

**Statische und dynamische  
Eigenschaften  
komplexer Flüssigkeiten  
aus Molekulardynamiksimulationen**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem  
Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von  
Dipl. Chem. Ulrich Welling  
aus Höxter

Marburg/Lahn 2011

Erster Gutachter: Prof. Dr. Guido Germano

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Wolf-Christian Pilgrim

Hochschulkennziffer 1180



## Summary

This thesis with the title “Static and dynamic properties of complex liquids from molecular dynamics simulations” is about some aspects of obtaining liquid properties from molecular dynamics simulations. Chapter 1 is an introduction to the molecular dynamics simulation method. It describes the basic theory needed to perform molecular dynamics simulations. Chapter 2 explains statistical functions used to describe the structure and dynamics of liquids, while chapter 3 introduces the structural functions for liquid crystals. Chapter 4 is the first chapter with own results and is an extension to the authors diploma thesis: due to the very good agreement of measurements on molten salts with molecular dynamics simulations using a basic pair potential, additional consequences for the evaluation of experimental data are described. Diffusion in discotic mesogens is dealt with in Chapter 5; especially the single-file diffusion in columnar discotic phases is explored. Chapter 6 is about the isotropic-nematic phase interface. Some methods of determining the position of the interface are discussed and a interface position independent evaluation route is proposed to obtain the surface tension from the structure factor of the system. Recent developments in the field of linked-cell algorithms are described in Chapter 7, due to an additional sorting step the number of evaluated pairwise distances can be reduced, improving the scaling behavior with the density and cutoff of the system; an automated way to automatically chose the optimal algorithm during a simulation is proposed.



# Vorwort

Die Molekulardynamik (MD) ist ein relativ junger Wissenschaftsbereich, der im Grenzgebiet zwischen Chemie, Physik, Informatik und den Ingenieurwissenschaften anzusiedeln ist. Seit der ersten Computersimulation von Argon von Alder und Wainright [1], die 1957 publiziert wurde, hat sich diese Wissenschaft auf allen Ebenen, von der methodischen Entwicklung, der Computertechnik, der Algorithmen bis hin zu den untersuchten Systemen, sehr weit entwickelt. So reichen moderne Anwendungen der Molekulardynamik mittlerweile bis in den mesoskopischen Bereich hinein und sind in vielen Teilgebieten der naturwissenschaftlichen Forschung ein hilfreiches Werkzeug, um Problemstellungen aller Art zu ergründen. Typische Anwendungen der MD sind Berechnungen zur Dynamik von Flüssigkeiten, aber auch das Verhalten großer Moleküle (Polymere, Proteine) wird untersucht. Eine Alternative zur MD sind Monte-Carlo (MC) Simulationen, die anstelle der Dynamik Strukturen erzeugen, die ein System einnehmen kann.

Im Gegensatz zum Experimentalchemiker hat der MD-Simulant den Vorteil, dass er den Weg einzelner Teilchen verfolgen kann. Allerdings steht dieser Detailschärfe auch das Problem gegenüber, dass die Menge an Information so groß ist, dass es statistischer Methoden bedarf, um Erkenntnisse aus ihnen zu gewinnen. So gesehen ist die Molekulardynamik der experimentelle Zweig der statistischen Mechanik beziehungsweise Thermodynamik, und ist somit dem Grenzbereich von physikalischer Chemie und statistischer Physik zuzuordnen.

Im Rahmen meiner Doktorarbeit möchte ich einige Einzelaspekte aus dem weiten Gebiet der MD-Simulation komplexer Flüssigkeiten herausgreifen. Der Ausdruck komplexe Flüssigkeiten steht in diesem Fall für Flüssigkeiten, die sich nicht mit der van-der-Waalschen Zustandsgleichung beschreiben lassen. Im Einzelnen werden mehrere Teilarbeiten über die Simulation von Salzschnmelzen und deren Auswertung zur Bestimmung von Röntgenbeugungsspektren zum Vergleich mit Experimenten, die Simulation von Diffusionsvorgängen in flüssigkristallinen Phasen, Kapillarwellen an der Phasengrenze eines flüssigkristallinen Systems und ein methodischer Ausflug in die Technik

der Berechnung der kurzreichweitigen Wechselwirkungen präsentiert.

Bis auf den letzten Teil beziehen sich die Teilgebiete auf statische und dynamische Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten und von Flüssigkristallen, daher wurde auch der Titel der Doktorarbeit entsprechend gewählt. Die Kapitel 1-3 sind eine Einleitung, während in den Kapiteln 4-7 eigene Ergebnisse präsentiert werden.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Molekulardynamik</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung . . . . .	1
1.2	Potentiale . . . . .	4
1.3	Zusammenhang zwischen Potentialen und Verteilungsfunktionen	10
1.4	Coarse Graining . . . . .	11
1.5	Ensembles . . . . .	12
1.6	Integratoren . . . . .	13
1.7	Molekulardynamische Algorithmen . . . . .	14
<b>2</b>	<b>Röntgenbeugung</b>	<b>19</b>
2.1	Einleitung . . . . .	19
2.2	Grundlagen . . . . .	19
2.3	Flüssigkeitstheorie . . . . .	20
<b>3</b>	<b>Flüssigkristalle</b>	<b>25</b>
3.1	Einleitung . . . . .	25
3.2	Flüssigkristalline Phasen . . . . .	25
3.3	Struktur . . . . .	26
<b>4</b>	<b>Salzschmelzen</b>	<b>31</b>
4.1	Motivation . . . . .	32
4.2	Simulationsdetails . . . . .	33
4.3	Auswertungen . . . . .	34
4.4	Zeitdomänenanalyse . . . . .	39
4.5	Phasenproblem . . . . .	41
4.6	Ergebnisse . . . . .	44
4.7	Diskussion . . . . .	45
<b>5</b>	<b>Diffusion in kolumnaren Phasen</b>	<b>51</b>
5.1	Einleitung . . . . .	51
5.2	Standarddiffusion . . . . .	51

5.3	Single-File-Diffusion . . . . .	55
5.4	Berechnung der Korrelationsfunktionen . . . . .	56
5.5	Simulationsdetails . . . . .	57
5.6	Ergebnisse . . . . .	58
5.7	Diskussion . . . . .	59
<b>6</b>	<b>Phasengrenzen in Flüssigkristallen</b>	<b>69</b>
6.1	Direktor . . . . .	69
6.2	Lokale Ordnung . . . . .	69
6.3	Erfassung von Phasengrenzen . . . . .	70
6.4	Phasengrenze und Oberflächenspannung . . . . .	72
6.5	Definition der Ordnungsdichten . . . . .	78
6.6	Ordnungsdichtenkorrelationsfunktion . . . . .	79
6.7	Ergebnisse . . . . .	79
6.8	Diskussion . . . . .	79
<b>7</b>	<b>Zellenlisten</b>	<b>83</b>
7.1	Nachbarschaftlisten . . . . .	84
7.2	Zellenliste . . . . .	84
7.3	Neuordnen . . . . .	86
7.4	Minimum-image Konvention . . . . .	89
7.5	Generalisierte Zellenlisten . . . . .	93
7.6	Gonnets Methode . . . . .	95
7.7	Bewertung der Effizienz . . . . .	96
7.8	Varianten der Zellen-Algorithmen . . . . .	97
7.9	Simulationsdetails . . . . .	97
7.10	Ergebnisse . . . . .	98
7.11	Diskussion . . . . .	99
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>107</b>

# Kapitel 1

## Molekulardynamik

### 1.1 Einleitung

Die Molekulardynamik beschäftigt sich mit der Bewegung von Molekülen und verwendet dafür die Gesetze der klassischen Mechanik. Auf dem ersten Blick erscheint eine nicht quantenmechanische Behandlung vielleicht als grobe Näherung, aber dies ist nicht der Fall. Im Folgenden wird deswegen auf die Ableitung der Molekulardynamik eingegangen.

In der Quantenmechanik ersetzt die Schrödingergleichung [2] die Newtonschen Gleichungen, aber ebenso wie letztere ist diese zu komplex, um analytisch für ein Vielteilchensystem gelöst zu werden. Numerisch sind nur Lösungen für sehr begrenzte Systeme zugänglich. Deswegen sind Näherungen nötig, um das Problem zu vereinfachen.

Die Wellenfunktion eines Vielteilchensystems ist eine zeitabhängige Funktion der Position von  $K$  Elektronen und  $N$  Atomkernen

$$\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_K, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N, t). \quad (1.1)$$

$\mathbf{r}_i$  und  $\mathbf{R}_i$  sind die dreidimensionalen Koordinaten der Kerne und Elektronen im Raum. Die Variable  $t$  drückt die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion aus. Kerne und Elektronen sind geladene Teilchen und interagieren über das Coulombpotential

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (1.2)$$

Unter Vernachlässigung von Spin, relativistischen Effekten und externen Kräften lässt sich der Hamilton-Operator des Systems als Summe der Operatoren

für kinetische Energie und dem Coulombpotential aufstellen:

$$\begin{aligned} \hat{H}(r, R) = & -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_{k=1}^K \Delta_{r_k} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k<j}^K \frac{1}{|r_k - r_j|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^K \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{|r_k - R_j|} \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k<j}^N \frac{Z_k Z_j}{|R_k - R_j|} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{M_k} \Delta_{R_k}. \end{aligned} \quad (1.3)$$

$M_j$  und  $Z_j$  stehen für die Masse und Ordnungszahl des  $j$ -ten Atomkerns,  $m_e$  ist die Masse eines Elektrons und  $\hbar = h/2\pi$  ist die rationalisierte Planck-Konstante.  $|r_k - r_j|$  sind die Abstände der Elektronen  $k$  und  $j$ ,  $|r_k - R_j|$  die Abstände des Elektrons  $k$  vom Atomkern  $j$  und  $|R_k - R_j|$  sind die Abstände der Atomkerne  $k$  und  $j$ .  $\Delta_{R_k}$  und  $\Delta_{r_k}$  sind die Laplace-Operatoren bezüglich der Atom- und Elektronenkoordinaten. Gekürzt lässt sich die Gleichung wie folgt darstellen

$$\hat{H} = \hat{T}_e + V_{ee} + V_{eK} + V_{KK} + \hat{T}_K. \quad (1.4)$$

$\hat{T}_e$  und  $\hat{T}_K$  sind die Operatoren der kinetischen Energie der Elektronen und Atomkerne,  $V_{ee}$ ,  $V_{eK}$  und  $V_{KK}$  sind die Operatoren der potentiellen Energie der Wechselwirkung der Elektronen untereinander, der Elektronen mit den Atomkernen und der Atomkerne untereinander.

Die zeitabhängige Wellenfunktion  $\psi$  ist die Lösung der Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r, R, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(r, R, t), \quad (1.5)$$

wobei  $i$  die imaginäre Einheit ist. Nimmt man an, dass der Hamiltonoperator des Systems nicht explizit zeitabhängig ist und der Separationsansatz

$$\psi(r, R, t) = \phi(r, R) \chi(t) \quad (1.6)$$

gültig ist, ergibt sich, eingesetzt in die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} \phi(r, R) = \chi(t) \hat{H} \phi(r, R). \quad (1.7)$$

Teilt man beide Seiten der Gleichung durch den Ausdruck  $\phi(r, R) \cdot \chi(t)$  ergibt sich

$$i\hbar \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = \frac{1}{\phi(r, R)} \hat{H} \phi(r, R). \quad (1.8)$$

Die linke Seite der Gleichung ist damit nur abhängig von der Zeitkoordinate, während die rechte Seite nun von den Raumkoordinaten abhängt. Deswegen müssen beide Seiten der Gleichung einen gemeinsamen konstanten Wert  $E$

mit der Dimension einer Energie annehmen und können getrennt werden. So erhalten wir zwei Gleichungen, die die Entwicklung der Wellenfunktionen in Zeit und Raum beschreiben:

$$i\hbar \frac{\partial \chi(t)}{\partial t} = E \quad (1.9)$$

$$E\phi(r, R) = \hat{H}\phi(r, R) \quad (1.10)$$

Die allgemeine Lösung der ersten Differentialgleichung ergibt

$$\chi(t) = ce^{-iEt/\hbar}. \quad (1.11)$$

Die zweite Gleichung ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung. Für jeden Wert der Energie  $E_n$  existiert eine zugehörige Wellenfunktion  $\phi_n$ . Zusätzlich ergibt sich für jedes  $E_n$  eine zeitabhängige Funktion  $\chi_n$ .

Wie bei der zeitabhängigen Schrödingergleichung ist dieses Problem immer noch zu komplex um numerisch in ausreichender Geschwindigkeit für ein Vielteilchensystem gelöst zu werden. Deswegen sind weitere Näherungen nötig.

Im nächsten Schritt wird die Born-Oppenheimer Näherung angewendet, die es erlaubt, die Wellenfunktionen der Kerne und der Atome zu trennen. Die elektronische Schrödingergleichung wird nur noch im Coulombfeld feststehender Kerne gelöst. Zusätzlich werden Atomkerne als klassische Teilchen betrachtet, die sich nach den Newtonschen Bewegungsgleichungen bewegen. Die sich ergebende Differentialgleichung für die Atomkerne wird über die Methode von Verlet [3] zeitlich diskretisiert.

Unter Anwendung dieser Näherung existieren mehrere sogenannte Ab-initio-Molekulardynamik Methoden, die über eine Berechnung der statischen elektronischen Zustände für jeden Zeitschritt die auf die Atomkerne resultierenden Kräfte berechnen und damit die Bewegungsgleichungen lösen. Dabei werden allerdings Kräfte vernachlässigt, die durch kurzzeitige Fluktuationen verursacht werden, wie z.B. die London oder van-der-Waals-Kräfte. Auch wenn zur Zeit insbesondere an der Berücksichtigung der van-der-Waals-Kräfte in Funktionalen geforscht wird, wird das eigentliche Problem nicht gelöst und nur eine bessere Annäherung an die real existierenden Verhältnisse ermöglicht.

Klassische Potentiale können als Näherung an die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung in Form einer Reihenentwicklung gesehen werden. In der Praxis lassen sich mit gut gewählten klassischen Potentialen äquivalente und in Sonderfällen sogar besser zu Messungen passende Simulationen ausführen [4, 5]. Die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Simulationen erfolgten auf der Basis von klassischen Potentialen.

## 1.2 Potentiale

### 1.2.1 Stufenpotentiale

Die einfachste Möglichkeit, die Wechselwirkungen von Atomen zu betrachten, ist die Näherung, sie als harte Kugeln zu betrachten. Ein System aus harten Kugeln hat den Vorteil, dass wegen der fehlenden Wechselwirkungen außerhalb der Stöße die Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik und viele Gleichungen der statistischen Mechanik exakt lösbar sind. Das bedeutet allerdings auch, dass über Rechnungen viele Eigenschaften von Hartkugelsystemen direkt, ohne den Umweg über eine Simulation, zugänglich sind. Für komplexere Fragestellungen oder zum Vergleich wird trotzdem auf Simulationen von Hartkugelsystemen zurückgegriffen. Stufenpotentiale sind generell ein guter Ansatz um rein theoretische Fragestellungen zu betrachten, eignen sich allerdings sehr bedingt für die Anwendung auf reale Systeme.

### 1.2.2 Lennard-Jones Potential

Ein einfaches Potential, mit dem sich die Wechselwirkung in Gasen und flüssigen Edelgasen gut beschreiben lässt, ist das Lennard-Jones Potential [6]

$$V_{\text{LJ}} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (1.12)$$

Eine Darstellung des Potentialverlaufs findet sich in Abbildung 1.2.2. Dieses Potential hat steht im Zusammenhang mit der Zustandsgleichung von van der Waals für Gase und Flüssigkeiten,

$$\left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (1.13)$$

das für Stoffe ein Eigenvolumen, das durch die Variable  $a$  ausgedrückt wird, sowie einen anziehenden Term  $b$  postuliert. In gewisser Weise entsprechen diesen beiden Größen im Lennard-Jones Potential der repulsive und der attraktive Teil. Der Vorteil des Lennard-Jones Potentials ist, dass mit reduzierten Einheiten gerechnet wird, und die Ergebnisse im Bezug auf ein bestimmtes Gas durch Einsetzen der jeweiligen Parameter  $\sigma$  und  $\epsilon$  aus Tabellenwerken generiert werden. Für die Verwendung in einem MD-Simulationsprogramm wird die Lennard-Jones-Kraft benötigt, die aus der Ableitung des Potentials berechnet wird (Abbildung 1.2.2)

$$F_{\text{LJ}} = -\frac{dV_{\text{LJ}}}{dr} = 4\epsilon \left[ 12 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{13} - 6 \left( \frac{\sigma}{r} \right)^7 \right]. \quad (1.14)$$

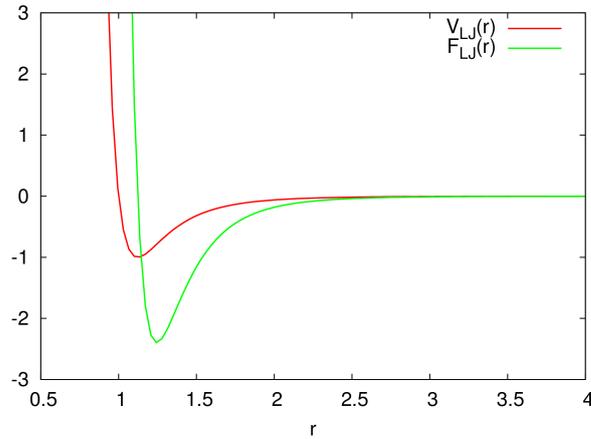


Abbildung 1.1: Lennard-Jones Potential  $V_{LJ}(r)$  und Kraft  $F_{LJ}(r)$ . Da die Kraft die negative erste Ableitung des Potentials nach der Ortskoordinate ist, ist die Kraft im Minimum des Potentials 0.

Für die numerische Berechnung innerhalb eines Computerprogramms ist das Lennard-Jones Potential besonders geeignet, weil keine aufwendigen transzendenten Funktionen die Exponentialfunktion, Logarithmen oder Winkel-funktionen berechnet werden müssen. Um den Kraftvektor zweier Teilchen zu berechnen, wird zuerst der Distanzvektor  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  gebildet. Die Entfernung ist der Betrag  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = \sqrt{\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij}}$  und wird genutzt, um mit dem Ausdruck für die Lennard-Jones-Kraft den Betrag der Kraft zu berechnen. Anschließend wird diese Kraft mit dem Einheitsvektor  $\mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$  multipliziert, um den Kraftvektor zu bestimmen, so dass sich die Berechnung für  $r = |\mathbf{r}_{ij}|$  wie folgt ergibt

$$\mathbf{F}_{LJ} = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} 4 \left[ 12 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{13} - 6 \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^7 \right]. \quad (1.15)$$

Bei einer Simulation eines Lennard-Jones Systems in reduzierten Einheiten, werden die Parameter  $\epsilon$  und  $\sigma$  jeweils auf 1 gesetzt. Durch Umformung ergibt sich

$$\mathbf{F}_{LJ} = \mathbf{r}_{ij} 4 \left[ 12 \left( \frac{1}{r_{ij}} \right)^{14} - 6 \left( \frac{1}{r_{ij}} \right)^8 \right]. \quad (1.16)$$

Weiterhin wird berücksichtigt, dass für den Betrag  $|\mathbf{r}_{ij}|$  die Berechnung der Quadratwurzel des Skalarproduktes des Abstandvektors mit sich selbst gebildet werden muss, während  $r^2 = \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij}$  lediglich 3 Multiplikationen und 2 Additionen erfordert. Für die weitere Vereinfachung wird die Kraft als

Funktion des Kehrwerts des Quadrats des Abstands  $\bar{r}^2 = 1/r^2$  umgestellt, da sich in dem Ausdruck nur geradzahlige Potenzen von  $r$  befinden, so dass noch weiter vereinfacht werden kann

$$\mathbf{F}_{\text{LJ}} = \mathbf{r}_{ij} 24(\bar{r}^2)^4 [(2(\bar{r}^2)^3 - 1)]. \quad (1.17)$$

Da bei Simulationen von Lennard-Jones-Systemen ein hoher Prozentsatz der Rechenzeit mit der Auswertung der Potentiale verbracht wird, sind diese Umformungen von Bedeutung für die Geschwindigkeit der Simulation. In der Praxis ist für komplexere Potentialfunktionen ein Programm wie HAEGGIS [7] hilfreich, das optimierten Programmcode aus Formeln erzeugt, in dem es gleiche Unterausdrücke erkennt und die Gesamtzahl an Rechenoperationen minimiert. Im Falle des Lennard-Jones Potentials ist die gleichzeitige, optimierte Berechnung von der potentiellen Energie und der Kraft zweier Teilchen noch überschaubar genug, um das Problem manuell zu lösen. HAEGGIS erstellt für diesen Fall folgenden C-Code:

```
a1 = rsq*rsq;
a2 = a1*rsq;
a3 = a2*a2;
energy = (4.0f*(1.0f/a3-1.0f/a2));
force = (24.0f*(1.0f/(a1*a1)-2.0f/(a3*rsq)));
```

rsq steht für den quadrierten Abstand, energy ist die potentielle Energy und force in diesem Fall die Kraft geteilt durch  $r$ . Die auf  $f$  endenden Zahlangaben sind eine Anweisung für den Compiler die Zahlen als Fließkommazahlen zu behandeln. Da HAEGGIS nur die Anzahl der Operationen minimiert und nicht die unterschiedliche Rechenzeit der Operationen berücksichtigt, ist die Anzahl der Divisionen nicht wie in Gleichung 1.17 auf ein Minimum reduziert, ein Vergleich der von HAEGGIS erstellten Routine mit einer manuell erstellten Umsetzung von Gleichung 1.17 ergab jedoch keinen meßbaren Geschwindigkeitsunterschied. Die Ursache dafür dürfte beim verwendeten Compiler liegen, der weitere Optimierungen auf dem Niveau von Prozessorbefehlen vornimmt.

### Cutoff-Distanz

Die Potentialenergie und die Kraft zwischen zwei Teilchen nähert sich auch für einen großen Abstand  $r$  nur asymptotisch dem Wert 0. Durch Einführen einer Cutoff-Distanz  $r_{\text{cut}}$  wird das Problem der Potentialenergie und der Kraftberechnung auf den Nahbereich reduziert, da die Potentialenergie und Kraft zwischen zwei Teilchen, deren Abstand größer ist als die Cutoff-Distanz,

auf Null gesetzt wird. Das führt zu einem Sprung im Potential an der Cutoff-Stelle, der dadurch vermieden wird, dass das Potential an der Cutoff-Stelle bei jeder Potentialauswertung abgezogen wird. Dieses Potential wird cut-and-shifted-LJ-Potential genannt. An der Cutoff-Position befindet sich durch dieses Vorgehen immer noch eine Unstetigkeitsstelle, an der sich die erste Ableitung, also die Kraft, sprunghaft auf 0 ändert, aber das primäre Problem der Energieerhaltung der Simulation wird umgangen. Üblich für Lennard-Jones Systeme sind Cutoff-Distanzen von 2.5 bis 4.

$$F_{\text{cs}}(r) = \begin{cases} F_{\text{LJ}}(r) - F_{\text{LJ}}(r_{\text{cut}}) & \text{für } r < r_{\text{cut}} \\ 0 & \text{für } r \geq r_{\text{cut}} \end{cases} \quad (1.18)$$

Wählt man als  $r_{\text{cut}}$  das Minimum des Lennard-Jones Potentials, dann erhält man das Weeks-Chandler-Andersen Potential [8], das nur noch einen repulsiven Teil hat.

### 1.2.3 Gay-Berne-Potential

Das Gay-Berne-Potential [9] wird für die Berechnung der Wechselwirkungen von Ellipsoiden genutzt. Man kann es als generalisiertes Lennard-Jones-Potential darstellen. Da die Gesamtformel für das Potential unübersichtlich lang ist, erfolgt die Aufstellung schrittweise. Ausgegangen wird von einer Lennard-Jones-Potential ähnlichen Form

$$V_{\text{GB}}(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) = 4\varepsilon(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) \times \left\{ \left[ \frac{r_{ij} - \sigma(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) + \xi\sigma_0}{\xi\sigma_0} \right]^{-12} - \left[ \frac{r_{ij} - \sigma(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) + \xi\sigma_0}{\xi\sigma_0} \right]^{-6} \right\}. \quad (1.19)$$

$\hat{\mathbf{e}}_i$  und  $\hat{\mathbf{e}}_j$  sind Einheitsvektoren, die die Ausrichtung der Symmetrieachse der Teilchen  $i$  und  $j$  beschreiben,  $\mathbf{r}_{ij}$  ist der Abstandsvektor in gleicher Weise wie für Lennard-Jones-Partikel. Die Kontaktseparation  $\sigma(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j)$  ergibt sich aus

$$\sigma(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) = \sigma_0 \left\{ 1 - \frac{\chi}{2} \left[ \frac{(\mathbf{r}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i + \mathbf{r}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)^2}{1 + \chi \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j} + \frac{(\mathbf{r}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i - \mathbf{r}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)^2}{1 - \chi \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j} \right] \right\}^{-1/2} \quad (1.20)$$

$\sigma_0$  ist der Abstand zweier Teilchen, die genau senkrecht zu  $\mathbf{r}_{ij}$  ausgerichtet sind, also deren Skalarprodukte der Orientierungen mit dem Abstandsvektor Null sind.  $\chi$  ist die Formanisotropie, die sich aus

$$\chi = \frac{\kappa^2 - 1}{\kappa^2 + 1} \quad (1.21)$$

ergibt. Die Berechnung von  $\kappa$  unterscheidet sich für Diskoten und Kalamiten. Für die stäbchenförmigen Kalamiten ist  $\kappa$  das Verhältnis vom Mindestabstand von Spitze zu Spitze (end to end)  $\sigma_{ee}$  und dem Mindestabstand Seite zu Seite (side to side)  $\sigma_{ss}$

$$\kappa = \frac{\sigma_{ee}}{\sigma_{ss}}. \quad (1.22)$$

Bei scheibenförmigen Diskoten ist  $\kappa$  das Verhältnis vom Mindestabstand zweier Teilchen, die mit ihren Flächenauf aufeinander liegen (face to face)  $\sigma_{ff}$  und dem Abstand der sich ergibt, wenn zwei Teilchen sich an ihren Kanten berühren (edge to edge)  $\sigma_{ee}$

$$\kappa = \frac{\sigma_{ff}}{\sigma_{ee}}. \quad (1.23)$$

Die Potentialtiefe  $\varepsilon(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j)$  ergibt sich zu

$$\varepsilon(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) = \varepsilon_0 [\varepsilon_1(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j)]^\nu [\varepsilon_2(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j)]^\mu. \quad (1.24)$$

wobei

$$\varepsilon_1(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) = [1 - (\chi \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)^2]^{-1/2} \quad (1.25)$$

und

$$\varepsilon_2(\mathbf{r}_{ij}, \hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) = 1 - \frac{\chi'}{2} \left[ \frac{(\mathbf{r}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i + \mathbf{r}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)^2}{1 + \chi' \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j} + \frac{(\mathbf{r}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i - \mathbf{r}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_j)^2}{1 - \chi' \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j} \right]. \quad (1.26)$$

Die Energieanisotropie  $\chi'$  ergibt sich aus den Potentialtiefen für die verschiedenen Anordnungen sowie dem Exponenten  $\mu$

$$\chi' = \frac{\kappa'^{1/\mu} - 1}{\kappa'^{1/\mu} + 1}. \quad (1.27)$$

Auch an dieser Stelle wird zwischen Diskoten und Kalamiten unterschieden. Für Diskoten gilt

$$\kappa' = \frac{\varepsilon_{ee}}{\varepsilon_{ff}} \quad (1.28)$$

,für Kalamiten

$$\kappa' = \frac{\varepsilon_{ss}}{\varepsilon_{ee}}. \quad (1.29)$$

Die beiden Exponenten  $\nu$  und  $\mu$  beeinflussen die Form des Gay-Berne-Potentials zusätzlich: wird  $\nu$  erhöht, sinkt die Potentialtiefe für parallel angeordnete Teilchen. Ausgehend von den Ableitungen dieses Potentials [10], lassen sich Ausdrücke für die Kräfte und Drehmomente für die Wechselwirkungen der Teilchen errechnen. Eine Veranschaulichung des Gay-Berne-Potentials findet sich in Abbildung 1.2.3.

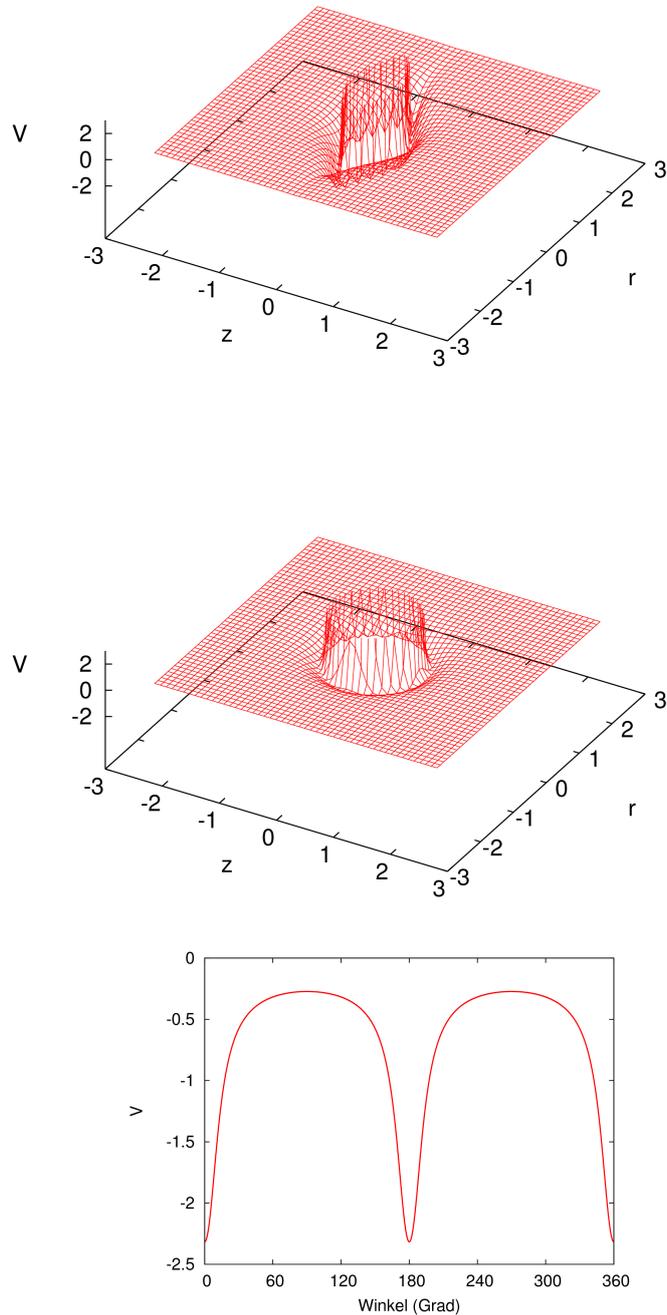


Abbildung 1.2: Gay-Berne-Potential für Diskoten mit paralleler (oben) und senkrechter Ausrichtung (Mitte) in Zylinderkoordinaten, eine Darstellung der Abhängigkeit des Potentials zweier Diskoten, die mit einem Abstand von 1.2 in senkrecht zu ihrer Ausrichtung vorliegen, vom Drehwinkel um ihre Verbindungsachse (unten).

### 1.2.4 Potentiale für organische Moleküle

In einer vereinfachten Beschreibung, wie sie in der Chemie üblich ist, bestehen Moleküle aus Atomen, die über Bindungen verknüpft sind. Die Beschreibung von Bindungen ist nicht immer trivial, da es auch Fälle von Bindungen zwischen 3 Atomen oder, wie im Fall von Metallen, Bindungen zwischen einer Vielzahl von Atomen gibt. Für die meisten organischen Moleküle reicht diese Betrachtung allerdings aus. Der ungebundene Teil eines Potentials für Moleküle wie AMBER [11] besteht aus Coulomb- und van-der-Waalswechselwirkung, die Bindungen werden über harmonische Potentiale berechnet, zusätzlich werden noch Winkel und Dieder berücksichtigt

$$\begin{aligned}
 V = & \frac{1}{2} \sum_b k_b (r_b - r_b^0)^2 + \frac{1}{2} \sum_a k_a (\vartheta_a - \vartheta_a^0)^2 + \sum_{d,m} k_{dm} \{1 + \cos[m(\varphi_d - \varphi_d^0)]\} \\
 & + \sum_{i>j} 4\varepsilon_{ij} f_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i>j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}. \quad (1.30)
 \end{aligned}$$

In erster Linie wird dieser Ansatz für die Simulation von großen organischen Molekülen genutzt. Sich wiederholende Motive, wie die 20 natürlich vorkommenden Aminosäuren, sind vorparametrisiert, so dass eine Simulation eines Peptids in Wasser mit geringen Aufwand umzusetzen ist.

## 1.3 Zusammenhang zwischen Potentialen und Verteilungsfunktionen

Allgemein gilt, dass eine Simulation mit einem Potential eine dazu gehörige Paar-Verteilungsfunktion erzeugt; diese ist temperaturabhängig. In einem System, in dem es nur paarweise Wechselwirkungen gibt und das unendlich verdünnt ist, ergibt sich die Paarverteilungsfunktion direkt aus dem effektiven Paarpotential  $w(r)$  [12]

$$g(r) = e^{-\beta w(r)}. \quad (1.31)$$

Der Boltzmannfaktor  $\beta = 1/(k_B T)$  ist die in der statistischen Mechanik übliche Kurzfassung für den reziproken Wert des Produktes von Boltzmannkonstante und Temperatur. Im Umkehrschluss lässt sich aus einer Paarverteilungsfunktion ein effektives Potential berechnen

$$w(r) = -k_B T \log g(r) \quad (1.32)$$

Eine solche Paarverteilungsfunktion ließe sich zum Beispiel aus Beugungsexperimenten ableiten. Für nicht stark verdünnte Systeme müssen zusätzliche

Größen wie die direkte Korrelationsfunktion  $c(r)$  und die Brückenfunktion  $B(r)$  berücksichtigt werden

$$w(r) = -k_B T (g(r) - c(r) - \log g(r) - 1 + B(r)) \quad (1.33)$$

Ein Ansatz, um aus einer Verteilungsfunktion ein effektives Paarpotential zu gewinnen, besteht darin, ausgehend von einer Paarverteilungsfunktion  $g_{\text{target}}(r)$ , die aus Beugungsexperimenten gewonnen wird (Röntgen oder Neutronenbeugung), oder ein Ergebnis einer atomistisch detaillierten Simulation ist, über Gleichung 1.32 einen Vorschlag für ein effektives Paarpotential zu gewinnen. Mit diesem Potential wird dann eine Simulation durchgeführt und die Verteilungsfunktion in der Simulation bestimmt. Anschließend werden die Differenzen zur gewünschten Verteilungsfunktion berechnet, und eine Korrekturfunktion für das Testpotential generiert.

$$\Delta w(r) = -k_B T \log[g_{\text{target}}(r) - g_{\text{simulation}}(r)]. \quad (1.34)$$

Diese Prozedur wird wiederholt, bis die generierte Verteilungsfunktion der gewünschten entspricht. Dieses Verfahren wird auch iterative Boltzmann-Inversion genannt [13] und lässt sich auf jede Art von Potential anwenden. Es ist dabei nur zu berücksichtigen, dass man für diesen Ansatz das Potential mit einer bestimmten Genauigkeit tabellieren muss. Mehrdimensionale Potentiale stoßen dabei schnell an ihre Grenzen. Letztlich wird auf diesem Weg die Differenz von Brückenfunktion und direkter Korrelationsfunktion bestimmt, also die Abweichung vom idealen Fall unendlicher Verdünnung im Potential berücksichtigt. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden vorbereitende Arbeiten begonnen, um dieses Verfahren für Gay-Berne-Teilchen anzuwenden. Speziell wurde eine atomistische Simulation eines Diskotenmoleküls aufgesetzt und deren vierdimensionale Verteilungsfunktionen bestimmt. Die Simulation mit einem derart tabellierten Potential erfordert jedoch die Lösung weiterer Teilprobleme, wie zum Beispiel einem effizienten Verfahren den Gradienten einer Verteilungsfunktion zu bestimmen, die zum Teil in Zylinderkoordinaten und in Kugelflächenfunktionen vorliegt.

