- more** file
head [-#] file
tail [-#] file
- Diese Befehle erlauben es, den Inhalt des Files file auf dem Bildschirm auszudrucken, ohne vi benutzen zu müssen.
Beispiel 1: more file → druckt den gesamten Inhalt von file auf dem Bildschirm aus. Man kann aber durch ctrl c → abbrechen.
Beispiel 2: head -100 file → druckt die obersten 100 Zeilen von file auf den Bildschirm.
Beispiel 3: tail -50 file → druckt die letzten 50 Zeilen von file auf den Bildschirm.
- cp** [-r]
- kopiert Files.
Beispiel 1: cp file1 file2 → kopiert den file1 in den file2. file1 bleibt dabei erhalten.
Beispiel 2: cp file1 ../file2 → wirkt wie eben; nur der file2 ist jetzt im übergeordneten Directory.
kopiert Directories samt Inhalt
Beispiel 3: cp -r dir1 dir2 → kopiert das dir1 mit Inhalt in das dir2.
- mv**
- kopieren und umbenennen von Files und Directories.
Beispiel 1: mv file1 file2 → kopiert den file1 in den file2. file1 existiert anschließend nicht mehr.
Beispiel 2: mv file1 ../file1 → wirkt wie eben; nur der file1 ist jetzt im übergeordneten Directory. Im alten Directory dagegen existiert er nicht mehr.
Beispiel 3: mv dir1 dir2 → benennt dir1 in dir2 um.
- rm** file
- ist ein gefährlicher Befehl. Er löscht den angegebenen File - in der Regel ohne noch einmal nachzufragen. Diese Sicherheitsabfrage kann man sich aber leicht von seinem *system administrator* einbauen lassen.
Beispiel 1: rm LJ → löscht den File LJ
Beispiel 2: rm *LJ* → löscht alle Files, die die Buchstabenkombination LJ enthalten.
Beispiel 3: rm * → löscht alle Files im PWD!!
Beispiel 4: rm -r * → löscht alle Files und Directories samt Inhalt im PWD !!!!! (Wird dieser Befehl im *home directory* ausgeführt, dann ist alles weg.)
- make** FProgramm
- ruft den FORTRAN-Compiler auf, der aus dem Textfile FProgramm.f das ausführbare FORTRAN-Programm FProgramm macht. Der Name des Textfiles sollte dabei mit .f enden.

- file**↵ Durch die Eingabe eines File-Namens `file` mit anschließendem ↵ wird `file` als ausführbares Programm angesehen. FProgramm↵ z.B. startet das oben mit `make` übersetzte FORTRAN-Programm.
- ctrl c** Durch Drücken der `ctrl`-Taste und anschließendem Drücken der `c`-Taste (die `ctrl`-Taste bleibt dabei gedrückt) wird die Bearbeitung des gerade interaktiv laufenden Prozesses abgebrochen. Dieser Prozess kann z.B. das gerade laufende FORTRAN-Programm sein bzw. ein noch nicht abgeschlossener UNIX-Befehl.
- file &**↵ Dieser Befehl wirkt wie der oben beschriebene `file`-Befehl. Der Zusatz `&` bewirkt jedoch, daß der Befehl (z.B. ein FORTRAN-Programm) im Hintergrund (als *batch job*) abgearbeitet wird. D.h., die Konsole ist frei für andere Eingaben. Grundsätzlich sollte jeder längere Job in den Hintergrund geschickt werden.
- ps [-eflu]** Dieser Befehl gibt Informationen über die laufenden Jobs (Prozesse).
Beispiel 1: `ps -ef`↵ informiert über alle laufenden Prozesse.
Beispiel 2: `ps -lu rh`↵ informiert über die Prozesse des Benutzers `rh`.
Hier kann man sich insbesondere über den Rechenspeicherbedarf (Spalte `RSS` in Einheiten von *pages* - *1page*=4.096kbyte) und die verbrauchte CPU-Zeit (Spalte `TIME` in Einheiten von Minuten: Sekunden) seines Jobs informieren.
- kill <pid>** bricht den Job (Prozess) mit der PID-Nummer `<pid>` ab. Um z.B. ein im Hintergrund laufendes FORTRAN-Programm abzubrechen, besorgt man sich zuerst mit dem `ps`-Befehl dessen PID-Nummer. Anschließend bricht `kill <pid>`↵ den Job ab. Manchmal funktioniert `kill <pid>` nicht; dann sollte man den Befehl `kill -9 <pid>`↵ versuchen.

chmod

Man kann z.B. mehrere Kommandozeilen in einem sog. *shell script* zusammenfassen. Ein *shell script* kann man wie jeden File mit vi editieren. Ein Beispiel wäre der File *rhscript*, dessen Inhalt aus den zwei Befehlszeilen

```
ps -lu rh
ls
```

besteht. Versucht man den File durch Eingabe von *rhscript* auszuführen, dann kann das die Fehlermeldung *permission denied* hervorrufen (z.B. auch bei von anderen Usern kopierten ausführbaren FORTRAN-Programmen). Durch einmalige Anwendung von *chmod u+x rhscript* erhält der User (u) die Erlaubnis (+) den File *rhscript* auszuführen (x).

>

sind Pipe-Symbole.

<

Beispiel 1: *FProgramm > output* startet das FORTRAN-Programm *FProgramm* und schreibt (*pipes*) dessen Bildschirmausgabe in den File *output*, der dabei erzeugt wird.

Beispiel 2: *FProgramm < input > /dev/null* startet das FORTRAN-Programm *FProgramm* und liest (*pipes*) dessen Bildschirmeingabe aus dem File *input* in das Programm. Gleichzeitig wird wieder die Bildschirmausgabe in */dev/null* geschrieben. Aber aufgepaßt: */dev/null* ist das sog. *null device* (eine Art Papierkorb). Diese Ausgabe wird automatisch gelöscht, und man kriegt sie nie zu Gesicht. Statt */dev/null* hätte man natürlich wieder *output* etc. verwenden können.

cat

Der Befehl *cat file* gibt den gesamten Inhalt von *file* auf dem Bildschirm aus (wie *more*). *cat* kann aber auch zwei Files *file1* und *file2* verbinden. Z.B. bewirkt der Befehl

```
cat file1>>file2
```

daß der Inhalt von *file1* an das Ende von *file2* angehängt wird. *file1* bleibt dabei unverändert.

- awk** awk ist fast eine eigene Sprache. Hier sei nur ein nützliches Beispiel der Anwendung von awk auf einen File file1, der aus Daten- und/oder Textspalten bestehen soll, angeführt. Der Befehl
- ```
awk '{print $6, $8}' file1>file2↵
```
- kopiert die Spalten 6 und 8 aus file1 in den File file2, der gleichzeitig erzeugt wird.
- call system** Manchmal möchte man einen UNIX-Befehl aus einem FORTRAN-Programm heraus ausführen. Die FORTRAN-Programmzeile

```
call system ("xyz")
```

bewirkt die Ausführung von xyz als UNIX-Befehl, wenn diese Programmzeile bei der Abarbeitung des FORTRAN-Programmes erreicht wird.

**du [-s \*]** Der Befehl informiert über den von Files bzw. Directories belegten Plattenplatz in *blocks* bezogen auf das momentane PWD.  $1\text{block} = 0.512\text{ kbyte}$ .

Beispiel 1: du -s gibt den belegten Plattenplatz für das gesamte PWD (inklusive Unter-Directories).

Beispiel 2: du -s \* dito - aber aufgeschlüsselt nach Files und Directories des PWD.

**df** Der Befehl informiert über die Gesamtbelegung der Festplatte(n).

**wsh [-n Name]** (*window shell*) öffnet ein neues Fenster auf dem Bildschirm. Achtung bei Computern mit wenig Rechenpeicher - Fenster verbrauchen u.U. viel davon.

Beispiel 1: wsh öffnet ein neues Fenster.

Beispiel 2: wsh -n F1↵ öffnet das neue Fenster mit dem Namen F1 (nützlich wenn man mehrere offene Fenster unterscheiden will).

**exit** exit↵ schließt die *window shell*, in der man den Befehl gibt.

**osview** ist nur auf Silicon Graphics Computern installiert. Der Befehl osview↵ gibt Informationen bezüglich CPU- und Rechenspeicherauslastung (ob der Computer *swapped*) etc.

|                    |                                                                                                                                                                                                                               |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>top</b>         | ist nur auf Silicon Graphics Computern installiert. Der Befehl top↵ informiert über die CPU-Aufteilung zwischen den laufenden Jobs aller Benutzer etc.                                                                        |
| <b>man</b> Befehl  | ruft die <i>manual pages</i> für das Kommando Befehl ab. Mit Hilfe der <i>manual pages</i> kann man sich jederzeit über die auf dem Computer zur Verfügung stehenden UNIX-Befehle und ihre Anwendung ausführlich informieren. |
| <b>gnuplot</b>     | gnuplot↵ ruft ein auf vielen UNIX-Computern installiertes umfangreiches Plotprogramm auf.                                                                                                                                     |
| plot "file"↵       | plottet die xy-Daten aus dem File file in einem neuen Fenster, daß automatisch geöffnet wird.                                                                                                                                 |
| plot "file" w l↵   | dito - aber die Datenpunkte werden mit einer Linie verbunden.                                                                                                                                                                 |
| plot "file" u 2:3↵ | plottet 2. und 3. Spalte aus file als xy-Graph (nützlich wenn file mehr als zwei Spalten hat).                                                                                                                                |
| ?↵                 | liefert Informationen bezüglich gnuplot.                                                                                                                                                                                      |
| q↵                 | bewirkt die Rückkehr zu UNIX.                                                                                                                                                                                                 |

### Kommunikation zwischen Computern - Übertragung von Files:

|            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>ftp</b> | ( <i>file transfer protocol</i> ) ermöglicht das Kopieren von Files zwischen Computern.<br>Beispiel: ftp lisa↵ stellt auf unseren MPI-P Computern die Verbindung zu dem Computer lisa her, d.h., man hat nach der anschließenden Eingabe eines auf lisa eingetragenen <i>login id</i> und des dazugehörigen <i>Password</i> Zugriff auf die Files auf lisa. Zum Auffinden der Files kann man die Befehle ls und cd (fast) wie in UNIX benutzen. |
| get file↵  | kopiert file von lisa auf den eigenen Computer.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| put file↵  | kopiert file vom eigenen Computer auf lisa.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| mget *↵    | kopiert alle files des betreffenden Directories von lisa auf den eigenen Computer (verlangt Bestätigung y/n bei jedem File).                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| mput *↵    | umgekehrte Richtung.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| help↵      | informiert über die ftp-internen Kommandos.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| quit↵      | ermöglicht die Rückkehr zu UNIX auf dem eigenen Computer.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |

**telnet** ermöglicht das direkte Arbeiten auf jedem anderen über das Netzwerk erreichbaren Computer.  
Beispiel: telnet lisa $\rightarrow$  stellt wiederum die Verbindung zu lisa her - ganz wie bei ftp. Im Gegensatz zu ftp kann man jetzt aber auf lisa (fast) wie normal arbeiten - aber keine Files zwischen den Computern kopieren.

exit ermöglicht die Rückkehr zu UNIX auf dem eigenen Computer

## **Anhang II.C Tricks zur beschleunigten Berechnung von Kraft und Energie**

Dieser Anhang diskutiert häufig verwendete Tricks zur Reduzierung des Rechenaufwands bei der Berechnung von Kräften und Wechselwirkungsenergien sowie bei der Integration der klassischen Bewegungsgleichungen <sup>1</sup>.

*Reduktion des Rechenaufwands durch radiale Unterteilung des Systems und Nachbarlisten* - Die Zahl der Atome  $j$ , mit denen ein Zentralatom  $i$  wechselwirkt, kann durch Einführung des Abschneideabstand  $r_{cut}$  vermindert werden. Für Abstände  $r_{ij} \leq r_{cut}$  werden alle Wechselwirkungen normal berechnet. Für Abstände  $r_{ij} > r_{cut}$  dagegen geht man davon aus, daß beliebige, geringfügige Verrückungen  $\delta\vec{r}_j$  der Atome  $j$  keinen signifikanten Einfluß auf die Kraft haben, die auf Atom  $i$  wirkt. Ähnlich gering ist der entsprechende Effekt einer solchen Verrückung auf die Wechselwirkungsenergie der Atome  $j$  mit dem Atom  $i$ . Daher kann man die Atome außerhalb des Abschneideradius entweder als ausgeschmiertes Kontinuum betrachten, bzw. man kann die Wechselwirkung dieser Atome mit  $i$  über eine Anzahl von  $n_c$  Zeitschritten hinweg als näherungsweise unverändert ansehen. Dies legt nahe, die Wechselwirkungsbeiträge von jenseits  $r_{cut}$  zur Kraft und zur potentiellen Energie nur alle  $n_c$  Zeitschritte neu zu berechnen. Beide Strategien, nämlich verschiedene Kontinuummethode ( $n_c = \infty$ ) sowie die sogenannte Doppelradienmethode, sind in Kapitel VI eingehend diskutiert.

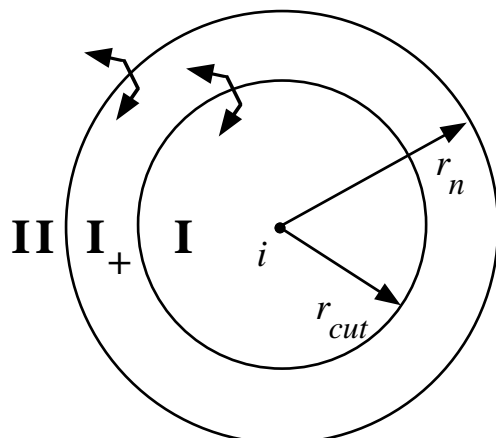
Für große Systeme ab mehreren hundert Atomen wird die Effektivität dieser Methoden nur in Verbindung mit Nachbarlisten voll wirksam. Die Nachbarliste speichert die Information welche Atome  $j$  innerhalb eines Radius  $r_n$  um das Zentralatom  $i$  liegen (vgl. Abbildung II.C.1). Diese Liste wird nicht bei jedem Schritt erneuert, dann wäre sie ja sinnlos, sondern nur alle 20 bis 50 Zeitschritte. Dadurch wird die ständige und aufwendige Abstandsüberprüfung für Atompaare mit großen Abständen vermieden. Die sinnvolle Zeitspanne  $n\Delta t$  zwischen Neuauflagen der Nachbarliste ergibt sich aus der Bedingung  $r_n - r_{cut} \gg n\Delta t \langle v \rangle$ , wobei  $\langle v \rangle$  die mittlere thermische Geschwindigkeit der Atome ist <sup>2</sup>. Für dichtere Systeme, wie etwa eine Flüssigkeit, ist die Bedingung  $r_n - r_{cut} \gg \sqrt{\langle \Delta r^2 \rangle} \approx \sqrt{6Dn\Delta t}$  besser geeignet. Hier ist  $\langle \Delta r^2 \rangle$  das mittlere Verschiebungsquadrat zwischen

<sup>1</sup> Auf Unterschiede zwischen Molekulardynamik und Monte Carlo wird ggf. gesondert hingewiesen.

<sup>2</sup> Dies gilt für Molekulardynamik aber nicht für Monte Carlo, da dort die effiziente Generierung neuer Konformationen mit Teilchenverschiebungen einhergehen, die bei kleinen Dichten groß werden (vgl. [1] Appendix C).



zwei Neuauflagen, das über die Einstein-Beziehung mit  $n\Delta t$  verknüpft werden kann. Durch diese Wahl von  $r_n (> r_{cut})$  werden in der Zeit zwischen aufeinander folgenden Neuauflagen der Nachbarliste solche Atome  $j$  im Bereich  $I_+$  in Abbildung II.C.1 überprüft, die eine Chance haben, die Bedingung  $r_{ij} \leq r_{cut}$  in der Zeitspanne  $n\Delta t$  zu erfüllen, in der die Nachbarliste "ruht". Allerdings sollte  $r_n$ , bzw. die Dicke  $r_n - r_{cut}$  der Sicherheitsschale, so klein wie möglich gewählt werden, da sonst die Idee der Nachbarliste unterlaufen wird.



**Abbildung II.C.1** Räumliche Einteilung im Zusammenhang mit der Nachbarliste des Atoms  $i$ . Die gewinkelten Doppelpfeile deuten den Teilchenaustausch der verschiedenen Raumbereiche zwischen Neuauflagen der Nachbarliste von  $i$  an.

Konkret könnte die Nachbarliste  $NL$  folgendermaßen aussehen:

$$NL := \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline 1 & 1 & 1 & \dots & 1 \\ \hline 3 & 6 & 14 & \dots & 28 \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline 2 & 2 & 2 & \dots & 2 \\ \hline 4 & 12 & 28 & \dots & 97 \\ \hline \end{array} \dots \begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline M & M & M & \dots & M \\ \hline \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \hline \end{array}$$

*Nachbarpaare des Atom 1*    *Nachbarpaare des Atom 2*    *Nachbarpaare des Atom M*

D.h.,  $NL$  ist ein zweidimensionales Feld, das nacheinander die Nachbarpaare enthält. Man beachte, daß die Nummern der Nachbarn eines Atoms der oberen Reihe immer größer als dessen eigene Nummer sind. Dadurch wird automatisch verhindert, daß Paare doppelt gezählt werden<sup>3</sup>. Somit ist  $M$  das Atom mit der höchsten Nummer, das noch Nachbarn mit höheren Nummern besitzt. Damit kann die Doppelschleife zur Kraftberechnung<sup>4</sup>

<sup>3</sup> Die Zahl der Elemente in  $NL$  ist daher ungefähr durch Gleichung (I.6) gegeben, wobei  $V_{cut}$  durch  $V_n = (4\pi/3)r_n^3$  ersetzt werden sollte. Man beachte, daß die hier gezeigte Implementierung der Nachbarliste verschwenderisch mit Speicherplatz umgeht. In der Literatur finden sich kompaktere Nachbarlisten, die

```
Do i=1,N-1
```

```
....
```

```
Do j=i+1,N
```

```
....
```

(vgl. Kapitel II) durch

```
Do p=1,M
```

```
i=NL[1,p]
```

```
j=NL[2,p]
```

```
....
```

ersetzt werden. Wenn die Zahl der nichtbindenden Wechselwirkungen gegenüber den bindenden <sup>5</sup> dominiert und die Erneuerungen der Nachbarliste nicht ins Gewicht fallen <sup>6</sup>, wird somit der Rechenaufwand mit Nachbarliste durch Gleichung (I.6) beschrieben (mit  $V_n$  statt  $V_{cut}$ ). Da in der Regel  $V_{cut}$  bzw.  $V_n$  erheblich kleiner als  $V$  sind, ist die Ersparnis durch die Nachbarliste groß <sup>7</sup>. Man beachte allerdings, daß bei "grenzenlos" wachsendem  $N$  irgendwann das Anlegen der Nachbarliste dominiert, und in diesem Grenzfall ist der Rechenaufwand wieder  $\propto N^2$ !

Ähnliche Listen kann man auch im Zusammenhang mit der Doppelradialmethode für den Bereich II, d.h.  $r_{cut} < r_{ij} < R_{cut}$ , in Abbildung VI.8 aufstellen. Dann müssen beide Ränder des Bereichs um eine entsprechende Sicherheitsschale erweitert werden. Außerdem sei bemerkt, daß bei der bisherigen Diskussion von Atom-Abschneideradien ausgegangen

allerdings komplizierter programmiert sind. Da Speicherplatz heute im Gegensatz zu früher keine Mangelware ist, geben wir der größeren Transparenz den Vorzug!

<sup>4</sup> Eine schon existierende Doppelschleife kann übrigens leicht zur Aufstellung der Nachbarliste umfunktio- niert werden.

<sup>5</sup> Die Begriffe nichtbindende bzw. bindende Wechselwirkung sind im Kapitel IV erläutert.

<sup>6</sup> Tatsächlich ist die Erneuerung der Nachbarliste mit nicht unerheblichem Aufwand verbunden. Es lohnt sich daher, vor langen Simulationsläufen die Zeitspanne zwischen Neuberechnungen der Nachbarliste zu optimie- ren.

<sup>7</sup> Dies führt in der Praxis nicht selten dazu, daß der Abschneideradius kleiner gewählt wird, als er eigentlich sein sollte!

wurde. Bei Residuen-Abschneideradien (vgl. Kapitel VI - Abbildung VI.6) ist die Buchhaltung natürlich komplizierter.

*Reduktion des Rechenaufwands durch Unterteilung des Systems in Zellen* - Nachbarlisten mit einem Rechenaufwand  $\propto N$  lassen sich dadurch generieren, daß man die Simulationsschachtel in Zellen gleicher Größe unterteilt. Jedes Teilchen gehört dann zu einer dieser Zellen. Es wechselwirkt ausschließlich mit den Teilchen seiner eigenen Zelle und mit den Teilchen in den unmittelbar angrenzenden Zellen. Da für die Zuordnung zwischen den Teilchen und ihren Zellen jedes Teilchen nur einmal "angefaßt" werden muß, ist der Aufwand  $\propto N$ . Eine logische Zellgröße ist  $L \approx r_{cut}$ , wobei  $L$  die Kantenlänge der als kubisch angenommenen Zelle ist. Dadurch werden allerdings mehr Wechselwirkungen berechnet als nötig, d.h., die Zellgröße muß so groß sein, daß auch auch für die Teilchen am Rand der Zelle noch alle wichtigen Wechselwirkungen berechnet werden. Außerdem ist die Kombination dieser Methode mit radialen Kontinuumskorrekturen nicht sauber möglich. Besser ist daher eine Kombination der oben diskutierten auf den Teilchen zentrierten radialen Nachbarlisten mit der Zellmethode. Dabei wird die Zellunterteilung bzw. -zuweisung zuerst durchgeführt. Danach müssen für die radiale Nachbarliste eines Teilchens nur noch die Abstände zu den anderen Teilchen in der gleichen Zelle bzw. zu den Teilchen in unmittelbar benachbarten Zellen überprüft werden. Die Vorteile der radialen Nachbarliste werden erhalten, und gleichzeitig ist der Rechenaufwand  $\propto N$ .

*Die Zellmultipol-Methode* - Die Grundidee besteht darin, ein Teilchen  $i$  nicht explizit mit jedem weit entfernten Teilchen  $j$  wechselwirken zu lassen, sondern mit den Multipolmomenten von Gruppen der  $j$ -Teilchen. Diese  $j$ -Gruppen werden mit zunehmendem Abstand von  $i$  immer größer, so daß ihre Zahl, und damit die Zahl der zu berechnenden Multipolwechselwirkungen, als Funktion des Abstandes von  $i$  konstant bleibt <sup>8</sup>. Konkret sieht dies so aus:

(a) Die hier der Einfachheit halber als kubisch angenommene Simulationsschachtel wird in ebenfalls kubische Zellen der Größe  $A$  zerlegt, d.h., jedes Teilchen wird einer dieser  $A$ -Zellen zugeordnet. Dann wird die gesamte Simulationsschachtel noch einmal -diesmal in kleinere- Zellen der Größe  $B$  zerlegt, d.h., jedes Teilchen wird einer dieser  $B$ -Zellen zugeordnet, und so weiter. Jedes Teilchen gehört damit zu genau einer  $A$ -Zelle, einer  $B$ -Zelle, einer

---

<sup>8</sup> Wir folgen hier der Darstellung in [2]. Eine ausführlichere Diskussion der Methode inklusive der Behandlung verschiedener Randbedingungen, der Abschätzung der Genauigkeit sowie des Rechenaufwands findet man in [3] (siehe auch die Kurzfassung in [4]) bzw. [5]. Dafür sind diese Artikel wesentlich schwieriger zu lesen.

