

Molekulardynamische Simulation von Alkalinitratschmelzen

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Physiker
Gerrit Vöhringer
aus Bonn

Berichter:

Universitätsprofessor Dr. J. Richter

Universitätsprofessor Dr. M. D. Zeidler

Datum der mündlichen Prüfung: 31. Mai 2000

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Januar 1996 bis März 2000 am Institut für Physikalische Chemie der RWTH Aachen im Arbeitskreis von Prof. Dr. Joachim Richter. Ihm danke ich für die Stellung des interessanten Themas, die Bereitstellung der benötigten Ressourcen, die Diskussionsbereitschaft sowie die wissenschaftliche Freiheit, mit der ich das Thema bearbeiten konnte.

Herrn Prof. Dr. Manfred Zeidler danke ich für die Übernahme des Korreferats und die zahlreichen Anregungen, die ich von ihm während Diplomarbeit und Dissertation erhielt.

Meinem Arbeitskreis danke ich für das stets gute Klima, den vielen Spaß an und neben der Arbeit, sowie für das Interesse, das mir als einzigem »Simulanten« entgegengebracht wurde. Besonders zu nennen sind hier Herr Diplom-Elektrotechniker Norbert Großer und Herr Diplom-Chemiker Günter Palmer, die die Arbeit auf Tipp- und sonstige Fehler durchforstet haben. Den Herren Diplom-Chemiker Axel Leuchter und Dr. Jürgen Geerlings danke ich für die vielen chemischen Details, die sie mir als Nicht-Chemiker nahebrachten.

Herrn Diplom-Physiker Tobias Breitenstein danke ich für die stete Diskussionsbereitschaft und die Aufmunterung in den schwierigen Phasen, die wohl Bestandteil jeder Promotion sind.

Bei meinen Eltern und meiner Frau möchte ich mich für die immerwährende Unterstützung bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen der MD-Simulation.....	3
2.1	Phasenraum des Systems.....	3
2.2	Beschreibung der Modell-Substanz.....	4
2.3	Interatomare Wechselwirkungspotentiale	5
2.4	Potentialerweiterung.....	6
2.5	Integration der Bewegungsgleichungen.....	7
2.6	Periodische Randbedingungen.....	10
2.7	Behandlung der Coulombwechselwirkung.....	11
2.8	Fehlerrechnung mittels Blocking-Algorithmus.....	13
3	Meßgrößen der Simulation.....	15
3.1	Temperatur.....	15
3.2	Druck.....	16
3.3	Paarverteilungsfunktion.....	20
3.4	Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion.....	21
3.5	Mittlere quadratische Verschiebung.....	22
4	Simulationstechnik.....	25
4.1	Potentialparameter und Atomeigenschaften.....	25
4.2	Dichte der Modellsubstanz.....	26
4.3	Vorbereitung der Simulation.....	27
4.4	Zeitinkrement.....	28
4.5	Anzahl der Wechselwirkungszentren.....	30
4.6	Ewaldsummation.....	30
4.7	Anpassung des Nitratpotentials.....	30

5 Simulation der reinen Nitratschmelzen.....	33
5.1 Natriumnitrat.....	33
5.2 Lithiumnitrat.....	40
5.3 Kaliumnitrat.....	46
5.4 Rubidiumnitrat.....	48
5.5 Vergleich der reinen Alkalinitratschmelzen.....	50
6 Simulation von Alkalinitratmischungen.....	59
6.1 (Natrium/Lithium)-Nitratmischungen.....	60
6.2 (Natrium/Kalium)-Nitratmischungen.....	64
6.3 (Natrium/Rubidium)-Nitratmischungen.....	71
7 Diskussion.....	75
7.1 Allgemeines.....	75
7.2 Druckberechnung.....	75
7.3 Potentialerweiterung.....	76
7.4 Simulation der reinen Schmelzen.....	77
7.5 Simulation der Alkalinitratmischungen.....	78
8 Zusammenfassung.....	81
9 Literaturverzeichnis.....	83
Anhang.....	A-1
Wertetabellen.....	A-1
Verzeichnis der Abkürzungen.....	A-5
Stichwortverzeichnis.....	A-7

1 Einleitung

Salzschmelzen als ionische Flüssigkeiten sind sowohl in der Grundlagenforschung als auch in der technischen Anwendung von großem Interesse. Besonderes Augenmerk wird dabei auf die Dynamik dieser Substanzen gelegt, da für viele Prozesse z. B. die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die Computersimulation und speziell die molekulardynamische Simulation liefert dazu ein wirkungsvolles Werkzeug, denn sie ermöglicht den genauen Blick auf ein virtuelles Atom und dessen Bewegung. Aus Ort und Orientierung der aus solchen virtuellen Atomen gebildeten Moleküle lassen sich sämtliche thermodynamischen, dynamischen und statischen Größen berechnen. Die einzige physikalische Größe, die dabei in diese Berechnungen einfließt, ist das interatomare Wechselwirkungspotential; der Rest ist reine Simulationstechnik. Grundlage einer jeden Simulation muß deshalb die Überprüfung bzw. Optimierung der gewählten Wechselwirkungspotentiale sein.

Die ersten molekulardynamischen Simulationen wurden 1957 von Alder und Wainwright durchgeführt [1]. Aufgrund der rasant steigenden Computerleistung (nach dem Mooreschen Gesetz verdoppelt sich die Anzahl der Transistoren pro Quadratzentimeter Chipfläche jedes Jahr; man vermutet, daß diese Gesetzmäßigkeit noch bis mindestens 2017 anhält!) hat sich die Kunstfertigkeit der Computersimulation schnell entwickelt. Sie wird ständig weiter verbessert und auf immer neue Gebiete ausgedehnt; es werden schon komplette Eiweißmoleküle durch MD-Simulationen behandelt! Simulationen sind schnell und billig und werden in zunehmendem Maße viele Experimente ersetzen, vor allem in Bereichen, die technisch nur mit großem Aufwand erreichbar sind. Guissani und Guillot [2] simulierten z. B. den kritischen Punkt von NaCl bei immerhin 3300 K.

Simulationen von Salzschmelzen gibt es einige: erste Simulationen von Alkali-Halogenid-Schmelzen wurden 1971 von Woodcock und Singer [3] durchgeführt. 1976 erschien dann eine Arbeit von van Wechem [4], in der zum ersten Mal Alkalinitratschmelzen erwähnt wurden. Weitere Publikationen zu den Nitratschmelzen erschienen von Schäfer und Klemm [5,7] und Steffen et al.

[6]. Es folgten zahlreiche Arbeiten zweier japanischer Gruppen um Okada [8-11] und Kato [12-16]. Dem größten Teil dieser Arbeiten liegt auch das hier verwendete und optimierte Born-Mayer-Huggins-Potential zugrunde.

Gegenstand dieser Arbeit ist das System der Alkalinitratschmelzen, deren Dynamik einen Schwerpunkt des Arbeitskreises von Prof. Richter am Institut für Physikalische Chemie der RWTH Aachen bildet. Es werden sowohl die reinen Alkalinitratschmelzen als auch die Mischungen mit verschiedenen Alkalimetallionen untersucht. Die vorliegende Arbeit setzt die Promotion von Höller [17] fort, die in den Jahren 1991 bis 1994 in diesem Arbeitskreis entstand.

Die Möglichkeiten der Darstellung sind in einer Promotionsschrift äußerst begrenzt. Wer sich über diese Arbeit hinaus ein Bild von der mikroskopischen Bewegung in der Schmelze machen will, findet zwei »Filme« und sonstige weiterführende Informationen im Internet unter <http://www.rwth-aachen.de/pci/Ww/richter/simulation/index.html> .

2 Grundlagen der MD-Simulation

Molekulardynamische Simulationen basieren auf der numerischen Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen einer bestimmten Anzahl von Teilchen. Die als bekannt angenommenen Wechselwirkungen der Teilchen untereinander werden während jedes Zeitschrittes berechnet, die aus ihnen resultierenden Kräfte in die Gleichung $\vec{F} = m \vec{a}$ eingesetzt und so die Beschleunigung jedes einzelnen Teilchens bestimmt. Damit sind Teilchenpositionen und -geschwindigkeiten zu jedem Zeitpunkt bekannt, das System ist zudem streng deterministisch, d.h. aus einer bekannten Anfangskonfiguration entwickelt sich das System immer gleich.

2.1 Phasenraum des Systems

Jede Konfiguration aus Position und Geschwindigkeit aller Ionen beschreibt einen Punkt im Phasenraum. Da MD-Simulationen typischerweise im mikrokanonischen Ensemble stattfinden (Teilchenanzahl, Volumen und Energie konstant), sind alle Punkte des Phasenraums, die diesen Zwangsbedingungen gehorchen, gleich wahrscheinlich.

An jedem dieser Punkte des Phasenraums lassen sich statische Größen (z.B. Paarverteilungsfunktionen) und thermodynamische Größen berechnen. Werden diese Größen für viele Punkte des Phasenraums ermittelt, so konvergieren deren Mittelwerte bei einer ausreichenden Anzahl von Punkten. Aus der zeitlichen Entwicklung des Systems sind dynamische Größen (z.B. Selbstdiffusionskoeffizienten) zugänglich.

Für alle diese Größen gilt, daß jede Simulation aufgrund des sehr kleinen Teils des Phasenraums, der durch die zur Verfügung stehende Rechenleistung nur abgetastet werden kann, immer ein Experiment ist: wird ein Teil des Phasenraums betreten, der nicht repräsentativ ist, so kann auch über eine längere Simulation hinweg ein »falscher« Mittelwert angenommen werden.

2.2 Beschreibung der Modell-Substanz

Gegenstand der Dissertation ist die Simulation von reinen Alkali-Nitrat-Schmelzen und binären Mischungen verschiedener Alkalimetalle als Kationen der Nitratschmelzen.

Allen diesen Simulationen liegt die gleiche Modellsubstanz zugrunde, die sich nur durch unterschiedliche Potentialparameter unterscheidet.

Das Nitratanion — bestehend aus einem Stickstoffatom als Zentrum und drei Sauerstoffatomen — wird als starrer Körper mit D_{3h} -Symmetrie behandelt. Die intramolekularen Vibrationen werden vernachlässigt [4,8,18]. Zwar liegen diese Vibrationen mit Periodendauern von ca. 30 fs [19] auf einer innerhalb der Simulation durchaus auflösbaren Zeitskala und sind in anderen Simulationen auch berücksichtigt worden [12–16], sie sind aber für die Bewegung innerhalb der Flüssig-



Abb. 1: Nitration

keit nicht von entscheidender Bedeutung. Die Bindungslängen zwischen den Sauerstoffatomen und dem Stickstoffatom betragen 125 pm, die Bindungswinkel O–N–O 120°.

Die einzelnen Atome des Nitrations tragen Partialladungen, d.h. Ladungen, die der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen bei dem jeweiligen Atom Rechnung tragen. Diese Partialladungen sind für die Sauerstoffatome negativ und für das Stickstoffatom positiv. Die Summe der Partialladungen beträgt -1 entsprechend der Gesamtladung des Anions. Jedes einzelne Atom ist ein Wechselwirkungszentrum und »sieht« somit alle anderen Atome der Modellflüssigkeit.

Die Kationen werden als kugelsymmetrische Körper betrachtet, die die Ladung +1 tragen. Je nach Element werden Masse, Härte und Ionenradius entsprechend eingestellt (siehe Kapitel 2.3).

2.3 Interatomare Wechselwirkungspotentiale

Das effektive Potential wird als Summation über alle Paarpotentiale berechnet, Mehrkörperwechselwirkungen werden vernachlässigt:

$$U(\vec{r}) = \sum_i \sum_{i \neq j} U_{ij}(\vec{r}_{ij}) . \quad (2.1)$$

Diese Näherung ist in der Simulation gängig, da der Rechenaufwand z.B. für Dreikörperwechselwirkungen mit der dritten Potenz der Wechselwirkungszentren ansteigt.

Für Simulationen von Alkali-Halogenid-Schmelzen wird normalerweise das Born-Mayer-Huggins-Potential verwendet:

$$U_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}} + \left(1 + \frac{z_i}{n_i} + \frac{z_j}{n_j} \right) b \exp \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r_{ij}}{\rho_{ij}} \right) - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{d_{ij}}{r_{ij}^8} . \quad (2.2)$$

Hierbei ist r der Abstand der Wechselwirkungspartner, z die jeweilige Ladung, e die Elementarladung, n die Anzahl der Valenzelektronen, b ein Energieparameter und σ der Ionenradius. Die Parameter ρ , c und d sind von beiden Wechselwirkungspartnern abhängig und bezeichnen Härte sowie Dipol-Dipol und Dipol-Quadrupol-Wechselwirkungen.

Für die Nitrationen als nicht rotationssymmetrische Ionen ist dieses Potential nicht zugänglich, da die Parameter c und d nach Fumi und Tosi [20] nur für die Alkali-Halogenide zur Verfügung stehen. In der vorliegenden Arbeit wurde daher wie auch in anderen Arbeiten [8,18,12–16] das Modellpotential auf den Bornschen Repulsionsterm und die Coulombwechselwirkung reduziert; die Dipol-Dipol- und Dipol-Quadrupol-Wechselwirkungen werden somit vernachlässigt:

$$U_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{4 \pi \epsilon_0 r_{ij}} + \left(1 + \frac{z_i}{n_i} + \frac{z_j}{n_j} \right) b \exp \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j - r_{ij}}{\rho_{ij}} \right). \quad (2.3)$$

In den erwähnten Arbeiten wurden mit diesem Potential Paarkorrelationsfunktionen und Koordinationszahlen, die durch Röntgen- und Neutronenstreuexperimente bestimmt wurden, relativ gut reproduziert. Auch Selbstdiffusionskoeffizienten, die durch Tracerdiffusion gemessen wurden [21], konnten zum Teil bestätigt werden.

2.4 Potentialerweiterung

Wie sich während dieser Dissertation herausstellte, weist dieses Potentialmodell jedoch Schwächen in der Reproduktion von thermodynamischen Daten auf. In den vorliegenden Veröffentlichungen ist z.B. der Druck nie berechnet worden, so daß dieser Mangel nicht zutage trat.

Aus diesem Grund wurde das verwendete Modell für die Wechselwirkung der Nitrationen untereinander modifiziert, da auch deren simulierte Selbstdiffusionskoeffizienten am schlechtesten mit den gemessenen Werten übereinstimmen. Für die Sauerstoffatome des Nitrations wurde ein r^{-6} und ein r^{-8} Term ergänzt, der attraktiv zwischen den Atomen wirkt. Für Abstände r , die kleiner sind als das Minimum des durch diese beiden Terme beschriebenen Polynoms, wird das Potential als konstant angesetzt, um so einen glatten Übergang in die bisherige Potentialform mit exponentieller Repulsion zu gewährleisten (Abb. 2):

$$U_{vdW} = \begin{cases} \text{für } r < \frac{2 \sigma f}{\sqrt{3}} : & -\frac{27}{256} \epsilon \\ \text{für } r > \frac{2 \sigma f}{\sqrt{3}} : & \left(\left(\frac{\sigma f}{r} \right)^8 - \left(\frac{\sigma f}{r} \right)^6 \right) \epsilon \end{cases}. \quad (2.4)$$

Die Parameter ϵ und f werden empirisch (siehe Kapitel 4.7) angepaßt, der Parameter σ entspricht dem Ionenradius aus Formel 2.3.

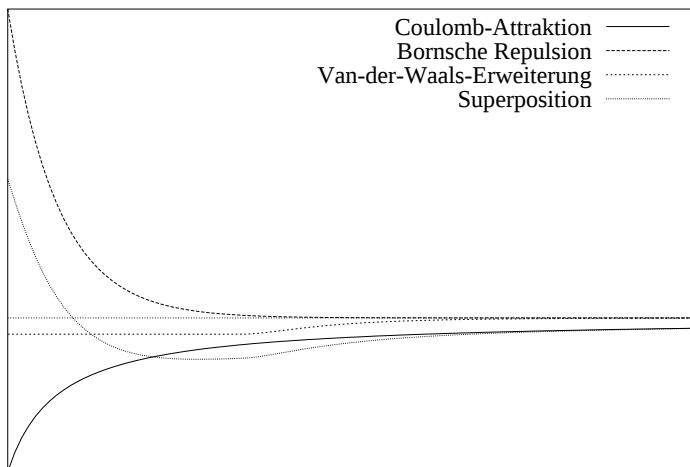


Abb. 2: Schematischer Verlauf der einzelnen Terme des Potentials

2.5 Integration der Bewegungsgleichungen

Aufgrund der oben dargestellten Potentiale erfährt jedes Atom in Abhängigkeit von der Position aller anderen Atome eine Kraft

$$\vec{F}_i = -\nabla \sum_{j \neq i} V_{ij}(r_{ij}) \quad . \quad (2.5)$$

Diese Kraft führt sowohl zu einer Translation des Schwerpunktes des Ions als auch – bei den Anionen – zu einer Rotation um Achsen durch diesen Schwerpunkt. Beide Bewegungen lassen sich separieren und getrennt voneinander integrieren.

2.5.1 Integration der Translation

Die Integration der translatorischen Bewegung erfolgt durch den sogenannten Velocity-Verlet-Algorithmus [22]. Bei diesem wird – wie beim normalen Verlet-Algorithmus – die Bewegungsgleichung in zwei gekoppelte Differentialgleichungen erster Ordnung überführt:

$$\begin{aligned}\vec{r}(t+\delta t) &= \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) \\ \vec{v}(t+\delta t) &= \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t (\vec{a}(t) + \vec{a}(t+\delta t))\end{aligned}\quad (2.6)$$

Dieser Algorithmus hat folgende Vorteile:

- er ist symmetrisch und weist damit keine explizite Energiedrift auf
- er ist selbststartend, sobald Positionen $\vec{r}$ und Geschwindigkeiten $\vec{v}$ der Teilchen vorgegeben werden
- Positionen $\vec{r}$, Geschwindigkeiten $\vec{v}$ und Beschleunigungen $\vec{a}$ sind für den gleichen Zeitpunkt t bekannt
- er ist stabil und einfach zu implementieren.

Die Wahl des Zeitschrittes δt ist dabei ausschlaggebend für die Güte der berechneten Trajektorien: ist der Zeitschritt zu kurz, so treten Rundungsfehler auf, außerdem wird der Phasenraum nur ineffizient durchfahren; ist er zu lang, so werden die Trajektorien nicht genau genug berechnet und es setzt eine kontinuierliche Energiedrift ein, die der Forderung des mikrokanonischen Ensembles nach konstanter Energie zuwiderläuft.

2.5.2 Integration der rotatorischen Bewegungsgleichung

Durch die an den Sauerstoffatomen auftretenden Kräfte erfährt das Anion neben der linearen Beschleunigung auch noch ein Drehmoment

$$\vec{\tau} = \sum_{l=1}^3 \vec{d}_l \times \vec{F}_l \quad (2.7)$$

$\vec{d}_l$ ist hierbei die Relativkoordinate des l -ten Sauerstoffatoms, $\vec{F}_l$ die an diesem Atom angreifende Kraft.

Aufgrund der Symmetrieeigenschaften des Moleküls ist das Trägheitsmoment I im Hauptachsensystem in Richtung der z -Achse doppelt so groß wie in Richtung der beiden anderen Achsen. Das Molekül besitzt einen zur Figurenachse rotationssymmetrischen, ellipsoidalen Trägheitstensor.

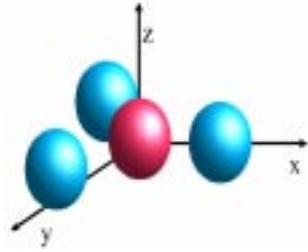


Abb. 3: Hauptachsensystem

Im Hauptachsensystem führt dieses Drehmoment zu folgender Änderung der Winkelgeschwindigkeiten des Moleküls:

$$\begin{aligned}\dot{\omega}_x &= \frac{\tau_x}{I_{xx}} + \left(\frac{I_{yy} - I_{zz}}{I_{xx}} \right) \omega_y \omega_z \\ \dot{\omega}_y &= \frac{\tau_y}{I_{yy}} + \left(\frac{I_{zz} - I_{xx}}{I_{yy}} \right) \omega_z \omega_x \\ \dot{\omega}_z &= \frac{\tau_z}{I_{zz}} + \left(\frac{I_{xx} - I_{yy}}{I_{zz}} \right) \omega_x \omega_y\end{aligned}\quad (2.8)$$

Die sich daraus ergebenden Winkelgeschwindigkeiten lassen sich im Prinzip analog zu den Bewegungsgleichungen der Translation integrieren. Eleganter geht es allerdings durch die Einführung von Quaternionen [23], vierdimensionalen Vektoren, die der Zwangsbedingung unterworfen sind, daß ihr Betrag 1 bleiben muß. Die Bewegungsgleichung dieser Quaternionen $\mathbf{Q}$ sieht in der Form eines einfachen »Leap-Frog«-Algorithmus dann so aus:

$$\mathbf{Q}(t + \delta t) = \mathbf{Q}(t) + \delta t \dot{\mathbf{Q}}(t + \frac{\delta t}{2}) \quad (2.9)$$

Problematisch ist hierbei, daß sich das körperfeste Koordinatensystem während der Bewegung verändert und damit auch die angreifenden Drehmomente sowie $\dot{\mathbf{Q}}(t + \delta t/2)$ von der Lage des Moleküls zu diesem Zeitpunkt abhängig sind. Näherungsweise gilt

$$\mathbf{Q}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \mathbf{Q}(t) + \frac{\delta t}{2} \dot{\mathbf{Q}}(t + \delta t) \quad . \quad (2.10)$$

Mit diesem Ergebnis kann wiederum $\dot{\mathbf{Q}}(t + \delta t/2)$ berechnet werden. Dieses wird wieder in Formel 2.9 eingesetzt und so die Position nach einem ganzen Zeitschritt berechnet.

Dieses Verfahren ist aufgrund der oben genannten Näherung nicht symmetrisch hinsichtlich der Zeit und führt daher zu einer steten Änderung der Gesamtenergie des Systems. Svanberg [24] verbesserte diesen Algorithmus 1997 durch die Erkenntnis, daß

$$\mathbf{Q}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) = \mathbf{Q}(t) + \frac{\delta t}{2} \dot{\mathbf{Q}}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \quad (2.11)$$

gelten muß. Man berechnet nun $\mathbf{Q}(t + \delta t/2)$, daraus dann wieder $\dot{\mathbf{Q}}$, setzt dieses erneut in Gleichung 2.11 ein und wiederholt dies solange, bis sich $\mathbf{Q}$ nicht mehr signifikant ändert. Dies ist in der Praxis nach zwei bis drei Iterationen der Fall.

