

Molekulardynamik Computersimulation einer amorph–kristallinen SiO₂ Grenzschicht

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
am Fachbereich Physik der
Johannes Gutenberg–Universität Mainz

vorgelegt von

Torsten Stühn
geboren in Siegen

Mainz, im Dezember 2004

Torsten Stühn

Molekulardynamik-Computersimulation einer amorph/kristallinen SiO₂-Grenzschicht

In der vorliegenden Arbeit werden Molekulardynamik-Computersimulationen zur Untersuchung der statischen und dynamischen Eigenschaften einer amorph/kristallinen Siliziumdioxid(SiO₂)-Grenzschicht durchgeführt. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse sind ein erster Schritt auf dem Weg zum Verständnis glaskeramischer Materialien auf einer atomaren Skala. Die Grenzfläche wird von der [100]-Ebene des β -Kristobalit-Kristalls und der flüssigen SiO₂-Phase gebildet und in einem Temperaturbereich zwischen 2900 K und 3100 K im Zustand eines metastabilen Gleichgewichts untersucht. Als Modellpotential zur Beschreibung der mikroskopischen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen wird ein einfaches Paarpotential aus der Literatur verwendet, das sowohl die Struktur der kristallinen Phase als auch die der flüssigen Phase gut reproduziert. Die Position der Grenzschicht wird anhand des Intensitätsverlaufes des ersten Bragg-Peaks aus dem statischen Strukturfaktor bestimmt. Die Dicke der Grenzschicht beträgt dabei etwa 5 Å. Bezogen auf die Dichte und die potentielle Energie der Teilchen erstreckt sich der Übergang von der flüssigen in die kristalline Phase über 3-5 Atomlagen und damit über 4 – 8 Å. Ein Layering-Effekt der Dichte in der flüssigen Phase in der Nähe der Grenzschicht wird nicht beobachtet. Der Einfluß der Grenzschicht auf statische Größen, welche das System auf einer mittlereichweitigen Längenskala beschreiben (z. B. Koordinationszahlverteilung und Ringverteilung) reicht demgegenüber um bis zu 10 – 15 Å in die flüssige Phase hinein und manifestiert sich in Defektstrukturen, wie z. B. der Erhöhung der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von 5-fach koordiniertem Silizium und der vermehrten Bildung von 2er-Ringen in der Flüssigkeit. Dies begünstigt das Aufbrechen und Umklappen von Si-O-Bindungen und führt zu einer Beschleunigung der Dynamik und einer Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit in der Flüssigkeit.

Im weiteren wird die Hochfrequenzdynamik der reinen SiO₂-Flüssigkeit untersucht. Dazu berechnen wir die vibratorische Zustandsdichte in harmonischer Näherung aus der inhärenten Struktur. Wir finden einen stark ausgeprägten Peak bei einer Frequenz von 0.6 THz, dessen Position von der Systemgröße abhängt. Dieser Peak kann der niederenergetischsten transversalen akustischen Mode zugeordnet werden, die auch als Scherschwingung des Systems direkt sichtbar ist. Zusätzlich finden wir einen breiten nahezu isolierten Peak im Bereich der Frequenzen des sog. Bosonen-Peaks.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Molekulardynamik-Simulation und SiO₂-Modell	5
1.1 Der Velocity-Verlet-Algorithmus	5
1.2 Das SiO ₂ -Modell	6
1.3 Ewaldsummation in stabförmiger Geometrie	9
1.4 Rechenaufwand	13
2 Präparation der Grenzfläche	15
2.1 β -Kristobalit	15
2.2 Simulationsdetails	17
2.3 Herstellung der Startkonfigurationen	18
3 Statische Größen	29
3.1 Simulationsdetails	29
3.2 Zweidimensionaler statischer Strukturfaktor	33
3.3 Dichteprofil	43
3.4 Partielle Paarkorrelationsfunktionen	47
3.5 Koordinationszahlen	54
3.6 Ringstatistik	57
3.7 Bondwinkelverteilung	63
3.8 Potentielle Energie der Einzelatome	68
3.9 Zusammenfassung und Vergleich der statischen Ordnungsparameter	70
4 Dynamische Größen	73
4.1 Dynamische Größen im mikrokanonischen Ensemble	73
4.2 Mittleres Verschiebungsquadrat	76
4.3 Diffusionskonstante	83
5 Hochfrequenzdynamik der reinen SiO₂-Flüssigkeit	85
5.1 Vibratorische Zustandsdichte	85
Zusammenfassung	95

Anhang	98
A Schmelzverhalten aller Einzelruns	99
B Programm-Code	113
B.1 Das Simulations-Programm	113
Abbildungsverzeichnis	147
Tabellenverzeichnis	152
Literaturverzeichnis	153

Einleitung

Glaskeramische Materialien spielen seit vielen Jahren eine wichtige Rolle in den verschiedensten Bereichen des alltäglichen Lebens und der wissenschaftlichen Forschung. Zu den bekanntesten Beispielen für ihre Anwendung zählen die weit verbreiteten glaskeramischen Kochfelder moderner Küchenherde oder die Verwendung spezieller Glaskeramiken zur Herstellung großer astronomischer Spiegel. Auch in der Mikrolithografie spielen Optiken aus Glaskeramik eine wichtige Rolle bei der Herstellung moderner Computerchips.

In ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden sich die Glaskeramiken nicht sehr von den zugrundeliegenden Gläsern, die die Ausgangsbasis bei ihrer Produktion darstellen. Der grundlegende Unterschied zwischen einem Glas und einer Glaskeramik, sind die in der Glaskeramik enthaltenen nanoskopischen Kristalle, die in die amorphe Phase eingebettet sind. Abbildung 1 zeigt schematisch diese Einbettung von Nanokristallen in eine amorphe Matrix. Glaskeramiken sind also ein Gemisch aus geordneten und ungeordneten Bereichen. Der Anteil der kristallinen Phase am gesamten Volumen kann dabei 80 % und mehr betragen.

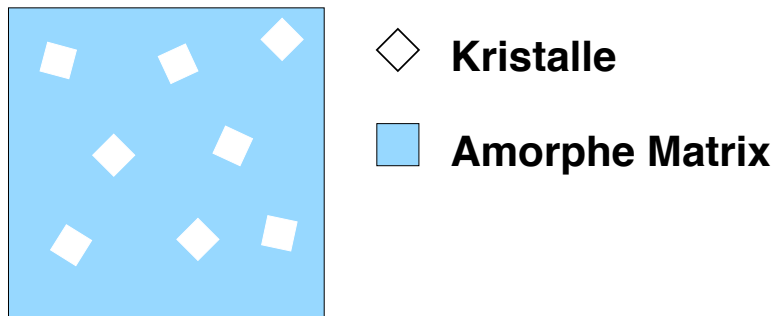


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines glaskeramischen Materials.

Am Beginn des Prozesses zur Herstellung einer Glaskeramik steht das Schmelzen und Mischen des Ausgangsglases in einem herkömmlichen Schmelzofen. Anschließend wird das reine Glas mit verschiedenen Methoden, wie z. B. durch Pressen, Glasblasen oder Walzen, die seit altersher zur Glasverarbeitung eingesetzt werden, in seine endgültige Form gebracht. Nach dem Abkühlen wird das Glas in einem zweistufigen Prozess, bei dem sich durch Erhitzen zunächst nur die Kristallisationskeime bilden und anschließend bei höherer Temperatur die eigentliche Kristallisation stattfindet, in eine

Glaskeramik umgewandelt. Die Dauer der verschiedenen Heizperioden bestimmt dabei die Größe und die Kristallphase der einzelnen Nanokristalle und beeinflusst damit die späteren Materialeigenschaften wesentlich [1]. Die Optimierung dieser Prozesse und die Verbesserung des Verständnisses der atomaren Mechanismen bei der Nukleation und Kristallisation sind auch heute noch ein Gegenstand aktueller Forschung. Mechanische Eigenschaften wie Bruchfestigkeit und Stabilität einer Glaskeramik werden davon beeinflusst, in welcher Weise die Kristalle in die amorphe Matrix eingebaut sind und wie die Grenzfläche zwischen Kristall und amorpher Matrix aussieht. Diese Frage ist bisher weitgehend ungeklärt.

Auch in anderen Bereichen technologisch wichtiger Phänomene wie Kristallwachstum, Schmelz- und Nukleationsprozesse ist es von entscheidender Bedeutung, detaillierte Informationen über die statischen und dynamischen Eigenschaften der flüssig/kristallinen Grenzschicht zu haben, in der sich diese Prozesse abspielen. Da die Grenzschicht zwischen zwei kondensierten Phasen ähnlicher Dichte liegt, sind experimentelle Messungen auf diesem Gebiet nur sehr schwierig durchzuführen, was sich darin äußert, daß es nur sehr wenige experimentelle Daten für solche Systeme gibt. Eine effektive Methode um diesen Bereich trotzdem untersuchen zu können findet man in der theoretischen Physik in Form von Computersimulationen. Insbesondere auf der atomaren Längenskala können Computersimulationen nicht nur zur Interpretation experimenteller Daten beitragen, sondern überdies auch Informationen über die zu untersuchenden Systeme liefern, die in Experimenten überhaupt nicht oder nur sehr schwer zugänglich sind.

Auf dem Gebiet der Untersuchung von strukturellen Gläsern und Flüssigkeiten mit Hilfe von Computersimulationen sind in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht worden, die nicht zuletzt durch die enorme Steigerung der Rechenleistung moderner Computer ermöglicht wurden. Angefangen bei den ersten MD-Simulationen, die in den 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts von Alder und Wainwright [2] zur Bestimmung des Phasendiagrammes von Harte-Kugel-Systemen durchgeführt wurden über das erste Modell für amorphes SiO_2 von Bell und Dean 1970 [3] bis hin zu den modernen SiO_2 -Potentialen *TTAM* [4] und *BKS* [5] konnte mit Computersimulationen das atomare Verständnis von Gläsern verbessert werden. Einen Überblick über diese Entwicklungen findet man z. B. in den Referenzen [6–8]. Eine Einführung und Vertiefung allgemeiner Simulationsmethoden geben die Lehrbücher von Allen [9] und Frenkel [10].

Insbesondere das reine Quarzglas SiO_2 , das in Form von Quarzsand ein Grundbaustein sehr vieler gebräuchlicher Gläser, einschließlich des gewöhnlichen Fensterglases, ist, wurde in Computersimulationen ausführlich untersucht [11–16]. Dabei wurde als SiO_2 -Modell ein von van Beest, Kramer und van Santen entwickeltes, und in der Literatur als *BKS*-Potential [5] bekanntes, reines Paarpotential eingesetzt. Dieses Modellpotential reproduziert viele statische und dynamische Eigenschaften, sowohl von der SiO_2 -Flüssigkeit und des Glases, als auch von verschiedenen SiO_2 -Kristallphasen. Ausserdem existieren effiziente Algorithmen für dieses Potential, so daß mit modernen Computern auch Systeme mit mehreren tausend Teilchen simuliert werden können.

Auch Untersuchungen von reinen SiO_2 -Oberflächen mit Hilfe von klassischen und quantenmechanischen Computersimulationen wurden vor Kurzem durchgeführt [17, 18]. Im Hinblick auf ein möglichst einfaches aber trotzdem noch realistisches Modell für eine amorph/kristalline Grenzschicht, als wesentlicher Bestandteil einer Glaskeramik, bietet sich deshalb die Untersuchung eines reinen SiO_2 -Systems, das aus einer kristallinen und einer amorphen bzw. flüssigen SiO_2 -Phase besteht, an.

