

**Zur Potentialsensitivität
von Struktur und Dynamik
zweiatomiger Moleküle
im flüssigen Zustand**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der
Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von: Diplom-Physiker Dirk Bender

geboren am: 18. Juni 1971

in: Sömmerda

Jena, den 8. Oktober 2001

1. Gutachter:

2. Gutachter:

Tag der öffentlichen Verteidigung:

Inhaltsverzeichnis

0	Einleitung	1
1	Theoretische Grundlagen	4
1.1	Zur statistischen Beschreibung des flüssigen Zustandes	4
1.1.1	Die statischen Struktureigenschaften	4
1.1.2	Die molekulare Dynamik	7
1.1.3	Phasenverlustprozesse in der Schwingungsrelaxation	14
1.2	Potentiale	18
1.2.1	Allgemeines	18
1.2.2	Atomare Systeme	19
1.2.3	Molekulare Systeme	21
1.3	Molekulardynamische Simulation	23
1.3.1	Grundgedanken	23
1.3.2	Algorithmen zur Berechnung der Trajektorien	24
1.3.3	Periodische Randbedingungen	27
1.3.4	langreichweitige Wechselwirkungen	29
1.3.5	MD-Simulation für das kanonische Ensemble	31
1.3.6	Schwingungsrelaxation	31
1.4	Auswertung der MD-Läufe	37
1.4.1	Grundlegende Eigenschaften	38
1.4.2	Statische Größen, Strukturinformationen	39
1.4.3	Dynamische Größen, Korrelationsfunktionen	39
1.4.4	Spektraldichten	40
1.4.5	Fehlerbetrachtung und mögliche Korrekturen	41
2	Die verwendeten Potentiale	42
2.1	Modelle	42
2.2	Parameter	43
2.2.1	Potentialparameter für Stickstoff „N ₂ “	43
2.2.2	Potentialparameter für Kohlenmonoxid „CO“	45
2.2.3	Fiktive Modelle	46
2.3	Eigenschaften	47

3 Simulationen	52
3.1 Zum verwendeten Programm	52
3.2 Durchgeführte Simulationen	53
4 Ergebnisse	54
4.1 Statische Eigenschaften der untersuchten Flüssigkeiten	54
4.1.1 Thermodynamische Eigenschaften	54
4.1.2 Atom-Atom-Paarverteilungsfunktionen	56
4.1.3 Irreduzible Darstellungen, g-Koeffizienten	57
4.2 Die „langsame“ Dynamik	62
4.2.1 Translation	62
4.2.2 Rotation	70
4.3 Die „schnelle“ Dynamik — Phasenverlust	77
4.3.1 Histogramme der instantanen Frequenzfluktuationen	78
4.3.2 Die Korrelationsfunktionen der Frequenzfluktuationen	85
4.3.3 Die nichtrotatorischen Halbwertsbreiten	88
5 Zusammenfassung und Ausblick	93
A Maßeinheiten	A 1
B Zustandsdaten	A 1

Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen

$A(t), B(t)$	allgemeine dynamische Variable als Funktion der Zeit t
A, B	Parameter im <i>ab initio</i> Potential vom $\exp -6$ -Typ
c	Lichtgeschwindigkeit
D_S	translatorischer (Selbst-)Diffusionskoeffizient
$\mathcal{D}_{q,m}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma)$	verallgemeinerte Kugelfunktion bzw. Wignermatrix
$d_{q,m}^{(l)}(\beta)$	Spezialfall von $\mathcal{D}^{(l)}$
e_{ijk}	Levi-Civita-Symbol (auch ε_{ijk})
$F(\mathbf{r}_{ij})$	Dämpfungsfunktion (in Potentialausdrücken o. ä.)
$F(t)$	verallgemeinerte Kraft
\mathcal{F}	thermodynamisches Potential der freien Energie
$\tilde{Y} = \mathcal{FT}(Y)$	Fouriertransformierte der Funktion Y

$G(t)$	allgemeine Korrelationsfunktion
$G_{\vec{Q}}(t)$	allgemeine Orientierungskorrelationsfunktion
$G_{\vec{\omega}}(t)$	Drehgeschwindigkeitskorrelationsfunktion
$G_{\Delta\omega}(t)$	CF der Frequenzfluktuationen
\mathcal{G}	thermodynamisches Potential der freien Enthalpie
$g^{(1)}, g^{(l)}$	Kirkwoodkoeffizient, verallgemeinerter Kirkwoodkoeffizient
$g(r)$	radiale Verteilungsfunktion
\hat{H}	Hamiltonoperator (allgemein)
\mathcal{H}	thermodynamisches Potential der Enthalpie
$J(\omega)$	Spektraldichte
I	Trägheitsmoment
$\mathcal{L}, \hat{\mathcal{L}}$	Drehimpuls(operator)
k_B	Boltzmannkonstante
$K(t), K(\tau)$	Memory-Funktion
\mathbf{k}	Wellenvektor
(l)	Ordnung der irreduziblen Darstellung (als oberer Index)
m, m^*	Masse, reduzierte Masse
M_n	n-tes (Spektral)moment
N, \mathcal{N}	Teilchenzahl
\hat{P}, \hat{Q}	Projektionsoperatoren
p	hydrostatischer Druck
$p(\dots), P(\dots)$	Wahrscheinlichkeitsdichte
$P^{(l)}$	Legendresches Polynom
p, q	kanonische Variablen, p =Impuls, q =Ortsvariable
Q	(Partial)Ladung
Q	masseähnlicher Parameter im Nosé-Hoover-Thermostaten
$q, (q^\nu)$	Schwingungskordinate (der ν -ten Normalschwingung)
R_∞	Rydbergkonstante
S	thermodynamisches Potential der Entropie
Sp	Spur eines Tensors, auch quantenmechanische Spuroperation
$\mathcal{T}, \mathcal{T}^* = \frac{\mathcal{T} - \mathcal{T}_{\text{triple}}}{\mathcal{T}_{\text{crit}} - \mathcal{T}_{\text{triple}}}$	Temperatur, reduzierte Temperatur (mit experimentellen Werten)
T	(allgemeine) Relaxationszeit
$\mathbf{T}_m^{(l)}$	irreduzibler Tensor der Ordnung „ (l) “
T_1	Energierelaxationszeit
T_2	Phasenrelaxationszeit
t, τ	Zeit
\mathcal{U}	thermodynamisches Potential der inneren Energie
$\mathbf{v}(t)$	translatorische Geschwindigkeit
v_s	Schallgeschwindigkeit
$Y_m^{(l)}$	Kugelfunktion der Ordnung „ (l) “
\mathfrak{Z}	Zwangskraft zur Sicherung von Nebenbedingungen
α	Polarisierbarkeitstensor
α, β, γ	Eulerwinkel

β	slip-stick-Parameter (Hydrodynamik)
$\Gamma(p, q)$	Phasenraum
$\Gamma = \Gamma_+ + \Gamma_-$	volle Breite einer spektralen Verteilung als Summe von hoch- (+) und niederfrequenter (-) Halbwertsbreite
$\delta(t - \tau)$	Diracsche Deltadistribution
ϵ	Parameter im Potential vom Lennard-Jones-Typ
η	dynamische Viskosität
$\vec{\mu}$	Dipolmoment
$\nu, \tilde{\nu}$	Frequenz, Wellenzahl)
ξ	(allgemeiner) Reibungskoeffizient
$\xi = 2 \frac{\Gamma_+ - \Gamma_-}{\Gamma_+ + \Gamma_-}$	Asymmetrieparameter von Frequenzverteilungen
$\rho, \rho_T, \tilde{\rho}$	Dichte, Teilchendichte, Phasenraumverteilungsdichte
σ	Parameter im Potential vom Lennard-Jones-Typ
τ_c	allgemeine Korrelationszeit (0. Moment der CF)
$\tau^{(l)}$	Orientierungskorrelationszeit der Ordnung „(l)“
$\tau_{\vec{\Omega}}$	allgemeine Orientierungskorrelationszeit
$\tau_{\vec{\omega}}, \tau_{\mathcal{E}}$	Korrelationszeit der Drehgeschwindigkeit bzw. des Drehimpulses
$\tau^* = \tau \sqrt{\frac{kT}{I}}$	reduzierte (dimensionslose) Korrelationszeit
φ	allgemeine Relaxationsmatrix
χ	allgemeine Suszeptibilitätsmatrix
ψ	Wellenfunktion (allgemein)
$\vec{\Omega}(\alpha, \beta, \gamma)$	Orientierung als Funktion der Eulerwinkel α, β, γ
Ω	Frequenzmatrix
$\vec{\omega}$	Winkelgeschwindigkeit
$\omega = 2\pi\nu$	Kreisfrequenz
$(\dots)^*$	konjugiert Komplexes von (\dots) oder reduzierte (dimensionslose) Größe

Abkürzungen

aniso	anisotrop (als Index)
AMCF	Drehimpulskorrelationsfunktion
APCF	Orientierungskorrelationsfunktion
BA1, BA2	Potentialmodelle nach BERNES und VAN DER AVOIRD
BT	BRATOS und TARJUS
C.M.	Massenmittelpunkt (centre of mass)
C.I.	„Wechselwirkungsmittelpunkt“ (centre of interaction)
CF	allgemeine Korrelationsfunktion
DD	Dipol-Dipol-Wechselwirkung (als Index)
exp-6	Buckingham-Potential
FACF	Autokorrelationsfunktion der (totalen) Kraft
fcc	kubisch flächenzentriert

FM	Grenzfall schneller Modulation (<i>fast-modulation-limit</i>)
fwhm	“full width (at) half maximum”, volle Halbwertsbreite
hwhm	“half width (at) half maximum”, halbe Halbwertsbreite
iso	isotrop (als Index)
JMA	(Potentialmodell nach) JANSSEN, MICHIELS und VAN DER AVOIRD
LJ	Lennard-Jones, auch für LJ(12,6)
LJ(m, n)	Lennard-Jones Potential mit den Parametern m und n
LKS	Laborkoordinatensystem
MKS	molekülfestes Koordinatensystem
MF	Memoryfunktion
MSD	mittlere quadratische Verschiebung (“mean squared displacement”)
OLW	(Potentialmodell nach) OXTOBY, LEVESQUE und WEIS
PD	reiner Phasenverlust (“pure dephasing”)
Q	(als Index) Abkürzung für quadrupolare Wechselwirkung
SR	(als Index) Abkürzung für „Spinrotation“
RET	resonanter Energietransfer (resonant energy transfer)
SM	Grenzfall langsamer Modulation (<i>slow-modulation-limit</i>)
VACF	Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion
vdW	van der Waals
VVA	Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus (velocity-Verlet-algorithm)

Anmerkung: Weitere Formelzeichen und Abkürzungen werden lokal verwendet und im jeweiligen Kapitel definiert.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Beispiel für eine Paarverteilungsfunktion	5
1.2	VACF und MSD	10
1.3	Einteilung der zwischenmolekularen Wechselwirkung	20
1.4	Ein Modellsystem zweiatomiger Moleküle	23
1.5	MD-Simulation	24
1.6	Ablaufplan der MD-Simulation	25
1.7	Lagrange-I-Verfahren für ein diatomares Molekül (schematisiert)	28
1.8	Periodische Randbedingungen	28
1.9	Verlauf der Abschirmfunktion	30
2.1	Abstandsabhängigkeit der potentiellen Energie verschiedener Orientierungen	47

2.2	Bezeichnungsweise der Winkel zur Beschreibung der gegenseitigen Orientierung zweier Moleküle	48
2.3	Orientierungsabhängigkeit des Potentialminimums für „N ₂ “ (Modell „BA1“)	48
2.4	Orientierungsabhängigkeit des Potentialminimums für „N ₂ “ (Modell „Müller“)	49
2.5	Orientierungsabhängigkeit des Potentialminimums für das <i>ab initio</i> „CO“ Modell mit elektrostatischem Beitrag	49
2.6	Orientierungsabhängigkeit des Potentialminimums für das <i>ab initio</i> „CO“ Modell ohne elektrostatischem Beitrag	51
2.7	Isotroper Potentialanteil $u_{000}^{00}(R)$	51
4.1	Zur Temperaturkonstanz in der Simulation	55
4.2	Teilchenzahlabhängigkeit der Paarverteilungsfunktionen	56
4.3	Potentialabhängigkeit der Paarverteilungsfunktionen für „N ₂ “	57
4.4	Potentialabhängigkeit der Paarverteilungsfunktionen für „CO“	58
4.5	Temperaturabhängigkeit der Paarverteilungsfunktionen für „N ₂ “	59
4.6	Temperaturabhängigkeit der Paarverteilungsfunktionen für „CO“	60
4.7	Potentialabhängigkeit der isotropen Paarverteilung	61
4.8	Potentialabhängigkeit ausgewählter g-Koeffizienten für „N ₂ “	62
4.9	Potentialabhängigkeit ausgewählter g-Koeffizienten für „CO“	63
4.10	Temperaturabhängigkeit der isotropen Paarverteilungsfunktion	63
4.11	Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten	65
4.12	Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Viskosität	66
4.13	Potentialabhängigkeit der VACF's	68
4.14	Temperaturabhängigkeit der nichtnormierten VACF's	69
4.15	VACF, FACF und MF	71
4.16	Den VACF zugeordnete Spektren	71
4.17	Teilchenzahlabhängigkeit von APCF und AMCF	74
4.18	Potentialabhängigkeiten der APCF	74
4.19	Temperaturabhängigkeiten der APCF	75
4.20	Potentialabhängigkeiten der AMCF	76
4.21	Drehimpulskorrelationsfunktion und zugeordnetes Spektrum	76
4.22	Hubbardrelation für „N ₂ “ und „CO“	77
4.23	Verteilung der instantanen Frequenzfluktuationen	79
4.24	Temperaturverlauf der summarischen Frequenzverteilung	80
4.25	Temperaturverlauf der Frequenzverschiebung	81

4.26	Temperaturverlauf der 2. (statischen) Momente	84
4.27	Autokorrelationsfunktionen des reinen Phasenverlust	85
4.28	Kreuzkorrelationsfunktionen des reinen Phasenverlustes	86
4.29	Autokorrelationsfunktionen im resonanten Anteils	86
4.30	Frequenzfluktuations-CF nach S. BRATOS und G. TARJUS	88
4.31	Test des "fast-modulation"-Limits	89
4.32	Simulierte Halbwertsbreiten im Vergleich mit dem Experiment	90
4.33	Prognostizierte Konzentrationsabhängigkeit der Halbwertsbreiten im binären Isotopomengemisch	91

Tabellenverzeichnis

1.1	Übliche Phasenraumverteilungsdichten	4
1.2	Green-Kubo-Relationen	11
1.3	Spektroskopische Konstanten (ω_0 , B_e , α_e) und kubische Kraftfeldkonstante f für die untersuchten zweiatomigen Moleküle	35
1.4	Übersicht über Simulationen zur Schwingungsrelaxation	41
2.1	Potentialparameter für die „N ₂ “-Modelle „BA1“ und „BA2“	44
2.2	Potentialparameter für die „N ₂ “-Modelle „Müller“ und „OLW“	45
2.3	Potentialparameter für „CO“ (<i>ab initio</i> Modell JMA)	46
2.4	Potentialparameter für „CO“ (Lennard-Jones Modelle)	46
2.5	Vergleich mit empirischen Parametern	50
4.1	Orientierungskorrelation für Kohlenmonoxid	59
4.2	Analytische Modelle der VACF	69
4.3	Reine Phasenverlustanteile am 2. (statischen) Moment für „N ₂ “	83
4.4	Reine Phasenverlustanteile am 2. (statischen) Moment für „CO“	83
A.1	Verwendete Einheiten	A 1
B.1	Kritische Daten für N ₂ und CO	A 1
B.2	Zustandsdaten für N ₂	A 2
B.3	Zustandsdaten für CO	A 3

0 Einleitung

R. G. GORDON erkannte Mitte der 60er Jahre in Verallgemeinerung der von N. BLOEMBERGEN entwickelten Spin-Relaxationstheorie, daß schwingungsspektroskopische Linienformen in kondensierten Phasen nicht nur von im Pikosekundenbereich ablaufenden molekularen Rotationsprozessen $\vec{\Omega}(t)$, sondern auch von diversen (nichtrotatorischen) Fluktuations- und Dissipationsprozessen der Schwingungskordinate $q(t)$ bestimmt werden. Letztere sind in der orientierungsinvarianten isotropen Ramanstreuung isoliert beobachtbar. Obwohl generell die Natur der dies begründenden physikalischen Elementarprozesse bekannt ist, erweist es sich aus experimenteller Sicht zumeist als hochgradig spekulativ, die einer *konkreten* schwingungsspektroskopischen Linienform zugrundeliegenden Mechanismen *a priori* zu identifizieren und zu separieren. Um dies zu ermöglichen, hat es zwischen 1970 und 1980 zahlreiche Versuche gegeben, theoretische Ansätze für diese Fluktuationen analytisch (mehr oder weniger) geschlossen zu formulieren. Leider sind diese begründet in ihrer „Einfachheit“ für eine quantitative Prognose experimenteller Befunde allgemein wenig brauchbar und daher auch nicht hinsichtlich ihrer allgemeinen Gültigkeit in fehlgeordneten Zuständen zu verifizieren. Ein wesentlicher Grund dafür ist ferner die im spektroskopischen Experiment häufig nicht gewährleistete zweifelsfreie Identifizierbarkeit der relevanten Variablen und deren gegenseitige Korrelation.

Es herrscht jedoch Einigkeit darüber, daß physikalisch wohldefinierte Computereperimente den „Aufbau“ eines von nicht charakterisierbaren Störungen freien Ensembles ermöglichen und damit – *vice versa* – für die Überprüfung analytischer Ansätze geeigneter erscheinen als reale Flüssigkeiten. Computergenerierte Flüssigkeiten stellen damit ein wertvolles Bindeglied zwischen analytischer Theorie und Experiment dar. Gelegentlich wird gegen Computersimulationen das Argument vorgebracht, daß diese nur so gut wie das dabei verwendete intermolekulare Wechselwirkungspotential sein können. Dieses basiert im Idealfall auf quantenchemischen *ab initio* Berechnungen von Paarwechselwirkungen und ist schon bei wenig komplizierten Molekülen (wie z. B. Benzol) in seiner Qualität nur schwer einzuschätzen, da vielparametrische Potentialhyperflächen an der recht beschränkten Zahl von (thermodynamischen) Zustandsparametern nicht überprüfbar sind. Diese i. a. nicht gegebene eindeutige Ableitbarkeit intermolekularer Potentiale aus makroskopischen Zustandsfunktionen ist eines der wesentlichen Probleme der Flüssigkeitsphysik. Andererseits ist die Umkehrung dessen sehr wohl möglich; d. h. bei einem Ensemble mit einem vorgegebenen Potential sind die makroskopischen Eigenschaften determiniert (und lassen sich numerisch bestimmen). Alle makroskopischen Eigenschaften eines Ensembles werden bei vorgegebenen Randbedingungen allein durch das intermolekulare Potential bestimmt, in Umkehrung sind für dessen Bestimmung eine Vielzahl von makroskopisch meßbaren Effekten heranzuziehen; d. h. nicht nur die thermodynamische Zustandsgleichung sondern z. B. auch Transporteigenschaften wie Viskosität und Selbstdiffusionskoeffizient. Da diese erfahrungsgemäß *wenig potentialsensitiv* sind, gelingt daraus keine eindeutige Bestimmung einer kompliziert strukturierten Potentialfunktion. Dieser wenig ermutigende Sachverhalt wird dadurch relativiert, daß (zumeist bekannte) *intramolekulare* Oszillatorpotentiale durch das unbekanntes, und deshalb ge-

suchte, *intermolekulare* Potential moduliert werden und das Ergebnis dieser Modulation in Form einer i. a. hochempfindlichen Frequenzbestimmung nachweisbar ist. In Umkehrung dessen ist es aber nicht möglich, auf direktem Wege aus diesen Frequenzmodulationen das *intermolekulare* Potential zu bestimmen; der wesentliche Grund dafür ist die im Experiment nicht gegebene eindeutige Identifizier- und Separierbarkeit verschiedener Modulationsmechanismen.

Die Empfindlichkeit der den vibronischen Phasenverlust bestimmenden Frequenzmodulation auf Änderungen des *intermolekularen* Potentials zu demonstrieren, stellt den Anspruch der vorliegenden Arbeit dar. Die Auswahl der untersuchten Systeme wird dabei durch folgende drei Kriterien bestimmt:

Erstens sind, um die Ankopplung an das Bad der translatorischen und rotatorischen Freiheitsgrade zu minimieren – später wird auf das „Warum?“ noch eingegangen werden – molekulare Oszillatoren mit minimaler Anharmonizität auszuwählen. Zweitens ist es selbstverständlich, daß eine zu verwendende Potentialfunktion detailliert und vielfältig verifiziert sein muß. Drittens sollte, ebenfalls naheliegend, umfangreiches experimentelles, d. h. spektroskopisches, Vergleichsmaterial vorliegen.

Das erste Kriterium reduziert die Auswahl auf die molekulare Oszillatoren N_2 , CO , CN^- und (mit Einschränkungen) O_2 , wobei für die ersteren beiden detaillierte Potentialfunktionen vorliegen und die in der Jenaer Arbeitsgruppe bestimmte Zustandsabhängigkeit der isotropen Ramanstreuung den experimentellen Hintergrund darstellen. Insbesondere gibt es – als Resultat umfangreicher Isotopenverdünnungsexperimente – detaillierte Aussagen zum relativen Einfluß der sogenannten vibronischen Resonanzkopplung, einem in der Vergangenheit viel diskutierten und teilweise mystifizierten Mechanismus des Phasenverlustes.

Bezüglich der beiden ausgewählten, zueinander isoelektronischen und auch deshalb das thermodynamische Prinzip der übereinstimmenden Zustände sehr gut erfüllenden Systeme gilt es zu bemerken, daß einerseits Stickstoff als einfachste Molekülflüssigkeit (bzw. einfachster molekularer Festkörper) das deshalb vieluntersuchte Referenzsystem für die kondensierten Zustände schlechthin darstellt, andererseits aber der N_2 -Oszillator in seinem *intramolekularen* Schwingungsverhalten weniger präzise bekannt ist, als der auch aufgrund seiner astronomischen Bedeutung im isolierten Zustand bestuntersuchte CO -Oszillator. Die vorhandenen *intermolekularen* Potentialfunktionen sind für beide Wechselwirkungssysteme, d. h. hier also für solche ohne und mit permanentem Dipolmoment, von vergleichbar hoher Qualität, im Gegensatz zum Sauerstoff, der in seinem kondensierten Zustand experimentell ähnlich umfangreich untersucht wurde. Flüssiger Stickstoff und flüssiges Kohlenmonoxid zeigen bei Isotopenverdünnung eine stark unterschiedliche Reaktion ihrer isotropen Ramanlinienform. Es ist das wesentliche Anliegen der vorliegenden Arbeit, dieses Phänomen aus der Modulation des *intramolekularen* Potentials durch das *intermolekulare* heraus zu begründen bzw. dazu beizutragen. Eine wesentliche Rolle spielt dabei die Identifikation der verschiedenen zum vibronischen Phasenverlust beitragenden Mechanismen und deren mögliche (konstruktive oder auch destruktive) Interferenz in ihrer Empfindlichkeit hinsichtlich feiner Änderungen der *inter-* (und *intra*)molekularen Wechselwirkung. Da der vibronische Phasenverlust nur im Kontext von

Struktur und molekularer (translatorischer und rotatorischer) Dynamik zu verstehen ist, ist es notwendig, auch diese Aspekte in die Untersuchung einzubeziehen.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: In einem einleitenden ersten Abschnitt wird auf allgemeine Weise in die Terminologie der Flüssigkeitsphysik sowie in die Beschreibung von Struktur und Dynamik von Flüssigkeiten mit Hilfe von Paarverteilungs- und Korrelationsfunktionen eingeführt. Ausgehend von der von S. BRATOS und G. TARJUS in den Jahren 1980-1985 entwickelten phänomenologischen Interpretation des vibronischen Phasenverlustes wird dieser eingehend beschrieben und die zu den instantanen Frequenzfluktuationen beitragenden Mechanismen diskutiert. Nach einem kurzen Überblick über die Natur der zwischenmolekularen Wechselwirkung folgt in einiger Ausführlichkeit die Vorstellung der Grundprinzipien der MD-Simulationstechniken, insbesondere zur Bestimmung des vibronischen Phasenverlustes. Kap. 2 enthält die Vorstellung und Diskussion der zur Simulation benutzten Potentiale. Nach einer kurzen Auflistung der im einzelnen durchgeführten Simulationen in Kap. 3 werden die daraus gewonnenen Resultate in Kap. 4 diskutiert. Auch hierbei wird zunächst auf Struktur und translatorische sowie rotatorische Dynamik eingegangen, bevor der vibronische Phasenverlust und die ihn verursachenden Frequenzfluktuationen analysiert und mit den Ergebnissen der ramanspektroskopischen Experimente unserer Arbeitsgruppe verglichen werden. Zusammenfassung und Ausblick schließen die Ausführungen.

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Zur statistischen Beschreibung des flüssigen Zustandes

1.1.1 Die statischen Struktureigenschaften

Ungünstig für die Beschreibung von Flüssigkeiten ist das Fehlen einer in sich geschlossenen, allgemeingültigen Theorie. Einerseits sind Flüssigkeiten zu dicht, um mit dem binären Stoßmodell des Gases beschrieben zu werden [1], andererseits aber zu ungeordnet und anharmonisch für das harmonische Phononenmodell des Festkörpers [2]. Im Gegensatz zum (kristallinen) Festkörper, der im wesentlichen durch die Fernordnung bestimmt ist, wird die Struktur von Flüssigkeiten durch die Nahordnung dominiert. Der Grad – d. h. die räumliche Ausdehnung – dieser Nahordnung wird durch die weiter unten noch zu definierenden *Verteilungsfunktionen* beschrieben.

Phasenraumdichten Ausgangspunkt der statistischen Beschreibung eines \mathcal{N} Teilchensystems ist die Wahrscheinlichkeitsdichte $\tilde{\rho}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{\mathcal{N}}, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_{\mathcal{N}})^1$ des Phasenraumes Γ . Dieser wird durch alle Orts- und Impulsvariablen aufgespannt, ist also $6\mathcal{N}$ dimensional [3]. Die für die üblicherweise verwendeten Ensemble gültigen Phasenraumdichten sind in Tab. 1.1 zusammengestellt: Im Falle realer Flüssigkeiten ($\mathcal{N} \approx \mathcal{N}_A$) ist $\tilde{\rho}$ nicht handhab-

Tabelle 1.1 Übliche Phasenraumverteilungsdichten

mikrokanonische Gesamtheit	$\mathcal{N}\mathcal{V}\mathcal{E}$	$\tilde{\rho} \propto \delta(H - \mathcal{E})$
kanonische Gesamtheit	$\mathcal{N}\mathcal{V}\mathcal{T}$	$\tilde{\rho} \propto \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right)$
großkanonische Gesamtheit	$\mu\mathcal{V}\mathcal{T}$	$\tilde{\rho} \propto \exp\left(-\frac{H - \mu\mathcal{N}}{k_B T}\right)$

bar, da bei vollständiger Kenntnis etwa $6 \cdot \mathcal{N}_A \approx 3.6 \cdot 10^{24}$ Koordinatenwerte vorliegen. Man geht daher zu den *reduzierten n-Teilchendichten* – mit $n < \mathcal{N}$ – über, indem man über die restlichen $(\mathcal{N} - n)$ Orte und Impulse integriert.

$$\tilde{\rho}^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n) = \frac{\mathcal{N}!}{(\mathcal{N} - n)!} \int \dots \int \tilde{\rho}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{\mathcal{N}}, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_{\mathcal{N}}) d^3\mathbf{r}_{n+1} \dots d^3\mathbf{p}_{\mathcal{N}} \quad (1.1)$$

Führt man obige Integration für eine solche Funktion $\tilde{\rho}^{(n)}$ zusätzlich über den gesamten verbleibenden Impulsraum aus, so erhält man eine Funktion $\rho^{(n)}$, die nur noch von den Teilchenorten $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n$ abhängt. Der Ausdruck $\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_n$ gibt dann die Wahrscheinlichkeit an, gleichzeitig n Teilchenschwerpunkte an den Koordinaten $\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n$ in den Volumenelementen $d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_n$ zu finden. Aus dieser Definition folgt unmittelbar

$$\int_V \dots \int_V \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d^3\mathbf{r}_n \dots d^3\mathbf{r}_1 = \mathcal{N}(\mathcal{N} - 1) \dots (\mathcal{N} - n + 1) = \frac{\mathcal{N}!}{n!} \quad (1.2)$$

¹ $\tilde{\rho} d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{p}_{\mathcal{N}}$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein System im Volumen $\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_1 + d^3\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_{\mathcal{N}} \dots d^3\mathbf{p}_{\mathcal{N}}$ anzutreffen. Da es sich bei der Gibbschen Gesamtheit um viele identische Systeme handelt, kann diese unnormierte Dichte auch Werte größer als Eins annehmen.

oder im Spezialfall $n = 1$: $\int_V \rho^{(1)}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \mathcal{N}$. Die Funktion $\rho^{(1)}$ ² spielt also die Rolle einer ortsabhängigen Teilchendichte.

Verteilungsfunktionen Mit den $\rho^{(n)}$ lassen sich neue Funktionen gemäß

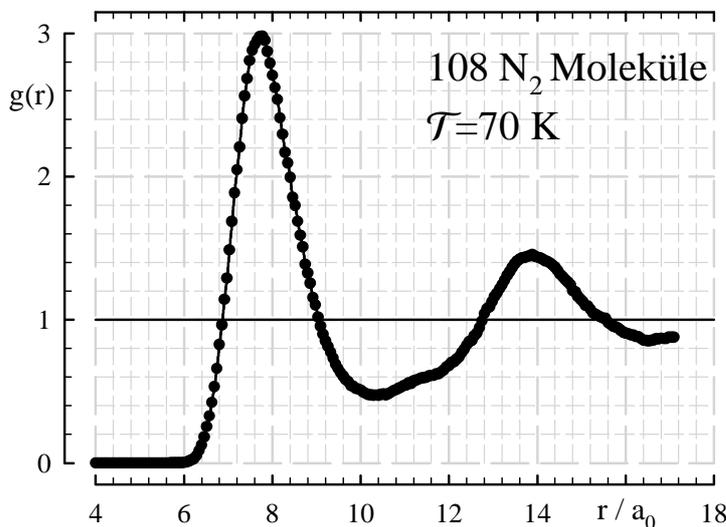
$$g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) := \frac{\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{\prod_{i=1}^n \rho(\mathbf{r}_i)} \quad (1.3)$$

definieren. Die $g^{(n)}$ heißen *n-Teilchenverteilungsfunktionen*. Ihre Verwendung ist insbesondere bei großen Teilchenzahlen \mathcal{N} zweckmäßig. Im Falle homogener Fluide gilt $\rho(\mathbf{r}) = \mathcal{N}/\mathcal{V} = \text{const}$. Damit wird Gl. (1.3) zu:

$$\rho^n g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) . \quad (1.4)$$

Besonders wichtig ist der Fall $n = 2$. Die *Paarverteilungsfunktion* $g^{(2)} \equiv g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ geht gegen Eins für große Abstände $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \rightarrow \infty$; d. h. die Funktion g repräsentiert die Nahordnung. Eine eventuelle Streuung um den Grenzwert $\lim_{r_{12} \rightarrow \infty} g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 1$ ist somit als Indikator der statistischen Anordnung von Teilchenpaaren zu verstehen. Hängt g nur vom Abstand der beteiligten Teilchen ab, $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) = g(r_{12})$, wie im Falle homogener Systeme, so nennt man sie *radiale Verteilungsfunktion*. Ihren prinzipiellen Verlauf zeigt Abb. 1.1. Die radiale Verteilungsfunktion spielt die zentrale Rolle in der

Abbildung 1.1 Beispiel für eine Paarverteilungsfunktion



Angegeben ist die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ des Massenzentrums für ein System von 108 „N₂“ Molekülen bei $T = 70$ K. Die Kantenlänge der kubischen Simulationsbox betrug $L = 34.3 a_0$. Die Paarverteilung läßt sich aufgrund der sogenannten minimum-image-convention (siehe S. 27ff) bis zur halben Boxlänge – hier also bis etwa $17.1 a_0$ – bestimmen. Die Angabe des Schwerpunktsabstandes erfolgt in Bohrschen Radien a_0 .

physikalischen Beschreibung monoatomarer Fluide. Dafür gibt es im wesentlichen zwei Gründe:

²Abkürzend wird ab hier ρ als identisch mit $\rho^{(1)}$ verstanden.

- 1) Die radiale Verteilungsfunktion ist als Fouriertransformierte des Strukturfaktors $S(\mathbf{k})$ bei Röntgen- oder Neutronenstreuexperimenten direkt meßbar [4].

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{V}} \int (g(\mathbf{r}) - 1) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (1.5)$$

$$g(\mathbf{r}) = 1 + \frac{\mathcal{V}}{8\pi^3\mathcal{N}} \int (S(\mathbf{k}) - 1) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{k} . \quad (1.6)$$

- 2) Unter der Annahme, daß die Wechselwirkung auf die Paarwechselwirkung beschränkt bleibt, lassen sich wichtige thermodynamische Funktionen als Integrale über $g(\mathbf{r})$ schreiben [3].

Am Beispiel des Exzeßanteils der inneren Energie \mathcal{U}^{ex} läßt sich der zweite Fall besonders anschaulich darstellen. Definitionsgemäß beginnt man die Mittelung der inneren Energie – dargestellt als Summe von Paarbeiträgen $\sum \sum u(\mathbf{r}_{ij})$ – über die volle Phasenraumdicke (hier im kanonischen Ensemble). Das entstehende $3\mathcal{N}$ -fache Integral läßt sich zu einem einfachen über die radiale Verteilungsfunktion wie folgt umformen:

$$\begin{aligned} \mathcal{U}^{\text{ex}} &= \frac{1}{\mathcal{Z}} \int \exp \left(- \left(\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{j=i}^{\mathcal{N}} u(\mathbf{r}_{ij}) \right) / (k_B T) \right) \left(\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{j=i}^{\mathcal{N}} u(\mathbf{r}_{ij}) \right) d^3\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{2} \mathcal{N}(\mathcal{N} - 1) \iint u(\mathbf{r}_{12}) \frac{1}{\mathcal{Z}} \int \cdots \\ &\quad \int \exp \left(- \left(\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{j=i}^{\mathcal{N}} u(\mathbf{r}_{ij}) \right) / (k_B T) \right) d^3\mathbf{r}_{\mathcal{N}} \cdots d^3\mathbf{r}_3 d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{r}_1 \\ &= \frac{\mathcal{N}^2}{2\mathcal{V}^2} \iint u(\mathbf{r}_{12}) g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_2 d^3\mathbf{r}_1 \\ &= \frac{\mathcal{N}^2}{2\mathcal{V}^2} \iint u(\mathbf{r}_{12}) g(\mathbf{r}_{12}) d^3\mathbf{r}_{12} d^3\mathbf{r}_1 \\ &= \frac{\mathcal{N}^2}{2\mathcal{V}} \int u(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} . \end{aligned} \quad (1.7)$$

Daraus folgt schließlich

$$\frac{\mathcal{U}^{\text{ex}}}{\mathcal{N}} = 2\pi\rho \int_0^{\infty} u(r) g(r) r^2 dr \quad . \quad (1.8)$$

Gl. (1.8) läßt sich anschaulich wie folgt „ableiten“: Zählt man die Anzahl der Teilchen in der Kugelschale zwischen r und $r + dr$ um ein gegebenes Referenzteilchen so erhält man zunächst $4\pi r^2 \rho g(r) dr$. Die Wechselwirkungsenergie mit dem Referenzteilchen ist also $4\pi r^2 u(r) \rho g(r) dr$ und der Exzeßanteil der inneren Energie ist das Integral von 0 bis ∞ hierüber. Da jedes Paar von Teilchen doppelt gezählt wird, ist noch durch Zwei zu dividieren.

molekulare Paarverteilungsfunktionen Im Falle molekularer Flüssigkeiten tritt an Stelle der radialen Verteilungsfunktion $g(r)$ eine Funktion $g(\mathfrak{R}, \vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2, \vec{\Omega}_{12})$, die von den Positionen und Orientierungen der beteiligten Moleküle abhängt. Die $\vec{\Omega}_i$ geben die individuelle Orientierung des jeweiligen Moleküls i als Funktion der Eulerwinkel (α, β, γ) an. $\vec{\Omega}_{12}(\alpha, \beta, \gamma)$ steht für die Orientierung des Schwerpunktsverbindungsvektors \mathfrak{R} zweier Moleküle [3]. Diese Funktion heißt *molekulare Paarverteilungsfunktion* (MPDF)³. Naturgemäß ist die MPDF komplizierter strukturiert als die radiale Verteilungsfunktion. Zu ihrer Handhabung bieten sich zwei Wege:

- 1) Man entwickelt $g(\mathfrak{R}, \vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2, \vec{\Omega}_{12})$ nach einem orientierungsabhängigen Funktionensystem. Hierbei haben sich die in der Quantenmechanik als Wignermatrizen bekannten, verallgemeinerten Kugelfunktionen $\mathcal{D}_{q,m}^{(l)}$ bewährt [1, 3]. Die (abzählbar unendlich vielen) Entwicklungskoeffizienten sind als *g-Koeffizienten* bekannt. Sie enthalten – ebenso wie die MPDF – die vollständige Information. Im Falle linearer Moleküle genügt es, statt der Wignerschen Rotationsmatrizen die einfacheren Kugelflächenfunktionen $Y_m^{(l)}(\theta, \phi)$ zu verwenden [3].
- 2) Man stellt g als *Atom-Atom-Paarverteilung* dar. Dies ist – aufgrund der hier endlich vielen Summanden – die einfachere Beschreibungsweise. In den $\frac{1}{2}\mathcal{N}(\mathcal{N} - 1)$ atomaren Paarbeiträgen ist aber auch nur ein Teil der Gesamtinformation aus der MPDF enthalten [3]. Dennoch ist diese Beschreibung relevant, da die Atom-Atom-Paarverteilungsfunktionen wiederum aus Streuexperimenten bestimmbar sind.

Ist die Wechselwirkung nicht auf Paarbeiträge beschränkt, sondern werden Mehrkörperterme wesentlich, verkompliziert sich die Beschreibung. So führt die Existenz von Dreikörper-Beiträgen zu Integralen über Drei-Teilchen-Verteilungsfunktionen $g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$; für Beiträge höherer Ordnung gilt analoges.

1.1.2 Die molekulare Dynamik

Korrelationsfunktionen Die Sprache der Moleküldynamik ist die Sprache der (Zeit-) Korrelationsfunktionen (*correlation function* CF) [5–8]. Sie geben die Wechselbeziehung einer Systemeigenschaft zu einem Referenzzeitpunkt t_0 mit einer Eigenschaft zu einem anderen Zeitpunkt t an. Hierbei kann es sich um gleiche oder verschiedene Eigenschaften handeln. Setzt man die Stationarität des Systems voraus, so hat man in der Wahl des Referenzzeitpunktes freie Hand; die CF hängt nur noch von der Differenz $t - t_0$ ab. Man setzt dann gewöhnlich $t_0 = 0$ und erhält die CF in allgemeiner Gestalt:⁴

$$G_{AB}(t) := \langle A_i(0) | B_j^*(t) \rangle \equiv \langle A_i B_j^*(t) \rangle \quad (1.9)$$

A und B sind hierbei beliebige dynamische Variablen (also Systemeigenschaften⁵ wie z. B. Ort \mathbf{r}_i und Geschwindigkeit \mathbf{v}_i für die translatorische Bewegung, Orientierung $\vec{\Omega}_i$ und

³engl.: molecular pair distribution function

⁴ $\langle \dots \rangle$ bedeutet Ensemblemittlerwertbildung. Im folgenden wird die abkürzende Schreibweise rechts des \equiv benutzt.

⁵In der quantenmechanischen Betrachtung also entsprechende hermitesche Operatoren \hat{A} und \hat{B} .

Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega}_i$ für die Rotation, usw.). * bedeutet die komplexe Konjugation. Sind A und B reelle Variablen – wie hier häufig angenommen – so kann diese Operation natürlich entfallen. Die Indizes i und j beziehen sich auf die Teilchen. Damit kann man die Korrelationsfunktionen klassifizieren als:

- 1a) Autokorrelationsfunktionen (ACF) für $A = B$,
- 1b) Kreuzkorrelationsfunktionen (CCF) für $A \neq B$,
- 2a) Einteilchen-CF für $i = j$ ⁶ und
- 2b) Mehrteilchen-CF für $i \neq j$

Eine weitere Verallgemeinerung bietet sich, wenn A und B keine skalaren Größen sondern Tensoren der Stufe (1) sind. Die Korrelationsfunktion, dann als Tensorprojektion von $\vec{B}(t)$ auf $\vec{A}(0)$ zu verstehen, kann allgemeinere Produkte bzw. Teile daraus enthalten. Häufig erweist es sich als sinnvoll, normierte Korrelationsfunktionen und daraus abgeleitete Korrelationszeiten τ_{AB} zu verwenden:

$$G_{AB}(t) := \frac{\langle A(0)B(t) \rangle}{\langle A(0)B(0) \rangle} \quad \tau_{AB} := \int_0^{\infty} G_{AB}(t) dt . \quad (1.10)$$

Betrachtet man die Variable $A(t)$ im Phasenraum Γ , so wird die zeitliche Entwicklung des A repräsentierenden Vektors $\vec{\Gamma}$ durch die Liouvillegleichung (1.11) beschrieben:

$$\dot{\vec{\Gamma}} = i\hat{L}\vec{\Gamma} . \quad (1.11)$$

Der Liouvilleoperator \hat{L} hat die Form

$$\hat{L} = -i\{\dots, H\} = -i \sum_{k=1}^{3N} \left(\frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial}{\partial r_k} - \frac{\partial H}{\partial r_k} \frac{\partial}{\partial p_k} \right) . \quad (1.12)$$

Wie man aus dieser Definition leicht sieht, ist \hat{L} ein linearer, hermitescher Operator. Damit läßt sich Gl. (1.11) für die Variable $A(t)$ formal auflösen:

$$A(t) = e^{i\hat{L}t} A(0) . \quad (1.13)$$

Da der Liouvilleoperator \hat{L} hermitesch ist, ist der Propagator $e^{i\hat{L}t}$ ein unitärer Operator. Die weiter unten noch genauer zu definierende Länge (Norm) des Vektors $A(t)$ ist eine Erhaltungsgröße und seine zeitliche Entwicklung ist als Rotation im Phasenraum zu verstehen. Das Ensemblemittel $\langle A(t) \rangle$ läßt sich deshalb schreiben als

$$\langle A(t) \rangle = \int_{\Gamma} e^{i\hat{L}t} A(0) \tilde{\rho}_0 d^3\mathbf{r}_1 \cdots d^3\mathbf{p}_N . \quad (1.14)$$

⁶In der numerischen Simulation bietet die Einteilchen-CF den Vorteil der zusätzlich möglichen Mittelung über alle Teilchen. Dies verbessert die statistische Genauigkeit und setzt die (angenommene) Ergodizität des Systems (siehe unten) voraus.

$\tilde{\rho}_0$ ist ein beliebiges Gleichgewichtsensemble (vgl. S. 4). Die meisten der untersuchten Systeme sind (quasi-)ergodischer Natur. In diesem Fall ist der Scharmittelwert $\langle A(t) \rangle$ dem Zeitmittelwert über die Phasenraumtrajektorie

$$\overline{A(t)} := \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt \quad (1.15)$$

äquivalent. Die Menge der dynamischen Eigenschaften $A(t), B(t), C(t), \dots$ eines betrachteten Systems läßt sich zu einem Prä-Hilbertraum⁷ erweitern, indem man auf ihr folgendes Skalarprodukt definiert:

$$\langle A|B \rangle := \int_{\Gamma} A(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N) B(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{p}_N) \tilde{\rho}_0 d^3 \mathbf{r}_1 \cdots d^3 \mathbf{p}_N . \quad (1.16)$$

Multipliziert man A skalar mit sich selbst, so erhält man das Quadrat der oben erwähnten Norm. Das Skalarprodukt $\langle A(0)|B(t) \rangle$ ergibt die zu Anfang dieses Abschnitts definierte Korrelationsfunktion; sie läßt sich hiernach als Projektion von $B(t)$ auf $A(0)$ interpretieren, eine Formulierung, die breite Anwendung findet.

Korrelationsfunktionen und Transportprozesse Die Korrelationsfunktionen spielen eine wichtige Rolle bei der mikroskopischen Beschreibung von Transportprozessen. Insbesondere die Verknüpfung der CF mit makroskopischen Transportkoeffizienten stellt einen entscheidenden Aspekt dar [7]. Am Beispiel der Diffusion soll dies erläutert werden: Die zueinander in Relation zu setzenden Größen sind die (normierte) Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion (engl.: velocity autocorrelation function = VACF)

$$G_{vv}(t) := \frac{\langle \mathbf{v} \mathbf{v}(t) \rangle}{\langle \mathbf{v}^2 \rangle} \quad (1.17)$$

und der Selbstdiffusionskoeffizient D . Diesen kann man aus der mittleren quadratischen Verschiebung (engl.: mean squared displacement=MSD) bestimmen

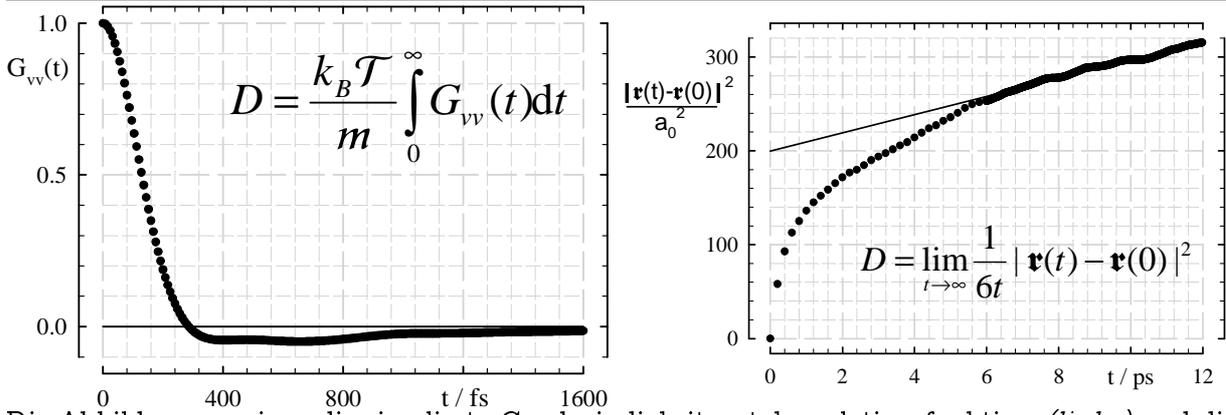
$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle . \quad (1.18)$$

Die Einsteinbeziehung (1.18) folgt unmittelbar aus dem Fickschen Diffusionsgesetz (vgl. dazu [9]). Die Diffusion ist auch ein Beispiel für die "random walk" genannte stochastische Bewegung. Für diese ist bekannt, daß die MSD des „Spaziergängers“ nach hinreichend langer Zeit eine lineare Funktion von t wird. Dieses Verhalten ist in Abb. 1.2 zu sehen. Die Differenz $\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)$ läßt sich durch die Geschwindigkeit ausdrücken als

$$\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0) = \int_0^t \mathbf{v}(t_1) dt_1 . \quad (1.19)$$

⁷ein linearer Raum (Funktionsraum) mit einem Skalarprodukt $\langle \cdot | \cdot \rangle$

Abbildung 1.2 VACF und MSD



Die Abbildungen zeigen die simulierte Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion (*links*) und die mittlere quadratische Verschiebung (*rechts*) für ein System von 108 „Stickstoffmolekülen“ bei $\mathcal{T} = 77$ K. Die eingefügten Gleichungen geben die beiden Möglichkeiten an, den translatorischen Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Es ergeben sich Werte von $D = 5.1 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ (VACF) bzw. $D = 2.75 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ (MSD). KRYNICKI *et al.* [10] geben einen experimentellen Wert von $D = (2.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ für $^{15}\text{N}_2$ bei $\mathcal{T} = 77.3$ K. Für $^{14}\text{N}_2$ wird ein um den Faktor $(15/14)^{1/2}$ größerer Wert erwartet also $D = (2.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

Nach Quadrieren und Mittelwertbildung erhält man die mittlere quadratische Verschiebung zu

$$\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = \int_0^t \int_0^{t_1} \langle \mathbf{v}(t_2) \mathbf{v}(t_1) \rangle dt_2 dt_1 \quad (1.20)$$

$$= 2 \int_0^t \int_0^t \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t_1 - t_2) \rangle dt_2 dt_1 \quad (1.21)$$

(Variablensubstitution $t_2 \rightarrow \tau = t_1 - t_2$)

$$= 2 \int_0^t \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(\tau) \rangle \int_0^t dt_1 d\tau \quad (1.22)$$

$$= 2t \int_0^t \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(\tau) \rangle d\tau . \quad (1.23)$$

Setzt man dies in die Einsteinbeziehung (1.18) ein und beachtet in der Definition der VACF (1.17), daß sich der Mittelwert mit dem Gleichverteilungssatz zu $\langle \mathbf{v}^2 \rangle = \frac{3k_B \mathcal{T}}{m}$ ausdrücken läßt, so erhält man:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \mathbf{v} \mathbf{v}(t) \rangle dt = \frac{k_B \mathcal{T}}{m} \int_0^{\infty} G_{vv}(t) dt . \quad (1.24)$$

Der Selbstdiffusionskoeffizient läßt sich also als Integral der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion darstellen. Für die numerische Simulation bedeutet dies, daß man zur

Bestimmung von D zwei Wege beschreiten kann, d. h. einmal die Berechnung aus dem Anstieg der mittleren quadratischen Verschiebung für große Zeiten und zum anderen als Integral über die VACF. Dies eröffnet demnach eine Möglichkeit der Konsistenzprüfung. Es existiert eine ganze Klasse von Beziehungen zwischen mikroskopischen Korrelationsfunktionen und makroskopischen Transportkoeffizienten. Man nennt diese *Green-Kubo-Relationen*. Tab. 1.2 gibt einige solche Relationen an [3, 8].