## 1.4 Coarse Graining

Coarse Graining (CG) ist eine Technik, die im allgemeinen als Synonym dafür benutzt wird, große Moleküle durch einen oder mehrere Punkte, die miteinander über Paarpotentiale wechselwirken, zu beschreiben. Dabei kann die oben beschriebene Methode zum Einsatz kommen, die aus den jeweiligen Verteilungsfunktionen effektive Paarpotentiale generiert. Praktisch gesehen

handelt es sich um ein 'Wegintegrieren' von Freiheitsgraden. Daraus resultiert eine nur annähernd korrekte zeitliche Entwicklung des Systems. Es lassen sich mit coarse-grained Methoden dennoch Tendenzen identifizieren, und die Vereinfachungen sind nötig um die Komplexität einer Simulation so weit zu reduzieren, dass auch Phasengrenzen und andere Phänomene simuliert werden können.

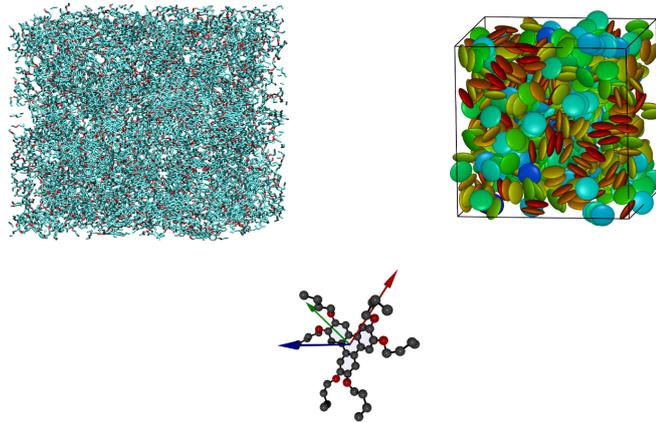


Abbildung 1.3: Atomistische Simulation eines Diskotens und die entsprechende coarse-grained Darstellung

## 1.5 Ensembles

Da MD-Simulationen die klassischen Bewegungsgleichungen lösen, hat jedes Teilchen 6 Freiheitsgrade, für die 3 Raumkomponenten des Ortsvektors und des Impulsvektors. Ein System aus  $N$  Teilchen hat  $6N$  Freiheitsgrade, wenn keine Zwangsbedingungen vorhanden sind. Der Phasenraum ist die Menge aller Zustände, die ein System einnehmen kann, und ist damit ein  $6N$ -dimensionaler Raum. Der Verlauf einer MD-Simulation kann als die Bewegung eines Punktes in diesem  $6N$ -dimensionalen Raum betrachtet werden. Einschränkungen an das System, wie sie sich aus der Regulierung der Temperatur oder des Druckes ergeben, verändern den Phasenraum. Aus den Einschränkungen ergibt sich das Ensemble des Systems. Das mikrokanonische Ensemble beschreibt ein abgeschlossenes System. Die Teilchenzahl, das Volumen und die Energie bleiben konstant (NVE). Die Energie des Systems befindet sich nur in der kinetischen und der potentiellen Energie der

Teilchen. Für MD-Simulationen ergeben sich die Trajektorien der Teilchen exakt aus den Newtonschen Bewegungsgleichungen. Das kanonische Ensemble wird auch Gibbs-Ensemble genannt, und hat als Erhaltungsgrößen die Teilchenzahl, das Volumen und die Temperatur (NVT). Im großkanonischen Ensemble werden das chemische Potential  $\mu$ , das Volumen und die Temperatur erhalten ( $\mu$ VT). Das isotherme-isobare Ensemble entspricht am ehesten den Bedingungen eines Labor, da die Teilchenzahl, der Druck und die Temperatur konstant sind (NPT).

## 1.6 Integriatoren

Die Lösung der Bewegungsgleichungen ist nicht analytisch durchführbar, deswegen muss das Differentialgleichungssystem numerisch integriert werden. Dazu gibt es eine Reihe von Ansätzen, wie sie allgemein für die numerische Lösung von Differentialgleichungen genutzt werden. Zu nennen sind die Runge-Kutta Methode, die Euler Integration und Prediktor-Korrektor-Methoden höherer Ordnung, denkbar sind auch Monte-Carlo Ansätze. Für MD-Simulationen hat sich die Familie der Verlet-Integriatoren durchgesetzt, weil sie sich aus der Liouville-Mechanik ableiten lassen. Eine zunächst naheliegendere Herleitung der Verlet-Integriatoren folgt aus den Newtonschen Bewegungsgleichungen über eine Addition von Taylorentwicklungen der Bewegungsgleichung zu verschiedenen Zeitpunkten  $t$ ,  $t - \tau$  oder  $t + \tau$ . Zur Familie der Verlet-Integriatoren gehört auch der Leapfrog-Integrator, ein Nachteil dieses Integrators ist, dass er nicht selbststartend ist, beziehungsweise, dass die Geschwindigkeiten nicht zu den gleichen Zeitpunkten berechnet werden, wie die Positionen der Teilchen. Der velocity-Verlet-Integrator ist für die meisten Anwendungen in der MD die optimale Wahl. Er ist symplektisch, reversibel und relativ stabil, ein Integrator 4. Ordnung würde einen größeren Zeitschritt ermöglichen, allerdings müssten dann mehr Informationen über die Trajektorie innerhalb des laufenden Programms vorgehalten werden.

### 1.6.1 Rotation

Atomistische Molekulardynamiksimulationen gehen von punktförmigen Teilchen aus. Eine Berücksichtigung der Rotation ist für diese Teilchen nicht nötig. Insbesondere bei CG-Simulationen, in denen Teilchen mit einer nicht kugelsymmetrischen räumlichen Ausdehnung simuliert werden, muss die Rotation berücksichtigt werden. Im Fall der Gay-Berne-Teilchen, die üblicherweise stäbchenförmig sind, wird die Rotation vereinfacht wie die eines starren Rotators behandelt, wobei die Symmetrieachse der Teilchen die Achse des

starren Rotators ist. Das hat den Vorteil, dass die Integration sehr einfach und effizient implementiert werden kann, da der diagonalisierte Trägheitstensor nur zwei identische Beiträge hat. Bei scheibenförmigen Gay-Berne-Teilchen ist diese Vereinfachung fragwürdig, da sich die Masse zum größten Teil nicht in der Nähe der Symmetrieachse befindet, wird jedoch gewohnheitsmäßig angewendet. Symplektische Rotationsintegrationsalgorithmen für Teilchen mit zwei oder drei verschiedenen Trägheitsmomenten wurden mehrfach publiziert [14, 15]. Das prinzipielle Problem der Rotation ist gelöst [16], Schwierigkeiten bereitet jedoch die effiziente Implementierung eines Algorithmus, die die Auswertung von Winkelfunktionen vermeidet. Insbesondere ist es wichtig die Rotation nicht über die Euler-Winkel sondern durch Quaternionen oder den ihnen äquivalenten Rotationsmatrizen zu berechnen, um Polstellen zu vermeiden. Die Frage, ob sich dynamische Eigenschaften von Diskotensimulationen verändern, wenn ein anderer Integrator für die Rotation gewählt wird, wurde bisher nicht untersucht.

## 1.7 Molekulardynamische Algorithmen

Das Aufstellen der Bewegungsgleichungen und der Potentiale allein genügt nicht, um eine Simulation durchzuführen und Ergebnisse zu erzeugen. Bei der Umsetzung in ein Computerprogramm muss die Berechnung so als schrittweise Anleitung für einen Computer umgeformt werden, dass dieser in der Lage ist, das Problem effizient zu lösen. Gerade dieser Bereich ist jedoch ständiger Veränderung unterworfen. Die Rechenleistung der Computer hat sich in den letzten Jahrzehnten ungefähr nach Moores Gesetz entwickelt, auch wenn es sich im ursprünglichen Sinn auf die Anzahl von Transistoren auf einem Mikroprozessor bezog, wird es auch oft als Entwicklungsprognose für die Geschwindigkeit von Computern verwendet. Die Steigerung der Rechenkapazitäten ist im Moment sogar etwas größer, als es nach Moores Gesetz ergeben würde, da die Verbreitung von Parallelrechnern zunimmt. Da in dieser Doktorarbeit auch auf dem Gebiet der Algorithmenentwicklung geforscht wurde, wird an dieser Stelle auf ein paar grundlegende Umsetzungsstrategien eingegangen. Ausführungen zur Verlet-Liste und Zellen-Liste finden sich im Kapitel 7 zu den Zellenalgorithmen.

### 1.7.1 Problemzerlegung für paralleles Rechnen

Eine wichtige Anforderung an MD-Simulationsprogramme ist die effiziente Nutzung von Parallelrechnern. Dabei muss zuerst die Art der Parallelrechner klassifiziert werden. Es wird zwischen Multiprozessorrechnern (shared

memory computation) und über Netzwerk verbundenen einzelnen Computern unterschieden (distributed computation) unterschieden. Beide Varianten können auch kombiniert werden, also mehrere Multiprozessorsysteme mittels eines Netzwerks verknüpft werden. Multiprozessorrechner haben einen Arbeitsspeicher, der von allen Prozessoren genutzt werden kann, während beim distributed computing alle Informationen über das Netzwerk ausgetauscht werden müssen. Ein weit verbreitetes Programmiermodell für Multiprozessorsysteme ist Open multiprocessing (OpenMP). OpenMP lässt sich mit C++, C oder Fortran einfach benutzen, da der eventuell schon vorhandene Ein-prozessorcode durch zusätzliche Anweisungen im Quellcode parallelisiert werden kann. Einige Compiler besitzen die Fähigkeit, Multiprozessorcode automatisch zu erzeugen; sie sind allerdings nicht sehr effizient. Beim distributed computing gibt es zwei wesentliche Standards, die für unterschiedliche Computernetzwerke geeignet sind. Für schnelle Netzwerke wird MPI (message passing interface) verwendet. Dieser Standard wird von Parallelrechnern unterstützt. MPI ist dabei eine Bibliothek, die Routinen für den Datenaustausch und die Organisation der Knoten zur Verfügung stellt. Ein anderer Ansatz ist das verteiltes Rechnen auf von einander unabhängigen Computern. Das Prinzip dabei ist das Rechenproblem in kleine Stücke zu teilen, die völlig unabhängig voneinander gelöst werden können. In der Molekulardynamik ist diese Methode nur begrenzt einsetzbar, dennoch wurde auf diese Weise 2010 eine Proteinfaltung mit einer Dauer von 1.6 ms simuliert [17]. Dabei kommen jedoch anderen Methoden als die hier beschriebenen zum Einsatz.

Eine besondere Art von shared memory computing sind GPU-Rechenkarten. Sie können bestimmte Probleme sehr gut parallel lösen. Ein Beispiel dafür ist die Auswertung des Gay-Berne-Potentials im MD-Programm LAMMPS [18]. Für dieses Programmiermodell existiert noch kein fester Standard, der eine plattformunabhängige Implementation ermöglichen würde. Weit verbreitet ist die Verwendung von CUDA, einer an einen Hersteller gebundenen Bibliothek, die ständigen Änderungen unterworfen ist, da sich dieser Bereich des parallelen Rechnens erst entwickelt. Ein offener Standard ist OpenCL, der allerdings jünger ist. Er ist plattformunabhängig, unterstützt verschiedene Hardware wie Multiprozessorsysteme, GPUs und DSPs und könnte, da er auch die Operationen, die mit OpenMP möglich sind, unterstützt, OpenMP als Standard für shared-memory-computing ablösen.

Die zwei grundlegenden Strategien für die Aufteilung von MD-Simulationen sind die Gebietszerlegung (domain decomposition) und die Kraftzerlegung (force decomposition). Erstere ist gut geeignet für das verteilte Rechnen: die Simulation wird in Domänen unterteilt, die jeweils von einem Prozessor bearbeitet werden. Dies sind in der Regel Quader, da oft mit einer kubischen Simulationszelle simuliert wird, dennoch sind alle raumfüllend anord-

nungsfähige Polyeder als Unterdomäne geeignet. Im Fall der Unterteilung in gleiche Polyeder sind also alle 15 Bravais-Gitter möglich: allerdings ist auch eine Unterteilung in ungleiche Domänen denkbar. Bei jedem Schritt werden Informationen zwischen den Domänen über die Positionen der Teilchen in der Grenzregion ausgetauscht, sowie über Teilchen, die die Domäne wechseln. Die MPI Bibliothek stellt für die domain decomposition einige Routinen zur Verfügung, die die Umsetzung erleichtern; so ist zum Beispiel eine Routine für das Anlegen eines karthesischen Gitters anhand der Anzahl der Knoten und Dimensionen vorhanden. Auch der Datenaustausch mit den Nachbarknoten ist über speziell dafür angelegte Operationen möglich. Domain decomposition ist nicht nur in der MD eine übliche Methode, sie wird generell bei der parallelen Lösung von Differentialgleichungen auf Gitterpunkten genutzt, wie zum Beispiel auch bei der Berechnung der Dynamik von Fluiden (CFD).

Die force-decomposition wird in der Regel von Multiprozessorrechnern genutzt, da keine Informationen zwischen den Prozessoren direkt ausgetauscht werden müssen. Die Berechnung der Kraftmatrix wird dabei blockweise auf die vorhandenen Prozessoren verteilt. Dabei muss berücksichtigt werden, dass jeweils nur ein Prozessor die Kraftbeiträge zu einem Teilchen verändern kann. Dies wird insbesondere dann ein Problem, wenn das zweite Newtonsche Gesetz ausgenutzt werden soll, also dass die selbe Kraft von Teilchen A auf B mit negativem Vorzeichen von B auf A wirkt. Für wenige Prozessoren in einem Multiprozessorsystem ist dies gut realisierbar, bei den massiv parallelen GPU-Rechenkarten ist das Problem nicht mehr trivial lösbar, deswegen wird in aktuellen Umsetzungen der force-decomposition auf Grafikkarten jede Wechselwirkung doppelt berechnet.

### 1.7.2 Ewald-Summe

Die Ewald-Summe ist eine Methode die langreichweitigen Coulombwechselwirkungen zu berechnen. Da Coulombkräfte lediglich mit  $1/r$  abfallen, ist es unmöglich einen sinnvollen Cutoff festzulegen. Generell gilt für alle Potentiale  $v(r)$  die nicht mindestens mit  $r^{-3}$  abfallen, dass das Integral  $\int_{r_{\text{cut}}}^{\infty} v(r)4\pi r^2 dr$  für einen endlichen Wert von  $r_{\text{cut}}$  einen unendlich großen Beitrag leistet, und damit die Einführung eines cutoff-Radius nicht statthaft ist. Deswegen wird ein Anteil der Kräfte aus einer Berechnung im reziproken Raum und ein anderer im Raum berechnet. Da in MD-Simulationen von Massepunkten ausgegangen wird, verhindern die Definitionslücken im Coulombpotential für einen Abstand von 0, dass die gesamte Rechnung in den reziproken Raum verlegt werden kann, bzw dass sehr viele Fourierkoeffizienten genutzt werden müssten um eine ausreichende Genauigkeit zu erreichen. Deswegen wird das Potential in zwei Teilen berechnet. Vereinfacht besteht die potentielle

Coulombenergie eines Teilchens aus Beiträgen, die durch die direkten Nachbarn und durch das generell an seinem Ort vorhandene elektrische Feld verursacht werden. Da für die Berechnung des gemittelten Feldes Beiträge aller Teilchen berücksichtigt werden, muss bei der Auswertung der potentiellen Coulombenergie noch ein Beitrag abgezogen werden, der sich aus der Selbstinteraktionsenergie eines Teilchens mit seiner eigenen Ladungswolke ergibt. Einen guten Überblick über die Umsetzung der einzelnen Teile und mögliche Fehlerquellen bietet ein Artikel von Joakim Stenhammar [19].



# Kapitel 2

## Röntgenbeugung

### 2.1 Einleitung

Röntgenbeugung ist ein vielseitiges Analysewerkzeug in vielen Bereichen der Chemie. Sie ist gut geeignet zur Strukturaufklärung von kristallinen Systemen, ist aber auch geeignet um Informationen über Abstandsverteilungen in Flüssigkeiten oder die Struktur von Oberflächen zu vermitteln.

### 2.2 Grundlagen

Elektromagnetische Strahlung wird durch ihren Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und ihre Kreisfrequenz  $\omega$  spezifiziert. Die Energie der Strahlung berechnet sich aus ihrer Frequenz  $E = h\nu = \hbar\omega$ . Bei der Beugung an Kristallsystemen zur Strukturaufklärung ist die interessante Größe die Änderung des Wellenvektors der Strahlung, aus der sich die Struktur der Materie, an der gebeugt wurde, ergibt:

$$\mathbf{k}_{\text{Material}} = \mathbf{k}_{\text{GebeugteStrahlung}} - \mathbf{k}_{\text{EinfallendeStrahlung}}. \quad (2.1)$$

Bei der inelastischen Beugung wird zusätzlich noch die Änderung der Kreisfrequenz, beziehungsweise der Energie der elektromagnetischen Strahlung, bestimmt:

$$\omega = \omega_{\text{GebeugteStrahlung}} - \omega_{\text{EinfallendeStrahlung}}. \quad (2.2)$$

Um die Zusammenhänge mit der Struktur von Flüssigkeiten zu erläutern, müssen einige Größen aus der Theorie einfacher Flüssigkeiten abgeleitet werden.

## 2.3 Flüssigkeitstheorie

### 2.3.1 Paarkorrelationsfunktion

Die Paarkorrelationsfunktion  $g(\mathbf{r})$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der sich ein Teilchen  $i$  im Abstand  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{ij} \equiv \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  des Teilchens  $j$  befindet:

$$g(\mathbf{r}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle. \quad (2.3)$$

Im Falle isotroper Flüssigkeiten, die in alle Raumrichtungen die gleiche Verteilung besitzen, genügt die Betrachtung des Betrags des Abstands,

$$r = |\mathbf{r}|. \quad (2.4)$$

In Mehrkomponentensystemen werden die Paarkorrelationsfunktionen der einzelnen Komponenten, sowie die Korrelationsfunktionen der paarweisen Kombinationen der Komponenten angegeben, bezüglich eines Systems mit den 2 Komponenten A und B ergeben sich 4 Paarkorrelationsfunktionen:

$$g_{AA}(\mathbf{r}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Aij}) \right\rangle. \quad (2.5)$$

$$g_{BB}(\mathbf{r}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{Bij}) \right\rangle. \quad (2.6)$$

$$g_{AB}(\mathbf{r}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{A_i B_j}) \right\rangle. \quad (2.7)$$

$$g_{BA}(\mathbf{r}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{B_i A_j}) \right\rangle. \quad (2.8)$$

### 2.3.2 Statischer Strukturfaktor

Der Strukturfaktor ist das Betragsquadrat einer Fouriertransformierten einer Größe im Raum, wie z.B. der Elektronendichte oder der Ladungsdichte.

$$\hat{\rho}(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\mathbf{x}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}} d\mathbf{x} \quad (2.9)$$

Die Berechnung des Teilchenzahldichtestrukturfaktors vereinfacht sich durch die Tatsache, dass das Fourierintegral einer Dirac'schen Deltafunktion direkt zugänglich ist

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \left( \sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \right) \left( \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \right) \right\rangle. \quad (2.10)$$

Der Strukturfaktor der Teilchenzahldichte wird als Basis für Berechnungen genutzt, da sich aus diesem durch Einführen von Faktoren der Strukturfaktor der Elektronendichte (Röntgenstrukturfaktor), der des Neutronenquerschnitts (Neutronenstrukturfaktor) sowie der Ladungsverteilung (optischer Strukturfaktor) berechnen lassen. Im erweiterten Fall eines Mehrkomponentensystems geht man von partiellen Teilchenzahldichtestrukturfaktoren aus, die dann zur Berechnung des totalen Strukturfaktors entsprechend gewichtet addiert werden müssen. Die Wichtungsfunktion für die Berechnung des Röntgenstrukturfaktors ist der Atomformfaktor, der die Elektronendichteverteilung am Atom im reziproken Raum wiedergibt. Im Falle eines binären Systems einer gleichen Menge zweier Atomtypen A und B ergibt sich der Röntgenstrukturfaktor aus den vier partiellen Teilchenzahldichtestrukturfaktoren, sowie den Formfaktoren  $b_A(k)$  und  $b_B(k)$

$$S(k) = \frac{1}{b_A(k)^2 + b_B(k)^2} \left[ b_A(k)^2 S_{AA}(k) + b_B(k)^2 S_{BB}(k) - b_A(k)b_B(k)S_{AB} - b_A(k)b_B(k)S_{BA} \right]. \quad (2.11)$$

Aus der Herleitung des Strukturfaktors ist ersichtlich, dass die beiden Kreuzterme  $S_{AB}$  und  $S_{BA}$  identisch sind, also dass gilt:  $S_{AB} = S_{BA}$ , womit sich der Ausdruck vereinfacht

$$S(k) = \frac{1}{b_A(k)^2 + b_B(k)^2} \left[ b_A(k)^2 S_{AA}(k) + b_B(k)^2 S_{BB}(k) - 2b_A(k)b_B(k)S_{AB} \right]. \quad (2.12)$$

### 2.3.3 Van Hove-Funktion

Die van Hove-Funktion ist eine zeitabhängige Generalisierung der Paarverteilungsfunktion. Sie definiert die Wahrscheinlichkeit mit der sich ausgehend von einem Teilchen  $i$  zum Zeitpunkt 0 in einem Abstand  $r = r_{ij}$  zum Zeitpunkt  $t$  ein Teilchen  $j$  befindet

$$G(r, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i^N \sum_j^N \delta(|\mathbf{r} + \mathbf{r}_i(t_0 + t) - \mathbf{r}_j(t_0)|) \right\rangle_{t_0}. \quad (2.13)$$

Die van Hove-Funktion ist für den Grenzfall  $t = 0$  gleich der Paarkorrelationsfunktion

$$G(r, 0) = g(r). \quad (2.14)$$

Sie kann als ein Maß für die Zeit betrachtet werden, die ausgehend von einer Konfiguration zum Zeitpunkt  $t = 0$  zu einer davon nicht mehr beeinflussten Konfiguration führt.

### 2.3.4 Intermediäre Streufunktion

Die intermediäre Streufunktion ist die zeitliche Autokorrelation der räumlichen Fouriertransformierten der Teilchenzahldichte

$$F(k, t) = \langle \rho(k, t_0) \rho(-k, t_0 + t) \rangle_{t_0}. \quad (2.15)$$

Äquivalent lässt sie sich durch die Fouriertransformation entlang des Raumes aus der van Hove Funktion ableiten

$$F(\mathbf{k}, t) = \int G(\mathbf{r}, t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (2.16)$$

### 2.3.5 Dynamischer Strukturfaktor

Der dynamische Strukturfaktor ist das Spektrum der intermediären Streufunktion und wird über eine Fouriertransformation entlang der Zeitachse berechnet

$$S(k, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(k, t) e^{i\omega t} dt. \quad (2.17)$$

Bei einer Integration über  $\omega$  wird der statische Strukturfaktor erhalten

$$S(k) = \int S(k, \omega) d\omega. \quad (2.18)$$

Der dynamische Strukturfaktor stellt eine Spektralanalyse des statischen Strukturfaktors dar. Zusätzlich zur Information über die Stärke und Lage der beobachtbaren Reflexe enthält der dynamische Strukturfaktor Informationen über Oszillationen in der Verteilung der Teilchenzahldichte und ist somit geeignet Phononen zu identifizieren.

### 2.3.6 Beziehung der Korrelationsfunktionen

Die van Hove Funktion, die intermediäre Streufunktion und der dynamische Strukturfaktor sind verschiedene Darstellungen der zeitlichen Korrelation der räumlichen Dichte-Dichte Korrelation. Sie wechseln dabei von der Darstellung im Raum zu Darstellung im reziproken Raum und von der Zeitskala in den Frequenzraum. Die Paarkorrelationsfunktion und der statische Strukturfaktor sind die zeitunabhängigen Mittel im direkten und reziproken Raum. Die dynamische Paarkorrelationsfunktion  $g(r, \omega)$ , die eine zeitliche Fouriertransformation der van Hove Funktion beziehungsweise inverse Fouriertransformation des dynamischen Strukturfaktors darstellt, wird selten für die Darstellung von Flüssigkeitsphänomenen benutzt.

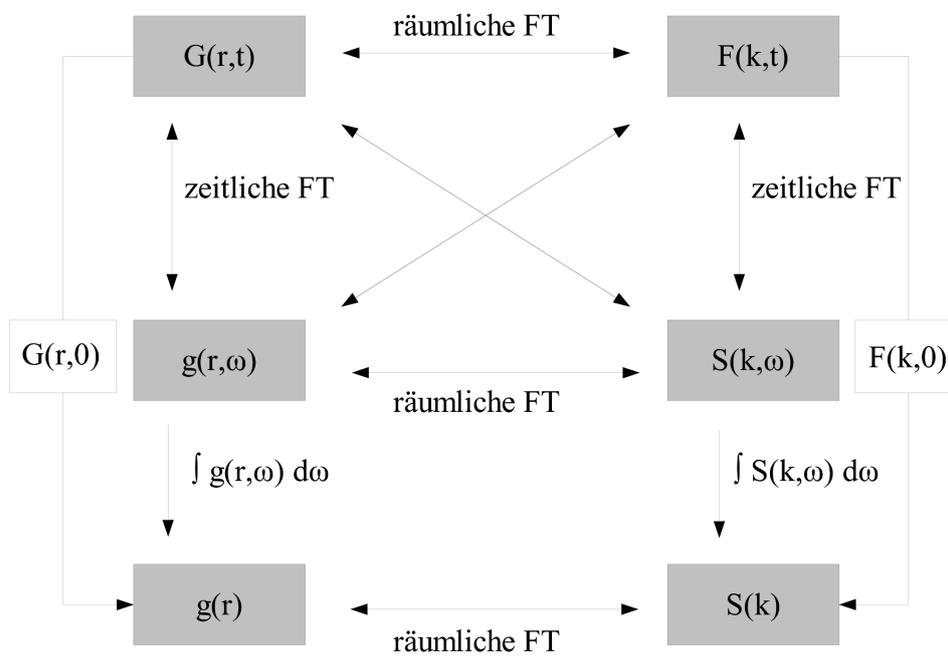


Abbildung 2.1: Überblick über den Zusammenhang der Korrelationsfunktionen [20].

### 2.3.7 Flusskorrelationsfunktion

Zusätzlich zur Betrachtung der Struktur, ist es sinnvoll die Flusskorrelationsfunktion, die äquivalent zum dynamischen Strukturfaktor durch die Geschwindigkeitsvektoren anstelle der Ortsvektoren definiert ist

$$S(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \left\langle \left( \sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{v}_i} \right) \left( \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{v}_i} \right) \right\rangle. \quad (2.19)$$

Da die erste Ableitung des Ortes nach der Zeit die Geschwindigkeit  $v$  ist

$$\frac{dr(t)}{dt} = v(t), \quad (2.20)$$

und eine Ableitung im Fourierraum durch einfache Multiplikation erreicht wird, lässt sich die Flusskorrelationsfunktion auch aus dem dynamischen Strukturfaktor durch Multiplikation mit  $\omega^2$  berechnen

$$j(k, \omega) = \frac{\omega^2}{k^2} S(k, \omega). \quad (2.21)$$

Aus dieser Berechnung ergibt sich auch ein Vorteil für die Bestimmung der Moden. Der zentrale Rayleigh-peak des dynamischen Strukturfaktors hat die Form einer Lorentzfunktion. Durch Multiplikation mit  $\omega^2$  wird dieser unterdrückt, und die Moden treten schärfer hervor

$$j_{\text{Rayleigh}}(\omega) = \omega^2 \frac{1}{1 + (\omega/s)^2}. \quad (2.22)$$

Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Position des Peakmaximums zu höheren Werten von  $\omega$  verschoben wird, bei einem Fit mit der unmodifizierten DHO-Modellfunktion ergibt sich folglich eine Dispersionsrelation mit höheren Werten. Dies kann durch das Anpassen der Fitfunktion ausgeglichen werden.

# Kapitel 3

## Flüssigkristalle

### 3.1 Einleitung

Die beiden Aggregatzustände kristallin und flüssig werden aufgrund ihrer strukturellen Eigenschaften unterschieden. Flüssigkeiten besitzen nur eine Nahordnung, das bedeutet, dass die Nachbarn eines Moleküls im Mittel in der gleichen Weise um jedes Molekül angeordnet sind, allerdings gibt es keine Korrelation in der Ausrichtung oder der Anordnung von Molekülen, die weit voneinander entfernt sind. Kristalle besitzen eine Fernordnung, alle Moleküle eines idealen Kristalls sind in einer definierten Form angeordnet. Wird ein kristallines System aus kugelförmigen Molekülen erhitzt, findet bei Erreichen der Schmelztemperatur ein Phasenübergang fest-flüssig statt. Die Schmelze eines Systems aus kugelförmigen Molekülen ist eine Flüssigkeit. Im Falle von räumlich anisotropen Molekülen gibt es zusätzliche Zwischenzustände, in denen das System bestimmte Eigenschaften eines Kristalls behält, aber auch Eigenschaften von Flüssigkeiten hat. Die Form der Moleküle dient der Benennung, in dieser Arbeit wurde mit Diskoten, die die Form einer Scheibe haben, sowie mit Kalamiten, die stäbchenförmig sind gearbeitet.

### 3.2 Flüssigkristalline Phasen

Diskoten bilden hauptsächlich zwei thermotrope Phasen aus, die nematische und die kolumnare. In der nematischen Phase, die sehr ähnlich zur Flüssigkeit ist, sind die Moleküle locker nach einer Vorzugsrichtung orientiert. Strukturell gleicht die nematische Phase sehr der isotropen Phase, also der Flüssigkeit, der Unterschied besteht in der mittleren Ausrichtung der Moleküle. In der kolumnaren Phase bilden die Moleküle Kolumnen aus, die ihrerseits senkrecht zur Kolumnenrichtung in einer dichten Packung vor-

liegen. Kolumnare Phasen sind in zwei Dimensionen fest, was an der kristallinen Ordnung der Kolumnen sichtbar ist, und in Kolumnenrichtung flüssig, das heißt die Kolumnen selber sind zwar gestapelt, aber die Teilchen innerhalb der Kolumne sind mobil. Die Auswirkungen dieser besonderen Anordnung werden im Kapitel zur Diffusion von Flüssigkristallen näher untersucht. Eine Darstellung einer isotropen, nematischen und kolumnaren Diskotenphase findet sich in Abbildung 5.1.

Kalamiten formen ähnlich zu den Diskoten auch eine nematische Phase aus. Zusätzlich sind verschiedene Smektische Phasen bekannt, die aus Schichten bestehen. Diese Schichten sind in ihrer Abfolge geordnet, während die Schichten selber eine Flüssigkeit in zwei Dimensionen darstellen.

## 3.3 Struktur

### 3.3.1 Paarverteilungsfunktionen

Es gibt eine Reihe von verschiedenen Paarverteilungsfunktionen für Moleküle mit einer Rotationsachse [21]. Diese berücksichtigen zusätzlich zur Korrelation im Raum auch die Orientierung der Achse eines Teilchens, beziehungsweise auch die Korrelation der Orientierung.

#### Radiale Verteilungsfunktion

Die radiale Verteilungsfunktion für Flüssigkristalle wird wie für normale Flüssigkeiten berechnet, siehe Gleichung 2.3. Abbildung 3.1 zeigt die radialen Verteilungsfunktionen einer isotropen, nematischen und kolumnaren Phase von Diskoten. Für Teilchen mit einer Rotationsachse werden 6 zusätzliche radiale Verteilungsfunktionen bestimmt. Die parallele und senkrechte Verteilungsfunktion ergeben sich aus der Umrechnung in Zylinderkoordinaten. Dazu wird der Abstandsvektor  $\mathbf{r}_{ij}$  im Bezug auf die Ausrichtung eines Teilchens  $\hat{\mathbf{e}}_i$  in die Zylinderkoordinaten  $r$  und  $h$  umgerechnet. Für die parallele Paarverteilungsfunktion wird das Skalarprodukt des Abstandvektors mit der Ausrichtung des ersten Teilchens gebildet

$$r_{\parallel ij} = \mathbf{r}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i. \quad (3.1)$$

Die Paarverteilungsfunktion ergibt sich aus

$$g_{\parallel}(r) = \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{\parallel ij}) \right\rangle. \quad (3.2)$$

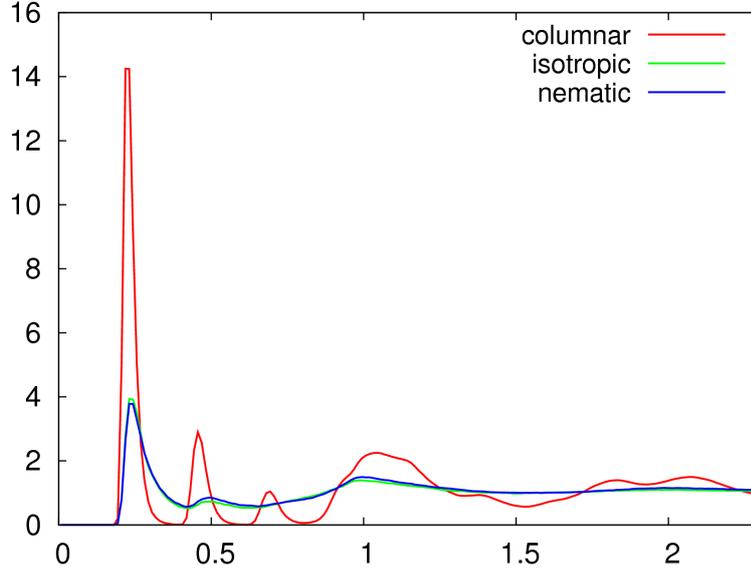


Abbildung 3.1: Radiale Verteilungsfunktionen von Diskotenphasen.

