

Universität Ulm - Abteilung Theoretische Chemie

**Randbedingungen und Parameter für
Computersimulationen großer
Wassersysteme**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat. der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Ulm

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Axel Kohlmeyer

geboren 05. 04. 1966 in Mettingen

Ulm, März 2000

Smokey my friend, you're entering a world of pain.

Joel & Ethan Coen — »THE BIG LEBOWSKI«

Amtierender Dekan: Prof. Dr. sc. nat./ETH Zürich Othmar Marti

1. Gutachter: PD Dr. rer. nat. Eckhard Spohr
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Andreas Ruoff

Tag der mündlichen Prüfung und Tag der Promotion: 08.06.2000

Für alle, die beim Anblick von

**READY.
LIST**

**10 POKE53280,0:POKE53281,0
READY.**

**?OUT OF DATA ERROR
READY.**

feuchte Augen bekommen.

Inhaltsverzeichnis

STATLER: I like this film so far.
WALDORF: It hasn't started yet.
STATLER: That's what I like about it.

Jim Henson — »THE MUPPET MOVIE«

Inhaltsverzeichnis	4
1 Motivation und Zielsetzung	7
2 Grundlagen der Methode	11
2.1 Molekulardynamiksimulationen	11
2.2 Modellpotentiale	14
2.2.1 Das SPC- und das SPC/E-Wassermodell	15
2.2.2 Das TIP4P-Wassermodell	17
2.2.3 Das BJH-Wassermodell	18
2.2.4 Grenzflächenpotentiale	21
2.3 Behandlung langreichweitiger Wechselwirkungen	23
2.4 Paarkorrelationsfunktionen	27
2.5 Autokorrelationsfunktionen	30
2.6 Selbstdiffusionskoeffizienten	32
2.7 Dielektrische Eigenschaften	34
2.7.1 Statische Dielektrizitätskonstante	35
2.7.2 Größenabhängiger Kirkwood-G-Faktor	37
2.7.3 Dipol-Dipol-Autokorrelationsfunktionen	38
2.8 Thermostatisierung	39

3 Technische Aspekte von MD-Simulationen großer Systeme	40
3.1 Anforderungen an die Rechnerarchitektur	40
3.2 Einzelheiten der Benchmarkrechnungen	41
3.3 Ergebnisse für serielle Architekturen	42
3.4 Ergebnisse für parallele Architekturen	45
3.5 Aufbau des Linux-Clusters in der Theoretischen Chemie . .	49
4 Jellium-Metall/Wasser Grenzfläche	53
4.1 Motivation	53
4.2 Die elektrochemische Doppelschicht	55
4.3 Das Jellium-Modell	56
4.4 Implementierung	59
4.5 Simulierte Systeme	62
4.6 Ergebnisse der Simulationen	65
4.7 Bestimmung der Kapazität	69
4.8 Zusammenfassung	73
5 Struktur und Dynamik von überkritischem Wasser	76
5.1 Eigenschaften	76
5.2 Motivation	78
5.3 Simulierte Systeme	80
5.4 Gemittelte Moleküleigenschaften	82
5.5 Paarkorrelationsfunktionen	84
5.6 Selbstdiffusionskoeffizienten	88
5.7 Dielektrische Eigenschaften	91
5.8 Zusammenfassung	96
6 Langreichweitige Wechselwirkungen	97
6.1 Motivation	97
6.2 Einzelheiten der Simulationen	99
6.3 Paarkorrelationsfunktionen	99

6.4	Strukturfaktoren	101
6.5	Zusammenfassung	104
7	Systemgröße und dielektrische Randbedingungen	105
7.1	Motivation	105
7.2	Einzelheiten der Simulationen	107
7.3	Paarkorrelationsfunktionen und Strukturfaktoren	109
7.4	Selbstdiffusionskoeffizienten	112
7.5	Dielektrische Eigenschaften	113
7.5.1	Statische Dielektrizitätskonstante	114
7.5.2	Größenabhängiger Kirkwood G-Faktor	119
7.5.3	Dipolautokorrelationsfunktionen	121
7.6	Systemgröße und Rechenzeitbedarf	124
7.7	Diskussion und Zusammenfassung	125
8	Zusammenfassung	129
9	Danksagung	132
I	Literaturverzeichnis	134
II	Abbildungsverzeichnis	151
III	Tabellenverzeichnis	153
IV	Bedeutung der Symbole	154
V	Häufig verwendete Abkürzungen	155
VI	Lebenslauf	156
VII	Publikationsliste	158

1 Motivation und Zielsetzung

ELWOOD: It's 106 miles to Chicago, we've got a full tank of gas, half a pack of cigarettes, it's dark and we're wearing sunglasses.

JAKE: Hit it!

»THE BLUES BROTHERS«

Die Beschreibung der flüssigen Phase entzieht sich, im Unterschied zu (kristallinen) Festkörpern oder Gasen, einer elementaren theoretischen Beschreibung der Struktur. Man kann weder – wie bei Festkörpern – von kleinen, replizierten Einheitszellen ausgehen, noch – wie bei Gasen – von praktisch isolierten Teilchen. Für schwach wechselwirkende Atome (z. B. kondensierte Edelgase) lassen sich noch recht gute statistisch-mechanische Beschreibungen der Struktur einer Flüssigkeit ableiten, indem man Näherungen für die Art und Stärke der Korrelationen zwischen den Teilchen macht. Die Lösung der daraus abgeleiteten Integralgleichungen ergibt Paarkorrelationsfunktionen (vgl. Abschnitt 2.4), mit denen man strukturelle und thermodynamische Eigenschaften der Flüssigkeit berechnen kann. Für polare Moleküle sind die Näherungen, die für eine geschlossene analytische Theorie nötig sind, so gravierend [1, 2], daß die auf diesem Weg erhaltenen Ergebnisse nur noch eingeschränkt mit der (meßbaren) Realität übereinstimmen [3–5].

Eine komplett quantenmechanische Beschreibung der Struktur einer polaren Flüssigkeit scheitert an der schiereren Vielzahl der Basisfunktionen (Orbitale), die benötigt werden, um die Wellenfunktion eines flüssigen Systems hinreichend genau zu beschreiben. Mit den zur Zeit (Frühjahr 2000) zur Verfügung stehenden *ab initio* Quantenchemieprogram-

men und den vorhandenen Rechenkapazitäten können nur Strukturen kleinerer Cluster berechnet werden, die zu klein sind, um alle charakteristischen Eigenschaften der flüssigen Phase zu zeigen. Insbesondere durch die elektrostatischen Wechselwirkungen beeinflussen sich die Elektronendichteverteilungen der einzelnen Moleküle auch auf größere Entfernung noch gegenseitig. Daher unterscheiden sich Eigenschaften wie beispielsweise das mittlere Dipolmoment eines – quantenmechanischen Rechnungen zugänglichen – isolierten Wassermoleküls in der Gasphase mit 1.85 D [6] deutlich von dem mittleren Dipolmoment eines Wassermoleküls in der flüssigen Phase mit 2.5 D [7]. Durch Rechnungen von Wasserclustern mit unterschiedlichen Geometrien [8] können die Eigenschaften der Bulkflüssigkeit nur angenähert werden. Darüberhinaus werden bei den üblichen quantenchemischen Rechnungen die Positionen der Atomkerne festgehalten und nur die Elektronendichteverteilung bestimmt (Born-Oppenheimer Näherung). Dies bedeutet, daß keine thermische Bewegung stattfindet und so die Untersuchung von dynamischen Eigenschaften nicht möglich ist. Diese sind nur mit weiteren Vereinfachungen zugänglich.

Die Lücke zwischen den beiden theoretischen Ansätzen, die die Struktur von flüssigem Wasser als die eines dichten Gases bzw. die eines gestörten Kristalles beschreiben, versuchten Metropolis *et al.* [9] bzw. Alder und Wainwright [10] durch Computersimulationen von Flüssigkeiten zu schließen. Durch Simulationen der Bewegungen von Teilchen eines Modellsystems im Computer werden statistisch-mechanisch auswertbare Daten erhalten. Um den rechnerischen Aufwand auf ein handhabbares Maß zu reduzieren, wird angenommen, daß es sich um Teilchen handelt, die den Gesetzen der klassischen Mechanik gehorchen. Die aus den Simulationen abgeleiteten thermodynamischen Größen können mit experimentell ermittelten Werten verglichen werden [11]. Damit wird es möglich, die der Simulation zugrundeliegenden Modellvorstellungen zu überprüfen und gegebenenfalls zu korrigieren. Bei weitgehender Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment kann die Simulation zur mikroskopischen Interpretation der Eigenschaften von Flüssigkeiten herangezogen werden. Bei den in [12, 13] beschriebenen Simulati-

onsverfahren wird darüberhinaus versucht, die Anpassung der Potentiale zu automatisieren, in dem experimentelle Daten (z. B. Paarkorrelationsfunktionen) direkt als Eingabeparameter der Simulation verwendet werden. Bei der sogenannten *ab initio* Molekulardynamik [14–16] werden dagegen keine expliziten Wechselwirkungspotentiale verwendet, sondern die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen in jedem Simulationsschritt aus der Elektronendichteverteilung neu bestimmt. Dadurch steigt allerdings der Rechenaufwand drastisch, so daß nur vergleichsweise kleine Systeme und kurze Zeitspannen simuliert werden können.

Die besondere Bedeutung der Computersimulation liegt in der Tatsache, daß die aus der Simulation abgeleiteten (d. h. „gemessenen“) Daten im Rahmen des verwendeten Modells exakt sind, sofern die statistische Unsicherheit klein ist. Dazu sind lange Simulationen von aus vielen Teilchen bestehenden Systemen nötig. Sowohl der Zahl der simulierten Teilchen als auch der Simulationsdauer sind Grenzen durch die verwendeten Simulationsprogramme, die verwendeten Modelle und die zur Verfügung stehende Rechenzeit bzw. Rechenleistung gesetzt. Zur Erhöhung der „Ausbeute“ ist es daher nötig, nach möglichst einfachen neuen Modellen zu suchen, die Trends in den Eigenschaften von Flüssigkeiten richtig wiedergeben, oder die Transferierbarkeit existierender, getesteter Modelle auf neue Probleme zu überprüfen.

In dieser Arbeit wurden dazu die Verwendbarkeit des Jellium-Potentials zur elementspezifischen Modellierung von Metalloberflächen und die Übertragbarkeit des BJH-Potentials auf die Simulation von überkritischem Wasser untersucht. Weiterhin wurde ermittelt, inwieweit sich durch die geeignete Wahl von Systemgröße und dielektrischen Randbedingungen die Effizienz und die statistische Zuverlässigkeit von MD-Simulationen verbessern lassen.

Der Inhalt der vorliegenden Arbeit gliedert sich wie folgt. Nach einer kurzen Einführung in die verwendeten Modelle und Methoden werden die Anforderungen von Computersimulationen an die Rechnerarchitektur untersucht und daraus folgend die Konzeption und der Aufbau des Rechnerclusters in der Abteilung Theoretische Chemie der Universität Ulm vorgestellt. Der überwiegende Teil der in dieser Arbeit vorgestell-

ten Rechnungen wurde auf diesem Rechnercluster durchgeführt. Danach wird die Verwendung des Jellium-Modells als Modell für Metalloberflächen in Computersimulationen am Beispiel von Molekulardynamiksimulationen eines an einer Metalloberfläche adsorbierten Wasserfilms diskutiert. Im nächsten Kapitel wird die Eignung des BJH-Potentials für Wassermoleküle zur Simulation von überkritischem Wasser überprüft. Anschließend wird durch die Simulation von sehr großen Bulk-Wassersystemen nach Hinweisen für langreichweitige Korrelationen in flüssigem Wasser bei Normalbedingungen ($T \approx 300 \text{ K}$, $\rho \approx 1.0 \text{ g cm}^{-3}$) gesucht. Zum Abschluß wird der Einfluß der Systemgröße und der dielektrischen Randbedingungen auf Struktur, Dynamik und dielektrische Eigenschaften von Bulk-Wasser untersucht. Insgesamt sollen damit Anhaltspunkte gewonnen werden, wie Molekulardynamiksimulationen effizienter – sowohl bezüglich des finanziellen als auch des zeitlichen Aufwands – durchgeführt werden können.

2 Grundlagen der Methode

That's why it's always worth having a few philosophers around the place. One minute it's all "Is Truth Beauty" and "Is Beauty Truth", and "Does A Falling Tree in the Forest Make A Sound if There's No one There to Hear It", and then just when you think they're going to start dribbling one of 'em says, "Incidentally, putting a thirty-foot parabolic reflector on a high place to shoot the rays of the sun at an enemy's ships would be a very interesting demonstration of optical principles."

Terry Pratchett — »SMALL GODS«

In diesem Kapitel wird eine kurzer Überblick über die Methode und die verwendeten Modelle gegeben. Weiterhin werden die wichtigsten Auswertungsverfahren vorgestellt.

2.1 Molekulardynamiksimulationen

Die Untersuchung der mikroskopischen Struktur und Dynamik der flüssigen Phase ist eines der Hauptanwendungsgebiete von Molekulardynamik(MD)-Simulationen, die allen in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen zugrunde liegen. Bei einer MD-Simulation werden für ein gegebenes System die Trajektorien aller Teilchen anhand der Newtonschen Bewegungsgleichungen für gegebene Wechselwirkungspotentiale berechnet. Die Auswahl, Anzahl und mathematische Beschreibung der berücksichtigten Wechselwirkungen bestimmen die Realitätsnähe und den rechnerischen Aufwand der MD-Simulation.

Für statistisch verlässliche Auswertungen sind darüberhinaus genügend große Systeme beziehungsweise genügend lange Simulationen not-

wendig. Was genau in einem bestimmten Fall genügend groß bzw. genügend lang ist, hängt von dem untersuchten Problem und der gewünschten Genauigkeit der Ergebnisse ab (vgl. Abschnitt 2.3 oder Kapitel 7). Allerdings sind der Komplexität und Größe von Modellsystemen bzw. der Simulationsdauer durch die zur Verfügung stehende Rechenleistung und Datenspeicherkapazität Grenzen gesetzt. Die enorme Leistungssteigerung von Heimcomputern (sog. Commodity Hardware) in den letzten Jahren macht es inzwischen auch mit relativ geringem finanziellen Aufwand möglich, große Mengen an Rechenzeit und Speicherkapazität zu Verfügung zu stellen.

Dennoch ist die Simulation sehr großer Systeme immer noch zeitaufwendig und ressourcenintensiv. Selbst bei der Beschränkung auf einfache Paarpotentiale (d. h. unter Vernachlässigung von Mehrteilchenwechselwirkungen) steigt der Rechenzeitaufwand stärker an, als die Zahl der simulierten Teilchen (vgl. Kapitel 3 und Kapitel 7). Dazu kommt dann noch der vermehrte Aufwand für die Zwischenspeicherung der Trajektorien und bei der Auswertung der gesammelten Daten.

Die Durchführung einer MD-Simulation besteht zum überwiegenden Teil aus zwei Operationen: In Schritt 1 werden die Kräfte, die auf jedes der simulierten Teilchen wirken, anhand der gegebenen Modellpotentiale berechnet. In Schritt 2 werden dann die Bewegungsgleichungen für die Teilchen basierend auf den in Schritt 1 berechneten Kräften numerisch integriert. Von diesen zwei Schritten verbraucht üblicherweise der Schritt 1, die Berechnung der Kräfte, den weitaus größten Teil der insgesamt benötigten Rechenzeit. Daher werden bei der Integration der Bewegungsgleichungen bevorzugt solche Algorithmen eingesetzt, bei denen die Kräfte möglichst selten berechnet werden müssen.

Bei der Simulation eines Systems im Gleichgewicht wird üblicherweise ein sogenanntes mikrokanonisches Ensemble betrachtet, d. h. das Volumen der Simulationszelle bleibt konstant und es werden weder Teilchen noch Energie mit der Umgebung ausgetauscht. Nur wenn die Gesamtenergie über den Verlauf der Simulation näherungsweise konstant bleibt, sind Ensemble- und Zeitmittelwerte äquivalent (sog. Ergodenhypothese), welches eine Voraussetzung für die meisten Auswertungen ist. Bei länge-

ren Simulationen verursachen Rundungsfehler und die Näherungen im Integrationsalgorithmus einen Drift der Gesamtenergie, der durch eine sogenannte Thermostatisierung während der Simulation korrigiert werden (vgl. Abschnitt 2.8) muß. Die Thermostatisierung bedeutet einen Eingriff in die Dynamik des Systems und verringert die Aussagekraft der Simulation. Insbesondere für lange Simulationen werden daher ein Integrationsalgorithmus benötigt, bei dem der Drift der Gesamtenergie klein ist, auch wenn ein großer Zeitschritt verwendet wird.

In der Praxis lassen sich mit diversen Integrationsalgorithmen vergleichbare Ergebnisse erreichen. Die bekanntesten und bei MD-Simulationen am häufigsten verwendeten Integrationsalgorithmen sind die Algorithmen vom Verlet-Typ [17–19].

Im Gegensatz dazu ist die Wahl der Modellpotentiale von zentraler Bedeutung für die Aussagekraft und Realitätsnähe der Simulation. Ein gutes Modellpotential sollte [20] zuverlässig viele experimentell zugängliche Eigenschaften in allen Aggregatzuständen wiedergeben. Für eine effiziente Umsetzung in einer klassischen MD-Simulation sollten die Potentiale auf möglichst wenige, paarweise Wechselwirkungen zwischen Atomen beschränkt sein. Diese Idealvorstellungen lassen sich jedoch beim Wasser aus einer Reihe von Gründen nicht verwirklichen. Vor allem sind die Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen nicht paarweise additiv. Dieser Effekt beruht auf der Flexibilität und Polarisierbarkeit der Wassermoleküle. Beim Wasser machen die Mehrteilchenwechselwirkungen etwa 10 Prozent der potentiellen Energie aus [21]. Weiterhin ist beim Wasserstoff der Unterschied zwischen klassischem und quantenmechanischem Verhalten aufgrund der kleinen Masse besonders groß.

Ein einfaches Modellpotential kann daher nur dann erhalten werden, wenn man die Transferierbarkeit auf andere Aggregatzustände und Temperaturen bzw. Dichten einschränkt und in einem *Mean Field*-Ansatz Polarisierbarkeit bzw. Flexibilität in „effektiver“ Weise berücksichtigt. Die resultierenden Potentiale werden als effektive Paarpotentiale bezeichnet. Ein solches effektives Paarpotential stellt stets einen Kompromiß dar und kann nicht mit allen verfügbaren experimentellen Daten vollständig zur Übereinstimmung gebracht werden. Die Konsequenz dieser unbefriedi-

genden Situation ist, daß seit den ersten Wasser-MD-Simulationen permanent neue — einfache, aber auch sehr komplexe — Wassermodelle vorgeschlagen werden. Dessenungeachtet werden in der überwiegenden Anzahl der Veröffentlichungen, schon wegen der besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse, nur einige wenige Wassermodelle verwendet.

Für die Aussagekraft von MD-Simulationen ist außerdem auch die statistische Zuverlässigkeit der gewonnenen Daten von Bedeutung. Daher müssen möglichst lange Trajektorien für möglichst viele Teilchen simuliert werden. Bei der Simulation von Wasser ist dies am einfachsten mit starren, nichtpolarisierbaren Modellen zu erreichen. Die meisten dieser Modellpotentiale bestehen aus mehreren Punktladungen und einer van der Waals-Wechselwirkung (meistens auf der Position des Sauerstoffs). In der qualitativen Aussagekraft sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Potentialen meist gering. Es konnte sogar gezeigt werden [3], daß mit noch stärker vereinfachenden Modellen einige wesentliche Eigenschaften der Wasserstruktur berechnet bzw. simuliert werden können.

Eine über paarweise additive Wechselwirkungen erheblich hinausgehende mikroskopische Beschreibung der Bindungsverhältnisse wird durch die Anwendung der *ab initio* Molekulardynamik nach Car und Parrinello erreicht [14]. Bei diesem Verfahren werden die zur Lösung der Bewegungsgleichungen benötigten Kräfte auf die einzelnen Teilchen direkt aus einer *ab initio* Berechnung der Elektronendichteverteilung abgeleitet. Damit werden automatisch auch alle Mehrteilchenwechselwirkungen berücksichtigt. Dieses Verfahren wurde schon erfolgreich für bekannt problematische Systeme, wie zum Beispiel die Solvatation von Be^{2+} in Wasser, angewendet [16]. Jedoch ist dieses Verfahren im Vergleich zu klassischen MD-Simulationen sehr rechenzeitintensiv.

2.2 Modellpotentiale

Von zentraler Bedeutung für Molekulardynamiksimulationen ist die Entwicklung geeigneter Potentiale zur möglichst genauen Beschreibung

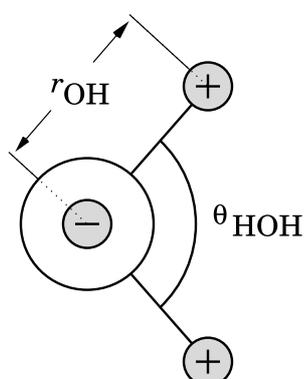
der Wechselwirkungen des simulierten Systems. Bei der Vielfalt an möglichen funktionalen Formen wird, um den rechnerischen Aufwand nicht übermäßig in die Höhe zu treiben, häufig nach möglichst einfachen und auf einem Computer schnell berechenbaren Ausdrücken gesucht. Zum Beispiel wird Potentialen vom Lennard-Jones-Typ — also $V_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^a - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^b \right]$ — häufig der Vorzug gegenüber realistischeren Potentialen gegeben, da sie besonders effizient in Simulationsprogramme integriert werden können (Die Potentialfunktion ist rational und bei geradzahligem Exponenten a, b kann bei der Berechnung des Abstands die Quadratwurzel eingespart werden).

Dennoch ist selbst bei einfacher funktionaler Form die Anpassung der Parameter nicht trivial. Zur Bestimmung der Potentialfunktionen und -parameter werden in der Regel zwei Strategien verfolgt. 1. Die Anpassung an Resultate von quantenchemischen Rechnungen (s. z. B. [22–25]), oder 2. die bewußte Betonung des Modellcharakters durch Verwendung einfacher und daher stark idealisierender Potentiale, die empirisch an experimentelle Daten angepaßt werden (s. z. B. [20, 26–29]).

2.2.1 Das SPC- und das SPC/E-Wassermodell

Im SPC-Modell [20] (von *Simple Point Charge*) wird ein Wassermolekül durch drei Massenpunkte mit Punktladungen und durch eine Lennard-Jones-12-6-Wechselwirkung dargestellt. Die Punktladungen, die die Ladungsverteilung des Moleküls wiedergeben sollen, sind auf den Positionen der Atomkerne plaziert (vgl. Abbildung 2.1), die Lennard-Jones-Wechselwirkung ist auf dem Sauerstoffatom positioniert und modelliert die Abstoßung zwischen den Wassermolekülen. Die Anordnung der Wasserstoffatome um das Sauerstoffatom mit einem OH-Abstand von 1.0 Å und einem HOH-Winkel von 109.28° entspricht der Anordnung in einer β -Tridymit-Struktur, wie sie auch in Eis gefunden wird [30].

Das SPC-Modell ist ein sogenanntes starres Wassermodell, d. h. die OH-Bindungslängen und der HOH-Bindungswinkel werden während der Simulation festgehalten. Bei der Verwendung eines starren Wassermodells müssen die vergleichsweise hochfrequenten OH-Streckschwingun-



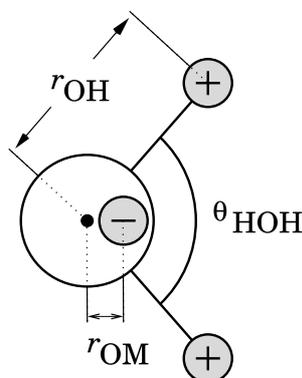
Parameter	SPC-Wert	SPC/E-Wert
θ_{HOH}	109.28°	109.28°
r_{OH}	1.00 \AA	1.00 \AA
q_{H}	$0.41 e_0$	$0.4236 e_0$
q_{O}	$-0.82 e_0$	$-0.8472 e_0$
ϵ	0.6502 kJ/mol	0.6502 kJ/mol
σ	3.166 \AA	3.166 \AA
μ	2.27 D	2.35 D

Abbildung 2.1: Aufbau des SPC-Wassermodells. Die Tabelle enthält die Modellparameter für das SPC und das SPC/E Modell, welches die gleiche Geometrie besitzt ($1 \text{ D} = 3.34 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$).

gen nicht berücksichtigt werden. Die numerische Lösung der Bewegungsgleichungen kann daher — ohne wesentlichen Verlust an Genauigkeit — mit einer deutlich größeren Zeitschrittlänge erfolgen. Dadurch verringert sich der rechnerische Aufwand für eine Simulation eines typischen Bulk-Wassersystems auf etwa ein Fünftel.

Die Parameter des SPC Potentials wurden so gewählt, daß bei der Simulation eines Bulk-Systems, das ausschließlich SPC-Wassermoleküle enthält, neben der qualitativen Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Paarkorrelationsfunktionen bei einer Temperatur von 300 K und einer Dichte von 1.0 g cm^{-3} im Mittel ein Druck von einer Atmosphäre (1000.0 hPa) erhalten wird. Die besondere Attraktivität des SPC-Modells beruht auf der Tatsache, daß es die kleinste Zahl an Parametern enthält, mit der Dynamik und Struktur von flüssigem Wasser für die meisten Zwecke hinreichend gut simuliert werden können. Die Einfachheit erlaubt weiterhin eine effiziente Integration des Modells in das verwendete Simulationsprogramm. Aufgrund seiner Parametrisierung bietet sich das SPC-Modell besonders zur Simulation von reinem Bulk-Wasser an.

Beim SPC/E Wassermolekülmodell [27] (von *extended Simple Point Charge*) handelt es sich um eine Reparametrisierung des SPC-Modells. Es berücksichtigt zusätzlich die Selbstpolarisierung der einzelnen Wassermoleküle.



Parameter	Wert
θ_{HOH}	104.52°
r_{OH}	0.9572 \AA
r_{OM}	0.15 \AA
q_H	$0.52 e_0$
q_O	$-1.04 e_0$
ϵ	0.6485 kJ/mol
σ	3.154 \AA
μ	2.177 D

Abbildung 2.2: Aufbau des TIP4P-Wassermodells. Die Tabelle enthält die Modellparameter und das daraus resultierende Dipolmoment.

leküle durch die Polarisierung der Wassermoleküle in der Umgebung, indem das Dipolmoment des Modells durch Veränderung der Partiaalladungen erhöht wird. Die Auswirkungen der Reparametrisierung sind vergleichsweise gering. Während einige Eigenschaften von Wasser (z. B. der Diffusionskoeffizient) besser mit den SPC/E-Parametern als mit den SPC-Parametern wiedergegeben werden, sind die Abweichung zu anderen experimentellen Größen (z. B. Paarkorrelationsfunktionen) größer. Durch seine im Vergleich zum SPC-Modell höhere Dielektrizitätskonstante $\epsilon(0)$ (SPC: ca. 68, SPC/E: ca. 73) ist das SPC/E-Modell besonders gut für die Simulation von Elektrolyten geeignet.

2.2.2 Das TIP4P-Wassermodell

Das TIP4P-Modell [26] (von *4 Point Transferable Intermolecular Potential*) verbindet die genaue Wiedergabe der Gasphasengeometrie des Wassers [31] mit einer an die Verhältnisse im flüssigen Zustand angepassten Ladungsverteilung. Dies wird dadurch erreicht, daß die negative Ladung nicht — wie beim SPC-Modell — am Ort des Sauerstoffatoms platziert wird, sondern auf einem mit M bezeichneten Punkt, der um 0.15 \AA entlang der C_2 -Achse des Moleküls in Richtung der Wasserstoffatome ver-

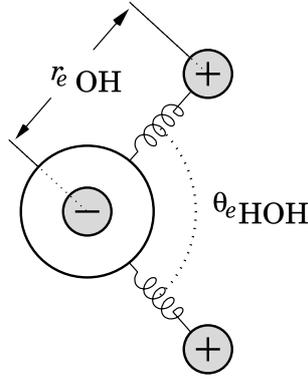
schoben ist (vgl. Abb. 2.2). Ebenso wie beim SPC-Modell handelt es sich beim TIP4P-Potential um ein starres Wassermolekülmodell. Obwohl das Molekül durch vier Punkte beschrieben wird, gehen in die Berechnung der Wechselwirkungen jeweils nur drei der Punkte ein. Da dem Punkt O keine Ladung zugeordnet ist, wird er bei der Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungen nicht berücksichtigt. Analog wird der Punkt M bei den Berechnungen der übrigen Wechselwirkungen nicht berücksichtigt. Das hat zur Folge, daß der Rechenaufwand im Vergleich zum SPC-Modell um einen wesentlich kleineren Betrag steigt, als es der Fall wäre, wenn die Wechselwirkungen von vier Punkten pro Wassermolekül berücksichtigt werden müßten. Die Anordnung der Ladungsverteilung im TIP4P-Modell bewirkt, daß vor allem die Ausbildung von Wasserstoffbrücken gut mit diesem Modell simuliert werden kann.

2.2.3 Das BJH-Wassermolekülmodell

Das BJH-Potential [32,33] (von P. Bopp, G. Jancsó, K. Heinzinger) unterscheidet sich von den vorgenannten Wassermolekülmodellen dadurch, daß die Anordnung der Atome im Modell nicht festgehalten wird (sog. flexibles Wassermolekülmodell). Ähnlich wie beim SPC-Modell wird das Wassermolekül durch drei Massenpunkte mit Punktladungen jeweils auf den Positionen der Atome beschrieben. Die Gleichgewichtsgeometrie der Atome entspricht — wie beim TIP4P-Modell — der Gasphasengeometrie des Wassers (vgl. Abb. 2.3). Die interatomaren Wechselwirkungen einschließlich der Coulomb-Wechselwirkungen für Atome in unterschiedlichen Molekülen werden durch die folgenden drei Potentialfunktionen beschrieben:

$$V_{\text{HH}}^{\text{inter}}(r) = \frac{151.1}{r} + \frac{418.33}{1 + \exp[29.9(r - 1.968)]} \quad (2.1)$$

$$V_{\text{OH}}^{\text{inter}}(r) = -\frac{302}{r} + \frac{26.07}{r^{9.2}} - \frac{4179}{1 + \exp[40(r - 1.05)]} - \frac{16.74}{1 + \exp[5.493(r - 2.2)]} \quad (2.2)$$



Parameter	Wert
$\theta_{e\text{HOH}}$	104.52°
$r_{e\text{OH}}$	0.9572 \AA
q_{H}	$0.33 e_0$
q_{O}	$-0.66 e_0$
μ_e	1.857 D
Mittelwerte im flüssigen Zustand bei 298.15 K und $\rho = 1.0 \text{ g cm}^{-3}$	
$\langle \theta_{\text{HOH}} \rangle$	100.63°
$\langle r_{\text{OH}} \rangle$	0.976 \AA
$\langle \mu \rangle$	1.97 D

Abbildung 2.3: Geometrie des BJH-Wassermodells. Die Tabelle enthält die Gleichgewichtswerte für die Gasphase und die aus einer Simulation ermittelten Mittelwerte für Normalbedingungen.

$$V_{\text{OO}}^{\text{inter}}(r) = \frac{604.6}{r} + \frac{111889}{r^{8.86}} - 1.045 \cdot \exp[-4(r-3.4)^2] - \exp[-1.5(r-4.5)^2] \quad (2.3)$$

Die Energien $V(r)$ sind in kJ/mol und die Abstände r in \AA angegeben.

Die intramolekularen Wechselwirkungspotentiale sind in einer Carney-Curtiss-Langhoff-Darstellung entwickelt:

$$V^{\text{intra}}(\rho_1, \rho_2, \rho_3) = \sum_{i,j} L_{ij} \rho_i \rho_j + \sum_{i,j,k} L_{ijk} \rho_i \rho_j \rho_k + \sum_{i,j,k,l} L_{ijkl} \rho_i \rho_j \rho_k \rho_l \quad (2.4)$$

$$\text{mit } \rho_1 = (r_1 - r_e)/r_1, \quad \rho_2 = (r_2 - r_e)/r_2 \quad \text{und} \quad \rho_3 = \theta - \theta_e = \Delta\theta$$

Dabei stehen r_1 und r_2 für die OH-Bindungslängen und θ für den HOH-Bindungswinkel, r_e bzw. θ_e sind die entsprechenden Gasphasengleichgewichtswerte (vgl. Abb. 2.3). Die einzelnen Werte der Kraftkonstanten L_{ij} , L_{ijk} , L_{ijkl} sind in der Tabelle 2.1 zusammengefaßt dargestellt.

In der kondensierten Phase wird die Geometrie der modellierten Wassermoleküle durch die dominanten Coulomb-Wechselwirkungen und

Entwicklungskoeffizient	Kraftkonstante / kJ/mol
$(\rho_1^2 + \rho_2^2)$	2332.27
$\rho_1\rho_2$	-55.7272
$(\rho_1 + \rho_2) \cdot \Delta\theta$	126.242
$(\Delta\theta)^2$	209.860
$(\rho_1^3 + \rho_2^3)$	-4522.52
$\rho_1\rho_2(\rho_1 + \rho_2)$	-55.7272
$(\rho_1^2 + \rho_2^2) \cdot \Delta\theta$	237.696
$(\rho_1^4 + \rho_2^4)$	5383.67
$\rho_1\rho_2 \cdot (\rho_1^2 + \rho_2^2)$	-55.7272
$(\rho_1^3 + \rho_2^3) \cdot \Delta\theta$	349.151

Tabelle 2.1: Kraftkonstanten für die Reihenentwicklung der intramolekularen Wechselwirkungen beim BJH-Modell. Alle Terme, für die kein Entwicklungskoeffizient angegeben ist, haben den Wert 0.

durch Stöße und intramolekulare Schwingungen gegenüber der Ausgangsgeometrie verzerrt. Der mittlere intramolekulare OH-Abstand wird größer, während der mittlere HOH-Bindungswinkel kleiner wird. Zum besseren Vergleich mit den starren Wassermodellen sind die Mittelwerte aus einer Simulation bei Normalbedingungen (d. h. bei einer Temperatur von 298 K und einer Dichte von 1.0 g cm^{-3}) in Abbildung 2.3 angegeben.

Die Verzerrung der mittleren Geometrie hat eine Erhöhung des mittleren Dipolmomentes zur Folge. Damit bedeutet die Berücksichtigung der intramolekularen Bewegungen eine implizite Berücksichtigung der molekularen Polarisierbarkeit der Wassermoleküle. Bei den anderen beschriebenen, starren Wasserpotentialen erfolgt die Berücksichtigung der molekularen Polarisierbarkeit nur im Sinne eines *Mean-Field*-Ansatzes durch Erhöhung des Dipolmomentes gegenüber dem Gasphasenwert.

Die implizite Polarisierbarkeit des BJH-Modells erhöht dessen Übertragbarkeit auf die Simulation von Systemen bei anderen Temperaturen und Dichten. Die meisten Wassermodelle (einschließlich SPC, SPC/E und TIP4P) sind für Normalbedingungen parametrisiert und müssen daher

streng genommen für andere als diese Bedingungen neu parametrisiert werden werden. Da die Parametrisierung des BJH-Potentials derart erfolgt ist, daß für ein isoliertes BJH-Wassermolekül Gasphasengeometrie und -dipolmoment erhalten werden, kann man erwarten, daß das BJH-Potential auch für die Simulation von Systemen mit niedrigen Dichten geeignet ist.

2.2.4 Grenzflächenpotentiale

Für die Simulation von Systemen mit flüssig/fest-Grenzflächen — zum Beispiel eines auf einer Metalloberfläche adsorbierten Elektrolytfilms — werden zusätzlich zu den Potentialen, die die Wechselwirkungen zwischen Wassermolekülen und Ionen untereinander beschreiben, noch Potentiale für die Wechselwirkungen zwischen der flüssigen Phase und dem Festkörper benötigt.

Atomare Modelle

Eine Möglichkeit, eine feste Phase in die MD-Simulation einzubeziehen, besteht darin, bei der Berechnung der Kräfte und potentiellen Energien die Teilchen der festen Phase wie die Teilchen der flüssigen Phase zu behandeln. Beim zweiten Teilschritt der MD-Simulation, der Lösung der Bewegungsgleichungen, werden die Atome in der festen Phase jedoch nicht berücksichtigt, das heißt ihre Positionen bleiben unverändert. Dazu werden Potentiale für die Wechselwirkungen mit den Teilchen der flüssigen Phase benötigt (z. B. durch Anpassung von *ab initio* Rechnungen [24]). Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der vergleichsweise realistischen Wiedergabe der Wechselwirkungen an der Grenzfläche. Nachteilig wirkt sich aus, daß für unterschiedliche Kombinationen von Stoffen in der festen und der flüssigen Phase jeweils neue Potentiale benötigt werden. Außerdem müssen, je nach Reichweite der Potentiale, verhältnismäßig viele Teilchen zusätzlich in die zeitintensive Kräfteberechnung einbezogen werden.

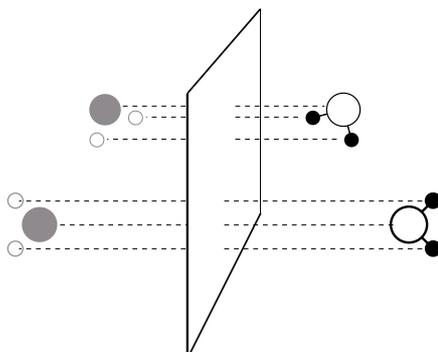


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Bildladungsmodells. Die auf der rechten Seite dargestellten Wassermoleküle erzeugen die Bildladungen auf der linken Seite. Ausgefüllte Kreise entsprechen positiven Ladungen, leere Kreise entsprechen negativen Ladungen.

Idealisierende Modelle

Alternativ kann man die Wechselwirkung mit der festen Phase über ein empirisches Modellpotential (üblicherweise vom Lennard-Jones- oder Morse-Typ) senkrecht zur Grenzfläche modellieren. Eine strukturierte Oberfläche wird durch die Überlagerung eines parallel zur Oberfläche verlaufenden, periodischen Potentials erhalten. Für metallische Oberflächen muß darüberhinaus noch die Polarisierung der Metalloberfläche durch die Ladungsverteilung in der flüssigen Phase berücksichtigt werden. Dazu wird oft das sogenannte Bildladungsmodell eingesetzt. Dabei werden alle Ladungen im simulierten System an einer gedachten Ebene, der Bildladungsebene, in der Metalloberfläche gespiegelt und dabei gleichzeitig das Vorzeichen der Ladung umgekehrt (vgl. Abbildung 2.4). Diese Bildladungen werden in die Berechnung der Kräfte einbezogen.

Ein solcherart idealisierendes Oberflächenmodell wird nicht an die Substanz der flüssigen Phase angepaßt. Darüberhinaus bietet sich die Möglichkeit, den Einfluß von einzelnen Oberflächenparametern, wie Adsorptionsenergie oder Stärke und Form der Korrugation isoliert zu betrachten. Andererseits ist das Modell nur eingeschränkt stoffspezifisch und daher nicht so realitätsnah wie ein atomares Modell mit aus *ab in-*

itio Rechnungen abgeleiteten Potentialen. Zusätzlich verursacht die bei metallischen Oberflächen nötige Berücksichtigung der Bildladungen, besonders bei der Simulation eines Systems mit vielen Ladungen, einen erheblichen rechnerischen Mehraufwand.

Ein anderer, elementspezifischer Ansatz zur Modellierung einer Metalloberfläche ist das sogenannte Jellium-Modell, bei dem — im Unterschied zum Bildladungsmodell — die unterschiedliche elektronische Struktur verschiedener Metalle berücksichtigt wird. Da es sich aber um ein eindimensionales Modell handelt, kann damit die Korrugation der Oberfläche nicht wiedergegeben werden. Für eine weitergehende Diskussion des Jellium-Modells befindet sich in Kapitel 4.

Die freie Oberfläche

Obwohl eine freie Oberfläche per Definition keine Wechselwirkungen mit der flüssigen Phase hat, wird bei der MD-Simulation der Grenzfläche zwischen der Flüssigkeit und der Gasphase bzw. einem Vakuum häufig ein schwach repulsives Potential mit einigen Ångström Abstand zur Flüssigkeitsoberfläche eingesetzt. Auf diese Weise werden eventuell aus der flüssigen Phase evaporierte Moleküle mit minimaler Einflußnahme wieder der flüssigen Phase zugeführt. Das gesamte System kann dann in der Auswertung (analog den Bulksimulationen) als mikrokanonisches Ensemble (d. h. die Teilchenzahl, Volumen und Energie bleiben konstant) behandelt werden.

2.3 Behandlung langreichweitiger Wechselwirkungen

Bei der Simulation von Bulksystemen werden zur Vermeidung von Oberflächeneffekten häufig sogenannte periodische Randbedingungen eingesetzt. Dabei wird die Simulationszelle mit identischen Kopien ihrer selbst umgeben. Verläßt ein Atom die Simulationszelle, so wird es durch sein Bild aus der Nachbarzelle ersetzt, das zur gleichen Zeit die

Simulationszelle auf der gegenüberliegenden Seite betritt. Unter diesen Umständen müssen besondere Vorkehrungen zur Berücksichtigung der durch (partielle) Ladungen verursachten Coulomb-Wechselwirkungen getroffen werden. Im Unterschied zu den Dispersionswechselwirkungen sinken die durch Ladungen und Dipole hervorgerufenen Kräfte auch bei Abständen von einigen zehn Ångström nicht auf einen vernachlässigbar kleinen Betrag, d. h. die Coulomb-Wechselwirkungen reichen bis weit in die periodischen Bilder der Simulationszelle hinein.

Der direkte Weg, diesem Problem aus dem Weg zu gehen, besteht darin, die Simulationszelle soweit zu vergrößern, bis die Coulomb-Wechselwirkungen mit weit entfernten Ladungsträgern keinen nennenswerten Beitrag mehr leisten. Dies ist jedoch nicht praktikabel, da es bedeuten würde, Simulationszellen mit einer Kantenlänge von einigen hundert Nanometern zu verwenden. Bei einer Dichte von $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$ enthält eine kubische Simulationszelle mit 100 nm Kantenlänge 33 Millionen Wassermoleküle, und da der Rechenzeitbedarf in diesem Falle mit der Ordnung $\mathcal{O}(N^2)$ mit der Zahl der Ladungsträger ansteigt, würde ein Simulationsschritt gegenüber einer Simulation mit 512 Wassermolekülen um einen Faktor $4.25 \cdot 10^9$ länger dauern.

Eine weitere Möglichkeit, mit diesem Problem umzugehen, besteht darin, die langreichweitigen Wechselwirkungen, die über den halben Durchmesser der Simulationszelle hinausreichen, durch Wechselwirkungen mit einem homogenen Dielektrikum zu ersetzen, welches die Simulationszelle umgibt und durch die Ladungsträger in der (gesamten) Simulationszelle polarisiert wird (sog. *Reaction-Field-Verfahren*) [34]. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß es sehr leicht innerhalb eines Simulationsprogrammes zu implementieren ist. Allerdings entstehen dabei Unstetigkeiten in der Gesamtenergie, wenn Ladungsträger das Volumen verlassen, bis zu dem die elektrostatischen Wechselwirkungen explizit berücksichtigt werden. Durch diese Unstetigkeiten wird ein Drift der Gesamtenergie verursacht, der durch eine stärkere Thermostatisierung (vgl. Abschnitt 2.8) kompensiert werden muß. Die Thermostatisierung wiederum greift in die Dynamik der Simulation ein und kann gegebenenfalls die Ergebnisse verfälschen.

Die sogenannte Ewald-Summation ist eine weitere Alternative zur Berücksichtigung der langreichweitigen elektrostatischen Wechselwirkungen. Hierbei werden die Wechselwirkungen mit den periodischen Bildern der Simulationszelle in die Berechnung der Kräfte eingeschlossen. Allerdings wird dabei die bedingt konvergente Summe über alle Wechselwirkungen zwischen allen Ladungsträgern inklusive der Bilder durch zwei schnell konvergierende Summen ersetzt, von denen eine im reziproken Raum berechnet wird. Die Trennung in zwei Summen wird erreicht, indem die direkt berechneten Coulomb-Wechselwirkungen im Realraum durch Multiplikation mit einer Trennfunktion so stark gedämpft werden, daß ein Cutoff vom halben Durchmesser der Simulationszelle (oder weniger) ausreichend ist. Die Reziprokraumsumme beschreibt die Wechselwirkungen mit dem weggedämpften Anteil der Coulomb-Wechselwirkungen und allen Bildern der Simulationszelle.

Dieses Verfahren wurde ursprünglich von Ewald zur Untersuchung von ionischen Kristallen entwickelt [35]. Das resultierende elektrostatische Potential, das auf die einzelnen Ladungsträger wirkt, entspricht dem Potential innerhalb einer unendlich großen Kugel, die aus Bildern der Simulationszelle gebildet wird. In [36] haben de Leeuw, Perram und Smith gezeigt, daß auch die sogenannten dielektrischen Randbedingungen — also die Dielektrizitätskonstante des Mediums *außerhalb* der Kugel aus den Bildern der Simulationszelle — berücksichtigt werden müssen, obwohl bei der Ewald-Summation ein unendlich großes System betrachtet wird.

Der Ausdruck für die Coulomb-Energie U_C mit Ewald-Summation in drei Dimensionen lautet [17, 36]:

$$\begin{aligned}
 U_C = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_q} \sum_{j=1}^{N_q} \left[\underbrace{\sum_{|\mathbf{n}|=0}^{\infty} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}}_{\text{Realraumterm}} + \underbrace{\frac{1}{\pi V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} q_i q_j \frac{4\pi^2}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij})}_{\text{Reziprokraumterm}} \right] \\
 & - \underbrace{\sum_i \left[\sum_{a=1}^{n_q} \frac{\alpha q_{ia}^2}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{n_q} \sum_{b \neq a}^{n_s} q_{ia} q_{ib} \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ab})}{r_{ab}} \right]}_{\text{Selbstenergie}} + \underbrace{\frac{2\pi}{3\epsilon_{\text{RF}} V} \left| \sum_{i=1}^{N_q} q_i \mathbf{r}_i \right|^2}_{\text{Reaction-Field}} \quad (2.5)
 \end{aligned}$$

Im Interesse der besseren Lesbarkeit wurden bei dieser und den folgenden Formeln mit elektrostatischen Wechselwirkungen die Faktoren $1/4\pi\epsilon_0$ weggelassen und damit implizit eine andere, nicht-SI Einheit für Ladungen verwendet. Des weiteren sind: erfc die komplementäre Fehlerfunktion ($\text{erfc}(x) = 2/\sqrt{\pi} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$), N die Zahl der Moleküle und N_q die Zahl der Ladungen in der Simulationszelle. V steht für das Volumen der Simulationszelle und n_q für die Zahl der Punktladungen eines Moleküls. α bezeichnet den Konvergenzparameter der Methode; er muß so gewählt werden, daß beim Realraumcutoff r_c die durch Multiplikation mit $\text{erfc}(\alpha r)$ gedämpften Coulomb-Wechselwirkungen verschwindend klein sind. Bei der mit dem †-Zeichen markierten Summe werden die Paare i, j , die zum gleichen Moleküle gehören, nicht berücksichtigt.