Tabelle 1.2 Green-Kubo-Relationen

$K = \int_0^{\infty} \langle jj(t) \rangle dt$		
K	$j(t)$	Stromgröße
D	$v_i(t) = \frac{d}{dt} r_i(t)$	Teilchengeschwindigkeit
$\mathcal{V}k_B \mathcal{T} \left(\frac{4}{3} \eta + \zeta \right)$	$\sigma_{zz}(t) - p\mathcal{V} = \frac{d}{dt} \left(m \sum_{i=1}^N v_{iz}(t) z_i(t) \right) - p\mathcal{V}$	Diagonalelement des Spannungstensors
$\mathcal{V}k_B \mathcal{T} \eta$	$\sigma_{xz}(t) = \frac{d}{dt} m \sum_{i=1}^N v_{ix}(t) z_i(t)$	Nichtdiagonalelement des Spannungstensors
$\mathcal{V}k_B \mathcal{T}^2 \lambda$	$2j(t) = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N r_i(t) \left(m v_i^2(t) + \sum_{j=1}^N u(r_{ij}(t)) \right)$	Energiestrom
$\mathcal{V}k_B \mathcal{T} \sigma_{el}$	$j^{el}(t) = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N Q_i r_i(t)$	elektrischer Strom

Korrelationsfunktionen und Spektroskopie Ein zweiter – insbesondere aus experimenteller Sicht – bedeutsamer Punkt ist der Zusammenhang von Korrelationsfunktion $G(t)$ und spektraler Leistungsdichte $J(\omega)$. Dem Wiener-Khintchine-Theorem zufolge sind stochastische Prozesse sowohl durch ihre Korrelationsfunktion als auch durch ihr Frequenzspektrum charakterisiert; beide enthalten identische Informationen über den zugrundeliegenden Rauschprozeß [11–13]. Frequenz- und Zeitdomäne sind über eine Fouriertransformation miteinander verknüpft:

$$G(t) = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega \quad \text{und} \quad J(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \exp(i\omega t) G(t) dt . \quad (1.25)$$

Die Gleichungen (1.25) stellen den Übergang zwischen Dynamik und Spektroskopie dar. Zur Charakterisierung von Spektren bedient man sich häufig der normierten *Spektralmomente* (n -ter Ordnung) [6, 8]

$$M_n := \int_{-\infty}^{\infty} \omega^n \frac{J(\omega)}{J(0)} d\omega . \quad (1.26)$$

Diese Definition setzt die Konvergenz der Integrale voraus, was bei experimentell ermittelten Spektraldichten nicht selbstverständlich ist. Hierfür müßte $J(\omega)$ für jedes $n \in \mathbb{N}$ schneller abfallen als ω^{-n} , was nur für Banden in Gaußnähe der Fall ist. Bei Lorentzbanden divergiert z. B. schon das zweite Moment. Entwickelt man die (komplexe) Korrelationsfunktion um $t = 0$ in eine Taylorreihe,

$$G(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{n!} t^n \quad (1.27)$$

so stellt man fest, daß die Spektralmomente, sofern sie existieren, betragsmäßig mit den Entwicklungskoeffizienten übereinstimmen $a_n = (-i)^n M_n$.

Memoryfunktionen und verallgemeinerte Langevingleichung Häufig ist zu beobachten, daß die Korrelationsfunktionen – zumindest im Langzeitverhalten – einen exponentiellen Abfall der Form $G(t) \propto \exp(-t/\tau)$ aufweisen. Im Frequenzspektrum äußert sich dies im Lorentzischen Charakter der Bandenform. Abweichungen hiervon sind gewöhnlich erst im Hochfrequenzbereich $\omega \gg \text{hwhm}$ ⁸ sichtbar. Gemäß Gl. (1.25) entsprechen diese Abweichungen dann einem nichtexponentiellen Verlauf der CF im Kurzzeitbereich $t \ll \tau_C$. Um dieses Phänomen zu parametrisieren, führt man die sogenannten Memoryfunktionen (MF)⁹ ein:

$$\dot{G}(t) = - \int_0^t K(\tau) G(t - \tau) d\tau \quad (1.28)$$

Die Memoryfunktion $K(t)$ ist folglich als lösender Kern der Integralgleichung (1.28) definiert. Der Name „Memory“funktion erklärt sich daraus, daß bei gegebenem $K(t)$ das Verhalten der Korrelationsfunktion G zur Zeit t nur von deren Vorgeschichte $0 \leq \tau < t$ abhängig ist.¹⁰ Eine molekular-physikalische Interpretation erfährt die Memoryfunktion durch den sogenannten Zwanzig-Mori-Formalismus, der im folgenden beschrieben werden soll. Ausgangspunkt ist die 1908 von LANGEVIN [14] aufgestellte Gleichung zur Beschreibung der (translatorischen) Diffusion eines Brownschen Teilchens (vgl. [9, 11–13, 15]):

$$m\dot{v}(t) = -\xi v(t) + \mathfrak{F}(t) \quad (1.29)$$

Hierin sind m und v Masse und Geschwindigkeit des Teilchens, ξ der Reibungskoeffizient und \mathfrak{F} eine äußere, zufällige, von v unabhängige Kraft. Verglichen mit v fluktuiert \mathfrak{F} schneller¹¹; zudem verschwindet \mathfrak{F} im Mittel ($\langle \mathfrak{F}(t) \rangle = 0$). Die Langevingleichung (1.29)

⁸hwhm=half width at half maximum im Gegensatz zu fwhm=full width at half maximum; desweiteren wird ω hier als Abweichung von der Maximumfrequenz ω_0 verstanden.

⁹Eine Übersetzung der Fachbegriffe und Abkürzungen ins Deutsche wird nur dort vorgenommen, wo ein äquivalenter deutscher Terminus zur Verfügung steht.

¹⁰Das Verfahren läßt sich verallgemeinern, indem man die Memoryfunktion formal als Korrelationsfunktion auffaßt. Man erhält für die Memoryfunktion der Stufe $n + 1$: $\dot{K}_n(t) = - \int_0^t K_{n+1}(\tau) K_n(t - \tau) d\tau$.

¹¹Exakter formuliert hat \mathfrak{F} eine infinitesimal kleine Korrelationszeit $\langle \mathfrak{F}(t_1) \mathfrak{F}(t_2) \rangle \propto \delta(t_1 - t_2)$. D. h. auch, daß das entsprechende Frequenzspektrum gleichverteilt ist („weißes Rauschen“).

ist der Prototyp einer stochastischen Differentialgleichung und physikalisch anschaulicher als die mathematisch äquivalente Fokker-Planck-Gleichung (siehe z. B. [11–13]). Nach MORI [16, 17] und ZWANZIG [18] kann man Gl. (1.29) verallgemeinern, indem man die Geschwindigkeit $v(t)$ durch eine beliebige dynamische Variable $A(t)$ ersetzt. Die daraus resultierende Bewegungsgleichung in $A(t)$ ([16, 17])

$$\dot{A}(t) = i\Omega A(t) - \int_0^t K(\tau) A(t - \tau) d\tau + F(t) \quad (1.30)$$

nennt man *verallgemeinerte Langevingleichung* (*generalized Langevin-equation GLE*). Ihre ausführlicher Diskussion ist z. B. in [3, 8, 11–13, 19] zu finden. Die verallgemeinerte Frequenz Ω ist im bisher betrachteten Einvariablenfall – bei Stationarität – gleich Null. Die dynamische Variable $A(t)$ kann auch als Vektor mehrerer solcher Variablen aufgefaßt werden. Aus Gl. (1.30) wird eine Matrixgleichung gleicher Struktur und die Größen Ω_{ij} und K_{ij} werden zu Matrizen [8]. Vorteilhaft ist es, wenn der Satz von Variablen, der unter A zusammengefaßt wird, *alle* langsam relaxierenden Größen beinhaltet¹². Um von der verallgemeinerten Langevingleichung zu besser handhabbaren Ausdrücken zu gelangen, bedient man sich des folgenden Projektionsoperatorkalküls:

Projektionsoperatorformalismus Wir definieren einen Operator \hat{P}_A derart, daß für alle dynamischen Variablen $B(t)$ gilt¹³

$$\hat{P}_A B := \frac{\langle B|A^* \rangle}{\langle A|A^* \rangle} A \quad (1.31)$$

Wie man leicht sieht, ist der lineare Operator \hat{P} hermitesch und idempotent¹⁴, mithin ein Projektionsoperator. Er projiziert einen beliebigen Vektor B aus dem Liouvillerraum auf den Vektor A . Unter Verwendung dieses Projektionsoperators werden die in Gl. (1.30) eingeführten Größen verallgemeinerte Frequenz Ω , „Zufallskraft“ $F(t)$ und die Memoryfunktion $K(t)$ bestimmbar zu [21]:

$$i\Omega = \frac{\langle i\hat{L}A|A^* \rangle}{\langle A|A^* \rangle} \quad (1.32)$$

$$F(t) = ie^{(i(\hat{1}-\hat{P})\hat{L}t)} (\hat{1} - \hat{P}) \hat{L}A \quad (1.33)$$

$$\text{sowie } K(\tau) = \frac{\langle F(0)|F(\tau)^* \rangle}{\langle A|A^* \rangle} \quad (1.34)$$

Wie auch schon im Fall der klassischen Langevingleichung sind $F(t)$ und $A(0)$ unkorrelierte Größen; hier also orthogonale Vektoren. Die in Gl. (1.28) zunächst formal eingeführte Memoryfunktion ist hiernach als Korrelationsfunktion der stochastischen Kraft interpretierbar. Dies ist Inhalt des zweiten Fluktuations-Dissipations-Theorems [11, 12, 21].

¹²Zur nicht immer willkürfreien Unterscheidung „langsamer“ und „schneller“ Größen vgl. [20]

¹³ $\langle \cdot | \cdot \rangle$ ist das in Gl. (1.16) auf S. 9 definierte Skalarprodukt. Verwendet man konsequent den Dirac'schen Bra-Ket-Formalismus, so läßt sich \hat{P}_A elegant schreiben als $\hat{P}_A = \frac{|A\rangle\langle A|}{\langle A|A\rangle}$ [8]

¹⁴d. h. $\hat{P}^2 = \hat{P}$

Kennt man das Symmetrieverhalten der dynamischen Variablen (Verhalten bei Paritätswechsel, Spiegelungen, Zeitumkehr, usw.), so lassen sich detailliertere Angaben über die Frequenzmatrix Ω treffen [21]. Diese ist z. B. identisch Null, wenn die Komponenten in $A(t)$ gleich auf Zeitumkehr reagieren [8].

1.1.3 Phasenverlustprozesse in der Schwingungsrelaxation

Übersicht Wie bereits in Abschnitt 1.1.1 angeführt, ist das Fehlen einer allgemeingültigen Theorie ein entscheidendes Defizit der Flüssigkeitsphysik. Dies betrifft natürlich auch die Beschreibung der Schwingungsrelaxation, die für Gase und Festkörper einfacher möglich ist. Grundsätzlich erfordert die Behandlung intramolekularer Schwingungen ($\hbar\omega \gtrsim k_B T$) eine quantenmechanische Betrachtungsweise. Andererseits ist es aber sehr wohl möglich, die translatorische und rotatorische Bewegung klassisch zu beschreiben.¹⁵ Diese übliche, gemischte Darstellung beruht also auf einer Dichtematrix für die quantenmechanischen Schwingungsfreiheitsgrade, welche sich zeitlich durch die Kopplung an ein klassisches Bad entwickelt. Falls die Schwingungsmoden im Vergleich zu den klassischen Freiheitsgraden langsam relaxieren – eine solche Näherung heißt Markovnäherung¹⁶ – kann man elastische und inelastische Prozesse trennen. Hierbei bezeichnet man einen Prozeß als inelastisch (und damit die Energie- oder T_1 -Relaxation bewirkend), falls sich während eines Zusammenstoßes der Schwingungszustand eines Moleküls ändert. Ein elastischer Prozeß führt hingegen nur zu einer Änderung der Phase der Wellenfunktion, was als Phasenverlust oder T_2 -Prozeß bezeichnet wird. In der Schwingungsspektroskopie ist es üblich, anders als z. B. in der NMR-Spektroskopie, beide Prozesse unter dem Begriff „Schwingungsrelaxation“ zusammenzufassen. Wie bereits in der Überschrift deutlich wird, liegt das Augenmerk hier vor allem auf dem T_2 -Prozeß. Der Phasenverlust („dephasing“) kann u. a. durch Analyse der spektralen Linienform und der inhomogenen Verbreiterung im Ramanstreuungsspektrum sowie mittels Computersimulationen untersucht werden.

Korrelationsfunktionen nach Bratos und Tarjus S. BRATOS und G. TARJUS (BT) entwickelten eine Theorie zur Beschreibung der Bandenprofile im Ramanspektrum [22–25]; zu deren experimenteller Bestätigung vgl. z. B. [26–28]. Da auf diese Theorie im Folgenden zurückgegriffen wird, soll sie hier kurz skizziert werden. Der (spontane) Ramanstreuungsprozeß an einer flüssigen Probe kann durch folgende Gleichungen beschrieben

¹⁵Die Gültigkeit dieser Annahme läßt sich mit den beiden Größen thermische de-Broglie-Wellenlänge $\Lambda := \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T}}$ und charakteristische Rotationstemperatur $\Theta_{\text{rot}} := \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$ prüfen. Für diese muß gelten $\Lambda \sqrt[3]{\rho} \ll 1$ und $\Theta_{\text{rot}} \ll T$. Im Falle atomarer Flüssigkeiten genügt die erste Bedingung [3].

¹⁶Unter einem Markovprozeß versteht man einen stochastischen Prozeß, dessen zeitliche Entwicklung nur vom momentanen Zustand nicht aber von seiner Vorgeschichte abhängt. Dies ist gleichbedeutend damit, daß Übergänge innerhalb zweier aufeinanderfolgender Zeitintervalle unabhängig voneinander erfolgen [11, 12].

werden:

$$J_{\text{iso}}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \sum_{i,j} \langle a_{0i}^{(0)} a_{0j}^{(0)}(t) \rangle dt \quad (1.35)$$

$$J_{\text{aniso}}(\omega) \propto \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \sum_{i,j} \langle a_{0i}^{(2)} a_{0j}^{(2)}(t) \rangle dt . \quad (1.36)$$

$J_{\text{iso}}(\omega)$ und $J_{\text{aniso}}(\omega)$ bezeichnen das isotrope und das anisotrope Spektrum (zu deren Bestimmung vgl. [5]). Die $a_{0i}^{(l)}$ sind die Komponenten der Ordnung (l) des Ramanstreuensensors in irreduzibler Darstellung für das i-te Molekül. $a_{0i}^{(0)}$ ist natürlich ein Skalar; das isotrope Spektrum also rotationsinvariant. Vergleicht man die Gln. (1.35) und (1.36) mit Gl. (1.25), so findet man für die interessierenden Korrelationsfunktionen folgende Ausdrücke:

$$G^{(0)}(t) = \sum_{i,j} \langle a_{0i}^{(0)} a_{0j}^{(0)}(t) \rangle \quad (1.37)$$

$$G^{(2)}(t) = \sum_{i,j} \langle a_{0i}^{(2)} a_{0j}^{(2)}(t) \rangle . \quad (1.38)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeingültigkeit sei die Theorie hier nur für zweiatomige Moleküle entwickelt¹⁷, da in dieser Arbeit vorrangig solche „einfachen“ Flüssigkeiten untersucht werden. Ausgangspunkt zur Berechnung der CF's ist eine Taylorentwicklung der Tensorkomponenten nach Normalkoordinaten. Beachtet man die Tatsache, daß sich irreduzible Tensorkomponenten mittels Wignermatrixelementen transformieren (vgl. z. B. [29]), so erhält man:

$$G^{(0)}(t) = \left(\frac{\partial a^{(0)}}{\partial q} \right)_0^2 \sum_{i,j} \langle q_i q_j(t) \rangle \quad (1.39)$$

$$G^{(2)}(t) = \left(\frac{\partial a^{(2)}}{\partial q} \right)_0^2 \sum_{i,j} \langle q_i \mathcal{D}_{00}^{(2)}(\Theta_i(0)) q_j(t) \mathcal{D}_{00}^{(2)}(\Theta_j(t)) \rangle . \quad (1.40)$$

Eine häufig benutzte Näherung ist, daß Schwingung und Rotation nur schwach korreliert sind [24]. Damit zerfällt die Vier-Variablen-CF aus Gl. (1.40) in ein Produkt aus zwei Zwei-Variablen-CF's:

$$G^{(2)}(t) = \left(\frac{\partial a^{(2)}}{\partial q} \right)_0^2 \sum_{i,j} \langle q_i q_j(t) \rangle \langle \mathcal{D}_{00}^{(2)}(\Theta_i(0)) \mathcal{D}_{00}^{(2)}(\Theta_j(t)) \rangle . \quad (1.41)$$

Die Berechnung der Schwingungskorrelationsfunktion (VCF¹⁸) $\langle q_i q_j(t) \rangle$ beginnt mit den Heisenbergschen Bewegungsgleichungen in den \hat{q}_j :

$$\frac{d\hat{q}_j}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{q}_j] . \quad (1.42)$$

¹⁷Die Formulierung wird dadurch erheblich übersichtlicher, da zweiatomige Moleküle nur eine Normalmode besitzen.

¹⁸=vibrational cf

Der Hamiltonoperator des Systems ist $\hat{H}(\hat{q}, t) = \hat{H}_0(\hat{q}) + \hat{V}(\hat{q}, t)$. Hierin beschreibt \hat{H}_0 die anharmonische Schwingungsbewegung der *freien* Moleküle. Das stochastische Potential \hat{V} drückt die Störung der freien Bewegung durch die intermolekulare Wechselwirkung aus. Zur Lösung von Gl. (1.42) geht man in folgenden Schritten vor:

- 1) Auswahl eines Satzes von Basiswellenfunktionen $|k\rangle$ ($k = 0, \dots, N$) von $\hat{H}(0)$ derart, daß $|0\rangle$ den Grundzustand und $|k\rangle$ mit $k \neq 0$ einen Zustand, bei dem nur das k -te Molekül einfach angeregt ist, beschreiben.
- 2) Konstruktion eines Spaltenvektors $(q_i)_{0k}$ ($k = 1, \dots, N$).
- 3) Definition einer $N \times N$ Frequenzmatrix, gemäß $\hbar\Omega_{kl} = V_{kl}(q, t) - \delta_{kl}V_{00}(q, t)$ (mit $k, l = 1, \dots, N$).
- 4) Unterdrückung aller Matrixelemente, die unterschiedlich angeregte Zustände verbinden.

Gl. (1.42) geht über in die Heisenberggleichungen der Matrixelemente. Diese lassen sich formal lösen:

$$(q_i)_{k0} = e^{i\omega_0 t} \sum_l \exp_0 \left(i \int_0^t \Omega_{kl}(\tau) d\tau \right) (q_i)_{l0} \quad (1.43)$$

Hierin sind ω_0 die Schwingungsfrequenz des freien Moleküls und \exp_0 die zeitgeordnete Exponentialfunktion mit einer Matrix als Argument (vgl. hierzu z. B. [11]). Bei Ableitung von Gl. (1.43) wurde die Energierelaxation vollständig vernachlässigt. Dies ist zulässig, da zumindest im zweiatomigen Molekül die Schwingungszustände hinreichend weit auseinanderliegen. Ist nur der Grundzustand thermisch besetzt – was für $\hbar\omega \gg k_B T$ der Fall ist – so erhält man für die gesuchte Korrelationsfunktion:

$$\begin{aligned} \langle q_i q_j(t) \rangle_{\omega_0} &= \sum_k \langle [q_i(0)]_{0k} [q_j(t)]_{k0} \rangle \quad \text{und} \\ &= [q_i(0)]_{0i} [q_j(0)]_{j0} e^{i\omega_0 t} \left\langle \exp_0 \left(i \int_0^t \Omega(\tau) d\tau \right) \right\rangle_{ij} \quad (1.44) \end{aligned}$$

Um diese formale Aussage zu interpretieren, muß die zeitgeordnete Exponentialfunktion ausgewertet werden. Dies ist im allgemeinen Fall sehr schwierig; im vorliegenden gibt es jedoch aufgrund der gegebenen Symmetrie eine beträchtliche Vereinfachung. Der Hamiltonoperator des Systems ist invariant bezüglich der N -dimensionalen Permutationsgruppe. Diese Eigenschaft ermöglicht die folgenden Aussagen: Alle Diagonalelemente der Matrizen $\langle \Omega(t) \rangle$, $\langle \Omega(t_1)\Omega(t_2) \rangle$, $\langle \Omega(t_1)\Omega(t_2)\Omega(t_3) \rangle \dots$ sind untereinander gleich; ebenso alle Nichtdiagonalelemente. Dies ist plausibel, da alle Moleküle, alle Paare von Molekülen, alle Triplets von Molekülen, etc ... für die Mittelung gleichwertig sind. Hat man zwei Matrizen A, B mit dieser Eigenschaft, so kann man zeigen, daß diese bei jeglichen algebraischen Operationen erhalten bleibt. Außerdem kommutieren A und B . Unabhängig

von ihrer Ordnung N können solche Matrizen stets diagonalisiert werden. Sie besitzen zwei Eigenwerte; einen nichtentarteten $A_{11} + (N - 1)A_{12}$ und einen $(N - 1)$ -fach entarteten Eigenwert $A_{11} - A_{12}$. Die Transformationsmatrix ist dabei von den konkreten Werten der Matrixelemente unabhängig. Diese einschneidenden Eigenschaften ermöglichen die folgende Mittelung und bewirken, daß die Ergebnisse eine verhältnismäßig einfache mathematische Struktur haben. Die Mittelung über die zeitgeordnete Exponentialfunktion führt man mit Hilfe der Kumulantenentwicklung¹⁹ durch [11]. Da nach der Mittelung alle Operatoren kommutieren und die zeitgeordneten Exponentialfunktionen durch gewöhnliche ersetzt werden können, findet man nachdem alle Matrizen diagonalisiert wurden:

$$\langle q_i q_i(t) \rangle = \frac{1}{N} |(q_1)_{01}|^2 e^{i\omega_0 t} (e^{\lambda_1(t)} + (N - 1)e^{\lambda_2(t)}) \quad (1.45)$$

$$\langle q_i q_j(t) \rangle = \frac{1}{N} |(q_1)_{01}|^2 e^{i\omega_0 t} (e^{\lambda_1(t)} - e^{\lambda_2(t)}), \quad i \neq j \quad (1.46)$$

mit

$$\begin{aligned} \lambda_1(t) = & i \int_0^t (\langle \Omega_{11}(t_1) \rangle + (N - 1) \langle \Omega_{12}(t_1) \rangle) dt_1 \\ & - \int_0^t \int_0^{t_1} \left(\langle \Delta \Omega_{11}(t_1) \Delta \Omega_{11}(t_2) \rangle + (N - 1) (\langle \Delta \Omega_{11}(t_1) \Delta \Omega_{12}(t_2) \rangle \right. \\ & \quad \left. + \langle \Delta \Omega_{12}(t_1) \Delta \Omega_{11}(t_2) \rangle + \langle \Delta \Omega_{12}(t_1) \Delta \Omega_{12}(t_2) \rangle \right. \\ & \quad \left. + (N - 1)(N - 2) \langle \Delta \Omega_{12}(t_1) \Delta \Omega_{13}(t_2) \rangle \right) dt_2 dt_1 + \dots \quad (1.47) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lambda_2(t) = & i \int_0^t (\langle \Omega_{11}(t_1) \rangle - \langle \Omega_{12}(t_1) \rangle) dt_1 \\ & - \int_0^t \int_0^{t_1} \left(\langle \Delta \Omega_{11}(t_1) \Delta \Omega_{11}(t_2) \rangle - \langle \Delta \Omega_{11}(t_1) \Delta \Omega_{12}(t_2) \rangle \right. \\ & \quad \left. - \langle \Delta \Omega_{12}(t_1) \Delta \Omega_{11}(t_2) \rangle - (N - 1) \langle \Delta \Omega_{12}(t_1) \Delta \Omega_{12}(t_2) \rangle \right. \\ & \quad \left. - (N - 2) \langle \Delta \Omega_{12}(t_1) \Delta \Omega_{13}(t_2) \rangle \right) dt_2 dt_1 + \dots \quad (1.48) \end{aligned}$$

Hierbei ist $\Delta \Omega_{ij} = \Omega_{ij} - \langle \Omega_{ij} \rangle$. Die Funktionen $\langle \Delta \Omega_{1i}(t_1) \Delta \Omega_{1j}(t_2) \rangle$ liefern folgende Beiträge zur Frequenzfluktuation:

1) $i = j = 1$: den reinen Phasenverlust ("pure dephasing"; pd).

¹⁹Die Kumulanten einer Funktion $G(t)$ sind die Entwicklungskoeffizienten von $\ln G(t)$. (vgl. die Momentenentwicklung auf S. 12). Kumulanten und Momente hängen über „einfache“ Funktionen zusammen [11–13].

- 2) $i = j = 2$: den "flip-flop" genannten Prozeß des resonanten Energietransfers (RET). Hierbei handelt es sich um einen Zweikörperbeitrag.
- 3) $i = 1, j = 2$: den Kreuzeffekt zwischen reinem Phasenverlust und resonantem Energietransfer.
- 4) $i = 2, j = 3$: den Dreikörperbeitrag des resonanten Energietransfers; dem Exitonentransport im Festkörper ähnlich.

Die Imaginärteile von λ_1 bzw. λ_2 sind für die Frequenzverschiebung verantwortlich. Für das isotrope Spektrum gilt z. B.

$$J_{\text{iso}}(\omega) \propto \mathcal{FT} \{ e^{i\omega_0 t} e^{\lambda_1(t)} \} . \quad (1.49)$$

Im Falle des anisotropen Spektrums ist zusätzlich die Bestimmung der Korrelationsfunktion der Reorientierungsvariablen nötig. Deren Behandlung geschieht im Konzept der verallgemeinerten Langevingleichung (vgl. S. 13). Wenn man die Reorientierung als linearen Transportprozeß betrachtet (vgl. dazu [20]), so genügt zur Beschreibung ein einzelner rotatorischer Diffusionskoeffizient D_{\perp} :

$$J_{\text{aniso}}(\omega) \propto \mathcal{FT} \{ e^{i\omega_0 t} e^{\lambda_2(t)} e^{-6D_{\perp} t} \} . \quad (1.50)$$

Das wichtigste Fazit aus der BT-Darstellung der Schwingungskorrelation ist, daß neben einzelnen Molekülen und Molekülpaaren auch Dreierkopplungen relevant sind und somit die CF einer Dreierwechselwirkung einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag zur isotropen Linienform im Ramanspektrum liefert.

1.2 Potentiale

1.2.1 Allgemeines

Alle makroskopischen Eigenschaften einer Flüssigkeit sind Ausdruck ein und desselben zwischenmolekularen²⁰ Wechselwirkungspotentials, d. h. der auf molekularer Ebene wirkenden Kräfte. Rückschlüsse auf dieses Potential lassen sich im wesentlichen ziehen durch:

- 1) Röntgen- und Neutronenstreuexperimente
- 2) Schwingungsspektroskopie (IR- und vor allem Ramanspektroskopie)
- 3) thermodynamische Daten (Virialkoeffizienten, Wärmekapazitäten)
- 4) NMR-Relaxations-Spektroskopie

²⁰Damit sind alle Formen der Wechselwirkung gemeint, also sowohl inter- als auch intramolekulare.

Problematisch dabei ist, daß die experimentellen Daten häufig einen eindeutigen Schluß auf die Form des zugrundeliegenden Wechselwirkungspotentials und auf die es beschreibenden Parameter nicht zulassen. Vielmehr bedient man sich der Anpassung der gemessenen Daten an – möglichst realistische – Modelle. Es ist leicht einzusehen, daß ein einziges Experiment zur Bestimmung der intermolekularen Kräfte nicht ausreichend sein kann, da die Vielzahl der makroskopisch meßbaren Größen funktional mit den relativ wenigen Parametern des (Modell-) Potentials zusammenhängt. Unterschiedliche physikalische Eigenschaften werden durch unterschiedliche Bereiche der Potentialhyperfläche beschrieben. Als Basis für die Bestimmung der (semiempirischen) Potentialparameter sind also möglichst umfassende experimentelle Informationen Voraussetzung (vgl. [20]).

1.2.2 Atomare Systeme

Im Prinzip kann die Potentialhyperfläche U als (additive) Funktion der Koordinaten aller \mathcal{N} wechselwirkenden Teilchen geschrieben werden:²¹

$$U(\mathfrak{R}) = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{j>i}^{\mathcal{N}} u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{j>i}^{\mathcal{N}} \sum_{k>j>i}^{\mathcal{N}} u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (1.51)$$

Die Mehrfachsummationen laufen über alle Tupel verschiedener Teilchen i und j (k), wobei jedes Tupel nur einmal gezählt wird. Der erste Term in Gl. (1.51) repräsentiert den Effekt äußerer Felder. Dazu gehören z. B. auch die Gefäßwände. Die übrigen Terme stellen wirkliche Teilchenwechselwirkungen dar. u_2 – als das wichtigste darin – charakterisiert die Paarwechselwirkung. Handelt es sich um isotrope Teilchen – also neutrale, kugelsymmetrische Moleküle ohne innere Freiheitsgrade²² – so hängt das Paarpotential, wie ebenfalls leicht einzusehen ist, nur noch vom Abstand der beteiligten Kraftzentren ab, d. h. demnach $u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = u_2(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = u_2(r_{ij})$. Gl. (1.51) läßt in der Umsetzung zwei Möglichkeiten zu:

- 1) Bei u_2 handelt es sich um das „wahre“ Gasphasenpotential. Die höheren Terme (u_3, u_4, \dots) dienen der Korrektur, so daß das sich in der Summe ergebende Gesamtpotential zur Beschreibung einer Flüssigkeit geeignet erscheint.
- 2) Der Term u_2 stellt ein effektives Potential dar, das bereits Mehr-Körper-Beiträge enthält. Dann erscheinen in Gl. (1.51) keine höheren Terme mehr.

Obwohl Mehr-Körper-Beiträge in Flüssigkeiten einen signifikanten Einfluß haben sollten, werden sie innerhalb numerischer Simulationen nur sehr selten berücksichtigt.²³

²¹Es ist dabei vorerst ohne Belang, ob die Teilchen zu größeren Einheiten (Molekülen) zusammengefaßt sind oder nicht.

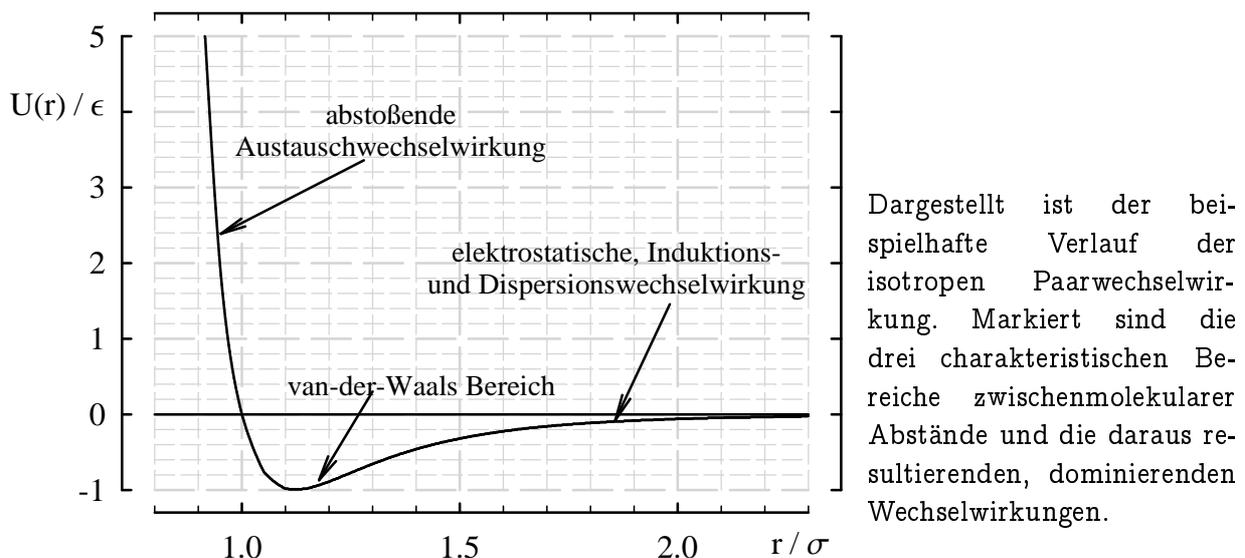
²²in Abschnitt 1.2.3 wird auf die Darstellung anisotroper Potentiale aus isotropen Wechselwirkungszentren genauer eingegangen werden

²³Bereits die Berechnung der Kräfte beim Paarpotential skaliert in der benötigten Rechenzeit für ein \mathcal{N} -Teilchensystem mit $\mathcal{N}^2/2$. Bei der Berechnung der Drei-Körper-Terme hingegen mit $\mathcal{N}^3/6$, verbunden mit einer entsprechenden Verlängerung der Rechenzeit.

Im folgenden sollen einige Überlegungen zu den Typen der zwischenmolekularen Wechselwirkung und zu ihrer analytischen Struktur angestellt werden. Auf eine eingehendere Behandlung quantenchemischer Fragen – so z. B. derjenigen nach *ab initio* Berechnung – muß hier verzichtet werden. (vgl. dazu [30] aber auch [31–33]) Im einfachsten Fall des isotropen Paarpotentials lassen sich im prinzipiellen Verlauf drei charakteristische Bereiche feststellen. Es gilt zu bemerken:

- 1) Für kleine Abstände – bezogen auf die charakteristischen Dimensionen der Moleküle – ist das Potential immer stark abstoßend. Hier überwiegt die Austauschwechselwirkung der beteiligten Systeme.
- 2) Im Bereich mittlerer Abstände sind abstoßende und anziehende Kräfte ähnlich stark. Es treten alle Wechselwirkungstypen auf.
- 3) Im Bereich großer Abstände, wenn nur noch geringe Überlappung der beiden Ladungsverteilungen auftritt und der Elektronenaustausch vernachlässigbar ist, wirkt im wesentlichen eine anziehende Kraft aufgrund der Dispersionswechselwirkung.

Abbildung 1.3 Einteilung der zwischenmolekularen Wechselwirkung



Es zeigt sich, daß im Rahmen einer klassischen Simulation die quantenmechanische Beschreibung der zwischenmolekularen Wechselwirkung *nicht* nötig ist, da Quanteneffekte bereits bei mittleren Abständen vernachlässigbar sind und der numerische Aufwand unverhältnismäßig groß wird. Man versucht daher, den Potentialverlauf durch möglichst einfache analytische Funktionen auszudrücken. Dabei sind diese so auszuwählen, daß sie möglichst den exakten – also quantenmechanischen – Verlauf widerspiegeln. Im wesentlichen läßt sich der Potentialverlauf in einen anziehenden und einen abstoßenden Bereich einteilen. Im Bereich mittlerer und großer Abstände dominiert die anziehende Dispersionswechselwirkung. Diese ist durch eine Multipolentwicklung darstellbar, wobei der führende Term proportional zu r^{-6} ist. In der Regel kann man attraktive Terme

höherer Potenz in r vernachlässigen. Im Bereich kleiner Teilchenabstände ist die starke abstoßende Wechselwirkung zu berücksichtigen. Diese ist in quantenmechanischen Austauscheffekten begründet, die bei starker Annäherung der Moleküle und dadurch bedingter Überlappung der Elektronenhüllen auftreten. Die Überlappungsintegrale sind im wesentlichen proportional zu $\exp(-\alpha r)$ [30]. Es ist daher sinnvoll, den repulsiven Teil der Wechselwirkungsenergie ebenfalls an eine Exponentialfunktion anzupassen. Da dies eine rechenintensive Funktion ist, verwendet man häufig, in Analogie zur Multipolentwicklung, einen Term proportional zu r^{-n} :

$$U(r) = \frac{d}{r^n}, \quad r < \sigma . \quad (1.52)$$

Die Parameter d und n bestimmen die Stärke der Abstoßung. Meist verwendet man $n = 12$, seltener auch $n = 18$. Nach dem eben Gesagten ergibt sich als sinnvoller Ansatz für das intermolekulare Wechselwirkungspotential (ohne Berücksichtigung der elektrostatischen WW):

$$U(r) = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6} . \quad (1.53)$$

Hierbei sind C_6 bzw. C_{12} die Parameter der attraktiven bzw. repulsiven Wechselwirkung. Die letzten beiden Terme in Gl. (1.53) sind hier durch ein Potential von *Lennard-Jones-Form* [34] beschrieben, welches sich, wie generell üblich, folgendermaßen verallgemeinern läßt:

$$U(r) = \alpha \epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^n - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^m \right) \quad (1.54)$$

mit $\alpha = \frac{1}{n-m} \left(\frac{n^n}{m^m} \right)^{\frac{1}{n-m}}, \quad U_{\min} = \epsilon, \quad U(\sigma) = 0 .$

Am häufigsten verwendet man, der ursprünglichen Lennard-Joneschen Intention entsprechend, $m = 6$ und $n = 12$ (so auch in (1.53)) und erhält:

$$U(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) . \quad (1.55)$$

Den prinzipiellen Verlauf eines solchen LJ(6,12) Potentials zeigt Abb. 1.3. BUCKINGHAM [35] schlug vor, den Term r^{-12} durch eine Exponentialfunktion zu ersetzen:

$$U(r) = A e^{-Br} - \frac{C}{r^6} . \quad (1.56)$$

Auch diese Art des Potentials wird erfolgreich verwendet [32, 33], so auch im Rahmen dieser Arbeit.

1.2.3 Molekulare Systeme

Die bisherigen Überlegungen bezogen sich auf Systeme einfacher kugelsymmetrischer Teilchen und damit isotroper Potentiale. Wäre die Anwendung auf solche Systeme beschränkt, hätte die Methode der MD-Simulation sicher nicht die große Bedeutung erlangt, die sie momentan besitzt. Eine Verallgemeinerung auf kompliziertere Moleküle

ist prinzipiell auch im bisherigen Bild des intermolekularen Potentials möglich. Idealerweise umfaßt dieses Bild alle Aspekte der chemischen Bindung einschließlich deren Bildung und Aufbrechen. Das läßt sich jedoch nur in einer vollständig quantenmechanischen Behandlung realisieren. Hier treten neben den bereits erwähnten universellen WW zusätzlich noch elektrostatische, Polarisations- und Resonanz-WW auf. Gewöhnlich umgeht man das Problem dadurch, daß durch geeignete Potentialfunktionen die inneren Freiheitsgrade, d. h. Bindungslängen und -winkel etc, berücksichtigt werden. Ob man einzelne Freiheitsgrade als *eingefroren* betrachten und damit starre von flexiblen Modellen unterscheiden kann, hängt davon ab, inwieweit intramolekulare Schwingungen hoher Frequenz problemrelevant sind. Gewöhnlich realisiert man die anisotropen Molekülpotentiale durch mehrere isotrope Wechselwirkungszentren im Molekül. Diese sind häufig den Atomen zugeordnet, müssen jedoch nicht zwangsläufig mit ihnen zusammenfallen.²⁴ Eng verbunden mit diesem eher auf der Molekülstruktur basierenden Ausgangspunkt ist das Modell der Ladungsverteilung wonach man, in einfachster Form, verschiedene Partiaalladungen im Molekül so anordnet, daß sich die experimentellen Werte für das Dipol- und Quadrupolmoment (bzw. höhere Multipolmomente) ergeben [36]. Die Lage der Partiaalladungen muß dabei nicht mit den Zentren der anderen Potentialbeiträge zusammenfallen. Die dadurch möglichen Singularitäten müssen durch den Einsatz spezieller Schalter- oder Dämpfungsfunktionen vermieden werden (vgl. S. 42). Zudem sind die Koeffizienten im Potentialmodell nun nicht mehr unabhängig vom Ladungsmodell.

starre Modelle Für die Beschreibung der Wechselwirkung starrer Moleküle sind (mindestens) zwei Koordinatensysteme erforderlich [20]. Zum einen das ortsfeste Laborkoordinatensystem (LKS), in dem Schwerpunkt \mathfrak{R} und Orientierung $\vec{\Omega}$ des Moleküls angegeben werden, zum anderen ein molekülfestes System (MKS) zur Berechnung der Koordinaten r_i der Wechselwirkungszentren. Die Gesamtwechselwirkungsenergie des Systems A...B ist dann die Summe der Paarbeiträge²⁵:

$$U(\mathfrak{R}, \vec{\Omega}_A, \vec{\Omega}_B) = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} U_{nb}(r_{ij}) . \quad (1.57)$$

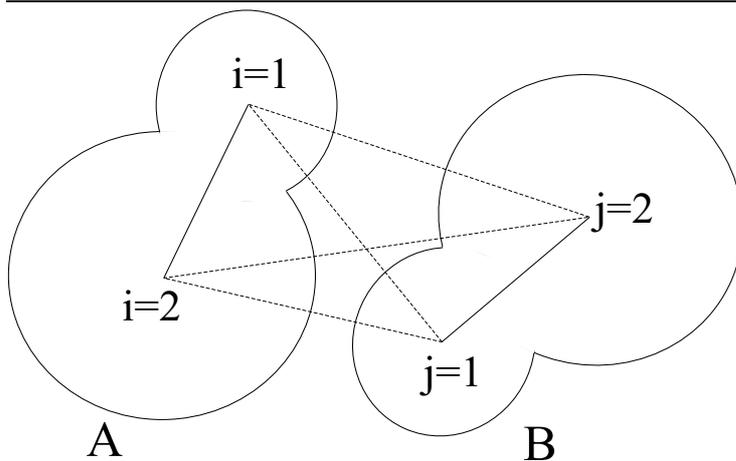
Der Index i durchläuft die Wechselwirkungszentren im Molekül A, der Index j die im Molekül B; Abb. 1.4 stellt dies schematisch für ein zweiatomige Moleküle dar. Damit ist $r_{ij} = |\mathbf{r}_{Ai} - \mathbf{r}_{Bj}|$ der Abstand der Wechselwirkungszentren verschiedener Moleküle [36]. Man beachte dabei, daß die Coulomb-Energie häufig andere Kraftzentren erfaßt als die übrigen Beiträge.

Modelle mit inneren Freiheitsgraden Häufig, insbesondere bei größeren Molekülen, genügt das Modell der fixierten inneren Freiheitsgrade nicht mehr den benötigten Anforderungen. Hier muß ein inneres Kraftfeld eingesetzt werden. Ein solches, den „chemischen

²⁴Häufig findet man mehr Wechselwirkungszentren als Atome. Zudem ist es möglich und üblich für jeden Teilbeitrag zum Potential einen eigenen Satz von Kraftzentren zu benutzen.

²⁵Damit wird – wie im folgenden stets – die paarweise Additivität der Wechselwirkungsenergie vorausgesetzt.

Abbildung 1.4 Ein Modellsystem zweiatomiger Moleküle



Die Linien zeigen die wechselwirkenden Atompaare in der site-site-Darstellung an.

Vorstellungen“ entsprechendes, ist das sogenannte Valenzkraftfeld. Das Feld wird so angesetzt, daß rücktreibende Kräfte längs bzw. senkrecht kovalenter Bindungen wirken. Damit werden die Gleichgewichtsgrößen Bindungslänge l_0 , Bindungs- und Torsionswinkel Θ_0 , φ_0 gesichert. Ein harmonisches Potential ist ungeeignet, die Moleküldeformation bei großen Auslenkungen korrekt zu beschreiben. Ein übliches Potential ist das *Morse-Potential*

$$U_{\text{Morse}}(l) = D (1 - e^{-a(l-l_0)})^2 \quad (1.58)$$

mit der Dissoziationsenergie D . Möglich ist auch eine Entwicklung nach Potenzen in r , eine Ergänzung des harmonischen Potentials durch einen kubischen Term gemäß

$$U(l) = \frac{1}{2}k(l - l_0)^2 + f(l - l_0)^3 \quad (1.59)$$

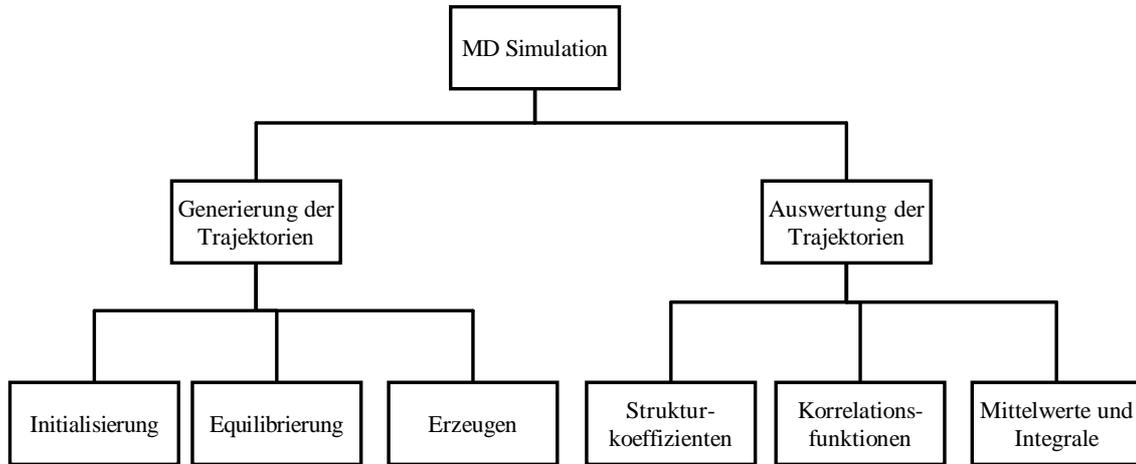
ist weitverbreitet. Es ist dabei zu bemerken, daß das kubische Potential (Gl. (1.59)) für große Abstände zu einem unrealistischen Verlauf führt. Es ist daher sinnvoll, das kubische Glied in der Simulation erst nach einer Einlauf- oder Equilibrierungsphase zuzuschalten, wenn die Moleküle bereits eine geeignete Struktur angenommen haben. Man beachte ferner, daß die Potentialfunktion der inneren Koordinaten für eine MD-Simulation *nicht* mit der Potentialfunktion der vollständigen Schwingungsanalyse identisch ist. Bei großen Auslenkungen ist die Annahme der Unabhängigkeit der Deformation unterschiedlicher Bindungslängen und -winkel nicht mehr gerechtfertigt. Dann ist das Valenzkraftfeld durch Nichtdiagonalglieder in der Kraftkonstantenmatrix zu ergänzen.

1.3 Molekulardynamische Simulation

1.3.1 Grundgedanken

Unter einer “molecular dynamics” Simulation versteht und realisiert man nur die (zwangsweise numerische) Lösung der mechanischen (Newtonschen und Eulerschen) Bewegungs-

Abbildung 1.5 MD-Simulation



Die Abbildung zeigt schematisch die Phasen einer MD-Simulation. Die Generierung der Trajektorien und ihre Auswertung wurden in dieser Arbeit – so wie hier dargestellt – stets zeitlich getrennt. Der Prozeß der Trajektorienberechnung wird in Abb. 1.6 genauer dargestellt.

gleichungen eines Systems aus \mathcal{N} Teilchen sowie die sich aus den gewonnenen mikroskopischen Bewegungsgrößen (vgl. Abb. 1.5) durch Mittelwertbildung ergebenden interessierenden physikalischen Größen (z. B. Verteilungsfunktionen, Diffusionskoeffizienten, Halbwertsbreiten und Linienverschiebungen im Schwingungsspektrum). Den prinzipiellen Ablauf der eigentlichen Simulation zeigt Abb. 1.6.

1.3.2 Algorithmen zur Berechnung der Trajektorien

Verlet-Algorithmus Zu lösen sind die Newtonschen Differentialgleichungen:

$$m_i \ddot{q}_i = F_i \quad \text{mit} \quad F_i = \frac{\partial U}{\partial q_i} . \quad (1.60)$$

Es existieren eine ganze Reihe von verschiedenen Algorithmen, um bei kontinuierlichen Potentialen die Trajektorien stückweise – mit einem Zeitinkrement δt – zu berechnen. Besonders anschaulich ist der *Verletsche Algorithmus* [37, 38]. Er ist Grundlage des hier verwendeten Programms und soll daher ausführlicher erläutert werden: Addiert man zur Taylorentwicklung von r_i zum Zeitpunkt $t + \delta t$

$$r_i(t + \delta t) = r_i + v_i \delta t + \frac{\delta t^2}{2} \ddot{r}_i(t) + \dots$$

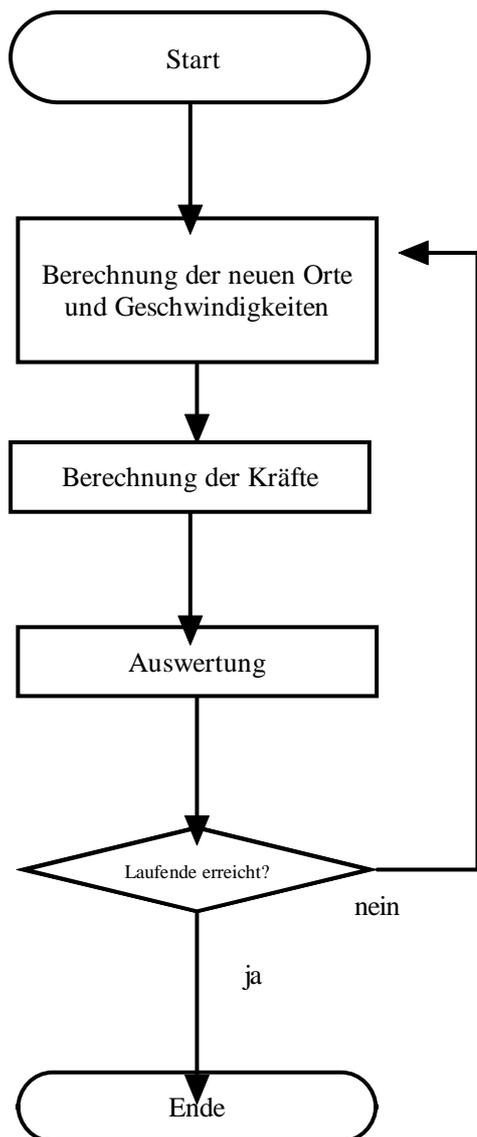
die zeitinverse

$$r_i(t - \delta t) = r_i - v_i \delta t + \frac{\delta t^2}{2} \ddot{r}_i(t) - \dots$$

so ergänzen sich alle ungeraden Potenzen in δt zu Null und man findet unter Vernachlässigung von Gliedern vierter und höherer Ordnung

$$r_i(t + \delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \delta t) + \delta t^2 \ddot{r}_i(t) . \quad (1.61)$$

Abbildung 1.6 Ablaufplan der MD-Simulation



Die Abbildung zeigt den grundlegenden Organisationsplan einer MD-Simulation. Als Startsituation kann entweder ein bereits equilibriertes Ensemble oder ein solches mit definierten Anfangsbedingungen (z. B. fcc-Gitter der Teilchenmittelpunkte und Maxwellverteilung der Geschwindigkeiten) benutzt werden. Zur Berechnung der (neuen) Orte und Geschwindigkeiten existieren eine ganze Reihe von Algorithmen. Im Falle kontinuierlicher Potentiale werden meist Varianten des Verlet-Algorithmus (s. u.) verwendet. Mit Hilfe der neuen Teilchenorte können dann aus dem gegebenen Potential die Kräfte berechnet werden. Diese gehen im nächsten Zeitschritt in die Berechnung der Orte und Geschwindigkeiten ein. Die Auswertung umfaßt entweder die direkte Berechnung der zu ermittelnden Größen oder die Speicherung der Daten für ein Berechnung nach dem eigentlichen MD-Lauf. Ist das geplante Ende der Simulation noch nicht erreicht, so wird mit der Berechnung der Orte und Geschwindigkeiten fortgesetzt.