Für die senkrechte Paarverteilungsfunktion wird der Abstand in der Ebene senkrecht zur Ausrichtung des ersten Teilchens berechnet

$$r_{\perp ij} = |\mathbf{r}_{ij} \times \hat{\mathbf{e}}_i|. \quad (3.3)$$

Die aus dieser Größe berechnete Paarverteilung ist

$$g_{\perp}(r) = \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{\perp ij}) \right\rangle. \quad (3.4)$$

Die Erkenntnisse, die aus diesen 2 Funktionen gewonnen werden können sind begrenzt, da Teilchen, die sehr weit voneinander entfernt sind, auch Beiträge zu kleinen Abständen in der Höhe oder dem Radius haben. Im nächsten Schritt werden deswegen nur noch die Teilchen berücksichtigt, die sich in einem bestimmten Ausschnitt der Simulation aufhalten. Für den parallelen Fall wird eine Distanz  $r_c$  festgelegt, die projizierte Distanz des zweiten Teilchens in der senkrechten Ebene haben darf. Bildlich entspricht dies dem Ausschneiden eines Zylinders mit dem Radius  $r_c$  aus der Simulation. Die Berechnung der Verteilungsfunktion erfolgt dann nach der gleichen Formel wie für  $g_{\parallel}$

$$g_c(r_{\parallel}) = \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{\parallel ij}) \right\rangle \text{ für } r_{\perp} < r_c. \quad (3.5)$$

Die senkrechte Variante entspricht dem Ausschneiden einer Scheibe der Länge  $r_c$  aus der Simulation

$$g_p(r_\perp) = \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{\perp ij}) \right\rangle \text{ für } r_\parallel < r_c. \quad (3.6)$$

Zusätzlich kann auch noch die Orientierung genutzt werden, um die Unter-  
menge der betrachteten Teilchen weiter zu reduzieren. Man definiert ähnlich  
zu  $r_c$  einen Wert  $a_c$ , den das Skalarprodukt der beiden Richtungsvektoren  $\hat{\mathbf{e}}_i$   
und  $\hat{\mathbf{e}}_j$  unterschreiten muss. Die parallele Funktion ergibt sich aus

$$g_c^\parallel(r_\parallel) = \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{\parallel ij}) \right\rangle \text{ für } r_\perp < r_c \text{ und } \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j < a_c. \quad (3.7)$$

Die senkrechte Funktion ist

$$g_p^\perp(r_\perp) = \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{\perp ij}) \right\rangle \text{ für } r_\parallel < r_c \text{ und } \hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_j < a_c. \quad (3.8)$$

### 3.3.2 Zylindrische Paarverteilungsfunktion

Diese 6 verschiedenen Paarverteilungsfunktionen in Zylinderkoordinaten kön-  
nen auch als Integrale der zylindrischen Paarverteilungsfunktion, beziehungs-  
weise Ausschnitten davon, gesehen werden. Die zylindrische Paarverteilungs-  
funktion  $g^{\text{cyl}}(\mathbf{r})$  ergibt sich aus dem in Zylinderkoordinaten umgerechneten  
Abstandsvektor  $\mathbf{r}_{ij}$ ,

$$\mathbf{r}_{ij}^{\text{cyl}} = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{e}}_i \\ |\mathbf{r}_{ij} \times \hat{\mathbf{e}}_i| \end{pmatrix}. \quad (3.9)$$

Die zylindrische Paarverteilungsfunktion  $g^{\text{cyl}}(\mathbf{r})$  ist identisch zur karthesis-  
chen Funktion definiert

$$g^{\text{cyl}}(\mathbf{r}) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}^{\text{cyl}}) \right\rangle. \quad (3.10)$$

### 3.3.3 Orientierungsverteilungsfunktion

Eine vollständige Paarkorrelationsfunktion zweier Teilchen mit einer Rota-  
tionsachse berücksichtigt zusätzlich zum Abstandsvektor in Zylinderkoordin-  
aten die relative Orientierung der Teilchen. Die relative Orientierung zweier  
Teilchen mit einer Rotationsachse ergibt sich aus ihren Orientierungen  $\hat{\mathbf{e}}_i$

und  $\hat{\mathbf{e}}_j$  und ihrem Abstandsvektor  $\mathbf{r}_{ij}$  in Form der zwei Winkel  $\phi$  und  $\theta$ . Diese Verteilungsfunktion darzustellen ist problematisch, da dies eine vierdimensionale Verteilungsfunktion ist. Um eine Übersicht über die Entwicklung der Orientierungskorrelation in einer nematischen Phase eines Diskoten darzustellen, wurde deswegen der Raum bezüglich des Zylinderkoordinatensystems des  $i$ -ten Teilchens in Scheiben und Zylinderschalen aufgeteilt, und für jeden dieser Unterbereiche eine eigene Orientierungsverteilungsfunktion in Form einer Kugeloberfläche berechnet. Da aufgrund des Rechenaufwandes dieser Unterteilung die Menge der Teilchendaten begrenzt war, die sich in einer angemessenen Zeit verarbeiten ließen, wurde das statistische Rauschen der entstehenden Kugelflächenfunktion  $f(\theta, \phi)$  durch eine Entwicklung in Legendre-Kugelflächenfunktionen vermindert. Die Legendre-Kugelflächenfunktion ergibt sich aus

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_{lm}(\cos(\theta)) e^{im\phi}. \quad (3.11)$$

$P_{lm}(x)$  ist das Legendre-Polynom

$$P_{lm}(x) = \frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{m/2} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l. \quad (3.12)$$

Die Entwicklung in Legendre-Kugelflächenfunktionen erfolgt ähnlich einer diskreten Fouriertransformation

$$f(\theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} c_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.13)$$

Die Konstanten  $c_{lm}$  wurden für  $l < 10$  bestimmt, und anschließend die Kugelflächenfunktion aus den mit den  $c_{lm}$  gewichteten Legendre-Kugelfunktionen wieder aufgebaut. Eine Darstellung dieser Orientierungsverteilungsfunktionen für eine isotrope Phase eines Diskoten findet sich in Abbildung 5.6.



# Kapitel 4

## Salzschmelzen

Die Untersuchung der Eigenschaften von Salzschmelzen ist ein Feld der Wissenschaft, das in die frühen 1960iger Jahren zurückreicht und seitdem viel Aufmerksamkeit genossen hat. In letzter Zeit gab es auf diesem Gebiet neue Fortschritte durch die Verfügbarkeit der dynamischen Röntgenstreuung, einer neuen Meßmethode, durch die Messungen der mikroskopischen Dynamik dieser Systeme erst ermöglicht wurden. Eine zusätzliche Motivation stellt auch die Forschung an ionischen Flüssigkeiten dar, für die Salzschmelzen ein einfaches Modell bilden. Salzschmelzen haben hochinteressante physikalische, chemische und elektrische Eigenschaften und werden in einer Reihe technischer Verfahren eingesetzt. Durch ihre große Wärmekapazität eignen sie sich zum Beispiel als Wärmespeicher für Solarkraftwerke oder als Kühlmittel in Kernkraftwerken. Vor Kurzem wurde ihre Verwendung als Dielektrisches Medium in Hochtemperatur (Fuel Cells) vorgestellt[22].

Die Genauigkeit der Simulationen von Salzschmelzen hat sich im Verlauf der letzten Dekaden konstant verbessert. Einen guten Überblick für die verschiedenen Methoden für die Simulation von Alkalihalogenidschmelzen von klassischen bis hin zu ab-initio Verfahren bis zum Stand des Jahres 2002 bietet Ref. [23]. Drei Jahre später haben Hazebroucq und andere Paarverteilungsfunktionen und Diffusionskoeffizienten ausgehend von dichtefunktionalbasierten MD Simulationen bestimmt [24]. Eine noch höhere Detailgenauigkeit bieten die von N. Galamba und C. Cabral durchgeführten Hellmann-Feynman MD-Simulationen [25, 26] an Natriumchlorid und Natriumiodid. Ein grundsätzliches Problem bei der Bestimmung von Phononen aus Molekulardynamiksimulationen ist, dass der dynamische Strukturfaktor, genauso wie die Viskosität aus zeitlichen Autokorrelationsfunktionen von Systemmittelnwerten berechnet wird, also dass nur ein Wert für jeden Zeitpunkt der Simulation unabhängig von der Größe der Simulation zur Autokorrelationsfunktion beiträgt. Wenn der dynamischen Strukturfaktor akkurat berechnen wer-

den soll, werden möglichst lange Simulationen benötigt, um das statistische Rauschen zu reduzieren. Coulomb-Wechselwirkungen leisten in Salzschnmelzen einen großen Beitrag zur Dynamik, diese sind für eine effiziente Ausnutzung von Parallelrechnern ein Hindernis, da sie weitreichend sind und für die Berechnung des Ladungsfeldes bei jedem Zeitschritt Informationen zwischen allen Knoten ausgetauscht werden müssen. Auch der Zeitschritt  $\Delta t$  durch die geforderte Energieerhaltung in der Simulation auf einen Höchstwert von 5 fs begrenzt. Es ist nötig einen guten Kompromiss zwischen der Genauigkeit der Beschreibung auf atomarem Level, der Größe der Simulation und der benötigten Rechenzeit zu finden. Deswegen wurde für die interatomaren Wechselwirkungen das Born-Huggins-Mayer Potential [27] mit Parametern von M. P. Tosi und F. G. Fumi [28] genutzt. Die Parameter wurden von M. P. Tosi und F. G. Fumi aus den Gleichgewichtsabständen der Ionen in festen Salzen abgeleitet

$$U_{\text{BHM}}(r_{ij}) = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + A e^{B(\sigma - r_{ij})} - \frac{C}{r_{ij}^6} - \frac{D}{r_{ij}^8}. \quad (4.1)$$

Dieses Potential ist verwandt mit den Lennard-Jones Potential, der abstoßende Teil wird durch eine Exponentialfunktion ausgedrückt. Es gibt auch Varianten des Lennard-Jones Potentials, bei dem der  $r^{-12}$  Term durch eine solche Funktion ersetzt wird, dies entspricht besser dem Verhalten der Elektron-Elektron-Abstoßung. Der zusätzliche  $r^8$ -Term verbessert das Abklingverhalten der Dispersionskräfte des Potentials. Es wurde gezeigt, dass die Viskosität einer Natriumchloridschmelze, die mit diesem Potential simuliert wird, um 10–20% von der experimentell bestimmten Viskosität abweicht [29]. Der aus einer Simulation bestimmte Schmelzpunkt stimmt sehr gut mit dem realen Schmelzpunkt überein [30]. Der Nachteil der Verwendung eines klassischen Paarpotentials ist die Vernachlässigung von Polarisierungseffekten, also dem Berücksichtigen von Wechselwirkungen zwischen 3 oder mehr Partnern. Wie im späteren gezeigt wird, spielt dies im Fall von großen Anionen wie Iodidanionen eine gewichtige Rolle.

## 4.1 Motivation

Die grundlegende Fragestellung für die Untersuchung von Salzschnmelzen ist die Verbindung von atomaren Eigenschaften mit makroskopischen Stoffeigenschaften. Dafür sind Erkenntnisse über das dynamische Verhalten der Teilchen auf atomarer Ebene nötig. Dynamische Streuexperimente wie die Röntgen- und Neutronenstreuung liefern Einblicke in diesen Bereich, sie haben allerdings ähnliche Begrenzungen wie die Röntgenstreuung an Kristallen. Auch

bei der dynamischen Röntgenbeugung spielt ein Phasenproblem eine Rolle wie im Weiteren gezeigt wird. Zu Beginn wurden die Messungen, die mittels dynamischer Röntgenstreuung an flüssigen Salzen gemacht wurden, mit den Vorhersagen von Molekulardynamiksimulationen für das gleiche System verglichen, der Großteil der Simulationen zu dieser Arbeit wurde während der Diplomarbeit [20] des Authors angefertigt. Anschließend wurden ausgehend von der guten Übereinstimmung von Experiment und Simulation aus der Simulation weitere Erkenntnisse abgeleitet. Interessanterweise zeigten sich durch die Analysen der Salzschmelzensimulationen ein bisher nicht beachtetes Problem, dass durch die Verwendung von nicht passenden Näherungen für die Form der Spektren, auf die im Weiteren eingegangen wird.

## 4.2 Simulationsdetails

Die Größe der Simulation definiert den kleinsten Wellenvektor, bei dem der dynamische Strukturfaktor bestimmt werden kann

$$l = \frac{2\pi}{k_{\min}}. \quad (4.2)$$

Da die Meßwerte für den kleinsten Wellenvektorbereich von 2 nm bestimmt wurden, ergibt sich daraus eine benötigte minimale Größe von 3 nm. Die genutzten Parameter für das Born-Huggins-Meyer Potential werden in Tabelle 4.1 aufgelistet. Die Startkonfigurationen wurden ausgehend von einer fcc Packung generiert, die in einen Würfel eingebracht wurde, dessen Kantenlänge sich aus dem Volumen der experimentell bestimmten Dichte für die jeweilige Temperatur [31] des Systems ergibt. Die Startgeschwindigkeiten wurden zufällig, der Maxwell-Boltzmann Verteilung entsprechend, generiert. Zur Equilibrierung wurde ein Nosé-Hoover Thermostat [32] genutzt, während die Produktionssimulationen im Mikrokanonischen Ensemble durchgeführt wurden. Zur Propagation des Systems wurde der velocity-Verlet Integrator mit einem Zeitschritt von  $5 \cdot 10^{15}$  s genutzt. Der Cut-off für die kurzreichweitigen Wechselwirkungen war 7.6 Å. Coulomb Kräfte wurden mit der smooth particles mesh Ewald sum (SPME) [33] mit einem Cutoff von 15 Å berechnet. Der Ewald Konvergenz Parameter  $\alpha$  wurde auf 0.2098 gesetzt, wodurch eine konstante Genauigkeit im reziproken Raum unabhängig von der Größe der Simulationszelle definiert wird. Um sicherzustellen, dass keine Probleme durch eine zu geringe Wahl der Größe der Simulation verursacht wurden (finite size effects), wurden die Simulationen mit 950, 7600 und 60800 Atomen durchgeführt. Die Länge der Simulationen wurde so gewählt, dass die intermediäre Streufunktion einen sauberen exponentiellen Abfall zeigt, die

dafür benötigten Schrittzahlen reichten von 200 000 bis 1 000 000 Schritten, beziehungsweise einer simulierten Zeit von 1–5 ns.

	$A$	$1/B$	$\sigma$	$C$	$D$
NaCl					
Na-Na	0.26370	0.317	2.340	1.05	0.499
Na-Cl	0.21096	0.317	2.755	6.99	8.68
Cl-Cl	0.15822	0.317	3.170	72.4	145.4
NaI					
Na-Na	0.26370	0.386	2.340	1.05	0.499
Na-I	0.21096	0.386	3.077	11.9	19.3
I-I	0.15822	0.386	3.814	244.7	686.6
KCl					
K-K	0.26370	0.337	2.926	15.2	15.0
K-Cl	0.21096	0.337	3.048	30.0	45.6
Cl-Cl	0.15822	0.337	3.170	77.7	156.0

Tabelle 4.1: Parameter für das BHMTF-Potential in der von DL\_POLY benötigten Form. Die Einheiten sind 10 J/mol für  $A$ , Å für  $1/B$  und  $\sigma$ , 10 J mol/Å<sup>6</sup> für  $C$  und 10 J mol/Å<sup>8</sup> für  $D$ .

### 4.3 Auswertungen

Ausgehend von einer Natriumchloridsimulation wurden der dynamische Strukturfaktor und die van Hove Funktion für das Natriumuntergitter bestimmt, siehe Abbildung 4.1. Die Flusskorrelationsfunktion  $j_{AB}$  wird in Abbildung 4.2 dargestellt. Da das simulierte System als Flüssigkeit isotrop ist, werden die intermediäre Streufunktion und der dynamische Strukturfaktor für gleiche Beiträge von  $\mathbf{k}$  gemittelt, indem alle Beiträge mit der gleichen reziproken Länge  $k = |\mathbf{k}|$  aufsummiert und durch ihre Anzahl geteilt werden. Dieses Vorgehen unterscheidet sich leicht von dem in Ref. [34] beschriebenen Vorgehen, bei dem nur reziproke Vektoren entlang der Koordinatenaxe verwendet werden. Typischerweise wurde die Auswertungen für alle Wellenvektorkombinationen bis zum maximal 10-fachen des Basiswellenvektors berechnet. Die Multiplizität der einzelnen Wellenvektorbeträge ist nicht konstant, also wird die statistische Genauigkeit für einzelne  $k$ -Werte nicht zuverlässig erhöht. Allerdings ergeben sich durch dieses Vorgehen wesentlich mehr verschiedene Werte für  $k$  und letztlich führt dieser Ansatz zu wesentlich besser aufgelösten Disper-

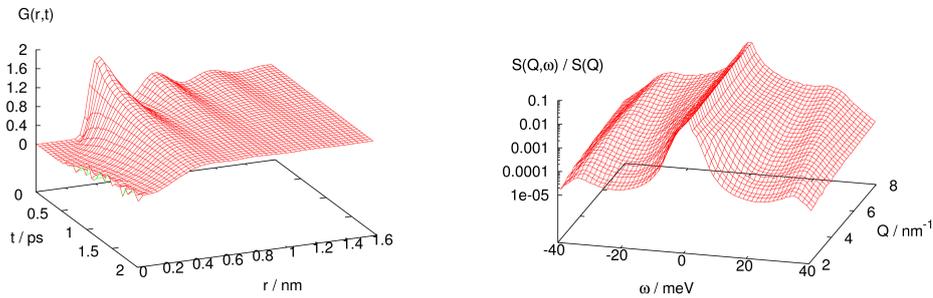


Abbildung 4.1: van Hove Funktion und dynamischer Strukturfaktor des Natriumuntergitters in flüssigem NaCl.

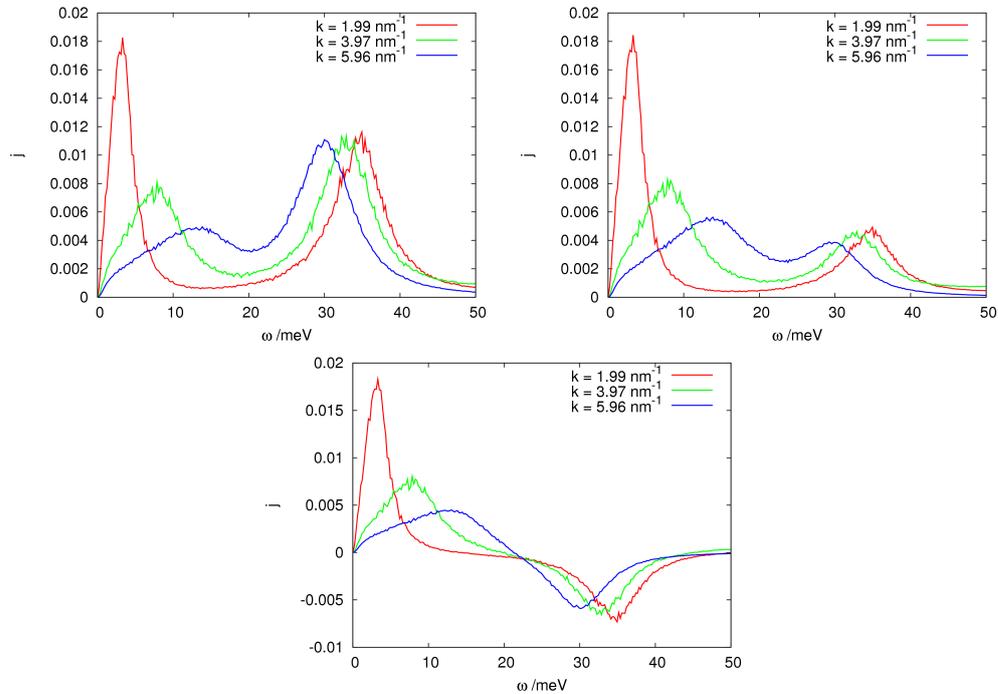


Abbildung 4.2: Die drei Flusskorrelationsfunktionen von flüssigem NaCl, das Natriumuntergitter (oben links), das Chloruntergitter (oben rechts) und die Kreuzkorrelation (unten links). Die akustischen Moden erscheinen bei kleineren Frequenzen und ihr Beitrag ist in allen Funktionen positiv. Die Kreuzkorrelation der optischen Moden ist negativ. Die Intensität der akustischen Moden ist bei allen drei Partialfaktoren gleich, da der Betrag der Ladung der Ionen identisch ist, die Intensität der optischen Moden variiert entsprechend der Masse der Ionen.

sionsrelationen. Abbildung 4.3 zeigt das Prinzip dieser Mittelung im reziproken Raum in einer zweidimensionalen Darstellung. Mittels IXS wird der dynamische Strukturfaktor der Elektronendichte bestimmt. In einem Zweikomponentensystem aus Kationen A und Anionen B wird der Strukturfaktor aus den drei partiellen dynamischen Struktur Faktoren der Teilchenzahldichte, die durch die jeweiligen Atomformfaktoren  $f_A(Q)$  und  $f_B$  gewichtet werden, berechnet [35]

$$S(k, \omega) = \frac{1}{f_A^2(k) + f_B^2(k)} [f_A^2(k)S_{AA}(k, \omega) + 2f_A(k)f_B(k)S_{AB}(k, \omega) + f_B^2(k)S_{BB}(k, \omega)]. \quad (4.3)$$

Um die berechneten dynamischen Struktur Faktoren mit den gemessenen [36] vergleichen zu können, wurden die berechneten dynamischen Struktur Faktoren mittels einer Konvolution mit einer Pseudo-Voigt-Funktion  $C(\omega)$ , die an der Gerätefunktion des Spektrometers gefittet wurde, angepasst. Der Vergleich der berechneten dynamischen Struktur Faktoren mit den gemessenen Faktoren für Natriumchlorid wird in Abbildung 4.4 gezeigt. Besonders für kleine Beträge von  $k$  stimmen die Simulationsergebnisse sehr gut mit den Messungen überein, insbesondere die Lage und Form der akustischen Moden wird korrekt wiedergegeben. Da lediglich eine gemittelte Gerätefunktion für alle Beträge von  $k$  vorhanden war, aber dennoch eine Abhängigkeit der Gerätefunktion von  $k$  feststeht, wurde die Gerätefunktion durch ein steepest-descent Optimierverfahren optimiert. Dazu wurde die quadratische Differenz des gefalteten simulierten Spektrums mit dem gemessenen Spektrum für eine Änderung der Parameter der Faltungsfunktion um  $\pm 1\%$  bestimmt, und bei Verbesserung der Übereinstimmung die jeweils beste Änderung eines Parameters der pseudo-Voigt Funktion übernommen. In einem weiteren Schritt wurde die Verschiebung der berechneten Spektren in ihrer Intensität, die durch ein Abschneiden der intermediären Streufunktion vor der Fouriertransformation verursacht werden, berücksichtigt. Dieses Verfahren wurde so lange iterativ angewendet, bis keine Besserung der Übereinstimmung von Simulation und Experiment mehr erfolgte. Äquivalent dazu, werden die dynamischen Struktur Faktoren für Masse  $S_{NN}$  und Ladung  $S_{QQ}$  mit ihrer Masse  $m$ , beziehungsweise ihrer Ladung  $\pm 1$  anstelle des Atomformfaktors  $f(Q)$  berechnet

$$S_{NN}(k, \omega) = \frac{1}{m_A^2 + m_B^2} [m_A^2 S_{AA}(k, \omega) + 2m_A m_B S_{AB}(k, \omega) + m_B^2 S_{BB}(k, \omega)] \quad (4.4)$$

$$S_{QQ}(k, \omega) = \frac{1}{2} [S_{AA}(k, \omega) - 2S_{AB}(k, \omega) + S_{BB}(k, \omega)]. \quad (4.5)$$

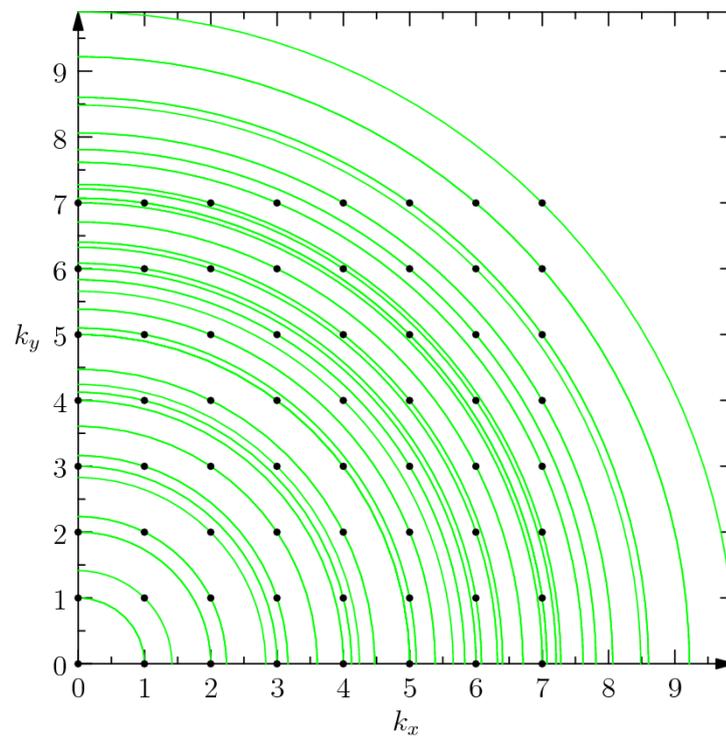


Abbildung 4.3: Mittelung im reziproken Raum (2D-Darstellung). Die Viertelkreise verbinden die Wellenvektoren mit gleichem Betrag. Es wurde stellvertretend nur der erste Quadrant eingezeichnet.

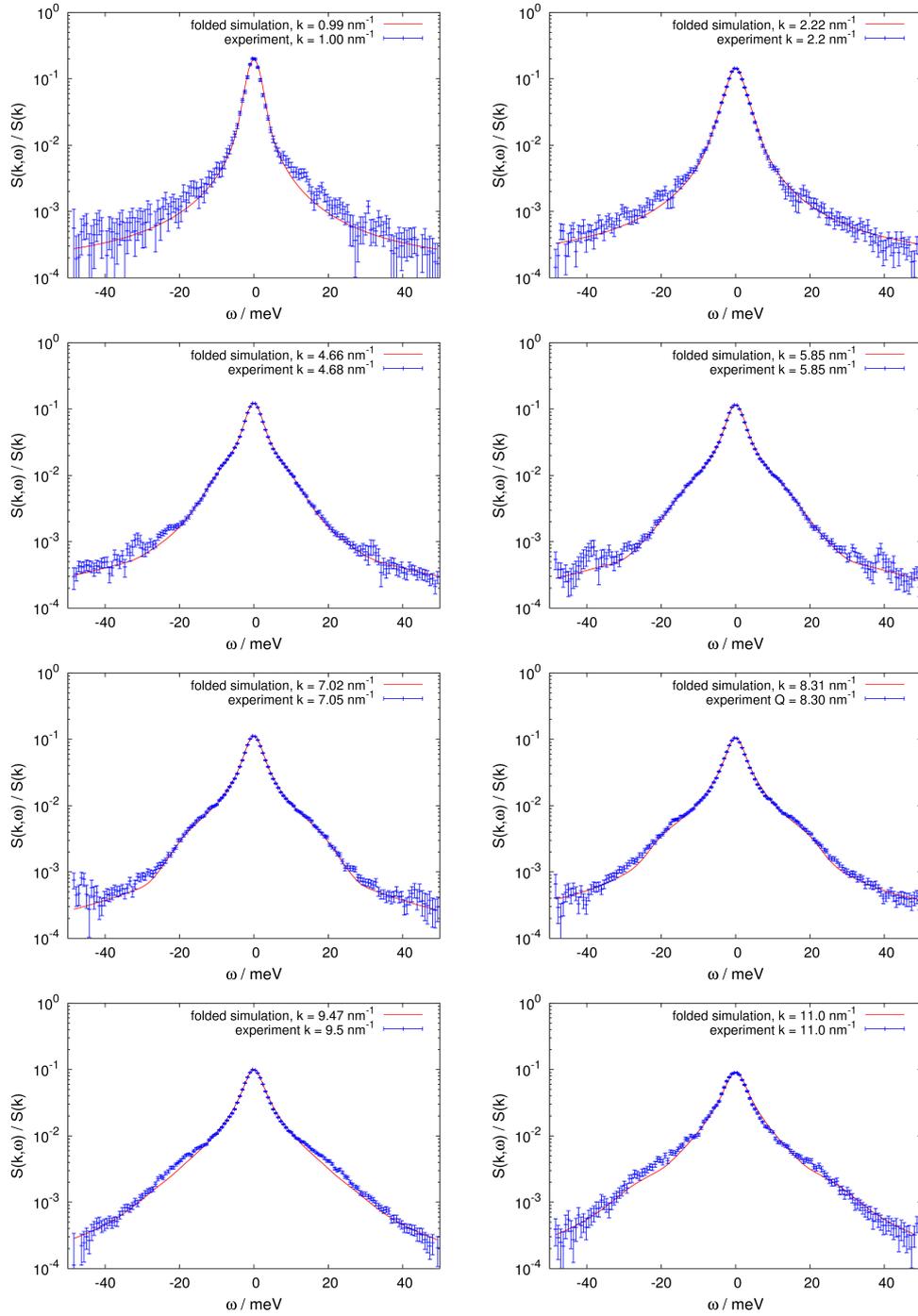


Abbildung 4.4: Vergleich des dynamischen Strukturfaktors aus Messung und Simulation für verschiedene Werte von  $k$ .

Praktischerweise trennen diese 2 Darstellungen auch die akustischen und optischen Moden, die jeweils Fluktuationen in der Dichte und Ladung entsprechen. Dies ermöglicht eine einfache Unterscheidung der in den Röntgenstrukturfaktoren sichtbaren Moden. Die Dispersionsrelationen lassen sich auch aus den partiellen Strukturfaktoren bestimmen, wie es in der Diplomarbeit des Authors durchgeführt wurde [20]. Die dabei aus den verschiedenen partiellen Dispersionsrelationen für das Kationen- und Anionensystem unterscheiden sich dabei nicht [37].

Aus den so nach akustischem und optischem Zweig getrennten dynamischen Strukturfaktoren wurden im nächsten Schritt Dispersionsrelationen für die beiden Anregungen bestimmt. Dazu wurde für die akustischen Moden eine Fitfunktion bestehend aus einer Lorentz-Funktion für den zentralen Rayleigh Peak und eine vereinfachte Formel für das Spektrum eines gedämpften harmonischen Oszillators (DHO) verwendet. Die optischen Moden werden ohne die zentrale Lorentz Funktion bestimmt, da die Rayleigh Streuung nicht im Strukturfaktor der Ladung sichtbar ist

$$I(\omega) = \frac{A_0}{\pi} \frac{\Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} + \frac{A}{\pi} \frac{2\Gamma\omega_p^2}{(\omega^2 - \omega_p^2)^2 + 4\Gamma^2\omega^2}. \quad (4.6)$$

Dieses sogenannte DHO-Modell wurde gewählt, weil es auch für die Auswertung der Messungen genutzt wurde [36]. Anschließend wurden die Spektren automatisiert mit einem GNU OCTAVE-Skript ausgewertet. Dazu wurde die Routine LEASQR.M benutzt, die den Fehlerquadratminimierungsalgorithmus nach Levenberg und Marquardt [38, 39] implementiert. Die Startwerte wurden jeweils durch manuelles Fitten der angegebenen Funktionen mittels FITYK bestimmt. Da der Unterschiede in der Lage der Moden zwischen 2 aufeinanderfolgenden Werten von  $Q$  sehr gering ist, wurden die Ergebnisse des Fits für den vorhergehenden Wert von  $Q$  als Startparameter genutzt.

## 4.4 Zeitdomänenanalyse

In den Arbeiten von Bafle und anderen [40, 41] wird gezeigt, dass Modenfrequenzen auch aus der intermediären Streufunktion bestimmt werden können. Dies geschieht ohne dass, wie im Fall des Fittens an die Spektren, ein vereinfachtes Modell für die Moden in der Flüssigkeit angewendet werden muss. Für die Bestimmung der Modenfrequenzen wird eine oszillierende Modellfunktion, bestehend aus der Summe eines exponentiellen Abfalls für den Rayleigh-Anteil, sowie eine linear gedämpfte, harmonische Oszillation, die auch einen Parameter für die Phasenverschiebung  $\phi$  enthält, genutzt

$$f(t) = A_0 \exp(-\Gamma_0 t) + A \exp(-\Gamma t) \cos(\omega t - \phi). \quad (4.7)$$

Mit dieser Funktion werden nach dem gleichen Prinzip wie für den dynamischen Strukturfaktor die intermediären Streufunktionen für Masse und Ladung analysiert. Aufgrund mangelnder Stabilität der Fehlerquadratminimierung im Zusammenhang mit Winkelfunktionen war es nicht möglich ein automatisiertes Fit-Verfahren für diese Analyse zu erstellen, so dass alle Fits manuell durchgeführt wurden. Dies wurde mit dem Softwarepaket GNU PLOT unter Verwendung des Fehlerquadratminimierungsalgorithmus nach Marquard und Levenberg durchgeführt.

Um dennoch eine automatisierte Lösungsmethode benutzen zu können wurde auf die Methode der harmonischen Inversion [42, 43, 44] zurückgegriffen. Diese Methode wurde schon erfolgreich für die Zeitdomänenanalyse in der NMR Spektroskopie eingesetzt. Die Problematik ist im Wesentlichen die gleiche wie bei der Analyse der intermediären Streufunktion. Das Spektrum einer stark gedämpften Schwingung ist ein verbreiteter Peak, der insbesondere in Gegenwart anderer Peaks eine eindeutige Bestimmung der Frequenz erschwert. Mittels der harmonischen Inversion werden die komplexen Amplituden  $d_k$  und komplexen Frequenzen  $\omega_k$  eines Signals  $C(t) = \sum_k d_k \exp(\omega_k t)$  mit Hilfe der Filterdiagonalisierungsmethode extrahiert. Der Imaginärteil der komplexen Amplitude enthält die Phaseninformation, der Realteil entspricht der Dämpfungskonstante.  $C(t)$  kann auch eine reine Relaxation sein, wenn der Imaginärteil der Frequenz  $\omega_k$  null ist.

Grundsätzlich wird bei der harmonischen Inversion ein Gleichungssystem aufgestellt, bei dem das zu analysierende Signal als Summe eines Satzes von gedämpften harmonischen Oszillationen gesehen wird. Das zunächst sehr aufwendig zu lösende Eigenwertproblem wird durch Einschränkung der Basis reduziert, indem ein festes Intervall für die gesuchten Oszillationsfrequenzen vorgegeben wird. Die Modenfrequenzen, die aus dem Signal extrahiert werden, liegen im Intervall von 0.5 meV bis 50 meV, die entsprechend in Frequenzen umgerechneten Beträge wurden als Intervall für die harmonische Inversion vorgegeben. Das Programm HARMINV [45] wurde für die Durchführung benutzt.

Dieser Ansatz ist in gewisser Weise ähnlich zu der Methode der generalized collective mode (GCM) Analyse von Bryk und Mryglod [46, 47], weil sie Eigenmoden von Funktionen in der Zeitdomäne berechnet. Der Hauptunterschied ist, dass die Dispersionsrelationen bei der in dieser Arbeit verwendeten Methode für die optischen und akustischen Moden getrennt bestimmt werden, also die Möglichkeit die beiden verschiedenen Modenarten durch Wahl einer geeigneten Basis zu separieren ausgenutzt wird. Beide Zeitdomänenanalyseverfahren ergeben vergleichbare Ergebnisse, wie man in Abbildung 4.5 sehen kann. Die Trennung der Moden ist auch für Systeme mit mehr als 2 Komponenten anwendbar. Weiterhin steht das verwendete

Programm HARMINV allen Interessierten zur Verfügung, da es unter einer GPL-Lizenz veröffentlicht wurde. Die Ergebnisse dieser Analyse sind immer direkt mit einem manuellen Fit der Modellfunktion an die Korrelationsfunktion vergleichbar. Da in einer weiteren Publikation von Madelshtam [48] auch die Anwendung der harmonischen Inversion durch Filterdiagonalisierung für Sätze von Kreuzkorrelationsfunktionen beschrieben wurde, wäre eine Anwendung dieser Methode für die intermediären Streufunktionen denkbar. Diese Ergebnisse sind in HARMINV nicht umgesetzt. Eine eigene Implementierung dieser Methode hätte zu viel Zeit in Anspruch genommen, deswegen wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit darauf verzichtet.