C-Zelle .... Dadurch entsteht eine Hierarchie von Unterteilungen der Simulationsschachtel. Aber selbst für sehr große Systeme besteht die entsprechende Hierarchie aus nur wenigen Stufen, da sich bei jeder neuen Unterteilung die Kantenlänge der Zellen halbiert. Wenn z.B. die C-Schachteln in Abbildung II.C.2 jeweils 4 Teilchen enthalten, dann enthält die gesamte gezeigte 3D Simulationsschachtel schon  $2^{14} = 16384$  Teilchen.

|   |   |                |                |                |                |                |                |   |   |
|---|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---|---|
| A | A |                | A              |                |                |                | A              |   |   |
| A | B | B              | B              |                | B              |                | B              | B |   |
|   | B | C <sub>f</sub> | C <sub>f</sub> | C <sub>f</sub> | C <sub>f</sub> | C <sub>f</sub> | C <sub>f</sub> | B | B |
|   |   | C <sub>f</sub> | C <sub>n</sub> | C <sub>n</sub> | C <sub>n</sub> | C <sub>f</sub> | C <sub>f</sub> |   |   |
| A | B | C <sub>f</sub> | C <sub>n</sub> | C <sub>0</sub> | C <sub>n</sub> | C <sub>f</sub> | C <sub>f</sub> | B | B |
|   |   | C <sub>f</sub> | C <sub>n</sub> | C <sub>n</sub> | C <sub>n</sub> | C <sub>f</sub> | C <sub>f</sub> |   |   |
|   | B | C <sub>f</sub> | C <sub>f</sub> | C <sub>f</sub> | C <sub>f</sub> | C <sub>f</sub> | C <sub>f</sub> | B | B |
|   |   | C <sub>f</sub> | C <sub>f</sub> | C <sub>f</sub> | C <sub>f</sub> | C <sub>f</sub> | C <sub>f</sub> |   |   |
| A | B | B              | B              |                | B              |                | B              | B |   |
|   | B | B              | B              |                | B              |                | B              | B |   |

**Abbildung II.C.2** Hierarchie der Zellen in der Zellmultipol-Methode von Goddard und Mitarbeitern.

(b) Die potentielle Energie von Teilchen  $i$  am Ort  $\vec{r}_i$  wird als die Summe

$$U(\vec{r}_i) = U^{nah}(\vec{r}_i) + U^{fern}(\vec{r}_i) \quad (\text{II.C.1})$$

geschrieben, wobei  $\vec{r}_i$  in der Zelle  $C_0$  liegen und von deren Zentrum ausgehen soll. Der Index *nah* steht für alle Wechselwirkungen mit den benachbarten  $C_n$ -Zellen. Diese Wechselwirkungen werden normal also Teilchen für Teilchen aufsummiert, wobei wir im folgenden von Paarwechselwirkungen der Form  $q_i q_j r_{ij}^{-n}$  ausgehen ( $n = 1$  ist die normale Coulomb-Wechselwirkung). Der Index *fern* dagegen steht für alle Wechselwirkungen mit den gezeigten  $C_f$ -Zellen sowie den hier nicht explizit gezeigten  $C_f$ -Zellen, die in den B- und A-Zellen zusammengefaßt sind.  $U^{fern}(\vec{r}_i)$  wird wie folgt berechnet:

$$U^{fern}(\vec{r}_i) = q_i \sum_z \left\{ \frac{Z_z}{R_{iz}^n} + \frac{n \vec{R}_{iz} \cdot \vec{p}_z}{R_{iz}^{n+2}} + \dots \right\} \quad (\text{II.C.2})$$

D.h., die Wechselwirkung von  $i$  mit den fernen Zellen wird als Multipolentwicklung geschrieben (vgl. Kapitel. IV), wobei der Index  $z$  über die in Abbildung II.C.2 explizit gezeigten Zellen  $C_f$ , B und A läuft.  $Z_z$  und  $\vec{p}_z$  sind die entsprechenden Momente dieser Zellen bezogen auf deren Zentren.  $\vec{R}_{iz}$  wiederum verbindet diese Zentren mit  $i$ . Wieviele Terme nötig sind, um eine bestimmte Genauigkeit zu erreichen, hängt natürlich vom Verhältnis des Zelldurchmessers zu  $R_{iz}$  ab (vgl. [3]).

(c) Wie kann man diese Momente möglichst effizient berechnen? Für  $Z_z$  gilt zum Beispiel  $Z_z = \sum_{j \in z} q_j$ . Daher können wir  $Z_z$  als die Summe über alle  $Z_{z'}$  schreiben, wobei  $z'$  für die nächst kleineren Zellen steht aus denen Zelle  $z$  aufgebaut ist. Es gilt also die rekursive Beziehung  $Z_{z_l} = \sum_{z_{l-1} \in z_l} Z_{z_{l-1}}$ , wobei der Index  $l$  die Hierarchiestufe kennzeichnet. Eine ähnliche Rekursionsformel gilt für die Momente  $\vec{p}_z = \sum_{z' \in z} \sum_{j \in z'} q_j (\vec{R}_{iz'} + \vec{r}_{jz'} - \vec{R}_{iz})$ . Der Vektor  $\vec{R}_{iz'} + \vec{r}_{jz'} - \vec{R}_{iz}$  verbindet das Zentrum der übergeordneten Zelle  $z$  mit dem Teilchen  $j$ . Der Vektor  $\vec{r}_{jz'}$  wiederum verbindet das Zentrum der Unterzelle  $z'$  ebenfalls mit Teilchen  $j$ . Dieser Zusammenhang ist in Abbildung II.C.3 illustriert. Wir können daher schreiben  $\vec{p}_{z_l} = \sum_{z_{l-1} \in z_l} \{ \vec{p}_{z_{l-1}} + Z_{z_{l-1}} (\vec{R}_{iz_{l-1}} - \vec{R}_{iz_l}) \}$ . Ähnliche Formeln lassen sich auch für höhere Momente in der Entwicklung (II.C.2) herleiten.

(d) Schließlich müssen wir  $U^{fern}(\vec{r}_i)$  nicht komplett für jedes  $i$  neu berechnen. Für die in Zelle  $C_0$  zusammengefaßten Teilchen  $i$  gilt nämlich  $\vec{R}_{iz} = \vec{R}_{oz} - \vec{r}_i$ . Hier ist  $\vec{R}_{oz}$  der Vektor vom Zentrum der Zentralzelle  $C_0$  zum Zentrum der fernen Zelle  $z$ . Es gilt daher  $R_{oz} \gg r_i$ , und wir können eine Taylorentwicklung der rechten Seite von (II.C.2) um  $\vec{R}_{oz}$  herum ausführen, d.h.,

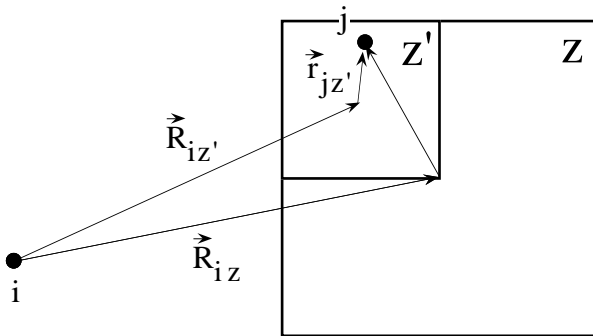


Abbildung II.C.3 Beziehung zwischen den Vektoren bei der Berechnung von  $\vec{p}_z$ .

$$U^{fern}(\vec{r}_i) = U_{\vec{R}_{oz}}^{fern} + \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla}_{\vec{R}_{iz}} U^{fern} \Big|_{\vec{R}_{iz}=\vec{R}_{oz}} + \dots \quad (\text{II.C.3})$$

Die Entwicklungskoeffizienten sind von  $\vec{r}_i$  unabhängig und daher für alle  $i$  identisch. Sie müssen auch nicht bei jedem Simulationsschritt neu berechnet werden, da sie sich vergleichsweise langsam ändern.

Um einen Vorteil gegenüber der direkten Summation zu erzielen, muß das System allerdings eine gewisse Größe haben. Einerseits ist die Buchführung erheblich, und andererseits wird die Multipolstrategie nur bei größeren Abständen effizient. Über diese Grenze gibt es etwas widersprüchliche Angaben - einige hundert bis tausend Teilchen. Bei sehr großen Systemen wird der Vorteil aber gigantisch, da der Rechenaufwand nicht mehr mit  $N^2$  sondern lediglich wie  $N \log N$  skaliert<sup>9</sup> bzw. mit der obigen Taylorentwicklung sogar wie  $N$ . Man spricht in diesem Zusammenhang auch von der schnellen Multipol-Methode (engl.: *fast multipole method*)

(e) Bis jetzt sind wir von einem endlichen System ausgegangen. Wenn wir es mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen zu tun haben, dann reicht es aus, die Simulationsschachtel mit ihren (in 3D) 27 periodischen Bildern zu umgeben und wie gehabt zu verfahren. Langreichweitige Wechselwirkungen müssen jedoch anders behandelt werden.

Die folgende Methode, deren Grundidee wir hier für Coulomb-Wechselwirkungen ausführen, stammt wieder von Goddard und Mitarbeitern [6]. Startpunkt ist die Gleichung

$$U(\vec{r}_i) \equiv U^{(N)}(\vec{r}_i) = U^{(N-RZ)}(\vec{r}_i) + U^{(RZ)}(\vec{r}_i) \quad (\text{II.C.4})$$

<sup>9</sup> Dies liegt daran, daß die Zahl der Teilchen in den entfernten Zellen exponentiell wächst (vgl. die Abbildung II.C.2), während die Zahl der Zellen in einem bestimmten Abstand, und damit die Zahl der Wechselwirkungen dieser 'Schale' mit der zentralen Zelle, konstant bleibt.

Dabei bedeutet  $U^{(N-RZ)}(\vec{r}_i)$  die potentielle Energie von  $i$  in einem System bestehend aus der originalen Simulationsschachtel, von der die Energie von  $i$  in der sogenannten reduzierten Zelle abgezogen wird. Der zweite Term,  $U^{(RZ)}(\vec{r}_i)$ , korrigiert dies, indem die potentielle Energie von  $i$  in der reduzierten Zelle wieder addiert wird. Die reduzierte Zelle ist geometrisch identisch zur Simulationsschachtel, enthält aber nur eine kleine Zahl von Ladungen (einige zehn) die so angeordnet werden, daß sie die ersten  $k$  Multipolmomente der Simulationsschachtel reproduzieren. Wenn wir uns jetzt das periodische Gitter der Gesamtschachtel, also originale Simulationsschachtel überlagert mit der reduzierten Zelle, vorstellen, dann fallen die Wechselwirkungen zwischen diesen Schachteln sehr schnell ab (wie  $R^{-(k+2)}$ , wobei  $R$  der Abstand der Zentren der Gesamtschachtel und der wechselwirkenden Bildgesamtschachtel ist). D.h.,  $U^{(N-RZ)}(\vec{r}_i)$  berechnet sich mit Hilfe der eben diskutierten Zellmultipol-Methode, wobei eine Schale aus Bilder ausreicht (vgl. oben).  $U^{(RZ)}(\vec{r}_i)$  schließlich wird mit der Ewald-Technik (vgl. Kapitel VI) berechnet. Dabei bewirkt (i) die geringe Anzahl der Ladungen in der reduzierten Zelle und (ii) eine Taylorentwicklung analog zu (II.C.3), die vermeidet, daß die Ewald-Summation für jedes  $i$  separat ausgeführt wird, eine drastische Reduktion des Rechenaufwands.

*Reduktion des Rechenaufwands durch "Fusion"* - Die einfachste Möglichkeit zur Beschleunigung der Rechnung in molekularen Systemen ist die Reduktion der Wechselwirkungszentren pro Molekül. Die häufigste Anwendung dieser Idee ist die *united atom*-Methode, bei der  $CH$ ,  $CH_2$  bzw.  $CH_3$ -Gruppen zu einem effektiven *united atom*-Kohlenstoff zusammengefaßt werden. Für die thermodynamischen Eigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen ist diese Approximation recht brauchbar, wie wir in Anwendungsbeispiel III.2 im Fall von Methan<sup>10</sup> sehen können. Wären wir an den Normalmoden oder dem kristallinen Packungsverhalten von Methan interessiert, dann wäre die *united-atom*-Methode allerdings nicht sinnvoll. Man muß sich also immer fragen, ob die benutzte Vereinfachung mit der interessierenden Eigenschaft verträglich ist! Unter dieser Voraussetzung läßt sich in manchen Fällen die *united atom*-Idee auch auf andere atomare Gruppen ausdehnen [7,8].

*Reduktion des Rechenaufwands durch Abstandsfixierung* - Angenommen wir wollen den zweiten Virialkoeffizienten von Wasser mit Hilfe einer Molekulardynamik-Simulation

---

<sup>10</sup> Hundert Methanmoleküle mit expliziten Wasserstoffen haben  $\sim \frac{1}{2}10^2 \cdot 5^2$  Wechselwirkungspaare - also etwa 25mal mehr als die entsprechenden *united atom*-Methanmoleküle!

bestimmen, so wie wir es in Anwendungsbeispiel III.2 für Methan getan haben. Aufgrund der komplexeren Wechselwirkung der Wassermoleküle untereinander macht hier, anders als bei Methan, ein *united atom*-Wassermolekül keinen Sinn. Somit sollte der verwendete Zeitschritt signifikant kleiner sein als die in Tabelle I.2 angegebenen Vibrationszeiten der Normalmoden im Bereich von  $\sim 10^{-2} ps$ . Auf der anderen Seite wird der zweite Virialkoeffizient von diesen Schwingungen kaum beeinflusst. Prinzipiell könnte daher ein sehr viel größerer Zeitschritt benutzt werden, wenn das Wassermolekül starr gehalten würde (vgl. die typischen Translations- und Rotationszeiten im Bereich von  $\sim ps$  in Kapitel I)<sup>11</sup>. Ein starres Wassermolekül läßt sich realisieren, indem alle drei Abstände zwischen den Atomen -d.h., die Bindungslängen und der H-H-Abstand- entsprechend der molekularen Gleichgewichtsgeometrie während der Simulation festgehalten werden.

Eine solche Abstandsfixierung läßt sich durch zusätzliche Zwangskräfte  $\vec{Z}_i$  realisieren. D.h., die Newtonsche Bewegungsgleichung eines Atoms  $i$  im starren Molekül ist durch  $m_i \ddot{\vec{r}}_i = \vec{F}_i + \vec{Z}_i$  gegeben, wobei  $\vec{F}_i$  die "normale" Kraft auf das Atom  $i$  ist. Die Einführung der  $\vec{Z}_i$  führt zur Erfüllung der Zwangsbedingungen

$$\chi_{ij} \equiv r'_{ij}{}^2 - d_{ij}{}^2 = 0 \quad (\text{II.C.5})$$

wobei  $d_{ij}$  die Sollabstände sind, und es gilt  $ij = 12, 13, 23$ <sup>12</sup>. Im Rahmen des Hamiltonschen Prinzips der klassischen Mechanik läßt sich zeigen, daß die  $\vec{Z}_i$  mit den  $\chi_{ij}$  über

$$\vec{Z}_i = \sum_{j(\neq i)} \lambda_{ij} \vec{\nabla}_i \chi_{ij} \quad (\text{II.C.6})$$

in Verbindung stehen, wobei die  $\lambda_{ij}$  Konstanten (sogenannte Lagrangesche Multiplikatoren) sind, die aus den Zwangsbedingungen (II.C.5) zu bestimmen sind. Für Wasser lauten diese Gleichungen

<sup>11</sup> Scully und Hermans [9] simulieren starres SPC-Wasser mit einem Zeitschritt von  $10 fs$  ohne nennenswerte Beeinflussung der Mittelwerte von Temperatur und Druck sowie der radialen Paarkorrelationsfunktion oder dem Diffusionskoeffizienten.

<sup>12</sup> Zwangsbedingungen, die sich wie (II.C.1) als Gleichungen in den Koordinaten (sowie ggf. der Zeit) ausdrücken lassen, d.h.,  $\chi_k(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, t) = 0$ , wobei  $k=1, \dots, m$  die Zahl der Zwangsbedingungen ist, heißen holonom. Nichtholonom sind z.B. die Zwangsbedingungen, die die Wände einer Kugelschale mit Radius  $R$  auf ein Gas eingeschlossener Gasteilchen ausüben. Hier gelten nur die Ungleichungen  $\vec{r}_i{}^2 - R^2 < 0$ .



$$\begin{aligned}
\vec{Z}_1 &= 2\lambda_{12}\vec{r}'_{12} + 2\lambda_{13}\vec{r}'_{13} \\
\vec{Z}_2 &= 2\lambda_{21}\vec{r}'_{21} + 2\lambda_{23}\vec{r}'_{23} \\
\vec{Z}_3 &= 2\lambda_{31}\vec{r}'_{31} + 2\lambda_{32}\vec{r}'_{32}
\end{aligned}
\tag{II.C.7}$$

Hierbei gilt  $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ , da die Summe über alle Zwangskräfte verschwinden muß.

Die konkrete Realisierung der Zwangsbedingungen im Rahmen der numerischen Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen wollen wir anhand des Verlet-Algorithmus (II.3) betrachten. Durch die Zwangsbedingungen wird Gleichung (II.3) in

$$\vec{r}'_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t + \Delta t) + \Delta t^2 \frac{\vec{Z}_i(t)}{m_i} = \vec{r}_i(t + \Delta t) + \delta\vec{r}_i(t)
\tag{II.C.8}$$

überführt. Hier ist  $\vec{r}_i(t + \Delta t)$  die neue Position ohne Zwangsbedingung, und  $\delta\vec{r}_i(t)$  ist die zusätzliche Verrückung, die nötig ist, um bei diesem Schritt die Abstandsfixierung zu erfüllen. Einsetzen der Zwangskräfte (II.C.7) in (II.C.8) mit anschließender Differenzenbildung ergibt

$$\begin{aligned}
\vec{r}'_{12}(t + \Delta t) &= \vec{r}_{12}(t + \Delta t) + \left( \frac{2\Delta t^2}{m_1} + \frac{2\Delta t^2}{m_2} \right) \lambda_{12}\vec{r}'_{12}(t) + \frac{2\Delta t^2}{m_1} \lambda_{13}\vec{r}'_{13}(t) - \frac{2\Delta t^2}{m_2} \lambda_{23}\vec{r}'_{23}(t) \\
\vec{r}'_{13}(t + \Delta t) &= \vec{r}_{13}(t + \Delta t) + \frac{2\Delta t^2}{m_1} \lambda_{12}\vec{r}'_{12}(t) + \left( \frac{2\Delta t^2}{m_1} + \frac{2\Delta t^2}{m_3} \right) \lambda_{13}\vec{r}'_{13}(t) + \frac{2\Delta t^2}{m_3} \lambda_{23}\vec{r}'_{23}(t) \\
\vec{r}'_{23}(t + \Delta t) &= \vec{r}_{23}(t + \Delta t) - \frac{2\Delta t^2}{m_2} \lambda_{12}\vec{r}'_{12}(t) + \frac{2\Delta t^2}{m_3} \lambda_{13}\vec{r}'_{13}(t) + \left( \frac{2\Delta t^2}{m_2} + \frac{2\Delta t^2}{m_3} \right) \lambda_{23}\vec{r}'_{23}(t)
\end{aligned}
\tag{II.C.9}$$

Die linken Seiten sollen die Zwangsbedingungen (II.C.5) erfüllen. D.h.,

$$\begin{aligned}
d_{12}^2 &= \left[ \vec{r}_{12}(t + \Delta t) + \left( \frac{2\Delta t^2}{m_1} + \frac{2\Delta t^2}{m_2} \right) \lambda_{12}\vec{r}'_{12}(t) + \frac{2\Delta t^2}{m_1} \lambda_{13}\vec{r}'_{13}(t) - \frac{2\Delta t^2}{m_2} \lambda_{23}\vec{r}'_{23}(t) \right]^2 \\
d_{13}^2 &= \left[ \vec{r}_{13}(t + \Delta t) + \frac{2\Delta t^2}{m_1} \lambda_{12}\vec{r}'_{12}(t) + \left( \frac{2\Delta t^2}{m_1} + \frac{2\Delta t^2}{m_3} \right) \lambda_{13}\vec{r}'_{13}(t) + \frac{2\Delta t^2}{m_3} \lambda_{23}\vec{r}'_{23}(t) \right]^2 \\
d_{23}^2 &= \left[ \vec{r}_{23}(t + \Delta t) - \frac{2\Delta t^2}{m_2} \lambda_{12}\vec{r}'_{12}(t) + \frac{2\Delta t^2}{m_3} \lambda_{13}\vec{r}'_{13}(t) + \left( \frac{2\Delta t^2}{m_2} + \frac{2\Delta t^2}{m_3} \right) \lambda_{23}\vec{r}'_{23}(t) \right]^2
\end{aligned}
\tag{II.C.10}$$

Wir erhalten somit drei Gleichungen für die drei Konstanten  $\lambda_{12}$ ,  $\lambda_{13}$  und  $\lambda_{23}$ , ausgedrückt durch die Abstandsvektoren  $\vec{r}_{ij}$  ohne Zwangskräfte zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$  sowie die Abstandsvektoren  $\vec{r}'_{ij}$  mit Zwangskräften zum früheren Zeitpunkt  $t$ . Mit den aus (II.C.10) berechneten  $\lambda_{12}$ ,  $\lambda_{13}$  und  $\lambda_{23}$  erhalten wir schließlich die atomaren Ortsvektoren  $\vec{r}'_i$  unter

Berücksichtigung der Zwangskräfte zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$  aus (II.C.8). Dabei gilt  $\delta \vec{r}_i(t) = m_i^{-1} \Delta t^2 \vec{Z}_i(t)$ , wobei die  $\vec{Z}_i(t)$  gemäß (II.C.7) mit den oben erhaltenen  $\lambda_{12}$ ,  $\lambda_{13}$  und  $\lambda_{23}$  berechnet werden.

Selbst für den hier diskutierten Fall, d.h., für das System der quadratischen Gleichungen (II.C.10), ist es nicht ganz einfach die Bestimmungsgleichungen für die  $\lambda_{ij}$  zu lösen. In der Praxis hat sich daher der SHAKE-Algorithmus durchgesetzt [10]. SHAKE erfüllt die Zwangsbedingungen (II.C.5) eine nach der anderen. Die Erfüllung einer Zwangsbedingung kann so jedoch zur Verletzung einer anderen führen, und deshalb wird dieser Prozeß zyklisch iteriert, bis alle Zwangsbedingungen innerhalb einer genügend engen Toleranzgrenze erfüllt sind. Das Equivalent zu SHAKE im Fall des Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus (vgl. Anhang II.B) heißt RATTLE [11]. Hier tauchen die Geschwindigkeiten direkt in den Bestimmungsgleichungen für die Atompositionen auf und müssen daher ebenfalls korrigiert werden. Die Verwendung von SHAKE im Kontext von Predictor-Corrector-Verfahren ist in [12] beschrieben. Eine Erweiterung von SHAKE auf beliebige interne Koordinaten ist in [13] diskutiert. Dies ist u.a. im Zusammenhang mit der Berechnung der Freien Enthalpie mit Hilfe der Kopplungsparametermethode (vgl. Kapitel X.b) nützlich. In Kapitel X.b hatten wir als Beispiel die molekulare Freie Enthalpiedifferenz bezüglich zweier unterschiedlicher Werte eines Torsionswinkels angeführt. D.h., wir müssen für jeden Wert des Kopplungsparameters den entsprechenden Wert des Torsionswinkels fixieren.

Bei der Verwendung von Zwangsbedingungen ist auch folgendes zu beachten. Die Temperatur für ein System aus  $N$  Atomen mit der mittleren kinetischen Gesamtenergie  $K$ ,  $T = \frac{2}{3Nk_B} K$  (vgl. Gleichung (II.16)), geht über in

$$T = \frac{2}{(3N - m)k_B} K \quad (\text{II.C.11})$$

Hier ist  $m$  die Anzahl der Zwangsbedingungen, denen das System unterworfen ist. Man beachte, daß die  $m$  Zwangsbedingungen bzw. deren Zeitableitung dazu benutzt werden können, ebensoviele Impulskoordinaten aus der Hamilton-Funktion zu eliminieren (vgl. Kapitel II.b).

SHAKE und ähnliche Algorithmen dienen auch bzw. vor allem zur Fixierung hochfrequenter Bewegungen größerer Moleküle. Hier fällt die mögliche Vergrößerung des Zeitschritts allerdings geringer aus, da u.U. wichtige Bewegungsmoden wie Valenzwinkeldeformationen ähnlich hochfrequent sind wie Bindungslängenzosillationen (vgl. Tabelle I.2) <sup>13</sup>.

<sup>13</sup> Grundsätzlich sollte man vor langen Simulationsläufen mit SHAKE und dem Zeitschritt experimentieren.

Es sollte noch einmal betont werden, daß die Zwangsbedingungen nicht die interessierenden molekularen Bewegungsmoden behindern sollten. Wenn das Molekül seinen Konformationsraum möglichst uneingeschränkt durchmustern soll, dann werden in der Regel nur die Bindungslängen fixiert. Zusätzliches Fixieren der Valenzwinkel z.B. birgt das Risiko einer Behinderung der Torsionen bei denen die entsprechenden Valenzwinkel signifikant "aufgebogen" werden <sup>14</sup>.

*Bemerkungen zu Methoden mit mehrfachem Zeitschritt (engl.: multiple time step method)* - Bei allen der oben erwähnten Methoden wurde entweder die Trennung der kurzreichweitigen Wechselwirkungen von den langreichweitigen ausgenutzt (vgl. Doppelradienmethode bzw. Kontinuumskorrekturen) oder die Trennung hochfrequenter Bewegungen von niederfrequenten (vgl. "Fusion" bzw. Abstandsfixierung). Kurzreichweite Wechselwirkungen bzw. hochfrequente Bewegungen machen kurze Zeitschritte notwendig während langreichweitige Wechselwirkungen und niederfrequente Bewegungen lange Zeitschritte zulassen. Dies legt die Idee nahe, mit mehreren Zeitschritten zu arbeiten, und damit Zeit zu sparen. In der Tat kann man die oben besprochenen Verfahren mehr oder weniger direkt mit der Einführung eines zweiten, langsameren Zeitschritts in Verbindung bringen. Z.B. bei den Kontinuumsmethoden bzw. im *united atom* Modell ist dieser zweite Zeitschritt unendlich lang, da bestimmte Wechselwirkungen bzw. Atome nicht mehr explizit in die Bewegungsgleichungen eingehen. Auch die Doppelradienmethode entspricht der Einführung eines zweiten diesmal endlichen Zeitschritts, wobei während dieses zweiten Zeitschritts die langreichweitigen Wechselwirkungen durch Extrapolationsschemata wie (VI.36a) [15] in Abschnitt VI.c.ii berechnet werden. Weitere Anwendungen dieser Methode auf Molekulardynamik Simulationen von Kettenmolekülen bzw. Fluiden mit eingeschlossener Dreikörperwechselwirkung findet man in [16] und [17].