2.6 Periodische Randbedingungen

Da die Anzahl der Atome in einer Simulation durch die zur Verfügung stehende Rechenzeit begrenzt ist, werden zyklische Randbedingungen für die Simulationsbox gewählt: das System ist in allen Richtungen isotrop, Teilchen, die an einer Seite aus der Simulationsbox austreten, treten auf der gegenüberliegenden Seite wieder ein. Dadurch ist gewährleistet, daß die Simulation nicht durch

Randeffekte dominiert wird, wie sie in einer abgeschlossenen Simulationsbox auftreten, da sich dort ein großer Teil der Atome in der Nähe einer Wand befindet. Hinzu kommt die Eingrenzung der möglichen Wechselwirkungspartner durch das »minimum-image-Kriterium«: nur Teilchen in einem Abstand, der kleiner als die Hälfte der Kantenlänge L der Simulationsbox ist, können – mit Ausnahme der Coulombwechselwirkung, siehe Kapitel 2.7 – aufeinander wirken. Dadurch ist sichergestellt, daß zwei Teilchen maximal einmal wechselwirken können.

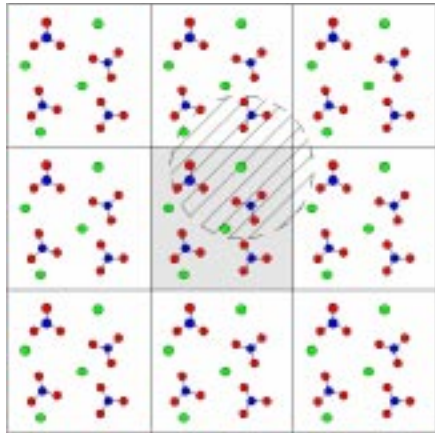


Abb. 4: Periodische Randbedingungen und »minimum-image-Kriterium«

2.7 Behandlung der Coulombwechselwirkung

Wesentliches Kennzeichen von Salzschnmelzen ist ihr Bestehen aus Ionen. Dies wird in den Wechselwirkungspotentialen durch den Coulombterm ausgedrückt, der proportional zu r^{-1} ist. Dieser Coulombterm fällt wesentlich langsamer gegen Null als z.B. der exponentielle Repulsionsterm oder auch die r^{-6} -Abhängigkeit der Potentialerweiterung in Gleichung 2.4. Diese als kurzreichweitig bezeichneten Potentiale konvergieren so schnell gegen Null, daß sie für Distanzen größer als $L/2$ zu Null gesetzt werden können.

Die Coulombwechselwirkung wird deshalb durch die sogenannte Ewald-Summation [25,26] berechnet: das Potential der Punktladungen wird durch eine räumlich ausgedehnte Ladungsverteilung mit entgegengesetztem Vorzeichen überlagert, so daß eine kurzreichweitige Wechselwirkung resultiert. Diese Ladungsverteilung wird fouriertransformiert und im Fourierraum wieder abgezogen.

Die Simulationsbox wird dadurch als Elementarzelle eines unendlich großen Kristalls betrachtet, dessen Gitterenergie berechnet wird. Diese Energie ist von der Konfiguration der Atome in der Elementarzelle abhängig, es werden die Wechselwirkungen mit allen anderen Atomen und ihren periodischen Bildern berücksichtigt.

Die entgegengesetzte kugelsymmetrische Ladungsverteilung hat zweckmäßigerweise die Form einer Gaußlocke, die sich leicht fouriertransformieren läßt:

$$\rho_i(\mathbf{r}) = z_i \left(\frac{\kappa}{L\sqrt{\pi}} \right)^3 \exp \left(- \left(\frac{\kappa}{L} r \right)^2 \right). \quad (2.12)$$

κ ist dabei ein Konvergenzparameter, der in Abhängigkeit von der Systemgröße so gewählt wird, daß die entstehende kurzreichweitige Kraft bei $L/2$ weit genug abgefallen ist, aber trotzdem nicht zu viele Summationen im Fourierraum durchgeführt werden müssen. Das gesamte Potential der Coulombwechselwirkungen wird schließlich durch drei Terme beschrieben:

1. Kurzreichweitige Wechselwirkungen

$$U_1 = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N z_i z_j \frac{\operatorname{erfc} \left(\frac{\kappa}{L} r_{ij} \right)}{r_{ij}} \quad (2.13)$$

Die Funktion $\operatorname{erfc}(x)$ ist dabei die inverse Fehlerfunktion, die mit zunehmendem x gegen Null konvergiert.

2. Summation im Fourierraum

$$U_2 = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{1}{\pi L} \sum_{|\vec{k}| \neq 0} z_i z_j \frac{4\pi^2}{k^2} \exp \left(- \frac{L^2 k^2}{4\kappa^2} \right) \cos \left(\vec{k} \cdot \vec{r}_{ij} \right) \right) \quad (2.14)$$

Dabei ist $\vec{k} = \frac{2\pi}{L} \vec{n}$, wobei $\vec{n}$ sich aus natürlichen Zahlen zusammensetzt. Die Anzahl der Boxen im Fourierraum wird so gesetzt, daß $|\vec{n}| \leq 5$ ist. Die Dreifachsummation über i, j und $\vec{k}$ läßt sich durch Anwendung von komplexen Zahlen in eine Doppelsumme über i und $\vec{k}$ überführen, was die benötigte Rechenzeit stark reduziert [27].

3. Korrektur des Selbstterms

$$U_3 = \frac{-\kappa}{\sqrt{\pi} L} \sum_i^N z_i^2 \quad (2.15)$$

Dieser Term wird subtrahiert, weil durch die Berechnung der Ladungsverteilung im reziproken Raum die Punktladung auch mit sich selbst wechselwirkt.

2.8 Fehlerrechnung mittels Blocking-Algorithmus

Jede physikalische Größe erhält erst durch die Angabe einer Fehlerschranke eine sinnvolle Bedeutung. Deshalb ist es gerade bei Simulationen wichtig, den Fehler der jeweiligen berechneten Größe zu bestimmen. Problematisch ist hierbei, daß durch die Simulation immer nur ein sehr kleiner Teil des Phasenraums abgefahren wird, dessen physikalische Eigenschaften zwangsweise hoch korreliert sind.

Es muß also eine Fehlerabschätzung angewendet werden, die die Korrelation aus den aufgezeichneten Meßwerten herausrechnet. Ein eleganter Algorithmus dafür ist ein modifizierter Blocking-Algorithmus [28]: während der Simulation werden nicht alle Werte gespeichert, sondern nur jeweils die Mittelwerte und deren Standardabweichungen für Zweierpotenzen von Meßwerten. Der Algorithmus kann so Korrelationslängen für Zweierpotenzen von Meßwerten aufdecken.

Die nebenstehende Abbildung zeigt das Schema des Algorithmus: Meßwerte sind die Werte in der untersten Zeile, die Zahl im Kästchen gibt die Reihenfolge an, in der die Werte berechnet werden. Sobald z.B. der dritte Wert als Mittelwert der Werte 1 und 2 berechnet wurde, müssen diese Werte nicht mehr

gespeichert werden. Es ist nur noch notwendig, für jede Zeile die Varianz zu bilden, wozu die Summe der Quadrate der Einzelwerte gespeichert werden muß. Die Mittelwerte aller Zeilen sind per Definition gleich, die

Varianz verändert sich aber: zuerst steigt sie an, da die Werte in Zeile 0 noch hoch korreliert sind. Mit zunehmender Blockgröße sind die Mittelwerte der Einzelblocks aber immer weniger korreliert, so daß schließlich ein Plateau in den Varianzen entsteht. Mit dieser Varianz läßt sich dann die korrelationsbefreite Standardabweichung der Meßgröße berechnen:

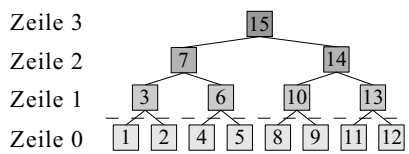


Abb. 5: Schema des Blockingalgorithmus

$$\sigma \approx \sqrt{\frac{c}{n-1} \left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{2(n-1)}} \right)}, \quad (2.16)$$

wobei c die Varianz und n die Ebene ist, bei der die Varianz ihr Plateau erreicht. Es ist somit sogar möglich einen Fehler für diese berechnete Standardabweichung zu ermitteln.

Problematisch sind zwei Punkte: zum einen ist die Bewertung, ob ein Plateau erreicht ist, nicht ganz einfach, da auch nach Erreichen des Plateaus die Werte noch geringfügig ansteigen können, zum anderen steigt die verwertbare Korrelationslänge als Potenz von zwei an, wird also mit großen Korrelationszeiten relativ grob. Der Algorithmus arbeitet daher nicht unter allen Umständen stabil.

Zur Berechnung müssen für jede Blocking-Ebene nur ein Wert, der laufende Mittelwert und die Summe der Quadrate der Werte mitgeführt werden. Durch diesen geringen Aufwand ist es möglich, jede Größe der Simulation schon während der Simulation durch ihren mittleren Fehler zu bewerten.

3 Meßgrößen der Simulation

Das für MD-Simulationen typische Ensemble ist das mikrokanonische, denn die Randbedingungen konstante Energie, konstante Teilchenzahl und konstantes Volumen sind algorithmisch leicht zu fassen. Andere Ensembles lassen sich auch simulieren, erfordern aber äußere Eingriffe in das System. Beim kanonischen Ensemble, also konstanter Temperatur, konstantem Volumen und konstanter Teilchenzahl, muß z. B. ein »Wärmebad« angewendet werden, um den geforderten Randbedingungen zu entsprechen. Diese äußeren Eingriffe entfallen beim mikrokanonischen oder auch NVE -Ensemble (Teilchenzahl N , Volumen V und Energie E konstant) völlig, da bei der numerischen Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen die Energie automatisch eine Erhaltungsgröße ist.

Auch wenn die beschreibenden Größen der verschiedenen Ensembles für den thermodynamischen Grenzfall gegen den gleichen Grenzwert konvergieren, ist die Berechnung für begrenzte Systemgrößen je nach verwendetem Ensemble unterschiedlich. Für das mikrokanonische Ensemble gelten nach Lustig [29] die in den folgenden Kapiteln geschilderten Abhängigkeiten.

3.1 Temperatur

Die einzelnen Konstituenten der Schmelze haben eine unterschiedliche Anzahl an Freiheitsgraden. Die Kationen als kugelsymmetrische Körper besitzen drei Translationsfreiheitsgrade, die Anionen als ausgedehnte Körper zusätzlich noch drei Rotationsfreiheitsgrade; die Vibrationen werden nicht gezählt, da das Molekül als starr angesehen wird. Damit hat jedes Ionenpaar der Schmelze neun Freiheitsgrade, auf die sich nach dem klassischen Gleichverteilungssatz jeweils die gleiche kinetische Energie verteilt.

Für die Gesamttemperatur des Systems gilt

$$T = \frac{2}{(N_F - 1)k_B} \left\langle E_{kin}^{-1} \right\rangle^{-1} . \quad (3.1)$$

Dabei ist N_F die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems, k_B die Boltzmann-Konstante; E_{kin} ist die gesamte kinetische Energie des Systems. Zu berücksichtigen ist noch, daß aufgrund der Paarwechselwirkungen und der periodischen Randbedingungen der Gesamtimpuls erhalten bleiben muß. Von der Gesamtzahl der Freiheitsgrade müssen deshalb noch drei abgezogen werden, für jede Raumrichtung einer.

3.2 Druck

Der Druck eines Systems läßt sich durch

$$p = \frac{N}{V} \left\langle \frac{2(E - U)}{F - 3} \right\rangle + \left\langle \frac{V}{N} \frac{\partial U}{\partial V} \right\rangle \quad (3.2)$$

mit E als Gesamtenergie und U als potentieller Energie ausdrücken. Die partielle Ableitung nach V bedeutet hier wie auch im folgenden, daß Teilchenzahl und Temperatur konstant gehalten werden. Formel 3.2 ist der Berechnung über das Virial $\langle \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \rangle$ vorzuziehen, da die Abhängigkeit von der Systemgröße geringer ist [30].

Der erste Summand in dieser Gleichung ist der Idealgastern, der zweite der residuelle Druck. Beide Summanden haben entgegengesetzte Vorzeichen, so daß der resultierende Wert für den Druck betragsmäßig deutlich kleiner ist als die Einzelsummanden. Der Idealgasanteil des Druckes bei Flüssigkeiten beträgt typischerweise mehrere tausend bar. Da die Simulationen bei Normalbedingungen, also einem Druck von einem bar durchgeführt werden, muß der residuelle Anteil betragsmäßig in der gleichen Größenordnung wie der Idealgastern liegen, damit die Summe bei einem bar liegt.

Problematisch ist bei der Berechnung des Druckes die Volumenableitung der potentiellen Energie, da diese durch die Ewaldsummation berechnet wird. Die Ewaldsummation selbst ist aufgrund der Größe der »Elementarzelle« des angenommenen Kristalls längen- und damit volumenabhängig, was zum einen die analytische Betrachtung kompliziert, zum anderen ein Grund dafür ist, daß

der ermittelte Wert wesentlich empfindlicher auf eine Änderung des Volumens reagiert als das z.B. bei Lennard-Jones-Systemen der Fall ist.

3.2.1 Vorüberlegungen

Die intramolekularen Abstände sind invariant gegenüber einer Volumenänderung, so daß bei Wechselwirkungspartnern zwischen Schwerpunktsabständen $\vec{r}_S$, die volumenabhängig sind, und Relativkoordinaten $\vec{r}_r$, die volumeninvariant sind, unterschieden werden muß.

Die Volumenableitung läßt sich durch eine Ableitung nach der Boxlänge L substituieren:

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{1}{3L^2} \frac{\partial U}{\partial L} \quad (3.3)$$

Werden nun alle Koordinaten aus Schwerpunktskoordinaten und Relativkoordinaten zusammengesetzt, so sind nur die Schwerpunktskoordinaten von der Änderung der Boxlänge abhängig:

$$\frac{\partial r}{\partial L} = \frac{(\vec{r}_S + \vec{r}_r) \cdot \vec{r}_s}{|\vec{r}_S + \vec{r}_r| L} \quad (3.4)$$

Die Ableitung eines Skalarproduktes nach L ist wegen der Additivität des Skalarproduktes

$$\frac{\partial d(\vec{r} \cdot \vec{n})}{\partial L} = \frac{\partial \left((\vec{r}_S + \vec{r}_r) \cdot \vec{n} \right)}{\partial L} = \frac{\vec{r}_S \cdot \vec{n}}{L} \quad (3.5)$$

Im folgenden werden die Einzelterme, aus denen sich das Gesamtpotential zusammensetzt, nach dem Volumen abgeleitet. Die Terme gelten dabei für zwei wechselwirkende Atome i und j , die sich im Abstand r voneinander befinden. Der Verbindungsvektor $\vec{r}$ setzt sich dabei additiv aus den beiden Relativkoor-

dinaten der beiden Atome und dem Verbindungsvektor der Schwerpunkte zusammen. Die Wechselwirkungsterme müssen für alle Wechselwirkungspaare einzeln berechnet werden.

3.2.2 Repulsionsterm

Der allgemeine Repulsionsterm hat die Form

$$U_{rep} = C_{ij} e^{\frac{\sigma_{ij} - r}{\rho_{ij}}} . \quad (3.6)$$

C_{ij} ist dabei für jedes Paar von Atomsorten unterschiedlich (s. Kapitel 2.3). Für die Volumenableitung folgt durch Einsetzen der vorigen Gleichungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial U_{rep}}{\partial V} &= \frac{1}{3 L^2} \frac{\partial U_{rep}}{\partial L} = \frac{1}{3 L^2} \frac{(\vec{r}_S + \vec{r}_r) \cdot \vec{r}_s}{|\vec{r}_S + \vec{r}_r| L} \frac{\partial U_{rep}}{\partial r} \\ &= - \frac{1}{3 L^3} \frac{(\vec{r}_S + \vec{r}_r) \cdot \vec{r}_s}{|\vec{r}_S + \vec{r}_r|} \frac{C_{ij}}{\rho} e^{\frac{\sigma - r}{\rho}} . \end{aligned} \quad (3.7)$$

3.2.3 Ortsteil der Ewaldsummation

Der kurzreichweitige Term der Ewaldsummation, der im Ortsraum berechnet wird, lautet:

$$U_{Ort} = \frac{e^2 z_i z_j}{4 \pi \epsilon_0} \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{\kappa r}{L}\right)}{r} \quad (3.8)$$

Es folgt

$$\frac{\partial U_{Ort}}{\partial V} = \frac{2}{3} \frac{e^2 z_i z_j}{L^2} \left(\frac{\kappa e}{\sqrt{\pi} L^2} - \left(\frac{\kappa e}{\sqrt{\pi} L r} \right) + \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{\kappa r}{L}\right)}{2 r^2} \right) \frac{(\vec{r}_S + \vec{r}_r) \cdot \vec{r}_S}{|\vec{r}_S + \vec{r}_r| L}. \quad (3.9)$$

3.2.4 Anteil im Fourierraum

Der folgende Anteil am Gesamtpotential wird nicht im Ortsraum berechnet, sondern durch die Summation über Boxen im reziproken Raum, die durch den Vektor $\vec{n}$ beschrieben werden, der sich aus ganzen Zahlen zusammensetzt:

$$U_{rez} = \sum_{n \neq 0} \frac{e^2 z_i z_j}{4 \pi \epsilon_0} \frac{e^{-\frac{\pi^2 n^2}{\kappa^2}} \cos\left(\frac{2 \pi (\vec{n} \cdot \vec{r})}{L}\right)}{\pi n^2 L}. \quad (3.10)$$

Die Ableitung des Summanden nach V ergibt

$$\frac{\partial U_{rez}}{\partial V} = - \frac{e^2 z_i z_j e^{-\frac{\pi^2 n^2}{\kappa^2}}}{12 \pi^2 \epsilon_0 n^2 L^5} \left(\cos\left(\frac{2 \pi \vec{n} \cdot \vec{r}}{L}\right) L - 2 \pi \sin\left(\frac{2 \pi \vec{n} \cdot \vec{r}}{L}\right) (\vec{r}_r \cdot \vec{n}) \right). \quad (3.11)$$

Auch dieser Term müßte in einer Dreifachsumme über i, j und $\vec{n}$ für alle Wechselwirkungspaare berechnet werden. Diese Summe läßt sich aber analog zu Gleichung 2.14 in eine Doppelsummation über i und $\vec{n}$ überführen.

3.2.5 Selbstterm

Der Selbstterm

$$U_{selbst} = \sum_i^N - \frac{\kappa e^2 z_i^2}{4 \pi \epsilon_0 \sqrt{\pi L}} \quad (3.12)$$

wird durch Differentiation nach V zu

$$\frac{\partial U_{selbst}}{\partial V} = \sum_i^N \frac{\kappa e^2 z_i^2}{12 \pi \epsilon_0 \sqrt{\pi L^4}} \quad (3.13)$$

Auch hier liegt analog zur Berechnung des Potentials nur eine Einfachsumme über alle Wechselwirkungszentren vor. Diese Berechnung muß nur einmal durchgeführt werden, da Gleichung 3.13 unabhängig vom Ort ist, sich also im Laufe der Simulation nicht ändert.

3.2.6 Potentialerweiterung

Die Potentialerweiterung aus Kapitel 2.4 ergibt abgeleitet nach dem Volumen

$$\frac{\partial U_{vdw}}{\partial V} = \left\{ \begin{array}{ll} \text{für } r < \frac{2\sigma f}{\sqrt{3}} : & 0 \\ \text{für } r > \frac{2\sigma f}{\sqrt{3}} : & \frac{\epsilon}{3L^2} \left(\frac{-8\sigma^8 f^8}{r^9} + \frac{6\sigma^6 f^6}{r^7} \right) \end{array} \right\} \quad (3.14)$$

3.3 Paarverteilungsfunktion

Aus den Teilchenpositionen läßt sich die Paarverteilungsfunktion oder *pair distribution function* (kurz PDF) berechnen:

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \sum_i^N \sum_{j>i}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) . \quad (3.15)$$

Da die Anzahl der zur Verfügung stehenden Teilchen begrenzt ist, werden statt der δ -Funktion Kugelschalen endlicher Dicke verwendet, so daß z.B. 100 Kugelschalendicken gerade $L/2$ betragen. In diesen Schalen wird die Anzahl der Atome gezählt und durch die statistisch zu erwartende Anzahl geteilt; weiterhin wird über viele Zeitschritte gemittelt. Die Anzahl der Kugelschalen ist ein Kompromiß: bei einer geringen Anzahl ist die Ortsauflösung schlecht, bei einer großen Anzahl die Zählstatistik.

Die PDF läßt sich für jedes Paar von Atomsorten berechnen; aufgrund der Rotationen des Nitratanions und dessen Symmetrie werden hier aber nur die PDFs der Schwerpunkte der Ionen ausgewertet.

3.4 Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion

Da die Geschwindigkeiten aller Teilchen zu allen Zeiten bekannt sind, läßt sich die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion, englisch *velocity autocorrelation function* oder VAC, berechnen. Diese ist allgemein definiert als

$$C_{VAC}(t) = \langle \vec{v}(t) \vec{v}(0) \rangle . \quad (3.16)$$

Die eckigen Klammern stehen dabei für das Ensemblemittel. Für große Zeiten t wird erwartet, daß alle Korrelationsfunktionen gegen Null konvergieren, da das System nur ein endlich langes »Gedächtnis« hat. Deshalb ist es möglich, durch Integration der Gleichung 3.16 für den Grenzwert unendlich langer Zeiten den Selbstdiffusionskoeffizienten, englisch *self diffusion coefficient* (SDC), zu berechnen [27]:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle dt . \quad (3.17)$$

Durch die Diskretisierung der Bewegungsgleichung wird das Integral in eine Summe überführt. Da die gesamte Simulationsdauer t_{sim} ein Vielfaches der Zeit beträgt, die die VAC zum Konvergieren gegen Null benötigt, wird zur Verbesserung der Statistik auch über viele Anfangszeitpunkte t_0 gemittelt, wobei der Blockingalgorithmus für die Fehlerabschätzung Anwendung findet. Es folgt:

$$D = \frac{1}{3N} \frac{\delta t}{t_{\text{sim}} - t_1} \sum_i^N \sum_{t_0=0}^{t_{\text{sim}} - t_1} \sum_{t=0}^{t_1} \vec{v}_i(t+t_0) \cdot \vec{v}_i(t_0) \delta t \quad (3.18)$$

Die Berechnung des SDC aus der Integration der VAC ist aber nicht besonders stabil: da sich der eigentliche Diffusionsprozeß auf einer Zeitskala abspielt, in der die VAC schon fast zu Null abgefallen ist, haben die statistischen Schwankungen, die aufgrund der begrenzten Teilchenzahl immer vorhanden sind, großen Einfluß auf das Ergebnis. Erschwerend kommt hinzu, daß die VAC eine alternierende Funktion ist, in deren Integration sich positive und negative Beiträge gegenseitig aufheben.