Gl. (1.61) stellt den klassischen Verlet-Algorithmus dar, in dem die Geschwindigkeit v_i nicht explizit auftritt. Wird sie benötigt – um beispielsweise die kinetische Energie und damit die Temperatur zu berechnen – läßt sie sich aus der Zentralkdifferenz

$$v_i(t) = \frac{r_i(t + \delta t) - r_i(t - \delta t)}{2\delta t}$$

bestimmen. Eine Weiterentwicklung – der sogenannte *velocity-Verlet-algorithm* (VVA) [39] – beseitigt diesen Nachteil.

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \delta t v_i(t) + \frac{\delta t^2}{2m_i} \mathfrak{F}_i(t) \quad (1.62)$$

$$v_i(t + \delta t) = v_i(t) + \frac{\delta t}{2m_i} (\mathfrak{F}_i(t) + \mathfrak{F}_i(t + \delta t)) \quad (1.63)$$

Dieses Verfahren wird zur Zeit wohl am häufigsten eingesetzt. Es ist dem originären Verlet-Algorithmus völlig äquivalent. Einer der Vorteile dieser beiden Algorithmen ist ihre exakte Reversibilität. Daraus resultiert eine ausgezeichnete, als mögliches Gütekriterium dienende, Stabilität der Gesamtenergie²⁶

mehratomige Moleküle Bisher haben wir uns auf die Simulation von kugelförmigen Teilchen beschränkt. Dies reicht natürlich für die Beschreibung realer Flüssigkeiten – insbesondere für deren spektroskopische Eigenschaften – nicht aus. In der MD-Simulation von Molekülen werden drei verschiedene Wege beschränkt:

- 1) Man verwendet verallgemeinerte Koordinaten und löst die Lagrange-Gleichungen zweiter Art numerisch [40]. Dies setzt eine feste Geometrie voraus, ist also nur bei Molekülen möglich, die eine getrennte Behandlung von inter- und intramolekularer Bewegung zulassen. Diese Methode impliziert einen numerisch sehr hohen Aufwand, da komplizierte Winkelfunktionen zu berechnen sind. Außerdem können numerische Singularitäten („Division durch Null“) auftreten.
- 2) Man stellt die Flüssigkeit als ein Ensemble von Atomen dar, deren chemische Bindung durch entsprechende Potentialfunktionen oder verallgemeinerte Paarpotentiale beschrieben werden [41]. Es sind also $3 \times \mathcal{N}_{\text{Atom}} \times \mathcal{N}_{\text{Moleküle}}$ Differentialgleichungen simultan zu lösen, wobei aufgrund der deutlich differierenden Zeitskalen von inter- und intramolekularer Bewegung sehr lange Simulationen mit kleinen Zeitinkrementen auszuführen sind (vgl. S. 31). Die intramolekularen Kräfte werden explizit berechnet; zu ihrer Transformation in die inneren Koordinaten (des Moleküls) dient eine sogenannte B-Matrix [42].
- 3) Einen Kompromiß stellt die Methode der Lagrange-Gleichungen erster Art dar. Auch hier ist die Flüssigkeit als Ensemble von Atomen dargestellt, die feste Geometrie wird durch holonome Nebenbedingungen²⁷ zwischen den Atompaaaren gesichert [43, 44].

²⁶Gemeint ist hierbei der statistische Mittelwert der Gesamtenergie; der momentane Wert kann durchaus schwanken. Selbstverständlich gilt die Konstanz der Gesamtenergie nur beim Fehlen äußerer Kräfte.

²⁷Holonome Nebenbedingungen sind solche, die die zeitlichen Ableitungen der Koordinaten nicht explizit enthalten bzw. durch Integration in eine solche Form gebracht werden können.

Da die letzte Methode für die hier vorgestellten Simulationsrechnungen verwendet wurde, soll sie am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls der festen Bindungslänge l_0 kurz erläutert werden. Es gilt folgende Bedingungsgleichung:

$$\sigma := \frac{1}{2} \left(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^2 - l_0^2 \right) = 0 . \quad (1.64)$$

Die zur Sicherung der Bindungslänge l_0 nötige Zwangskraft \mathfrak{Z}_i auf das Kraftzentrum i ist

$$\mathfrak{Z}_i = -\lambda \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \sigma = (-1)^{i+1} \lambda \mathbf{r}_{12} . \quad (1.65)$$

Für den Verbindungsvektor der Kraftzentren \mathbf{r}_{12} liefert der Verlet-Algorithmus:

$$\mathbf{r}_{12}(t + \delta t) = \mathbf{r}'_{12}(t + \delta t) - \lambda \frac{\delta t^2}{m^*} \mathbf{r}_{12}(t) . \quad (1.66)$$

Hierin beschreibt der gestrichene Vektor den Zustand wie er sich ohne Zwangskräfte nur unter dem Einfluß der intermolekularen Wechselwirkung einstellen würde. m^* ist die reduzierte Masse des Moleküls und λ der noch zu bestimmende Lagrange-Parameter. Setzt man (1.66) in (1.64) ein, so erhält man folgende quadratische Bestimmungsgleichung für λ :

$$\lambda^2 \frac{\delta t^4}{m^{*2}} \mathbf{r}_{12}^2(t) - 2\lambda \frac{\delta t^2}{m^*} \mathbf{r}_{12}(t) \mathbf{r}'_{12}(t + \delta t) + (\mathbf{r}'_{12}(t + \delta t))^2 = l_0^2 . \quad (1.67)$$

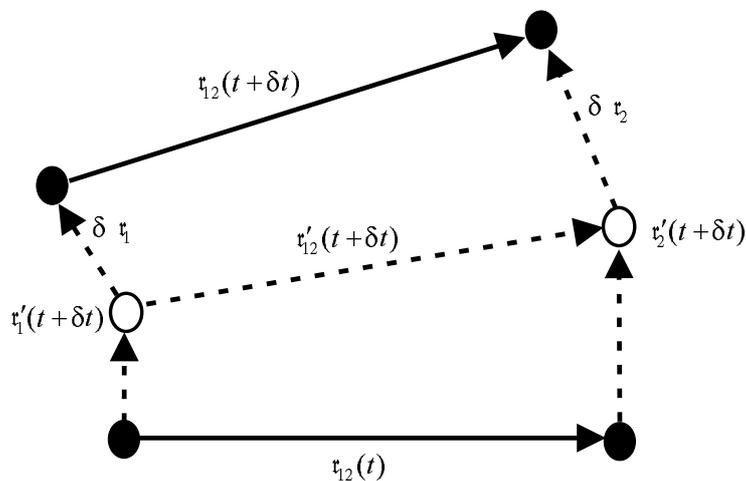
Sie ist im diatomaren Falle exakt lösbar, da alle vorkommenden Koordinaten bekannt sind. Die numerische Umsetzung für den Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus (VVA) ist das sogenannte RATTLE-Verfahren [43], welches in Abb. 1.7 schematisiert ist.

1.3.3 Periodische Randbedingungen

Bei der MD-Simulation ist man gewöhnlich aufgrund der zur Verfügung stehenden begrenzten Rechnerkapazitäten gezwungen, relativ kleine Ensemble zu bearbeiten. Betrachtet man nun nur diesen Ausschnitt, so verhält sich die Flüssigkeit wie ein winziges Tröpfchen, d. h. Oberflächeneffekte spielen eine wesentliche Rolle. Um dies zu umgehen, wird gewöhnlich der folgende Trick angewendet: Man stellt sich vor, daß die eigentliche Simulationsbox in allen drei Raumrichtungen an identische Boxen grenzt, die durch Verschieben der Ausgangsbox um ganzzahlige Vielfache der Kantenlänge L ²⁸ entlang der Koordinatenachsen entstanden sind. Man erhält somit ein zwar fiktives, doch unendliches System (vgl. Abb. 1.8). Verläßt ein Teilchen die Box in einer Richtung, so muß es ein Abbild desselben geben, das im gleichen Moment in die Box eintritt. Die Teilchenzahl im Simulationsvolumen ist also stets konstant. Da alle Abbilder eines Teilchens immer identischen Kräften ausgesetzt sind, würde die Periodizität eines solchen Systems, wäre es real, für alle Zeiten erhalten bleiben. Korrekt formuliert handelt es sich also um *räumlich periodische Anfangsbedingungen* und nicht um *periodische Randbedingungen*; wir werden jedoch dem üblichen Sprachgebrauch folgen.

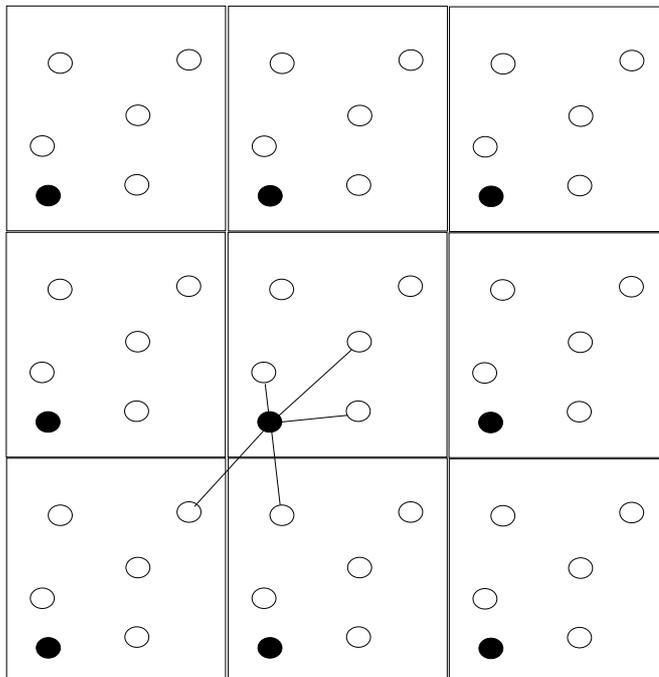
²⁸vereinfachend wird hier eine kubische Simulationsbox betrachtet

Abbildung 1.7 Lagrange-I-Verfahren für ein diatomares Molekül (schematisiert)



Zuerst werden die Verschiebungen aller Massepunkte unter dem Einfluß der intermolekularen Kräfte berechnet (\circ). Dann werden iterativ die Zwangsbedingungen berücksichtigt und die gewichteten Verschiebungen δr_i berechnet. Diese realisieren die gewünschte feste Bindungslänge (\bullet). Das Verfahren liefert möglicherweise Kraftkomponenten, die die Energieerhaltung beeinträchtigen. Der numerische Fehler ist von gleicher Größenordnung wie beim ursprünglichen VVA.

Abbildung 1.8 Periodische Randbedingungen



Im Bild ist die schematische Fortsetzung der Simulationsbox (in der Mitte) mit identischen Boxen nach allen Seiten vereinfacht dargestellt. Durch die minimum-image-convention wird bei der Berechnung der Wechselwirkung zu einem gegebenen Teilchen (schwarz) immer das Bildteilchen mit dem kleinsten Abstand benutzt. Dies ist durch die Linien symbolisiert.

Ein gegebenes Teilchen i wechselwirkt nun, unserem Ansatz gemäß, außer mit einem anderen gegebenen Teilchen j in der Ursprungsbox $\mathbf{r}_j(x, y, z)$ auch mit dessen Abbildern an den Orten $\mathbf{r}_j(x+n_1L, y+n_2L, z+n_3L)$ ($n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$). Es ist im allgemeinen Fall aber nicht wünschenswert, eine solche unnötige Rückkopplung in das System einzubringen. Zudem klingen die meisten Kräfte relativ schnell auf einen sehr kleinen Wert²⁹ ab, dessen Berechnung mit einem nicht unerheblichen Aufwand verbunden wäre. Man berechnet daher die Paarwechselwirkung nur bis zu einem Abstand r_c , dem *cutoff-Radius* und setzt potentielle Energie und Kraft für größere Abstände gleich Null. Diese Methode ist natürlich bei langreichweitigen Wechselwirkungen nicht zulässig, also und besonders auch bei der elektrostatischen (s. unten). Als cutoff Radius eignen sich Werte kleiner oder gleich der halben Boxlänge. Man betrachtet dann für jedes Teilchen i nur die $\mathcal{N} - 1$ Abbilder, die innerhalb einer gedachten Box liegen, deren Zentrum Teilchen i ist. Dies ist die *minimum image Konvention*. Abb. 1.8 zeigt eine solche Auswahl.

Möglich wäre es auch, Kraft und Potential in $r = r_c$ stetig zu Null werden zu lassen. Den dann nötigen größeren Korrekturen stehen verbesserte numerische Stabilität und verbesserte Erhaltung der Gesamtenergie gegenüber.

1.3.4 langreichweitige Wechselwirkungen

Enthalten die Potentiale Beiträge, die nur langsam mit der Entfernung abklingen, so kann die minimum-image-Konvention nicht länger aufrechterhalten werden, da für Teilchenabstände in der Größenordnung des cutoff-Radius noch deutliche Wirkungen ausgeübt werden. Dies trifft auch für die fast immer zu berücksichtigende elektrostatische Wechselwirkung zu, an deren Beispiel die Behandlung hier skizziert werden soll. Die am meisten verwandte Technik ist die Methode der *Ewald-Summation*, die ursprünglich zur Berechnung elektrostatischer Potentiale in der Kristalloptik entwickelt wurden [45, 46]. Bei der Ewaldschen Methode nimmt man die von außen eingebrachte Periodizität des Systems (vgl. 1.3.3) ernst und berechnet die elektrostatische Wechselwirkung eines unendlichen Gitters periodisch fortgesetzter MD-Boxen. Die Wechselwirkungsenergie ist dann

$$U^{\text{el}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}}' \left(\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \frac{4\pi\epsilon Q_i Q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|} \right). \quad (1.68)$$

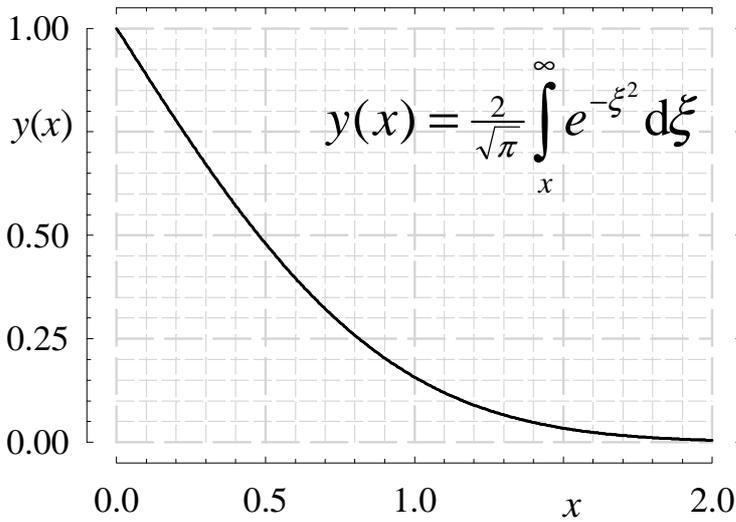
Die Zentralbox wird dabei um den Vektor $\mathbf{n} = (n_1L, n_2L, n_3L)$ (mit $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$) verschoben, um zur jeweiligen Abbildbox zu gelangen. Die gestrichene Summe zeigt an, daß für $i = j$ der Term mit $\mathbf{n} = \mathbf{0}$ ausgelassen wird. Nun führt man eine Abschirmfunktion $\gamma(r)$ ein, die für kleine Argumente gleich Eins ist und so schnell abklingt, daß sie für Werte größer als die halbe Boxlänge praktisch Null wird. Eine beliebte Abschirmfunktion ist das komplementäre Fehlerintegral

$$\gamma(r) = \text{erfc}(\kappa r) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\kappa r}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi, \quad (1.69)$$

²⁹ $U_{\text{LJ}}(3\sigma) = \frac{-2912\epsilon}{531441} \approx 0.0055\epsilon$

(\varkappa ist hierin ein frei wählbarer Parameter; siehe Abb. 1.9). Nun kann man die Reihe in

Abbildung 1.9 Verlauf der Abschirmfunktion



Angegeben ist der prinzipielle Verlauf der als Abschirmfunktion verwendeten komplementären Fehlerfunktion $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi$. Durch Skalierung der Variablen $x = \eta r$ läßt sich ein unterschiedlich schneller Abfall erzeugen. Der frei wählbare Parameter η bestimmt die Reichweite des abgeschirmten Potentials. Sein Wert muß empirisch bestimmt werden. Ein geeigneter Ausgangswert ist $\eta = 0.25$.

1.68 in zwei Teile aufspalten:

$$\frac{1}{|r_i - r_j + n|} = \frac{\gamma(|r_i - r_j + n|)}{|r_i - r_j + n|} + \frac{1 - \gamma(|r_i - r_j + n|)}{|r_i - r_j + n|} . \quad (1.70)$$

Der erste Term trägt wegen der Auswahl von γ nur für $n = 0$ bei. Den zweiten Term stellt man als Fourierreihe dar und profitiert dabei davon, daß

- 1) bei räumlich langsam veränderlichen Funktionen bereits wenige Summanden die Funktion befriedigend reproduzieren und
- 2) die Reihe für eine Funktion in einer kubischen Box die periodischen Fortsetzungen automatisch bei formaler Verwendung für Orte außerhalb der Box enthält.

Es folgt daraus (vgl. [36]):

$$\begin{aligned} U^{\text{el}} = & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \left(\frac{Q_i Q_j}{|r_i - r_j|} \operatorname{erfc}(\varkappa |r_i - r_j|) \right. \\ & \left. + \frac{4\pi}{L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{Q_i Q_j}{k^2} \exp\left(\frac{-k^2}{4\varkappa^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot (r_i - r_j)) \right) \\ & - \frac{\varkappa}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} Q_i^2 + \frac{2\pi}{3L^3} \left(\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} Q_i r_i \right)^2 . \end{aligned} \quad (1.71)$$

Die beiden letzten Summanden sind der *Selbstwechselwirkungsterm* und der *Oberflächenterm*, welcher hier für ein vom Vakuum umgebenes System angegeben ist. Es ist üblich, in der Fourierreihe in Gl. (1.71) etwa $5^3 = 125$ \mathbf{k} -Vektoren zu berücksichtigen.

1.3.5 MD-Simulation für das kanonische Ensemble

Experimente werden fast immer bei vorgegebener Temperatur durchgeführt. Will man Ergebnisse aus der MD-Simulation mit den Resultaten solcher Experimente vergleichen, stößt man auf Schwierigkeiten, da diese fast immer als Funktion von Temperatur oder Druck und nicht von Teilchenzahl, Volumen und Gesamtenergie vorliegen. Man muß also MD-Simulationen für genau definierte Temperaturen durchführen³⁰. Das ist aber im \mathcal{NVE} -Ensemble nicht ohne weiteres möglich. Hier ist zwar die Gesamtenergie eine Konstante, aber die kinetische Energie und damit die Temperatur schwankt. Eine Simulation mit vorgegebener Temperatur ist auf zwei ganz unterschiedlichen Wegen zu bewerkstelligen. Die einfachste Art, die Temperaturkonstanz zu sichern, ist die Skalierung der Geschwindigkeiten mit dem Faktor $\sqrt{\mathcal{T}_0/\mathcal{T}}$ (\mathcal{T}_0 = Solltemperatur, \mathcal{T} = sich in der Simulation einstellende Temperatur). Weit weniger drastisch ist die Reskalierung der Geschwindigkeit der einzelnen Teilchen gemäß

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i + \frac{\delta t}{2\tau_{\mathcal{T}}} \left(\frac{\mathcal{T}_0}{\mathcal{T}} - 1 \right) \mathbf{v}_i . \quad (1.72)$$

Hierbei ist δt der Zeitschritt der Simulation und $\tau_{\mathcal{T}}$ eine geeignet zu wählende Relaxationszeit der Temperatur. Diese Methode wurde 1984 von BERENDSEN *et al.* vorgeschlagen und eingehend untersucht [49].

Eine andere Möglichkeit ist vom bisher betrachteten mikrokanonischen Ensemble (\mathcal{NVE}) zur kanonischen Gesamtheit (NVT) überzugehen [50–52]. Diese Verfahren sind aus der statistischen Mechanik exakt herleitbar, so fügt man beim sogenannten Hoover-Thermostaten (auch Nosé-Hoover-Thermostat) der Lagrangefunktion des Systems einen weiteren Freiheitsgrad hinzu und erhält die folgenden erweiterten Bewegungsgleichungen:

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathfrak{F}_i}{m_i} - \zeta \dot{\mathbf{r}}_i, \quad \dot{\zeta} = \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 - 3k_B \mathcal{T} \right) . \quad (1.73)$$

Eine Diskrepanz zwischen Isttemperatur und Solltemperatur wird durch eine Fluktuation des Reibungskoeffizienten ζ „beantwortet“. Q ist in Gl. (1.73) ein fiktiver masseähnlicher Parameter, welcher u. a. den Reibungskoeffizienten und die Relaxationszeit für die Ankopplung an ein Wärmebad enthält. Er muß empirisch bestimmt werden.³¹Die numerische Umsetzung dieses Algorithmus ist in [53, 54] beschrieben.

1.3.6 Schwingungsrelaxation

Allgemeines Für die Simulation der in dieser Arbeit besonders wichtigen Molekülschwingungen gibt es zwei prinzipiell unterschiedliche Methoden. Die eine ist die direkte Simu-

³⁰In der Jenaer AG Moleküldynamik werden Experimente mit einer Temperaturauflösung $\Delta \mathcal{T} \lesssim 50$ mK durchgeführt [47, 48].

³¹Diese Bestimmung ist nicht ganz unproblematisch. Einerseits bedeutet ein möglichst kleiner Wert eine bessere Temperaturkonstanz, andererseits führt dies möglicherweise zu nicht abzusehenden Auswirkungen auf die übrige Dynamik des Systems.

lation der Schwingung, wobei natürlich flexible Moleküle vorauszusetzen sind. Folgende Argumente sprechen gegen diese Methode [55]:

- 1) Schwingung und Relaxation finden in stark unterschiedlichen Zeitskalen statt. Die Schwingungsbewegung erfordert sehr kleine Zeitschritte $\delta t \leq 0.1$ fs, die Relaxationszeitkonstante der $\langle qq(t) \rangle$ liegt aber in der Größenordnung von 100 ps. Aufgrund dieses Verhältnisses wären extrem lange Simulationen (100 ps/0.1 fs = 10^6 Zeitschritte) nötig. Diese Problematik läßt sich prinzipiell durch Verwendung von multiple-time-step Verfahren [36, 56] entschärfen bzw. umgehen.
- 2) Eine klassische Behandlung der intramolekularen Schwingung ist bedenklich ($\hbar\omega \gg k_B T$)³², eine mögliche quantenmechanische Simulation mit Hilfe der Pfadintegralmethode jedoch sehr rechenintensiv [58, 59].
- 3) Bei einer direkten Simulation ist es nicht möglich, zwischen einzelnen Beiträgen zur Linienform zu differenzieren. Das erschwert natürlich die physikalische Interpretation.
- 4) Falls sich die molekularen Parameter – z. B. und hier besonders wesentlich, die kubischen Anharmonizitäten – ändern, muß eine Simulation auf der Grundlage flexibler Moleküle erneut durchgeführt werden. Im Falle des starren Modells ist jedoch nur die Ankopplung an das Bad zu ändern, die eigentliche Simulation bleibt hiervon unberührt.³³

Besonders schwer wiegen die Argumente 3 und 4. Es wird daher der Simulation starrer Moleküle der Vorzug gegeben, wie dies auch in den bisherigen Arbeiten [55, 60–64] der Fall ist. Es erscheint auf den ersten Blick fraglich, wie eine Simulation starrer Moleküle Aussagen über den Phasenverlust in der Schwingungsbewegung liefern kann. Nach der in Abschnitt 1.1.3 auf S. 14 dargestellten Theorie sowie nach früheren Arbeiten (z. B. [55, 65]) sind die Ursache des Phasenverlustes die momentanen Frequenzfluktuationen im intermolekularen Potential. Entwickelt man dieses Potential $\hat{V}(\hat{q}, t)$ nach den \hat{q} , so erhält man unter Vernachlässigung aller Glieder höherer als 2. Ordnung³⁴:

$$\hat{V}(\hat{q}, t) = \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \left. \frac{\partial u}{\partial q_i} \right|_{q=0} \hat{q}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \left. \frac{\partial^2 u}{\partial q_i^2} \right|_{q=0} \hat{q}_i^2 + \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{j=i}^{\mathcal{N}} \left. \frac{\partial^2 u}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{q=0} \hat{q}_i \hat{q}_j \quad (1.74)$$

$$= \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} F_1^i \hat{q}_i + \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} F_2^i \hat{q}_i^2 + \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{j=i}^{\mathcal{N}} F_3^{ij} \hat{q}_i \hat{q}_j \quad (1.75)$$

Die Quantenmechanik reduziert sich auf eine Störungstheorie am isolierten Molekül [66]. Die relevanten Korrelationsfunktionen ergeben sich klassisch aus den Koeffizienten F_1^i, F_2^i, F_3^{ij} ; also aus den *Ableitungen des Potentials nach den Normalkoordinaten*.

³²Um dieses Problem zu umgehen, haben RIEHL und DIESTLER in ihrer direkten Simulation der Schwingungsrelaxation mit rund 10 cm^{-1} eine unphysikalisch niedrige Schwingungsfrequenz benutzt [57].

³³Der hieraus resultierende Zeitvorteil wird dadurch relativiert, daß die Berechnung der Kraftkorrelationsfunktionen in etwa so lange dauert, wie die eigentliche Simulation (vgl. die Fußnote auf S. 53)

³⁴Nur erste und zweite Ableitungen des intermolekularen Potentials tragen signifikant zum Phasenverlust bei [55].

Aufgrund dessen scheint es gerechtfertigt, das isotrope Ramanspektrum als besonders sensitiv in Bezug auf Art und Form der intermolekularen Wechselwirkung einzustufen [60].

Das Konzept der Bratos-Tarjus-Theorie (BT) eignet sich besonders zur Beschreibung der Schwingungsrelaxation mit Hilfe simulierter Frequenzverteilungen $\omega(t)$. Die Beziehungen liefern im Ergebnis:

$$\langle qq(t) \rangle = e^{-i(\omega_0 + \langle \omega \rangle)t} e^{-\int_0^t \langle \Delta\omega \Delta\omega(\tau) \rangle (t-\tau) d\tau} . \quad (1.76)$$

Hierbei ist $\langle \omega \rangle$ die mittlere Frequenzverschiebung und $\Delta\omega(t) = \omega(t) - \langle \omega \rangle$ die momentane Frequenzfluktuation. Die beiden wesentlichen Näherungen, die der BT-Theorie zugrundeliegen, sind (vgl. S. 14):

- 1) **Vernachlässigung der Energierelaxation:** Für die hier betrachteten zweiatomigen Moleküle gilt $\frac{\hbar\omega}{k_B T} \gtrsim 10 \dots 20$. Der T_1 -Kanal ist damit definitiv nicht in der interessierenden ps-Zeitskala aktiv. So beträgt die T_1 -Zeit für flüssigen Stickstoff $^{14}\text{N}_2$ rund eine Minute [20, 67–69].
- 2) **Gültigkeit der 2. Kumulantennäherung:** D. h. ein möglicherweise nicht gerechtfertigtes Abbrechen der Kumulantenentwicklung nach dem Term zweiter Ordnung. Ein solches Vorgehen ist immer dann gerechtfertigt, wenn entweder höhere Terme verschwinden, wie dies für gaußverteilte Größen *per definitionem* der Fall ist, oder wenn die Kopplung zwischen Schwingung und klassischen Freiheitsgraden so schwach ist, daß höhere Terme eine nur geringe Korrektur liefern. Letzteres ist immer dann der Fall, wenn die Relaxation der Schwingungskordinaten erheblich langsamer vonstatten geht, als die der Frequenzfluktuationen (Dies ist das sogenannte fast-modulation-Limit, siehe unten.):

$$\int_0^{\infty} \langle qq(t) \rangle dt \gg \int_0^{\infty} \langle \Delta\omega \Delta\omega(t) \rangle dt . \quad (1.77)$$

OXTOBY *et al.* bestätigen die Gültigkeit der 2. Kumulantennäherung für das System „ N_2 “ in ihrer Simulation [55].

Die Gleichungen (1.45) bis (1.48) gestatten es, die einzelnen Beiträge zur Schwingungsrelaxation und die zugrundeliegenden Mechanismen zu unterscheiden. Zum einen handelt es sich um den sogenannten reinen Phasenverlust (“*pure dephasing*”) durch eine fluktuierende Umgebung des oszillierenden Moleküls bedingt und dem Matrixelement Ω_{11} entsprechend, zum anderen um den resonanten Energietransfer der Schwingungsenergie an die gleiche Mode des Bades, dargestellt durch Ω_{12} . Für das isotrope Ramanspektrum ergeben sich somit folgende Gesamtausdrücke für die mittlere Frequenzverschiebung

$$\begin{aligned} \langle \omega \rangle &= \langle \Omega_{11} \rangle + xN \langle \Omega_{12} \rangle \\ &= \langle \omega \rangle_{\text{pd}} + \langle \omega \rangle_{\text{res}} \end{aligned} \quad (1.78)$$

und für die Korrelationsfunktionen der Frequenzfluktuationen

$$\begin{aligned}
\langle \Delta\omega \Delta\omega(t) \rangle &= \langle \Omega_{11} \Omega_{11}(t) \rangle \\
&+ xN (\langle \Omega_{12} \Omega_{12}(t) \rangle + \langle \Omega_{11} \Omega_{12}(t) \rangle + \langle \Omega_{12} \Omega_{11}(t) \rangle) \\
&+ x^2 N^2 \langle \Omega_{13} \Omega_{12}(t) \rangle \\
&= \langle \Delta\omega \Delta\omega(t) \rangle_{\text{pd}} + \langle \Delta\omega \Delta\omega(t) \rangle_{\text{res}} .
\end{aligned} \tag{1.79}$$

Hierin sind N die Anzahl aller Moleküle und x der Molenbruch der aktiven Spezies. Bei chemischer Verdünnung ist eine zusätzliche, in den Termen $\langle \Omega \Omega(t) \rangle$ implizit enthaltene, Konzentrationsabhängigkeit zu erwarten. Beachtenswert erscheint die Tatsache, daß das Vorzeichen der Kreuzterme in Gl. (1.79) nicht von vornherein feststeht, d. h. daß bei Isotopenverdünnung sowohl Linienverschmälerung als auch -verbreiterung möglich ist.

Wie bei der Behandlung von Translation und Rotation üblich, ist es sinnvoll, statische und dynamische Effekte getrennt zu behandeln. Die Linienverschiebung ist durch einen Wert – nämlich $\langle \omega \rangle$ – bestimmt, die zur Linienbreite beitragenden CF's $\langle \Delta\Omega_{1i} \Delta\Omega_{1j}(t) \rangle$ werden durch Angabe von zwei Größen $M_{ij}^{(2)}$ und τ_{ij} mit

$$M_{ij}^{(2)} := \langle \Delta\Omega_{1i} \Delta\Omega_{1j}(0) \rangle \quad \text{und} \quad \tau_{ij} := \frac{\int_0^{\infty} \langle \Delta\Omega_{1i} \Delta\Omega_{1j}(t) \rangle dt}{M_{ij}^{(2)}} \tag{1.80}$$

charakterisiert. Entsprechende Größen lassen sich auch für die totale CF $\langle \Delta\omega \Delta\omega(t) \rangle$ einführen; diese werden mit $M^{(2)}$ und $\tau_{\Delta\omega}$ bezeichnet. Mit Hilfe dieser Größen lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden:³⁵

- 1) Der Grenzfall der **schnellen Modulation** (“fast-modulation-limit” FM) ist immer dann gegeben, wenn $\sqrt{M^{(2)}} \tau_{\Delta\omega} \ll 1$ (entspricht Gl. (1.77)). Er führt zu einer Lorentzbande der Breite $\text{fwhm}_{\text{FM}} = 2M^{(2)} \tau_{\Delta\omega}$
- 2) Der Grenzfall der **langsamen Modulation** (“slow-modulation-limit” SM) wird für $\sqrt{M^{(2)}} \cdot \tau_{\Delta\omega} \gg 1$ ³⁶ erreicht. Er liefert ein Gaußprofil der Breite $\text{fwhm}_{\text{SM}} = 2\sqrt{2 \ln 2} \sqrt{M^{(2)}}$.

Man beachte, daß die Korrelationszeit $\tau_{\Delta\omega}$ nur im FM-Limit einen Einfluß auf die Halbwertsbreite hat.

Berechnung der Frequenzfluktuationen Ausgangspunkt ist ein Hamiltonoperator der Form

$$\hat{H}(\hat{q}, t) = \hat{H}_0(\hat{q}) + \hat{H}_B + \hat{V}(\hat{q}, t) . \tag{1.81}$$

Hierin sind \hat{H}_0 der Hamiltonoperator der isolierten Moleküle

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2m_i^*} \hat{p}_i^2 + \frac{m_i^* \omega_0^2}{2} \hat{q}_i^2 + \frac{f}{6} \hat{q}_i^3 \right) , \tag{1.82}$$

³⁵Und damit die Gültigkeit der 2. Kumulantennäherung prüfen (vgl. Gl. (1.77)).

³⁶Praktisch setzt das SM-Limit bereits für $\sqrt{M^{(2)}} \tau_{\Delta\omega} \gtrsim 1$ ein.

\hat{H}_B der Hamiltonoperator der klassischen Freiheitsgrade (Rotation und Translation) und \hat{V} der die Wechselwirkung mit dem Bad beschreibende Potentialoperator aus Gl. (1.74). Die in Gl. (1.82) auftretende kubische Anharmonizität f läßt sich für zweiatomige Moleküle aus den spektroskopischen Größen berechnen [70] (s. Tab. 1.3):

$$f = -\frac{3\omega_0^2}{2B_0r_0^3} \left(1 + \frac{\alpha_0\omega_0}{6B_0^2} \right) . \quad (1.83)$$

Damit erhält man für die momentane Frequenz des i -ten Teilchens:

Tabelle 1.3 Spektroskopische Konstanten (ω_0, B_e, α_e) und kubische Kraftfeldkonstante f für die untersuchten zweiatomigen Moleküle

	$\frac{\omega_0}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{r_e}{10^{-10} \text{ m}}$	$\frac{B_e}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\alpha_e}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{f}{10^{30} \text{ cm}^{-4}}$	
N ₂	2358.57	1.09768	1.99824	0.01718	-8.497	[70]
CO	2169.81308	1.128323	1.93128086	0.01750410	-4.839	[71]
O ₂	1580.193	1.20752	1.44563	0.01593	-5.530	[70]

Die Daten für CO wurden interferometrisch mit dieser großen Genauigkeit bestimmt, da CO ein astrophysikalisches Referenzsystem darstellt. Die Werte für Sauerstoff sind zum Vergleich angegeben

$$\omega_i(t) = -\frac{f}{2m^*\omega_0^3} F_1^i(t) + \frac{1}{m^*\omega_0} F_2^i(t) + \frac{1}{2m^*\omega_0} \sum_{j=1}^N F_3^{ij}(t) \quad (1.84)$$

oder im Kontext der BT-Theorie

$$\Omega_{11} = \frac{1}{2} \sum_{i=2}^N \left(-\frac{f}{\omega_0} F_1^i + F_2^i \right) \quad (1.85)$$

$$\Omega_{12} = \frac{1}{2} F_3^{12} . \quad (1.86)$$

Im folgenden wird diskutiert, welche Terme aus dem Paarpotential zu den Ω_{ij} beitragen.³⁷ Es sind dies der mechanische Beitrag, ein die Abhängigkeit der Potentialparameter von der Schwingungsbewegung charakterisierender Beitrag und die Schwingungs-Rotations-Kopplung.

Der mechanische Beitrag resultiert unmittelbar aus der site-site-Darstellung des Potentials als Summe der atomaren Paarpotentiale $u_{ij}(r_{ij})$ und der Abhängigkeit des

³⁷Die hier verwendete Einteilung der Beiträge entspricht im wesentlichen der von FUKUDA [72, 73] benutzten.

Atomabstandes r_{ij} von den Schwingungskoodinaten q_1 und q_2 :

$$\left. \frac{\partial u_{ij}}{\partial q_1} \right|_{q_0} = \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_{ij}} \left. \frac{\partial r_{ij}}{\partial q_1} \right|_{q_0} \quad (1.87)$$

$$\left. \frac{\partial^2 u_{ij}}{\partial q_1^2} \right|_{q_0} = \left. \frac{\partial^2 u_{ij}}{\partial r_{ij}^2} \left(\frac{\partial r_{ij}}{\partial q_1} \right)^2 \right|_{q_0} + \left. \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial q_1^2} \right|_{q_0} \quad (1.88)$$

$$\left. \frac{\partial^2 u_{ij}}{\partial q_1 \partial q_2} \right|_{q_0} = \left. \frac{\partial^2 u_{ij}}{\partial r_{ij}^2} \frac{\partial r_{ij}}{\partial q_1} \right|_{q_0} \left. \frac{\partial r_{ij}}{\partial q_2} \right|_{q_0} + \left. \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial^2 r_{ij}}{\partial q_1 \partial q_2} \right|_{q_0} . \quad (1.89)$$

Diese Beträge sind im Falle des reinen Phasenverlustes über die beteiligten Atome und zusätzlich über die restlichen $N - 1$ Moleküle, im Falle des resonanten Beitrages nur über die beteiligten Oszillatoren zu summieren. Die Ableitungen erster und zweiter Ordnung des atomaren Paarpotentials nach den Atomabständen liefern also die momentane Frequenzverschiebung. Analysiert man die geometrischen Faktoren in Gl. (1.87) weiter, so erhält man:

$$\left. \frac{\partial u_{ij}}{\partial q_1} \right|_{q_0} = \left. \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial q_1} \right|_{q_0} \propto \frac{\partial u_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{r_{ij}}{r_{ij}} \cdot \mathbf{e}_i = \mathfrak{F}_{ij} \cdot \mathbf{e}_i . \quad (1.90)$$

\mathbf{e}_i ist dabei ein Einheitsvektor, welcher die Richtung der atomaren Auslenkung angibt. Die Ableitung $\left. \frac{\partial u_{ij}}{\partial q_1} \right|_{q_0}$ läßt sich also als Projektion der site-site-Kräfte auf die Normal-kordinate interpretieren.³⁸ Analoges gilt für die anderen Ableitungen. Daher werden nach ОХТОВУ [55] Terme der Art $\frac{\partial V_{1k}}{\partial q_1}$ – und somit auch die F_k aus Gl. (1.75) – als *verallgemeinerte Kräfte* bezeichnet.

Ein zweiter Beitrag beschreibt die Abhängigkeit der Potentialparameter von der Schwingungsbewegung. Eine vollständige Charakterisierung ist nicht möglich, da sie die Kenntnis aller Ableitungen von Potentialparametern nach den Schwingungskoodinaten $\frac{\partial C}{\partial q}$ erfordern würde. Um den Einfluß dennoch zu berücksichtigen, wird

- 1) der repulsive Anteil als konstant approximiert,
- 2) für die elektrostatischen Anteile innerhalb des Auswerteverfahrens eine Skalierung mit der Ableitung des Dipol- (im Falle des „CO“) bzw. Quadrupolmoments (für „N₂“) vorgenommen und
- 3) im Falle der Parameter C_{ij} der Dispersionswechselwirkung die wohlbekannte London-Formel

$$C_{ij} = C_6 \cdot C_{ij}^0 = C_6 \left(\frac{3}{2} \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \alpha_i \alpha_j \right) \quad (1.91)$$

³⁸Diese Interpretation begründet die Verwandtschaft der Korrelationsfunktionen der verallgemeinerten Kräfte mit den Memoryfunktionen für Drehimpuls und Geschwindigkeit der Teilchen.

(mit den Ionisierungspotentialen I_i und den Polarisierbarkeiten α_i) auf das als *isotrop* angenäherte Molekül angewendet. Es resultieren dann Beiträge der Form [55]:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial u_{\text{disp}}^{\text{dp}}}{\partial q} \right|_{q_0} &= -\frac{C}{\alpha} \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_{q_0} R^{-6} \\ \left. \frac{\partial u_{\text{disp}}^{\text{res}}}{\partial q} \right|_{q_0} &= -\frac{C}{\alpha^2} \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_{q_0} \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_{q_0} R^{-6}, \end{aligned} \quad (1.92)$$

die als *Dispersionsterme* bezeichnet werden. Diese Vereinfachung im Dispersions-term birgt einige schwer einzuschätzende Fehlerquellen, so daß es sinnvoll erscheint, ihn an der experimentellen Verschiebung $\Delta\tilde{\nu}$ ³⁹ (gegenüber der Frequenz des isolierten Oszillators) zu skalieren. Dabei kann ein entsprechender Skalierungsfaktor sowohl an der experimentellen Gesamtverschiebung als auch an deren resonantem Anteil bestimmt werden. Der Dispersions-term ist aufgrund seiner Bildung aus den isotropen Polarisierbarkeiten vollständig rotationsinvariant. Es ist dadurch möglich, die vorhandenen experimentellen Informationen weitgehend zu nutzen und trotzdem nur mit einem einzigen Skalierungsfaktor zu arbeiten. Will man den anisotropen Charakter des Dispersionsbeitrages berücksichtigen, so kann entweder der entsprechende Term für jedes Atom berechnet und skaliert oder ein zusätzlicher, die kollineare Konfiguration von Molekülsymmetrieachse und Schwerpunktverbindungsvektor bevorzugender und damit anisotroper, Term D_{aniso} benutzt werden [74]. Von beidem wird, wegen der Notwendigkeit mehrerer Skalierungsfaktoren, in der vorliegenden Arbeit abgesehen; auch wenn der Term D_{aniso} zu Vergleichszwecken gelegentlich mitberechnet wird.

Der Schwingungs-Rotations-Kopplungsterm (VRC) beschreibt die Abhängigkeit des inversen Trägheitstensors \vec{I}^{-1} von den Schwingungskordinaten. Allgemein gilt für den Term erster Ordnung:

$$\left. \frac{\partial u_{\text{rot}}}{\partial q} \right|_{q_0} = \frac{1}{2} \mathcal{L} \left. \frac{\partial \vec{I}^{-1}}{\partial q} \right|_{q_0} \mathcal{L} \quad . \quad (1.93)$$

Im Falle der hier untersuchten zweiatomigen Moleküle vereinfacht sich der in Gl. (1.93) angegebene VRC-Term zu einem Ausdruck proportional zu \mathcal{L}^2 . Bei der VRC gibt es keinen resonanten Beitrag.

1.4 Auswertung der MD-Läufe

Ziel und Zweck einer MD-Simulation ist es, aus den Bewegungsabläufen und der räumlichen Anordnung einiger hundert Teilchen auf makroskopische Eigenschaften einer Flüssigkeit zu schließen. Im folgenden sollen einige Techniken der Auswertung erläutert werden.

³⁹In Übereinstimmung mit der Literatur [55] wird die theoretische bzw. simulierte Frequenzverschiebung mit ω bezeichnet, während für experimentell bestimmte Werte der Wellenzahlen das übliche Formelzeichen $\tilde{\nu}$ verwendet wird.

Man unterscheidet grundsätzlich zwei Methoden der Auswertung. Erstens kann man die gewünschten Größen unmittelbar während der Simulation berechnen und ausgeben. Bei dieser Methode ist man also auf die zu Beginn der Simulation ausgewählten Größen beschränkt. Sind im Nachhinein noch andere Größen von Interesse, so muß die gesamte Simulation wiederholt werden. Zweitens ist es möglich, in gewissen Zeitabständen die Konfiguration des Systems abzuspeichern und daraus *a posteriori* die interessierenden physikalischen Größen (z. B. und hier wichtig: Halbwertsbreiten im Schwingungsspektrum) zu berechnen. Diese Methode belegt deutlich mehr Speicherkapazität⁴⁰ als die erste, ist aber dafür wesentlich flexibler, da die gespeicherten Trajektorien alle nötigen Informationen beinhalten. Es muß somit zu Beginn der Simulation noch nicht feststehen, welche Größen eigentlich berechnet werden sollen.

Üblicherweise speichert man in einer solchen MD-Simulation die Orts-, Geschwindigkeits- und Orientierungsvektoren der untersuchten Moleküle. Hier kommen noch die zur Berechnung der momentanen Frequenzverschiebung benötigten verallgemeinerten Kräfte hinzu.⁴¹ Aufeinanderfolgende Zeitschritte in einer MD-Simulation sind korreliert und enthalten somit keine signifikant neuen Informationen. Es wird daher nur jeder vierte Zeitschritt gespeichert. Die in der Simulation gespeicherten Daten sind zeitgeordnet und können deshalb sowohl für die Berechnung der Strukturinformationen als auch der dynamischen Eigenschaften (Korrelationsfunktionen) verwendet werden [36, 75–77].

1.4.1 Grundlegende Eigenschaften

Kinetische, potentielle und Gesamtenergie sowie der Druck werden während der Simulation aus den Koordinaten und Geschwindigkeiten berechnet. Für diese Größen werden der Mittelwert und das Schwankungsquadrat bestimmt und gespeichert; die momentanen Werte hingegen werden nicht ausgelesen. Aus der kinetischen Energie ist über den Gleichverteilungssatz

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} v_i^2 \right\rangle = \frac{3}{2} \mathcal{N} k_B T \quad (1.94)$$

die Temperatur zu bestimmen. Die Summation erstreckt sich über alle Moleküle; v_i ist dann die Schwerpunktschwindigkeit. Der Druck wird aus dem Virial berechnet:

$$p = \frac{2}{3V} \langle E_{\text{kin}} \rangle + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{j=i}^{\mathcal{N}} \mathfrak{F}_{ij} r_{ij} \right\rangle . \quad (1.95)$$

⁴⁰Für die hier durchgeführten Simulationsrechnungen wurden für 108 Moleküle pro Zeitschritt 16848 Byte Daten gespeichert. Das ergibt für eine durchschnittliche Simulation insgesamt einige Dutzend Megabyte.

⁴¹Da es sich hierbei um eine Vielzahl von Beiträgen handelt, belegen diese fast zwei Drittel des benutzten Speicherplatzes.

1.4.2 Statische Größen, Strukturinformationen

Hierbei handelt es sich in erster Linie um die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$. Ihre formale Definition ergibt sich aus den Gln. (1.3) und (1.4) zu:

$$g(r) = \rho^{-2} \left\langle \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{j=1}^{\mathcal{N}'} \delta(\mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}) \right\rangle = \frac{V}{\mathcal{N}^2} \left\langle \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle . \quad (1.96)$$

Aus der Simulation wird sie jedoch vereinfacht als Zahl der Teilchen in einem Abstand r um ein gegebenes Teilchen – relativ zur entsprechenden Zahl des idealen Gases gleicher Dichte und Temperatur – bestimmt [36]. Dazu werden die Konfigurationen eingelesen und die Teilchenabstände r_{ij} unter Berücksichtigung der minimum-image-Bedingung berechnet⁴². Der Bereich der möglichen Abstände wird in Intervalle der Breite δr eingeteilt und die Zahl der Teilchenpaare in jedem Intervall in eine Häufigkeitsverteilung einsortiert. Dieses Histogramm normiert auf die Häufigkeitsverteilung eines idealen Gases $n_{\text{id}} = \frac{4\pi\mathcal{N}}{3V} \left((r + \delta r)^3 - r^3 \right)$ ergibt die gesuchte Paarverteilungsfunktion. In dieser Form eignet sich der Algorithmus nur für atomare Systeme bzw. die Schwerpunktsverteilung molekularer Fluide. In ganz ähnlicher Weise lassen sich jedoch auch die site-site Verteilungen bzw. MPDF bestimmen.

1.4.3 Dynamische Größen, Korrelationsfunktionen

In diesem Abschnitt soll die Berechnung der Korrelationsfunktionen aus den gespeicherten Positionen, Geschwindigkeiten, verallgemeinerten Kräften etc. beschrieben werden. Ausgehend von der Definition der CF Gl. (1.9) erhält man in der einfachsten Form der diskreten Mittelwertbildung

$$\langle AB(i) \rangle = \frac{1}{j_{\text{max}}} \sum_{j=1}^{j_{\text{max}}} A_j B_{j+i} . \quad (1.97)$$

Dabei ist jeder i -te Zeitschritt gespeichert. Man mittelt also über j_{max} „Nullpunkte“. Diese einfachste Form besitzt einige entscheidende Nachteile. So ist die Statistik insbesondere für große j ausgesprochen schlecht. Zudem ist für kleine i stets von einer gewissen gegenseitigen Abhängigkeit der Größen auszugehen. Man müßte die Prozedur also für unterschiedliche i wiederholen, um solche Artefakte auszuschließen. Der folgende Algorithmus vermeidet diese Probleme [36, 75]:

- 1) Einlesen von N_{Mem} aufeinanderfolgend gespeicherten Konfigurationen aller Moleküle in den schnellen Hauptspeicher des Computers
- 2) Interpretieren des ersten Zeitschrittes im Hauptspeicher als Zeitsprung
- 3) Akkumulieren der Produkte $A_1 B_{1+j}$ $j = 0 \dots N_{\text{Mem}}$

⁴²Die führt dazu, daß die Verteilungsfunktion nur im Bereich $0 \leq r \leq \frac{L}{2}$ ($L =$ Länge der Simulationsbox) bestimmt werden kann.

- 4) Verschieben der eingelesenen Konfigurationen um eins nach „links“, d. h. zu kleineren j .
- 5) Einlesen einer neuen Konfiguration N_{Mem}
- 6) Wiederholen ab Schritt 2 bis zur letzten gespeicherten Konfigurationen

Die Korrelationsfunktion ist dann im Intervall $0 \leq t \leq (N_{\text{Mem}} - 1) \cdot \Delta t$ bekannt, wobei Δt das Zeitinkrement zwischen zwei gespeicherten Konfigurationen ist. Die Größe von N_{Mem} ist durch die Größe des verfügbaren Arbeitsspeichers begrenzt. Die statistische Unsicherheit hängt bei diesem Algorithmus vom Verhältnis $N_{\text{Konf}}/N_{\text{Mem}}$ (N_{Konf} = Zahl der abgespeicherten Konfigurationen) ab. Zur Berechnung der Korrelationszeiten (vgl. Gl. (1.10)) werden die erhaltenen CF's an ein analytisch integrierbares Funktionenmodell angepaßt oder numerisch integriert. Analog kann man den Diffusionskoeffizienten berechnen (Gl. (1.24)). Die mittlere quadratische Verschiebung (MSD) kann nach einem vergleichbaren Schema bestimmt werden; auch aus dieser Funktion läßt sich der Diffusionskoeffizient bestimmen (Gl. (1.18)), so daß eine Konsistenzprüfung möglich ist.

