

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen	XVII
Abbildungsverzeichnis	XXI
1 Einleitung	1
I Theorie	5
2 Simulationen	7
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
3 Das reziproke Gitter	27
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
4 Energiebeiträge	37
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

5	Berechnung thermodynamischer, geometrischer und physikalischer Größen durch MC-Simulationen	59
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
6	Computersimulationen	81
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

II	Simulationen	93
7	<i>NpT</i>-Simulationen von Alkalimetallhalogeniden mit einer dynamisch fluktuierenden Simulationsbox	95
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
8	<i>NpT</i>-Simulationen eines “united-atom”-Modells der ionischen Flüssigkeit [bmim][PF₆]	115
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 ₆]	120
8.6	Bestimmung der Dichte des reinen [bmim][PF ₆]	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 ₂ , CO, C ₂ H ₄ , H ₂ O, O ₂ und H ₂ in [bmim][PF ₆]	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
9	Diskussion und Ausblick	135

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