Durch die Mittelung über viele Anfangspunkte steht zusätzlich nur eine begrenzte Zeitspanne für die Integration zur Verfügung, was dem oben genannten Grenzwert zuwiderläuft. Aus diesen Erwägungen wird dieses Verfahren in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet.

3.5 Mittlere quadratische Verschiebung

Eine weitere Möglichkeit zur Berechnung von Selbstdiffusionskoeffizienten ist die Auswertung der mittleren quadratischen Verschiebung, englisch *mean square displacement*, kurz MSD. Nach der Einstein-Relation gilt für Zeiten, die wesentlich größer als die Abklingzeit der VAC sind [27]:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \frac{1}{3} \left\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \right\rangle. \quad (3.19)$$

Dieser Grenzwert kann innerhalb der Simulationsdauer häufig gebildet werden, da die Abklingzeit deutlich kleiner als die gesamte Simulationsdauer ist. Es ist somit möglich, mit Hilfe des Blockingalgorithmus (siehe Kapitel 2.8) die Entwicklung dieser Größe zu bewerten.

Dies geschieht in der Form, daß durch alle Punkte der MSD (z.B. in einem Abstand von zehn Zeitschritten) eine lineare Regression gelegt wird (Gleichung 3.19 zeigt diesen linearen Zusammenhang). Jeder neue Wert ändert die Steigung geringfügig. Die Entwicklung dieser Steigung wird durch den Blockingalgorithmus untersucht, wobei jeder neu hinzukommende Wert als *Mittelwert* betrachtet wird, damit die Werte der MSD zu Beginn der Simulation nicht stärker berücksichtigt werden als die im späteren Simulationsverlauf.

4 Simulationstechnik

Neben den physikalischen Parametern des Wechselwirkungspotentials (Kapitel 2.3), der Dichte und der Temperatur sind Simulationsparameter wie Zeitinkrement, Boxgröße, Wahl des Konvergenzparameters der Ewald-Summation u.s.w. für die Güte der Simulationen wichtig.

4.1 Potentialparameter und Atomeigenschaften

Die Potentiale setzen sich bis auf den Abstoßungsparameter ρ aus Eigenschaften zusammen, die für das einzelne Teilchen unabhängig vom Wechselwirkungspartner sind.

Parameter	Li	Na	K	Rb	N	O
Ladungszahl z	+1	+1	+1	+1	+0,6599	-0,5533
Zahl n der Valenzelektronen	2	8	8	8	4,3401	6,5533
Radius σ [pm]	87,5	117	140	145	70	105
Masse m [10^{-26} kg]	1,153	3,818	6,492	14,190	2,33	2,657

Tabelle 1: Atomeigenschaften

Der Abstoßungsparameter ρ wird für jedes Atompaar angegeben:

$\frac{1}{\rho}$ [10 ¹⁰ m]	Li	Na	K	Rb	N	O
Li	3,340	3,320	*	*	3,455	3,234
Na	3,320	3,300	3,280	3,200	3,440	3,200
K	*	3,280	3,240	*	3,410	3,150
Rb	*	3,200	*	3,049	3,400	3,120
N	3,455	3,440	3,410	3,400	3,030	4,000
O	3,234	3,200	3,150	3,120	4,000	3,400

Tabelle 2: Abstoßungsparameter der Atompaare

Mit Ausnahme der Werte für Kalium und den Parametern für die Wechselwirkung von verschiedenen Alkalimetallionen untereinander entsprechen diese Werte der Veröffentlichung von Kato [16], modifiziert in der Promotion von Höller [17]. Die Werte für das Kalium ergeben sich aus der Abfolge in der homologen Reihe der Alkalimetalle.

4.2 Dichte der Modellschubstanz

Die Boxgröße berechnet sich aus der Dichte des Systems bei der entsprechenden Temperatur:

$$L = \sqrt[3]{\frac{\sum m_i}{\rho_T}} \quad (4.1)$$

ρ_T ist dabei sowohl von der Zusammensetzung als auch von der Temperatur abhängig. Um die Temperaturabhängigkeit darzustellen, werden Geradengleichungen der Form $\rho_T = a + bT$ verwendet, die für verschiedene Zusammensetzungen der Substanzen bekannt sind [31].

Li-Na [%]	a [g cm ⁻³]	b [g cm ⁻³ K ⁻¹]	Temperaturbereich [K]
0-100	2,3335	- 0,00073174	599 - 742
20-80	2,2682	- 0,00067810	552 - 731
40-60	2,2220	- 0,00065199	504 - 739
60-40	2,1781	- 0,00061832	509 - 702
80-20	2,1404	- 0,00060930	555 - 713
100-0	2,1721	- 0,00070210	548 - 701

Tabelle 3: Parameter für das Dichtepolynom von (Na/Li)NO₃

K-Na [%]	a [g cm ⁻³]	b [g cm ⁻³ K ⁻¹]	Temperaturbereich [K]
0-100	2,2775	- 0,00063788	625 - 720
20-80	2,2850	- 0,00065645	625 - 720
40-60	2,2905	- 0,00067242	625 - 720
60-40	2,2940	- 0,00068499	625 - 720
80-20	2,2992	- 0,00070038	625 - 720
100-0	2,3043	- 0,00017560	625 - 720

Tabelle 4: Parameter für das Dichtepolynom von (Na/K)NO₃

Na-Rb [%]	a [g cm ⁻³]	b [g cm ⁻³ K ⁻¹]	Temperaturbereich [K]
0-100	3,118	- 0,0010508	595 - 730
20-80	2,975	- 0,0009738	490 - 730
40-60	2,849	- 0,0009412	505 - 745
60-40	2,701	- 0,0008889	505 - 745
80-20	2,494	- 0,0007670	580 - 745
100-0	2,309	- 0,0006949	610 - 745

Tabelle 5: Parameter für das Dichtepolynom von (Na/Rb)NO₃

4.3 Vorbereitung der Simulation

Die den Simulationen zugrunde liegende Ausgangskonfiguration ist ein Ionen-
gitter in NaCl-Struktur. Diese Struktur ist willkürlich gewählt, da beim »Auf-

schmelzen« unabhängig vom gewählten Gitter eine Flüssigkeitsstruktur entsteht. Im Gitter selbst werden den Ionen zufällige Geschwindigkeiten gegeben, die der angestrebten Aufschmelztemperatur von 1023 K entsprechen. Nach 1000 Simulationsschritten (entsprechend 5 ps) wird das System auf die gewünschte Simulationstemperatur abgekühlt (15 ps). Es schließt sich die Equilibrierung an, in der das System sich ohne äußeren Einfluß entwickelt (25 ps). Die Temperatur ändert sich in dieser Zeit nicht mehr – tut sie es doch, war die Thermalisierungszeit zu kurz. Jetzt erst beginnt die eigentliche Simulation, während der die Größen aus Kapitel 3 aufgenommen werden.

4.4 Zeitinkrement

Das gewählte Zeitinkrement betrug in Anlehnung an frühere Simulationen 5 fs und für Schmelzen, in denen Lithium enthalten war, 2,5 fs. Die Güte des Zeitinkrements läßt sich durch die Erfüllung der Forderung nach Energieerhaltung überprüfen: driftet die Gesamtenergie des Systems, so ist das Zeitinkrement zu groß.

Um effizient zu simulieren, wird das Zeitinkrement so groß wie möglich gewählt. Begrenzend sind dabei die leichtesten und damit schnellsten Teilchen des Systems, da ihre Trajektorien durch die Diskretisierung am stärksten verfälscht werden. Die Abbildungen zeigen die Bewegung eines Lithiumions und eines Nitrations für 100 Zeitschritte, wobei die Markierungen in einem zeitlichen Abstand von 2,5 fs stehen. Die umgebende Box stellt jeweils nur einen kleinen Ausschnitt aus der gesamten Simulationsbox dar.

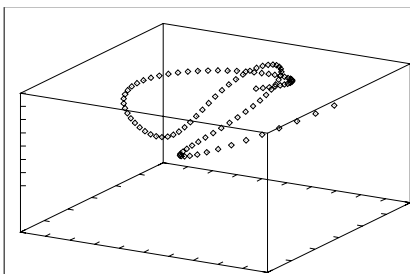


Abb. 6: Bewegung eines Lithiumions

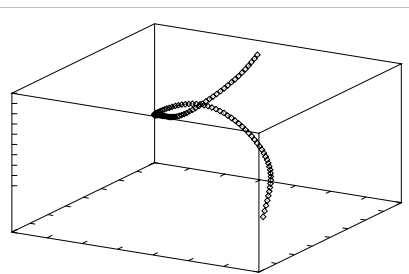


Abb. 7: Bewegung eines Nitrations

Die Trajektorien sind »rund« und werden durch die Linearisierung zwischen den jeweiligen Berechnungszeitpunkten gut beschrieben (Abb. 6 und 7).

Die Gesamtenergie zeigt keine Drift (Abb. 8), die Schwankungen um den Mittelwert sind auf numerische Ungenauigkeiten zurückzuführen. Zur Verdeutlichung erstreckt sich diese Simulation über 40.000 Zeitschritte mit je 2,5 fs. Die Vergrößerung der ersten Picosekunde (Abb. 9) zeigt, daß die Gesamtenergie zwar ständig schwankt, diese Schwankungen aber keine Zacken aufweisen, was bei einem zu groß gewählten Zeitschritt der Fall wäre.

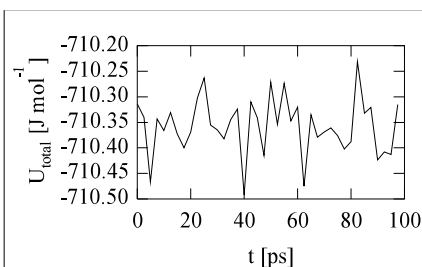


Abb. 8: Energieverlauf, nur jeder 1000. Zeitschritt gezeichnet

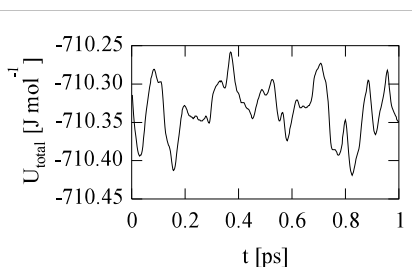


Abb. 9: Energieverlauf, Vergrößerung der ersten Picosekunde

Bei Simulationen mit Natrium und anderen schwereren Kationen ist ein Zeitschritt von 5 fs ausreichend, da das Natriumion 3,3mal schwerer als das Lithiumion und damit deutlich langsamer ist.

4.5 Anzahl der Wechselwirkungszentren

Die durch die Simulationen errechneten Ergebnisse sollten aufgrund der zyklischen Randbedingungen unabhängig von der Systemgröße sein. Dies ist auch der Fall, allerdings sind die Schwankungen aller Meßwerte um so größer, je geringer die Anzahl der beteiligten Teilchen ist. Bei reinen Schmelzen ist eine Anzahl von 108 Ionenpaaren ausreichend, bei der Simulation von Alkalinitratmischungen müssen deutlich mehr (256 Ionenpaare) verwendet werden, damit auch die Minoritätskomponente eine brauchbare Statistik aufweist.

4.6 Ewaldsummation

Der Konvergenzparameter κ wird analog zu anderen Simulationen zu 6,5 gesetzt. Die Summation im reziproken Raum wird für Boxen mit $|\vec{n}|^2 \leq 27$ durchgeführt. Aus numerischen Gründen werden die Boxen ihrer Entfernung nach sortiert und mit der Addition der Beiträge der entferntesten Boxen begonnen, wobei aus Symmetriegründen nur die Boxen eines Halbraums berechnet werden müssen.

4.7 Anpassung des Nitratpotentials

Da der Druck bei Simulationen von Natriumnitrat-Schmelzen mit den Potentialparametern aus früheren Arbeiten zu groß war, wird eine zusätzliche empirische van-der-Waals-Wechselwirkung eingeführt, die zwischen den Sauerstoffatomen der Nitrationen wirken soll (siehe Kapitel 2.4). Hierzu wurden verschiedene Simulationen durchgeführt, in denen der Parameter ϵ so angepaßt wurde, daß der Druck des Systems möglichst nahe bei 10^5 Pa – entsprechend 1 bar, dem Druck, für den die Dichte des Systems angesetzt wurde – lag.

Die Simulation des Drucks in ionischen Flüssigkeiten ist allgemein sehr empfindlich. So schwankt er zum Beispiel bei der Simulation von KCl um 2000 bar [5]. Allerdings wurde in [5] auch die Berechnung über das Virial verwendet, die nach [30] nicht so präzise ist.

In Abbildung 10 ist die Abhängigkeit des Druckes von der Wahl des Parameters ϵ dargestellt; die Werte zu dieser Graphik finden sich im Anhang auf Seite A-1. Aufgrund dieses Verlaufes wurde der Parameter ϵ in den folgenden Simulationen auf $1,05 \cdot 10^{-19}$ J gesetzt. Hier wie auch in allen folgenden Abbildungen bedeutet ein fehlender Fehlerbalken, daß der Blockingalgorithmus kein Ergebnis liefert und ein Fehler nicht angegeben werden kann.

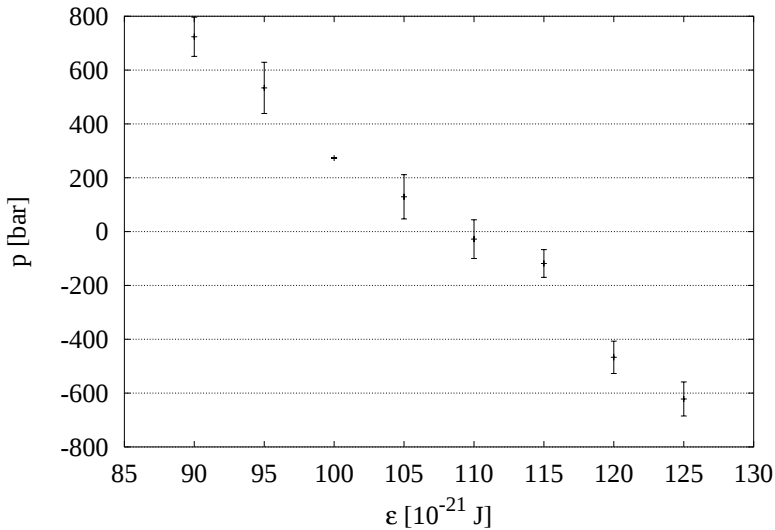


Abb. 10: Druck in Abhängigkeit vom Parameter ϵ

Die dynamischen Größen werden durch diesen relativ kleinen Eingriff in das Wechselwirkungspotential kaum beeinflusst: der SDC der beiden Konstituenten Natrium und Nitrat zeigt keine systematische Abhängigkeit (Abb. 11, Daten im Anhang auf Seite A-1). Gleiches gilt für die Paarkorrelationsfunktionen.

Umgekehrt heißt das, daß Größen wie Selbstdiffusion oder Paarkorrelationsfunktionen vom Druck des *simulierten* Systems nahezu unabhängig sind, solange sich der Aggregatzustand des Systems nicht ändert: ist das System flüssig, so verhält sich im Rahmen der Simulationsgenauigkeit auch eine hochkom-

primierte Flüssigkeit mit mehreren tausend bar Druck nicht signifikant anders als eine Flüssigkeit bei Atmosphärendruck.

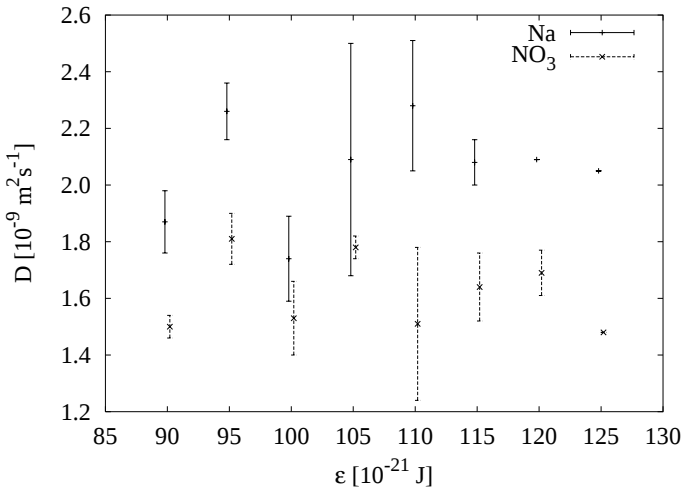


Abb. 11: Selbstdiffusion in Abhängigkeit vom Parameter ϵ

5 Simulation der reinen Nitratschmelzen

Um die gewählten Paarpotentiale zu überprüfen, werden zunächst die reinen Schmelzen in Abhängigkeit von der Temperatur simuliert und die so gewonnenen Ergebnisse mit den Literaturwerten verglichen.

Sind diese Ergebnisse befriedigend, so lassen sich mit diesen Potentialen die Mischungen von verschiedenen Alkalinitraten simulieren, da bei diesen Mischungen nur das Paarpotential zwischen den beiden verschiedenen Kationensorten als Wechselwirkung zu den vorher verwendeten Potentialen hinzukommt. Dabei wird von der Annahme ausgegangen, daß die Wechselwirkung des Nitratanions mit sich selbst und mit den Kationen nicht signifikant von der Zusammensetzung der Schmelze und von den beteiligten Kationenarten abhängig ist. Dies ist dadurch zu rechtfertigen, daß auch in bisherigen Simulationen das Nitrat in verschiedenen reinen Alkalinitratschmelzen nahezu gleich beschrieben worden ist [16].

5.1 Natriumnitrat

Reines NaNO_3 wird im Temperaturbereich zwischen 623 K und 653 K simuliert, da in diesem Bereich auch die Literaturwerte vorliegen. Die Dichte wird dabei anhand der in Kapitel 4.2 beschriebenen Polynome jeweils so angepaßt, daß die Simulation unter Normaldruck stattfinden sollte.

5.1.1 Druck

Da die Potentialerweiterung aus Kapitel 2.4 anhand des NaNO_3 angepaßt wurde, sollte der Druck über den gesamten simulierten Temperaturbereich nahe an 1 bar liegen und unabhängig von der gewählten Temperatur sein, da die Dichteanpassung sich auf Systeme unter Normaldruck bezieht.

Diese Forderung ist hinreichend erfüllt (Abb. 12), da zum einen die Schwankungen des Druckes groß sind, zum anderen der Druck in Flüssigkeiten sehr stark von der gewählten Dichte abhängig ist: kleine Veränderungen der Dichte im *NVE*-Ensemble führen zwangsweise zu großen Änderungen im

Druck der Flüssigkeit. Dieser Effekt ist auch wesentlich stärker als bei nicht-ionischen Substanzen, denn durch die r^{-1} -Abhängigkeit der Coulomb-Wechselwirkung hat eine Längenänderung der Simulationsbox direkten Einfluß auf die Gesamtenergie und damit auch auf den Druck des Systems, da in die Berechnung mit der Ewald-Summation die Boxgröße explizit Eingang findet.

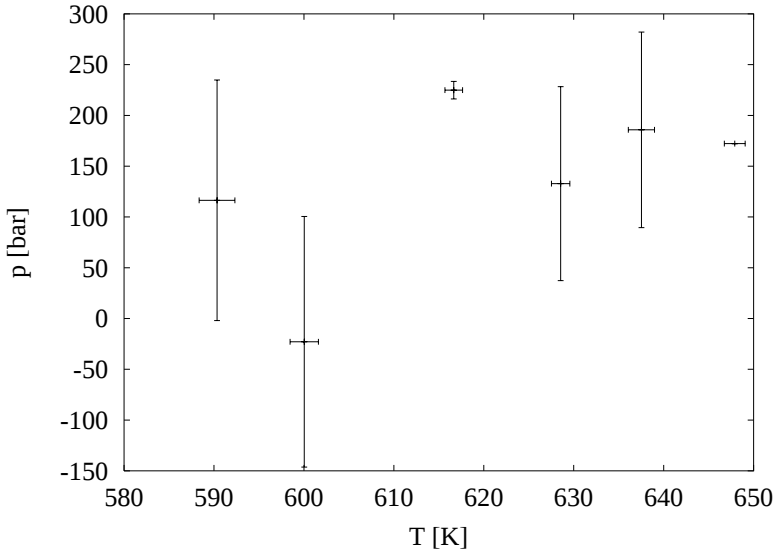


Abb. 12: Druck in Abhängigkeit von der Temperatur für reines NaNO_3

Die Druckdaten im Rahmen der Fehlerbalken zeigen auch keine eindeutige Abhängigkeit von der Temperatur, so daß das für 623 K angepaßte Potential für den ganzen Temperaturbereich paßt.

5.1.2 Paarverteilungsfunktion

Die Paarverteilungsfunktionen im simulierten Temperaturbereich sind ebenfalls kaum von der Temperatur abhängig (Abb. 13). Da die Paarverteilungen aufgrund der Berechnung aus einem Histogramm mit 100 Teilungsklassen sowieso eine Unschärfe von 1 % auf der Entfernungsachse aufweisen, sind Abweichungen aufgrund der Änderung der Dichte und der Temperatur kaum

auflösbar. In Abbildung sind die PDF von Na–N bei 648 K und bei 593 K aufgetragen (die zweite Temperatur wird bewußt außerhalb des oben genannten Bereiches gewählt, um eine Änderung überhaupt darstellen zu können).

Bei der höheren Temperatur beginnt der Anstieg zum Maximum der Kurve etwas früher, die Ionen kommen sich ein wenig näher. Das Maximum ist bei 593 K geringfügig höher, was die etwas stärkere Ordnung bei niedrigeren Temperaturen widerspiegelt.