1.4.4 Spektraldichten

Es werden während der Simulation die folgenden zum vibronischen Phasenverlust beitragenden Terme berechnet und schrittweise ausgegeben:

- 1) die mechanischen Beiträge der Austausch- und Dispersionswechselwirkung (MED1, MED2, MEDr),
- 2) die die Abhängigkeit der führenden Terme der Multipolmomententwicklung von der Schwingungsbewegung beschreibenden Terme (ED und EDr),⁴³
- 3) die Dispersionsbeiträge (D1 und Dr) sowie
- 4) die Schwingungs-Rotations-Kopplung (VRC)

Es bedeuten hierbei „1“ bzw „2“ die Ordnung (der Ableitung) und „r“ den resonanten Beitrag. Mit diesen Beiträgen werden alle Auto- und Kreuzkorrelationsfunktionen nach obigem Schema bestimmt. Daraus erhält man die Mittelwerte und Korrelationszeiten, woraus sich dann nach Umrechnen der in der Simulation benutzten Einheiten in cm^{-1} die Frequenzverschiebungs- und Linienbreitenbeiträge der einzelnen Komponenten berechnen lassen.

Tab. 1.4 faßt die aus der Literatur bekannten Simulationen des Phasenverlustes in der Schwingungsrelaxation mit Angabe des benutzten Potentialtypes und der berücksichtigten Beiträge in einem Überblick zusammen. Wenn man die Details der technischen

⁴³Dies erwies sich als günstiger als eine Berücksichtigung der mechanischen Terme der elektrostatischen WW im Sinne der site-site-Darstellung.

Tabelle 1.4 Übersicht über Simulationen zur Schwingungsrelaxation

System	Potential	Beiträge zur Frequenzfluktuation	Literatur
„N ₂ “	Atom-Atom-Lennard-Jones	MED, MEDr	[55]
„N ₂ “	Atom-Atom Austausch, isotrope Dispersion, 3 Partiaalladungen	ME, MEr, VRC, D1, D2, Dr, Quadrupolmoment	[60]
„HCl“	Atom-Atom Austausch, isotrope Dispersion, 3 Partiaalladungen	ME, MEr, VRC, D1, D2, Dr, Dipolmoment	[61]
„CH ₃ CN“	Atom-Atom-Lennard-Jones mit 6 Partiaalladungen	MED1, MES1	[62, 78]
„HCl“	Atom-Atom-exp-6, Partiaalladungen	MED, MEDr, MES, MESr	[63]
„N ₂ “, „He“	Atom-Atom-Lennard-Jones	MED, VRC, Atom-Atom-D1	[64, 79]
„CS ₂ “	Atom-Atom LJ	anisotropes Kopplungspotential aus Anpassung an $\Delta\tilde{\nu}$	[74]
„CH ₃ I“	site-site Potential exp-6 und Lennard-Jones, Partiaalladungen	MED1, MED2, MEDr, MES1, MES2, MESr, D1, Dr, VRC	[31]
„C ₆ H ₁₂ “	Atom-Atom LJ plus Coulomb Terme		[80]
„N ₂ “	Atom-Atom LJ		[81]

mechanische Beiträge der Austausch- (ME), Dispersions- (MD) und elektrostatischen (MES) Wechselwirkung; Schwingungs-Rotations-Kopplung (VRC); Dispersionsbeiträge (D); „1“=erster Ordnung, „2“=zweiter Ordnung, „r“=resonante Beiträge.

Man beachte, daß der vollständige Satz an Termen nur von den Simulationen [60], [61] und [31] berechnet wird.

Durchführung (Ensemblegröße, Zeitinkrement, Equilibrierung usw.) außer acht läßt, unterscheiden sich die Simulationen außer in den Potentialansätzen und deren -parametern, besonders in der Vernachlässigung bestimmter Wechselwirkungskräfte bzw. Kreuzkorrelationsfunktionen sowie der häufig etwas willkürlich erscheinenden Form der molekularen Kopplungsparameter (vgl. Gl. (1.85)ff).

1.4.5 Fehlerbetrachtung und mögliche Korrekturen

Ein Grund, weshalb Computersimulationen zu den experimentellen Techniken gezählt werden (sollten), ist die Existenz von *zufälligen* Fehlern und die Möglichkeit, diese auch abschätzen zu können. In der Simulation eines stationären Zustandes schwanken die momentanen Werte aller untersuchten Größen (Energie, Druck, etc.) um ihre Mittel-

werte. Eine Fehlerabschätzung mit Hilfe der statistischen Varianz erweist sich als nicht trivial, da aufeinanderfolgende Werte G_i einer Meßgröße G nicht statistisch unabhängig voneinander sind und die Zerfallszeit der Fluktuationen in der Regel größer ist als der zeitliche Abstand zweier Auswertungen. Da man ein Computereperiment, um Wahrscheinlichkeitsaussagen über das Verhalten von Mittelwerten und Schwankungen treffen zu können, zumeist nicht beliebig oft wiederholen kann⁴⁴, muß man die Korrelation der Z_i durch geeignete Transformationen eliminieren [77, 88].

Ein anderes Problem stellen systematische Fehler dar, z. B. bedingt durch das Abschneiden des Potentials. Um dies zu berücksichtigen lassen sich sogenannte *cutoff-Korrekturen*⁴⁵ anbringen [36, 77], relevant vor allem für dichte Systeme. Da die Parameter des zugrundeliegenden Wechselwirkungspotentials häufig jedoch nur recht ungenau bekannt sind, ist der wirkliche Nutzen solcher Korrekturen eher zweifelhaft.

2 Die verwendeten Potentiale

2.1 Modelle

Hier sollen die in der Simulationsrechnung verwendeten Potentiale für „N₂“ und „CO“ in ihrer Parametrisierung dargestellt sowie in ihren Eigenschaften verglichen werden. Es finden grundsätzlich nur bereits in der Literatur umfassend diskutierte Potentiale Verwendung. Im Sinne einer molekulardynamischen Nutzung erscheint in der analytische Darstellung die sogenannte *Zentren-Zentren-Approximation (oder site-site-Darstellung)*, d. h. die Überlagerung mehrerer isotroper Wechselwirkungszentren, praktikabler als die Entwicklung nach Wigner Matrizen. Es werden im wesentlichen die folgenden beiden Modelle benutzt:

1) Lennard-Jones Potential (LJ):

$$u_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) + \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

2) Buckingham-Potential (exp-6):

$$u_{ij} = A_{ij} e^{-B_{ij} r_{ij}} - F(r_{ij}) \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

Im zweiten Fall beschreiben die Parameter A_{ij} und B_{ij} die repulsive Wechselwirkung; die C_{ij} sind die Koeffizienten der Dispersionswechselwirkung. Für kleine Abstände divergiert

⁴⁴Stattdessen vergrößert man lieber die Anzahl der Simulationsschritte um den Fehler in Z zu verringern.

⁴⁵In den Simulationsrechnungen der vorliegenden Arbeit wurden solche Korrekturen bei den Größen potentielle Energie und Druck angewandt.

die Multipolentwicklung; man verwendet daher eine sogenannte Dämpfungsfunktion⁴⁶ F [32, 33, 90]:

$$F(r_{ij}) = \begin{cases} \exp\left(-\left(1.28\frac{R_{ij}^{\text{vdW}}}{r_{ij}} - 1\right)^2\right) & \text{für } r_{ij} < 1.28 \cdot R_{ij}^{\text{vdW}} \\ 1 & \text{für } r_{ij} \geq 1.28 \cdot R_{ij}^{\text{vdW}} \end{cases} \quad (2.3)$$

Hierin ist $R_{ij}^{\text{vdW}} = R_i^{\text{vdW}} + R_j^{\text{vdW}}$ mit den van-der-Waals-Radien R_i^{vdW} , R_j^{vdW} der Atome i , j . Den Vorteil der Konvergenz auch bei kleinen Abständen erkaufte man mit dem Nachteil eines zusätzlichen zu adjustierenden Parameters. Die Partialladungen Q_i approximieren den elektrostatischen Energiebeitrag. Ihre Verteilung erfolgt so, daß zum einen die Neutralität des Moleküls gewahrt bleibt und zum anderen der Gasphasenwert des Dipol- bzw. Quadrupolmomentes erreicht wird. Die Anzahl und die Positionen der Partialladungen fällt nicht zwingend mit denen der anderen Wechselwirkungszentren zusammen. r_{ij} bezeichnet jedoch immer den Abstand der Wechselwirkungszentren i und j .⁴⁷

2.2 Parameter

2.2.1 Potentialparameter für Stickstoff „N₂“

BA1 und BA2 Es handelt sich hierbei um zwei verschiedene Parametrisierungen ein und derselben Potentialhyperfläche. BERNIS und VAN DER AVOIRD [91] haben ein aus *ab initio* Rechnungen stammendes Potential für „N₂“ sowohl in einer sphärischen Entwicklung als auch als (verallgemeinerte) Atom-Atom-Darstellung angegeben. Hier wird aus schon dargelegten Gründen nur auf letztere Darstellung Bezug genommen. Ihr liegt das Modell nach Gl. (2.2) zugrunde. Entlang der N-N Verbindungsachse (z -Achse) werden je zwei Zentren der Austausch- bzw. Dispersionswechselwirkung symmetrisch zum Massenmittelpunkt (C.M.) plaziert. Die Lage der Austauschzentren fällt dabei mit den Kernorten zusammen (wie schon erwähnt ist das nicht selbstverständlich). Es wird ein 4-Partialladungsmodell mit je zwei positiven und negativen Ladungen außerhalb der Kernorte verwendet. Mit diesem Ladungsmodell können die ersten drei nichtverschwindenden Multipolmomente reproduziert werden. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß Stickstoff ein vergleichsweise großes Quadrupolmoment besitzt.⁴⁸ Die Parameter des Potentialmodells

⁴⁶Die Dämpfungsfunktion F wurde an die sehr genau bekannte Potentialkurve des H_2 \sum_u^+ Zustandes angepaßt [89].

⁴⁷Streng genommen laufen die Indizes i und j in obigen Gleichungen über verschiedene Bereiche. Der Einfachheit und Übersichtlichkeit halber wurde – wie auch in der Literatur üblich – auf eine getrennte Indizierung verzichtet.

⁴⁸Zu Vergleichszwecken seien die schwingungszustandsabhängigen Quadrupolmomente Θ (in atomaren Einheiten) einiger homonuklearer zweiatomiger Moleküle angeführt [92]:

$$\frac{\Theta}{ea_0^2} \begin{pmatrix} \text{N}_2 \\ \text{H}_2 \\ \text{F}_2 \\ \text{O}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1.1247 \\ +0.4550 \\ +0.7131 \\ -0.2530 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0.0137 \\ 0.051 \\ 0.0276 \\ 0.0257 \end{pmatrix} \left(v + \frac{1}{2}\right)$$

wurden für verschiedene Orientierungen und Abstände an die *ab initio* Daten angepaßt. Die beiden unterschiedlichen, in Tab. 2.1 angegebenen Parametersätze, entstehen dabei dadurch, daß beim Fit unterschiedliche Abstandsbereiche der „N₂“-Moleküle, zum einen $6.24 a_0 \leq R \leq 8.31 a_0$ ($0.33 \text{ nm} \leq R \leq 0.44 \text{ nm}$) zum anderen $5.67 a_0 \leq R \leq 8.31 a_0$ ($0.30 \text{ nm} \leq R \leq 0.44 \text{ nm}$), vorgegeben werden. Obwohl diese Bereiche sich nur geringfügig unterscheiden, liefern sie doch z. T. deutlich unterschiedliche Parameter.

Die Auswertung der Orientierungsabhängigkeit ergibt eine minimale Energie für die gestaffelte D₄-Dimeren-Konfiguration. Berücksichtigt man nur die Anordnungen, die in einer Ebene liegen, so führt diejenige mit zwei parallelen Molekülachsen zum Minimum. Dies korrespondiert mit Abb. 2.3.

Tabelle 2.1 Potentialparameter für die „N₂“-Modelle „BA1“ und „BA2“

Potentialbeitrag	Parameter	BA1	BA2
		$6.24a_0 \leq R \leq 8.31a_0$	$5.67a_0 \leq R \leq 8.31a_0$
elektrostatischer	Ladungen	$q_+ = -q_- = 0.373e$	$q_+ = -q_- = 0.379e$
	Positionen	$z_+ = \pm 0.1600a_0$ $z_- = \pm 0.1973a_0$	$z_+ = \pm 0.1602a_0$ $z_- = \pm 0.1967a_0$
Austausch und Durchdringung	A	293.254 H	212.895 H
	B	$2.136a_0^{-1}$	$2.089a_0^{-1}$
	Positionen	$z_{\text{rep}} = \pm 0.1034a_0$	
Dispersion	C	$26.209 \text{ H } a_0^6$	
	Positionen	$z_D = \pm 0.089a_0$	

Alle Parameter sind in den in der Simulation verwendeten Einheiten (vgl. Anhang A auf Seite A 1) angegeben. Die Lage z der Wechselwirkungszentren entlang der Molekülachse ist relativ zum Massenmittelpunkt (C.M.) angegeben. Die Position der Kernorte fällt mit der der Austauschzentren zusammen. Die Bindungslänge beträgt hiernach $2.067a_0$ [91].

Müller Das von MÜLLER [93] angegebene und benutzte Potential basiert auf dem durch STEELE [94] verbesserten Potential von CHEUNG und POWLES [95, 96]. Es ist ein Potential vom Lennard-Jones Typ (vgl. Gl. (2.1)). Kernorte und Lage der beiden Wechselwirkungszentren fallen zusammen. Zur Modellierung der elektrostatischen Wechselwirkung werden coaxial drei Partialladungen angeordnet, wobei die positiven Ladungen an den Stickstoffatomen und die (doppelt so große) negative Ladung im Massenmittelpunkt platziert werden. Tab. 2.2 enthält die Werte aller Parameter.

OLW Die ursprüngliche Arbeit von OXTOPY, LEVESQUE und WEIS [55] benutzt ein einfaches Lennard-Jones Modell. Die Wechselwirkungszentren fallen mit den Kernorten zusammen. Die elektrostatische Wechselwirkung wird nicht berücksichtigt. In der vorliegenden Arbeit wurde zum einen versucht, das ursprüngliche OXTOPYsche Compu-

terexperiment nachzuvollziehen⁴⁹, als auch das von OXTOBY *et al.* benutzte Potential mit den anderen Modellen zu vergleichen. Hierzu war es nötig, dem von OXTOBY *et al.* [55] verwandten Potential ein Partiaalladungsmodell hinzuzufügen. Es wurde hierzu die Ladungsverteilung des artverwandten MÜLLERSchen Modells benutzt. Die Parameter sind in Tab. 2.2 aufgeführt.

Tabelle 2.2 Potentialparameter für die „N₂“-Modelle „Müller“ und „OLW“

Modell	z/a_0	σ/a_0	$\epsilon/10^{-4}\text{H}$	Q/e	
				N	0.4174
Müller [93]	1.0345	6.2702	1.1527	N	0.4174
OLW [55]	1.0393	6.2550	1.1812	C.M.	-0.8348

Beide Modelle benutzen je ein LJ-Wechselwirkungszentrum pro Atom. Kernorte und Lage des WW-Zentrums fallen zusammen. Die Ortsangaben beziehen sich auf den Massenmittelpunkt (C.M.) und erscheinen in Bohrschen Radien. Das ursprüngliche OLW Modell vernachlässigte die elektrostatische Wechselwirkung. Zu Vergleichszwecken wurde dem Modell die Ladungsverteilung des artverwandten MÜLLERSchen Modells hinzugefügt. Diese benutzt zwei positive Ladungen an den Kernorten und eine negative im Massenmittelpunkt. Die Bindungslänge beträgt für das Modell nach OLW $2.0786a_0$, für das Modell nach MÜLLER $2.069a_0$.

2.2.2 Potentialparameter für Kohlenmonoxid „CO“

ab initio Potential nach JMA JANSSEN, MICHIELS und VAN DER AVOIRD [97] entwickeln das von POL, AVOIRD und WORMER [98] berechnete *ab initio* Potential in eine site-site-Darstellung. Es werden dabei je zwei Austausch- und Dispersionswechselwirkungszentren entlang der C-O Verbindungsachse angeordnet. Die elektrostatische Wechselwirkung wird durch ein Drei-Ladungsmodell wiedergegeben. Die Atome tragen eine negative, der Massenmittelpunkt eine positive Ladung. Damit lassen sich sowohl Dipol- als auch Quadrupolmoment des CO Moleküls reproduzieren. Eine Verschiebung der Partialladungen, um auch die höheren Momente zu reproduzieren, ergibt keine signifikant bessere Erfassung von ΔE_{es} . Die Werte der Parameter enthält Tab. 2.3.

Lennard-Jones Potential (LJ1 und LJ2) BOUANICH [99] gibt Lennard-Jones Parameter für verschiedene Moleküle, so auch „CO“, an (LJ2). Jedes Atom wird dabei als Wechselwirkungszentrum angesehen. Die elektrostatische Wechselwirkung wird nicht durch ein Partiaalladungsmodell, sondern durch direkte Angabe der Dipol- und Quadrupolwechselwirkung, berücksichtigt. Um das Potential im gleichen Kontext wie die anderen benutzen zu können, wurde dasjenige Partiaalladungsmodell des *ab initio* Potentials JMA [97] benutzt, welches Dipol- und Quadrupolmoment reproduziert. Tab. 2.4 faßt die

⁴⁹Dies schließt eine Änderung der übrigen Systemparameter, wie Teilchenanzahl und Größe des in der Simulation verwendeten Zeitschrittes δt ein.

Tabelle 2.3 Potentialparameter für „CO“ (*ab initio* Modell JMA)

Kernorte		Austauschzentren	Dispersionszentren		Die Orte der Wechselwirkungscentren sind in Bohrschen Radien relativ zum Massenmittelpunkt (C.M.) angegeben [97].
O	$0.91368a_0$	$0.80842a_0$	$1.25647a_0$		
C	$-1.21830a_0$	$-1.57868a_0$	$-1.34813a_0$		
	Q/e	A/H	B/a_0^{-1}	C/Ha_0^6	
O	-0.7554	O-O	191.045	2.117	16.238
C	-0.6019	O-C	56.314	1.851	28.867
C.M.	1.3573	C-C	22.550	1.642	55.432

Parameter zusammen. Zusätzlich sind die Parameter eines vereinfachten Lennard-Jones-Modells angegeben (LJ1), bei dem beiden Atomen gleiche Wechselwirkungsparameter (σ , ϵ) zugeordnet werden.

Tabelle 2.4 Potentialparameter für „CO“ (Lennard-Jones Modelle)

Modell	z_O/a_0	z_C/a_0	σ_O/a_0	σ_C/a_0	$\epsilon_O/10^{-4}H$	$\epsilon_C/10^{-4}H$	Q/e
LJ1	1.0345	1.0345	6.2702	6.2702	1.1527		O -0.7554 C -0.6019
LJ2	1.0393		6.2550		1.1812		C.M. 1.3573

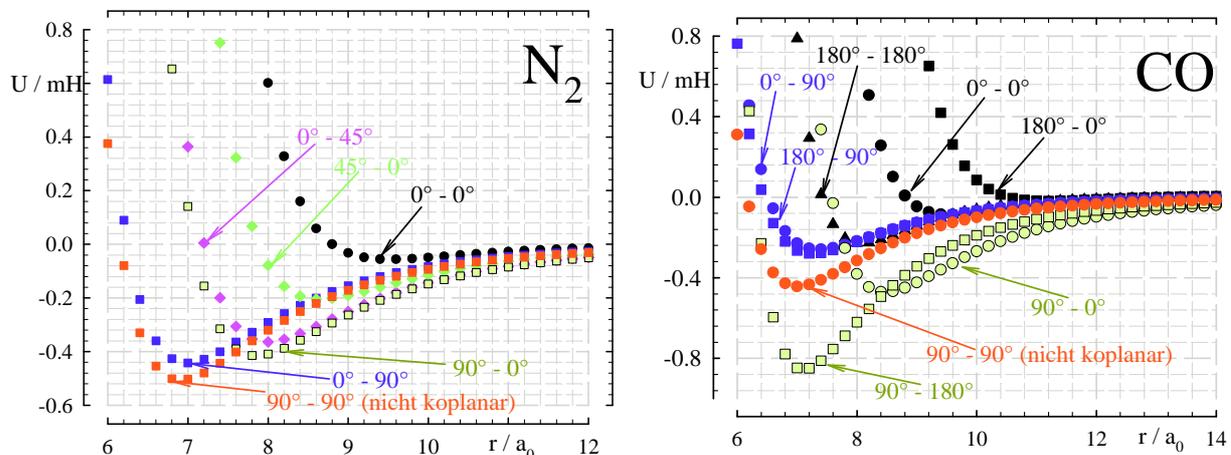
Angaben sind die Parameter des Lennard-Jones Potentials nach [99] (LJ2). Kernorte und Lage der Wechselwirkungscentren fallen zusammen. Das Partialladungsmodell ist das des *ab initio* Potentials JMA. LJ1 beschreibt ein vereinfachtes Modell, bei dem C und O Atom gleiche Wechselwirkungsparameter zugeordnet werden.

2.2.3 Fiktive Modelle

Ein Vorteil der Computersimulation gegenüber realen Experimenten ist die Möglichkeit, Parameter gezielt und systematisch verändern zu können. Damit läßt sich deren Einfluß auf die makroskopischen Eigenschaften klären. Als ein Beispiel sei hier die Veränderung der Massenverteilung im Molekül genannt. So ist es in der Simulation möglich, das Verhalten eines fiktiven „CO“ Moleküls mit symmetrischer – also einer dem N_2 analogen – Massenverteilung und eines „ N_2 “ Moleküls mit asymmetrischer Verteilung zu untersuchen. Als Ausgangspunkt dient dabei jeweils das aus *ab initio* Rechnungen stammende ($\exp -6$) Potential. Ein reales Experiment ist bei solchen Manipulationen an der Massenverteilung im Molekül stets an existierende Isotopomere gebunden; die Simulation kann darüber deutlich hinausgehen. Eine andere interessante Möglichkeit ist das An- bzw. Abschalten der (Partial-)Ladung und damit der elektrostatischen Wechselwirkung; die Auswirkung dessen für „CO“ zeigt Abb. 2.6. Von beiden Möglichkeiten wird im Rahmen dieser Arbeit Gebrauch gemacht. Insbesondere sind die massenveränderten Moleküle als gleichwertige Modelle in die Untersuchung eingeflossen.

2.3 Eigenschaften

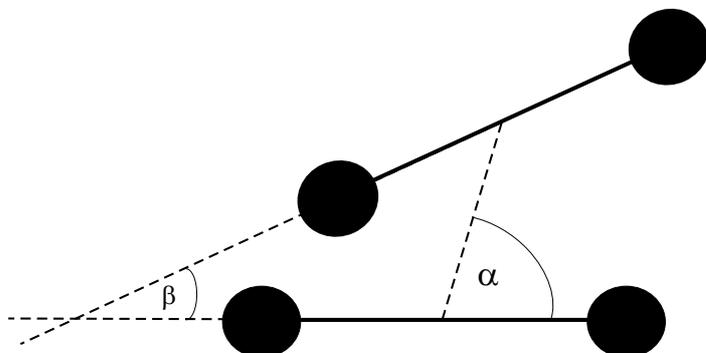
Abbildung 2.1 Abstandsabhängigkeit der potentiellen Energie verschiedener Orientierungen



Dargestellt sind die potentiellen Energien in ihrer Abstandsabhängigkeit für verschieden zueinander orientierte „N₂“- (links) bzw. „CO“- Moleküle (rechts); jeweils für das *ab initio* Potential (BA1 bzw. JMA). Die deutlich unterschiedlichen Kurvenverläufe (insbesondere Lage und Tiefe des Potentialminimums) veranschaulichen die Anisotropie des Wechselwirkungspotentials. Das absolute Minimum wird für „N₂“ mit einer Konfiguration erreicht, bei der die beteiligten Moleküle *nicht* in einer Ebene liegen. Das steht im Einklang mit der Literatur [91, 97]. Die übrigen Kurven geben koplanare Konfigurationen wieder, wobei die an den Kurvenverläufen angegebenen Winkel den unten eingeführten Orientierungsgrößen α und β entsprechen.

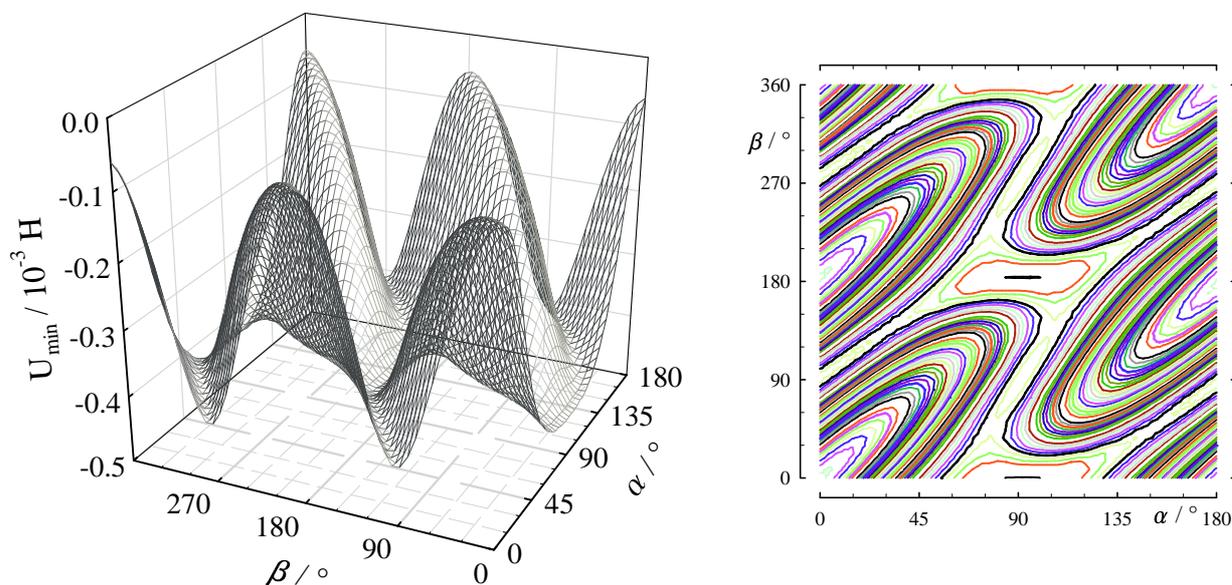
Abb. 2.1 zeigt die Abstandsabhängigkeit der potentiellen Energie für ausgewählte Orientierungen von „N₂“ bzw. „CO“ Molekülen. Trotz der die Anisotropie des Potentials verdeutlichenden Unterschiede zeigen alle Orientierungen einen charakteristischen Verlauf mit einem attraktiven und einem repulsiven Ast sowie einem ausgeprägten Minimum. Eine interessante Möglichkeit, die Anisotropie des Potentials zu veranschaulichen, ist die Darstellung des Potentialminimums U_{\min} als Funktion charakteristischer Orientierungsgrößen. Als solche bieten sich hier der Winkel β zwischen den Kernverbindungsvektoren zweier Moleküle sowie der Winkel α zwischen dem Kernverbindungsvektor eines Moleküls und dem Schwerpunktsverbindungsvektor beider Moleküle an; Abb. 2.2 skizziert dies. Die Abbildungen 2.3 bis 2.6 zeigen eine solche Abhängigkeit sowohl in einer Oberflächendarstellung als auch als Höhenliniendiagramm für je zwei „N₂“ und „CO“ Modelle. Für beide Stickstoffpotentiale erkennt man in den Abbn. 2.3 und 2.4 die hohe Symmetrie der Potentialhyperfläche (Periode bezüglich $\beta = 180^\circ$, bezüglich $\alpha = 90^\circ$). Auffällig ist, daß die Strukturen im Höhenliniendiagramm entlang von Geraden $\beta = 2\alpha \pm 180^\circ$ angeordnet scheinen. Dies wiederum ist symmetriebedingt, da bei einer Rotation eines „N₂“-Moleküls um $\beta = 180^\circ$ aufgrund der Ununterscheidbarkeit der Stickstoffatome wieder eine identische Konfiguration vorliegt. Deutlich sichtbar ist das Potentialminimum bei paralleler bzw. antiparalleler Anordnung, welches im Falle des *ab initio* Potentials „BA1“ – in Abb. 2.3 dargestellt – deutlicher ausfällt, während es im Falle des LJ-Potentials „Müller“

Abbildung 2.2 Bezeichnungsweise der Winkel zur Beschreibung der gegenseitigen Orientierung zweier Moleküle



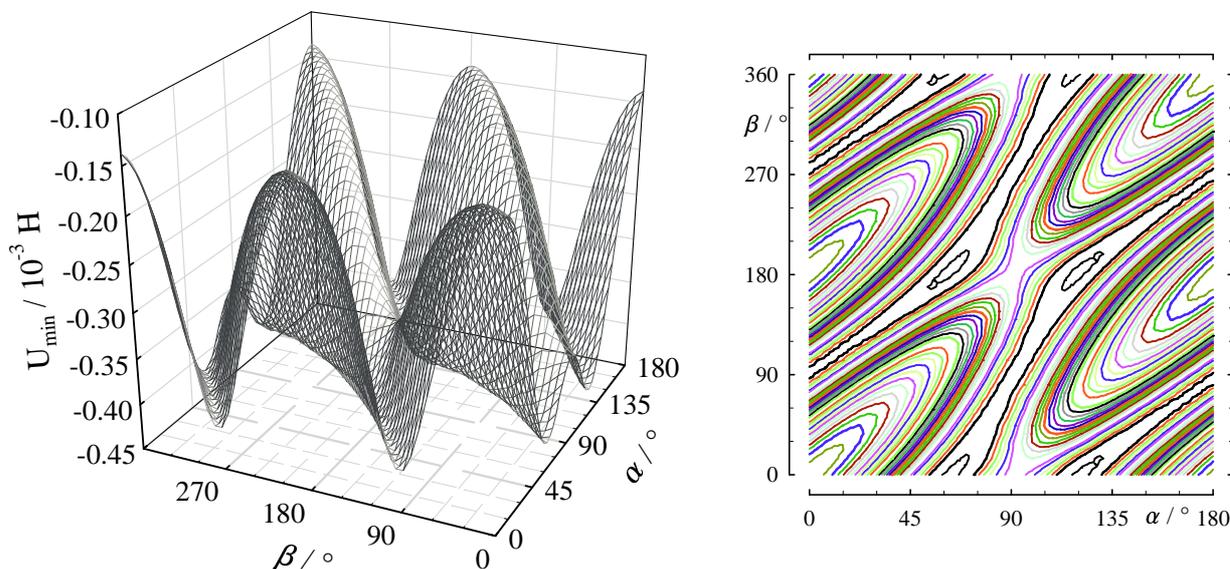
Die Orientierung zweier Moleküle zueinander wird durch den Winkel β zwischen den Symmetrieachsen (Kernverbindungsvektoren) der Moleküle sowie dem Winkel α zwischen dem Schwerpunktsverbindungsvektor und der Symmetrieachse eines Moleküls angegeben. Dabei werden in den nachfolgenden graphischen Darstellungen nur die Konfigurationen, die in einer Ebene liegen (koplanare Symmetrieachsen), berücksichtigt.

Abbildung 2.3 Orientierungsabhängigkeit des Potentialminimums für „N₂“ (Modell „BA1“)



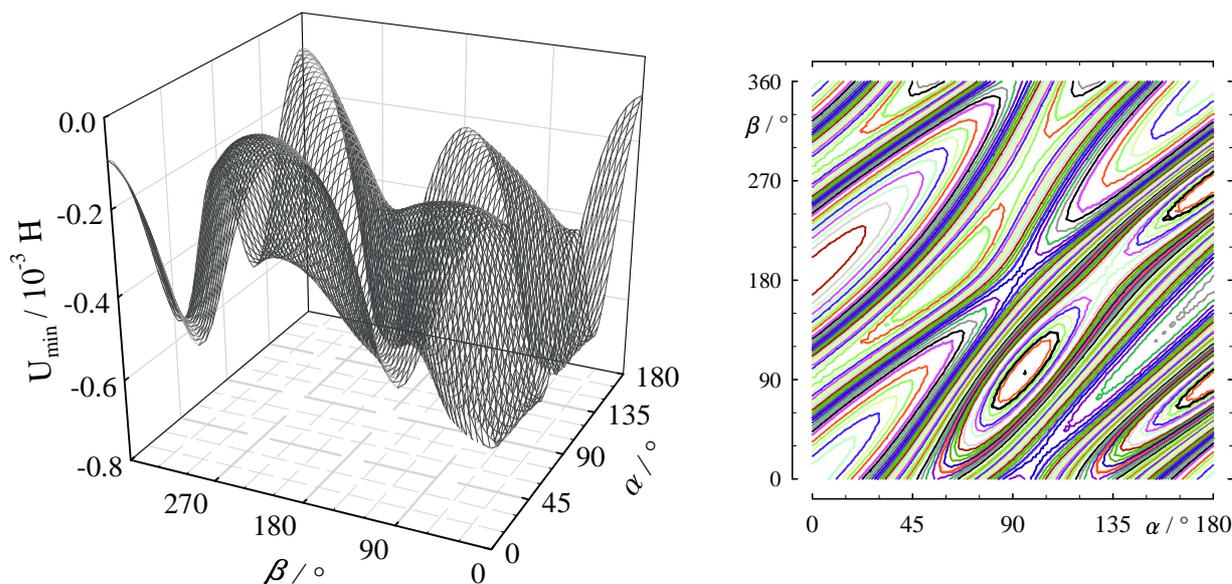
Dargestellt ist das Potentialminimum U_{\min} in Abhängigkeit vom Winkel β zwischen den Symmetrieachsen der beiden Moleküle und vom Winkel α zwischen der Symmetrieachse eines Moleküls und dem Schwerpunktverbindungsvektor für das „N₂“-Modell „BA1“.

Abbildung 2.4 Orientierungsabhängigkeit des Potentialminimums für „N₂“ (Modell „Müller“)



Dargestellt ist das Potentialminimum U_{\min} in Abhängigkeit vom Winkel β zwischen den Symmetrieachsen der beiden Moleküle und vom Winkel α zwischen der Symmetrieachse eines Moleküls und dem Schwerpunktverbindungsvektor für das „N₂“-Modell „Müller“.

Abbildung 2.5 Orientierungsabhängigkeit des Potentialminimums für das *ab initio* „CO“ Modell mit elektrostatischem Beitrag



Dargestellt ist das Potentialminimum U_{\min} in Abhängigkeit vom Winkel β zwischen Molekülachsen und vom Winkel α zwischen der Achse eines Moleküls und dem Schwerpunktverbindungsvektor für das Potentialmodell JMA.

– zu sehen in Abb. 2.4 – in mehrere kleinere „Inseln“ aufgeteilt wird; was mit einer geringfügigen Versetzung der „N₂“ Moleküle korrespondiert („auf Lücke gebaut“).

Im Gegensatz zum „N₂“ ist beim „CO“-Molekül die hohe Symmetrie gebrochen. Dies ist in den Potentialdarstellungen Abb. 2.5 und 2.6 deutlich sichtbar. Dennoch sind strukturelle Gemeinsamkeiten zum Stickstoff zu erkennen. Abb. 2.5 zeigt einen Ausschnitt aus der Hyperfläche für das *ab initio* Potential (JMA). Deutliche Minima treten für $\beta \approx 90^\circ$ und $\alpha \approx 90^\circ$ bzw. $\beta \approx 90^\circ, 270^\circ$ und $\alpha \approx 180^\circ$ auf. Dies entspricht einer „T-förmigen“ Anordnung zweier „CO“ Moleküle, wobei die „Dimere“ über den Sauerstoff „verbrückt“ sind. Um den Einfluß der elektrostatischen Wechselwirkung deutlich zu machen, ist in Abb. 2.6 das Potential eines (fiktiven) ungeladenen „CO“ Moleküls dargestellt. Es handelt sich hierbei um das gleiche Potentialmodell (JMA) wie in Abb. 2.5 jedoch ohne die elektrostatische Wechselwirkung. Im Vergleich zu Abb. 2.5 zeigen sich drastische Unterschiede. Statt eng begrenzter Minima gibt es einen ausgedehnten, strukturierten Bereich ($90^\circ \lesssim \alpha \lesssim 180^\circ$ und $\alpha - 90^\circ \lesssim \beta \lesssim \alpha + 90^\circ$) kleiner Energie. Obwohl das Dipolmoment des „CO“ mit einem Wert von $|\vec{\mu}| = (0.110 \pm 0.010) \text{ D} = (3.7 \pm 0.4) \cdot 10^{-31} \text{ Cm}$ [100] recht klein ist, scheint seine Existenz einen deutlichen Ordnungscharakter zu besitzen.

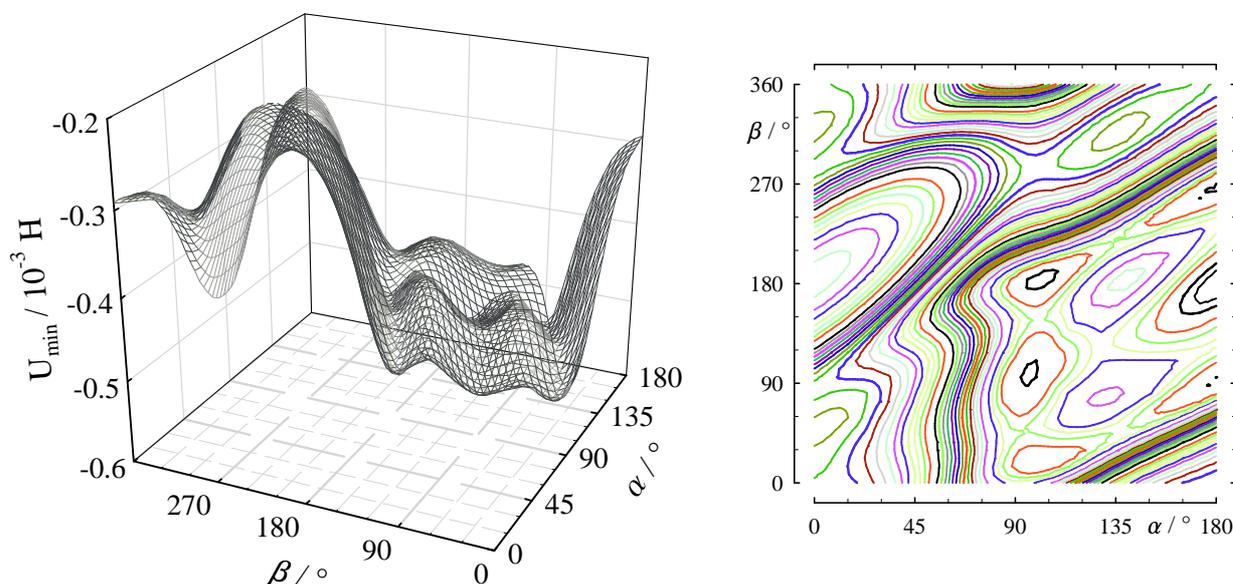
Das Potential läßt sich nach Wigner Matrizen $\mathcal{D}_{q,m}^{(l)}$ entwickeln (vgl. die Ausführungen zu $g(\mathfrak{R}, \vec{\Omega})$ in Kap. 1.1.1 auf Seite 7). Der Koeffizient $u_{000}^{00}(R)$ ist insoweit die molekulare Verallgemeinerung eines isotropen Potentials. Abb. 2.7 zeigt die isotropen Potentialanteile aller „N₂“- und „CO“-Modelle. Es zeigen sich nur sehr geringe Unterschiede. Das bedeutet, daß der isotrope Potentialanteil die unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen Modelle nicht zu erklären vermag. Interpretiert man den Nulldurchgang und die Potentialtiefe mit den Parametern eines Lennard-Jones Potentials, wird ein Vergleich mit empirischen Parametern möglich (vgl. Tab. 2.5).

Tabelle 2.5 Vergleich mit empirischen Parametern

System	Potential	ϵ/mH	σ/a_0	$\epsilon_{\text{vdW}}/\text{mH}$	σ_{vdW}/a_0
„N ₂ “	BA1	2.97	6.41	3.04	6.94
	BA2	2.97	6.39		
	Müller	2.97	6.34		
	OLW	3.03	6.34		
CO	JMA	2.75	6.66	3.103	6.97

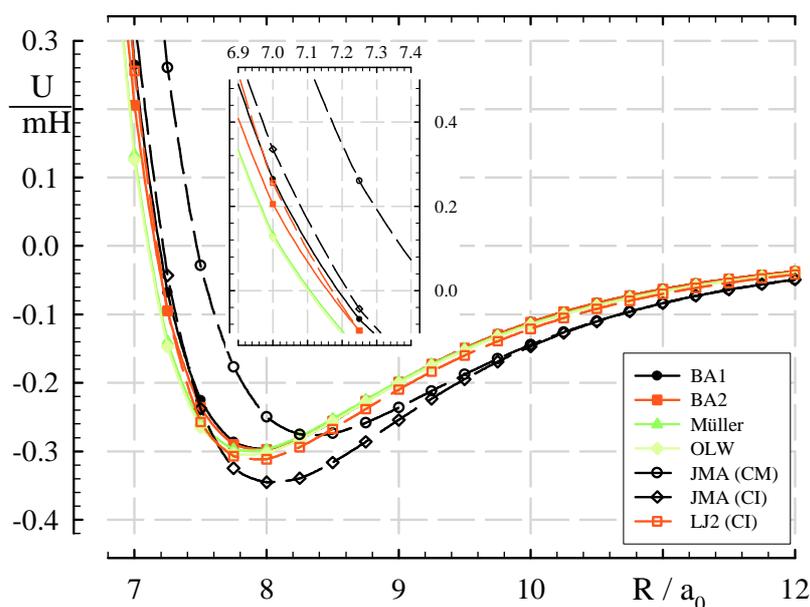
Angegeben sind die aus Nulldurchgang und Potentialtiefe bestimmten Lennard-Jones Parameter der isotropen Potentialanteile. Die letzten beiden Spalten enthalten empirische, aus den Parametern der van-der-Waals-Gleichung gewonnene, Vergleichsdaten [101].

Abbildung 2.6 Orientierungsabhängigkeit des Potentialminimums für das *ab initio* „CO“ Modell ohne elektrostatischem Beitrag



Dargestellt ist das Potentialminimum U_{\min} in Abhängigkeit vom Winkel β zwischen Molekülachsen und vom Winkel α zwischen der Achse eines Moleküls und dem Schwerpunktverbindungsvektor für das Potentialmodell JMA ohne Berücksichtigung der elektrostatischen Wechselwirkung.

Abbildung 2.7 Isotroper Potentialanteil $u_{000}^{00}(R)$



Es sind die isotropen Potentialanteile der untersuchten Modelle in ihrer Abstandsabhängigkeit dargestellt. Volle Symbole und durchgezogene Linien stehen für die „N₂“-Modelle; offene Symbole und durchbrochene Linien für die „CO“-Modelle. Bezugspunkt ist bei letzteren zum einen der Massenmittelpunkt CM, zum anderen ein mit den Wechselwirkungsparametern σ gewichteter Mittelpunkt CI. Es zeigen sich nur geringe Unterschiede. D.h. das isotrope Potential ist zur Beschreibung der unterschiedlichen Eigenschaften der Modelle nicht geeignet.

3 Simulationen

3.1 Zum verwendeten Programm

Als Methode kommt wegen der Berechnung dynamischer Prozesse selbstverständlich nur die MD-Technik in Frage. Vorlage für das hier verwendete Programm war ein vorhandenes FORTRAN Programm [31]. Dieses wurde nach Pascal portiert, um auf einer intel[®] Plattform zu laufen. Das Programm wurde an die Erfordernisse der zweiatomigen Moleküle angepaßt. Die Simulationen und die zugehörigen Auswerteprogramme liefen auf mehreren intel[®] basierenden Maschinen – Pentium 200, Dual Pentium II 400, Pentium III 450 – unter MS DOS, MS Windows 9x, MS Windows NT 4.0 Workstation und MS Windows 2000 Professionell. Das Simulationsprogramm verfügt über folgende Eigenschaften:

- 1) Das atomare Paarpotential kann aus folgenden Parametrisierungen ausgewählt werden:

$$1) \quad u_{ij} = A_{ij} e^{-B_{ij} r_{ij}} - F(r_{ij}) \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}}$$

$$2) \quad u_{ij} = \exp\left(\frac{r_{ij} + \sigma_i + \sigma_j}{\rho_i + \rho_j}\right) - F(r_{ij}) \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}}$$

$$3) \quad u_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6 \right) + \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}}$$

Die Indizes i und j laufen über alle beteiligten Wechselwirkungszentren.

- 4) Die elektrostatischen Beiträge werden, da sie langreichweitig sind, mittels Ewald-Summation [45] (Kap. 1.3.4 auf S. 29f; Gl. (1.68)) berechnet.
- 5) Die Startkonfiguration ist durch ein kubisch flächenzentriertes Gitter (fcc) bezüglich der Molekülschwerpunkte, eine gleichverteilte Orientierung der Moleküle und die Maxwell'sche Verteilung der Schwerpunktgeschwindigkeiten charakterisiert.
- 6) Die Simulationsbox wird nach allen Seiten periodisch fortgesetzt (Kap. 1.3.3 auf S. 27).
- 7) Zum Lösen der Bewegungsgleichungen wird der Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus [37, 39] (vgl. Gl. (1.62)) verwendet. Die Moleküle werden als starr angesehen; die konstante Bindungslänge wird durch Zwangsbedingungen nach dem RATTLE-Verfahren (siehe S. 28) [43, 44] realisiert. Ein Testprogramm zur Behandlung flexibler Moleküle existiert bereits.
- 8) Es kann sowohl ein Ensemble konstanter Energie (\mathcal{NVE}) als auch eines konstanter Temperatur (\mathcal{NVT}) simuliert werden.
- 9) Im Falle der mikrokanonischen Gesamtheit (\mathcal{NVE}) erfolgt die anfängliche Equilibrierung der Temperatur bis zur mit dem thermischen Gleichgewicht erreichten Stationarität nach der Berendsen-Methode [36, 49].

- 10) Die verallgemeinerten Kräfte zur Bestimmung der Frequenzverschiebung der Schwingungsmoden werden sowohl für den reinen Phasenverlust (PD) als auch für den resonanten Energietransfer (RET) berechnet und ausgegeben. Dies macht den Großteil der benötigten Rechenzeit aus.
- 11) Das Simulationsprogramm ist allgemein genug angelegt, um Molekülmodelle mit unterschiedlicher Art und Anzahl von Kraftzentren sowie Gemische aus Atomen und Molekülen ($\hat{=}$ chemische Verdünnung im inerten Lösungsmittel) zu behandeln.

Betrachtet man die benötigte Rechenzeit pro Simulationsschritt und Molekül, so hängt diese – bei gleicher Hardwarekonfiguration – im wesentlichen linear von der Anzahl der Wechselwirkungszentren ab.

3.2 Durchgeführte Simulationen

Im folgenden sind die durchgeführten Simulationsrechnungen angeführt. Die während der Rechnung ausgegebenen Daten sind stets die schrittweise⁵⁰ ausgelesenen Schwerpunktskoordinaten r_i^s und -geschwindigkeiten v_i^s , die Drehimpulse \mathcal{L}_i sowie die die Orientierung angehenden Einheitsvektoren e_i . Dem entsprechen also 12 Größen pro Molekül. Sollen die momentanen Frequenzverschiebungen der Schwingungsmoden untersucht werden, so werden auch die entsprechenden verallgemeinerten Kräfte F_i und F_{ij} ausgeschrieben. Dies sind 21 Größen pro Molekül.⁵¹ Der Zeitschritt der Simulation beträgt $\delta t = 2$ fs. Die Ensemble wurden zunächst für jeden Zustandspunkt 20 000 Zeitschritte lang im $\mathcal{NV}\mathcal{E}$ -Ensemble nach der Berendsen-Methode [49] equilibriert, bevor dann zur Datenentnahme 30 000 Zeitschritte im $\mathcal{NV}\mathcal{T}$ -Ensemble gerechnet wurde.

- 1) Für verschiedene Teilchenzahlen ($N \in \{32, 108, 256, 500\}$) erfolgt im $\mathcal{NV}\mathcal{T}$ -Ensemble für „N₂“ am Zustandspunkt $\rho = \rho(77\text{K})$ mit dem Potential „BA1“ eine Überprüfung, inwieweit die Ergebnisse von der Größe des Ensembles abhängen.
- 2) Für den Zustandspunkt $\mathcal{T} = 77$ K, $\rho = \rho(77\text{K})$ erfolgt für „N₂“ mit $N = 108$ Teilchen eine Simulation mit allen aufgeführten Potentialmodellen.
- 3) Analoge Rechnungen mit allen Modellen für „CO“ bei $\mathcal{T} = 68$ K, $\rho = \rho(68\text{K})$
- 4) Zusätzlich wurde – jeweils mit dem *ab initio* Potential – ein „N₂“ mit der Massenverteilung des CO (d. h. ein $^{12}\text{N}^{16}\text{N}$) und ein „CO“ mit der symmetrischen Massenverteilung des N₂ (d. h. ein $^{14}\text{C}^{14}\text{O}$) gerechnet.
- 5) Zum Test des Langzeitverhaltens wurde für das Modell „BA1“ bei $\mathcal{T} = 68$ K ein Ensemble mit 100 000 Zeitschritten berechnet.⁵²

⁵⁰ Gewöhnlich wird jeder vierte Simulationsschritt ausgelesen.

⁵¹ Also fast zwei Drittel des insgesamt belegten Speicherplatzes!

⁵² Zur Veranschaulichung der benötigten Rechenzeit in der Auswertung der Simulationen: Allein die Berechnung der CF der Mehrkörperbeiträge zum Phasenverlust nahm mehr als 30 Tage in Anspruch!

- 6) Um zu kontrollieren, ob und inwieweit die Verwendung des Nosé-Hoover-Thermostaten die dynamischen Eigenschaften des Systems beeinflusst, wurde für das „N₂“-Potential „BA1“ bei $\mathcal{T} = 77$ K ein \mathcal{NVE} -Ensemble berechnet.
- 7) Mit dem *ab initio* Potential „BA1“ wurde die Temperaturabhängigkeit unter orthobarischen Bedingungen mit Simulationen an 9 verschiedenen Temperaturen im Bereich $63 \text{ K} \leq \mathcal{T} \leq 126 \text{ K}$ untersucht.
- 8) Analoges wie 7 für „CO“ im Temperaturbereich $68 \text{ K} \leq \mathcal{T} \leq 133 \text{ K}$ mit dem Potential JMA.
- 9) Zur Abtrennung temperatur- und dichteabhängiger Eigenschaften wurden die unter 7 und 8 beschriebenen Simulationen bei isochoren Bedingungen, d. h. $\rho = \rho(\mathcal{T}_{\text{triple}}) = \text{const}$ wiederholt.