Berendsen et al. [18] diskutieren Mehrschrittverfahren in biomolekularen Systemen. Weitere Verfahren für biomolekulare Systeme werden von Telemann et al. [19] sowie Grubmüller et al. [20] diskutiert. Ein ähnliches Extrapolationschema wie das in Abschnitt VI.c.ii (s.o.) wird von Scully und Hermans [9] für Molekulardynamik-Simulationen von SPC-Wasser verwendet. Anstelle von  $\Delta t = 2\text{fs}$  und  $r_{cut} = 10\text{\AA}$  verwenden die Autoren die

---

<sup>14</sup> Van Gunsteren und Karplus [14] z.B. zeigten für Proteine, daß das Fixieren der hochfrequenten Bindungslängen-oszillationen, im Gegensatz zu einer Fixierung der Bindungsschwingungen, die Struktur und Dynamik der Moleküle nur geringfügig beeinflusst.

Zeitschritte  $\Delta t = 4 \text{ fs} (< 6 \text{ \AA})$  und  $\Delta t = 16 \text{ fs} (< 10 \text{ \AA})$  und erhalten eine Reduktion des Rechenaufwands um 60%.

Im Gegensatz zu diesen mehr oder weniger indirekten Mehrschrittverfahren, kann man auch versuchen, direkt in den Bewegungsgleichungen kurzreichweitige von langreichweiten Kräften und "schnelle" von "langsamen" Koordinaten zu separieren. Entsprechende Methoden sind von Tuckerman und Berne [21] für spezielle Systeme (Gemische aus leichten und schweren Lennard-Jones Teilchen oder ein steifes, diatomares Molekül gelöst in einem Lennard-Jones Fluid) diskutiert worden.

Neben diesen "klassischen" Ideen zur Beschleunigung von Simulationsrechnungen gibt es den Einsatz spezieller Rechnerarchitekturen. Wir wollen dies hier nicht weiter ausführen sondern bechränken uns auf die Angabe von zwei Referenzen zur Vektorisierung (z.B. [19]) bzw. zur Parallelisierung [22].

[1] D. Frenkel; B. Smit *"Understanding Molecular Simulation"* Academic Press: New York, 1996

[2] H.-Q. Ding; N. Karasawa; W. A. Goddard *"Atomic level simulations on a million particles: The cell multipole method for Coulomb and London interactions"* *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 4309-4315.

[3] L. Greengard; V. Rokhlin *"A fast algorithm for particle simulations"* *J. Comp. Phys.* **1987**, 73, 325-348.

[4] L. Greengard; V. Rokhlin *"On the evaluation of electrostatic interactions in molecular modeling"* *Chemica Scripta* **1989**, 29A, 139-144.

[5] K. E. Schmidt; M. A. Lee *"Implementing the fast multipole method in three dimensions"* *J. Stat. Phys.* **1991**, 63, 1223-1235.

[6] H.-Q. Ding; N. Karasawa; W. A. Goddard *"The reduced cell multipole method for Coulomb interactions in periodic systems with million-atom unit cells"* *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 196, 6-10.

[7] W. Tschöp; K. Kremer; O. Hahn; J. Batoulis; T. Bürger *"Simulation of polymer melts II: From coarse grained models back to atomistic descriptions"* *Acta Polymerica* **1998**, 49, 75-79.

[8] W. Tschöp; K. Kremer; J. Batoulis; T. Bürger; O. Hahn *"Simulation of polymer melts I: Coarse graining procedure for polycarbonates"* *Acta Polymerica* **1998**, 49, 61-74.

- [9] J. L. Scully; J. Hermans "Multiple time steps: Limits on the speedup of Molecular Dynamics simulations of aqueous systems" *Molecular Simulation* **1993**, 11, 67-77.
- [10] J. P. Ryckaert; G. Cicotti; H. J. C. Berendsen "Numerical integration of the Cartesian equations of motion of a system with constraints: Molecular Dynamics of n-alkanes" *J. comp. Phys.* **1977**, 23, 327-341.
- [11] H. C. Andersen "Rattle: A 'velocity' version of the Shake algorithm for Molecular Dynamics calculations" *J. comp. Phys.* **1983**, 52, 24-34.
- [12] W. F. vanGunsteren; H. J. C. Berendsen "Algorithms for macromolecular dynamics and constraint dynamics" *Mol. Phys.* **1977**, 34, 1311-1327.
- [13] D. J. Tobias; C. L. B. III "Molecular Dynamics with internal coordinate constraints" *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 5115-5126.
- [14] W. F. vanGunsteren; M. Karplus "Effect of constraints on the dynamics of macromolecules" *Macromolecules* **1982**, 15, 1528-1544.
- [15] W. B. Street; D. J. Tildesley; G. Saville "Multiple time step methods in Molecular Dynamics" *Mol. Phys.* **1978**, 35, 639-648.
- [16] R. D. Swindoll; J. M. Haile "A multiple time step method for molecular dynamics simulations of fluids of chain molecules" *J. comput. Phys.* **1984**, 53, 289-298.
- [17] J. M. Haile "Molecular Dynamics simulation of simple fluids with threebody interactions included" In *Computer modelling of matter*, P. Lykos, Ed.; ACS Symposium Series 86; American Chemical Society: Washington, 1978, 172-190.
- [18] H. J. C. Berendsen; W. F. vanGunsteren; H. R. J. Zwinderman; R. G. Geurtsen "Simulations of proteins in water" In *Computer Simulation of Chemical and Biomolecular Systems*, D. L. Beveridge und W. L. Jorgensen, Ed.; 482; Ann. N.Y. Acad. Sci.: 1986, 269-286.
- [19] O. Telemann; B. Jonsson "Vectorizing a general purpose Molecular Dynamics simulation program" *J. Comput. Chem.* **1986**, 7, 58.
- [20] H. Grubmüller; H. Heller; A. Windemuth; K. Schulten "Generalized Verlet algorithm for efficient molecular dynamics simulations with long range interactions" *Molecular Simulation* **1991**, 6, 121.
- [21] M. E. Tuckerman; B. J. Berne "Molecular dynamics in systems with multiple time scales: Systems with stiff and soft degrees of freedom and with short and long range forces" *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 8362-8364.
- [22] G. S. Heffelfinger "Parallel atomistic simulations" *Computer Physics Communications* **2000**, 128, 219-237.



### Anhang III.A Virialentwicklung

Wir betrachten ein Gasgemisch aus insgesamt  $N$  wechselwirkenden Teilchen bei kleinen Anzahldichten  $\rho = N/V$ . Die Teilchen  $i$  und  $j$  der Sorten  $s$  und  $s'$  wechselwirken über das radialsymmetrische Paarpotential  $u_{ij}$ . Der sogenannte Konfigurationsanteil der klassischen Freien Energie bzw. der Zustandssumme ist in diesem Fall (vgl. Anhang I.B)

$$\beta F_{\text{konfig}} = -\ln[Q_{\text{konfig}}] = -\ln \left[ \frac{1}{\prod_s N_s!} \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \exp \left[ -\beta \sum_{i<j} u_{ij} \right] \right] \quad (\text{III.A.1})$$

Die  $\vec{r}_i$  sind hier die kartesischen Koordinaten, und  $\beta^{-1} = k_B T$ . Außerdem gilt  $N = \sum_s N_s$ . D.h.,  $N_s$  ist die Anzahl der  $s$ -Teilchen.

Betrachten wir zunächst den Ausdruck  $\ln[\prod_s N_s!]$ . Er sorgt dafür, daß für jede  $s$ -Sorte die  $N_s!$  möglichen identischen Vertauschungen der  $N_s$  Teilchen einfach gezählt werden (vgl. Anhang I.B). Mit Hilfe der Sterlingschen Approximation ( $N_s! \approx \sqrt{2\pi N_s} N_s^{N_s} \exp[-N_s]$ ) erhalten wir für große  $N_s$

$$\ln \left[ \prod_s N_s! \right] = \sum_s N_s (\ln[N_s] - 1) = N \sum_s x_s \ln[x_s] + N \ln[N] - N \quad (\text{III.A.2})$$

wobei  $x_s = N_s/N$  der Molenbruch der  $N_s$  Teilchen ist.

Jetzt verarbeiten wir das Integral in Gleichung (III.A.1) mit Hilfe der Entwicklung

$$\exp \left[ -\beta \sum_{i<j} u_{ij} \right] = \prod_{i<j} \left[ 1 + (\exp[-\beta u_{ij}] - 1) \right] = 1 + \sum_{i<j} \phi_{ij} + \sum_{i<j, k<l} \phi_{ij} \phi_{kl} + \cdots \quad (\text{III.A.3})$$

( $\phi_{ij} = \exp[-\beta u_{ij}] - 1$ ). Gleichung (III.A.3) ist physikalisch eine Entwicklung nach immer größer werdenden Wechselwirkungsgruppen. Bei sehr kleinen Dichten gibt es entweder keine Wechselwirkung (1) bzw. höchstens Zweierstöße ( $\sum_{i<j} \phi_{ij}$ ). Damit folgt

$$\begin{aligned} \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \exp \left[ -\beta \sum_{i<j} u_{ij} \right] &= V^N + \int d^3 r_1 \cdots d^3 r_N \sum_{i<j} \phi_{ij} + \cdots \\ &= V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \sum_{s,s'} x_s x_{s'} \int d^3 r_s d^3 r_{s'} \phi(r_{ss'}) + \cdots \end{aligned} \quad (\text{III.A.4})$$

wobei  $r_{ss'}$  der Abstand zweier Teilchen der Sorten  $s$  und  $s'$  ist.

Die Kombination von (III.A.2) und (III.A.4) liefert

$$N^{-1}\beta F_{\text{konfig}} = \ln[\rho] - 1 + \sum_s x_s \ln[x_s] - \frac{\rho}{2} \sum_{s,s'} x_s x_{s'} \int d^3 r_{ss'} (\exp[-\beta u_{ss'}] - 1) + \dots \quad (\text{III.A.5})$$

bzw. für den Konfigurationsanteil des chemischen Potentials der Spezies  $s$

$$\beta \mu_{s,\text{konfig}} = \frac{\partial \beta F_{\text{konfig}}}{\partial N_s} = \ln[\rho] + \ln[x_s] - \rho \sum_{s'} x_{s'} \int d^3 r_{ss'} (\exp[-\beta u_{ss'}] - 1) + \dots \quad (\text{III.A.5a})$$

Der Druck der Mischung berechnet sich gemäß

$$P = -\frac{\partial F_{\text{konfig}}}{\partial V} = \beta^{-1} \left( \rho + \rho^2 \sum_{s,s'} x_s x_{s'} 2\pi \int_0^\infty dr_{ss'} r_{ss'}^2 (1 - \exp[-\beta u_{ss'}]) + \dots \right) \quad (\text{III.A.6})$$

bzw. gemäß

$$P = \beta^{-1} \left( \rho + \rho^2 2\pi \int_0^\infty dr r^2 (1 - \exp[-\beta u]) + \dots \right) \quad (\text{III.A.7})$$

für das reine Gas. Die Dichtekoeffizienten in den Entwicklungen (III.A.5) etc. sind die jeweiligen Virialkoeffizienten [1].

[1] J. O. Hirschfelder; C. F. Curtiss; R. B. Bird *"Molecular Theory of Gases and Liquids"*  
John Wiley & Sons: New York, 1964



## **Anhang IV.A Modelle des flüssigen Wassers**

Wasser ist eine der wichtigsten und kompliziertesten Flüssigkeiten unseres täglichen Lebens [1]. Entsprechend ist die Modellierung molekular-biologischer Phänomene meist nur dann sinnvoll, wenn dabei die wässrige Umgebung explizit berücksichtigt wird. Ähnliches gilt auch im technisch-industriellen Bereich. Steigende Anforderungen an die Umweltverträglichkeit technischer Prozesse führt beispielsweise verstärkt dazu, organische Lösungsmittel durch Wasser zu ersetzen. Die Entwicklung von Kraftfeldmodellen für Wasser <sup>1</sup> betont daher die flüssige Phase und hat sich historisch besonders an biologischen Systemen orientiert. Abgesehen davon soll dieser Anhang am konkreten Beispiel von Wasser die "Philosophie" des Modellierens mit Kraftfeldern illustrieren.

Ein für die Computersimulation großer Systeme geeignetes Modell des flüssigen Wassers sollte insbesondere folgende Vorgaben erfüllen:

- Einfachheit der Potentialfunktion zur schnellen numerischen Berechenbarkeit <sup>2</sup>.
- möglichst genaue Beschreibung der strukturellen, dynamischen und thermodynamischen Eigenschaften des reinen Wassers <sup>3</sup>.
- möglichst genaue Beschreibung der Wechselwirkung mit gelösten Molekülen (ob unpolar oder polar) und Ionen.

Die zur Zeit üblichen Kraftfeldmodelle des Wassers, die diese Vorgaben mehr oder weniger zufriedenstellend erfüllen, lassen sich im wesentlichen in drei Kategorien unterteilen.

---

<sup>1</sup> Von den zahlreichen Publikationen seien hier im Vorfeld sechshervorgehoben:

[2] behandelt hauptsächlich das isolierte Wassermolekül.

[3] enthält eine eingehende Diskussion der einfachen Paarpotentiale bis 1985 sowie der Dimerwechselwirkung.

[4] gibt eine kompakte Übersicht insbesondere der Simulation wässriger (und anderer einfacher) fluider Systeme bis 1992.

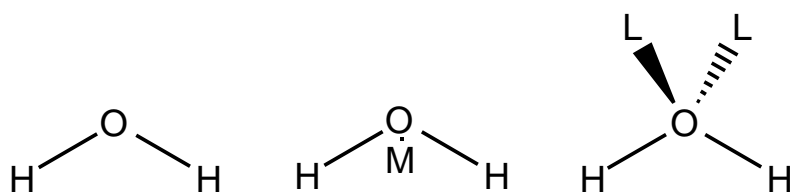
[5] ist eine allgemeine Übersicht bezogen auf wässrige organische Lösungen inklusive ihrer Modellierung.

[6] und [7] sind neuere Übersichtsartikel.

<sup>2</sup> Eine detailliertere Beschreibung der Dynamik des Wassermoleküls in kleinen Systemen ist im Rahmen der Dichtefunktional-Molekulardynamik [8] möglich [9]. Es wäre nicht sinnvoll dieser quantentheoretischen Beschreibung mit komplizierten phänomenologischen Kraftfeldbeschreibungen für kleine Systeme Konkurrenz machen zu wollen.

<sup>3</sup> In der Regel wird dabei von vorn herein auf die Flexibilität des Wassermoleküls zu Gunsten der schnelleren Berechenbarkeit verzichtet (vgl. Anhang II.C). Allerdings sind von den meisten der populären, steifen Wassermodelle auch flexible Varianten entwickelt worden. Ein Argument hierfür ist beispielsweise, daß flexible Wassermodelle es erlauben, die Beeinflussung der molekularen Normalmoden durch "Störungen" wie Oberflächen oder Solvatmoleküle zu untersuchen.

- Drei- bis fünf-Zentren-Modelle -schematisch dargestellt in Abbildung IV.A.1- bestehend aus (12-6)- bzw. (exp-6)- und Coulomb-Wechselwirkungstermen <sup>4</sup>. Eine Reihe solcher effektiven Paarpotentiale, von denen die neueren für reines Wasser vollkommen ausreichend erscheinen, sind in Tabelle IV.A.1 aufgelistet.
- Zentren-Modelle einschließlich dynamisch induzierter Polarisation <sup>5</sup> gemäß Gleichung (IV.38). Die meisten der verwendeten Berechnungsmethoden basieren entweder auf dem iterativen Verfahren aus Kapitel IV oder auf der Behandlung der induzierten Ladungen bzw. Momente als dynamische Variablen mit eigenen expliziten Bewegungsgleichungen. Hier werden diese Methoden im Kontext ihres jeweils zugrunde liegenden einfachen Wassermodells angesprochen <sup>6</sup>.
- Zentren-Modelle einschließlich dynamisch induzierter Polarisation und weiteren nicht-additiven Wechselwirkungen wie Dreikörperwechselwirkungen.



**Abbildung IV.A.1** Schematische Darstellung von Drei-, Vier- und Fünf-Zentren-Modellen des Wassermoleküls. Links: Ebenes Drei-Zentren-Modell; Mitte: Ebenes Vier-Zentren-Modell mit dem zusätzlichen Partialladungszentrum M auf der HOH-Winkelhalbierenden; rechts: Tetraedrisches Fünf-Zentren-Modell mit den zusätzlichen Partialladungszentren L entsprechend der Orbitalgeometrie der einsamen Elektronenpaare.

<sup>4</sup> Man beachte, daß der prinzipielle Rechenaufwand für das fünf-Zentren-Modell schon ca. 2.8mal größer ist als der des entsprechenden drei-Zentren-Modells.

<sup>5</sup> Hier ist nicht die Orientierungspolarisation des Wassermoleküls gemeint, die natürlich auch bei festgehaltener Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls auftritt, sondern gerade die Polarisation, die sich aus der induzierten Änderung der molekularen Ladungsverteilung ergibt.

<sup>6</sup> Eine stark simplifizierte und insgesamt zu inflexible Methode, auf die wir hier nicht näher eingehen wollen, besteht in der Anbindung zusätzlicher, unabhängig beweglicher Ladungen an z.B. die Kernorte durch harmonische Federn. Eine modere Version dieser Idee ist in [10] für Stickstoff diskutiert.

| Modell | $r_{OH}$<br>/ | $\angle_{HOH}$<br>/ deg | $A \times 10^{-3}$<br>/ kJ $12_{mol}^{-1}$ | $C$<br>/ kJ $6_{mol}^{-1}$ | $q_O$<br>/ e | $r_{OM}$<br>/ | $q_M$<br>/ e | $r_{OL}$<br>/ | $q_L$<br>/ e        | Typ |
|--------|---------------|-------------------------|--------------------------------------------|----------------------------|--------------|---------------|--------------|---------------|---------------------|-----|
| BF     | 0.96          | 105.7                   | 2345.5                                     | 3503.3                     | –            | 0.15          | –0.98        | –             | –                   | 2   |
| BNS    | 1.0           | 109.47                  | 305.1<br>(324.0)                           | 606.9<br>(643.7)           | –            | –             | –            | 1.0           | –0.19<br>(–0.19562) | 3   |
| ST2    | 1.0           | 109.47                  | 999.1                                      | 1125.5                     | –            | –             | –            | 0.8           | –0.2357             | 3   |
| MCY    | 0.9572        | 104.52                  | <i>siehe Text</i>                          | <i>siehe Text</i>          | –            | 0.2581        | –1.5035      | –             | –                   | 2   |
| TIPS   | 0.9572        | 104.52                  | 2427.6                                     | 2197.4                     | –0.8         | –             | –            | –             | –                   | 1   |
| TIPS2  | 0.9572        | 104.52                  | 2908.9                                     | 2511.3                     | –            | 0.15          | –1.07        | –             | –                   | 2   |
| TIP3P  | 0.9572        | 104.52                  | 2436.0                                     | 2490.4                     | –0.834       | –             | –            | –             | –                   | 1   |
| TIP4P  | 0.9572        | 104.52                  | 2511.3                                     | 2553.2                     | –            | 0.15          | –1.04        | –             | –                   | 2   |
| SPC    | 1.0           | 109.47                  | 2633.22                                    | 2616.9                     | –0.82        | –             | –            | –             | –                   | 1   |
| SPC/E  | 1.0           | 109.47                  | 2633.22                                    | 2616.9                     | –0.8476      | –             | –            | –             | –                   | 1   |
| RWK2   | 0.9572        | 104.5                   | <i>siehe Text</i>                          | <i>siehe Text</i>          | –            | 0.26          | –1.2         | –             | –                   | 2   |
| WK     | 0.9572        | 104.52                  | 5001.7                                     | 4851.0                     | –            | 0.15          | –1.24        | –             | –                   | 2   |
| ST4    | 1.0           | 109.47                  | 999.1                                      | 1125.5                     | –            | –             | –            | 0.8           | –0.2457             | 3*  |

**Tabelle IV.A.1** Zusammenstellung einiger der unten noch genauer diskutierten Zentren-Modelle entsprechend Abbildung IV.A.1 (Typ=1, 2 und 3 von links). Die Wassermoleküle werden als starr angenommen und wechselwirken paarweise gemäß dem Potential  $U = \sum_{i,j} q_i q_j r_{ij}^{-1} + A r_{OO}^{-12} - C r_{OO}^{-6}$ . Dabei laufen die Indizes  $i$  und  $j$  über alle Ladungszentren in den Molekülen, wobei Coulomb-Wechselwirkungen innerhalb des gleichen Moleküls ausgeschlossen sind. Die Lennard-Jones-Wechselwirkungen werden nur zwischen den Sauerstoffen berechnet. Hier bedeutet TIPS (Transferable Intermolecular Potential Funktions), SPC (Simple Point Charge), SPC/E (Simple Point Charge/Extended). Ansonsten stehen die Kürzel für Autorennamen inklusive Versionsnummern. Die Daten für BF, TIPS2, TIP3P und TIP4P stammen aus Tabelle I in [11]. Im BNS-, ST2- und ST4-Modell (\*: im ST4-Modell ist der Winkel L-O-L 134.47 deg) wird der Coulomb-Term zusätzlich mit der Schaltfunktion  $S(r_{ij})=0$  für  $0 < r_{ij} < R_L$ ,  $S(r_{ij}) = (r_{ij} - R_L)^2 (3R_U - R_L - 2r_{ij}) / (R_U - R_L)^3$  für  $R_L \leq r_{ij} \leq R_U$  und  $S(r_{ij})=1$  für  $R_U < r_{ij} < \infty$  multipliziert. Dabei gilt BNS:  $R_L = 2.0379 \text{ \AA}$ ,  $R_U = 3.1877 \text{ \AA}$ ; ST2, ST4:  $R_L = 2.016 \text{ \AA}$ ,  $R_U = 3.1287 \text{ \AA}$ . Eine modifizierte Version von ST2, die die Schaltfunktion auf Kosten zusätzlicher HO bzw. HH Lennard-Jones-Wechselwirkungen umgeht ist in [12] beschrieben. Die Werte in Klammern für das BNS-Modell entsprechen einer überarbeiteten Version aus [13]. Die Werte  $r_{OH} = 0.9572 \text{ \AA}$  und  $\angle_{HOH} = 104.52$  basieren auf hochaufgelösten vibrations-rotations-spektroskopischen Messungen [14]. Man beachte außerdem, daß sich  $q_H$  aus der Neutralität des Wassermoleküls ergibt.

Im folgenden sollen, ohne den Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben <sup>7</sup>, eine Reihe von Wassermodellen vorgestellt werden.

### Das BF-Modell [16] und erste Simulationen:

1933 entwickelten Bernal und Fowler das erste molekulare Modell für Wasser basierend auf spektroskopischen Messungen und Röntgenstrukturdaten. Es besteht aus vier Wechselwirkungszentren entsprechend Abbildung IV.A.1 (mittleres Modell). Für Simulationen ist das BF-Modell aber nur bedingt geeignet, da die Dichte stark überschätzt wird (vgl. Tabelle IV.A.3) und die Fläche unter dem ersten Peak der OO-Paarkorrelation wesentlich zu groß ist [11]. Trotzdem - dieses Modell unterscheidet sich vom Prinzip her nicht von modernen und erfolgreichen Nachfolgern wie TIPS2 oder TIP4P, und dies obwohl 1933 die theoretische und experimentelle Wasserforschung noch am Anfang stand <sup>8</sup>!

1969 demonstrierten Barker und Watts [17] anhand einer Monte Carlo Simulation, bei der sie die Energie, die spezifische Wärme sowie die Paarkorrelationsfunktion auswerteten, die Machbarkeit von Simulationen molekularen Wassers. Für die ersten beiden Größen finden sie eine Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment von besser als 5%! Allerdings ist dies angesichts des kleinen Systems und damit kleinen Abschneideradius sowie angesichts der Vernachlässigung von elektrostatischen Korrekturen (vgl. das SPC/E-Modell weiter unten) als glücklich anzusehen. Barker und Watts benutzten ein auf Rowlinson [18] zurückgehendes 5-Zentren Potential, das dieser anhand der Gitterenergie von Eis sowie dem zweiten Virialkoeffizienten von Wasserdampf entwickelt hatte <sup>9</sup>. Die Geometrie dieses Modells entspricht in etwa der des rechten Modells in Abbildung IV.A.1 ( $r_{OH} = 0.96\text{\AA}$  und  $\angle_{HOH} = 105^\circ$ ). Allerdings sind die Ladungszentren L ( $q_L = -0.3278e$ ) über dem Sauerstoff liegend jeweils  $\approx \pm 0.25\text{\AA}$  senkrecht aus der HOH-Ebene heraus verschoben. In ihrer Simu-

<sup>7</sup> Wichtiger als die Vollständigkeit ist der konzeptionelle Überblick über die 'historische' Entwicklung phänomenologischer Wassermodelle. Die hier diskutierte Liste stützt sich dabei zu einem großen Teil auf eine entsprechende Zusammenstellung von Wassermodellen in Referenz [15]. Es ist auch Wert zu bemerken, daß, obwohl wir hier ausschließlich über Wasser reden, die diskutierten Konzepte ebenso auf viele andere molekulare Flüssigkeiten übertragbar sind.