## 4.5 Phasenproblem

Salzschmelzen sind isotrop. Deswegen hat die intermediäre Streufunktion keinen imaginären Anteil, obwohl sie das Ergebnis einer Fouriertransformation ist. Das aus der Röntgenstrukturaufklärung bekannte Problem der Phasenermittlung der Reflexe stellt sich also in diesem Zusammenhang nicht. Da durch die Experimente nur das Spektrum der intermediären Streufunktion gemessen werden kann, ergibt sich allerdings ein zeitliches Phasenproblem, eine eventuell vorhandene Phasenverschiebung der Oszillationen in der intermediären Streufunktion ist nicht direkt über eine Messung zu erfassen. Wie im Absatz über die Zeitdomänenanalyse beschrieben, ergibt sich für die Analyse der Moden in der Zeitdomäne die Notwendigkeit, zusätzlich zu Amplitude, Frequenz und Dämpfungskonstante als weiteren freien Parameter eine Phasenverschiebung einzuführen. Ohne diesen zusätzlichen Parameter ist ein Fit an die intermediäre Streufunktion nicht möglich. Die Notwendigkeit dieser Tatsache stellte sich zunächst als Problem dar, da die Möglichkeit einer Phasenverschiebung im häufig benutzten vereinfachten DHO-Modell nicht vorgesehen ist [49]. Die dort benutzten Näherungen gehen zusätzlich davon aus, dass die Dämpfungskonstante klein gegenüber der Frequenz ist. Ausgehend von einem gedämpften harmonischen Oszillator

$$f(t) = Ie^{-\Gamma|t|} \cos(\phi - t\omega) \quad (4.8)$$

lässt sich das Spektrum ohne Vereinfachungen analytisch aus dem Betrag der Fouriertransformierten, in diesem Fall als Summe aus Sinus- und Kosinustransformation

$$F(k) = \int f(x) \cos(ikx) dx + i \int f(x) \sin(ikx) dx \quad (4.9)$$

berechnen

$$|F(k)|^2 = \frac{2I^2 ((\Gamma^2 + k^2) \cos^2 \phi + w \sin \phi (2\Gamma \cos \phi + \omega \sin \phi))}{\pi (\Gamma^4 + 2(k^2 + \omega^2) \Gamma^2 + (k^2 - \omega^2)^2)}. \quad (4.10)$$

Die Lage des Maximums lässt sich bestimmen, indem die erste Ableitung dieses Ausdrucks mit Null gleichgesetzt wird

$$k_{\max} = \left( \omega^2 - 2\omega \tan \phi \Gamma - \Gamma^2 + \frac{\omega \sqrt{2\Gamma^2 + 2(\Gamma \cos(2\phi) + \omega \sin(2\phi))\Gamma + \omega^2} - \omega^2}{\cos^2 \phi} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.11)$$

Geht man von einer kleinen Phasenverschiebung  $\phi$  aus, lässt sich der Ausdruck über die Kleinwinkelnäherung etwas vereinfachen

$$k_{\max} = \left( \omega^2 - 2\omega \phi \Gamma - \Gamma^2 + \frac{\omega \sqrt{2\Gamma^2 + 2(\Gamma - 2\Gamma \phi + 2\omega \phi)\Gamma + \omega^2} - \omega^2}{(1 - \phi)^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.12)$$

Eine Taylor-Reihenentwicklung der 1. Ordnung für die Phasenverschiebung  $\phi = 0$  ergibt näherungsweise

$$k_{\max} \approx \frac{2\omega^2 + \Gamma^2}{2\omega} - \frac{\omega^4 + 2\Gamma^2\omega - 3\Gamma^4}{4\Gamma^2\omega} \phi. \quad (4.13)$$

Der Sinn dieser letzten groben Vereinfachung besteht darin, zu zeigen, dass die Phasenverschiebung selbst in erster Näherung und für kleine Beträge einen direkten Einfluss auf die Lage des Maximums hat. Für eine Phasenverschiebung  $\phi = 0$  ergibt sich für die Lage des Maximums der nicht vereinfachten Formel

$$k_{\max} = (\sqrt{4\Gamma^2 + \omega^2} - \Gamma)^{\frac{1}{2}} \quad (4.14)$$

Wie gezeigt wurde, hat die Phasenverschiebung Einfluss auf die Form, die Amplitude und die Lage des Maximums des Peaks im Spektrum. Abbildung 4.6 stellt die Form einer akustischen Mode in der Zeitdomäne dar, sie ergibt sich als Ergebnis des Fits der oben angegebenen Summe aus einem exponentiellen Abfall und einer gedämpften harmonischen Oszillation an die sich aus der Simulation ergebende Form der intermediären Streufunktion. Eine Phasenverschiebung der akustischen Mode ist gut zu erkennen. Abbildung 4.7 veranschaulicht das Problem, dass sich beim Fitten des Spektrums eines phasenverschobenen gedämpften harmonischen Oszillators mit der DHO-Modellfunktion ergibt. Dazu wurde das numerisch berechnete Spektrum eines Phonons aus der Simulation und das Ergebnis eines Fits der DHO-Modellfunktion dargestellt. Auf die Darstellung eines Fits der analytisch bestimmten Funktion für das Spektrum mit dem numerisch berechneten

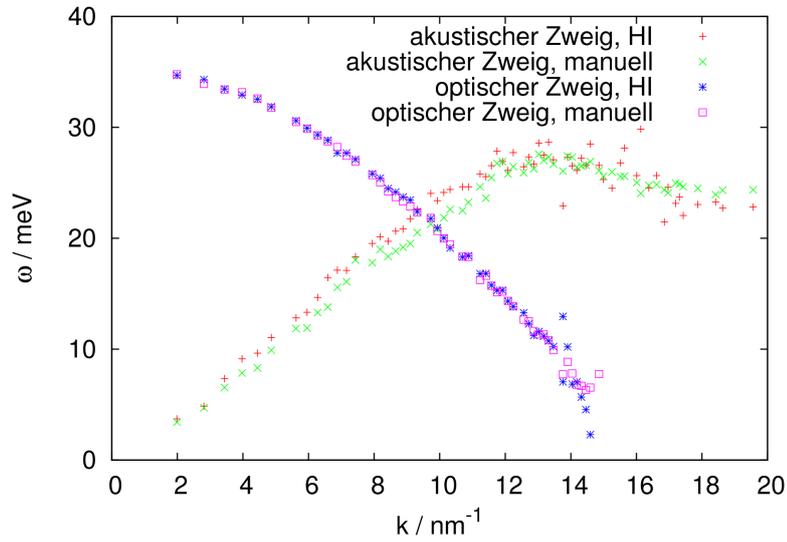


Abbildung 4.5: Vergleich der Ergebnisse des manuellen Fits an die intermediäre Streufunktion mit den Ergebnissen der harmonischen Inversion (HI). Die Daten von Bryk und Mryglod wurden aus dem veröffentlichten Plot [46] mit der Software DIGITIZER extrahiert.

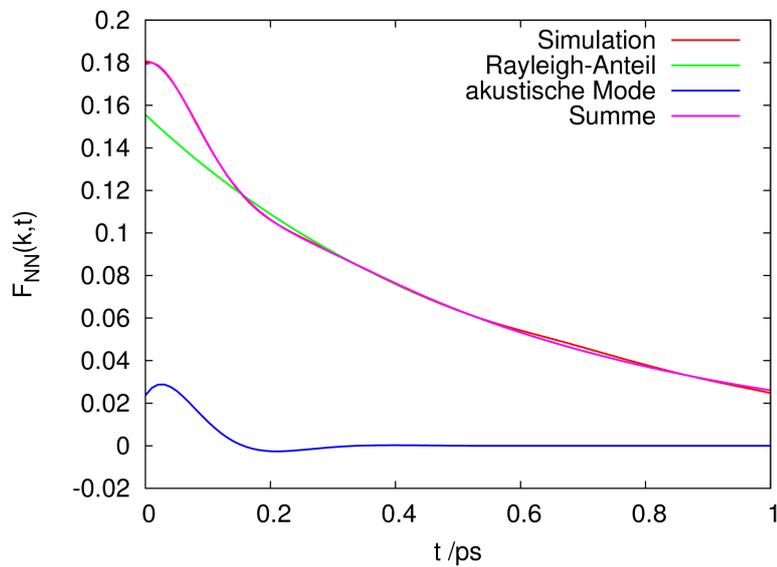


Abbildung 4.6: Aufschlüsselung der Beiträge zur intermediären Streufunktion.

Spektrum wurde verzichtet, da diese exakt übereinanderliegen. Die Lage der Maxima der beiden Funktionen ist unterschiedlich. Es ist gut ersichtlich, dass die DHO-Modellfunktion für die in der Salzschmelze typischen Frequenzen, Dämpfungen und Phasenverschiebungen eine systematische Abweichung zur echten Modenfrequenz ergibt. Dies erklärt die voneinander abweichenden Ergebnisse der Modenanalyse aus der intermediären Streufunktion und dem dynamischen Strukturfaktor. Ein Anwenden der nicht vereinfachten Spektralfunktion für die Auswertung des dynamischen Strukturfaktors des Experiments ist nicht sinnvoll, denn es ergeben sich keine eindeutigen Ergebnisse und aufgrund des aufwendigen Terms in Verbindung mit Winkelfunktionen ist ein Fitten schwierig.

## 4.6 Ergebnisse

Die Dispersionskurven für Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumiodid werden in Abbildung 4.8 dargestellt. Dazu werden für die ersten beiden jeweils die Ergebnisse der Analyse des dynamischen Strukturfaktors, der intermediären Streufunktion und den Ergebnissen der Auswertung der Experimente dargestellt. Im Falle des Natriumiodids wurde nur der dynamische Strukturfaktor analysiert. Auf die Abweichung der Ergebnisse aus intermediärer Streufunktion und dynamischem Strukturfaktor wurde bereits eingegangen. Die Ergebnisse der Analyse der intermediären Streufunktion mittels harmonischer Inversion wurden auch mit den publizierten Ergebnissen der GCM-Analyse verglichen [46] und ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Die Ergebnisse gleichen sich bis zu einem Bereich von  $10 \text{ nm}^{-1}$  und weichen dann besonders bei den optischen Moden immer stärker voneinander ab. Prinzipiell ist dieser Unterschied von geringer Bedeutung, da die Dämpfung der Moden in dem Bereich der Abweichung sehr stark ist und bei Betrachtung der intermediären Streufunktion in diesem Bereich eigentlich nur noch ein exponentieller Abfall zu erkennen ist. Die Unterscheidung eines exponentiellen Abfalls von einer stark gedämpften Oszillation niedriger Frequenz ist in diesem Bereich schwierig. Die  $k$ -Abhängigkeit der Phasenverschiebung der akustischen Moden wird in Abbildung 4.10 gezeigt. Zusätzlich zu den angeführten Simulationen wurde eine Simulation einer in einer Dimension extrem verlängerten Elementarzelle durchgeführt, mit dem Ziel den Wellenvektorbereich zu finden, bei dem die Dispersionsrelation sich proportional zu  $k$  verhält. Aus der Steigung in diesem Bereich lässt sich dann die adiabatische Schallgeschwindigkeit der Salzschmelze berechnen. Abbildung 4.11 zeigt diesen Übergang, der sich bei einem Wellenvektor von ungefähr  $0.4 \text{ nm}^{-1}$  befindet.

## 4.7 Diskussion

Es stellt sich die Frage, ob die im Vorhergehenden dargestellten Überlegungen zur Phasenverschiebung der akustischen Phononen eventuell nur auf ein Artefakt der Simulation begründet sind. Es wurde sichergestellt, dass die aus der Simulation bestimmte Phasenverschiebung unabhängig von der Größe der Simulation ist. Die wesentliche Stütze ist jedoch die sehr gute Übereinstimmung der dynamischen Strukturfaktoren von Natriumchlorid aus Messung und Simulation. Insbesondere die Form der akustischen Moden im Spektrum ist im unteren Wellenvektorbereich identisch. Wie dargestellt wurde, verändert eine von Null verschiedene Phasenverschiebung die Form des Peaks der akustischen Moden. Wenn die Form der Moden aus Messung und Simulation identisch ist, und sich aus der Analyse der Simulation unzweifelhaft eine Phasenverschiebung der Moden ergibt, ist die Folgerung statthaft dass auch die akustischen Moden in echten Salzschnmelzen eine Phasenverschiebung aufweisen.

Als Gegenargument kann die Tatsache herangezogen werden, dass die berechneten Größen, die intermediäre Streufunktion und auch der dynamische Strukturfaktor isotrop, d.h. in alle Raumrichtungen gleich sind. Die intermediäre Streufunktion ist per Definition komplex, nur durch die Isotropie des Systems wird sie zu einer realen Größe, weil der Imaginärteil der komplexen Funktion durch die radiale Mittelung aufgehoben wird. Diese Mittelung wird allerdings auch bei der Auswertung der Simulationsdaten durchgeführt, und trotzdem bleibt eine Phasenverschiebung in der zeitlichen Korrelation sichtbar. Eine mögliche Ursache wäre, dass in der Simulation die Ausbreitung der Moden nicht isotrop ist, und damit auch die radiale Mittelung nicht zu einem korrekten Ergebnis führt. Prinzipiell ist dieser Einwand nicht von der Hand zu weisen, da die Simulationen unter Verwendung periodischer Randbedingungen in einem Würfel durchgeführt werden. Die möglichen Phononen sind also durch die Größe und die Form der Simulationszelle eingeschränkt. Dagegen spricht, dass wie bereits festgestellt wurde, die Phasenverschiebung der akustischen Moden nicht Simulationsgrößenabhängig ist. Leider kann der Author über den Ursprung der Phasenverschiebung nur Vermutungen anstellen. Ein Ansatz wäre die Kopplung von optischen und akustischen Moden. Im Falle zweier gekoppelter Schwingungen ergibt sich eine Phasenverschiebung, auch das etwas außergewöhnliche Verhalten in den Spektren der optischen Moden für kleine  $\omega$  spricht für eine Kopplung. Zusätzlich gibt es immer noch die grundsätzliche Unsicherheit, ob die Wahl des Modells passend ist, denn es gibt auch in der hier durchgeführten Simulation Abweichungen von realen Natriumchloridschnmelzen, wie an der leicht unterschiedlichen Schallgeschwindigkeit gesehen werden kann, die mittels Simulation bestimmt

wurde.

Abschließend muss festgestellt werden, dass diese Ergebnisse für die praktische Auswertung von Meßdaten kaum Bedeutung haben. Es ist nicht möglich eine Fitfunktion zu benutzen, die als freien Parameter eine Phasenverschiebung enthält, obwohl diese hauptsächlich die Peakform im Spektrum beeinflusst. Ein Vorschlag wäre die Auswertung weiter in der bisher vorgenommenen Form durchzuführen und, wie in diesem Kapitel ausgeführt, auf Basis einer MD-Simulation und einem genauen Vergleich der Spektren angepasste  $k$ -abhängige Fitfunktionen zu generieren, die als festen Parameter die Phasenverschiebung, die aus der Simulation bestimmt wurde, benutzen. Eine ähnliche Kombination zur Auswertung von Messdaten wird auch beim Phasenproblem der Röntgenstrukturaufklärung genutzt, die gemessenen Beugungsintensitäten werden zusammen mit Phasenverschiebungen, die aus einem Modell der Struktur berechnet werden, über eine Fouriertransformation in die Elektronendichte überführt. Dennoch wäre eine direkte Auswertung der Messungen aus sich selbst heraus wünschenswerter.

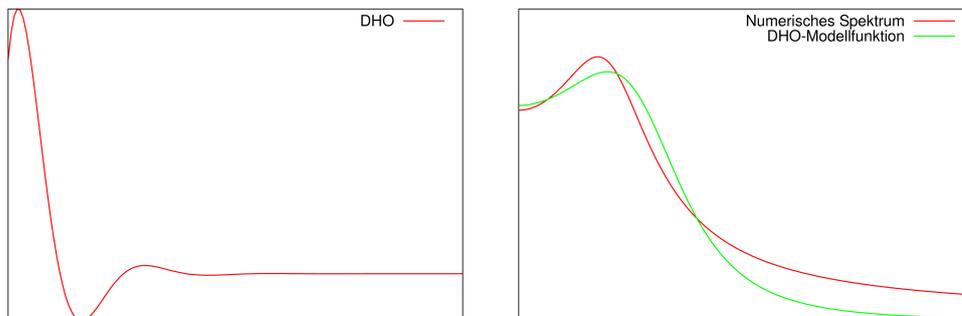


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung einer gedämpften harmonischen Oszillation und dem Ergebnis des Fits des DHO-Modells an das dazugehörige Spektrum. Die Werte wurden so gewählt, dass sie dem Bereich entsprechen, der bei den durchgeführten Salzschnelzensimulationen vorliegt.

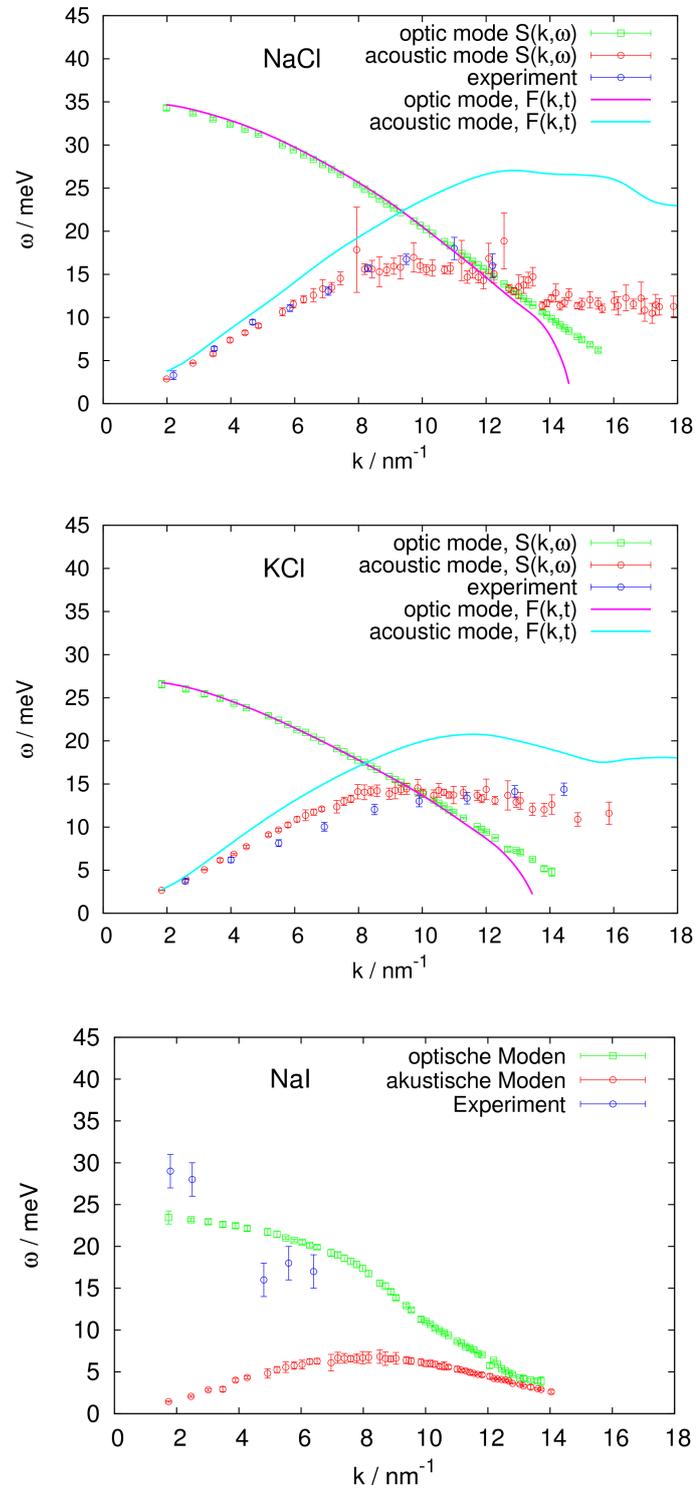


Abbildung 4.8: Dispersionskurven der analysierten Alkalihalogenidsimulationen.

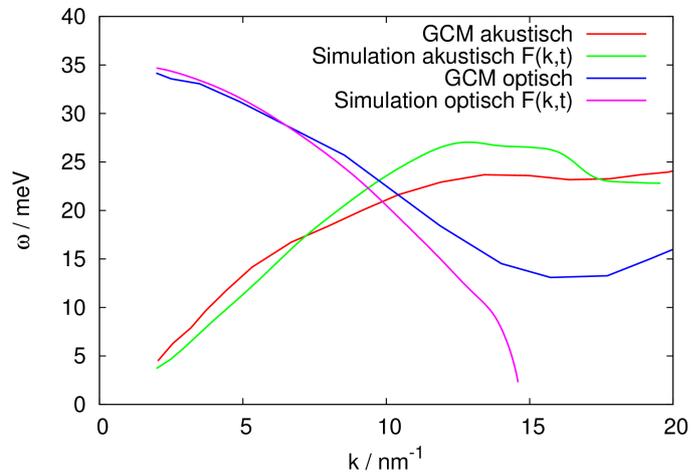


Abbildung 4.9: Vergleich der Ergebnisse der Ergebnisse mit den publizierten Ergebnissen der GCM-Analyse.

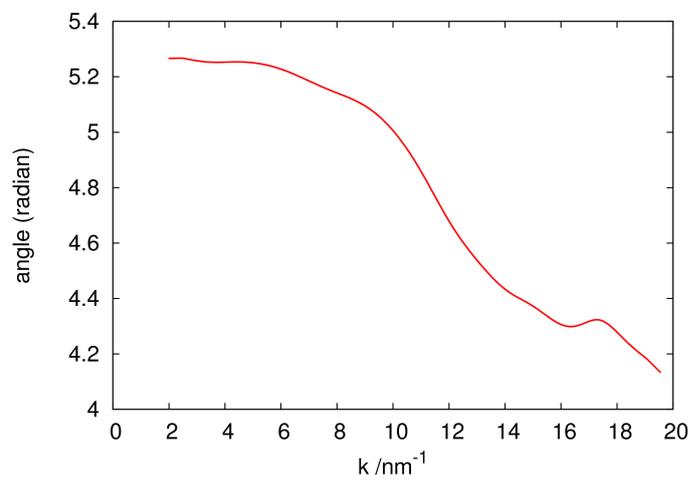


Abbildung 4.10: Phasenverschiebung der akustischen Moden, bestimmt aus der intermediären Streufunktion, in Abhängigkeit vom Wellenvektor.

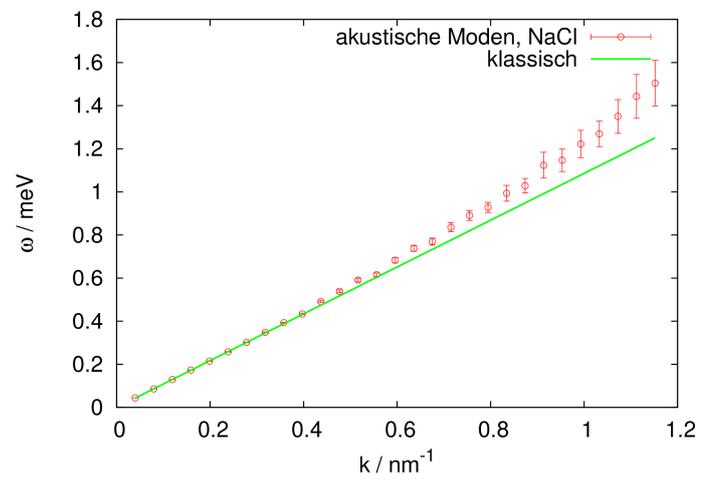


Abbildung 4.11: Darstellung der Dispersionsrelation von NaCl für sehr kleine Werte von  $k$ .

# Kapitel 5

## Diffusion in kolumnaren Phasen

### 5.1 Einleitung

Ausgehend von zwei Veröffentlichungen zu atomistischen Simulationen von Diskoten [50, 51], in denen die Frage aufgeworfen wurde, ob es innerhalb der kolumnaren Phase zu dem Phänomen der Single-File-Diffusion (SFD) [55] kommt, wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit das Diffusionsverhalten von Diskoten mit coarse-grained Simulationen untersucht.

### 5.2 Standarddiffusion

Diffusion beschreibt das Phänomen, wie sich Teilchen abhängig von Konzentrationsunterschieden mit der Zeit im Raum verteilen. Die zwei grundlegenden Gesetze [52] zu diesem Phänomen sind nach Adolf Fick benannt. Der Fluss  $J$  ist die Anzahl der Teilchen  $N$ , die durch eine senkrecht zur Diffusionsrichtung stehende Fläche  $A$  zur Zeit  $t$  diffundieren

$$J = \frac{1}{A} \frac{dN}{dt}. \quad (5.1)$$

Das erste Ficksche Gesetz besagt, dass die Flussdichte  $j(r, t) = \rho(r, t)v(r, t)$  proportional zum Gefälle der Konzentration  $\rho$  ist

$$j(r, t) = -D \frac{\partial \rho(r, t)}{\partial r}. \quad (5.2)$$

Der Diffusionskoeffizient  $D$  ist der Proportionalitätsfaktor in dieser Gleichung. Das zweite Ficksche Gesetz beschreibt die zeitliche Entwicklung eines Systems in Form der Differentialgleichung

$$\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho(r, t)}{\partial r^2}; \quad (5.3)$$

es kann aus dem ersten Fickschen Gesetz, der Annahme der Massenerhaltung und der Kontinuitätsgleichung bei konstantem Diffusionskoeffizienten hergeleitet werden

$$\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial}{\partial x} \rho(r, t) \right) = D \frac{\partial^2 \rho(r, t)}{\partial x^2}. \quad (5.4)$$

Für die Herleitung der Einstein-Relation [53] wird diese Diffusionsgleichung gelöst. Unter der Annahme, dass alle Teilchenbewegungen voneinander unabhängig sind, lässt sich für ein System aus  $n$  Teilchen für jedes dieser Teilchen ein eigenes Koordinatensystem aufstellen, in dem es zum Zeitpunkt  $t = 0$  im Ursprung liegt. Damit gilt als Randbedingung für  $|r| > 0$  zum Zeitpunkt  $t = 0$

$$\rho(r, t) = 0. \quad (5.5)$$

Zusätzlich gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho(r, t) dr = N, \quad (5.6)$$

aufgrund der Teilchenzahlerhaltung ist  $N(t) = N$ . Aus diesen Randbedingungen folgt die Lösung in der Form

$$\rho(r, t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (5.7)$$

Für die mittlere quadratische Verschiebung folgt aus dieser Verteilungsfunktion

$$\bar{x}^2 = 2Dt. \quad (5.8)$$

Für die praktische Anwendung wird der Grenzfall für  $t \rightarrow \infty$  betrachtet, da in den Simulationen zumindest auf kurzen Zeitskalen die Bewegungen der Teilchen korreliert sind, und die Einstein-Relation in diesem Zeitraum, der auch ballistisches Regime genannt wird, noch nicht gilt:

$$D = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2N\tau} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t + \tau) - r_i(t)|^2 \rangle_t. \quad (5.9)$$

Der Diffusionskoeffizient lässt sich auch als Funktion der Geschwindigkeit-autokovarianz darstellen [54]. Da der Unterschied in der Position äquivalent zum Integral der Geschwindigkeit über die Zeitdifferenz ist

$$r(t) - r(0) = \int_0^t v(\tau) d\tau, \quad (5.10)$$

lässt sich die Einsteinrelation in eine Relation der Geschwindigkeiten der Teilchen, die Green-Kubo-Relation genannt wird, überführen

$$D = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int_0^{\infty} \langle v_i(t + \tau) v_i(t) \rangle_t d\tau. \quad (5.11)$$

### 5.2.1 Anisotrope Diffusion

Die bisher abgeleiteten Größen beziehen sich auf eine Diffusion in einer Dimension. Im dreidimensionalen Fall wird aus der Diffusionskonstante der Diffusionstensor

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{pmatrix}. \quad (5.12)$$

Die außerdiagonalen Beiträge zum Diffusionstensor sind in einer Gleichgewichtssimulation aufgrund eines fehlenden Gesamtflusses 0. Im isotropen Fall sind alle drei Beiträge der Diagonale des Diffusionstensors gleich  $D_{xx} = D_{yy} = D_{zz}$ , es kann über drei Gleichungen für die Diffusion in  $x$ ,  $y$  und  $z$ -Richtung gemittelt werden und die Einstein-Relation wird für den dreidimensionalen Fall in kartesischen Koordinaten zu

$$D = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{6N\tau} \sum_{i=1}^N \langle |\mathbf{r}_i(t + \tau) - \mathbf{r}_i(t)|^2 \rangle_t. \quad (5.13)$$

Äquivalent gilt für die Green-Kubo-Relation

$$D = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v}_i(t + \tau) \cdot \mathbf{v}_i(t) \rangle_t d\tau. \quad (5.14)$$

Bei Diskoten ist eine Unterscheidung zwischen Diffusion parallel ( $D_{\parallel}$ ) und senkrecht ( $D_{\perp}$ ) zur Symmetrieachse  $\hat{\mathbf{e}}_i$  des jeweiligen Teilchens nötig. Der Diffusionstensor im Bezug auf ein Teilchen (local frame) ist

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & D_{\parallel} & 0 \\ 0 & 0 & D_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (5.15)$$

Für den parallelen Fall ist die Berechnung nicht aufwendig, da anstelle der Orts- und Geschwindigkeitskoordinaten die Skalarprodukte mit der Ausrichtung der Teilchen zu einem Referenzzeitpunkt genutzt werden. Die Einsteinrelation ergibt sich für den parallelen Fall zu

$$D_{\parallel} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} \tau \sum_{i=1}^N \langle |\mathbf{r}_i(t + \tau) \cdot \hat{\mathbf{e}}_i(t) - \mathbf{r}_i(t) \cdot \hat{\mathbf{e}}_i(t)|^2 \rangle_t. \quad (5.16)$$

Äquivalent wird die Green-Kubo-Relation zu

$$D_{\parallel} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int_0^{\infty} \langle (\mathbf{v}_i(t+\tau) \cdot \hat{\mathbf{e}}_i(t)) (\mathbf{v}_i(t) \cdot \hat{\mathbf{e}}_i(t)) \rangle_t d\tau. \quad (5.17)$$

Für den senkrechten Fall wäre der Weg, der der Symmetrie der Teilchen Rechnung tragen würde, den Abstand in der Ebene senkrecht zur Ausrichtung der Teilchen zu berechnen und die Diffusionsgleichung für ein zweidimensionales System in Polarkoordinaten zu lösen, um daraus eine der Einstein-Relation äquivalente Gleichung aufzustellen, die den Diffusionskoeffizienten mit der Entwicklung des Radius in der Ebene senkrecht zur Teilchenausrichtung in Verbindung bringt. Da nur ein Vektor des Teilchenkoordinatensystems festgelegt ist, ist es unmöglich, direkt die Diffusion entlang zweier zur Teilchenausrichtung senkrechten Koordinatenachsen zu betrachten. Um dennoch die Diffusion in kartesischen Koordinaten zu berechnen, wird für jedes Teilchen ein eigenes, zufälliges Koordinatensystem aufgestellt, dass in einer Achse mit der Ausrichtung des Teilchens identisch ist. Dazu wird für jedes Teilchen und jeden Zeitpunkt ein Zufallsvektor  $\hat{\mathbf{e}}_{\text{random}}$  generiert. Aus dem Vektorprodukt dieses zufälligen Vektors mit der Teilchenorientierung erhält man einen Vektor, der beliebig in der Ebene senkrecht zur Ausrichtung des Teilchens liegt

$$\hat{\mathbf{e}}_{\perp} = \hat{\mathbf{e}} \times \hat{\mathbf{e}}_{\text{random}}. \quad (5.18)$$

Mit diesem Vektor ergeben sich Einstein- und Green-Kubo-Relation äquivalent zur Berechnung der parallelen Diffusion

$$D_{\perp} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{2N\tau} \sum_{i=1}^N \langle |\mathbf{r}_i(t+\tau) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\perp i}(t) - \mathbf{r}_i(t) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\perp i}(t)|^2 \rangle_t \quad (5.19)$$

und

$$D_{\perp} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int_0^{\infty} \langle (\mathbf{v}_i(t+\tau) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\perp i}(t)) (\mathbf{v}_i(t) \cdot \hat{\mathbf{e}}_{\perp i}(t)) \rangle_t d\tau. \quad (5.20)$$

Praktischerweise wird damit gleichzeitig auch das Problem der unterschiedlichen Dimensionalität der beiden Diffusionskoeffizienten umgangen, weil für  $D_{\perp}$  nur die Hälfte der möglichen Beiträge genutzt wird. Die schlechtere Statistik spielt an dieser Stelle keine Rolle, weil sie damit identisch ist mit der statistischen Genauigkeit von  $D_{\parallel}$ .

### 5.3 Single-File-Diffusion

Unter der Bezeichnung Single-File-Diffusion versteht man ein Modell, in dem sich Teilchen nur entlang einer Dimension bewegen und sich dabei nicht gegenseitig überholen können. Daraus folgt, dass sich das gesamte System wie ein einziges Objekt bewegt (Single File). Der lineare Zusammenhang zwischen mittlerem Distanzquadrat und Zeit gilt damit nur für den Massenschwerpunkt des Systems [55].

Für die Herleitung der Einsteinrelation zwischen mittlerem Abstandsquadrat der Teilchen und der Zeit ist die Annahme nötig, dass die Bewegungen der Teilchen nicht miteinander korreliert sind. Bei der Single-File-Diffusion bewegt sich das System wie ein Gesamtteilchen, die Bewegung der einzelnen Teilchen im Single-File-System ist nicht voneinander unabhängig. Damit lässt sich die Koordinatentransformation, die der Ausgang für die Lösung der Diffusionsgleichung ist, nicht mehr anwenden. Werden trotzdem die Entfernungsquadrate aller Teilchen in einem Single-File-System aufsummiert, dann ergibt sich als Abhängigkeit von der Zeit

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |\mathbf{r}_i(t + \tau) - \mathbf{r}_i(t)|^2 \rangle_t = D_{\text{sfd}} \tau^{1/2}. \quad (5.21)$$

In der Molekulardynamiksimulation eines Single-File-Systems ist aufgrund der Startbedingungen, die festlegen, dass der Massenschwerpunkt einen Impuls von 0 hat, keine Standarddiffusion zu beobachten. Lediglich die Fluktuationen innerhalb der Kette tragen zu dem Anstieg im mittleren Abstandsquadrat mit der Zeit bei. Der hier angegebene Diffusionskoeffizient  $D_{\text{sfd}}$  steht somit nicht für eine Transportgröße, sondern ist ein Maß für die Größe von Fluktuationen innerhalb des Single-File-Systems. Die Herleitung des Zusammenhangs von mittlerem Abstandsquadrat zur Quadratwurzel aus der Zeit für Single-File-Systeme ist bisher nicht analytisch durchgeführt worden. Für ein nicht vollständig mit Teilchen besetztes lineares Gitter, auf dem Teilchen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ihren Gitterplatz wechseln, lässt sich eine stochastische Gleichung aufstellen, aus der dieser Zusammenhang folgt [55].

Die kolumnaren Systeme, deren Diffusionsverhalten im Besonderen untersucht wurden, sind in diesem Sinn kein Single-File-System, sondern jede Kolumne für sich stellt ein Single-File-System dar. Allerdings findet auch zwischen den Kolumnen ein minimaler Austausch von Teilchen statt. Dieser Effekt ist sehr gering, da die Kolumnen eine zweidimensionale feste Phase bilden. Die Fragestellung war also, wie die unterschiedlichen Effekte zusammen wirken, und wie das mittlere Abstandsquadrat sich als Resultat des

Zusammenwirkens von drei unterschiedlichen Diffusionsprozessen, der Single-File-Diffusion innerhalb der Kolumnen, der Diffusion zwischen den Kolumnen und der Bewegung der Kolumnen entwickelt.