4 Ergebnisse

4.1 Statische Eigenschaften der untersuchten Flüssigkeiten

4.1.1 Thermodynamische Eigenschaften

Die Temperatur \mathcal{T} wird aus der kinetischen Energie E_{kin} berechnet:

$$\mathcal{T} = \frac{2}{f} \frac{E_{\text{kin}}}{\mathcal{N}k_{\text{B}}} . \quad (4.1)$$

(vgl. auch Gl. (1.94)); f ist hier die Anzahl der Freiheitsgrade. Im Gegensatz zu \mathcal{NVT} -Simulationen, bei denen die Temperatur eine Erhaltungsgröße ist, treten bei \mathcal{NVE} -Simulationen deutliche Temperaturschwankungen bzw. -abweichungen auf, wie dies Abb. 4.1 belegt. Für das \mathcal{NVE} -Ensemble erhält man eine relative Temperaturabweichung von 10 – 15%; für das \mathcal{NVT} -Ensemble um den Faktor 100 kleiner⁵³. Aus den (absoluten) Schwankungen der kinetischen oder potentiellen Energie im \mathcal{NVE} -Ensemble bzw. der Gesamtenergie im \mathcal{NVT} -Ensemble läßt sich die molare Wärmekapazität $C_{\mathcal{V}}$ berechnen [36]:

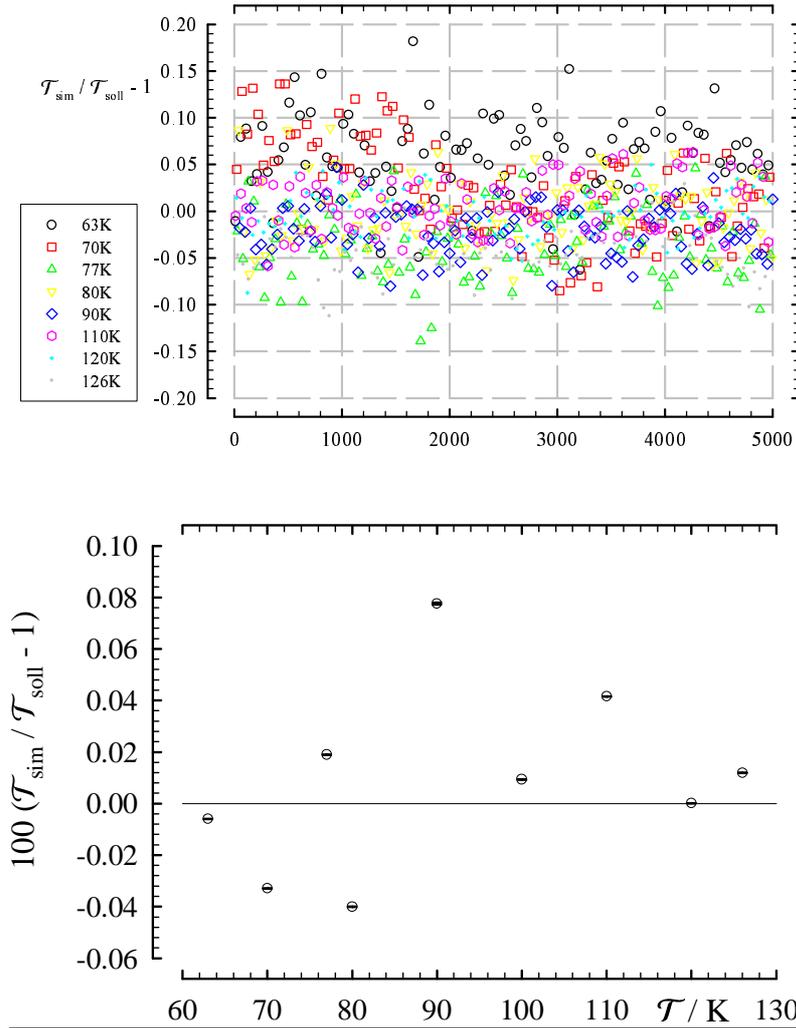
$$\langle \delta E^2 \rangle_{\mathcal{NVT}} = k_{\text{B}} \mathcal{T}^2 C_{\mathcal{V}} \quad (4.2)$$

$$\langle \delta E_{\text{kin}}^2 \rangle_{\mathcal{NVE}} = \langle \delta E_{\text{pot}}^2 \rangle_{\mathcal{NVE}} = \frac{3}{2} \mathcal{N} k_{\text{B}}^2 \mathcal{T}^2 \left(1 - \frac{3\mathcal{N}k_{\text{B}}}{2C_{\mathcal{V}}} \right) . \quad (4.3)$$

Es ergibt sich für „N₂“ im Mittel ein Wert von $C_{\mathcal{V}} = (22 \pm 3) \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$, was mit dem aus der (experimentell bestimmten) Zustandsgleichung berechneten Wert von $C_{\mathcal{V}} = 27.8 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$ für $\mathcal{T} = 77.25 \text{ K}$ (vgl. [100]) in etwa übereinstimmt. Es ist nicht verwunderlich, daß die aus der Simulation bestimmten Wärmekapazitäten mit einem großen relativen Fehler

⁵³Letzteres erkauft man mit entsprechenden Fluktuationen der Gesamtenergie. Sie ist im \mathcal{NVT} -Ensemble keine Erhaltungsgröße mehr, an ihre Stelle tritt die kinetische Energie.

Abbildung 4.1 Zur Temperaturkonstanz in der Simulation



Dargestellt sind oben die Abweichungen der Temperatur in der Simulation eines \mathcal{NVE} -Ensembles von ihrem Sollwert im zeitlichen Verlauf der Simulation für verschiedene Temperaturen. Für ein \mathcal{NVT} -Ensemble ergibt sich eine deutlich bessere Temperaturstabilität, wie dies im unteren Teilbild zu sehen ist. Dargestellt ist hier die Abweichung des Mittelwertes der Temperatur eines \mathcal{NVT} -Ensembles vom Sollwert zusammen mit der entsprechenden Standardabweichung (Fehlerbalken) bei verschiedenen Temperaturen. Man beachte die gegenüber dem oberen Halbteil um den Faktor 100 vergrößerte Skala.

behaftet sind, da sie als „Größen 2. Ordnung“⁵⁴ durch die Energiefluktuationen definiert sind. Die in der Simulation berechneten Standardabweichungen der Energien sind aber möglicherweise nicht statistisch „rein“, da aufeinanderfolgende Energiewerte korreliert sind (vgl. die Ausführungen zur Fehlerbetrachtung in Kap. 1.4.5 auf S. 41).

Der Mittelwert der potentiellen Energie ist mit der experimentell zugänglichen molaren Verdampfungsenthalpie über die Beziehung

$$\Delta^{(lv)}\mathcal{H}_m \approx -\langle E_{\text{pot}} \rangle + RT \quad (4.4)$$

verknüpft. Unter orthobarischen Bedingungen erhält man am Siedepunkt für „N₂“ einen Wert von $\Delta^{(lv)}\mathcal{H}_m = (5.68 \pm 0.08) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ und für „CO“ einen Wert von $\Delta^{(lv)}\mathcal{H}_m = (7.35 \pm 0.10) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$. Die Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten $\Delta^{(lv)}\mathcal{H}_{m,\text{N}_2}(77\text{ K}) = 5.57 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ und $\Delta^{(lv)}\mathcal{H}_{m,\text{CO}}(82\text{ K}) = 6.04 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ ist aus qualitativer Sicht zumindest für „N₂“ voll befriedigend.

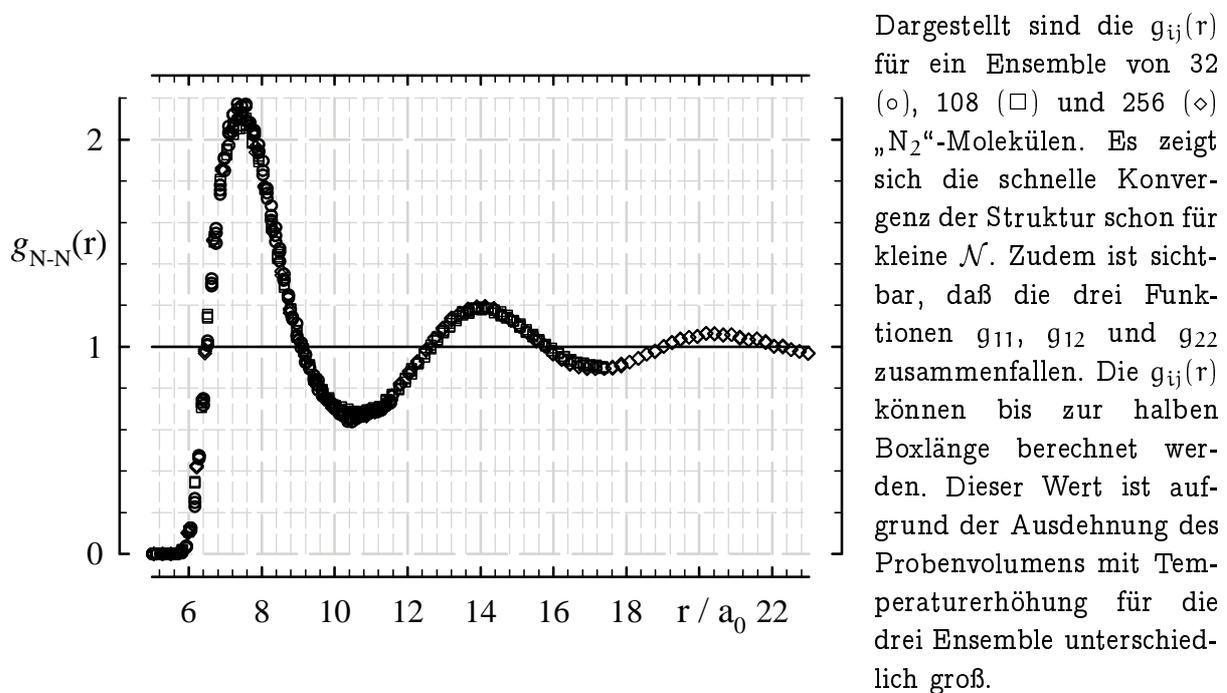
⁵⁴Größen, die durch statistische Abweichungen anderer Größen berechnet werden.

4.1.2 Atom-Atom-Paarverteilungsfunktionen

Es existieren leider keine experimentell ermittelten Vergleichsdaten für die Atom-Atom-Paarverteilungsfunktionen, was vermutlich auf der nichthinreichenden Variation der (Neutronen-) Streuamplituden, die durch (partielle) Isotopensubstitution möglich ist, beruht (vgl. z. B. [102]). In der Simulation lassen sich die $g_{ij}(r)$ hingegen direkt bestimmen.

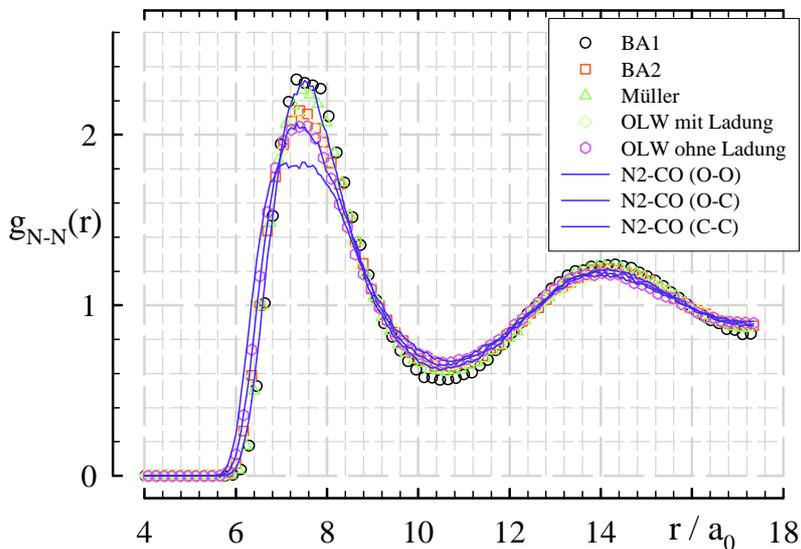
Da die Flüssigkeitsstruktur z. T. empfindlich auf Temperaturänderungen reagiert, ist es zu Vergleichszwecken sinnvoll, die Daten aus einer \mathcal{NVT} -Simulation zu gewinnen. Aus simulationstechnischer Sicht sind die molekularen Paarverteilungsfunktionen geeignet, zu prüfen, inwieweit die Flüssigkeitsstruktur von der Größe des simulierten Ensembles abhängt. Bei einer Temperatur von $\mathcal{T} = 77$ K ergeben sich für die Teilchenzahlen $\mathcal{N} = 32, 108, 256$ Teilchen nur geringe Unterschiede. Abb. 4.2 zeigt dies. Offenbar konvergiert

Abbildung 4.2 Teilchenzahlabhängigkeit der Paarverteilungsfunktionen



die Flüssigkeitsstruktur bereits bei kleinen Ensembles.

Interessant ist auch der Vergleich der verschiedenen Potentialmodelle. Abb. 4.3 zeigt, daß die Auswahl des Potentials für „N₂“ keinen allzu großen Einfluß auf die Struktur hat. Die atomaren Paarverteilungsfunktionen unterscheiden sich für die einzelnen Modelle nur in der Ausprägung der Minima, nicht jedoch in deren Lage. Beim „CO“ stellt sich die Situation anders dar. Wie Abb. 4.4 zeigt, gibt es hier zwischen den einzelnen Modellen deutlich ausgeprägte Unterschiede, wobei sich die verwandten Potentiale (*ab initio* bzw. Lennard-Jones) ähnlich verhalten. Die orthobarischen Temperaturverläufe in den Abbn. 4.5 und 4.6 zeigen den erwarteten Verlauf. Mit wachsender Temperatur nimmt die Ausprägung der Struktur immer stärker ab, bis in der Nähe des kritischen Punktes nur noch die erste Koordinationssphäre erhalten bleibt.

Abbildung 4.3 Potentialabhängigkeit der Paarverteilungsfunktionen für „N₂“

Verglichen wird eine der drei identischen Atom-Atom-Paarverteilungsfunktionen für die verschiedenen Potentialmodelle des „N₂“. Es zeigt sich, daß selbst der funktionale Unterschied zwischen der exp-6 und der LJ (12-6) Modellierung sich nur auf die Tiefe der Minima/Maxima nicht aber auf deren Lage auswirkt. Zusätzlich eingezeichnet sind die $g_{ij}(r)$ für ein hypothetisches „N₂“ mit einer asymmetrischen, dem „CO“ entsprechenden Massenverteilung von 12:16. Da für dieses Modell die Atompaare ij unterscheidbar sind, fallen die drei $g_{ij}(r)$ nicht zusammen.

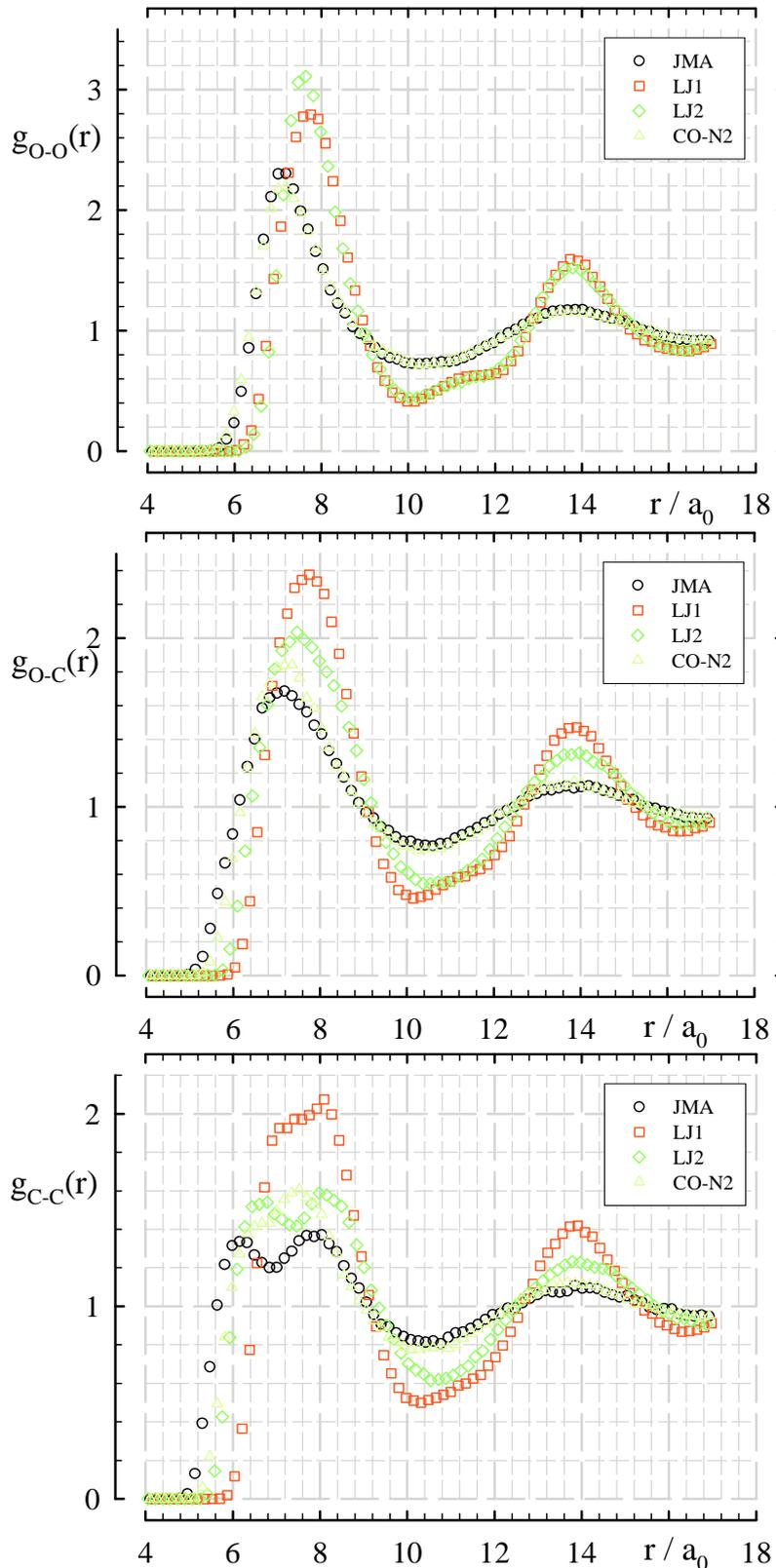
4.1.3 Irreduzible Darstellungen, g-Koeffizienten

Entwickelt man die molekulare Paarverteilungsfunktion (MPDF), wie in Kap. 1.1.1 auf S. 7 beschrieben, nach einem orientierungsabhängigen Funktionensystem $\Phi_{m_1 m_2}^{l_1 l_2 l_{12}}(\vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2, \vec{\Omega}_{12})$ erhält man die sogenannten g-Koeffizienten. Diese enthalten Informationen zur gegenseitigen Orientierung der Moleküle, die den $g_{ij}(r)$ nicht zugänglich sind [104, 105]. Im allgemeinen stellen sich die $\Phi_{m_1 m_2}^{l_1 l_2 l_{12}}(\vec{\Omega}_1, \vec{\Omega}_2, \vec{\Omega}_{12})$ als Produkt von drei Wigner-matrizen dar. Durch Einsetzen erhält man [104]:

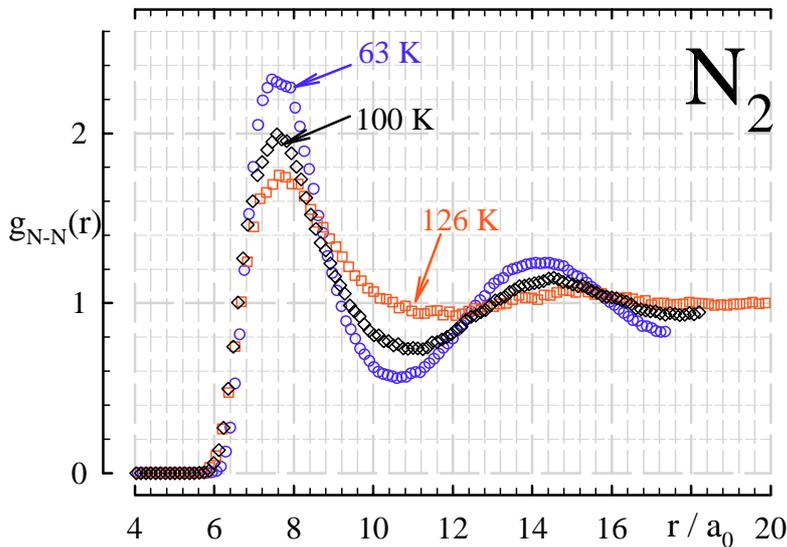
$$\begin{aligned} \Phi_{00}^{000} &= 1 & \Phi_{00}^{101} &\propto -\cos \alpha & \Phi_{00}^{110} &\propto -\cos \beta \\ \Phi_{00}^{202} &\propto \frac{1}{2} (3 \cos^2 \alpha - 1) & \Phi_{00}^{220} &\propto \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Die Winkel α und β sind die gleichen, wie sie schon in der Charakterisierung der Orientierungsabhängigkeit des Potentials auf S. 48 Verwendung fanden. α ist demnach der Winkel zwischen dem Verbindungsvektor der Molekülmassenmittelpunkte und einer Symmetrieachse; β ist der Winkel zwischen den Molekülachsen. Bevorzugte Orientierungen geben einen positiven Beitrag zur MPDF. Dafür müssen beide Faktoren, also sowohl der g-Koeffizient als auch die entsprechende Funktion Φ , gleiches Vorzeichen besitzen. Die Kenntnis des Vorzeichens der Φ_{00}^{lll} ermöglicht es also in Verbindung mit den g_{00}^{lll} , Aussagen über die mittlere relative Orientierung der Moleküle zueinander zu treffen (vgl. Tab. 4.1). Dem Koeffizienten $g_{00}^{000}(r)$ entspricht die isotrope Paarverteilung der Massenmittelpunkte der Moleküle $g_{C.M.}(r)$. Abb. 4.7 zeigt diese für alle zur Simulation benutzten

Abbildung 4.4 Potentialabhängigkeit der Paarverteilungsfunktionen für „CO“



Verglichen werden die Atom-Atom-Paarverteilungsfunktionen des „CO“ bei $T = 68$ K für vier verschiedene Potentialmodelle. „JMA“ ist das *ab initio* Potential nach JANSSEN, MICHIELS, VAN DER AVOIRD [97]; CO-N₂ ist das „N₂“-Potential „BA1“ mit einer dem CO entsprechenden Massenverteilung. LJ2 ist das Lennard-Jones Potential nach BOUANCH [99], während LJ1 ein vereinfachtes Lennard-Jones-Modell mit identischen Parametern für C und O darstellt. Hier ist im Gegensatz zum „N₂“ eine deutlich höhere Potentialsensitivität zu beobachten. Man erkennt die Ähnlichkeit innerhalb der beiden Modellgruppen ($\exp -6$ bzw. LJ). Das auftretende Doppelmaximum in der ersten Koordinationssphäre scheint charakteristisch für dipolare LJ-Systeme zu sein [103]. Da die simulierte Temperatur der experimentellen Tripelpunkttemperatur entspricht, ist nicht auszuschließen, daß teilweise „eingefrorene“ also feste Zustände simuliert worden sind. Ein gegebenes intermolekulares Potential liefert gewöhnlich nicht die experimentellen Werte für T_{triple} und T_{crit} , das hier beobachtete Phänomen zeigt jedoch, daß die aus dem Potential folgenden Temperaturen im Bereich des Experiments liegen.

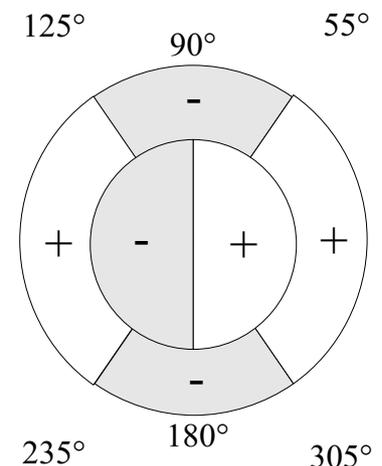
Abbildung 4.5 Temperaturabhängigkeit der Paarverteilungsfunktionen für „N₂“

Dargestellt sind die Paarverteilungsfunktionen $g_{N-N}(r)$ für drei verschiedene Temperaturen aus dem orthobarischen Zustandsbereich der Flüssigkeit. Sichtbar wird das Verschwinden des zweiten Maximums ($\cong 2.$ Koordinations-sphäre) mit steigender Temperatur. Zu sehen ist auch die Ausdehnung des Probenvolumens, da die $g_{N-N}(r)$ stets bis zur halben Boxlänge bestimmt wurden. Die Simulation wurde mit dem Modell BA1 durchgeführt.

Tabelle 4.1 Orientierungskorrelation für Kohlenmonoxid

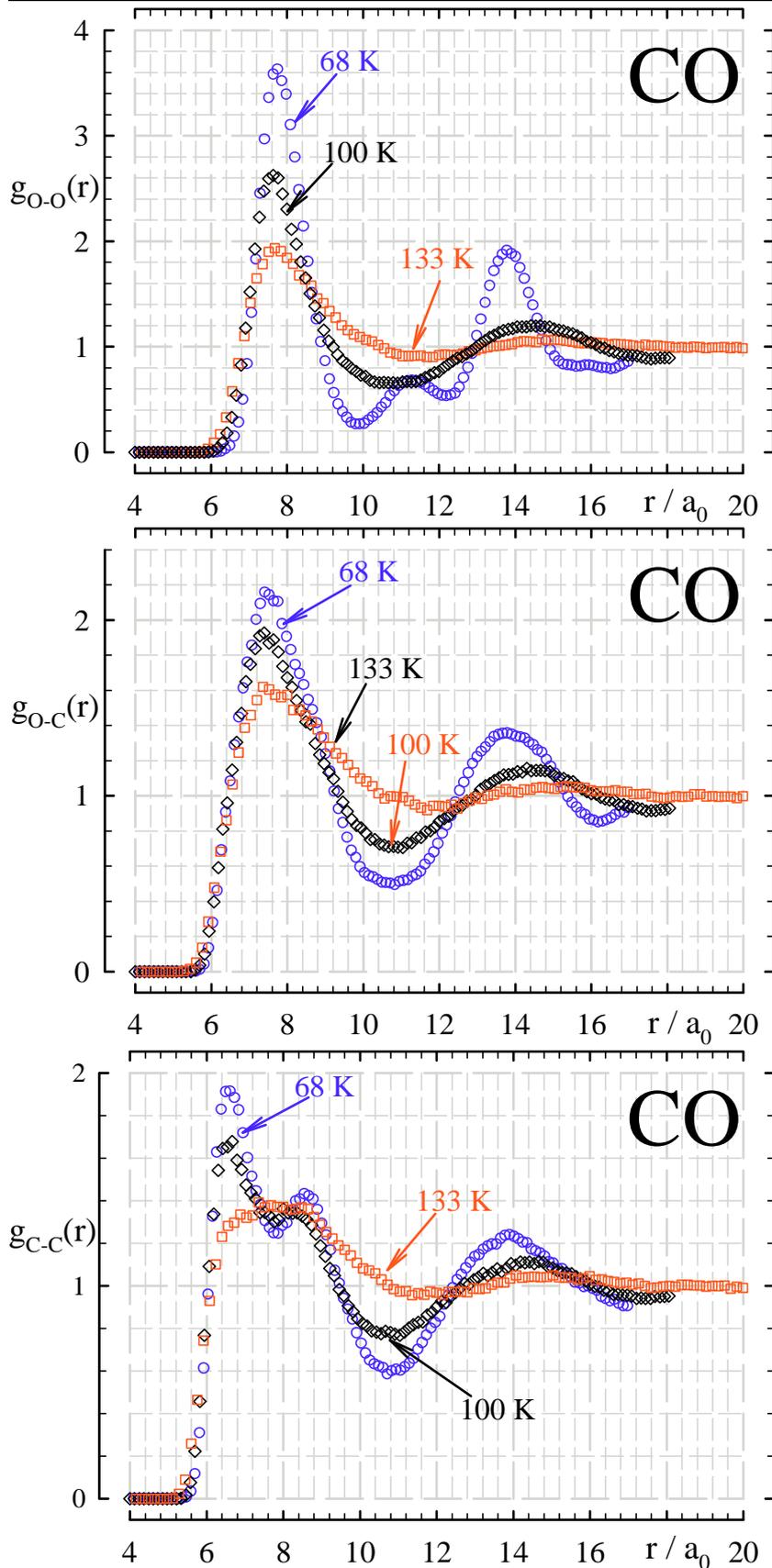
r/a_0	g^{101}	g^{202}
0...7.9	+	-
7.9...11.5	-	+
11.5...14.8	+	-
14.8...15.3	-	-
> 15.3	-	+

r/a_0	g^{110}	g^{220}
0...7.9	+	-
7.9...9.4	-	-
9.4...11.5	-	+
11.5...12.6	+	+
12.6...14.6	+	-
14.6...15.2	-	-
> 15.2	-	+



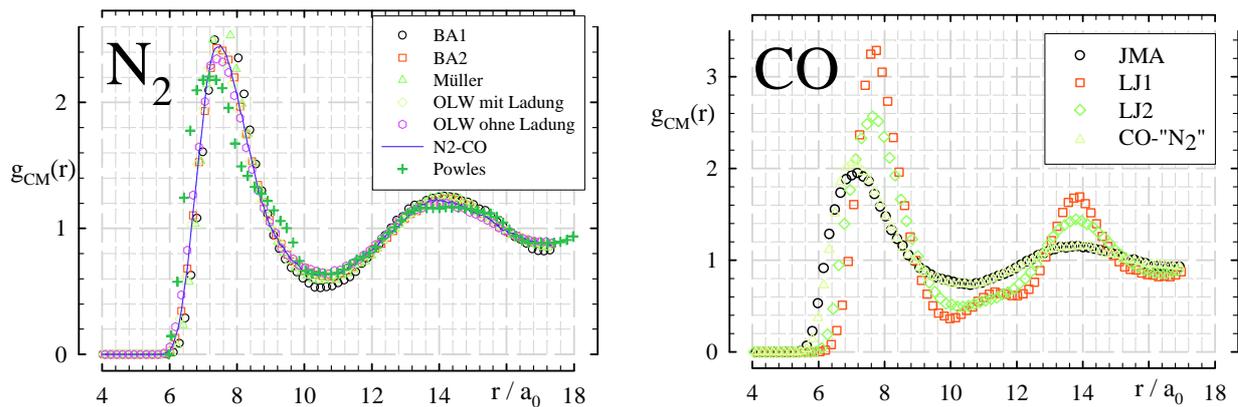
Die Tabellen enthalten die Abstandsbereiche mit den zugehörigen Vorzeichen für einige g -Koeffizienten des „CO“. Im Bild rechts sind die Vorzeichen der g -Koeffizienten erster (innerer Kreis) bzw. zweiter Ordnung (äußerer Kreis) den entsprechenden Winkelbereichen zugeordnet. Die g_{00}^{101} beschreiben die Verteilung des Winkels α zwischen der Achse eines Moleküls und der Schwerpunktsverbindung beider Moleküle, während g_{00}^{110} entsprechend dem Winkel β zwischen den Molekülachsen zugeordnet ist.

Abbildung 4.6 Temperaturabhängigkeit der Paarverteilungsfunktionen für „CO“



Auch hier ist das Verschwinden der klaren Struktur mit steigender Temperatur zu erkennen. Die Kurven bei $T = 68$ K (experimenteller Tripelpunkt) zeigen wahrscheinlich einen eingefrorenen, also festen, Zustand. Diese Vermutung wird durch die MSD im nächsten Abschnitt noch gestärkt. Dies erklärt auch den im Vergleich zu Abb. 4.4 unterschiedlichen Verlauf. Das der Simulation zugrundeliegende Potential ist das *ab initio* Modell nach JMA.

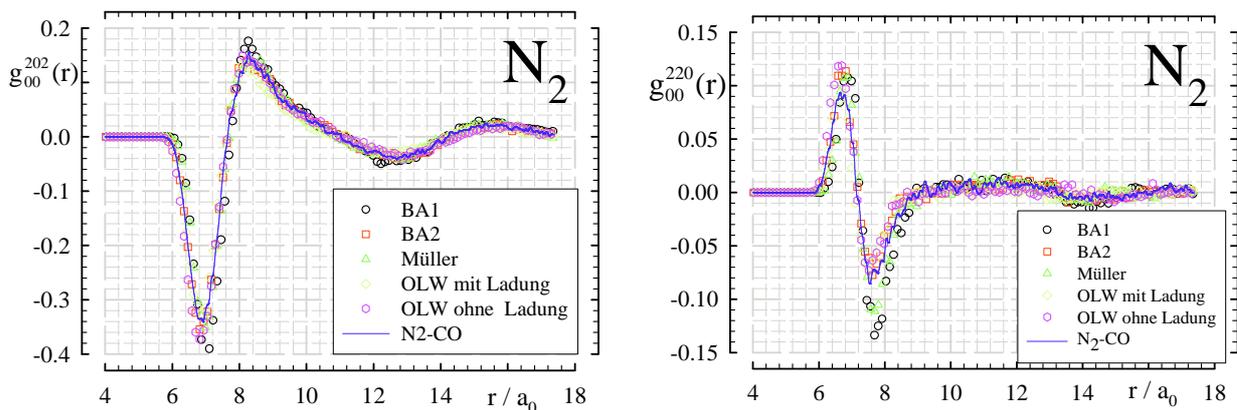
Abbildung 4.7 Potentialabhängigkeit der isotropen Paarverteilung



Dargestellt sind die Koeffizienten g_{00}^{000} als Funktion des Molekülabstandes (entspricht der Paarverteilungsfunktion der Massenmittelpunkte) für alle bei der Simulation benutzten Potentiale. *Links:* „ N_2 “. Die ermittelten Funktionen zeigen weitgehende Übereinstimmung. Sichtbar sind lediglich leichte Abweichungen in Lage und Höhe des ersten Maximums sowie in der Ausprägung der anderen Extrema. Zusätzlich eingezeichnet (+, „Powles“) ist eine aus experimentellen Streudaten [106] bestimmte Vergleichskurve. Diese ist als stark fehlerbehaftet anzusehen und daher nicht ausreichend, um zwischen den einzelnen Potentialansätzen zu diskriminieren. *Rechts:* „CO“. Hier zeigen sich deutliche Unterschiede. Sichtbar ist der deutliche Einfluß der unterschiedlichen Potentialansätze (*ab initio* einerseits und LJ andererseits). Das fast vollständige Zusammenfallen der Kurven für die beiden *ab initio* Modelle (JMA und „ N_2 -CO=„ $^{14}C^{14}O$ “) zeigt den geringen Einfluß der Massenverteilung (bei gleicher Gesamtmasse) auf. Leider ist uns keine, zur Verifikation eines Potentialmodells geeignete, experimentelle Vergleichskurve bekannt.

Potentiale. Für Stickstoff existiert eine aus experimentellen Streudaten ermittelte Vergleichskurve [106]. Diese ist jedoch stark fehlerbehaftet. Sie eignet sich folglich nicht, um eine Aussage über die Güte der verwendeten Potentiale zu treffen. Dies gilt umso mehr, da sich die isotropen Koeffizienten aller Potentiale stark ähneln. Wie bereits angeführt, gilt dies für das dipolare CO nicht. Hier liefern beide *ab initio* Potentiale eine nahezu identische Verteilung, was den geringen Einfluß der Masseverteilung im Molekül für $g_{00}^{000}(r)$ unterstreicht. Bei den LJ-Potentialen erscheinen die Maxima in ihrer Höhe deutlicher ausgeprägt. Zudem neigen sie zu einem Zwischenmaximum zwischen der ersten und zweiten Koordinationssphäre (s. Pfeil in Abb. 4.7). Leider ist uns keine experimentelle Vergleichskurve bekannt.

In den Abbn. 4.8 und 4.9 sind die höheren g -Koeffizienten dargestellt. Der erste nicht-verschwindende Term in der Multipolentwicklung des (homonuklearen) N_2 ist das Quadrupolmoment ($l = 2$). Es ist daher zu erwarten, daß auch erst das Quadrupolmoment als ordnendes Element in Erscheinung tritt. Die Koeffizienten g_{00}^{110} und g_{00}^{101} zeigen daher auch für $l = 1$ keinen systematischen Gang. Auf ihre Darstellung wurde verzichtet. Die Koeffizienten mit $l = 2$ weisen eine nur geringe Abhängigkeit vom zugrundeliegenden Potential auf, wie Abb. 4.8 belegt. Demgegenüber zeigen beim „CO“ alle g -Koeffizienten einen funktionellen Verlauf. Auch sind hier größere Unterschiede zwischen den Potentialen sichtbar.

Abbildung 4.8 Potentialabhängigkeit ausgewählter g -Koeffizienten für „N₂“

Dargestellt ist der Verlauf einiger repräsentativer g -Koeffizienten über dem Molekülabstand für die zur Simulation des „N₂“ benutzten Potentiale. Zusammen mit dem Vorzeichen der Entwicklungsfunktion (vgl. Tab. 4.1) lassen sich Aussagen über bevorzugte Anordnungen der Moleküle in verschiedenen Abstandsbereichen treffen. Auch hier treten nur marginale Unterschiede zwischen den Potentialen auf. Ordnendes – d. h. erstes nichtverschwindendes – Moment ist für das homonukleare N₂ das Quadrupolmoment ($l = 2$). Demzufolge zeigen die g_{00}^{110} und g_{00}^{101} keinen systematischen Gang. Auf ihre Darstellung wurde folglich verzichtet.

Die Temperaturgänge der g -Koeffizienten zeigen einen Verlauf, wie er nach den Abb. 4.5 und 4.6 zu erwarten war; d. h. das Verschwinden einer klaren Struktur mit Erhöhung der Temperatur, wie in Abb. 4.10 für g_{00}^{000} zu sehen. Auf eine explizite Darstellung der höheren Koeffizienten wurde verzichtet.

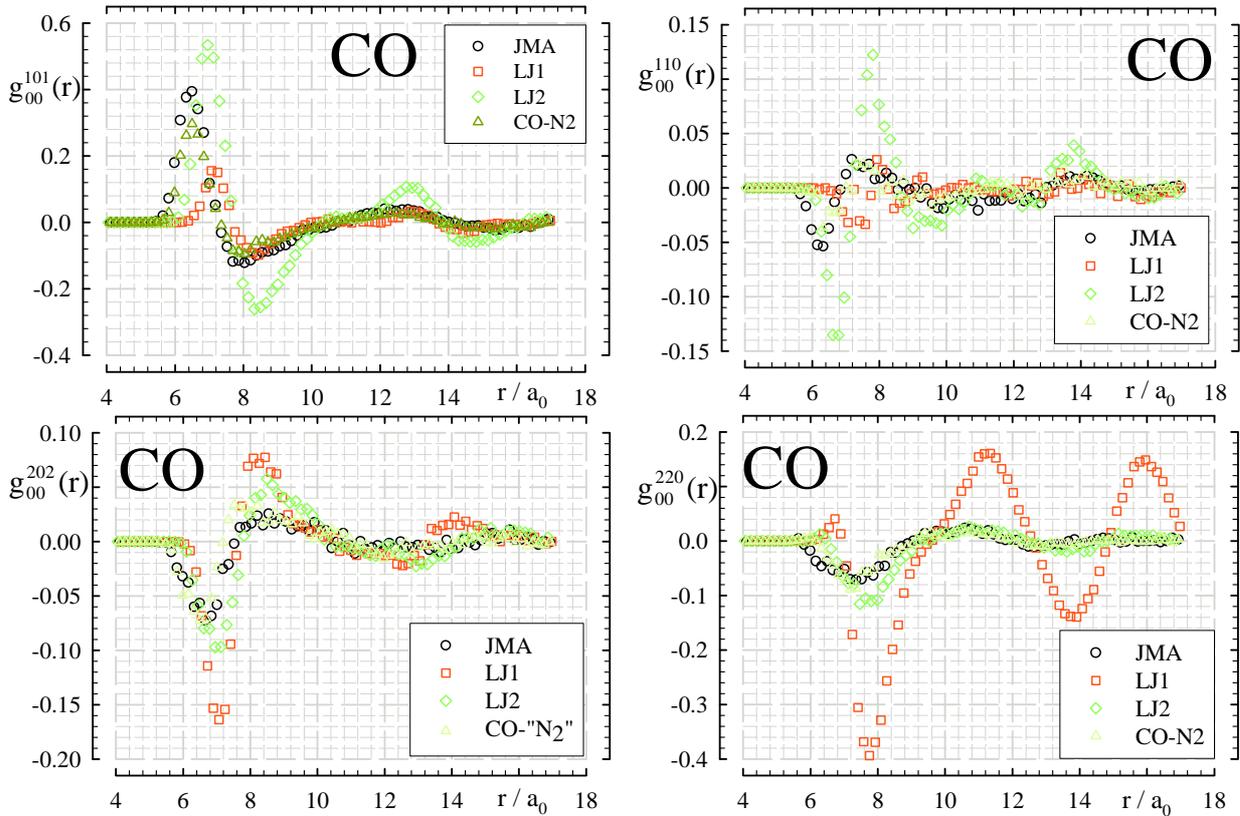
4.2 Die „langsame“ Dynamik

Im Sinne einer adiabaten Näherung (vgl. die Ausführungen in Kap. 1.3.6 auf S. 31) ist es möglich, die klassischen Freiheitsgrade getrennt von denen der Schwingungsrelaxation zu behandeln, da die entsprechenden Prozesse in stark unterschiedlichen Zeitskalen („langsame“ bzw. „schnelle“ Dynamik) ablaufen. Unter „langsamer“ Dynamik sei hier die Beschreibung der translatorischen und rotatorischen Bewegung verstanden. Diese umfasst im Falle der Translation die Bestimmung der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion VACF, der mittleren quadratischen Verschiebung MSD sowie die Berechnung des Selbstdiffusionskoeffizienten D_S . Zudem werden die Memoryfunktion der VACF, ihr zugehöriges Spektrum und die als Kraftkorrelation interpretierbare 2. Ableitung bestimmt. Ein analoges Vorgehen bei der Rotation umfasst die Bestimmung der Orientierungskorrelationsfunktionen 1. und 2. Ordnung, der CF des Drehimpulses, der zugehörigen MF und des entsprechenden Spektrums.

4.2.1 Translation

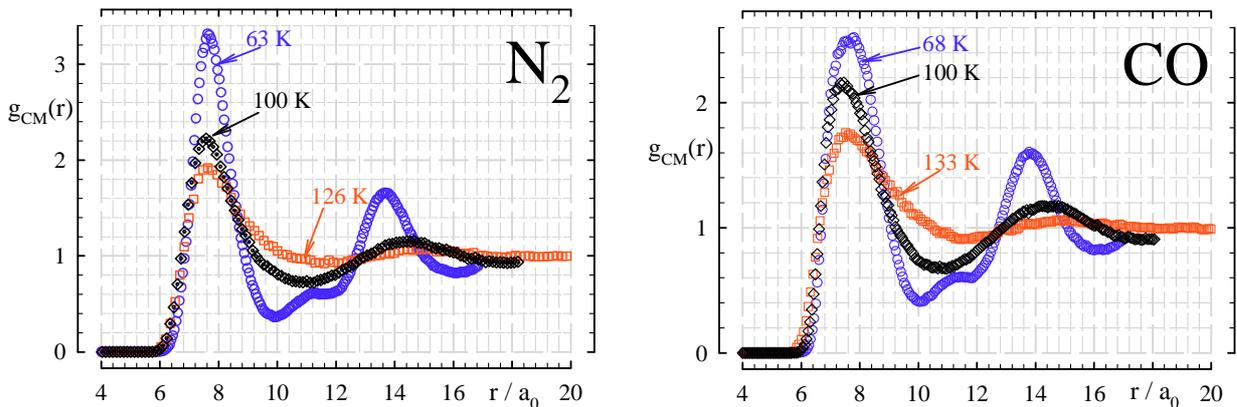
Selbstdiffusionskoeffizient Wie bereits in Kap. 1.1.2 erläutert lässt sich der translatorische Selbstdiffusionskoeffizient D_S einerseits aus dem Anstieg der mittleren quadra-

Abbildung 4.9 Potentialabhängigkeit ausgewählter g-Koeffizienten für „CO“



Hier sind analog zu Abb. 4.8 die g-Koeffizienten für „CO“ dargestellt. Da „CO“ ein nichtverschwindendes Dipolmoment besitzt, tritt dieses auch als ordnendes Moment in Erscheinung (vgl. Abb. 2.6); somit zeigen bereits die g_{00}^{110} und g_{00}^{101} einen systematischen Verlauf. Sichtbar sind auch – in Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen – deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Potentialmodellen.

Abbildung 4.10 Temperaturabhängigkeit der isotropen Paarverteilungsfunktion



Dargestellt ist die die Paarverteilung der Massenmittelpunkte repräsentierende isotrope Koeffizient g_{00}^{000} in seiner Temperaturabhängigkeit. *Links:* „N₂“. *Rechts:* „CO“. Das Verhalten entspricht dem bereits bei den Atom-Atom-Paarverteilungsfunktionen (Abbn. 4.5 und 4.6) beobachteten Verlauf. Auf eine Darstellung des Temperaturverlaufes der höheren g-Koeffizienten wurde verzichtet.

tischen Verschiebung (MSD) bei großen Zeiten

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle, \quad (4.6)$$

andererseits aus dem Integral über die VACF (s. nächster Abschnitt) bestimmen. Beide Methoden besitzen Vor- und Nachteile⁵⁵; ihre Kombination bietet die Möglichkeit eines Konsistenztests. Um den Diffusionskoeffizienten aus dem MSD zu bestimmen, wurde dessen Verlauf an eine Funktion der Art

$$\Delta(t) = At - B(e^{-Ct} - 1) \quad (4.7)$$

numerisch angepaßt. Dies ermöglichte eine bessere Bestimmung des linearen Langzeitan- teils als dessen nicht willkürfreie manuelle Abtrennung und führt daher zu einer konsi- stenteren Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. In Abb. 4.11 ist die Temperaturabhängig- keit des Diffusionskoeffizienten für „N₂“ und „CO“ dargestellt. Um den Vergleich zu ver- einfachen, wurde zur Skalierung der Abszisse eine reduzierte Temperatur $\mathcal{T}^* = \frac{\mathcal{T} - \mathcal{T}_t}{\mathcal{T}_c - \mathcal{T}_t}$ be- nutzt, der Existenzbereich der (realen) orthobarischen Flüssigkeit zwischen Tripelpunkt \mathcal{T}_t und kritischem Punkt \mathcal{T}_c also auf das Intervall $0 \leq \mathcal{T}^* \leq 1$ abgebildet. Zusätzlich ist eine Arrheniusabhängigkeit gemäß

$$D(\mathcal{T}) = D_0 e^{-\frac{E_A}{k_B \mathcal{T}}} \quad (4.8)$$

ingezeichnet. Die Ergebnisse der diesbezüglichen Fits⁵⁶ enthält ebenfalls Abb. 4.11. Die bestimmten Aktivierungsenergien E_A sind für beide Methoden gleich, die D_0 differieren jedoch deutlich. In der Diskussion der Absolutwerte des Diffusionskoeffizienten muß die Teilchenzahlabhängigkeit erwähnt werden. Die dynamischen Eigenschaften (z. B. Korre- lationszeiten oder Transportkoeffizienten) konvergieren bezüglich der Größe des simulier- ten Ensembles generell langsamer als die statischen. Eine Erhöhung der Teilchenzahl bis zur Konvergenz des Diffusionskoeffizienten ist aus rechentechnischen Gründen (noch) nicht möglich. Üblicherweise sind die experimentell bestimmten Koeffizienten jedoch auch mit einem relativen Fehler von bis zu 10% behaftet [10]. Dies dürfte ein mit der Simulation vergleichbarer Wert sein.

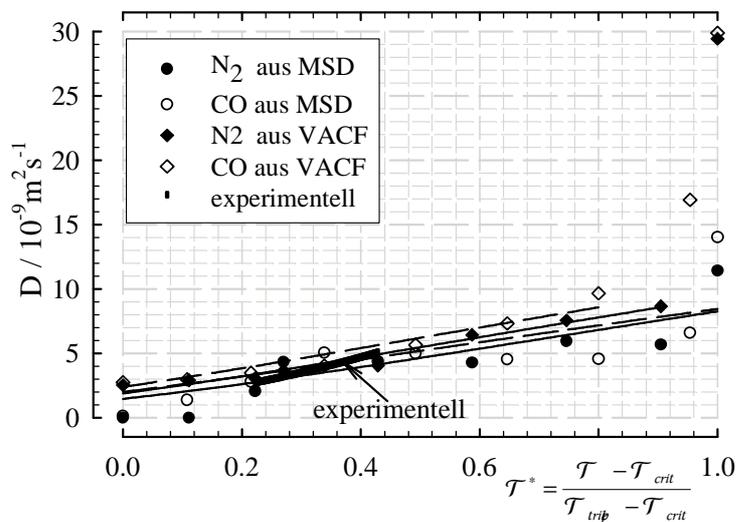
Zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und der dynamischen Viskosität η besteht die wohlbekannte, aus der linearisierten Navier-Stokes-Gleichung folgende, Stokes-Einstein- Beziehung

$$\frac{k_B \mathcal{T}}{D \eta \pi d} =: \beta = \begin{cases} 3 & \text{stick} \\ 2 & \text{slip} \end{cases} \quad (4.9)$$

⁵⁵Problematisch ist stets die Behandlung „großer“ Zeiten. Bei der Bestimmung aus dem MSD muß die Laufzeit der MD-Simulation so groß sein, daß auch im Linearitätsbereich noch hinreichend viele Zeit- schritte für die Mittelung berücksichtigt werden können, da sich sonst die statistische Genauigkeit spürbar verschlechtert. Auch im Falle der Bestimmung von D aus dem Integral der VACF spielen Langzeitkorre- lationen eine nicht unerhebliche Rolle. Um die Integration ausführen zu können, muß der Verlauf der aus der Simulation bestimmten VACF an das Modell einer analytischen Funktion numerisch angenähert werden. In beiden Fällen ist nicht auszuschließen, daß durch die periodischen Randbedingungen oder durch die Verwendung des Nosé-Hoover-Thermostaten Artefakte auftreten können.

⁵⁶unter Auslassung der stark abweichenden Werte für D bei den hohen Temperaturen $\mathcal{T} \approx \mathcal{T}_c$

Abbildung 4.11 Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten



		$\frac{E_A/k_B}{K}$	$\frac{D_0}{10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1}}$
„N ₂ “	MSD	217.5	4.64
	VACF	217.6	8.64
	[10]	350.0	23.8
„CO“	MSD	200.0	3.80
	VACF	200.0	7.47

Dargestellt ist der Verlauf des translatorischen Diffusionskoeffizienten D für „N₂“ (volle Symbole \bullet, \blacklozenge) und „CO“ (leere Symbole \circ, \diamond) jeweils bestimmt aus dem MSD (Kreise \bullet, \circ) und dem Integral der VACF (Rauten \blacklozenge, \diamond). Die Schwankungen verdeutlichen die Schwierigkeit der Bestimmung von D aus der Simulation. Die beiden ersten Werte für „N₂“ sind praktisch Null, was wiederum nahe legt, daß eingefrorene Zustände simuliert wurden. Weiterhin sind die Ergebnisse der Fits gemäß der Arrhenius-Darstellung eingezeichnet (Linien). Man erhält nebenstehende Ergebnisse. Außerdem ist die experimentell von KRYNICKI *et al.* [10] bestimmte Abhängigkeit eingezeichnet (\circ). Da diese in einem recht kleinen Temperaturbereich bestimmt wurde, ist ein Vergleich mit den Simulationsergebnissen nur eingeschränkt möglich.