Bei der „klassischen“ Ewald-Summation [35] fehlt der *Reaction-Field*-Term aus Gleichung (2.5). Dieser verschwindet, wenn $\epsilon_{\text{RF}} = \infty$ gewählt wird. Das betrachtete System entspricht danach einer unendlich großen Kugel aus identischen Kopien der Simulationszelle eingebettet in einem idealen Leiter (sog. *tin-foil* Randbedingungen). Will man stattdessen eine andere Umgebung simulieren, so muß ein anderer Wert für ϵ_{RF} eingesetzt werden. Bei $\epsilon_{\text{RF}} = 1$ entspricht das simulierte System einem unendlich großen Wassertropfen im Vakuum. Allgemein gilt die Ewald-Summation, trotz einiger Nachteile, wie z. B. der Überbetonung einer kristallähnlichen Struktur und der im Vergleich zum *Reaction-Field* aufwendigeren Implementierung in Verbindung mit höherem Rechenaufwand, als das Verfahren der Wahl zur Berücksichtigung der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen. Vorteilhaft ist besonders die hohe Energiestabilität, da durch die Dämpfung der Coulomb-Wechselwirkungen im Realraum keine Unstetigkeiten in der Energie auftreten, wenn ein Teilchen den Bereich innerhalb des Cutoffs r_c verläßt. Die gilt jedoch nur, wenn $\epsilon_{\text{RF}} = \infty$ ist, also der *Reaction-Field*-Term verschwindet.

Ein neueres Verfahren zur effizienten Berechnung der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen ist der *Fast Multipole*-Algorithmus von Greengard und Rokhlin [37–39], bei dem die Wechselwirkungen zu hierarchisch organisierten Gruppen von weit entfernten Teilchen durch Wechselwirkungen mit einer Reihe von Multipolen ausgedrückt werden. Diese

Multipolentwicklungen können auch verwendet werden, um die Wechselwirkungen zu einer großen, aber endlichen Zahl von periodischen Bildern der Simulationszelle effizient zu berechnen [40, 41]. Dadurch können mit geringem Mehraufwand (etwa doppelte Rechenzeit bei 3^{24} Bildern der Simulationszelle) Systeme simuliert werden, die groß genug sind, um der Ewald-Summation äquivalente Ergebnisse zu liefern [40]. Für eine hinreichend genaue Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkungen ist allerdings eine genaue Bestimmung der Multipolentwicklung notwendig. Obwohl es sich dabei um eine $\mathcal{O}(N)$ Operation handelt, ist der Aufwand so hoch, daß sich der Einsatz des *Fast Multipole*-Verfahrens nur bei großen Systemen (10^5 und mehr Ladungsträger), wie zum Beispiel großen solvatisierten Proteinen oder DNA-Ketten, lohnt.

2.4 Paarkorrelationsfunktionen

Die Struktur einer Flüssigkeit mit N Teilchen in einem Volumen V wird vollständig durch die Gesamtheit der n -Teilchenkorrelationsfunktionen $g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$, mit $n = 1, 2, \dots, N$, beschrieben. Die Koordinate \mathbf{r}_i beinhaltet dabei sowohl Position als auch Orientierung des Teilchens i . Der Wert der n -Teilchenkorrelationsfunktion ist die Wahrscheinlichkeit, n -Teilchen simultan an den Koordinaten $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$ unabhängig von den übrigen $N - n$ Koordinaten anzutreffen.

Die am häufigsten untersuchte Korrelationsfunktion ist die Paarkorrelationsfunktion $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, denn unter der Annahme, daß nur paarweise Wechselwirkungen zwischen den Molekülen existieren, kann damit die Thermodynamik des Systems beschrieben werden. Da $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ im allgemeinen von 12 unabhängigen Variablen (jeweils Position und Orientierung der beiden Teilchen) abhängt, läßt sich die Funktion nicht einfach graphisch darstellen. In einer homogenen, isotropen Flüssigkeit reduziert sich die Zahl der unabhängigen Variablen auf maximal 6, da nur noch der Abstand und die relative Orientierung der beiden Teilchen in die Korrelationsfunktion eingehen. Handelt es sich um eine atomare Flüssigkeit, so folgt aus der Kugelsymmetrie der Atome, daß der Abstand zwischen den

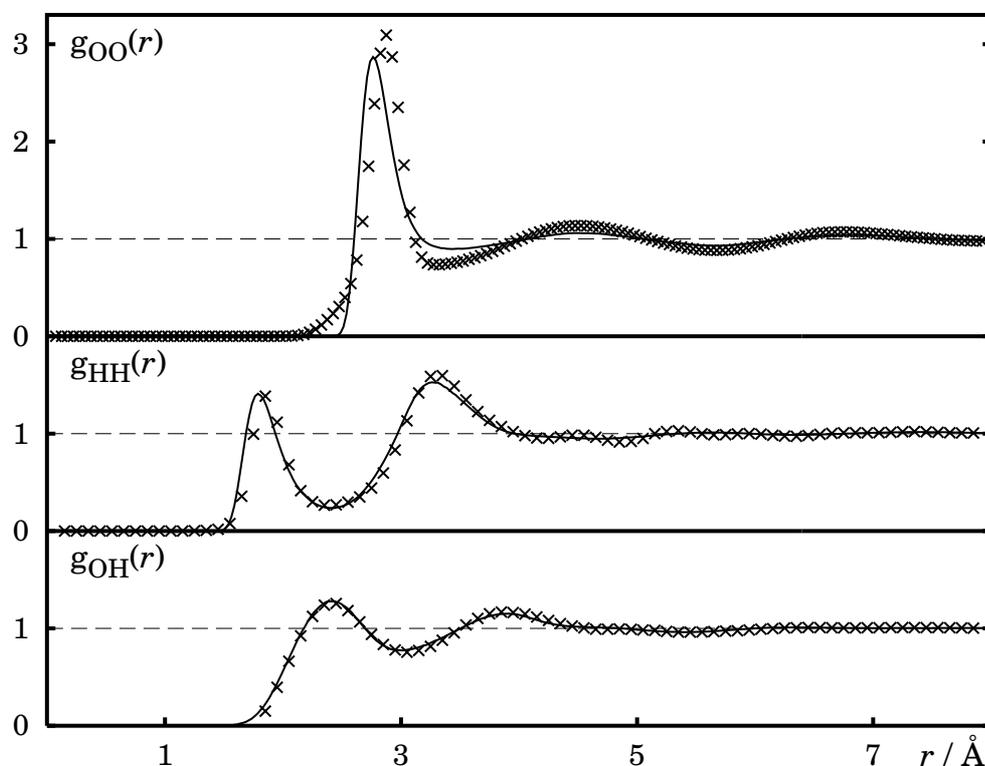


Abbildung 2.5: Die drei Paarkorrelationsfunktionen $g_{OO}(r)$, $g_{HH}(r)$ und $g_{OH}(r)$ von Wasser unter Normalbedingungen ($\rho = 1.0 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 298 \text{ K}$). Die experimentellen Daten (x) wurden durch elastische Neutronenstreuung mit Isotopensubstitution [42] bestimmt. Die Simulationsdaten (—) stammen aus einer Simulation unter Verwendung des SPC Potentials.

Atomen die einzige unabhängige Variable ist. Die resultierende Funktion kann in einem einfachen xy -Plot dargestellt werden (s. Abbildung 2.5). Solche Paarkorrelationsfunktionen, die nur vom Abstand abhängen, werden auch als Radialverteilungsfunktionen bezeichnet.

Bei molekularen Flüssigkeiten kann man ebenfalls die einfachen atomaren Radialverteilungen erhalten, wenn man die Flüssigkeit als atomare Mischung betrachtet und die Paarkorrelationen zwischen jeweils zwei Atomsorten α und β , $g_{\alpha\beta}(r)$, berechnet. Beim Wasser können demnach die Radialverteilungen $g_{OO}(r)$, $g_{HH}(r)$ und $g_{OH}(r)$ bestimmt wer-

den. Für eine tiefere Diskussion der Paarkorrelationsfunktionen und ihrer Eigenschaften wird auf die weiterführende Literatur verwiesen (z. B. [1, 2, 17, 43–45]). Im folgenden beziehen sich die Bezeichnungen Paarkorrelationsfunktion, g -Funktion oder Radialverteilung jeweils auf die atomaren Paarkorrelationsfunktionen $g_{\alpha\beta}(r)$, die auch in der Literatur am häufigsten verwendete Vereinfachung der allgemeinen Paarkorrelationsfunktionen.

Die atomaren Radialverteilungsfunktionen $g_{\alpha\beta}(r)$ spielen in der Untersuchung der Struktur von Flüssigkeiten eine zentrale Rolle. Sie sind durch Streuexperimente (z. B. mit elastischer Neutronenstreuung oder Röntgenbeugung) mehr oder weniger direkt meßbar. Darüberhinaus kann man aus ihnen die thermodynamischen Eigenschaften der Flüssigkeit berechnen. In Abbildung 2.5 sind die drei Paarkorrelationsfunktionen $g_{OO}(r)$, $g_{HH}(r)$ und $g_{OH}(r)$ von Wasser unter Normalbedingungen dargestellt. In der Abbildung werden die aus einer Simulation unter Verwendung des SPC-Potentials bestimmten Korrelationsfunktionen (durchgezogene Linien) mit experimentellen Werten (Kreuze) aus einem Neutronenstreuexperiment mit Isotopensubstitution verglichen.

Man sieht, daß Simulation und Experiment nur bis zu einem gewissen Grad übereinstimmen. Bei Verwendung eines anderen Modellpotentials wäre der Grad der Übereinstimmung ein anderer. Mit den bei Molekulardynamiksimulationen gebräuchlichen einfachen Modellen läßt sich keine vollständige Übereinstimmung mit dem Experiment herstellen. Allerdings wird auch über den tatsächlichen Verlauf der experimentellen Kurven kontrovers diskutiert [46–49]. Die Auswahl des in einer Simulation verwendeten Modellpotentials erfolgt daher meist nach eher praktischen Gesichtspunkten. Es werden die Potentiale verwendet, die besonders wenig Rechenaufwand benötigen oder einzelne Eigenschaften (z. B. Transportverhalten, Lösemiteleeigenschaften oder Wiedergabe der Wasserstoffbrückenstruktur) besonders gut wiedergeben.

Die Struktur der $g_{OO}(r)$ -Paarkorrelation ist geprägt von einem hohen Peak bei etwa 2.85 \AA und weiteren deutlich niedrigeren Peaks (ungefähr bei 4.5 \AA und 7 \AA), an denen sich die Abstände der ersten drei Koordinationsphären um ein Wassermolekül ablesen lassen. Die deutliche Abnah-

me der Peakhöhe und die Verbreiterung der Peaks in der zweiten und dritten Koordinationssphäre im Vergleich zur Ersten zeigen an, daß die dreidimensionale Struktur im flüssigen Wasser trotz der starken, langreichweitigen Coulombkräfte im wesentlichen eine Nahordnung ist (vgl. Kapitel 6).

Bei der $g_{\text{HH}}(r)$ -Funktion sind zwei Peaks bei etwa 2.5 Å und 4 Å zu erkennen, die jedoch nicht so stark ausgeprägt sind wie bei der Sauerstoff-Sauerstoff-Paarkorrelation. Dies läßt sich angesichts der Struktur der $g_{\text{OO}}(r)$ Funktion so interpretieren, daß sich bei Rotationsbewegungen um den Schwerpunkt im wesentlichen die leichten Wasserstoffatome bewegen, während die Sauerstoffatome relativ starr gegeneinander angeordnet sind. Die im Vergleich zum Verlauf der $g_{\text{HH}}(r)$ -Funktion stärker ausgeprägten Peaks in der $g_{\text{OH}}(r)$ -Korrelation sind ein Indiz für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken. Ebenso wie bei der $g_{\text{HH}}(r)$ -Funktion flacht der Verlauf der $g_{\text{OH}}(r)$ -Kurve nach den ersten beiden Peaks bei ungefähr 2 Å und 3.5 Å deutlich ab. Dies ist ein weiteres Zeichen dafür, daß nur die Orientierungen direkt benachbarter Wassermoleküle miteinander korreliert sind.

2.5 Autokorrelationsfunktionen

Mit Autokorrelationsfunktionen wird die Dynamik von Flüssigkeiten beschrieben. Die normierte Autokorrelationsfunktion $c_{\mathcal{A}\mathcal{A}}(t)$ einer Eigenschaft \mathcal{A} ist wie folgt definiert.

$$c_{\mathcal{A}\mathcal{A}}(t) = \frac{C_{\mathcal{A}\mathcal{A}}(t)}{C_{\mathcal{A}\mathcal{A}}(0)} \quad \text{mit} \quad C_{\mathcal{A}\mathcal{A}}(t) = \langle \mathcal{A}_i(t+t_0) \cdot \mathcal{A}_i(t_0) \rangle_{i,t_0} \quad (2.6)$$

Dabei ist $\mathcal{A}_i(t_0)$ der Wert der Eigenschaft \mathcal{A} des Teilchens i zum Zeitpunkt t_0 , $\mathcal{A}_i(t+t_0)$ der Wert der Eigenschaft des gleichen Teilchens i zu einem späteren Zeitpunkt $t_1 = t+t_0$. Der Index i, t_0 zeigt an, daß die Mittelwertbildung über alle Teilchen i im Ensemble und über alle möglichen Startzeitpunkte t_0 stattfindet. Dies ist möglich, da aufgrund der Ergodenhypothese Ensemble- und Zeitmittelwert für Systeme im Gleichgewicht äquivalent sind.

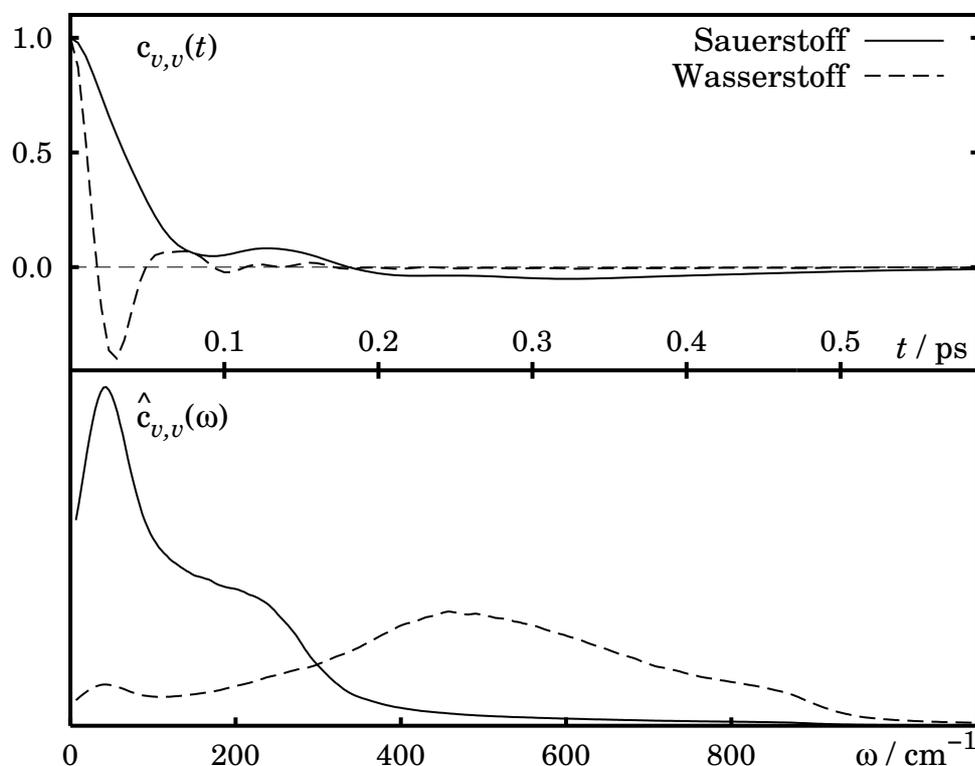


Abbildung 2.6: Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen $c_{vv}(t)$ (oben) und die daraus berechneten spektralen Dichten $\hat{c}_{vv}(\omega)$ (unten) für Wasserstoff (gestrichelt) und Sauerstoff (durchgezogen) aus einer Simulation von SPC Wassermolekülen bei $T = 300 \text{ K}$ und $\rho = 1.0 \text{ g cm}^{-3}$.

Die besondere Bedeutung der Autokorrelationsfunktionen liegt darin begründet, daß zusätzlich zum Einblick in die Dynamik der simulierten Spezies experimentell zugängliche Eigenschaften berechnet werden können. Das Integral $\int_0^\infty c_{AA}(t) dt$ ergibt eine Korrelationszeit τ_A , die häufig direkt mit makroskopisch meßbaren Transportgrößen verknüpft ist (z. B. Diffusionskoeffizient, Scherviskosität, dielektrische Relaxation).

Die Fouriertransformierte der Autokorrelationsfunktion, $\hat{c}_{AA}(\omega)$, stellt eine sog. spektrale Dichte dar, die oft eng mit experimentellen Spektren aus unterschiedlichen spektroskopischen Experimenten verknüpft ist. Als Beispiel sind in Abbildung 2.6 die Geschwindigkeitsautokor-

relationsfunktionen (links) und die daraus berechneten spektralen Dichten für die Wasserstoff- und Sauerstoffatome von Wasser bei $T = 300 \text{ K}$ und $\rho = 1.0 \text{ g cm}^{-3}$ dargestellt. Für eine ausführliche Diskussion der Autokorrelationsfunktionen sei auf weiterführende Literatur verwiesen (z. B. [1, 2, 11, 17, 45]).

2.6 Selbstdiffusionskoeffizienten

Der Selbstdiffusionskoeffizient (SDC) ist das wichtigste Beispiel für eine Transportgröße, die aus MD-Simulationen berechnet werden können. Er ist ein Maß für die Beweglichkeit der Teilchen in der Flüssigkeit. Die Berechnung von Selbstdiffusionskoeffizienten kann auf zwei komplementäre Weisen erfolgen. Zum einen durch die schon erwähnte Integration einer Autokorrelationsfunktion, in diesem Fall der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion ($C_{vv}(t)$ bzw. $c_{vv}(t)$). Es gilt:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} C_{vv}(t) dt = \langle v_i^2 \rangle_{i,t} \cdot \frac{1}{3} \int_0^{\infty} c_{vv}(t) dt \quad (2.7)$$

$C_{vv}(t)$ ist die nicht normierte, $c_{vv}(t)$ die normierte Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion (VACF), $\langle v_i^2 \rangle_{i,t}$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat gemittelt über alle Teilchen und über den Zeitraum der Simulation. Alternativ kann die Berechnung von D über die in Gleichung (2.8) dargestellte, sogenannte Einstein-Relation aus der mittleren quadratischen Verschiebung (MSD) erfolgen. Es ist:

$$6Dt = \langle |\mathbf{r}_i(t+t_0) - \mathbf{r}_i(t_0)|^2 \rangle_{i,t_0} \quad (2.8)$$

Dabei steht $\mathbf{r}_i(t_0)$ für die Koordinaten des Teilchens i zum Zeitpunkt t_0 und $\mathbf{r}_i(t+t_0)$ für die Koordinate des gleichen Teilchens zu einem späteren Zeitpunkt. Die Indizes i und t_0 sollen andeuten, daß sowohl über alle Teilchen i in der Simulationszelle als auch über alle möglichen Startzeitpunkte t_0 gemittelt wird.

Wurden bei der MD-Simulation periodische Randbedingungen angewendet, so müssen außerdem sämtliche Vorgänge, bei denen ein Teilchen i

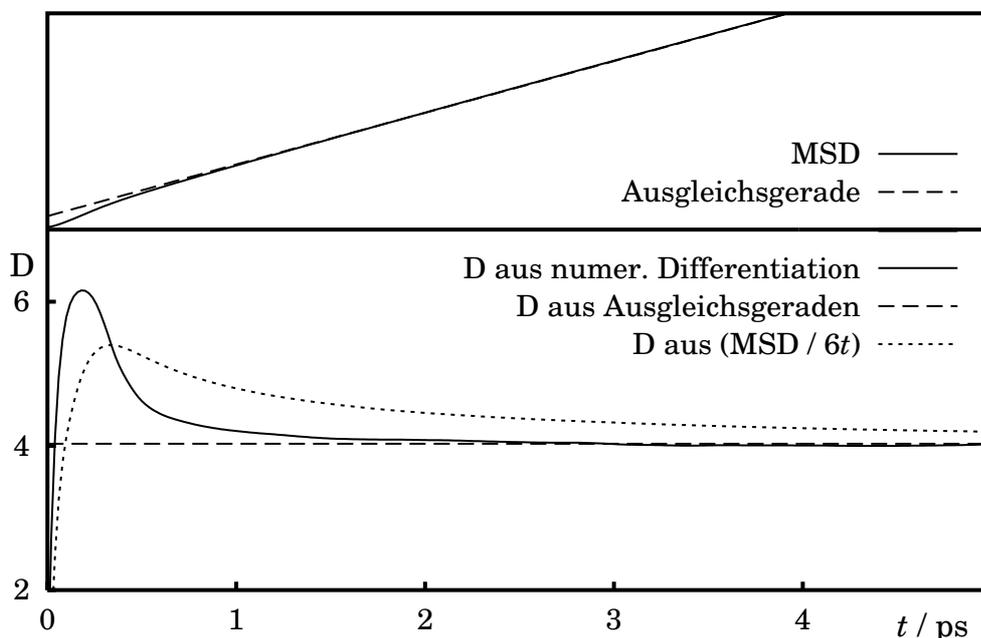


Abbildung 2.7: Beispiel für die Berechnung des Selbstdiffusionskoeffizienten (SDC) aus der mittleren quadratischen Verschiebung von Sauerstoffatomen (aus Simulation von 512 SPC Wasser bei $T = 300\text{ K}$ und $\rho = 1.0\text{ g cm}^{-3}$, vgl. Abschnitt 7.4). Die obere Grafik zeigt den Verlauf der mittleren quadratischen Verschiebung (durchgezogene Linie) und eine daran angepasste Ausgleichsgerade (gestrichelt). Die untere Grafik zeigt den Verlauf von $\frac{d}{dt} \langle |\mathbf{r}_i(t+t_0) - \mathbf{r}_i(t_0)|^2 \rangle_{i,t_0} / 6$ durch numerische Ableitung des MSD (durchgezogene Linie) und der Ausgleichsgeraden (gestrichelt) sowie den Verlauf von $\langle |\mathbf{r}_i(t+t_0) - \mathbf{r}_i(t_0)|^2 \rangle_{i,t_0} / 6t$ (gepunktet).

die Simulationszelle verläßt und durch sein Spiegelbild i' aus der Nachbarzelle ersetzt wird, rückgängig gemacht werden. Dies geschieht durch geeignete Addition oder Subtraktion der Kantenlänge der Simulationszelle zum x -, y - oder z -Wert der Koordinate $\mathbf{r}_i(t+t_0)$. Ein typisches Beispiel für den Verlauf der MSD-Funktion ist in Abbildung 2.7 gegeben.

In der Praxis zeigt sich, daß die direkte Bestimmung des SDC durch Division der Gleichung (2.8) mit $6t$ recht ungenau ist (siehe Abb. 2.7, gepunktete Linie). Statt dessen kann man Gleichung (2.8) nach der Zeit ab-

leiten [50] und auf $t \rightarrow \infty$ extrapolieren (siehe Abb. 2.7, durchgezogene Linie) oder D aus der Steigung einer an den letzten Abschnitt der mittleren quadratischen Verschiebung angepaßten Ausgleichsgraden (vgl. Abb. 2.7, gestrichelte Linie).

Obwohl die beiden beschriebenen Methoden zur Berechnung des SDC völlig äquivalent sind, erfolgt die Bestimmung von D in der Praxis fast ausschließlich aus der mittleren quadratischen Verschiebung. Das hat vor allem praktische Gründe, denn für die Integration der VACFs müssen zusätzlich die Geschwindigkeiten der Teilchen während der Simulation protokolliert werden. Für die Berechnung des MSD reichen die dagegen Koordinaten aus, die auch für die Berechnung der Paarkorrelationen benötigt werden. Da zudem, wie man an dem Verlauf der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen in Abbildung 2.6 sehen kann, die Protokollierung der Geschwindigkeiten für eine genaue Integration in relativ geringen Intervallen erfolgen muß, fällt insgesamt eine erheblich größere Datenmenge bei der Protokollierung der Trajektorien an. Die statistische Genauigkeit der bestimmten SDCs liegt in der Regel — je nach Zahl der Teilchen und Länge der Simulation — bei etwa ± 0.5 bis ± 0.05 $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

2.7 Dielektrische Eigenschaften

Die Berechnung dielektrischer Eigenschaften, allen voran die Bestimmung der statischen Dielektrizitätskonstante (DK), gelten allgemein als besonders empfindliche Gradmesser für die „Güte“ von Computersimulationen, denn hierbei spielen kollektive Wechselwirkungen eine große Rolle. Die Kollektiveigenschaften des Gesamtsystems, wie zum Beispiel das Gesamtdipolmoment der Simulationszelle \bar{M} , hängen sehr subtil von verschiedensten Parametern der Simulation ab, denn hierbei handelt es sich um eine Summe von Einzeltermen, die sich gegenseitig fast vollständig auslöschen. Die wesentlichen Methoden zur Bestimmung dielektrischer Eigenschaften gehen auf Kirkwood [51] zurück und wurden im Verlaufe

der Zeit immer wieder verbessert und von kontinuierlichen auf molekular aufgebaute Systeme übertragen [2, 52–54].

2.7.1 Statische Dielektrizitätskonstante

Die zentrale dielektrische Eigenschaft ist die relative Permittivität ϵ , meist als Dielektrizitätskonstante (DK) bezeichnet. Der Wert der Dielektrizitätskonstanten ist in der Regel frequenzabhängig, daher wird als Symbol meist $\epsilon(\omega)$ verwendet. Im folgenden wird jedoch nur der frequenzunabhängige Anteil, die sog. statische DK betrachtet. Als Symbol für die statische DK wird $\epsilon(0)$ verwendet (nicht zu verwechseln mit ϵ_0 , dem Symbol für die Permittivität des Vakuums). Die statische DK wird üblicherweise aus den Fluktuationen des totalen Dipolmomentes der Simulationszelle $\langle \vec{M}^2 \rangle_t - \langle \vec{M} \rangle_t^2$ berechnet [51–53]. Dabei wird der zweite Term meist vernachlässigt, denn $\langle \vec{M} \rangle_t$ sollte für genügend lange Simulationen aus Symmetriegründen verschwinden. Der Index t soll anzeigen, daß es sich hier um eine Mittelwertbildung über den gesamten Verlauf der Simulation handelt. In einem Einkomponentensystem, wie es Bulk-Wasser ist, bietet es sich an, die Gesamtdipolfluktuationen durch den systemgrößenunabhängigen Kirkwood-G-Faktor G_k auszudrücken. Dann gilt:

$$\langle \vec{M}^2 \rangle_t - \langle \vec{M} \rangle_t^2 \approx \langle \vec{M}^2 \rangle_t = \sum_i^N \langle \vec{\mu}_i \cdot \vec{M} \rangle_t = N\mu^2 G_k. \quad (2.9)$$

Dabei ist \vec{M} definiert als die Summe der individuellen molekularen Dipolmomentvektoren $\vec{\mu}_i$ aller N Moleküle innerhalb der Simulationszelle. Im Interesse der besseren Lesbarkeit wurden bei dieser und den folgenden Formeln die Faktoren $1/4\pi\epsilon_0$ weggelassen und damit implizit eine andere, nicht-SI Einheit für Ladungen verwendet. Eine weitere häufig verwendete Abkürzung ist die dimensionslose sogenannte dipolare Stärke y , die sich nach

$$y = \frac{4\pi\rho\mu^2}{9k_B T}, \quad \text{mit } \rho = \frac{N}{V} \quad (2.10)$$

berechnen läßt. Dabei ist μ das mittlere Dipolmoment eines einzelnen Moleküls, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur in Kelvin.

Die Teilchendichte ρ wird aus der Zahl der Moleküle N im System und dem Volumen V der Simulationszelle berechnet.

Je nach dielektrischen Randbedingungen hängt die statische DK des Systems unterschiedlich von G_k ab [55]. Aus der Kontinuumstheorie lassen sich folgende Formeln ableiten. Für eine isolierte Kugel im Vakuum gilt [52, 53]:

$$\frac{\varepsilon(0) - 1}{\varepsilon(0) + 2} = yG_k \quad (2.11)$$

Für eine Kugel, die in ein unendliches Medium mit der eigenen DK eingeschlossen, ist gilt dagegen [51–53]:

$$\frac{(2\varepsilon(0) + 1)(\varepsilon(0) - 1)}{9\varepsilon(0)} = yG_k \quad (2.12)$$

Obwohl die Formeln (2.11) und (2.12) für kontinuierliche Medien entwickelt wurden, konnten Neumann und Steinhauser zeigen [55–57], daß sich die dielektrischen Randbedingungen in Computersimulationen in äquivalenter Weise auf die Fluktuationen des Gesamtdipolmoments der Simulationszelle auswirken. Deshalb besteht, je nach gewähltem Verfahren zur Berücksichtigung der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen, eine unterschiedliche Relation zwischen der DK und dem Kirkwood-G-Faktor. Allgemein gilt [55]:

$$\frac{\varepsilon(0) - 1}{\varepsilon(0) + 2} \left[1 - \frac{\varepsilon(0) - 1}{\varepsilon(0) + 2} \cdot \frac{2(\varepsilon_{\text{RF}} - 1)}{2\varepsilon_{\text{RF}} + 1} \right]^{-1} = yG_k \quad (2.13)$$

Dabei steht ε_{RF} für die DK des die Simulationszelle umgebenden Mediums. Die vorstehend dargestellten Gleichungen (2.11) und (2.12) sind die Relationen, die man erhält, wenn man $\varepsilon_{\text{RF}} = 1$ bzw. $\varepsilon_{\text{RF}} = \varepsilon(0)$ wählt. Die aus der Kontinuumstheorie abgeleiteten Ausdrücke lassen sich also auch auf molekulare Simulationen anwenden. $\varepsilon_{\text{RF}} = \varepsilon(0)$ entspricht dabei der üblichen *Reaction-Field* Konfiguration, wogegen $\varepsilon_{\text{RF}} = 1$ der von de Leeuw und Mitarbeitern [36] vorgeschlagenen Ewald-Summation einer unendlich großen Kugel im Vakuum entspricht. Der dritte Spezialfall der Gleichung (2.13) sind die, bei der klassischen Ewald-Summation auftre-

tenden, leitenden dielektrischen Randbedingungen (vgl. Abschnitt 2.3), d. h. $\epsilon_{\text{RF}} = \infty$. Damit ist:

$$\frac{\epsilon(0) - 1}{3} = yG_{\text{k}} \quad (2.14)$$

An dieser Stelle ist zu bemerken, daß die Ausdrücke in den Gleichungen (2.11)–(2.14) — wie auch in [55] betont wird — unabhängig von der Systemgröße und dem verwendeten Cutoffradius für die explizite Berechnung der Coulomb-Wechselwirkungen sind. Damit sind die Ausdrücke — konsequenterweise — sowohl für *Reaction-Field*-Systeme, als auch für Simulationen mit Ewald-Summation anwendbar (für eine weitergehende Diskussion des Systemgrößeneinflusses siehe Abschnitt 7.5). Bei der Verwendung der Ewald-Summation muß schließlich noch sichergestellt werden, daß die Parameter für die Aufteilung der beiden Summen im Real- und Fourierraum (α, r_c, k_c , s. Abschnitt 2.3) so gewählt werden, daß beide Summen sehr genau konvergiert sind. Insbesondere bei den häufig verwendeten leitenden dielektrischen Randbedingungen können selbst kleine Abweichungen zu merklich anderen Ergebnissen bei der Bestimmung von $\epsilon(0)$ führen [57–59].

2.7.2 Größenabhängiger Kirkwood-G-Faktor

Die räumliche Verteilung der Dipolfluktuationen wird durch den größenabhängigen Kirkwood-G-Faktor, $G_{\text{k}}(R)$ beschrieben. Der abstandsabhängige Kirkwood-G-Faktor gibt die Winkelkorrelationen zwischen einem Referenzdipol $\vec{\mu}_i$ mit allen Nachbarn $\vec{\mu}_j$ innerhalb des Radius R an. $G_{\text{k}}(R)$ ist definiert als:

$$G_{\text{k}}(R) = \left\langle \vec{\mu}_i^0 \sum_{j, r_{ij} \leq R} \vec{\mu}_j^0 \right\rangle_{i,t} \quad \text{mit} \quad \vec{\mu}_k^0 = \frac{\vec{\mu}_k}{|\vec{\mu}_k|} \quad (2.15)$$

Die Indizes i und t sollen anzeigen, daß sowohl über alle Moleküle i in der Simulationszelle als auch über den Zeitraum der Simulation t gemittelt wird. $r_{i,j}$ ist der Abstand zwischen den Dipolen $\vec{\mu}_i$ und $\vec{\mu}_j$. Intuitiv wird man erwarten, daß sich ab einem gewissen Abstand R_0 die Korrelationen gegenseitig auslöschen und $G_{\text{k}}(R)$ einen Plateauwert erreicht. Im

Grenzwert $R \rightarrow \infty$ wird der Kirkwood-G-Faktor G_k erhalten, sofern keine periodischen Bilder der Simulationszelle in die Rechnung mit einbezogen werden. $G_k(R)$ bietet einen Einblick in die räumliche Entwicklung des Einflusses der Umgebung, einschließlich der dielektrischen Randbedingungen, auf die einzelnen Dipole.

2.7.3 Dipol-Dipol-Autokorrelationsfunktionen

Die Zeitabhängigkeit der dipolaren Wechselwirkungen wird durch die Autokorrelationsfunktion des Gesamtdipolmoments der Simulationszelle $\Phi(t)$ wiedergegeben. $\Phi(t)$ ist auf die übliche Weise definiert als (vgl. Abschnitt 2.5):

$$\Phi(t) = c_{\vec{M}\vec{M}}(t) = \frac{\langle \vec{M}(t_0) \cdot \vec{M}(t+t_0) \rangle_{t_0}}{\langle \vec{M}(t_0) \cdot \vec{M}(t_0) \rangle_{t_0}} \quad (2.16)$$

Integration von $\Phi(t)$ liefert die Debyesche Relaxationszeit τ_D , die die dielektrische Dynamik des Gesamtsystems beschreibt und damit das dynamische Äquivalent zur statischen Dielektrizitätskonstante $\epsilon(0)$ ist. Unter der Annahme, daß sich Wasser als Debyesches Dielektrikum verhält, sollte der Verlauf von $\Phi(t)$ mit einem einfachen exponentiellen Abfall, $\Phi(t) = Ae^{-t/\tau_D}$, hinreichend beschrieben werden können.

Als letzte Größe, die zu den dielektrischen Eigenschaften gerechnet werden kann, wird die Autokorrelationsfunktion der individuellen Dipole $c_{\vec{\mu}\vec{\mu}}(t)$ und die damit verknüpfte Dipolrelaxationszeit τ_μ betrachtet. $c_{\vec{\mu}\vec{\mu}}(t)$ berechnet sich nach:

$$c_{\vec{\mu}\vec{\mu}}(t) = \frac{\langle \vec{\mu}_i(t_0) \cdot \vec{\mu}_i(t+t_0) \rangle_{i,t_0}}{\langle \vec{\mu}_i(t_0) \cdot \vec{\mu}_i(t_0) \rangle_{i,t_0}} \quad (2.17)$$

Die Relaxationszeit τ_μ wird wiederum durch Integration der Autokorrelationsfunktion erhalten und wie bei $\Phi(t)$ wird auch hier ein exponentielles Abklingverhalten für $t \rightarrow \infty$ erwartet. Im Unterschied zu τ_D , $G_k(R)$ und $\epsilon(0)$ beschreibt τ_μ allerdings keine Kollektiveigenschaft und sollte demnach weniger empfindlich auf Änderungen der dielektrischen Randbedingungen reagieren.

2.8 Thermostatisierung

Nach einer anfänglichen Äquilibrierungsphase sollte bei MD-Simulationen im mikrokanonischen Ensemble (N , V sind konstant und es findet kein Energieaustausch mit der Umgebung statt) die Summe aus potentieller und kinetischer Energie im simulierten System konstant sein. Allerdings zeigt sich in der Praxis, daß durch die Akkumulation von Rundungsfehlern und die Verwendung von Näherungen (z. B. *Reaction-Field*, Cutofffradien) die Gesamtenergie langsam driftet. Da andererseits bei der Auswertung von Systemen im Gleichgewicht ausgegangen wird (Ergodenhypothese), muß dem Energiedrift entgegengewirkt werden. Das ist um so wichtiger, wenn die Simulationen über einen langen Zeitraum gehen.

Dazu werden im Verlauf der Simulation die Geschwindigkeiten bzw. die Kräfte so manipuliert, daß bei Mittelwertbildung über die gesamte Simulation die gewünschte Temperatur erreicht wird. Für die Äquilibrierungsphase reicht in der Regel ein einfaches Skalieren der Geschwindigkeiten aus. Während der Datenakkumulierung muß der Thermostatisierungsalgorithmus allerdings so ausgelegt sein, daß der Einfluß auf Struktur und Dynamik minimal ist. In den in dieser Arbeit vorgestellten Simulationen werden der Berendsen-Thermostat [60] und der Nosé-Hoover-Thermostat [61,62] eingesetzt, die beide dieses Kriterium in guter Näherung erfüllen.

3 Technische Aspekte von MD-Simulationen großer Systeme

“And this ‘rebooting’ business? Give it a good kicking, do you?” [asked the Archchancellor.]

“Oh, no, of course, we ... that is ... well, yes, in fact,” said Ponder. “Adrian goes round the back and ... er ... prods it with his foot. But in a *technical* way,” he added.

Terry Pratchett — »HOGFATHER«

3.1 Anforderungen an die Rechnerarchitektur

Molekulardynamiksimulationen von Systemen mit mehr als tausend Wassermolekülen sind sehr rechenzeitintensiv. Darüberhinaus stellen sie auch besondere Anforderungen an die Architektur der verwendeten Rechner. Im Verlauf der für diese Arbeit durchgeführten Simulationen wurden die verschiedenen zur Verfügung stehenden Rechnertypen auf ihre Eignung für MD-Simulationen von unterschiedlich großen wässrigen Systemen untersucht.

Die wesentlichen Anforderungen einer Wasser-MD-Simulation sind:

- Für die Berechnung der Kräfte zwischen den Teilchen wird ein leistungsfähiges Fließkommarechenwerk benötigt. Von großer Bedeutung ist dabei die Implementierung der Quadratwurzelfunktion, denn die Bestimmung des Abstands zwischen zwei Punkten ist eine der am häufigsten durchgeführten Berechnungen.

- Bei der Berechnung der Kräfte werden für alle Teilchen innerhalb des Cutoffradius die Abstände untereinander benötigt. Das bedeutet, daß die Elemente der Koordinatenarrays wiederholt in derselben „Richtung“ gelesen werden. Dieser Vorgang wird durch Größe und Organisation des CPU-Caches und durch Latenzzeit und Bandbreite des Speicherzugriffs stark beeinflusst. Dieser Einfluß ist in der Regel um so stärker, je größer das simulierte System ist.
- Bei der Simulation auf einem Parallelrechner müssen sämtliche Koordinaten der Teilchen zwischen den einzelnen Knoten synchronisiert werden. Die Synchronisation findet in der Regel am Anfang oder am Ende eines Zeitschrittes statt. Sowohl Latenzzeiten als auch der maximale Durchsatz der verwendeten Kommunikationsart haben Einfluß auf den Zeitverbrauch.

Zusätzlich können sich noch Art und Einstellungen des verwendeten Compilers, sowie die Nutzung von für numerische Anwendungen optimierten Bibliotheken auswirken. Darüberhinaus hängt der Grad der Auswirkungen der o. g. Anforderungen noch vom verwendeten Simulationsprogramm und dem untersuchten Problem ab.

3.2 Einzelheiten der Benchmarkrechnungen

Um einen systematischen Vergleich zwischen verschiedenen Rechnerarchitekturen zu erhalten, wurden Reihen von Simulationen mit jeweils identischen Startkonfigurationen und Simulationsparametern auf einer Vielzahl von Architekturen mit jeweils dem gleichen Simulationsprogramm durchgeführt. Es wurden jeweils drei Simulationen eines kleinen Systems (64 Wasser mit dem TIP4P-Modell, 64 Wasser mit dem SPC/E-Modell, 64 Wasser mit dem SPC/E-Modell zuzüglich 2 Na⁺- und 2 Cl⁻-Ionen), drei Simulationen eines mittelgroßen Systems (512 Wasser mit dem TIP4P-Modell, 512 Wasser mit dem SPC/E-Modell, 500 Wasser mit dem SPC/E-Modell zuzüglich 20 Na⁺- und 20 Cl⁻-Ionen) und zwei Simulationen eines großen Systems (2744 Wasser mit dem TIP4P-Modell,

2744 Wasser mit dem SPC/E-Modell) durchgeführt. Von den einzelnen Benchmarksimulationen wurde jeweils die benötigte Zeit pro Zeitschritt bestimmt.

Um die unterschiedlichen Architekturen besser untereinander vergleichen zu können, wurde ein “Skalierbarkeitskoeffizient“ f_{skal} bestimmt, der wie folgt definiert ist:

$$f_{skal} = \left\langle \frac{\tau_{ts}}{n^2} \right\rangle / \frac{\tau_{ts}}{n^2} \quad (3.1)$$

Dabei ist n die Zahl der wechselwirkenden Punkte und τ_{ts} die Zeit, die für die Berechnung eines Zeitschrittes benötigt wird. Die Mittelwertbildung im Zähler erfolgt über alle Simulationen einer Serie von Simulationen, die auf der gleichen Architektur und mit den gleichen Optionen durchgeführt wurden. Diese Definition nimmt an, daß der numerische Aufwand näherungsweise quadratisch mit der Zahl der wechselwirkenden Koordinaten wächst. Ist der Wert von f_{skal} größer als 1, so ist der Rechner bei dieser Systemgröße schneller, als es bei einer N^2 Abhängigkeit zu erwarten wäre. Bei $f_{skal} < 1$ verhält es sich entsprechend umgekehrt. Für das für diese Untersuchung verwendete Simulationsprogramm `molddy` [63,64] trifft die N^2 -Abhängigkeit bei den Simulationen mit 512 und mit 2744 Wassermolekülen recht gut zu.

3.3 Ergebnisse für serielle Architekturen

Im folgenden werden nun einige ausgewählte Ergebnisse der Benchmarkrechnungen (vgl. Tabellen 3.1 und 3.2) diskutiert. Betrachtet werden zuerst die Ergebnisse für serielle Rechnungen. Die maximale Leistung der Fließkommarechenwerke kann an den Simulationen mit nur 64 Wassermolekülen abgelesen werden. Bei diesen Simulationen ist der sogenannte *Active Working Set* meist so klein, daß der CPU-interne Pufferspeicher sehr effizient alle Zugriffe auf das Memory zwischenspeichern kann. Vergleicht man die Dauer eines Simulationsschrittes zwischen einer MIPS 5000 CPU ohne Level-2 Cache (Benchmark L) und einer Intel Pentium CPU mit Level-2 Cache (Benchmark J), so ist die MIPS CPU zwar bei den Simulationen mit 64 Wassermolekülen etwa 20 Prozent

	Beschreibung des Rechnertyps	Dauer eines Simulationsschrittes τ_{step} für			Skalierbarkeitskoeffizient f_{skal} bei		
		64 Wasser	512 Wasser	2744 Wasser	64 Wasser	512 Wasser	2744 Wasser
A	240MHz HPPA 9000/782 CPU, Compiler im nativen Modus	0.020	0.492	28.687	0.508	1.294	0.815
B	240MHz HPPA 9000/782 CPU, Compiler im Kompatibilitätsmodus	0.031	0.914	38.913	0.500	1.085	0.927
C	180MHz MIPS R10000 IP27 CPU, Fast Math Library	0.026	1.149	41.450	0.686	0.998	1.002
D	180MHz MIPS R10000 IP27 CPU, Normal Math Library	0.027	1.336	63.118	0.889	1.127	0.899
E	350MHz Intel Pentium-II CPU, 100MHz Systembus, 7ns SDRAM	0.039	1.550	61.217	0.651	1.037	0.965
F	266MHz Intel Pentium-II CPU, 66MHz Systembus, 60ns EDO-DRAM	0.051	2.082	147.270	0.944	1.456	0.762
G	337MHz AMD K6-III CPU, 75MHz Systembus, 10ns SDRAM	0.058	2.416	116.005	0.763	1.164	0.876
H	337MHz AMD K6-II CPU, 75MHz Systembus, 10ns SDRAM	0.071	3.915	133.250	0.843	0.970	1.032
I	350MHz AMD K6-II CPU, 66MHz Systembus, 10ns SDRAM	0.079	4.750	174.177	0.963	1.009	0.991
J	Dual 166MHz Intel Pentium CPU, nur 1 Rechnung.	0.181	8.788	276.897	0.716	0.940	1.069
K	Dual 166MHz Intel Pentium CPU, 2 Rechnungen gleichzeitig	0.214	13.585	503.097	1.013	1.018	0.982
L	180MHz MIPS R5000 CPU, Unified Memory, kein L2-Cache	0.149	12.245	389.215	1.235	0.942	1.066

Tabelle 3.1: Ergebnisse der Benchmarkrechnungen zur Untersuchung der Eignung für MD-Simulationen. Teil 1: serielle Architekturen.

schneller als die Intel CPU, ein Zeitschritt bei den größeren Systemen dauert dagegen etwa 40 Prozent länger. Daraus kann geschlossen werden, daß für Simulationen von kleinen Systemen die „nackte“ CPU-Leistung der dominierende Faktor ist.