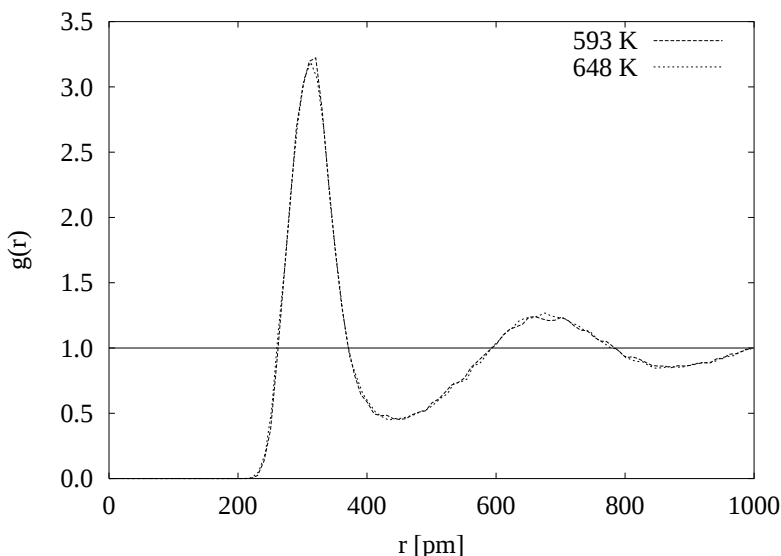


Abb. 13: PDF Na–N in Abhängigkeit von T für reines NaNO_3

Abbildung 14 zeigt die PDF und die Koordinationszahl sowohl von Natrium zu Natrium als auch von Natrium zum Nitrat. Deutlich sind die einzelnen Schalen zu erkennen, zwischen denen sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten von Natriumionen und Nitrationen abwechseln. Die Koordinationszahl von Na– NO_3 beträgt beim ersten Minimum der PDF 5,5.

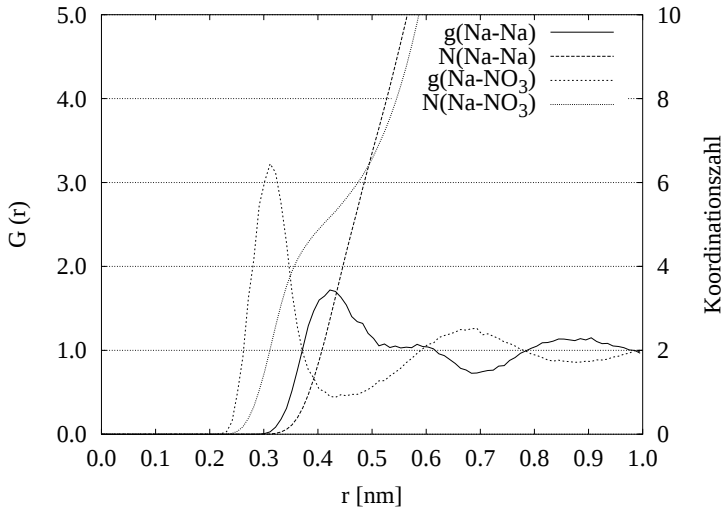


Abb. 14: PDF und Koordinationszahlen für reines NaNO_3 bei 623 K

Dennoch sind die Abweichungen zwischen den beiden Temperaturen so gering, daß sich die PDF zur Berechnung z. B. von thermodynamischen Größen nicht eignet, da sie zu unempfindlich gegenüber den Simulationsparametern ist.

5.1.3 Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion

In der VAC der Kationen (Abb. 15) ist der Temperatureinfluß deutlicher zu sehen: die Extremstellen der normierten VAC der Natriumionen sind mit zunehmender Temperatur weniger stark ausgeprägt. Die Kurve konvergiert auch schneller gegen Null, d.h. die Richtungsinformation geht aufgrund der höheren kinetischen Energie und der sich damit schneller verändernden Konformation schneller verloren.

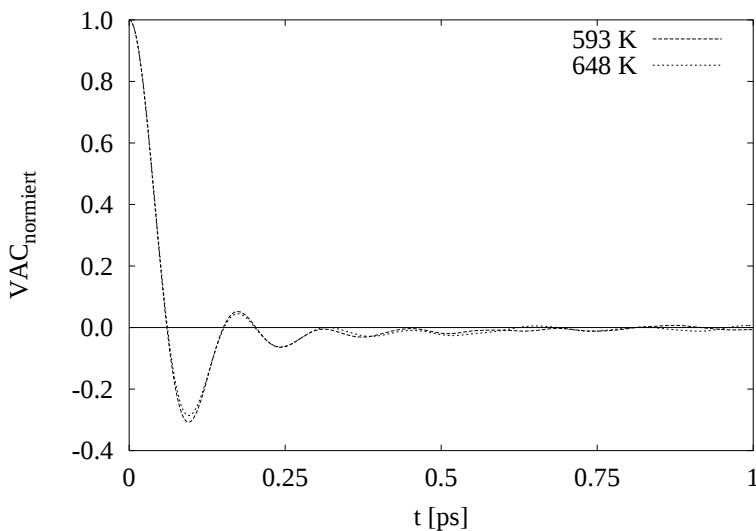


Abb. 15: VAC der Natriumionen bei verschiedenen Temperaturen

Bei den Nitrationen (Abb. 16) liegt das charakteristische erste Maximum im negativen Bereich der Kurve. Der Kurvenverlauf zeigt das gleiche Verhalten wie das der Natriumionen: auch hier sind bei niedriger Temperatur die Extremstellen ausgeprägter, und die Funktion konvergiert bei höherer Temperatur schneller gegen Null.

Auffällig ist, daß das erste Maximum der Funktion im negativen Bereich liegt: dies ist anschaulich dadurch zu erklären, daß die Nitrationen 2,7mal schwerer und deshalb in der Lage sind, die leichteren Natriumionen beiseite zu schieben. Daher ist das Verhalten der Nitrationen nicht so koordiniert wie das der Natriumionen: während ein Teil der Ionen einmal die Richtung gewechselt hat, hat ein anderer Teil schon zwei Reflexionen hinter sich und bewirkt so ein Maximum der Kurve.

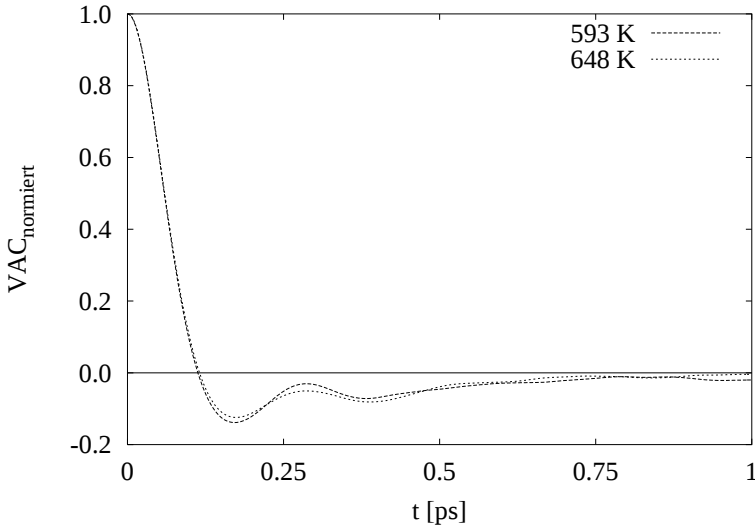


Abb. 16: VAC der Nitrationen bei verschiedenen Temperaturen

5.1.4 Selbstdiffusionskoeffizienten per MSD

Die Mittlere Quadratische Verschiebung (Abb. 17) zeigt eine Temperaturabhängigkeit, die sich am deutlichsten an den aus der MSD berechneten Selbstdiffusionskoeffizienten beobachten läßt. Mit zunehmender Temperatur steigt auch die MSD und damit der SDC. Die Übereinstimmung mit den Literaturwerten [21, 33]] ist zufriedenstellend, allerdings sind die Fehlerbalken auch relativ groß (der Fehler liegt in einer Größenordnung von ca. 10 %). Neuere Untersuchungen [34] zeigen auch, daß die tatsächlichen SDC bei höheren Temperaturen eher niedriger liegen als die in [21] und [33]] veröffentlichten.

Die Kurve für die Nitrationen (Abb. 18) weist im wesentlichen das selbe Verhalten auf: es ist ein leichter Anstieg zu beobachten, der den Literaturverlauf [21] im Rahmen der Fehlerbalken wiedergibt.

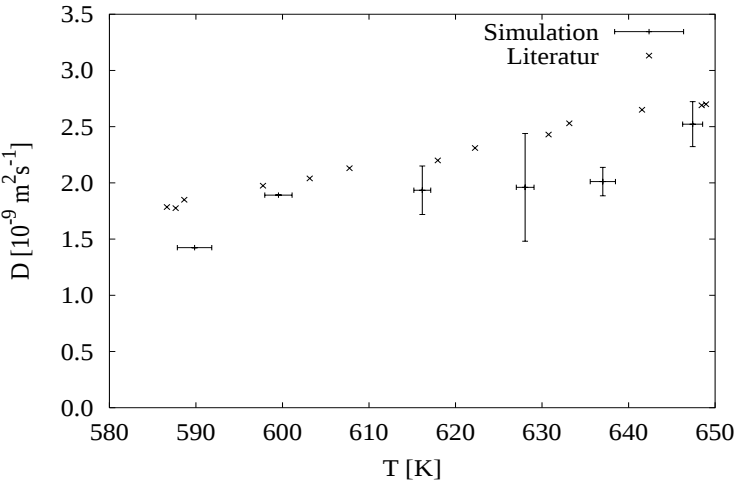


Abb. 17: SDC von Natrium in reinem NaNO_3 , Literaturwerte nach [21]

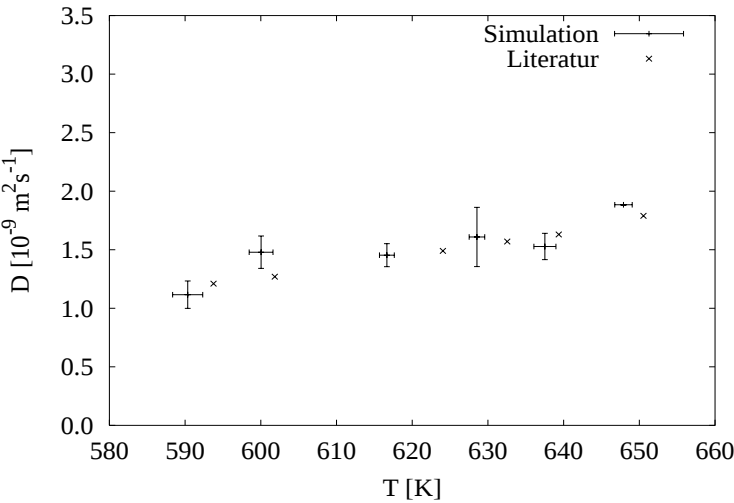


Abb. 18: SDC von Nitrat in reinem NaNO_3 , Literaturwerte nach [21]

5.1.5 Bewertung

Die für reines NaNO_3 erstellten Wechselwirkungspotentiale beschreiben die Modellflüssigkeit über einen Temperaturbereich von 60 K hinsichtlich der Transporteigenschaften und der statischen Größen gut. Auch der Druck entspricht in diesem Temperaturbereich der realen Flüssigkeit.

Weiterhin weisen die simulierten SDCs des Nitratanions aufgrund der Potentialerweiterung eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit den Literaturwerten auf als frühere Simulationen [17].

5.2 Lithiumnitrat

Die Vorgehensweise bei der Simulation von reinem LiNO_3 entspricht der bei der Simulation von reinem NaNO_3 . Das Zeitinkrement wurde bei den folgenden Simulationen aufgrund der leichteren Kationen und den damit verbundenen höheren Geschwindigkeiten auf 2,5 fs gesetzt, um die Trajektorien genauer beschreiben zu können (s. Kapitel 4.4)

Da LiNO_3 einen niedrigeren Schmelzpunkt als NaNO_3 hat, erstreckt sich der simulierte Temperaturbereich von 545 K bis 625 K. Die Systemgröße beträgt 256 Ionenpaare.

Das Nitratpotential wird aus den Simulationen des NaNO_3 unverändert übernommen, um so die Grundlage für die Simulation der Mischungen von verschiedenen Alkalimetall-Nitrat-Salzen zu schaffen.

5.2.1 Druck

Der Druck ist – wie erwartet – von der Temperatur unabhängig (Abb. 19), allerdings mit -2,3 kbar auch deutlich zu niedrig. Die Dichte des Systems ist mit den gewählten Wechselwirkungspotentialen zu niedrig, die Modellflüssigkeit befindet sich in einem Zustand, in dem sie von sich aus einen kleineren Raum einnehmen würde.

Die gewählten Wechselwirkungspotentiale bilden die Thermodynamik nicht exakt nach; allerdings wurde bei der Simulation von NaNO_3 deutlich, daß der Druck schon durch sehr geringe Änderungen des Potentials korrigiert werden

kann. Da diese Änderungen aber auf die Transporteigenschaften keinen sichtbaren Einfluß hatten, wird hier auf eine Anpassung des Nitratpotentials verzichtet, auch um die Simulation der Mischungen von Natrium- und Lithiumnitrat zu ermöglichen.

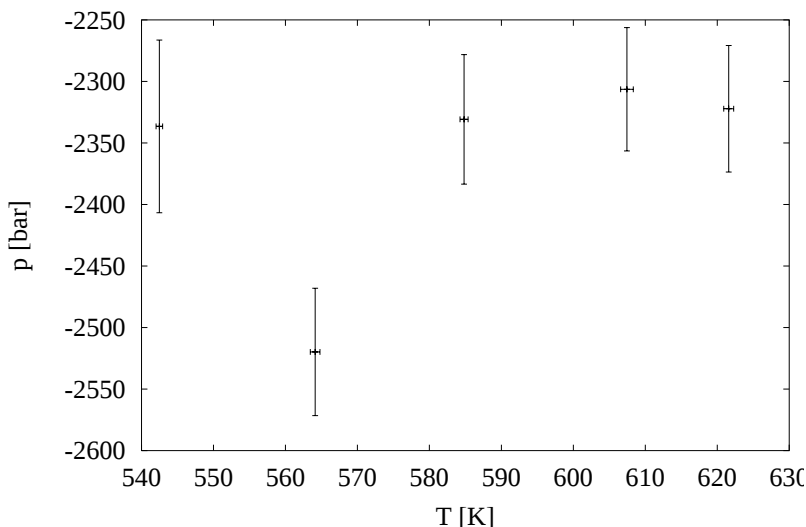


Abb. 19: Druck in Abhängigkeit von der Temperatur von LiNO_3

5.2.2 Paarverteilungsfunktion

Die PDFs von LiNO_3 (Abb. 20) zeigen genau wie die des NaNO_3 keine starke Temperaturabhängigkeit, weshalb auf die Darstellung bei verschiedenen Temperaturen verzichtet wird. Das Maximum der ersten Schale (also die PDF $\text{Li}-\text{NO}_3$) ist stärker ausgeprägt als bei NaNO_3 , dafür zeigt aber schon die PDF $\text{Li}-\text{Li}$ deutlich kleinere Extremstellen – die Ordnung innerhalb der Flüssigkeit ist »kurzreichweitiger«, sie ist also außerhalb der ersten Schale geringer.

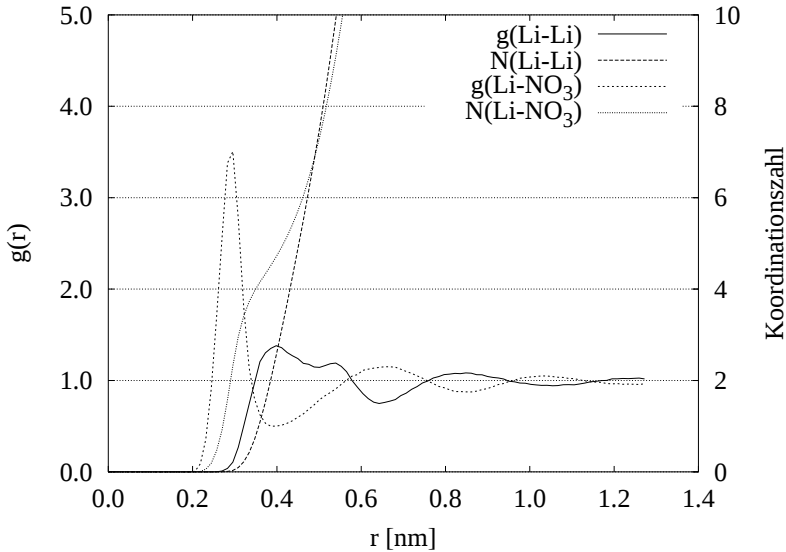


Abb. 20: PDF und Koordinationszahlen von LiNO_3 bei 625 K

5.2.3 Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion

Die VAC von Lithium in LiNO_3 (Abb. 21) weist mehrere Oszillationen und ausgeprägtere Extremstellen auf, was darauf zurückzuführen ist, daß sich die Lithiumionen innerhalb eines temporären »Käfigs« von Nitrationen vor- und zurückbewegen.

Die Temperaturabhängigkeit läßt sich wiederum in der Form beobachten, daß bei niedrigerer Temperatur die Extremstellen der normierten VAC ausgeprägter sind; desgleichen konvergiert die VAC bei höherer Temperatur schneller gegen Null.

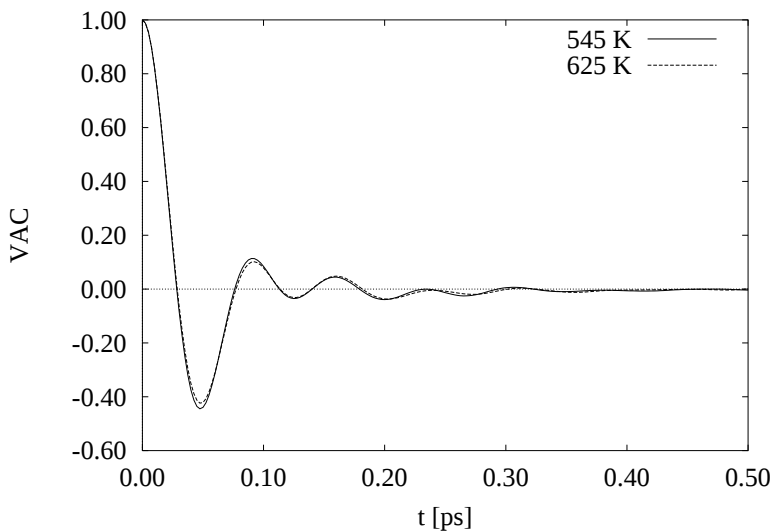


Abb. 21: VAC der Lithiumionen bei verschiedenen Temperaturen

Bei den Nitrationen (Abb. 22) zeigt sich, daß der Stoßpartner Lithium bei einem Massenverhältnis von fast 1:10 deutlich leichter ist: die Oszillation, die bei NaNO_3 noch zu beobachten ist, ist hier fast völlig verschwunden. Nach Durchschreiten des Minimums konvergiert die Kurve langsam aus dem negativen Bereich gegen Null.

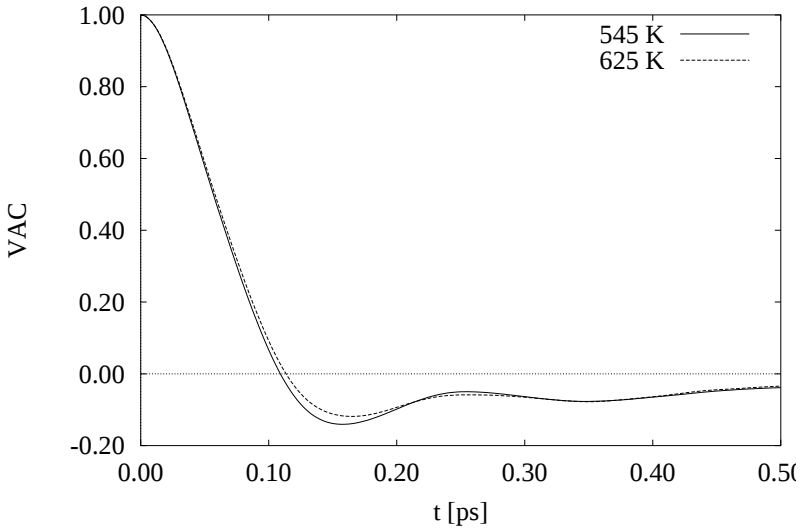


Abb. 22: VAC der Nitrationen in LiNO_3 bei verschiedenen Temperaturen

5.2.4 Selbstdiffusionskoeffizienten per MSD

Der Verlauf des SDC von Lithium (Abb. 23) wird in dem simulierten Temperaturbereich gut wiedergegeben, allerdings sind die ermittelten SDCs geringfügig größer als die Literaturwerte [21].

Der Wert bei 585 K weist einen größeren Fehlerbalken auf und liegt zudem weit von der ermittelten Tendenz entfernt. Dieser Meßpunkt ist ein Ausreißer, der durch die Simulation untersuchte Teil des Phasenraums nicht repräsentativ.

Die SDCs des Nitrations (Abb. 24) stimmen wesentlich schlechter mit den Literaturwerten [21] überein. Der Verlauf der simulierten Werte ist auch nicht so eindeutig steigend wie die experimentell bestimmten Werte. Grund dafür ist das Nitratpotential, das aufgrund der fehlenden Polarisierbarkeit der starken polarisierenden Wirkung des kleinen Lithiumions nicht Rechnung tragen kann. Die simulierten Werte liegen höher als die der realen Schmelze, bei der die Polarisierung der Nitrationen durch die Lithiumionen zu einer stärkeren Anziehung der Nitrationen untereinander führt.