Die in der Grenzschicht, bzw. in den beiden unterschiedlichen kondensierten Phasen, zu untersuchenden Eigenschaften kann man grob in drei Kategorien unterteilen:

Struktur

Die Frage nach der Längenskala auf der sich die Struktur beim Übergang von der flüssigen Phase in die kristalline Phase ändert, ist dabei von besonderer Bedeutung. Wichtig ist z. B. die Untersuchung von Dichteschwankungen beim Übergang von der flüssigen in die kristalline Phase. Auch die Untersuchung von statischen Strukturparametern und die eng damit zusammenhängenden Paarkorrelationsfunktionen machen Aussagen zur statischen Struktur der Grenzschicht. Speziellere Größen, die in der flüssigen Phase experimentell nicht zugänglich sind, die aber in Computersimulationen sehr gut bestimmt werden können, sind Bindungswinkelverteilungen und Ringverteilungen.

Dynamik

Bei der Untersuchung der dynamischen Größen steht das Verhalten des Systems auf verschiedenen Zeitskalen im Mittelpunkt. Über die Bestimmung der Diffusionskonstanten der einzelnen Teilchensorten kann man z. B. Aussagen über das Langzeitverhalten des Systems machen. Diese Informationen spielen eine wichtige Rolle beim Verständnis von Kristallisations- und Schmelzprozessen. Eine weitere wichtige dynamische Größe ist das mittlere Verschiebungsquadrat. Es macht Aussagen über die Dynamik des Systems auf sehr kurzen und mittleren Zeitskalen. Im Langzeitverhalten ist es ausserdem direkt proportional zur Diffusionskonstanten.

Thermodynamik

Als Beispiele für die thermodynamischen Größen seien an dieser Stelle die freie Energie und die Grenzflächenspannung der flüssig/kristallinen Grenzschicht erwähnt. Deren analytische oder genaue numerische Bestimmung ist jedoch bislang nur in einfachen Modellsystemen gelungen. Insbesondere für Monte-Carlo-Simulationen wurden effektive Verfahren entwickelt, die in semi-großkanonischen Simulationen die Berechnung der freien Energie von Grenzflächen zwischen verschiedenen Phasen in einem Gittergas-Modell erlauben [19]. Auch in anderen Systemen, die gut mit Monte-Carlo(MC)-Simulationen untersucht werden können, lassen sich die thermodynamischen Größen oft sehr gut bestimmen. Dazu gehören z. B. reine Silizium-Systeme und Grenzflächen zwischen Si- und SiO_2 [20], da hierfür geeignete MC-

Modelle existieren. Aktuelle Untersuchungen thermodynamischer Größen in der flüssig/kristallinen Grenzschicht eines einfachen Lennard-Jones-Systems, die mit Hilfe von Molekulardynamik-Simulationen durchgeführt wurden, finden sich z. B. in [21]. Zu den einfachen Modellsystemen, in denen thermodynamische Größen an einer Grenzfläche mit Hilfe von Computersimulationen bestimmt wurden, gehören auch das Harte-Kugel-Modell, das auch analytisch sehr gut mit Hilfe der Dichte-Funktional-Theorie beschrieben werden kann [22, 23] oder das einkomponentige Lennard-Jones-System [24]. Eine weitere Methode, die die Bestimmung der Grenzflächenspannung in Molekulardynamik-Simulationen erlaubt und die erfolgreich in Simulationen dünner Lennard-Jones-Polymerfilme angewendet wurde [25], basiert auf der Integration der Anisotropie des Drucktensors entlang eines Weges senkrecht zur Grenzfläche. Diese Methode erfordert jedoch eine sehr genaue Berechnung des ortsabhängigen Drucktensors und ist in komplexeren Systemen zu aufwendig.

Im Vergleich zum Lennard-Jones- oder Harte-Kugel-System ist das SiO_2 -Modellsystem aufgrund seiner langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung wesentlich komplexer. Die thermodynamischen Größen sind nur mit erheblichem numerischem Aufwand zu bestimmen, da dafür in den meisten Fällen sehr große Systeme simuliert werden müssen, um den statistischen Fehler klein zu halten. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt deshalb in der Untersuchung der statischen und der dynamischen Größen des SiO_2 -Systems.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Nach einer Einführung in die für die MD-Simulation verwendeten numerischen Verfahren und die Beschreibung des SiO_2 -Modells und dessen Implementierung (Kapitel 1), wird im Kapitel 2 ausführlich auf die Problematik der Erzeugung von geeigneten Startkonfigurationen für die eigentlichen Grenzflächen-Simulationen eingegangen. In Kapitel 3 werden die statischen Größen des Systems diskutiert. Insbesondere wird dabei darauf eingegangen, wie weit in die flüssige Phase hinein die verschiedenen physikalischen Ordnungsparameter durch die Anwesenheit des Kristalls beeinflusst werden und welche Breite die Grenzschicht einnimmt. Außerdem wird hier diskutiert, inwieweit die verschiedenen Ordnungsparameter geeignet sind, um die flüssige von der kristallinen Phase zu unterscheiden. In Kapitel 4 werden die dynamischen Größen des mittleren Verschiebungsquadrates und der Diffusion der Teilchen in der Grenzschichtregion untersucht. Im Kapitel 5 wird schließlich noch auf die Hochfrequenzdynamik des rein flüssigen Systems eingegangen. Dafür wird die vibratorische Zustandsdichte in der harmonischen Näherung berechnet. Aufgrund der in dieser Arbeit eingesetzten langgezogenen Boxgeometrie können auch noch sehr niedrige Frequenzen im Bereich der akustischen Moden im Schwingungsspektrum des SiO_2 -Modellsystems untersucht werden.

Kapitel 1

Molekulardynamik-Simulation und SiO₂-Modell

In einer klassischen MD-Simulation werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_i U(\{\mathbf{r}_i\}) \equiv \mathbf{F}_i \quad (1.1)$$

für ein Vielteilchensystem aus N Atomen mit kartesischen Koordinaten \mathbf{r}_i , $i=1, \dots, N$, numerisch gelöst, wobei m_i die Masse von Teilchen i , $U(\mathbf{r}_i)$ die Potentialfunktion und \mathbf{F}_i die Kraft auf das Teilchen i ist. Als Lösung der N gekoppelten Differentialgleichungen (1.1) erhält man die Phasenraumtrajektorie der Teilchen, mit Hilfe derer durch Zeitmittelung die durch die statistische Mechanik begründeten statischen und dynamischen Korrelationsfunktionen bestimmt werden können.

1.1 Der Velocity-Verlet-Algorithmus

Die Integration der Bewegungsgleichungen (1.1) erfolgt mit Hilfe des *Velocity-Verlet-Algorithmus*, der eine einfache Folgerung aus der Taylor-Entwicklung der Position der einzelnen Teilchen ist. Ausgehend von

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}_i(t)(\delta t)^2 + \mathcal{O}((\delta t)^3) \quad (1.2)$$

ergibt sich durch Anwendung auf $\mathbf{r}_i((t + \delta t) - \delta t)$

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(t + \delta t) - \dot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t)\delta t + \ddot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t)(\delta t)^2 + \mathcal{O}((\delta t)^3) . \quad (1.3)$$

Mit der Ersetzung $\mathbf{F}_i(t) = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i$ ergibt (1.2) gerade den Ortsanteil und die Addition von (1.2) und (1.3) den Geschwindigkeitsanteil des *Velocity-Verlet-Algorithmus*:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t)\delta t + \mathbf{F}_i(t) \frac{(\delta t)^2}{2m_i} \\ \mathbf{v}_i(t + \delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2m_i} [\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \delta t)] \quad , \end{aligned} \quad (1.4)$$

wobei \mathbf{v}_i die Geschwindigkeit des i -ten Teilchens ist. Dieser Algorithmus ist exakt bis zur Ordnung $(\delta t)^2$ und wegen seiner Zeitumkehrinvarianz numerisch sehr stabil [10].

1.2 Das SiO_2 -Modell

Zur Untersuchung der amorph/kristallinen, bzw. flüssig/kristallinen Grenzschicht eines reinen SiO_2 -Systems wird ein Modell-Potential benötigt, das beide Phasen gut reproduzieren kann. Die kristalline Phase, die wir dabei in unseren Simulationen nachbilden wollen, ist der β -Kristobalit. Ein besonderes Merkmal sowohl der kristallinen, als auch der flüssig/amorphen Phase von SiO_2 , das sich in experimentellen Untersuchungen zeigt, ist die Ausbildung lokaler SiO_4 -Tetraeder, die in der flüssigen Phase auch bei Temperaturen weit oberhalb der Schmelztemperatur $T \approx 2000$ K noch stabil sind [26]. Ein Potential, dessen Parameter für diese Struktur mit Hilfe von *ab initio* Rechnungen optimiert wurde, ist das bereits im Jahre 1990 von van Beest, Kramer und van Santen entwickelte und nach ihnen benannte BKS-Potential [5]. Es handelt sich dabei um ein reines Paarpotential mit der folgenden funktionalen Form:

$$u(r_{\alpha\beta}) = \frac{q_\alpha q_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} + A_{\alpha\beta} \exp(-B_{\alpha\beta} r_{\alpha\beta}) - \frac{C_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}^6} \quad \text{mit } \alpha, \beta \in \{\text{Si}, \text{O}\} \quad (1.5)$$

mit den Parametern

$\alpha\beta$	$A_{\alpha\beta}$ [eV]	$B_{\alpha\beta}$ [\AA^{-1}]	$C_{\alpha\beta}$ [eV \AA^{-6}]
O–O	1388.773	2.76	175.00
Si–O	18003.7572	4.87318	133.5381
Si–Si	0	0	0

Es besteht aus einem langreichweitigem Coulomb-Term, der die effektiven Ladungen der beteiligten Teilchen mit $q_{\text{Si}}=2.4$ und $q_{\text{O}}=-1.2$ ansetzt, und für die Si–O– und O–O–Wechselwirkung zusätzlich aus einem sog. *Buckingham-Potential*, das sich aus einem anziehendem van–der–Waals–Term ($\propto r^{-6}$) und einem abstoßenden exponentiellen Term zusammensetzt.