<sup>8</sup> In Referenz [3] wird auf die historische Entwicklung der hier angesprochenen Wassermodelle noch näher eingegangen.

<sup>9</sup> Genauer gesagt untersucht Rowlinson drei verschiedene Potentialfunktionen, die sich in ihrem elektrostatischen Teil unterscheiden: (a) ein einfacher Punktdipol (b) drei Punktladungen auf den Atomzentren (c) siehe oben. Im Vergleich schneidet (c) für Eis am besten ab.

lation verwenden Barker und Watts ein (6-12) Lennard-Jones-Potential zwischen den Ladungszentren ( $\epsilon = 0.707 \text{ kcal mol}^{-1}$  und  $\sigma = 2.725 \text{ \AA}$ ) mit  $r_{cut} = 6.2 \text{ \AA}$ . Die Simulation umfaßte 64 Moleküle bei  $25^\circ \text{ C}$  und konstanter experimenteller Dichte.

**BNS [19] [20], ST2 [13], ST4 [21], CF [22], MST-FP [23]:**

Im BNS-Modell von Rahman und Stillinger, das für die ersten eingehenden Simulationen von flüssigem Wasser entwickelt wurde, sind jeweils zwei positive und zwei negative Ladungen auf den Ecken eines Tetraeders angeordnet (vgl. das rechte Modell in Abbildung IV.A.1) <sup>10</sup>. Sie entsprechen den Wasserstoffatomen bzw. den einsamen Elektronenpaaren (L) am Sauerstoff. ST2 ist eine überarbeitete Version von BNS, da BNS zu kurze und zu sehr ausgerichtete H-Brückenbindungen vorhersagt [13]. Im Vergleich mit neueren Wassermodellen liefert ST2 immer noch ein überhöhtes erstes Maximum der OO-Paarkorrelation und unterschätzt die Dichte [11]. Allerdings liegt der Selbstdiffusionskoeffizient bei  $10^\circ \text{ C}$  mit  $D = 1.9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  nahe an dem für  $15^\circ \text{ C}$  gemessenen Wert  $D = 1.78 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [11]. Neuere Beispiele für Anwendungen von ST2 sind die Untersuchung des H-Brückennetzwerk in unterkühltem Wasser [24] oder die ausführliche Diskussion wässriger Elektrolytlösungen in [25]. Eine überarbeitete Version von ST2 ist ST4 [21]. Dieses Modell liefert eine Verbesserung der Flüssigkeitsstruktur aufgrund einer verbesserten Richtungsabhängigkeit der Wasserstoffbrückenbindung.

Ein komplexeres Wassermodell vom ST2- bzw. BNS-Typ, d.h., je zwei Ladungszentren in zueinander orthogonalen Ebenen, ist das NEMO-Potential [26], das auch dynamisch induzierte Polarisation gemäß dem Schema der Gleichungen (IV.39) und (IV.40) mitberücksichtigt. In Referenz [27] ist eine Anwendung dieses Modells auf dynamisch polarisierbare Ionen in dynamisch polarisierbarem Wasser diskutiert.

Ein flexibles Modell mit nur drei Zentren (vgl. linkes Modell in Abbildung IV.A.1) ist das CF-Modell (Central Force-Modell) von Stillinger und Rahman [22]. Es behandelt intra- und intermolekulare HH- und OH-Wechselwirkungen in identischer Weise. Das dabei verwendete Potential lautet

---

<sup>10</sup> Diese Idee geht auf Bjerrum zurück [3], und in der Literatur findet man daher öfters den Namen Bjerrum-Modell für diese Ladungsanordnung.

$$\begin{aligned}
U_{HH}(r) &= \frac{36.1345}{r} + \frac{18}{1+\exp[40(r-2.05)]} - 17 \exp[-7.62177(r-1.45251)^2] \\
U_{OH}(r) &= -\frac{72.269}{r} + \frac{6.23403}{r^{9.19912}} - \frac{10}{1+\exp[40(r-1.05)]} - \frac{4}{1+\exp[5.49305(r-2.2)]} \\
U_{OO}(r) &= \frac{144.538}{r} + \frac{26758.2}{r^{8.8591}} - 0.25 \exp[-4(r-3.4)^2] - 0.25 \exp[-1.5(r-4.5)^2]
\end{aligned} \tag{IV.A.1}$$

Die Konstanten sind so gewählt, daß die Energien in  $kcal\ mol^{-1}$  berechnet werden, wobei die Längeneinheit  $\text{\AA}$  ist. Das Modell wurde anhand von strukturellen (Paarkorrelationsfunktion, Kohäsionsenergie) und dynamischen Größen (Selbstdiffusionskoeffizient) mit dem Experiment verglichen. Die strukturellen Größen vergleichen zufriedenstellend, während der Diffusionskoeffizient nur etwa die Hälfte des experimentellen Wertes erreicht.

1991 wurde eine überarbeitete Version des ST2-Modells publiziert, MST-FP (Modified ST2-Flexible/Polarizable water model), die das Molekül flexibel sowie polarisierbar macht und zusätzlich spezifische H-Brückenwechselwirkungen berücksichtigt. Die Geometrie von MST-FP stimmt mit der von ST2 überein; nur der HOH-Gleichgewichtswinkel des isolierten Moleküls beträgt  $104.52^\circ$ . Das intramolekulare Potential von MST-FP hat die modifizierte Urey-Bradley Form

$$\begin{aligned}
U_{MST-FP}^{intra} &= \sum_{i=1}^2 \left[ \frac{C_1}{2} (r_{OH_i} - r_{OH}^{(o)})^2 + C_2 (r_{OH_i} - r_{OH}^{(o)}) (r_{HH} - r_{HH}^{(o)}) \right] \\
&\quad + C_3 (r_{OH_1} - r_{OH}^{(o)}) (r_{OH_2} - r_{OH}^{(o)}) + \frac{C_4}{2} (r_{HH} - r_{HH}^{(o)})^2
\end{aligned} \tag{IV.A.2}$$

mit  $r_{OH}^{(o)} = 0.9572\text{\AA}$ ,  $r_{HH}^{(o)} = 1.514\text{\AA}$  und  $C_i = 8.22_{i=1}$ ,  $-1.09_{i=2}$ ,  $0.86_{i=3}$ ,  $1.91_{i=4} \text{ m dyn } \text{\AA}^{-1}$ . Statt punktförmigen Partialladungen, die bei kleinen Abständen aufgrund der fehlenden Abschirmung für unrealistisch starke Wechselwirkungen sorgen, werden radialsymmetrische Ladungsverteilungen

$$f(\vec{r} - \vec{r}_k) = \frac{q_k a^3}{\left( \pi \left[ 1 + a^2 |\vec{r} - \vec{r}_k|^2 \right] \right)^2} \tag{IV.A.3}$$

angenommen (vgl. dazu die Diskussion von Gleichung (V.31). Hierin sind  $q_k$  und  $\vec{r}_k$  der Betrag und die Position der k-ten Ladung ( $a = 5\text{\AA}^{-1}$ ). Dadurch nimmt das elektrostatische Potential an den Orten der Ladungen einen konstanten Wert an, statt zu divergieren. Das in-

termolekulare Potential setzt sich aus einem van-der-Waals-Term zwischen OO, den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen LH, LL sowie HH und einem Term zur Beschreibung der Wasserstoffbrücken zwischen L und H zusammen

$$\begin{aligned}
 U_{MST-FP}^{inter} = \sum_{i < j} & \left\{ A \exp \left[ -\beta_{OO} r_{iOjO} \right] - \frac{C}{r_{iOjO}^6} \right. \\
 & + \sum_{l,k=2}^5 \frac{2q_{il}q_{jk}}{\pi r_{iljk}} \arctan \left[ \frac{a}{2} r_{iljk} \right] \left( 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{r_{iljk}}{r_{cut}} \right)^3 \right) \\
 & \left. - U_H \sum_{a,b} \exp \left[ -\beta_H (r_{iajb}^2 - r_{min}^2) \right] \left[ 2 - \exp \left[ -\beta_H (r_{iajb}^2 - r_{min}^2) \right] \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{IV.A.4}$$

Die Indizes  $l$  und  $k$  laufen über die Hs (2,3) und über die Ls (4,5). Außerdem bedeuten  $a$  und  $b$  entweder H oder L. Die übrigen Konstanten sind  $A = 1.65327 \cdot 10^5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\beta_{OO} = 3.1 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $B = 2615.9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^6$ ,  $U_H = 27.206 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\beta_H = 1.1 \text{ \AA}^{-2}$ ,  $r_{min} = 0.78 \text{ \AA}$  und  $r_{cut} = 9.863 \text{ \AA}$ . Zusätzlich wird eine dynamisch variable Polarisation der Moleküle erreicht, indem die Partialladungen  $q_k$  fluktuieren können. Die Veränderung der Partialladungen entspricht dabei einem induzierten Dipolmoment - anders als wie bei dem Verfahren in Kapitel IV, wo explizit eingeführte, induzierte Punktdipole diese Rolle übernehmen. Nach jedem Integrationsschritt wird ein selbstkonsistenter Satz von Partialladungen so bestimmt, daß die durch das Feld induzierten Dipole der Wassermoleküle mit dem aus den veränderten Partialladungen resultierenden induzierten Dipolen übereinstimmen. Diese Änderungen haben zu einer verbesserten Beschreibung der strukturellen und dynamischen Eigenschaften von Wasser durch das MST-FP-Modell geführt, ohne daß die erforderliche Rechenleistung für eine Simulation zu stark angestiegen ist [23].

**MCY** [28], **EPEN/2** [29,30], **NCC** [31], **NCC-vib** [32], **P** [33]:

Das MCY-Modell basiert auf *ab initio*-Berechnungen des Wasserdimers mit der Methode der Konfigurationsüberlagerung (engl.: CI=*configuration interaction*). Die so erhaltenen Potentialhyperflächen wurden durch ein analytisches (Dimer-)potential der Form

$$\begin{aligned}
 U_{MCY} = & q_H^2 \sum_{HH} \frac{1}{r_{ij}} + 4q_H^2 \frac{1}{r_{MM}} - 2q_H^2 \sum_{MH} \frac{1}{r_{ij}} + & (IV.A.5) \\
 & + A_{OO} \exp[-B_{OO}r_{ij}] + A_{HH} \sum_{HH} \exp[-B_{HH}r_{ij}] + \\
 & + A_{OH} \sum_{OH} \exp[-B_{OH}r_{ij}] - A'_{OH} \sum_{OH} \exp[-B'_{OH}r_{ij}]
 \end{aligned}$$

angenähert. Dabei laufen alle Summen über intermolekulare Atompaare, und M steht für das zusätzliche Ladungszentrum. Die ersten drei Terme beschreiben die normalen Coulomb-Wechselwirkungen. Die Überlappabstoßung wird durch Exponentialfunktionen zwischen allen Atompaaren OO, OH und HH der beiden Moleküle berücksichtigt, während die intermolekulare Dispersion durch eine Exponentialfunktion zwischen OH beschrieben wird. Die Konstanten sind in Tabelle VIII in Referenz [28] aufgeführt.

Basierend auf den gleichen quantenmechanischen Rechnungen, die dem MCY-Modell zugrunde liegen, wurde von Scheraga und Mitarbeitern die Dimerwechselwirkung des Wassers im Rahmen des EPEN-Modells (Empirical Potential based on the interactions of Electrons and Nuclei) parametrisiert (EPEN/2 [29]). Dieses Wassermodell entspricht dem rechten Modell in Abbildung IV.A.1. Allerdings ist es nicht tetragonal, und es besitzt zwei zusätzliche Ladungszentren entlang der LO-Verbindungslinien - also insgesamt sieben (!) Wechselwirkungszentren. Das Dimerpotential ist

$$U_{EPEN} = \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{\substack{i,j \\ (\text{Elektronen})}} q_i q_j \left( A_{ij} e^{-B_{ij} r_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \right) \quad (IV.A.6)$$

Das nichtbindende Buckingham-Potential wirkt dabei nur zwischen den Elektronenzentren (d.h., die Zentren O und H sind von der Summe ausgeschlossen), wobei die Kombinationsregeln  $A_{ij} = (A_{ii} A_{jj})^{1/2}$ ,  $B_{ij} = (B_{ii} + B_{jj}) / 2$  und  $C_{ij} = (C_{ii} C_{jj})^{1/2}$  verwendet werden. Die restlichen Parameter sind in Tabelle IV.A.2 aufgelistet, und entstammen einer verbesserten Parametrisierung [30], die sowohl strukturelle als auch thermodynamische Eigenschaften von Wasser zufriedenstellend modellieren soll.

Das NCC-Modell ist eine Weiterentwicklung des MCY-Modells, die auch die dynamisch induzierte Polarisation des Wassermoleküls berücksichtigt. Das Potential

$$U_{NCC} = U_{NCC}^{Paar} + U_{NCC}^{ind} \quad (IV.A.7)$$



| Parameter                   | Wert   | Parameter                                    | Wert                    |
|-----------------------------|--------|----------------------------------------------|-------------------------|
| $r_{OH} / \text{\AA}$       | 0.9572 | $A_{M'M'} / \text{kJ mol}^{-1}$              | $1.33733 \cdot 10^4$    |
| $\angle_{HOH} / \text{deg}$ | 104.52 | $B_{M'M'} / \text{\AA}^{-1}$                 | 4.46344                 |
| $q_O / e$                   | 6      | $C_{M'M'} / \text{kJ mol}^{-1} \text{\AA}^6$ | 44.3441                 |
| $q_H / e$                   | 1      | $A_{LL} / \text{kJ mol}^{-1}$                | $3.92584 \cdot 10^4$    |
| $r_{OL} / \text{\AA}$       | 0.2724 | $B_{LL} / \text{\AA}^{-1}$                   | 5.01708                 |
| $q_L / e$                   | -2     | $C_{LL} / \text{kJ mol}^{-1} \text{\AA}^6$   | $7.29114 \cdot 10^{-3}$ |
| $r_{OM'} / \text{\AA}$      | 0.5505 | $\angle_{LOL} / \text{deg}$                  | 107.94                  |
| $q_{M'} / e$                | -2     |                                              |                         |

**Tabelle IV.A.2** Parameter für Wasser im EPEN/2-Modell. Der Index  $M'$  bezeichnet die zusätzlichen Ladungszentren entlang LO.

besteht aus einem Paarpotential

$$U_{NCC}^{Paar} = U_{MCY} + A_{MH} \sum_{MH} \exp[-B_{MH} r_{ij}] + A'_{MO} \sum_{MO} \exp[-B'_{MO} r_{ij}] \quad (\text{IV.A.8})$$

das im Vergleich zum MCY-Potential zwei abstoßende Exponentialfunktionen zwischen MH und MO enthält, und einem nicht-additiven Polarisationsbeitrag  $U_{NCC}^{ind}$  der Form (IV.38). Die induzierten Punktdipole  $\vec{p}_i^{ind}$ , die hier auf den OH-Bindung zentriert sind, werden iterativ bestimmt (vgl. die Gleichungen (IV.39) und (IV.40)). Das gesamte Modell wurde gegenüber MCY neu parametrisiert [31], da MCY schon ein vergrößertes permanentes Dipolmoment enthält (vgl. Tabelle IV.A.4), um die induzierte Polarisation implizit zu berücksichtigen. Eine nochmalige Erweiterung, NCC-vib, berücksichtigt zusätzlich die innermolekularen Freiheitsgrade [32]. Die OH-Bindungs- sowie die HOH-Winkeldeformationen werden mit Taylorentwicklungen bis zum vierten Term beschrieben. Mit NCC-vib wurden unter anderem Röntgen- und Neutronenstreuungsspektren von Wasser [32], Struktur und Dynamik von Wasser [34] und Eis [35] und sowohl Raman- als auch Infrarotspektren von Eis [36] untersucht bzw. vorhergesagt. Insgesamt ist das NCC-vib-Modell eine deutlich aufwendigere Beschreibung des Wassermoleküls als die herkömmlichen Paarpotentiale. Insbesondere die vielen Exponentialfunktionen und die iterative Bestimmung der  $\vec{p}_i^{ind}$  erfordern einen beträchtlichen numerischen Aufwand.

Ein weiteres Wassermodell, das auf den *ab initio* Berechnungen (korrigiert für Fehler in deren Verhalten bei großen Abständen) zum MCY-Modell aufbaut, ist das P-Modell von

Kuwajima und Warshel [33]. Die Geometrie des P-Modells stimmt mit der Geometrie des MCY-Modells überein. Im Gegensatz zum MCY-Modell werden allerdings die van der Waals Wechselwirkungen mittels  $\exp(-6)$ -Potentialen beschrieben. Wie das NCC-Modell schließt auch dieses Modell dynamisch induzierbare Polarisation gemäß den Gleichungen (IV.38) bis (IV.40) mit ein. Ein entsprechender induzierter Punktdipol ist auf dem Sauerstoff zentriert. Zusätzlich wird eine Abschirmfunktion eingeführt, um die Felder der Wasserstoffpartialladungen bei kurzen Abständen abzuschwächen. Neben den oben erwähnten *ab initio* Hyperflächen werden hier interessanterweise verschiedene experimentelle Kristallmodifikationen von Eis zur Parametrisierung herangezogen. Ein Vergleich zweier Varianten des P-Modells, die sich in ihrem permanenten Dipolmoment unterscheiden ( $1.855D$  und  $2.2D$ ) zeigt, daß die erste Variante (Gasphasendipolmoment) die Eisstrukturen besser reproduziert. Allerdings schneiden auch die reinen Paarpotentiale MCY, TIPS2 und SPC im Vergleich mit P/1.855 nicht schlecht ab <sup>11</sup>. Die Autoren kommen daher auch zu dem Schluß, daß im Hinblick auf den Erfolg der Paarpotentiale bei der Beschreibung von Bulk-Eigenschaften keine Notwendigkeit für die induzierte Polarisation besteht. Allerdings sind die Modelle mit induzierbarer Polarisation wesentlich befriedigender in Bezug auf ihre Transferierbarkeit zwischen der Gas- und den Bulk-Phasen!

**TIPS** [38] [39] [40] **TIPS2** [41] **TIP3P** [11], **TIP4P** [11], **TIP4P-FQ** [42]:

Die von Jorgensen entwickelten TIPS (Transferable Intermolecular Potential functions) Potentialfunktionen sind als einfache, übertragbare Beschreibungen der Wechselwirkungen in organischen Flüssigkeiten und Wasser gedacht. Das TIPS-Wassermodell ist besonders einfach konstruiert (vgl. das linke Modell in Abbildung IV.A.1), um den Rechenaufwand möglichst gering zu halten. Die mit TIPS simulierte Dichte liegt bei  $\rho(25^\circ C) = 1.0 g cm^{-3}$  in guter Übereinstimmung mit dem Experiment, während die OO-Paarkorrelation hinter dem ersten Peak nahezu flach verläuft und damit zu wenig Struktur aufweist. Die berechnete Verdampfungswärme ist um ca. 17% zu klein (siehe in diesem Zusammenhang auch die Diskussion der effektiven induzierten Polarisation im Rahmen des SPC-Modells). TIPS2 ist eine Überarbeitung von TIPS mit einem zusätzlichen Ladungszentrum M entsprechend dem mittleren Modell in Abbildung IV.A.1. Dadurch ist es möglich, die Beträge der Ladungen

<sup>11</sup> Ein eingehender Vergleich zwischen Paarpotentialfunktionen (von 1982) bezüglich ihrer Beschreibung verschiedener Eismodifikationen ist auch in [37] beschrieben.

und damit die Struktur in der OO-Paarkorrelation zu erhöhen, ohne das Dipolmoment zu verändern (vgl. Tabelle IV.A.4). TIP3P bzw. TIP4P sind zwei weitere, verbesserte Parametrisierungen von TIPS und TIPS2. Die zugrunde liegenden Geometrien und damit die Potentialeausdrücke wurden beibehalten. In einem Vergleich verschiedener Modelle [11] (vgl. Tabelle IV.A.3) bevorzugen Jorgensen et al. die Modelle mit vier Wechselwirkungszentren, da diese die Flüssigkeitsstruktur des Wassers, charakterisiert anhand der OO-Paarkorrelation, besser reproduzieren. TIPS2 sagt die experimentellen Peaks noch etwas besser vorher, während die Dichte von TIP4P bei 25<sup>o</sup> C und 1bar genau mit der experimentellen übereinstimmt. Später hat sich TIP4P durchgesetzt, das z.B. in Untersuchungen der Hydratation [43], der kollektiven Bewegung von Wassermolekülen [44] und der Struktur von flüssigem Wasser an hydrophoben und hydrophilen Oberflächen [45] eingesetzt wurde. Weitere Referenzen zu TIP4P-Simulationen über weite Temperatur- und Druckbereiche gibt Referenz [4]. Zusätzlich wurden polarisierbare [46,47] sowie [42] (TIP4P-FQ; FQ: Fluctuating Charge) und flexible [48] Versionen des TIP4P publiziert.

| <i>Modell</i>     | $\rho$<br>/ $g\,cm^{-3}$ | $-U_i$<br>/ $kJ\,mol^{-1}$ | $\Delta H_{vap}$<br>/ $kJ\,mol^{-1}$ | $C_p$<br>/ $J\,mol^{-1}\,deg^{-1}$ | $10^5 \alpha$<br>/ $deg^{-1}$ | $10^6 \kappa$<br>/ $at\,m^{-1}$ |
|-------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| <i>BF</i>         | 1.181                    | 43.91                      | 46.38                                | 67.0                               | 59                            | 18                              |
| <i>ST2</i>        | 0.925                    | 43.40                      | 45.87                                | 92.9                               | -69                           | 63                              |
| <i>TIPS2</i>      | 0.927                    | 41.35                      | 43.82                                | 79.1                               | 88                            | 56                              |
| <i>TIP3P</i>      | 0.982                    | 41.27                      | 43.74                                | 70.3                               | 41                            | 18                              |
| <i>TIP4P</i>      | 0.999                    | 42.15                      | 44.62                                | 80.8                               | 94                            | 35                              |
| <i>SPC</i>        | 0.971                    | 42.61                      | 45.08                                | 97.9                               | 58                            | 27                              |
| <i>Experiment</i> | 0.997                    | 41.52                      | 43.99                                | 75.3                               | 25.7                          | 45.8                            |

**Tabelle IV.A.3** Vergleich einiger einfacher Wassermodelle bei 25<sup>o</sup> C und 1atm anhand NPT-Monte Carlo Simulationen mit zwischen 125 und 216 Molekülen und  $r_{cut}$  zwischen 7.5Å und 8.5Å [11]. Hier ist  $\rho$  die Dichte,  $U_i$  die intermolekulare Energie,  $\Delta H_{vap} = -U_i + P[V_G - V_L]$  die Verdampfungswärme,  $C_p$  die isobare Wärmekapazität,  $\alpha$  der thermische Ausdehnungskoeffizient und  $\kappa$  die isotherme Kompressibilität. Es wurden keine Abschneidekorrekturen berücksichtigt <sup>12</sup>.

<sup>12</sup> Bei Vergleichen dieser Art muß man berücksichtigen, daß nicht nur die Größe des Abschneideradius  $r_{cut}$  bzw. die Behandlung langreichweitiger Wechselwirkungen sondern auch die Länge der Simulationsläufe, die Größe des Systems, oder die richtige Berechnung von Korrekturen wie der unten besprochenen Polarisationskorrektur die Ergebnisse beeinflussen kann. Insbesondere Vergleiche unterschiedlicher Modelle basierend auf unterschiedlichen Quellen sind daher oft schwer zu bewerten.