An den Benchmarkrechnungen mit 512 Wassermolekülen kann vor allem der Einfluß des CPU-Caches abgelesen werden. Im Gegensatz zu den Simulationen mit 2744 Wassermolekülen sind die Felder mit den Koordinaten der Teilchen noch klein genug, um Zugriffe auf den Hauptspeicher wirkungsvoll abpuffern zu können. Müssen sich jedoch mehrere CPUs einen Level-2 Cache teilen (Benchmarks J und K), so leidet die Performance darunter drastisch. Idealerweise sollten die Zeiten pro Zeitschritt gleich bleiben, wenn zwei statt einer Rechnung auf dem Rechner laufen. Bei den Simulationen mit 64 Wassermolekülen ist der Nachteil bei zwei gleichzeitigen Rechnung noch unter 20 Prozent, was wohl auf die Wirkung des CPU-internen Level-1 Caches zurückzuführen ist. Werden Simulationen mit einer größeren Anzahl von Wassermolekülen durchgeführt, so gehen 40–55 Prozent der theoretisch möglichen Rechenleistung verloren.

Auch die Taktfrequenz, mit der der Cache betrieben wird, kann sich auswirken, wie man am Beispiel der Benchmarks G und H sehen kann. Die AMD K6-II und die AMD K6-III CPUs besitzen identische Rechenwerke, die K6-III CPU hat jedoch einen zusätzlichen, 256kB großen internen Cache, der mit der Taktfrequenz des Prozessors (337MHz) und nicht mit dem Systemtakt (75MHz) betrieben wird, wie der externe Cache. Bei den Simulationen mit 64 oder mit 2744 Molekülen ist der Effekt des zusätzlichen Caches mit 15 bis 18 Prozent Geschwindigkeitszuwachs klein. Bei 512 Molekülen wird die Simulationen durch den schnelleren Cache um über 60 Prozent schneller. Analog sind die längeren Simulationszeiten zu deuten, die man bei Erhöhung der Taktfrequenz der K6-II CPU (auf 350MHz) und gleichzeitiger Drosselung des Systemtaktes (auf 66MHz) erhält (Benchmark I).

An den Benchmarkrechnungen mit 2744 Wassermolekülen kann schließlich noch die Leistungsfähigkeit des Memory- bzw. Systembusses abgelesen werden. Die Zugriffe auf die Felder mit den Koordinaten können durch den CPU Cache nur noch zu einem kleinen Teil abgepuffert

werden und eine niedrige Bandbreite beim Speicherzugriff wirkt sich nachteilig auf den Rechenzeitverbrauch aus. Dieses kann beispielsweise bei den Benchmarks E und F beobachtet werden. Verhält sich die Zeitschrittdauer bei den Simulationen mit 512 Molekülen noch wie 1.3:1 und damit in etwa wie das Taktfrequenzverhältnis von 350MHz zu 266MHz, so bricht die 266MHz CPU (Benchmark F) bei 2744 Molekülen völlig ein und das Verhältnis der Zeitschritte verschiebt sich zu 2.4:1. Offenbar ist die EDO-RAM-Architektur nicht in der Lage, Daten schnell genug an die CPU weiterzuleiten. Bei der etwa 3.5 mal langsameren 166MHz Pentium CPU (Benchmark J), die die gleiche Speicherarchitektur aufweist, reicht die zur Verfügung stehende Bandbreite offenbar noch aus. Wird jedoch in der Dual-CPU-Konfiguration eine zweite Rechnung gleichzeitig gestartet (Benchmark K), so ist dies nicht mehr der Fall.

Darüberhinaus kann die Rechengeschwindigkeit merklich heraufgesetzt werden, wenn der verwendete Compiler spezielle Instruktionen einer CPU-Architektur nutzen kann. Ein extremes Beispiel dafür wurde bei der HPPA 9000/732 CPU gefunden. Wird die CPU im nativen Modus betrieben, so ist sie (Benchmark A) um bis zu 80 Prozent schneller als im zu älteren HPPA-Prozessoren kompatiblen Modus (Benchmark B). In ähnlicher Weise kann sich die Verwendung einer optimierten Mathematikbibliothek auswirken (Benchmarks C und D), die auf Kosten von Genauigkeit und unter Verletzung von Programmierstandards (z. B. Verzicht auf Test der Gültigkeit von Funktionsargumenten) eine höhere Rechenleistung bietet.

3.4 Ergebnisse für parallele Architekturen

Neben der Anschaffung eines Rechners mit einer schnelleren CPU kann die Dauer von Simulationen auch durch den Einsatz eines Parallelrechners verkürzt werden. Da insbesondere High-End-CPU's meist sehr teuer im Vergleich zu ihrer relativen Rechenleistung sind, besteht die Möglichkeit, durch einen Parallelrechner mit entsprechend vielen langsameren CPU-Knoten die gleiche Rechenleistung zu einem Bruchteil der

	Beschreibung des Rechnertyps	Dauer eines Simulationsschrittes τ_{step} für			Skalierbarkeitskoeffizient f_{skal} bei		
		64 Wasser	512 Wasser	2744 Wasser	64 Wasser	512 Wasser	2744 Wasser
M	8 CPUs über 100MBit Ethernet, 4 Dual 350MHz Intel Pentium-II, 512kB-L2 Cache, 7ns-SDRAM	0.038	0.363	14.008	0.155	1.027	0.974
N	4 CPUs über 100MBit Ethernet, 4 Single 350MHz Intel Pentium-II, 512kB-L2 Cache, 7ns-SDRAM	0.018	0.660	21.135	0.558	0.940	1.069
O	4 CPUs über 100MBit Ethernet, 2 Dual 350MHz Intel Pentium-II, 512kB-L2 Cache, 7ns-SDRAM	0.036	0.567	26.602	0.281	1.141	0.890
P	2 CPUs über SGI ccNUMA, 2-fach 180MHz MIPS R10000, 1MB-L2 Cache	0.018	0.865	30.853	0.743	0.994	1.006
Q	5 CPUs über Shared Memory, 6-fach 250MHz Sun UltraSPARC, 1MB-L2 Cache	0.016	0.435	20.270	0.475	1.138	0.892
R	2 CPUs über Shared Memory, 6-fach 250MHz Sun UltraSPARC, 1MB-L2 Cache	0.026	0.934	44.845	0.652	1.156	0.881
S	1 CPU, 6-fach 250MHz Sun UltraSPARC, 1MB-L2 Cache	0.044	1.634	62.080	0.598	1.1025	0.976
T	2 CPUs über Shared Memory, 1 Dual 266MHz Intel Pentium-II, 512kB-L2 Cache, BEDO-RAM	0.037	1.385	184.370	1.352	2.309	0.638

Tabelle 3.2: Ergebnisse der Benchmarkrechnungen zur Untersuchung der Eignung für MD-Simulationen. Teil 2 Parallelrechner.

Kosten zu erhalten. Durch die Leistungsexplosion auf dem Heimcomputermarkt sind inzwischen (Stand Frühjahr 2000) leistungsfähige Rechner auf der Basis von billigen Standardkomponenten erhältlich. Zum Beispiel beträgt der Unterschied in der Rechenleistung zwischen der schnellsten CPU im Rechenzentrum der Universität Ulm (Benchmark A, Stand Herbst 1999) und einem unterdurchschnittlichen PC auf Basis einer Pentium-II CPU nur einen Faktor von zwei bis drei, der Unterschied in den Anschaffungskosten beträgt dagegen zwischen einer und zwei Größenordnungen.

Parallelrechnerarchitekturen kann man grob in drei Gruppen einteilen: Symmetrische Mehrprozessorrechner mit Shared Memory, Workstation-Cluster und Rechner mit spezieller Kommunikationshardware. Beim Einsatz eines Parallelrechners ist allerdings zu beachten, daß die Rechenleistung des gesamten Parallelrechners durch den Zeitverbrauch für die Kommunikation zwischen den CPU-Knoten nicht linear mit der Zahl der verwendeten CPUs wächst. Das gilt verstärkt für MD-Simulationen, wegen der am Anfang des Kapitels erwähnten, nötigen Synchronisation der Koordinaten in jedem Zeitschritt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde auf vom Hersteller optimierte Parallelbibliotheken verzichtet und ausschließlich eine portable *Message Passing Interface*(MPI)-Bibliothek verwendet [65].

Es wurden die gleichen Simulationsrechnungen mit den gleichen Einstellungen wie bei den Benchmarks für serielle Rechner durchgeführt, so daß ein direkter Vergleich sämtlicher Benchmarkrechnungen möglich ist. Die den Ergebnissen zugrunde liegenden Zeiten beziehen sich auf die totale Dauer der Rechnungen (sog. *Wall Clock*). Diese kann sich unter Umständen merklich von der tatsächlich verbrauchten, reinen Rechenzeit unterscheiden, denn während der Kommunikation zwischen den einzelnen Knoten sind die CPUs in der Regel nicht voll ausgelastet, und auch in der Synchronisationsphase am Ende eines Zeitschrittes muß abgewartet werden, bis alle Knoten die nötigen Daten ausgetauscht haben.

Tabelle 3.2 zeigt die Ergebnisse einiger ausgewählter Benchmarkrechnungen auf Parallelrechnern. Man sieht, daß der Simulation kleiner Systeme die Verwendung eines Parallelrechners keine wesentlichen Vortei-

le bringt. Beträgt die Dauer eines Zeitschrittes bei der Simulation von 64 Wassermolekülen auf einem Einprozessor Intel Pentium-II Rechner mit 350MHz CPU (Tabelle 3.1, Benchmark E) 0.039 Sekunden, so sinkt diese bei einer 4-CPU-Konfiguration auf Werte zwischen 0.036 (Benchmark O) und 0.018 Sekunden (Benchmark N). Bei einer 8-CPU-Konfiguration steigt der Wert wieder auf 0.038 Sekunden an. Die Zeitersparnis durch Aufteilung der Rechnung auf mehrere CPUs wiegt den zusätzlichen Zeitverbrauch für die Kommunikation zwischen den Knoten nicht auf.

Anders verhält es sich bei der Simulation größerer Systeme. Bei den 4-CPU-Konfigurationen wird die Simulation um einen Faktor 2.5–3 beschleunigt, bei der 8-CPU-Konfiguration um einen Faktor 4.3. Vergleicht man die beiden Varianten für die 4-CPU-Konfiguration (zwei Dual-CPU-Rechner bzw. vier Single-CPU-Rechner), so ist die 2x2-Konfiguration bei den Simulationen mit 512 Wassermolekülen wegen der schnelleren Kommunikation über Shared Memory bevorzugt und bei den Simulationen mit 2144 Molekülen wegen des im vorigen Abschnitt beschriebenen Bandbreitenproblems benachteiligt. Noch deutlicher werden die Auswirkungen des Memorybandbreitendefizits bei Rechnern mit EDO-DRAM sichtbar (Benchmark T) In der Dual-CPU-Konfiguration ist die Simulation mit 2744 Molekülen um 25 Prozent langsamer als auf dem Single-CPU-Rechner (Tabelle 3.1 Benchmark F).

Die Sun Ultra Enterprise Multiprozessor-Rechner besitzen analog den PCs mit Intel Prozessor eine uniforme Speicherarchitektur (UMA), haben aber eine größere Bandbreite, so daß auch in einer Simulation unter Verwendung von 5 Prozessoren noch eine Beschleunigung der Rechnung um einen Faktor 3.0–3.7 erreicht wird (Benchmarks Q und S). Der SGI Multiprozessor-Rechner (Benchmark P) hat dagegen eine nicht uniforme Speicherarchitektur (ccNUMA), d. h. der Rechner besteht aus einzelnen Modulen, mit jeweils einer CPU und einem ihr zugeordneten Speicherbereich. Da zusätzlich Cachekohärenz zwischen den CPU-Modulen gewährleistet wird, kann ein solcher Rechner völlig analog einem Shared Memory Rechner programmiert und verwendet werden. Der ccNUMA-Aufbau ist besonders bei den Simulationen der großen Systeme mit 2744 Molekülen von Vorteil, da sich hier wegen der geringen Wirkung des CPU Caches

der Zeitaufwand für die Gewährleistung der Cache Kohärenz nicht auswirkt, dabei aber jeder CPU die volle Bandbreite beim Zugriff auf „ihren“ Speicher zur Verfügung steht.

Zusammengefaßt hängt der Nutzen eines Parallelrechners für die MD-Simulation sehr von dem untersuchten Problem ab. Den größten Gewinn erhält man bei Simulationen großer Systeme, wobei gleichzeitig darauf geachtet werden muß, daß die für solche Simulationen benötigte Kommunikationsbandbreite zur Verfügung steht. Besonders geeignet scheinen dafür entweder ccNUMA-Rechner oder Cluster von Dualprozessor Rechnern sein. Bisher nicht erwähnt wurden der Einfluß der Programmiersprache, des verwendeten Compilers und des Aufbau des Simulationsprogrammes. Obwohl alle Programmpakete für MD-Simulationen auf den gleichen Prinzipien aufbauen, finden sich für viele Details der Implementierung alternative Lösungen, wodurch sich die Ansprüche an die Rechnerhardware ändern können. Durch Vergleich mit anderen Simulationsprogrammen konnten die für das Simulationsprogramm `molody` gefundenen Erkenntnisse in der Tendenz bestätigt werden. Die relativen Unterschiede zwischen den verschiedenen großen Systemen und den unterschiedlichen Architekturen waren jedoch in der Regel kleiner.

3.5 Aufbau des Linux-Clusters in der Theoretischen Chemie

Basierend auf den im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Erkenntnissen wurde für den Arbeitskreis Computerchemie in der Abteilung Theoretische Chemie ein experimenteller Rechnercluster mit schneller Vernetzung eingerichtet. Der Cluster sollte aus vier Dual-CPU-Rechnern auf Intel Pentium-II Basis bestehen, die sich vor allem durch ihre — relativ zur Rechenleistung — niedrigen Anschaffungskosten auszeichneten. Zusätzlich konnten bei den vorherzusehenden Erweiterungen des Festplattenspeichers durch Verwendung von deutlich günstigeren IDE-Festplatten anstelle von SCSI-Festplatten weitere Kosten gespart wer-

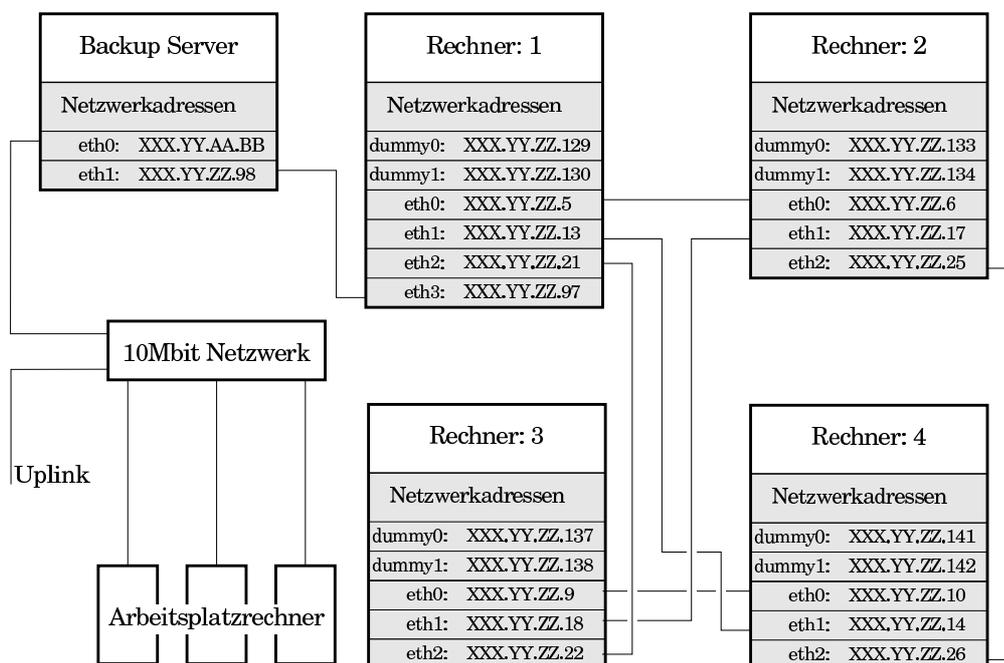


Abbildung 3.1: IP-Routing in der Ausbaustufe 1

den. Der Geschwindigkeitsvorteil hochwertiger Festplatten, die nur mit SCSI-Anschluß lieferbar sind, wird bei MD-Simulationen nicht benötigt.

Die Wahl des Betriebssystems fiel auf Linux, einer UNIX Reimplementierung, denn die bereits in der Abteilung existierende Software setzt vielfach eine unixähnliche Umgebung voraus. Beginnend mit dem Beowulf Projekt der NASA [66] existierten bereits etliche ähnliche Installationen, die als Vorlage für den Aufbau des Rechnerclusters dienten. Zudem ist Linux lizenzkostenfrei erhältlich und kann wegen der Verfügbarkeit des Quellcodes bei auftretenden Problemen gegebenenfalls eigenhändig angepaßt werden.

Zur Vernetzung der Rechner wurde 100MBit/s-Ethernet mit Twisted-Pair-Verkabelung eingesetzt. Wegen der ursprünglich sehr hohen Anschaffungskosten für einen leistungsfähigen 100MBit/s-fähigen Ethernetswitch wurde eine Vernetzung in Form eines Hypercubes 3. Ordnung vorgenommen. Auf diese Weise können alle Rechner kollisionsfrei mitein-

ander kommunizieren. Die Full-Duplex-Auslegung der Netzwerkkarten erlaubt darüberhinaus gleichzeitigen Datentransfer in beide Richtungen zwischen zwei Rechnern. Abbildung 3.1 zeigt den schematischen Aufbau des Clusters.

Für das IP-Routing wurde ein Klasse C Subnetz (Adressen XXX.YY.ZZ.* in der Skizze) in Unternetzwerke mit jeweils 2 nutzbaren Adressen pro Netzwerk unterteilt und jedes dieser Unternetzwerke einer Netzwerkverbindung zugeordnet. Da für die Verwaltung des IP-Routings zwei weitere Adressen pro Netzwerk benötigt werden, können auf diese Weise 64 Verbindungen (4 Adressen pro Netzwerk) verwaltet werden. Zur Unterstützung von Parallelsoftware, die eineindeutige IP-Adressen für die Verwaltung von Multinode-Rechnern benötigt, wurden auf jedem Rechner zwei zusätzliche Phantomadressen (`dummy0` bzw. `dummy1`) konfiguriert, so daß in der Endausbaustufe mit 8 CPUs jeder CPU eine andere IP-Nummer zugeordnet werden kann. Der Zugriff von Außen erfolgte über einen als Router konfigurierten Rechner, der außerdem noch für die Durchführung von Backups verwendet wurde und darüberhinaus ein großes RAID-Dateisystem zum Zwischenspeichern temporärer Daten für die Rechner des Clusters zur Verfügung stellte.

In der ersten Ausbaustufe wurden die vier Rechner mit jeweils nur einer CPU und den benötigten Netzwerkkarten beschafft. Aufgrund der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Probleme mit der Bandbreite auf dem Speicherbus, wurde darauf verzichtet die Dual-Option der Rechner wahrzunehmen. Statt dessen wurden im folgenden Jahr die Rechner mit schnellerer 350MHz CPU und einem SDRAM-Memorybus ausgetauscht. Ein weiteres Jahr später konnten dann die auf den neuen Rechnern vorhandene Dual-Option wahrgenommen werden, so daß in der maximalen Ausbaustufe 8 350MHz Pentium-II CPUs zur Verfügung standen. Mit der Unterstützung des Rechenzentrums wurde schließlich noch direkte Point-to-Point Vernetzung der Rechner zugunsten eines 100MBit/s Full-Duplex-Switches aufgegeben, der es ermöglichte, zusätzlichen Rechnern schnellen Zugriff auf die Rechner des Cluster zu bieten und gleichzeitig das aufwendige IP-Routing unnötig machte (vgl. Abb. 3.2).

Das Konzept des Rechnerclusters hat sich vor allem dank seiner Fle-

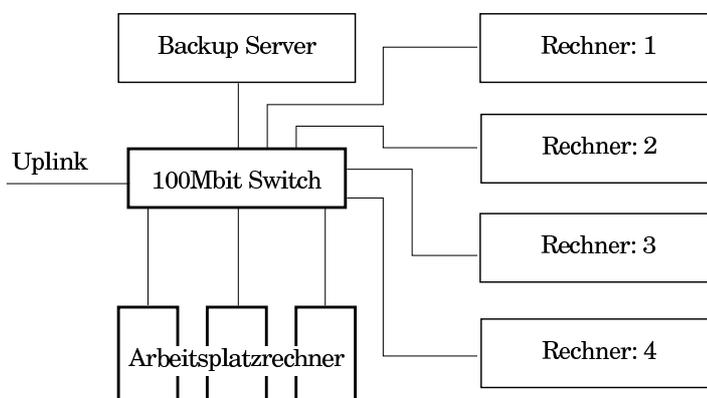


Abbildung 3.2: IP-Routing in der Ausbaustufe 2

xibilität in der tagtäglichen Nutzung bewährt. Mit Hilfe einer Queueing Software können alle Rechner als schnelle serielle Rechner zur Verfügung gestellt werden. Für den Einsatz im Parallelbetrieb werden dann nach Bedarf die benötigte Anzahl an Queue-Einträgen gesperrt, so daß paralleler und serieller Betrieb nahezu konfliktfrei gleichzeitig möglich sind. Die (langsameren) Rechner der ersten Generation des Clusters werden als Arbeitsplatzrechner und für Auswertungen weiterverwendet.

Alle Rechner besitzen einen großen Festplattenspeicher von 4–36 Gigabyte, der über das Netzwerkdateisystem-Protokoll NFS an alle Rechner der Abteilung exportiert wird. Auf diese Weise wird auf allen Rechnern eine identische Arbeitsumgebung geboten. Dank der schnellen Vernetzung über das 100MBit/s-Netzwerk ist der Zugriff auf die Simulationsdaten auch dann vergleichsweise schnell, wenn er über das Netz geschieht.

Mit dieser Auslegung ist der Linux-Clusters sowohl für Untersuchungen einer Vielzahl gleichartiger und nicht zu großer Systeme (vgl. Kapitel 4 und 5) geeignet, als auch für die Simulation großer Systeme bzw. extrem langer Simulationen mit einem parallelisiertem Simulationsprogramm (vgl. Kapitel 6 und 7). Rechnungen auf dem Linux-Cluster haben inzwischen zu einer Reihe von Veröffentlichungen geführt [67–75].

4 MD-Simulationen der Metall/Wasser-Grenzfläche mit dem Jellium-Modell

R. HOOD: Everyone who uses the phrase “as easy as taking candy from a baby” never really tried it.

Robert Asprin — »ANOTHER FINE MYTH«

In diesem Kapitel werden die Implementierung und Ergebnisse eines Verfahrens zur Modellierung der Metall/Wasser-Grenzfläche vorgestellt. Dabei wird die Metalloberfläche durch das sogenannte Jellium-Modell beschrieben und die wäßrige Phase durch ein klassisches Wechselwirkungsmodell. Beide Teile des Modells sind so miteinander gekoppelt, daß ein quasi-selbstkonsistentes Verfahren erhalten wird.

Im Folgenden wird zuerst die Motivation für den genannten Ansatz erläutert und anschließend einige Begriffe aus der Theorie der elektrochemischen Doppelschicht vorgestellt. Danach werden das Jellium-Modell und die Implementierung des kombinierten Jellium-MD-Verfahrens beschrieben und anschließend die durchgeführten Simulationen und die dabei erhaltenen Ergebnisse diskutiert. Im letzten Abschnitt werden die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse noch einmal zusammengefaßt.

4.1 Motivation

Für die MD-Simulation einer Metall/Wasser-Grenzfläche wird, zusätzlich zum geeigneten Wasserpotential, ein dazu kompatibles Potential für

die Metalloberfläche benötigt. Dazu wurden bisher vornehmlich zwei Strategien verfolgt (vgl. Abschnitt 2.2.4):

1. Verwendung eines idealisierenden Modells: die Oberflächenstruktur wird durch die Kombination eines einfachen Potentials für schwach wechselwirkende Teilchen (meist vom Morse- oder Lennard-Jones-Typ) senkrecht zur Oberfläche mit einem periodischen Potential parallel zur Oberfläche erhalten. Die metallischen Eigenschaften werden durch die Verwendung von Bildladungen modelliert. Einem solchen empirischen Modell fehlt allerdings die Elementspezifität. Diese Klasse von Modellen ist besonders geeignet für systematische Untersuchungen der Auswirkungen einzelner Oberflächenparameter (z. B. Korngitter, Adsorptionsenergie, Gitterstruktur der Oberfläche) oder für die Simulation von Systemen, bei denen die Wahl des Metalls von untergeordneter Bedeutung ist.
2. Verwendung eines spezifischen atomaren Modells: das Metall wird durch einen festen Kristall dargestellt. Die benötigten Wechselwirkungspotentiale zwischen den Metallatomen und den Wassermolekülen werden durch Anpassung an Reihen von quantenchemischen Rechnungen von kleinen Teilsystemen (üblicherweise einige Metallatome und ein Wassermolekül in verschiedenen Orientierungen) erhalten.

Es ist wünschenswert, über ein Modell zu verfügen, das ähnlich dem Bildladungsmodell auf Änderungen der lokalen Flüssigkeitsstruktur an der Grenzfläche reagiert, jedoch gleichzeitig elementspezifisch ist und nicht durch aufwendige Anpassung einer Vielzahl von Parametern zu erhalten ist. Eine mögliche Lösung für das Problem ist das in der Festkörperphysik sehr erfolgreich eingesetzte Jellium-Modell. Schmickler und Leiva haben in [76] versucht, Jellium-Rechnungen mit den Daten von MD-Simulationen zu kombinieren. Allerdings wurde dabei lediglich aus einer MD-Simulation ein mittleres Wasserpotential bestimmt, das in einer anschließenden Rechnung auf das Jellium wirkt.

Im Folgenden wird die Implementierung eines quasi-selbstkonsistenten Verfahrens zur Simulation der Metall/Wasser-Grenzfläche mit dem

Jellium-Modell vorgestellt. Bei diesem Verfahren werden die Wechselwirkungen zwischen der Metalloberfläche und der wäßrigen Phase in jedem Zeitschritt neu berechnet. Am Beispiel von MD-Simulationen eines auf einer Metalloberfläche adsorbierten Wasserfilms werden die Vor- und Nachteile des Verfahrens diskutiert.

4.2 Die elektrochemische Doppelschicht

Ein häufiges Studienobjekt der Elektrochemie ist die Grenzfläche zwischen einer Metallelektrode und einem flüssigen Elektrolyten. Die Begriffe zur Interpretation von Messungen der Eigenschaften der Grenzfläche orientieren sich dabei an den phänomenologischen Modellen, die in der Zeit vom Ende des 19. bis zum Anfang des 20. Jahrhunderts von Helmholtz, Gouy und Chapman sowie Stern entwickelt wurden [77, 78].

Das Modell der elektrochemischen Doppelschicht wurde von Helmholtz vorgeschlagen und erklärt die an der Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt entstehende Kapazität durch die Bildung zweier gleich stark, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen geladener Schichten im Abstand von einigen Ångström an der Grenzfläche (daher der Begriff Doppelschicht). Eine der Schichten bildet sich durch die Ladungen und Dipole im Elektrolyten an der Grenze zum Metall und die zweite Schicht durch die Polarisierung der Metalloberfläche durch die erste Schicht. Da im Metall eine Ladungsverteilung mit umgekehrten Vorzeichen induziert wird, schaukelt sich die gegenseitige Polarisierung bis zu einem Grenzwert auf. Zu einer Polarisationskatastrophe kann es nicht kommen, denn die beiden Schichten sind durch die Phasengrenze voneinander getrennt. Diese Situation entspricht der eines geladenen Kondensators, wodurch die experimentell meßbare Kapazität erklärt wird. Mit diesem Modell konnte allerdings nur die Situation bei hoher Elektrolytkonzentration beschrieben werden.

Das Gouy-Chapman-Modell erklärt die Kapazität der Grenzfläche durch die Existenz einer Wolke von Ionen, die in ein dielektrisches Kontinuum eingebettet sind und die Oberflächenladung der Elektrode kompen-

sieren. Mit dieser sogenannten „diffusen Schicht“ kann die Kapazität der Grenzfläche bei niedriger Elektrolytkonzentration erklärt werden. Bei höheren Elektrolytkonzentrationen setzt sich die Kapazität der Grenzfläche jedoch aus zwei Komponenten zusammen. Der erste Term (C_D) ist konzentrationsabhängig, der zweite Term (C_H) dagegen nicht. Beide Terme ergeben, wie bei einer Reihenschaltung von Kondensatoren, die Gesamtkapazität C der Grenzfläche nach

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D} \quad (4.1)$$

Diese Abhängigkeit wurde von Stern so interpretiert, daß der konzentrationsunabhängige Anteil C_H durch die direkt auf der Metalloberfläche adsorbierten Teilchen, der sog. „inneren Schicht“ oder Helmholtzschicht hervorgerufen wird. Deren Anzahl ist durch die Größe der Teilchen und die Größe der Oberfläche begrenzt. Der zweite, konzentrationsabhängige Term C_D wird in dieser Interpretation von der „diffusen Schicht“ aus dem Gouy-Chapman-Modell verursacht.

Mit diesem Modell der elektrochemischen Doppelschicht können die experimentellen Ergebnisse, vor allem für Quecksilber, qualitativ zufriedenstellend interpretiert werden. Jedoch wird dabei der elementspezifische Einfluß der Metalloberfläche auf die wäßrige Phase komplett vernachlässigt, denn das Metall wird, wie beim Bildladungsmodell für Metalloberflächen (s. Abschnitt 2.2.4), als ideal polarisierbares Dielektrikum betrachtet. Darüberhinaus ist bekannt, daß die Metallelektronen im Bereich der Oberfläche weniger fest gebunden sind und sich deshalb — je nach Metall — relativ weit von den Metallatomrümpfen entfernen können (sog. *Spill-Over*).

4.3 Das Jellium-Modell

Die elementspezifischen Eigenschaften von Metalloberfläche können durch das sogenannte Jellium-Modell, basierend auf der Theorie des inhomogenen Elektronengases von Hohenberg, Kohn und Sham [79,80], beschrieben werden. Im Jellium-Modell wird die dreidimensionale Struktur

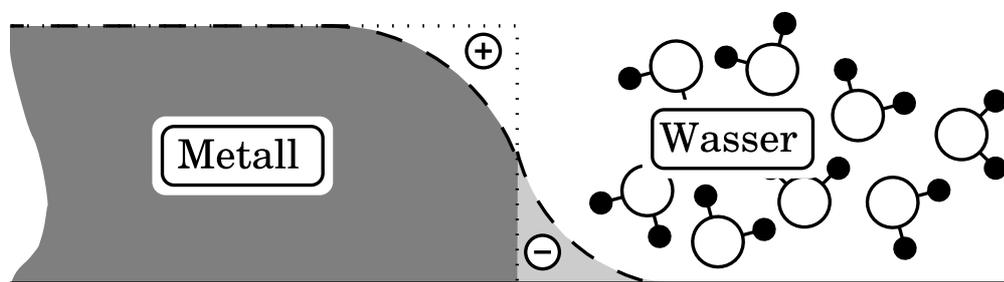


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Metall/Wasser-Grenzfläche im Jellium-Modell. Die gepunktete Linie gibt den Verlauf der Metallladungsdichte und die gestrichelte Linie den Verlauf der Elektronendichte an. Durch Herauslecken (*Spill-Over*) der Elektronendichte aus dem Metall entstehen Regionen mit positiver und negativer Nettoladung (angedeutet durch die Symbole + und -).

der Metalloberfläche durch Mittelung parallel zur Oberfläche auf ein ein-dimensionales Problem reduziert. Die Atomrümpfe des Metall werden als eine gleichmäßig verschmierte, positive Hintergrundladung $n_+(z)$ dargestellt. Daher stammt der Begriff Jellium, der vom englischen *Jelly* (Gelee) abgeleitet ist. An der Grenzfläche fällt die Hintergrundladung $n_+(z)$ stufenförmig auf Null ab, wobei die Position dieser Stufe auch als Jellium-Kante bezeichnet wird. Die frei beweglichen Valenzelektronen werden ebenfalls nur über ihre Dichteverteilung $n_-(z)$ betrachtet, die der Hintergrundladung überlagert ist.

Der genaue Verlauf der Elektronendichte wird entsprechend der Theorie des inhomogenen Elektronengases von Hohenberg, Kohn und Sham [79, 80] im Dichtefunktionalformalismus durch Minimierung der Energie bestimmt. Die Energie des Elektronengases ist danach ein Funktional der Elektronendichteverteilung $n_-(\mathbf{r})$, und die Elektronendichte verteilt sich so, daß diese Energie minimal wird. Zur Bestimmung der Elektronendichteverteilung und dem sich daraus ergebenden Potential der Metalloberfläche wird nach der Funktion gesucht, die diese Bedingung erfüllt. In Abbildung 4.1 ist der Verlauf der resultierenden Ladungsdichten schematisch dargestellt. Im Inneren des Metalls (links)

heben sich die Ladungsdichten gegenseitig auf. Lediglich die Oberfläche des Metalls wird durch das *Spill-Over* der Elektronen polarisiert. Diese Polarisierung wird durch äußere Einflüsse (hier angedeutet durch Wassermoleküle) verändert.

Gleichung (4.2) stellt das im folgenden verwendete Energiefunktional nach Smith [81] dar.

$$\begin{aligned}
 E[n] = & \underbrace{\frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{\text{potentielle Energie}} & (4.2) \\
 & - \underbrace{\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} - 0.056 \int \frac{n(\mathbf{r})^{4/3}}{0.079+n(\mathbf{r})^{1/3}} d\mathbf{r}}_{\text{Austausch- und Korrelationsenergie}} \\
 & + \underbrace{\frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r} + \frac{1}{72} \int \frac{(\nabla n(\mathbf{r}))^2}{n(\mathbf{r})} d\mathbf{r}}_{\text{kinetische Energie}}
 \end{aligned}$$

Dabei steht $V_{ext}(\mathbf{r})$ für das Wechselwirkungspotential der flüssigen Phase mit dem Jellium. Dafür wird das elektrostatische Potential $\chi(z)$ (s. Gleichung (4.5)) eingesetzt. Um das Potential des Jelliums berechnen zu können, muß als erstes die Verteilung der Elektronendichte $n_-(\mathbf{r})$ durch Minimierung von $E[n]$ ermittelt werden.

Zur Bestimmung der Elektronendichteverteilung wird ein Ansatz für $n_-(\mathbf{r})$ gemacht. Dafür wird eine Funktion benötigt, deren Verlauf dem erwarteten Ergebnis ähnlich ist und die einen oder mehrere veränderbare Parameter hat. Der wahrscheinlichste Verlauf der Elektronendichte ist dann bei dem Parametersatz gefunden, bei dem der Wert des Energiefunktional (4.2) minimal wird. Dazu wird im folgenden die in Gleichung (4.3) dargestellte, sehr einfache Funktion verwendet.

$$n_-(z) = \begin{cases} n_+ \left(1 - \frac{1}{2} e^{\alpha z}\right) & : z < 0 \\ \frac{1}{2} n_+ e^{-\alpha z} & : z > 0 \end{cases} \quad (4.3)$$

n_+ bezeichnet dabei den Wert der Kernladungsdichte im Inneren des Metalls. z ist die Koordinate senkrecht zur Metalloberfläche. An der Stelle $z = 0$ sinkt die Kernladungsdichte stufenartig auf 0 (die sog. Jellium-Kante). Der einfache Ansatz für die Elektronendichteverteilung hat den Vorteil, daß sich das Energiefunktional bis auf den Term, der die Wechselwirkung mit der wäßrigen Phase (d. h. mit $V_{ext}(\mathbf{r})$) beschreibt, analytisch lösen läßt. Dadurch wird die Rechnung zur Minimierung der Energie während der Simulation wesentlich vereinfacht. Da das Metall im Jellium-Modell als halbunendlicher Körper betrachtet wird, ist eine direkte Minimierung der Energie nicht möglich. Man minimiert statt dessen die Oberflächenenergie E_S , die durch

$$E_S = E[n_-(z)] - E[n_+ \cdot H(-z)] \quad (4.4)$$

beschrieben wird. $H(x)$ bezeichnet die Heaviside-Stufenfunktion, $n_+ \cdot H(-z)$ ist demnach der Verlauf der Kernladungsdichte.

4.4 Implementierung der selbstkonsistenten Jellium/Wasser-Grenzfläche

Zur Kopplung des Jelliums an die MD-Simulation ist es nun nötig, eine Formulierung für das von den Wassermolekülen verursachte externe Potential $V_{ext}(\mathbf{r})$ in Gleichung (4.2) zu finden. Hierzu wird aus der Ladungsdichteverteilung des Wasserfilms $\rho_q(z)$ das zugehörige elektrostatische Potential $\chi(z)$ durch Lösen der Poisson-Gleichung (4.5) berechnet.

$$V_{ext}(\mathbf{r}) \equiv \chi(z) = - \int_{-\infty}^z \rho_q(z') \cdot (z - z') dz' \quad (4.5)$$

Unter Verwendung von $\chi(z)$ wird anschließend die Elektronendichteverteilung durch Minimierung von $E[n]$ (s. Gleichung (4.2)) bestimmt. Mit dem daraus erhaltenen Wert für α ist das auf den Wasserfilm wirkende Potential des Jelliums festgelegt (s. Gleichung 4.6), so daß die daraus

resultierenden Kräfte bestimmt und die Bewegungsgleichungen für den nächsten Zeitschritt integriert werden können.

$$V_J(z) = \begin{cases} \frac{1}{\alpha^2} \cdot 2\pi n_+ e^{\alpha z} - \frac{1}{\alpha^2} \cdot 4\pi n_+ & : z < 0 \\ -\frac{1}{\alpha^2} \cdot 2\pi n_+ e^{-\alpha z} & : z > 0 \end{cases} \quad (4.6)$$

Mit einem zusätzlichen, abstoßenden Potential muß verhindert werden, daß die Wasserstoffatome der Wassermoleküle dem Jellium zu nahe kommen und dadurch eine Polarisationskatastrophe auslösen. Dies ist eine Folge der Modellierung der Ladungsverteilung im Wassermolekül durch Punktladungen. In der Realität stoßen sich die Elektronen des Wassers und des Jellium aufgrund des Pauli-Prinzips ab. Diese Abstoßung fehlt im Punktladungsmodell für Wasser. In den durchgeführten Simulationen wurde ein Morse-Potential verwendet, welches in ähnlicher Form auch für die Modellierung von Metalloberflächen mit dem Bildladungsmodell (s. Abschnitt 2.2.4) verwendet wurde.

Vor- und Nachteile des Modells

Das Jellium-Modell bietet gegenüber anderen Metallpotentialen einige Vorteile, aber auch etliche Nachteile. Besonders vorteilhaft ist die direkte Kopplung der Eigenschaften der Metalloberfläche an Änderungen in der Struktur der flüssigen Phase. Dies ist vor allem bei der Untersuchung elektrochemischer Vorgänge an Elektroden von Bedeutung. Der zusätzliche numerische Aufwand ist, besonders bei der hier verwendeten einfachen Versuchsfunktion, gering. Da gleichzeitig die Notwendigkeit der Berücksichtigung von Bildladungen wegfällt, kann bei der Simulation größerer Systeme sogar noch Zeit gewonnen werden. Die Eigenschaften des Metall werden einzig durch die effektive Kernladungsdichte n_+ wiedergegeben. n_+ ist eine Materialkonstante, die ein Maß dafür ist, wie leicht die Metalloberfläche polarisiert werden kann. Dadurch ist das resultierende Potential metallspezifisch und benötigt keine aufwendigen Anpassungen.

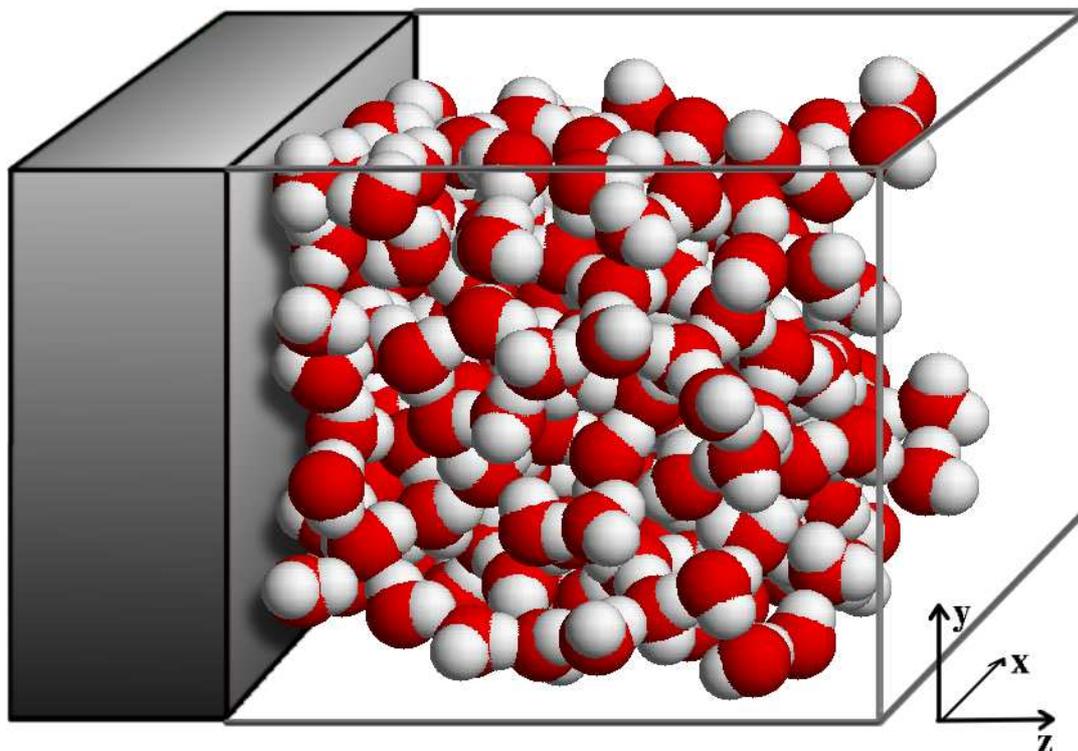


Abbildung 4.2: Aufbau der Simulationszelle für die Simulationen mit dem Jellium-Potential. Das eingeschriebene Koordinatensystem zeigt die Zuordnung der Koordinatenachsen.

Andererseits werden die Struktur der Metalloberfläche und die Struktur und Dynamik der Teilchen in der flüssigen Phase nur über die gesamte Oberfläche gemittelt berücksichtigt. Die Struktur der Metalloberfläche könnte dadurch berücksichtigt werden, daß statt einer homogenen Kernladungsdichte eine parallel zur Oberfläche strukturierte funktionale Form für $n_+(\mathbf{r})$ gewählt wird (vgl. z. B. [78]), allerdings sind dann alle Terme des Energiefunktionals nur noch numerisch und das mit großem Aufwand bestimmbar, was den Zeitaufwand für die Berechnung des Jellium-Potentials deutlich erhöhen würde. Eine zusätzliche Einschränkung ist dadurch gegeben, daß das Jellium-Modell nur für *sp*-Metalle und einige wenige *sd*-Metalle erfolgreich anwendbar ist. Darüberhinaus sind

mit der einfachen Versuchsfunktion aus (4.3) keine Oberflächenladungen darstellbar. Schließlich muß mit einem zusätzlichen, abstoßenden Potential verhindert werden, daß sich positiv geladene Teilchen dem Jellium unrealistisch weit nähern. Da die Parameter für dieses abstoßende Potential mehr oder weniger beliebig gewählt werden können, wird der ursprüngliche Vorteil, ein Potential zu haben, welches nur von einer Materialkonstante abhängt und keine empirischen Parameter enthält, wieder aufgehoben.

4.5 Simulierte Systeme

Mit dem oben beschriebenen Verfahren wurden eine Reihe von Simulationen durchgeführt. In allen Simulationen wurden einheitlich 200 Wassermoleküle mit dem TIP4P-Potential (vgl. Abschnitt 2.2.2) in einer quaderförmigen Simulationszelle verwendet. Die Schicht der Wassermoleküle wurde auf der linken Seite von der mit dem Jellium-Potential modellierten Metallwand begrenzt. Abbildung 4.2 stellt den beschriebenen Aufbau dar. Die Größe der Simulationszelle in x - und y -Richtung beträgt jeweils 18 \AA . In Richtung der x - und y -Achse wurden periodische Randbedingungen verwendet, um Oberflächeneffekte auszuschließen. Sowohl das verwendete Jellium-Potential (vgl. Gleichung (4.6)) als auch das Morse-Potential zur Modellierung der Elektronenabstoßung (Gleichung (4.7)) hängen nur vom Abstand in z -Richtung, d. h. senkrecht zur Oberfläche ab und werden davon nicht beeinflusst. Die genaue Form des verwendeten Morse-Potentials ist:

$$V(z) = 2 \cdot 10^{-20} \text{ J} \left[(1 - e^{-1.1z})^2 - 1 \right] \quad (4.7)$$

Der Wert der z -Koordinaten wird dabei in Ångström angegeben. Die Position der Jellium-Kante (d. h. die Position, an der die positive Kernladungsdichte auf den Wert 0 abgefallen ist) war für alle Simulationen, mit Ausnahme der Simulation mit dem Iridium-Jellium auf $z_k = -2.0 \text{ \AA}$ festgelegt. Wegen der hohen Kernladungsdichte des Iridiums mußte der Abstand zwischen Wand und wäßriger Phase vergrößert werden ($z_k = -2.5 \text{ \AA}$).

	Jellium	Jelliumkante	Simulations-	Spannungsabfall	Variationsparameter	
	Typ	$z_k / \text{\AA}$	dauer / ps	$\chi(\infty) / \text{V}$	$\langle \alpha \rangle / \text{\AA}^{-1}$	Bemerkung
J0	—	—	240	-0.20 ± 0.50	—	kein Jellium
J1	Cs	-2.0	140	-0.13 ± 0.52	2.46 ± 0.017	
J2	Na	-2.0	207	-0.51 ± 0.51	2.36 ± 0.016	
J3	Ag	-2.0	355	0.31 ± 0.52	2.24 ± 0.018	
J4	Ir	-2.5	146	0.45 ± 0.50	2.54 ± 0.001	
J5	Hg	-1.3	417	0.24 ± 0.49	2.25 ± 0.008	
J6	Ag	-2.0	242	1.62 ± 1.45	2.20 ± 0.025	<i>Shifted-Force</i>
J7	Ag	-2.0	495	0.29 ± 0.50	$2.24 \pm \text{—}$	$\alpha = \langle \alpha \rangle$
J8	Ag	-2.0	122	0.25 ± 0.55	$2.32 \pm \text{—}$	$\alpha = \alpha_{\text{Vakuum}}$
J9	Ag	-2.0	334	-8.22 ± 0.60	2.30 ± 0.01	ext. Feld: $-2 \cdot 10^9 \text{V m}^{-1}$
J10	Ag	-2.0	120	8.65 ± 0.63	2.16 ± 0.02	ext. Feld: $+2 \cdot 10^9 \text{V m}^{-1}$

Tabelle 4.1: Übersicht der durchgeführten Jellium Simulationen. Beim Cs Jellium hat die Kernladungsdichte n_+ einen Wert von $1.33 \cdot 10^{-3}$ a. u., beim Na $3.77 \cdot 10^{-3}$ a. u., beim Ag $8.73 \cdot 10^{-3}$ a. u., beim Hg $12.8 \cdot 10^{-3}$ a. u. und beim Ir $84.2 \cdot 10^{-3}$ a. u. [78, 81] (1 a. u. = $1.08 \cdot 10^{12} \text{C m}^{-3}$).