Eine Besonderheit des Potentials besteht darin, daß es, obwohl es sich um ein reines Paarpotential handelt, in der Lage ist, die Struktur von SiO_2 sowohl in der unterkühlten Flüssigkeit (vgl. [11, 13, 15, 27]) als auch in der kristallinen Phase (β -Kristobalit, vgl. [28]) wiederzugeben. Dies ist möglich aufgrund der Konkurrenz der Terme für die

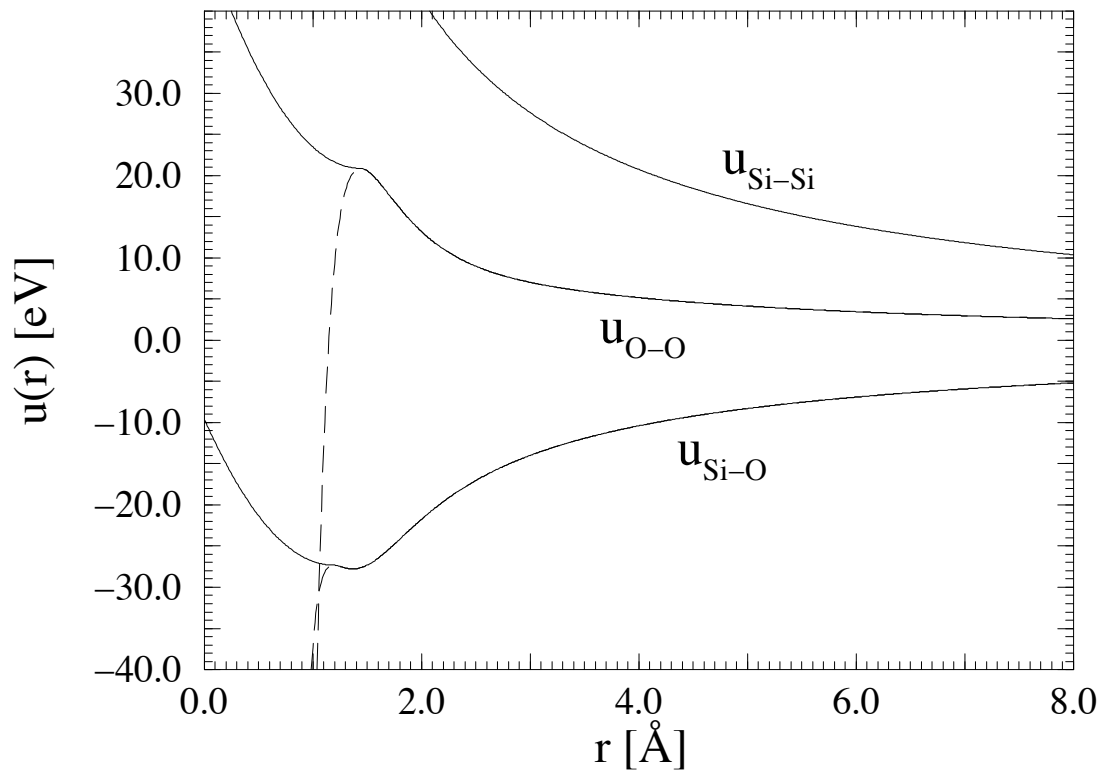


Abbildung 1.1: Potentiale für die Si-O-, Si-Si- und O-O-Wechselwirkung nach Kramer *et al.* [29]. Die gestrichelten Linien zeigen $u_{\text{Si-O}}$ und $u_{\text{O-O}}$ ohne Modifikation für kleine Abstände

verschiedenen Teilchensorten, die Energieminima genau für die tetraedrische Struktur liefert, die beiden Phasen zugrunde liegt.

Daneben liefert das Potential auch für verschiedenste dynamische Größen, z.B. dynamische Strukturfaktoren, Selbstdiffusionskonstanten und Viskosität, realistische Ergebnisse, wie von Horbach und Mitarbeitern [12, 13, 15] gezeigt wurde. Basierend auf den Resultaten in Referenz [13, 15] scheint das BKS-Potential also auch für unsere Zwecke ein sehr geeignetes Potential zu sein, woraufhin auch der dort verwendete Algorithmus als Ausgangsbasis für unsere Simulationen verwendet wird. Auf die von uns angebrachten Anpassungen wird in den folgenden Abschnitten eingegangen.

In Abbildung 1.1 sind die Potentiale für die Si-Si-, O-O- und Si-O-Wechselwirkung nach Kramer *et al.* [29] gezeigt. Im Falle der O-O- und Si-O-Wechselwirkung sind zwei Modifikationen zu erwähnen, die in der Arbeit von Vollmayr *et al.* [27] eingeführt und in der vorliegenden Arbeit übernommen wurden. Zunächst einmal werden die Buckingham-Anteile von $u_{\text{O-O}}(r)$ und $u_{\text{Si-O}}(r)$ bei $r = 5.5\text{Å}$ abgeschnitten und nach null verschoben, um sie stetig zu machen. Mit dieser Maßnahme wird die experimentelle Dichte von SiO_2 sehr gut reproduziert, während sich bei Mitnahme der Wechselwirkungen mit $r > 5.5\text{Å}$ eine Dichte ergibt, die etwa 10% zu groß ist [30]. Die zweite Modifikation betrifft die kleinen Abstände, wo $u_{\text{O-O}}$

und $u_{\text{Si-O}}$ aufgrund des van-der-Waals-Terms anziehend werden. Diese unphysikalische Eigenschaft wird durch das stetige Anfügen folgender quadratischer Polynome an das BKS-Potential für $r \leq r_{\text{cut}}$ beseitigt:

$$u_{\text{O-O}}(r) = 20.868\text{eV} + 13.5 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}^2} (r - 1.439\text{\AA})^2 \text{ mit } r_{\text{cut}} = 1.439\text{\AA} \quad (1.6)$$

$$u_{\text{Si-O}}(r) = -27.316\text{eV} + 12.5 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}^2} (r - 1.194\text{\AA})^2 \text{ mit } r_{\text{cut}} = 1.194\text{\AA} \quad (1.7)$$

Die Potentiale (1.6) und (1.7) sind nur für sehr hohe Temperaturen von Bedeutung, wo sie verhindern, daß das System instabil wird. Damit Gleichung (1.7) für die Si-O-Wechselwirkung zur Anwendung kommt, müssen die Teilchen eine Potentialbarriere überwinden, die in der Größenordnung von 5000K liegt. Nach unseren Erfahrungen kommt dies selbst bei der höchsten simulierten Temperatur von 6100K nur sehr selten vor, d.h. die effektive Barriere liegt sogar noch höher als 5000K.

Durch das einfache Abschneiden der Buckingham-Anteile und die Verschiebung nach null, wie es in [11, 12] vorgenommen wurde, ergibt sich das Problem, daß am cut-off zwar die Potentialfunktion stetig ist, die Kraft, als Gradient des Potentials jedoch nicht mehr. Dies war möglicherweise auch die Ursache für die in [12] erwähnte leichte Drift in der Gesamtenergie bei sehr langen mikrokanonischen Simulationen. Wir haben in unseren Simulationen deshalb eine weitere Modifikation des Potentials vorgenommen. Um auch die Stetigkeit der Kraft am cut-off zu gewährleisten, haben wir sowohl den Buckingham-Anteil als auch den Ortsraumanteil des Coulombpotentials (siehe Abschnitt 1.3) durch Multiplikation mit einer Exponentialfunktion der folgenden Form am cut-off geglättet:

$$f_{\text{smooth}} = \exp\left(-\frac{d}{(r_{ij} - r_c)^2}\right), \text{ mit } d = 0.05\text{\AA}^2. \quad (1.8)$$

Mit dieser Modifikation, war auch bei Läufen mit $5 \cdot 10^6$ -MD Schritten keine Drift mehr in der potentiellen Energie zu beobachten.

Simulationseinheiten

Zur besseren Übersicht seien hier noch einmal alle Simulationseinheiten angegeben, wie sie in den Algorithmen für das SiO_2 -System verwendet werden:

- Längen in \AA
- Energien in eV
- Massen in $u = 1.67242 \cdot 10^{-27} \text{kg}$
mit den Literaturwerten [31] $m_{\text{Si}} = 28.086u$ und $m_{\text{O}} = 15.9994u$
- Temperaturen in $\text{eV}/k_{\text{B}} = 1.160378 \cdot 10^4 \text{K}$

- Zeiten in $\text{\AA} \sqrt{\frac{u}{\text{eV}}} = 1.0217 \cdot 10^{-14} \text{s}$
- Drücke in $\text{eV}/\text{\AA}^3 = 160.219 \text{GPa}$
- Anzahl der Teilchen $N = 1944$
- Schrittweite $\delta t = 1.6 \text{fs}$

1.3 Ewaldsummation in stabförmiger Geometrie

Eine der Schwierigkeiten, bei unseren Berechnungen stellt der langreichweitige Coulomb-Anteil des BKS-Potentials dar. Es genügt hier nicht, nur die $\frac{1}{r}$ -Wechselwirkung aller Teilchen untereinander in der Simulationsbox zu berücksichtigen. Unter der Annahme von periodischen Randbedingungen in allen drei Raumrichtungen müssen auch alle Wechselwirkungen der Teilchen aus den periodisch fortgesetzten Bildboxen mit einbezogen werden. In Abbildung 1.2 ist dieser Sachverhalt dargestellt. Ein Teilchen an der Position \mathbf{r}_i in der Urbox wechselwirkt nicht nur mit einem Teilchen \mathbf{r}_j in der gleichen Box, sondern auch mit den Teilchen an $\mathbf{r}_{i'}$ und $\mathbf{r}_{j'}$ in der periodisch fortgesetzten Bildbox.

In einer gegebenen Teilchenkonfiguration $\{x_i, y_i, z_i\}_{i=1, \dots, N}$ wechselwirkt also jedes Teilchen mit allen $N - 1$ anderen Teilchen in der Urbox sowie mit sämtlichen periodischen Bildern aller Teilchen an den Orten $\{x_i + n_x L_x, y_i + n_y L_y, z_i + n_z L_z\}_{i=1, \dots, N, n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z} \setminus \{0\}}$, wobei L_x , L_y und L_z die Boxlängen in den 3 Raumrichtungen sind.

Für den Coulombanteil der Potentialfunktion ergibt sich damit die Gittersumme :

$$U_c(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{n_x=-\infty}^{\infty} \sum_{n_y=-\infty}^{\infty} \sum_{n_z=-\infty}^{\infty} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j \text{ für } \mathbf{n}=0}}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1.9)$$

mit

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j + n_x L_x)^2 + (y_i - y_j + n_y L_y)^2 + (z_i - z_j + n_z L_z)^2}. \quad (1.10)$$

Diese Summe konvergiert nur sehr langsam und würde deshalb in dieser Form in einer Computersimulation einen zu hohen Rechenaufwand bedeuten. Ausserdem ist sie nur bedingt konvergent, d.h. ihre Konvergenz hängt von der Reihenfolge ab, mit der die Summanden aufaddiert werden.

Eine andere Methode zur Berechnung solcher Summen, bei der das Problem der zu langsamen Konvergenz nicht mehr besteht, wurde 1921 von Ewald [32] formuliert und wird daher Methode der *Ewaldsummen* genannt. Ausführliche Darstellungen dieser Methode findet man in Lehrbüchern, z.B. in [10] und [9], wobei dort jedoch meist von kubischen Simulationsboxen ausgegangen wird. Da in der vorliegenden Arbeit keine

$$S_1 := \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}\Lambda|} \operatorname{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}\Lambda|) \quad (1.15)$$

$$S_2 := \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{2q_i q_j}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha d\rho \exp(-\rho^2 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}\Lambda|^2) \quad (1.16)$$

Bei entsprechender Wahl des Parameters α ist die Summe S_1 bereits eine schnell konvergierende und absolut konvergente Reihe. Für S_2 erreicht man dies, indem man die *Poissonsche Summationsformel* (θ -Transformation) [33] benutzt, die besagt, daß die Gittersumme über eine Funktion $F(\mathbf{n})$ gleich der Gittersumme über deren Fouriertransformierte $G(\mathbf{m})$ ist:

$$\sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} F(\mathbf{n}) = \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} G(\mathbf{m}). \quad (1.17)$$

Durch Anwendung dieser Formel auf S_2 und $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}\Lambda|$ erhält man:

$$S_2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{2q_i q_j}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha d\rho \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3 \setminus \{\mathbf{m}=0\}} \int d\mathbf{n} \exp(-\rho^2 r_{ij}^2) \exp(-2\pi i \mathbf{n} \cdot \mathbf{m}) - S_2^s. \quad (1.18)$$

Mit S_2^s werden die Terme für $i = j$ und $\mathbf{n} \equiv 0$ wieder abgezogen, die vorher miteinbezogen werden müssen, um Formel (1.17) anwenden zu können. Die Lösung der beiden Integrale in (1.18) unter Berücksichtigung einer stabförmigen Boxgeometrie führt auf¹

$$S_2 = \frac{1}{2\pi |\Lambda|} \sum_{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3} \frac{\exp(-(\frac{\pi \mathbf{m} \Lambda^{-1}}{\alpha})^2)}{(\mathbf{m} \Lambda^{-1})^2} \left| \sum_{i=1}^N q_i \exp(2\pi i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{m} \Lambda^{-1}) \right|^2 - S_2^s \quad (1.19)$$