Wir wollen hier etwas genauer auf die polarisierbaren TIP4P-Versionen von Sprik und Klein sowie Rick et al. eingehen. Die Grundidee bei Sprik und Klein ist ein auf dem Ladungszentrum M zentrierter kleiner (!) Tetraeder (zwei Ecken zu den Wasserstoffen hin und zwei zu den einsamen Elektronenpaaren) auf dessen vier Ecken die Ladung  $q_M = \sum_{\alpha=4}^7 q'_\alpha(t)$  verteilt ist. Im Unterschied zum originalen TIP4P-Modell wird  $q_M = 0.8856e$  so gewählt, daß das permanente TIP4P-Dipolmoment nun dem Vakuumdipolmoment entspricht. Abgesehen von dieser Zwangsbedingung sind die  $q'_\alpha(t)$  zeitlich veränderbare dynamische Variablen, und erzeugen dadurch ein (beliebiges) induziertes (Punkt-)Dipolmoment  $\vec{p}^{ind}$  des Tetraeders (Wenn dieser klein ist, können höhere Momente vernachlässigt werden.). Die Bewegungsgleichungen des gesamten Systems werden aus der erweiterten Hamilton-Funktion

$$H = \sum_i \sum_{\alpha=1}^3 \frac{p_{i\alpha}^2}{2m_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{\alpha=4}^7 \frac{p'_{i\alpha}{}^2}{2m_q} + U \quad (\text{IV.A.9})$$

berechnet. Hier ist  $\vec{p}_{i\alpha}$  der Impuls (kein Dipolmoment!) des  $\alpha$ ten massebeladenen Zentrums (Wasserstoff-Sauerstoff-Wasserstoff) im  $i$ ten Molekül, und  $\vec{p}'_{i\alpha}$  sind die entsprechenden Impulse der Tetraederladungen. Deren 'Masse'  $m_q$  wird als Parameter behandelt. Die drei Beiträge zur potentiellen Energie

$$U = U^{LJ} + U^{Coulomb} + U^{ind} \quad (\text{IV.A.10})$$

entsprechen einem Lennard-Jones-Potential zwischen den Sauerstoffen, einem Coulomb-Potential zwischen allen Ladungszentren in jeweils verschiedenen Molekülen sowie einem (Dipol-)Polarisationsterm (wie wir ihn im Kontext der SPC-Modelle als Korrekturterm kennenlernen werden) ausgedrückt durch die fluktuierenden Ladungen  $q'_\alpha(t) - \frac{1}{4}q_M$ . Die Details dieser Ausdrücke findet man in [46] und [47]. Es soll noch erwähnt werden, daß statt mit Punktladungen  $q'_\alpha(t)$  mit entsprechend Gauß-verteilter Ladungen  $q'_\alpha(t)$  gerechnet wird. Dies reduziert die Wechselwirkung bei kleinen Abständen aufgrund der Abschirmung innerhalb der überlappenden Ladungsverteilungen; vgl. das MST-FP-Modell). Das mittlere Dipolmoment dieses Modells beträgt  $2.85D$ . Der Rechenaufwand des Verfahrens entspricht etwa dem der iterativen Methode in Kapitel IV (vgl. die Gleichungen (IV.39) und (IV.40)). Im Vergleich zum original TIP4P-Modell hat sich der Rechenaufwand jedoch vervierfacht!

TIP4P-FQ basiert ebenfalls auf einer erweiterten Hamilton-Funktion der Form (IV.A.9), wobei allerdings die 'normalen' Partiaalladungen  $q_{i\alpha}$  dynamische Variablen sind. Diesmal steht der Index  $i\alpha$  für die  $\alpha$ te Partiaalladung im  $i$ ten Molekül. Die Potentielle Energie ist durch

$$U(\{r\}, \{q\}) = U^{\text{nicht Coulomb}}(\{r\}) + E(\{r\}, \{q\}) \quad (\text{IV.A.11})$$

gegeben. Hier bedeutet  $\{r\}$  alle Ortskoordinaten, und  $\{q\}$  bedeutet alle Partiaalladungen. Der erste Term umfaßt alle üblichen Wechselwirkungsbeiträge des TIP4P-Modells ausschließlich der Coulomb-Beiträge. Coulomb-Wechselwirkungen werden im Rahmen der in Kapitel V beschriebenen Methode des Ladungsgleichgewichts beschrieben. D.h., die elektrostatische Energie  $E(\{r\}, \{q\})$  ist durch Gleichung (V.31) gegeben, so daß das TIP4P-FQ-Modell im Prinzip eine dynamische Anwendung der ursprünglich für festgehaltene Atomverteilungen konzipierten Methode des Ladungsgleichgewichts ist (siehe wiederum Kapitel V). Rick et al. passen die Parameter des Modells anhand des Gasphasendipolmoments sowie dem Druck, der Energie und der Paarkorrelationsfunktionen der wässrigen Phase an. Dadurch wird gleichzeitig eine gute Anpassungen an die experimentelle Dielektrizitätskonstante und die Rotationsdiffusion erreicht. Die FQ-Methode vergrößert den Rechenaufwand gegenüber TIP4P nur um einen Faktor 1.1! Zusätzlich zum TIP4P-Modell, für das sie die besseren Resultate ergab, wurde die FQ-Methode auch auf das SPC-Modell angewand. Weitere Anwendungen der FQ-Methode im Kontext wässriger Lösungen von Ionen sowie Amidien sind in [49] und [50] diskutiert. Im Zusammenhang mit Gibbs-Ensemble Monte Carlo wurde dieses Modell auf flüssig-gas Phasenkoexistenz<sup>13</sup> und andere Eigenschaften von reinem Wasser angewandt [52].

**SPC** [53], **SPC/E** [54] :

SPC wurde 1981 von Berendsen et al. als TIPS-Neuparametrisierung publiziert, und besteht wiederum aus drei Wechselwirkungszentren (vgl. das linke Modell in Abbildung IV.A.1). Die Parameter  $q_H$  und  $C$  sind anhand der experimentelle Dichte und der Verdampfungswärme optimiert. 1987 wurden die Partiaalladungen für SPC nochmals überarbeitet, um dadurch den Einfluß der induzierten Polarisation näherungsweise zu berücksichtigen. Dieses

<sup>13</sup> Einen Vergleich der flüssig-gas Phasenkoexistenz für vier polarisierbare Wassermodele (u.a. TIP4P/P, SPC/P, SCPDP) ist in Referenz [51] diskutiert.

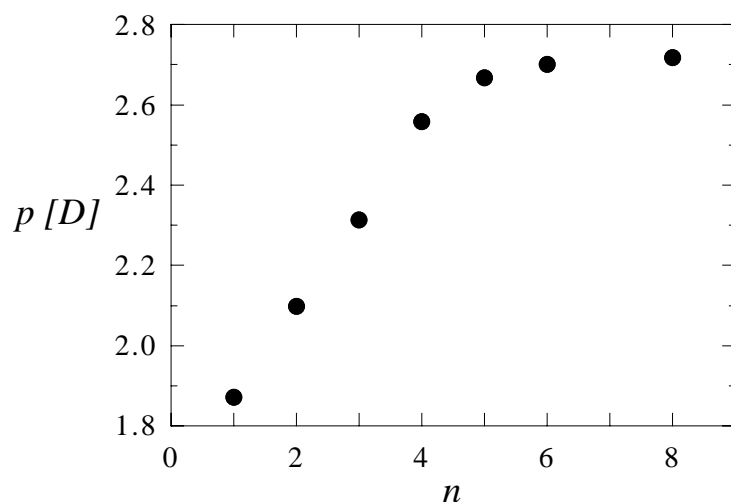
neue SPC/E-Modell führt zu einer deutlichen Verbesserung die Reproduktion der experimentellen Dichte und der Diffusionskonstante, die im SPC-Modell wesentlich zu groß ist (vgl. auch Abbildung VI.7). Eine weniger deutliche Verbesserung wird auch für die OO-Paarkorrelationsfunktion erzielt.

Wir wollen hier kurz auf einen wichtigen Punkt im Zusammenhang mit der eben erwähnten Berücksichtigung der induzierten Polarisation in kondensierten Phasen eingehen. Das SPC/E-Modell und die anderen einfachen Wassermodele versuchen Polarisierungseffekte durch ein gegenüber dem Vakuum ( $p_{H_2O}^{Vak} = 1.855D$ ) signifikant erhöhtes, permanentes Dipolmoment zu erfassen (siehe Tabelle IV.A.4) <sup>14</sup>.

| BF  | BNS  | ST2  | MCY  | TIPS | TIPS2 | TIP3P | TIP4P | SPC   | SPC/E | RWK2  | WK    | ST4 |
|-----|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| 2.0 | 2.17 | 2.35 | 2.19 | 2.25 | 2.24  | 2.35  | 2.177 | 2.274 | 2.351 | 1.889 | 2.596 | 2.1 |

**Tabelle IV.A.4** Permanente Dipolmomente einfacher Wassermodele in Debye.

Tatsächliche Bulk-Werte für  $p_{H_2O}$  liegen im Bereich  $2.4D$  bis  $2.6D$  (zum Vergleich: *ab initio* Molekulardynamik-Rechnungen liefern  $2.66D$  [9]), wobei theoretische Schätzungen für Eis mit  $3.0D$  noch höher angesiedelt sind [55] (sowie darin angegebene Referenzen). Abbildung IV.A.2 illustriert die Zunahme von  $p_{H_2O}$  in Abhängigkeit der Zahl  $n$  der Wassermoleküle in einem zyklischen Cluster (engl. für 'Klumpen') berechnet mit *ab initio*-Methoden [55]. Erstaunlicherweise ist schon bei einer Clustergröße von  $n \sim 5$  der Bulk-Wert im wesentlichen erreicht.



<sup>14</sup> Dieser Gedanke ist schon in die Ladungsparametrisierung des BF-Modells eingeflossen.

**Abbildung IV.A.2** *Ab initio* Dipolmoment pro Wassermolekül als Funktion der Zahl  $n$  der Wassermoleküle in einem zyklischen Cluster entnommen aus Referenz [55].

Insbesondere die Dielektrizitätszahl von reinem Wasser wird nur von Modellen mit mittleren bzw. permanenten Dipolmomenten zwischen etwa  $2.3D$  bis  $2.6D$  zufriedenstellend reproduziert (vgl. Abbildung IV.A.3). Die einfachen Modelle ohne induzierbare Polarisation vergrößern das Dipolmoment durch entsprechend vergrößerte, feste Partialladungen (Manche Autoren sprechen in diesem Zusammenhang von einer *mean field* Näherung.). Das zusätzliche Dipolmoment  $\vec{p}^{ind} = \sum_i \vec{\tau}_i \Delta q_i$ , wobei die  $\Delta q_i$  die Vergrößerungen der Vakuumpartialladungen  $q_i^{Vak}$  an den Wechselwirkungszentren  $\vec{\tau}_i$  im Wassermolekül sind, entspricht sozusagen dem induzierten Teil des Dipolmoments von Wasser in der kondensierten Phase.

Für die Berechnung der potentiellen Gesamtenergie liefert diese Darstellung der induzierten Dipolmomente durch feste Ladungsverteilungen jedoch ein falsches Resultat - es sei denn, man berücksichtigt entsprechende Korrekturen. Betrachten wir dazu die Multipolentwicklung der elektrostatischen Energie in einem System aus Wassermolekülen bis zum Dipol-Dipol-Beitrag, d.h.,

$$U^{Coulomb} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} \left[ \frac{\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_i)(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{p}_j)}{r_{ij}^5} \right] + \dots \quad (IV.A.12)$$

(vgl. Gleichung (IV.8)). Die molekularen Dipolmomente  $\vec{p}_i$  sind hier als fest angenommen. Wenn wir stattdessen annehmen, daß

$$\vec{p}_i = \vec{p}_i^{Vak} + \vec{p}_i^{ind} \quad (IV.A.13)$$

gilt, wobei die  $\vec{p}_i^{Vak}$  die den festen Vakuumpartialladungen entsprechenden Dipolmomente sind<sup>15</sup>, und die  $\vec{p}_i^{ind}$  sind die variabel induzierbaren Beiträge zum Gesamtdipolmoment, dann ist die elektrostatische Energie durch

<sup>15</sup> Eigentlich ist der Index  $i$  an  $\vec{p}_i^{Vak}$  für ein einkomponentiges System natürlich überflüssig.

$$\begin{aligned}
U^{Coulomb(ind)} = & \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} \left[ \frac{\bar{p}_i^{Vak} \cdot \bar{p}_j^{Vak}}{r_{ij}^3} - \frac{3(\bar{r}_{ij} \cdot \bar{p}_i^{Vak})(\bar{r}_{ij} \cdot \bar{p}_j^{Vak})}{r_{ij}^5} \right] + \dots \quad (IV.A.14) \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} \bar{p}_i^{ind} \cdot \left[ \frac{\bar{p}_j^{Vak}}{r_{ij}^3} - \frac{3(\bar{r}_{ij} \cdot \bar{p}_j^{Vak})\bar{r}_{ij}}{r_{ij}^5} \right] + \dots
\end{aligned}$$

gegeben, wobei die zweite Summe der Beitrag der induzierten Polarisation ist (vgl. die Gleichungen (IV.38) sowie (IV.8d)). Durch einfaches Einsetzen von (IV.A.13) in (IV.A.12) erhalten wir

$$\begin{aligned}
U^{Coulomb(ind)} = & U^{Coulomb} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ (i \neq j)}} \bar{p}_i^{ind} \cdot \left[ \frac{\bar{p}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\bar{r}_{ij} \cdot \bar{p}_j)\bar{r}_{ij}}{r_{ij}^5} \right] + \dots \quad (IV.A.15) \\
= & U^{Coulomb} + \frac{1}{2} \sum_i \bar{p}_i^{ind} \cdot \bar{E}_i + \dots
\end{aligned}$$

Man beachte, daß hier  $\bar{E}_i$  und nicht  $\bar{E}_i^{(o)}$  auftritt (vgl. (IV.38)). Mit Hilfe von  $\bar{p}_i^{ind} = \alpha_i \bar{E}_i$ , wobei  $\alpha_i$  die isotrope molekulare Polarisierbarkeit ist, wird daraus im thermischen Mittel

$$\langle U^{Coulomb(ind)} \rangle = \langle U^{Coulomb} \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{\alpha_i} \langle \bar{p}_i^{ind2} \rangle + \dots \quad (IV.A.16)$$

D.h., der zweite Term auf der rechten Seite von (IV.A.15) ist die führende Korrektur zur Berechnung der korrekten elektrostatischen Energie, wenn mit festgehaltenen  $\Delta q_i$  bzw. mit Gleichung (IV.A.12) gerechnet wird. Wenn wir jetzt noch  $\langle \bar{p}_i^{ind2} \rangle = \langle \bar{p}_i^{ind} \rangle^2 + \langle \Delta \bar{p}_i^{ind2} \rangle$  benutzen (man beachte:  $\langle \Delta \bar{p}_i^{ind} \rangle = 0$ ), und das mittlere Schwankungsquadrat vernachlässigen, dann wird daraus

$$\langle U^{Coulomb(ind)} \rangle = \langle U^{Coulomb} \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{\alpha_i} \langle \bar{p}_i^{ind} \rangle^2 + \dots \quad (IV.A.17)$$

wobei im hier betrachteten Fall  $\langle \bar{p}_i^{ind} \rangle^2 = (p_{H_2O}^{SPC/E} - p_{H_2O}^{Vak})^2$  ist. Mit  $p_{H_2O}^{SPC/E}$  aus Tabelle IV.A.4 und  $\alpha_{H_2O} = 1.444 \text{ \AA}^3$  erhält man  $\frac{1}{2\alpha_{H_2O}} \langle \bar{p}_{H_2O}^{ind} \rangle^2 = 5.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Man beachte, daß dies ca. 11-12% der in Tabelle IV.A.3 angegebenen energetischen Größen ausmacht. Diese Korrektur wurde im Kontext von Wassermodellen eingehend von Berendsen et al. [54] dis-



kutiert. Eine verbesserte Korrektur mit Beiträgen ähnlicher Größenordnung, die neben dem Beitrag  $\langle \Delta \vec{p}_i^{ind2} \rangle$  zusätzliche Quantenkorrekturen berücksichtigt wird in [56] besprochen. Zum Abschluß sei noch bemerkt, daß diese Korrektur in analoger Weise für alle kondensierten Systeme gilt, in denen Polarisierungseffekte mittels erhöhter Partialladungen berücksichtigt werden.

Das SPC(E)-Modell wurde in vielen Simulationen verwendet, z.B. bei der Untersuchung von Kavitäten in Wasser [57], der flüssig-gas Phasenkoexistenz mit NPT- und Gibbs-Ensemble Monte Carlo [58] ( $T_c^{SPC} \approx 587K$  und  $\rho_c^{SPC} \approx 0.27g\,cm^{-3}$ ) sowie mit normaler Molekulardynamik [59] ( $T_c^{SPC/E} = 640K$ ,  $\rho_c^{SPC/E} = 0.29g\,cm^{-3}$  und  $P_c^{SPC/E} = 160bar$  gegenüber den experimentellen Werten  $T_c^{exp} = 647.13K$ ,  $\rho_c^{exp} = 0.32g\,cm^{-3}$  und  $P_c^{exp} = 220.55bar$ ), von Wasser-Clustern [60] (mit SPC-Wasser), von superkritischem Wasser und wässrigen Lösungen [61] (mit SPC-Wasser), der Flüssigkeitsstruktur [62], von verschiedenen Isotopen [63] oder der Kronenäther-Ionen-Komplexierung verschiedener monovalenter Ionen wie  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Rb^+$  sowie  $Cs^+$  [64] (mit SPC/E-Wasser). Von anderen Autoren wurden später auch Erweiterungen des SPC-Modells vorgenommen, wie die Flexibilität durch Einführung innerer Freiheitsgrade [65] [66] und die dynamische Polarisierbarkeit [67] [68] [69,70,42]. In [67] wurde statt der selbstkonsistenten Berechnung der Dipolmomente nach jedem Integrationsschritt das induzierte Dipolmoment als zusätzlicher Freiheitsgrad -ähnlich wie in [46,47]- in die Bewegungsgleichungen integriert. Ein interessanter Vergleich im Kontext der Simulation von einfachen organischen Molekülen in wässriger Umgebung zwischen dem additiven SPC/E-Potential und dem nicht-additiven POL3-Modell (vgl. unten), daß auch dynamisch induzierte Polarisierung berücksichtigt, ist in [71] diskutiert. Eine Reihe von ebenfalls neueren Studien untersuchen SPC/E-wässrige ionische Lösungen [72] (Mobilität von  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), [73] (Konzentrationseffekte in NaCl-SPC(flexibel)), [74] (Temperatur- und Dichteeffekte bei hohen Temperaturen in NaCl-SPC), [75] (Freie Hydratationsenthalpie von  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $Na^+$ , HCl,  $H_2O$  bei Normalbedingungen und in superkritischem SPC/E-Wasser). Erwähnenswert ist auch die eingehende Diskussion der Behandlung langreichweitiger Wechselwirkungen in ionischen wässrigen SPC-Lösungen mit Hilfe von Reaktionsfeld- bzw. Ewald-Methoden [76] (Vergleich von MCY, TIP4P und SPC) [77].

**RWK2** [78], **RWK2-pol** [79]:

Das rigide Wassermmodell RWK2 entspricht dem mittleren Modell in Abbildung IV.A.1 mit der Potentialfunktion

$$\begin{aligned}
 U_{RWK2}^{Paar} = & \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{MM} A_{MM} e^{-\alpha_{MM} r_{MM}} + \sum_{HH} A_{HH} e^{-\alpha_{HH} r_{HH}} \\
 & + \sum_{MH} A_{MH} e^{-\alpha_{MH} [r_{MH} - r^{\min}]} \left( e^{-\alpha_{MH} [r_{MH} - r^{\min}]} - 2 \right) \\
 & - \sum_{OO} F \left[ C_6 \left( \frac{g_6}{R_{sc}} \right)^6 + C_8 \left( \frac{g_8}{R_{sc}} \right)^8 + 1.5 C_{10} \left( \frac{g_{10}}{R_{sc}} \right)^{10} \right]
 \end{aligned} \tag{IV.A.18}$$

wobei

$$\begin{aligned}
 R_{sc} &= R_{OO} \left( \frac{I_{H_2O}}{I_H} \right)^{2/3} = 0.94834673 R_{OO} \\
 g_n &= 1 - \exp \left[ -\frac{2.1}{n} R_{au} - \frac{0.109}{\sqrt{n}} R_{au}^2 \right] \\
 F &= 1 - R_{au}^{2.326} \exp[-R_{au}] \\
 R_{au} &= \frac{R_{sc}}{0.529177} \quad (\text{in atomaren Einheiten})
 \end{aligned} \tag{IV.A.19}$$

gilt. Hier ist  $I$  die Ionisierungsenergie. Die hier fehlenden Parameterwerte sind in Tabelle II in Referenz [78] aufgelistet. RWK2 beinhaltet einen Coulomb-Term, eine exponentielle intermolekulare Abstoßung zwischen jeweils den M- bzw. H-Zentren, einer Morse-Funktion für die Wasserstoffbrücken (OH) und einem von Scoles et al. [80] entwickelten Dispersionsterm zwischen den Sauerstoffatomen. Die Ladungen wurden so gewählt, daß die experimentellen Dipol- und Quadrupolmomente in der Gasphase reproduziert werden. Die übrigen Parameter wurden über den zweiten Virialkoeffizienten sowie über die Gitterenergie und die Bulkmoduli von verschiedenen Eismodifikationen angepaßt. Eine vereinfachte Version des RWK-Modells wurde von Sprik [81] vorgeschlagen. Dieses SRWK-Modell (Simplified RWK) ersetzt die komplizierten exponentiellen Wechselwirkungsterme durch einfache Lennard-Jones-Potentiale analog zum TIP4P. Die Struktur des flüssigen Wassers wird dadurch ähnlich gut beschrieben wie mit SPC- oder TIP4P-Wasser.

1985 wurde dem RWK2-Modell noch ein Polarisationssterm  $U_{RWK2}^{ind}$  (siehe Gleichung (IV.38) <sup>16</sup>) hinzugefügt. Die Methodik entspricht wieder dem Iterationsschema (IV.39) und (IV.40) mit induzierten Punktdipolen auf den Wechselwirkungszentren. Dieses neue Modell, RWK2-pol, wurde eingesetzt, um die Solvation von Ionen (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>, Cl<sup>-</sup>) in wässriger Lösung zu untersuchen [79]. Wie beim unten noch diskutierten POL(1)-Modell werden bei Wechselwirkungen zwischen Wasser und Ionen die üblichen (1-6-12)-Potentiale um einen repulsiven Dreikörperbeitrag ergänzt (siehe Gleichung (IV.A.19)).

### PE [82]:

Beim PE-Modell wird dem rigiden Wassermolekül ( $r_{OH} = 1\text{\AA}$  und  $\angle_{HOH} = 104.5^\circ$ ) außer den van-der-Waals-Wechselwirkungen ein Punktdipol  $\vec{p}$  und ein Punktquadrupol  $\mathbf{Q}$ , die beide auf dem Schwerpunkt des Moleküls lokalisiert sind, zugeordnet. Das Potential für das PE-Modell

$$U_{PE} = U_{PE}^{LJ} + U_{PE}^{Coulomb} + U_{PE}^{ind} \quad (\text{IV.A.20})$$

besteht also aus einem Lennard-Jones-Anteil  $U_{PE}^{LJ} = 4\varepsilon \sum_{i<j} \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$  ( $r_{ij}$ : Schwerpunktsabstand,  $\varepsilon = 3.19977 \text{kJ mol}^{-1}$  und  $\sigma = 3.024\text{\AA}$ ), der in [83] auch mit  $(\sigma/r)^9$  statt  $(\sigma/r)^{12}$  verwendet wurde, einem Coulomb-Anteil

$$U_{PE}^{Coulomb} = - \sum_{i<j} \vec{p}_i \cdot \vec{E}_i - \frac{1}{6} \sum_{i<j} \sum_{\alpha,\beta=1}^3 Q_{i,\alpha\beta} \frac{\partial E_{i,\beta}}{\partial r_\alpha} \quad (\text{IV.A.21})$$

(vgl. Gleichung (IV.8c)), wobei  $\vec{E}_i$  die durch Dipole und Quadrupole hervorgerufene elektrostatische Feldstärke am Ort  $\vec{r}_i$  ist, und einer Polarisationskorrektur  $U_{PE}^{ind} = \frac{1}{2\alpha} \sum_i (\vec{p}_i - \vec{p}_i^{Vak})^2$  (siehe den Korrekturterm in Gleichung (IV.A.16)). Dabei ist  $\vec{p}_i^{Vak}$  das experimentelle Gasphasendipolmoment, während das Quadrupolmoment aus quantenmechanischen Rechnungen übernommen wurde ( $Q_{xx} = -4.844 \text{D}\text{\AA}$ ,  $Q_{yy} = 5.06 \text{D}\text{\AA}$ ,  $Q_{zz} = -0.216 \text{D}\text{\AA}$ ; zum Vergleich siehe die experimentellen Werte in Tabelle IV.A.5). Für die isotrope Polarisierbarkeit gilt  $\alpha = 1.444 \text{\AA}^3$ . Auch hier wird das induzierte Dipolmoment nach jedem Integrationsschritt iterativ bestimmt. Das PE-Modell wurde z.B. verwendet, um die

<sup>16</sup> Allerdings ist in Referenz [79]  $\vec{E}_i^{(o)}$  fälschlicherweise durch  $\vec{E}_i$  ersetzt.

Struktur und Energie von Mikroclustern aus Ionen und Wassermolekülen zu untersuchen [82] (Na<sup>+</sup>) [83] (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>).