(vgl. z. B. [107]), hierin ist d der Moleküldurchmesser. Man unterscheidet dabei folgende hydrodynamischen Randbedingungen:

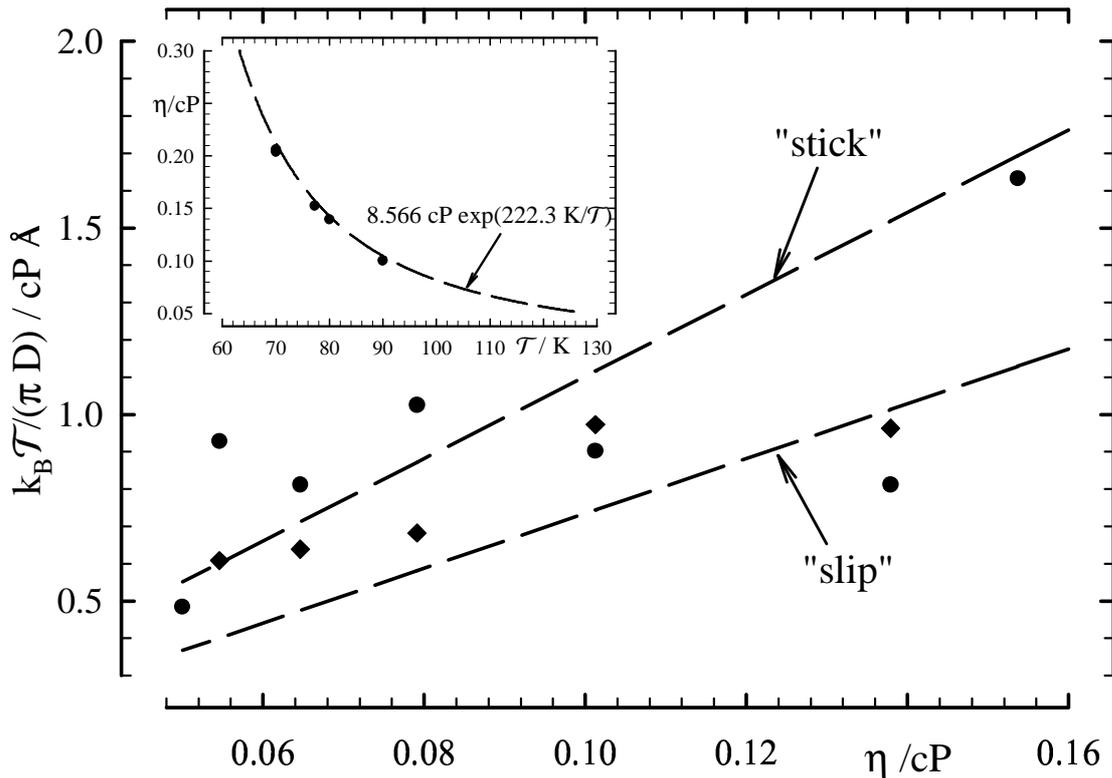
- 1) Die „stick“ Grenzbedingung kennzeichnet die strenge Kohärenz zwischen der Bewegung des hydrodynamischen Körpers und der ihn umgebenden Flüssigkeit. Hieraus folgt die klassische Stokes-Einstein-Beziehung (4.9) mit $\beta = 3$.
- 2) Ein Verhältnis von $\beta = 2$ in Gl. (4.9) liefert die als „slip“ Grenzbedingung bezeichnete Entkopplung der Bewegungen von Oberflächenelement und umgebender Flüssigkeitsschicht.

Strenggenommen gilt Gl. (4.9) nur für Brownsche Teilchen in einer kontinuierlichen Umgebung („großes“ Teilchen gelöst in einem Kontinuum aus „kleinen“ Teilchen).⁵⁷ Will man die Gültigkeit der Stokes-Einstein-Beziehung für die untersuchten Ensemble prüfen, wäre es eigentlich erforderlich auch die Viskosität η mit Hilfe der simulierten Daten zu berechnen. Leider entspricht dem, da η eine Vielteilcheneigenschaft ist, die Bestimmung einer kollektiven Korrelationsfunktion. Damit entfällt die außerordentlich vorteilhafte Mittelung über alle Moleküle; für die gleiche statistische Sicherheit wären deutlich längere

⁵⁷ Dies ist in Molekülfüssigkeiten nicht möglich.

Simulationen vonnöten. Da der Konsistenztest $D \propto \mathcal{T}/\eta$ dennoch sinnvoll erscheint, wurde dazu auf experimentelle Werte für η zurückgegriffen. Ref. [100] enthält für einige wenige Temperaturen die dynamische Viskosität des flüssigen Stickstoffs.⁵⁸ Die Werte wurden auf den gesamten Temperaturbereich gemäß $\eta(\mathcal{T}) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B \mathcal{T}}\right)$ mit $\eta_0 = (8.6 \pm 0.4)$ cP und $E_A/k_B = (222 \pm 4)$ K extrapoliert (vgl. die Einfügung in Abb. 4.12). Diese Extrapolation ist mit einem nur schwer zu prognostizierenden Fehler behaftet. In Abb. 4.12 ist die

Abbildung 4.12 Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Viskosität



Dargestellt ist die Größe $\frac{k_B \mathcal{T}}{\pi D}$ in Abhängigkeit von der dynamischen Viskosität η für „N₂“ ermittelt aus dem MSD (●) bzw. aus der VACF (◆). $\eta(\mathcal{T})$ wurde aus experimentellen Werten [100] extrapoliert (wie in der Einfügung zu sehen). Zusätzlich eingezeichnet (durchbrochene Linien) sind die Werte, die sich bei Verwendung des in Tab. 2.5 auf S. 50 angegebenen Moleküldurchmessers von $d = 3.67 \text{ \AA}$ für die „slip“ ($\beta = 2$) bzw. „stick“ ($\beta = 3$) Bedingung ergeben. Es ergibt sich zwar eine lineare Abhängigkeit, jedoch keine Proportionalität. Die Gültigkeitsgrenzen der Stokes-Einstein-Beziehung sind hier also überschritten. Der Anstieg der Geraden $\frac{k_B \mathcal{T}}{\pi D}(\eta)$ liegt für obiges d bei $1.6 \dots 2$, so daß eine Beschreibung im Rahmen des Modells nach HYNES, KAPRAL und WEINBERG [21, 108–111] möglich scheint; die „slip“-Hydrodynamik also bevorzugt ist. Dies steht im Einklang mit dem gegenwärtigen Kenntnisstand.

Größe $\frac{k_B \mathcal{T}}{\pi D}$ in Abhängigkeit von der Viskosität aufgetragen. Dabei zeigt sich zwar ein linearer Zusammenhang, jedoch erwartungsgemäß keine Proportionalität, wie sie Gl. (4.9) implizieren würde. Es ist daher zu vermuten, daß die Bedingungen für die Gültigkeit der Stokes-Einstein-Beziehung Gl. (4.9) im Falle des flüssigen Stickstoffs nicht erfüllt sind. Es existieren einige Weiterentwicklungen des Stokes-Einstein-Modells (vgl. z. B.

⁵⁸Für CO sind uns solche Angaben nicht bekannt.

[20]). Eine ist der Ansatz nach HYNES, KAPRAL und WEINBERG [21, 108–111]. Hierin wird zur Beschreibung des Bewegungsverhaltens innerhalb der Grenzschicht Teilchen-Umgebung die Chapman-Enskogsche-Stoßtheorie [112] benutzt. Im Ergebnis setzt sich der Diffusionskoeffizient D additiv aus einem aus der Stoßtheorie herrührenden D_E und dem bekannten hydrodynamischen („slip“-) Anteil zusammen:⁵⁹

$$D = D_E + \frac{k_B \mathcal{T}}{2\pi d \eta} \quad . \quad (4.10)$$

Da die absoluten Werte von D und η relativ klein sind – ungefähr $\frac{1}{10}$ der Werte für Methyljodid [31] – fällt der Anteil des Absolutgliedes D_E in (4.10) besonders ins Gewicht. Abschließend läßt sich bemerken, daß die „slip“-Hydrodynamik gegenüber der „stick“-Grenzbedingung gewöhnlich eine bessere Beschreibung des Diffusionskoeffizienten liefert [3, 20].

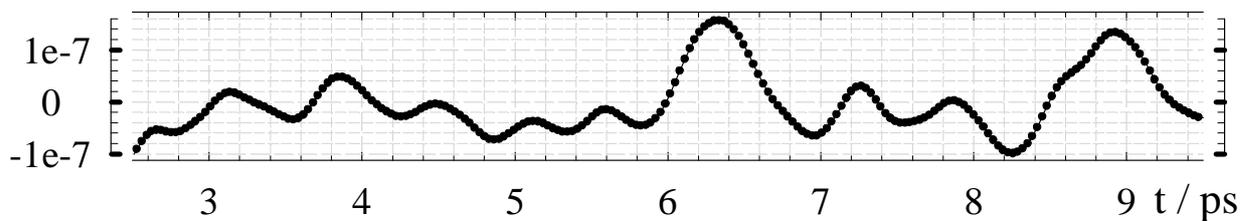
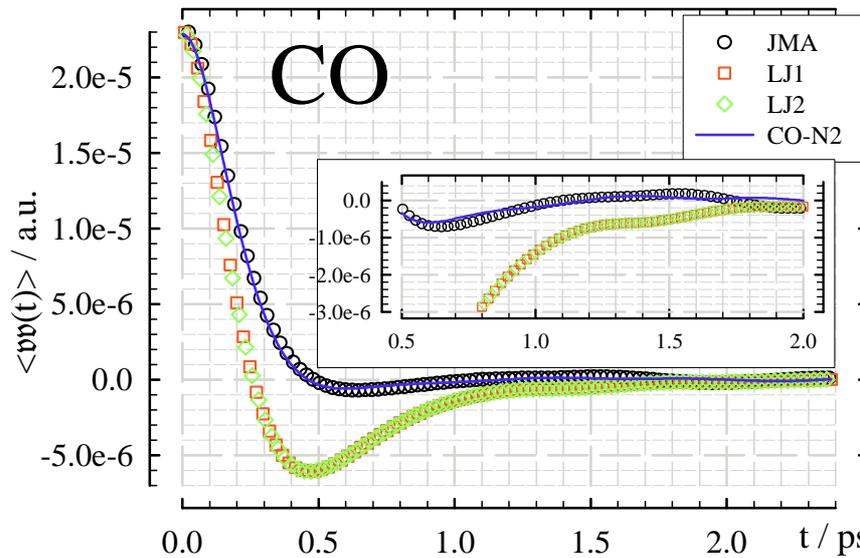
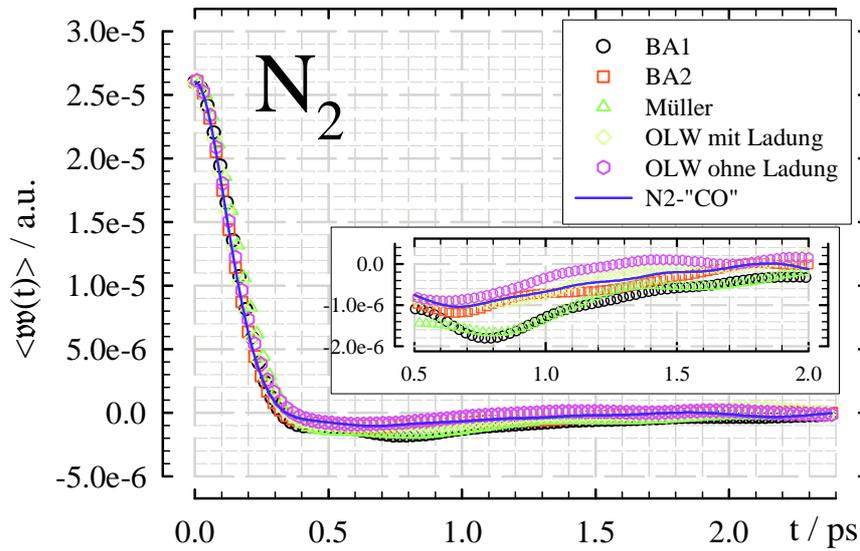
Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion Als Ausgangspunkt in der Beschreibung der translatorischen Dynamik ist die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion VACF geeignet. Die Abbn. 4.13 und 4.14 zeigen einige der nichtnormierten VACF's. Dabei ist zu erkennen, daß im Falle des „N₂“ alle Potentiale zu nahezu identischen Verläufen der VACF führen. Für „CO“ gibt es „Klassenunterschiede“ zwischen den *ab initio* Potentialen einerseits und den LJ-Potentialen andererseits. Letztere liefern Verläufe mit deutlich ausgeprägtem Minimum im negativen Bereich. Das bedeutet, daß die durch ein LJ-Potential beschriebenen „CO“ Moleküle sich eher wie harte Kugeln verhalten; Ausdruck findet dies in einer gewissen „Rückstreuung“ bei intermolekularer Kollision.

Auch die Temperaturgänge in Abb. 4.14 folgen dem erwarteten Verlauf. Das „Durchschwingen“ der VACF in den negativen Bereich wird mit steigender Temperatur immer kleiner, bei hohen Temperaturen ist die VACF stets positiv. Der Nullwert der VACF $\langle v(0)^2 \rangle$ ist ein Maß für die mittlere kinetische Energie der Moleküle und somit proportional zur Temperatur.

Gemäß der Green-Kubo-Relation (1.24) eignet sich die VACF auch, den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Wie bereits im letzten Abschnitt ausgeführt, besteht das Problem im Ausführen der Integration, insbesondere im Langzeitbereich. Abb. 4.13 zeigt deutlich das Rauschen für große Zeiten ($t \gtrsim 1$ ps). Dieses wird nicht nur durch die statistische Unsicherheit bedingt, vielmehr führen auch die periodischen Randbedingungen oder die durch den Nosé-Hoover-Thermostaten erzwungene Temperaturkonstanz zu unrealistischen Langzeitkorrelationen [75] (vgl. auch die Ausführungen zur APCF auf S. 75). Da die VACF schnell abfällt, kann der Beitrag des Langzeitverhaltens am Gesamtintegral bis zu 50% betragen. Um diese Restkorrelationen angemessen zu berücksichtigen, wurden die VACF's an die in Tab. 4.2 aufgeführten analytische Modelle angepaßt. Dabei zeigte sich, daß kein Modell in der Lage war, den kompletten Verlauf der VACF über den gesamten Temperaturbereich zufriedenstellend zu beschreiben, d. h. jedes Modell fokussiert sich

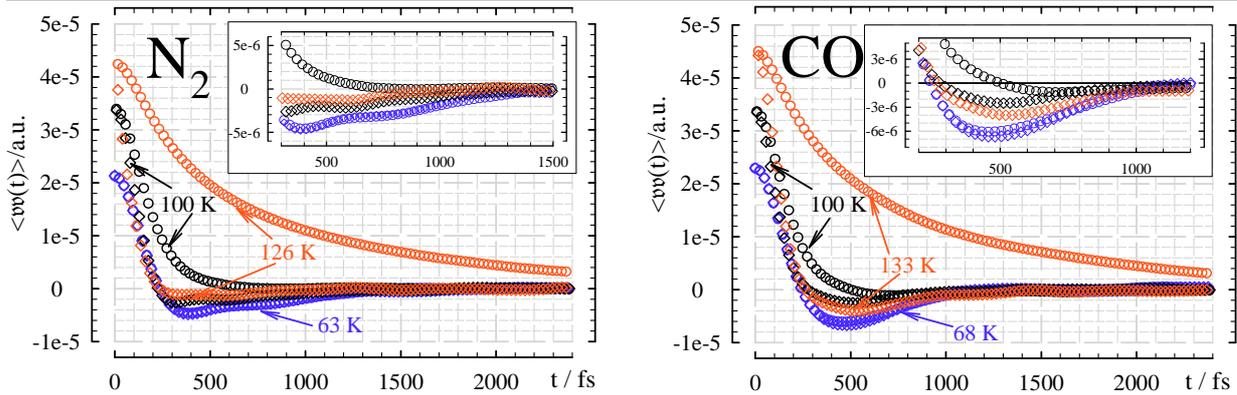
⁵⁹Der rotatorische Diffusionskoeffizient läßt sich analog behandeln.

Abbildung 4.13 Potentialabhängigkeit der VACF's



Das linke obere Teilbild zeigt die nichtnormierte Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion $\langle vv(t) \rangle$ für jedes der bei „ N_2 “ benutzten Potentiale; links unten entsprechend für „ CO “. Die beiden Einschübe und das untere Teilbild – man beachte hier die veränderte Skalierung – verdeutlichen das Rauschen bei großen Zeiten. Für „ N_2 “ liefern alle Potentiale zumindest im Kurzzeitbereich einen identischen Verlauf (schneller Abfall mit schwachem Nulldurchgang, Annäherung von unten an die Null). Beim „ CO “ liefern nur die *ab initio* Potentiale (JMA und CO-N_2) diesen Verlauf. Die beiden LJ-Potentiale führen zu einem ausgeprägten negativen Bereich der VACF.

Abbildung 4.14 Temperaturabhängigkeit der nichtnormierten VACF's



Dargestellt sind die VACF $\langle vv(t) \rangle$ für „N₂“ (links) und „CO“ (rechts) für verschiedene Temperaturen. Dabei entsprechen Kreise (o) dem orthobarischen, Rauten (◊) dem isochoren Temperaturgang; beide zeigen deutliche Unterschiede. So zeigt die VACF bei maximaler Temperatur im orthobarischen Fall stets positive Werte (ohne Nullstellen), im isochoren Fall jedoch ein Minimum (im negativen Bereich), was eher dem Verlauf bei niedrigen Temperaturen entspricht. Der Startwert der VACF $\langle v(0)^2 \rangle$ entspricht $3k_B T/m$, ist also proportional zur Temperatur.

Tabelle 4.2 Analytische Modelle der VACF

Modell	$G_{vv}(t)$
1) RICE	$(C \exp(-b\omega t) + \sin(c\omega t) + (1 - C) \cos(c\omega t)) \exp(-a\omega t)$
2) HANSEN/McDONALD	$\exp\left(-\frac{t}{2\tau}\right) \left(\cos \omega t + \frac{1}{2\omega\tau} \sin \omega t\right)$
3) LANGEVIN	$\exp\left(-a \left(\frac{t}{\tau} + \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - 1\right)\right)$
4) exponentiell	$\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$
5) biexponentiell	$(1 - C) \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^2\right) + C \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$

Modell 1) [19, 113] geht von einer exponentiell abfallenden Memoryfunktion aus. Die zugrunde liegende stochastische Modellierung [114] beschreibt die molekulare Bewegung in der Flüssigkeit als Überlagerung einer schnellen Bewegung (ähnlich wie im Festkörper) und einer langsamen Diffusion nach der Langevinggleichung. Auch Modell 2) beruht auf einer exponentiell mit der Zeitkonstanten τ abfallenden Memoryfunktion [115]. Falls $2\tau < \Omega_0^{-1}$ (Ω_0 ist die Einsteinfrequenz aus der Kurzzeitentwicklung Gl. (4.12)) fällt auch die VACF monoton, andernfalls ergibt sich für $G_{vv}(t)$ die obige Form [3]. Modell 3) beruht auf einer der Langevinggleichung folgenden Geschwindigkeit v [20]. Modell 4) ist die einfachste Form einer Korrelationsfunktion. Modell 5) basiert auf der empirischen Beobachtung, daß die CF häufig in unterschiedlichen Zeitskalen abfallen. Durch die Verwendung einer Gaußfunktion wird $\dot{G}(0) = 0$ gesichert; eine Forderung, die aus der Endlichkeit der Spektralmomente resultiert. Diese Eigenschaft besitzt sonst nur noch Modell 3). Keines der Modelle vermag den Langzeitabfall $\propto t^{-\frac{3}{2}}$ für $t \gg \Omega_0^{-1}$ [116] darzustellen. Die Modelle 4) und 5) beschreiben eine stets positive CF, während die Modelle 1)–3) auch ein Durchschwingen der Funktion $G(t)$ zu erfassen vermögen. Die Modelle 1) und 2) beschreiben durch die Verwendung der Winkelfunktionen auch die häufig im Langzeitverhalten der CF beobachteten Oszillationen.

auf einzelne wichtige Eigenschaften der VACF. Da für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten das Langzeitverhalten die dominierende Rolle spielt, wurde zur numerischen Integration der VACF bei jeder Temperatur das Modell gewählt, welches den Verlauf der VACF für große Zeiten am besten wiedergibt. Trotzdem weist der Temperaturgang des Integrals Schwankungen auf, wie sie auch in Abb. 4.11 sichtbar werden.

Die VACF enthält jedoch noch mehr Informationen über die molekulare Dynamik. Allen CF wohnt folgende Eigenschaft inne [3]:

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle A(0)B(t) \rangle = - \langle \dot{A}(0)\dot{B}(t) \rangle . \quad (4.11)$$

Im Falle $A = B = v$ heißt das, daß die 2. Ableitung der VACF als Korrelationsfunktion der auf den molekularen Massenmittelpunkt wirkenden Kraft (FACF⁶⁰) interpretiert werden kann. Abb. 4.15 zeigt FACF, VACF und zugehörige MF für verschiedene Temperaturen. Die FACF fällt sehr schnell ab und besitzt einen ausgeprägten negativen Bereich. Ihr Integral muß nach der Theorie der Brownschen Teilchen verschwinden. Die Memoryfunktion $K_{vv}(t)$ ist nach der Theorie (vgl. S. 13) die CF der Zufallskraft, also der Komponente, die durch Projektion der totalen Kraft $\mathfrak{F}_{C.M.}$ auf den nicht mit $v(0)$ korrelierten Anteil entsteht. In einem kleinen Intervall von $t = 0$ an verlaufen G_{FF} und K_{vv} gleich; Abb. 4.15 zeigt dies.

Auch die Kurzzeitentwicklung der (normierten) VACF

$$G_{vv}(t) = 1 - \Omega_0^2 \frac{t^2}{2} + \dots \quad (4.12)$$

ist von Interesse. Die Einsteinfrequenz Ω_0 erweist sich als Maß für die totale, auf ein Probeteilchen wirkende Kraft:

$$\Omega_0 = \frac{1}{3mk_B \mathcal{T}} \langle \mathfrak{F}^2 \rangle . \quad (4.13)$$

Ω_0 ist die mittlere Frequenz der Librationsbewegung des Massenmittelpunktes C.M. im Potential der Umgebung. Mit den VACF über eine Kosinustransformation verknüpft sind die Spektren $\tilde{G}_{vv}(\omega) = \mathcal{FT}_{\cos}(G_{vv}(t))$. Abb. 4.16 zeigt einige dieser Verteilungen in ihrer Temperaturabhängigkeit. Dem Wert für $\omega = 0$ entspricht der translatorische Diffusionskoeffizient. Es zeigt sich hier wiederum, daß die Simulationen bei niedrigen Temperaturen „eingefrorene“ Zustände beschreiben. Dies wird durch die sehr kleinen Startwerte (etwa Null) deutlich.

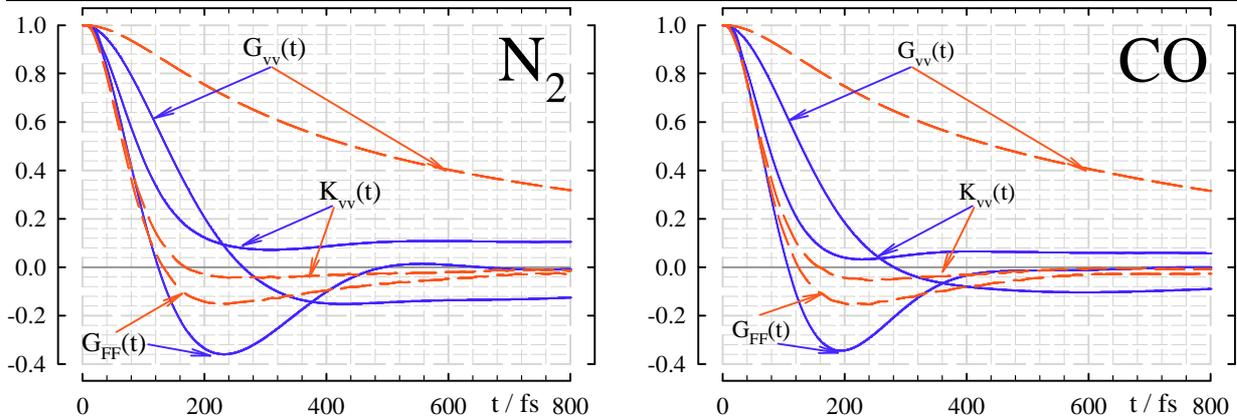
4.2.2 Rotation

Allgemeines Die Beschreibung der rotatorischen Dynamik setzt die folgenden, verschiedenen Bezugssysteme voraus [20]:⁶¹

⁶⁰force autocorrelation function

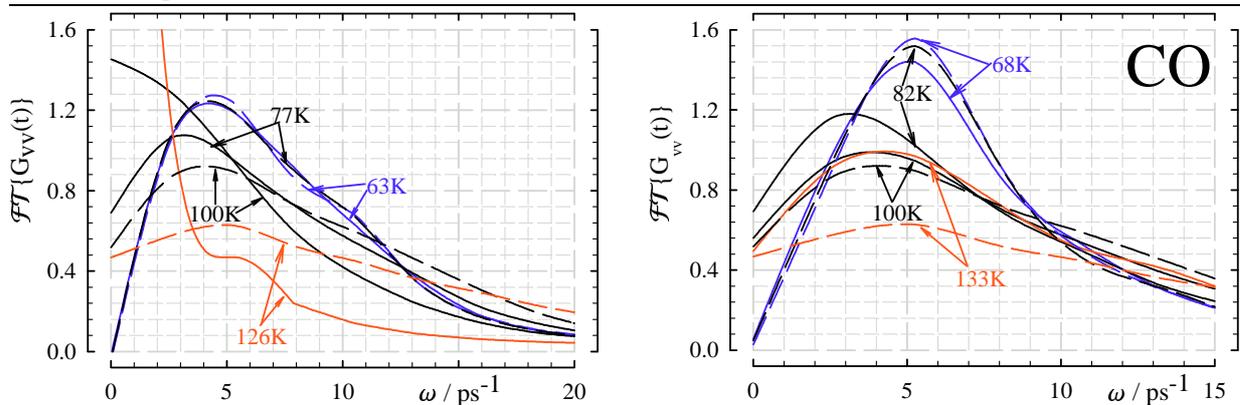
⁶¹Auch für die translatorische Bewegung ist eine solcherart vertiefte Untersuchung – als Beispiel sei die Betrachtung der Diffusion entlang der Molekülachse bzw. senkrecht dazu genannt – denkbar. Die hier untersuchten Moleküle zeigten jedoch keine derartige Anisotropie.

Abbildung 4.15 VACF, FACF und MF



Dargestellt sind die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion $G_{vv}(t)$, deren als Kraftkorrelationsfunktion interpretierte 2. Ableitung $G_{FF}(t)$ sowie die Memoryfunktion $K_{vv}(t)$ für zwei verschiedene Temperaturen. Links: „ N_2 “ bei $T = 70$ K (durchgezogene Linie) und $T = 126$ K (durchbrochene Linie). Rechts: „ CO “ bei $T = 75$ K (durchgezogene Linie) und $T = 133$ K (durchbrochene Linie). Hier ist noch einmal der typische Verlauf der VACF zu sehen; während es bei niedrigen Temperaturen einen negativen Teilbereich gibt, ist $G_{vv}(t)$ bei hohen Temperaturen stets positiv. FACF und die MF haben ein identisches Kurzzeitverhalten. Die schneller relaxierende $G_{FF}(t)$ hat immer einen deutlich sichtbaren negativen Bereich; die langsamer (d. h. im ps Bereich) relaxierende $K_{vv}(t)$ besitzt hingegen kein so stark ausgeprägtes Minimum. Dem Integral (von 0 bis ∞) über die VACF bzw. die MF kommt als Diffusions- bzw. Reibungskoeffizient (im Langevinschen Sinne) physikalische Bedeutung zu. Demgegenüber verschwindet das Integral über die FACF. Die MF wurde durch schrittweises numerisches Lösen der zugehörigen Differentialgleichung gewonnen (vgl. [117]).

Abbildung 4.16 Den VACF zugeordnete Spektren



Das Bild zeigt die durch Fouriertransformation (genauer: Kosinustransformation) aus den VACF gewonnenen Spektren $\tilde{G}_{vv}(\omega) = \mathcal{FT}(G_{vv}(t))$ für verschiedene Temperaturen. Links: „ N_2 “ Rechts: „ CO “. Der Wert bei $\omega = 0$ ist ein Maß für den Diffusionskoeffizienten.

- 1) Ein äußeres, stationäres Laborkoordinatensystem LKS. Dieses wird durch den Beobachter vorgegeben.
- 2) Ein stationäres und beliebig wählbares Molekülkoordinatensystem MKS.
- 3) Ein weiteres molekülfestes Koordinatensystem. Dieses wird so gewählt, daß der das Experiment charakterisierende Referenztensor \mathbf{T}_μ , $\mathbf{T}_{\mu\nu}$, ... diagonalisiert wird ($\mathbf{T}_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \mathbf{T}_\mu$).

Die Orientierung $\vec{\Omega}$ der MKS zum LKS ist zeitabhängig. $\vec{\Omega}(t)$ enthält also die interessierenden Informationen zum molekularen Rotationsprozeß. Selbstverständlich ist die gleiche Information auch in $\Delta\vec{\Omega}(t) := \vec{\Omega}(t) - \vec{\Omega}_0$ enthalten. Hierin ist $\vec{\Omega}_0$ die Orientierung des MKS zu einem Referenzzeitpunkt. Die Rotation ist also vollständig beschrieben durch eine zeitabhängige Transformation des Referenzensors vom MKS ins LKS. Zur Handhabung dieser Transformationen bietet sich die irreduzible sphärische Darstellung der Tensoren an (vgl. etwa [5, 118]). Die Komponenten $\mathbf{T}_m^{(l)}$ transformieren sich dann wie die Kugelfunktionen $Y_m^{(l)}$ mit Hilfe der Wignerschen Rotationsmatrizen $\mathcal{D}_{q,m}^{(l)}$ gemäß:

$$\mathbf{T}_q^{(l)} = \sum_{m=-l}^l \mathcal{D}_{q,m}^{(l)*} \mathbf{T}_m^{(l)}. \quad (4.14)$$

Damit sind die interessierenden Korrelationsfunktionen also solche von Wigner-matrizen⁶². Im folgenden ist nur der normierte Spezialfall

$$G_m^{(l)}(t) = \frac{\langle \mathcal{D}_{0m}^{(l)} \mathcal{D}_{0m}^{(l)}(t) \rangle}{\langle \mathcal{D}_{0m}^{(l)} \mathcal{D}_{0m}^{(l)} \rangle} \quad (4.15)$$

von Interesse.⁶³ Führt man die folgenden zwei Wahrscheinlichkeitsdichten

- 1) $p(\vec{\Omega}_0)$ als eine *a priori* Wahrscheinlichkeitsdichte, eine bestimmte Orientierung $\vec{\Omega}_0 = (\alpha, \beta, \gamma)$ zum Zeitpunkt $t = 0$ anzutreffen und
- 2) $p(\vec{\Omega}|\vec{\Omega}_0, t)$ als Dichte für die (bedingte) Wahrscheinlichkeit zum Zeitpunkt t eine Orientierung $\vec{\Omega}$ anzutreffen, falls zum Zeitpunkt $t = 0$ die Orientierung $\vec{\Omega}_0$ vorlag,

ein, so lassen sich die $G_m^{(l)}(t)$ als Integrale schreiben:

$$G_m^{(l)}(t) = \iint_{\Omega^2} p(\vec{\Omega}_0) \mathcal{D}_{0m}^{(l)}(\vec{\Omega}_0) p(\vec{\Omega}|\vec{\Omega}_0, t) \mathcal{D}_{0m}^{(l)}(\vec{\Omega}) d\vec{\Omega} d\vec{\Omega}_0, \quad (4.16)$$

wobei $\int_{\Omega} d\vec{\Omega} = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \sin \beta d\gamma d\beta d\alpha$ bedeutet. Eine Beschreibung der APCF wird somit auf eine Beschreibung der Wahrscheinlichkeitsdichte $p(\vec{\Omega}|\vec{\Omega}_0, t)$ reduziert. Theoretische

⁶²OCF=orientational CF oder besser charakterisierend APCF=angular position CF

⁶³Im Falle der linearen Moleküle genügt es, statt der Wigner-matrizen die einfacheren Kugelflächenfunktionen zu benutzen.

Modelle der molekularen Umorientierung sind also stets Modelle dieser Wahrscheinlichkeitsdichte. Als das einfachste Modell sei das zur translatorischen Diffusion analoge Rotationsdiffusionsmodell mit der linearen Transportgleichung

$$\frac{\partial p(\vec{\Omega}|\vec{\Omega}_0, t)}{\partial t} = -\vec{D}_R \Delta_{\Omega} p(\vec{\Omega}|\vec{\Omega}_0, t) \quad (4.17)$$

genannt. In Gl. (4.17) ist Δ_{Ω} der Winkelanteil des Laplaceoperators; an die Stelle des skalaren translatorischen Diffusionskoeffizienten D tritt ein Rotationsdiffusionstensor \vec{D}_R . Gl. (4.17) liefert für die gesuchten Korrelationsfunktionen eine Summe abfallender Exponentialfunktionen. Der Diffusionsansatz kann nicht für den gesamten Zeitbereich kritiklos übernommen werden. So liefert er für die Grenzneigung der APCF $\lim_{t \rightarrow 0} \dot{G}_m^{(1)}(t)$ einen unphysikalischen Wert verschieden von Null. Ein verschwindender Anstieg der APCF im Ursprung ist mit Funktionen der Gestalt $\exp(-\frac{t}{\tau})$ nicht zu realisieren.⁶⁴ Es existieren eine Reihe von verfeinerten Bewegungsmodellen für die molekulare Reorientierung. Eine Übersicht findet sich z. B. in Ref. [20]. Neben diesen die Orientierung charakterisierenden APCF's lassen sich analog zur Translation auch Korrelationsfunktionen der Winkelgeschwindigkeit $\vec{\omega}(t)$ ⁶⁵ oder des Drehimpulses $\mathcal{L}(t)$ ⁶⁶ betrachten:

$$G_{\vec{\omega}}(t) = \frac{\langle \vec{\omega} \vec{\omega}(t) \rangle}{\langle \vec{\omega}^2 \rangle} \quad \text{bzw.} \quad G_{\mathcal{L}}(t) = \frac{\langle \mathcal{L} \mathcal{L}(t) \rangle}{\langle \mathcal{L}^2 \rangle} . \quad (4.18)$$

Diese sind analog zur Translation über eine Green-Kubo-Relation mit dem Rotationsdiffusionskoeffizienten verknüpft:

$$D_R = \frac{k_B \mathcal{T}}{I} \int_0^{\infty} G_{\vec{\omega}}(t) dt \quad (4.19)$$

Im folgenden sollen die simulierten APCF's, AMCF's und die aus ihnen bestimmten integralen Korrelationszeiten $\tau^{(1)}$ verglichen und diskutiert werden.

Reorientierung der Symmetrieachse Da es sich bei den untersuchten Flüssigkeiten um zweiatomige und damit lineare Moleküle handelt, ist nur die Reorientierung der Symmetrieachse aktiv. Dem entsprechen die Funktionen $G_0^{(1)}(t)$. Die Abbn. 4.17 bis 4.19 zeigen die Orientierungskorrelationsfunktionen 1. und 2. Ordnung für „N₂“ und „CO“ in Abhängigkeit von Teilchenzahl, Potential und Temperatur. Man erkennt ein dem freien Rotator entsprechendes gaußsches Verhalten in einem extrem kurzen Zeitbereich ($\lesssim 50 \dots 100$ fs). Das vermutete diffusive Verhalten $G_0^{(1)} \propto \exp(-\frac{t}{\text{const}})$ für große Zeiten kann somit nicht universell bestätigt werden.⁶⁷ Bereits bei der Behandlung der VACF erwies sich das Diffusionsmodell als nicht mehr ausreichend zur Beschreibung der

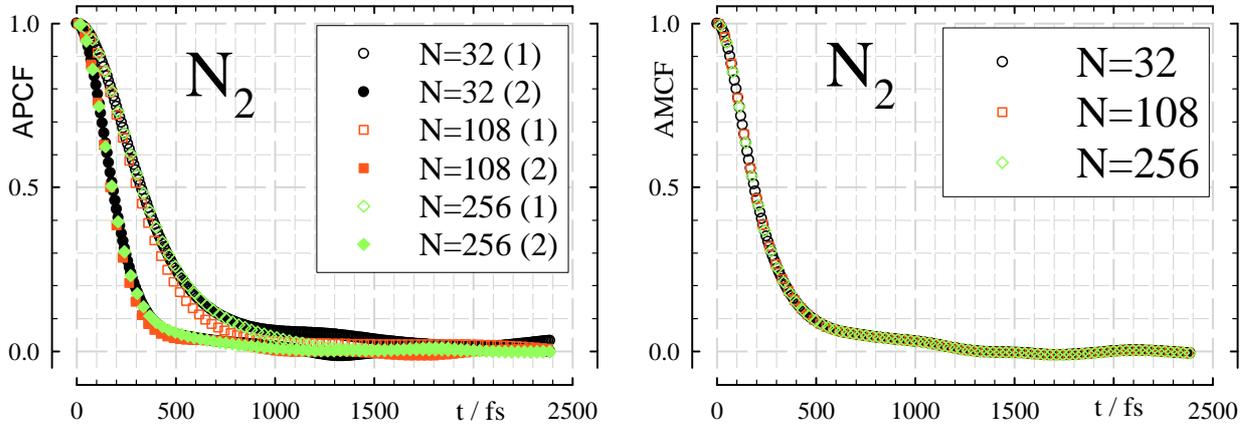
⁶⁴Im Gegensatz zu z. B. gaußartigen Funktionen $\exp(-\frac{t^2}{\tau^2})$ wie sie der freie Rotator besitzt. Siehe dazu auch die Diskussion der Modelle für die VACF in Tab. 4.2 auf S. 69.

⁶⁵AVCF=angular velocity CF

⁶⁶AMCF=angular momentum CF

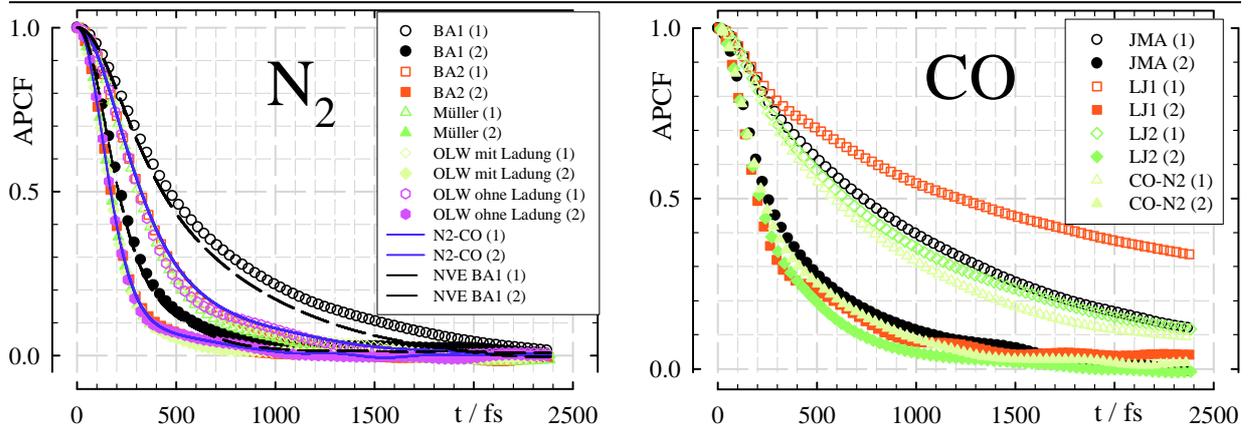
⁶⁷Beides wird in einer hier nicht angegebenen logarithmischen Darstellung deutlicher.

Abbildung 4.17 Teilchenzahlabhängigkeit von APCF und AMCF



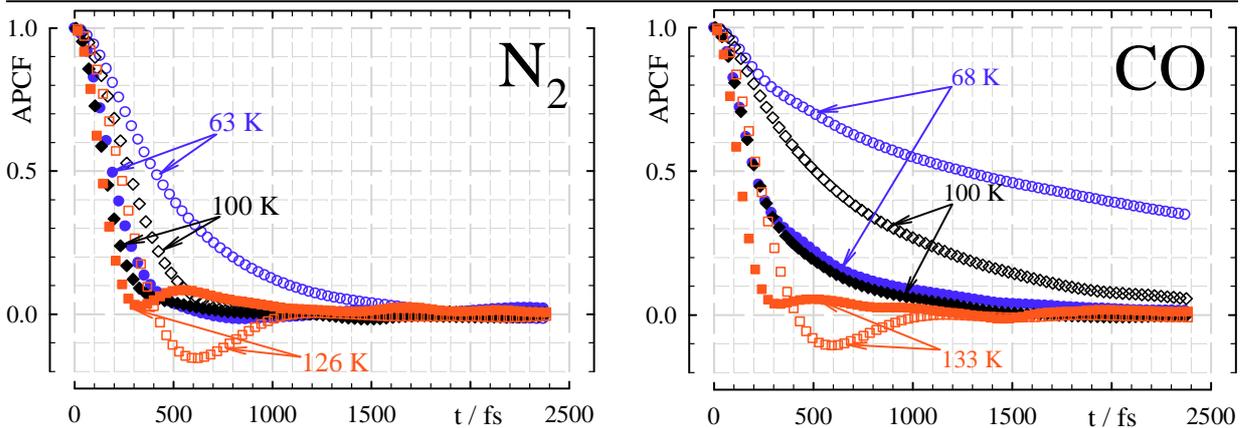
Dargestellt sind *links* die APCF 1. (leere Symbole) bzw. 2. Ordnung (volle Symbole) und *rechts* die AMCF für ein „ N_2 “-Ensemble konstanter Temperatur von $\mathcal{T} = 77$ K und unterschiedlicher Teilchenanzahl. Gerechnet wurde mit dem Potential BA1. Für die AMCF liefern alle drei Ensemble nahezu exakt die gleiche Funktion. Im Falle der APCF's gilt dies nur im Kurzzeitbereich. Für mittlere und große Zeiten gibt es geringe Abweichungen, die für die 1. Ordnung deutlicher ausfallen. Die Ensemblegröße scheint aber auch für die APCF eher unkritisch zu sein.

Abbildung 4.18 Potentialabhängigkeiten der APCF



Dargestellt sind die APCF für die Ordnungen $l = 1$ (leere Symbole) und $l = 2$ (volle Symbole) für alle benutzten Potentiale. *Links*: „ N_2 “ *Rechts*: „ CO “

Abbildung 4.19 Temperaturabhängigkeiten der APCF



Dargestellt sind die Temperaturabhängigkeiten der APCF für „N₂“ (links) bzw. „CO“ (rechts).

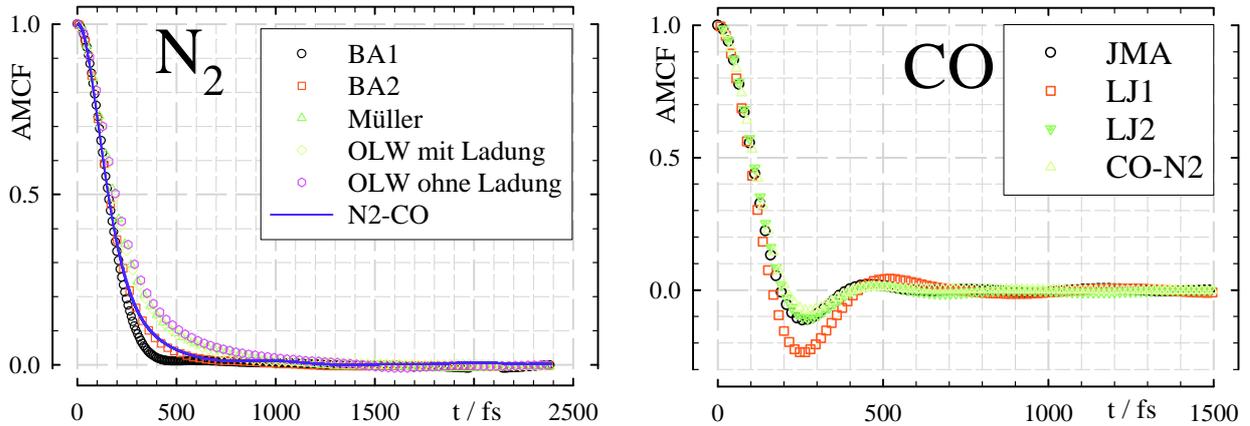
niedrigviskosen Flüssigkeiten „N₂“ und „CO“. Zur Kontrolle des Langzeitverhaltens wurde für ein Ensemble von 108 „N₂“-Molekülen eine Langzeitsimulation von 10^5 Zeitschritten mit dem Potential BA1 sowohl im \mathcal{NVT} - als auch im \mathcal{NVE} -Ensemble durchgeführt. Dabei zeigten sich für Zeiten $\gtrsim 2$ ps in beiden Ensembles starke Oszillationen. Diese erweisen sich als Artefakte der periodischen Randbedingungen. Nach HAILE [75] führt die erzwungene räumliche Periodizität nach einer Zeit τ_{pbc} , welche der Laufzeit einer longitudinalen Welle innerhalb der Simulationsbox entspricht und bei einem Ensemble von 108 Teilchen in der Größenordnung von 2.5...3 ps liegt [75], zu den beobachteten Störungen. Die Zeit τ_{pbc} ergibt sich aus der Schallgeschwindigkeit v_s und der Boxlänge L zu

$$\tau_{\text{pbc}} = \frac{L}{v_s} \quad (4.20)$$

Verwendet man für die Schallgeschwindigkeit von N₂ einen Wert von $v_s = 995 \text{ ms}^{-1}$ (Richtwert in Tripelpunktsnähe [3]), so erhält man in Übereinstimmung mit den oben erwähnten Beobachtungen einen Wert von $\tau_{\text{pbc}} = 1.8$ ps. Eine Vergrößerung von τ_{pbc} und eine damit mögliche Untersuchung der relevanten Korrelationsfunktionen bei größeren Zeiten erfordert eine Erhöhung der Teilchenzahl in der Simulation. Dem sind jedoch hardwareseitig Grenzen gesetzt.

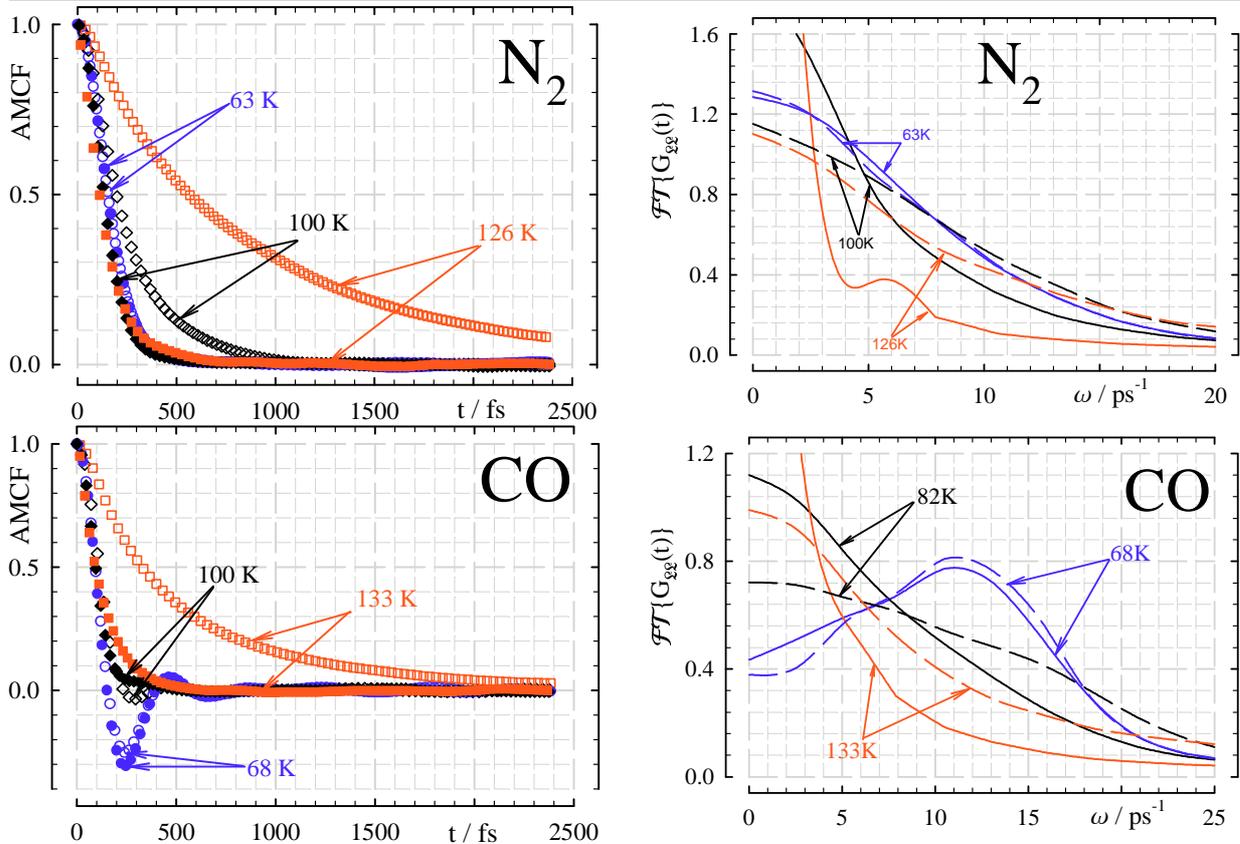
Der intermediäre Bereich erweist sich als offensichtlich potentialsensitiv; wie in Abb. 4.18 deutlich wird. Dies steht im Einklang mit bisherigen Untersuchungen [31]. Es fällt dabei auf, daß sich bei „N₂“ das Potential BA1 deutlich von allen anderen Potentialmodellen abhebt, welche im wesentlichen den gleichen Funktionsverlauf liefern und zwar sowohl für die APCF 1. als auch 2. Ordnung. In nicht ganz so ausgeprägtem Maße trifft dies auch auf „CO“ und das Potentialmodell LJ1 zu. Hier sind die Unterschiede zwischen den Modellen in der ersten Ordnung der APCF besonders augenfällig. Der Diffusionsansatz liefert für den Zusammenhang zwischen den Korrelationszeiten von APCF und AVCF

Abbildung 4.20 Potentialabhängigkeiten der AMCF

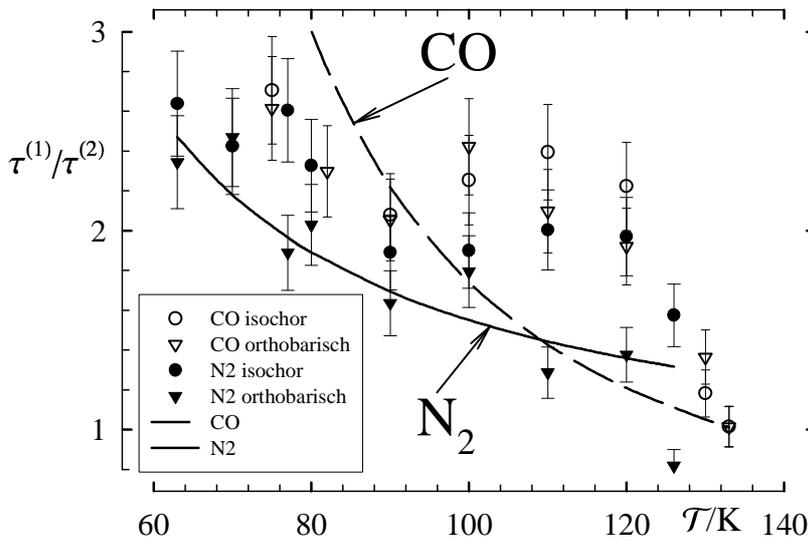


Dargestellt ist der Verlauf der Korrelationsfunktion des Drehimpulses AMCF für die zur Simulation benutzten Potentiale. *Links:* „N₂“ *Rechts:* „CO“ Alle Potentiale liefern sowohl im Kurzzeitbereich als auch für große Zeiten gleiche Funktionsverläufe. Lediglich im intermediären Bereich manifestieren sich die unterschiedlichen Potentialansätze. Die Abweichungen fallen jedoch deutlich geringer aus, als bei der APCF in Abb. 4.17.