## 5.4 Berechnung der Korrelationsfunktionen

Die numerische Umsetzung der Berechnung der Korrelationsfunktionen wird über zyklische Korrelationspuffer erreicht, die in diesem Fall Position oder Geschwindigkeit der Teilchen zum Zeitpunkt  $t_0$  bis zu einem Zeitpunkt  $t_0 - t_{\max}$  enthalten. Für die einzelnen Beiträge zur Summe wird dann die Eigenschaft zum Zeitpunkt  $t_0$  mit allen Einträgen zu den Zeitpunkten  $t_0 - t$  für  $0 < t < t_{\max}$  gebildet und auf die laufende Summe für das jeweilige  $t$  addiert. Die Herausforderung der Berechnung der Diffusion von flüssigkristallinen Systemen war insbesondere die parallele Berechnung von der zeitlichen Entwicklung des mittleren Abstandsquadrats und der Geschwindigkeitsautokovarianz. Für die Berechnung der mittleren Abstandsquadrate sind große Zeitskalen nötig, so werden die Beiträge zu den Korrelationspuffern nur selten berechnet. Die Geschwindigkeitsautokovarianzfunktionen werden für die Berechnung der Green-Kubo-Relation benötigt und erfordern eine gute zeitliche Auflösung, da sie für die Berechnung eines Integrals genutzt werden. Eine Anforderung war, dass beide Größen auch für sehr große Systeme bestimmt werden sollten; damit war eine Analyse von gespeicherten Trajektorien aufgrund der anfallenden Datenmenge unmöglich. Bei der Berechnung beider Korrelationspufferbeiträge werden jeweils Positionen der einzelnen Teilchen zum aktuellen Zeitpunkt  $t_0$  zu dem zu einem früheren Zeitpunkt  $t_0 - t$  in Beziehung gesetzt. Innerhalb der Simulation war es deshalb nötig, die zeitliche Entwicklung der Position und Ausrichtung für das mittlere Abstandsquadrat und die Geschwindigkeit und Ausrichtung für die Geschwindigkeitsautokovarianz zu speichern. Um die Geschwindigkeit der Simulation im parallelen Fall nicht zu stark zu senken, wurden deswegen zwei verschiedene Strategien für die Berechnung der beiden Größen genutzt.

Für das mittlere Abstandsquadrat wurde die Berechnung der Teilchenbeiträge auf den Rechenknoten durchgeführt, auf denen sie sich zum Start der Simulation befanden. Jeweils nach einer Anzahl von Schritten, deren Zeitintervall sich aus der Korrelationszeit  $t_{\text{corr}}$  ergibt und die in der Kontroll-Datei festgelegt wird (üblicherweise  $> 1000$ ), tauschen die Knoten die aktuellen Informationen ihrer Teilchen miteinander aus; jeder Knoten füllt diese dann für die Teilchen, deren Bahn er verfolgt, in seine Korrelationspuffer und berechnet die Beiträge zur Summe des mittleren Abstandsquadrats. Mit diesem Ansatz ist der zusätzliche Kommunikationsaufwand für die Berechnung min-

imal und der Anteil an der gesamten Rechenzeit sehr gering.

Da die Geschwindigkeitsautokovarianzfunktion mit dem kleinstmöglichen Zeitintervall berechnet wird, ist die Strategie des Bindens der Teilchen an ihre Startdomänen nicht brauchbar; der zusätzliche Kommunikationsaufwand würde eine parallele Berechnung stärker belasten. Deswegen wurde für diese Berechnung die kurzzeitige Trajektorie als zusätzliches Attribut der Teilchen behandelt. Jedes Teilchen trägt für diese Berechnung die Historie seiner Trajektorie mit sich. Beim Domänenwechsel wird diese Information zusätzlich übertragen, so dass jeder Knoten zu jedem Zeitpunkt die Beiträge zur Geschwindigkeitskovarianz für alle Teilchen berechnen kann, die sich in seiner Domäne befinden.

Diese Methode ist im Gegenzug nicht für die Berechnung des mittleren Abstandquadrats sinnvoll, da zusätzlicher Datentransfer beim Domänenwechsel der Teilchen auftritt.

## 5.5 Simulationsdetails

Es wurden Simulationen für vier Systemgrößen für sechs Phasenpunkte durchgeführt. Die Teilchenzahlen waren 280, 2240, 17 920 und 143 360. Die Phasenpunkte und ihr Aggregatzustand sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Abbildung 5.1 zeigt für die 3 verschiedenen Zustände jeweils eine Konfiguration des Systems mit 17 920 Teilchen. Die Simulationen wurden auf dem Infiniband-Bereich des MARC-Clusters der Philipps-Universität Marburg, dem JUMP-Cluster des Rechenzentrums Jülich und den lokal verfügbaren Desktopcomputern durchgeführt. Das größte System mit 143 360 Teilchen benötigte für 5 Millionen Integrationsschritte einen Monat Laufzeit auf 32 Prozessoren des MARC-Clusters. Die Systeme mit 280 und 2240 Teilchen konnten innerhalb kurzer Zeit auf dem lokalen Desktopcomputer berechnet werden.

P	T	Aggregatzustand
150	9	kolumnar
150	10	kolumnar
150	11	isotrop
200	11	kolumnar
200	12	nematisch
200	13	isotrop

Tabelle 5.1: Die Phasenpunkte der Diskotensimulationen.

## 5.6 Ergebnisse

Zunächst wurde die Struktur der flüssigkristallinen Phasen mit den dazu üblicherweise genutzten Paarkorrelationsfunktionen [21] untersucht, siehe Abbildungen 5.2, 5.3 und 5.4. Die zylindrische Verteilungsfunktion wurde für die isotrope und kolumnare Phase berechnet und ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Ein Ausschnitt aus der Orientierungsverteilungsfunktion ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Gut zu erkennen ist, dass Teilchen, die sich nebeneinander befinden, näherungsweise senkrecht zueinander ausgerichtet sind, während Teilchen, die übereinander liegen, parallel ausgerichtet sind. Bei größerem Abstand wird die Korrelation der Orientierung schwächer. Die isotropen Strukturaktoren der drei verschiedenen Phasen finden sich in Abbildung 5.7. Die Strukturaktoren der nematischen und isotropen Phase sind ähnlich, es gibt keine langreichweitige Ordnung. In der kolumnaren Phase ist dies nicht der Fall, es gibt scharfe Reflexe durch die Kolumnenordnung; der breite Peak der dem mittleren Abstand der Teilchen innerhalb einer Kolumne entspricht ist vorhanden, aber seine Intensität ist sehr gering. Um zu zeigen, dass die Kolumnenanordnung und nicht die Teilchen innerhalb der Kolumne ein kristallines System bilden, wurde der Strukturfaktor in der  $hk$ -Ebene für  $l = 0$  berechnet und als Konturplot in Abbildung 5.8 dargestellt. Aus den reziproken Gittervektoren lässt sich die Elementarzelle der zweidimensionalen Packung errechnen. Die stark abnehmende Intensität der Reflexe höherer Ordnung ist durch die Beweglichkeit der Teilchen senkrecht zur Kolumnenausrichtung begründet; im Mittel sind die Kolumnen geordnet, die Teilchen sind aber innerhalb der Kolumnen nicht fest positioniert.

Die Geschwindigkeitsautokovarianzfunktionen sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Im Fall der nematischen und isotropen Phase ist gut ersichtlich, dass die Beweglichkeit der Teilchen senkrecht zu ihrer eigenen Achse ausgeprägter als parallel dazu ist. Es gibt keine wesentlichen Unterschiede zwischen nematischer und isotroper Phase. In den kolumnaren Phasen sieht man sowohl für die Bewegung parallel als auch senkrecht zur Achse einen ausgeprägten Rückstosseffekt, wie er für Kristalle oder Gläser typisch ist. Entlang der Kolumne geschieht dieser früher als senkrecht dazu, was dem mittleren Abstand der Teilchen entlang der Kolumne und dem Abstand der Kolumnen entspricht. Die Beweglichkeit steigt mit höherer Temperatur.

Die Entwicklung des mittleren Abstandquadrats für die Phasen ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Die Diffusion in den kolumnaren Systemen ist um zwei Größenordnungen kleiner als im nematischen und isotropen Fall. In der isotropen Phase lässt sich kein Unterschied zwischen der Diffusion senkrecht und parallel zur Teilchenausrichtung erkennen. Die mittlere Ausrichtung der Teilchen in der nematischen Phase führt zu einer unterschiedlichen Diffusion.

Hervorzuheben ist, dass die Diffusion in den kolumnaren Phasen im Unterschied zu nematischen Phasen in Achsenrichtung stärker ist als die Diffusion senkrecht dazu.

Anschließend wurden finite-size-Effekte untersucht, also die mittleren Abstandsquadrate für die unterschiedlichen Systemgrößen bestimmt; siehe Abbildung 5.11. Für die isotrope Phase gibt es keine wesentlichen Unterschiede, selbst ein System mit 280 Teilchen hat den gleichen Diffusionskoeffizienten wie ein System mit 143 360 Teilchen. Beim nematischen System ist offensichtlich, dass die kleinste Systemgröße nicht ausreicht, auch das nächstgrößere System unterscheidet sich noch von den Ergebnissen der beiden größeren Simulationen. Trotzdem ist sichergestellt, dass zumindest das System mit 17 920 Teilchen ausreichend ist, um finite size Effekte zu vermeiden. Problematisch scheint auf den ersten Blick das Verhalten der kolumnaren Phase. Während die Diffusion senkrecht zur Teilchenachse bei allen Systemgrößen konstant bleibt, ändert sich die Steigung des mittleren Abstandsquadrats ständig mit der Systemgröße. Dies ist der zu erwartende Effekt. Die Diffusionskonstante der Kolumnen als Ganzes ändert sich mit ihrer Masse, die proportional zur Länge des Systems ist. Die Single-File-Diffusion innerhalb der Kolumnen wird durch diesen Finite-Size-Effekt erst sichtbar. Das mittlere Abstandquadrat, das durch die Bewegung der Teilchen innerhalb einer Kolumne verursacht wird, ist besser in der doppelt logarithmierten Darstellung zu sehen, siehe Abbildung 5.12. Für jeden der drei Phasenpunkte verlängert sich bei steigender Systemgröße der Bereich, der proportional zu  $1/2$  ist, weil die Kolumnendiffusion durch ihre steigende Masse immer langsamer wird.

## 5.7 Diskussion

Das interessante Ergebnis der Simulationen von kolumnaren Phasen ist, dass ein System aus einzelnen Single-Files je nach Größe über längere oder kürzere Korrelationszeiten überwiegend Single-File Eigenschaften behält, beziehungsweise diese in sehr kleinen Systemen gar nicht mehr sichtbar sind. Über die Größe der Simulation lässt sich die Masse der Kolumnen und damit ihre Diffusionskonstante einstellen, was sehr gut an den Finite-Size Effekten bei der Diffusion entlang der Kolumnen ersichtlich ist. Bei kleinen Simulationen von kolumnaren Phasen ist die Diffusion parallel zur Ausrichtung der Teilchen sehr viel stärker als senkrecht dazu. Wird die Masse der Kolumnen vergrößert, sinkt ihr Diffusionskoeffizient und die Single-File-Diffusion innerhalb der Kolumnen wird sichtbar. Für große Korrelationszeiten überwiegt auch in den größten Simulationen die freie Diffusion der Kolumnen und das mittlere Abstandquadrat verhält sich proportional zur Zeit. Die Interkolum-

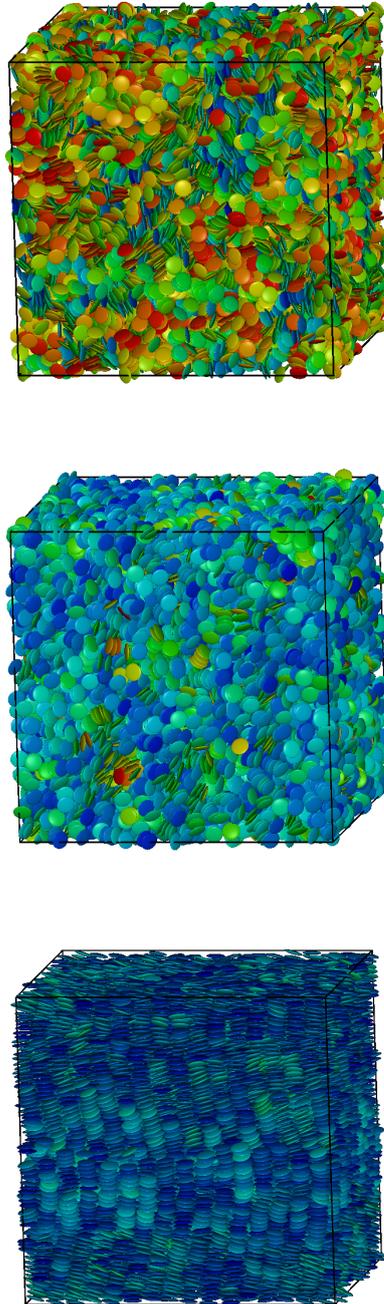


Abbildung 5.1: Isotrope ( $P = 150$ ,  $T = 11$ , oben), nematische ( $P = 200$ ,  $T = 12$ , Mitte) und kolumnare ( $T = 150$ ,  $T = 9$ , unten) Phasen einer Diskotensimulation mit 17920 Teilchen. Zur Darstellung wurde das Programm QMGA [56] genutzt. Die Färbung der Diskoten ergibt sich aus dem Skalarprodukt ihrer Orientierung mit dem Direktor des Systems. Die Dichte der 3 Phasen nimmt mit zunehmender Ordnung zu, zur Darstellung wurde die Größe der 3 Simulationen angeglichen.

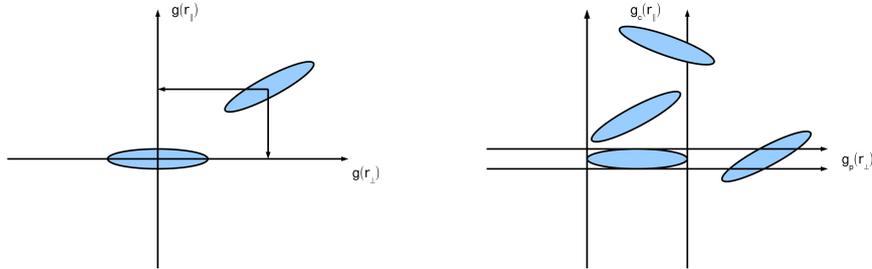


Abbildung 5.2: Darstellung der Berechnung der verschiedenen Paarverteilungsfunktionen eines Systems aus axialsymmetrischen Partikeln.

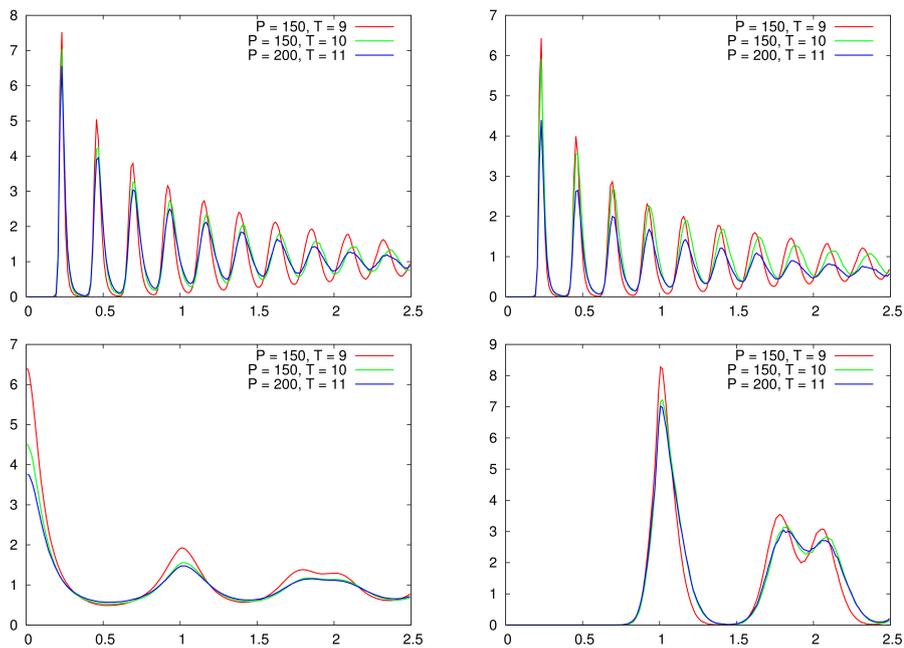


Abbildung 5.3: Die Paarverteilungsfunktionen einer kolumnaren Phase:  $g_c(r_{\parallel})$  (oben links),  $g_c^{\parallel}(r_{\parallel})$  (oben rechts),  $g(r_{\perp})$  (unten links) und  $g_p(r_{\perp})$  (unten rechts).

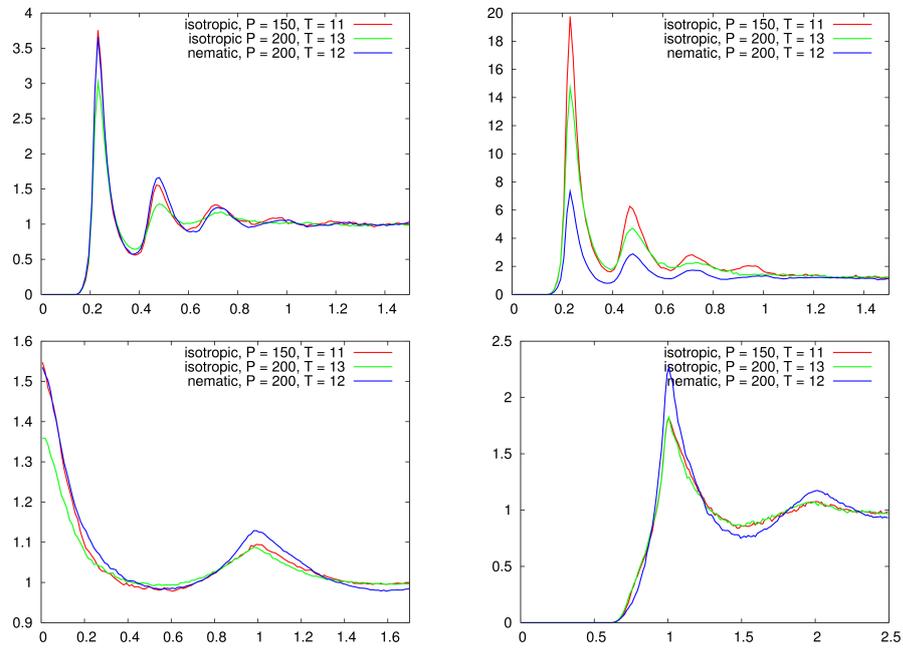


Abbildung 5.4: Die Paarverteilungsfunktionen der isotropen und nematischen Phase:  $g_c(r_{\parallel})$  (oben links),  $g_c^{\parallel}(r_{\parallel})$  (oben rechts),  $g(r_{\perp})$  (unten links) und  $g_p(r_{\perp})$  (unten rechts).

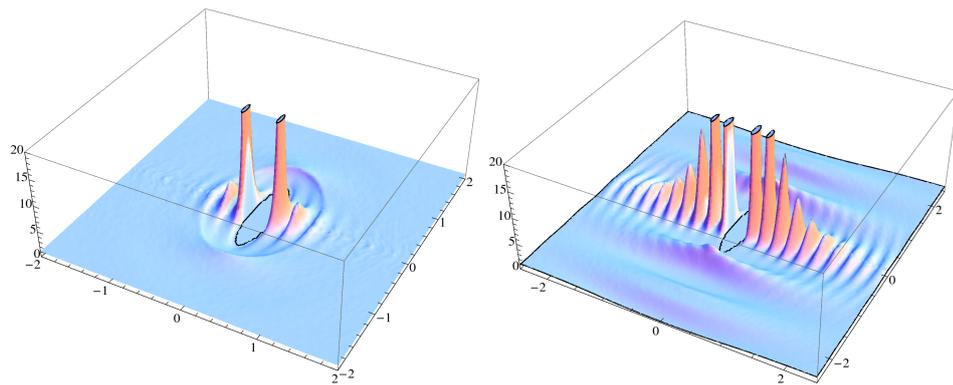


Abbildung 5.5: Zylindrische Paarverteilungsfunktionen für eine isotrope (links) und kolumnare (rechts) Phase.

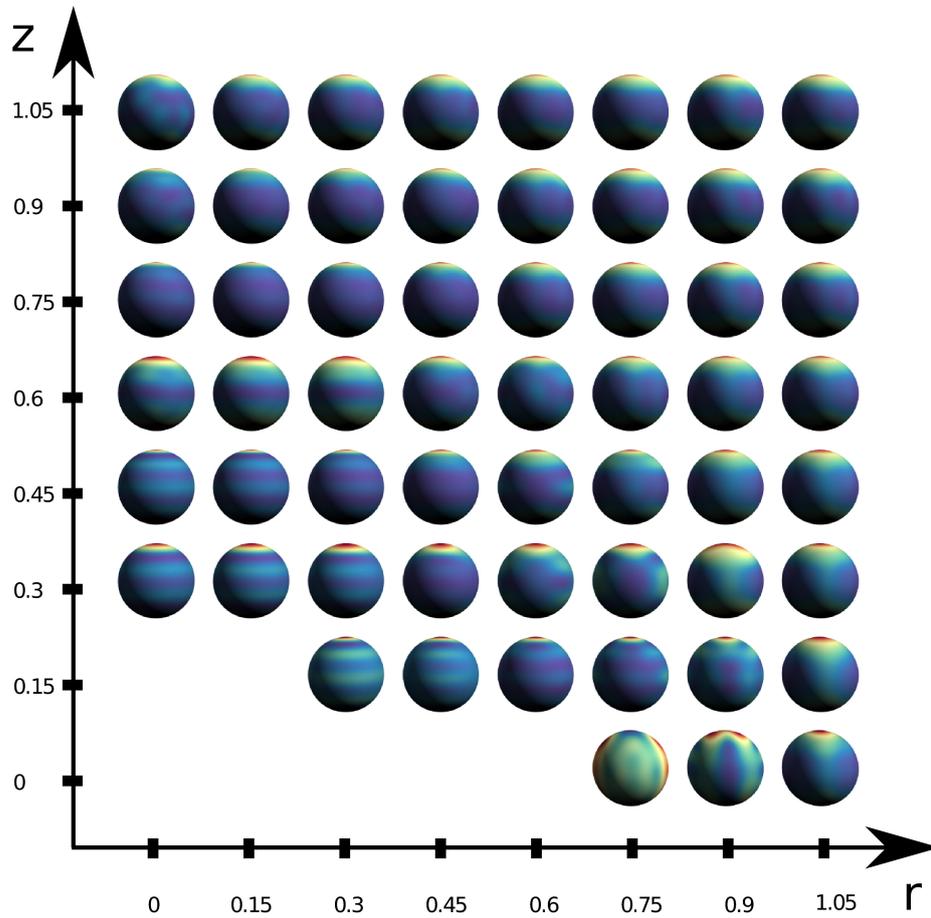


Abbildung 5.6: Orientierungskorrelationsfunktionen einer isotropen Phase dargestellt durch Kugelflächenfunktionen, aufgeschlüsselt nach den Zylinderkoordinaten  $r$  und  $z$ . Die ausgelassenen Kugeln entsprechen dem Bereich der zylindrischen Verteilungsfunktion, die keine Paare enthält. Zur Darstellung wurde das Programm MAYAVI2 [57] genutzt. Aufgrund der Symmetrie der Teilchen sind die nicht sichtbaren Rückseiten der Kugeln die Spiegelungen der Vorderseiten an der  $rz$ -Ebene, deswegen wird auf die Darstellung mehrerer Ansichten verzichtet.

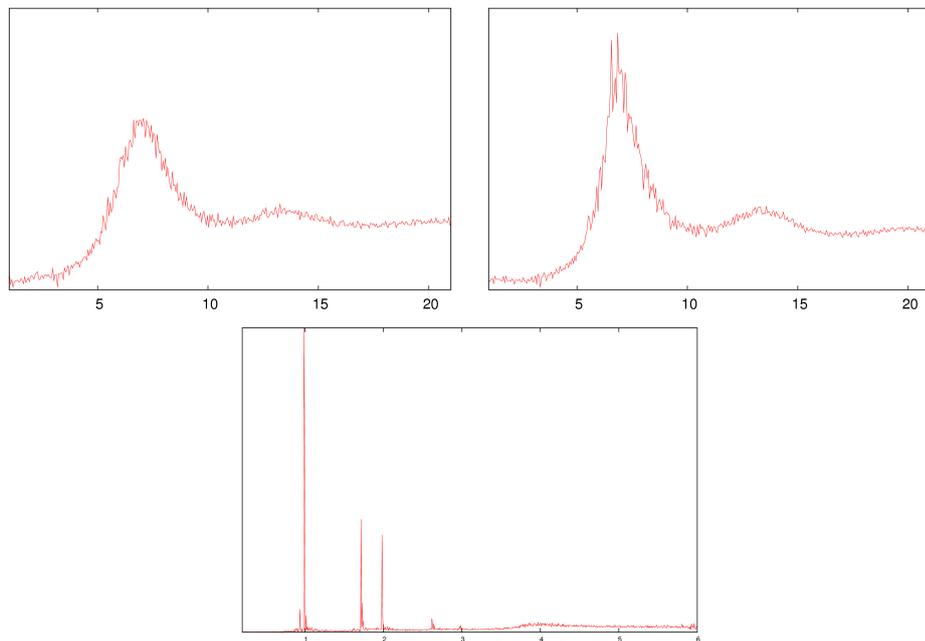


Abbildung 5.7: Isotrope Strukturfaktoren einer isotropen, nematischen und kolumnaren Phase. Die kolumnare Phase zeigt scharfe Reflexe, die einer kristallartigen Ordnung entsprechen. Die Strukturfaktoren der isotropen und nematischen Phase zeigen einen breiten, ersten Reflex, der dem mittleren Abstand der Teilchen entspricht.

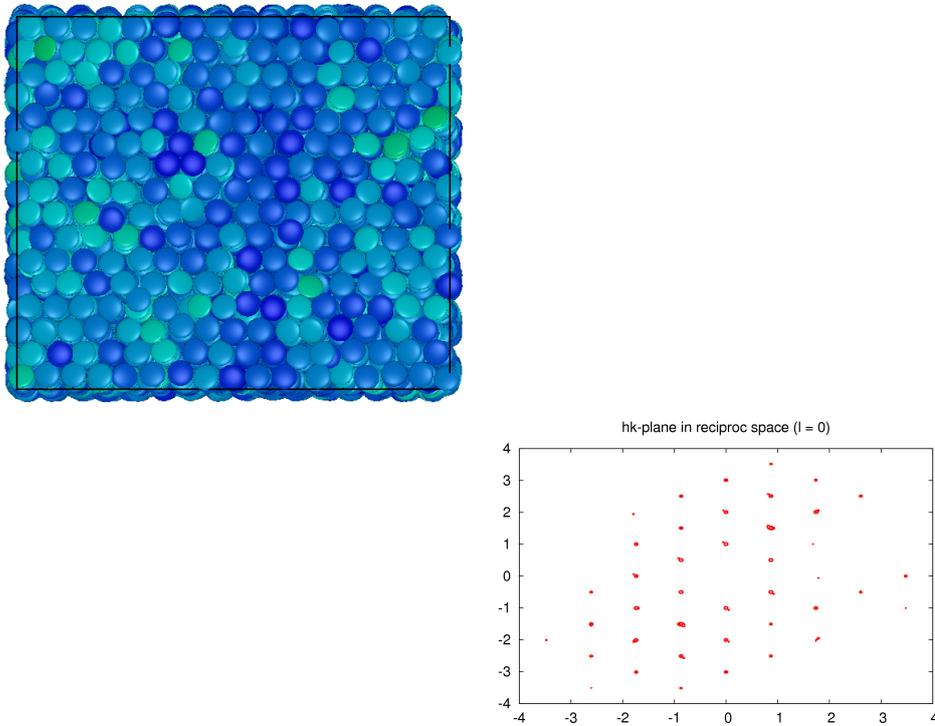


Abbildung 5.8: Zum Nachweis der kristallinen Kolumnenordnung wird ein Konturplot der  $hk$ -Ebene im reziproken Raum für  $l = 0$  dargestellt, die schnelle Abnahme der Intensität der Reflexe bei höheren Beugungsordnungen zeigt, dass die Kolumnen zwar eine regelmässige Packung haben; allerdings ist die Position der Teilchen in der Kolumne variabel.

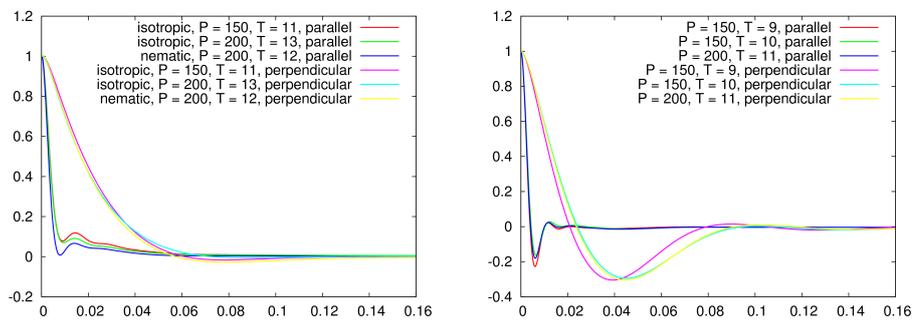


Abbildung 5.9: Geschwindigkeitsautokovarianzfunktionen.

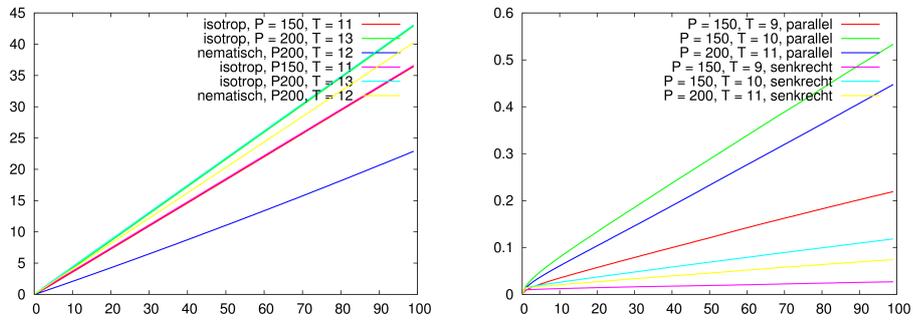


Abbildung 5.10: MSD.

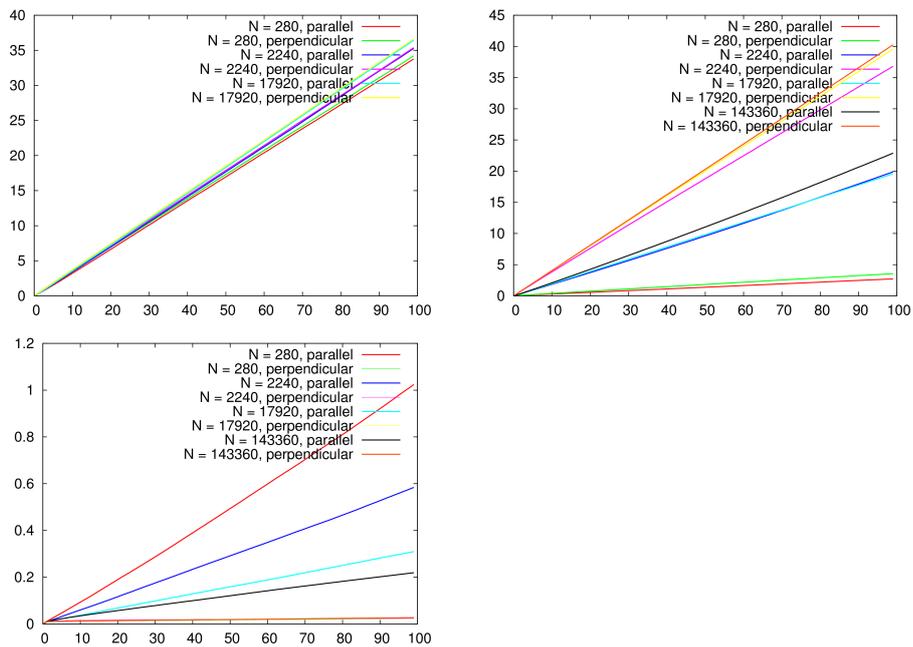


Abbildung 5.11: Änderung im MSD durch Änderung der Größe der Simulationen (finite size effects).

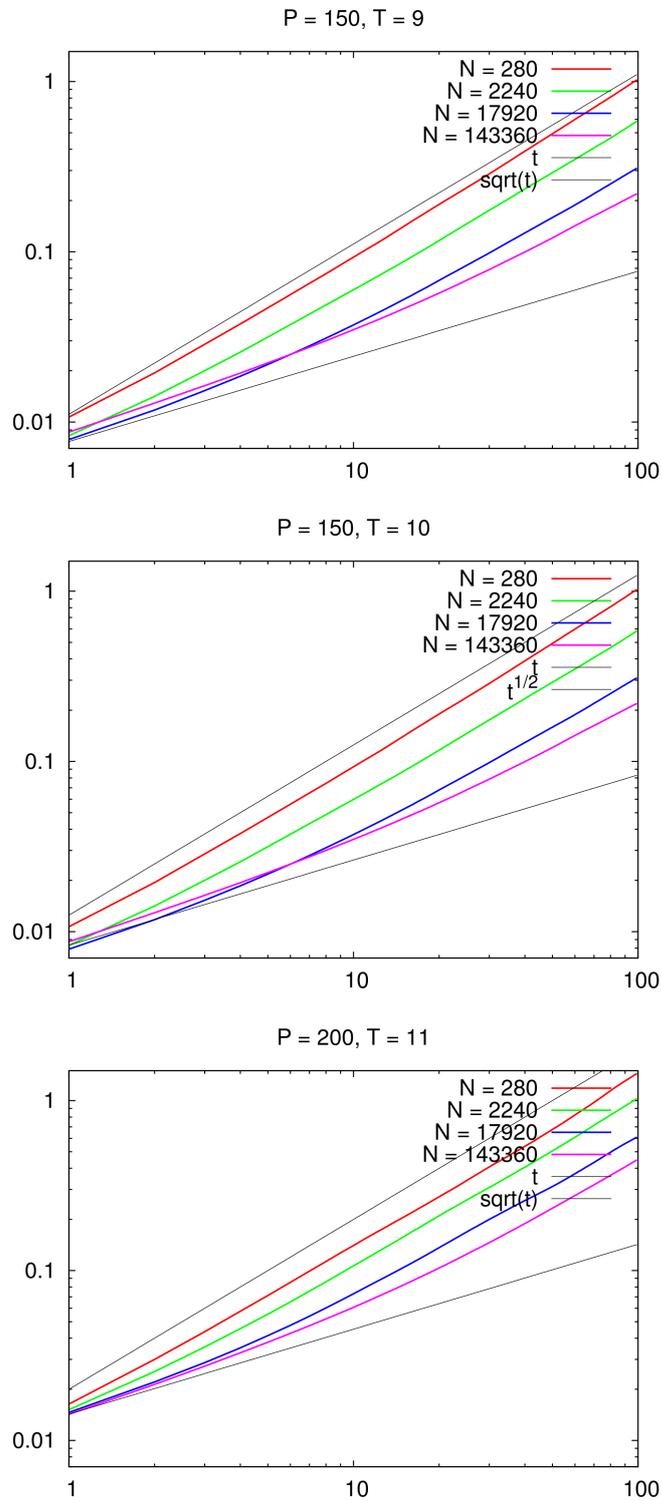


Abbildung 5.12: Log-Log Darstellung des MSD für die kolumnaren Phasen bei  $P=150 / T=9$  (oben links),  $P=150 / T=10$  (oben rechts) und  $P=200 / T=11$  (unten links).

nendiffusion spielt eine untergeordnete Rolle.