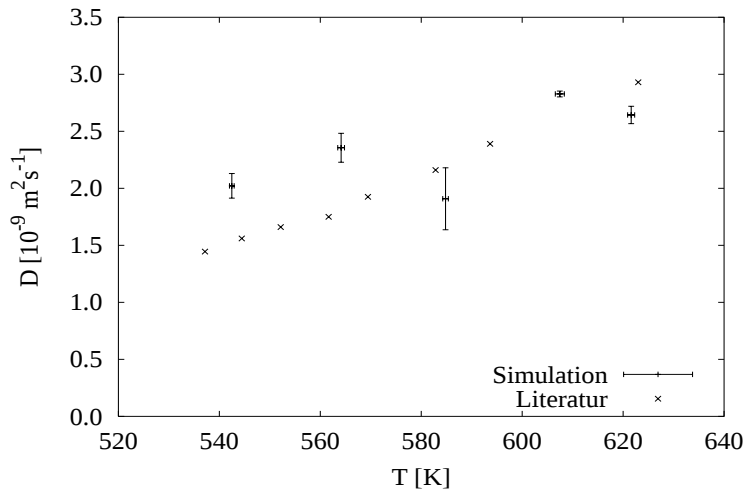


Abb. 23: Selbstdiffusionskoeffizient von Lithium in reinem LiNO_3 , Literaturwerte nach [21]

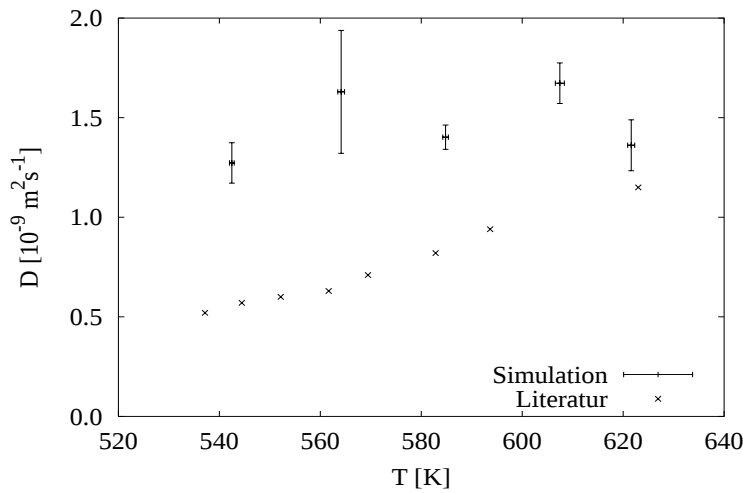


Abb. 24: Selbstdiffusionskoeffizient des Nitrat in reinem LiNO_3 , Literaturwerte nach [21]

5.3 Kaliumnitrat

Die Ergebnisse für KNO_3 gleichen den Ergebnissen für die NaNO_3 Schmelzen, weshalb die Ergebnisse hier nur in einer Auswahl dargestellt werden. (Zahlenwerte siehe Seite A-2)

- Der Druck der Modellflüssigkeit ist mit ca. 2,6 kbar zu hoch, bleibt aber für den simulierten Temperaturbereich annähernd konstant.
- Die Modellschmelze ist flüssig, d.h. die Selbstdiffusionskoeffizienten bewegen sich im Bereich von $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ und konvergieren im Lauf der Simulation.
- Die Paarverteilungsfunktionen zeigen erwartungsgemäß eine schwächere Ausbildung der Extremstellen der $\text{PDF}_{\text{K-N}}$. Der erste Peak ist dafür nicht so scharf, die Position der Kaliumionen also nicht so stark gebunden wie bei den Lithiumnitratschmelzen, was auf den größeren Radius der Kaliumionen zurückzuführen ist.
- Die VACs zeigen die gleiche Temperaturabhängigkeit wie bei den anderen simulierten Alkalinitratmischungen. Der erste Peak im negativen Bereich der VAC der Kaliumionen ist aufgrund der höheren Masse breiter (siehe Kapitel 5.5).
- Die Selbstdiffusionskoeffizienten der Modellflüssigkeit (Abb. 25 und 26) stimmen mit den experimentellen Werten [21] sowohl für das Kalium- als auch für das Nitration für den simulierten Temperaturbereich von 628 K bis 668 K sehr gut überein.

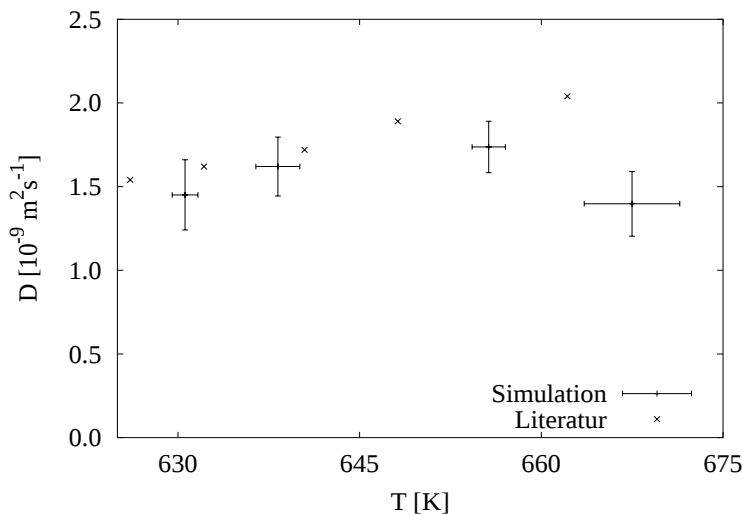


Abb. 25: SDC von Kalium in reinem KNO₃, Literaturwerte nach [21]

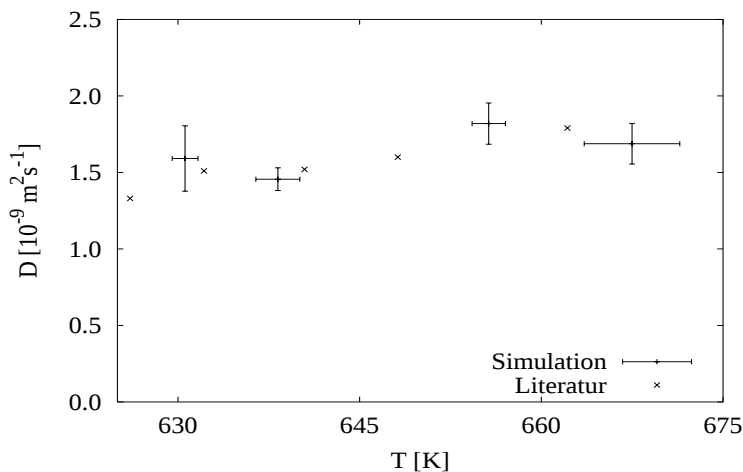


Abb. 26: SDC von Nitrat in reinem KNO₃, Literaturwerte nach [21]

Die verwendeten Potentiale für das Kalium bilden die Dynamik des Systems gut ab.

5.4 Rubidiumnitrat

Die Simulation von RbNO_3 liefern mit den beschriebenen Potentialen Drücke im Bereich von 4,2 kbar, sind in dieser Hinsicht also noch unbefriedigender als die Simulationen der anderen Alkalinitratschmelzen. Dennoch ist die Modellsubstanz flüssig, wie sich anhand der Selbstdiffusionskoeffizienten überprüfen läßt (s.u.).

Die PDFs (Abb. 27) zeigen qualitativ den gleichen Verlauf wie bei der Kaliumnitratschmelze, wobei das erste Maximum der Anion-Kation-PDF aber noch etwas geringer ausfällt.

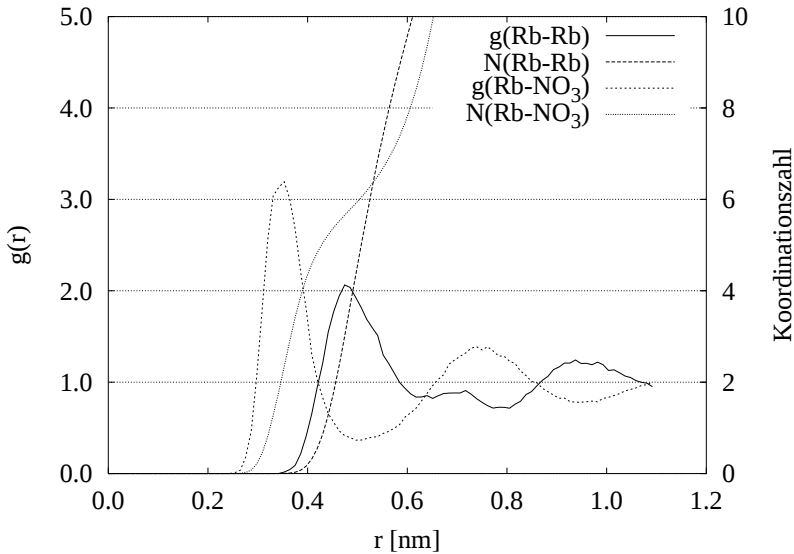


Abb. 27: PDF von RbNO_3 bei 623 K

Die VACs (Abb. 28) sind im wesentlichen bestimmt durch das Massenverhältnis: es beträgt zwischen Rubidiumion und Nitration 1,4:1, weshalb die Form der VAC eine deutlich andere als bei den Mischungen mit den leichteren Alkalimetallen ist. Hierbei ist das Anion die Ionensorte, die Oszillationen auf-

weist, wohingegen das Kation sich nur sehr langsam aus dem negativen Bereich an Null annähert.

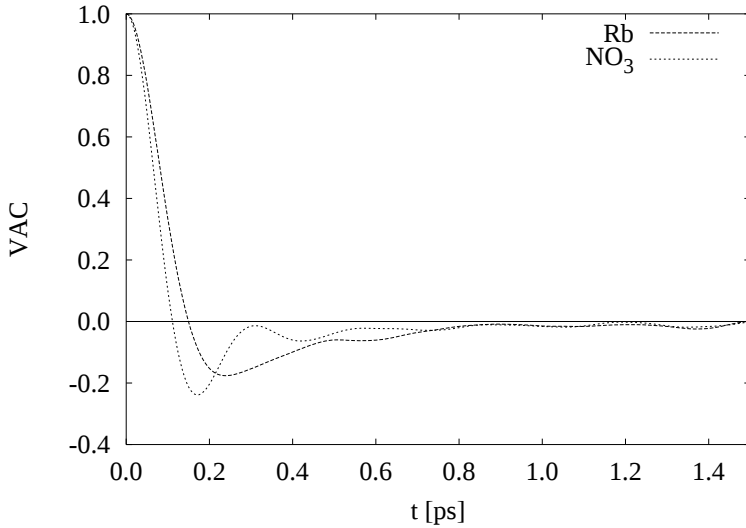


Abb. 28: VAC von Rubidiumnitrat bei 623 K

Die Modellflüssigkeit ist trotz des hohen Druckes flüssig, wie die MSDs und die damit berechneten SDCs (Abb. 29) zeigen. Literaturwerte gibt es für die RbNO_3 Schmelzen nur für 623 K, und auch an dieser Temperatur nur für das Rubidium [35]. Dieser Wert liegt mit $1,22 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ geringfügig höher als die simulierten Werte.

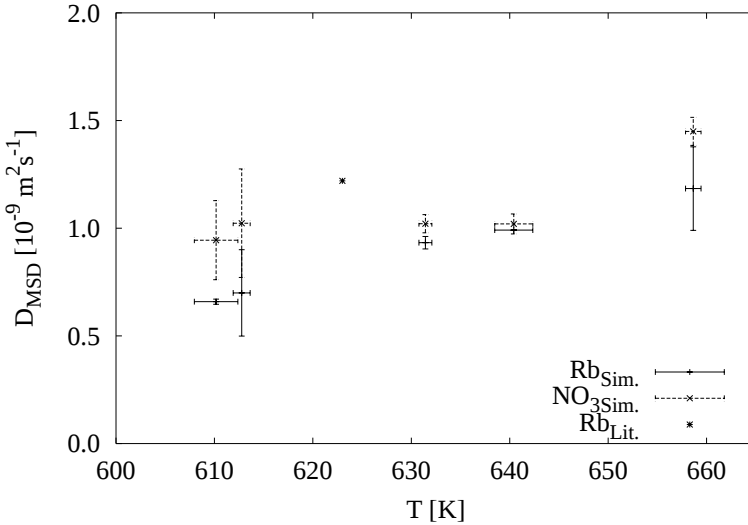


Abb. 29: SDC in reinem RbNO_3 , Literaturwert nach [35]

5.5 Vergleich der reinen Alkalinitratschmelzen

Die Simulationsergebnisse der reinen Alkalinitratschmelzen lassen Rückschlüsse darauf zu, ob die in allen Schmelzen gleiche Beschreibung des Nitrat-anions sinnvoll ist.

Als Referenztemperatur wird dabei in den folgenden Abbildungen 623 K verwendet, da bei dieser Temperatur zum einen alle reinen Substanzen flüssig sind, zum anderen hier auch die meisten Literaturwerte vorliegen.

5.5.1 Druck

Der Druck (Abb. 30) zeigt eine deutliche Abhängigkeit vom Kation der Schmelze: je größer das Kation, desto größer der Druck der Modellflüssigkeit. Da das Nitratpotential auf die NaNO_3 -Schmelze eingestellt wurde, ist dort der Druck natürlich am besten. Die Systematik der Abweichungen legt nahe, das Nitratpotential für jede Modellflüssigkeit anzupassen; da allerdings diese

Anpassungen auf die Dynamik des Systems nur geringen Einfluß haben, wurde hier darauf verzichtet, um die Simulation der Mischungen zu ermöglichen.

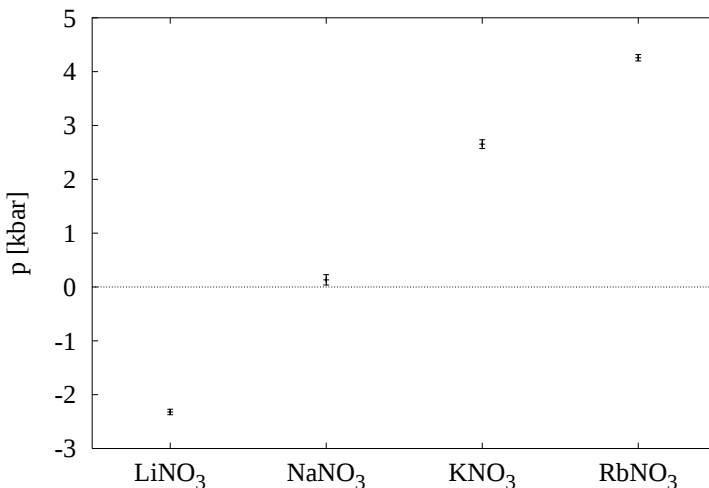


Abb. 30: Druck der verschiedenen Schmelzen bei 623 K

5.5.2 Paarverteilungsfunktionen

Die PDFs Kation–Anion (Abb. 31) zeigen in der direkten Gegenüberstellung deutlich den erwarteten Verlauf: mit zunehmendem Radius der Kationen nimmt der Abstand der ersten Extremstelle zu; gleichzeitig sinkt der Werte der Paarverteilungsfunktion an dieser Stelle. Die folgenden Extremstellen sind jedoch mit zunehmendem Radius ausgeprägter, die Flüssigkeit baut also größere Strukturen, in denen noch eine Nahordnung sichtbar ist.

Dieser Trend ist auch in den Anion–Anion-PDF (Abb. 32) zu sehen, wenngleich hier nicht so stark.

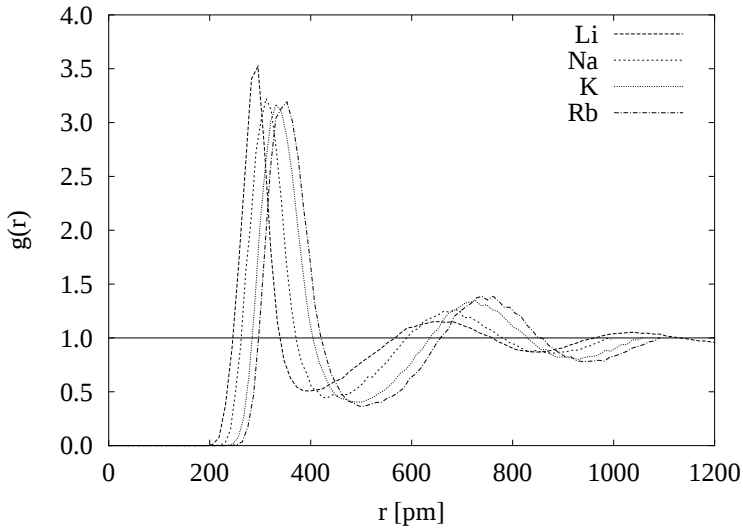


Abb. 31: PDF Kation—Anion der verschiedenen reinen Mischungen

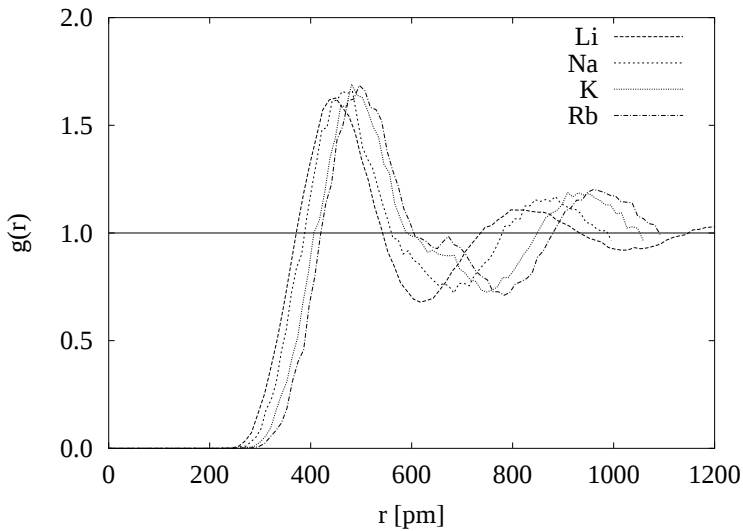


Abb. 32: PDF Anion—Anion bei verschiedenen reinen Mischungen

5.5.3 Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen

Die Gegenüberstellung der VAC der reinen Schmelzen (Abb. 33) zeigt deutlich deren Abhängigkeit von der Masse der Kationen. Besonders die VAC der Kationen lassen die Tendenzen gut erkennen: je schwerer das Kation, desto geringer ist der Rückprall-Effekt an dem Käfig der nächsten Nachbarn, also den Nitrationen. Bei RbNO_3 schließlich ist die Oszillation fast nicht mehr vorhanden: nach Durchschreiten des Minimums nähert sich die VAC nahezu monoton steigend der Abszisse.

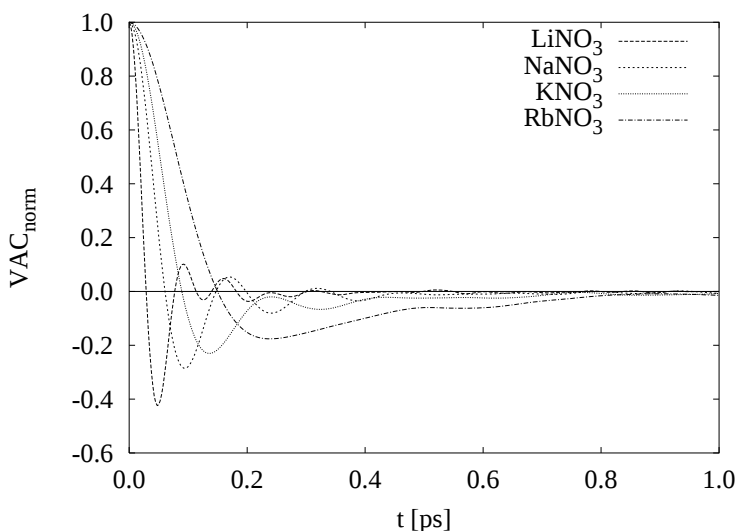


Abb. 33: VAC der Kationen bei reinen Schmelzen

Bei der VAC der Nitrationen (Abb. 34) ist die Abhängigkeit vom vorhandenen Kation zwar nicht so stark ausgeprägt, aber dennoch gut zu erkennen: wird das Kation schwerer, so prallen die Nitrationen stärker zurück und auch in ihrer VAC tritt eine Oszillation auf, die allerdings weniger Perioden aufweist.

Der starke qualitative Unterschied zwischen RbNO_3 und den drei anderen Schmelzen ist dadurch zu erklären, daß beim RbNO_3 das Nitration leichter ist als sein kationischer Stoßpartner. Eine Impulsumkehr kann schon bei einer ein-

zigen frontalen Kollision eintreten, wohingegen bei den anderen Schmelzen immer mehrere Kollisionen nötig sind, bis das entsprechende Anion mindestens eine Geschwindigkeitskomponente hat, die der ursprünglichen Geschwindigkeit entgegengesetzt ist.

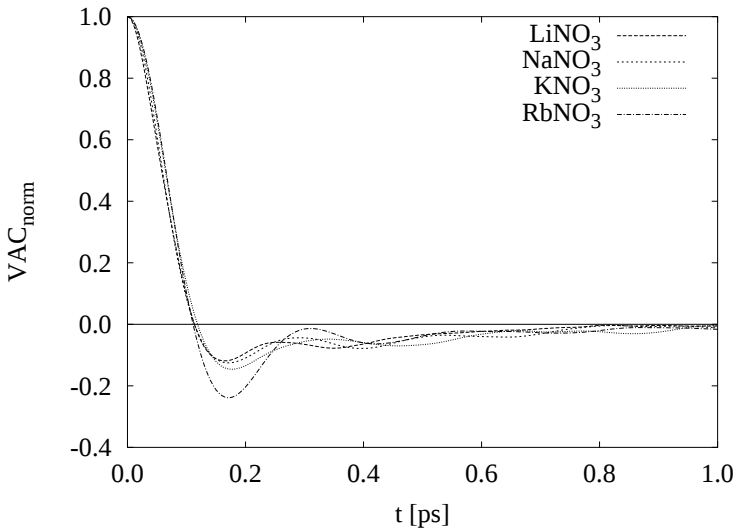


Abb. 34: VAC der Anionen bei verschiedenen reinen Schmelzen

5.5.4 Selbstdiffusionskoeffizienten

Die SDC der Kationen zeigen eine starke Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelze. Die Selbstdiffusion der Lithiumionen ist aufgrund des geringen Ionendurchmessers am schnellsten, die der Rubidiumionen entsprechend am langsamsten.

Während für den Verlauf der VAC die unterschiedliche Masse der Stoßpartner der bestimmende Einfluß ist, ist für den Diffusionsmechanismus die Ionengröße ausschlaggebend. Dies wird deutlich in der Auftragung der SDCs zum einen gegen die Masse der Kationen, zum anderen gegen deren Radius (Abb. 35):

Innerhalb der homologen Reihe ist der SDC praktisch linear vom Ionenradius abhängig. Für den Zusammenhang zwischen Masse und SDC ist hingegen eine lineare Beschreibung nicht so passend.

Besonders deutlich wird der Zusammenhang zwischen Radius und SDC, wenn LiNO_3 simuliert wird, bei dem die Masse des Lithiumions verzehnfacht wurde. Die VAC ändert ihre Form in Analogie zu den Betrachtungen aus Kapitel 5.5.2. Der SDC des Lithiumions ist von dieser Änderung aber nicht betroffen: er beträgt $(2,68 \pm 0,23) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, deckt sich also mit dem Wert für »normales« Lithiumnitrat.