Es bleibt noch die Summe S_2^s , die auch als *Selbstenergie* des Systems bezeichnet wird und die berechnet werden kann, indem wir zum Ausdruck (1.16) zurückgehen, und dort für $\mathbf{n} \equiv 0$ die Terme mit $i=j$ dadurch berechnen, daß wir die Abstände r_{ij} durch ϵ_i ersetzen und ϵ_i gegen null gehen lassen:

$$S_2^s = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{2q_i^2}{\sqrt{\pi}} \lim_{\epsilon_i \rightarrow 0} \int_0^\alpha d\rho \exp(-\epsilon_i^2 \rho^2) \quad (1.20)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \lim_{\epsilon_i \rightarrow 0} \frac{1 - \operatorname{erfc}(\alpha \epsilon_i)}{\epsilon_i} \quad (1.21)$$

¹Bei der Reduktion der Doppelsumme über i und j zu einer einfachen Summe über i haben wir ausgenutzt, daß $\sum_{i,j=1}^N e^{i(x_i - x_j)} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{ix_i} e^{-ix_j} = \left(\sum_{i=1}^N e^{ix_i} \right) \left(\sum_{j=1}^N e^{-ix_j} \right) = \left| \sum_{i=1}^N e^{ix_i} \right|^2$

Mit $\text{erfc}(x) \approx 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}x + \mathcal{O}(x^3)$ folgt schließlich für die Selbstenergie:

$$S_2^{\text{S}} = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2. \quad (1.22)$$

Die Summe S_1 konvergiert nun umso schneller, je größer α gewählt wird. Der *Minimum-Image-Konvention* folgend wollen wir für diesen Term einen Cut-Off-Radius r_C kleiner der halben Boxlänge erreichen, so daß ein Teilchen einer Simulationsbox mit den anderen genau einmal wechselwirkt, nämlich mit dem in der Box selbst oder dessen nächstgelegenen Bild in einer Nachbarbox. Genau wie im Abschnitt 1.2 hat auch hier der Cut-Off eine Unstetigkeit

Die Konvergenz von S_2 ist genau in umgekehrter Weise von der Wahl von α bestimmt, d.h. bei kleinem α müssen umso mehr Gittervektoren \mathbf{m} mit Betrag $m \leq m_C$ mitgenommen werden. Ziel ist es daher, die Parameter α und m_C so zu optimieren, daß bei vorgegebenem maximalem Fehler für die Berechnung der Ewaldsumme der Rechenaufwand minimal wird. Ausführliche Untersuchungen dazu findet man in den Referenzen [11, 12, 34]. Bei vorgegebenem α und m_C lautet die Endformel für den Coulombanteil der potentiellen Energie damit:

$$U_c(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j>i \\ r_{ij} < r_c}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \text{erfc}(\alpha r_{ij}) - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \\ + \frac{1}{2\pi V} \sum_{\substack{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3 \\ 0 < |\mathbf{m}| < m_c}} \frac{\exp(-\frac{\pi^2}{\alpha^2} m'^2)}{m'^2} \left| \sum_{i=1}^N q_i \exp(2\pi i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{m}') \right|^2 \quad (1.23)$$

dabei haben wir die folgenden Abkürzungen verwendet:

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}, \\ \mathbf{m}' = \begin{pmatrix} \frac{m_x}{L_x} \\ \frac{m_y}{L_y} \\ \frac{m_z}{L_z} \end{pmatrix}, \quad V = L_x L_y L_z. \quad (1.24)$$

Für die Coulombkraft $\mathbf{F}_{c,i}$ auf das Teilchen i ergibt sich:

$$\mathbf{F}_{c,i} = -\frac{\partial U_c}{\partial \mathbf{r}_i} \\ = \sum_{\substack{j=1 \\ 0 < r_{ij} < r_c}}^N q_i q_j \left(\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \exp(-(\alpha r_{ij})^2) + \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \right) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \\ + \frac{2}{V} \sum_{\substack{\mathbf{m} \in \mathbb{Z}^3 \\ 0 < |\mathbf{m}| < m_c}} q_i \mathbf{m}' \frac{\exp(-\frac{\pi^2}{\alpha^2} m'^2)}{m'^2} \text{Im} \left(e^{2\pi i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{m}'} \sum_{j=1}^N q_j e^{-2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{m}'} \right) \quad (1.25)$$

1.4 Rechenaufwand

Der größte Teil aller in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen wurde auf dem HP-Hochleistungsrechner des Rechenzentrums der Universität Mainz, einer HP Superdome/32 PA8700/750, durchgeführt. Insgesamt wurden dabei für alle Equilibrierungs- und Produktionsläufe etwa 600.000.000 MD-Schritte berechnet. Dies entspricht einer gesamten simulierten Zeit von 960 ns. Der Rechenaufwand dafür betrug, auf der oben genannten Hardwarearchitektur, etwa 50000 CPU-Stunden. Die Auswertung der dabei erzeugten Simulationsdaten wurde auf verschiedenen Linux-PCs durchgeführt.

Kapitel 2

Präparation der Grenzfläche

Reines SiO_2 tritt in einer Vielzahl verschiedener Kristallstrukturen auf. Für die Untersuchung einer flüssig/kristallinen Grenzfläche stellt sich also zunächst die Frage nach einer geeigneten kristallinen Phase. Ein vereinfachtes Phasendiagramm von SiO_2 ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Bei niedrigem Druck ist der β -Kristobalit die im Phasendiagramm unmittelbar an die flüssige Phase angrenzende Kristallphase. Die in dieser Arbeit vorliegenden Untersuchungen zur flüssig/kristallinen Grenzfläche von reinem SiO_2 beziehen sich deshalb auf die Grenzfläche zwischen der β -Kristobalit- und der flüssigen Phase von SiO_2 . Wie das Phasendiagramm in Abbildung 2.1 zeigt, liegt die Phasenkoexistenzlinie zwischen β -Kristobalit und Flüssigkeit bei einer Temperatur von $T_m \approx 2000$ K. Die niedrigste Temperatur, bei der wir in unser System noch thermisch equilibrieren können, liegt bei etwa 2500 K und damit weit oberhalb der Phasenkoexistenzlinie. Im Abschnitt 2.3 werden wir uns deshalb ausführlich mit einer Methode zur Herstellung von Startkonfigurationen für unsere Simulationen beschäftigen, die es uns erlauben wird, die Grenzschicht auch weit oberhalb der Schmelztemperatur noch zu untersuchen.

2.1 β -Kristobalit

Es soll nun zunächst kurz auf die Struktur des β -Kristobalits eingegangen werden. Weitergehende detaillierte Informationen und experimentelle Daten zu β -Kristobalit und anderen SiO_2 -Kristallformen finden sich beispielsweise in [26]. Klassische und quantenmechanische Computersimulationen zu reinen β -Kristobalit-Systemen wurden von Rickward *et al.* [28, 35] durchgeführt.

In Abbildung 2.2 ist eine idealisierte β -Kristobalit Einheitszelle dargestellt. Die Siliziumatome nehmen Positionen entsprechend eines Diamantgitters ein, d.h. zwei entlang der Raumdiagonalen gegeneinander verschobene fcc-Gitter. Zwischen je zwei Siliziumatomen befindet sich ein Sauerstoffatom. Die β -Kristobalit-Einheitszelle besteht damit aus 8 Silizium- und 16 Sauerstoff-Atomen. Damit bildet der β -Kristobalit ein perfektes Tetraedernetzwerk, wobei jeder Tetraeder aus einem zentralen Si-Atom

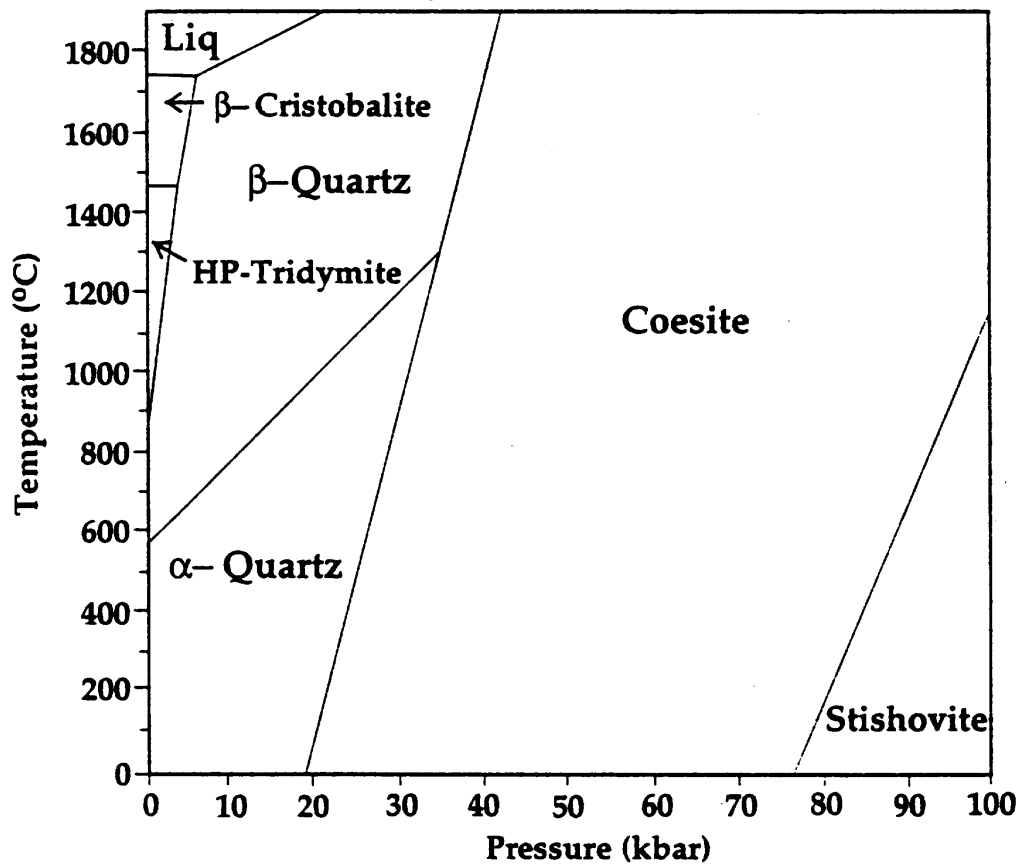


Abbildung 2.1: Vereinfachtes Phasendiagramm von SiO_2 [26].

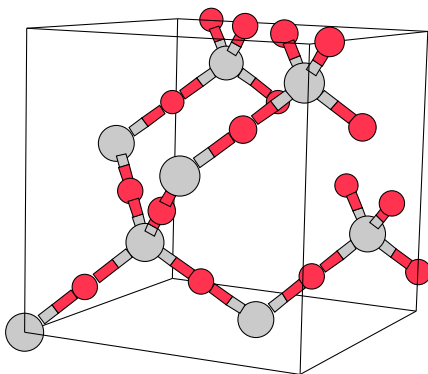


Abbildung 2.2: Idealisierte β -Kristobalite Einheitszelle.