Die Vorzugsrichtung der Diffusion in der nematischen Phase ist senkrecht zur Teilchenachse aufgrund der mittleren Ausrichtung aller Teilchen. Bei isotropen Phasen ist lediglich die kurzzeitige Bewegung senkrecht zur Achse stärker; sobald die Orientierung der Teilchen zeitlich nicht mehr korreliert ist, ist die Diffusion isotrop. Als Resultat dieser Arbeit lässt sich feststellen, dass in den zwei atomistischen Simulationen eine single-file-Diffusion nicht sichtbar sein sollte, da wesentlich größere Systeme benötigt werden, damit sich der single file Effekt innerhalb der Kolumnen bemerkbar macht.

# Kapitel 6

## Phasengrenzen in Flüssigkristallen

Die nematisch-isotrope Phasengrenze bei Flüssigkristallen hat besondere Eigenschaften. Die Phasengrenze ist kein scharfer Übergang, sondern die nematische Ordnung steigert sich innerhalb einer Grenzschicht kontinuierlich. Abbildung 6.1 zeigt ein Beispiel für ein Koexistenzsystem.

### 6.1 Direktor

Zur Erfassung der Ordnung eines Systems wird auf den Direktor zurückgegriffen. Der Direktor  $\hat{n}$  ist der Eigenvektor zum größten Eigenwert des Ordnungstensors, der aus dem dyadischen Produkt der Orientierungen der Teilchen gebildet wird [58, 59]

$$\mathbf{Q} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{3}{2} \hat{\mathbf{e}}_i \otimes \hat{\mathbf{e}}_i - \frac{1}{2} \mathbf{I} \right), \quad (6.1)$$

wobei  $\mathbf{I}$  die Einheitsmatrix ist. Der größte Eigenwert des Ordnungstensors ist der Ordnungsparameter  $o$ .

### 6.2 Lokale Ordnung

In nematischen Systemen ist es schwierig, eine Maßzahl für die lokale Ordnung zu definieren. Insbesondere in großen Systemen gibt der Direktor, weil dieser nicht räumlich konstant ist, keine gute Einschätzung des Grades der

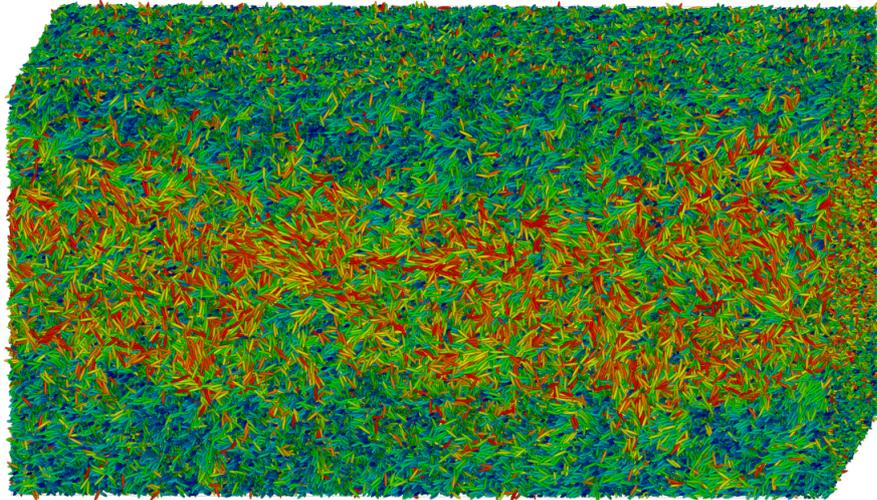


Abbildung 6.1: Darstellung eines Koexistenzsystems mit einer nematischen und einer isotropen Phase. Die zugrunde liegende Simulation besteht aus 1 152 000 Teilchen und hat ein Seitenverhältnis von 2:2:1. Zur Darstellung wurde das Programm QMGA [56] genutzt. Die Färbung der Ellipsoiden erfolgt nach ihrer Ausrichtung zum Direktor des Systems.

bevorzugten Ausrichtung. Deswegen ist es nötig, die Ordnung eines nematischen Systems lokal zu erfassen. Für praktische Anwendungen in MD-Simulationen wird der Direktor blockweise berechnet. Abbildung 6.2 zeigt das Ergebnis einer solchen Analyse.

### 6.3 Erfassung von Phasengrenzen

Das in dieser Arbeit mit Methoden der Molekulardynamik untersuchte System ist zur Vermeidung von Randeffekten periodisch. Damit ist es unmöglich, ein System aufzusetzen, in dem nur eine Phasengrenze vorhanden ist, sondern es sind zwei Phasengrenzen unvermeidlich.

In den bisherigen Arbeiten [61, 62, 63] wurden die zwei Phasengrenzen im Raum erfasst. Dazu teilt man das System in Kolumnen (siehe auch Abbildung 6.3, die Anzahl der Unterteilungen ist dabei willkürlich und muss variiert werden, um sicherzustellen, dass sie keinen Einfluss auf das Ergebnis hat. Anschließend wird in jeder Kolumne die Position der Phasengrenze

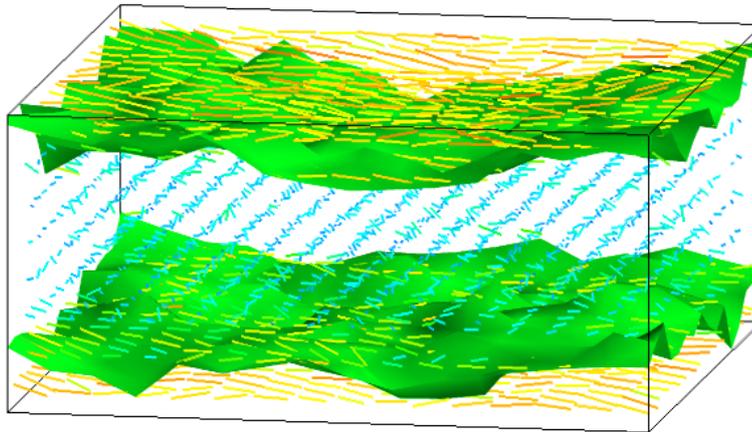


Abbildung 6.2: Darstellung der lokalen Ordnung eines Koexistenzsystems mit einer nematischen und einer isotropen Phase. Die zugrunde liegende Simulation besteht aus 1152000 Teilchen und hat ein Seitenverhältnis von 2:2:1. Zur Darstellung wurde das Programm Mayavi2 [57] genutzt. Für alle Unterwürfel wurde jeweils der Ordnungsparameter und der lokale Direktor berechnet. In der Darstellung wird die Farbe und Länge des lokalen Direktors durch seinen Ordnungsparameter verändert, in isotropen Bereichen erscheint er blau und als kurze, in den geordneteren gelb und als längere Linie. Zusätzlich wird anhand des Ordnungsparameters über eine Grenzdichte mittels des marching-cubes Algorithmus [60] näherungsweise die Phasengrenze ermittelt. Diese Methode dient nur zu Zwecken der Darstellung, da sie im Falle eines weichen Phasenübergangs keine brauchbaren Ergebnisse liefert.

durch Fitten einer Funktion mit den zwei Variablen  $\zeta_1$  und  $\zeta_2$  bestimmt,

$$\rho(z) = \rho_A + \frac{\rho_B - \rho_A}{2} \tanh \frac{z - \zeta_1}{b_1} + \frac{\rho_A - \rho_B}{2} \tanh \frac{z - \zeta_2}{b_1}. \quad (6.2)$$

Die Variablen  $b_1$  und  $b_2$  definieren dabei die Breite der Phasenübergangsregion.

### 6.3.1 Dichteprofil

Um die Probleme in Verbindung mit der Benutzung der Dichteprofile in diesem Zusammenhang zu veranschaulichen, wird in Abbildung 6.4 ein Dichteprofil einer Simulation von 288 000 Teilchen gezeigt. Ein automatisiertes Fitten der Formel für das Dichteprofil ist aufgrund des geringen Unterschieds der Dichte von isotroper und nematischer Phase kompliziert. Die Dichteprofile werden über ein Histogramm berechnet und als Wahrscheinlichkeitsdichte (PDF) dargestellt, d.h. das Integral des Dichteprofils wird über den Bereich auf 1 normiert. Diese ungewöhnliche Darstellung für ein Dichteprofil wurde gewählt, weil zusätzlich zum Histogramm eine neu vorgeschlagene Methode [64] zur Berechnung von Wahrscheinlichkeitsverteilungsfunktionen getestet wurde. Diese Methode benutzt zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsdichte die kumulative Verteilungsfunktion, aus deren Ableitung eine kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsdichte mit statistischen Fehlern errechnet wird. Anstelle des Aufteilens der einzelnen Teilchenpositionen in eine Anzahl von Unterbereichen, werden alle Teilchenpositionen in einer sortierten Liste aufgeführt. Somit ist die auf diese Weise erstellte Verteilungsfunktion im Gegensatz zu einem Histogramm, bei dem die Anzahl der Unterteilungen frei gewählt werden kann, parameterfrei. Da die kumulative Verteilungsfunktion eine Treppenfunktion ist, liegt das Problem in der Bestimmung der Ableitung. Diese wird durch Fouriertransformation, Multiplikation mit der Variable nach der abgeleitet wird und Zurücktransformation bestimmt. Letztlich stellt jedoch die kontinuierliche Wahrscheinlichkeitsdichte keinen Vorteil gegenüber den Histogramm-Methoden dar.

## 6.4 Phasengrenze und Oberflächenspannung

Aus der Kapillarwellentheorie [65] folgt ein Zusammenhang zwischen der sogenannten Höhe-Höhe-Autokorrelationsfunktion  $\langle \zeta(\mathbf{k})\zeta(-\mathbf{k}) \rangle$  und der Oberflächenspannung  $\gamma$

$$\langle \zeta(\mathbf{k})\zeta(-\mathbf{k}) \rangle = \frac{1}{A} \frac{k_B T}{g \Delta \rho + \gamma \mathbf{k}^2}. \quad (6.3)$$

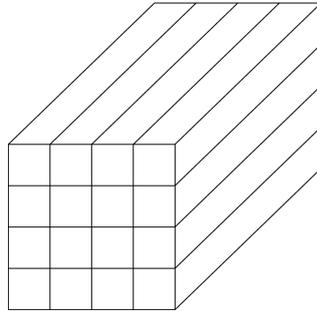


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Aufteilung einer Simulationzelle in Spalten zur Lokalisierung der Phasengrenze.

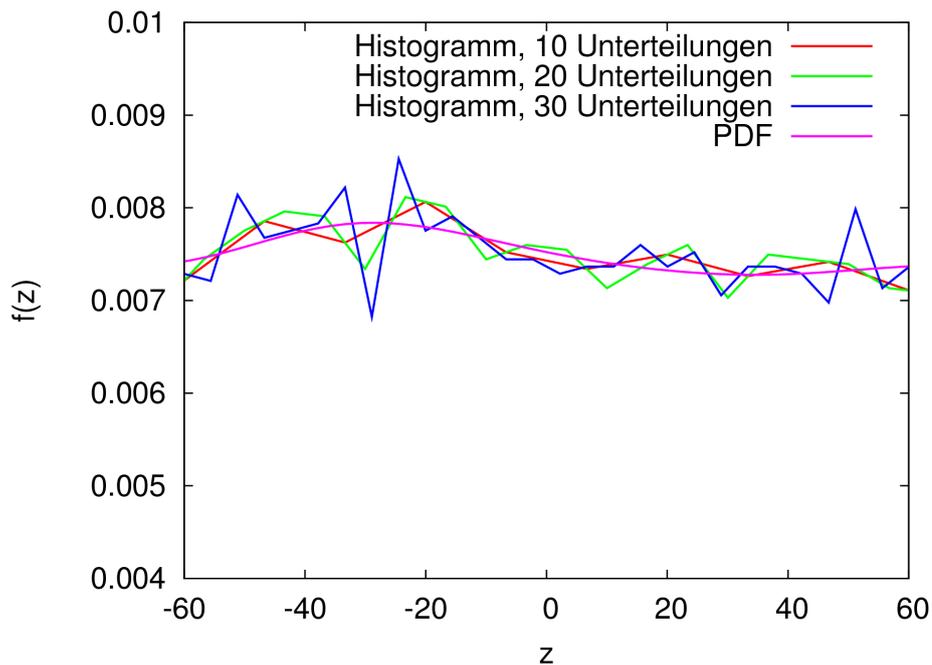


Abbildung 6.4: Darstellung des Dichteprofiles als Wahrscheinlichkeitsdichte (PDF) einer Konfiguration von 288 000 Teilchen. Der Simulationwürfel wurde in  $x/y$  Richtung jeweils 4-fach unterteilt. Die Berechnung der kontinuierlichen Wahrscheinlichkeitsdichte erfolgte nach Zon und Schofield [64]

Es wird also die Fouriertransformierte der Phasengrenzfunktion gebildet und in Relation zur Oberflächenspannung gestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein alternativer Weg gewählt. Der Grund dafür ist die besondere Breite der Phasengrenze im gewählten System, sowie das Ziel, die Unterteilung in eine frei wählbare Anzahl von Spalten zu vermeiden. Des Weiteren stellt auch die statistische Genauigkeit ein Problem beim konventionellen Ansatz dar. Der Grund dafür ist, dass nur eine begrenzte Anzahl von Partikeln zur Verfügung steht, erhöht man die Anzahl der Spalten zu sehr, befinden sich in jeder Spalte zu wenig Teilchen, um eine Bestimmung der Position der Phasengrenze zu ermöglichen, wählt man die Anzahl zu niedrig, stehen nach der Auswertung zu wenig Daten zur Verfügung. Im Folgenden wird der Strukturfaktor eines Systems mit einem sowie mit zwei Phasenübergängen hergeleitet und gezeigt, dass solange die beiden Phasenübergänge nicht miteinander korreliert sind, aus der Berechnung des Strukturfaktors auf die Oberflächenspannung geschlossen werden kann.

### 6.4.1 System mit einer Phasengrenze

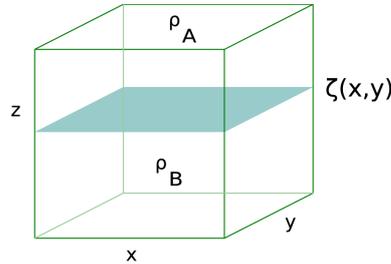


Abbildung 6.5: Skizze eines Systems mit einer Phasengrenze

Wir definieren

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

$$\mathbf{k} = \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \end{pmatrix}. \quad (6.5)$$

Die Höhe der Phasengrenze  $z$  wird durch die Funktion  $\zeta(r_x, r_y)$  dargestellt, zur Verdeutlichung siehe auch Abbildung 6.5. Die in  $r_z$ -Richtung gemittelte Dichte  $\rho^\perp$  ergibt sich aus dem Integral  $\frac{1}{L} \int_0^L \rho(r_x, r_y, r_z) dr_z$

$$\rho^\perp(\mathbf{r}) = \frac{\zeta(\mathbf{r})}{L} \rho_B + \frac{1 - \zeta(\mathbf{r})}{L} \rho_A. \quad (6.6)$$

Durch Umstellen ergibt sich

$$\rho^\perp(\mathbf{r}) = \frac{\rho_B - \rho_A}{L} \zeta(\mathbf{r}) + \frac{\rho_A}{L}. \quad (6.7)$$

Die Fouriertransformierte der Dichte ergibt dann

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{k}) &= \int_{r_x=0}^L \int_{r_y=0}^L \rho^\perp(\mathbf{r}) \exp^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{\rho_B - \rho_A}{L} \int_{r_x=0}^L \int_{r_y=0}^L \zeta(\mathbf{r}) \exp^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} + \frac{\rho_A}{L} \int_{r_x=0}^L \int_{r_y=0}^L \exp^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (6.8)$$

Die Fouriertransformierte einer Konstanten ergibt eine Deltafunktion:

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{\rho_B - \rho_A}{L} \zeta(\mathbf{k}) + \frac{\rho_A}{L} \delta(\mathbf{k}). \quad (6.9)$$

Da wir am Verlauf der Funktion interessiert sind, können wir den Fall  $|\mathbf{k}| = 0$  ausschließen

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{\rho_B - \rho_A}{L} \zeta(\mathbf{k}). \quad (6.10)$$

Der Strukturfaktor ist definiert als

$$S(\mathbf{k}) = \langle \rho(\mathbf{k}) \rho^*(\mathbf{k}) \rangle = \langle \rho(\mathbf{k}) \rho(-\mathbf{k}) \rangle. \quad (6.11)$$

Wenn wir die berechnete Fouriertransformierte in die Definition vom Strukturfaktor einsetzen, erhalten wir

$$S(\mathbf{k}) = \left( \frac{\rho_B - \rho_A}{L} \right)^2 \langle \zeta(\mathbf{k}) \zeta(-\mathbf{k}) \rangle. \quad (6.12)$$

Damit können wir den Strukturfaktor und die Oberflächenspannung in Bezug setzen:

$$S(k) = \left( \frac{\rho_B - \rho_A}{L} \right)^2 \frac{k_B T}{A(\Delta\rho g + \gamma k^2)}. \quad (6.13)$$

In unseren MD-Simulationen vernachlässigen wir Effekte der Schwerkraft, setzen also  $g = 0$ :

$$S(k) = \frac{(\Delta\rho)^2 k_B T}{L^2 A \gamma k^2}. \quad (6.14)$$

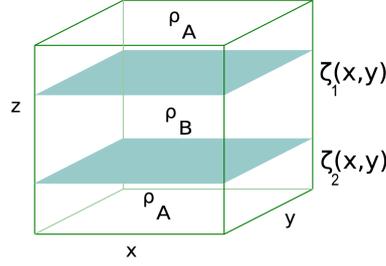


Abbildung 6.6: Skizze eines Systems mit zwei Phasengrenzen.

### 6.4.2 System mit zwei Phasengrenzen

Für zwei Phasengrenzen, wie in Abbildung 6.4.2 dargestellt, gilt ein ähnlicher Zusammenhang. Die zwei Phasengrenzen werden durch die Funktionen  $\zeta_1$  und  $\zeta_2$  beschrieben. Die Dichte ergibt sich analog zur Berechnung für den Fall mit einer Phasengrenze:

$$\rho^\perp(\mathbf{r}) = \frac{\zeta_1(\mathbf{r}) - \zeta_2(\mathbf{r})}{L} \rho_B + \frac{L - \zeta_1(\mathbf{r}) + \zeta_2(\mathbf{r})}{L} \rho_A. \quad (6.15)$$

Umgestellt ergibt sich

$$\rho^\perp(\mathbf{r}) = \frac{\zeta_1(\mathbf{r}) - \zeta_2(\mathbf{r})}{L} \rho_B + \frac{\zeta_2(\mathbf{r}) - \zeta_1(\mathbf{r})}{L} \rho_A + \frac{L}{L} \rho_A. \quad (6.16)$$

$$\rho^\perp(\mathbf{r}) = \frac{\rho_B - \rho_A}{L} \zeta_1(\mathbf{r}) + \frac{\rho_A - \rho_B}{L} \zeta_2(\mathbf{r}) + \rho_A. \quad (6.17)$$

Die Fouriertransformation ist

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{\rho_B - \rho_A}{L} \zeta_1(\mathbf{k}) + \frac{\rho_A - \rho_B}{L} \zeta_2(\mathbf{k}) + \rho_A \delta(\mathbf{k}). \quad (6.18)$$

Für  $k > 0$

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{\rho_B - \rho_A}{L} \zeta_1(\mathbf{k}) + \frac{\rho_A - \rho_B}{L} \zeta_2(\mathbf{k}). \quad (6.19)$$

Der Strukturfaktor ist damit

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k}) &= \langle \rho(\mathbf{k}) \rho(-\mathbf{k}) \rangle \\ &= \left\langle \left( \frac{\Delta\rho}{L} \zeta_1(\mathbf{k}) - \frac{\Delta\rho}{L} \zeta_2(\mathbf{k}) \right) \left( \frac{\Delta\rho}{L} \zeta_1(-\mathbf{k}) - \frac{\Delta\rho}{L} \zeta_2(-\mathbf{k}) \right) \right\rangle \\ &= \left( \frac{\Delta\rho}{L} \right)^2 \langle \zeta_1(\mathbf{k}) \zeta_1(-\mathbf{k}) - \zeta_1(\mathbf{k}) \zeta_2(-\mathbf{k}) - \zeta_2(\mathbf{k}) \zeta_1(-\mathbf{k}) + \zeta_2(\mathbf{k}) \zeta_2(-\mathbf{k}) \rangle. \end{aligned} \quad (6.20)$$

Um die Gleichung etwas zu verkürzen, definieren wir

$$\zeta_{12}(\mathbf{k}) = \zeta_1(\mathbf{k})\zeta_2(-\mathbf{k}) = \zeta_1(-\mathbf{k})\zeta_2(\mathbf{k}). \quad (6.21)$$

Damit ergibt sich der Strukturfaktor aus folgender Gleichung:

$$S(\mathbf{k}) = \left(\frac{\Delta\rho}{L}\right)^2 \langle \zeta_{11}(\mathbf{k}) + \zeta_{22}(\mathbf{k}) - 2\zeta_{12}(\mathbf{k}) \rangle. \quad (6.22)$$

Wenn die zwei Phasengrenzen nicht miteinander korreliert sind, gilt  $\langle \zeta_{12}(\mathbf{k}) \rangle = 0$ . Damit vereinfacht sich die Gleichung für den Strukturfaktor zu

$$S(\mathbf{k}) = \frac{(\Delta\rho)^2}{L^2} \langle \zeta_{11}(\mathbf{k}) + \zeta_{22}(\mathbf{k}) \rangle. \quad (6.23)$$

Analog zur Herleitung für den Fall mit einer Phasengrenze ergibt sich damit folgender Zusammenhang von Strukturfaktor und Oberflächenspannung:

$$S(k) = \frac{2(\Delta\rho)^2 k_B T}{L^2 A \gamma k^2}. \quad (6.24)$$

### 6.4.3 System mit zwei unscharfen Phasengrenzen

Für den Fall eines weichen Übergangs der beiden Phasen, ausgehend von der Annahme, dass die Breite beider Phasengrenzen gleich ist, ergibt sich für den Dichteverlauf entlang der  $z$ -Koordinate

$$\rho(r_z) = \rho_A + \frac{\rho_B - \rho_A}{2} \tanh \frac{r_z - \zeta_1}{b} + \frac{\rho_A - \rho_B}{2} \tanh \frac{r_z - \zeta_2}{b}. \quad (6.25)$$

Die gemittelte Dichte entlang der  $r_z$ -Koordinate ergibt sich aus dem Integral

$$\rho^\perp(\mathbf{r}) = \frac{1}{L} \int_0^L \rho(r_x, r_y, r_z) dr_z. \quad (6.26)$$

Eingesetzt ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} \rho^\perp(\mathbf{r}) &= \rho_A + \frac{\rho_B - \rho_A}{2L} \int_0^L \left( \tanh \frac{r_z - \zeta_1}{b} - \tanh \frac{r_z - \zeta_2}{b} \right) dr_z \\ &= \rho_A + \frac{\rho_B - \rho_A}{2L} b \left[ \log \cosh \left( \frac{L}{b} - \frac{\zeta_1}{b} \right) - \log \cosh \left( \frac{L}{b} - \frac{\zeta_2}{b} \right) \right. \\ &\quad \left. + \log \cosh \frac{\zeta_2}{b} - \log \cosh \frac{\zeta_1}{b} \right]. \end{aligned} \quad (6.27)$$

Da für  $x \rightarrow \infty$

$$\cosh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \sim \frac{e^x}{2}, \quad (6.28)$$

gilt für ein genügend großes Verhältnis von der Boxkante  $L$  zu der Breite des Phasenübergangs  $b$ , also für  $L/b \rightarrow \infty$

$$b \log \cosh \frac{\zeta}{b} - b \log \cosh \frac{L - \zeta}{b} \approx 2\zeta - L. \quad (6.29)$$

Somit folgt

$$\rho^\perp(\mathbf{r}) = \rho_A + \frac{\rho_B - \rho_A}{L} (\zeta_2(\mathbf{r}) - \zeta_1(\mathbf{r})). \quad (6.30)$$

Dieser Ausdruck ist identisch zur Betrachtung für zwei unendlich scharfe Phasengrenzen in Gleichung (6.16). Wir können also mit dieser Methode die Oberflächenspannung aus dem Strukturfaktor des Systems herleiten, wenn die Breite des Phasenüberganges klein gegenüber zur Dicke der Simulationzelle ist. Die Intensität des Strukturfaktors ist dabei proportional zum Dichteunterschied der nematischen und isotropen Phase, der sich durch Berechnen eines Dichteprofiles bestimmen lässt. Das Problem dieser Methode ist allerdings, dass dieser Unterschied nicht besonders ausgeprägt ist. Deswegen benutzen wir zwei verschiedene Definitionen, um eine Dichte im System zu definieren, die als Grundlage der Berechnung genutzt wird. Die Herleitung der Beziehung von Strukturfaktor und Oberflächenspannung ist allgemein gültig, so dass sie für jede skalar definierte Dichte gilt.

## 6.5 Definition der Ordnungsdichten

Es wurden zwei verschiedene Ansätze für die Definition der Dichte für die Analyse gewählt. Die erste ergibt sich aus dem Betrag des Skalarproduktes der Orientierung der einzelnen Teilchen mit dem Direktor des Systems. Da bei dieser Definition die Berechnung des Fourierintegrals analog zum Strukturfaktor bei den Salzschnmelzen als Summe umgeformt werden kann, ergeben sich die Fourierparameter direkt.

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N (\hat{\mathbf{e}}_i \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (6.31)$$

Als alternativer Ansatz wurde der blockweise bestimmte Ordnungsparameter genutzt. Die Berechnung erfolgt aus der Auswertung des Fourierintegrals

$$\rho(\mathbf{k}) = \int q_1(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (6.32)$$

Die Berechnung des Strukturfaktors erfolgt nach Gleichung (2.10).

## 6.6 Ordnungsdichtenkorrelationsfunktion

Zur Sicherstellung, dass die Fluktuationen auf der Phasengrenze nur durch thermische Fluktuationen und nicht durch an der Oberfläche wandernde Wellen verursacht werden, wurde die zeitabhängige Ordnungsdichtenkorrelationsfunktion  $F_o(\mathbf{k}, t)$  bestimmt. Die Berechnung erfolgt analog zur Berechnung der intermediären Streufunktion, Gleichung (2.15).

$$F_o(\mathbf{k}, t) = \langle \rho(\mathbf{k}, \tau + t) \rho(-\mathbf{k}, \tau) \rangle_\tau. \quad (6.33)$$

## 6.7 Ergebnisse

Die isotropen Strukturfaktoren der nach den Gleichungen 6.31 und 6.32 definierten Dichten finden sich in Abbildung 6.7. Der lineare Abfall in der doppel logarithmischen Auftragung für  $k \rightarrow 0$  ist ersichtlich. Die Steigung der nach den beiden verschiedenen Methoden bestimmten Strukturfaktoren weicht leicht voneinander ab. Der Abbruch des aus dem Ordnungsparameter bestimmten Strukturfaktors ergibt sich aus dem begrenzten Gitter (jeweils 15 Gitterpunkte in  $r_x$ - und  $r_y$ -Richtung), das Ergebnisse für höhere Wellenvektoren verhindert. Die Steigung der beiden Funktionen in  $r_x$ - und  $r_y$ -Richtung ist unterschiedlich, obwohl für sehr große Systeme ein gleicher Abfall erwartet wird [63]. Das Gleiche gilt für die Ergebnisse der nach dem Ordnungsparameter definierten Dichten aus Gleichung 6.32. Die zeitabhängige Ordnungsdichtenkorrelationsfunktion ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Aufgrund der langsamen Bewegung der Phasengrenze ist die bestimmte Funktion trotz der langen Simulationszeit noch sehr verrauscht. Moden, die durch an der Oberfläche wandernde Wellen verursacht würden, müssten als Oszillationen sichtbar sein, die proportional zu  $k$  ihre Frequenz verändern. Aufgrund des starken Rauschens ist ein Ausschluss beziehungsweise eine Bestätigung solcher Moden aufgrund dieser Simulationsergebnisse nicht zu treffen. Allerdings ist der Aufwand erheblich. Die für diesen Plot ausgewertete Trajektorie benötigte für ihre Erstellung 12 Tage Rechenzeit auf 64 Kerne eines Clusters. Es ist zu erwarten, dass mindestens die 10fache Simulationsdauer nötig ist, um diese Fragestellung ausreichend zu beantworten.

## 6.8 Diskussion

Die Wahl einer geeigneten Ordnungsdichte für die Berechnung der Oberflächenspannung aus den Fluktuationen der Phasengrenze ist ein wichtiges zu lösendes Problem. Insbesondere die Dichte, die über das Skalarprodukt

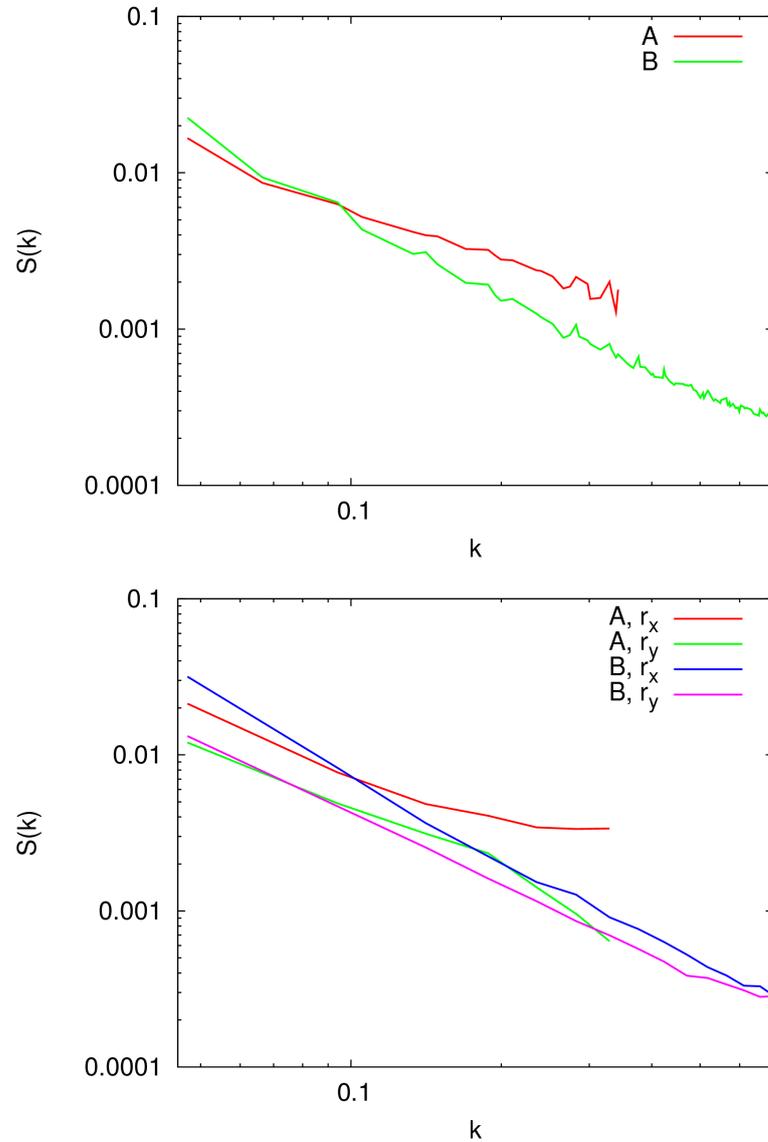


Abbildung 6.7: Strukturfaktor des Phasengrenzsystems. Im oberen Bild sind die isotropen Strukturaktoren in der  $(r_x, r_y)$ -Ebene dargestellt, im unteren die Beiträge entlang  $r_x$  und  $r_y$ . A ist der Strukturfaktor, der nach Gleichung (6.32) über den lokalen Ordnungsparameter definierten Dichte, B nach Gleichung (6.31) aus dem Skalarprodukt von Direktor und Orientierung der einzelnen Teilchen. Die Teilchenzahl ist  $N = 288\,000$ , das Verhältnis der Zellenvektoren  $1 : 1 : 1$ , die Simulationsdauer betrug 18 000 reduzierte Zeiteinheiten, bei einem Zeitschritt  $\Delta t = 0.001$ .

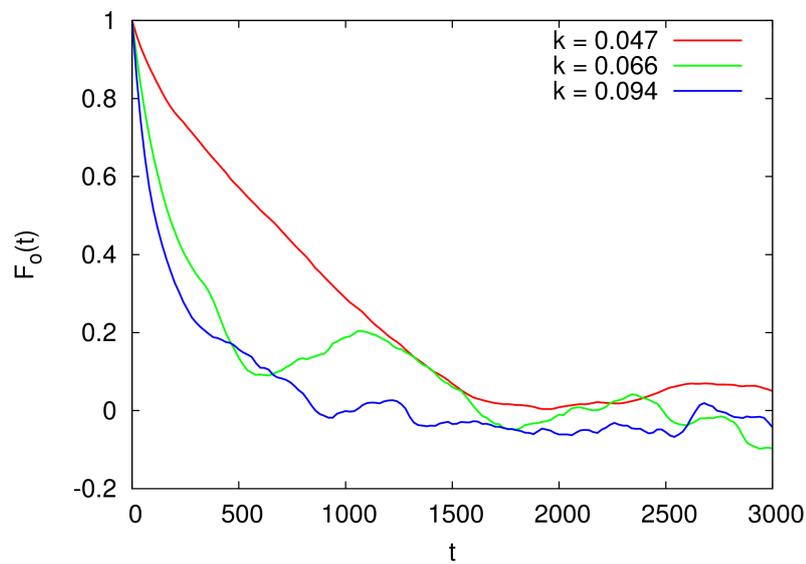


Abbildung 6.8: Zeitliche Ordnungsdichtenkorrelationsfunktion für drei Wellenvektoren. Zugrunde gelegt wurde der Strukturfaktor aus dem Dichte des Skalarproduktes von Direktor und Orientierung der einzelnen Teilchen. Die Teilchenzahl ist  $N = 288000$ , das Verhältnis der Zellenvektoren  $1 : 1 : 1$ , die Simulationsdauer betrug 18000 reduzierte Zeiteinheiten, bei einem Zeitschritt  $\Delta t = 0.001$ .

von Direktor und Ausrichtung der Teilchen definiert ist, scheint eine brauchbare Größe zu sein, allerdings enthält sie zusätzlich zum Beitrag durch die Oberflächenfluktuation noch Beiträge, die aus der Änderung des Direktors der nematischen Phase in der Zeit stammen. Zusätzlich ist der Direktor einer sehr ausgedehnten nematischen Phase räumlich variabel. Dieses Problem gilt nicht für die alternative Definition der Dichte aus dem blockweise bestimmten Ordnungsparameter. Allerdings ist die Blockgröße für die Berechnung nicht beliebig verkleinerbar. Eine weitere Methode wäre den Ordnungsparameter nicht blockweise, sondern aus einem Satz Teilchen, die innerhalb eines cutoff-Radius um ein zentrales Teilchen liegen, zu bestimmen. Diese Methode hat allerdings den Nachteil, dass dieser Radius wesentlich größer als der cutoff-Radius für die Wechselwirkung der Teilchen miteinander sein muss und große Änderungen am genutzten Simulationsprogramm GBMEGA erfordert. Durch die zusätzliche Kommunikation würde dieser Ansatz erhebliche Leistungseinbußen verursachen. Die Simulation der Phasengrenze in den untersuchten Systemen befindet sich allerdings schon im Grenzbereich des mittels der vorhandenen Ressourcen realisierbarem. Im Weiteren soll der Einfluss einer Scherung mittels der Lees-Edwards-Methode [66] senkrecht zur Phasengrenze betrachtet werden. Auch dazu ist es nötig, eine möglichst unaufwendige Methode für die Berechnung der Oberflächenspannung zur Verfügung zu haben.