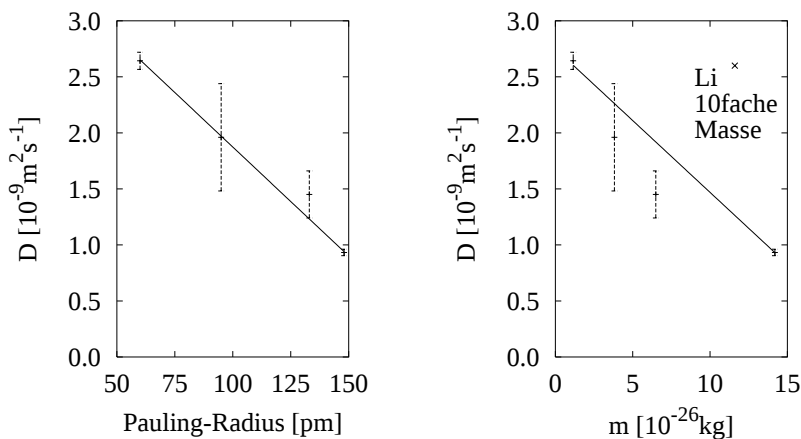


Abb. 35: SDC gegen Radius und gegen Masse des Kations (Li, Na, K, Rb)

Die Darstellung der Trajektorien in Abb. 36 zeigt den Unterschied in der Bewegung der beiden »Isotope«. Das originale Lithiumion zeigt Stellen, in deren Nähe es sich länger aufhält und sich mehrmals vor- und zurückbewegt, bevor es dann über ein längeres, annähernd gerades Stück zur nächsten Lücke »springt«, um dort wieder eine Zeit zu verharren. Das »schwere« Lithiumion hingegen zeigt einen Verlauf der Trajektorie, in dem keine ausgezeichneten Stellen auftauchen, an denen das Ion eine Art Gitterplatz zu besetzen scheint.

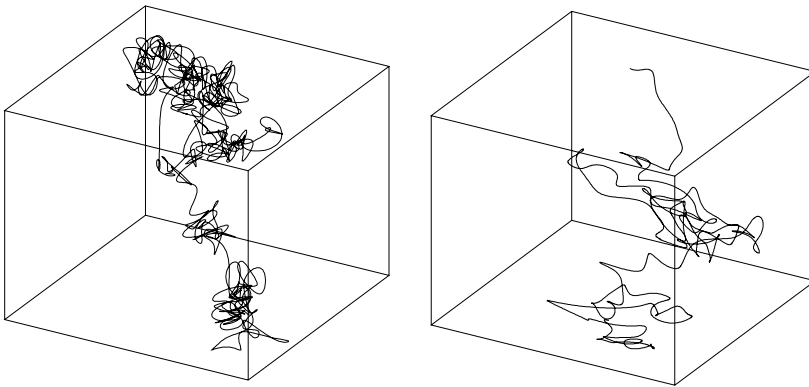


Abb. 36: Trajektorien eines normalen Lithiumions (links) und eines Lithiumions der zehnfachen Masse (rechts)

Bei den Nitrationen ist der Zusammenhang zwischen der Position der Kationen in der homologen Reihe der Alkalimetalle und den SDC nicht mehr so eindeutig: mit zunehmender Periode der Kationen steigt der SDC leicht an, bis er beim RbNO_3 wieder fällt (Abb. 37). Die Diffusion der Nitrationen wird im RbNO_3 durch das schwerere Kation behindert, was sich auch in dem qualitativ deutlich anderen Verlauf der VAC beim RbNO_3 widerspiegelt. Grund dafür ist, daß das Nitration sich in einem Käfig aus Rubidiumionen befindet, aus dem heraus ein Platzwechsel in der Flüssigkeit weniger wahrscheinlich wird. Der Diffusionsprozeß der Nitrationen ist also im wesentlichen durch das Massenverhältnis zwischen Kation und Anion bestimmt.

Dies zeigt auch eine Simulation von RbNO_3 , in der die Masse des Rubidium auf ein Zehntel reduziert wird: der SDC des Nitratanions beträgt $(1,66 \pm 0,3) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, liegt also trotz der ungeänderten Größe des Kations deutlich höher und damit in dem Bereich, in dem sich auch die anderen Alkalinitrat-schmelzen mit leichteren Kationen befinden.

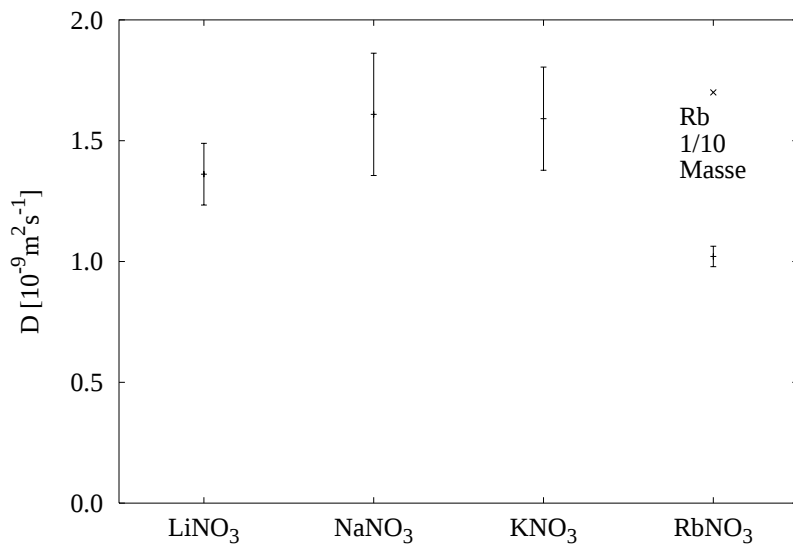


Abb. 37: SDC der Nitrationen in verschiedenen Schmelzen

6 Simulation von Alkalinitratmischungen

In den Simulationen der Mischungen werden Schmelzen verwendet, die aus NaNO_3 und einem weiteren Alkalimetallion (Li, K, Rb) bestehen. Dabei ist die Elektroneutralität der Schmelze gewahrt, es sind immer genauso viele einwertige Anionen wie einwertige Kationen vorhanden.

Die Simulationen der Mischungen werden mit einer Systemgröße von 256 Ionenpaaren durchgeführt, um auch für die Minoritätskomponente eine brauchbare Mittelung zu gewährleisten. In den Randbereichen der Zusammensetzungen (z.B. 90% NaNO_3 , 10% LiNO_3) ist diese Mittelung für die Minoritätskomponente zwar nicht mehr sinnvoll, dennoch lassen sich für die Majoritätskomponente Größen wie MSD und VAC bestimmen.

Das Wechselwirkungspotential der Nitrationen wird in allen Simulationen gleich beschrieben. Der einzige Potentialparameter, der zu denen der Simulation der reinen Schmelzen noch hinzukommt, ist der Abstoßungsparameter ρ für die Wechselwirkungspartner Na–Li, Na–K und Na–Rb.

Dieser Abstoßungsparameter ist für das Simulationsergebnis nicht kritisch, da sich die gleichgeladenen Ionen durch die Coulomb-Abstoßung nicht besonders nahekommen. Bei der Simulation von reinem NaNO_3 z.B. ist die Summe der Ionenradien mit 234 pm kleiner als der Abstand, bei dem die PDF der Kationen von Null verschieden ist. Die Kationen kommen sich nie so nahe, daß der abstoßende Teil des Wechselwirkungspotentials zum Tragen kommt, denn dies ist aufgrund der Funktion $\exp\left(\frac{r-\sigma}{\rho}\right)$ erst dann der Fall, wenn r kleiner als σ wird. Der Abstoßungsparameter wird deshalb aus der Größe der Kationen abgeschätzt (s. Kap. 2.3).

Die Simulationen werden vom Gitter aus gestartet. Die Modellsubstanz wird über 5000 Zeitschritte bei einer Temperatur von 1023 K aufgeschmolzen und dann wieder über 2000 Zeitschritte auf die Solltemperatur abgekühlt. Nach weiteren 3000 Zeitschritten der Equilibrierung wird die Aufzeichnung der Meßwerte gestartet.

6.1 (Natrium/Lithium)-Nitratmischungen

Es werden elf Simulationen durchgeführt, wobie die Zusammensetzungen so gewählt werden, daß der gesamte Konzentrationsbereich abgedeckt ist. Wie bei den reinen LiNO_3 -Schmelzen beträgt das Zeitinkrement wegen der leichteren Lithiumionen 2,5 fs.

6.1.1 Temperatur

Da die Temperierung der simulierten Flüssigkeit nur innerhalb einer gewissen Genauigkeit erreicht werden kann, werden nur die Simulationsläufe zugelassen, bei denen die Abweichung von der Solltemperatur von 623 K maximal 8 K beträgt und deren simulierte Eigenschaften keine Auffälligkeiten aufweisen. Aufgrund der Temperaturdifferenz fällt die Simulation mit $x_{\text{NaNO}_3} = 0,1$ aus der weiteren Auswertung heraus (Abb. 38).

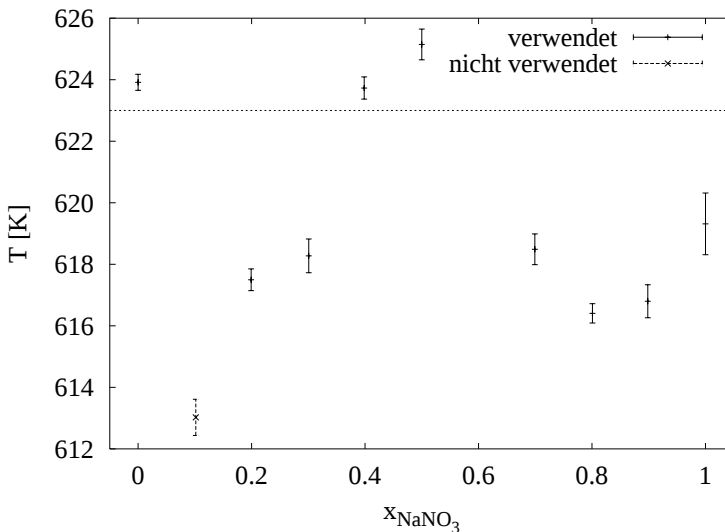


Abb. 38: Temperatur der verschiedenen Simulationen der Mischungen

6.1.2 Druck

In den Grenzgebieten reines LiNO_3 bzw. reines NaNO_3 wird der Druck erreicht, der auch in den reinen Schmelzen des vorigen Kapitels ermittelt wurde (Abb. 39). Dazwischen befindet sich ein Übergangsgebiet, in dem der Druck praktisch linear von der Zusammensetzung abhängt. Zwei Simulationen, in denen der Druck deutlich von der normalen Tendenz abweicht, sind in der folgenden Graphik durch einen Kreis gekennzeichnet. In den anderen ermittelten Größen dieser beiden Simulationen spiegelt sich diese Druckanomalie jedoch nicht wider: sowohl SDC als auch PDF zeigen keine Auffälligkeiten, das System ist nach wie vor flüssig. Auch die dreidimensionale Darstellung weist keine Auffälligkeiten auf, so daß der Grund für den hohen Druck nicht erkennbar ist. Die Ergebnisse dieser Simulationen finden keinen Eingang in die weitere Auswertung.

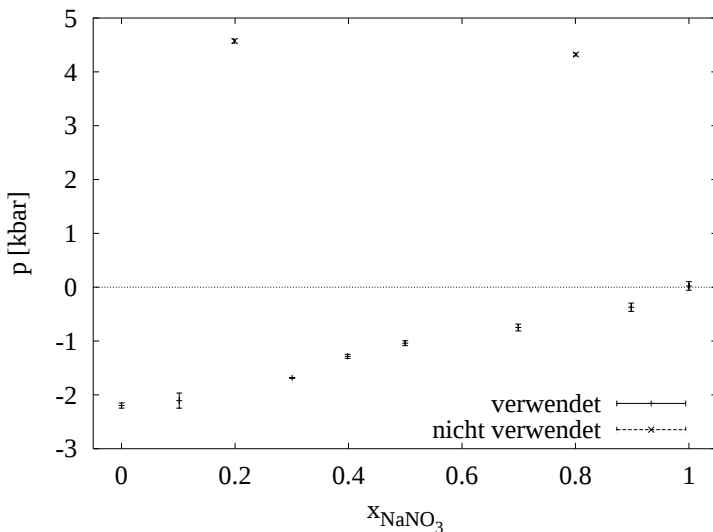


Abb. 39: Druck in Abhängigkeit vom Molenbruch des NaNO_3

6.1.3 Paarverteilungsfunktionen

Die PDF Na–N und Li–N (Abb. 40) zeigen eine Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Modells substanz, die naturgemäß beim ersten Peak am deutlichsten zu beobachten ist. Am stärksten ist der Zusammenhang bei der PDF Li–N: je höher der Anteil an NaNO_3 , desto höher auch der Peak der PDF.

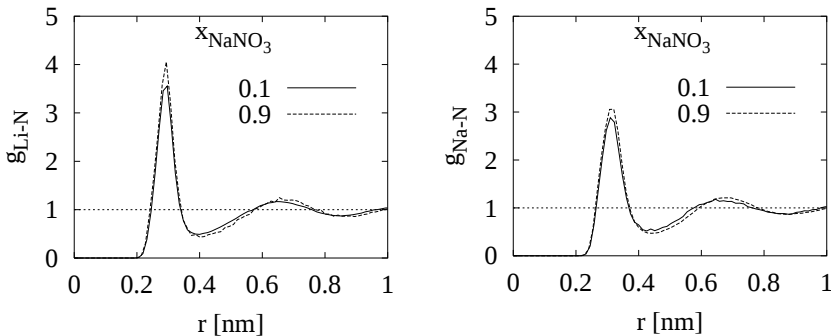


Abb. 40: PDF Li–N (links) und Na–N (rechts) bei verschiedenen Zusammensetzungen

Der gleiche Effekt, wenn auch schwächer, zeigt sich auch bei der PDF Na–N. Die höhere Anzahl an größeren Natriumionen hat zur Folge, daß die Aufenthaltsmöglichkeiten der Kationen eingeschränkt werden; die Ordnung der Anion-Kation-Positionen nimmt zu.

Die PDF Na–Li (Abb. 41) zeigt keine so eindeutige Tendenz. Der Verlauf der Kurven entspricht im wesentlichen dem, was in den reinen Schmelzen für die PDF Kation–Kation ermittelt wurde. Bei der Simulation der Mischungen ist die Zählstatistik entspre-

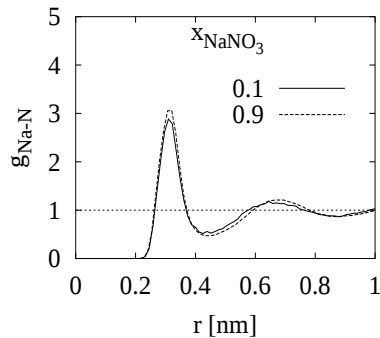


Abb. 41: PDF Na–Li bei verschiedenen Zusammensetzungen

chend den zur Verfügung stehenden Wechselwirkungspartnern schlechter, weshalb die Kurven stärkeren Schwankungen unterworfen sind.

6.1.4 Selbstdiffusionskoeffizienten

Die SDCs der Simulationen der Mischungen zeigen eine leichte Abhängigkeit von der Zusammensetzung, die allerdings durch die großen Fehlerbalken überlagert wird. In den Graphiken werden nur die Werte abgebildet, die in Temperatur und Druck den Bedingungen aus Kapitel 6.1.2 und 6.1.1 entsprechen.

In Anlehnung an [32], wo durch Inderdiffusionskoeffizienten Parabeln gelegt wurden, werden durch die SDCs der Kationen unter Berücksichtigung der Fehlerbalken Parabeln zweiter Ordnung gelegt, die den Verlauf der Werte wiedergeben.

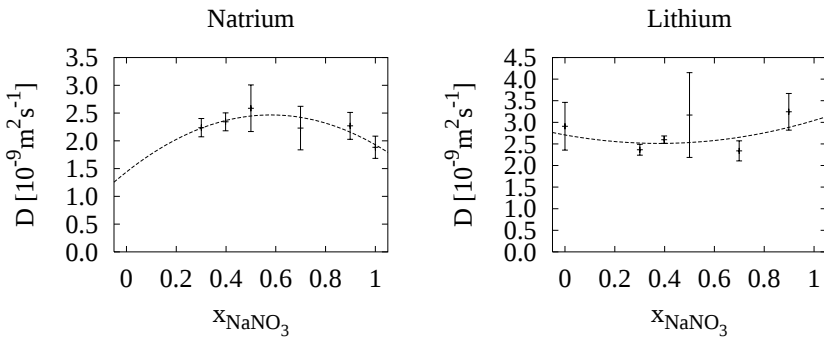


Abb. 42: SDC der Kationen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung von (Na/Li)NO₃

Wichtigster Trend in Abb. 42 sind die unterschiedlichen Öffnungen der Parabeln: beim Natrium ist sie nach unten geöffnet, beim Lithium nach oben. Die Diffusion der Lithiumionen ist in der Mischung behindert, wohingegen das Natrium in der Mischung eine größere Beweglichkeit hat. Insgesamt ist die Beweglichkeit der Lithiumionen aufgrund ihrer geringeren Größe immer größer als die der Natriumionen.

Beim Nitration ist die berechnete Parabel ebenfalls nach unten geöffnet (Abb. 43), die Beweglichkeit der Nitrationen wird durch das gleichzeitige Vorhandensein von Natrium- und Lithiumionen begünstigt. Dieser Zusammenhang wird noch deutlicher, wenn berücksichtigt wird, daß der tatsächliche Wert des SDC von reinem LiNO_3 kleiner als der simulierte ist. Der Verlauf des Polynoms zweiter Ordnung bildet dieses Verhalten allerdings unabhängig vom simulierten Wert in reinem LiNO_3 nach: die Parabel läuft bei einem Natriumanteil von 0 % durch den Wert $1,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, was dem Literaturwert von $1,15 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [21] gut entspricht.

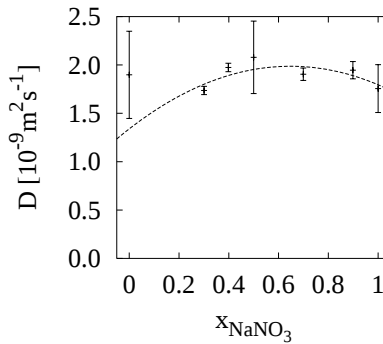


Abb. 43: SDC der Nitrationen in $(\text{Na/Li})\text{NO}_3$

6.2 (Natrium/Kalium)-Nitratmischungen

Die Vorgehensweise entspricht der des vorangegangenen Kapitels: wiederum werden elf Simulationen durchgeführt, die den gesamten Konzentrationsbereich überstreichen. Die Solltemperatur wird dabei auf 628 K erhöht, um dem Effekt der Kondensation, der sich bei mehreren Simulationen vor allem im natriumarmen Bereich zeigte, entgegenzuwirken.

Das System ist bei reinem Kaliumnitrat und bei niedrigen Natriumkonzentrationen metastabil, kann also kollabieren und »einfrieren«. Dieser Effekt ist von der Systemgröße abhängig: ist das System klein, wie bei der Simulation der

reinen Schmelze in Kapitel 5.3 mit 108 Ionenpaaren, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich durch lokale Schwankungen eine Art Kristallisationskeim bildet, gering. Mit zunehmender Größe steigt diese Wahrscheinlichkeit, so daß in den Simulationen von Mischungen ein Phasenübergang stattfinden kann. Der metastabile Zustand ist ein Artefakt, der auf die begrenzte Teilchenzahl und die periodischen Randbedingungen zurückzuführen ist; dennoch gibt die Flüssigkeitssimulation aus Kapitel 5.3 die realen Eigenschaften gut wieder.

6.2.1 Temperatur und Druck

Anhand der Werte von Temperatur und Druck (Abb. 44) werden die Gültigkeiten der Simulationen überprüft und die ausgeschlossen, die aus dem Bereich von 628 ± 5 K herausfallen. Die Simulation mit $x_{\text{NaNO}_3} = 0,1$ hat einen deutlich niedrigeren Druck, der auf eine Kondensation zurückzuführen ist (siehe folgendes Kapitel). Die aus diesen Gründen für die weitere Auswertung nicht verwendeten Simulationsläufe sind in den nachstehenden Grafiken markiert und die Daten in Tabelle 8 im Anhang kursiv gedruckt.

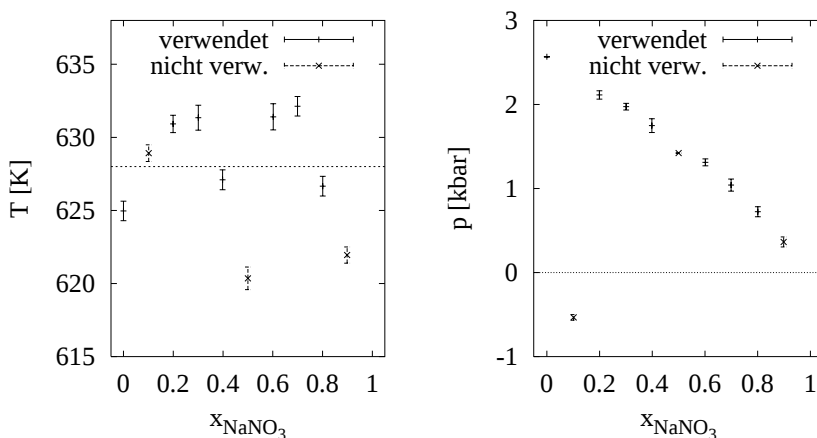


Abb. 44: Temperatur und Druck bei verschiedenen Zusammensetzungen von $(\text{Na/K})\text{NO}_3$

6.2.2 Kondensation

Die Simulation mit $x_{\text{NaNO}_3} = 0,1$ zeigt durch den negativen Druck an, daß die Substanz eine andere Struktur haben muß als in den anderen Simulationen.

Die PDF (Abb. 45) zeigt deutliche Extremstellen nicht nur bei der ersten, sondern auch bei den weiteren Schalen, zudem sind Zwischenmaxima sichtbar, die in den anderen Simulationen nicht vorhanden sind. Diese regelmäßige Form deutet auf die Bildung eines Festkörpers hin, die Modellflüssigkeit ist während der Simulation eingefroren.