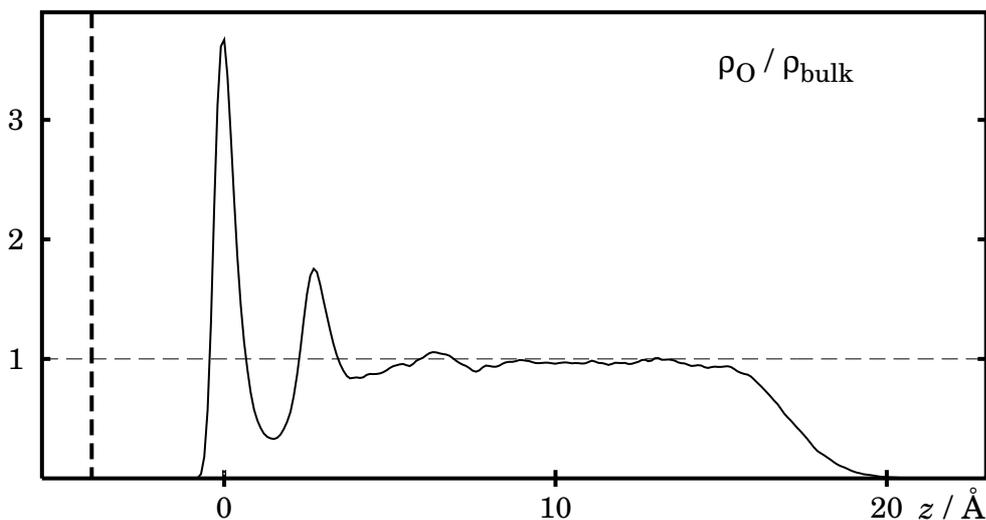


Abbildung 4.3: Typischer Verlauf der Sauerstoffdichteverteilung entlang der z -Achse. Die senkrechte gestrichelte Linie links stellt die Position der Jellium-Kante dar. Die Dichte ist relativ zur Dichte von Bulk-Wasser bei $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$ und $T = 298 \text{ K}$ (waagerechte gestrichelte Linie) dargestellt.

Als Zeitschrittlänge wurde bei allen Simulationen ein Wert von 2.0 fs gewählt. Alle Simulation wurden bei einer Temperatur von 298 K durchgeführt; zur Thermostatisierung wurde ein Berendsen-Thermostat [60] mit einer Zeitkonstante von 0.25 ps eingesetzt. Zur Behandlung der langreichweitigen Wechselwirkungen wurde eine tabellierte Variante der Ewald-Summation für zweidimensionale Systeme verwendet. Wie Spohr in [82] gezeigt hat, können bei anderen Methoden, wie z. B. *Shifted-Force* [17] oder 3D-Ewald-Summation (s. Abschnitt 2.3), Artefakte in den elektrostatischen Potentialen auftreten, die aus Simulationen mit diesen Verfahren berechnet wurden. Dies konnte bestätigt werden: der Beitrag der wässrigen Phase zum elektrostatischen Potential ($\chi(\infty)$) ändert sich von 0.31 V zu 1.62 V, wenn anstelle der Ewald-Summation das *Shifted-Force*-Verfahren verwendet wird (vgl. Simulationen J3 und J6 in Tabelle 4.1).

Als Vergleichsrechnung wurde ein System, wie es oben beschrieben ist jedoch ohne das Jellium-Potential, präpariert, äquilibriert und die Si-

mulation für 140 ps weitergeführt (Tabelle 4.1, Simulation J0). Die aus dieser Simulation erhaltene Konfiguration wurde als Startkonfiguration für alle weiteren Simulationen verwendet. Dabei wurde, nach jeweils einer weiteren kurzen Äquilibrierungsphase von einigen Picosekunden, ein Zeitraum von 120–495 ps simuliert. Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die einzelnen durchgeführten Simulationen.

4.6 Ergebnisse der Simulationen

Abbildung 4.3 zeigt die typische Verteilung der Sauerstoffdichte des adsorbierten Wasserfilms senkrecht zur Wand. In dieser Darstellung unterscheiden sich die einzelnen Simulationen nur wenig. Man erhält einen stark ausgeprägten, schmalen Peak bei etwa $z = 0$, der durch die an der Wandoberfläche adsorbierten Wassermoleküle verursacht wird. Ein zweiter, deutlich breiterer Peak bildet sich bei etwa $z = 2.7 \text{ \AA}$ und entspricht der zweiten Lage von Wassermolekülen, die locker durch Wasserstoffbrücken an die erste adsorbierte Lage gebunden ist. Bei etwa $z = 6.5 \text{ \AA}$ ist ein schwacher dritter Peak erkennbar. Zwischen $z = 10 \text{ \AA}$ und $z = 15 \text{ \AA}$ ist keine Struktur erkennbar, das System verhält sich bulkähnlich und ab $z = 15 \text{ \AA}$ nimmt die Dichte ab und der Übergang zur Gasphase beginnt.

In Abbildung 4.4 wird die Verteilung der Wasserstoffdichte senkrecht zur Wandoberfläche dargestellt. Die durchgezogene Linie zeigt die Dichteverteilung für die Simulationen ohne Jellium-Potential (Simulation J0) und die gestrichelte Linie die Dichteverteilung für eine Simulation mit dem Jellium-Potential für Silber (vgl. Tabelle 4.1, Simulation J3). Man erkennt deutlich die zur Sauerstoffdichteverteilung (s. Abbildung 4.3) analoge Struktur. Bis auf einen kleinen Peak bei etwa $z = -1.5 \text{ \AA}$ unterscheiden sich die beiden Dichteverteilungen nur wenig. Der zusätzliche Peak ist die Konsequenz des in dieser Simulation zusätzlich vorhandenen Jellium-Potentials. Zur Verdeutlichung des Einflusses des Jelliums wurde im unteren Teil des Bildes der typische Potentialverlauf des Ag-Jelliums wiedergegeben. Die Wechselwirkung der Wassermoleküle mit dem Jel-

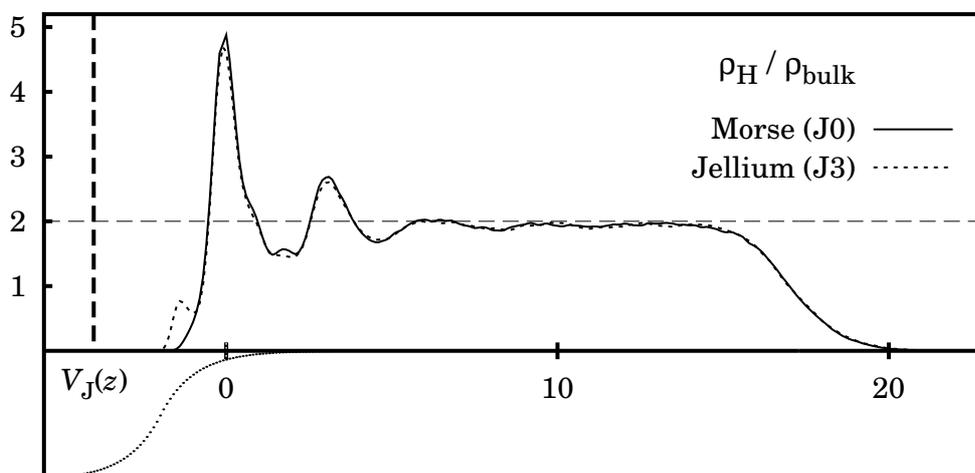


Abbildung 4.4: Vergleich der Wasserstoffdichteverteilungen zwischen einer Wand mit Morse-Potential und einer Wand mit Jellium-Potential. Die senkrechte gestrichelte Linie links stellt die Position der Jellium-Kante dar. Die gepunktete Linie stellt schematisch den Verlauf des Jellium-Potentials $V_J(z)$ dar. Die Dichte ist relativ zur Dichte von Bulk-Wasser bei $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$ und $T = 298 \text{ K}$ dargestellt.

lium führt zur einer stärkeren Ausrichtung der Wassermoleküle in der ersten, an der Metalloberfläche physisorbierten Schicht.

Dieses kann besonders deutlich an der Veränderung des Beitrags der wäßrigen Phase zum elektrostatischen Potential $\chi(z)$ (s. Gleichung (4.5)) abgelesen werden (s. Abb. 4.5). Der Wert von $\chi(z)$ für $z \rightarrow \infty$ ändert sich von -0.20 V für die Simulation J0 ohne Jellium-Potential zu 0.31 V für die Simulation J3 mit dem Ag-Jellium. Der Differenzwertplot der beiden Potentialverläufe (Strichpunkte in Abb. 4.5) zeigt, daß sich der Unterschied zwischen den Potentialfunktionen vornehmlich im Bereich der ersten beiden adsorbierten Wasserschichten, d. h. im Bereich von $z = -0.5 \text{ \AA}$ bis etwa $z = 5.0 \text{ \AA}$ aufbaut. Um die Bedeutung der selbstkonsistenten Kopplung des Jellium-Potentials mit der MD-Simulation zu untersuchen, wurden zwei Simulationen durchgeführt (J7 und J8), bei denen der Variationsparameter α über die gesamte Simulation festgehalten wurde. Bei der Simulation J7 wurde der Mittelwert von α aus der Simulation J3 mit

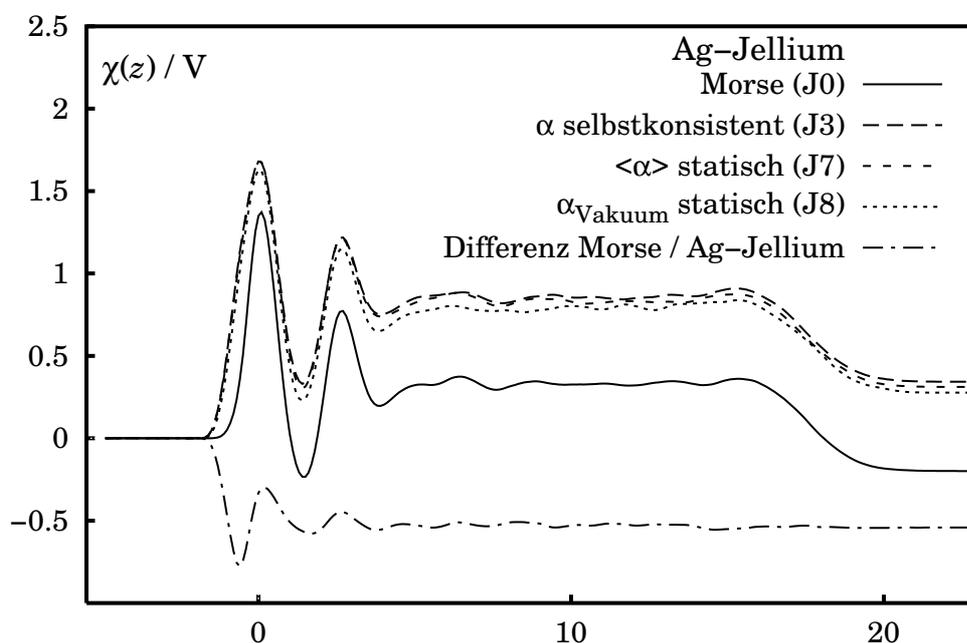


Abbildung 4.5: Beitrag der wäßrigen Phase zum elektrostatischen Potential $\chi(z)$ in Richtung der z -Achse (s. Gleichung (4.5)). Gezeigt werden die Ergebnisse der Simulationen J0, J3, J7 und J8 (von oben nach unten, siehe auch Tabelle 4.1) sowie die Differenz der Werte aus den Simulationen J0 und J3.

dem „normalen“ Ag-Jellium verwendet, und bei der Simulation J8 wurde der Wert von α für die Grenzfläche zwischen Metall und Vakuum, d. h. ohne adsorbierten Wasserfilm, eingesetzt [81]. Die aus den Simulationen J7 und J8 ermittelten Potentialverläufe sind ebenfalls in Abbildung 4.5 dargestellt. Während sich der Verlauf von $\chi(z)$ aus der Simulation J7 mit $\alpha = \langle \alpha \rangle$ praktisch nicht von der selbstkonsistenten Simulation J3 unterscheidet, sind bei der Verwendung von $\alpha = \alpha_{\text{Vakuum}}$ (Simulation J8) kleine, aber signifikante Unterschiede zwischen den Potentialverläufen zu erkennen. Demnach kann bei der Verwendung eines Jellium-Potentials zur Modellierung der Metalloberfläche auf die selbstkonsistente Bestimmung des Jellium-Potentials während der Simulation verzichtet werden, zumindest aus Sicht der MD-Simulation des Wasserfilms. Allerdings muß

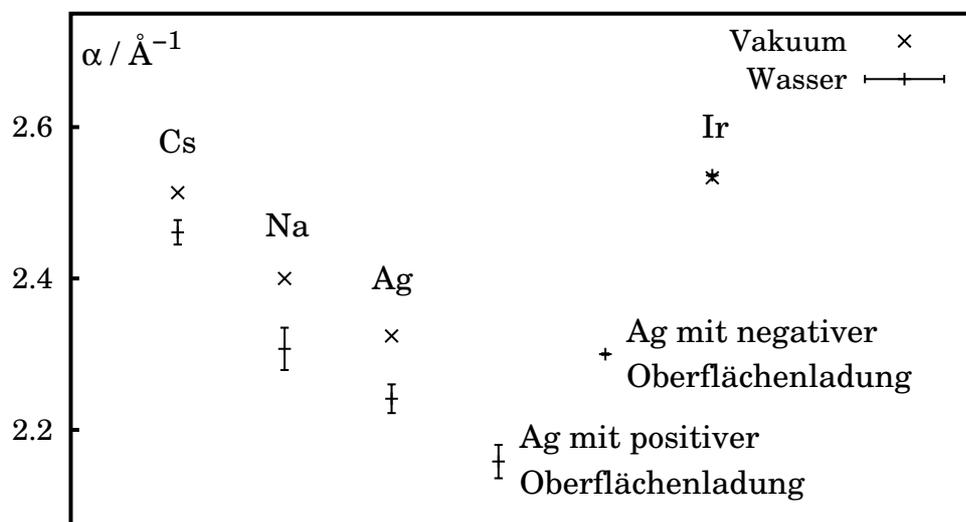


Abbildung 4.6: Vergleich der beobachteten Mittelwerte und Standardabweichungen (\rightarrow Fehlerbalken) für den Jellium-Variationsparameters α für einige Metalle und bei äußerem Feld (für Ag). Die Kreuze markieren die entsprechenden Werte von α , die für die Jellium/Vakuum-Grenzfläche bestimmt wurden.

dazu vorher der Variationsparameter α der Jellium-Funktion bestimmt werden.

Zur Untersuchung der Stärke und der Fluktuationen des Einflusses der wässrigen Phase auf das Jellium wurden die Werte des Variationsparameters α im Verlauf der Simulationen protokolliert und daraus Mittelwerte und Standardabweichungen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 4.6 graphisch dargestellt. Die Abbildung zeigt die Mittelwerte und Standardabweichungen von α als Fehlerbalken. Dazu sind noch die Werte für α eingezeichnet, die für eine Jellium/Vakuum-Grenzfläche bestimmt wurden. An der Größe der Fehlerbalken und dem Abstand der Mittelwerte vom Vakuum-Wert kann abgelesen werden, wie stark sich das jeweilige Metall von dem absorbierten Wasserfilm beeinflussen läßt. Die Beeinflußbarkeit ist, bis auf Iridium, für alle untersuchten Metalle recht ähnlich. Offensichtlich reagieren Metalle mit nur einem Außenelektronen und geringerer Kernladungszahl am stärk-

sten auf Änderungen in der flüssigen Phase. Beim Silber wurde zusätzlich noch der Einfluß eines äußeren Feldes untersucht. Dazu wurde ein konstantes elektrisches Feld mit einer Stärke von $\pm 2 \cdot 10^9 \text{ V m}^{-1}$ auf die Wassermoleküle in der Simulationszelle wirken lassen (Simulationen J9 und J10). Die Änderung in der Ausrichtung der Wassermoleküle als Reaktion auf das elektrische Feld verändert den mittleren Wert des Variationsparameters α um etwa den gleichen Betrag, um den er sich ohne äußeres Feld durch die Adsorption des Wasserfilms ändert. Bei positivem Feld wird α herabgesetzt, wodurch sich das *Spill-Over* der Metallelektronen verstärkt. Bei negativem Feld werden dagegen die Elektronen soweit in das Metall zurückgedrängt, daß α fast den Wert für die Metall/Vakuum-Grenzfläche erreicht. Gleichzeitig nimmt die Standardabweichung für α deutlich ab und Silber verhält sich ähnlich wie das schwer polarisierbare Iridium.

4.7 Bestimmung der Kapazität

Die inverse Kapazität enthält wesentliche Informationen über die Struktur der Grenzfläche (vgl. Abschnitt 4.2). Zur Bestimmung der Kapazität wurden eine Reihe von Simulationen mit unterschiedlichem, externem Feld und Quecksilber als Metall durchgeführt. Eine Übersicht der durchgeführten Simulationen befindet sich in Tabelle 4.2.

Die inverse Kapazität der Grenzfläche kann bestimmt werden aus [83]:

$$\frac{1}{4\pi C_H} = \frac{1}{4\pi C_{\text{sol}}} - z_{\text{im}} \quad (4.8)$$

Dabei ist C_H die Kapazität der Grenzfläche in $\mu\text{F cm}^{-2}$, C_{sol} der Beitrag der flüssigen Phase zur Grenzflächenkapazität und z_{im} die Position der effektiven Bildladungsebene in Ångström. (Für die Rechnung in SI-Einheiten müssen die Kapazitäten noch mit $1/4\pi\epsilon_0$ multipliziert werden.) Die effektive Bildladungsebene enthält den Beitrag des Metalls zur Kapazität der Grenzfläche und bezeichnet die Position der Spiegelebene, wenn

Jellium Typ	Jelliumkante $z_k / \text{\AA}$	Simulations- dauer / ps	Spannungsabfall $\chi(\infty) / \text{V}$	$\langle \alpha \rangle / \text{\AA}^{-1}$	externes Feld $E / \text{V m}^{-1}$
Hg	-1.3	100	7.98 ± 0.59	2.211 ± 0.010	$+2 \cdot 10^9$
Hg	-1.3	90	3.76 ± 0.51	2.234 ± 0.010	$+1 \cdot 10^9$
Hg	-1.3	90	1.98 ± 0.47	2.242 ± 0.009	$+5 \cdot 10^8$
Hg	-1.3	90	0.89 ± 0.51	2.249 ± 0.009	$+2 \cdot 10^8$
Hg	-1.3	92	0.60 ± 0.50	2.250 ± 0.009	$+1 \cdot 10^8$
Hg	-1.3	234	0.40 ± 0.49	2.251 ± 0.009	$+5 \cdot 10^7$
Hg	-1.3	120	0.26 ± 0.48	2.252 ± 0.009	$+2 \cdot 10^7$
Hg	-1.3	117	0.25 ± 0.49	2.252 ± 0.009	$+1 \cdot 10^7$
Hg	-1.3	107	0.24 ± 0.50	2.252 ± 0.009	$-1 \cdot 10^7$
Hg	-1.3	110	0.16 ± 0.49	2.252 ± 0.009	$-2 \cdot 10^7$
Hg	-1.3	175	0.06 ± 0.49	2.253 ± 0.009	$-5 \cdot 10^7$
Hg	-1.3	90	-0.12 ± 0.50	2.254 ± 0.009	$-1 \cdot 10^8$
Hg	-1.3	100	-0.47 ± 0.49	2.256 ± 0.009	$-2 \cdot 10^8$
Hg	-1.3	90	-1.55 ± 0.49	2.261 ± 0.009	$-5 \cdot 10^8$
Hg	-1.3	90	-3.31 ± 0.51	2.270 ± 0.008	$-1 \cdot 10^9$
Hg	-1.3	90	-7.67 ± 0.60	2.287 ± 0.008	$-2 \cdot 10^9$

Tabelle 4.2: Übersicht über die durchgeführten Hg-Jellium-Simulationen mit externem Feld. Beim Hg-Jellium hat die Kernladungsdichte n_+ einen Wert von $12.8 \cdot 10^{-3}$ a. u. [81] ($1 \text{ a. u.} = 1.08 \cdot 10^{12} \text{ C m}^{-3}$).

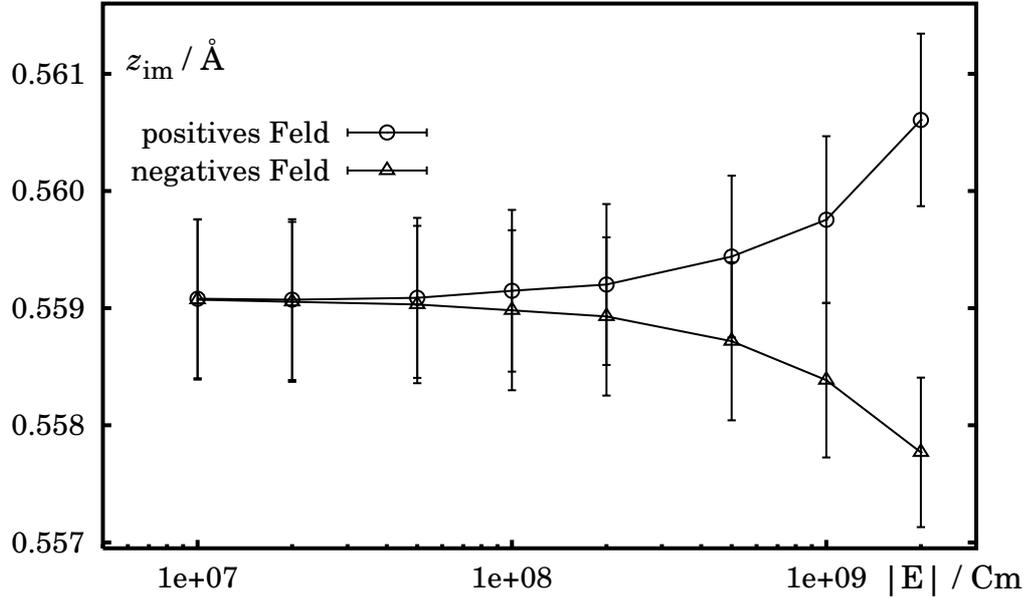


Abbildung 4.7: Position der effektiven Bildladungsebene z_{im} in Abhängigkeit vom externen Feld. Hg-Jellium (vgl. Tabelle 4.2).

man das Metall im Bildladungsmodell betrachtet (vgl. Abschnitt 2.2.4). z_{im} kann aus den Ladungsdichteverteilungen $\rho_q(z)$ bestimmt werden [84]:

$$z_{im} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} z \delta\rho_q(z) dz}{\int_{-\infty}^{+\infty} \delta\rho_q(z) dz} \quad (4.9)$$

Hierbei ist z die Koordinate senkrecht zur Metalloberfläche. Zur Kontrolle kann der Wert von z_{im} aus den Simulationen mit unterschiedlichem externen Feld von beiden Seiten angenähert werden (s. Abb. 4.7). Der erhaltene Wert von 0.559 \AA liegt zwischen dem von Lang und Kohn [84, 85] für die Metall/Vakuum-Grenzfläche berechneten Wert von 0.8 \AA und dem von Schmickler und Leiva [76] mit einem nicht selbstkonsistenten Verfahren bestimmten Wert von 0.32 \AA .

Der Anteil der wässrigen Phase an der Kapazität der Grenzfläche kann durch Differentiation der durch die Oberflächenladung verursachten Po-

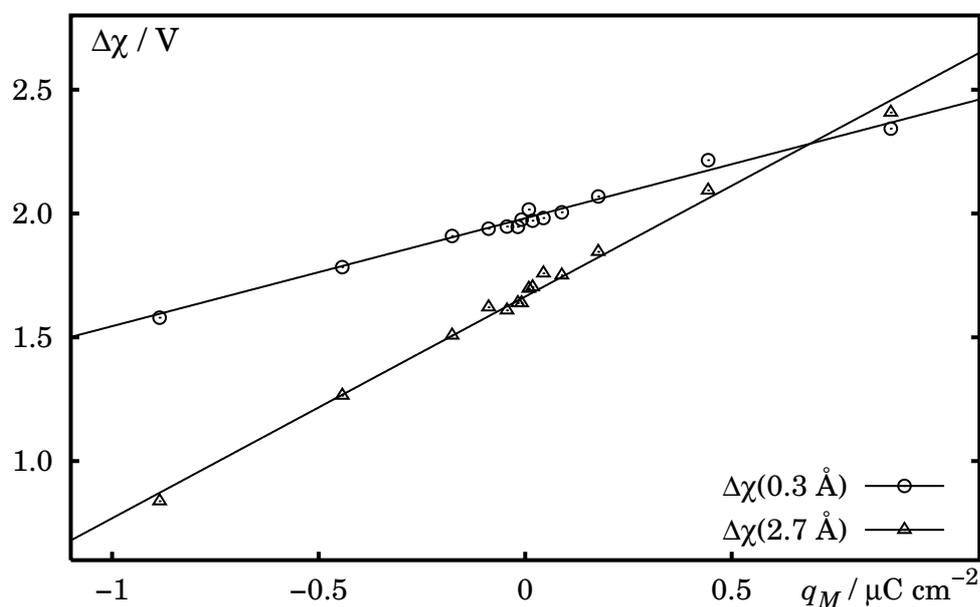


Abbildung 4.8: Einfluß der Oberflächenladung auf den Anteil der wäßrigen Phase an der Potentialdifferenz $\Delta\chi(z) = \chi(z) - \chi(-\infty)$. Aufgetragen sind die Potentialdifferenzen $\Delta\chi(0.3 \text{ \AA})$ (Kreise) und $\Delta\chi(2.7 \text{ \AA})$ (Dreiecke) in Abhängigkeit von der Oberflächenladung q_M . An beide Datensätze wurde jeweils eine Gerade angepaßt.

tentialdifferenz $\Delta\chi$ nach der Oberflächenladung erhalten werden. Da das verwendete, einfache Jelliumpotential keine Oberflächenladungen wiedergeben kann, wurde statt dessen ein dementsprechend starkes, externes elektrisches Feld senkrecht zur Metalloberfläche verwendet (vgl. Tabelle 4.2). Da das elektrische Feld über den gesamten Durchmesser der Simulationszelle konstant ist, d. h. kein Screening der Oberflächenladung durch die absorbierten Wassermoleküle stattfindet, darf nicht der Wert von $\Delta\chi(z) = \chi(z) - \chi(-\infty)$ für $z = \infty$ genommen werden. Statt dessen sollte z so gewählt werden, daß nur die direkt auf der Metalloberfläche absorbierten Wassermoleküle in die Rechnung eingehen. Dafür wurden zwei Referenzpunkte bei $z_1 = 0.3 \text{ \AA}$ und bei $z_2 = 2.7 \text{ \AA}$ gewählt. Diese beiden Punkten wurden gewählt, weil sich dort der Wert von $\chi(z)$ nur wenig in Abhängigkeit von z ändert (vgl. Abb. 4.5) und der Fehler durch die sich

bei unterschiedlichen externen Feldstärken verändernde Wasserstruktur klein bleibt.

In Abbildung 4.8 sind die Daten für die beiden Referenzpunkte graphisch dargestellt. Allerdings streuen die Werte vor allem im Bereich mit kleiner Oberflächenladung so stark, daß eine numerische Differentiation mit einem für eine sinnvolle Auswertung zu großem Fehler behaftet ist. Paßt man an die gefundenen Werte jeweils eine Ausgleichsgerade an, so kann man aus der Steigung die über den gesamten untersuchten Oberflächenladungsbereich gemittelte Kapazität erhalten. Deren Wert beträgt $2.3 \mu\text{F cm}^{-2}$, wenn die Potentialdifferenz bis zur Stelle $z_1 = 0.3 \text{ \AA}$ betrachtet wird und $1.1 \mu\text{F cm}^{-2}$ bei $z_2 = 2.7 \text{ \AA}$. Im Vergleich zu experimentell bestimmten Werte von $20 - -40 \mu\text{F cm}^{-2}$ [77] ist die Abweichung recht groß. Dieses ist im wesentlichen auf die vergleichsweise großen statistischen Fehler der MD-Simulationen zurückzuführen. Um diese Fehler weit genug zu reduzieren, müssen deutlich (mindestens eine Größenordnung) längere Simulationen durchgeführt werden. Sicherlich ist es auch ratsam, dafür ein Jellium-Potential zu verwenden, das Oberflächenladungen intrinsisch darstellen kann, so daß direkt $\Delta\chi = \chi(\infty) - \chi(-\infty)$ in die Berechnung der inversen Kapazität eingehen kann und $\Delta\chi(z)$ nicht willkürlich abgeschnitten werden muß.

4.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Modellierung einer Grenzfläche zwischen einer Metalloberfläche und einem Wasserfilm durch eine quasi-selbstkonsistente Kopplung einer Jellium-Rechnung an eine Molekulardynamiksimulation vorgestellt. Es wurde gezeigt, daß durch dieses Verfahren ein stoffspezifisches Metallpotential erhalten wird, das nicht durch aufwendige quantenchemische *ab initio* Rechnungen bestimmt werden muß. Zudem wird im Vergleich zum Bildladungsmodell der numerische Aufwand der Simulation merklich gesenkt, denn die Zahl der Punktladungen, die in die Berechnung der Coulombkräfte eingehen, wird halbiert. Der zusätzliche Mehraufwand für die Berechnung des Jellium-Potentials ist,

dank des einfachen Ansatzes für die Versuchsfunktion, gering. Allerdings sind mit dieser Versuchsfunktion keine Oberflächenladungen darstellbar. Ein weiterer Nachteil liegt darin begründet, daß ein zusätzliches, abstoßendes Potential benötigt wird, um zu verhindern, daß die Punktladungen in der flüssigen Phase der Metalloberfläche zu nahe kommen. Da die Parameter für dieses Potential frei wählbar sind, konnte das ursprüngliche Ziel eines Metallmodells *ohne* empirische Parameter nicht erreicht werden.

Mit dem gekoppelten Jellium-MD-Verfahren wurden eine Reihe von Simulationen durchgeführt, bei denen gezeigt werden konnte, daß das Modell mit den verwendeten Parametern die erwarteten Eigenschaften einer Metall/Wasser-Grenzfläche qualitativ richtig wiedergibt. Andererseits sind vergleichbar gute Ergebnisse auch mit Simulationen möglich, bei denen der Mittelwert des Variationsparameters der Versuchsfunktion aus einer vorhergehenden Simulation des gleichen Systems verwendet wird. Das ist vermutlich die Folge der Tatsache, daß das Jellium-Modell ein eindimensionales Modell ist und dementsprechend sowohl die Polarisierung der Metalloberfläche als auch der resultierende Einfluß der Metalloberfläche auf die wäßrige Phase parallel zur Grenzfläche gemittelt werden. Auch bei Verwendung einer aufwendigeren Versuchsfunktion würde dieser Nachteil nicht aufgehoben werden können.

Das Verfahren von Schmickler und Leiva [76], bei dem zuerst eine MD-Simulation eines adsorbierten Wasserfilms durchgeführt wurde und deren Ergebnis als Eingabe für die Berechnung des Jelliums dient, ist diesem von der Aussagekraft gleichzusetzen. Es hat darüberhinaus den Vorteil, daß auch wesentlich aufwendigere Versuchsfunktionen zur Berechnung des Jelliums verwendet werden können, ohne den Zeitaufwand für die MD-Simulation wesentlich in die Höhe zu treiben. Allerdings sollte für die MD-Simulation, die zur Berechnung des Jelliums benötigt wird, das entsprechende Jellium-Potential mit den Parametern für die Grenzfläche zwischen Vakuum und Metall verwendet werden. Das daraus resultierende Potential $\chi(z)$ liegt wesentlich näher an dem endgültigen Potential für die wäßrige Phase als das Potential für einen nichtspezifisch adsorbierten Wasserfilm (vgl. Abb. 4.5), wie es von Schmickler und Leiva

in [76] verwendet wurde.

Am Beispiel der Berechnung der Kapazität der Grenzfläche bzw. der damit gekoppelten Berechnung der Bildladungsebene konnte gezeigt werden, daß das verwendete Modell nur eingeschränkt für die Untersuchung elektrochemische Doppelschichten geeignet ist. Insbesondere der statistische Fehler der MD-Simulationen ist zu groß, um quantitativ richtige Ergebnisse zu erhalten. Auf eine detailliertere Untersuchung der elektrochemischen Doppelschicht durch mit Jellium-Rechnungen gekoppelte MD-Simulationen wurde daher verzichtet.

Der zur Zeit vielversprechendste Weg für eine realitätsnahe MD-Simulation von Grenzflächen, in den keine empirischen Größen für die Wechselwirkungspotentiale eingehen, scheint das Car-Parrinello-Verfahren zu sein. Jedoch liegt hierbei der numerische Aufwand wesentlich höher, so daß damit (zur Zeit) nur relativ kurze Trajektorien von vergleichsweise kleinen Systemen simuliert werden können.

5 Struktur und Dynamik von überkritischem Wasser

Of course, Ankh-Morpork's citizens had always claimed that the river water was incredibly pure. Any water that had passed through so many kidneys, they reasoned, had to be very pure indeed.

Terry Pratchett — »SOURCERY«

5.1 Eigenschaften

Wasser ist eine Verbindung mit vielen außergewöhnlichen Eigenschaften. In den letzten zehn Jahren ist die Zahl der Veröffentlichungen, die sich mit den Eigenschaften von Wasser in der Nähe oder oberhalb des kritischen Punktes ($T_K = 647.1 \text{ K}$, $p_K = 22.1 \text{ MPa}$, $\rho_K = 0.332 \text{ g cm}^{-3}$, vgl. Abbildung 5.1) beschäftigen, stetig angestiegen [86]. Das steigende Interesse an überkritischem Wasser (SCW) ist vor allem motiviert durch die Suche nach einem umweltverträglichen Ersatzstoff für Lösungsmittel in der organischen Synthese [87] und der Absicht, die umweltbelastende Verbrennung gefährlicher organischer Abfallstoffe durch Thermolyse [88] oder Oxidation in überkritischem Wasser zu ersetzen [86]. Weitere Forschungsgebiete betreffen die stark korrosive Wirkung von überkritischem Wasser beim Einsatz als Kühl- oder Prozeßwasser [89], die Herstellung von Kleinstpartikeln durch Expansion von überkritischen, wäßrigen Lösungen [90] und die Beeinflussung unterirdischer Wasserreservoirs durch geologische Prozesse [91, 92].

Die Eigenschaften von Wasser in der Nähe oder oberhalb des kritischen Punktes unterscheiden sich dabei wesentlich von den Eigenschaf-

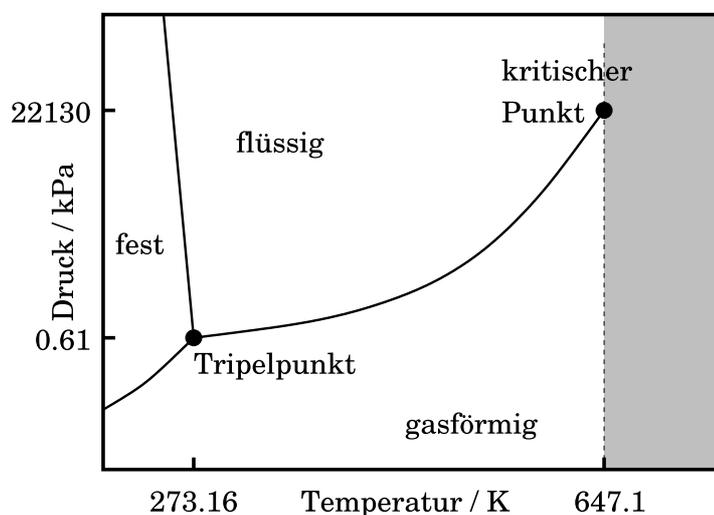


Abbildung 5.1: Schematisches Phasendiagramm für Wasser.

ten bei Normalbedingungen. Beim Einsatz von überkritischem Wasser als Lösungsmittel in der organischen Synthese ist besonderes attraktiv, daß sich die Eigenschaften von flüssigkeitsähnlich bis gasähnlich Übergangslos einstellen lassen, ohne daß es zu einer Phasentrennung kommt. Zudem bilden bei erhöhter Temperatur viele Stoffe (Flüssigkeiten und Gase), die unter Normalbedingungen nicht mit Wasser mischbar sind, mit überkritischem Wasser homogene Mischungen. Dadurch werden Transportprobleme, wie sie häufig bei Synthesen in Mehrphasensystemen auftreten, vermieden. Die Oxidation von Abfallstoffen in überkritischem Wasser (SCWO) erfolgt durch eine Vielzahl von Radikalkettenreaktionen, an denen die Wassermoleküle zentral beteiligt sind. Darüberhinaus entstehen als Reaktionsprodukte im wesentlichen H_2O , CO_2 und anorganische Salze.

Parallel zur den vielen Untersuchungen zur Anwendung von überkritischem Wasser beschäftigt sich eine (ebenfalls) steigende Anzahl von Veröffentlichungen mit der mikroskopischen Struktur von überkritischem Wasser (z. B. [49, 93–95]) und der Beziehung zwischen der Struktur und den beobachteten Eigenschaften. Zur Anwendung kommen dabei sowohl spektroskopische Untersuchungen, wie auch molekulare Simulati-

onsrechnungen. Allerdings leiden experimentelle Untersuchungen, zusätzlich zu den generellen methodischen Problemen [47, 96], unter der Schwierigkeit geeignete Hochtemperatur- bzw. Hochdruckproben zu präparieren und zu stabilisieren.

Bei der Untersuchung der Eigenschaften von überkritischem Wasser mittels Molekulardynamiksimulationen fällt der Aufwand für die Präparation der Proben weg. Die Durchführung einer Computersimulation von überkritischem Wasser unterscheidet sich in nichts von einer Simulation von Wasser bei Normalbedingungen (also $T \approx 298 \text{ K}$ und $\rho \approx 1 \text{ g cm}^{-3}$). Zusätzlich können experimentell (noch) nicht erreichbare Zustände simuliert und untersucht werden. Erste Simulationen wurden 1972 von Stillingner und Rahman [97] und 1980 von O'Shea [98] durchgeführt. Inzwischen beschäftigen sich etliche Arbeitsgruppen mit der Simulation von überkritischem Wasser, häufig in enger Zusammenarbeit mit experimentellen Arbeitsgruppen (Beispiele: [46, 48, 49, 96, 99–131]).

Der Rest des Kapitels gliedert sich wie folgt: Zuerst wird die Motivation der durchgeführten Untersuchungen dargelegt. Dann werden die durchgeführten Simulationen und die dazu relevanten technischen Einzelheiten vorgestellt. Anschließend werden die Ergebnisse der Simulationen dargestellt und diskutiert. Das Kapitel wird mit einer Zusammenfassung der Ergebnisse abgeschlossen.

5.2 Motivation

Die überwiegende Mehrheit der bisher durchgeführten MD-Simulationen von überkritischem Wasser verwendet Wechselwirkungspotentiale, die ursprünglich für die Simulation von Wasser unter Normalbedingungen parametrisiert wurden. Daher stellt sich die Frage, inwiefern sich diese Potentiale auf überkritische Bedingungen übertragen lassen. Das ist um so wichtiger, da es sich dabei in der Regel um Paarpotentiale mit starrer Geometrie handelt (vgl. Abschnitt 2.2). Beim kritischen Punkt und darüber sind Temperatur und Druck deutlich von denen bei Normalbedingungen verschieden. Das hat zur Folge, daß sich sowohl die mittlere

Geometrie, als auch die Polarisierung (und damit das mittlere Dipolmoment) der Wassermoleküle verändert.

Aus diesem Grund wurden Simulationen mit dem flexiblen BJH-Wassermodell (vgl. Abschnitt 2.2.3) durchgeführt. Obwohl auch dieses Potential für die Simulation von Wasser unter Normalbedingungen parametrisiert wurde — und dafür seit Jahren erfolgreich eingesetzt wird — basiert die Parametrisierung der intramolekularen Wechselwirkungen auf einer Potentialhyperfläche für Wasser in der Gasphase, die nur minimal für die Simulation von flüssigem Wasser bei Normalbedingungen angepaßt wurde [33]. So besitzt das BJH-Modell bei unendlicher Verdünnung die experimentell gemessene Gleichgewichtsgeometrie und das Dipolmoment von Wasser; die gute Wiedergabe von Bulkeigenschaften entsteht unter anderem dadurch, daß sich unter Einfluß der benachbarten Wassermoleküle der HOH Bindungswinkel verkürzt, die OH Bindungen länger werden und sich damit das Dipolmoment erhöht. Dies bedeutet, daß das BJH-Potential durch die Flexibilität eine implizite Polarisierbarkeit einschließt. Die auf der Flexibilität basierende Polarisierbarkeit und das korrekte asymptotische Verhalten in der Gasphase lassen das BJH-Modell als idealen Kandidaten für die Simulation von überkritischem Wasser, insbesondere bei niedrigen Dichten, erscheinen (Abbildung 5.4 zeigt Schnappschußgeometrien von überkritischem BJH-Wasser bei hoher und bei niedriger Dichte). Vorteilhaft ist in diesem Zusammenhang noch, daß es sich hierbei um ein gut eingeführtes und getestetes Modellpotential handelt, zu dem schon eine Vielzahl von Untersuchungen existieren.

Der wesentliche Nachteil bei der Verwendung des BJH-Potentials liegt darin, daß zur korrekten Berücksichtigung der intramolekularen Bewegungen ein deutlich kürzerer Zeitschritt (hier 0.25 fs statt 2.0 fs für TIP4P bzw. SPC/E) erforderlich ist. Sollte sich zeigen, daß der Unterschied zu anderen Wassermodellen, wie dem TIP4P oder dem SPC/E Modell klein ist, so kann bei zukünftigen Simulationen der Rechenzeitbedarf durch Verwendung der starren Wassermodelle deutlich gesenkt werden.

Bei der Wahl der Dichte-Temperatur-Kombinationen, für die die Simulationen durchgeführt werden sollen, ist zu beachten, daß der experimentell bestimmte kritischen Punkt von Wasser ($T_K = 647.1 \text{ K}$, $p_K = 22.1 \text{ MPa}$,

$\rho_K = 0.332 \text{ g cm}^{-3}$) nur als grobe Schätzung zu betrachten ist. Der für die Simulation relevante kritische Punkt ist der kritische Punkt des verwendeten Wassermodells. Um den kritischen Punkt des Wassermodells zu bestimmen, sind allerdings zusätzlich aufwendige Reihen von Simulationen im Bereich um den (vermuteten) kritischen Punkt herum und in der Nähe der gasförmig-flüssig Koexistenzkurve nötig, wie sie z. B. Guissani und Guillot [102] durchgeführt wurden. Sie haben den kritischen Punkt von SPC/E-Wasser (vgl. Abschnitt 2.2.1) aus MD-Simulationen von Systemen mit 256 Wassermolekülen bestimmt und fanden für den kritischen Punkt die Werte: $T_K = 651.7 \text{ K}$, $p_K = 18.6 \text{ MPa}$, $\rho_K = 0.327 \text{ g cm}^{-3}$.

In der näheren Umgebung des kritischen Punktes zeigen alle Stoffe starke lokale Dichteschwankungen, die Ursache für die charakteristische Opaleszenz der ansonsten transparenten Substanzen in der Nähe des kritischen Punktes. Dieser Effekt kann in einer typischen MD-Simulation mit einem System von nur einigen hundert Wassermolekülen nicht wiedergegeben werden. Obwohl Guissani und Guillot [102] bei ihren Simulationen von Zuständen unterhalb des kritischen Punktes keine Anzeichen einer spinodalen Entmischung fanden, d. h. die Systeme für die Dauer der Simulation metastabil waren, wurde zur Vermeidung eventueller Instabilitäten der Schwerpunkt auf die Untersuchung von Systemen deutlich jenseits des kritischen Punktes bei $T = 750 \text{ K}$ gelegt.