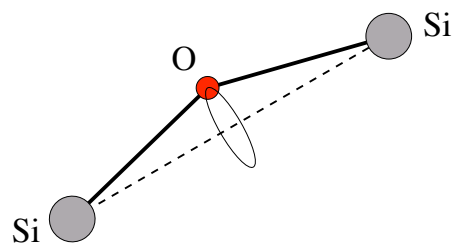


Abbildung 2.3: Rotation der O-Atome um die Si-Si Verbindungsachse [26].

besteht, das von 4 Sauerstoffatomen umgeben ist. Anders als im amorphen SiO_2 , das auch aus SiO_4 -Tetraedern besteht, die zu einem offenen Netzwerk, ohne langreichweitige Ordnung miteinander verbunden sind, ist das Tetraedernetzwerk im β -Kristobalit regelmäßig und es herrscht eine langreichweitige Ordnung vor. Da die SiO_4 -Tetraeder die grundlegende Struktur sowohl in flüssigem SiO_2 als auch im β -Kristobalit bilden, sind sich diese beiden Phasen auf lokalen und mittleren Längenskalen strukturell sehr ähnlich. Die strukturellen Unterschiede werden im Kapitel 3 für verschiedene statische Größen ausgearbeitet, die dann als Ordnungsparameter zur Charakterisierung des Übergangs von der flüssigen in die feste Phase, und damit der Grenzschicht, verwendet werden.

Die Einheitszelle hat bei normalem Druck, einer Temperatur von $T = 300 \text{ K}$ und einer Dichte von $\rho = 2.2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ eine Kantenlänge von 7.125 \AA [26]. Tatsächlich sitzen die Sauerstoffatome nicht direkt auf der Si-Si-Verbindungsachse, sondern rotieren, wie in Abbildung 2.3 dargestellt im statistischen Mittel mit einem Rotationsradius von ca. 0.4 \AA um diese Verbindungsachse herum. Dies konnte von Dove *et al.* [36] mit Hilfe von Neutronen-Streuexperimenten gezeigt werden. Die idealisierte β -Kristobalit Einheitszelle gibt also nur die Mittelwerte der tatsächlichen Atompositionen wieder.

2.2 Simulationsdetails

Alle unsere Simulationen werden in einem System mit periodischen Randbedingungen in allen drei Raumrichtungen durchgeführt, um Effekte freier Oberflächen zu vermeiden. Zur Simulation von Grenzflächen in solchen periodisch fortgesetzten Systemen empfiehlt sich eine *Sandwich*-Struktur wie sie in Abbildung 2.4 dargestellt ist. Die kristalline Phase ist damit eine in der (x,y)-Ebene unendlich ausgedehnte Scheibe mit endlicher Dicke ΔZ in der z-Richtung. Diese Geometrie zur Simulation von Grenzflächen wurde auch in anderen Computersimulationen verwendet [20, 37, 38]. Gegenüber anderen Geometrien, wie z.B. der eines endlichen konvexen Kristalls in einer amorphen Matrix, die sehr große Systeme erfordert, kommt man in einer Simulation mit einer *Sandwich*-Geometrie mit wesentlich weniger Atomen aus. Zusätzlich hat man in der *Sandwich*-Geometrie stets zwei, bei ausreichender Schichtdicke unabhängige, flüssig-kristalline Grenzflächen zur Verfügung.

Bei der Wahl der Ausdehnung der Simulationsbox in x- und y-Richtung (L_x und L_y) ist darauf zu achten, daß diese kompatibel mit der Periodizität der betrachteten Kristallstruktur ist. Dies bedeutet, daß L_x und L_y jeweils ganzzahlige Vielfache der Ausdehnung der Einheitszelle des Kristalls sein müssen. Der aus 648 Atomen bestehende Kristall in der Mitte der Simulationsbox in Abbildung 2.4 setzt sich zusammen aus $3 \times 3 \times 3 = 27$ β -Kristobalit Einheitszellen.

In all unseren Grenzflächen-Simulationen wurde ein System mit insgesamt 1944 Teilchen simuliert. Die Größe der Simulationsbox war dabei: $L_x = L_y = 21.375 \text{ \AA}$ und $L_z = 61.465 \text{ \AA}$ in den Simulationen der reinen Flüssigkeit und des Sandwichsystems, bzw. $L_z = 64.125 \text{ \AA}$ in den Simulationen des reinen Kristalls. Daraus ergibt

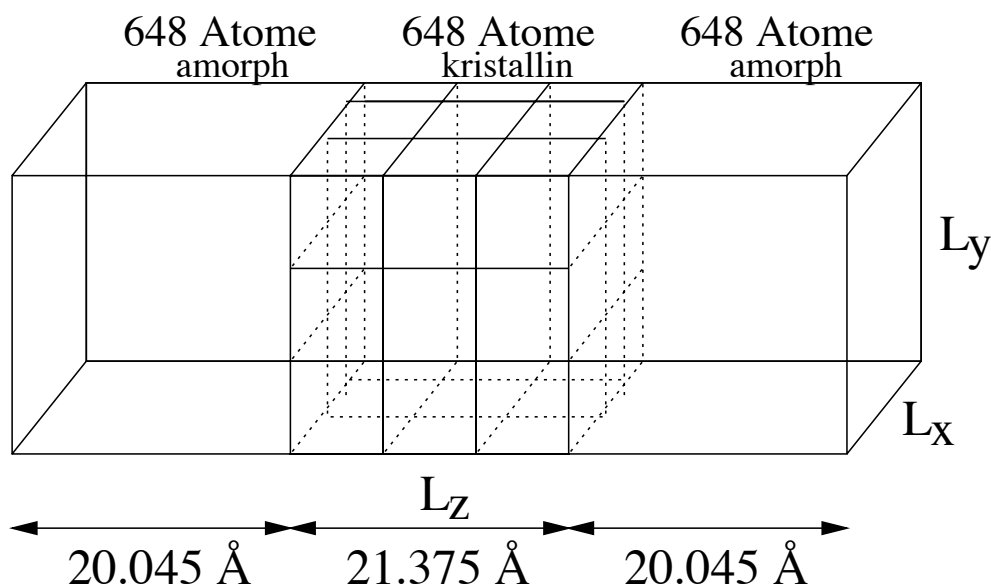


Abbildung 2.4: Geometrie und Aufteilung der Simulationsbox.

sich eine Dichte von $\rho = 2.3 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ für das rein flüssige und das gemischte System und eine Dichte von $\rho = 2.2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ für das rein kristalline System. Der MD-Zeitschritt ist in allen Läufen $\delta t = 1.6 \text{ \AA fs}$. Die Simulationen wurden bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur im NVT-Ensemble durchgeführt. Die Ankopplung an das Wärmebad wurde realisiert, indem periodisch alle 50 MD-Schritte die Geschwindigkeiten aller Teilchen gemäß einer Maxwell-Verteilung zufällig neu gezogen wurden. Die typischen Simulationszeiten liegen zwischen 1 ns und 5 ns.

2.3 Herstellung der Startkonfigurationen

Die Simulation einer equilibrierten stabilen flüssig/kristallinen Grenzfläche, kann bei vorgegebenem Druck nur genau bei der Schmelztemperatur durchgeführt werden. Bei reinem β -Kristobalit liegt der experimentelle Schmelzpunkt bei $T_m \approx 2000\text{K}$ [26]. Die typischen Zeiten für strukturelle Relaxation in der Flüssigkeit liegen bei dieser Temperatur und auch noch einige hundert Grad darüber im Bereich von einigen Millisekunden [39]. Die Viskosität der reinen Silikatglasschmelze liegt bei diesen Temperaturen im Bereich von etwa 10^7 p [39]. Es kommt hinzu, daß die Energiebarriere, die bei der Nukleation in eine andere Phase zu überwinden ist, sehr hoch ist und damit Nukleationsprozesse in der Grenzschicht zusätzlich verlangsamt. Aufgrund der extrem langen Relaxationszeiten in SiO_2 -Schmelzen und des eingeschränkten Zeitfensters, das in Molekular-dynamik-Computersimulationen zur Verfügung steht (Nanosekundenbereich), kann man solche Nukleationsprozesse bei $T = T_m$ nicht mit MD-Simulationen simulieren. Die tiefsten Temperaturen, bei denen SiO_2 -Konfigurationen noch equilibriert werden können, liegen zur Zeit noch oberhalb von $T = 2500\text{K}$; siehe dazu auch [12, 14, 40].

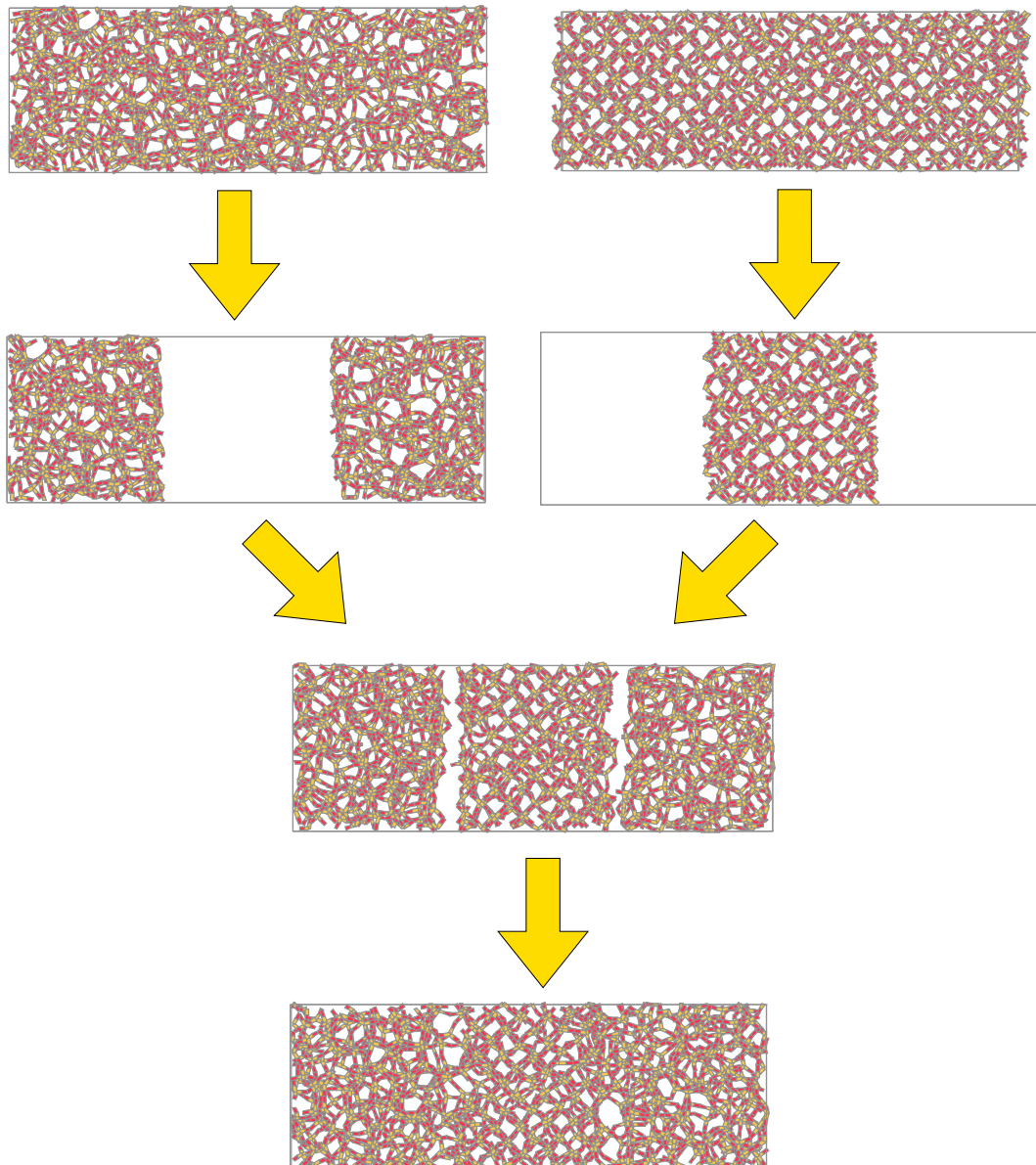


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung zur Herstellung der Startkonfigurationen in 4 Schritten.