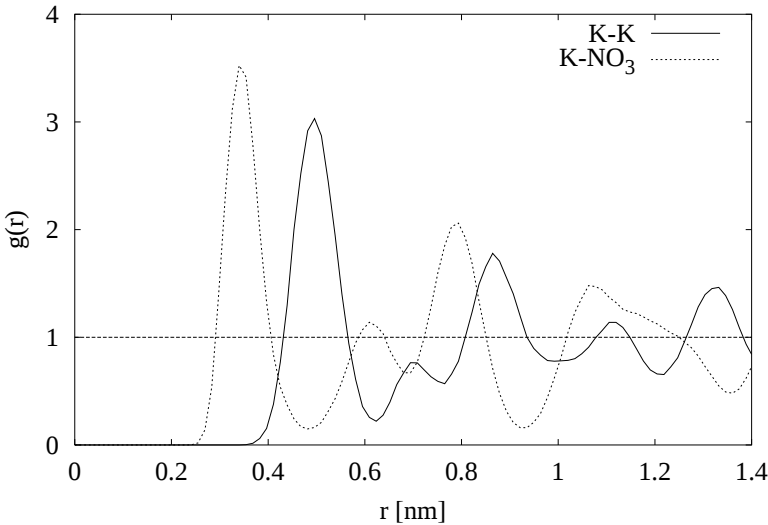


Abb. 45: PDF in $(\text{Na/Rb})\text{NO}_3$ ($x_{\text{NaNO}_3} = 0,1$)

Dies spiegelt sich auch in den MSDs der drei Konstituenten wider: diese zeigen nicht den für Flüssigkeiten charakteristischen linear ansteigenden Verlauf, sondern sind — abgesehen von Schwankungen — konstant. Die SDCs berechnen sich entsprechend zu Werten um $1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, also zwei Zehnerpotenzen kleiner als in den Flüssigkeiten. Der Fehler bei dieser Berechnung ist

allerdings auch so groß, daß noch kleinere SDCs wahrscheinlich sind (siehe Anhang, Tabelle 8).

In den VACs (Abb. 46) der drei Ionenarten ist eine wesentlich langsamere Konvergenz zu erkennen: weil die Ionen sich nur auf ihrem Gitterplatz hin- und herbewegen, bleibt die Richtungsinformation länger erhalten, was sich in den periodischen Oszillationen der Kurven äußert.

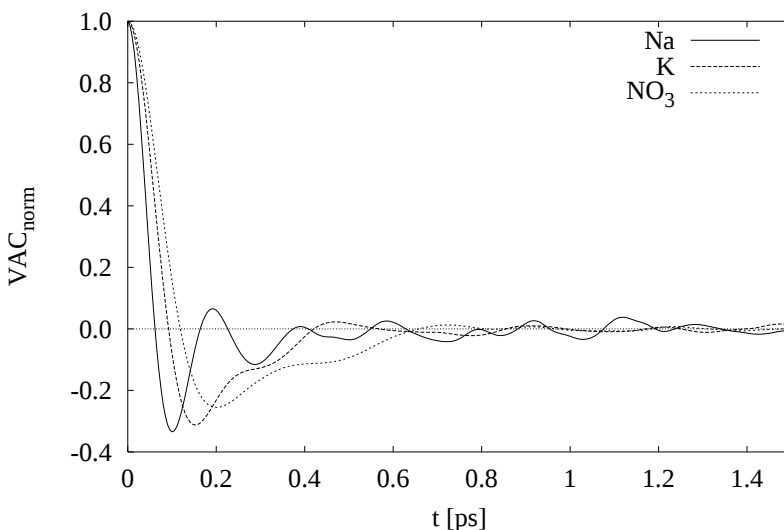


Abb. 46: VAC in $(\text{Na/Rb})\text{NO}_3$ ($x_{\text{NaNO}_3} = 0,1$)

Wichtig für die Simulation von Mischungen ist daher insbesondere die vollständige Durchmischung der Flüssigkeit. Sind die Ionen der Minoritätskomponente noch nicht gleichmäßig über die Simulationsbox verteilt, so ist die Kondensation des Systems wesentlich wahrscheinlicher. Aus diesem Grunde muß die Aufschmelzphase des Systems vervielfacht werden, damit die Ionen sich nicht nur von ihren Gitterplätzen lösen, sondern auch durchmischen können.

6.2.3 Paarverteilungsfunktionen

Das Verhalten der Paarverteilungsfunktionen entspricht den Beobachtungen an den (Na/Li)NO₃-Schmelzen: je größer der Anteil des schwereren bzw. größeren Kations ist, desto stärker fallen auch die Extremstellen in den PDFs aus. Dieser Trend spiegelt sich in allen drei aufgezeichneten PDFs wieder, naturgemäß im ersten Peak am deutlichsten. Die Lage des ersten Minimums und des zweiten Maximums verschieben sich in den PDFs aus Abb. 47 zu größeren Abständen hin, was auf den größeren Radius der Kaliumionen zurückzuführen ist.

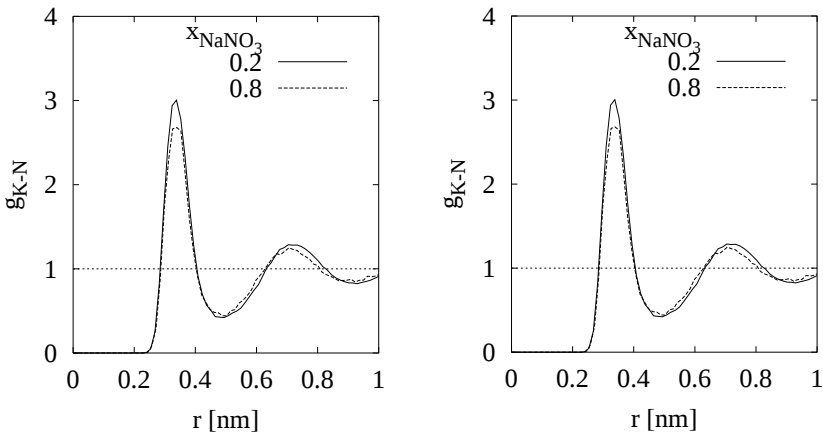


Abb. 47: PDF K—N (links) und Na—N (rechts) bei verschiedenen Zusammensetzungen

Die PDF K—Na (Abb. 48) zeigt wiederum nur schwächere Extremstellen, dennoch ist auch hier der Trend der Kation—Anion-PDF wiederzufinden.

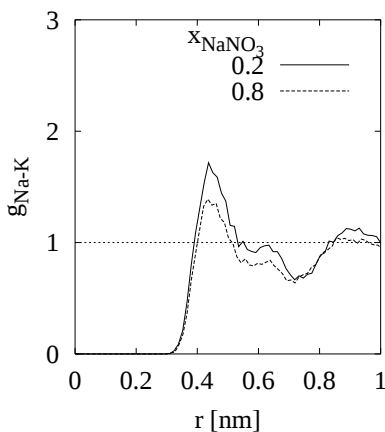


Abb. 48: PDF Na–K

6.2.4 Selbstdiffusionskoeffizienten

Bei den Simulationen zeigt sich, daß es ein Mischungsverhältnis gibt, bei dem die Selbstdiffusion der Kationen begünstigt ist. Dieses Mischungsverhältnis liegt bei ungefähr $x_{\text{NaNO}_3} = 0,6$.

Die Anpassung durch die auch bei den (Na/Li)NO₃-Simulationen verwendeten Parabeln liefert jedoch keine so gute Übereinstimmung (Abb. 49). Die Extrapolation der Parabeln bildet keine physikalische Eigenschaft ab.

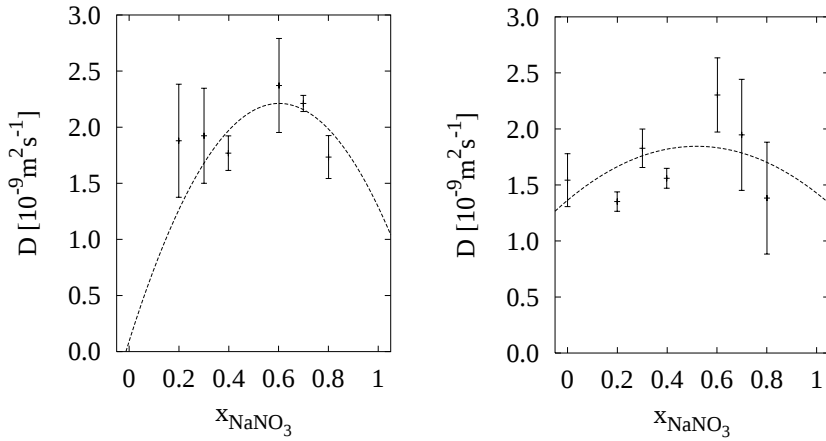


Abb. 49: SDC des Natrium (links) und des Kalium (rechts)

Beim Nitrat ist dieser Effekt nicht zu beobachten (Abb. 50): hier sind die SDC von der Zusammensetzung nahezu unabhängig, es ist kein Trend zu erkennen.

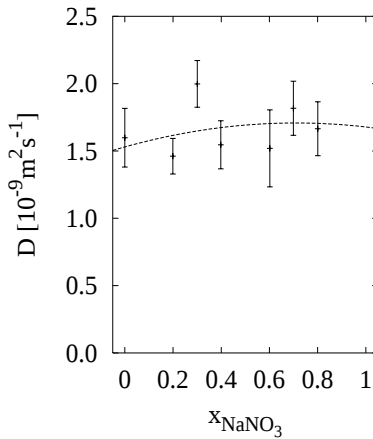


Abb. 50: SDC des Nitrates

6.3 (Natrium/Rubidium)-Nitratmischungen

Wiederum werden elf Simulationen durchgeführt, die den gesamten Mischungsbereich abdecken. Die Solltemperatur beträgt 623 K, die Dichte der Substanz wird der Mischungszusammensetzung entsprechend eingestellt. Das gewählte Zeitinkrement beträgt 5 fs.

6.3.1 Temperatur und Druck

Die Simulationsergebnisse werden hinsichtlich ihrer Gültigkeit überprüft, indem Temperatur und Druck betrachtet werden (Abb. 51), und die Simulationen ausgeschlossen, in denen Temperaturabweichungen von mehr als 5 K auftreten: dies ist bei den Simulationen mit $x_{\text{NaNO}_3} = 0,1$, 0,4 und 0,7 der Fall.

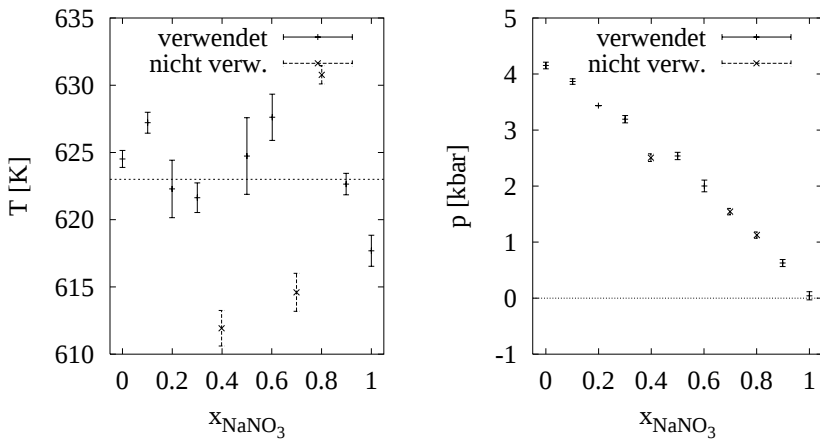


Abb. 51: Temperatur und Druck in Abhängigkeit von der Zusammensetzung von $(\text{Na/Rb})\text{NO}_3$

6.3.2 Paarverteilungsfunktionen

Wie auch bei Na/Li-Nitrat-Mischungen zeigen die beiden Kation-Anion-PDF die deutlichste Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Der Abstand r , in dem sich die Extremstellen befinden, ist natürlich direkt durch die Ionengröße bestimmt: ist mehr Rubidium in der Mischung vorhanden, so liegen die Peaks auch bei leicht größeren Werten r . Weiterhin sinkt die Höhe des ersten Peaks, also der ersten Schale der Kationen um das Anion, mit zunehmender Natriumkonzentration; dieser Effekt tritt sowohl bei der Na—N-PDF als auch bei der Rb—N-PDF in gleicher Richtung auf (s. Abb. 52).

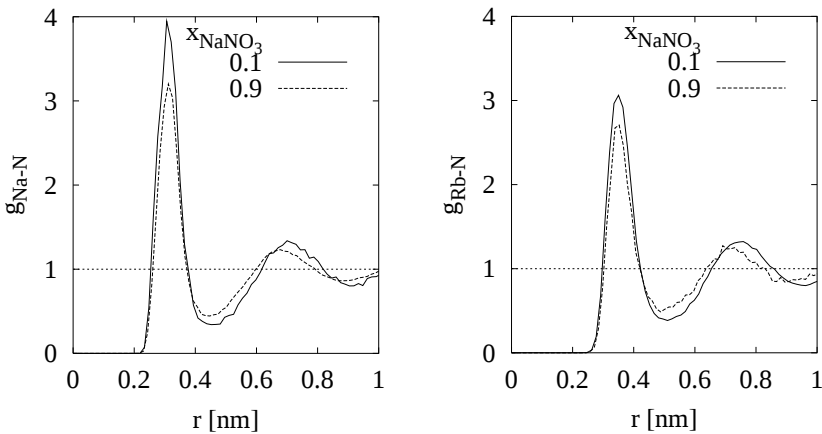


Abb. 52: PDF Na—N (links) und Rb—N (rechts)

Besonders beim Natrium ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der direkten Nachbarschaft eines Anions bei niedrigen Natriumkonzentrationen deutlich höher als z.B. in der reinen NaNO_3 -Schmelze, was deutlich macht, daß die Struktur der Flüssigkeit an Ordnung gewinnt, sobald das kleinere Kation gegen das größere ausgetauscht wird. Der Effekt entspricht dem bei den $(\text{Na/Li})\text{NO}_3$ -Schmelzen beobachteten.

Die PDF Na—Rb (Abb. 53) zeigt in abgeschwächter Form ein ähnliches Verhalten: auch hier ist die PDF deutlicher ausgeprägt, wenn die Natriumkonzentration niedriger ist. Hinzu kommt ein zusätzlicher Peak bei 650 pm, der bei höheren Natriumkonzentrationen fast ganz verschwindet (in den reinen Schmelzen ist er noch schwächer, vgl. Abb. 14 und 27).

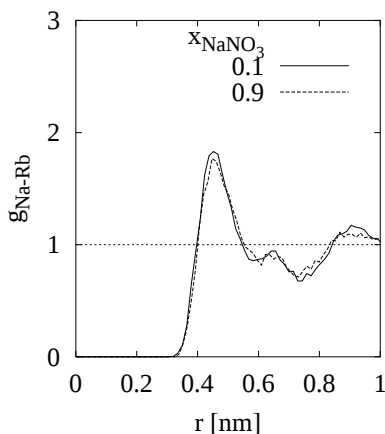


Abb. 53: PDF Na—Rb

6.3.3 Selbstdiffusionskoeffizienten

Wie in den vorangegangenen Abschnitten wird durch die Werte der Selbstdiffusionskoeffizienten eine Parabel gelegt (Abb. 54). Dabei stellt sich heraus, daß die SDCs bei $x_{\text{NaNO}_3} = 0,2$ für alle Konstituenten der Schmelze aus dem normalen Verlauf der Werte herausfallen und deshalb nicht in die Bewertung einbezogen werden. Beide Parabeln sind nach oben geöffnet, im Mischungsbereich ist die Selbstdiffusion kleiner als in den reinen Substanzen.

Dieses Verhalten läuft dem bei (Na/Li)NO₃- und bei den (Na/K)NO₃ beobachteten entgegen: dort sind die Parabeln der SDC mit Ausnahme des Lithium nach unten geöffnet, die Selbstdiffusion wird durch die Mischung gefördert.

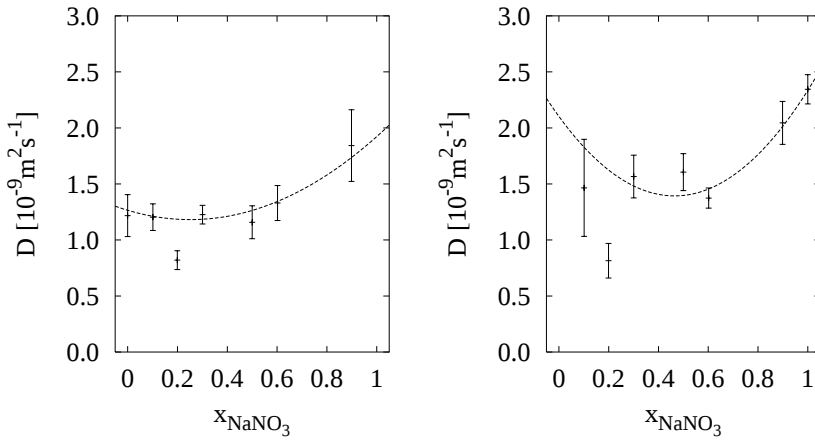


Abb. 54: SDC des Rubidium (links) und des Natrium (rechts)

Beim Nitrat ist ein praktisch linearer Verlauf der SDCs zu beobachten (Abb. 55). Auch der Wert bei $x_{\text{NaNO}_3} = 0,2$ liegt auf dieser Geraden.

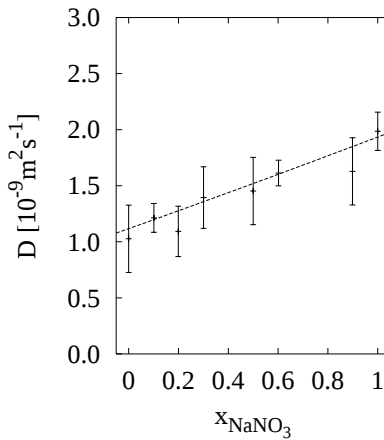


Abb. 55: SDC des Nitrates

7 Diskussion

7.1 Allgemeines

Für die Güte der erhaltenen Simulationsergebnisse ist neben den verwendeten Wechselwirkungspotentialen die Simulationstechnik von entscheidender Bedeutung: ist das System im Gleichgewicht, weist es eine konstante Energie auf, sind das Zeitinkrement und die Abscheideradien korrekt gewählt, sind die Simulationsdauern ausreichend für sinnvolle Ergebnisse? Zentraler Punkt bei allen diesen Fragen ist die in Kapitel 2.8 besprochene Fehlerberechnung unter Berücksichtigung der Korrelation der ermittelten Meßwerte nach [28], die für alle Meßgrößen angewendet wird.

Es zeigt sich, daß trotz ausreichend langer Equilibrierung des Systems Simulationsläufe vollführt werden können, deren Ergebnisse aufgrund des sehr kleinen Teils des Phasenraums, der prinzipbedingt durch eine Simulation abgefahren werden kann, nicht repräsentativ für die verwendete Modellflüssigkeit sind. Ziel ist es, den simulierten Bereich des Phasenraums möglichst groß zu halten, d. h. lange Simulationsdauern unter Berücksichtigung der Randbedingung konstanter Energie zu erreichen. Eine wesentliche Verbesserung bringt hier die neue Integration der Bewegungsgleichung der Rotation [24], die den Integrationsschritt symmetrisch bezüglich der Zeit macht und so eine Energiedrift während der Simulation ausschließt.

Dennoch sind Simulationsergebnisse *Meßergebnisse*, die abgesehen von den Schwankungen während einer Simulation auch einen Fehler haben, der erst durch viele voneinander unabhängige Simulationen verringert werden kann. Jede Simulation muß deshalb auf ihre Gültigkeit überprüft werden.

7.2 Druckberechnung

Neben den schon früher berechneten Größen wie VAC, MSD, PCF, Impulssumme, Geschwindigkeitsverteilung etc. wurde in dieser Arbeit der Druck berechnet, der aufgrund der ionischen Zusammensetzung der Modellflüssigkeit

extrem empfindlich auf die richtige Dichte bzw. die richtigen Potentialparameter reagiert. In allen bisherigen Simulationen von Nitratschmelzen ist diese Größe nicht untersucht worden, da das Modell der Partialladungen die notwendige Berechnung der Volumenableitung der potentiellen Energie verkompliziert. Hier wurde die Volumenableitung für das mikrokanonische Ensemble nach [29] exakt berechnet.

Die Berechnung des Drucks ist aber auch prinzipiell »sperrig«, da sich der makroskopische Druck aus dem kinetischen und dem residuellen Anteil zusammensetzt, die entgegengesetzte Vorzeichen haben und jeder für sich im Bereich von 10 000 bar liegen; der residuelle Anteil wird dabei nach [30] über die Volumenableitung der potentiellen Energie bestimmt (siehe Kapitel 3.2). Durch die Differenz zweier großer Zahlen ist das Ergebnis naturgemäß mit einem großen relativen Fehler behaftet.

Die Ergebnisse der Druckberechnung sind sowohl positive als auch negative Druckwerte. Die negativen Werte sind auf zwei Effekte zurückzuführen:

- das System befindet sich in einem metastabilen Zustand, der durch die geringe Systemgröße eine unter Umständen sehr lange Lebensdauer hat;
- das System kollabiert und trennt sich in zwei Phasen, genauer gesagt in einen Festkörper und ein Vakuum; da die Berechnungen aber immer für die gesamte Simulationsbox und unter der Annahme der Homogenität der Modellflüssigkeit durchgeführt werden, hat das System »nach außen« einen negativen Druck.

7.3 Potentialerweiterung

Das gewählte Modell zur Beschreibung der Alkalinitratschmelzen hat sich in verschiedenen Simulationen bewährt. In dieser Arbeit wurde es auf seine Tauglichkeit bei der Reproduktion von thermodynamischen Daten, in diesem Fall dem Druck, überprüft und geringfügig modifiziert. Zu diesem Zweck wurde ein kurzreichweitiger Term addiert, dessen Parameter anhand des Druckes bei der Simulation von reinem NaNO_3 angepaßt wurden.

Der Druck der Modellflüssigkeit ist durch diese Potentialerweiterung am stärksten beeinflusst, die anderen berechneten Größen, exemplarisch an den SDCs dargestellt, zeigten keine Abhängigkeit.

Daraus ergibt sich, daß im Rahmen der Simulationsgenauigkeit der Druck der Modellflüssigkeit nur geringfügigen Einfluß auf die dynamischen Meßgrößen wie VAC und SDC hat: während der Potentialanpassung wurde ein Druckbereich von +700 bar bis -600 bar durchlaufen, der sich in keiner Weise als Trend in den Ergebnissen der SDC wiedererkennen ließ.

Die Simulation der übrigen Alkalinitratschmelzen zeigte eine deutliche Abhängigkeit zwischen dem vorhandenen Kation und dem Druck (Abb. 30). Dies zeigt, daß die Anpassung der Potentialerweiterung für jede Kationenart durchgeführt werden müßte. Allerdings rechtfertigt die geringe Druckabhängigkeit der zu untersuchenden SDCs im Hinblick auf die Simulation der Mischungen, die für das NaNO_3 angepaßte Potentialerweiterung auch für die anderen Alkalinitratschmelzen zu verwenden.

Die gewählte Potentialerweiterung führte allerdings zu einer Verbesserung des SDC des Nitrates im NaNO_3 , der in früheren Simulationen immer über dem gemessenen Wert lag.