# Kapitel 7

## Zellenlisten

Wie im Kapitel über die Grundlagen der Molekulardynamiksimulation beschrieben, ist die effiziente Berechnung der nicht gebundenen Wechselwirkungen ein wichtiger Punkt. Die Gruppe der linked-cell Algorithmen (LC), die für diesen Schritt benutzt wird, hat verschiedene Aspekte, die im Weiteren näher erläutert werden.

Obwohl die Grundlagen für die Unterteilung der Simulation in Zellen und deren anschließende Berechnung bekannt sind [67, 68, 69], sind weitere Verbesserungen möglich. Pedro Gonnet veröffentlichte 2007 [70] eine Publikation über eine optimierte Methode der Auswertung der paarweisen Wechselwirkungen in Zellunterteilungsalgorithmen. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde dieses Verfahren in einigen Bereichen verbessert und eine generelle Methode zur Auswertung der Effizienz der verschiedenen Algorithmen entwickelt. In der zu Grunde liegenden Publikation von P. Gonnet [70] wurde die Nützlichkeit der modifizierten Methode lediglich für eine einzige Simulation gezeigt. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde zum ersten Mal analysiert, für welche Simulationsparameter dieser Ansatz sinnvoll ist. Ausserdem wurden Erkenntnisse aus anderen Publikationen, die sich mit der Effizienz von LC-Algorithmen beschäftigen, berücksichtigt.

Grundsätzlich dienen alle diese Methoden dazu, die Teilchen zu identifizieren, die sich innerhalb des Abstands um ein anderes Teilchen befinden, in dem die Teilchen miteinander wechselwirken (Cutoff). Der einfachste Ansatz dafür ist die Abstände aller Teilchen zu allen anderen Teilchen zu berechnen und für alle Teilchen, deren Abstände unterhalb des Cutoffs liegen, die zwischen ihnen wirkenden Kräfte zu berechnen. Diese Methode würde allerdings mit  $O(N^2)$ , das heißt proportional zur Anzahl der Teilchen im Quadrat, langsamer werden, und ist damit für größere Simulationen unbrauchbar. Das Herunterbrechen des Aufwands von Algorithmen dieses Typs durch eine divide-et-impera Strategie (teile und herrsche) ist ein typisches

Herangehen in der Informatik und wird für viele Problemstellungen verwendet. Als Beispiele dafür seien die schnelle Fouriertransformation [71] (fast Fourier transform, FFT) oder auch Sortieralgorithmen wie quicksort [72] oder mergesort [73] genannt.

## 7.1 Nachbarschaftlisten

Der erste Ansatz, den Rechenaufwand des  $O(N^2)$  Problems zu umgehen, war die Nachbarschaftsliste [74], die auch Verlet-Liste nach ihrem Erfinder Loup Verlet genannt wird. Bei diesem Verfahren wird eine Liste von Partnern für jedes Teilchen erstellt, die sich innerhalb des Verlet-Radius befinden. Der Verlet-Radius ist dabei immer größer als der Cutoff-Radius; zur näheren Erläuterung siehe auch Abbildung 7.1. Die Liste wird neu berechnet, nachdem ein Teilchen eine Strecke zurückgelegt hat, die größer als die Differenz der Radien ist. Zur Berechnung der Verlet-Liste ist dennoch eine Lösung des ursprünglichen Problems nötig, nämlich der Berechnung der vollständigen Matrix der Abstände von allen Teilchen zueinander. Für Simulationen mit einer großen Anzahl von Teilchen ist die Benutzung einer Verlet-Liste zusätzlich problematisch, da sie viel Speicherplatz benötigt. Auch die Verbesserung von Verlet-Listen ist Gegenstand aktueller Forschung. Im Jahr 2006 wurde eine modifizierte Methode für Verlet-Listen publiziert [75], in der anstelle der Liste eine Matrix, die die Abstände aller Teilchen zueinander enthält, vorgeschlagen wird. Die Aktualisierung der Abstände von Teilchen, die weit voneinander entfernt sind, findet selten statt, während die Abstände für Teilchen innerhalb des Cutoffs jeden Schritt neu bestimmt werden. Diese Methode löst nicht das Problem des Speicherplatzbedarfs, allerdings wird während der gesamten Simulation die vollständige Matrix nur einmal am Anfang berechnet und ist damit für Simulationen mit kleinen Teilchenzahlen ein vernünftiger Ansatz.

## 7.2 Zellenliste

Der erste Ansatz, der das  $O(n^2)$  Problem für MD Simulationen fundamental löst, war die Zellenliste (linked cell list, lcl) [68]. Die Lösung besteht darin, den Simulationsraum in Unterwürfel (Zellen) zu unterteilen, die eine Kantenlänge von mindestens dem Cutoff haben. Idealerweise wird genau dieser Wert verwendet, allerdings ist das durch die unterschiedliche Größe der Simulationen nicht exakt möglich. Die Simulationsgröße wird durch die ihre Fragestellung festgelegt, deswegen wird die Größe der Unterzellen an die Simulation angepasst und nicht in umgekehrter Weise die Größe der Simulation fest-

gelegt. Die Anzahl der Unterteilungen ergibt sich aus dem abgerundeten Ergebnis der Division von Zellengröße und Cutoff: das bedeutet je größer die Simulation desto effizienter ist in der Regel die Unterteilung.

In der Durchführung wird für jedes Teilchen der Simulation die Identifikationsnummer der Zelle berechnet, in dem sich dieses Teilchen befindet, und es wird für jede Zelle eine Liste angelegt, in der die Nummern der Teilchen aufgelistet werden, die sich in dieser Zelle befinden. Zur Berechnung der Wechselwirkungen werden dann paarweise Zellen, die benachbart sind, ausgewertet. Durch Anwendung dieser Methode wird sichergestellt, dass mit einer sich vergrößernden Simulation der Aufwand für diese Auswertung nur linear steigt, mathematisch ausgedrückt steigt der Aufwand mit  $O(N)$ , wobei  $N$  die Anzahl der Teilchen in der Simulation ist. Die  $\alpha$ -Koordinate ( $\alpha = x, y, z$ ) der Zelle für ein Teilchen ergibt sich aus dem abgerundeten Verhältnis der Koordinate zur entsprechenden Kantenlänge des Unterwürfels:

$$z_\alpha = \left\lfloor \frac{r_\alpha}{w_\alpha} \right\rfloor. \quad (7.1)$$

Damit ist das grundsätzliche Problem durch eine ‘divide et impera’-Strategie gelöst, allerdings muss man zusätzlich berücksichtigen, dass Computer keine idealen Rechenmaschinen sind, sondern gewisse technische Einschränkungen haben. Eine dieser Limitierungen ist die Speicherhierarchie. Moderne Computer sind mit hierarischem Speicher ausgestattet. Der Arbeitsspeicher stellt die langsamste Form des Speichers dar. Bei jedem Zugriff auf den Speicher wird zuerst im sogenannten first-level cache nachgeschlagen, ob dieser Speicherbereich dort bereits vorhanden ist, anschließend im second-level cache und wenn sich die Daten dort nicht befinden, wird die angeforderte Speicherseite in den second- und first-level cache kopiert. Als Faustregel kann festgestellt werden, dass der Zugriff auf den first-level-cache zwei Größenordnungen schneller ist, als der Zugriff auf den Arbeitsspeicher. Deshalb ist es von Vorteil, im Speicher blockweise zu arbeiten, und möglichst selten auf völlig neue Bereiche zuzugreifen. In Verlauf einer typischen Simulation wandern Teilchen hin und her und wechseln die Zellen, in denen sie sich befinden. Beim Durchlaufen der Listen wird in einem mehr oder weniger zufälligen Muster auf den gesamten Bereich des Arbeitsspeichers zugegriffen, in dem die Informationen über die Positionen der Teilchen liegen. Dieses Problem wird durch Neuordnen gelöst.

## 7.3 Neuordnen

Im Prinzip ist dieser Ansatz äquivalent zur Erstellung der Liste; der Unterschied ist, dass keine Listen der Teilchen einer Zelle angelegt werden, sondern, dass die Teilchen nach dem Schlüssel ihrer jeweiligen Zellennummer sortiert werden (linked cell reordering, lcr), siehe Abbildung 7.2. Das Prinzip ist schon länger bekannt, wurde aber erst später in Publikationen erwähnt [76, 77]. Das Sortierverfahren ist dabei sekundär, solange es eines der Verfahren ist, die mit  $O(N \log N)$  skalieren, wie z.B. Mergesort oder Quicksort. Quicksort hat den Vorteil, dass grob vorsortierte Felder schneller sortiert werden, weil dann weniger Tauschoperationen und Vergleiche nötig sind. Wenn man also eine laufende Simulation, bei der sich Teilchen aus ihrer alten Zelle in eine neue bewegt haben, erneut sortiert, nutzt man beim Quicksort diese schon vorhandene Teilordnung aus. Das Sortieren der Teilchen nimmt in der gesamten Simulation allerdings einen sehr kleinen Teil ein, so dass selbst eine Optimierung des Sortierverfahrens, wie es beim Quicksort typischerweise vorgenommen wird (dort wird ab einer bestimmten Größe des zu sortierenden Feldes auf ein anderes Sortierverfahren wie Insertion Sort oder Bubble Sort zurückgegriffen), keinen meßbaren Geschwindigkeitsgewinn ergibt. Beim Berechnen der Abstände der Teilchen in den Zellenpaaren ist nach dem Sortieren sichergestellt, dass alle Teilchen der zwei Zellen in zwei bestimmten Speicherbereichen liegen, und somit ist es sehr wahrscheinlich, dass die jeweiligen Bereiche schon im 1- oder 2-level cache liegen, wenn auf sie zugegriffen wird. Bild 7.2 zeigt den Geschwindigkeitsgewinn, der durch dieses Neuordnen erreicht wird. Der Schlüssel nach dem die Teilchen sortiert werden, ergibt sich aus den Zellkoordinaten  $z_x$ ,  $z_y$  und  $z_z$  und deren Maximalwerten  $z_{nx}$ ,  $z_{ny}$  und  $z_{nz}$ :

$$i = z_x + z_y z_{nx} + z_z z_{nx} z_{ny}. \quad (7.2)$$

Diese Form der Abbildung mehrerer Dimensionen auf eine einzige Dimension ist in vielen Bereichen der Informationsverarbeitung üblich. Wie später beschrieben wird, gibt es an dieser Stelle noch andere Möglichkeiten.

### 7.3.1 Sortieren

Da in diesem Kapitel mehrfach auf verschiedene Sortieralgorithmen eingegangen wird, wird im Folgenden ein kurzer Überblick über die benutzten Sortiermethoden gegeben [73].

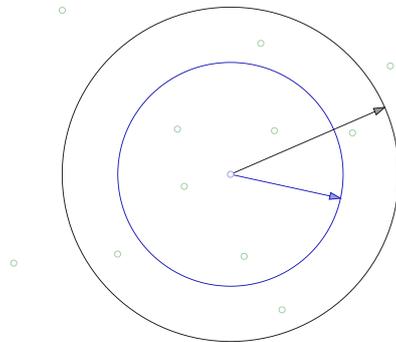


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Verlet-Liste. Der innere Kreis entspricht dem Cutoff-Radius, der äußere dem Verlet-Radius.

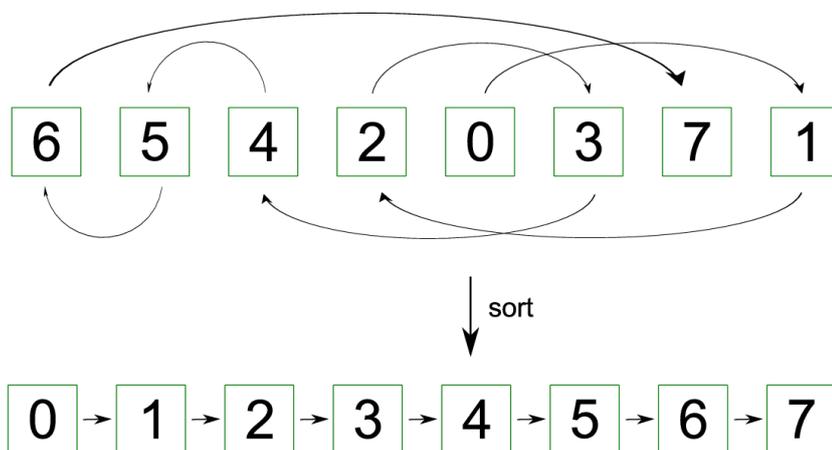


Abbildung 7.2: Darstellung des Unterschiedes zwischen einer Zellenliste (oben) und dem Neuordnen der Elemente (unten).

### Sortieren durch Einfügen

Beim Sortieren durch Einfügen (insertion sort) wird ein gegebenes Zahlenfeld sortiert, indem die zu sortierenden Zahlen jeweils an der richtigen Stelle in das entstehende, sortierte Zahlenfeld einsortiert werden. Da für jedes einzufügende Element erst die richtige Stelle gesucht werden muss und anschließend alle Elemente, die hinter dieser Stelle stehen, verschoben werden müssen, ist der Gesamtaufwand abhängig von  $O(n^2)$ . Diese Methode wird also für sehr große Zahlenmengen unpraktisch.

### Quicksort

Quicksort [72, 73] ist ein typischer Fall der „Teile und Hersche“-Strategie. Im ersten Schritt wird ein sogenanntes Pivot-Element ausgewählt. Anschließend wird das zu sortierende Zahlenfeld in zwei Mengen aufgeteilt, eine deren Elemente größer und eine deren Elemente kleiner als das Pivot sind. Idealerweise sollte das Pivot-Element vom Wert ungefähr auf dem Mittelwert der Zahlenwerte liegen, damit die beiden Mengen in etwa gleich groß sind. In der Praxis wäre das Berechnen eines Mittelwerts zu aufwendig, deswegen wird entweder auf das erste Element, oder auf den Mittelwert aus 3 Elementen zurückgegriffen. In dem für diese Arbeit erstellten Programm wurde nach ausgiebigen Tests das erste Element als Pivot genutzt. Nach der Aufteilung in zwei Teilmengen wird für jede der 2 Mengen das Verfahren rekursiv wiederholt, bis die entstehenden Teilmengen jeweils nur noch ein Element enthalten, das nicht weiter sortiert werden muss. Der Quicksort-Algorithmus sortiert zufällige Zahlenmengen mit einem Aufwand von  $O(N \log N)$ . Im ungünstigsten Fall, wenn die Zahlenmenge umgekehrt sortiert ist, steigt der Aufwand auf  $O(n^2)$ .

### Sortiernetzwerke

Sortiernetzwerke stellen eine andere Betrachtung des Sortiervorganges dar. Generell ist jedes Sortierverfahren, das durch paarweises Vergleichen von Elementen sortiert, als Sortiernetzwerk darstellbar. Zur Darstellung wird ein Bild aus Linien aufgebaut, jede dieser Linien entspricht einem Element der Menge, die sortiert werden soll. Diese Linien werden paarweise verknüpft, jede Verknüpfung steht für einen Komparator, also einer Operation, bei der diese zwei Elemente verglichen und, falls sie nicht in der richtigen Sortierreihenfolge vorliegen, vertauscht werden. Anschließend geht man von links nach rechts durch das Netzwerk und führt die vorgeschriebenen Komparatorschritte durch. Danach liegen alle Elemente sortiert vor. Man kann für jede Anzahl von zu sortierenden Elementen ein optimales Sortiernetzwerk, also ein

Netzwerk mit der kleinsten Anzahl von Komparatoren, aufstellen, wobei bewiesen wurde, dass für eine Anzahl von  $n > 47$  ein Aufteilen der Menge, separates Sortieren und anschließendes Kombinieren weniger aufwendig ist, als ein Sortiernetzwerk. Für die Bestimmung dieser optimalen Sortiernetzwerke gibt es Algorithmen, allerdings wurden die meisten optimalen Sortiernetzwerke über sogenannte Brute-Force-Methoden identifiziert, bei dem systematisch alle  $n!$  Varianten eines Sortiernetzwerkes von einem Parallelrechner aufgestellt und getestet wurden. Die Abbildungen 7.3, 7.4 und 7.5 zeigen ein paar Beispiele für optimale Sortiernetzwerke verschiedener Größe.

### Sortieren mit Indexen

Wenn das zu sortierende Zahlenfeld so aufgebaut ist, das entweder der Wert der Zahlen selbst als Index gebraucht werden kann, oder mittels einer einfachen Funktion direkt aus dem Wert ein Index berechnet werden kann, dann kann dieses Zahlenfeld mit einem Aufwand von  $O(n)$  sortiert werden. Ein Beispiel dafür wäre ein Brett für ein Kartenspiel, wo für jede der 32 Karten jeweils ein Platz vorgesehen ist. Durch Platzieren jeder Karte auf dem für sie vorgesehenen Platz sind alle Karten sortiert, ohne sie mit anderen Karten vergleichen zu müssen. Diese Sortiermethode eignet sich besonders für ganzzahlige Zahlenfelder. Das Aufstellen der Zellenlisten für Teilchen nach ihrem jeweiligen Zellenindex fällt in diese Kategorie.

## 7.4 Minimum-image Konvention

Ein weiterer Aspekt bei der Berechnung der Abstände der Teilchen ist die Minimum-image Konvention. Sie ist bedingt durch die Verwendung von periodischen Randbedingungen und besagt, dass jedes Teilchen immer mit dem am wenigsten entfernten periodischen Bild eines anderen Teilchens interagiert; eine Darstellung dazu findet sich in Abbildung 7.6. Es gibt drei Ansätze, dieses Problem innerhalb eines Simulationsprogramms zu berechnen. Der erste besteht darin, bei jedem berechnetem Abstand für die drei Komponenten des Abstandsvektors einen Test auf vorhandene nähere Abbildungen der Teilchen zu machen. Dies ist der aufwendigste Ansatz, da für zwei Zellen mit der Teilchenzahl  $N_1$  und  $N_2$   $N_1 N_2$ -fach die jeweils zueinander nächsten Bilder gefunden werden müssen. Eine Verbesserung ist es, den Test für Zellenpaare durchzuführen, und einen Korrekturvektor für jedes evaluierte Zellenpaar zu berechnen. Damit sinkt der Aufwand auf das Addieren eines Korrekturvektors auf jeden berechneten Abstandsvektor. Der beste bekannte Ansatz, dessen Verwendung für MD-Simulationen zuerst von

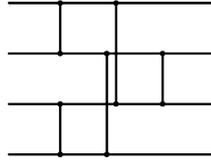


Abbildung 7.3: Optimales Sortiernetzwerk für 4 Elemente. Beim schrittweisen Durchlaufen von links nach rechts wird mittels 5 konditionalen Austauschoperationen das Zahlenfeld sortiert. Dabei können von den 5 Schritten jeweils 2 parallel durchgeführt werden.

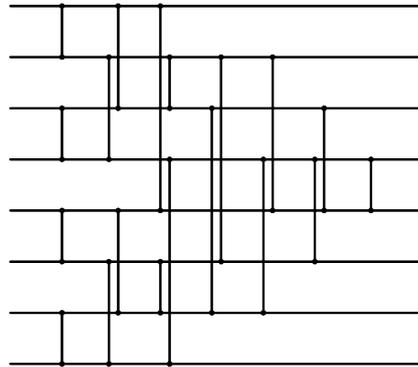


Abbildung 7.4: Optimales Sortiernetzwerk für 8 Elemente, bestehend aus 19 Operationen und 7 Schritten.

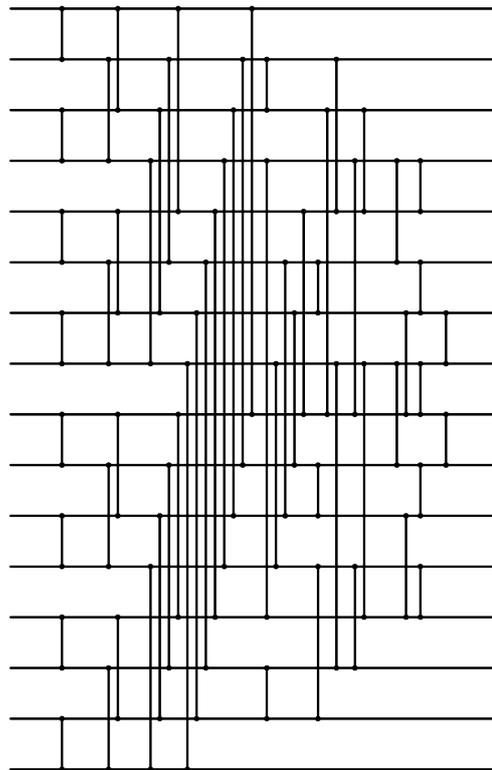


Abbildung 7.5: Optimales Sortiernetzwerk für 16 Elemente, bestehend aus 60 Operationen und 11 Schritten.

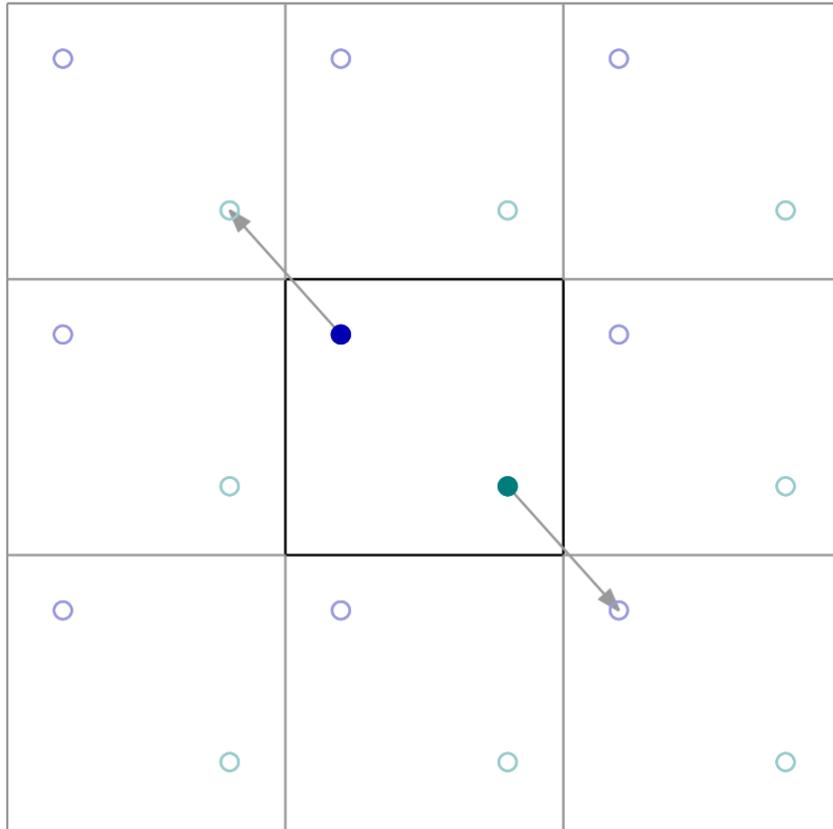


Abbildung 7.6: Schematische Darstellung der Minimum-image Konvention. Das blaue und das grüne Teilchen tauschen nur Kräfte mit dem jeweils naheliegendsten periodischen Bildes des jeweils anderen Teilchens aus; die zwei Wechselwirkungen sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Rapaport [78] vorgeschlagen wurde, besteht darin, die Zellen, die sich am Rand der Simulation befinden, mit translatierten Koordinaten zu kopieren, und so eine Schale von sogenannten Ghost-Images um die Simulationsbox aufzubauen; siehe auch Abbildung 7.7. Im Weiteren werden dann die Wechselwirkungen zu und von dieser Schale auf die echten Zellen berechnet, und nach der Berechnung werden die auf die Ghost-Images wirkenden Kräfte wieder den Teilchen zuaddiert, deren Bilder sie sind. Mit diesem Verfahren sinkt der Aufwand der Auswertung der Minimum-image Konvention und ist nur noch proportional zur Anzahl der Zellen an den Aussenflächen der Simulationsbox.

## 7.5 Generalisierte Zellenlisten

Bei einer Aufteilung des Raumes in Würfel mit einer Kantenlänge, die dem Cutoff entspricht, liegen nur 15.5 % der berechneten Teilchenabstände innerhalb des Cutoffs. Dies ergibt sich aus dem Volumen einer Kugel deren Radius der Cutoff ist und dem Volumen von einem Würfel, dessen Kantenlänge das dreifache des Cutoffs beträgt:

$$\frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{(3r_c)^3} = \frac{4\pi}{3^4} \approx 0,155 \quad (7.3)$$

Die Idee, den Raum in kleinere Zellen zu unterteilen, um diesen Wert zu erhöhen liegt daher nahe, und es gab mehrere Veröffentlichungen, die sich mit dieser Methode auseinandergesetzt haben. Stellvertretend sei eine Arbeit von G. Sutmann und V. Stegailov erwähnt [79], die eine gute Übersicht über diesen Ansatz bietet. Um den Vorteil dieser Methode zu zeigen, wird das Verhältnis für eine Unterteilung des Raumes in Würfel der Kantenlänge Cutoff/3 gezeigt. Das Volumen der Cutoff-Kugel um ein Teilchen bleibt konstant, allerdings muss weniger Würfelvolumen durchsucht werden:

$$\frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{(2r_c + \frac{1}{3}r_c)^3} \approx 0,330. \quad (7.4)$$

Das bedeutet, dass durch eine Verdreifachung der Anzahl der Unterteilungen in alle Raumrichtungen die Effizienz in der Abstandsauswertung nur etwas mehr als verdoppelt wird. Der Raum kann auch so fein unterteilt werden, dass letztlich nur noch maximal ein Teilchen pro Würfel vorhanden ist, und somit fast nur noch Abstände berechnet werden müssen, die innerhalb des Cutoffs liegen. Der Nachteil dieser Methode ist, dass der Aufwand

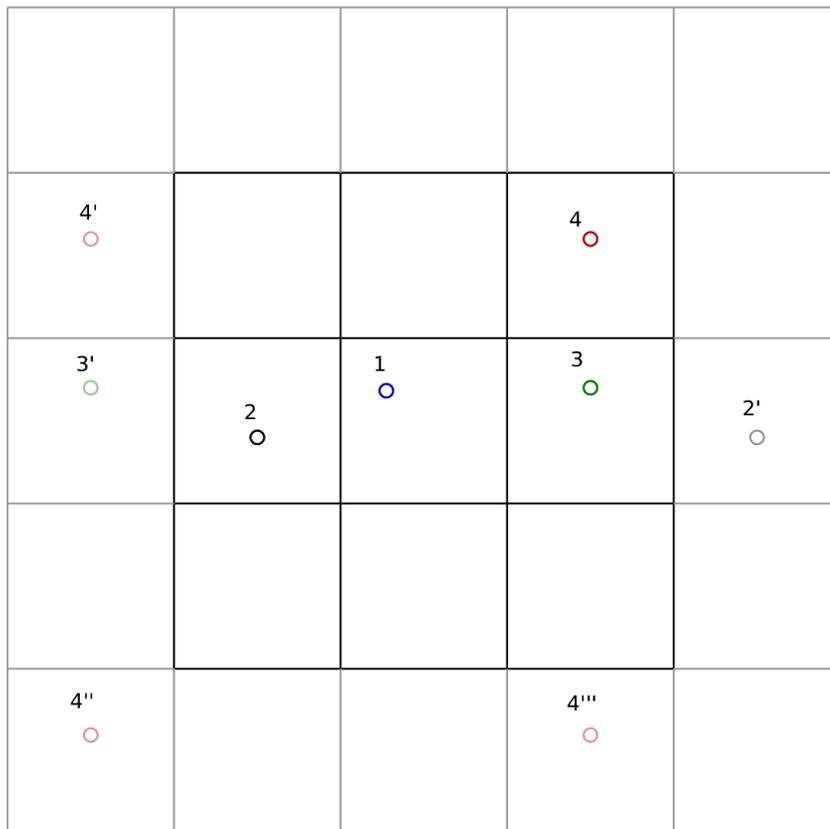


Abbildung 7.7: Schematische Darstellung der Ghost-Image-Methode. Die Teilchen im Randbereich sind räumlich translierte Kopien der Teilchen innerhalb der eigentlichen Simulationszelle.

für die Unterteilung, die Erstellung der Listen oder des Sortierens stark ansteigt. Wenn der Raum so fein unterteilt wird, dass nur noch maximal ein Teilchen pro Würfel zu finden ist, existieren mehr Würfel als Teilchen, es wird deswegen eine große Menge Speicher benötigt. Zusätzlich werden für die Berechnung der Wechselwirkungen pro Zelle nicht nur die 26 direkten Nachbarzellen, sondern so viele Nachbarzellen berücksichtigt, wie für die Erfassung aller Teilchen im Cutoff nötig sind. Für bestimmte Simulationsparameter, insbesondere bei Simulationen in denen viele Teilchen miteinander wechselwirken, sind diese generalisierten Methoden effizienter als die klassische LC-Methode.

## 7.6 Gonnets Methode

Gonnet [70] benutzt in seiner Publikation über die Beschleunigung von LC-Methoden eine andere Optimierung. Anstatt den Raum in immer kleinere Zellen zu unterteilen, wird durch einen weiteren Zwischenschritt ein Großteil der nicht benötigten Abstandsberechnungen ausgeschlossen. Dieser Schritt besteht darin, die Teilchen auf den Verbindungsvektor zwischen zwei Zellen zu projizieren, sie anschließend nach diesem Wert zu sortieren, und nur noch Abstände für Teilchen zu berechnen, deren projizierte Abstände kleiner als der Cutoff sind. Der für diese Methode verwendete Ausdruck ist Interaktionssortierung (interaction sorting). Auf den ersten Blick erscheint diese Methode aufwendig, allerdings ist die Projektion eine Operation, deren Aufwand nur linear von der Anzahl der Teilchen abhängt ( $O(N)$ ) und das anschließende Sortieren erfolgt mit  $O(\log_2 N!)$  im Gegensatz zu  $O(N^2)$  bei der Auswertung aller Paare zwischen den zwei Zellen, also ist für eine gewisse Anzahl  $N$  von Teilchen pro Zelle eine größere Geschwindigkeit mit Gonnets Ansatz zu erwarten. Eine schematische Darstellung der Methode findet sich in Abbildung 7.8. Der Sortierschritt in diesem Verfahren benötigt größere Aufmerksamkeit. Üblicherweise wird der Aufwand für das Sortieren mit Quicksort oder Mergesort mit  $O(N \log N)$  angegeben. Das gilt allerdings nur für große  $N$ , da für diese Angabe die Stirling-Näherung  $\log_2 N! \approx N \log N$  benutzt wird. Dieser Zahl liegt zugrunde, dass der theoretische Minimalaufwand für das Sortieren einer Menge von  $N$  Zahlen die Unterscheidung der möglichen Permutationen  $N!$  ist. Mit einem binären Unterteilen, also Aufteilen der Menge in zwei gleich große Untermengen durch ein Testkriterium, ergibt sich eine Tiefe dieses Unterteilungsbaumes von minimalerweise  $\log_2 N!$ . Das ideale Sortierverfahren würde also zuerst die Permutation identifizieren und anschließend exakt die benötigten Zahlen vertauschen. Es ist allerdings offensichtlich, dass ein Programm, das als Beispiel die für 20 Zahlen möglichen 20!

Permutationen unterscheidet, sehr groß wäre, und damit technisch kaum umsetzbar ist. Einen Kompromiss, dessen Aufwand nahezu optimal ist, stellen die Sortiernetzwerke dar. Sie bestehen aus einer Liste von paarweisen Vergleichen und Vertauschungen, nach deren Abarbeitung eine gegebene Zahlenmenge sortiert ist. Der Quicksort-Algorithmus ist für kleine Mengen nicht besonders effizient, und wird in diesem Fall durch ein Sortierverfahren ersetzt, das mit  $O(N^2)$  skaliert. Das bedeutet, dass eine große zu sortierende Zahlenmenge so lange anhand des Pivots in 2 Teilmengen aufgeteilt wird, bis die Anzahl in der verbleibenden Teilmenge kleiner als ein Grenzwert ist; in der Praxis hat sich dafür ein Wert zwischen 5 und 10 als hilfreich erwiesen. Diese Restmenge wird dann mittels eines anderen Sortierverfahrens, wie zum Beispiel dem Sortieren durch Einfügen sortiert. Diesen Ansatz nutzt auch Gonnet in seiner Publikation. Gerade bei der Sortierung der projizierten Abstände ist jedoch ein Sortierverfahren nötig, das auch für kleine Mengen effizient arbeitet. Die Lösung, die in dieser Arbeit verwendet wurde, ist eine Kombination aus dem Quicksort Algorithmus und ab einer zu sortierenden Restgröße von 16 Zahlen das jeweils für diese Anzahl bekannte optimale Sortiernetzwerk. Dem Autor ist keine Fachpublikation bekannt, in der diese Kombination der zwei Sortierverfahren erwähnt wurde, geht aber davon aus, dass dieser Schritt so naheliegend ist, dass er schon vorher durchgeführt wurde.

## 7.7 Bewertung der Effizienz

Um die verschiedenen LC-Algorithmen vergleichen zu können, wurde eine Methode benötigt, um ihre Leistung unabhängig von Simulationsparametern zu erfassen. Sutmann und Stegailov [79] testeten generalisierte LC-Algorithmen für Lennard-Jones Systeme mit unterschiedlichen Dichten und Cutoff-Radien. Eines der Ergebnisse ihrer Studie war, dass wenn das Verhältnis von Zellenlänge und Cutoff-Radius ganzzahligen Brüchen (1:1, 1:2, 2:3, ...) entspricht, die Simulation besonders effizient ist. Das lässt sich auch aus geometrischen Überlegungen ableiten, denn dann passen die Cutoff-Kugeln um alle Teilchen der inneren Zelle gut in einen ganzzahlig vielfachen Überwürfel. Sutmann und Stegailov führten diese Auswertung für unterschiedlich dichte Lennard-Jones-Systeme durch und berechneten für die jeweilige Dichte eine Effizienzkurve in Abhängigkeit des Verhältnisses von Cutoff zur Zellenlänge. Allerdings sind die Dichte der Simulation und der Cutoff auch über einen einzigen Parameter erfassbar: die mittlere Anzahl von Nachbarn, mit denen jedes Teilchen interagiert. Dies ist der Durchschnitt der Teilchen, die sich innerhalb der Cutoff-Kugel um ein Teilchen befinden. Die Geschwindigkeit

einer MD-Simulation für eine bestimmte durchschnittliche Zahl von Interaktionen ist das einzige Kriterium, mit dem die Leistung verschiedener LC-Verfahren verglichen werden muss. Alle LC-Algorithmen skalieren linear mit der Anzahl der Teilchen. Deswegen kann vorausgesetzt werden, dass der schnellste Algorithmus für eine bestimmte durchschnittliche Anzahl von Interaktionen unabhängig von der Größe der Simulation oder dem verwendeten Potential ist.