Abbildung 4.21 Drehimpulskorrelationsfunktion und zugeordnetes Spektrum



Dargestellt sind die Drehimpulsautokorrelationsfunktionen (*linke Seite*) und die durch Kosinustransformation zugeordneten Spektren $\tilde{G}_{\Omega\Omega}(\omega) = \mathcal{FT}\{G_{\Omega\Omega}(t)\}$ (*rechte Seite*) für „N₂“ (*obere Reihe*) und „CO“ (*untere Reihe*).

Abbildung 4.22 Hubbardrelation für „N₂“ und „CO“

Dargestellt ist die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses $\tau^{(1)}/\tau^{(2)}$. Die als Hubbardrelation bekannte Beziehung $\tau^{(1)}/\tau^{(2)} = 3$ ist eine Folge des Diffusionsansatzes. Sie ist näherungsweise im Bereich tiefer Temperaturen erfüllt. Bei höheren Temperaturen nimmt $\tau^{(1)}/\tau^{(2)}$ ab. Dies entspricht dem in [119] dargestellten Verlauf. Die eingezeichneten Linien ergeben sich aus den Arrhenius-Darstellungen für $\tau^{(1)}$ bzw. $\tau^{(2)}$.

die Beziehung

$$\tau^{(1)}\tau_{\omega} = \frac{1}{l(l+1)} \frac{I}{k_B T} \quad (4.21)$$

und damit den als (allgemeine) Hubbardrelation bekannten Ausdruck

$$\frac{\tau^{(l_1)}}{\tau^{(l_2)}} = \frac{l_2(l_2+1)}{l_1(l_1+1)} \quad (4.22)$$

Insbesondere heißt dies für die Orientierungskorrelationszeit der ersten und zweiten Ordnung $\frac{\tau^{(1)}}{\tau^{(2)}} = 3$. In Abb. 4.22 ist das Verhältnis $\tau^{(1)}/\tau^{(2)}$ als Funktion der Temperatur dargestellt. Ein Wert von 3 ergibt sich näherungsweise bei tiefen Temperaturen. Für steigende Temperaturen nimmt $\frac{\tau^{(1)}}{\tau^{(2)}}$ ab. Der Diffusionsansatz ist folglich höchstens im Bereich tiefer Temperaturen brauchbar.

Analog zur Translation ließe sich die Korrelation von rotatorischem Diffusionskoeffizienten bzw. einer entsprechenden Korrelationszeit und Viskosität untersuchen. Im Unterschied zur Stokes-Einstein-Beziehung der Translation geht im Falle der Rotation auch die Molekülform empfindlich in die Abhängigkeit ein. Da sich schon bei der Diskussion der Translation zeigte, daß der Rahmen des Diffusionsmodells nicht zur Beschreibung ausreicht, wurde hier auf eine explizite Darstellung verzichtet. Eine Bevorzugung der "slip"-Randbedingung ist aber auch hier zu erwarten.

4.3 Die „schnelle“ Dynamik — Phasenverlust

Im folgenden wird versucht, auf molekulardynamischem Wege die für die isotrope Ramanstreuung relevante Korrelationsfunktion $\langle qq(t) \rangle = \mathcal{FT}(J_{\text{iso}}(\omega))$ aus der instantanen

Frequenzverschiebungen $\Delta\omega_i(t)$ bzw. deren „schnell“ abfallenden CF $\langle\Delta\omega_i(t)\Delta\omega_j(t)\rangle$ zu bestimmen. Die Vorgehensweise zur Ermittlung dieser schnellen CF aus den momentanen Frequenzverschiebungen im intermolekularen Potential im Sinne einer adiabaten Näherung wurde bereits in Kap. 1.3.6 auf S. 31ff. erläutert, auch und gerade im Kontext der Bratos-Tarjus-Terminologie. Es werden die nachfolgenden Zustandsabhängigkeiten der beiden niederen Kumulantenmittelwerte (Momente vgl. dazu [11]) $M_1 = \langle\omega\rangle$ und $M_2 = \langle(\omega - \langle\omega\rangle)^2\rangle$ sowie die die resultierende Linienform wesentlich bestimmende Abklingzeit $\tau_{\Delta\omega}$ des dynamischen zweiten Momentes $\langle\Delta\omega\Delta\omega(t)\rangle$ untersucht. Im Einzelnen sind dies:

- 1) Die orthobarische Temperaturabhängigkeit⁶⁸ des „N₂“ *ab initio* Potentials BA1,
- 2) die entsprechende Abhängigkeit für das *ab initio* „CO“ in der Parametrisierung JMA und
- 3) zum Vergleich die entsprechenden isochoren Temperaturabhängigkeiten bei der jeweiligen Tripelpunktsdichte für die unter 1) und 2) genannten Potentiale.

Obwohl für die isochoren Temperaturabhängigkeiten keine experimentellen Vergleichsdaten vorliegen, erschien eine entsprechende Simulation zur besseren Charakterisierung der Relaxationsmechanismen sinnvoll, insbesondere zur Abgrenzung der mit der Dichte skalierenden Prozesse.

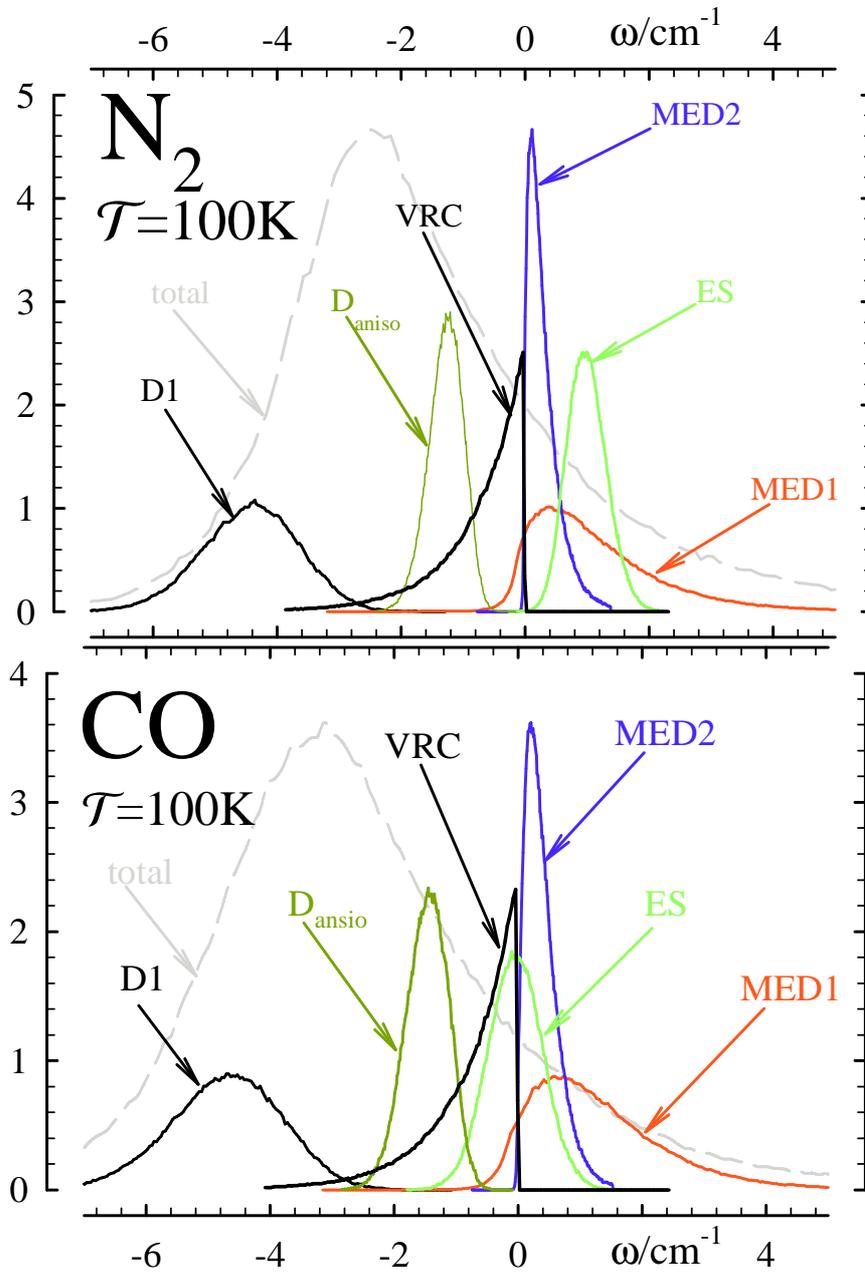
4.3.1 Histogramme der instantanen Frequenzfluktuationen

Es werden zunächst die statisch determinierten Momente $\langle\omega\rangle = \langle\omega\rangle_{\text{nonres}} + \langle\omega\rangle_{\text{res}}$ und $M^{(2)} = \langle(\Delta\omega_{\text{nonres}} + \Delta\omega_{\text{res}})^2\rangle = \langle\Delta\omega_{\text{nonres}}^2\rangle + \langle\Delta\omega_{\text{res}}^2\rangle + 2\langle\Delta\omega_{\text{nonres}}\Delta\omega_{\text{res}}\rangle$ in ihrem (relativen) Gewicht untersucht. Diese lassen sich als statistische Mittelwerte bzw. Varianzen der Verteilungen der instantanen Frequenzfluktuationen bestimmen. Die Abb. 4.23 zeigt beispielhaft diese Verteilungen aufgeschlüsselt in die Beiträge verschiedener nichtresonanter Wechselwirkungsmechanismen, wie bereits in Kap. 1.3.6 auf S. 36 diskutiert.

Wie für isoelektronische Systeme zu erwarten, sind insgesamt die Unterschiede zwischen „CO“ und „N₂“ gering; ausgenommen hiervon – und aufgrund der unterschiedlichen molekularen Ladungsverteilung verständlich – ist der elektrostatische Beitrag ES. Ein weiteres Charakteristikum beider Potentialmodelle ist die offensichtliche Asymmetrie einiger der Verteilungen, so der Austausch- und Dispersionsbeiträge (MED1 und MED2) sowie der Schwingungs-Rotations-Kopplungsterme (VRC). Die scharfe Kante (rechtsseitige Unstetigkeit) in letzterer Verteilung bei $\omega \rightarrow 0$ rührt aus der physikalischen Unmöglichkeit der Frequenzerhöhung durch Rotationsanregung des Oszillators. Qualitativ ähnliche Verteilungen wurden auch in anderen Simulationen (z. B. CH₃CN [62]

⁶⁸Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß es sich bei den für die Simulation ausgewählten Zustandspunkten $\rho^{(1)}(\mathcal{T})$ um die des realen flüssigen Stickstoffs (und analog Kohlemonoxid) entlang der Koexistenzlinie handelt.

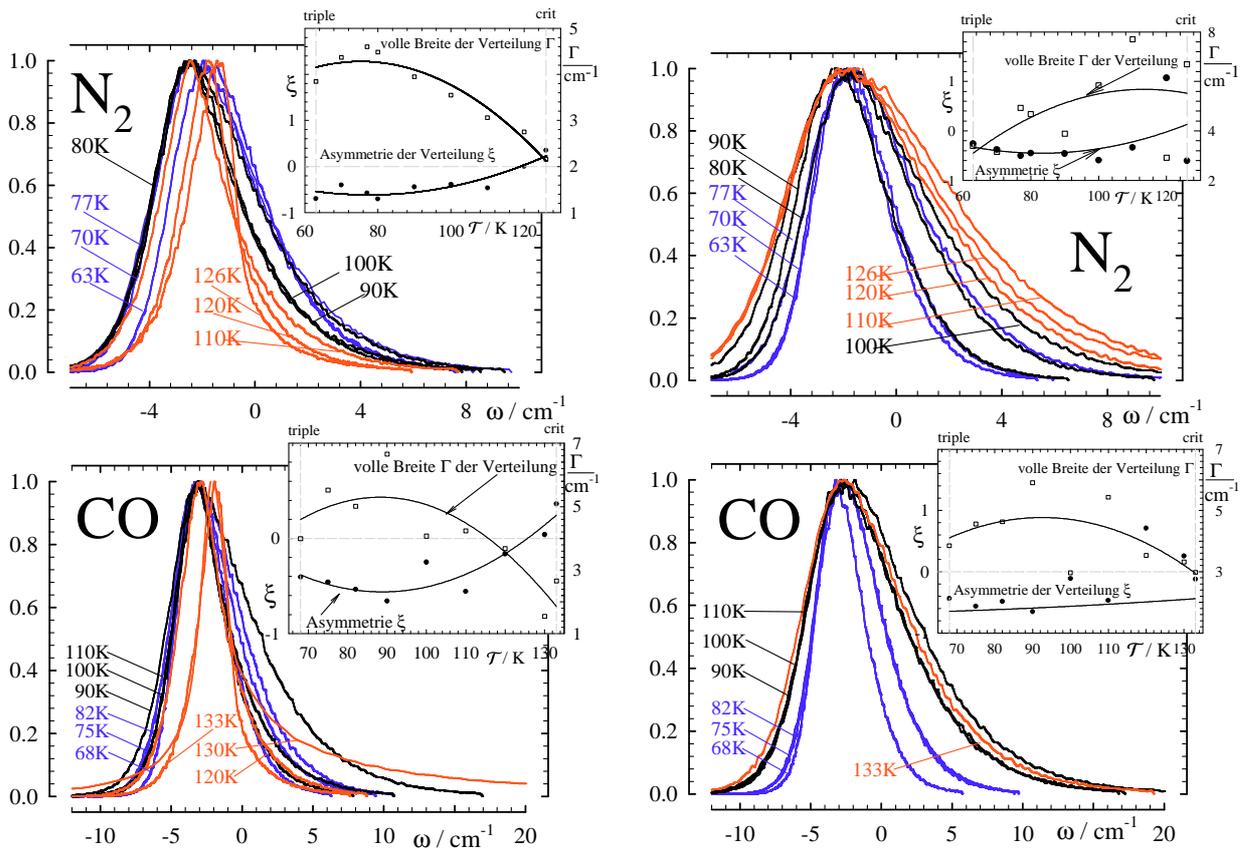
Abbildung 4.23 Verteilung der instantanen Frequenzfluktuationen



Dargestellt sind die unterschiedlichen (nichtresonanten) Beiträge erster und zweiter Ordnung (s. Gl. (1.87)ff. auf S. 36f) für „ N_2 “ (oben) und „ CO “ (unten). Die gestrichelte Linie stellt die für die isotrope Ramanlinienform relevante summarische Verteilung der hier dargestellten Einzelbeiträge dar. Man beachte dabei, daß die Einzelbeiträge auf eine Einheitsfläche normiert sind. Die Amplitude der Gesamtverteilung (durchbrochene Linie) ist hingegen willkürlich skaliert. Der Nullpunkt der Verteilung $\omega = 0$ entspricht dabei der Hochfrequenzkante des Q-Zweiges des isolierten Oszillators $\tilde{\nu}_{0 \rightarrow 1}^{J=0 \rightarrow J'=0}$. Der Term D_{aniso} ist der auf S. 37 beschriebene anisotrope Dispersionsterm (vgl. RIBEIRO *et al.* [74]).

und CH_3I [31]) gefunden. Obwohl die Aufteilung in verschiedene Wechselwirkungsbeiträge für das Verständnis der Frequenzverschiebung als Summe von „blauen“ und „roten“ Termen außerordentlich nützlich erscheint, ist letztendlich für eine zu bestimmende Linienform nur der in Abb. 4.23 gestrichelt dargestellte summarische Beitrag relevant, d. h. er bestimmt die Lage und die (nichtrotatorische) Verbreiterung der Linie. Daß auch diese summarische Verteilung empfindlich auf Zustandsänderungen reagiert, wird in Abb. 4.24 veranschaulicht, die die Entwicklung der Verteilung bei Temperaturänderung unter ort-

Abbildung 4.24 Temperaturverlauf der summarischen Frequenzverteilung



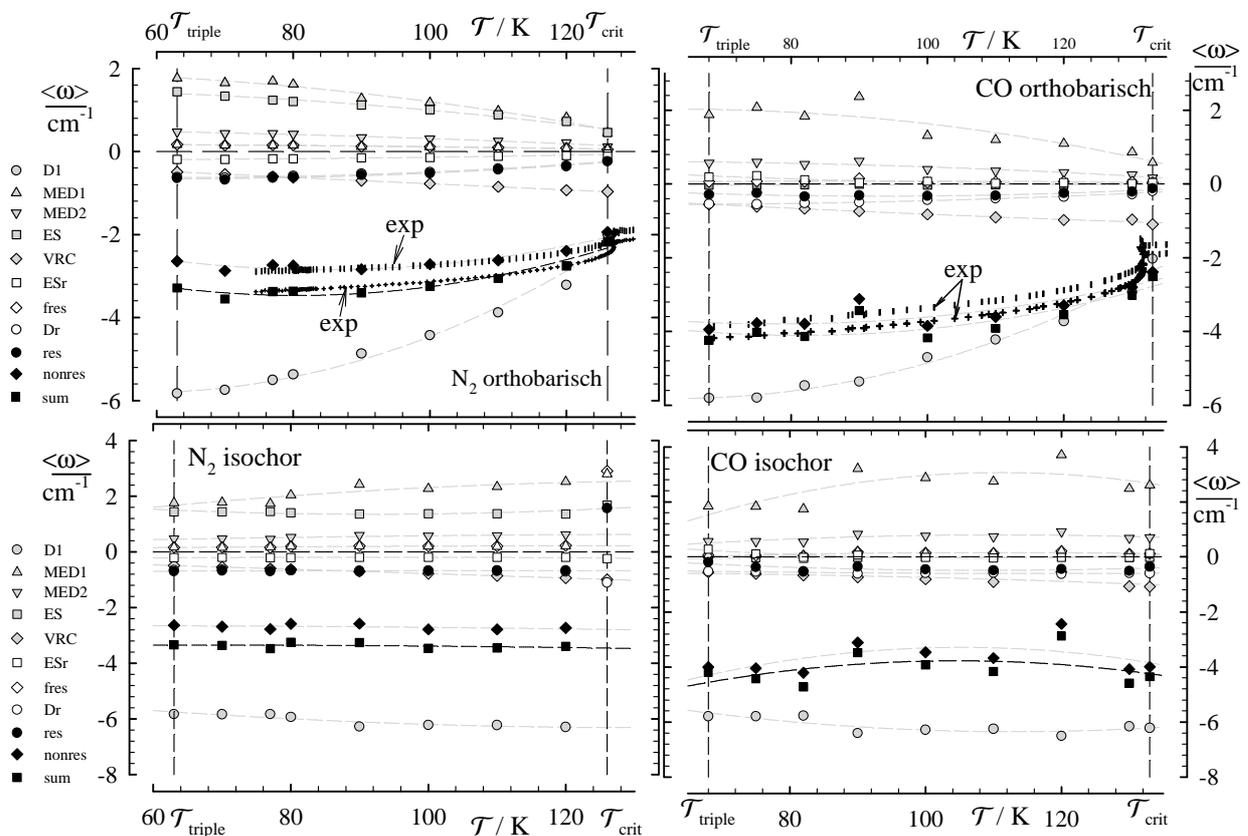
Dargestellt sind die (normierten) summarischen Frequenzverteilungen für „ N_2 “ (oben) bzw. „ CO “ (unten) bei orthobarischer (links) bzw. isochorer (rechts) Zustandsänderung. Bemerkenswert ist das Umschlagen der Asymmetrie in der Nähe des kritischen Punktes. Deutlicher sichtbar wird dies in den eingefügten Darstellungen des Asymmetrieparameters ξ , welcher bei Annäherung an den kritischen Punkt einen Vorzeichenwechsel erfährt.

hobarischen bzw. isochoren Bedingungen zeigt. Betrachtet man die Breite $\Gamma_{\Delta\omega} = \Gamma_+ + \Gamma_-$ der Verteilung und einen als $\xi = 2 \frac{\Gamma_+ - \Gamma_-}{\Gamma_+ + \Gamma_-}$ definierten Asymmetrieparameter, so zeigt sich – auch bei Berücksichtigung des nicht unerheblichen Fehlers in der Bestimmung der Verteilung – ein monotoner Verlauf, sowohl der Breite Γ als auch der Asymmetrie ξ . Bei letzterer fällt auf, daß in einem weiten Dichtebereich $\xi < 0$ erhalten bleibt und erst bei der mit der Annäherung an den kritischen Punkt verbundenen drastischen Dichteverringern $\frac{d\rho}{dT}$ in positive ξ umschlägt. Eine derartige „blaue“ Asymmetrie wurde auch in den bisherigen Simulationen von „ CH_3CN “ [62], „ CH_3I “ [31] und „ CS_2 “ [74] beobach-

tet, der mit der signifikanten Dichteverringern verbundenen Vorzeichenwechsel dagegen bislang nicht, auch weil systematische Zustandsänderungen in den Simulationen (außer am „CH₃I“) nicht untersucht wurden. Das Umschlagen der Asymmetrie von „blau“ nach „rot“ findet Ausdruck in entsprechenden drastischen Änderungen der Asymmetrie der isotropen Linienform des realen Stickstoffs am kritischen Punkt [120].

Linienverschiebungen Abb. 4.25 gibt die aus den Histogrammen berechneten ersten Momente (Frequenzverschiebungen relativ zur Frequenz des isolierten Oszillators $\tilde{\nu}_0$ s. o.) an, wiederum aufgeschlüsselt in die Anteile der verschiedenen Wechselwirkungsbeiträge und dem daraus resultierenden (und letztendlich allein zum Vergleich mit dem Experiment geeigneten) Bruttobeitrag. Wie üblich wird einerseits zwischen „N₂“- und

Abbildung 4.25 Temperaturverlauf der Frequenzverschiebung



Dargestellt sind die Temperaturverläufe der aus den Histogrammen errechneten Frequenzverschiebungen für „N₂“ (*links*) und „CO“ (*rechts*) unter orthobarischen (*oben*) bzw. isochoren (*unten*) Bedingungen. Während im orthobarischen Fall insbesondere der Dispersionsterm und die mechanischen und elektrostatischen Terme eine deutliche nichtlineare Temperaturabhängigkeit aufweisen, liefert der isochore Temperaturgang einen sehr viel kleineren, zumeist linearen Verlauf. Dies deutet wiederum auf eine vorrangige Dichteabhängigkeit hin. Weiterhin sind für die totale Frequenzverschiebung („sum“ ■) experimentelle Vergleichswerte (für N₂ aus [48], für CO aus [121]) eingezeichnet. Hierbei bezeichnen + die vollständige Verschiebung (gemessen in der reinen Flüssigkeit) und | deren nichtresonanten Anteil.

dem „CO“-Potential sowie andererseits zwischen orthobarischer und isochorer (bei Tripelpunktsdichte) Zustandsänderung unterschieden. Es ist offensichtlich, daß sich die Abhängigkeiten qualitativ stark ähneln, dies auch bei Berücksichtigung des insgesamt etwas größeren Fehlers für die „CO-Numerik“. In beiden Fällen zeigt der dispersive WW-Term (D1), welcher die Abhängigkeit der intermolekularen Potentialparameter von der Schwingungskordinate beschreibt, in Form einer, allgemein zu erwartenden, Blauverschiebung mit steigender Temperatur die deutlichste Abhängigkeit. Daß dies im wesentlichen ein Ausdehnungseffekt ist, wird bei Vergleich mit dem isochoren Verlauf – hier zeigt sich eine, wenn auch sehr schwache Rotverschiebung – sofort klar. Die relativ starke Blauverschiebung des D1-Terms wird im wesentlichen durch die Rotverschiebung des an die Ableitung $\frac{\partial u}{\partial q}$ gebundenen mechanischen Beitrages 1. Ordnung (MED1) kompensiert, so daß als Bruttobeitrag eine insgesamt schwächere Blauverschiebung verbleibt, da die übrigen WW-Terme mit Ausnahme des im Falle des „N₂“ mit dem molekularen Quadrupol verknüpften elektrostatischen Beitrages (hier als „fdip“ bezeichnet) insgesamt gering zum Bruttoeffekt beisteuern. Im Falle des „CO“ ist der molekulare Dipol für die (langreichweitige) elektrostatische WW (ES) verantwortlich, führt aber zu einem im gesamten Temperaturbereich vernachlässigbaren Verschiebungseffekt. Hier zeigt sich wiederum der wesentliche Unterschied zum Quadrupolmodell „N₂“. Teilt man die Verschiebung in resonante und nichtresonante Beiträge auf, so erhält man im Fall des „CO“ eine deutlich größere Rotverschiebung des resonanten Beitrages verglichen mit dem nichtresonanten. Bei der Bewertung dieser Verschiebungsdaten ist zu beachten, daß es sich hierbei um einen insgesamt sehr kleinen Effekt (variierend zwischen +1 und -3 Promille der Absolutfrequenz) handelt.

Momente Ein sehr wesentlicher Unterschied zwischen dem Quadrupol „N₂“ und dem Dipol „CO“ wird sichtbar, wenn man die statischen 2. Momente und damit den Startwert der entsprechenden CF $\langle \Delta\omega(0)^2 \rangle$ betrachtet (vgl. Abb. 4.26): Während bei ersterem der reine Phasenverlust (also das “pure dephasing” pd) eindeutig dominiert und die anderen Anteile nur gering, dennoch experimentell nachweisbar [27], beitragen, führt das „CO“-Potential zu ausgesprochen großen, sich aber im Vorzeichen unterscheidenden und hier im wesentlichen kompensierenden, Beiträgen der Zwei- und Drei-Körper-Resonanz; allerdings ist deren Bruttoeffekt in der Summe aufgrund der (absoluten) Größe der Terme stark fehlerbehaftet („Auslöschung führender Ziffern“). Die herausragende Bedeutung des quadratisch mit der Konzentration anwachsenden Drei-Körper-Terms (s. Gl. (1.45)–(1.48) auf S. 17) sagte D. E. LOGAN [122] für idealisierte sphärische Dipole (sogenannte “mean spherical approximation”) analytisch voraus. Beim Vergleich mit dem Quadrupol erscheint es, daß dieser Effekt entweder wesentlich mit der dipolaren Strukturierung des Ensembles verknüpft ist und/oder stark vom Übergangsdipolmoment $\frac{\partial \mu}{\partial q}$ abhängt. Aufgrund obigen Kompensationseffektes sind die resultierenden 2. Momente im „CO“ von vergleichbarer Größenordnung wie im „N₂“. Beim Vergleich der beiden isochoren Verläufe fällt die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit des “pure dephasing” (pd)-Terms des „N₂“ auf, was darauf hindeuten könnte, daß dieser wesentlich durch den repulsiven Poten-

Tabelle 4.3 Reine Phasenverlustanteile am 2. (statischen) Moment für „N₂“

„N ₂ “	A/B	D1	MED1	MED2	ES	VRC	λ_{AB}
$(M_2)_{AB}$ in cm ⁻² , (in %)	D1	0.59 (25.6)	0.40	-0.37	0.37	≈ 0	
	MED1	0.34 (14.8)	1.25 (54.0)				
	MED2	-0.08 (-3.4)	-0.29 (-12.7)	0.08 (3.3)	-0.22		
	ES	0.09 (3.9)	0.07 (3.2)	-0.02 (-0.8)	0.10 (4.3)		
	VRC	≈ 0					

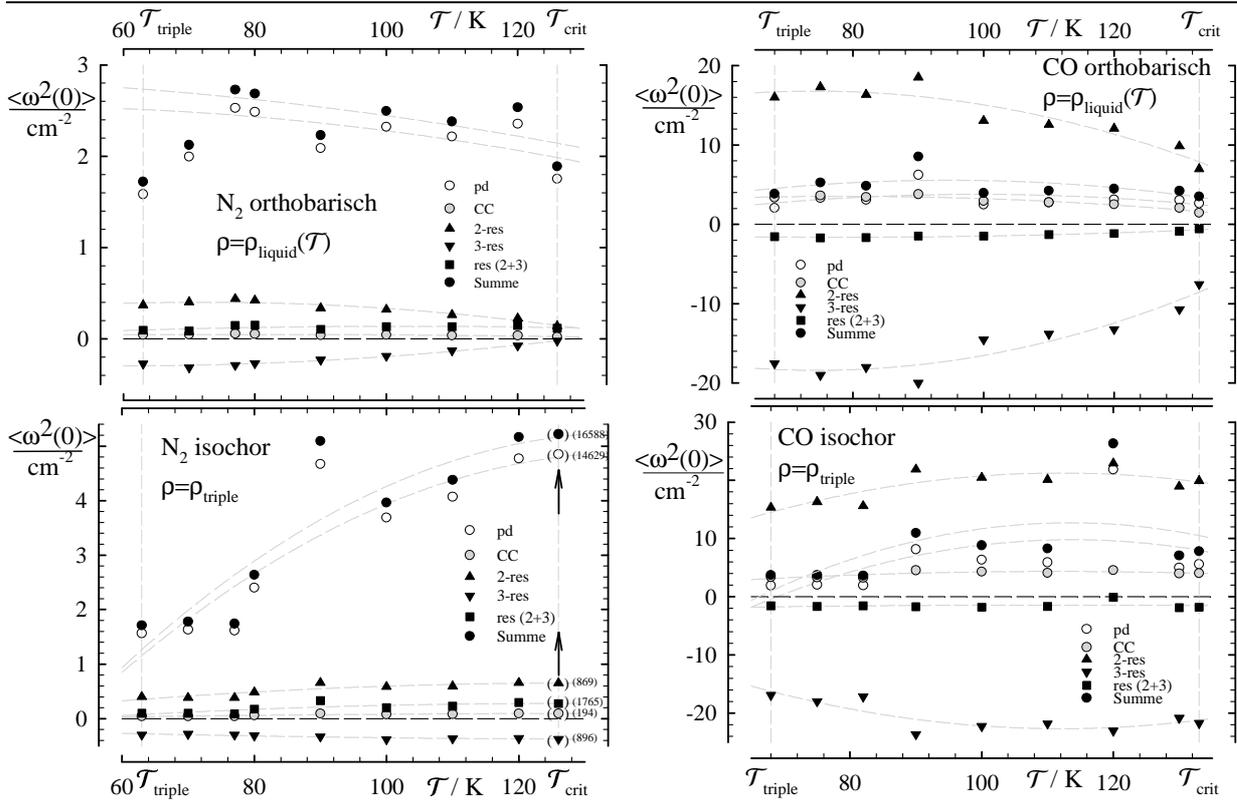
Angegeben sind die Beiträge zum 2. statischen Moment des reinen Phasenverlustes (pd) für Stickstoff in absoluten Einheiten (cm⁻²) und relativ in Prozent des gesamten pd-Momentes. Die Werte beziehen sich auf den orthobarischen Zustand bei $\mathcal{T} = 100$ K. Die Diagonalelemente geben die Autokorrelationsterme an, die untere Dreiecksmatrix die Kreuzkorrelationsterme. Die Matrix $(M_2)_{AB}$ ist symmetrisch, dies ergibt sich auch in der vorliegenden Simulation. In der oberen Dreiecksmatrix ist der in Gl. (4.23) definierte Korrelationskoeffizient λ_{AB} angegeben. Auch dieser ist bezüglich A und B symmetrisch und es gilt offenbar $\lambda_{AA} = 1$. Durch Fettdruck hervorgehoben sind die betragsmäßig größten und damit wesentlich zum Gesamtmoment beitragenden Anteile.

Tabelle 4.4 Reine Phasenverlustanteile am 2. (statischen) Moment für „CO“

„CO“	A/B	D1	MED1	MED2	ES	VRC	λ_{AB}
$(M_2)_{AB}$ in cm ⁻² (in %)	D1	0.82 (33.1)	0.44	-0.42	-0.03	≈ 0	
	MED1	0.47 (18.8)	1.37 (55.1)	-0.93	-0.03		
	MED2	-0.11 (-4.5)	-0.32 (-13.0)	0.09 (3.5)	≈ 0		
	ES	-0.01 (-0.6)	-0.01 (-0.6)	≈ -0 (≈ -0)	0.19 (7.5)		
	VRC	≈ 0					

Angegeben sind hier die Anteile am 2. Moment des reinen Phasenverlustes für „CO“ bei $\mathcal{T} = 100$ K orthobarisch. Konventionen s. Tab. 4.3 (oben).

Abbildung 4.26 Temperaturverlauf der 2. (statistischen) Momente



Dargestellt sind die Temperaturverläufe für „ N_2 “ (*links*) und „ CO “ (*rechts*) unter orthobarischen (*oben*) bzw. isochoren (*unten*) Bedingungen. Beim isochoren Temperaturgang des „ N_2 “ (*unten links*) beobachtet man deutliche „Ausreißer“, insbesondere die Werte bei der (experimentellen) kritischen Temperatur sind unverhältnismäßig groß (Werte in Klammern). Man beachte die zwischen Stickstoff und Kohlenmonoxid unterschiedliche Skalierung der Ordinate. Die durchbrochenen Linien dienen nur der Orientierung, ihnen liegt keine physikalische Bedeutung zugrunde.

tialanteil bestimmt wird, welcher mit wachsender Temperatur stärker gewichtet wird. Demgegenüber sind alle anderen Terme sowohl beim „ CO “ als auch beim „ N_2 “ wesentlich weniger temperaturempfindlich, so daß die deutlicheren Abhängigkeiten im Falle der orthobarischen Temperaturvariation auf die damit verbundenen Dichteänderungen zurückzuführen sind. Um die Abhängigkeit der verschiedenen WW-Mechanismen voneinander zu verdeutlichen, ist in den Tabn. 4.3 und 4.4 eine Korrelationsmatrix angegeben, die die Anteile der einzelnen Auto- und Kreuzterme zum Gesamtmoment aufschlüsselt. Die sich in den Kreuztermen widerspiegelnde gegenseitige Abhängigkeit wird zusätzlich, wie üblich [11], durch einen (dimensionslosen) Korrelationskoeffizienten

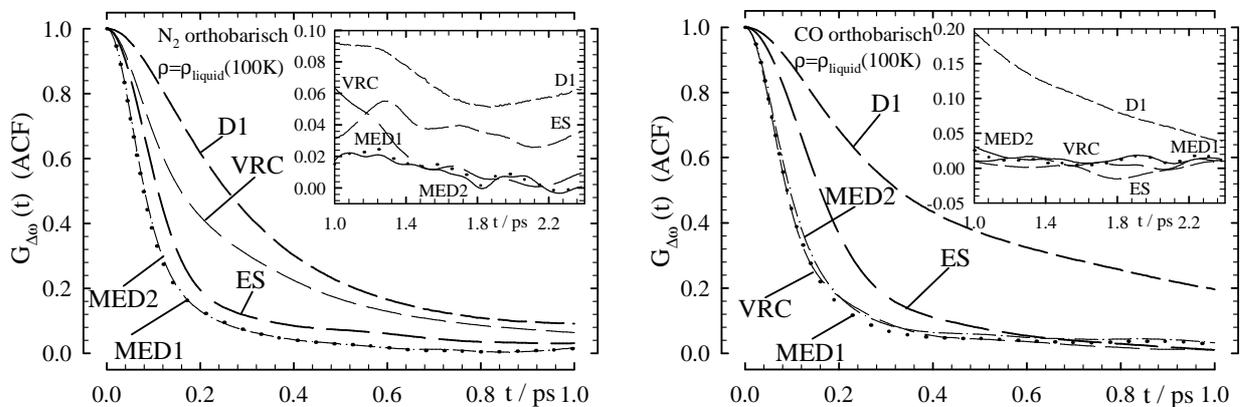
$$\lambda_{AB} = \frac{\langle \Delta\omega_A(0)\Delta\omega_B(0) \rangle}{\sqrt{\langle (\Delta\omega_A(0))^2 \rangle \langle (\Delta\omega_B(0))^2 \rangle}} \quad (4.23)$$

quantifiziert. Vergleicht man wiederum die beiden Potentiale „Dipol“ und „Quadrupol“, zeigt sich der herausragende Unterschied in den elektrostatisch beeinflussten Termen („Tabellenzeile ES“). So sind die Kreuzkorrelationen im „ CO “ um eine Größenordnung

schwächer als im „N₂“ („Tabellenspalte ES“). Damit ist im „CO“ die elektrostatische WW stärker von den anderen separiert. Für beide Potentiale gilt, daß der Dispersions-term (D1) stark mit den beiden mechanischen Termen (MED1 und MED2) sowie diese untereinander korreliert sind. Ferner erweist sich die Schwingungs-Rotations-Kopplung (VRC) als weitgehend unabhängig von den anderen Wechselwirkungen. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in den für die Linienform relevanten vollständigen Korrelationsfunktionen wieder, wie nachfolgend beschrieben.

4.3.2 Die Korrelationsfunktionen der Frequenzfluktuationen

Abbildung 4.27 Autokorrelationsfunktionen des reinen Phasenverlust

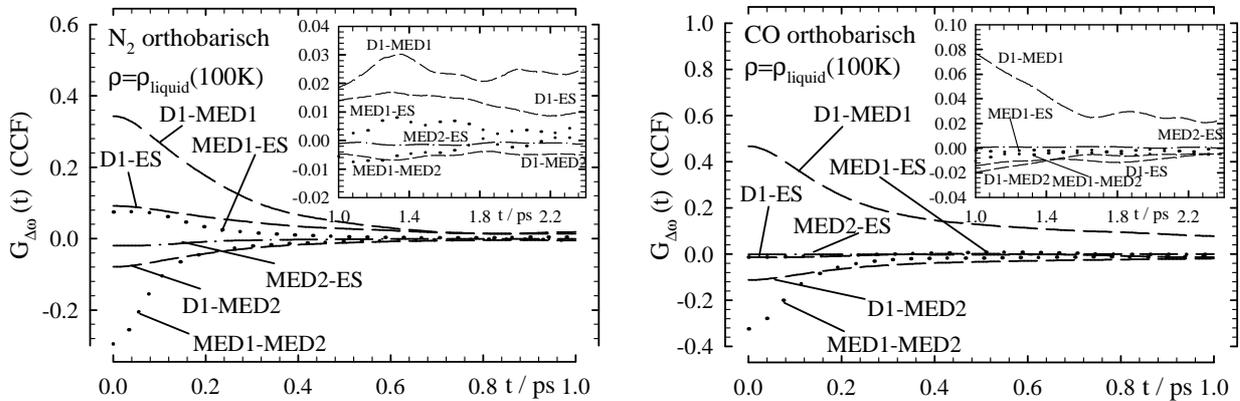


Die Abbildungen zeigen die Autokorrelationsfunktionen $\left\langle \frac{\Delta\omega_A \Delta\omega_A(t)}{\Delta\omega_A(0)^2} \right\rangle$ einzelner Wechselwirkungsbeiträge A im reinen Phasenverlust für „N₂“ (links) bzw. „CO“ (rechts) bei einer Temperatur von $\mathcal{T} = 100$ K unter orthobarischen Bedingungen. Deutlich ist der langsamere Abfall des Dispersionsanteils (D1) gegenüber den anderen Beiträgen. „N₂“ und „CO“ unterscheiden sich im qualitativen Verlauf der Schwingungs-Rotationskopplung (VRC) wesentlich.

Wir verwenden normierte Korrelationsfunktionen gemäß $G_{\Delta\omega}(t) = \frac{\langle \Delta\omega \Delta\omega(t) \rangle}{M_2}$ und deren Korrelationszeiten $\tau_{\Delta\omega} = \int_0^{\infty} G_{\Delta\omega}(t) dt$ zur Beschreibung des Modulationsprozesses und beginnen mit den Autokorrelationsfunktionen des reinen Phasenverlustes, wiederum für das charakteristische Beispiel des orthobarischen Zustandspunktes bei $\mathcal{T} = 100$ K (Abb. 4.27). Es ist offensichtlich, daß die beiden Potentiale sich herausragend im Beitrag der Schwingungs-Rotations-Kopplung (VRC) und im Dispersionsterm (D1) unterscheiden. Für beide sind die entsprechenden Abfallzeiten beim „CO“ um circa den Faktor 2 größer als im „N₂“, was mit dem Verhalten der entsprechenden Orientierungskorrelationsfunktionen (s. S. 74f) konform geht. Eine entsprechende Analogie kann für die Translation nicht hergestellt werden, da die Diffusionskoeffizienten beider Spezies sich innerhalb von $\pm 10 \dots 15\%$ nicht unterscheiden (s. S. 65). Für beide Potentiale ist charakteristisch, daß der Dispersionsterm die langlebigste und die mechanischen Beiträge die kurzlebigste Modulation beschreiben. *A posteriori* bestätigt dies die von K. S. SCHWEIZER und D. CHANDLER eingeführte getrennte Behandlung von attraktiven und repulsiven Wechsel-

wirkungen in der analytisch-theoretischen Beschreibung des Modulationsprozesses [123].

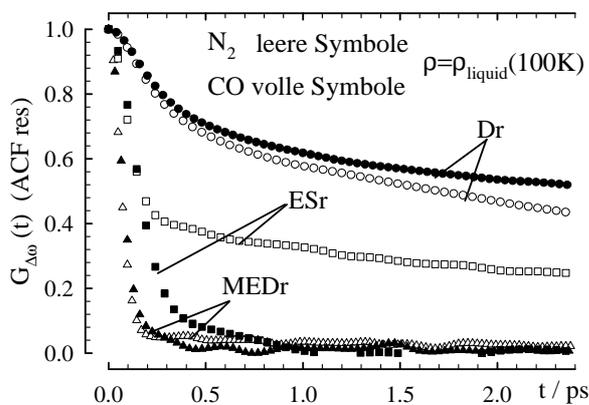
Abbildung 4.28 Kreuzkorrelationsfunktionen des reinen Phasenverlustes



Die Abbildungen zeigen die Kreuzkorrelationsfunktionen $\left\langle \frac{\Delta\omega_A \Delta\omega_B(t)}{\Delta\omega_A(0) \Delta\omega_B(0)} \right\rangle$ der Wechselwirkungsbeiträge A und B mit „großem“ Korrelationskoeffizienten λ_{AB} im reinen Phasenverlust für „N₂“ (links) bzw. „CO“ (rechts) bei einer Temperatur von $\mathcal{T} = 100$ K unter orthobarischen Bedingungen. Deutlich werden die unterschiedlichen Vorzeichen und damit der verbreiternde bzw. verschmälernde Einfluß auf die Linienbreite.

Betrachtet man die innerhalb des reinen Phasenverlustes möglichen zehn verschiedenen Kreuzkorrelationsfunktionen⁶⁹ (vgl. auch die Tabn. 4.3 und 4.4) in Abb. 4.28 – wobei wir uns hier auf diejenigen sechs CFs mit „großem“ Korrelationskoeffizienten λ_{AB} beschränken – so ergibt sich qualitativ hinsichtlich deren Abfalls ein ähnliches Bild wie bei den Autokorrelationstermen, d. h. es dominieren diejenigen Kreuzeffekte, an denen der Dispersions- und die mechanischen Terme beteiligt sind; beim „CO“ ist dies besonders ausgeprägt.

Abbildung 4.29 Autokorrelationsfunktionen im resonanten Anteils



Dargestellt sind die CF $G_{\Delta\omega}^{\text{res},A}(t)$ der Autokorrelationsbeiträge für die einzelnen resonanten Mechanismen A; sowohl für „N₂“ als auch für „CO“ unter orthobarischen Bedingungen bei $\mathcal{T} = 100$ K. Die wesentlichen Eigenschaften der reinen Phasenverluststerme treten auch bei den resonanten CF zutage. Es sind dies schneller abfallende mechanische Terme (MED) und ein langsam relaxierender Dispersionssterm (Dr). Ungewöhnlich ist der langlebige elektrostatische Anteil beim „N₂“.

⁶⁹CFs der Form $\langle AB(t) \rangle$ werden als identisch mit solchen der Form $\langle BA(t) \rangle$ angesehen. In den Simulationen kann dies numerisch bestätigt werden und dient als Gradmesser für die Konsistenz unserer Rechnungen.

Betrachtet man für den resonanten Anteil die Autokorrelationen der verschiedenen WW-Beiträge (4.29), so unterscheiden sich die beiden Potentiale wiederum nur hinsichtlich des elektrostatischen Anteils wesentlich; etwas überraschend dabei ist, daß das „N₂“ einen ausgeprägt diffusiven Langzeitabfall der CF zeigt.

Wie auf S. 34 dargestellt und in Gl. (1.79) bereits diskutiert, wird im Rahmen des phänomenologischen Ansatzes nach S. BRATOS und G. TARJUS die resultierende Verbreiterung als mit dem Molenbruch x der aktiven Spezies gewichtete Summe von – im Rahmen der 2. Kumulantennäherung – vier unterschiedlichen Beiträgen gemäß

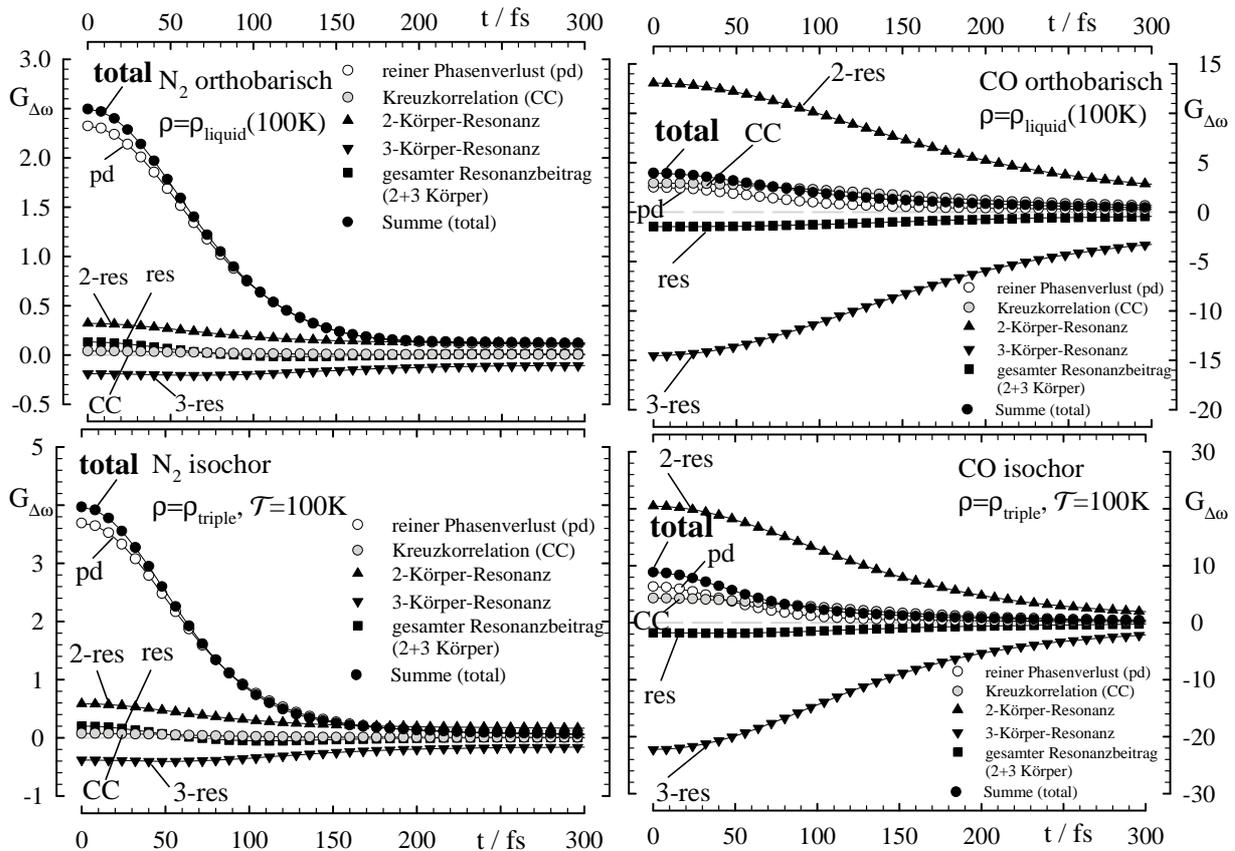
$$\begin{aligned} \langle \Delta\omega\Delta\omega(t) \rangle_{\text{total}} = & \langle \Delta\omega_{11}\Delta\omega_{11}(t) \rangle + x (\langle \Delta\omega_{12}\Delta\omega_{12}(t) \rangle + 2 \langle \Delta\omega_{11}\Delta\omega_{12}(t) \rangle) \\ & + x^2 \langle \Delta\omega_{12}\Delta\omega_{13}(t) \rangle \end{aligned} \quad (4.24)$$

aufgeschlüsselt. Wesentlich darin ist, daß der in der Konzentration x lineare Koeffizient sich additiv aus der Autokorrelation der reinen Resonanzkopplungsinckremente (RET) $\Delta\omega_{12}(t)$ und einer entsprechenden Kreuzkorrelation desselbigen mit dem nichtresonanten Inkrement $\Delta\omega_{11}(t)$ zusammensetzt. Es ist damit offensichtlich, daß beide Anteile experimentell *nicht* (über ihre Konzentrationsabhängigkeit in isotopengemischten Systemen) separierbar sind. *A priori* ist das Vorzeichen des linearen Terms nicht definiert, da der Kreuzterm beiderlei Vorzeichen annehmen und damit in der Summe sowohl Verbreiterung als auch – bei Überkompensation des stets positiven Autoterms – Verschmälerung bewirken kann. Der Koeffizient des quadratischen Gliedes in Gl. (4.24) beschreibt eine Resonanzkopplung zwischen drei Oszillatoren, die formal als „Urform“ einer Exitonenkopplung angesehen werden kann. Da es sich hier um eine Drei-Körper-WW handelt, hat sie erfahrungsgemäß ein negatives Vorzeichen, d. h. es gibt weder aus spektroskopischer [26, 27] noch aus analytisch-theoretischer [122] Sicht einen Hinweis darauf, daß dieser Term nichtnegativ ist. Alle Simulationen bestätigen dies. Die analytische Behandlung koppelnder permanenter Dipole im Rahmen der mean-spherical-approximation zeigt, daß dieser quasi-Exitonenterm wesentlich zur Verbreiterung beitragen *kann* [124, 125].