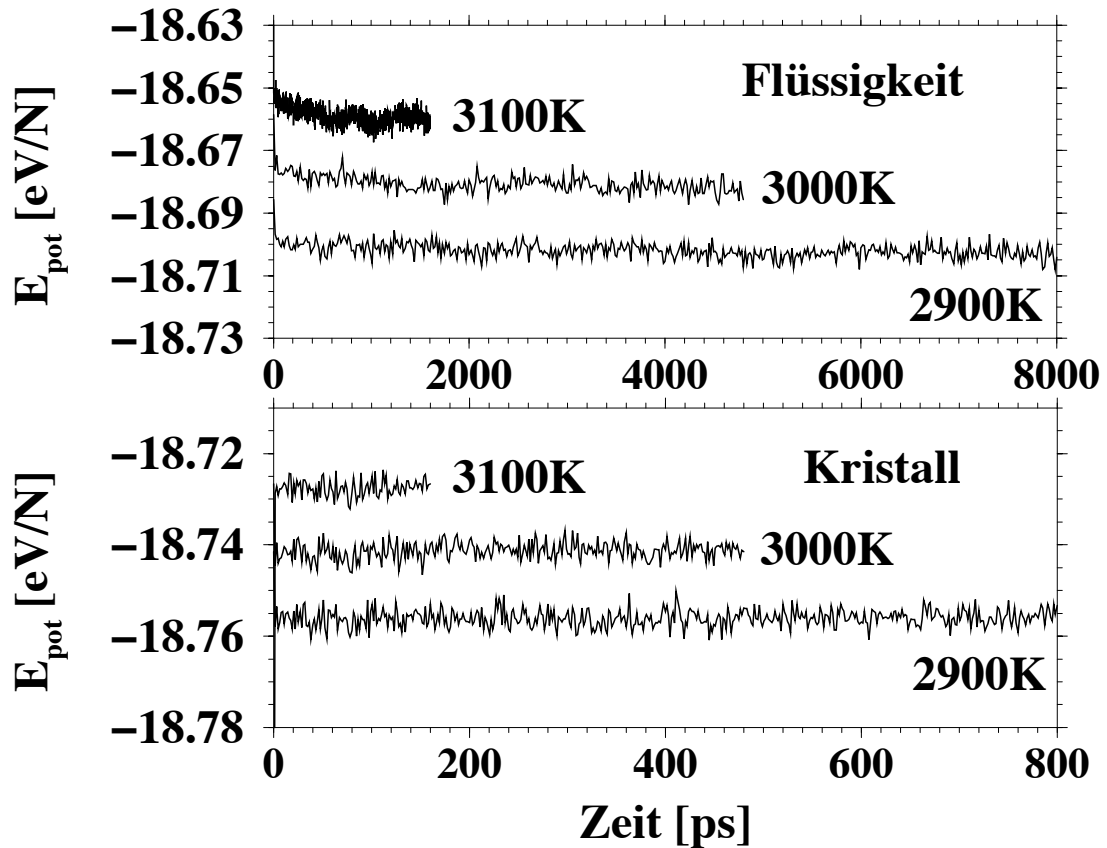


Abbildung 2.6: Verlauf der potentiellen Energie während der Equilibrierung der reinen Phasen (1. Schritt). Man beachte die um den Faktor 10 größere Zeitskala bei der Equilibrierung der flüssigen Konfigurationen.

Dies bedeutet, daß die gewünschte flüssig/kristalline SiO_2 -Grenzschicht in unseren Simulationen nicht im echten Phasengleichgewicht am Schmelzpunkt des Systems untersucht werden kann, sondern nur in einem metastabilen Gleichgewicht bei einer Temperatur weit oberhalb des Schmelzpunktes. Man benötigt deshalb eine konsistente Methode, um die flüssig/kristalline Grenzschicht auch bei hohen Temperaturen um 3000 K „künstlich“ zu erzeugen. Wir werden eine Methode verwenden, die in ähnlicher Form auch bereits in anderen Computersimulationen zur Untersuchung von Grenzflächen eingesetzt wurde [20, 37, 38].

Die Herstellung der Startkonfigurationen und damit die Präparation der Grenzfläche vollzieht sich bei der von uns gewählten Methode in 4 Schritten, die in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt sind:

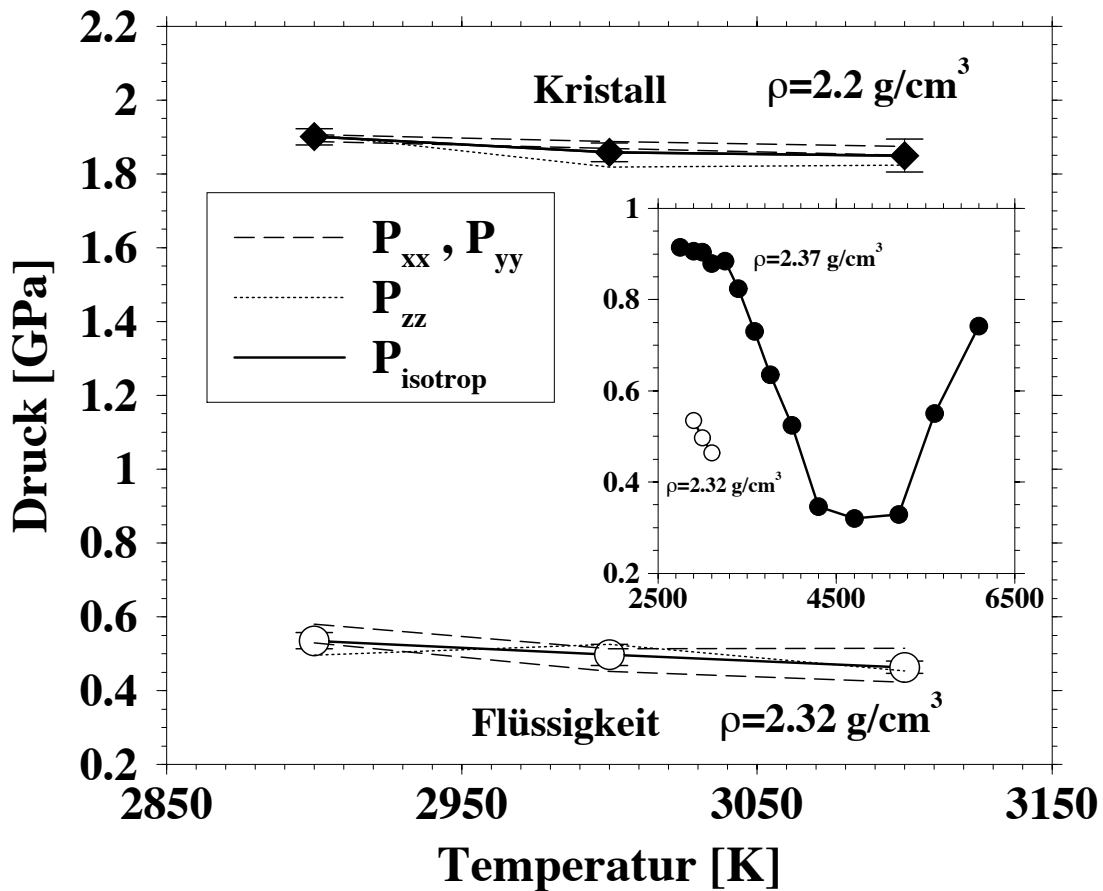


Abbildung 2.7: Druck aufgetragen über der Temperatur für die reinen equilibrierten Phasen. P_{xx} , P_{yy} und P_{zz} sind die Diagonalelemente des Drucktensors. Das Inset zeigt zum Vergleich die Temperaturabhängigkeit des Drucks der reinen SiO_2 -Flüssigkeit über einen größeren Temperaturbereich. Die Daten des Insets stammen aus [13].

1. Schritt: Equilibrierung

Im ersten Schritt werden die rein flüssige und die rein kristalline *bulk*-Konfiguration jeweils unabhängig voneinander bei der gewünschten Temperatur T_{eq} equilibriert. Die Startkonfigurationen der rein flüssigen Phase wurden dabei aus equilibrierten Konfigurationen eines kleineren Systems (336 Teilchen) zusammengesetzt. Die Konfigurationen des kleineren Systems wurden mit einem Parallel-Tempering-Verfahren equilibriert [14]. Die Startkonfigurationen der rein kristallinen Phase wurden als idealer β -Kristobalit aufgesetzt (siehe Abschnitt 2.1).

Die Equilibrierungszeiten t_{eq} für die zusammengesetzten flüssigen Konfigurationen richten sich dabei nach den in den Referenzen [11, 12, 14] ermittelten typischen α -Relaxationszeiten für die jeweiligen Temperaturen und sind um einen Faktor 2 – 3 größer als diese.

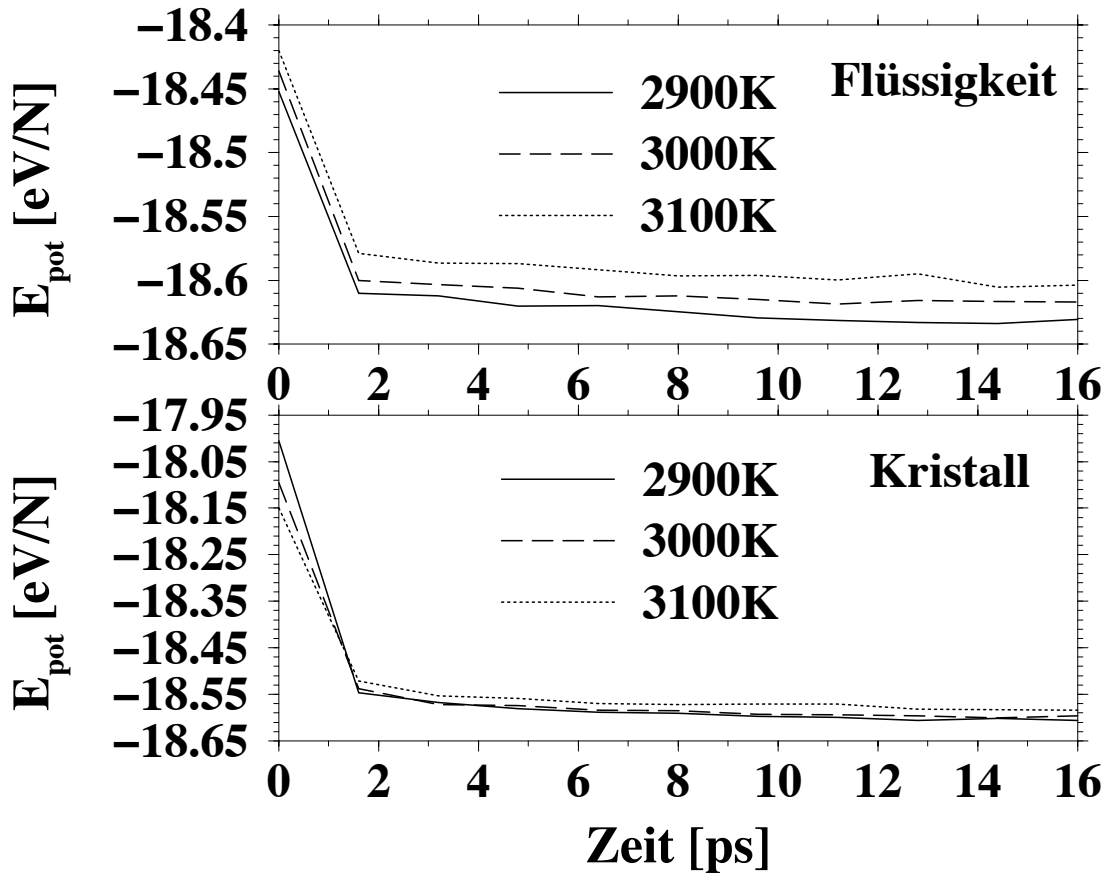


Abbildung 2.8: Verlauf der potentiellen Energie bei der Flüssigkeit und beim Kristall während der kurzen Relaxierung der freien Oberflächen zur Absättigung der *dangling bonds* (2. Schritt).