7.4 Simulation der reinen Schmelzen

Der Vergleich der SDC der reinen Nitratschmelzen zeigte bei den Kationen eine deutliche Abhängigkeit von der Größe, nicht jedoch von der Masse der Kationen. Dies steht im Gegensatz zu der Veröffentlichung von Kato et al. [16], in der die Abhängigkeit des SDC von der Kationenart als Masseneffekt gedeutet wird. Daß dies nicht der Fall ist, wurde in dieser Arbeit auch dadurch bestätigt, daß Simulationen mit »10fach schwererem Lithium« und »10fach leichterem Rubidium« durchgeführt wurden, bei denen die SDC der Kationen durch die Massenänderung nahezu unbeeinflusst blieben, auch wenn sich die Trajektorien aufgrund der geänderten Masse natürlich stark veränderten.

Ausschlaggebend für den Selbstdiffusionsprozeß ist die Wahrscheinlichkeit eines Platzwechsels, die direkt mit der Größe korreliert ist: je kleiner das Kation, desto größer die Beweglichkeit durch die Flüssigkeit.

Ein Ziel der Arbeitsgruppe ist die Untersuchung des Verhaltens des SDC in Lithium-Isotopen-Nitrat-Schmelzen. Frühere Untersuchungen zeigten, daß die beiden verwendeten Lithiumisotope deutlich voneinander verschiedene Selbstdiffusionskoeffizienten hatten [36]. Aus diesem Grund sollten Simulationen durchgeführt werden, um eine Erklärung für die an diesem Effekt beteiligten Mechanismen zu finden. Vor dem Hintergrund der Massenunabhängigkeit der SDC in den Simulationen ist jedoch klar, daß Unterschiede in den SDCs der Lithiumisotope mit dem verwendeten Modell weder sichtbar zu machen noch zu erklären sind.

7.5 Simulation der Alkalinitratmischungen

Die Simulation der Nitratmischungen liefert über den gesamten Konzentrationsbereich sinnvolle Ergebnisse. Die Fehlerbalken der Simulationen, in denen die Minoritätskomponente nur aus 26 Ionen bestand, sind zwar zum Teil groß, dennoch lassen sich auch aus diesen Ergebnissen Trends abschätzen.

Die Paarverteilungsfunktionen der verschiedenen Mischungen zeigen folgenden Trend: je höher der Anteil des schwereren Kations, desto größer die Peaks der PDF. Dieser Effekt findet sich sowohl in den Kation-Anion-PDFs als auch in den Kation-Kation-PDFs wieder.

Die Selbstdiffusionskoeffizienten zeigen ein nicht ganz einheitliches Verhalten. Die durch die SDCs von Kationen und Anionen gelegten Parabeln sind im $(\text{Na/K})\text{NO}_3$ nach unten und im $(\text{Na/Rb})\text{NO}_3$ nach oben geöffnet. Im Na/K -Nitrat wird also die Selbstdiffusion durch die Mischung begünstigt, wohingegen sie im $(\text{Na/Rb})\text{NO}_3$ mit steigendem Anteil von Rubidium behindert wird.

Die großen Rubidiumionen bilden mit den Nitrationen eine Flüssigkeit, in der für alle beteiligten Konstituenten ein Platzwechsel erschwert wird. Beim Kalium hingegen erleichtert die unterschiedliche Größe der vorhandenen Katio-

nen einen Platzwechsel der Kationen; die Anionen bewegen sich nahezu unabhängig von der Zusammensetzung.

Im $(\text{Na/Li})\text{NO}_3$ ist das Verhalten abhängig vom betrachteten Kation: beim Natrium ist die Parabel nach unten geöffnet (höhere SDCs in der Mischung), beim Lithium nach oben (niedrigere SDCs in der Mischung). Die Platzwechselwahrscheinlichkeit der Lithiumionen wird durch das Vorhandensein der Natriumionen kleiner.

Auch die Simulation der Mischungen zeigt, daß sich Isotopenmischungen dem Zugang über die in dieser Arbeit verwendete Computersimulation entziehen. Schon bei deutlich unterschiedlichen Kationen sind die erkennbaren Trends nicht besonders deutlich und lassen sich aufgrund der großen Fehlerbalken nicht erkennen. Da die bei den Isotopenmischungen zu erwartenden Unterschiede noch deutlich geringer als bei den hier betrachteten Alkalinitratmischungen sind, sind sinnvolle Ergebnisse nicht zu erwarten.

8 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Weiterentwicklung eines Simulationsprogrammes, das der genaueren Erforschung der Selbstdiffusionsmechanismen in Alkalinitratschmelzen dient. Mit diesem Simulationsprogramm wurden sowohl die reinen Alkalinitratschmelzen mit Lithium, Natrium, Kalium und Rubidium als Kation untersucht als auch die Mischungen von Natrium mit den drei anderen genannten Alkalimetallen.

Für die Alkalinitratschmelzen wurde zum ersten Mal in einer Nitratschmelze der Druck der Modellsubstanz untersucht. Auf der Basis der Werte für das Natriumnitrat wurde das erprobte Born-Mayer-Huggins-Potential um einen attraktiven kurzreichweitigen Term erweitert, der so angepaßt wurde, daß der Druck dem Normaldruck entsprach. Die Meßergebnisse reproduzierten die Werte von realem Natriumnitrat gut, durch die Potentialerweiterung wurde auch die Übereinstimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten der Nitrationen mit den Meßergebnissen verbessert.

Mit dem modifizierten Potential wurden auch die anderen reinen Schmelzen simuliert und der Einfluß von Kationenradius und -masse auf die Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen untersucht. Wichtigstes Ergebnis ist, daß die Selbstdiffusion im wesentlichen nur vom Radius des Kations abhängig ist, wohingegen die Masse keinen signifikanten Einfluß hat. Zur Bestätigung wurden Simulationen von Lithiumnitrat mit zehnfach schwereren Lithiumionen durchgeführt, die einen unveränderten Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen aufwiesen.

Für die Selbstdiffusion der Anionen hingegen ist das Massenverhältnis von Kation und Anion die entscheidende Größe: ist das Anion leichter (wie beim Rubidiumnitrat), so ist der Selbstdiffusionskoeffizient deutlich kleiner.

Die Simulationen der Natrium-Alkali-Nitrat-Mischungen ließen keine so eindeutigen Tendenzen erkennen, so daß die beobachteten Effekte nicht eindeutig zuzuordnen sind. Auffällig ist, daß im $(\text{Na/Rb})\text{NO}_3$ die Selbstdiffusion in der Mischung kleiner ist als in den reinen Substanzen, was in den anderen

Mischungen genau andersherum war; dort wurde durch die Mischung die Beweglichkeit aller Ionen begünstigt.

Klar ist jedoch, daß das ursprünglich angestrebte Ziel der Untersuchung von Lithiumisotopen-Nitrat-Mischungen durch die in dieser Arbeit verwendete Art der Computersimulation nicht erreicht werden kann, da die zu beobachtenden Effekte durch die doch beträchtlichen statistischen Fehler der Simulationen überdeckt werden. Weiterhin scheint eine Unterscheidung der Lithiumisotope nur durch ihre Masse nicht ausreichend zu sein, da ja z.B. zehnfach schwereres Lithium keine signifikant geänderte Beweglichkeit auswies.

Weitere Computersimulationen müssen daher auf *ab-initio*-Simulationen basieren, um den unterschiedlichen Eigenschaften der Lithiumisotope Rechnung zu tragen.

9 Literaturverzeichnis

- [1] Alder, B. J. / Wainwright, T. E.:
J. Chem. Phys. **27**, (1957), 1208
- [2] Guissani, Y. / Guillot, B.:
J. Chem. Phys. **101** (1994), 490
- [3] Woodcock, L.V. / Singer, K.:
Trans. Farady Soc. **67** (1971), 12
- [4] van Wechem, H.M.H:
Doctoral thesis, Amsterdam 1976
- [5] Schäfer, L. / Klemm, A.:
Z. Naturforschung **31a** (1976), 1068
- [6] Steffen, B. / Hosemann, R. / Heinzinger, K. / Schäfer, L.:
Z. Naturforschung **32a** (1977), 1426
- [7] Schäfer, L. / Klemm, A.:
Z. Naturforschung **34a** (1979), 993
- [8] Yamagucchi, T / Okada, I. / Ohtaki, H / Mikima, M / Kawamura, K.:
Mol. Phys. **58** (1986), 349
- [9] Okada, I. / Baluja, S. / Endoh, E.:
Z. Naturforschung **43a** (1988), 1065
- [10] Okada, I. / Endoh, E.:
Z. Naturforschung **44a** (1989), 1131
- [11] Okada, I. / Baluja, S. / Endoh, E.:
Z. Naturforschung, 1991, Teil 46a, 148
- [12] Kato, T. / Machida, K. / Oobatake, M. / Hayashi, S.:
J. Chem. Phys. **89** (1989), 7471
- [13] Kato, T. / Machida, K. / Oobatake, M. / Hayashi, S.:
J. Chem. Phys. **89** (1989), 3211
- [14] Kato, T. / Machida, K. / Oobatake, M. / Hayashi, S.:
J. Chem. Phys. **92** (1990), 5506
- [15] Kato, T. / Machida, K. / Oobatake, M. / Hayashi, S.:
J. Chem. Phys. **93** (1990), 3970

-
- [16] Kato, T. / Hayashi, S. / Oobatake, M. / Machida, K.:
J. Chem. Phys. **99** (1993), 3966
- [17] Höller, C.:
Moleküldynamische Simulation von Salzschnmelzen
Promotion an der RWTH Aachen, 1995
- [18] Adya, A.K. / Takagi, R. / Kawamura, K.:
Mol. Phys. **62** (1987), 227
- [19] Janz, G.:
Molten Salts Handbook: Thermodynamik Properties
Academic Press New York, 1967, 202
- [20] Fumi, F.G. / Tosi, M. P.:
J. Phys. Chem. **25** (1964), 31
- [21] Dworkin, A.S. / Escue, R. B. / van Artdalen, E. R.:
J. Phys. Chem. **64** (1960), 872
- [22] Swope, W.C. / Andersen, H.C. / Berens, P.H. / Wilson, K.R.:
J. Chem Phys. **76** (1982), 637
- [23] Evans, D.J.:
Mol. Phys. **34** (1977), 317
- [24] Svanberg, M.:
Mol. Phys. **92** (1997), 1085
- [25] Ewald, P. P.:
Ann. Phys. **64** (1921), 253
- [26] de Leeuw, S.W. / Perram, J.W. / Smith, E.R.:
Proceed. Royal Soc. **A 373** (1980), 27 u. 57
- [27] Allen, M.P. / Tildesley, D.J.:
Computer Simulation of Liquids
Clarendon Press, Oxford, 1987
- [28] Flyvbjerg, H. / Petersen, H.G.:
J. Chem. Phys., 1989, Vol. 91, 471
- [29] Lustig, R.:
J. Chem. Phys. **100** (1994), 307
- [30] Hummer, G. / Grønbech-Jensen, N.:
J. Chem. Phys. **109** (1998), 2791

-
- [31] Janz, G.:
J. Phys. Chem. Ref. Data, American Chem. Society **1** (1972), 692
- [32] Leuchter, A. / Richter, J.:
High Temp. Material Processes **2** (1998), 521
- [33] Matenaar, U. / Richter, J. / Zeidler, M.D.:
J. Magn. Reson **A 122** (1996), 72
- [34] Palmer, G.:
Promotion an der RWTH Aachen (in Vorbereitung)
- [35] Odawara, O. / Kwak, J.C.T. / Ketelaar, J.A.A.:
Z. Naturforsch. **35a** (1980), 423
- [36] Herdlicka, C. / Richter, J. / Zeidler, M.D.:
Z. Naturforsch. **43a** (1988), 1075

Anhang

Wertetabellen

Anhang 1: Tabelle zu Abb. 10, Seite 31:

ϵ [10 ⁻²¹ J]	$T_{\text{Soll}} - T_{\text{Ist}}$ [K]	T_{Ist} [K]	ΔT [K]	p [bar]	Δp [bar]
90	3,71	619,29	0,56	723,73	72,83
95	9,36	613,64	0,57	533,78	95,25
100	9,11	613,89	0,54	273,32	0,00
105	3,69	619,31	0,13	129,32	82,31
110	1,28	621,72	0,82	-28,01	71,99
115	0,41	623,41	0,53	-118,39	51,53
120	2,80	620,20	1,23	-466,99	60,14
125	7,50	615,50	0,72	-621,90	63,19

Anhang 2: Tabelle zu Abb. 11, Seite 32:

ϵ [10 ⁻²¹ J]	D_{Natrium} [10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹]	$\Delta D_{\text{Natrium}}$ [10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹]	D_{Nitrat} [10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹]	ΔD_{Nitrat} [10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹]
90	1,87	0,11	1,50	0,04
95	2,26	0,10	1,81	0,09
100	1,74	0,15	1,53	0,13
105	2,09	0,41	1,78	0,04
110	2,28	0,23	1,51	0,27
115	2,08	0,08	1,64	0,12
120	2,09	---	1,69	0,08
125	2,05	---	1,48	---

Anhang 3: Tabelle zu Abb. 12 (S. 34), 17 (S. 39) und 30 (S. 51)

T_{soll}	T	ΔT	p	Δp	D_{Natrium}	$\Delta D_{\text{Natrium}}$	D_{Nitrat}	ΔD_{Nitrat}
[K]	[K]	[K]	[bar]	[bar]	$[10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$	$[10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$	$[10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$	$[10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$
593	590,6	1,2	137	165	2,02	0,25	1,60	0,18
603	600,0	1,6	-23	123	1,89	---	1,48	0,14
613	616,7	1,0	225	0	1,93	0,22	1,45	0,10
628	628,5	1,0	133	95	1,96	0,48	1,61	0,25
638	637,5	1,5	186	96	2,01	0,13	1,53	0,11
648	647,9	1,2	172	0	2,52	0,20	1,88	---

Anhang 4: Tabelle zu Abb. 19 (S. 41), 23 (S. 45) und 24 (S. 45)

T_{soll}	T	ΔT	p	Δp	D_{Lithium}	$\Delta D_{\text{Lithium}}$	D_{Nitrat}	ΔD_{Nitrat}
[K]	[K]	[K]	[bar]	[bar]	$[10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$	$[10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$	$[10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$	$[10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$
545	542,5	0,5	-2337	70	2,02	0,11	1,27	0,10
565	564,1	0,7	-2520	52	2,36	0,13	1,63	0,31
585	584,8	0,6	-2331	53	1,91	0,27	1,40	0,06
605	607,5	0,9	-2306	50	2,83	0,03	1,67	0,10
625	621,6	0,7	-2322	51	2,64	0,08	1,36	0,13

Anhang 5: Tabelle zu Abb. 25 (S. 47) und 26 (S. 47)

T_{soll}	T	ΔT	p	Δp	D_{Kalium}	ΔD_{Kalium}	D_{Nitrat}	ΔD_{Nitrat}
[K]	[K]	[K]	[bar]	[bar]	$[10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$	$[10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$	$[10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$	$[10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$
628	630,6	1,1	2654	81	1,45	0,21	1,59	0,21
638	638,2	1,8	2695	64	1,62	0,18	1,46	0,07
648	640,8	1,0	2527	70	1,54	0,24	1,72	0,08
658	655,7	1,4	2624	0	1,74	0,15	1,82	0,13
668	667,1	1,2	2634	91	1,49	0,29	1,73	0,09

Anhang 6: Tabelle zu Abb. 29 (S.50)

T_{sol}	T	ΔT	p	Δp	D_{Rb}	ΔD_{Rb}	D_{Nitrat}	ΔD_{Nitrat}
[K]	[K]	[K]	[bar]	[bar]	$[10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$	$[10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$	$[10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$	$[10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$
613	610,2	2,2	4297	40	0,66	0,01	0,94	0,18
623	612,8	0,9	4179	42	0,70	0,20	1,02	0,25
633	631,4	0,7	4258	59	0,93	0,03	1,02	0,04
643	640,4	1,9	4222	43	0,99	0,00	1,02	0,05
653	658,6	0,8	4272	47	1,18	0,19	1,45	0,07

Anhang 7: Tabelle zu Abb. 38 (S. 60), 39 (S. 61), 42 und 43 (S.63f)

Na-Anteil	T	ΔT	p	Δp	D_{Na}	ΔD_{Na}	D_{Li}	ΔD_{Li}	D_{Nitrat}	ΔD_{Nitrat}
	[K]	[K]	[bar]	[bar]	$[10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$					
100%	619,3	1,0	24	79	1,88	0,20	---	---	1,76	0,25
90%	616,8	0,5	-372	78	2,27	0,24	3,24	0,42	1,95	0,09
80%	616,4	0,3	4322	28	2,48	0,24	2,42	0,28	1,62	0,16
70%	618,5	0,5	-748	64	2,23	0,39	2,34	0,23	1,90	0,06
50%	625,1	0,5	-1040	46	2,59	0,42	3,17	0,98	2,08	0,37
40%	623,7	0,4	-1284	38	2,34	0,16	2,60	0,09	1,97	0,04
30%	618,3	0,5	-1683	---	2,24	0,17	2,36	0,13	1,74	0,04
20%	617,5	0,4	4573	39	2,27	0,51	2,95	0,15	1,89	0,06
10%	613,0	0,6	-2107	141	3,01	0,29	2,25	0,29	1,90	0,19
0%	623,9	0,3	-2198	47	---	---	2,91	0,55	1,90	0,45

Anhang 8: Tabelle zu Abb. 44 (S. 65), 49 (S. 70) und 50 (S. 70)

Na-Anteil	T	ΔT	p	Δp	D_{Na}	ΔD_{Na}	D_{K}	ΔD_{K}	D_{Nitrat}	ΔD_{Nitrat}
	[K]	[K]	[bar]	[bar]	$[10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$					
0%	625,0	0,7	2569	0	0,00	0,00	1,54	0,24	1,60	0,22
10%	628,9	0,6	-533	34	0,02	0,08	0,02	0,01	0,03	0,02
20%	630,9	0,6	2113	50	1,88	0,50	1,35	0,09	1,46	0,13
30%	631,3	0,9	1974	40	1,92	0,42	1,83	0,17	2,00	0,17
40%	627,1	0,7	1748	82	1,77	0,15	1,56	0,09	1,55	0,18
50%	620,4	0,8	1422	0	1,63	0,13	2,03	0,40	1,83	0,20
60%	631,4	0,9	1311	41	2,37	0,42	2,30	0,33	1,52	0,29
70%	632,1	0,7	1041	72	2,21	0,07	1,95	0,50	1,82	0,20
80%	626,7	0,7	724	59	1,73	0,19	1,38	0,50	1,67	0,00
90%	621,9	0,6	364	60	2,27	0,30	1,04	0,00	1,83	0,15

Anhang 9: Tabelle zu Abb. 51 (S. 71), 54 (S. 74) und 55 (S. 74)

Na-Anteil	T	ΔT	p	Δp	D_{Na}	ΔD_{Na}	D_{Rb}	ΔD_{Rb}	D_{Nitrat}	ΔD_{Nitrat}
	[K]	[K]	[bar]	[bar]	$[10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$					
0%	624,5	0,6	4152	60	---	---	1,22	0,19	1,03	0,30
10%	627,2	0,8	3866	49	1,47	0,43	1,20	0,12	1,21	0,13
20%	622,3	2,1	3437	---	0,82	0,15	0,82	0,08	1,09	0,22
30%	621,6	1,1	3194	66	1,57	0,19	1,23	0,08	1,39	0,27
50%	624,7	2,9	2537	66	1,61	0,16	1,16	0,15	1,45	0,30
60%	627,6	1,7	2002	105	1,37	0,09	1,33	0,16	1,61	0,11
90%	622,6	0,8	627	62	2,04	0,19	1,84	0,32	1,63	0,30
100%	617,7	1,2	42	73	2,34	0,13	---	---	1,99	0,17
40%	611,9	1,3	2507	69	0,89	0,08	0,98	0,08	1,04	0,08
70%	614,6	1,4	1544	58	1,52	0,08	1,44	0,19	1,59	0,04
80%	630,8	0,7	1125	56	2,34	0,16	2,47	---	1,63	0,25

Verzeichnis der Abkürzungen

MD	molecular dynamics, Molekulardynamik
MSD	mean square displacement, mittlere quadratische Verschiebung
PDF	pair distribution function, Paarverteilungsfunktion
SDC	self diffusion coefficient, Selbstdiffusionskoeffizient
VAC	velocity autocorrelation function, Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion
NVE	Teilchenzahl N, Volumen V, Energie E

Stichwortverzeichnis

A

ab-initio-Simulationen.....82

B

Bindungslänge.....4

Blocking-Algorithmus.....13

Boltzmann-Konstante.....16

C

Coulombwechselwirkung.....11

D

Druck.....16

E

Einstein-Relation.....22

Ensemble.....15

Equilibrierung.....28

Ewald-Summation.....11

G

Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion.....21

I

inverse Fehlerfunktion.....12

K

Konfiguration.....	3
Konvergenzparameter.....	12, 30

M

mean square displacement.....	22
mikrokanonisches Ensemble.....	15
minimum-image-Kriterium.....	11
Mittlere quadratische Verschiebung.....	22
Molekulardynamische Simulation.....	3
MSD.....	22

N

Nitratanion.....	4
NVE-Ensemble.....	15

P

Paarverteilungsfunktion.....	20
pair distribution function.....	20
Partialladung.....	4
PDF.....	20
Periodische Randbedingungen.....	10
Phasenraum.....	3

Q

Quaternionen.....	9
-------------------	---

S

SDC.....	21
Selbstdiffusionskoeffizient.....	21
self diffusion coefficient.....	21

T

Temperatur.....	15
Tracerdiffusion.....	6
Trägheitsmoment.....	9
Translation.....	8

V

VAC.....	21
van-der-Waals-Wechselwirkung.....	30
velocity autocorrelation function.....	21
Velocity-Verlet-Algorithmus.....	8
Verlet-Algorithmus.....	8
Vibration.....	4

Z

Zeitinkrement.....	28
--------------------	----

Tabellarischer Bildungsgang

Gerrit Vöhringer

geb. 27.1.1968 in Bonn

1974 - 1978	Katholische Grundschule Holzlar, Bonn
1987 - 1987	Clara-Schumann-Gymnasium Bonn mit Abschluß Allgemeine Hochschulreife
4/89 - 12/95	Studium der Physik an der RWTH-Aachen Abschluß »Diplom-Physiker« am 20.12.95
1/96 - 5/2000	Promotion am Institut für Physikalische Chemie der RWTH Aachen im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Richter Mündliche Doktorprüfung am 31.5.2000