Abb. 4.30 zeigt diese CFs der instantanen Frequenzfluktuationen wiederum im Vergleich von „N₂“ und „CO“ bei $\mathcal{T}=100$ K. Der Unterschied zwischen beiden Potentialen wird hier besonders deutlich. Dies manifestiert sich einerseits in dem ausgeprägten Beitrag der Resonanzkopplungsterme bei deren gegenseitiger Kompensation im Falle des „CO“ – wie bereits bei den 2. Momenten diskutiert – und andererseits in deren vergleichsweise langlebiger Korrelation. Vergleicht man den koppelnden ($x = 1$) mit dem nichtkoppelnden ($x = 0$) Grenzfall – in Abb. 4.30 entsprechen dem die Funktionen „total“ bzw. „pd“ – ist der verbleibende Unterschied zwischen beiden Potentialmodellen wegen obiger Kompensation deutlich weniger spektakulär. Es sollte damit auch einsichtig sein, daß die exakte Simulation dieses Kompensationseffektes numerisch besonders schwierig und ausgesprochen potentialsensitiv ist.⁷⁰

⁷⁰Es sei hier wieder auf den Einfluß des intramolekularen Potentials hingewiesen, welches bei den rein resonanten CF in der 4. Potenz eingeht. Da die Kopplungsparameter stark zustandsabhängig sind, eine experimentelle Bestimmung jedoch häufig auf die Gasphase beschränkt bleibt, ergibt sich hier ein großer Interpretationsspielraum.

Abbildung 4.30 Frequenzfluktuations-CF nach S. BRATOS und G. TARJUS



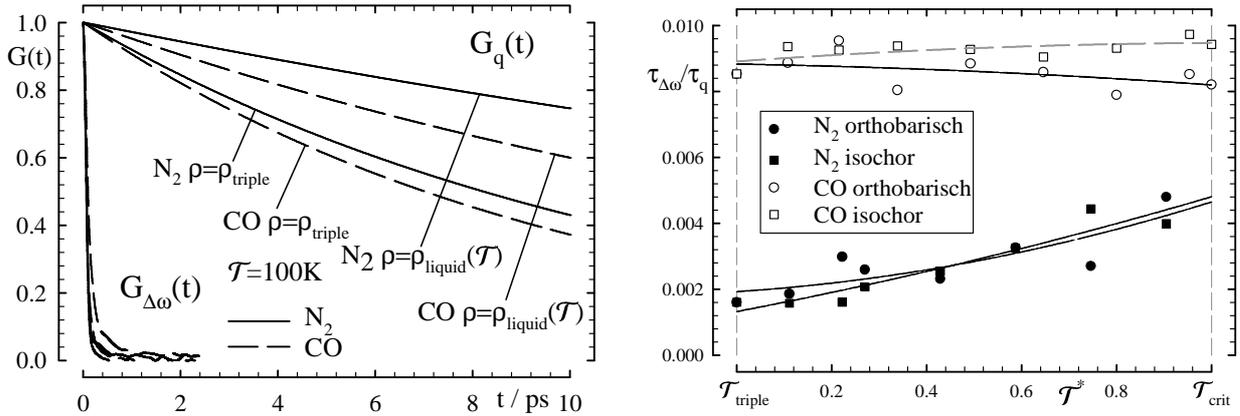
Dargestellt sind die CF der Frequenzfluktuationen im Kontext der BT-Theorie. Aus der Simulation erhält man die Terme „reiner Phasenverlust“ (pd), „reiner Phasenverlust+Kreuzkorrelation“ (pd+cc), „total“ (pd+cc+res) sowie den Term der Zwei-Körper-Resonanz. Die übrigen Funktionen erhält man durch entsprechende Differenzbildungen. „ N_2 “ (links) und „ CO “ (rechts) unterscheiden sich in der Aufschlüsselung der Beiträge deutlich. Zwei- und Drei-Körper-Resonanz sind beim „ CO “ (in etwa) betragsgleich, unterscheiden sich aber im Vorzeichen. Dies bewirkt einen Kompensationseffekt, so daß die resultierende Funktion in der Amplitude der des „ N_2 “ ähnlich wird. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Ordinate (ca. Faktor 5).

4.3.3 Die nichtrotatorischen Halbwertsbreiten

Die Berechnung der aus experimenteller Sicht relevanten Halbwertsbreiten fwhm wird dann besonders einfach, wenn der Modulationsvorgang entweder strikt „schnell“ – also lorentzsch – oder strikt „langsam“ – also gaußsch – ist, da dann die Fouriertransformation analytisch geschlossen ausführbar ist. Mit den Abbn. 4.31 wird klar, daß für die hier untersuchten Systeme ausschließlich der lorentzsche Grenzfall – also derjenige der schnellen Modulation – erfüllt ist; d. h. die Zeitskalen der Frequenzmodulation $G_{\Delta\omega}(t) = \langle \Delta\omega \Delta\omega(t) \rangle$ und des daraus folgenden Phasenverlustes $G_q(t) = \langle qq(t) \rangle$ sind um Größenordnungen unterschiedlich, wobei – ebenfalls verständlich – der „ N_2 “ diesen Grenzfall der schnellen Modulation signifikant besser erfüllt als das „ CO “.

Aus spektroskopischer Sicht ist dieser Unterschied allerdings nicht nachweisbar, d. h.

Abbildung 4.31 Test des "fast-modulation"-Limits

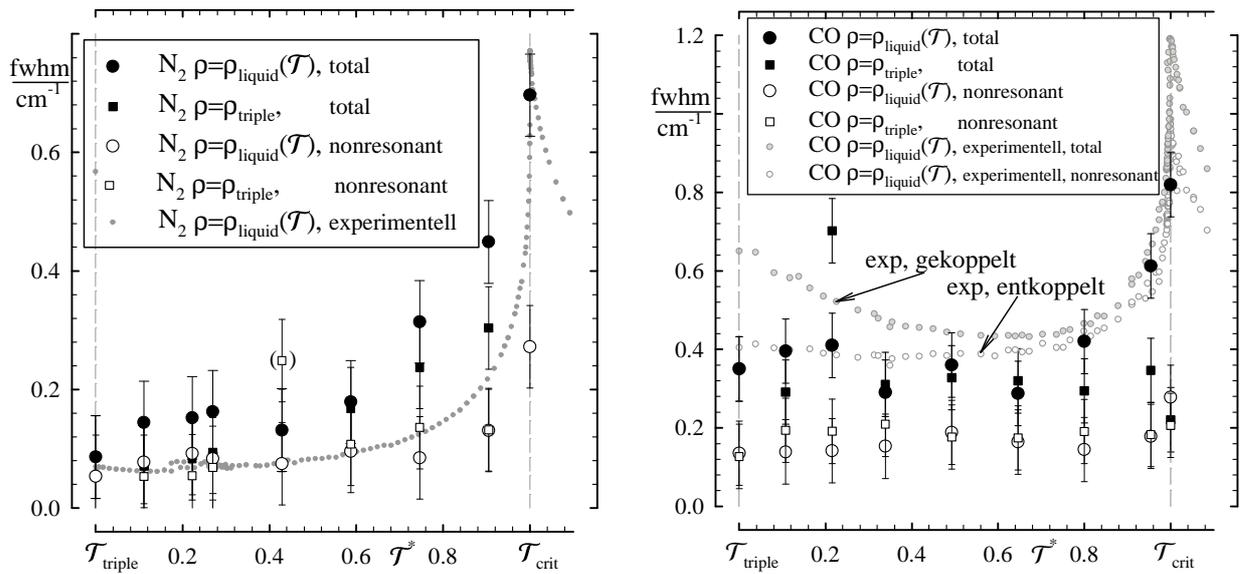


Gegenüberstellung der Korrelationsfunktionen $G_{\Delta\omega}$ und G_q für „ N_2 “ und „ CO “ bei einer Temperatur von $\mathcal{T} = 100$ K und orthobarischer ($\rho = \rho_{\text{liquid}}(\mathcal{T})$) bzw. isochorer ($\rho = \rho_{\text{triple}}$) Zustandsänderung (*links*). Es ist klar zu erkennen, daß beide CF in stark unterschiedlichen Zeitbereichen abfallen. Dies wird auch durch die Darstellung des Verhältnisses der Korrelationszeiten (*rechts*) verdeutlicht. In allen Zustandspunkten und für alle untersuchten Spezies gilt stets $\frac{\tau_{\Delta\omega}}{\tau_q} \ll 1$. Das isotrope Ramanspektrum ist damit stets im lorentzischen Limit. Um den Vergleich der verschiedenen Spezies zu erleichtern, ist als Abszisse in der rechten Darstellung die reduzierte Temperatur $\mathcal{T}^* = \frac{\mathcal{T} - \mathcal{T}_{\text{triple}}}{\mathcal{T}_{\text{crit}} - \mathcal{T}_{\text{triple}}}$ (hierin sind $\mathcal{T}_{\text{triple}}$ und $\mathcal{T}_{\text{crit}}$ als die experimentellen Werte zu verstehen) verwendet worden.

außerhalb des unmittelbar kritischen Bereiches ist die isotrope Linienform der Flüssigkeiten stets lorentzsch [48, 121]. Demzufolge ergeben sich die Halbwertsbreiten in *allen Zuständen* gemäß $\text{fwhm} = 2M_2\tau_{\Delta\omega}$ ⁷¹. Abb. 4.32 zeigt die sich daraus ergebende isotrope Halbwertsbreite im Vergleich mit dem experimentellen Befund bei orthobarischer Temperaturvariation. Es ist offensichtlich, daß die Simulation in beiden Fällen die, allerdings außergewöhnliche, Präzision des Experiments nicht erreicht. Obwohl in dem Produkt $2M_2\tau_{\Delta\omega}$ beide Parameter unabhängig voneinander in gleicher Größenordnung fehlerbehaftet sind, sehen wir den durch Integration der CF's $G_{\Delta\omega}$ (s. Abb. 4.30) zu bestimmenden Zeitparameter $\tau_{\Delta\omega}$ als größere (zufällige) Fehlerquelle an. Die Ursache liegt dabei primär in der stark fehlerbehafteten Bestimmung der Zeitkonstante τ_2 des diffusiven Langzeitabfalls von $G_{\Delta\omega}(t) = (1-A) \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^2\right) + A \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$, (mit $\tau_2 \gg \tau_1$) woraus ein analytisches $\tau_{\Delta\omega} = \int_0^\infty G_{\Delta\omega}(t) dt = (1-A)\sqrt{\pi}\tau_1/2 + A\tau_2$ folgt. Eine exakte Bestimmung dieser Konstanten würde unseres Erachtens nach eine um Größenordnungen aufwendigere Simulation, sowohl was die Ensemblegröße als auch die Zeitdauer anbelangt, erfordern, was sich rechentechnisch zur Zeit nicht realisieren läßt. Glücklicherweise wirkt sich die ebenfalls mit der limitierten Ensemblegröße verbundene Temperaturfluktuation weniger drastisch aus, da die Effekte primär dichte- und weniger temperaturabhängig sind. Dies berücksichtigend wird im Vergleich von numerischem und spektroskopischem Experiment deutlich, daß die beiden Potentiale zu unterschiedlichen Halbwertsbreiten

⁷¹ M_2 wird hierbei in Einheiten von ω^2 angegeben.

Abbildung 4.32 Simulierte Halbwertsbreiten im Vergleich mit dem Experiment



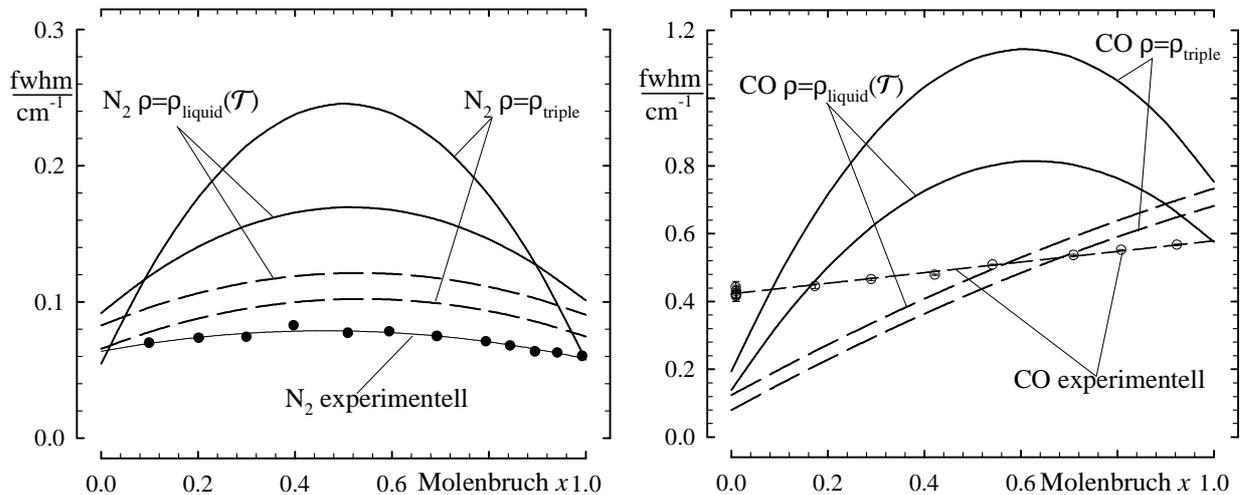
Die aus der Simulation berechneten Halbwertsbreiten (*links* für „ N_2 “, *rechts* für „ CO “) stehen in qualitativer und z. T sogar quantitativer Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (N_2 [47, 48], CO [121]). Relativierend ist dabei zu bemerken, daß die Simulation bei weitem nicht an die Präzision der Spektroskopie heranreicht, zudem wurde der resonante Anteil der Verschiebung in der Simulation am Experiment skaliert. Die beiden experimentellen Kurven für CO (*rechts*) zeigen die reine bzw. die (isotopen)verdünnte (aktive) Spezies. Damit lassen sich “pure dephasing” und RET trennen. Für das N_2 fallen beide Kurven in diesem Maßstab zusammen.

führen, d. h. für das „ CO “ wird gegenüber dem „ N_2 “ außerhalb des kritischen Bereiches $\mathcal{T}^* \lesssim 0.8$ eine etwa um den Faktor 4 größere Halbwertsbreite beobachtet. Dies steht in qualitativer Übereinstimmung mit dem spektroskopischen Befund (Unterschied hier Faktor ≈ 5). Es wird ferner in beiden Fällen die markante *zusätzliche* Verbreiterung bei Annäherung an den kritischen Punkt $0.8 \lesssim \mathcal{T}^* \leq 1$ reproduziert. Beide Simulationen liefern – auch bei Berücksichtigung aller Fehler – einen signifikanten positiven Beitrag der vibronischen Resonanzkopplung zur Linienverbreiterung; dies ergibt sich aus dem Vergleich von totaler Breite und ihrem nichtresonanten Anteil (s. Abb. 4.32).⁷² Für das „ CO “ ist dies in prinzipieller Übereinstimmung mit der Realität für das „ N_2 “ dagegen nicht; hier wird zumindest bei tiefen Temperaturen ($\mathcal{T}^* \lesssim 0.2$) ein schwach negativer und in Abb. 4.32 nicht aufgelöster Resonanzeffekt beobachtet [48]. Leider gelingt es nicht, den experimentellen Verlauf der Funktionen $fwhm(\mathcal{T}^*)$ zu reproduzieren. Neben der mangelnden statistischen Sicherheit überschätzen wir in der Simulation offensichtlich den Beitrag der Resonanzkopplung, der sich wie oben beschrieben aus zumindest drei Einzelbeiträgen zusammensetzt, wobei insbesondere die beiden Kreuzfunktionen in ihrem Langzeitverhalten schwer zu kalkulieren sind (vgl. die Gln (1.79) und (4.24)). Diese Einschätzung wird gestützt, wenn man die Konzentrationsabhängigkeit der Halbwertsbreite in einem binären Gemisch aus isotopomerem „ CO “ bzw. isotopomerem „ N_2 “ betrachtet (Abb.

⁷²Dies rechtfertigt *a posteriori* die ausschließliche Verwendung der *ab-initio*-Potentiale zur Auswertung der vibronischen Linienform.

4.33). Hier prognostiziert die Simulation im Widerspruch zum Experiment (Abb. 4.33)

Abbildung 4.33 Prognostizierte Konzentrationsabhängigkeit der Halbwertsbreiten im binären Isotopomergemisch



Dargestellt ist der Verlauf der Halbwertsbreite $fwhm(x)$ (*durchgezogene Linien*) in Abhängigkeit vom Molenbruch der aktiven Spezies in einem (binären) isotopomeren Gemisch von „N₂“ (*links*) bzw. „CO“ (*rechts*). Im Vergleich mit dem Experiment (N₂ (●) [47], CO (○) [121]) zeigt sich die deutliche Überschätzung des Drei-Körper-Resonanzterms in der Simulation anhand der ausgeprägten parabolischen Form des Funktionsverlaufes. Für N₂ liefert das Experiment zwar auch eine, bei $x = 0.5$ symmetrische Parabel, dies wird im hier gezeigten Maßstab jedoch nicht deutlich. Bei „CO“ hingegen gibt es keinerlei Hinweise auf Abweichung vom linearen Verhalten. Zusätzlich eingezeichnet sind (*durchbrochene Linien*) die Funktionsverläufe bei Vernachlässigung der elektrostatischen Anteile in allen Termen. Es zeigt sich dabei eine deutliche Annäherung an das Experiment.

eine ausgeprägte parabolische Form der Funktion $fwhm(x)$, die allein durch den (stets negativen) quasi-Exitonenterm $\langle \Delta\Omega_{12}\Delta\Omega_{13} \rangle$ (vgl. Gl. (1.79) auf S. 34) begründet wird. Die oben diskutierte relative Überschätzung des *gesamten* Resonanzbeitrages ist folglich wahrscheinlich wesentlich durch eine solche des Drei-Körper-Resonanzterms begründet. Einerseits ist – insbesondere im „CO“ – die Amplitude (=das 2. statische Moment) verhältnismäßig groß (vgl. Abb. 4.30 rechts oben), andererseits ist schwer einzuschätzen, inwieweit die Korrelationszeit realistisch ist, da ein unmittelbarer experimenteller Zugang hierzu fehlt. Es sei an dieser Stelle auch noch einmal betont, daß die Resonanzterme von der vierten Potenz der Dipol- bzw. Quadrupolableitung abhängen und daher äußerst empfindlich auf kleine Änderungen derselben reagieren. Vernachlässigt man in allen Termen den jeweiligen elektrostatischen Anteil (in Abb. 4.33 als durchbrochene Linien eingezeichnet), so nähern sich Simulation und Experiment deutlich an. Die extreme Parabolizität verschwindet, insbesondere beim „CO“ beobachtet man nun einen fast linearen Verlauf.

Insgesamt zeigt sich damit, daß in den untersuchten Systemen viele Wechselwirkungsmechanismen miteinander konkurrieren und aufgrund ihrer ähnlichen Amplitude zu signifi-

kanten aber schwer zu berechnenden Kreuzkorrelationen führen – was einerseits eine hohe Potentialsensitivität der vibronischen Effekte bewirkt, andererseits aber deren quantitative Prognose erschwert. Das häufig diskutierte Versagen der 2. Kumulantennäherung erscheint hier unerheblich, da es sich bei den untersuchten Flüssigkeiten um ausgesprochen dynamische und deshalb bewegungsverschmälerte Systeme handelt, die sich aus statistischer Sicht im Markovschen Limit befinden. In diesem Zusammenhang sei nochmals auf die in Abb. 4.31 verdeutlichte Separation der Zeitskalen und die obige Diskussion verwiesen. Damit entfällt die Notwendigkeit der extrem zeitaufwendigen Bestimmung von G_q gemäß

$$G_q(t) = \left\langle \exp \left(i \int_0^t \Delta\omega(t') dt' \right) \right\rangle \quad (4.25)$$

(vgl. OХТОВЫ *et al.* [55]), obwohl diese Berechnung – da sie Real- und Imaginärteil berücksichtigt – auch Aussagen zur Asymmetrie ermöglicht. Ebenso läßt sich die für das anisotrope Spektrum charakteristische CF als

$$G_q^{\text{aniso}}(t) = \left\langle \exp \left(i \int_0^t \Delta\omega(t') \mathcal{D}_{00}^{(2)}(\Theta(0)) \mathcal{D}_{00}^{(2)}(\Theta(t)) dt' \right) \right\rangle \quad (4.26)$$

bestimmen. Damit läßt sich die Produktapproximation $G_q^{\text{aniso}}(t) = G_q(t) G_m^{(2)}(t)$ aus Gl. (1.41) auf S. 15 überprüfen; Rechnungen – die nur geringe Abweichungen ergeben haben – wurden von S. BRATOS und G. TARJUS [24] sowie in [74, 126] durchgeführt.

Eine schwer einzuschätzende Unsicherheit besteht auch, und dies sei hier nochmals betont, in der Ankopplung des *intramolekularen* an das *intermolekulare* Potential. Ersteres ist auf dem notwendigen Präzisionsniveau ausgesprochen zustandsabhängig – erwähnt sei hier abschließend das Beispiel des molekularen Dipolmoments des HCl, welches sich beim Übergang von der Gasphase in den flüssigen Zustand verdoppelt – was zwangsweise stets unberücksichtigt bleiben muß. Letztendlich muß das gesamte System quantenmechanisch behandelt werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Vorangehend wurde die Potentialsensitivität der molekularen Verteilung und der „langsamen“ und „schnellen“ Dynamik in Flüssigkeiten am Beispiel der einfachen isoelektronischen Modellsysteme „N₂“ und „CO“ dokumentiert. Die eingesetzten *ab-initio*-Potentiale sind dabei nach gegenwärtiger Kenntnis die die Thermodynamik bestbeschreibenden Zwei-Körper-Potentiale. In der Simulation ist neben dem Vergleich der beiden, sich zuallererst in den elektrischen Multipolmomenten wesentlich unterscheiden, Potentiale bevorzugt versucht worden, die Zustandsabhängigkeit von Struktur und Dynamik der Flüssigkeit wiederzugeben. Dabei wurde wie folgt verfahren: Die Wechselwirkungen sind – wie in allen bisherigen Simulationen, zumindest der hier speziell interessierenden Dynamik, üblich – auf paarweise additive beschränkt, aufgrund der anderenfalls mit mindestens \mathcal{N}^3 skalierenden benötigten Rechenzeit. Wie bei jeder Simulation ist auch hier die Zahl der Teilchen „zu klein“ und die Beobachtungszeit „zu kurz“ um mit der inzwischen erreichten Präzision vieler spektroskopischer Experimente befriedigend konkurrieren zu können, d.h. in diesem Sinn sind die Simulationen *praktisch* (gegenwärtig) nicht beliebig genau zu realisieren. Beim Vergleich mit dem Experiment stehen die dort in vielen Fällen vorhandenen und schwer zu separierenden Störeffekte (z. B. die vielfältigen stoßinduzierten Prozesse in der Schwingungsspektroskopie) in der Simulation noch eher zufällig-numerischen als systematischen Fehlern, die z. B. durch die Wahl des Potential(modell)s bedingt sind, gegenüber. Dieses berücksichtigend können folgende verallgemeinerungsfähige Aussagen getroffen werden:

- 1) Die Potentialsensitivität äußert sich weniger in der Struktur als in der Dynamik, wobei die schnelle, eher stoßbedingte, gegenüber der langsamen, eher diffusiven, bevorzugt ist. Dies bestätigt bislang Vermutetes, wobei erstmalig die herausragende Sensitivität der vibronischen Dynamik im Vergleich mit der diffusiven am Beispiel zweier sich formal nur gering unterscheidender Potentiale nachgewiesen wurde.
- 2) Diskutiert man den Strukturaspekt, so wird das unterschiedlich ordnende Prinzip des Dipols („CO“) gegenüber dem Quadrupol („N₂“) deutlich, dies obwohl beide Substanzen in der Realität dem Theorem der übereinstimmenden Zustände genügen. Vergleicht man gleichartige – d. h. die beiden aus *ab initio* Rechnungen resultierenden – Potentiale, so sind die Unterschiede zwischen dem „N₂“ und dem „CO“ Ensemble unwesentlich, insbesondere dann, wenn man berücksichtigt, daß weder für flüssiges Kohlenmonoxid noch für flüssigen Stickstoff aus entsprechenden Streuquerschnitten bestimmte Paarverteilung hinreichender Güte bekannt sind. Vergleicht man die verschiedenen Wechselwirkungsmodelle für jeweils eine Spezies, so zeigt sich, daß die „N₂“-Verteilungen gegen einen Wechsel des Potentialmodells unempfindlich sind, diejenigen des „CO“ hingegen nicht. Letzteres ist bei einem Molekül mit unsymmetrischer Ladungsverteilung zu erwarten. Generell ist es aber so, daß die i. a. feinen, aber in der Simulation eindeutig nachweisbaren, Unterschiede in den Paarverteilungen von experimentell ermittelten Streufunktionen aufgrund deren Ungenauigkeit nicht nachgewiesen werden können.

- 3) Für die diffusive und damit langsame translatorische und rotatorische Dynamik gilt prinzipiell ähnliches wie für die intermolekulare Struktur, d. h. im Bild der *ab initio* Potentialmodelle unterscheiden sich „N₂“ und „CO“ kaum, schließt man in die Betrachtung die einfacheren Modelle ein, so zeigen sich beim „CO“ die wesentlicheren Unterschiede; d. h. diese Effekte werden primär durch die vom repulsiven Anteil des Potentials vorgegebene Molekülform bestimmt. Damit stellen diese Phänomene an die „Güte“ des Potentials eher geringe Anforderungen. Allerdings ist die Situation – die experimentelle Verifikation betreffend – gegenüber dem statischen Verhalten hier insbesondere für die Rotation günstiger, da es *prinzipiell* eine Vielfalt von zum Teil hinreichend genau analysierbaren spektroskopischen Effekten gibt, die entsprechende Phänomene widerspiegeln, auch wenn sowohl für „CO“ als auch für „N₂“ die verfügbaren Daten limitiert sind. Als geeignete Methode zur Differenzierung der Potentialmodelle bietet sich zumindest für das „CO“ die Analyse der Poley-Absorption an, die die im 0.1 ps Bereich ablaufenden Drehimpulskorrelation widerspiegeln.
- 4) Der vibronische Phasenverlust ist von den hier untersuchten stochastischen Prozessen der eindeutig potentialsensitivste. Für seine an den Forderungen des spektroskopischen Experiments zu messende Bestimmung besteht das wesentliche Problem in der präzisen Erfassung und Behandlung der Kreuzkorrelationseffekte, speziell ihres Langzeitverhaltens. Zweifelsfrei ist es so, daß diese Kreuzeffekte – wie häufig üblich – *nicht a priori* vernachlässigt werden können. Das Beispiel des „CO“ zeigt dies besonders eindrucksvoll, da hier, auch bedingt durch das molekulare Dipolmoment, die Kreuz- die Autokorrelationsterme in ihrer Amplitude zum Teil übertreffen. Beide Systeme sind in allen Zuständen im Markovschen Limit, die nichtrotatorische Verbreiterung wird primär durch die Dichte des Zustandes bestimmt, die signifikante Zunahme der Linienbreite bei Annäherung an den kritischen Punkt des Flüssigkeits-Gas-Gleichgewichtes bestätigt dies. Die Simulation erreicht nicht die Präzision des spektroskopischen Experiments, was unserer Meinung nach wesentlich durch die, für die präzise Beschreibung der Kreuzterme, nicht hinreichende Teilchenzahl bedingt ist. Mit dieser Einschränkung gelingt es der Simulation dennoch, den qualitativen Verlauf der orthobarischen Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite der isotropen Ramanlinie zu reproduzieren. Aufgrund der Problematik der Bestimmung von Kreuztermen und dem Beitrag der Drei-Körper-Resonanz wird in der Simulation die Nichtlinearität der Konzentrationsabhängigkeit der Linienbreite überschätzt. Es sei noch erwähnt, daß eine weitere, aber schwer einzuschätzende, Fehlerquelle die (mögliche) Zustandsabhängigkeit des intramolekularen Schwingungspotentials darstellt.
- 5) Bei der Auswahl der Systeme muß zukünftig darauf geachtet werden – was insbesondere für polyatomare Systeme problematisch ist – daß die *intramolekulare* Schwingungsstruktur im jeweiligen Zustand präzisest bekannt ist; dies umfaßt einerseits die Schwingungsabhängigkeit des *intermolekularen* Potentials und andererseits die die Umrechnung der verallgemeinerten Kräfte in Frequenzen ermöglichenden Entwicklungskoeffizienten des *intramolekularen* Potentials.

Zusammenfassend zeigt sich, daß für eine Beschreibung fehlgeordneter Vielteilchensysteme eine ganzheitliche Betrachtungsweise unabdingbar ist, d. h. ein vorgegebener Potentialansatz muß neben den thermodynamischen Eigenschaften nicht nur die Struktur sondern auch die Vielzahl der häufig relativ einfach zugänglichen und die Dynamik repräsentierenden spektroskopischen Effekte widerspiegeln; *vice versa* eröffnen letztere über die Simulationstechniken einen „direkten“ Zugang zum intermolekularen Potential.

A Maßeinheiten

Innerhalb der Simulation werden reduzierte Größen benutzt, weil damit Einheiten *per definitionem* weitgehend aus der numerischen Berechnung herausgehalten werden können und bei geschickter Wahl der Bezugsgrößen „handhabbare“ Zahlen entstehen – also weder zu große noch zu kleine Zahlen, die außerhalb des darstellbaren Bereichs des verwendeten Compilers liegen, insbesondere beim Potenzieren. Eine natürliche Wahl der Bezugsgrößen⁷³ und Umrechnungsfaktoren zu den üblichen SI-Einheiten sind aus [100] entnommen und in Tab. A.1 zusammengefaßt.

Tabelle A.1 Verwendete Einheiten

Größe		Bezug	Wert
Länge	LE	Bohrscher Radius a_0	$(5.29177249 \pm 0.00000024) \cdot 10^{-11}$ m
Energie	EE	Hartree $2R_\infty hc$	$(4.3597482 \pm 0.0000026) \cdot 10^{-18}$ J
Temperatur	EE/ k_B	$\frac{2R_\infty hc}{k_B}$	$(3.157733 \pm 0.000027) \cdot 10^5$ K
Masse	ME	u	$(1.6605402 \pm 0.0000010) \cdot 10^{-27}$ kg
Zeit	ZE	$\sqrt{\frac{ua_0^2}{2R_\infty hc}}$	$(1.0327499 \pm 0.0000007) \cdot 10^{-15}$ s

B Zustandsdaten

Die Zustandsdaten sind nach den Parametrisierungen der Zustandsgleichungen von JACOBSEN *et al.* [127] berechnet. Tab. B.1 gibt die Endpunkte $((\mathcal{T}_{\text{triple}}, \rho_{\text{triple}}), (\mathcal{T}_{\text{crit}}, \rho_{\text{crit}}))$ der orthobarischen Zustandskurve für die simulierten Flüssigkeiten an [100, 127]. Die Tabn. B.2 und B.3 enthalten den Verlauf $\rho = \rho_{\text{liquid}}(\mathcal{T})$ sowie die Umrechnung in entsprechende „Simulationseinheiten“.

Tabelle B.1 Kritische Daten für N_2 und CO

	$\mathcal{T}_{\text{triple}}/K$	$\mathcal{T}_{\text{crit}}/K$	$\rho_{\text{crit}}/\text{gcm}^{-3}$
N_2	63.4	126.26	0.313112
CO	68.13	132.85	0.30369

⁷³Es sind dies Größen wie sie in *ab initio* Rechnungen üblich sind.

Tabelle B.2 Zustandsdaten für N₂

T/K	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$1000T_{\text{sim}}$	L_{Box}/a_0	T/K	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	$1000T_{\text{sim}}$	L_{Box}/a_0
126	0.3773	399	44.787793	94	0.7235	298	36.048790
125	0.4274	396	42.961662	93	0.7290	294	35.958378
124	0.4552	392	42.068875	92	0.7344	291	35.870066
123	0.4763	389	41.438663	91	0.7397	288	35.783768
122	0.4939	386	40.940785	90	0.7450	285	35.699400
121	0.5093	383	40.524189	89	0.7502	282	35.616886
120	0.5232	380	40.163411	88	0.7553	279	35.536146
119	0.5358	377	39.843886	87	0.7603	275	35.457105
118	0.5476	373	39.556464	86	0.7653	272	35.379686
117	0.5586	370	39.294961	85	0.7703	269	35.303808
116	0.5690	367	39.054955	84	0.7752	266	35.229392
115	0.5788	364	38.833126	83	0.7800	263	35.156355
114	0.5881	361	38.626889	82	0.7848	260	35.084615
113	0.5970	358	38.434167	81	0.7896	256	35.014085
112	0.6055	354	38.253255	80	0.7943	253	34.944684
111	0.6137	351	38.082725	79	0.7990	250	34.876327
110	0.6215	348	37.921368	78	0.8036	247	34.808936
109	0.6291	345	37.768150	77	0.8082	244	34.742438
108	0.6365	342	37.622179	76	0.8128	241	34.676767
107	0.6436	339	37.482687	75	0.8174	237	34.611867
106	0.6506	336	37.349007	74	0.8220	234	34.547698
105	0.6573	332	37.220561	73	0.8265	231	34.484237
104	0.6639	329	37.096851	72	0.8311	228	34.421482
103	0.6704	326	36.977443	71	0.8356	225	34.359459
102	0.6767	323	36.861962	70	0.8400	222	34.298226
101	0.6829	320	36.750087	69	0.8445	218	34.237875
100	0.6890	317	36.641539	68	0.8489	215	34.178547
99	0.6949	313	36.536079	67	0.8532	212	34.120430
98	0.7008	310	36.433501	66	0.8575	209	34.063772
97	0.7066	307	36.333627	65	0.8617	206	34.008886
96	0.7123	304	36.236304	64	0.8657	203	33.956163
95	0.7180	301	36.141397	63	0.8695	199	33.906081

Tabelle B.3 Zustandsdaten für CO

T/K	$\rho/g\text{ cm}^{-3}$	$1000T_{\text{sim}}$	L_{Box}/a_0	T/K	$\rho/g\text{ cm}^{-3}$	$1000T_{\text{sim}}$	L_{Box}/a_0
132	0.4016	418	43.853167	99	0.7094	313	36.275918
131	0.4335	415	42.749165	98	0.7145	310	36.188754
130	0.4559	411	42.036509	97	0.7196	307	36.103566
129	0.4740	408	41.494730	96	0.7246	304	36.020255
128	0.4895	405	41.051818	95	0.7296	301	35.938726
127	0.5033	402	40.674311	94	0.7344	298	35.858894
126	0.5157	399	40.343685	93	0.7393	294	35.780677
125	0.5272	396	40.048516	92	0.7440	291	35.704002
124	0.5379	392	39.781221	91	0.7488	288	35.628797
123	0.5480	389	39.536486	90	0.7534	285	35.554996
122	0.5575	386	39.310433	89	0.7581	282	35.482539
121	0.5665	383	39.100135	88	0.7626	279	35.411367
120	0.5752	380	38.903326	87	0.7672	275	35.341425
119	0.5834	377	38.718212	86	0.7717	272	35.272662
118	0.5914	373	38.543346	85	0.7761	269	35.205030
117	0.5991	370	38.377545	84	0.7805	266	35.138483
116	0.6066	367	38.219823	83	0.7849	263	35.072978
115	0.6138	364	38.069354	82	0.7893	260	35.008473
114	0.6208	361	37.925430	81	0.7936	256	34.944930
113	0.6276	358	37.787468	80	0.7979	253	34.882311
112	0.6343	354	37.654929	79	0.8021	250	34.820582
111	0.6408	351	37.527367	78	0.8063	247	34.759710
110	0.6471	348	37.404383	77	0.8105	244	34.699662
109	0.6533	345	37.285630	76	0.8147	241	34.640408
108	0.6594	342	37.170795	75	0.8188	237	34.581920
107	0.6653	339	37.059603	74	0.8230	234	34.524169
106	0.6712	336	36.951804	73	0.8270	231	34.467130
105	0.6769	332	36.847177	72	0.8311	228	34.410777
104	0.6825	329	36.745520	71	0.8352	225	34.355086
103	0.6881	326	36.646649	70	0.8392	222	34.300034
102	0.6935	323	36.550399	69	0.8432	218	34.245599
101	0.6989	320	36.456618	68	0.8472	215	34.191760
100	0.7042	317	36.365167				

Literatur

- [1] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1964.
- [2] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Band 5: Statistische Physik, Akademie-Verlag, Berlin, 1966.
- [3] J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory Of Simple Liquids*, Academic Press, London, New York, San Francisco, 1976.
- [4] N. H. March and M. P. Tosi, *Atomic Dynamics in Liquids*, Dover Publications, Inc., New York, 1976.
- [5] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Robert E. Krieger Publishing Company, 1990.
- [6] B. J. Berne and G. D. Harp, On the calculation of time correlation functions, in *Advance in Chemical Physics*, volume XVII, pages 63–227, New York, London, Sidney, Tokyo, 1969, Interscience Publishers.
- [7] R. Zwanzig, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **16**, 67 (1965).
- [8] G. D. Harp and B. J. Berne, *Phys. Rev. A* **2**, 975 (1970).
- [9] A. Einstein, *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*, Dover Publications, Inc., New York, 1956.
- [10] K. Krynicki, E. J. Rahkamaa, and J. G. Powles, *Mol. Phys.* **23**, 853 (1974).
- [11] N. G. van Kampen, *Stochastic Processes In Physics and Chemistry*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1992.
- [12] G. Röpke, *Statistische Mechanik für das Nichtgleichgewicht*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1987.
- [13] J. Honerkamp, *Stochastische Dynamische Systeme*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1990.
- [14] P. Langevin, *Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris)* **146**, 530 (1908).
- [15] R. Becker, *Theorie der Wärme*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1985.
- [16] H. Mori, *Progr. Theoret. Phys.* **33**, 423 (1965).
- [17] H. Mori, *Progr. Theoret. Phys.* **34**, 399 (1965).
- [18] R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **33**, 1338 (1960).

- [19] J. P. Boon and S. Yip, *Molecular Hydrodynamics*, Dover Publications Inc., New York, 1991, (Originally published by: McGraw-Hill, New York, 1980).
- [20] K.-L. Oehme, *Beiträge zur spektroskopischen Analyse von Rotations- und Schwingungsrelaxationsprozessen in Flüssigkeiten*, Dissertation B, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1986.
- [21] B. J. Berne, *Statistical Mechanics. Part B: Time-Dependent Processes*, volume 6 of *Modern Theoretical Chemistry*, Plenum Press, New York and London, 1977.
- [22] S. Bratos and G. Tarjus, *Phys. Rev. A* **24**, 1591 (1981).
- [23] G. Tarjus and S. Bratos, *Mol. Phys.* **42**, 307 (1981).
- [24] G. Tarjus and S. Bratos, *Phys. Rev. A* **30**, 1087 (1984).
- [25] S. Bratos and G. Tarjus, *Phys. Rev. A* **32**, 2431 (1985).
- [26] K.-L. Oehme and K. Klostermann, *J. Chem. Phys.* **91**, 2124 (1989).
- [27] M. Musso, F. Matthai, and K.-L. Oehme, to be published, 2000.
- [28] D. Bender, *Analyse vibronischer Resonanzkopplungen im flüssigen Bromwasserstoff*, Diplomarbeit, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1994.
- [29] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, John Wiley & Son, New York, 1957.
- [30] L. Zülicke, *Quantenchemie*, Band 2, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1985.
- [31] F. Matthai, *Molekulardynamische Simulation der schwingungsspektroskopischen Linienverbreiterung am Beispiel des Methyljodids*, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1998.
- [32] H. J. Böhm, C. Meissner, and R. Ahlrichs, *Mol. Phys.* **53**, 651 (1984).
- [33] H.-J. Böhm, *Zwischenmolekulare Potentiale für kleine Moleküle*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1984.
- [34] J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc. A* **106**, 463 (1924).
- [35] R. A. Buckingham, *Proc. Roy. Soc. A* **168**, 264 (1938).
- [36] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [37] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [38] L. Verlet, *Phys. Rev.* **165**, 201 (1968).

- [39] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **76**, 637 (1982).
- [40] A. Rahmann and F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **55**, 3336 (1971).
- [41] A. Rahmann, F. H. Stillinger, and H. Lemberg, *J. Chem. Phys.* **63**, 5225 (1975).
- [42] J. E. Bright Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, McGraw Hill, 1955, Republished in 1980 by Dover Publications New York.
- [43] H. C. Andersen, *J. Comput. Phys.* **52**, 24 (1983).
- [44] W. F. van Gunsteren and H. J. C. Berendsen, *Mol. Phys.* **34**, 1311 (1977).
- [45] P. P. Ewald, *Ann. Phys.* **64**, 253 (1921).
- [46] E. Madelung, *Physikalische Zeitschrift* **19**, 524 (1918).
- [47] M. Musso, A. Asenbaum, D. Keutel, F. Seifert, and K.-L. Oehme, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2746 (1996).
- [48] D. Keutel, F. Seifert, K.-L. Oehme, A. Asenbaum, and M. Musso, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3850 (2000).
- [49] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
- [50] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- [51] S. Nosé, *Mol. Phys.* **52**, 255 (1984).
- [52] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
- [53] G. J. Martyna, D. J. Tobias, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **101**, 4177 (1994).
- [54] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, Academic Press, 1996.
- [55] D. W. Oxtoby, D. Levesque, and J.-J. Weis, *J. Chem. Phys.* **68**, 5528 (1978).
- [56] K. Binder and G. Ciccotti, editors, *Monte Carlo and Molecular Dynamics of Condensed Matter Systems*, Italian Physical Society, 1995.
- [57] J. P. Riehl and D. J. Diestler, *J. Chem. Phys.* **64**, 2593 (1976).
- [58] D. Chandler and P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **74**, 4078 (1981).
- [59] H. Kleinert, *Pfadintegrale in Quantenmechanik, Statistik und Polymerphysik*, BI Wissenschaftsverlag, Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich, 1993.

- [60] D. Levesque, J.-J. Weis, and D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* **72**, 2744 (1980).
- [61] D. Levesque, J.-J. Weis, and D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* **79**, 917 (1983).
- [62] P.-O. Westlund and R. M. Lynden-Bell, *Mol. Phys.* **60**, 1189 (1987).
- [63] A. Laaksonen and P.-O. Westlund, *Mol. Phys.* **73**, 663 (1991).
- [64] J. P. J. Michels, M. I. M. Scheerboom, and J. A. Schouten, *J. Chem. Phys.* **103**, 8338 (1995).
- [65] D. W. Oxtoby, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32**, 77 (1981).
- [66] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Band 3: Quantenmechanik, Akademie-Verlag, Berlin, 1965.
- [67] W. F. Calaway and G. E. Ewing, *Chem. Phys. Lett.* **30**, 485 (1975).
- [68] W. F. Calaway and G. E. Ewing, *J. Chem. Phys.* **63**, 2842 (1975).
- [69] S. R. Brueck and R. M. O. Jr., *Chem. Phys. Lett.* **39**, 568 (1976).
- [70] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure*, volume IV. Constants of Diatomic Molecules, Van Nostrand, New York, 1979.
- [71] G. Guelachvili, D. D. Villeneuve, R. Farrenq, W. Urban, and J. Verges, *J. Mol. Spectrosc.* **98**, 64 (1983), W.
- [72] T. Fukuda, S.-I. Ikawa, and M. Kimura, *Chem. Phys.* **133**, 137 (1989).
- [73] T. Fukuda, S.-I. Ikawa, and M. Kimura, *Chem. Phys.* **133**, 151 (1989).
- [74] M. C. C. Ribeiro and P. S. Santos, *Journal of Molecular Liquids* **68**, 33 (1996).
- [75] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation*, John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [76] D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, 1995.
- [77] R. Haberlandt, S. Fritzsche, G. Peinel, and K. Heinzinger, *Molekulardynamik*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1995, Grundlagen und Anwendungen.
- [78] R. M. Lynden-Bell and P. O. Westlund, *Mol. Phys.* **61**, 1541 (1987).
- [79] J. P. J. Michels and J. A. Schouten, *Mol. Phys.* **91**, 253 (1997).
- [80] S. J. V. Frankland and M. Maroncelli, *J. Chem. Phys.* **110**, 1687 (1999).
- [81] N. Gayathri and B. Bagchi, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4851 (1999).
- [82] J. Chesnoy and J. J. Weis, *J. Chem. Phys.* **84**, 5378 (1986).

- [83] J. P. J. Michels, M. E. Kooi, and J. A. Schouten, *J. Chem. Phys.* **108**, 2695 (1998).
- [84] M. I. M. Scheerboom, J. P. J. Michels, and J. A. Schouten, *J. Chem. Phys.* **104**, 9388 (1996).
- [85] J. P. J. Michels, M. I. M. Scheerboom, and J. A. Schouten, *J. Chem. Phys.* **105**, 9748 (1996).
- [86] M. E. Kooi, F. Smit, J. P. J. Michels, and J. A. Schouten, *J. Chem. Phys.* **112**, 1395 (2000).
- [87] S. F. Fischer and A. Laubereau, *Chem. Phys. Lett.* **35**, 6 (1975).
- [88] H. Flyvbjerg and H. G. Pertersen, *J. Chem. Phys.* **91**, 461 (1989).
- [89] R. Ahlrichs, R. Penco, and G. Scoles, *Chem. Phys.* **19**, 119 (1977).
- [90] H. J. Böhm, R. Ahlrichs, P. Scharf, and H. Schiffer, *J. Chem. Phys.* **81**, 1389 (1984).
- [91] R. M. Berns and A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **72**, 6107 (1980).
- [92] D. B. Lawson and J. F. Harrison, *J. Phys. Chem. A* **101**, 4781 (1997).
- [93] A. Müller, Computersimulationen der Rayleigh- und Ramanstreuung von C_2H_6 , N_2O und N_2 und Vergleich mit dem Experiment, Dissertation, RWTH Aachen, 1995.
- [94] W. A. Steele, *Mol. Phys.* **56**, 415 (1985).
- [95] P. S. Y. Cheung and J. G. Powles, *Mol. Phys.* **30**, 921 (1975).
- [96] P. S. Y. Cheung and J. G. Powles, *Mol. Phys.* **32**, 1383 (1976).
- [97] W. B. J. M. Janssen, J. Michiels, and A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **94**, 8402 (1991).
- [98] A. van der Pol, A. van der Avoird, and P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.* **92**, 7498 (1990).
- [99] J.-P. Bouanich, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **47**, 243 (1992).
- [100] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 75th edition, 1995.
- [101] D. Ben-Amotz and D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.* **94**, 1038 (1990).
- [102] G. R. Kneller and A. Geiger, *Mol. Phys.* **68**, 487 (1989).
- [103] G. Stell and Y. Zhou, *J. Chem. Phys.* **91**, 4861 (1989).

- [104] M. D. Zeidler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 697 (1980).
- [105] G. R. Kneller and A. Geiger, *Molecular Simulation* **3**, 283 (1989).
- [106] J. G. Powles and K. E. Gubbins, *Chem. Phys. Lett.* **38**, 405 (1976).
- [107] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Band 6: Kontinuumsmechanik, Akademie-Verlag, Berlin, 1966.
- [108] J. T. Hynes, R. Kapral, and M. Weinberg, *Chem. Phys. Lett.* **46**, 463 (1977).
- [109] J. T. Hynes, R. Kapral, and M. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **67**, 3256 (1977).
- [110] J. T. Hynes, R. Kapral, and M. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **69**, 2725 (1978).
- [111] J. T. Hynes, R. Kapral, and M. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **70**, 1456 (1979).
- [112] S. Chapman and T. G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Cambridge University Press, 1960.
- [113] S. A. Rice, *Statistical Mechanics, Foundations and Applications*, Benjamin, New York, 1967.
- [114] A. Rahman, K. S. Singwi, and A. Sjölander, *Phys. Rev.* **126**, 986 (1962).
- [115] B. J. Berne, J. P. Boon, and S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **45**, 1086 (1966).
- [116] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *Phys. Rev. A* **1**, 18 (1970).
- [117] C. Hoheisel, *Theoretical treatment of liquids and liquid mixtures*, Elsevier Science Publishers, 1993.
- [118] U. Fano and G. Racah, *Irreducible Tensorial Sets*, Academic Press Inc., 1959.
- [119] R. E. D. McClung, *J. Chem. Phys.* **67**, 5410 (1977).
- [120] M. Musso and K.-L. Oehme, N₂ kritisch, to be published, (persönliche Mitteilung).
- [121] K.-L. Oehme, CO kritisch, unpublished, 1997, (persönliche Mitteilung).
- [122] D. E. Logan, *Mol. Phys.* **58**, 97 (1986).
- [123] K. S. Schweizer and D. Chandler, *J. Chem. Phys.* **76**, 2296 (1982).
- [124] R. K. Wertheimer, *Mol. Phys.* **36**, 1631 (1978).
- [125] R.-M. Lynden-Bell, *Mol. Phys.* **33**, 907 (1977).
- [126] P. O. Westlund and R. M. Lynden-Bell, *Chem. Phys. Lett.* **154**, 67 (1989).
- [127] R. T. Jacobsen, R. B. Stewart, and M. Jahangiri, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **15**, 735 (1986).

Danksagung

Diese Arbeit entstand am Institut für Physikalische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. K.-L. Oehme, bei dem ich mich herzlichst für die Aufgabenstellung und die hervorragende Betreuung und Zusammenarbeit sowie für seine Geduld bedanken möchte. Weiterhin danke ich den Kollegen der Arbeitsgruppe „Molekulare Flüssigkeiten“ insbesondere Herrn Dr. Frank Matthai, der mir bei der Einarbeitung in die Methodik der MD-Simulation und auch während der gesamten Arbeit stets mit Rat und Tat zu Seite stand. Frau Gisela Persch danke ich herzlich für die technische Unterstützung.

Für die finanzielle Förderung danke ich der Graduiertenförderung des Landes Thüringen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 196.

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Jena, den 8. Oktober 2001

Lebenslauf

Dirk Bender

geboren am 18. Juni 1971

in Sömmerda

- 1977-1987 Allgemeinbildende Polytechnische Oberschule in Sömmerda
1987-1988 Vorkurs an der Pädagogischen Hochschule Erfurt/Mühlhausen
1988-1991 Lehrerstudium an der Pädagogischen Hochschule Erfurt/Mühlhausen
Fachrichtung Mathematik/Physik
Diplomarbeit im Rahmen des Lehrerstudiums: „Auswertung von
Ramanspektren unter Einsatz eines Mikrorechners“
1991-1994 Studium an der FSU Jena; Abschluß als Diplom-Physiker
Diplomarbeit zum Thema: „Analyse vibronischer Resonanzkopplungen
im flüssigen Bromwasserstoff“
1995-1997 Promotionsstudium an der FSU Jena
1998-2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Physikalische Chemie der FSU Jena

Jena, den 8. Oktober 2001