5.3 Simulierte Systeme

Es wurde eine Reihe von Simulationen mit 512 BJH-Wassermolekülen bei $T = 750 \text{ K}$ und Dichten zwischen $\rho = 0.12 \text{ g cm}^{-3}$ und $\rho = 0.97 \text{ g cm}^{-3}$ durchgeführt (S01–S07). Zur Untersuchung von Temperaturabhängigkeiten wurden noch eine Simulation bei $T = 670 \text{ K}$ (S08) und zwei Simulationen bei $T = 630 \text{ K}$ (S09 und S10) durchgeführt. Eine Simulation mit 4096 BJH Wassermolekülen sollte Rückschlüsse auf Abhängigkeiten von der Größe der Simulationsbox erlauben. Schließlich wurden noch je eine Simulation mit dem SPC/E und dem TIP4P-Wassermodell (512 Moleküle, $T = 750 \text{ K}$, $\rho = 0.17 \text{ g cm}^{-3}$) für die Beobachtung von wassermodell-

	Anzahl Wasser	Potential	Temperatur / K	Dichte / g cm^{-3}	Dauer / ps
S01	512	BJH	750	0.12	98
S02	512	BJH	750	0.17	76
S03	512	BJH	750	0.23	109
S04	512	BJH	750	0.40	99
S05	512	BJH	750	0.53	77
S06	512	BJH	750	0.69	77
S07	512	BJH	750	0.97	77
S08	512	BJH	670	0.53	77
S09	512	BJH	630	0.17	77
S10	512	BJH	630	0.53	77
S11	4096	BJH	750	0.12	42
S12	512	SPC/E	750	0.17	50
S13	512	TIP4P	750	0.17	50

Tabelle 5.1: Übersicht über die untersuchten Kombinationen von Temperatur und Dichte.

abhängigen Eigenschaften (S12 und S13) durchgeführt. Tabelle 5.1 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Simulationen und deren Dauer. In allen Fällen wurden eine kubische Simulationzelle und periodische Randbedingungen in allen Raumrichtungen verwendet. Die Berücksichtigung der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen erfolgte über eine klassische Ewald-Summation ohne *Reaction-Field*-Term (d. h. $\epsilon_{\text{RF}} = \infty$, vgl. Abschnitt 2.3). Zur Thermostatisierung wurde eine schwache Kopplung (Zeitkonstante $\tau = 0.4$ ps) an ein Wärmebad (sog. Berendsen-Thermostat [60]) verwendet. Die Länge des Zeitschritts betrug 0.25 fs für bei den Simulationen mit dem flexiblen BJH Potential und 2.0 fs bei den Simulationen mit den starren SPC/E und TIP4P Potentialen. Für jede simulierte Dichte wurde jeweils eine unabhängige Startkonfiguration nach der sog. *Skew Start* Methode [64] erzeugt und dann unter Verwendungen des SPC/E Potentials für mindestens 50 ps äquilibriert. Mit der so erhaltenen

	T / K	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\langle r_{\text{OH}} \rangle / \text{\AA}$	$\langle \angle(\text{HOH}) \rangle / ^\circ$	$\langle \mu \rangle / \text{D}$
S01	750	0.12	0.9711	103.1	1.909
S02	750	0.17	0.9716	102.9	1.914
S03	750	0.23	0.9724	102.6	1.924
S05	750	0.53	0.9755	101.6	1.948
S06	750	0.69	0.9771	101.1	1.961
S07	750	0.97	0.9794	100.3	1.983
S09	630	0.17	0.9705	102.7	1.915
S10	630	0.53	0.9744	101.6	1.947
P1 ^a	298	1.00	0.9758	100.6	1.971
Gasphasenwerte:			0.9572	104.5	1.857
Modellparameter SPC/E:			1.0000	109.3	2.349
Modellparameter TIP4P:			0.9572	104.5	2.175

Tabelle 5.2: Mittelwerte für Bindungslängen, Bindungswinkel und Dipolmoment von überkritischem BJH-Wasser. Zum Vergleich sind die experimentellen Gasphasenwerte [6] und die Modellparameter des SPC/E- und des TIP4P-Modells angegeben ($1 \text{ D} = 3.34 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$). ^aSimulationsdaten aus Kapitel 6.

Konfiguration wurde dann mit dem endgültigen Wasserpotential für weitere etwa 10 ps simuliert, bis für den in Tabelle 5.1 angegebenen Zeitraum die Trajektorie zur späteren Auswertung zu protokolliert wurde.

5.4 Gemittelte Moleküleigenschaften

Von den Simulationen mit dem flexiblen BJH-Potential wurden die Verteilung und Mittelwerte der OH-Bindungslängen, des HOH-Winkels und des Betrages des Dipolmoments bestimmt. Die bestimmten Mittelwerte sind in Tabelle 5.2 dargestellt, einige ausgewählte Verteilungsfunktionen sind in Abbildung 5.2 zusammengefaßt. Zum besseren Vergleich sind zusätzlich noch jeweils die Mittelwerte und Verteilungen von BJH-Wasser unter Normalbedingungen eingetragen.

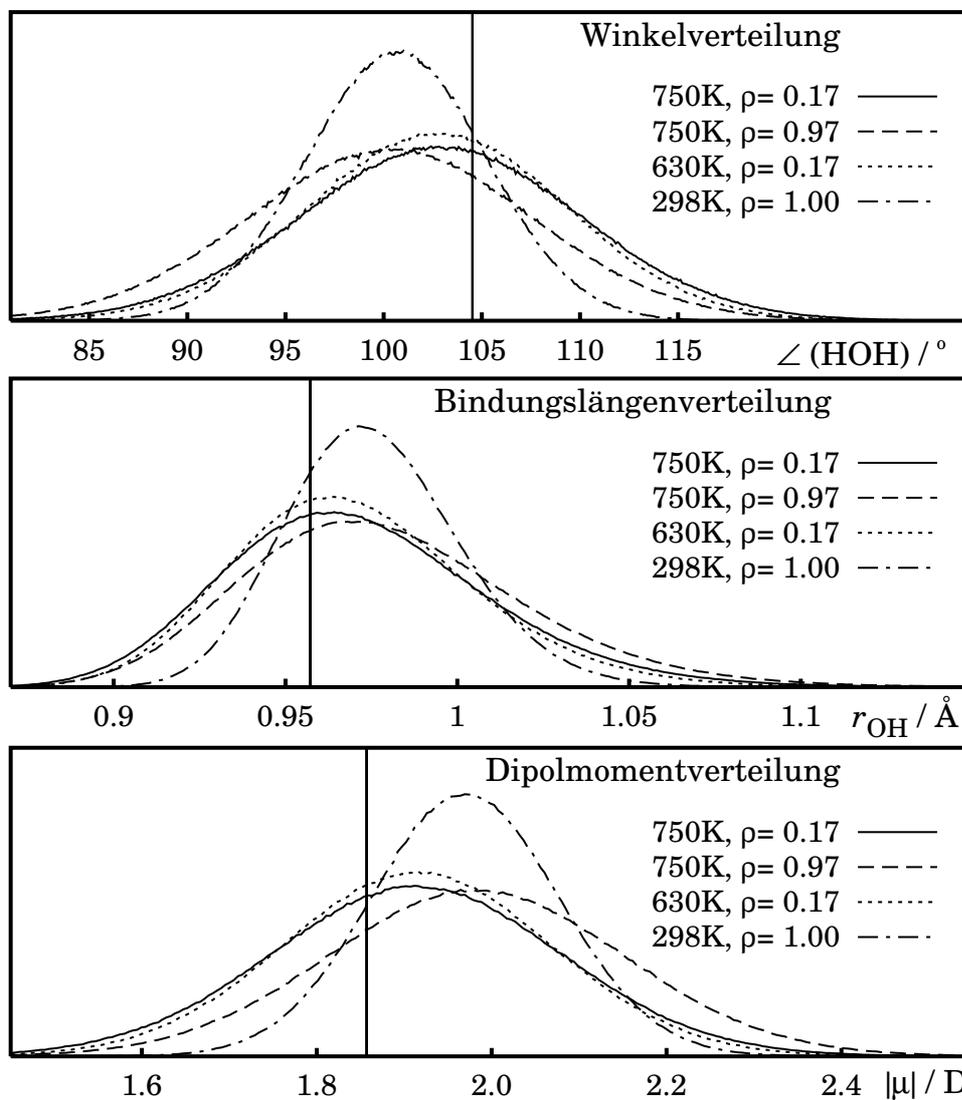


Abbildung 5.2: Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen für Bindungswinkel, Bindungslängen und Dipolmoment von ausgewählten Simulationen mit überkritischem Wasser. Zum besseren Vergleich ist auch je eine Verteilung für Normalbedingungen ($T = 298 \text{ K}$, $\rho = 1.0 \text{ g cm}^{-3}$) angegeben. Die senkrechten Linien zeigen die Gleichgewichtswerte in der Gasphase an.

Der Vergleich der Mittelwerte zeigt, daß das mittlere Dipolmoment kontinuierlich mit sinkender Dichte abnimmt. Der Einfluß der Tempera-

tur auf das Dipolmoment ist dagegen eher klein. So bewirkt zum Beispiel der Temperaturunterschied von über 450 K zwischen der Simulation bei Normalbedingungen und der Simulation bei $T = 750 \text{ K}$, $\rho = 0.97 \text{ g cm}^{-3}$ lediglich eine Änderung des Dipolmomentes um 0.6 Prozent. In allen in Abbildung 5.2 dargestellten Wahrscheinlichkeitsverteilungen nimmt die Breite der Verteilungen erwartungsgemäß mit der Temperatur zu. Im Vergleich der unterschiedlichen Dichten zeigt sich, daß die Dichte einen wesentlich größeren Einfluß auf die mittlere Geometrie hat, als die Temperatur. So sind sich die Verteilungen bei $\rho = 0.17 \text{ g cm}^{-3}$ und $T = 750 \text{ K}$ bzw. $T = 630 \text{ K}$ wesentlich ähnlicher als die Verteilungen bei $T = 750 \text{ K}$ und $\rho = 0.17 \text{ g cm}^{-3}$ bzw. $\rho = 0.97 \text{ g cm}^{-3}$. Auch dies ist erklärlich, denn bei der höheren Dichte finden wesentlich mehr Stöße statt, die die Geometrie der Wassermoleküle deformieren. Insgesamt kann festgestellt werden, daß sich die BJH-Wassermoleküle, wie erwartet, den unterschiedlichen äußeren Bedingungen anpassen. Die Änderungen der Geometrie und des Dipolmomentes sind jedoch insgesamt relativ klein. Es ist offensichtlich, daß die Gasphasenwerte erst bei sehr viel niedrigerer Dichte als $\rho = 0.12 \text{ g cm}^{-3}$ erreicht werden.

5.5 Paarkorrelationsfunktionen

Paarkorrelationsfunktionen gewähren einen Einblick in die lokale Struktur einer Flüssigkeit (vgl. Abschnitt 2.4). In Abbildung 5.3 sind die $g_{\text{OH}}(r)$ -Funktionen für die Simulationen mit dem BJH-Potential bei $T = 750 \text{ K}$ dargestellt. Der Vergleich mit der entsprechenden Funktion bei Normalbedingungen zeigt, daß sich die Struktur in überkritischem Wasser drastisch verändert. Dabei ist der erste intermolekulare Peak bei allen Dichten wesentlich niedriger als bei Normalbedingungen. Daraus kann auf eine deutliche Abnahme der Wasserstoffbrückenbindungen geschlossen werden. Strukturen bei Abständen von mehr als 4 \AA werden verwischt. Die unter Normalbedingungen vorhandene mittelreichweitige Strukturierung (vgl. Kapitel 6) geht beim überkritischen Wasser verloren. Mit abnehmender Dichte nimmt die Höhe des Peaks bei 2 \AA und bei

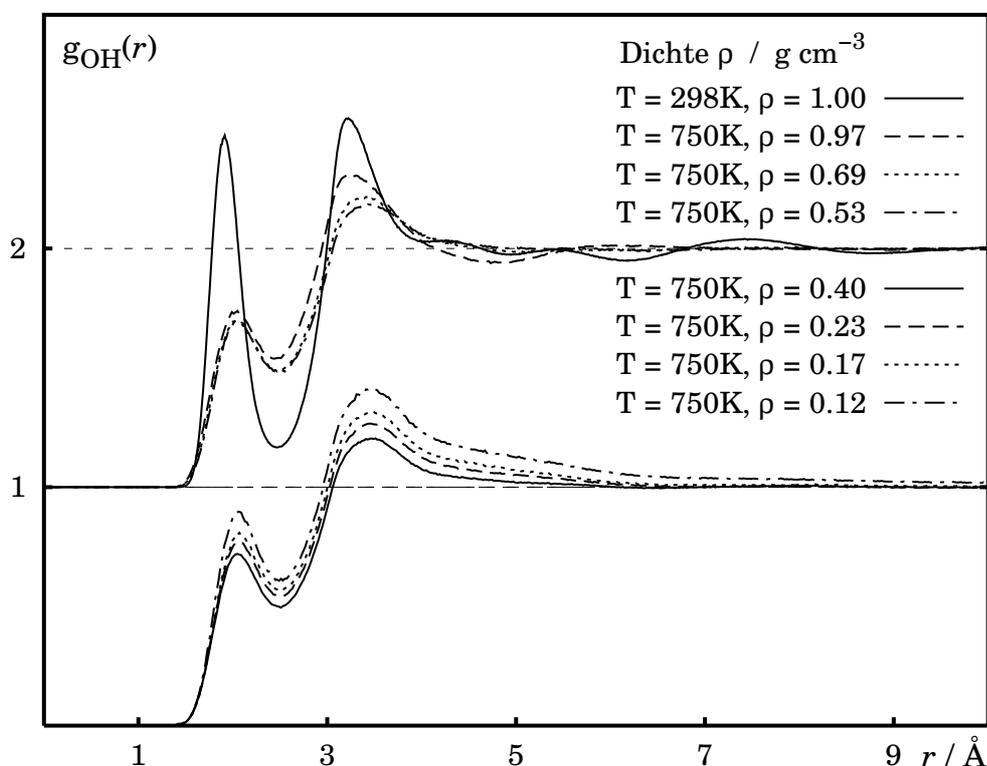


Abbildung 5.3: Sauerstoff-Wasserstoff-Paarkorrelationsfunktionen $g_{\text{OH}}(r)$ für unterschiedliche Dichten (ρ in g cm^{-3}) unter Verwendung des BJH Wassermodells bei 750 K. Zusätzlich ist die entsprechende Korrelationsfunktion für BJH-Wasser unter Normalbedingungen eingezeichnet (von Simulation P3 aus Kapitel 6). Die Funktionen für Dichten von $\rho \geq 0.53 \text{ g cm}^{-3}$ sind zur besseren Übersicht um eine Einheit nach oben verschoben.

3.5 \AA zuerst ab und dann wieder zu. Dies bedeutet, daß bei den Simulationen mit niedriger Dichte die Wahrscheinlichkeit, ein Wasserstoffatom in der näheren Umgebung eines Sauerstoffatoms zu finden, erhöht ist, und ist ein Hinweis darauf, daß die Verteilung der Wassermoleküle in der Simulationszelle nicht isotrop ist. Das Schnappschußbild (Abb. 5.4, links) unterstützt diesen Eindruck.

Diese lokalen Inhomogenitäten — man spricht auch von Cluster- bzw. Höhlenbildung — besitzen jedoch keine lange Lebensdauer. Betrachtet man die Dichteverteilung in der Simulationszelle über die gesamte Simu-

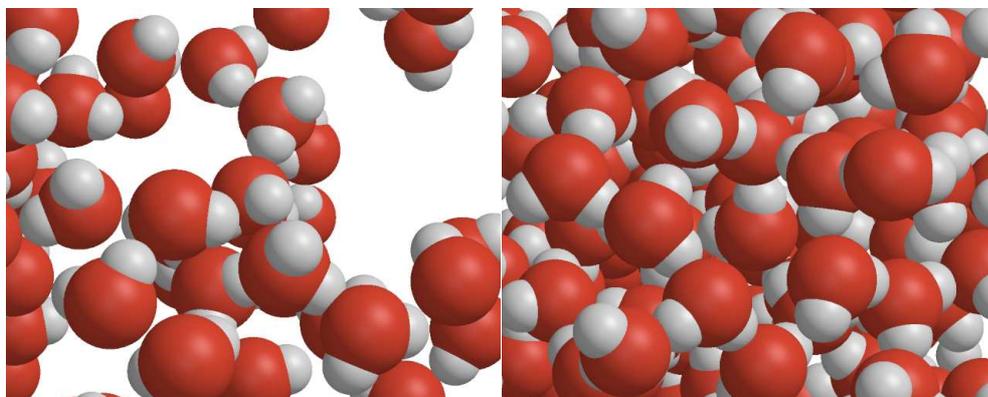


Abbildung 5.4: Ausschnitte von Momentaufnahmen aus Simulationen von überkritischem Wasser bei $T = 750 \text{ K}$ und $\rho = 0.12 \text{ g cm}^{-3}$ (links) bzw. $\rho = 0.97 \text{ g cm}^{-3}$ (rechts). Beide Abbildungen zeigen das gleiche Volumen. Man erkennt die Inhomogenität bei niedriger Dichte (links).

lationsdauer, so ist diese bei allen Simulationen isotrop.

Untersuchungen von Mountain [132] bzw. Kalinichev und Churakov [130] zeigen, daß diese Bildung von Clustern und Höhlungen einen wesentlichen Anteil an den außergewöhnlichen Lösemittleigenschaften von überkritischen Flüssigkeiten haben. Durch das Clustern der Wassermoleküle entstehen in der Flüssigkeit Höhlungen, deren mittlerer Durchmesser — je nach Temperatur und Dichte — dem Durchmesser kleiner bis mittelgroßer Moleküle entspricht, wodurch die Auflösung von Molekülen entsprechender Größe in überkritischem Wasser deutlich erleichtert wird [132].

Für eine ausführliche statistische Untersuchung der Cluster- bzw. Höhlenbildung ist allerdings die Zahl von 512 Wassermolekülen zu klein [132]. Zudem konnte bei der Auswertung der Daten von Simulation S11 mit 4096 Wassermolekülen festgestellt werden, daß eine Simulationsdauer von weniger als 100 ps wesentlich zu kurz ist.

In Abbildung 5.5 werden die drei Paarkorrelationsfunktionen $g_{\text{OO}}(r)$, $g_{\text{OH}}(r)$ und $g_{\text{HH}}(r)$ für das BJH-, das TIP4P- und das SPC/E-Modell bei $T = 750 \text{ K}$ und $\rho = 0.17 \text{ g cm}^{-3}$ miteinander verglichen (Simulationen S02,

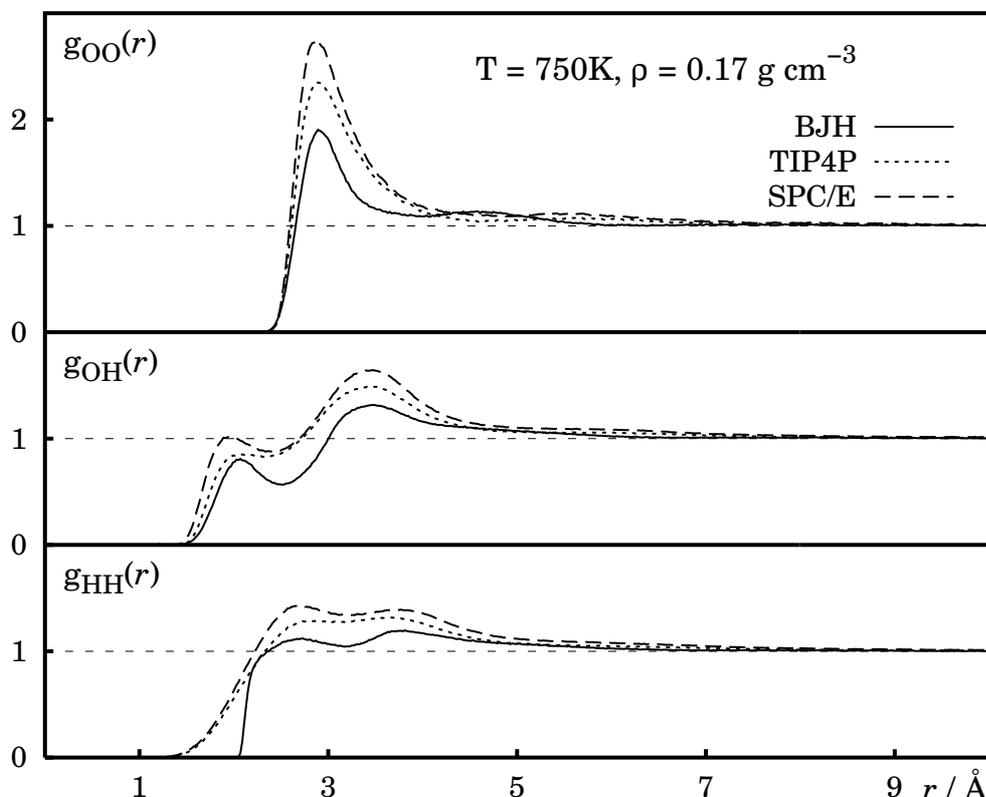


Abbildung 5.5: Vergleich der Paarkorrelationsfunktionen $g_{OO}(r)$, $g_{OH}(r)$ und $g_{HH}(r)$ für unterschiedliche Wassermodelle bei $T = 750 \text{ K}$ und $\rho = 0.17 \text{ g cm}^{-3}$.

S12 und S13). Man erkennt deutlich, daß sowohl beim TIP4P-Potential, als auch beim SPC/E-Wasser eine wesentlich stärkere Strukturierung im Vergleich zum BJH-Potential stattfindet, was sich in höheren Maxima manifestiert. Die höheren Peaks erklären sich durch das größere Dipolmoment von TIP4P- und SPC/E Wasser und der dadurch stärkeren Coulomb-Wechselwirkungen. In einer kurzen Testsimulation mit einem polarisierbaren TIP4P-Wassermmodell [70] bei gleicher Temperatur und Dichte erhöhte sich das mittlere Dipolmoment der Wassermoleküle nur um etwa 1% gegenüber dem Gasphasenwert (bei Normalbedingungen 25%). Die BJH-Wassermoleküle haben im Mittel unter den gleichen Bedingungen ein etwa 3% höheres Dipolmoment gegenüber der Gasphase (bei Normal-

bedingungen 6 %, vgl. Tabelle 5.2). Demnach ist die Änderung des Dipolmomentes durch die Änderung der Geometrie bei überkritischen Bedingungen vermutlich von größerer Bedeutung, als die Polarisierung aufgrund der molekularen Polarisierbarkeit.

Die Übereinstimmung der Paarkorrelationsfunktionen aus MD-Simulationen mit experimentell aus Neutronenstreuung bestimmten Korrelationsfunktionen [46, 49, 94, 95, 133–135] ist qualitativ zufriedenstellend. Allerdings sind die Korrelationsfunktionen aus den Simulationsrechnungen stärker strukturiert, als nach den Ergebnissen der Neutronenstreuexperimente erwartet wird. Insbesondere im Bereich von $r = 1 \text{ \AA}$ bis zu $r = 3 \text{ \AA}$, sind sowohl in der $g_{\text{OH}}(r)$ - wie auch in der $g_{\text{HH}}(r)$ -Funktion deutliche Peaks erkennbar, die in den experimentellen Graphen nicht erscheinen [133]. Abgesehen davon werden Position und Höhe der Peaks in den Paarkorrelationsfunktionen mit dem BJH-Modell gut wiedergegeben. Vor allem die Peakhöhen liegen näher an den experimentellen Werten, als bei TIP4P- bzw. SPC/E-Wasser. Dieses ist eine direkte Folge der flexiblen Struktur des BJH-Wassers und der dadurch implizit vorhandenen Polarisierbarkeit. Bei niedrigen Dichten sind dadurch die Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen wegen der reduzierten Polarisierung schwächer und die Peaks in den Paarkorrelationen entsprechend niedriger. Chialvo und Cummings [105] konnten mit einem modifizierten SPC/E-Potential (die Ladungsverteilung wurde durch Skalieren der Ladungen so geändert, daß das Molekül das Dipolmoment von Wasser in der Gasphase, d. h. $1.85D$ hat) diese Beobachtung bestätigen, da das modifizierte SPC/E-Potential deutlich näher an den experimentellen Paarkorrelationsfunktionen lag, als das unmodifizierte.

5.6 Selbstdiffusionskoeffizienten

Zur Untersuchung der Mobilität der Moleküle in überkritischem Wasser wurden aus den aufgezeichneten Trajektorien der Simulationen die Selbstdiffusionskoeffizienten (SDC) berechnet. Die Berechnung erfolgte sowohl über die mittlere quadratische Verschiebung (MSD), als

5 Struktur und Dynamik von überkritischem Wasser

Potential	T / K	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$D / 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$D_{\text{exp}} / 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
BJH	750	0.12	360 ± 15	290
BJH	750	0.17	250 ± 10	210
BJH	750	0.23	180 ± 10	150
BJH	750	0.40	104 ± 5	87
BJH	750	0.53	73 ± 3	66
BJH	750	0.69	50 ± 3	51
BJH	750	0.97	25 ± 2	36
BJH	630	0.17	215 ± 5	180
BJH	630	0.53	60 ± 4	58
TIP4P	750	0.17	224 ± 10	210
SPC/E	750	0.17	198 ± 6	210
Vergleichswerte bei Normalbedingungen:				
BJH	298	1.00	1.5 ± 0.3	
SPC/E	300	1.00	2.5 ± 0.2	2.4 ^a
TIP4P	300	1.00	3.5 ± 0.4	

Tabelle 5.3: Selbstdiffusionskoeffizienten D von überkritischem Wasser. Vergleich der Ergebnisse der Simulationen mit experimentellen Daten. Die experimentellen Selbstdiffusionskoeffizienten D_{exp} (rechte Spalte) sind mit der in [136] gegebenen Interpolationsfunktion berechnet worden. ^aWert interpoliert auf $T = 300 \text{ K}$ und $\rho = 1.0 \text{ g cm}^{-3}$ mit den experimentellen Daten aus [137] und [138]

auch über Integration der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen (VACF). Die Werte aus beiden Methoden stimmten jeweils überein (siehe auch Abschnitt 2.6). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 und in Abbildung 5.6 dargestellt. Wie zu erwarten, steigt die Selbstdiffusion mit fallender Dichte und steigender Temperatur. Die Mobilität der Wassermoleküle ist bei den untersuchten überkritischen Bedingungen zwischen einer und zwei Größenordnungen höher, als unter Normalbedingungen. Im Vergleich mit den experimentellen Werten aus [136] liegen die Selbstdiffusionskoeffizienten bei Verwendung des BJH-Potentials überwiegend

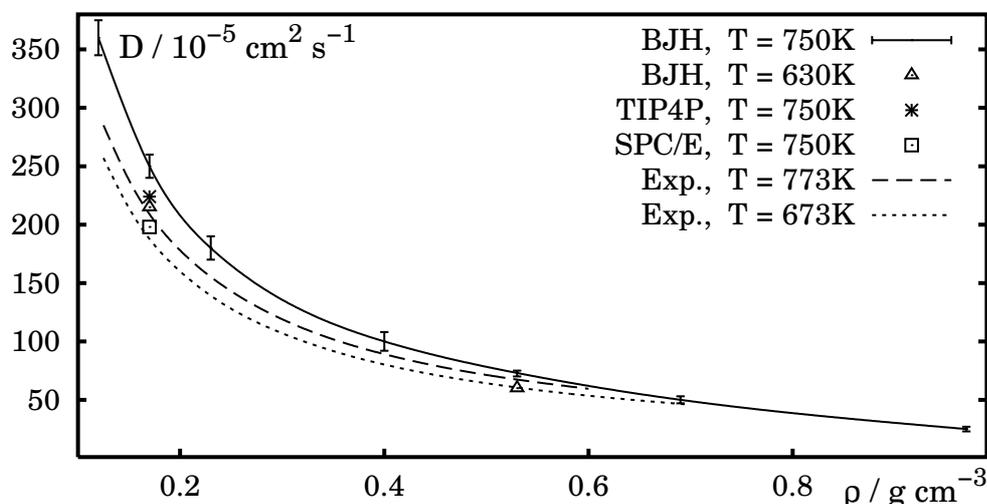


Abbildung 5.6: Vergleich von aus den Simulationen berechneten und experimentellen Selbstdiffusionskoeffizienten [136]

zu hoch. Lediglich bei $\rho = 0.97 \text{ g cm}^{-3}$ liegt der SDC vom BJH-Wasser unter dem experimentellen Wert. Im Vergleich der Isothermen in Abbildung 5.6 wird deutlich, daß die Werte für das BJH-Potential umso stärker von den experimentellen Werten abweichen, je niedriger die Dichte ist. Die Selbstdiffusionskoeffizienten aus den Simulationen mit den starren Wassermolekülen (TIP4P und SPC/E) liegen näher an den experimentellen Werten. Dabei ist jedoch zu beachten, daß der Fehler der einzelnen Messungen in [136] mit etwa 10 % abgeschätzt wurde. Bei Anwendung der Interpolationsfunktion (s. Tabelle 5.3) ist der Fehler wahrscheinlich noch größer, da die experimentellen Werte bei niedrigen Dichten bis zu 10 % von der Interpolationsfunktion abweichen und für Dichten größer als 0.6 g cm^{-3} keine Messungen durchgeführt wurden.

Das BJH-Potential reagiert, wie erwartet, auf die unterschiedlichen Umgebungsbedingungen, schießt dabei jedoch über das Ziel hinaus. Während der SDC von BJH-Wasser bei Normalbedingungen noch deutlich unter dem experimentellen Wert liegt (vgl. Tabelle 5.3), ist der SDC bei gasähnlichen überkritischen Bedingungen deutlich zu hoch. Bei Verwendung des SPC/E-Potentials werden die experimentellen Werten unter den un-

Potential	T / K	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$\epsilon(0)$	τ_D / ps	τ_μ / ps
BJH	750	0.12	1.8 ± 0.1	0.10 ± 0.04	0.06 ± 0.01
BJH	750	0.17	2.2 ± 0.1	0.12 ± 0.05	0.07 ± 0.02
BJH	750	0.23	2.7 ± 0.1	0.21 ± 0.10	0.09 ± 0.03
BJH	750	0.40	5.4 ± 0.4	0.23 ± 0.11	0.12 ± 0.05
BJH	750	0.53	6.9 ± 1.0	0.27 ± 0.12	0.14 ± 0.03
BJH	750	0.69	11.7 ± 1.5	0.37 ± 0.12	0.17 ± 0.04
BJH	750	0.97	21.4 ± 3.5	0.57 ± 0.25	0.21 ± 0.05
BJH	630	0.17	2.7 ± 0.2	0.26 ± 0.21	0.12 ± 0.03
BJH	630	0.53	9.4 ± 1.0	0.46 ± 0.20	0.23 ± 0.05
TIP4P	750	0.17	2.0 ± 0.2	0.10 ± 0.03	0.06 ± 0.01
SPC/E	750	0.17	2.8 ± 0.2	0.12 ± 0.04	0.09 ± 0.01
BJH	298	1.00	68 ± 10	10.4 ± 1.2	7.48 ± 0.05
SPC/E	300	1.00	73 ± 10	12.5 ± 1.2	4.24 ± 0.09

Tabelle 5.4: Dielektrischen Eigenschaften von überkritischem Wasser. (Bei allen Rechnungen wurde Ewald-Summation mit $\epsilon_{\text{RF}} = \infty$. Zum Einfluß der Ewald-Summation siehe Abschnitte 2.7.1, 7.5.1 und 7.5.3.)

tersuchten Bedingungen jeweils besser wiedergegeben.

5.7 Dielektrische Eigenschaften

Die dielektrischen Eigenschaften und deren Beeinflußbarkeit durch Druck und Temperatur gelten als eine Ursache für die außergewöhnlichen Lösemitelegenschaften von überkritischem Wasser. Dabei wird vor allem die statische Dielektrizitätskonstante $\epsilon(0)$ betrachtet. Um die Eignung des BJH-Potentials für Simulation von überkritischem Wasser zu überprüfen, wurde $\epsilon(0)$ für die unterschiedlichen Dichten und Temperaturen aus den Simulationsdaten berechnet. Ein tieferer Einblick in die Reichweite der dipolaren Wechselwirkungen wird durch die größenabhängigen Kirkwood-G-Faktoren $G_{\text{k}}(R)$ erhalten. Darüberhinaus wurden die Dipol-Dipol-Autokorrelationsfunktionen — sowohl für die in-

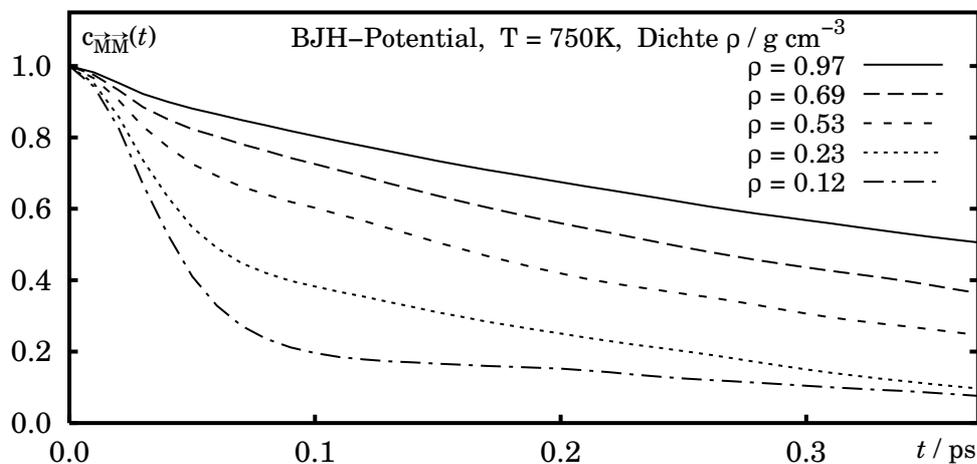


Abbildung 5.7: Dipol-Dipol-Autokorrelationsfunktion des Gesamtdipolmoments der Simulationszelle $c_{\vec{M}\vec{M}}^{\rightarrow}(t)$ von überkritischem Wasser mit dem BJH-Potential. Gezeigt werden die ACFs bei T = 750 K und unterschiedlichen Dichten.

dividuellen Wasserdipole $c_{\vec{\mu}\vec{\mu}}^{\rightarrow}(t)$, als auch für das Gesamtdipolmoment $c_{\vec{M}\vec{M}}^{\rightarrow}(t)$ der Simulationszelle, nebst den damit verknüpften Relaxationszeiten $\tau_{\mu} = \int_0^{\infty} c_{\vec{\mu}\vec{\mu}}^{\rightarrow}(t) dt$ bzw. $\tau_D = \int_0^{\infty} c_{\vec{M}\vec{M}}^{\rightarrow}(t) dt$ — bestimmt. Eine Aufstellung sämtlicher Zahlenwerte befinden sich in Tabelle 5.4 (Näheres zu den Methoden der Auswertung befindet sich in Abschnitt 2.7).

Die Relaxationszeiten der Dipol-Dipol-Autokorrelationen sind sowohl für die individuellen Dipole, ausgedrückt durch τ_{μ} , als auch für das Gesamtdipolmoment, ausgedrückt durch τ_D , um eine bis zwei Größenordnungen kürzer als bei Normalbedingungen (vgl. Tabelle 5.4). Dieses ist ein Zeichen dafür, daß sowohl die Nahordnung als auch die kollektive Anordnung der Dipole im überkritischen Wasser sehr kurzlebig sind. Wegen der kurzen Relaxationszeiten ist es möglich, trotz der relativ kurzen Simulationsdauer, Selbstdiffusionskoeffizienten und statische Dielektrizitätskonstanten mit vergleichsweise kleinen Fehlerbalken zu bestimmen (vgl. Abschnitte 7.4 und 7.5).

Der Verlauf der Autokorrelationsfunktion des Gesamtdipolmoments $c_{\vec{M}\vec{M}}^{\rightarrow}(t)$ (Abbildung 5.7) bestätigt die Beobachtungen von experimentellen

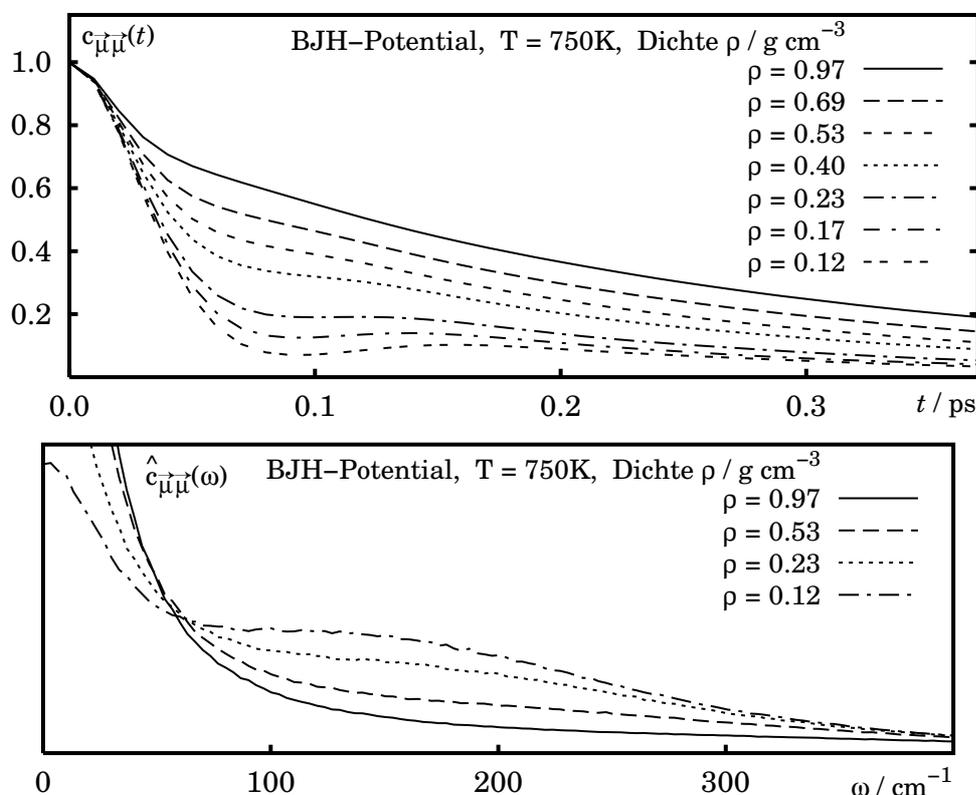


Abbildung 5.8: Oben: Dipol-Dipol-Autokorrelationsfunktionen $c_{\vec{\mu}\vec{\mu}}(t)$ von überkritischem Wasser mit dem BJK-Potential bei einer Temperatur von $T = 750 \text{ K}$ und unterschiedlichen Dichten. Unten: die zur Korrelationsfunktion korrespondierende Verteilung der spektralen Dichte $\hat{c}_{\vec{\mu}\vec{\mu}}(\omega)$.

Untersuchungen (z. B. in [141]), daß es für die kollektive Dipolrelaxation zwei Mechanismen geben muß: einen schnellen Mechanismus (mit $\tau_1 < 0.1 \text{ ps}$) und einen langsamen Mechanismus (mit $\tau_2 \gg 0.1 \text{ ps}$). Während der langsame Relaxationsmechanismus bei hohen Dichten ($\rho > 0.5 \text{ g cm}^{-3}$) dominiert, nimmt die Bedeutung des schnelleren Mechanismus' mit abnehmender Dichte zu. Die Änderungen der Relaxation werden auch in den, aus den ACFs bestimmten, spektralen Dichteverteilungen $\hat{c}_{\vec{\mu}\vec{\mu}}(\omega)$ (Abbildung 5.8, unten) sichtbar. Es taucht mit abnehmender Dichte ein Peak im Bereich von $50 \text{ cm}^{-1} < \omega < 300 \text{ cm}^{-1}$ auf. Das Maximum des Peaks liegt

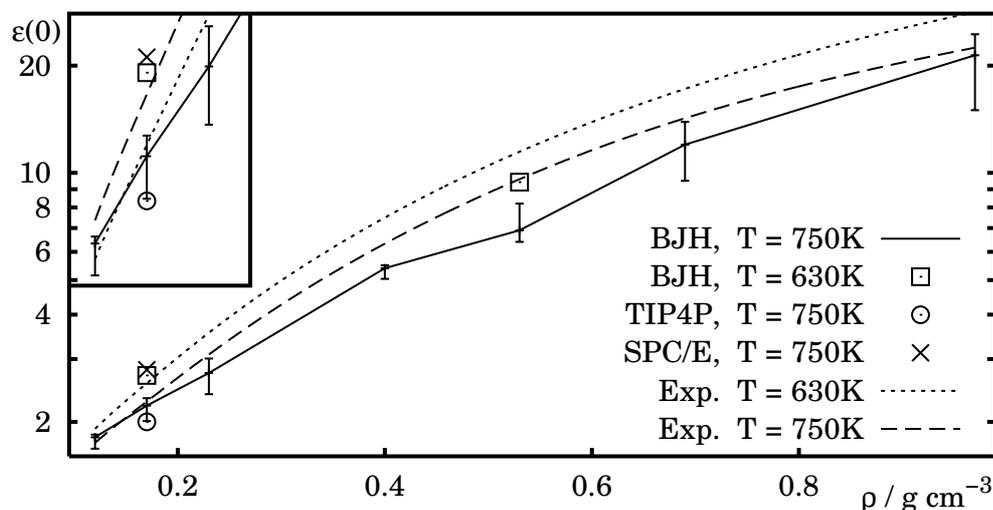


Abbildung 5.9: Statische Dielektrizitätskonstante $\epsilon(0)$ von Wasser bei 750 K und bei 630 K in Abhängigkeit von der Dichte. Vergleich der Ergebnisse der Simulationsrechnungen mit den inter- bzw. extrapolierten experimentellen Ergebnissen aus [139, 140]. Der Einschub zeigt den Bereich von $\rho = 0.1\text{ g cm}^{-3}$ bis $\rho = 0.25\text{ g cm}^{-3}$ mit etwa 5-facher Vergrößerung in y -Richtung.

bei ungefähr $\omega = 120\text{ cm}^{-1}$.

In Abbildung 5.9 werden die aus den Simulationen bestimmten Werte der statischen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon(0)$ bei $T = 750\text{ K}$ und unterschiedlichen Dichten mit der experimentellen 750 K -Isothermen verglichen. Die experimentellen Dielektrizitätskonstanten wurden dabei gemäß [139, 140] inter- bzw. extrapoliert. Insgesamt gibt es eine gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Simulationen mit dem BJH-Potential und den experimentellen Werten. Man sieht, daß die Dielektrizitätskonstante (DK) in weiten Grenzen durch Ändern der Dichte (über den Druck) manipuliert werden kann. Bei einer Dichte von $\rho = 0.97\text{ g cm}^{-3}$ entspricht der Wert der DK in etwa dem von Ethanol bei Normalbedingungen. Bei $\rho = 0.40\text{ g cm}^{-3}$ wird ungefähr der Wert der DK von Chloroform erreicht und bei $\rho = 0.12\text{ g cm}^{-3}$ der Wert von Hexan. Wird statt der Dichte die Temperatur verringert, so erhöht sich — erwartungsgemäß —

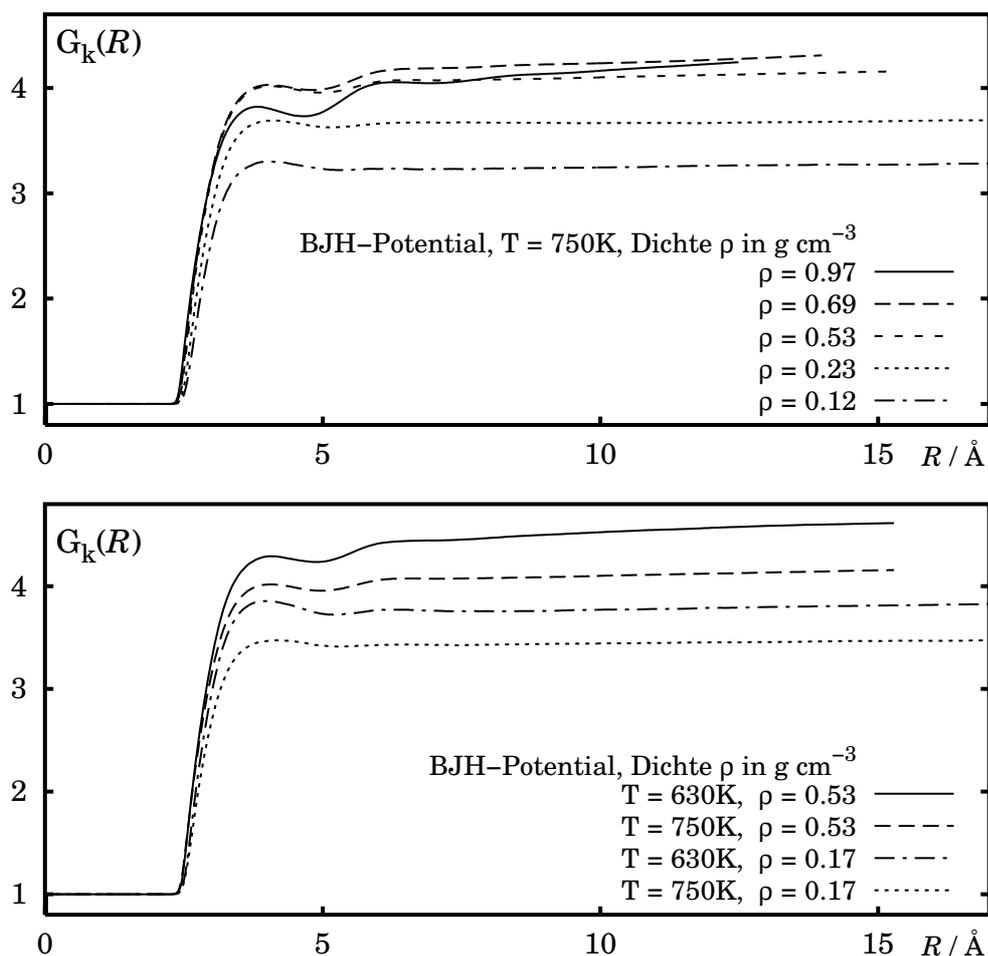


Abbildung 5.10: größenabhängiger Kirkwood-G-Faktor $G_k(R)$ für BJH bei $T = 750\text{ K}$ und unterschiedlichen Dichten.

die Dielektrizitätskonstante (vgl. Tabelle 5.4 und Abbildung 5.9). Man sieht, daß durch geeignete Veränderung von Dichte und Temperatur die Dielektrizitätskonstante von überkritischem Wasser in weiten Grenzen veränderbar ist.

Die in Abbildung 5.10 dargestellten größenabhängigen Kirkwood-G-Faktoren zeigen, wie sich die Struktur und damit die dielektrische Wechselwirkung zwischen einem einzelnen Dipol und seiner Umgebung stufenlos von gasähnlich nach flüssigkeitsähnlich wandelt. Bei $T = 750\text{ K}$

und $\rho = 0.12 \text{ g cm}^{-3}$ ist nur ein einziger Peak zu erkennen. Ab einem Radius von etwa $R = 5 \text{ \AA}$ ist keine wesentliche Strukturierung mehr erkennbar. Erhöht man die Dichte stufenweise bis auf $\rho = 0.97 \text{ g cm}^{-3}$ (vgl. Abb. 5.10, oben), so werden nach und nach bis zu drei Peaks erkennbar. Der Verlauf der $G_k(R)$ -Funktion ähnelt dabei der Funktion von Bulk-Wasser unter Normalbedingungen (vgl. Abb. 7.9). Die Strukturierung von $G_k(R)$ verstärkt sich gleichermaßen, wenn die Temperatur erniedrigt wird (s. Abb. 5.10, unten). Das BJH-Potential entspricht damit den Erwartungen.