### WK [56]:

Das WK-Modell ist eine Neuparametrisierung eines effektiven Paarpotentials im Stile von BF. Die Molekülgeometrie und die Position der Ladungszentren sind mit TIP4P identisch. Die Werte für  $r_{OM}$  (das sich gegenüber TIP4P nicht ändert) und  $q_M$  wurden durch die Anpassung an die experimentellen Werte für  $Q_{\alpha\beta}$  erhalten <sup>17</sup>, während die Lennard-Jones-Parameter anhand der Dichte, Energie und OO-Paarkorrelationsfunktion (bei SPC, SPC/E und TIP4P ist dieser Peak etwas nach links verschoben [56]) bei 25<sup>o</sup>C und 1atm angepaßt sind. Auch im WK-Modell wird die Polarisierung des Wassermoleküls in der oben besprochenen *mean field*-Näherung analog zu SPC/E berücksichtigt. Insgesamt ist das WK-Modell im Vergleich mit SPC und TIP4P etwas zu 'starr', was sich in einem zu niedrigen Diffusionskoeffizienten  $D$  (siehe Tabelle IV.A.5) und einem überhöhten ersten Peak in der OO-Paarkorrelation zeigt. Die Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  liegt allerdings näher am experimentellen Wert als die der Konkurrenten (siehe ebenfalls Abbildung IV.A.3).

| <i>Modell</i>     | $Q_{xx}$<br>/ <i>D</i> | $Q_{yy}$<br>/ <i>D</i> | $Q_{zz}$<br>/ <i>D</i> | $-U_i$<br>/ <i>kJ mol</i> <sup>-1</sup> | $D$<br>/ <i>10</i> <sup>-9</sup> <i>m</i> <sup>2</sup> <i>s</i> <sup>-1</sup> | $\epsilon_r$ |
|-------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <i>ST2</i>        | 2.01                   | -1.71                  | -0.30                  | ?                                       | ?                                                                             | ?            |
| <i>MCY</i>        | 3.14                   | -2.78                  | -0.36                  | ?                                       | ?                                                                             | 35           |
| <i>TIP4P</i>      | 2.203                  | -2.091                 | -0.112                 | 41.6                                    | 3.3 ± 0.5                                                                     | 61 ± 7       |
| <i>SPC</i>        | 2.115                  | -1.823                 | -0.292                 | 41.8                                    | 3.6 ± 0.5                                                                     | 72 ± 7       |
| <i>SPC/E</i>      | 2.186                  | -1.885                 | -0.302                 | 41.5                                    | 2.4 ± 0.4                                                                     | 70           |
| <i>WK</i>         | 2.626                  | -2.493                 | -0.134                 | 42.5                                    | 1.1 ± 0.3                                                                     | 80 ± 8       |
| <i>Experiment</i> | 2.63                   | -2.50                  | -0.13                  | 41.5                                    | 2.4                                                                           | 78.3         |

**Tabelle IV.A.5** Vergleich einiger einfacher Wassermodelle bei 25<sup>o</sup>C und  $\rho = 0.997 \text{ gcm}^{-3}$  aus [56]. Die Simulationen wurden mit 216 Molekülen unter Verwendung der Ewald-Summation durchgeführt. Die  $Q$ -Werte beziehen sich auf den Massenschwerpunkt. ? bedeutet, daß die entsprechenden Werte nicht in den genannten Referenz angegeben sind.

<sup>17</sup> Kritik: Die experimentellen Werte sind Gasphasenwerte. Polarisierungseffekte in der kondensierten Phase bleiben unberücksichtigt.

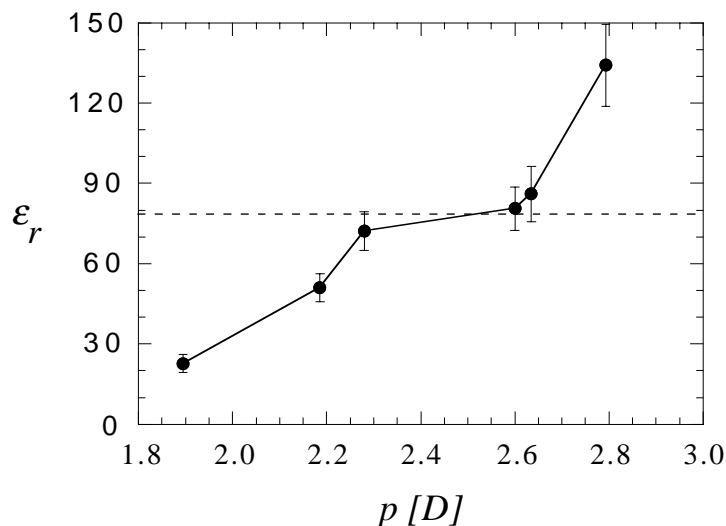
Im Fall von MCY stammt der Wert für  $\epsilon_r$  aus Tabelle 6.1 in [4] ( $19^\circ\text{C}$  und Reaktionsfeldmethode mit  $r_{cut} = 9.85\text{\AA}$ ).

Die Berechnung von  $\epsilon_r$  (S.W. de Leeuw, J.W. Perram, E.R. Smith: Computer simulation of the static dielectric constant of systems with permanent electric dipoles, Ann. Rev. Chem. 37 (1986) 245-270) erfolgt mittels

$$\epsilon_r - 1 = \frac{4\pi}{3k_BTV} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad (\text{IV.A.22})$$

für Ewald-Randbedingungen (siehe [84]), wobei  $M$  das Gesamtdipolmoment der Simulationszelle mit dem Volumen  $V$  ist. Eine Übersicht wie MCY, TIP4P, SPC, SPC/E und WK bei der Berechnung von  $\epsilon_r$  für verschiedene Temperaturen und unter Ewald- bzw. Reaktionsfeld-Randbedingungen miteinander vergleichen gibt Tabelle 6.1 in [4].

In diesem Zusammenhang ist es interessant, einen Vergleich von  $\epsilon_r$  für verschiedene Modelle als Funktion des molekularen Dipolmoments zu erwähnen [81]. Wie Abbildung IV.A. 3 zeigt, liefern die Wassermolelle mit einem mittleren molekularen Dipolmoment zwischen  $2.3D$  und  $2.6D$  vernünftige Werte für  $\epsilon_r$ .



**Abbildung IV.A.3** Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl  $\epsilon_r$  vom mittleren Dipolmoment  $p$  der Wassermoleküle für verschiedene Wassermolelle [81]. Die Bedingungen sind  $T = 300\text{K}$  und  $\rho = 1\text{gcm}^{-3}$  bei 216 Molekülen. Die Werte entsprechen von links nach rechts SRWK, TIP4P, SPC, WK, SRWK-pol, TIP4P-pol. Der experimentelle Wert ist gestrichelt eingezeichnet.

**POL, POL1 [85], POL3 [86]:**

Die von Dang et al. entwickelten Modelle POL und POL1 basieren auf dem SPC/E-Modell ( $r_{OH} = 1\text{\AA}$  und  $\angle_{HOH} = 109.5^\circ$  sowie mit dem gasphasenähnlichen Dipolmoment  $p^{Vak} = 2.025D$ , d.h.,  $q_O = -0.73e$ ) und ergänzen dieses um dynamisch induzierbare Polarisation. Zusätzlich wird ein Dreikörperpotential für die Wechselwirkung zweier Wassermoleküle mit einem Ion eingeführt, so daß das gesamte Potential durch

$$U_{POL+Ion} = \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{OO\text{-Paare}} \left( \frac{A_{OO}}{r_{OO}^{12}} - \frac{C_{OO}}{r_{OO}^6} \right) \quad (\text{IV.A.23})$$

$$- \frac{1}{2} \sum_i \vec{p}_i^{ind} \cdot \vec{E}_i^{(o)} + \sum_{\langle i,j,\kappa \rangle} B \left( e^{-\beta r_{i\kappa}} e^{-\beta r_{j\kappa}} e^{-\gamma r_{ij}} \right)$$

gegeben ist.  $\sum_{\langle i,j,\kappa \rangle} \dots$  steht für die Summation über alle unterschiedlichen Tripel aus zwei Wassersauerstoffen und einem Ion  $\kappa$ . Die Notwendigkeit dieser Dreikörperwechselwirkung wird von den Autoren durchaus unterschiedlich gesehen (vgl. dazu [87] mit [88]). Die induzierten Dipole  $\vec{p}_i^{ind}$  werden nach jedem Simulationsschritt iterativ bestimmt (siehe die Gleichungen (IV.39) und (IV.40)). POL und POL1 unterscheiden sich darin, daß beim POL-Modell die molekulare Polarisierbarkeit auf dem O-Atom zentriert ist, während beim POL1-Modell die Partialladungen auf allen Zentren fluktuieren können. Die strukturellen Eigenschaften von POL und POL1 sind nahezu identisch, wohingegen POL1 das induziertes Dipolmoment und die potentielle Energie wesentlich besser beschreibt. 1992 wurden von Dang die van-der-Waals-Parameter und die atomaren Polarisierbarkeiten überarbeitet, um eine verbesserte Reproduktion der experimentellen Dichte, der potentiellen Energie, des Dipolmoments und der OO-Paarkorrelation zu erreichen [88] (RPOL). Mit POL1 und der überarbeiteten Version wurden hauptsächlich die Solvation von Ionen in Wasser(-clustern) untersucht [87] ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) [88] ( $\text{Cs}^+$ ) [89] ( $\text{Cl}^-$ ) [90] ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ). POL3 [86] ist eine erneute Überarbeitung von POL1, wobei die Lennard-Jones-Parameter optimiert wurden. Eine Anwendung von POL3 (im Vergleich mit TIP4P) auf Komplexierung ist in [91] diskutiert. Die Arbeit enthält auch Parameter für einige Metallionen ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ).

**SCPDP [92]:**

Die Geometrie des SCPDP-Wassermodells (Self-Consistent Point Dipole Polarizability) von Chialvo und Cummings ist vom Typ 2 in Abbildung IV.A.1, wobei der HOH-Winkel und die HO-Bindungslängen dem SPC/(E)-Modell entsprechen. Die Wechselwirkungen umfassen Lennard-Jones-Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffen sowie Partialladungswechselwirkungen zwischen MM, MH und HH. Auf dem Sauerstoff ist zusätzlich ein isotrop polarisierbarer Punktdipol lokalisiert, so daß die gesamte potentielle Energie die gleiche Form hat wie (IV.A.23) ohne den Dreikörperterm. Das mittlere Dipolmoment dieses Modells liegt zwischen  $2.88D$  und  $3.03D$  für MO-Abstände unter  $0.25\text{\AA}$ , wobei das permanente Dipolmoment dieses Modells den Gasphasenwert hat. Das Modell beschreibt den Druck und die Energie von Wasser zufriedenstellend, zeigt aber übertriebene Nahordnung. Letzteres führen die Autoren auf die unrealistisch starken induzierten Wechselwirkungen bei kleinen Abständen zurück, die ein Problem dieser simplen Punktladungs-Punktdipol-Modelle sind.

Es ist wahrscheinlich fair zu behaupten, daß die Eigenschaften von reinem Wasser recht gut mittels der neueren der Modelle in Tabelle IV.A.1 beschrieben werden können, ohne dabei dynamisch induzierte Polarisation bzw. andere nicht-additive Wechselwirkungen explizit zu berücksichtigen (z.B. [93,94,71]). Für die Simulation von großen wässrigen Systemen haben sich in den letzten Jahren insbesondere SPC/E und TIP4P durchgesetzt. Dies liegt besonders an ihrer Einfachheit sowie der guten Reproduktion vieler experimenteller Eigenschaften von reinem Wasser. Für Molekulardynamik-Simulationen ist das TIP4P-Modell jedoch etwas weniger geeignet als das SPC/E-Modell, da das zusätzliche Ladungszentrum als viertes Atom betrachtet werden muß. Da es keine Masse hat, erfordert die Lösung der Bewegungsgleichungen spezielle Tricks.

Von zentraler Bedeutung für biologische Systeme bzw. technische Anwendungen ist jedoch nicht reines Wasser sondern wässrige Lösungen! Eine Vielzahl von Studien sind z.B. für einfache Ionen in Wasser durchgeführt worden (vgl. die oben angegebenen Literaturhinweise. Man beachte, daß schon Bernal und Fowler [16] die Hydratation von Ionen behandeln!). Die typischen Größen, die in diesem Kontext simuliert werden sind die Freie Hydrationsenergie, die Ionenmobilität, Koordinationzahlen und Ion-Wasser Korrelationsfunktionen als Funktion von T und P. Selbst zur Beschreibung dieser komplexen Systeme erscheinen Paarpotentiale wie TIP4P bzw. SPC/E in vielen Fällen ausreichend zu sein [93] ("It is important to distinguish between nonoptimal parametrization and fundamental flaws in a model" - Z.B. ist es sehr wichtig die langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen in diesen Systemen korrekt zu behandeln.). Ähnliches gilt für einfache organische Stoffe in

Wasser [71] (Ergebnisse von Computersimulationen für eine größere Zahl organischer Moleküle in Wasser sind in Kapitel 3.IX der Referenz [5] diskutiert.). Trotzdem ist die vorherrschende Meinung der Entwickler von Modellen mit variabler Polarisierung, daß einfache Modelle mit fester Ladungsverteilung stark heterogene Umgebungen nicht richtig beschreiben können [77], wie z.B. Grenzflächen zwischen ionischen Mizellen und Wasser oder Wasser adsorbiert an stark polarisierenden Festkörperoberflächen<sup>18</sup> oder 'einfach' vielfach geladene Ionen in Wasser<sup>19</sup>. Grundsätzlich ist ein phasenübertragbares Wassermodell, das auch für Lösungen anwendbar ist, mit entsprechend variablen elektrischen Momenten sicherlich anzustreben. Voraussetzung ist allerdings ein gegenüber den einfachen Modellen nur geringfügig erhöhter Rechenaufwand. Die Methode von Rick et al. [42] scheint einen geeigneten Weg in diese Richtung aufzuzeigen.

[1] G. W. Robinson; S.-B. Zhu; S. Singh; M. W. Evans *"Water in Biology, Chemistry, and Physics"* World Scientific: 1996

[2] A. D. Buckingham *"The Structure and Properties of a Water Molecule"* In *Water and Aqueous Solutions*, G. W. Neilson und J. E. Enderby, Ed.; Adam Hilger: Bristol, 1986, 1-10.

[3] J. L. Finney; J. E. Quinn; J. O. Baum *"The water dimer potential surface"* In *Water Science Reviews*, F. F. (Ed.), Ed.; 1; Cambridge University Press: Cambridge, 1985, 93-170.

[4] D. Levesque; J. J. Weis *"Recent progress in the simulation of classical fluids"* In *The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics*, K. Binder, Ed.; Topics in Applied Physics 71; Springer-Verlag: Heidelberg, 1992, 121-204.

[5] V. P. Belousov; M. Y. Panov *"Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Organic Substances"* CRC Press: Boca Raton, 1994

---

<sup>18</sup> In Referenz [95] z.B. ist die Anwendung eines PE-ähnlichen Modells auf die Physisorption von Wasser auf der (100) Oberfläche von NaCl untersucht worden. Eine ähnliche Rechnung findet man auch in [96]. Experimentelle Aspekte der Wechselwirkung von Wasser mit Festkörperoberflächen sind ausführlich in [97] diskutiert.

<sup>19</sup> Ein weiteres Beispiel, das die Relevanz der dynamisch induzierte Polarisation hervorheben sollte, ist die gas-flüssig Phasenkoexistenz bei niedrigen Gasdichten, da dort eine verdünnte Gasphase (niedriges Dipolmoment) mit einer Flüssigkeit (hohes Dipolmoment) koexistiert. Überraschenderweise jedoch ist die in [59] für das SPC/E-Modell berechnete Koexistenzkurve fast im gesamten Temperaturbereich in gutem Einklang mit dem Experiment. Auf der anderen Seite zeigt ein Vergleich von TIP4P und SPC/E mit einem polarisierbaren Punktladungsmodell, daß letzteres eine bessere Beschreibung der Gasphase (anhand des dritten Virialkoeffizienten) liefert [98].



- [6] R. Ludwig "Wasser: von Clustern in die Flüssigkeit" *Angewandte Chem.* **2001**, *113*, 1856-1876.
- [7] B. Guillot "A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water" *J. Mol. Liquids* **2002**, *101*, 219-260.
- [8] R. Car; M. Parrinello "Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory" *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471-2474.
- [9] K. Laasonen; M. Sprik; M. Parrinello "Ab initio liquid water" *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 9080-9089.
- [10] P. C. Jordan; P. J. vanMaaren; J. Mavri; D. v. d. Spoel; H. J. C. Berendsen "Towards phase transferable potential functions: Methodology and application to nitrogen" *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 2272-2284.
- [11] W. L. Jorgensen; J. Chandrasekhar; J. D. Madura; W. Impey; M. L. Klein "Comparison of simple potential functions for simulating liquid water" *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 926-935.
- [12] M. W. Evans "Molecular dynamical simulation of new auto and cross correlations in liquid water" *J. Mol. Liquids* **1986**, *32*, 173-181.
- [13] F. H. Stillinger; A. Rahman "Improved simulation of liquid water by molecular dynamics" *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 1545-1557.
- [14] W. S. Benedict; N. Gailar; E. K. Plyer *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 1139.
- [15] T. Bast "Molekular-dynamik-Simulationen von Phasengleichgewichten" Doktorarbeit, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 1996.
- [16] J. D. Bernal; R. H. Fowler "The theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions" *J. Phys. Chem.* **1933**, *1*, 515-548.
- [17] J. A. Barker; R. J. Watts "Structure of water: A Monte Carlo calculation" *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *3*, 144-145.
- [18] J. S. Rowlinson "The lattice energy of ice and the second virial coefficient of water vapour" *Trans. Faraday Soc.* **1951**, *47*, 120-129.
- [19] A. Rahman; F. H. Stillinger "Molecular Dynamics Study of Liquid Water" *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 3336-3359.
- [20] A. Ben-Naim; F. H. Stillinger "Aspects of the statistical mechanical theory of water" In *Structure and Transport Processes in Water and Aqueous Solutions*, R. A. Horne, Ed.; Wiley-Interscience: New York, 1972,
- [21] T. Head-Gordon; F. H. Stillinger "An orientational perturbation theory for pure liquid water" *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3313-3327.

- [22] F. H. Stillinger; A. Rahman "Revised central force potential for water" *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 666-670.
- [23] S.-B. Zhu; S. Sing; G. W. Robinson "A new flexible/polarizable water model" *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 2791-2799.
- [24] A. Geiger; P. Mausbach; J. Schnitker "Computer simulation study of the hydrogen-bond network in metastable Water" In *Water and Aqueous Solutions*, G. W. Neilson und J. E. Enderby, Ed.; Adam Hilger: Bristol, 1986, 15-30.
- [25] R. Haberlandt; K. Heinzinger; S. Fritzsche; G. Peinel "Molekulardynamik" Vieweg: Braunschweig, 1994
- [26] A. Wallqvist; P. Ahlström; G. Karlström "A new intermolecular energy calculation scheme: Application to potential surface and properties of water" *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 1649-1656.
- [27] M. A. Carignano; G. Karlström; P. Linse "Polarizable ions in polarizable water: A Molecular Dynamics study" *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 1142-1147.
- [28] O. Matsuoka; E. Clementi; M. Yoshimine "CI study of the water dimer potential surface" *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 1351-1361.
- [29] R. A. Nemenoff; J. Snir; H. A. Scheraga "A revised empirical potential for conformational, intermolecular, and solvation studies. 2. Parametrization and testing for water and saturated organic molecules" *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 2504-2512.
- [30] F. T. Marchese; P. K. Mehrota; D. L. Beveridge "A revised function for the water dimer in the EPEN/2 form" *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 1-3.
- [31] U. Niesar; G. Corongiu; E. Clementi; G. R. Kneller; D. K. Bhattacharya "Molecular dynamics simulations of liquid water using the NCC ab initio potential" *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 7949-7956.
- [32] G. Corongiu; E. Clementi "Liquid water with an ab initio potential: X-ray and neutron scattering from 238 to 368 K" *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2030-2038.
- [33] S. Kuwajima; A. Warshel "Incorporating electric polarizabilities in water-water interaction potentials" *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 460-466.
- [34] E. Clementi; G. Corongiu; F. Sciortino "Liquid and solid phases of water: an extensive molecular dynamics simulation with an ab initio polarizable potential" *J. Molecular Structure* **1993**, 296, 205-213.
- [35] F. Sciortino; G. Corongiu "Raman and infrared spectra of hexagonal ice between 0 and 400 1/cm. A molecular dynamics simulation" *Mol. Phys.* **1993**, 79, 547-558.

- [36] F. Sciortino; G. Corongiu "Structure and dynamics in hexagonal ice: A molecular dynamics simulation with and ab initio polarizable and flexible potential" *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5694-5700.
- [37] M. D. Morse; S. A. Rice "Tests of effective pair potentials for water: Predicted ice structures" *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 650-660.
- [38] W. L. Jorgensen "Transferable intermolecular potential functions for water, alcohols, and ethers. Application to liquid water" *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 335-340.
- [39] W. L. Jorgensen; M. Ibrahim "Structures and properties of organic liquids in alkyl ethers and their conformational equilibria" *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3976-3985.
- [40] W. L. Jorgensen; R. C. Binning; B. Bigot "Structure and properties of organic liquids: n-butane and 1,2-dichlorethane and their conformational equilibria" *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4393.
- [41] W. L. Jorgensen "Revised TIPS for simulations of liquid water and aqueous solutions" *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 4156-4163.
- [42] S. W. Rick; S. J. Stuart; B. J. Berne "Dynamical fluctuating charge force fields: Application to liquid water" *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 6141-6156.
- [43] W. L. Jorgensen; C. Ravimohan "Monte Carlo simulation of differences in free energies of hydration" *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 3050-3054.
- [44] D. V. Bertolini; A. Tani; R. Vallauri "Collective motion and interparticle correlations in liquid water. A molecular dynamics simulation" *Mol. Phys.* **1991**, 73, 69-78.
- [45] S. H. Lee; P. J. Rossky "A comparison of the structure and dynamics of liquid water at hydrophobic and hydrophilic surfaces-a molecular dynamics simulation study" *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 3334-3345.
- [46] M. Sprik; M. L. Klein "A polarizable model for water using distributed charge sites" *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 7556-7560.
- [47] M. Sprik "Computer simulation of the dynamics of induced polarization fluctuations in water" *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 2283-2291.
- [48] B. J. Palmer; B. C. Garrett "Constant pressure-constant temperature simulations of liquid water and carbon dioxide" *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 4047-4058.
- [49] S. J. Stuart; B. J. Berne "Effects of polarizability on the hydration of the chloride ion" *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 11934-11943.
- [50] S. W. Rick; B. J. Berne "Dynamical fluctuating charge force fields: The Aqueous solvation of amides" *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 672-679.

- [51] K. Kiyohara; K. E. Gubbins; A. Z. Panagiotopoulos "Phase coexistence properties of polarizable water models" *Mol. Phys.* **1998**, *94*, 803-808.
- [52] M. Medeiros; M. E. Costas "Gibbs ensemble Monte Carlo simulation of the properties of water with a fluctuating charges model" *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 2012-2019.
- [53] H. J. C. Berendsen; J. P. M. Postma; W. F. vanGunsteren; J. Hermans "Interaction models for water in relation to protein hydration" In *Intermolecular Forces*, B. Pullmann, Ed.; Reidel: Dordrecht, 1981, 331-342.
- [54] H. J. C. Berendsen; J. R. Grigera; T. P. Straatsma "The Missing Term in Effective Pair Potentials" *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6269-6271.
- [55] J. K. Gregory; D. C. Clary; K. Liu; M. G. Brown; R. J. Saykally "The water dipole moment in water clusters" *Science* **1997**, *275*, 814-817.
- [56] K. Watanabe; M. L. Klein "Effective pair potentials and the properties of water" *Chem. Phys.* **1989**, *131*, 157-167.
- [57] J. P. M. Postma; H. J. C. Berendsen; J. R. Haak "Thermodynamics of cavity formation in water" *Faraday Symp. Chem. Soc.* **1982**, *17*, 55-67.
- [58] J. J. dePablo; J. M. Prausnitz; H. J. Strauch; P. T. Cummings "Molecular simulation of water along the liquid-vapor coexistence curve from 25C to the critical point" *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 7355-7359.
- [59] Y. Guissani; B. Guillot "A computer simulation study of the liquid-vapor coexistence curve of water" *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8221-8235.
- [60] T. Schlick; S. Figueroa; M. Mezei "A molecular dynamics simulation of a water droplet by the implicit Euler/Langevin scheme" *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2118-2129.
- [61] P. T. Cummings; H. D. Cochran; J. M. Simonson; R. E. Mesmer; S. Karaborni "Simulation of supercritical water and of supercritical aqueous solutions" *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5606-5621.
- [62] J.-P. Shih; S.-Y. Sheu; C.-Y. Mou "A Voronoi polyhedra analysis of structures of liquid water" *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2202-2212.
- [63] I. M. Svishchev; P. G. Kusalik "Dynamics in liquid H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O, and T<sub>2</sub>O: A comparative simulation study" *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 728-733.
- [64] L. X. Dang "Mechanism and thermodynamics of ion selectivity in aqueous solutions of 18-crown-6 ether: A molecular dynamics study" *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6954-6960.
- [65] K. Toukan; A. Rahman "Molecular-dynamics study of atomic motions in water" *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 2643-2645.