Die zeitliche Entwicklung der potentiellen Energie, während der einzelnen Equilibrierungen der reinen Phasen ist in Abbildung 2.6 zu sehen. Es wird deutlich, daß die kristalline Phase sehr viel schneller equilibriert werden kann. Dies liegt daran, daß hier keine strukturelle Umordnung der Atome im Kristall stattfinden muß, d. h. es müssen keine Bindungen zwischen den Atomen aufgebrochen werden. Die Equilibrierung besteht beim Kristall also nur darin, daß sich das Volumen, bzw. im Falle von NVT-Simulationen der Druck, richtig einstellt.

Die Equilibrierung der flüssigen Phase ist wesentlich aufwendiger, da hier tatsächlich eine strukturelle Umordnung stattfinden muß. Detaillierte Untersuchungen zur Equilibrierung von Flüssigkeiten finden sich in den Referenzen [11, 12, 14].

Mit der Equilibrierung der kristallinen Konfigurationen bei $T_{\text{eq}} > T_{\text{m}}$ ($T_{\text{m}} \approx 2000\text{K}$) würde natürlich normalerweise das komplette Aufschmelzen des Kristalls einhergehen. Voraussetzung dafür wären jedoch Nukleationskeime in Form von Kristall-Defekten oder freie Oberflächen. Aufgrund der periodischen Randbedingungen unserer Simulationsbox und des perfekt aufgesetzten Kristalls, sind keine Nukleations-

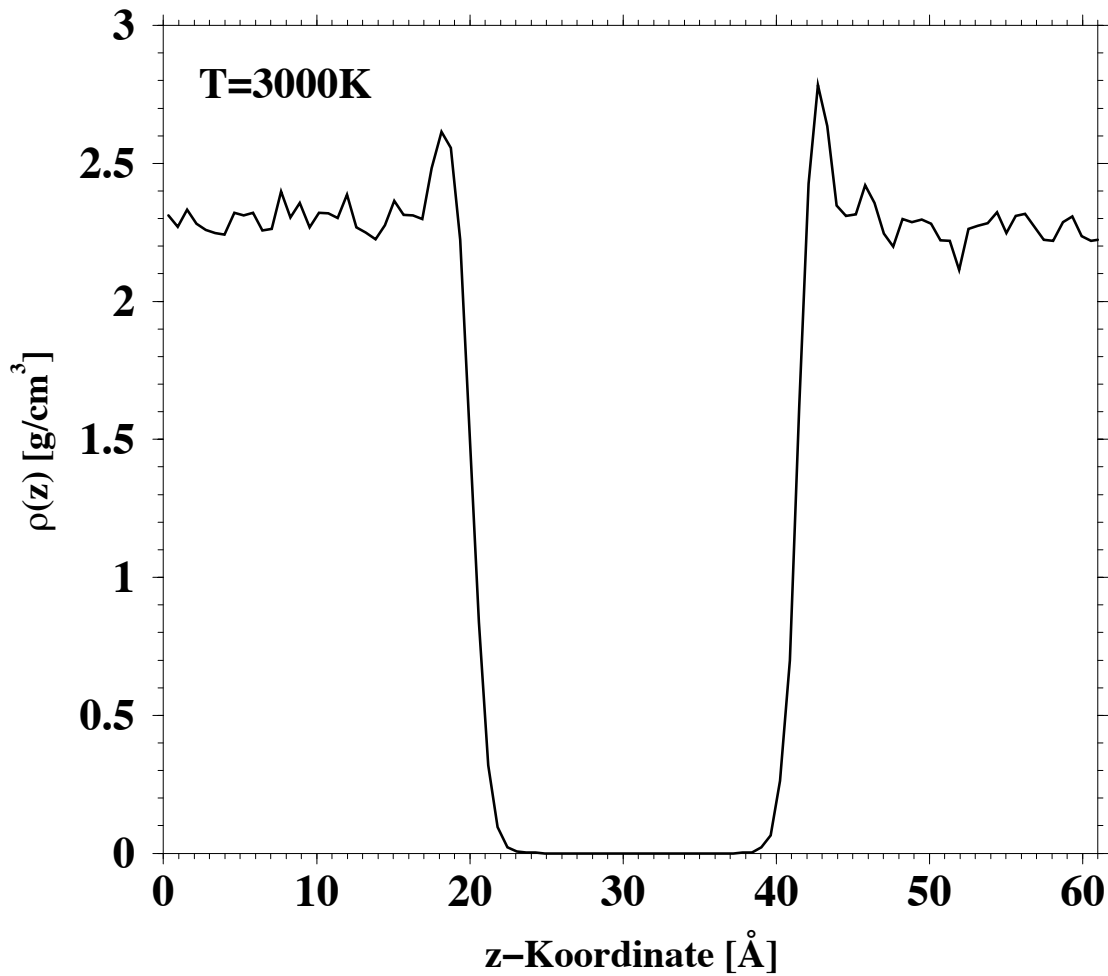


Abbildung 2.9: Dichteprofil der reinen Flüssigkeit nach dem Entfernen der Si- und O-Atome aus der Mitte der Simulationsbox und nach der Relaxierung der *dangling bonds* im 2. Schritt.

keime vorhanden. Deshalb kann der Kristall auf Temperaturen weit oberhalb des Schmelzpunktes T_m überhitzt werden, ohne daß er, im Rahmen unseres Simulationszeitfensters, wegschmilzt. Im eigentlichen Sinne können wir hier also nicht von einer echten Equilibrierung sprechen, sondern nur vom Erreichen eines metastabilen Gleichgewichtes. Wenn wir im Folgenden also von einem equilibrierten Kristall sprechen, ist damit immer dieser metastabile Zustand des überhitzten Kristalls gemeint.

Die einzelnen Temperaturen bei denen die Equilibrierungsläufe durchgeführt wurden, können zusammen mit den jeweiligen Equilibrierungszeiten der Tabelle 2.1 entnommen werden.

Die Simulationsboxlängen L_x und L_y betragen sowohl bei den rein flüssigen, als auch bei den rein kristallinen Systemen jeweils 21.375 \AA . Für die flüssigen Systeme ist die Boxlänge $L_z = 61.465 \text{\AA}$ und für die kristallinen Systeme ist $L_z = 64.125 \text{\AA}$. Daraus resultiert eine Dichte von $\rho_{fl} = 2.32 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ für die rein flüssigen Systeme und

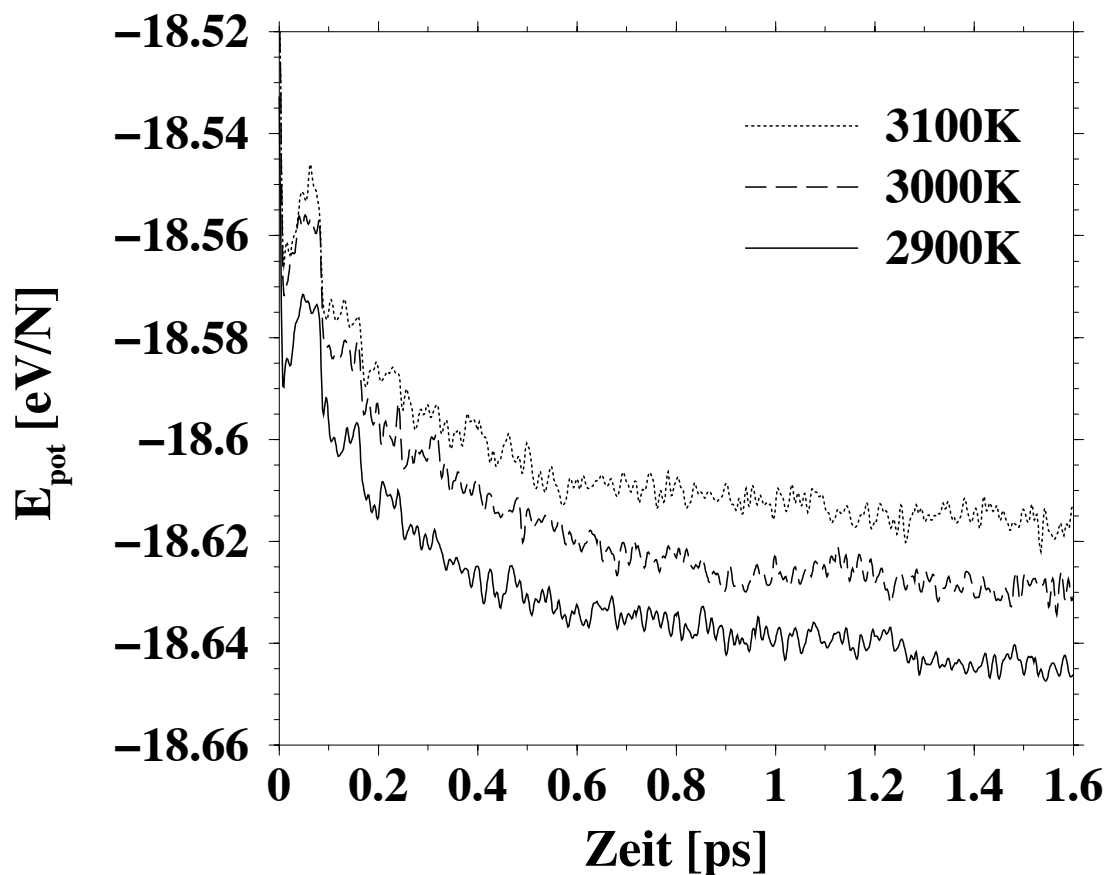


Abbildung 2.10: Verlauf der potentiellen Energie während der kurzen Nachrelaxierung unmittelbar nach dem Zusammensetzen der Konfigurationen. Dabei schließen sich die Lücken zwischen kristalliner und flüssiger Phase (4. Schritt).

$\rho_{kr} = 2.22 \frac{g}{cm^3}$ für die rein kristallinen Systeme.

In Abbildung 2.7 sieht man, wie sich für die reinen Phasen der Druck in Abhängigkeit von der Temperatur einstellt. Der Druck des equilibrierten Kristalls ist dabei etwas

Temperatur T_{eq}	Equilibrierungszeit t_{eq}	
	Flüssigkeit	Kristall
2900K	8000ps	800ps
3000K	4800ps	480ps
3100K	1600ps	160ps

Tabelle 2.1: Temperaturen und Equilibrierungszeiten der rein flüssigen und der rein kristallinen Konfigurationen.

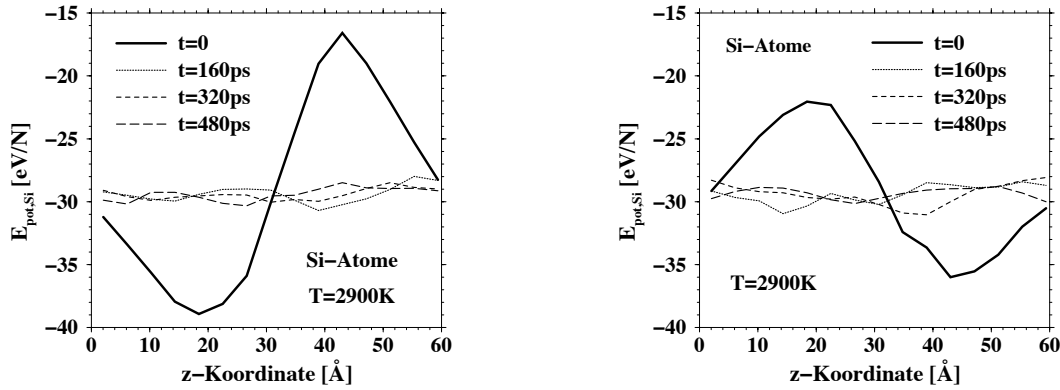


Abbildung 2.11: Mittlere potentielle Energie der Si-Atome, über der z -Koordinate der Simulationsbox (Temperatur $T = 2900$ K). Die Zeit $t = 0$ bezeichnet den Zeitpunkt unmittelbar nach der 1.6 ps dauernden Phase der Nachrelaxierung aus Schritt 4. Die beiden Graphen stammen von zwei voneinander unabhängigen Läufen.

höher als der der reinen Flüssigkeit. Beim späteren Zusammensetzen der beiden Phasen (s.u., Schritte 3 und 4) und bei den tatsächlichen Simulationsläufen stellt sich dann insgesamt wieder ein niedrigerer Druck ein.