5.8 Zusammenfassung

Das BJH-Potential ist, wie andere Wassermodele, die für Normalbedingungen ($T \approx 300 \text{ K}$ und $\rho \approx 1.0 \text{ g cm}^{-3}$) parametrisiert wurden, nur mit Einschränkungen für Simulationen von überkritischem Wasser einsetzbar. Besonders gut wird vom BJH-Potential die statische Dielektrizitätskonstante wiedergegeben und zwar über den gesamten untersuchten Dichtebereich. Insbesondere bei niedrigen Dichten ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten sehr gut. Bei den Selbstdiffusionskoeffizienten sind die Abweichungen des BJH-Modells vom Experiment vergleichsweise groß. Allerdings wird von den Experimentatoren [136] ein vergleichsweise großer Fehler von etwa 10% angegeben. Bei den Paar-korrelationsfunktionen ist die Übereinstimmung der Ergebnisse aus den Simulationen mit dem BJH-Potential mit experimentellen Kurven nur zufriedenstellend, jedoch in fast allen Bereichen, vor allem aber bei den Peakhöhen, deutlich näher an den experimentellen Werten, als für die starren SPC/E- oder TIP4P-Potentiale. Die relativ gute Wiedergabe der statischen Dielektrizitätskonstanten lassen das BJH-Potential besonders gut geeignet für die Untersuchung von Solvatationsvorgängen in überkritischem Wasser erscheinen.

6 Langreichweitige Wechselwirkungen im Bulk Wasser System

MAN: There's been a mistake in my change.
LARSON E. WHIPSNAD: Ah, at long last, an honest man. Want to return some money?
MAN: No, I'm short!
LARSON E. WHIPSNAD: Don't brag about it. I'm only five-feet-eight myself.

W. C. Fields in — »YOU CAN'T CHEAT AN HONEST MAN«

Teile dieses Kapitels wurden bereits in [69] veröffentlicht.

6.1 Motivation

Der überwiegende Anteil des Rechenzeitbedarfs einer Molekulardynamiksimulation wird für die Berechnung der Kräfte zwischen den Teilchen verbraucht. Dieser Aufwand wächst in der Praxis selbst unter günstigen Bedingungen immer stärker an, als die Zahl der wechselwirkenden Koordinaten. Da gleichzeitig aufgrund des Ergodentheorems Zeit- und Ensemblemittelwerte äquivalent sind, werden üblicherweise Systeme mit weniger als 1000 Wassermolekülen unter periodischen Randbedingungen simuliert und diese Simulationen entsprechend länger fortgeführt. Auf diese Weise wird bei gleichem Aufwand die „Ausbeute“ erhöht. Bei stark polaren Medien — wie z. B. Wasser — reichen die Coulomb-Wechselwirkungen weit über die Grenzen der Simulationszelle hinaus und es müssen Vorkehrungen getroffen werden, damit umzugehen (vgl. Abschnitt 2.3).

Als Folge der finiten Größe der Simulationszelle können die Paarkorrelationsfunktionen nur bis zu endlichen Abständen bestimmt werden. Für die Bestimmung einiger thermodynamischer Größen ist es jedoch nötig die g -Funktionen bis zum Grenzwert $r \rightarrow \infty$ zu integrieren (vgl. Abschnitt 2.4). Dazu wurde 1992 von Trokhymchuk und Mitarbeitern [142] eine Methode vorgestellt, bei der die aus der Simulation eines relativ kleinen Systems erhaltenen Paarkorrelationsfunktionen mit der Lösung einer aus der Cluster-Theorie abgeleiteten Integralgleichungsrechnung kombiniert und damit auf $r \rightarrow \infty$ extrapoliert werden kann. Zu diesem Zweck wurde das von Trokhymchuk *et al.* vorgestellte Verfahren erfolgreich eingesetzt. Die Paarkorrelationsfunktionen können darüberhinaus mittels geeigneter Fouriertransformation (s. Gleichung (6.1)) in sog. Streufunktionen umgerechnet werden, die in direkter Beziehung zu den experimentell aus Roentgen- bzw. Neutronenstreuung erhaltenen Meßkurven stehen. Führt man diese Rechnung mit den von Trokhymchuk und Mitarbeitern [142–144] ermittelten verlängerten Paarkorrelationsfunktionen durch, so erhält man einen kleinen Peak bei einer reziproken Länge von $k \approx 0.6 \text{ \AA}^{-1}$. Dieser sogenannte *Pre-Peak* wurde als Anzeichen einer langreichweitigen Struktur (entsprechend einer Periode von etwa 10 \AA) im flüssigen Wasser interpretiert, wie sie zum Beispiel in Gläsern gefunden wird [145]. Würde man die Streufunktionen direkt aus den nicht extrapolierten Paarkorrelationsfunktionen berechnen, so ist die Auflösung zu niedrig (siehe Abbildung 7.3 und Diskussion dazu in Abschnitt 7.3), denn die Fouriertransformation kann nur für mit der Simulationszelle kompatible k -Vektoren berechnet werden.

Mit der Installation des SP2-Parallelrechners im Rechenzentrum der Universität Karlsruhe und dem Aufbau des Linux-Clusters in der Abteilung Theoretische Chemie der Universität Ulm (vgl. Kapitel 3.5) bestand die Möglichkeit mit einem Simulationsprogramm für Parallelrechner (`molody` [63, 64]) hinreichend große Wassersysteme mit vertretbarem Zeitaufwand zu simulieren, und aus den Trajektorien dieser Simulationen können die Streufunktionen mit so hoher Auflösung berechnet werden, daß die Existenz des *Pre-Peaks*, zumindest für zwei unterschiedliche Wassermodele, direkt verifiziert bzw. falsifiziert werden kann.

6.2 Einzelheiten der Simulationen

Zur Berechnung der Strukturfaktoren wurden drei Simulationen unterschiedlich großer Wassersysteme durchgeführt. In allen Simulationen wurden kubische Simulationszellen und periodische Randbedingungen verwendet. Als Wechselwirkungspotentiale wurden das starre TIP4P-Modell [26] und das flexible BJH-Wassermodell [32] verwendet. System P1 besteht aus 12167 TIP4P Wassermolekülen in einem Kubus von 71.38 Å Kantenlänge; System P2 aus 2744 TIP4P Wasser in einem Kubus von 43.45 Å Kantenlänge. Die Simulationen wurden mit dem frei erhältlichen MD-Programm `molody` [63, 64] auf dem Linux Cluster der Abteilung Theoretische Chemie der Universität Ulm und dem IBM SP2-Parallelrechner der Universität Karlsruhe durchgeführt. Zur Integration der Bewegungsgleichungen wurde ein Beeman-Prediktor-Korrektor-Algorithmus für Quaternionen [146, 147] mit einem Zeitschritt von 0.75 fs verwendet. Zur Thermostatisierung wurde ein Nosé-Hoover-Thermostat [62] mit einem Trägheitsparameter von $100 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ ps}^{-2}$ verwendet.

Um die Abhängigkeit der Ergebnisse vom verwendeten Wasserpotential zu überprüfen, wurde weiterhin ein System von 1600 BJH Wassermolekülen in einer kubischen Simulationszelle mit einer Kantenlänge von 36.3 Å (System P3) simuliert. Dabei wurde der Verlet-Algorithmus [148] mit einem Zeitschritt von 0.5 fs verwendet. Die Temperatur wurde durch einen Berendsen-Thermostat [60] mit einer Zeitkonstante von 0.4 ps auf 300 K gehalten. Langreichweitige Wechselwirkungen wurden in allen Fällen mittels Ewald-Summation [17, 35] berücksichtigt.

6.3 Paarkorrelationsfunktionen

Aus den aufgezeichneten Konfigurationen wurden die radialen Verteilungsfunktionen $g_{\text{OO}}(r)$, $g_{\text{HH}}(r)$ und $g_{\text{OH}}(r)$ bis zu einem Abstand von $r = L/\sqrt{2}$ berechnet (L steht für die Kantenlänge der Simulationszelle). Im Bereich von $L/2 < r < L/\sqrt{2}$ wurden keine periodischen Bilder berücksichtigt und die g-Funktionen dementsprechend normiert.

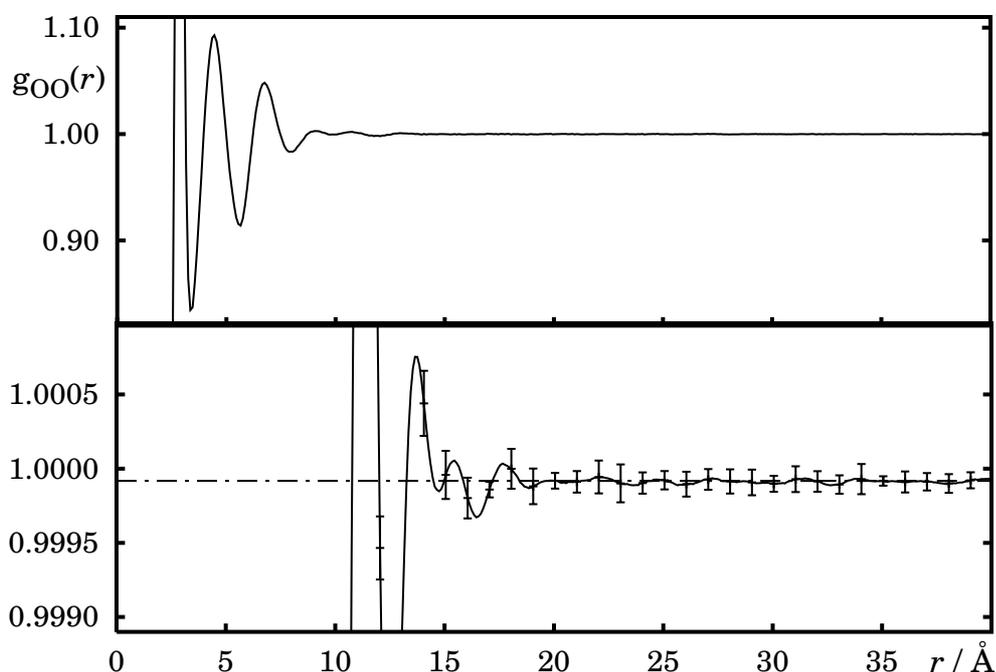


Abbildung 6.1: Vergrößerte Ausschnitte aus der Sauerstoff-Sauerstoff-Paarkorrelationsfunktion $g_{OO}(r)$ aus Simulation P1 mit 12167 TIP4P-Wassermolekülen. Oben: Darstellung in ungefähr 10-fache Vergrößerung. Unten: ungefähr 2000-fache Vergrößerung. Dargestellt ist nur der Bereich von $r = 10 \text{ \AA}$ bis 40 \AA . Die Fehlerbalken entsprechen dem Funktionswert \pm der Standardabweichung aus abschnittweiser Berechnung der g-Funktion über Abschnitte von jeweils 7.5 ps Länge

Als Beispiel wird in Abbildung 6.1 die Sauerstoff-Sauerstoff-Paarkorrelationsfunktion $g_{OO}(r)$ aus Simulation P1 in zwei Vergrößerungsstufen dargestellt. Der oberen Plot zeigt die typischen ersten drei Peaks, wie sie auch in Abbildung 2.5 erkennbar sind. Darüberhinaus sind im Bereich von 8 bis etwa 15 \AA noch weitere, deutlich schwächere Peaks erkennbar. Im unteren Plot von Abb. 6.1 ist der Bereich von 10 bis 40 \AA noch einmal mit etwa 2000-facher Vergrößerung dargestellt. Man erkennt, daß die Oszillationen bis etwa $r = 15 \text{ \AA}$ außerhalb der abgeschätzten Fehlergrenzen liegen. Die deutlich schwächeren Oszillationen im Bereich von $15 \text{ \AA} \leq r \leq 20 \text{ \AA}$ liegen in der gleichen Größenordnung, wie die Fehlerbal-

ken, und sind nur in der starken Vergrößerung des unteren Plots erkennbar, da sie nur noch etwa 0.005 Prozent der Peakhöhe des ersten Peaks bei $r = 3 \text{ \AA}$ ausmachen. Ab $r > 20 \text{ \AA}$ sind die Fehlerbalken deutlich größer, als die sichtbaren Oszillationen.

Durch die starke Vergrößerung kann man auch erkennen, daß Paarkorrelationsfunktionen von Systemen mit einer finiten Anzahl von Teilchen im Limit $r \rightarrow \infty$ gegen $1 - \frac{1}{N}$ konvergieren. Die vergrößerte g -Funktion wurde mit einem *Low-Pass*-Filter behandelt um hochfrequente Störungen zu eliminieren. Für die folgenden Berechnungen wurden selbstverständlich die ungefilterten Funktionen verwendet. Auch bei den anderen durchgeführten Simulationen ergibt sich ein vergleichbares Bild. Anhand der Paarkorrelationsfunktionen sind keine signifikanten Strukturen mit einer Periode von $\approx 10 \text{ \AA}$ oder größer erkennbar.

6.4 Strukturfaktoren

Die *Pre-Peak*-Hypothese von Trokhymchuk *et al.* fußt auf der Existenz eines Peaks in der k -Raum Darstellung der Radialverteilungsfunktionen, dem partiellen Strukturfaktor. Der partielle Sauerstoff-Sauerstoff-Strukturfaktor berechnet sich aus der Sauerstoff-Sauerstoff-Radialverteilungsfunktion wie folgt:

$$S_{OO}(k; L/\sqrt{2}) = \frac{4\pi\rho_O}{k} \int_0^{L/\sqrt{2}} (g_{OO}(r) - 1) \sin(kr)r \, dr \quad . \quad (6.1)$$

Dabei steht ρ_O für die Sauerstoffdichte und $L/\sqrt{2}$ für den Abstand bis zu dem die Paarkorrelationsfunktion berechnet wurde. Die daraus berechneten Kurven für die Simulationen P1, P2 und P3 sind in Abbildung 6.2 dargestellt.

Die Symbole entsprechen den mit der Größe der Simulationszelle kompatiblen k -Vektoren. Die Kurven der beiden Simulationen mit dem TIP4P-Wassermodell (System P1 und P2) fallen genau zusammen, Der partielle Strukturfaktor S_{OO} der Simulation mit dem BJH Wassermodell

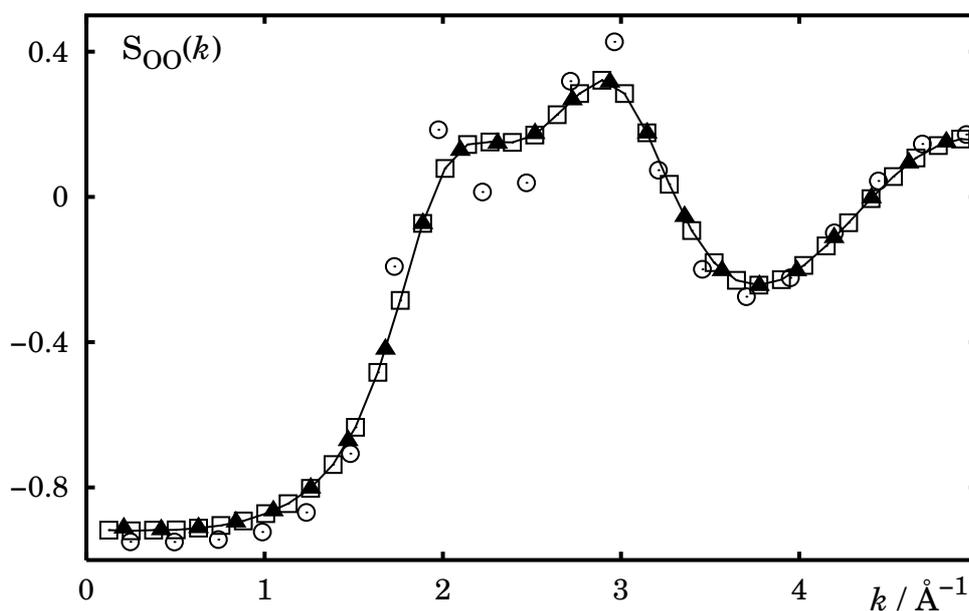


Abbildung 6.2: Partielle Sauerstoff-Sauerstoff-Strukturfaktoren. Simulation P1: Quadrate und durchgezogene Linie, Simulation P2: Dreiecke, Simulation P3: Kreise

(System P3) weicht nur im Bereich von $1.5 < k < 3.5 \text{ \AA}^{-1}$ von den TIP4P-Kurven ab. Dieser Bereich entspricht den kurz- bis mittelreichweitigen Wasserstrukturen und gibt die auch in den Paarkorrelationsfunktionen deutlich erkennbaren Unterschiede zwischen den beiden Wassermodellen wieder. In den Paarkorrelationsfunktionen entspricht dies Abständen von deutlich weniger als 10 \AA . Die von Trokhymchuk *et al.* vorhergesagten [143] langreichweitigen Strukturen müßten dagegen in Abbildung 6.2 einen Peak im Bereich von $0.5 < k < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ ergeben. Dafür gibt es keinerlei Anzeichen.

Von den Paarkorrelationsfunktionen der Simulation P3 wurden zusätzlich partielle Strukturfaktoren nach Bhatia-Thornton berechnet. Im einzelnen sind das $S_{NN}(k)$ für die Dichte-Dichte, $S_{CC}(k)$ für die Ladung-Ladung und $S_{NC}(k)$ für die Dichte-Ladung Korrelationen. Die Berechnung

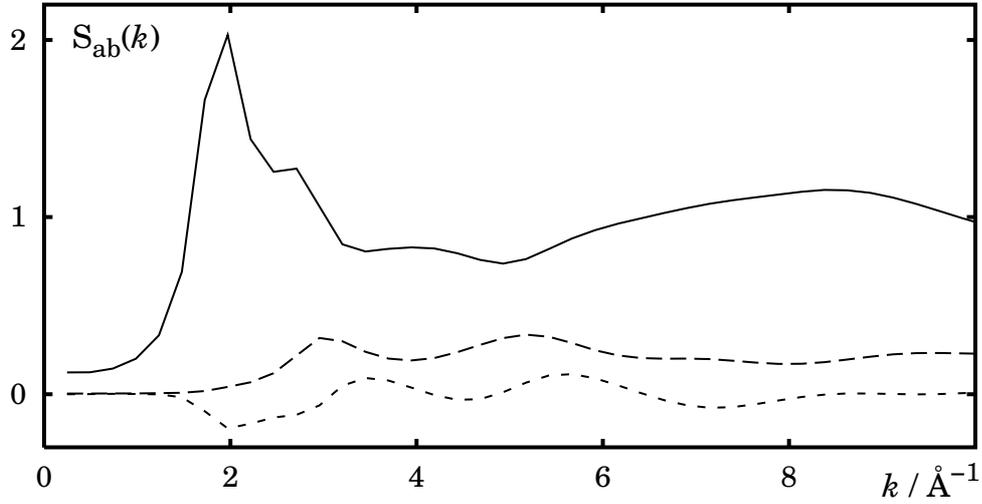


Abbildung 6.3: Partielle Strukturfaktoren nach Bhatia-Thornton. Durchgezogene Linie: Dichte-Dichte (S_{NN}); gestrichelte Linie: Ladung-Ladung (S_{CC}); gepunktete Linie: Dichte-Ladung (S_{NC})

erfolgt nach [145] mittels:

$$S_{NN}(k) = c_{\text{O}}^2 A_{\text{OO}}(k) + c_{\text{H}}^2 A_{\text{HH}}(k) + 2c_{\text{O}}c_{\text{H}}A_{\text{OH}}, \quad (6.2)$$

$$S_{CC}(k) = c_{\text{O}}c_{\text{H}} \{ 1 + c_{\text{O}}c_{\text{H}} [A_{\text{OO}}(k) + A_{\text{HH}}(k) - 2A_{\text{OH}}(k)] \}, \quad (6.3)$$

$$S_{NC}(k) = c_{\text{O}}c_{\text{H}} \{ c_{\text{H}} [A_{\text{HH}}(k) - A_{\text{HO}}(k)] - c_{\text{O}} [A_{\text{OO}}(k) - A_{\text{HO}}(k)] \}. \quad (6.4)$$

c_{O} und c_{H} sind die Sauerstoff- und Wasserstoff-Molenbrüche und $A_{\text{OO}}(k)$, $A_{\text{HH}}(k)$, $A_{\text{HO}}(k)$ die partiellen Strukturfaktoren nach Faber-Ziman. Die Faber-Ziman-Strukturfaktoren $A_{\alpha\beta}$ werden mittels

$$A_{\alpha\beta}(k) = 1 + \frac{4\pi n_0}{k} \int_0^{\infty} [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \sin(kr) r dr, \quad (6.5)$$

mit n_0 als der totalen Teilchendichte der Atome aus den Paarkorrelationsfunktionen berechnet. Die resultierenden Plots (s. Abb. 6.3) entsprechen den in [143] dargestellten Plots. Jedoch zeigt der partielle Dichte-Dichte-Strukturfaktor keine Oszillationen bei Wellenzahlen unter 1 \AA^{-1} und

stimmt sehr gut mit den experimentellen Strukturfaktoren in [134, 149] überein.

6.5 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Simulationen zeigen eindeutig, daß in Modellen von Bulk-Wasser bei Normalbedingungen langreichweitige Strukturen bis zu Abständen von etwa 20 \AA existieren. Jenseits von etwa 15 \AA sind diese Strukturen aber so schwach ausgeprägt, daß extrem lange Simulationen notwendig wären, um dieses mit hinreichender statistischer Zuverlässigkeit belegen zu können. Darüberhinaus sind diese Korrelationen um etwa drei Größenordnungen schwächer ausgeprägt, als die ersten beiden Peaks in den Paarkorrelationsfunktionen. Das hat zur Folge, daß diese Korrelationen in den verschiedenen partiellen Strukturfaktordarstellungen nicht sichtbar werden. Es gibt auch keine Anzeichen dafür, daß durch eine größere Simulationszelle eine stärkere langreichweitige Korrelation werden kann. Obwohl es sich hier um Aussagen über ein Modell von Wasser und nicht über reales Wasser handelt, kann man aufgrund der Simulationsergebnisse nicht erwarten, daß ein solcher *Pre-Peak*, verursacht durch langreichweitige Korrelationen, beobachtet werden kann.

7 Einfluß von Systemgröße und Dielektrischen Randbedingungen auf Struktur und Dynamik

LORD PERCY PERCY: The fashion today is towards the tiny.
EDMUND BLACKADDER: In that case you have the most fashionable brain in London.

Rowan Atkinson — »BLACKADDER II«

7.1 Motivation

Für die konkrete Auswahl der Systemparameter von Molekulardynamiksimulationen, wie z. B. die Systemgröße oder die Methode zur Behandlung der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen, sind häufig eher praktische denn physikalische Kriterien ausschlaggebend. Insbesondere die zur Verfügung stehende Rechenkapazität oder die Fähigkeiten der verwendeten Simulationssoftware zwingen häufig zu Kompromissen, die die Aussagekraft der Simulationen beeinträchtigen können.

Als Entscheidungshilfen dienen dabei Faktoren wie a) der mit den vorhandenen Mitteln maximal mögliche Aufwand, b) die Übernahme der Parameter von ähnlichen Untersuchungen aus der Literatur und c) die „Erfahrung“ des Wissenschaftlers. Durch die Installation des Linux-Clusters der Abteilung Theoretische Chemie der Universität Ulm ist es möglich geworden, vergleichsweise große Bulk-Wasser-Systeme mit vertretbarem Zeitaufwand zu simulieren (vgl. Kapitel 6). Damit ergab sich die Gelegenheit, den Einfluß der Größe der Simulationszelle und den damit eng verbundenen Einfluß der Methode zur Behandlung langreichweitiger Wech-

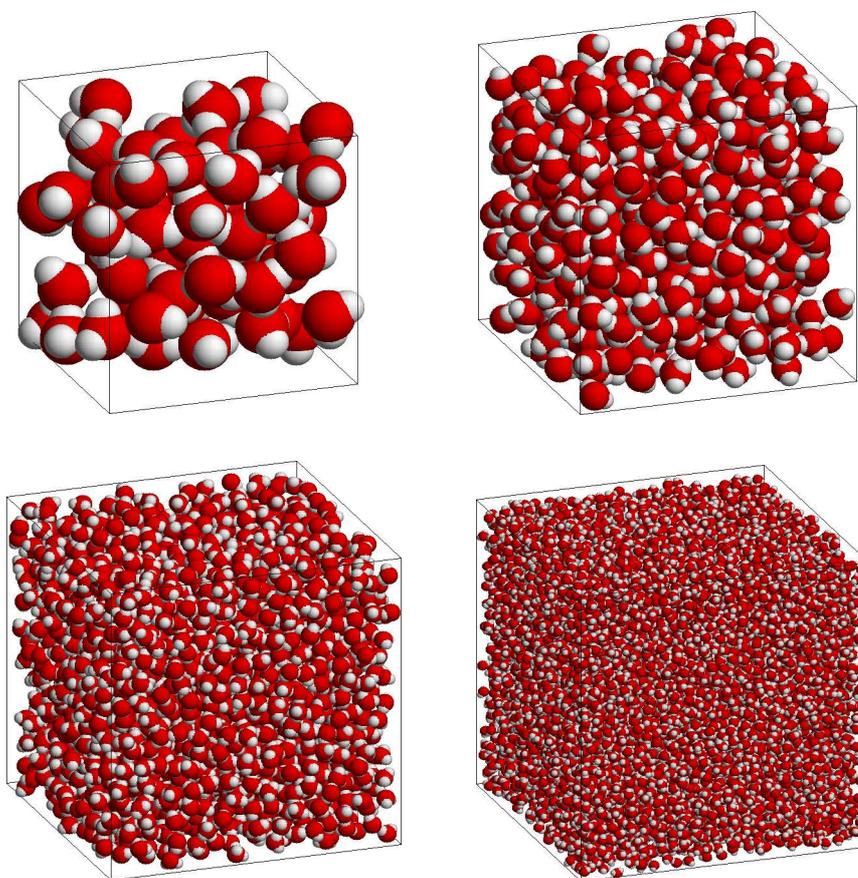


Abbildung 7.1: Schnappschußgeometrien von unterschiedlich großen Simulationszellen. Von links oben nach rechts unten: 64, 512, 2744 und 12167 Wassermoleküle.

selwirkungen auf Struktur und Dynamik des simulierten Systems systematisch zu untersuchen.

Die Untersuchung von reinen Bulk-Wasser-Systemen bietet sich dazu aus mehreren Gründen an. Als Einkomponentensystem ist die Statistik der einzelnen zu bestimmenden Größen besonders gut. Weiterhin sind die Ergebnisse auf Mehrkomponentensysteme wie z. B. Elektrolyte oder solvatisierte Proteine zumindest qualitativ übertragbar, da Wasser unter diesen Umständen die Hauptkomponente ist. Und schließlich wird bei Anwendung periodischer Randbedingungen eine maximal homogene

Probe erhalten, von der man annehmen darf, daß Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Simulationen ausschließlich auf die Zahl der Wassermoleküle im System bzw. die Methode zur Behandlung langreichweitiger Wechselwirkungen zurückzuführen sind. Die erfolgreiche Anwendung von MD-Simulationen in den frühen 70er Jahren unter extremen Rechenzeitbeschränkungen und dementsprechend kleinen Simulationszellen zeigt, daß diese Annahme häufig berechtigt ist.

Im folgenden Kapitel werden Struktur und Dynamik von Bulk-Wassersystemen mit 64, 512, 2744 und 12167 Wassermolekülen untersucht und miteinander hinsichtlich des Einflusses der Systemgröße und der dielektrischen Randbedingungen verglichen. Im einzelnen werden die Paarkorrelationsfunktionen bzw. Strukturfaktoren, die Selbstdiffusionskoeffizienten, die statische Dielektrizitätskonstante und die damit verknüpften Kirkwood-G-Faktoren sowie die Dipol-Relaxationszeiten τ_D und τ_μ untersucht. In Verbindung mit einer Abschätzung des Verhältnisses von Systemgröße und Rechenzeitaufwand soll die abschließende Diskussion eine Entscheidungshilfe bei der Auswahl der Simulationsparameter geben, die den (möglichen) Mehraufwand einer Simulation mit anderen Simulationsparametern dem dadurch zur erwartenden Qualitätsgewinn der Ergebnisse gegenüberstellt.

7.2 Einzelheiten der Simulationen

Für die Untersuchung des Einflusses von Systemgröße und dielektrischen Randbedingungen wurden eine Reihe von MD-Simulationen unterschiedlich großer Bulk-Wassersysteme bei einer Temperatur von $T = 300\text{K}$ und einer Dichte von $\rho = 1.0\text{g cm}^{-3}$ durchgeführt. Als Wassermodell wurde das SPC-Potential [20] gewählt, da es speziell für diese Bedingungen optimiert worden ist. Durch Vergleichssimulationen mit anderen Potentialen, konnte darüberhinaus festgestellt werden, daß die beobachteten Effekte unabhängig vom Wassermodell sind. Alle Simulationen wurden in kubischen Simulationszellen mit periodischen Randbedingungen in den drei Raumrichtungen durchgeführt. Zur Integration der Bewe-

	Moleküle	ϵ_{RF}	L / Å	r_{cut} / Å	k_{cut} / Å ⁻¹	α / Å ⁻¹	Dauer / ps
D1	64 SPC	1	12.4137	6.206	3.0903	0.45564	2000
D2	512 SPC	1	24.8274	12.413	2.1852	0.32218	700
D3	2744 SPC	1	43.4479	13.924	1.6518	0.24355	150
D4	12167 SPC	1	71.3787	17.847	1.2887	0.19001	35
D5	64 SPC	∞	12.4137	6.206	3.0903	0.45564	10000
D6	512 SPC	∞	24.8274	12.413	2.1852	0.32218	2000
D7	2744 SPC	∞	43.4479	13.924	1.6518	0.24355	150
D8	64 SPC	67	12.4137	6.206	3.0903	0.45564	2000
D9	512 SPC	67	24.8274	12.413	2.1852	0.32218	600

Tabelle 7.1: Übersicht über die Simulationen zur Untersuchung des Einflusses von Systemgröße und dielektrischen Randbedingungen. ϵ_{RF} ist die Dielektrizitätskonstante des die Simulationszelle und ihrer Bilder umgebenden Dielektrikums (s. Gleichung (2.5)). L ist die Kantenlänge der kubischen Simulationszelle, r_{cut} der Realraumcutoff, k_{cut} der Cutoff im reziproken Raum und α der Konvergenzparameter für die Ewald-Summation.

gungsgleichungen wurde ein Beeman Prediktor-Korrektor-Algorithmus für Quaternionen [64, 146, 147] mit einem Zeitschritt von 0.5 fs verwendet. Zur Thermostatisierung wurde ein Nosé-Hoover-Thermostat [62] mit einem Trägheitsparameter von $100 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ ps}^{-2}$ verwendet. Die Berücksichtigung der langreichweitigen Wechselwirkungen erfolgte mittels Ewald-Summation [17, 35, 36]. Dabei wurden sowohl die klassische Ewald-Summation [35] mit leitenden Randbedingungen (also $\epsilon_{\text{RF}} = \infty$, vgl. Abschnitt 2.3) als auch zwei Varianten der Ewald-Summation mit dem zusätzlichen *Reaction-Field*-Term [36] ($\epsilon_{\text{RF}} = 1$ und $\epsilon_{\text{RF}} = 67 \approx \epsilon(0)$) untersucht. Besondere Sorgfalt wurde auf die Auswahl der Parameter für die Ewald-Summation gelegt, da selbst kleine Abweichungen zu großen systematischen Fehlern bei der Berechnung der dielektrischen Eigenschaften führen können [57, 59]. Die Cutoffs für den Realraum r_{cut} und den Reziprokraum k_{cut} sowie der Konvergenzparameter α wurden so ge-

wählt, daß eine relative Genauigkeit von mindestens 10^{-5} erreicht wird. Die im einzelnen verwendeten Kombinationen vom Parametern sind in Tabelle 7.1 dargestellt.

Für die Simulationen mit 64 und 512 Wassermolekülen wurde jeweils eine mindestens 200 ps lange Simulation zur Äquilibrierung durchgeführt. Die auf diese Weise erhaltenen Startkonfigurationen wurden dann für alle Simulationen mit der gleichen Anzahl an Wassermolekülen verwendet und mit den neuen Ewald-Parametern für weitere 25 ps äquilibriert. Bei den Simulationen mit 2744 und 12167 Wassermolekülen wurden als Startkonfigurationen die Endkonfigurationen der Simulationen P1 und P2 aus Kapitel 6 verwendet und dann für weitere 15 ps äquilibriert. Ausgehend von den derart präparierten Startkonfigurationen wurden bis zu 10 ns lange Trajektorien im Abstand von 20 fs aufgezeichnet und für die weitere Auswertung verwendet. Tabelle 7.1 gibt einen Überblick über die verwendeten Parameter und die Dauer der einzelnen Simulationen.

7.3 Paarkorrelationsfunktionen und Strukturfaktoren

Aus den aufgezeichneten Konfigurationen wurden, wie im vorhergehenden Kapitel, die radialen Verteilungsfunktionen $g_{OO}(r)$ für die einzelnen Simulationen bis zu einem Abstand von $r = L/\sqrt{2}$ ohne Einbeziehung periodischer Bilder berechnet (L steht dabei für die Kantenlänge der kubischen Simulationszelle). Um die Korrelationsfunktionen besser vergleichen zu können, wurden sie noch mit einem Faktor $\left(1 + \frac{1}{N}\right)$ (N ist die Zahl der Moleküle in der Simulationszelle) multipliziert, damit für $r \rightarrow \infty$ jeweils der gleiche Grenzwert von 1 erreicht wird. Die $g_{OO}(r)$ -Funktion aus Simulation D4 mit 12167 Wassermolekülen wurde als Referenz gewählt. Von dieser Funktion wurden Differenzen ($\Delta g_{OO}(r)$) mit den Sauerstoff-Sauerstoff-Paarkorrelationsfunktionen der Simulationen D1, D2 und D3 mit 64, 512 bzw. 2744 Wassermolekülen gebildet.

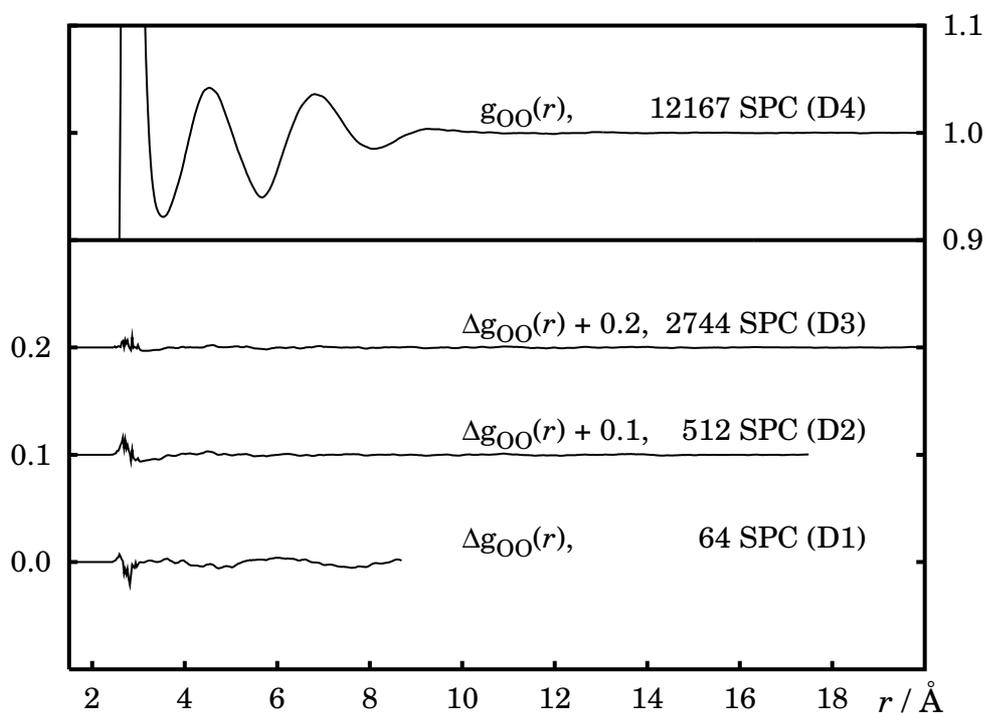


Abbildung 7.2: Vergleich der $g_{OO}(r)$ -Paarkorrelationsfunktionen. Oben: die Paarkorrelation aus der Simulation mit 12167 SPC-Wassern (Simulation D4). Unten: Differenzen der Simulationen mit 2744, 512 und 64 SPC-Wassermolekülen zur oben dargestellten $g_{OO}(r)$ -Funktion. Zur besseren Darstellbarkeit wurde ein konstanter Wert von 0.2 bzw. 0.1 zu den Funktionen für 2744 bzw. 512 Molekülen addiert.

Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abbildung 7.2 dargestellt. Die Differenzfunktionen für 512 und 2744 Wassermoleküle wurden zur besseren Übersicht zusätzlich mit einem Offset von 0.1 bzw. 0.2 Einheiten versehen. Bis auf die Paarkorrelation aus der Simulation D1 mit 64 Wassermolekülen zeigen die $\Delta g_{OO}(r)$ -Funktionen nur geringe Auslenkungen. Die Differenzen, die die Simulation mit 64 Wassermolekülen aufweist, beruhen auf einer leichten Verschiebung des zweiten und dritten Peaks der g -Funktion zu kleineren r -Werten. Wie man an der im oberen Teil von Abb. 7.2 dargestellten $g_{OO}(r)$ -Referenzfunktion sehen kann, zeigt die Paarkorrelationsfunktion beim in dieser Simulation angewendeten Real-

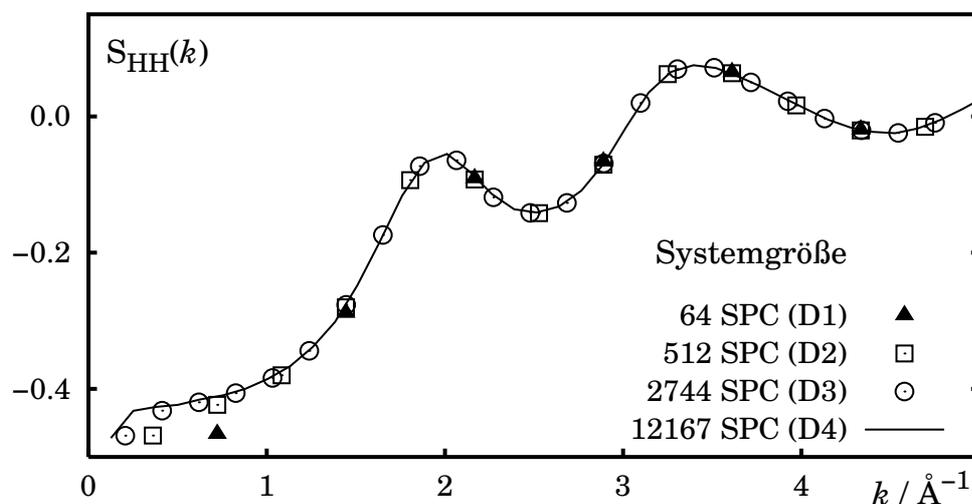


Abbildung 7.3: Ausschnitte aus den Wasserstoff-Wasserstoff-Strukturfaktoren $S_{\text{HH}}(k)$ berechnet aus Simulationen mit unterschiedlich großer Simulationszelle.

raumcutoff von 6.206 \AA noch deutliche Oszillationen. Die durch die Anwendung des Cutoffs unterdrückten Wechselwirkungen sind wahrscheinlich Ursache der Peakverschiebung. Bei den anderen Paarkorrelationsfunktionen, $g_{\text{HH}}(r)$ und $g_{\text{OH}}(r)$, sind die Unterschiede in der gleichen Größenordnung. Auf eine detaillierte Darstellung wurde daher verzichtet. Die Wahl der dielektrischen Randbedingungen zeigt keinen signifikanten Einfluß (z. B. zwischen den Simulationen D2, D6 und D9). Daher wurde ebenfalls auf eine explizite Darstellung der Paarkorrelationsfunktionen verzichtet.

Bei den aus den g -Funktionen berechneten Strukturfaktoren (s. Gleichung (6.1)) sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Simulationen noch geringer. Abbildung 7.3 zeigt das am Beispiel des Wasserstoff-Wasserstoff-Strukturfaktors $S_{\text{HH}}(k)$. Hier liegen die aus den Simulationen mit unterschiedlicher Anzahl Wassermoleküle berechneten Kurven mit Ausnahme des Limits $k \rightarrow 0$ genau übereinander. Die kleinen Abweichungen für $k < 1 \text{ \AA}^{-1}$ lassen sich verstehen, wenn man bedenkt, daß die g -Funktionen nur bis zu endlichen Abständen berechnet werden können und

	Wasser	ϵ_{RF}	Dauer / ps	t_{msd} / ps	t_{vacf} / ps	$D / 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
D1	64	1	2000	100	10	3.40 ± 0.22
D2	512	1	700	100	10	4.03 ± 0.08
D3	2744	1	150	50	10	4.29 ± 0.09
D4	12167	1	35	15	8	4.28 ± 0.08
D5	64	∞	10000	100	10	3.63 ± 0.26
D6	512	∞	2000	100	10	3.97 ± 0.13
Experiment ^a :						2.4

Tabelle 7.2: Vergleich der Selbstdiffusionskoeffizienten D aus Simulationen mit unterschiedlicher Systemgröße. Die Zeiten t_{msd} und t_{vacf} sind die maximalen Korrelationszeiten, bis zu denen die zugrundeliegenden Korrelationsfunktionen (MSD bzw. VACF) bestimmt wurden. Die Ergebnisse von D wurden in allem Fällen übereinstimmend für beide Bestimmungsmethoden erhalten. ^aWert interpoliert auf $T = 300 \text{ K}$ und $\rho = 1.0 \text{ g cm}^{-3}$ mit den Daten aus [137] und [138].

dadurch nur mit der Simulationszelle kompatible Wellenvektoren dargestellt werden können.

7.4 Selbstdiffusionskoeffizienten

Aus den Simulationen D1 bis D6 wurden die Selbstdiffusionskoeffizienten (SDC, vgl. Abschnitt 2.6) jeweils sowohl aus den Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen (VACF) als auch aus der mittleren quadratischen Verschiebung (MSD) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.2 dargestellt. Die über VACF und über MSD erhaltenen Werte für die SDCs stimmten in allen Fällen in drei oder mehr Nachkommastellen überein, so daß sie nicht getrennt aufgeführt wurden. Die genannten Fehlergrenzen wurden durch abschnittsweise Berechnung der Diffusionskoeffizienten abgeschätzt.

Der Vergleich der Zahlenwerte in Tabelle 7.2 zeigt, daß der Diffusionskoeffizient mit zunehmender Größe der Simulationszelle ansteigt und bei

2744 bzw. 12167 sein Maximum mit einem Wert von $4.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ erreicht hat. Mit Werten von 3.4 bzw. $3.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ liegen die Selbstdiffusionskoeffizienten für die 64-Wasser Simulationen D1 und D5 deutlich darunter. Auch bei den Simulationen mit 512 Wassermolekülen (D2 und D6) ist der SDC mit $4.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ noch unter dem Grenzwert von $4.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Es ist also im Unterschied zu den Paarkorrelationsfunktionen bei den Selbstdiffusionskoeffizienten ein wesentlicher Einfluß der Systemgröße erkennbar.

Der Einfluß der dielektrischen Randbedingungen liegt bei den Diffusionskoeffizienten noch innerhalb der abgeschätzten Fehlerbalken. Diese Fehlerbalken sind bei den Simulationen mit leitenden Randbedingungen (also $\epsilon_{\text{RF}} = \infty$) trotz der deutlich längeren Simulationsdauer merklich größer als die Fehlerbalken bei Vakuum-Randbedingungen (also $\epsilon_{\text{RF}} = 1$).

7.5 Dielektrische Eigenschaften

Die Bestimmung dielektrischer Eigenschaften aus molekularen Simulationen gilt allgemein als empfindlicher Test auf die ‘Güte’ der Simulation. Insbesondere die statische Dielektrizitätskonstante $\epsilon(0)$ kann sehr sensibel auf kleine Änderungen bei der Wahl der Simulationsparameter reagieren. Die Ursache für diese Empfindlichkeit ist, daß $\epsilon(0)$ aus den Fluktuationen des Gesamtdipolmomentes der Simulationszelle $\langle \vec{M} \rangle_t^2$ bestimmt wird (vgl. Abschnitt 2.7). Da das Gesamtdipolmoment \vec{M} dadurch entsteht, daß sich die einzelnen Dipole in der Simulationszelle nicht vollständig gegenseitig auslöschen (n. b. $\langle \vec{M} \rangle_t = 0$, für $t \rightarrow \infty$), können kleine Änderungen in der Struktur, relativ große Änderungen des Wertes von \vec{M} hervorrufen und damit den Wert von $\epsilon(0)$ verändern.

Die Untersuchung der Systemgrößenabhängigkeit dielektrischer Eigenschaften aus Computersimulationen ist besonders aufwendig, da die einzelnen Eigenschaften zusätzlich zur Systemgröße noch von der Methode zur Berücksichtigung der langreichweitigen Wechselwirkungen und den dabei zur Anwendung kommenden dielektrischen Randbedingungen abhängen [57, 59, 150, 151]. Um die Zahl der veränderbaren Parame-

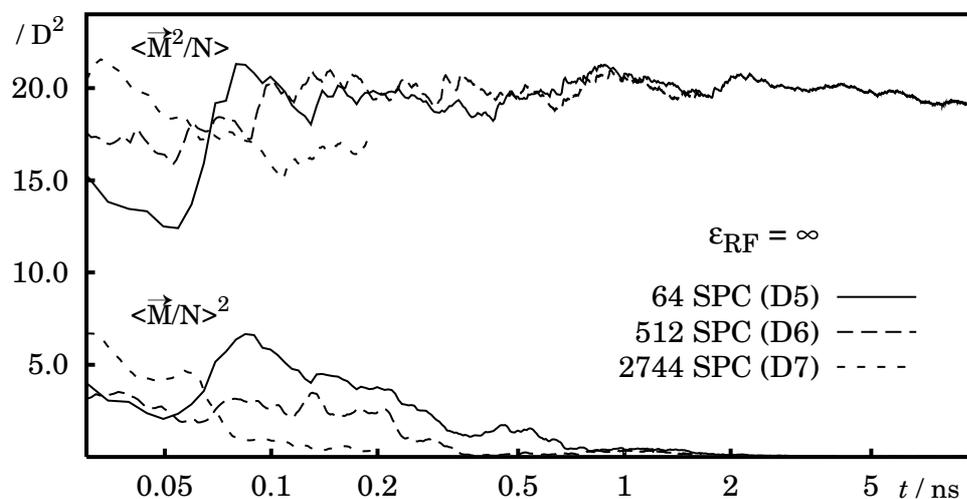


Abbildung 7.4: Laufende Mittelwerte der normierten Gesamtdipolfluktuationen $\langle \vec{M}^2/N \rangle_{(t)}$ und der normierten Gesamtdipolpolarisierung $\langle \vec{M}/N \rangle_{(t)}^2$ aus Simulationen mit unterschiedlich großer Simulationszelle. Ewald Summation mit leitenden dielektrischen Randbedingungen ($\epsilon_{RF} = \infty$). Die laufende Simulationszeit ist logarithmisch aufgetragen.

ter klein zu halten, wurde für die in dieser Arbeit vorgestellten Simulationen ausschließlich die Ewald-Summation zur Behandlung der Coulomb-Wechselwirkungen verwendet. Dabei kamen drei unterschiedlichen dielektrischen Randbedingungen zur Anwendung: die klassischen Ewald-Summe mit leitenden Randbedingungen (d. h. $\epsilon_{RF} = \infty$) sowie die von de Leeuw *et al.* beschriebene Ewald-Summation mit zusätzlichem Oberflächendipol-Term [36] mit den *Reaction-Field* Parametern $\epsilon_{RF} = 1$ und $\epsilon_{RF} = 67 \approx \epsilon(0)$ [58].