- [66] J. Anderson; J. J. Ullo; S. Yip "Molecular dynamics simulation of dielectric properties of water" *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 1726-1732.
- [67] D. vanBelle; M. Froeyen; G. Lippens; S. J. Wodak "Molecular dynamics simulation of polarizable water by an extended Lagrangian method" *Mol. Phys.* **1992**, 77, 239-255.
- [68] G. Lippens; D. vanBelle; S. J. Wodak; J. Jeener "T1 relaxation time of water from a molecular dynamics simulation" *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1469-1484.
- [69] P. Ahlström; A. Wallqvist; S. Engström; B. Jönsson "A molecular dynamics study of polarizable water" *Mol. Phys.* **1989**, 68, 563-581.
- [70] D. N. Bernardo; Y. Ding; K. Krogh-Jespersen; R. M. Levy "An anisotropic polarizable water model: Incorporation of all-atom polarizabilities into Molecular Mechanics force fields" *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4180-4187.
- [71] E. C. Meng; P. A. Kollman "Molecular Dynamics studies of the properties of water around simple organic solutes" *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 11460-11470.
- [72] S. H. Lee; J. C. Rasaiah "Molecular Dynamics simulation of ion mobility. 2. Alkali metal and halide ions using the SPC/E model for water at 25C" *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1420-1425.
- [73] A. P. Lyubartsev; A. Laaksonen "Concentration effects in aqueous NaCl solutions. A Molecular Dynamics simulation" *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 16410-16418.
- [74] A. A. Chialvo; P. T. Cummings; J. M. Simonson; R. E. Mesmer "Temperature and density effects on the high temperature ionic speciation in dilute Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup> aqueous solutions" *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 9248-9257.
- [75] P. B. Balbuena; K. P. Johnston; P. J. Rossky "Molecular Dynamics simulation of electrolyte solutions in ambient and supercritical water. 1. Ion solvation" *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 2706-2715.
- [76] J. E. Roberts; J. Schnitker "Boundary conditions in simulations of aqueous ionic solutions: A systematic study" *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1322-1331.
- [77] J. E. Roberts; B. L. Woodman; J. Schnitker "The reaction field method in molecular dynamics simulations of point-polarizable water models" *Mol. Phys.* **1996**, 88, 1089-1108.
- [78] J. R. Reimers; R. O. Watts; M. L. Klein "Intermolecular potential functions and the properties of water" *Chem. Phys.* **1982**, 64, 95-114.
- [79] T. P. Lybrand; P. A. Kollman "Water-water and water-ion potential functions including terms for many body effects" *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 2923-2933.

- [80] C. Douketis; G. Scoles; S. Marchetti; M. Zen; A. J. Thakker "Intermolecular forces via hybrid Hartree-Fock-SCF plus damped dispersion (HFD) energy calculations. An improved spherical model." *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 3057-3063.
- [81] M. Sprik "Hydrogen bonding and the static dielectric constant in liquid water" *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 6762-6769.
- [82] P. Perez; W. K. Lee; E. W. Prohofsky "Study of hydration of the Na<sup>+</sup> ion using a polarizable water model" *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 388-392.
- [83] S.-S. Sung; P. C. Jordan "Structures and energetics of monovalent ion-water microclusters" *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 4045-4051.
- [84] S. W. DeLeeuw; J. W. Perram; E. R. Smith "Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions: III. Further theory and applications" *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1983**, 388, 177-193.
- [85] J. Caldwell; L. X. Dang; P. A. Kollman "Implementation of nonadditive intermolecular potentials by use of Molecular Dynamics: Development of a water-water potential and water-ion cluster interactions" *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9145-9147.
- [86] J. W. Caldwell; P. A. Kollman "Structure and properties of neat liquids using nonadditive molecular dynamics: Water, methanol, and n-methylacetamide" *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 6208-6219.
- [87] L. X. Dang; J. E. Rice; J. Caldwell; P. A. Kollman "Ion solvation in polarizable water: Molecular Dynamics simulations" *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2481-2486.
- [88] L. X. Dang "The nonadditive intermolecular potential for water revised" *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2659-2660.
- [89] L. X. Dang; D. E. Smith "Molecular Dynamics simulations of aqueous ionic clusters using polarizable water" *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 6950-6956.
- [90] D. E. Smith; L. X. Dang "Computer simulations of NaCl association in polarizable water" *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 3757-3766.
- [91] Y. Sun; J. W. Caldwell; P. A. Kollman "Molecular Dynamics and free energy perturbation study of spherand complexation with metal ions employing additive and nonadditive force fields" *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 10081-10085.
- [92] A. A. Chialvo; P. T. Cummings "Engineering a simple polarizable model for the molecular simulation of water applicable over wide ranges of state conditions" *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 8274-8281.
- [93] W. L. Jorgensen; D. L. Severance "Limited effects of polarization for Cl<sup>-</sup> and Na<sup>+</sup>-water clusters" *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4233-4235.

- [94] R. D. Mountain "Comparison of a fixed-charge and polarizable water model" *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 3084-3090.
- [95] B. Wassermann; S. Mirbt; J. Reif; J. C. Zink; E. Matthias "Clustered water adsorption on the NaCl(100) surface" *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 10049-10060.
- [96] L. W. Bruch; A. Glebov; J. P. Toennies; H. Weiss "A helium atom scattering study of water adsorption on the NaCl(100) single crystal surface" *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 5109-5120.
- [97] P. A. Thiel; T. E. Madey "The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects" *Surf. Sci. Rep.* **1987**, *7*, 211-385.
- [98] P. G. Kusalik; F. Liden; I. M. Svishehev "Calculation of the third virial coefficient for water" *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 10169-10175.

### Anhang V.A Adsorption molekularer Gase

Wir betrachten eine Oberfläche im Kontakt mit einem Gas, die bei konstanter Temperatur und bei konstantem Druck (gemessen in großem Abstand von der Oberfläche) im Gleichgewicht stehen. Unser System mit dem Volumen  $V$  soll offen sein, d.h. die Gasdichte weit entfernt von der Oberfläche ist die gleiche mit oder ohne vorhandene Oberfläche<sup>1</sup>. Wir wollen die Differenz  $\langle N \rangle - \langle N \rangle^{(o)}$  berechnen, wobei  $\langle N \rangle$  und  $\langle N \rangle^{(o)}$  die mittleren Anzahlen der Gasteilchen im System mit bzw. ohne Oberfläche sind. Da die Dichte weit entfernt von der Oberfläche in beiden Fällen identisch ist, mißt  $\langle N \rangle - \langle N \rangle^{(o)}$  die mittlere Teilchenzahl in der Nähe der Oberfläche, wo diese die Gasdichte beeinflußt, relativ zu dem Fall der nicht vorhandenen Oberfläche. Somit ist  $\langle N \rangle - \langle N \rangle^{(o)}$  der Oberflächenüber- oder unterschub (engl.: *surface excess*), je nachdem ob die Oberfläche anziehend oder repulsiv ist.

Wir gehen von der großkanonischen Zustandssumme

$$\Xi(z, T, V) = \sum_{N \geq 0} \frac{V^N Q_{WW}^{(N)}}{N!} z^N = 1 + V Q_{WW}^{(1)} z + \frac{1}{2} V^2 Q_{WW}^{(2)} z^2 + \dots \quad (\text{V.A.1})$$

aus, wobei  $z = V^{-1} Q^{(1)} \exp[\beta\mu]$  die Aktivität ist und  $Q_{WW} = Q / Q_{ideal}$  (vgl. Appendix I.B; klassisch). Für unsere Zwecke ist jedoch die folgende Entwicklung nach der Aktivität

$$\Xi(z, T, V) = \exp \left[ \sum_{j \geq 1} V b_j z^j \right] = 1 + V b_1 z + \left( V b_2 + \frac{1}{2} V^2 b_1^2 \right) z^2 + \dots \quad (\text{V.A.2})$$

günstiger, da wir direkt schreiben können

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi = \sum_{j \geq 1} V j b_j z^j \quad (\text{V.A.3})$$

Die  $b_j$  sind Entwicklungskoeffizienten, die wir noch bestimmen müssen. Mit Hilfe von (V.A.3) erhalten wir

---

<sup>1</sup> In einem geschlossenen System würden sich eine gewisse Menge Gas an einer adsorbierenden Oberfläche niederschlagen, und damit würde der Gasdruck im System erniedrigt werden. Dieses Prinzip benutzt man z.B. zum zusätzlichen 'Abpumpen' in Hochvakuumanlagen mittels kalter Oberflächen (Kryopumpen).



$$\langle N \rangle - \langle N \rangle^{(o)} = \sum_{j \geq 1} V j (b_j - b_j^{(o)}) z^j \quad (\text{V.A.4})$$

Man beachte, daß weder  $V$  noch  $z$  von der Präsenz der Oberfläche verändert werden und daher keinen Index  $(o)$  benötigen. Mit Hilfe der Beziehung  $\beta P = \partial \ln \Xi / \partial V = \sum_{j \geq 1} b_j^{(o)} z^j = b_1^{(o)} z + \dots$  ergibt sich daraus in niedrigster Ordnung in  $z$

$$\langle N \rangle - \langle N \rangle^{(o)} \approx V \left( \frac{b_1}{b_1^{(o)}} - 1 \right) \beta P \quad (\text{V.A.5})$$

d.h.,  $\langle N \rangle - \langle N \rangle^{(o)}$  als Funktion des Gasdrucks  $P$  weit entfernt von der Oberfläche.

Die rechte Seite von (V.A.5) kann jetzt durch die molekularen Wechselwirkungspotentiale ausgedrückt werden. Aus dem Vergleich der beiden Entwicklungen (V.A.1) und (V.A.2) erhalten wir

$$b_1^{(o)} = Q_{WW}^{(1)(o)} = V^{-M} \int \exp[-\beta U_{intra}^{(1)}] d^{3M} r \quad (\text{V.A.5a})$$

und

$$b_1 = Q_{WW}^{(1)} = V^{-M} \int \exp[-\beta(U_{intra}^{(1)} + U_S^{(1)})] d^{3M} r \quad (\text{V.A.5b})$$

Dabei bezieht sich  $U_{intra}^{(1)}$  auf die intramolekularen Wechselwirkungen in einem Molekül aus  $M$  Atomen, und  $U_S^{(1)}$  ist das Oberflächenpotential des Moleküls. Als Endresultat erhalten wir

$$\langle N \rangle - \langle N \rangle^{(o)} \approx \beta P V \left( \frac{\int \exp[-\beta(U_{intra}^{(1)} + U_S^{(1)})] d^{3M} r}{\int \exp[-\beta U_{intra}^{(1)}] d^{3M} r} - 1 \right) \quad (\text{V.A.6})$$

Dieser Ausdruck gilt nur bei sehr niedrigen Gasdrücken. Eine Formel, die auch das folgende Korrekturglied der Ordnung  $O(P^2)$  enthält, findet man in [1] (Anhang 10).

In der experimentellen Literatur wird statt  $\langle N \rangle - \langle N \rangle^{(o)}$  meistens die Größe  $\Gamma^\sigma = (\langle N \rangle - \langle N \rangle^{(o)}) / (N_A A)$  verwendet, wobei  $N_A$  die Avogadro-Konstante und  $A$  die dem Gas zugängliche Oberfläche ist. Gemäß (V.A.4) gilt auch für  $\Gamma^\sigma$  die Entwicklung

$$\Gamma^\sigma = k_H P + O(P^2) \quad (\text{V.A.7})$$

wobei die Henry-Konstante  $k_H$  durch

$$k_H = \frac{\beta V}{N_A A} \left( \frac{\int \exp[-\beta(U_{intra}^{(1)} + U_S^{(1)})] d^3M_r}{\int \exp[-\beta U_{intra}^{(1)}] d^3M_r} - 1 \right) \quad (\text{V.A.8})$$

gegeben ist.

Eine wichtige Größe in der statistischen Thermodynamik der Adsorption ist die molare isostere Adsorptionswärme  $q_{st}$ , auf deren Zusammenhang mit den molekularen Wechselwirkungspotentialen hier kurz eingegangen werden soll <sup>2</sup>. Dazu denken wir uns das System in eine Oberflächenregion (Index  $S$ ) und eine (Bulk-)Gasregion (Index  $G$ ) zerlegt <sup>3</sup>. Im thermodynamischen Gleichgewicht gilt bei Veränderung der Temperatur bei festgehaltener Bedeckung  $d\mu_S = d\mu_G$  bzw.  $\frac{\partial\mu_S}{\partial T}\Big|_{\Gamma\sigma} dT = \frac{\partial\mu_G}{\partial T}\Big|_P dT + \frac{\partial\mu_G}{\partial T}\Big|_T dP$  und daher

$$\frac{\partial P}{\partial T}\Big|_{\Gamma\sigma} = \frac{\partial\mu_S/\partial T\Big|_{\Gamma\sigma} - \partial\mu_G/\partial T\Big|_P}{\partial\mu_G/\partial P\Big|_T} \quad (\text{V.A.9})$$

mit  $\partial\mu_G/\partial P\Big|_T = \bar{V}_G$ , wobei der Balken hier und im folgenden Größen pro Mol bedeutet <sup>4</sup>. Die molare isostere Adsorptionswärme ist definiert durch  $q_{st} \equiv T(\partial\mu_S/\partial T\Big|_{\Gamma\sigma} - \partial\mu_G/\partial T\Big|_P)$ , d.h., es gilt

$$q_{st} = T\bar{V}_G \frac{\partial P}{\partial T}\Big|_{\Gamma\sigma} = -\frac{\bar{V}_G P}{T} \frac{\partial \ln P}{\partial 1/T}\Big|_{\Gamma\sigma} \quad (\text{V.A.10})$$

Daraus erhalten wir mit (V.A.7) im Grenzfall sehr niedrigen Gasdrucks

$$q_{st}^o = R \frac{\partial \ln k_H}{\partial 1/T}\Big|_{\Gamma\sigma} \quad (\text{V.A.11})$$

die isostere Adsorptionswärme im Grenzfall gleichfalls gegen Null gehender Bedeckung  $\Gamma^\sigma$  ausgedrückt durch die Henry-Konstante. Über Gleichung (V.A.8) könnten wir jetzt  $q_{st}^o$

<sup>2</sup> Wir folgen hier der Darstellung in . Eine ausführlichere Diskussion [2] gibt Kapitel 3 in Referenz [3].

<sup>3</sup> Im folgenden gehen wir von einer konstanten Substratoberfläche aus. Außerdem nehmen wir an, daß das Volumen der Oberflächenregion gegenüber dem Gasvolumen vernachlässigt werden kann.

<sup>4</sup> Beim chemischen Potential und bei der isosteren Adsorptionswärme ist der Balken weggelassen.

durch die molekularen Wechselwirkungen ausdrücken. Ein anderer Weg ist jedoch instruktiver.

Wir schreiben für die Ableitung  $\partial\mu_S/\partial T|_{\Gamma\sigma}$  in Gleichung (V.A.9)  $\partial\mu_S/\partial T|_{\Gamma\sigma} = \partial^2 G_S/\partial n_S \partial T|_{T,\Gamma\sigma} = -\partial S_S/\partial n_S|_T$ , wobei  $n_S$  die mittlere adsorbierte Stoffmenge in Mol ist. Mit Hilfe der thermodynamischen Beziehung  $TdS_S = dE_S - \mu_S dn_S$  erhalten wir somit  $TdS_S/dn_S|_T = -T\partial\mu_S/\partial T|_{\Gamma\sigma} = -\mu_S + \partial E_S/\partial n_S|_T$ . Für die Ableitung  $\partial\mu_G/\partial T|_P$  in Gleichung (V.A.9) gilt  $T\partial\mu_G/\partial T|_P = \mu_G - \bar{E}_G - P\bar{V}_G$ . Damit erhalten wir also  $q_{st} = -\mu_G + \bar{E}_G + P\bar{V}_G + \mu_S - \partial E_S/\partial n_S|_T$ . Wenn wir  $E_S = n_S \bar{E}_S$  schreiben, wobei  $\bar{E}_S$  die Innere Energie pro Mol ist, dann erhalten wir schließlich

$$q_{st} = P\bar{V}_G + \langle \bar{U}_G - \bar{U}_S - n_S \partial \bar{U}_S / \partial n_S |_T \rangle \quad (\text{V.A.12})$$

wobei  $\bar{U}$  die jeweiligen molaren potentiellen Energien in der Gasphase und an der Oberfläche bezeichnet. Hier haben wir die Gleichheit der chemischen Potentiale und der mittleren molaren kinetischen Energien (sowie deren Unabhängigkeit von  $n_S$ ) in den beiden Regionen ausgenutzt. Bei verschwindender Bedeckung beziehungsweise bei niedrigen Gasdrücken kann man den letzten Term vernachlässigen und erhält

$$q_{st}^o = RT + \langle \bar{U}_G - \bar{U}_S \rangle \quad (\text{V.A.13})$$

- [1] T. L. Hill "Statistical Mechanics: Principles and Selected Applications" Dover: New York, 1956
- [2] G. B. Woods; A. Z. Panagiotopoulos; J. S. Rowlinson "Adsorption of fluids in model zeolite cavities" *Mol. Phys.* **1988**, 63, 49-63.
- [3] W. A. Steele "The Interaction of Gases with Solid Surfaces" The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics 3; Pergamon Press: Oxford, 1974

## Anhang V.B Quantenchemische Methoden

Ein wesentlicher Grund für den Einsatz quantenchemischer Methoden zur Vorbereitung von Molekuldynamik-Simulationen kann das Fehlen von geeigneten Parametern für den klassischen Kraftfeldansatz sein. Den Ausgangspunkt für quantenchemische Methoden stellt oft die sogenannte Hartree-Fock-Methode dar, die hier zusammen mit zwei weiteren häufig benutzten Näherungen kurz diskutiert werden soll. Ausführliche Darstellungen findet man z.B. in den Lehrbüchern von Szabo und Ostlund [1], Scholz und Köhler [2] und Levine [3]. Am Ende dieses Anhangs gehen wir noch auf die Gewinnung von Partialladungen aus quantenchemischen Rechnungen ein.

In atomaren Einheiten ist der Hamiltonoperator für ein N-Elektronen und M-Kerne System

$$H = \sum_{l=1}^N \frac{1}{2} \nabla_l^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{l=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{z_A}{r_{lA}} + \sum_{l=1}^N \sum_{n>l}^N \frac{1}{r_{nl}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{z_A z_B}{R_{AB}} \quad (\text{V.B.1})$$

Die ersten beiden Terme beschreiben die kinetische Energie ( $M_A$  ist die reduzierte Masse), der folgende die Coulomb-Anziehung zwischen Kernen und Elektronen ( $z_A$  ist die Kernladungszahl). Die Repulsion der Elektronen bzw. der Kerne wird durch den vierten und fünften Term beschrieben.

Grundlage für die Lösung der zeitunabhängigen Schrödinger Gleichung

$$H\psi = E\psi \quad (\text{V.B.2})$$

ist die Born-Oppenheimer-Näherung. Hier geht man davon aus, daß die Kerne eine unendlich große Masse besitzen und die Elektronen sich in Abhängigkeit der Struktur des Kerngerüsts in fixierten Kernpotentialen bewegen. Gleichung (V.B.2) wird dadurch zu einer rein elektronischen Schrödinger Gleichung. Bei der Wellenfunktion  $\Psi$  geht man davon aus, daß bei einem Molekül aus  $N$  Elektronen die Wellenfunktion als Produkt von Einelektronenfunktionen  $\psi_i$  dargestellt werden kann. Unter Berücksichtigung des Pauli Prinzips (Antisymmetrieprinzip) stellt  $\Psi$  eine Determinantenfunktion dar, die als Slater Determinante bezeichnet wird

$$\Psi(\zeta_1, \dots, \zeta_N) = \text{Det}\{\psi_1(\zeta_1), \dots, \psi_N(\zeta_N)\} \quad (\text{V.B.3})$$

Die Variable  $\zeta_k$  steht stellvertretend für den Ort und den Spin des  $k$ -ten Elektrons. Im Hamiltonoperator des Hartree-Fock-Modells sind aufgrund der BO-Näherungen nur Terme enthalten, die von den Koordinaten der Elektronen abhängen

$$H = \sum_{l=1}^N h(l) + \sum_{l=1}^{N-1} \sum_{n=l+1}^N \frac{1}{r_{ln}} \quad (\text{V.B.4})$$

Der erste Term des Hamiltonians,  $h(l)$ , beschreibt die kinetische Energie des Elektrons  $l$  sowie die potentielle Energie zwischen dem Elektron  $l$  und dem starren Kerngerüst

$$h(l) = -\frac{1}{2} \nabla_l^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Al}} \quad (\text{V.B.5})$$

$Z_A$  ist die Kernladungszahl des Kerns  $A$ . Der zweite Term in Gl. (V.B.4) berücksichtigt die Elektronenwechselwirkung zwischen einem Elektron  $l$  und einem Elektron  $n$ . Die Gesamtenergie  $E$  des Systems im Zustand  $\Psi$  kann geschrieben werden als

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_l h(l) | \Psi \rangle + \langle \Psi | \sum_n \sum_{l < n} \frac{1}{r_{ln}} | \Psi \rangle \quad (\text{V.B.6})$$

Ist  $\Psi$  eine normierte Slaterdeterminante, so folgt aus Gl (V.B.6) [2].

$$E = \sum_l \langle \psi_l | h | \psi_l \rangle + \sum_n \sum_{l < n} \left\{ \langle \psi_l \psi_l | \frac{1}{r_{ln}} | \psi_n \psi_n \rangle - \langle \psi_l \psi_n | \frac{1}{r_{ln}} | \psi_n \psi_l \rangle \right\} \quad (\text{V.B.7})$$

In der Literatur [2] werden für die Ausdrücke der Gl. (V.B.7) auch folgende Abkürzungen verwendet

$$\langle \psi_l | h | \psi_l \rangle \equiv h_{ll}, \quad (\text{V.B.8})$$

$$\langle \psi_l \psi_l | \frac{1}{r_{ln}} | \psi_n \psi_n \rangle := (ll|nn) \equiv J_{ln} \quad (\text{V.B.9})$$

und

$$\langle \psi_l \psi_n | \frac{1}{r_{ln}} | \psi_n \psi_l \rangle := (ln|nl) \equiv K_{ln} \quad (\text{V.B.10})$$

Mit diesen Abkürzungen kann für die Gesamtenergie geschrieben werden

$$E = \sum_l h_{ll} + \sum_n \sum_{l < n} J_{ln} - \sum_n \sum_{l < n} K_{ln} \quad (\text{V.B.11})$$

Die einzelnen Summationen beschreiben die unterschiedlichen Beiträge zur Gesamtenergie. So beschreibt  $h_{ll}$  die kinetische und potentielle Energie der Elektronen,  $J_{ln}$  die Coulombenergie zwischen zwei Elektronen und  $K_{ln}$  die sogenannte Austauschenergie, welche durch das Antisymmetrieprinzip entsteht.

Da der Hamiltonoperator nur auf die Ortsfunktion der Wellenfunktion wirkt und nicht auf die Spinkoordinate, kann diese separiert werden und man erhält nur noch Integrale über Orbitalfunktionen  $\phi_i(r)$ . Jedem Orbital  $i$  können jeweils zwei Elektronen ( $k$ ) und ( $l$ ) zugeordnet werden, welche sich aber gemäß dem Pauli Prinzip in ihrem Spinzustand unterscheiden müssen. Die Integrale (V.B.8) bis (V.B.10) können dann umgeschrieben werden als

$$h_{ll} = \langle \phi_i | h | \phi_i \rangle := h_i, \quad (\text{V.B.12})$$

$$J_{ln} = \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{r_{ln}} | \phi_j \phi_j \rangle = (ii|jj) = J_{ij} \quad (\text{Coulomb-Integral}), \quad (\text{V.B.13})$$

$$K_{ln} = \langle \phi_i \phi_j | \frac{1}{r_{ln}} | \phi_j \phi_i \rangle = (ij|ji) = K_{ij} \quad (\text{Austausch-Integral}). \quad (\text{V.B.14})$$

Für die Gesamtenergie gilt dann

$$E = \sum_i h_i + \sum_j \sum_{i < j} \left( J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \right) \quad (\text{V.B.15})$$

Hieraus läßt sich eine Orbitalenergie, die sog. Hartree-Fock Orbitalenergie  $\varepsilon_i^{HF}$ , definieren

$$\varepsilon_i^{HF} = h_i + \sum_j \left( J_{ij} - \frac{1}{2} K_{ij} \right) \quad (\text{V.B.16})$$

Diese Energie entspricht der Ionisierungsenergie eines Elektrons im Zustand  $\phi_i$ , wobei angenommen wird, daß beim Entfernen des Elektrons die restlichen Elektronenzustände un-

verändert bleiben. Zur kompakten Formulierung der Hartree-Fock-Methode wird im weiteren gemäß dem Hamiltonian-Ansatz (V.B.8) der sogenannte Fock-Operator,

$$f_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} + G_i, \quad (\text{V.B.17})$$

definiert, wobei  $G_i$  die Elektronenwechselwirkungsterme enthält. Der Fock-Operator  $f_i$  besitzt für alle Moleküle dieselbe Gestalt, so daß für jedes Orbital eine Gleichung zur Berechnung der Gesamtenergie angegeben werden kann

$$f_i \phi_i(r) = \varepsilon_i^{HF} \phi_i(r). \quad (\text{V.B.18})$$

Die Gleichung wird als Hartree-Fock-Gleichung bezeichnet. Das zentrale Problem besteht nun darin, daß das Lösen der nicht-linearen Hartree-Fock-Gleichungen (V.B.15) für Viel-elektronensysteme ein zu kompliziertes Verfahren darstellt, um für Berechnung elektronischer Molekülzustände praktikabel zu sein. C.C.J. Roothaan und G.G. Hall schlugen ein Näherungsverfahren vor [4,5] mit dem das nicht-lineare Hartree-Fock Problem auf ein lineares Gleichungssystem reduziert werden kann (LCAO-Methode).