## 7.8 Varianten der Zellen-Algorithmen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene LC-Algorithmen implementiert. Als Basis dient das verallgemeinerte linked cell-reordering (LCR), das für beliebige Verhältnisse von Zellenlänge  $L$  und dem Cutoff-Radius implementiert wurde. Während der Initialisierung berechnet das Programm eine Interaktionsmatrix für die Zellen, wie sie von Mattson und Rice [80] vorgestellt wurde, in Form einer Liste von relativen Koordinaten. Das Umordnen (reordering) wird, wie von Kadau [76] und Meloni, Rosat und Colombo [77] beschrieben, durchgeführt. Eine tabellarische Aufstellung der Varianten findet sich in Tabelle 7.1.

LCL	linked-cell-Liste, Zellenlänge $L \geq$ Cutoff-Radius $r_c$
LCR	linked-cell mit Neuordnen, $L \geq r_c$
GLCR	generalisierte LCR, $L < r_c$
LCR-IS	LCR mit Gonnet's Interaktionsortierung, $L \geq r_c$
GLCR-IS	GLCR mit Gonnet's Interaktionsortierung, $L < r_c$

Tabelle 7.1: Liste der in dieser Arbeit genutzten Varianten der LC-Algorithmen.

## 7.9 Simulationsdetails

Um die Effizienz der verschiedenen Algorithmen zu berechnen, wurde ein Satz von Simulationen mit einer sich ändernden Zahl von durchschnittlichen Interaktionen pro Teilchen durchgeführt. Eine typische Simulation einer Lennard-Jones Flüssigkeit mit einer Dichte von  $\rho = 0.72$  und einem Cutoff-Radius von  $r_c = 2.5$  hat eine durchschnittliche Anzahl von Interaktionen von  $(4/3)\pi r_c^3 \rho = 47$ . Gonnet testete seinen Algorithmus bei der Auswertung des Realteils der Ewaldsumme für die Coulomb-Wechselwirkungen in flüssigem Wasser

mit einem Cutoff-Radius von  $r_c = 10$  nm. Die durchschnittliche Zahl von Interaktionen, die sich daraus ergibt ist 150. Für einige Simulationen, wie zum Beispiel die Berechnung der Oberflächenspannung einer Lennard-Jones-Flüssigkeit, werden noch höhere Interaktionszahlen erreicht [81].

Das für diese Untersuchung geschriebene MD-Programm für Lennard-Jones-Flüssigkeiten benutzt den velocity-Verlet-Integrator [82, 83]. Die periodischen Randbedingungen werden wie im Absatz über die Minimum-image Konvention beschrieben berechnet. Die Startkonfiguration jeder Simulation wurde erstellt, indem die nötige Anzahl von Teilchen auf einem einfachen kubischen Gitter angeordnet wurde. Die Dichte wurde aus der jeweils benötigten Anzahl von Interaktionen berechnet. Als Simulationsbox wurde aus Gründen der Einfachheit ein Würfel mit gleichen Kantenlängen in allen drei Raumrichtungen gewählt. Die Startgeschwindigkeiten wurden mittels eines Zufalls-generators festgelegt. Zu Beginn jeder Simulation wurden 20 000 Schritte mit einem Zeitschritt von  $\Delta t = 0.001$  bei einer Temperatur von  $T = 5$  zur Equilibrierung durchgeführt. Zur Temperaturregelung wurde einfaches Skalieren der Geschwindigkeiten benutzt. Anschließend wurden 4000 Schritte im mikrokanonischen Ensemble durchgeführt, um die CPU-Zeit zu messen. Die Testsysteme waren 1. ein 2.2 GHz Intel Core2 Quad, der mit einer Taktfrequenz von 1.6 GHz betrieben wurde. Als Compiler wurde der GNU C++ Compiler in der Version 4.3.2 genutzt; 2. ein 2.0 GHz AMD Athlon 64 X2 mit dem GNU C++ Compiler Version 4.3.3; 3. a 1.3 GHz Intel Celeron 743 mit dem GNU C++ Compiler Version 4.4.3. Alle Tests wurden auf 64-Bit Betriebssystemen als x86-64 Kompilat und 64 Bit Fließkommagenauigkeit (double precision) unter Verwendung der Compileroption `-O3` und den architekturenspezifischen Compilerflags `-march=core2` für die Intelprozessoren und `-march=k8` für den AMD-Prozessor durchgeführt. Der Vorteil der Kompilation als x86-64 Binärdatei ist, dass alle Prozessorregister 64 Bit groß sind, und damit Fließkommazahlen mit 64 Bit Länge mit einer Prozessoroperation verarbeitet werden können.

## 7.10 Ergebnisse

Als erstes wurden die Unterschiede der Zellenliste (LCL) und der Zellenneuordnung (LCR) mit jeweils einem Minimum-image Test für jeden berechneten Abstand und der Zellenneuordnung (LCR), bei der die Minimum-image Tests durch Ghost-Particles umgangen werden bestimmt; die Darstellung dazu befindet sich in Abbildung 7.9. Der Unterschied in der Geschwindigkeit für die effizientere Methode, die Minimum-image Konvention zu berechnen, ist in etwa so groß wie beim Wechsel von der Zellenliste zur Zellenneuordnung.

Das Neuordnen der Teilchen in Verbindung mit der Lösung der Minimum-image Konvention durch Ghost Particles ist immer die beste Lösung. Ausgehend von diesem Ergebnis wurden die Neuordnungsverfahren in den verschiedenen Varianten LCR, LCR-IS, GLCR und GLCR-IS miteinander verglichen, siehe Abbildung 7.10. LCR-IS ist schneller als alle GLCR-Varianten. Der Punkt, an dem LCR und LCR-IS gleich schnell werden, erscheint beim Intel Core2 ungefähr bei einer durchschnittlichen Interaktionsanzahl von 82; dies entspricht einer durchschnittlichen Anzahl von 19 Teilchen pro Unterecke. Dieses Ergebnis ist interessant, weil es zeigt, dass ein feineres Unterteilen des Simulationswürfels sich gegenüber der Interaktionssortierungsmethode allgemein nicht lohnt. Für Simulationen mit sehr wenig Wechselwirkungen zwischen den Teilchen ist weiterhin die unmodifizierte Linked-Cell-Methode überlegen. In Molekulardynamiksimulationen kann, wie bereits beschrieben, die Größe des Simulationswürfels nicht immer so gewählt werden, dass sie ein ganzzahliges Vielfaches des Cutoff-Radius ist, so dass die Zellenlänge üblicherweise etwas größer als der Cutoff-Radius ist. In Abbildung 7.11 wird die Position des Übergangs, an dem LCR und LCR-IS gleich schnell sind, als Funktion des Verhältnisses von tatsächlicher Zellenlänge und Cutoff-Radius dargestellt. Dazu wurde eine Serie von Simulationen durchgeführt, deren Geschwindigkeitsfunktionen im Bereich des Schnittpunkts über ein Python-Skript durch lineare Regression als lineare Funktion bestimmt wurden, und die Schnittpunkte der 2 Geraden berechnet wurden. Es ist ersichtlich, dass LCR-IS auch für Zellen, die größer sind als der Cutoff-Radius, gute Ergebnisse erzielt. Wenn anstelle der durchschnittlichen Anzahl von Interaktionen die gleiche Aufstellung für die Anzahl der Teilchen pro Zelle durchgeführt wird, ergibt sich, dass der Äquivalenzpunkt bei den Intel CPU Systemen ungefähr bei 20 Teilchen pro Zelle bleibt, während er für den AMD-Prozessor leicht sinkt; siehe Abbildung 7.12. Diese Äquivalenzlinie ist relativ unabhängig von allen Simulationsparametern.

## 7.11 Diskussion

Es ist möglich, dass ein Molekulardynamikprogramm automatisch, nach einer Eichung für die jeweilige Compiler/CPU Kombination, aufgrund der Anzahl der Teilchen pro Zelle den Algorithmus wählt, der für die Simulationsbedingungen am geeignetsten ist. Da diese Anzahl für das Neuordnen der Teilchen schon berechnet werden muss, stellt dies keinen zusätzlichen Aufwand dar. Da LCR-IS lediglich eine Ergänzung zu LCR ist, also auf LCR aufbaut, ist sogar eine Zuschaltung der Interaktionssortierung aufgrund des Produktes der Anzahl der Teilchen zweier Zellen denkbar. Damit wäre auch für

unterschiedliche Dichten in einer Simulationen, wie zum Beispiel der Simulation von koexistierender flüssiger und gasförmiger Phase, wie sie zum Beispiel für die Bestimmung des Dampfdrucks durchgeführt wird, eine optimale Wahl möglich.

Die Linked-Zell Methode wird auch benutzt, um eine Verlet Liste aufzubauen. Diese bringt Geschwindigkeitsvorteile, allerdings kostet sie auch mehr Speicher. Generell hätte es auch Vorteile LCR-Is zu nutzen, um eine Verlet Liste zu generieren. Dass Neuordnen in Verbindung mit der Benutzung von Verlet Listen sinnvoll ist, wurde bereits gezeigt [84]. Jede Verlet Liste hat abhängig von der Temperatur der Simulation, also der Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchen, einen optimalen Verlet-Radius. Bei größerem Radius muss die Liste weniger häufig neu erzeugt werden, allerdings steigt damit der Aufwand der Auswertung der Wechselwirkungen, weil sich mehr Teilchen in der Liste befinden, die ausserhalb des Cutoff-Radius sind. In der Publikation des Authors dieser Dissertation zu diesem Thema [85] wurde die These aufgestellt, dass insbesondere im Falle von hoher Teilchenmobilität und der Tatsache, dass die Zellenmethode davon kaum beeinflusst wird, zumindest für bestimmte Simulationen die Benutzung einer Verlet-Liste keinen Geschwindkeitsvorteil hat. Dieser Aspekt wurde inzwischen mit dem Resultat [86] untersucht, dass für die Simulation von Wasser mit dazu üblichen Bedingungen (SPC, Cutoff = 8 Å) die Erstellung einer Verlet-Liste nicht schneller ist, als ein linked Cell Ansatz. Eine Publikation von P. Gonnet ist in Vorbereitung, in dem eine Modifikation der Verlet-Liste vorgeschlagen wird. So wird die Liste nicht wie üblich pro Teilchen aufgestellt, sondern blockweise nach Wechselwirkungen der Teilchen in den Zellen. Dadurch wird eine bessere Ausnutzung des Caches erreicht. Die Schwierigkeit der Forschung in diesem Gebiet besteht darin, dass im Moment viele Entwicklungen auf der Seite der Computerhardware stattfinden. Zusätzlich zur Parallelisierung durch vernetzte Einzelrechner mittels MPI gewinnt in letzter Zeit die shared memory Parallelisierung durch die günstige Verfügbarkeit von Multiprozessorsystemen immer mehr an Bedeutung. Als Beispiel dafür sei das Forschungsprojekt von Intel am Single-Chip-Cloud-Computer genannt, bei dem auf einem einzelnen Chip 48 Prozessorkerne untergebracht werden. Auch die Verwendung von Grafikkartenprozessoren (GPU) zur Simulation ist ein Forschungsfeld in dem viele aktuelle Publikationen erscheinen. Die Verwendung dieser Systeme verlangt Programmierparadigmen, für die die üblichen Programmiersprachen C/C++/Fortran nur bedingt geeignet sind. Es gibt bisher keine etablierte Programmierplattform für diese Systeme, die mit der MPI Bibliothek für vernetzte Rechner vergleichbar wäre. Es ist zu erwarten, dass in diesem Sektor in den nächsten Jahren wesentliche und tiefgreifende Entwicklungen stattfinden. Letztlich können die in diesem Kapitel aufgeführten Überlegungen durch

diese Entwicklungen überholt werden, weil das Problem der Minimierung der Berechnungen von nicht benötigten Abständen keinen so hohen Stellenwert haben wird, wie das im Falle eines Einprozessorsystems ist.

Eine zusätzliche Verbesserung des Zellenalgorithmus wäre die Nutzung von raumfüllenden Kurven, mit dem Effekt, dass im Durchschnitt Zellen, deren Teilchen näher im Raum zueinander angeordnet sind, auch in der eindimensionalen Repräsentation im Speicher näher aneinander liegen. Die Verwendung von raumfüllenden Kurven zur Projektion auf eine Dimension hat sich zum Beispiel bei der Berechnung des Produktes von großen Vektoren und Matrizen als sinnvoll erwiesen [87]. Für die Anwendung innerhalb eines MD-Programmes müssen jedoch zuvor ein paar grundsätzliche Probleme gelöst werden. Die Hilbert-Kurve stellt das optimale Durchlaufen eines Würfels dar, der in allen Raumrichtungen in  $2^n$  Unterwürfel unterteilt ist. Die schon früher gefundene Peano-Kurve stellt das Gleiche zur Basis 3 dar. Prinzipiell ist auch eine Kombination von Peano- und Hilbertkurve möglich, mit der alle Zahlen von Unterwürfeln  $2^n \cdot 3^p$  pro Richtung mit effizienten raumfüllenden Kurven durchlaufen werden können. Die typische Anzahl von Unterteilungen entlang einer Achse in MD-Simulationen liegt jedoch im Bereich von 1-10, so dass auch eine Unterteilung in 5 oder 7 Unterwürfel vorkommen kann. Zur Basis 5 und 7 sind keine optimalen raumfüllenden Kurven bekannt, obwohl sie prinzipiell existieren müssen. Eine Identifizierung dieser optimalen Kurven in Form einer brute-force Suche, bei der alle Möglichkeiten getestet werden ist aufwendig, da im Fall einer Unterteilung in 5 Unterwürfel in alle 3 Raumrichtungen schon  $5^3 = 125$  Würfel in allen  $125!$  möglichen Anordnungen untersucht werden müssten. Auch eine Lösung in zwei Dimensionen ist mit  $5^2!$  schon sehr komplex. In den Verfahren, die auf diese Weise eine Raumtraversion durchführen, wird deswegen in der Regel die Hilbert-Kurve für einen Würfel mit einer Kantenlänge generiert, die die nächsthöhere Potenz von zwei zum gewünschten Wert ist, und anschließend die Elemente ausserhalb des gewünschten Bereichs entfernt. Dies erzeugt jedoch nicht die optimale raumfüllende Kurve. Die Generierung der Indizes aus den kartesischen Zellenkoordinaten ist ein weiteres Problem, die traditionelle Erzeugung der raumfüllenden Kurven ist ein iterativer Prozess, bei dem ausgehend von der raumfüllenden Kurve von  $j^n$  die Kurve für  $j^{n+1}$  erzeugt wird. Für die Hilbert-Kurve existieren direkte Methoden [88, 89], die über Bit-Manipulationen aus dem Gray-Code [90] einer Zahl der Hilbertkurvenindex erzeugt wird, für die Peano-Kurve ist ein äquivalenter Algorithmus nicht bekannt. Vom Konzept her erinnert das Problem der raumfüllenden Kurven an die schnelle Fouriertransformation. In der Publikation von Hoare [72] zur schnellen Fouriertransformation wurde zunächst nur der Butterfly-Algorithmus zur Basis zwei eingeführt. Es dauerte Jahrzehnte bis schnelle

Transformationsalgorithmen für die höhere Primzahlen gefunden wurden. Moderne FFT-Bibliotheken nutzen diese nun aus, so dass ein Auffüllen der Arrays für eine Fouriertransformation auf die nächste Potenz von 2 nicht mehr nötig ist. Trotzdem hält sich dieses Vorgehen immer noch hartnäckig. Es gibt bisher keine Entwicklungsbestrebungen Computerspeicher in höheren Dimensionen zu entwickeln, deswegen ist davon auszugehen, dass auch das Problem der raumfüllenden Kurven bearbeitet werden wird.

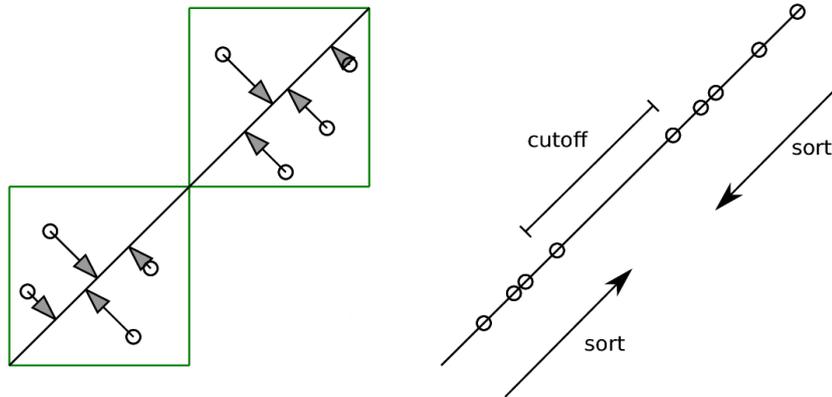


Abbildung 7.8: Schematische Darstellung der Auswertung der Teilchenpaarungen zweier Zellen nach der Methode von Gonnet [70].

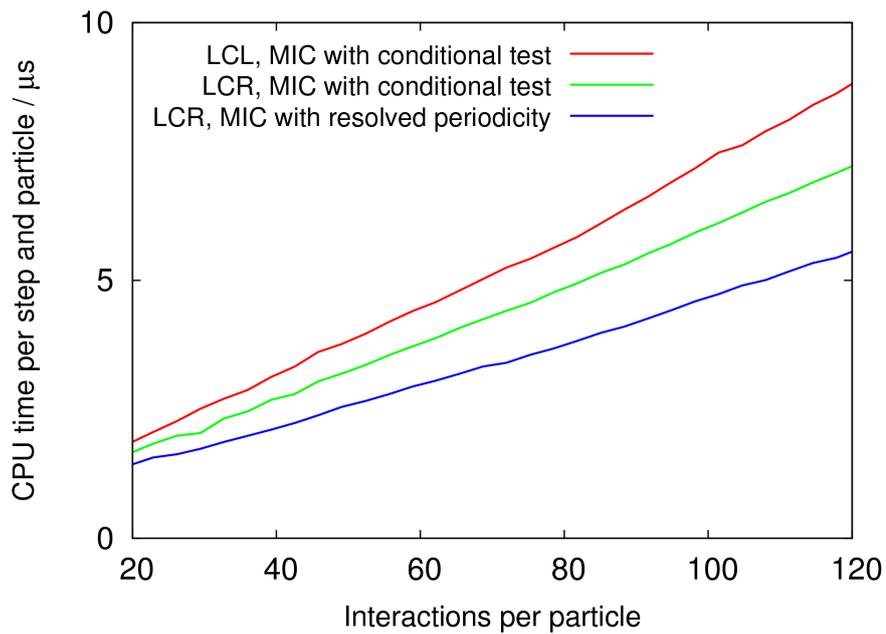


Abbildung 7.9: Geschwindigkeit der Linked-Zell-Varianten auf einem Intel Core2. In den ersten beiden Fällen wird die Minimum-image Konvention (MIC) mit einem Test für jeden berechneten Abstand berechnet; im dritten Fall wird die Ghost-Particle-Methode verwendet, bei der Kopien der Teilchen um den Simulationswürfel verwendet werden.

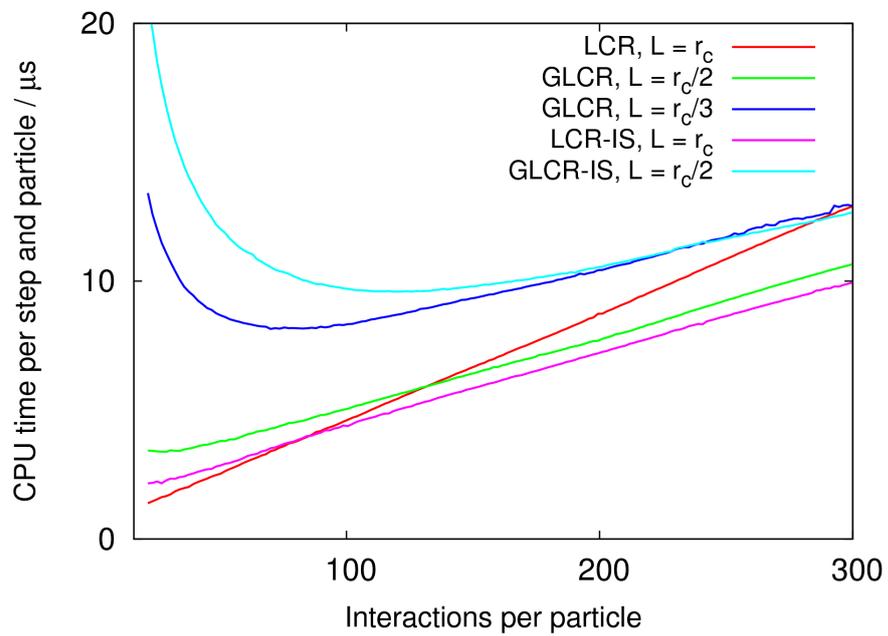


Abbildung 7.10: Geschwindigkeit der GLCR Algorithmen mit und ohne IS, unter Verwendung von Ghost-Particles und für verschiedene Verhältnisse von Zellenlänge und Cutoff, berechnet auf einem Intel Core2.

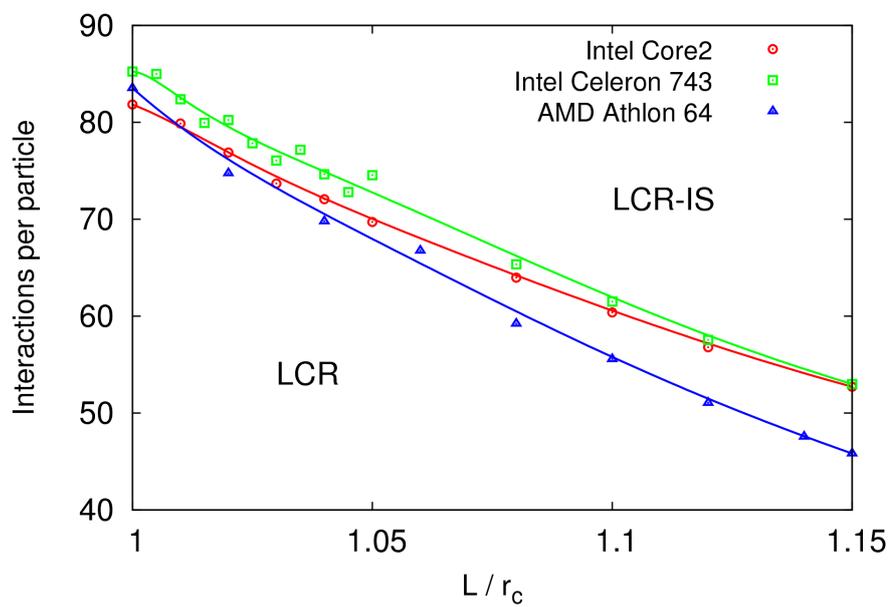


Abbildung 7.11: Äquivalenzpunkt der Geschwindigkeit von LCR und LCR-IS für Zellenlängen  $L$ , die größer sind als der Cutoff-Radius  $r_c$ . Die durchgezogenen Linien sind Bezier-Fits zu den Datenpunkten. Unten-Links ist LCR schneller, Oben-Rechts LCR-IS.

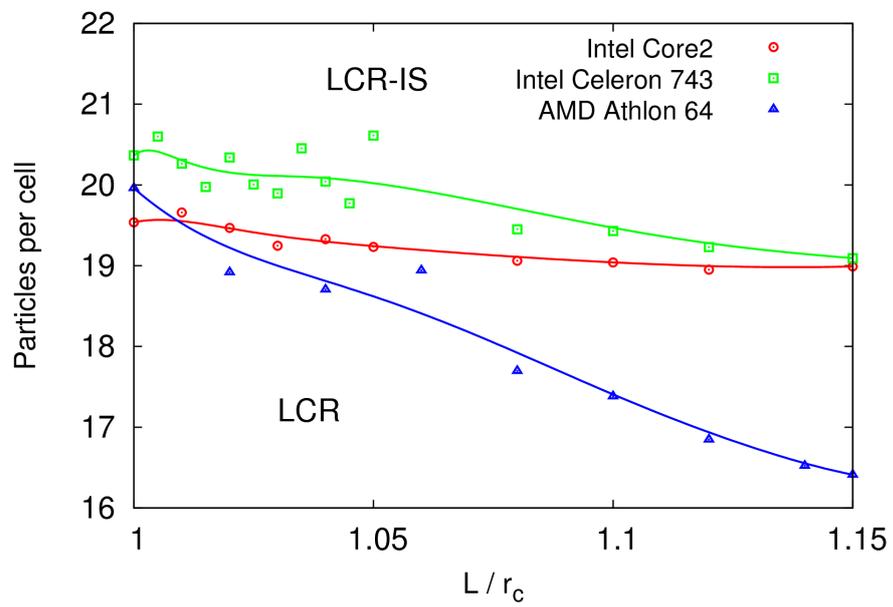


Abbildung 7.12: Äquivalenzpunkt der Geschwindigkeit von LCR und LCR-IS für Zelllängen  $L$ , die größer sind als der Cutoff-Radius  $r_c$ . Die durchgezogenen Linien sind Bezier-Fits zu den Datenpunkten. Unten-Links ist LCR schneller, Oben-Rechts LCR-IS.

# Literaturverzeichnis

- [1] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
- [2] E. Schrödinger, *Phys. Rev.* **28**, 1049 (1926).
- [3] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [4] M. Wilson, P. Madden, and B. J. Costa-Cabral, *J. Phys. Chem.* **100**, 1227 (1996).
- [5] S. Jahn and P. A. Madden, *J. Non. Crys. Sol.* **353**, 3500 (2007).
- [6] J. E. Jones, *Proc. R. Soc. Lond.* **106**, 463 (1924).
- [7] T. Reiter, *Computer Physics Communications* **181**, 1301 (2010).
- [8] J. Weeks, D. Chandler, and H. Andersen, *Science* **220**, 787 (1983).
- [9] G. Gay and B. Berne, *J. Chem. Phys.* **74**, 3316 (1981).
- [10] M. Allen and G. Germano, *Mol. Phys.* **104**, 3225 (2006).
- [11] W. D. Cornell et al., *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5179 (1995).
- [12] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Academic Press, London, 2nd edition, 1986.
- [13] D. Reith, M. Pütz, and F. Müller-Plathe, *J. Chem. Phys.* **24**, 1624 (2003).
- [14] R. van Zon and J. Schofield, *Phys. Rev. E* **75**, 056701 (2007).
- [15] T. Fukushima, *Astron. J.* **138**, 210 (2009).
- [16] H. Goldstein, *Classical mechanics*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1980.
- [17] V. A. V. nad Gregory R. Bowman, K. Beauchamp, and V. S. Pande, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1526 (2010).

- [18] W. M. Brown, P. Wang, S. J. Plimpton, and A. N. Tharrington, *Comp. Phys. Comm.* **182**, 898 (2011).
- [19] J. Stenhammar, M. Trulsson, and P. Linse, *J. Chem. Phys.* **134**, 224104 (2011).
- [20] U. Welling, *Berechnung des dynamischen Strukturfaktors von flüssigen Alkalihalogeniden (NaCl, NaBr, NaI und KCl) mittels Molekulardynamiksimulation und Vergleich mit Messungen aus inelastischen Röntgenbeugungsexperimenten*, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2007.
- [21] J. A. C. Veerman and D. Frenkel, *Phys. Rev. A* **45**, 5632 (1992).
- [22] J. R. Selman, *J. Power Sources* **160**, 852 (2006).
- [23] G. Tabacchi, C. J. Mundy, J. Hutter, and M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **117**, 1433 (2002).
- [24] S. Hazebroucq, G. S. Picard, and C. Adamo, *J. Chem. Phys.* **123**, 134510 (2005).
- [25] N. Galamba and C. Cabral, *J. Chem. Phys.* **126**, 24502 (2007).
- [26] N. Galamba and C. Cabral, *J. Chem. Phys.* **127**, 94506 (2007).
- [27] J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.* **1**, 270 (1933).
- [28] M. P. Tosi and F. G. Fumi, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 45 (1964).
- [29] N. Galamba, C. A. N. de Castro, and J. F. Ely, *J. Phys. Chem. B* **108**, 3658 (2004).
- [30] T. Zykova-Timann, D. Ceresoli, U. Tartaglino, and E. Tosatti, *J. Chem. Phys.* **123**, 164701 (2005).
- [31] G. J. Janz, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, Suppl. 2 (1988).
- [32] S. Nosé and M. L. Klein, *Mol. Phys.* **50**, 1055 (1983).
- [33] U. Essman et al., *J. Chem. Phys.* **103**, 8577 (1995).
- [34] D. C. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulation*, Cambridge University Press, Cambridge, 2 edition, 2004.
- [35] P. A. Egelstaff, *An introduction to the liquid state*, Oxford University Press, Oxford, 2nd edition, 1994.

- [36] F. Demmel, S. Hosokawa, M. Lorenzen, and W.-C. Pilgrim, *Phys. Rev. B* **69**, 012203 (2004).
- [37] U. Welling, F. Demmel, W.-C. Pilgrim, and G. Germano, *J. Chem. Phys.*, submitted (2011).
- [38] K. Levenberg, *Quart. Appl. Math.* **2**, 164 (1944).
- [39] D. Marquardt, *J. Appl. Math.* **11**, 431 (1963).
- [40] U. Bafle, E. Guarini, and F. Barocchi, *Phys. Rev. E* **73**, 061203 (2006).
- [41] M. Sampoli, U. Bafle, F. Barocchi, E. Guarini, and G. Venturi, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 104206 (2008).
- [42] M. R. Wall and D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* **102**, 8011 (1995).
- [43] V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* **107**, 6756 (1997).
- [44] V. A. Mandelshtam and H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* **109**, 4128 (1998).
- [45] Harminv home page, <http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/Harminv>.
- [46] T. Bryk and I. Mryglod, *Phys. Rev. B* **7**, 132202 (2005).
- [47] T. Bryk and I. Mryglod, *Phys. Rev. B* **79**, 184206 (2009).
- [48] A. Mandelshtam, *J. Theo. Comp. Chem.* **2**, 497 (2003).
- [49] B. Dorner and H. Peisl, *Nucl. Instr. Methods* **208**, 587 (1983).
- [50] G. Cinacchi, R. Colle, and A. Tani, *J. Phys. Chem. B* **108**, 7969 (2004).
- [51] D. Andrienko, V. Marcon, and K. Kremer, *J. Chem. Phys.* **125** (2006).
- [52] A. E. Fick, *Poggendorffs Ann. Phys.* **94**, 59 (1855).
- [53] A. Einstein, *Ann. Phys.-Leipzig* **322**, 549 (1905).
- [54] R. Kubo, *Rep. Prog. Phys* **29**, 255 (1966).
- [55] P. M. Richards, *Phys. Rev. B* **16**, 1393 (1977).
- [56] A. T. Gabriel, T. Meyer, and G. Germano, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 468 (2008).
- [57] P. Ramachandran and G. Varoquaux, *Comput. Sci. Eng.* **13**, 40 (2011).

- [58] A. Saupe, *Angew. Chem. Int. Edit.* **7**, 97 (1968).
- [59] M. P. Allen, *Liq. Cryst.* **8**, 499 (1990).
- [60] W. E. Lorensen and H. E. Cline, *Comp. Graph.* **21**, 163 (1987).
- [61] R. L. C. Vink and T. Schilling, *Phys. Rev. E* **71**, 051716 (2005).
- [62] S. Wolfsheimer, C. Tanase, K. Shundyak, R. van Roij, and T. Schilling, *Phys. Rev. E* **73**, 061703 (2006).
- [63] F. Schmid, G. Germano, S. Wolfsheimer, and T. Schilling, *Macromol. Symp.* **252**, 110 (2007).
- [64] R. van Zon and J. Schofield, *J. Chem. Phys.* **132**, 154110 (2010).
- [65] J. S. Rowlinson and B. Widom, *Molecular theory of capillarity*, Dover, Mineola, NY, 2002.
- [66] A. W. Lees and S. F. Edwards, *J. Phys. C* **5**, 1921 (1972).
- [67] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*, Oxford University Press, Oxford, paperback edition, 1989.
- [68] B. Quentrec and C. Brot, *J. Comput. Phys.* **13**, 430 (1973).
- [69] R. W. Hockney and J. W. Eastwood, *Computer simulations using particles*, McGraw-Hill, New York, 1981.
- [70] P. Gonnet, *J. Comput. Chem.* **28**, 570 (2007).
- [71] J. W. Cooley and J. W. Tukey, *Math. Comp.* **19**, 297 (1965).
- [72] C. A. R. Hoare, *Comp. J.* **5**, 10 (1962).
- [73] D. E. Knuth, *The art of computer programming*, volume 3, Addison-Wesley, Reading, MA, 1973.
- [74] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [75] K. C. Maximova T, *J. Comput. Bio.* **13**, 1041 (2006).
- [76] K. Kadau, T. C. Germann, and P. S. Lomdahl, *Int. J. Mod. Phys. C* **17**, 1755 (2006).
- [77] S. Meloni, M. Rosati, and L. Colombo, *J. Chem. Phys.* **126**, 121102 (2007).

- [78] D. C. Rapaport, *Comput. Phys. Rep.* **9**, 1 (1988).
- [79] G. Sutmann and V. Stegailov, *J. Mol. Liq.* **125**, 197 (2006).
- [80] W. Mattson and B. M. Rice, *Comput. Phys. Commun.* **119**, 135 (1999).
- [81] M. Mecke, J. Winkelmann, and J. Fischer, *J. Chem. Phys.* **107**, 9264 (1997).
- [82] W. C. Swope, H. C. Andersen, and P. H. Berens, *J. Chem. Phys.* **76**, 637 (1982).
- [83] M. E. Tuckerman, B. J. Berne, and G. J. Martyna, *J. Chem. Phys.* **97**, 1990 (1992).
- [84] Z. Yao, J.-S. Wang, G.-R. Liu, and M. Cheng, *Comput. Phys. Commun.* **161**, 27 (2004).
- [85] U. Welling and G. Germano, *Comput. Phys. Commun.* **182**, 611 (2011).
- [86] E. S. Fomin, *J. Comput. Chem.* **32**, 1386 (2011).
- [87] G. Haase, M. Liebmann, and G. Plank, *Int. J. Parallel Emerg. Distrib. Syst.* **22**, 213 (2007).
- [88] A. R. Butz, *IEEE Trans. Comp.*, 424 (1971).
- [89] C. H. Hamilton and A. Rau-Chaplin, *Inf. Process. Lett.* **105**, 155 (2008).
- [90] F. Gray, *Pulse code communication*, US patent 2632058, 1953.



# Danksagung

Bedanken möchte ich mich in erster Linie bei meinem Doktorvater Guido Germano, der mir trotz der nicht immer einfachen Stellensituation ermöglicht hat, diese Arbeit anzufertigen. Er stand mir in allen Fragen zur Seite und unterstützte mich auch beim Verfolgen von Forschungsthemen, die nicht zur ursprünglichen Aufgabestellung meiner Doktorarbeit gehörten.

Großer Dank gebührt auch Mike Allen, der mich durch die Besuche in Warwick, deren Kosten er teilweise getragen hat, unterstützt hat und mir so ermöglichte, den Forschungsalltag eines auf interdisziplinäres wissenschaftliches Rechnen ausgerichteten Instituts zu erfahren.

Ich danke Wolf-Christian Pilgrim und Hans Demmel für die fachlichen Diskussionen und der Philipps-Universität Marburg für die Unterstützung durch ein MARA-Reisemittelstipendium.