7.5.1 Statische Dielektrizitätskonstante

Beim Vergleich der Vielzahl von Veröffentlichungen, in denen die statische DK von Wasser aus Simulationsrechnungen bestimmt wird, fällt auf, wie sehr die gefundenen Werte schwanken (Aufstellungen repräsentativer Werte findet man zum Beispiel in [59] oder in [152]). Die statische DK wird, wie in Abschnitt 2.7.1 beschrieben, aus dem (systemgrößenun-

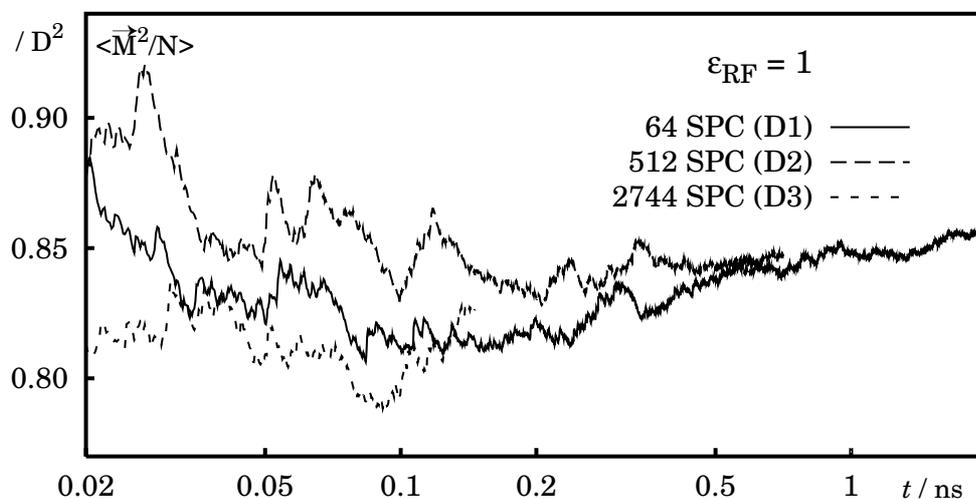


Abbildung 7.5: Laufende Mittelwerte der normierten Gesamtdipolfluktuationen $\langle \vec{M}^2/N \rangle_{(t)}$ aus Simulationen mit unterschiedlich großer Simulationszelle. Ewald-Summation mit Vakuum-Randbedingungen ($\epsilon_{RF} = 1$). Die laufende Simulationszeit ist logarithmisch aufgetragen.

abhängigen) Kirkwood-G-Faktor G_k berechnet. Bei der Bestimmung von G_k aus den Fluktuationen des Gesamtdipolmomentes der Simulationszelle $\langle \vec{M}^2 \rangle - \langle \vec{M} \rangle^2$ (vgl. Gleichung (2.9)) zeigte sich, daß die Größe $\langle \vec{M}^2 \rangle$ sehr schlecht konvergiert. Das Konvergenzverhalten von $\langle \vec{M}^2/N \rangle_{(t)}$ ist in den Abbildungen 7.4 und 7.5 für drei Systemgrößen (64, 512 und 2744 SPC-Wasser) und zwei unterschiedliche dielektrische Randbedingungen ($\epsilon_{RF} = \infty$ bzw. $\epsilon_{RF} = 1$) dargestellt. Der Index (t) soll andeuten, daß hier der laufende Mittelwert über den Verlauf der Simulation betrachtet wird.

Der Wert von $\langle \vec{M}^2/N \rangle$ scheint nicht von der Systemgröße abzuhängen, denn nach etwa 1 ns sind — sowohl bei $\epsilon_{RF} = \infty$ als auch bei $\epsilon_{RF} = 1$ — die Unterschiede zwischen den einzelnen Graphen von $\langle \vec{M}^2/N \rangle_{(t)}$ klein geworden. Dennoch schwanken auch nach Simulationszeiten von bis zu 10 ns (Abb. 7.4) bzw. 2 ns (Abb. 7.5) die laufenden Mittelwerte noch so stark, daß man nicht von vollständig konvergierten Mittelwerten ausgehen kann. An den in Abbildung 7.4 zusätzlich dargestellten laufenden Mittelwerten von $\langle \vec{M}/N \rangle^2$ (die drei unteren Kurven) zeigt sich, daß der laufende Mittelwert mit zunehmender Zahl der Wassermoleküle schnell-

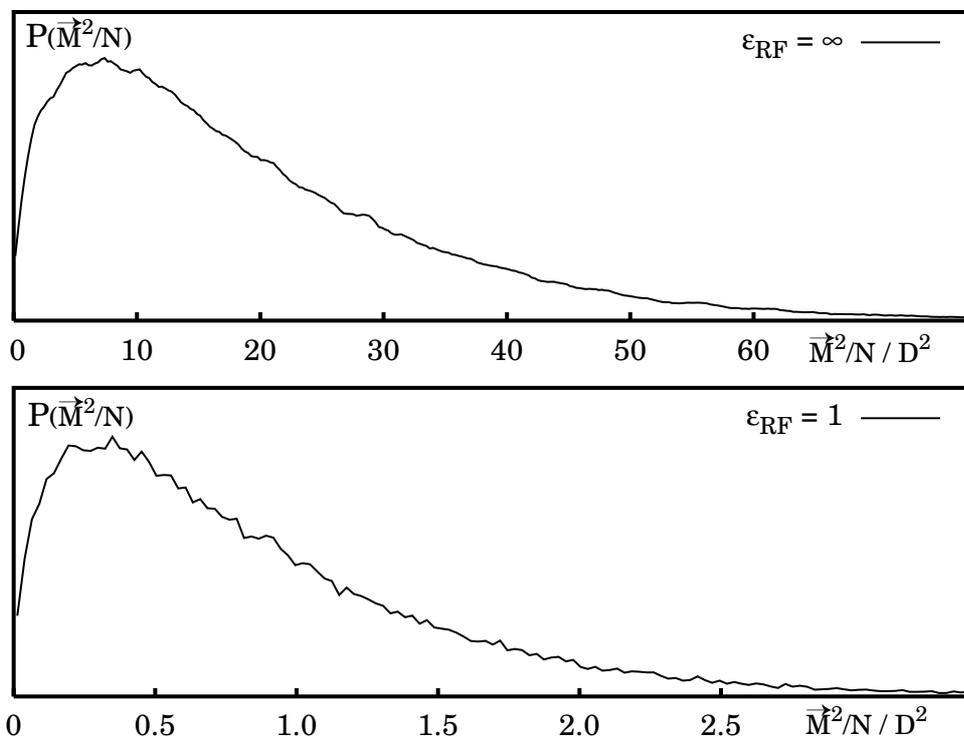


Abbildung 7.6: Vergleich der Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen $P(\vec{M}^2/N)$. Oben: Ewald-Summation mit leitenden dielektrischen Randbedingungen ($\epsilon_{RF} = \infty$). Unten: Ewald-Summation mit Vakuum-Randbedingungen ($\epsilon_{RF} = 1$).

ler gegen 0 strebt (Hinweis: die Zeitachsen in den Abbildungen 7.4 und 7.5 sind logarithmisch aufgetragen). Die bei der Berechnung von G_k gemachte Annahme $\langle \vec{M} \rangle^2 \approx 0$ wird bei größeren Systemen schneller erreicht.

Die Ursache der schlechten Konvergenz von $\langle \vec{M}^2 \rangle / N$, findet man, wenn man die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung von \vec{M}^2 betrachtet (s. Abbildung 7.6). Es sind die Verteilungen für $\epsilon_{RF} = \infty$ (oben) und $\epsilon_{RF} = 1$ (unten) dargestellt. Man erkennt deutlich, daß es sich hierbei nicht um symmetrische Gaussglockenkurven handelt, und daß sich damit die Fehler durch das Fehlen (relativ) seltener Ereignisse nicht näherungsweise auslöschen. Die Werte der Komponenten M_x , M_y und M_z sind demgegenüber normalverteilt. Damit konvergiert auch der laufende Mittelwert des Gesamtbe-

	Wassermoleküle	Simulationsdauer	ϵ_{RF}	$\epsilon(0)$
D1	64	2000 ps	1	79 ± 50
D2	512	700 ps	1	62 ± 30
D3	2744	150 ps	1	42^{a}
D4	12167	35 ps	1	— ^b
D5	64	10000 ps	∞	66 ± 3
D6	512	2000 ps	∞	67 ± 10
D7	2744	150 ps	∞	55^{a}
D8	64	2000 ps	67	74 ± 5
D9	512	600 ps	67	86 ± 15

Tabelle 7.3: Vergleich der berechneten Werte für die statische Dielektrizitätskonstante $\epsilon(0)$ für SPC Wasser. Die Spalte mit dem Wert für ϵ_{RF} kennzeichnet die dielektrischen Randbedingungen (vgl. Abschnitt 2.7). Die angegebenen Fehler wurden durch abschnittsweise Berechnung von $\epsilon(0)$ abgeschätzt. ^aDie Simulation ist zu kurz für eine Fehlerabschätzung. ^bDie Simulation ist zu kurz für eine sinnvolle Bestimmung von $\epsilon(0)$.

trags von $\langle \vec{M} \rangle$ entsprechend schnell gegen den erwarteten Grenzwert von 0 D (vgl. Abb. 7.4).

Der Vergleich der Absolutwerte der Dipolfluktuationen schließlich zeigt, daß bei leitenden dielektrischen Randbedingungen der Wert von $\langle \vec{M}^2 / N \rangle_t$, etwa 20-fach größer ist, als bei Vakuum-Randbedingungen. Das bedeutet, daß die Oberflächendipole, die sich an den Grenzflächen zum umgebenden Vakuum ausbildenden, die Dipolfluktuationen innerhalb des simulierten Systems stark abdämpfen. An den größenabhängigen Kirkwood-G-Faktoren $G_k(R)$ wird der Mechanismus dieser Dämpfung diskutiert (s. Abschnitt 7.5.2). Neumann und Steinhauser haben gezeigt [55,57], daß man auch unter diesen Umständen die Dielektrizitätskonstante der simulierten Flüssigkeit bestimmen kann, und haben dafür geeignete Fluktuationsformeln abgeleitet.

In Tabelle 7.3 sind die aus den MD-Simulationen berechneten Werte für die statische DK, $\epsilon(0)$, aufgelistet. Die gefundenen Werte liegen

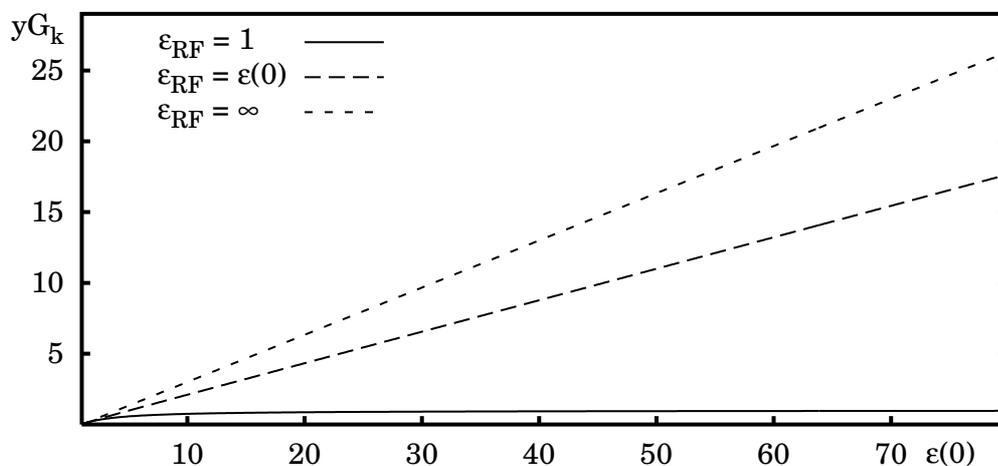


Abbildung 7.7: Auswirkung der dielektrischen Randbedingungen auf die Fluktuationen des Gesamtdipolmoments — ausgedrückt durch yG_k — als Funktion der statischen DK des untersuchten Mediums.

zwar alle in der erwarteten Größenordnung, die Abweichung vom erwarteten Wert von 67–69 [59] sind aber teilweise sehr groß. Die durch abschnittsweise Berechnung von $\epsilon(0)$ abgeschätzten Fehler zeigen zudem an, daß extrem lange Simulationen notwendig sind, um $\epsilon(0)$ zuverlässig zu bestimmen. Die Bestimmung von $\epsilon(0)$ aus Simulationen mit leitenden Randbedingungen hat den geringsten statistischen Fehler. Der für SPC-Wasser bestimmte Wert der statischen DK von etwa 66 liegt allerdings deutlich unter dem experimentell ermittelten Wert von 77.6 (interpoliert aus [141] für $T = 300\text{ K}$ und $\rho = 1.0\text{ g cm}^{-3}$). Da hier nur die Systemgrößenabhängigkeit von $\epsilon(0)$ diskutiert werden soll, ist der Absolutwert nicht weiter von Bedeutung.

Die Auswirkungen der dielektrischen Randbedingungen werden deutlich, wenn man die nach den Fluktuationsformeln (2.11)–(2.14) zu erwartenden Werte von yG_k gegen den Wert von $\epsilon(0)$ aufträgt (vgl. Abbildung 7.7). Bei leitenden dielektrischen Randbedingungen ($\epsilon_{RF} = \infty$) ist der Wert von G_k am größten und näherungsweise proportional zu $\epsilon(0)$. Wird ein *Reaction-Field* mit der DK der simulierten Flüssigkeit verwendet ($\epsilon_{RF} = \epsilon(0)$), so bleibt die näherungsweise Proportionalität zwischen

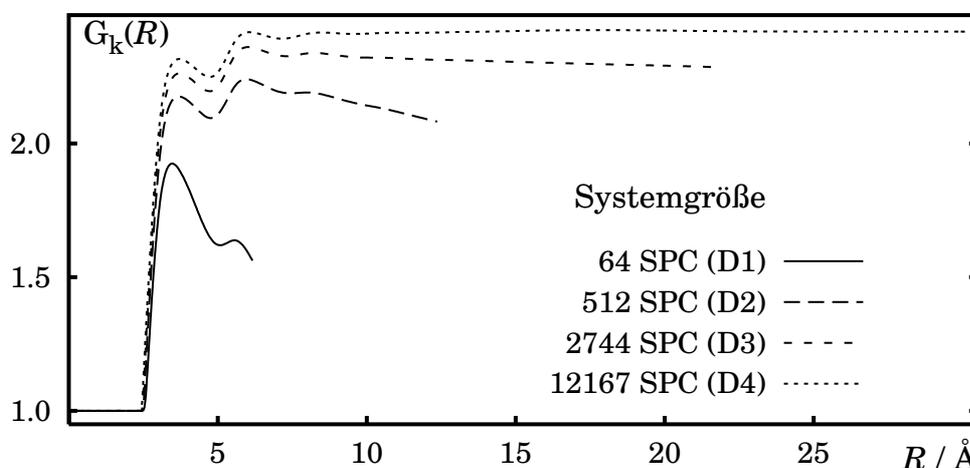


Abbildung 7.8: Systemgrößenabhängigkeit des großengrößenabhängigen Kirkwood-G-Faktors $G_k(R)$. Die Simulationen wurden mit $\epsilon_{RF} = 1$ durchgeführt.

yG_k und $\epsilon(0)$ erhalten, jedoch mit einer kleineren Proportionalitätskonstanten. Bei Vakuumrandbedingungen ($\epsilon_{RF} = 1$) werden dagegen die Dipolfluktuationen derart stark gedämpft, daß $yG_k(\epsilon(0))$ eine horizontale Tangente besitzt, also die Fluktuationen bei großer DK nahezu unabhängig von der DK sind. Dies bedeutet, daß bei der Bestimmung von $\epsilon(0)$ aus Simulationsdaten unter diesen Bedingungen schon kleine Änderungen von $\langle \vec{M}^2 \rangle$ entsprechend große Änderungen von $\epsilon(0)$ bewirken, was die vergleichsweise großen Fehlerbalken bei der Bestimmung von $\epsilon(0)$ aus Simulationen D1 und D2 erklärt.

7.5.2 Größenabhängiger Kirkwood G-Faktor

Der großengrößenabhängige Kirkwood-G-Faktor, $G_k(R)$, zeigt an, wie sich ein einzelner Dipol relativ zu den sich in einer ihn umgebenden Kugel mit dem Radius R befindlichen Dipolen anordnet. Dabei wird über alle Dipole in der Simulationszelle und die gesamte Dauer der Simulation gemittelt (zur Definition von $G_k(R)$ siehe Abschnitt 2.7 und die dort angegebenen Referenzen). Der Verlauf von $G_k(R)$ erlaubt eine Interpretation, wie stark und in welcher Weise die kollektive Polarisierung der Umgebung auf die einzelnen Dipole wirkt. Unter optimalen Bedingungen wird erwartet, daß

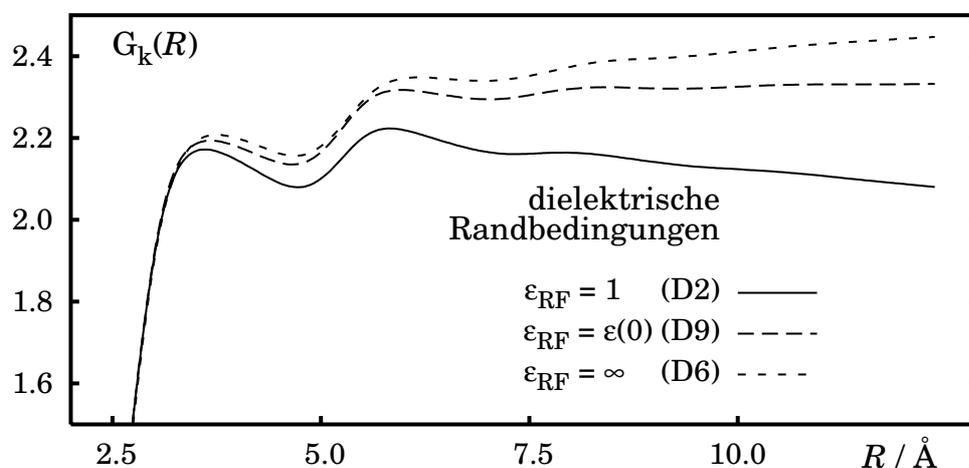


Abbildung 7.9: Einfluß der dielektrischen Randbedingungen auf $G_k(R)$ bei Systemen mit 512 Wassermolekülen und bei $\epsilon_{RF} = 1$, $\epsilon_{RF} = 67$ oder $\epsilon_{RF} = \infty$.

ab einem gewissen Abstand R_0 die Wirkungen der Dipole in der umgebenden Kugelschale sich gegenseitig aufheben und $G_k(R)$ einen Plateauwert erreicht.

Der Einfluß der Systemgröße auf den Verlauf von $G_k(R)$ wird bei Simulationen mit Vakuum-Randbedingungen (d. h. $\epsilon_{RF} = 1$) besonders deutlich sichtbar. In Abbildung 7.8 sind daher Verläufe von $G_k(R)$ aus den Simulationen D1–D4 mit 64, 512, 2744 und 12167 SPC-Wassermolekülen dargestellt. Allen Kurven beginnen mit einem Wert von 1 steigen bei $R \approx 2.5$ Å (d. h. in der Schale der ersten Nachbarn) steil an und zeigen bis zu drei unterschiedlich stark ausgeprägte Peaks (bei etwa 3.6 Å, 5.8 Å und 8 Å). Allen Kurven ist darüberhinaus gemeinsam, daß sie im langreichweitigen Teil mehr oder weniger stark abfallen, wobei der Abfall bei der Simulation mit 12167 Wassermolekülen kaum erkennbar ist. Dieses Verhalten von $G_k(R)$ bedeutet, daß sich im Mittel der Wasserdipol im Zentrum der betrachteten, kugelförmigen Umgebung der Nachbardipole antiparallel zum Gesamtdipol der Umgebung ausrichtet. Dadurch wird einer sich aufbauenden kollektiven Polarisierung der Simulationszelle entgegen gewirkt und die Fluktuationen des Gesamtdipolmoments gedämpft. Wie man an Abbildung 7.8 sehen kann, ist diese Dämpfung umso stärker, je kleiner die Simulationszelle ist. Die erwünschte Ausbildung eines Plate-

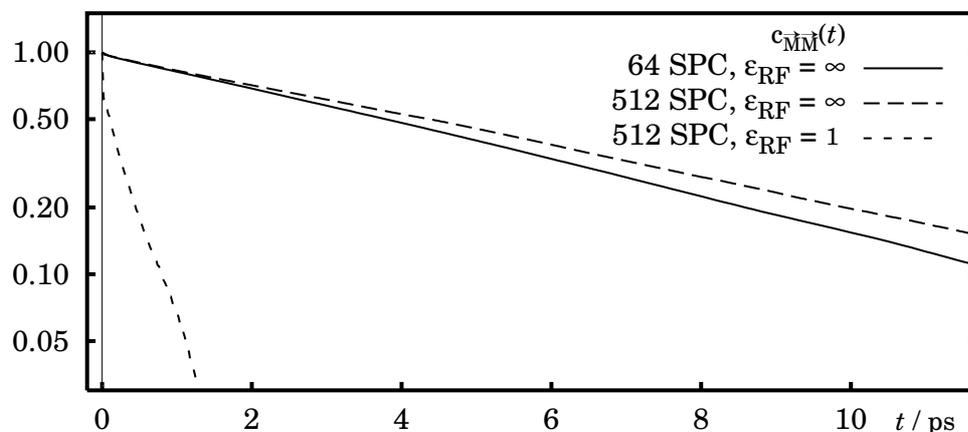


Abbildung 7.10: Autokorrelationsfunktion des Gesamtdipolmomentes $c_{\vec{M}\vec{M}}(t)$. Die Auftragung erfolgt in halbologarithmischer Darstellung.

aus, die bedeutet, daß sich die dipolaren Wechselwirkungen des zentralen Wasserdipols mit den Dipolen in den äußeren Kugelschalen gegenseitig kompensieren, wird für $\epsilon_{\text{RF}} = 1$ erst bei großen Simulationszellen erreicht.

In Abbildung 7.9 ist der Verlauf von $G_k(R)$ aus drei Simulationen mit jeweils 512 SPC-Wassermolekülen unter unterschiedlichen dielektrischen Randbedingungen dargestellt ($\epsilon_{\text{RF}} = 1$, $\epsilon_{\text{RF}} = \epsilon(0)$ bzw. $\epsilon_{\text{RF}} = \infty$). Während bei Vakuum-Randbedingungen, wie schon beschrieben, der Wert von $G_k(R)$ bei großem R kontinuierlich sinkt, steigt $G_k(R)$ unter leitenden Randbedingungen ($\epsilon_{\text{RF}} = \infty$) kontinuierlich an. In der dritten Kurve wurde für die DK des umgebenden Mediums der für SPC-Wasser bestimmte Wert von 67 [59] eingesetzt und damit annähernd Plateaubildung erreicht. Der Einfluß der Systemgröße ist dabei für $\epsilon_{\text{RF}} = \infty$ der in Abbildung 7.8 dargestellten Situation äquivalent.

7.5.3 Dipolautokorrelationsfunktionen

Untersucht wurden die Autokorrelationsfunktionen des Gesamtdipolmomentes $c_{\vec{M}\vec{M}}(t)$ und der individuellen Dipole $c_{\vec{\mu}\vec{\mu}}(t)$ sowie die korrespondierenden Relaxationszeiten τ_D und τ_μ . Abbildung 7.10 zeigt die Gesamtdipolautokorrelationsfunktionen für die drei Simulationen D2 (512 SPC

	Wasser	Dauer / ps	ϵ_{RF}	τ_{D} / ps	τ_{μ} / ps
D1	64	2000	1	0.25 ± 0.05	2.59 ± 0.30
D2	512	700	1	0.26 ± 0.06	2.62 ± 0.06
D3	2744	150	1	0.25 ± 0.10	2.63 ± 0.05
D5	64	10000	∞	5.3 ± 0.6	2.45 ± 0.07
D6	512	2000	∞	6.1 ± 0.7	2.61 ± 0.07
D9	512	600	67	3.8 ± 0.2	2.62 ± 0.25
Experiment ^a :				7.9 ± 0.4	4.14 ± 0.16

Tabelle 7.4: Übersicht der aus den Simulationen bestimmten Dipol-Relaxationszeiten τ_{D} und τ_{μ} . ^aWerte sind anhand der Daten aus [141, 153–155] auf $T = 300$ K und $\rho = 1.0 \text{ g cm}^{-3}$ interpoliert.

Wasser, $\epsilon_{\text{RF}} = 1$), D5 (64 SPC Wasser, $\epsilon_{\text{RF}} = \infty$) und D6 (512 SPC Wasser, $\epsilon_{\text{RF}} = \infty$). Der nahezu lineare Verlauf der drei Autokorrelationsfunktionen in der halblogarithmischen Auftragung zeigt an, daß es sich hier um einen vorwiegend exponentiellen Relaxationsprozeß handelt. Zur Bestimmung der Relaxationszeiten τ_{D} wurden die Gesamtdipolautokorrelationsfunktionen $c_{\vec{M}\vec{M}}(t)$ integriert. Die Dipolrelaxationszeit τ_{μ} wurde in gleicher Weise aus der ACF der individuellen Dipole, $c_{\vec{\mu}\vec{\mu}}(t)$, erhalten. Eine Aufstellung der aus den Daten der Simulationen D1–D3, D5, D6 und D9 bestimmten Relaxationszeiten befindet sich in Tabelle 7.4.

Die Gesamtdipolautokorrelation $c_{\vec{M}\vec{M}}(t)$ wird deutlich von den dielektrischen Randbedingungen der Simulation beeinflusst. Die Relaxationszeit ist bei $\epsilon_{\text{RF}} = 1$ mit 0.25 ps um über eine Größenordnung kürzer als bei den übrigen Randbedingungen. Der Wert für $\epsilon_{\text{RF}} = \epsilon(0)$ liegt mit 3.8 ps recht nahe bei den Zeiten für $\epsilon_{\text{RF}} = \infty$ von 5.3 ps bzw. 6.1 ps. Der Wert von τ_{D} hängt bei Vakuumrandbedingungen (Simulationen D1–D3) offenbar nicht von der Größe der Simulationzelle ab. Dagegen ist τ_{D} bei leitenden Randbedingungen (Simulationen D5 und D6) bei der Simulation mit 512 Wassermolekülen etwas größer, als bei der Simulation mit 64 Wassermolekülen. Allerdings sind die durch abschnittsweise Berechnung von τ_{D} abgeschätzten Fehlerbalken so groß, daß eine zuverlässige Aussage

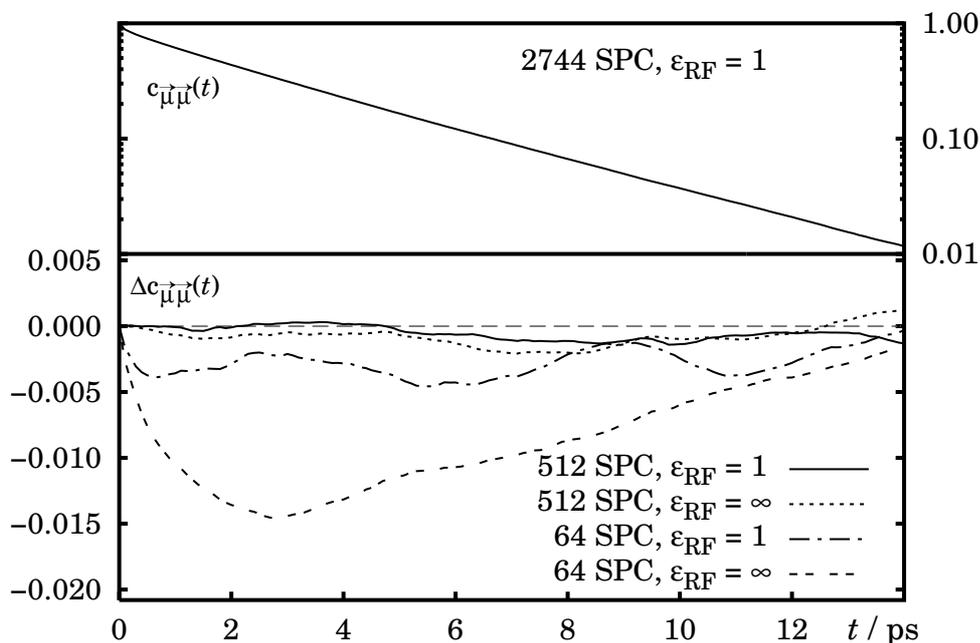


Abbildung 7.11: Dipol-Dipol-Autokorrelationsfunktion $c_{\vec{\mu}\vec{\mu}}(t)$. Die Auftragung erfolgt in halblogarithmischer Darstellung. Unten: Abweichungen einzelner ACFs von der Referenz-ACF mit 2744 Wassermolekülen.

mit den vorliegenden Daten nicht möglich ist. Im Gegensatz zu der Gesamtdipolautokorrelation wird die ACF für die individuellen Dipole $c_{\vec{\mu}\vec{\mu}}(t)$ nicht wesentlich durch die dielektrischen Randbedingungen beeinflusst (vgl. Abb. 7.11). Lediglich der Verlauf von $c_{\vec{\mu}\vec{\mu}}(t)$ für 64 Wassermoleküle und $\epsilon_{RF} = \infty$ fällt etwas aus dem Rahmen. Als Folge dessen weicht auch der Wert von τ_{μ} mit 2.45 ps von dem Wert der übrigen Simulationen ($\tau_{\mu} \approx 2.6$ ps) ab. Aufgrund der langen Simulationsdauer und des kleinen Fehlerbalkens handelt es sich dabei nicht um einen Ausreißer. Vielmehr muß es sich um einen Größeneffekt handeln, der nur auftritt, wenn die Simulationzelle stark polarisiert wird. Diese Polarisation wird durch den *Reaction-Field*-Term bei Vakuum-Randbedingungen unterdrückt und als Folge dessen ist für $\epsilon_{RF} = 1$ kein Größeneffekt auf τ_{μ} erkennbar. Die Übereinstimmung der Relaxationszeiten mit experimentell bestimmten Werten [141, 153–155] ist akzeptabel, aber nicht so gut wie zum Beispiel mit dem SPC/E Potential und mit $\epsilon_{RF} = \epsilon(0)$ ($\tau_D = 7.6$ ps und $\tau_{\mu} = 4.3$ ps [156]).

	Anzahl Wasser	Zeit- schritte	Dauer ^a / Tage	Zeitschritt- dauer ^a / s	CPUs	Effizienz ^b / ms
D1	64	2000	1.5	0.03s	1	0.5
D2	512	700	15	1.3s	1	2.5
D3	2744	150	70	20s	2	15
D4	12167	35	40	50s	4	16

Tabelle 7.5: Vergleich des Zeitaufwandes für Simulationen mit unterschiedlich großer Simulationszelle. Als Beispiel dienen die Simulationen D1–D4 (vgl. Abschnitt 7.2). In allen Simulationen wurden alle Parameter außer den systemgrößenabhängigen gleich gewählt. ^aDer Gesamtzeitverbrauch für die einzelnen Simulationen kann nur grob abgeschätzt werden, da keiner der verwendeten Rechner jeweils für die gesamte Simulation exklusiv benutzt werden konnte. ^bDer Effizienzparameter beschreibt den Zeitaufwand pro Wassermolekül, Zeitschritt und CPU.

7.6 Systemgröße und Rechenzeitbedarf

Bei der Wahl der Parameter einer MD-Simulation muß ein Kompromiß zwischen der Aussagekraft der gewonnenen Ergebnisse und dem dafür benötigten Rechenzeitbedarf gefunden werden. Da der Rechenzeitbedarf einer MD-Simulation von der Berechnung der interatomaren bzw. -molekularen Wechselwirkungen dominiert wird, ist es nötig, den Aufwand der Simulation in Abhängigkeit von der Zahl der Moleküle in der Simulationszelle zu quantifizieren. Dazu werden in Tabelle 7.5 der Zeitaufwand der Simulationen D1–D4 der jeweiligen Zahl von Simulationsschritten gegenübergestellt. Dabei ist zu beachten, daß die absoluten Zahlenwerte wenig Aussagekraft haben, da sie sich unter anderen Randbedingungen merklich ändern können. Wie schon in Kapitel 3 beschrieben haben Rechnerarchitektur, verwendete Software (Compiler und Simulationssoftware), Kommunikationsleistung (bei Parallelrechnern) und Systemauslastung einen — teilweise deutlichen — Einfluß auf die Dauer einer Simulation. Die in Tabelle 7.5 dargestellten Werte können daher bestenfalls als grobe Richtwerte angesehen werden. Dennoch ist eindeu-

tig zu sehen, daß der Zeitaufwand für die Simulation eines Systems mit einer großen Zahl an Wassermolekülen einen exorbitanten hohen Rechenzeitbedarf hat. Von besonderer Bedeutung ist der in der rechten Spalte angegebene Effizienzparameter. Aufgrund der Ergodenhypothese ist die Mittelwertbildung über eine größeren Anzahl von Molekülen äquivalent zu einer Mittelwertbildung über eine konstante Anzahl von Molekülen über einen dementsprechend längeren Zeitraum. Bildet man den Quotienten aus Zeitschrittdauer und Zahl der Wassermoleküle, so erhält man eine Größe, die die Effizienz der durchgeführten Simulation beschreibt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Zeitschrittdauern der Parallelsimulationen mit der Zahl der CPUs multipliziert. Man sieht, daß die Simulationen mit einer kleineren Anzahl Wassermolekülen eindeutig effizienter sind. In der Aufstellung in Tabelle 7.5 ist der Aufwand für die Äquilibration nicht berücksichtigt. Die Äquilibrationsphase benötigt in erster Näherung etwa die gleiche Anzahl an Simulationsschritten, unabhängig von der Zahl der Wassermoleküle, wodurch der Zeitbedarf einer Simulation mit einer großen Anzahl von Wassermolekülen deutlich gegenüber Simulationen mit weniger Wassermolekülen ansteigt.

7.7 Diskussion und Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Simulationen sollten dazu dienen, den Einfluß von Systemgröße und dielektrischen Randbedingungen auf die Ergebnisse von MD-Simulationen zu quantifizieren und dem Rechenaufwand gegenüber zu stellen. Aufgrund der Entwicklung des Rechenzeitbedarfs mit zunehmender Zahl der Teilchen (64, 512, 2744 bzw. 12167) in der Simulationszelle ist es opportun, Simulationen mit einer möglichst geringen Anzahl von Teilchen durchzuführen. Die durch die geringere Teilchenzahl schlechtere Statistik kann durch eine längere Simulationsdauer mehr als ausgeglichen werden. Demgegenüber zeigen fast alle der untersuchten Größen durch die Teilchenzahl verursachte Schwankungen der Ergebnisse. Da die Abweichungen der Ergebnisse vom Limit für sehr große Systeme unterschiedlich stark ausgeprägt sind, bestimmen die be-

absichtigten Untersuchungen die optimale Systemgröße.

Der Vergleich der Paarkorrelationsfunktionen zeigt, daß die Wasserstruktur sehr gut modelliert wird, wenn die Simulationszelle groß genug ist, um die dominanten Peaks der g -Funktion (d. h. die ersten drei Peaks bei $g_{OO}(r)$) wiederzugeben. Bei den untersuchten Systemen waren die Simulationen mit 512 Wassermolekülen hinreichend groß. Bei der Berechnung von Strukturfaktoren aus den g -Funktionen wird die Größe der Simulationszelle einzig durch die benötigte Auflösung der Strukturfaktoren bestimmt (vgl. Kapitel 6). Bei den untersuchten reinen Bulk-Wasser-Systemen kann man schon mit 512 Wassermolekülen den Verlauf der Strukturfaktoren gut erkennen. Mit mehr als 2744 Wassermolekülen werden durch die größere Zahl der Wassermoleküle keine zusätzlichen Informationen mehr erhalten. Ein signifikanter Einfluß der dielektrischen Randbedingungen konnte nicht festgestellt werden.

Die Bestimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten reagiert empfindlicher auf die Systemgröße. Mit $D = 4.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ liegt der Wert des SDC bei 512 Wassermolekülen signifikant unter dem Wert für die größeren Systeme von $D = 4.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Darüberhinaus sind bei Verwendung der Ewald-Summation mit Vakuumrandbedingungen ($\epsilon_{\text{RF}} = 1$) die statistischen Fehler des SDC kleiner als bei leitenden Randbedingungen. Der zusätzliche *Reaction-Field*-Term, der bei $\epsilon_{\text{RF}} \neq \infty$ in die Berechnung der Coulombwechselwirkungen eingeht, bewirkt eine Dämpfung der Fluktuationen des Gesamtdipolmomentes \vec{M} der Simulationszelle. Dadurch wird eine bessere Konvergenz des SDC erreicht.

Bei der Bestimmung der statischen Dielektrizitätskonstante $\epsilon(0)$ konnte keine Größenabhängigkeit festgestellt werden, allerdings ist es wegen der großen statistischen Unsicherheit nicht auszuschließen, daß eine solche Abhängigkeit existiert. Die großen statistischen Fehler beruhen vor allem auf dem ungünstigen Konvergenzverhalten der Bestimmungsgröße $\langle \vec{M}^2 \rangle_t$, aus der die statische DK berechnet wird. Die günstigsten dielektrischen Randbedingungen sind in diesem Fall $\epsilon_{\text{RF}} = \infty$, da hier die Fluktuationen von \vec{M} am größten sind. Dennoch ist für eine genaue Bestimmung von $\epsilon(0)$ die mit 10 ns längste durchgeführte Simulation nicht lang genug gewesen.

Sowohl die Untersuchung der größenabhängigen Kirkwood-G-Faktoren als auch die Bestimmung der Debyeschen Relaxationszeiten τ_D haben gezeigt, daß bei Verwendung der Ewald-Summation die Orientierung der einzelnen Wasserdipole relativ zu ihrer Umgebung beeinflusst werden. Bei den Extremwerten der dielektrischen Randbedingungen ($\epsilon_{RF} = 1$ bzw. $\epsilon_{RF} = \infty$) ist der Einfluß am größten, wie sich an den um über eine Größenordnung unterschiedlichen Relaxationszeiten τ_D ablesen läßt. Die Beeinflussung ist am geringsten, wenn der *Reaction-Field*-Term mit $\epsilon_{RF} = \epsilon(0)$ in der Ewald-Summation verwendet wird. Daraus folgt, daß die Wahl $\epsilon_{RF} = \epsilon(0)$ zwingend nötig ist, um die Debyesche Relaxationszeit zu bestimmen.

Das verwendete SPC-Wasserpotential zeigt hier, wie bei Werten für den SDC und $\epsilon(0)$, nur mäßige Übereinstimmung mit experimentellen Werten. Vergleichbare Rechnungen [156] unter Verwendung des SPC/E-Potentials bestätigen dies. Das SPC/E-Modell liefert sowohl für den SDC als auch für $\epsilon(0)$ Werte, die näher an den experimentellen Werten liegen als die Werte vom SPC-Potential. Daraus folgt daß das SPC/E-Potential dynamische Größen von realem Wasser besser wiedergibt. Bei $\epsilon_{RF} = \epsilon(0)$ erhält man mit dem SPC/E-Potential eine Debyesche Relaxationszeit von $\tau_D = 7.4$ ps, die nahe an dem experimentellem Wert von $\tau_D = 7.9$ ps liegt (zum Vergleich mit SPC ist $\tau_D = 3.8$ ps). Demgegenüber wird die Orientierungsrelaxation der individuellen Wasserdipole durch Systemgröße und dielektrische Randbedingungen nur wenig beeinflusst. Die zugehörige Relaxationszeit τ_μ weicht nur bei den Simulationen mit 64 Wassermolekülen merklich von dem Wert $\tau_\mu = 2.61$ – 2.63 ps ab.

Insgesamt zeigt sich, daß bei 64 Wassermolekülen fast alle aus den Simulationsdaten berechneten Größen teilweise drastische Abweichungen von den Großsystemgrenzwerten aufweisen. Simulationen mit 64 oder weniger Wassermolekülen sind demnach nur für erste Erprobungssimulationen geeignet. Bei den Simulationen mit 512 Wassern ist der Einfluß der Systemgröße deutlich abgeschwächt, aber immer noch merklich. Das heißt für zuverlässige Ergebnisse von Bulkeigenschaften sind Simulationen mit mehr als 512 Wassermolekülen notwendig. Die Simulationen mit 2744 und 12167 Wassermolekülen liefern nahezu übereinstimmende Er-

gebnisse, ein Anzeichen, daß der Systemgrößeneinfluß nicht mehr signifikant wirksam ist. Allerdings ist der Rechenaufwand für solche Simulationen enorm. Die optimale Systemgröße liegt daher zwischen 512 und 2744.

Bei der Wahl der dielektrischen Randbedingungen ist zu beachten, daß die Verwendung des zusätzlichen *Reaction-Field*-Terms zur Artefakten führt, wenn ionische Teilchen simuliert werden. Das heißt, die klassische Ewald-Summation mit leitenden Randbedingungen ist die sicherste Wahl. Andererseits werden in diesem Fall deutlich längere Simulationen benötigt, da wegen der starken Fluktuationen des Gesamtdipolmoments Ensembleeigenschaften deutliche Schwankungen im Verlauf der Simulation zeigen, die über die zu erwartenden statistischen Fehler hinausgehen. Soweit möglich sollten daher die Vakuum-Randbedingungen ($\epsilon_{\text{RF}} = 1$) verwendet werden, bei denen diese Fluktuationen stark gedämpft sind.

Sonderfälle sind die Bestimmung von τ_{D} und $\epsilon(0)$. Im ersten Fall ist die Verwendung von $\epsilon_{\text{RF}} = \epsilon(0)$ zwingend notwendig, und im zweiten Fall sind die verstärkten Fluktuationen des Gesamtdipolmoments \vec{M} durch die Verwendung von $\epsilon_{\text{RF}} = \infty$ erwünscht, da die Bestimmung von $\epsilon(0)$ umso genauer ist, je größer die Fluktuationen von \vec{M} sind.

8 Zusammenfassung

That's what's so stupid about the whole magic thing, you know. You spend twenty years learning the spell that makes nude virgins appear in your bedroom, and then you're so poisoned by quicksilver fumes and half-blind from reading old grimoires that you can't remember what happens next.

Terry Pratchett — »THE COLOUR OF MAGIC«

Klassische Molekulardynamiksimulationen haben seit über 30 Jahren einen festen Platz bei der Erforschung von Struktur und Dynamik von wäßrigen Systemen. Nur durch die verwendeten Näherungen, wie z. B. die Beschränkung auf paarweise additive Wechselwirkungen, kann eine ausreichend große Anzahl von Konfigurationen generiert werden, aus denen man strukturelle und dynamische Eigenschaften der modellierten Systeme mit hoher statistischer Zuverlässigkeit berechnen kann. Seit den ersten MD-Simulationen sind eine Vielzahl dafür geeigneter Potentiale und Simulationstechniken entwickelt worden, mit denen Trends in den Eigenschaften von Flüssigkeiten effizient und zuverlässig modelliert werden können.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit haben jedoch gezeigt, daß noch Spielraum für weitere Optimierungen besteht. Ansatzpunkte für solche Optimierungen sind die Wahl und Implementierung der verwendeten Wechselwirkungspotentiale, die Wahl der Systemgröße und der (optimalen) dielektrischen Randbedingungen.

Am Beispiel des Jellium-Modells (vgl. Kapitel 4) wurde gezeigt, daß sich dieses einfache Potential zur elementspezifischen Modellierung von Metalloberflächen in MD-Simulationen eignet. Der zusätzliche Rechenaufwand gering, da es sich beim Jellium um ein eindimensionales Modell handelt und die selbstkonsistente Bestimmung des Jellium-Potentials während der Simulation nicht erforderlich ist. Der Mehraufwand ent-

spricht dem von wenigen, zusätzlichen Teilchen. Bei atomaren Metall-Modellen oder beim Bildladungsmodell entspricht der Rechenaufwand dagegen der Berücksichtigung einer wesentlich größeren Anzahl an zusätzlichen Teilchen (bis zur Verdopplung beim Bildladungsmodell).

Ein anderer Optimierungsansatz ist die Übertragung von existierenden und ausführlich getesteten Potentialmodellen auf die Simulation von Systemen, für die sie ursprünglich nicht parametrisiert wurden. Erweist sich ein auf diese Weise transferiertes Wechselwirkungspotential als geeignet, so können eine Vielzahl von Referenzsimulationen zur Anpassung der Eigenschaften eines neuen Potentials eingespart werden. Am Beispiel der Simulation von überkritischem Wasser (vgl. Kapitel 5) konnte gezeigt werden, daß mit dem BJH-Potential, welches ursprünglich für Normalbedingungen parametrisiert wurde, die Trends bei der Dichte- und Temperaturabhängigkeit von Paarkorrelationsfunktionen, Selbstdiffusionskoeffizienten und der statischen Dielektrizitätskonstanten auch bei überkritischem Wasser wiedergegeben werden, da sich dieses Modell durch seine inhärente Polarisierbarkeit an die simulierten Bedingungen zumindest teilweise anpaßt.

