

# Inhaltsverzeichnis

<b>Symbole und Abkürzungen</b>	<b>XVII</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>XXI</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>I Theorie</b>	<b>5</b>
<b>2 Simulationen</b>	<b>7</b>
2.1 Grundlagen der Simulationstechnik . . . . .	7
2.1.1 Statistische Thermodynamik . . . . .	7
2.1.2 Monte-Carlo-Methode . . . . .	10
2.1.3 Das Simulationsensemble und dessen Randbedingungen . . . . .	13
2.2 Cutoff der Wechselwirkungen . . . . .	14
2.2.1 Die “Minimum-Image”-Methode . . . . .	15
2.3 Ein etwas genauerer Blick auf die Monte-Carlo-Schritte . . . . .	16
2.3.1 Praktische Umsetzung der Schrittweitenanpassung . . . . .	17
2.3.2 Bewegung bei nicht-atomaren Systemen . . . . .	19
2.3.3 Die Volumenänderung im $NpT$ -Ensemble . . . . .	22
2.4 Die Simulation von Kristallstrukturen atomarer Ionen . . . . .	22
<b>3 Das reziproke Gitter</b>	<b>27</b>
3.1 Definition des reziproken Gitters . . . . .	27
3.2 Bestimmung der Reziprokvektoren . . . . .	30
3.3 Die Fourier-Reihe . . . . .	32
3.3.1 Die komplexe Fouriertransformation . . . . .	33
3.3.2 Die Fouriertransformation an einem Beispielkristall . . . . .	34
<b>4 Energiebeiträge</b>	<b>37</b>
4.1 Ionischer Energieanteil . . . . .	37
4.2 Die Ewald-Summe . . . . .	41
4.2.1 Die Korrektur der Selbstwechselwirkung . . . . .	48
4.2.2 Gesamter ionischer Anteil . . . . .	49
4.3 Kurzreichweitige Potentiale . . . . .	53
4.3.1 Hartkugel-Potential . . . . .	53
4.3.2 Hartkugel-Potential mit Potentialtopf . . . . .	54
4.3.3 Lennard-Jones-Potential . . . . .	54
4.3.4 Born-Mayer-Huggins-Fumi-Tosi-Potential . . . . .	55
4.3.5 Mischungsregeln . . . . .	56

<b>5</b>	<b>Berechnung thermodynamischer, geometrischer und physikalischer Größen durch MC-Simulationen</b>	<b>59</b>
5.1	Diffusion . . . . .	59
5.1.1	Diffusion im Simulationsensemble . . . . .	60
5.2	Freie Energien . . . . .	64
5.3	Das chemische Potential . . . . .	64
5.3.1	Bei konstantem Volumen . . . . .	65
5.3.2	Bei konstantem Druck . . . . .	66
5.4	Die Widom-Testteilchen-Methode . . . . .	67
5.5	Die Henry-Konstante . . . . .	68
5.5.1	Experiment . . . . .	68
5.5.2	Aus der molekularen Simulation . . . . .	69
5.6	Die radiale Verteilungsfunktion . . . . .	70
5.6.1	Binäre Mischungen . . . . .	71
5.7	Die “Common-Neighbour“-Analyse (CNA) . . . . .	72
5.8	Winkelkorrelation . . . . .	76
5.8.1	Ausrichtung der Teilchen im Ensemble . . . . .	76
5.8.2	(Auto)-Korrelationsfunktionen . . . . .	79
<b>6</b>	<b>Computersimulationen</b>	<b>81</b>
6.1	Programmstruktur . . . . .	82
6.1.1	Struct ensemble . . . . .	82
6.1.2	Struct molecule . . . . .	82
6.1.3	Struct atom . . . . .	82
6.1.4	Struct model . . . . .	82
6.1.5	Struct site . . . . .	83
6.2	Programmentwicklung und -konzept . . . . .	83
6.2.1	Optimierung des seriellen Programmablaufs . . . . .	83
6.2.2	Näherungsverfahren für den reziproken Energieanteil der ionischen Ladungen	86

<b>II</b>	<b>Simulationen</b>	<b>93</b>
<b>7</b>	<b><i>NpT</i>-Simulationen von Alkalimetallhalogeniden mit einer dynamisch fluktuierenden Simulationsbox</b>	<b>95</b>
7.1	Simulation mit dem Potential von Lewis et al. . . . .	96
7.1.1	In einer kubischen Simulationsbox . . . . .	97
7.1.2	In einem Parallelepiped . . . . .	99
7.1.3	In einer orthorhombischen Box . . . . .	101
7.1.4	Vergleich der Simulationen . . . . .	102
7.2	Simulation mit dem Potential von Deppe et al. . . . .	103
7.2.1	In einer orthorhombischen Box . . . . .	105
7.3	Die experimentell bekannte hexagonale Phase der Raumgruppe $P6_3mc$ (Wurtzit) . .	106
7.3.1	Simulationsbedingungen . . . . .	106
7.3.2	Ergebnisse . . . . .	107
7.4	Eine neue hexagonale Phase . . . . .	108
7.4.1	Phasenübergang von der Wurtzit-Struktur zur h-BN-Struktur des Lithiumiodids	108
7.5	Gelangt man wieder zur fcc-Struktur? . . . . .	109
7.5.1	Ergebnisse . . . . .	110
7.5.2	Phasenübergang von der h-BN zur fcc-Struktur des Lithiumiodid . . . . .	110
7.6	Globale Energielandschaft des Lithiumiodids mit dem Potential von Deppe et al. . .	111
7.6.1	Thermodynamische Daten . . . . .	113
7.7	Diskussion . . . . .	113
<b>8</b>	<b><i>NpT</i>-Simulationen eines “united-atom”-Modells der ionischen Flüssigkeit [bmim][PF<sub>6</sub>]</b>	<b>115</b>
8.1	Simulationen von Shah und Maginn . . . . .	116
8.2	Simulationen von Urukova et al. . . . .	116
8.3	Vergleich der Resultate von Shah et al. und Urukova et al. . . . .	117
8.4	Gewinnung der Startkonfiguration . . . . .	118
8.5	Simulationen und radiale Verteilungsfunktionen des [bmim][PF <sub>6</sub> ] . . . . .	120
8.6	Bestimmung der Dichte des reinen [bmim][PF <sub>6</sub> ] . . . . .	122
8.7	Analyse der Autokorrelationsfunktion der Teilchen . . . . .	123
8.8	Die Winkelkorrelation . . . . .	125
8.9	Diffusion . . . . .	126
8.10	Die Ermittlung der Henry-Konstante von CO <sub>2</sub> , CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> in [bmim][PF <sub>6</sub> ] . . . . .	128
8.10.1	Verwendete Potentialmodelle für die zu lösenden Gase . . . . .	128
8.10.2	Ermittelte Henry-Konstanten . . . . .	131
8.11	Energetischer Zustand der flüssigen Phase . . . . .	132
8.12	Diskussion . . . . .	133
<b>9</b>	<b>Diskussion und Ausblick</b>	<b>135</b>

<b>III Anhang</b>	<b>147</b>
<b>A Herleitung der Einstein-Smoluchowski-Gleichung ausgehend vom Random-Walk-Simulationsexperiment</b>	<b>149</b>
<b>B Diffusionsprogramm</b>	<b>155</b>