Die LCAO-Methode (*Linear Combination of Atomic Orbitals*): Bei diesem Näherungsverfahren wird das gesuchte Molekülorbital  $\phi_i$  als eine Linearkombination aus einer endlichen Anzahl bereits bekannter Atomorbitalfunktionen  $\varphi_\mu$  dargestellt

$$\phi_i = \sum_{\mu}^M c_{\mu i} \varphi_{\mu} \quad (\text{V.B.19})$$

wobei  $M$  die Anzahl der Basisfunktionen ist. Zur Auswahl geeigneter Basisfunktionen muß berücksichtigt werden, daß genaue Atomorbitalfunktionen, die sogenannte Hartree-Fock Atomorbitale, entweder nur in Tabellenform oder als Linearkombination algebraischer Funktionen angegeben werden können. Ein solcher Satz von Funktionen zur Approximation der Hartree-Fock Atomorbitale stellen die Slater'schen Orbitalfunktionen dar

$$(2\zeta)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} \exp(-\zeta r) \quad (\text{V.B.20})$$

( $\zeta$ : Orbitalparameter,  $n$ : Hauptquantenzahl).

Im LCAO Verfahren werden die Atomorbitale durch eine Entwicklung nach Slater-Orbitalfunktionen ersetzt, wobei immer nach dem ersten Glied abgebrochen wird, um für praktische Molekülberechnungen den Rechenaufwand zu minimieren. Die Koeffizienten  $c_{\mu i}$  in der Entwicklung (V.B.19) entsprechen Variationsparametern, die nach dem Ritz'schen Variationsprinzip [2] gewählt werden. Hierbei werden die Entwicklungskoeffizienten derart variiert, daß der resultierende Energieerwartungswert der Orbitalfunktion ein Extremum annimmt. Die Bedingung für die besten Koeffizienten lautet

$$\sum_{\nu}^M (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (\text{V.B.21})$$

mit

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^*(r) \varphi_{\nu}(r) dV = \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle \quad (\text{V.B.22})$$

(Überlappintegral).  $F_{\mu\nu}$  wird im Zusammenhang mit der Orbitalenergie  $\varepsilon_i$  als Abkürzung für  $\langle \varphi_{\mu} | F_i | \varphi_{\nu} \rangle$  verwendet. Die Orbitalenergie  $\varepsilon_i$  ist hierbei eine Lösung der Sekulärterminante

$$\text{Det}\{F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}\} = 0 \quad (\text{V.B.23})$$

Die Gleichungen (V.B.21) stellen jetzt ein lineares, homogenes Gleichungssystem dar (Roothaan-Hall-Gleichungen). Auch diese Gleichungen müssen wie die Hartree-Fock-Gleichungen iterativ gelöst werden, da die Berechnung der Matrixelemente die Kenntnis der Koeffizienten voraussetzt. Basierend auf der Molekülorbitalentwicklung (V.B.19) folgt für die Matrixelemente des Fockoperators in Atomorbitaldarstellung

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{Kern}} + G_{\mu\nu} \quad (\text{V.B.24})$$

$$\text{mit } G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda} \sum_{\rho} P_{\lambda\rho} \left[ (\mu\nu|\lambda\rho) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\rho) \right] \quad (\text{V.B.25})$$

$$\text{und } P_{\lambda\rho} = 2 \sum_i c_{\lambda i}^* c_{\rho i} \quad (\text{V.B.26})$$



Hierin ist  $P_{\lambda\rho}$  die Dichtematrix,  $H_{\mu\nu}^{Kern}$  die Ein-Elektron Hamiltonfunktion und  $(\mu\nu|\lambda\rho)$  sind Zwei-Elektronen Integrale über die Atomorbitale. Die Berechnung der Fock-Matrixelemente  $F_{\mu\nu}$  in den Rothaan-Hall Gleichungen erfordert die Bestimmung zahlreicher Elektronenwechselwirkungsintegrale, die in  $G_{\mu\nu}$  zusammengefaßt sind. Die Berechnung dieser Integrale ist sehr zeitaufwendig und erschwert wesentlich die Anwendung der Rothaan-Hall Gleichungen auf große Moleküle. Dies erklärt die Notwendigkeiten, zusätzliche Integralnäherungen und Parametrisierungen einzuführen. Verfahren ohne solche Näherungen gehören zur Klasse der ab-initio-Methoden, während Verfahren, die nur teilweise die Wechselwirkung der Elektronen berücksichtigen und partiell an experimentellen Befunden parametrisiert werden, zur Klasse der semi-empirischen Methoden gehören. Alle semi-empirischen Methoden haben gemeinsam, daß alle Zwei-Elektronen-Drei- und -Vier-Zentren Integrale Null gesetzt werden. Zwei dieser Verfahren bzw. ihre grundlegenden Näherungen werden im folgenden kurz besprochen. Eine ausführliche Darstellung semi-empirischer Verfahren und ihre Bedeutung findet man bei Levine [3] und Stewart [6] und Zerner [7]. Betrachten wir zunächst die MINDO/3 Methode.

MINDO/3 zeichnet sich - im Vergleich zu seinen Vorläufern - dadurch aus, daß molekulare Daten statt atomarer zur Parametrisierung herangezogen werden. Bei diesem Verfahren werden die Zwei-Elektronen Integrale in zwei Arten unterteilt, zum einen Ein-Zentrum Integrale, die nur vom Atomtyp (bzw. chemischen Element) abhängig sind und Zwei-Zentren Integrale, die von den beteiligten Atomtypen und dem Abstand zwischen den beiden Atomen abhängig sind.

Die Ein-Zentrum-Zwei-Elektronen Integrale werden aus den Atomspektren [8] gewonnen. Wird beispielsweise ein s-p Basissatz verwendet gibt es sechs solcher Integrale. Die Näherung für die Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren Wechselwirkung innerhalb von MINDO/3 [9] ist durch

$$\gamma = \langle \varphi_a \varphi_a | \varphi_b \varphi_b \rangle = \frac{c}{\sqrt{R_{ab}^2 + \frac{1}{4} \left( \frac{c}{\gamma_{aa}} + \frac{c}{\gamma_{bb}} \right)^2}} \quad (\text{V.B.27})$$

gegeben ist.  $c$  ist gegeben durch  $c = e^2 / a_0$  und den Wert 14.397 hat. Betrachtet man Gleichung (V.B.27) genauer, so sieht man, daß für große Abstände die Funktion  $1 / R_{ab}$  Abhängigkeit hat, was dem Verhalten zweier Punktladungen entspricht. Verringert sich der Abstand so wird der Wert entsprechend verringert.

Der Schwachpunkt dieser Näherung ist darin zu sehen, daß nur zwischen Atomtypen unterschieden wird, nicht aber zwischen den verschiedenen Atomorbitalen. So wird die Wechselwirkung mit einem  $s$  Orbital genauso behandelt wie mit einem  $p$  Orbital. Desweiteren enthält (V.B.27) keine Terme, um das Verhalten eines freien Elektronenpaares zu berücksichtigen, denn alle Integrale  $\langle \varphi_\mu \varphi_a | \varphi_b \varphi_b \rangle$  sind Null für  $\mu \neq a$ . Elektronenpaare, die  $s$ - $p$  Hybridorbitale involvieren, können nicht beschrieben werden. Damit können Eigenschaften, die von dem freien Elektronenpaar bestimmt werden, nicht modelliert werden.

Im folgenden wollen wir noch kurz auf die NDDO Näherung eingehen, die einige der Schwachstellen von MINDO/3 kompensiert. Innerhalb der NDDO-Näherung werden alle Zwei-Elektron-Zwei-Zentren eines Atomorbitals mit irgendeinem anderen eines zweiten Atomsorbitals modelliert. Da hier die Atomorbitale und nicht nur der Atomtyp berücksichtigt werden erhöht das den Aufwand wesentlich. So müssen - verwendet man beispielsweise einen  $s$ - $p$  Basisfunktion - 10 Paare von Atomorbitalen unterschieden werden ( $ss, sp_x, sp_x, sp_x, p_x p_x, p_y p_y, p_z p_z, p_x p_y, p_x p_z, p_y p_z$ ), so daß insgesamt 100 verschiedene Zwei-Elektron-Zwei-Zentren Integrale unterschieden werden, wohingegen innerhalb der MINDO/3 Näherung nur ein Integral berechnet wird. Für die NDDO-Näherung gilt

$$\langle \varphi_\mu \varphi_\nu | \varphi_\lambda \varphi_\sigma \rangle = \sum_i \sum_j \frac{c Q_i Q_j}{\sqrt{R_{ab}(ij)^2 + \frac{1}{4} \left( \frac{1}{d_{\mu\nu}} + \frac{1}{d_{\lambda\sigma}} \right)^2}} \quad (\text{V.B.28})$$

Hier steht  $R_{ab}(ij)$  für den Abstand zwischen den Punktladungen  $Q_i$  auf Atom  $a$  und  $Q_j$  auf Atom  $b$  und die  $d$  sind Funktionen der Atomorbitale der entsprechenden Atome, auf deren Bestimmung an dieser Stelle nicht eingegangen werden soll. Betrachten wir wieder den  $s$ - $p$  Basissatz Die  $s$ - $s$  Ladungsverteilung hat sphärische Symmetrie und kann deshalb durch eine einzelne Ladung auf dem Atom dargestellt werden. Ein freies Elektronenpaar kann durch die  $s$ - $p$  Ladungsverteilung repräsentiert werden. Diese hat die Nettoladung Null und verhält sich wie ein Dipol im Zentrum des Atoms. Die  $p$ - $p$  Paare verhalten sich wie die  $s$ - $s$  Paare mit zusätzlicher Winkelabhängigkeit des Orbitals aber gleicher Nettoladung (Eins). Die  $p$ - $p'$  Verteilung schließlich entspricht einem Quadrupol.

Die zusätzliche Unterscheidung zwischen Atomorbitalen gegenüber MINDO/3 führt zu einer wesentlich genaueren Beschreibung der elektrostatischen Verhältnisse und daraus resultierender Eigenschaften. Für fast alle betrachteten Systeme und Eigenschaften liefert NDDO bessere Ergebnisse.

Im Folgenden gehen wir kurz auf die Gewinnung von Partialladungen mittels quantenmechanischer Methoden ein. Die ersten Ansätze auf diesem Gebiet stammen von Mulliken (Populationsanalyse nach Mulliken, [10]). Populationsanalysen liefern - ausgehend von der Wellenfunktion - eine vereinfachte Beschreibung der elektronischen Struktur von Molekülen durch Angabe von Atomladungen (Besetzungszahlen). Es folgten eine Reihe weiterer Verfahren, wir beschränken uns aber - beispielhaft - auf die Darstellung des Verfahrens nach Mulliken.

Für den Fall doppelt besetzter Orbitale (closed-shell Moleküle) ist die Ladungsdichte durch

$$\rho(r) = 2 \sum_i^{N/2} |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{V.B.29})$$

gegeben. Dabei ergibt das Integral über Ladungsdichte gerade die Gesamtzahl der Elektronen. Unter Verwendung von (V.B.19) und (V.B.26) erhält man

$$\rho(r) = \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(r) \phi_{\nu}^*(r) \quad (\text{V.B.30})$$

Damit ist für einen gegebenen Satz von Basisfunktionen  $\{\phi_{\mu}\}$  die Ladungsdichte komplett durch die Angabe der Dichtematrix  $\mathbf{P}$  festgelegt. Da

$$N = 2 \sum_i^{N/2} \int dr |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{V.B.31})$$

die Gesamtzahl der Elektronen in Zwei pro Orbital aufspaltet und mithilfe von (V.B.30) und (V.B.22) erhält man

$$N = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu} (\mathbf{PS})_{\eta\eta} \quad (\text{V.B.32})$$

und man kann (PS) als Anzahl der zu  $\phi_{\mu}$  gehörenden Elektronen interpretieren. Nehmen wir an, die Basisfunktionen haben ihren Ursprung in den Atomkernen, dann erhält man die zu einem bestimmten Atom "gehörenden" Elektronen im Molekül, indem man über alle Basisfunktionen, die dieses Atom beschreiben (s,p,...), summiert. Die resultierende Ladung auf dem Atom ist dann über

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (\mathbf{PS})_{\mu\mu} \quad (\text{V.B.33})$$

zu erhalten. Diese Vorgehensweise wird Mullikens Populationsanalyse genannt. An dieser Stelle sollte man nochmals erwähnen, daß es andere Vorgehensweisen (z. B. [11]) gibt, die durchaus abweichende Ergebnisse liefern. Atomare Ladungen sind keine exakt definierten Größen, sondern viel mehr als Hilfsvorstellung zu sehen, wie sich die Elektronen im Gesamtmolekül verteilen.

- [1] A. Szabo; N. S. Ostlund *"Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory"* Macmillan: New York, 1989
- [2] M. Scholz; H.-J. Köhler *"Quantenchemie"* Band 3; Hüthig Verlag: Heidelberg, 1981
- [3] I. N. Levine *"Quantum Chemistry"* Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1991
- [4] C. C. J. Roothaan *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1445.
- [5] G. G. Hall *Proc. Roy. Soc.* **1951**, *A205*, 205.
- [6] J. J. Stewart *"Semiempirical Molecular Orbital Methods"* In *Reviews in Computational Chemistry*, D. B. Boyd und K. B. Lipkowitz, Ed.; 1; VCH Publishers, Inc.: New York, 1991, 45-118.
- [7] M. C. Zerner *"Semiempirical Molecular Orbital Methods"* In *Reviews in Computational Chemistry*, D. B. Boyd und K. B. Lipkowitz, Ed.; 2; VCH Publishers, Inc.: New York, 1991, 313-365.
- [8] L. Oleari; L. DiSipio; G. DeMichells *Mol. Phys.* **1966**, *10*, 97-109.
- [9] M. J. S. Dewar; N. L. Sabelli *J. Chem. Phys.* **1962**, *66*, 2310.
- [10] R. S. Mulliken *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- [11] P. O. Löwdin *Adv. Quantum. Chem.* **1970**, *5*, 185.

**Anhang ED Tabellen experimenteller Daten****Tabelle ED.1** Experimenteller zweiter Virialkoeffizient für Methan.

| $T / K$ | $B_2(T) / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $T / K$ | $B_2(T) / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
|---------|----------------------------------------|---------|----------------------------------------|
| 273.15  | -53.35                                 | 448.15  | -7.56                                  |
| 298.15  | -42.82                                 | 473.15  | -4.16                                  |
| 303.15  | -40.91                                 | 498.15  | -1.16                                  |
| 323.15  | -34.23                                 | 523.15  | 1.49                                   |
| 348.15  | -27.06                                 | 548.15  | 3.89                                   |
| 373.15  | -21.00                                 | 573.15  | 5.98                                   |
| 398.15  | -15.87                                 | 598.15  | 7.88                                   |
| 423.15  | -11.40                                 | 623.15  | 9.66                                   |

Quelle: J.H. Dymond and E.B. Smith, "The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures", Clarendon Press; (4-term fit of PV data of D.R. Douslin et al. J. Chem. Engng. Data **9**, 358 (1964)). Siehe auch U. Holm, K. Kerl, Ber. Bunsen. Phys. Chem. **95**, 36-42 (1991) für eine Messung des zweiten Virialkoeffizienten von Methan im Bereich von 128K bis 890K.

**Tabelle ED.2** Experimenteller zweiter Virialkoeffizient für Argon.

| $T / K$ | $B_2(T) / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ | $T / K$ | $B_2(T) / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ |
|---------|----------------------------------------|---------|----------------------------------------|
| 81      | $-276 \pm 5$                           | 250     | $-27.9 \pm 1$                          |
| 85      | $-251 \pm 3$                           | 300     | $-15.5 \pm 0.5$                        |
| 90      | $-225 \pm 3$                           | 400     | $-1.0 \pm 0.5$                         |
| 95      | $-202.5 \pm 2$                         | 500     | $7.0 \pm 0.5$                          |
| 100     | $-183.5 \pm 1$                         | 600     | $12.0 \pm 0.5$                         |
| 110     | $-154.5 \pm 1$                         | 700     | $15.0 \pm 1$                           |
| 125     | $-123 \pm 1$                           | 800     | $17.7 \pm 1$                           |
| 150     | $-86.2 \pm 1$                          | 900     | $20.0 \pm 1$                           |
| 200     | $-47.4 \pm 1$                          | 1000    | $22.0 \pm 1$                           |

Quelle: J.H. Dymond and E.B. Smith, "The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures", Clarendon Press

**Tabelle ED.3** Experimenteller Joule-Thomson Koeffizient als Funktion der Temperatur für Argon bei  $P = 1 \text{atm}$ .

| $T / K$ | $\mu_{JT}(T) / 10^{-5} \text{KN}^{-1} \text{m}^2$ | $T / K$ | $\mu_{JT}(T) / 10^{-5} \text{KN}^{-1} \text{m}^2$ |
|---------|---------------------------------------------------|---------|---------------------------------------------------|
| 103     | 3.079                                             | 273     | 0.427                                             |
| 113     | 2.366                                             | 298     | 0.367                                             |
| 123     | 1.792                                             | 323     | 0.319                                             |
| 135     | 1.325                                             | 348     | 0.275                                             |
| 148     | 1.100                                             | 373     | 0.240                                             |
| 160     | 0.955                                             | 423     | 0.181                                             |
| 173     | 0.852                                             | 473     | 0.136                                             |
| 198     | 0.699                                             | 523     | 0.097                                             |
| 223     | 0.589                                             | 573     | 0.063                                             |
| 248     | 0.500                                             |         |                                                   |

Quelle: Landolt-Börnstein, 6. Aufl. Bd. II/4, Beitrag von H.D. Baehr

**Tabelle ED.4** Experimenteller zweiter Virialkoeffizient für eine Mischung aus Neon und Krypton, sowie für reines Krypton und reines Neon.

| T<br>(K) | $B_{\text{Ne-Kr}}^2$<br>( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) | T<br>(K) | $B_{\text{Kr-Kr}}^2$<br>( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) | T<br>(K) | $B_{\text{Ne-Ne}}^2$<br>( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) |
|----------|-----------------------------------------------------------|----------|-----------------------------------------------------------|----------|-----------------------------------------------------------|
| 100      | -34.5                                                     | 110      | -364±10                                                   | 60       | -24.8±1                                                   |
| 110      | -31.0                                                     | 115      | -333±10                                                   | 70       | -17.9±1                                                   |
| 115      | -27.8                                                     | 120      | -306±5                                                    | 80       | -12.8±1                                                   |
| 120      | -25.5                                                     | 130      | -264±5                                                    | 100      | -6.0±1                                                    |
| 130      | -19.9                                                     | 140      | -229.5±5                                                  | 125      | -0.4±1                                                    |
| 140      | -14.1                                                     | 150      | -200.7±2                                                  | 150      | 3.2±1                                                     |
| 150      | -5.7                                                      | 170      | -159.0±2                                                  | 200      | 7.6±1                                                     |
| 213      | 1.5                                                       | 200      | -116.9±1                                                  | 300      | 11.3±1                                                    |
| 223      | 3.6                                                       | 250      | -75.7±1                                                   | 400      | 12.8±1                                                    |
| 242      | 5.3                                                       | 300      | -50.5±1                                                   | 600      | 13.8±0.5                                                  |
| 262      | 7.4                                                       | 400      | -22.0±1                                                   |          |                                                           |
| 276      | 8.3                                                       | 500      | -8.1±0.5                                                  |          |                                                           |
| 295      | 10.2                                                      | 600      | +1.7±0.5                                                  |          |                                                           |
| 330      | 12.2                                                      | 700      | 8.2±0.5                                                   |          |                                                           |
| 365      | 14.7                                                      |          |                                                           |          |                                                           |
| 400      | 14.9                                                      |          |                                                           |          |                                                           |
| 425      | 16.4                                                      |          |                                                           |          |                                                           |
| 450      | 15.7                                                      |          |                                                           |          |                                                           |
| 475      | 15.0                                                      |          |                                                           |          |                                                           |

Quelle: J.H. Dymond and E.B. Smith, "The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures", Clarendon Press; (Mischung: R.C. Miller, A.J. Kidnay, and M.J. Hiza, J. chem. Thermodyn. **4**, 807 (1972); B. Schramm and R. Gehrman (1979) - Fehler ist ±5) (Ne-Daten: von einer glatten Kurve durch die experimentellen Daten abgenommen)

**Tabelle ED.5** Oberflächenüberschuß pro Einheitsfläche,  $\Gamma^\sigma$  (in  $\mu\text{mol m}^{-2}$ ), für Methan auf Graphit als Funktion des Gasdrucks  $P$  (in bar) sowie die dazugehörige Gasdichte  $\rho$  (in  $\text{mol dm}^{-3}$ )

| $-20^\circ\text{C}$ |        |                 | $0^\circ\text{C}$ |        |                 | $25^\circ\text{C}$ |        |                 | $50^\circ\text{C}$ |        |                 |
|---------------------|--------|-----------------|-------------------|--------|-----------------|--------------------|--------|-----------------|--------------------|--------|-----------------|
| $P$                 | $\rho$ | $\Gamma^\sigma$ | $P$               | $\rho$ | $\Gamma^\sigma$ | $P$                | $\rho$ | $\Gamma^\sigma$ | $P$                | $\rho$ | $\Gamma^\sigma$ |
| 1.85                | 0.088  | 2.459           | 1.88              | 0.083  | 1.584           | 4.92               | 0.2    | 2.035           | 5.50               | 0.206  | 1.389           |
| 6.61                | 0.320  | 5.836           | 4.80              | 0.214  | 3.023           | 9.90               | 0.406  | 3.349           | 9.99               | 0.376  | 2.307           |
| 13.15               | 0.650  | 7.877           | 9.65              | 0.435  | 4.942           | 15.33              | 0.635  | 4.773           | 14.20              | 0.538  | 3.304           |
| 14.45               | 0.718  | 8.534           | 13.51             | 0.614  | 6.243           | 20.25              | 0.846  | 5.432           | 20.65              | 0.789  | 3.848           |
| 27.36               | 1.420  | 10.884          | 28.18             | 1.329  | 8.560           | 22.75              | 0.954  | 6.144           | 29.24              | 1.129  | 4.747           |
| 37.80               | 2.036  | 12.009          | 39.20             | 1.901  | 9.552           | 41.40              | 1.795  | 7.198           | 50.00              | 1.979  | 6.067           |
| 48.30               | 2.705  | 12.705          | 50.40             | 2.518  | 10.136          | 49.60              | 2.182  | 7.721           | 69.80              | 2.824  | 6.741           |

|        |        |        |        |       |        |        |       |       |        |       |       |
|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 60.00  | 3.510  | 12.737 | 60.80  | 3.120 | 10.418 | 65.40  | 2.954 | 8.385 | 82.60  | 3.385 | 7.044 |
| 69.60  | 4.229  | 12.583 | 73.20  | 3.875 | 10.430 | 79.80  | 3.686 | 8.551 | 89.95  | 3.711 | 7.121 |
| 84.70  | 5.443  | 12.476 | 89.60  | 4.927 | 10.478 | 85.30  | 3.971 | 8.648 | 101.40 | 4.222 | 7.278 |
| 105.80 | 7.276  | 11.538 | 106.80 | 6.078 | 10.312 | 97.80  | 4.629 | 8.639 | 110.65 | 4.637 | 7.282 |
| 111.50 | 7.780  | 11.424 | 119.40 | 6.935 | 10.002 | 112.80 | 5.430 | 8.657 | 123.05 | 5.193 | 7.321 |
| 116.65 | 8.230  | 11.014 | 125.00 | 7.313 | 9.768  | 118.05 | 5.711 | 8.583 | 130.50 | 5.527 | 7.273 |
| 125.30 | 8.971  | 10.455 | 134.5  | 7.947 | 9.420  | 132.70 | 6.493 | 8.400 | 138.80 | 5.896 | 7.361 |
| 139.20 | 10.080 | 9.591  | 150.00 | 8.942 | 8.947  | 149.40 | 7.370 | 8.133 | 149.20 | 6.355 | 7.094 |
| 150.00 | 10.863 | 8.944  |        |       |        |        |       |       |        |       |       |

Quelle: Tabelle 2 in J. Specovius and G.H. Findenegg, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **82**, 174-180 (1978)