Um aussagekräftige und von den technischen Einschränkungen des Simulationsverfahrens weitgehend unabhängige Ergebnisse zu erhalten, sind in der Regel Simulationen mit einer großen Simulationszelle und langer Simulationsdauer notwendig. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Simulationsergebnisse von Systemgröße und dielektrischen Randbedingungen (vgl. Kapitel 7) hat darüberhinaus gezeigt, daß die traditionellen Annahmen, was bei einer MD-Simulation ein genügend großes System bzw. eine ausreichend lange Simulation ist, neu überprüft werden müssen. Das häufig verwendete Qualitätskriterium, die Wiedergabe der Paarkorrelationsfunktionen, hat sich als nicht sehr selektiv erwiesen. Die Werte der Selbstdiffusionskoeffizienten, der statischen Dielektrizitätskonstanten und der Debyeschen Relaxationszeiten reagieren zum Teil wesentlich empfindlicher auf Änderungen der Größe der Simulationszelle bzw. die Wahl der dielektrischen Randbedingungen.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß bei Verwendung der Ewald-Summation mit leitenden Randbedingungen die großen Fluktuationen

des Gesamtdipolmoments der Simulationszelle in Verbindung mit den langen Relaxationszeiten extrem lange Simulationen notwendig machen. Bei kurzen Simulationen können diese Fluktuationen leicht unbemerkt bleiben bzw. der Äquilibrationsphase zugerechnet werden und so ein konvergiertes Ergebnis vortäuschen. Es ist zu vermuten, daß ein Teil der in der Literatur vorhandenen Abweichungen zwischen Simulationen mit den gleichen Potentialen bei gleichen Simulationsbedingungen darauf zurückzuführen sind.

Um längere Simulationen von großen Simulationszellen mit akzeptablem Zeitaufwand durchführen zu können, wird natürlich auch eine leistungsfähige Computerhardware benötigt. Diese ist besonders kostengünstig mit einem auf Heimcomputern basierten Rechner-Cluster zu realisieren. Nur so war es z. B. möglich geworden, Bulk-Wasser-Systeme auf langreichweitige Korrelationen zu untersuchen (vgl. Kapitel 6). Bei der Neuanschaffung von solchen Rechnern muß jedoch darauf geachtet werden, daß die Rechnerarchitektur vor allem für die Simulation von Systemen mit vielen (Wasser-)Molekülen geeignet ist. Ausschlaggebend ist dabei nicht nur die reine Rechenleistung, sondern auch die Leistungsfähigkeit des CPU-Caches bzw. Bandbreite des Zugriffs auf den Hauptspeicher (vgl. Kapitel 3).

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, wie durch die sorgfältige Auswahl von Wechselwirkungspotentialen, Systemgröße und dielektrischen Randbedingungen die Effizienz der Simulation und statistische Zuverlässigkeit der Simulationsergebnisse deutlich verbessert werden können. Allerdings wurden dabei ausschließlich Systeme aus reinem Wasser untersucht. Viele der hier gewonnenen Ergebnisse und Erfahrungen lassen sich — mit einigen Einschränkungen, z. B. für dielektrische Eigenschaften — auch auf die Simulation von komplexeren Systemen wie wäßrige Elektrolyte oder andere polare Flüssigkeiten anwenden.

9 Danksagung

Hi there. This is Eddie, your shipboard computer, and I'm feeling just great, guys, and I know I'm just going to get a bundle of kicks out of any program you care to run through me.

Douglas Adams — »THE HITCHHIKERS GUIDE TO THE GALAXY«

Die vorliegende Arbeit wäre ohne die großzügige Bereitstellung von Rechenzeit nicht möglich gewesen. Daher möchte ich vor allem der Clothilde Eberhard-Stiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken, die die finanziellen Mittel zur Beschaffung und Ausbau des Rechnerclusters der Theoretischen Chemie zur Verfügung gestellt haben. Genauso möchte ich meinem Doktorvater PD Dr. Eckhard Spohr und meinem Abteilungsleiter Prof. Dr. Witschel danken, die das Geld „besorgt“ haben und bei denen meine Vorschläge zur Ausstattung mit Hard- und Software immer ein offenes Ohr gefunden haben. Den Rechenzentren in Karlsruhe und Ulm danke ich ebenfalls für die Bereitstellung von Rechenzeit und unbürokratische Unterstützung bei technischen Problemen. Der European Molecular Liquid Group, der European Science Foundation und der Universität Ulm bin ich für die Bezuschussung von Tagungsreisen zu Dank verpflichtet.

Mein herzlicher Dank gilt auch den lieben Kollegen Dr. Christoph Hartnig (you made it in record time), Dr. Christian Hartwigsen (lang, lang ist's her), Dipl.-Chem. Ulrich Storr (. . . ich hätte da noch was zu kopieren) und PD Dr. Gerhard Taubmann (Sie sagen immer nur 'Jaja'), die mich und meine Sabbelei über so lange Zeit ertragen haben. Ein besonderes „Merci bien“ geht an Prof. Dr. Phillippe Bopp für Inspiration, Bett, Wein, Swimming-Pool und der Demonstration, daß ein bißchen *savoir vivre* der

wissenschaftlichen Arbeit nicht im Wege stehen muß.

Außerdem möchte ich noch den Autoren der diversen Open Source Software Pakete danken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Stellvertretend danke ich der Linux-Community [157], der Free Software Foundation [158], und den Autoren der Programmpakete $\text{T}_{\text{E}}\text{X}/\text{L}_{\text{A}}\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ [159], Perl [160], `mol`dy [63,64], LAM-MPI [65], Raster3D [161] und MOLSCRIPT [162].

Literaturverzeichnis

And he dreamed the dream of all those who publish books, which was to have so much gold in your pockets that you would have to employ two people just to hold your trousers up.

Terry Pratchett — »MASKERADE«

- [1] D. A. MCQUARRIE. *Statistical Mechanics*. Harper & Row, New York, 1976.
- [2] J. P. HANSEN, I. R. McDONALD. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, London, 2. Paperback Auflage, 1991.
- [3] I. NEZBEDA. Simple short-ranged models of water and their application. A review. *J. Mol. Liquids*, **73,74**, 317–336, 1997.
- [4] M. STRNAD, I. NEZBEDA. Extended primitive models of water revisited. *Mol. Phys.*, **93**(1), 25–30, 1998.
- [5] M. PŘEDOTA, I. NEZBEDA, Y. KALYUZHNYI. Fluids of pseudo-hard bodies. II. Reference models for water, methanol and ammonia. *Mol. Phys.*, **94**(6), 937–948, 1998.
- [6] R. C. WEAST, Hrsg. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, 66th Auflage, 1986.
- [7] C. A. COULSON, D. EISENBERG. Interactions of H₂O molecules in ice. I. The dipole moment of an H₂O molecule in ice. *Proc. Roy. Soc.*, **A. 291**, 445–453, 1966.

- [8] J. K. GREGORY, D. C. CLARY. Structure of water clusters. The contribution of many-body forces, monomer relaxation, and vibrational zero-point energy. *J. Phys. Chem.*, **100**, 18014–18022, 1996.
- [9] N. A. METROPOLIS, A. W. ROSENBLUTH, M. N. ROSENBLUTH, A. H. TELLER, E. TELLER. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087–1092, 1953.
- [10] B. J. ALDER, T. E. WAINWRIGHT. Studies in molecular dynamics. I. General method. *J. Chem. Phys.*, **31**, 459–466, 1959.
- [11] R. W. IMPEY, P. A. MADDEN, I. R. MCDONALD. Spectroscopic and transport properties of water. Model calculations and the interpretation of experimental results. *Mol. Phys.*, **46**(3), 513–539, 1982.
- [12] A. K. SOPER. Empirical potential Monte Carlo simulation of fluid structure. *Chem. Phys.*, **202**, 295–306, 1996.
- [13] R. L. MCGREEVY, L. PUSZTAI. Reverse Monte Carlo simulation: A new technique for the determination of disordered structures. *Mol. Simul.*, **1**, 359–367, 1988.
- [14] R. CAR, M. PARRINELLO. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, **55**(22), 2471–2474, 1985.
- [15] M. SPRIK, J. HUTTER, M. PARRINELLO. *Ab initio* molecular dynamics simulation of liquid water: Comparison of three gradient-corrected density functionals. *J. Chem. Phys.*, **105**(3), 1142–1152, 1996.
- [16] D. MARX, M. SPRIK, M. PARRINELLO. *Ab initio* molecular dynamics of ion solvation. The case of Be^{2+} in water. *Chem. Phys. Lett.*, **273**, 360–366, 1997.
- [17] M. ALLEN, D. TILDESLEY. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1987.

- [18] L. VERLET. Computer 'experiments' on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.*, **159**, 98–103, 1967.
- [19] L. VERLET. Computer 'experiments' on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions. *Phys. Rev.*, **165**, 201–214, 1968.
- [20] H. J. C. BERENDSEN, J. P. M. POSTMA, W. F. VAN GUNSTEREN, J. HERMANS. Interaction models for water in relation to protein hydration. In B. PULLMAN, Hrsg., *Intermolecular Forces*, S. 331–342. Reidel, Dordrecht, 1981.
- [21] E. CLEMENTI, W. KOLOS, G. C. LIE, G. RANGHINO. Nonadditivity of interaction in water trimers. *Intern. J. Quant. Chem.*, **17**, 377–398, 1980.
- [22] G. C. LIE, E. CLEMENTI. Molecular-dynamics simulation of liquid water with an *ab initio* flexible water-water interaction potential. *Phys. Rev. A*, **33**, 2679–2693, 1986.
- [23] U. NIESAR, G. CORONGIU, E. CLEMENTI, R. G. KNELLER, D. K. BHATTACHARYA. Molecular dynamics simulation of liquid water using the NCC *ab initio* potential. *J. Phys. Chem.*, **94**(20), 7951–7956, 1990.
- [24] G. TÓTH. *Ab initio* pair potential parameter set for the interaction of a rigid and a flexible water model and the complete series of halides and alkali cations. *J. Chem. Phys.*, **105**(13), 5518–5524, 1996.
- [25] J. BÖCKER, R. NAZMUTDINOV, E. SPOHR, K. HEINZINGER. Molecular dynamics simulation studies of the mercury-water interface. *Surf. Sci.*, **335**, 372–377, 1995.
- [26] W. L. JORGENSEN, J. CHANDRASEKHAR, J. D. MADURA, R. W. IMPEY, M. L. KLEIN. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys.*, **92**(2), 926–935, 1983.

- [27] H. J. C. BERENDSEN, J. R. GRIGERA, T. P. STRAATSMA. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.*, **91**(24), 6269–6271, 1987.
- [28] D. VAN DER SPOEL, P. J. VAN MAAREN, H. J. C. BERENDSEN. A systematic study of water models for molecular simulation: Derivation of water models optimized for use with a reaction field. *J. Chem. Phys.*, **108**(24), 10220–10230, 1998.
- [29] E. SPOHR. Ion adsorption on metal surfaces. The role of water-metal interactions. *J. Mol. Liquids*, **64**(1–2), 91–100, 1995.
- [30] A. F. HOLLEMAN, E. WIBERG. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. de Gruyter, Berlin, New York, 91.–100. Auflage, 1985.
- [31] W. S. BENEDICT, N. GAILAR, E. K. PLYER. Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor. *J. Chem. Phys.*, **24**(6), 1139, 1956.
- [32] P. A. BOPP, G. JANCÓS, K. HEINZINGER. An improved potential for non-rigid water molecules in the liquid phase. *Chem. Phys. Lett.*, **98**, 129, 1983.
- [33] P. A. BOPP. Molecular dynamics computer simulations of the single molecule dynamics in hydrogen bonded liquids. Habilitationsschrift, Technische Hochschule Darmstadt, 1987.
- [34] J. A. BARKER, R. O. WATTS. Monte Carlo studies of the dielectric properties of water like models. *Mol. Phys.*, **26**, 789–792, 1973.
- [35] P. P. EWALD. Die Berechnung Optischer Und Elektrostatischer Gitterpotentiale. *Ann. Physik*, **64**, 253–87, 1921.
- [36] S. W. DE LEEUW, J. W. PERRAM, E. R. SMITH. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions: I. Lattice sums and dielectric constants. *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A 373**, 27–56, 1980.
- [37] L. GREENGARD, V. ROKHLIN. A fast algorithm for particle simulations. *J. Comput. Phys.*, **73**, 325–348, 1987.

- [38] L. GREENGARD. *The Rapid Evaluation of Potential Fields in Particle Systems*. MIT Press, Cambridge, MA, 1988.
- [39] L. GREENGARD. The numerical solution of the N-body problem. *Computers in Physics*, S. 142–152, March/April 1990.
- [40] C. G. LAMBERT, T. A. DARDEN, J. A. BOARD JR. A multipole-based algorithm for efficient calculation of forces and potentials in macroscopic periodic assemblies of particles. *J. Comput. Phys.*, **126**(2), 274–285, 1996.
- [41] W. T. RANKIN III. *Efficient Parallel Implementations of Multipole Based N-Body Algorithms*. PhD Thesis, Duke University, School of Engineering, Durham, NC, 1999.
- [42] A. K. SOPER, M. G. PHILLIPS. A new determination of the structure of water at 25 °C. *Chem. Phys.*, **107**, 47–60, 1986.
- [43] W. A. STEELE. Statistical mechanics of nonspherical molecules. *J. Chem. Phys.*, **39**(12), 3197–3208, 1963.
- [44] C. G. GRAY, K. E. GUBBINS. *Theory of molecular fluids*, Band 1: Fundamentals. Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [45] R. HABERLANDT, S. FRITZSCHE, G. PEINEL, K. HEINZINGER. *Molekularodynamik*. Vieweg, Braunschweig, 1995.
- [46] P. POSTERINO, R. H. TROMP, M. A. RICCI, A. K. SOPER, G. W. NEILSON. The interatomic structure of water at supercritical temperatures. *Nature*, **366**, 668–670, 1993.
- [47] A. K. SOPER. Bridge over troubled water: the apparent discrepancy between simulated and experimental non-ambient water structure. *J. Phys. Condens. Matter*, **8**, 9263–9267, 1996.
- [48] P. JEDLOVSZKY, R. VALLAURI. Reverse monte carlo analysis of neutron diffraction results: Water around its critical point. *J. Chem. Phys.*, **105**(6), 2391–2398, 1996.

- [49] M.-C. BELLISSENT-FUNEL, T. TASSAING, H. ZHAO, D. BEYSENS, B. GUILLOT, Y. GUISSANI. The structure of supercritical heavy water as studied by neutron diffraction. *J. Chem. Phys.*, **107**(8), 2942–2949, 1997.
- [50] B. J. ALDER, D. M. GASS, T. E. WAINWRIGHT. Studies in molecular dynamics. VIII. The transport coefficients for a hard-sphere fluid. *J. Chem. Phys.*, **53**, 3813–3826, 1970.
- [51] J. G. KIRKWOOD. Fixme. *J. Chem. Phys.*, **76**, 911, 1939.
- [52] H. FRÖHLICH. *Theory of Dielectrics*. Clarendon Press, 2nd. Auflage, 1958.
- [53] C. J. F. BOETTCHE. *Theory of Electric Polarization*, Band 1. Elsevier, 1973.
- [54] P. MADDEN, D. KIVELSON. A consistent molecular treatment of dielectric phenomena. *Adv. Chem. Phys.*, **56**, 467–567, 1984.
- [55] M. NEUMANN. Dipole moment fluctuation formulas in computer simulations of polar systems. *Mol. Phys.*, **50**(4), 841–858, 1983.
- [56] M. NEUMANN, O. STEINHAUSER. The influence of boundary conditions used in machine simulations on the structure of polar systems. *Mol. Phys.*, **39**(2), 437–454, 1980.
- [57] M. NEUMANN, O. STEINHAUSER. On the calculations of the dielectric constant using the Ewald-Kornfeld tensor. *Chem. Phys. Lett.*, **95**(4,5), 417–422, 1983.
- [58] S. BORESCH, O. STEINHAUSER. Presumed versus real artifacts of the ewald summation technique: The importance of dielectric boundary conditions. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **101**(7), 1019–1029, 1997.

- [59] P. HÖCHTEL, S. BORESCH, W. BITOMSKY, O. STEINHAUSER. Rationalization of the dielectric properties of common three-site water models in terms of their force field parameters. *J. Chem. Phys.*, **109**(12), 4927–4937, 1998.
- [60] H. J. C. BERENDSEN, J. P. M. POSTMAN, W. F. VAN GUNSTEREN, A. DI NOLA, J. R. HAAK. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, **81**(8), 3684–3690, 1984.
- [61] S. NOSÉ. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.*, **52**(2), 255–268, 1984.
- [62] W. G. HOOVER. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, **31**(3), 1695–1697, 1985.
- [63] K. REFSON, G. S. PAWLEY. Molecular dynamics studies of the condensed phases of *n*-butane and their transitions. I. Techniques and model results. *Mol. Phys.*, **61**(3), 669–692, 1987.
- [64] Moldy Homepage. <http://www.earth.ox.ac.uk/~keith/moldy.html>.
- [65] LAM / MPI Parallel Computing Homepage
<http://www.mpi.nd.edu/lam>.
- [66] Beowulf project homepage. <http://www.beowulf.org>.
- [67] P. A. BOPP, A. KOHLMAYER, E. SPOHR. Computer simulations of electrochemical systems. *Electrochim. Acta*, **43**(19–20), 2911–2918, 1998.
- [68] A. KOHLMAYER, C. HARTNIG, E. SPOHR. Orientational correlations near interfaces. Computer simulations of water and electrolyte solutions in confined environments. *J. Mol. Liquids*, **78**, 233–253, 1998.
- [69] A. KOHLMAYER, W. WITSCHERL, E. SPOHR. Long-range structures in bulk water. A molecular dynamics study. *Z. Naturforsch.*, **52a**, 432–434, 1997.

- [70] A. KOHLMAYER, W. WITSCHSEL, E. SPOHR. Molecular dynamics simulations of water/metal and water/vacuum interfaces with a polarizable water model. *Chem. Phys.*, **213**, 211–216, 1996.
- [71] C. HARTNIG, W. WITSCHSEL, E. SPOHR. A molecular dynamics study of the structure and dynamics of water in cylindrical pores. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1241–1249, 1998.
- [72] C. HARTNIG, W. WITSCHSEL, E. SPOHR. Molecular dynamics study of electrolyte-filled pores. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102**, 1689–1692, 1998.
- [73] E. SPOHR, C. HARTNIG, P. GALLO, M. ROVERE. Water in porous glasses. A computer simulation study. *J. Mol. Liquids*, **80**, 165–178, 1999.
- [74] C. HARTNIG, E. SPOHR, P. GALLO, M. A. RICCI, M. ROVERE. Modifications of the hydrogen bond network of liquid water in a cylindrical SiO₂ pore. *J. Mol. Liquids*, 1999. in print.
- [75] P. GALLO, M. ROVERE, M. A. RICCI, C. HARTNIG, E. SPOHR. Non-exponential kinetic behaviour of confined water. *Europhys. Lett.*, 1999. accepted.
- [76] W. SCHMICKLER, E. LEIVA. The double layer at the interface between a simple metal and an aqueous solution. *Mol. Phys.*, **86**(4), 737–744, 1995.
- [77] J. O'M. BOCKRIS, A. K. N. REDDY. *Modern Electrochemistry*, Band 2. Plenum Press, New York, 3. Paperback Auflage, 1977.
- [78] W. SCHMICKLER, D. HENDERSON. New models for the structure of the electrochemical interface. *Prog. Surf. Sci.*, **22**(4), 323–420, 1986.
- [79] P. HOHENBERG, W. KOHN. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, **3B**, 864–871, 1964.

- [80] W. KOHN, L. J. SHAM. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, **140**(4A), 1133–1138, 1965.
- [81] J. R. SMITH. Self-consistent many-electron theory of electron work functions and surface potential characteristics for selected metals. *Phys. Rev.*, **181**(2), 522–529, 1969.
- [82] E. SPOHR. Effect of electrostatic boundary conditions and system size on the interfacial properties of water and aqueous solutions. *J. Chem. Phys.*, **107**, 6342, 1997.
- [83] W. SCHMICKLER, D. HENDERSON. The interphase between jellium and a hard sphere electrolyte: Capacity-charge characteristics and dipole potentials. *J. Chem. Phys.*, **85**, 1650, 1986.
- [84] N. D. LANG, W. KOHN. Theory of metal surfaces: Induced surface charge and image potential. *Phys. Rev. B*, **7**(8), 3541–3550, 1972.
- [85] N. D. LANG, W. KOHN. Theory of metal surfaces: Work function. *Phys. Rev. B*, **3**(4), 1215–1223, 1971.
- [86] P. E. SAVAGE. Organic reactions in supercritical water. *Chem. Rev.*, **99**, 603–621, 1999.
- [87] J. AN, L. BAGNELL, T. CABLEWSKI, C. R. STRAUSS, R. W. TRAINOR. Applications of high-temperature aqueous media for synthetic organic reactions. *J. Org. Chem.*, **62**(8), 2505–2511, 1997.
- [88] A. R. KATRITZKY, S. M. ALLIN. Aquathermolysis: Reactions of organic compounds with superheated water. *Acc. Chem. Res.*, **29**(8), 399–406, 1996.
- [89] L. B. KRIKSUNOV, D. D. MACDONALD. Corrosion in supercritical water oxidation systems: A phenomenological analysis. *J. Electrochem. Soc.*, **142**(12), 4069–4073, 1995.

- [90] K. SUE, Y. HAKUTA, R. L. SMITH JR., T. ADSCHIRI, K. ARAI. Solubility of lead(II)oxide and copper(II)oxide in subcritical and supercritical water. *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 1422–1426, 1999.
- [91] D. L. NORTON. Theory of hydrothermal systems. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **12**, 155–177, 1984.
- [92] K. L. VON DAMM. Seafloor hydrothermal activity: Black smoker chemistry and chimneys. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, **18**, 173–204, 1990.
- [93] Y. E. GORBATY, Y. N. DEMIANETS. The pair-correlation functions of water at a pressure of 1000 bar in the temperature range 25–500 °C. *Chem. Phys. Lett.*, **100**(5), 450–454, 1983.
- [94] P. POSTERINO, M. A. RICCI, A. K. SOPER. Water above its boiling point: Study of the temperature and density dependence of the partial pair correlation functions. I. Neutron diffraction experiments. *J. Chem. Phys.*, **101**(5), 4123–4132, 1994.
- [95] T. TASSAING, M.-C. BELLISSENT-FUNEL, B. GUILLOT, Y. GUISSANI. The partial pair correlation functions of dense supercritical water. *Europhys. Lett.*, **42**(3), 265–270, 1998.
- [96] G. LÖFFLER, H. SCHREIBER, O. STEINHAUSER. Computer simulation as a tool to analyze neutron scattering experiments: Water at supercritical temperatures. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **98**(12), 1575–1378, 1994.
- [97] F. H. STILLINGER, A. RAHMAN. Molecular dynamics study of temperature effects on water structure and kinetics. *J. Chem. Phys.*, **57**(3), 1281–1292, 1972.
- [98] S. O'SHEA, P. R. TREMAINE. Thermodynamics of liquid and supercritical water to 900 °C by a Monte-Carlo method. *J. Phys. Chem.*, **84**, 3304–3306, 1980.

- [99] P. T. CUMMINGS, H. D. CHOCHRAN, J. M. SIMONSON, R. E. MESMER, S. KARABORNI. Simulation of supercritical water and of supercritical aqueous solutions. *J. Chem. Phys.*, **94**(8), 5606–5621, 1991.
- [100] A. G. KALINICHEV. Monte carlo simulations of water under supercritical conditions. I. Thermodynamic and structural properties. *Z. Naturforsch.*, **46a**, 433–444, 1991.
- [101] A. G. KALINICHEV. Monte carlo simulations of water under supercritical conditions. II. Convergence characteristics and the system size effects. *Z. Naturforsch.*, **47a**, 992–998, 1992.
- [102] Y. GUISSANI, B. GUILLOT. A computer simulation study of the liquid-vapor coexistence curve of water. *J. Chem. Phys.*, **98**(10), 8221–8235, 1993.
- [103] B. GUILLOT, Y. GUISSANI. A computer simulation study of the temperature dependence of the hydrophobic hydration. *J. Chem. Phys.*, **99**(10), 8075–8094, 1993.
- [104] P. B. BALBUENA, K. P. JOHNSTON, P. J. ROSSKY. Molecular simulation of a chemical reaction in supercritical water. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2689–2690, 1994.
- [105] A. A. CHIALVO, P. T. CUMMINGS. Hydrogen bonding in supercritical water. *J. Chem. Phys.*, **101**(5), 4466–4469, 1994.
- [106] E. S. FOIS, M. SPRIK, M. PARRINELLO. Properties of supercritical water: an *ab initio* simulation. *Chem. Phys. Lett.*, **223**, 411–415, 1994.
- [107] T. I. MIZAN, P. E. SAVAGE, R. M. ZIFF. Molecular dynamics of supercritical water using a flexible spc model. *J. Phys. Chem.*, **98**, 13067–13076, 1994.
- [108] A. G. KALINICHEV, J. D. BASS. Hydrogen bonding in supercritical water: a monte carlo simulation. *Chem. Phys. Lett.*, **231**, 301–307, 1994.

- [109] A. A. CHIALVO, P. T. CUMMINGS, H. D. CHOCHRAN, J. M. SIMONSON, R. E. MESMER. $\text{Na}^+\text{-Cl}^-$ ion pair association in supercritical water. *J. Chem. Phys.*, **103**(21), 9379–9387, 1995.
- [110] P. B. BALBUENA, K. P. JOHNSTON, P. J. ROSSKY. Computer simulation study of an $\text{S}_\text{N}2$ reaction in supercritical water. *J. Phys. Chem.*, **99**, 1554–1565, 1995.
- [111] Y. E. GORBATY, A. G. KALINICHEV. Hydrogen bonding in supercritical water. 1. Experimental results. *J. Phys. Chem.*, **99**(15), 5336–5340, 1995.
- [112] 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.*, **100**, 2706–2715, 1996.
- [113] P. B. BALBUENA, K. P. JOHNSTON, P. J. ROSSKY. Molecular dynamics simulation of electrolyte solutions in ambient and supercritical water. 2. Relative acidity of HCl. *J. Phys. Chem.*, **100**, 2716–2722, 1996.
- [114] T. I. MIZAN, P. E. SAVAGE, R. M. ZIFF. Comparison of rigid and flexible simple point charge water models at supercritical conditions. *J. Comput. Chem.*, **17**(15), 1757–1770, 1996.
- [115] T. I. MIZAN, P. E. SAVAGE, R. M. ZIFF. Temperature dependence of hydrogen bonding in supercritical water. *J. Phys. Chem.*, **100**, 403–408, 1996.
- [116] A. A. CHIALVO, P. T. CUMMINGS. Microstructure of ambient and supercritical water. Direct comparison between simulation and neutron scattering experiments. *J. Phys. Chem.*, **100**(4), 1309–1316, 1996.
- [117] A. A. CHIALVO, P. T. CUMMINGS, J. M. SIMONSON, R. E. MESMER. Molecular simulation study of speciation in supercritical aqueous solutions. *J. Mol. Liquids*, **73/74**, 361–372, 1997.

- [118] M. M. HOFFMANN, M. S. CONRADI. Are there hydrogen bonds in supercritical water? *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3811–3817, 1997.
- [119] M. RE, D. LARIA. Dynamics and solvation in supercritical water. *J. Phys. Chem. B*, **101**(49), 10494–10505, 1997.
- [120] N. YOSHII, H. YOSHIE, S. MIURA, S. OKAZAKI. A molecular dynamics study of sub- and supercritical water using a polarizable potential model. *J. Chem. Phys.*, **109**(12), 4873–4884, 1998.
- [121] Y. E. GORBATY, R. B. GUPTA. The structural features of liquid and supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2026–2035, 1998.
- [122] R. BISWAS, B. BAGCHI. Ion solvation dynamics in supercritical water. *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 223–228, 1998.
- [123] S. H. LEE, P. T. CUMMINGS, J. M. SIMONSON, R. E. MESMER. Molecular dynamics simulation of the limiting conductance of NaCl in supercritical water. *Chem. Phys. Lett.*, **293**, 289–294, 1998.
- [124] M. CANPOLAT, F. W. STARR, A. SCALA, M. R. SADR-LAHIJANY, O. MISHIMA, S. HAVLIN, H. E. STANLEY. Local structural heterogeneities in liquid water under pressure. *Chem. Phys. Lett.*, **294**, 9–12, 1998.
- [125] P. B. BALBUENA, K. P. JOHNSTON, P. J. ROSSKY, J.-K. HYUN. Aqueous ion transport properties and water reorientation dynamics from ambient to supercritical conditions. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3806–3814, 1998.
- [126] A. A. CHIALVO, P. T. CUMMINGS, J. M. SIMONSON, R. E. MESMER. Solvation in high-temperature electrolyte solutions. I. Hydration shell behavior from molecular simulation. *J. Chem. Phys.*, **110**(2), 1064–1074, 1999.
- [127] P. JEDLOVSZKY, J. RICHARDI. Comparison of different water models from ambient to supercritical conditions: A monte carlo simulation and ornstein-zernike study. *J. Chem. Phys.*, **110**(16), 8019–8031, 1999.

- [128] B. D. BURSULAYA, H. J. KIM. Molecular dynamics simulation study of water near critical conditions. I. Structure and solvation free energetics. *J. Chem. Phys.*, **110**(19), 9646–9655, 1999.
- [129] B. D. BURSULAYA, H. J. KIM. Molecular dynamics simulation study of water near critical conditions. II. Dynamics and spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, **110**(19), 9656–9665, 1999.
- [130] A. G. KALINICHEV, S. V. CHURAKOV. Size and topology of molecular clusters in supercritical water: a molecular dynamics simulation. *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 411–417, 1999.
- [131] S. H. LEE, P. T. CUMMINGS. Molecular dynamics simulation of limiting conductance for LiCl, NaBr, and CsBr in supercritical water. *J. Chem. Phys.*, **112**(2), 864–869, 2000.
- [132] R. D. MOUNTAIN. Voids and clusters in expanded water. *J. Chem. Phys.*, **110**(4), 2109–2115, 1999.
- [133] A. BOTTI, F. BRUNI, M. A. RICCI, A. K. SOPER. Neutron diffraction study of high density supercritical water. *J. Chem. Phys.*, **109**(8), 3180–3184, 1998.
- [134] A. K. SOPER, F. BRUNI, A. M. RICCI. Site-site pair correlation functions of water from 25 to 400 °C: Revised analysis of new and old diffraction data. *J. Chem. Phys.*, **106**(1), 247–254, 1997.
- [135] R. H. TROMP, P. POSTERINO, G. W. NEILSON, M. A. RICCI, A. K. SOPER. Neutron diffraction studies of H₂O/D₂O at supercritical temperatures. a direct determination of $g_{HH}(r)$, $g_{OH}(r)$ and $g_{OO}(r)$. *J. Chem. Phys.*, **101**(7), 6210–6215, 1994.
- [136] W. J. LAMB, G. A. HOFFMAN, J. JONAS. Self-diffusion in compressed supercritical water. *J. Chem. Phys.*, **74**(12), 6875–6880, 1981.
- [137] K. KRYNICKI, C. D. GREEN, D. W. SAWYER. Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water. *Farad. Disc. Chem. Soc.*, **66**, 199–208, 1978.

- [138] R. MILLS. Self-diffusion in normal and heavy water in range 1–45 °C. *J. Phys. Chem.*, **77**(5), 685–688, 1973.
- [139] M. UEMATZU, E. U. FRANCK. Static dielectric constant of water and steam. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **9**(4), 1291–1306, 1980.
- [140] E. U. FRANCK, S. ROSENZWEIG, M. CHRISTOFORAKOS. Calculation of the dielectric constant of water to 1000 °C and very high pressures. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 199–203, 1990.
- [141] R. BUCHNER, J. BARTHEL, J. STAUBER. The dielectric relaxation of water between 0 °C and 35 °C. *Chem. Phys. Lett.*, **306**, 57–63, 1999.
- [142] A. D. TROKHYMCHUK, M. F. HOLOVKO, E. SPOHR, F. HEINZINGER. Combination of computer simulation methods and optimized cluster theory in determining equilibrium properties of electrolyte solutions. I. General expressions and application to pure water. *Mol. Phys.*, **77**(5), 903–919, 1992.
- [143] A. D. TROKHYMCHUK, M. F. HOLOVKO, F. HEINZINGER. Density and charge correlations in water. *Mol. Phys.*, **86**(4), 797–808, 1995.
- [144] A. D. TROKHYMCHUK, M. F. HOLOVKO, K. HEINZINGER. On the structure factor for water at small wavenumbers. *Z. Naturforsch.*, **50a**, –, 1995.
- [145] P. S. SALMON. The structure of molten and glassy 2:1 binary systems: an approach using the Bhatia-Thornton formalism. *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **437**, 591–606, 1992.
- [146] D. BEEMAN. Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations. *J. Comput. Phys.*, **20**, 130–139, 1976.
- [147] K. REFSON. Molecular dynamics simulation of solid *n*-butane. *Physica*, **131B**, 256–266, 1985.

- [148] D. LEVESQUE, L. VERLET, J. KUERKIJARVI. Computer “experiments” on classical fluids: IV. Transport properties and time-correlation functions of the Lennard-Jones liquid near its triple point. *Phys. Rev. A*, **7**, 1690, 1973.
- [149] A. H. NARTEN, H. A. LEVY. Liquid water: Molecular correlation functions from x-ray diffraction. *J. Chem. Phys.*, **55**(5), 2263–2269, 1971.
- [150] M. NEUMANN. Computer simulations and the dielectric constant at finite wavelength. *Mol. Phys.*, **57**(1), 91–121, 1986.
- [151] B. D. BURSULAYA, H. J. KIM. Spectroscopic and dielectric properties of liquid water: A molecular dynamics simulation study. *J. Chem. Phys.*, **109**(12), 4911–4919, 1998.
- [152] J.-C. SOETENS, M. T. C. MARTINS COSTA, C. MILLOT. Static dielectric constant of the polarizable NCC water model. *Mol. Phys.*, **94**(3), 577–579, 1998.
- [153] K. OKADA, M. YAO, Y. HIEJIMA, K. KOHNO, Y. KAJIHARA. Dielectric relaxation of water and heavy water in the whole fluid phase. *J. Chem. Phys.*, **110**(6), 3026–3036, 1999.
- [154] C. RØNNE, L. THRANE, P.-O. ÅSTRAND, A. WALLQVIST, K. V. MIKKELSEN, S. R. KEIDING. Investigation of the temperature dependence of dielectric relaxation in liquid water by THz reflection spectroscopy and molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, **107**(14), 5319–5331, 1997.
- [155] O. A. NABOBOV, Y. A. LUBIMOV. The dielectric relaxation and the percolation model of water. *Mol. Phys.*, **65**(6), 1473–1482, 1988.
- [156] A. KOHLMAYER. unpublished results.
- [157] LINUX Homepage. <http://www.linux.org>.
- [158] Free Software Foundation. <http://www.gnu.org>.

- [159] T_EX Users Group Homepage. <http://www.tug.org>.
- [160] Perl Homepage. <http://www.perl.org>.
- [161] E. A. MERRITT, D. J. BACON. Raster3D: Photorealistic molecular graphics. *Meth. Enzymol.*, **227**, 505–524, 1997.
- [162] P. J. KRAULIS. MOLSCRIPT: a program to produce both detailed and schematic plots of protein structures. *J. Appl. Cryst.*, **24**, 946–950, 1991.

Abbildungsverzeichnis

PERFECT TOMMY: Pictures don't lie.
RENO: The hell they don't. I met my first wife that way.

»THE ADVENTURES OF BUCKAROO BANZAI ACROSS THE 8TH DIMENSION«

2.1	Aufbau und Parameter des SPC- und des SPC/E-Modells . . .	16
2.2	Aufbau und Parameter des TIP4P-Modells	17
2.3	Aufbau und Parameter des BJH-Modells	19
2.4	Schematische Darstellung des Bildladungsmodells	22
2.5	$g_{OO}(r)$, $g_{HH}(r)$ und $g_{OH}(r)$ unter Normalbedingungen	28
2.6	$c_{vv}(t)$ und $\hat{c}_{vv}(\omega)$ für Sauerstoff- und Wasserstoffatome	31
2.7	Berechnung des Selbstdiffusionskoeffizienten aus der mittleren quadratischen Verschiebung	33
3.1	IP-Routing in der Ausbaustufe 1	50
3.2	IP-Routing in der Ausbaustufe 2	52
4.1	Schematische Darstellung der Metall/Wasser-Grenzfläche	57
4.2	Aufbau der Wasser/Jellium-Simulationszelle	61
4.3	Sauerstoffdichteverteilung entlang der z -Achse	64
4.4	Wasserstoffdichteverteilung mit und ohne Jellium	66
4.5	Beitrag der wäßrigen Phase zu $\chi(z)$	67
4.6	Vergleich von $\langle\alpha\rangle$ für unterschiedliche Metalle	68
4.7	Position von z_{im} in Abhängigkeit vom externen Feld	71
4.8	Einfluß der Oberflächenladung auf $\Delta\chi$	72
5.1	Schematisches Phasendiagramm für Wasser.	77
5.2	Wahrscheinlichkeitsverteilungen für BJH-Parameter	83

5.3	$g_{\text{OH}}(r)$ Paarkorrelationen für unterschiedliche Dichten . . .	85
5.4	Schnappschußgeometrien von überkritischem Wasser	86
5.5	Wassermodellabhängigkeit von $g_{\text{OO}}(r)$, $g_{\text{OH}}(r)$ und $g_{\text{HH}}(r)$ bei $T = 750 \text{ K}$ und $\rho = 0.17 \text{ g cm}^{-3}$	87
5.6	Vergleich SDCs aus Experiment und Simulation	90
5.7	$c_{\vec{\text{M}}\vec{\text{M}}}(t)$ ACF für überkritisches Wasser	92
5.8	$c_{\vec{\mu}\vec{\mu}}(t)$ und $\hat{c}_{\vec{\mu}\vec{\mu}}(\omega)$ für überkritisches Wasser	93
5.9	Vergleich $\varepsilon(0)$ aus Experiment und Simulation bei 750 K . .	94
5.10	größenabhängiger Kirkwood-G-Faktor $G_{\text{k}}(R)$ für BJH bei $T = 750 \text{ K}$ und unterschiedlichen Dichten.	95
6.1	Vergrößerte Ausschnitte der $g_{\text{OO}}(r)$ -Funktion	100
6.2	Partielle Sauerstoff-Sauerstoff-Strukturfaktoren	102
6.3	Partielle Strukturfaktoren nach Bhatia-Thornton	103
7.1	Bilder unterschiedlich großer Simulationszellen	106
7.2	Differenzen der $g_{\text{OO}}(r)$ -Paarkorrelationsfunktionen	110
7.3	Systemgrößeneinfluß bei der $S_{\text{HH}}(k)$ Funktion	111
7.4	Konvergenzverhalten von $\langle \vec{\text{M}}^2/\text{N} \rangle_{(t)}$ und $\langle \vec{\text{M}}/\text{N} \rangle_{(t)}^2$	114
7.5	Konvergenzverhalten von $\langle \vec{\text{M}}^2/\text{N} \rangle_{(t)}$ bei $\varepsilon_{\text{RF}} = 1$	115
7.6	Verteilung von $\langle \vec{\text{M}}^2/\text{N} \rangle_t$ bei ($\varepsilon_{\text{RF}} = \infty$) und ($\varepsilon_{\text{RF}} = 1$)	116
7.7	yG_{k} als Funktion von $\varepsilon(0)$ bei $\varepsilon_{\text{RF}} = 1$, $\varepsilon_{\text{RF}} = \varepsilon(0)$ und $\varepsilon_{\text{RF}} = \infty$	118
7.8	Systemgrößeneinfluß auf $G_{\text{k}}(R)$	119
7.9	Einfluß von ε_{RF} auf $G_{\text{k}}(R)$	120
7.10	Einfluß von Systemgröße und ε_{RF} auf $c_{\vec{\text{M}}\vec{\text{M}}}(t)$	121
7.11	Einfluß von Systemgröße und ε_{RF} auf $c_{\vec{\mu}\vec{\mu}}(t)$	123

Tabellenverzeichnis

According to the philosopher Ly Tin Wheedle, chaos is found in greatest abundance wherever order is being sought. It always defeats order, because it is better organized.

Terry Pratchett — »INTERESTING TIMES«

2.1	intramolekulare Parameter, BJH-Modell	20
3.1	Benchmarks Teil 1: serielle Architekturen	43
3.2	Benchmarks Teil 2: Parallelrechner	46
4.1	Übersicht der durchgeführten Jellium Simulationen	63
4.2	Übersicht Jellium Simulationen mit externem Feld	70
5.1	Übersicht der simulierten ρ -T-Punkte	81
5.2	Übersicht Mittelwerte von BJH-Molekülparametern	82
5.3	Selbstdiffusionskoeffizienten in überkritischem Wasser	89
5.4	Dielektrische Eigenschaften von überkritischem Wasser	91
7.1	Liste der durchgeführten Simulationen	108
7.2	Übersicht: SDC aus unterschiedlich großen Systemen	112
7.3	Ergebnisse Berechnung der statischen DK $\epsilon(0)$	117
7.4	Übersicht Dipol-Relaxationszeiten τ_D und τ_μ	122
7.5	Zeitaufwand bei verschiedenen großer Simulationszelle	124

Bedeutung der Symbole

WISE MAN: We were led by a star.

BRIAN'S MOTHER: Led by a bottle, you mean.

Monty Python — »THE LIFE OF BRIAN«

Symbol	Bedeutung
N	Zahl der Teilchen in der Simulationszelle
N_q	Zahl der Ladungsträger in der Simulationszelle
L	Kantenlänge der (kubischen) Simulationszelle
V	Volumen
T	Temperatur (in K)
D	Selbstdiffusionskoeffizient (in $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
ρ	Dichte (in g cm^{-3})
e_0	Elementarladung
ρ	Teilchendichte ($= \frac{N}{V}$)
t	Zeit
$\vec{\mu}$	Dipolmomentvektor
μ	Betrag des Dipolmoments ($= \vec{\mu} $)
$\vec{\mu}^0$	Einheitsvektor in Richtung des Dipolmoments ($= \vec{\mu}/\mu$)
\vec{M}	Gesamtdipolmoment der Simulationszelle ($= \sum \vec{\mu}_i$)
$c_{AA}(t)$	normierte Autokorrelationsfunktion der Eigenschaft \mathcal{A}
$\hat{c}_{AA}(\omega)$	aus $c_{AA}(t)$ berechnete spektrale Dichte.
ϵ_0	dielektrische Permittivität des Vakuums
$\epsilon(0)$	statische Dielektrizitätskonstante
ϵ_{RF}	DK des die Simulationszelle umgebenden Mediums

Häufig verwendete Abkürzungen

Carlotta was the kind of town where they spell trouble T-R-U-B-I-L, and if you try to correct them, they kill you.

Steve Martin & Carl Reiner

— »DEAD MEN DON'T WEAR PLAID«

Abkürzung	Bedeutung
ACF	Autokorrelationsfunktion
DK	Dielektrizitätskonstante
MD	Molekulardynamik
MSD	Mittlere quadratische Verschiebung
MPI	Message Passing Interface
PCF	Paarkorrelationsfunktion
SDC	Selbstdiffusionskoeffizient
SCW	überkritisches Wasser
SCWO	Oxidation in überkritischem Wasser
VACF	Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion

Lebenslauf

BARF: I'm a mog: half man, half dog. I'm my own best friend!

Mel Brooks — »SPACEBALLS«

Persönliche Daten

Axel Kohlmeyer
Zwischen den Wegen 15
89081 Ulm-Jungingen

Geboren am 05. 04. 1966 in Mettingen
ledig, deutsch, evangelisch

Schulbildung

09/1972–08/1976 Besuch der Grundschule Westerkappeln-Handarpe

09/1976–05/1985 Besuch des Städt. Goethe-Gymnasiums in Ibbenbüren

09. 05. 1985 Abitur (Leistungskurse: Mathematik und Chemie)

Berufstätigkeit / Zivildienst

06/1985–11/1985 Bäckereihilfe bei Fa. Marina Kuchen in Mettingen

04/1986–11/1987 Zivildienst in der ev. Jacobi Kirchengemeinde Rheine

02/1988–08/1988 Conditoreihilfe bei Fa. Coppenrath & Wiese in Westerkappeln

Studium

- 10/1988–08/1995 Studium der Chemie (Diplom) an der Universität Ulm.
18. 10. 1990 Chemie-Vordiplom.
- 04/1991–04/1997 Wissenschaftliche Hilfskraft in der Abteilung Theoretische Chemie der Universität Ulm.
Aufgabengebiete: Betreuung des Seminars Mathematik für Chemiker und Leitung von Computerkursen.
- 08/1994 Diplom-Hauptprüfung im Fach Chemie.
(Schwerpunkte: Physikalische Chemie und Organische Chemie, 4. Fach: Theoretische Chemie)
- 08/1994–04/1995 Diplomarbeit.
Thema: Computersimulationen von Wasserensembles unter Berücksichtigung der Polarisierbarkeit.
10. 04. 1995 Chemie-Diplom.
- 05/1997–03/2000 Wissenschaftlicher Angestellter in der Abteilung Theoretische Chemie der Universität Ulm.
Aufgabengebiete: Leitung des Praktikums Chemie für Zahnmediziner, Betreuung der Praktika Chemie für Humanmediziner, Computerchemie, 4. Fach Chemie, Schwerpunktpraktikum Theoretische Chemie.
- 04/1995–05/2000 Doktorarbeit.
Thema: Randbedingungen und Parameter für Computersimulationen großer Wassersysteme.
- ab 01. 04. 2000 Wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Ruhr-Universität Bochum.

Ulm, im März 2000

Publikationsliste

I asked this literary agent one time what type of writing brought the most money, and he said, "Ransom notes."

Elmore Leonard — »GET SHORTY«

- [1] A. KOHLMAYER, W. WITSCHERL, E. SPOHR. Molecular dynamics simulations of water/metal and water/vacuum interfaces with a polarizable water model. *Chem. Phys.*, **213**, 211–216, 1996.
- [2] A. KOHLMAYER, W. WITSCHERL, E. SPOHR. Long-range structures in bulk water. A molecular dynamics study. *Z. Naturforsch.*, **52a**, 432–434, 1997.
- [3] A. KOHLMAYER, C. HARTNIG, E. SPOHR. Orientational correlations near interfaces. Computer simulations of water and electrolyte solutions in confined environments. *J. Mol. Liquids*, **78**, 233–253, 1998.
- [4] P. A. BOPP, A. KOHLMAYER, E. SPOHR. Computer simulations of electrochemical systems. *Electrochim. Acta*, **43**(19–20), 2911–2918, 1998.

GEISLER: Look, you confused? You need guidance? Talk to another writer.

BARTON: Who?

GEISLER: Jesus, throw a rock in here, you'll hit one. ...and do me a favor, Fink, throw it hard.

Joel & Ethan Coen — »BARTON FINK«