Es fällt auf, dass der Druck (bei konstantem Volumen), in dem hier untersuchten Temperaturbereich, mit steigender Temperatur sinkt. Dies ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus der Referenz [13], in der explizit der Druck des BKS-Potentials über einen großen Temperaturbereich hinweg untersucht wurde. Die Daten aus [13] (Dichte $\rho = 2.37 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, ausgefüllte Kreise) sind zusammen mit den Daten aus unseren Simulationen (Dichte $\rho = 2.32 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, offene Kreise) in dem Inset von Abbildung 2.7 dargestellt. Es ergibt sich bei höherer Dichte erwartungsgemäß eine Verschiebung des Druckes nach oben. Der qualitative Verlauf der Kurve bleibt jedoch erhalten.

Die gestrichelten und gepunkteten Linien in Abbildung 2.7 zeigen jeweils die xx -, yy - und zz -Komponente des Drucktensors.¹ Im Rahmen der statistischen Fehlerbalken, kann man jedoch keinen Unterschied des Druckes in den verschiedenen Richtungen feststellen. Es wird sich auch in den späteren Simulationen noch zeigen, daß wir im Rahmen unserer Meßgenauigkeit einen isotropen Druck in der Simulationsbox annehmen können.

2. Schritt: Zerteilen der Konfigurationen

Im zweiten Schritt werden bei den equilibrierten flüssigen Konfigurationen 648 Atome (216 Si und 432 O) so entfernt, daß in der Mitte der Simulationsbox ein Freiraum entsteht, der ein Volumen von $21.375 \text{ \AA} \times 21.375 \text{ \AA} \times 20.6(\pm 0.1) \text{ \AA}$ (x -, y - und z -

¹Die Berechnung des langreichweitigen Coulomb-Anteils des Drucktensors erfolgte dabei nach der Herleitung von *D. M. Heyes* in [41]

Richtung) hat. Als Folge des einfachen Entfernens von Teilchen, gibt es an den beiden „Schnittkanten“ Atome, die nur noch an ein weiteres Atom gebunden sind. Diese sog. *dangling bonds* sind sehr reaktiv und verbinden sich in einem anschließenden kurzen Relaxierungslauf (Dauer=16ps) wieder miteinander. Dabei verdichtet sich die Oberfläche leicht, so daß der Freiraum nun in z -Richtung eine Breite von $21.0(\pm 0.5)$ Å hat. Der Verlauf der potentiellen Energie während dieser Relaxierung ist in Abbildung 2.8 dargestellt: Die Absättigung der *dangling bonds* geschieht komplett innerhalb der ersten 2 ps der Relaxierungsphase, was mit einem schnellen Abfall der potentiellen Energie verbunden ist. Danach bleibt die potentielle Energie nahezu konstant. Ausführliche klassische Computersimulationen zu den Oberflächeneigenschaften von SiO₂-Schmelzen wurden von Roder *et al.* [17,42] durchgeführt. Außerdem wurden von Mischler *et al.* [18] vergleichende quantenmechanische Simulationen zu freien SiO₂-Oberflächen durchgeführt. Die Simulationen in [17,42] und [18] bestätigen das von uns gefundene Verhalten, der leichten Verdichtung der freien Oberfläche durch das Absättigen der *dangling bonds*. In Abbildung 2.9 ist das Dichteprofil der reinen Flüssigkeit am Ende der Relaxierung nach 16 ps über der z -Koordinate der Simulationsbox aufgetragen. Im Bereich der freien Oberfläche bei $z \approx 20$ Å und $z \approx 40$ Å ist eine leichte Erhöhung der Dichte zu erkennen.

Bei der equilibrierten kristallinen Konfiguration werden 1296 Atome (432 Si und 864 O) so entfernt, daß in der Mitte der Simulationsbox genau 648 Atome (216 Si und 432 O) mit einem Volumen von $21.375 \text{ Å} \times 21.375 \text{ Å} \times 21.375(\pm 0.1) \text{ Å}$ übrig bleiben. Auch hier werden die *dangling bonds* in einem kurzen Relaxierungslauf (Dauer=16ps) abgesättigt, so daß der resultierende Kristallblock eine Breite von $21.0(\pm 0.5)$ Å hat. Beim Vergleich der Kurven für den Kristall und für die Flüssigkeit in Abbildung 2.8 fällt auf, daß nach dem Schliessen der *dangling bonds* die mittlere potentielle Energie pro Teilchen in der Flüssigkeit mit freier Oberfläche etwas kleiner ist, als die des Kristalls mit freier Oberfläche, obwohl die mittlere potentielle Energie pro Teilchen in der reinen *bulk*-Flüssigkeit höher ist, als die des reinen *bulk*-Kristalls (siehe Abbildung 2.6). Der Grund dafür liegt an den unterschiedlichen Teilchenzahlen des Kristalls mit freier Oberfläche (648 Teilchen) und der Flüssigkeit mit freier Oberfläche (1296 Teilchen). Das Verhältnis von freier Oberfläche zum Volumen ist beim Kristall schlechter. Deshalb machen sich hier die Defekte an der Oberfläche stärker in der mittleren potentiellen Energie pro Teilchen bemerkbar.

3. Schritt: Zusammensetzen der Konfigurationen

Der im zweiten Schritt erzeugte Kristallblock paßt genau in den Freiraum in der flüssigen Konfiguration, so daß die beiden Stücke nun im dritten Schritt zusammengesetzt werden können. Das Kristallstück wird dabei exakt in der Mitte des Freiraums zentriert.

4. Schritt: Nachrelaxieren

Anschließend wird die gesamte Konfiguration noch einmal für eine Dauer von 1.6ps nachrelaxiert. Der Verlauf der potentiellen Energie während dieser 1.6ps ist in Abbildung 2.10 zu sehen. Bei dieser Nachrelaxierung brechen die vorher abgesättigten *dangling bonds* auf beiden Seiten wieder auf und verbinden sich miteinander. Das Resultat ist eine zusammenhängende Konfiguration mit dem Volumen $21.375 \text{ \AA} \times 21.375 \text{ \AA} \times 61.465 \text{ \AA}$ und mit zwei equilibrierten SiO_2 Phasen (flüssig und kristallin), die über zwei Grenzflächen miteinander verbunden sind. Die Grenzflächen selbst sind dabei nicht im Gleichgewicht, da die Temperatur der flüssigen und der kristallinen Phase oberhalb des Schmelzpunktes liegt. Die so erzeugte Konfiguration bildet die Startkonfiguration zur Zeit $t = 0$ für die weiteren eigentlichen Simulationsläufe.

Die mittlere potentielle Energie der beiden Grenzflächen ist zu diesem Zeitpunkt im allgemeinen noch unterschiedlich². In Abbildung 2.11 ist dieser Sachverhalt dargestellt. Hier ist die mittlere potentielle Energie der Si-Atome über der z-Koordinate der Simulationsbox aufgetragen. Die beiden Graphen in Abbildung 2.11 stammen aus zwei voneinander unabhängigen Läufen. In einem Lauf (linker Graph) haben die Si-Atome an der Grenzfläche bei $z \approx 20 \text{ \AA}$ eine besonders niedrige mittlere potentielle Energie und an der anderen Grenzfläche bei $z \approx 40 \text{ \AA}$ eine besonders hohe. In einem anderen Simulationslauf (rechter Graph) kann es auch genau umgekehrt sein. Der Grund für die unterschiedlichen potentiellen Energien an der Grenzfläche ist im Zusammensetzen der Konfigurationen (3. Schritt) zu suchen: Wir haben den Kristall einfach in die geometrische Mitte der Simulationsbox eingesetzt. Idealerweise könnte man beim Zusammensetzen den Kristall so verschieben, daß die mittlere potentielle Energie pro Teilchen an den Grenzflächen gleich wäre. Ein solches Vorgehen würde jedoch einen unverhältnismäßig hohen Rechenaufwand bedeuten. Die unsymmetrische Verteilung der potentiellen Energien an den Grenzflächen zur Zeit $t = 0$ hat jedoch auf unsere Simulationen keine negativen Auswirkungen, da der Energieunterschied, auch bei der niedrigsten Temperatur, innerhalb kurzer Zeit ($t < 160 \text{ ps}$) ausgeglichen ist (siehe Abbildung 2.11).

²Mit „mittlerer potentieller Energie der Grenzfläche“ ist hier die mittlere potentielle Energie der Einzelatome an der Grenzfläche gemeint.

Kapitel 3

Statische Größen

In diesem Kapitel werden statische Größen diskutiert, die nicht explizit zeitabhängig sind. Zur Untersuchung der Struktur auf einer lokalen Längenskala werden Größen wie die partiellen Paarkorrelationsfunktionen und die Dichte diskutiert. Die partiellen statischen Strukturfaktoren geben darüber hinaus Auskunft über die Struktur der langreichweitigen Ordnung der kristallinen Phase.

Ausserdem werden wir zur Untersuchung der Struktur auf einer mittelreichweitigen Längenskala Ringlängenverteilungen, Bondwinkelverteilungen und Koordinationszahlverteilungen diskutieren. Dabei soll untersucht werden, inwieweit die statische Struktur der flüssigen Phase von der Anwesenheit der Grenzschicht beeinflusst wird. Bei allen untersuchten Größen wird auch immer wieder die Frage nach der Breite der Grenzschicht gestellt.

3.1 Simulationsdetails

Für alle Simulationen werden die in Kapitel 2 hergestellten Konfigurationen als Startkonfigurationen verwendet. Alle Läufe werden im kanonischen NVT-Ensemble durchgeführt. Die MD-Schrittweite beträgt $\delta t = 1.6 \text{ \AA fs}$. Wie auch im Kapitel 2 wird das an das System angekoppelte Wärmebad durch zufälliges (gaußverteiltes) neuziehen der Geschwindigkeitskomponenten aller Teilchen mit anschließender Reskalierung realisiert. Der Thermostat wird alle 50 MD-Schritte an das System angekoppelt. Die Größe der Simulationsbox beträgt in allen Läufen $L_x = L_y = 21.375 \text{ \AA}$ und $L_z = 61.465 \text{ \AA}$ und die Gesamtzahl der Teilchen ist 1944.

Da alle unsere Simulationen weit oberhalb des Schmelzpunktes durchgeführt werden, ist ein Abschmelzen des Kristalls bei längeren Simulationsläufen unvermeidbar. Dabei verändert sich natürlich auch die Lage der beiden Grenzschichten, bis sie beim kompletten Abschmelzen des Kristalls ganz verschwinden. In Abbildung 3.1 ist dieses Abschmelzen der kristallinen Phase anhand dreier Schnappschüsse einer Konfiguration zu verschiedenen Zeiten eines Simulationslaufes dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die [110]-Ansicht gewählt, in der die Kristallphase durch die

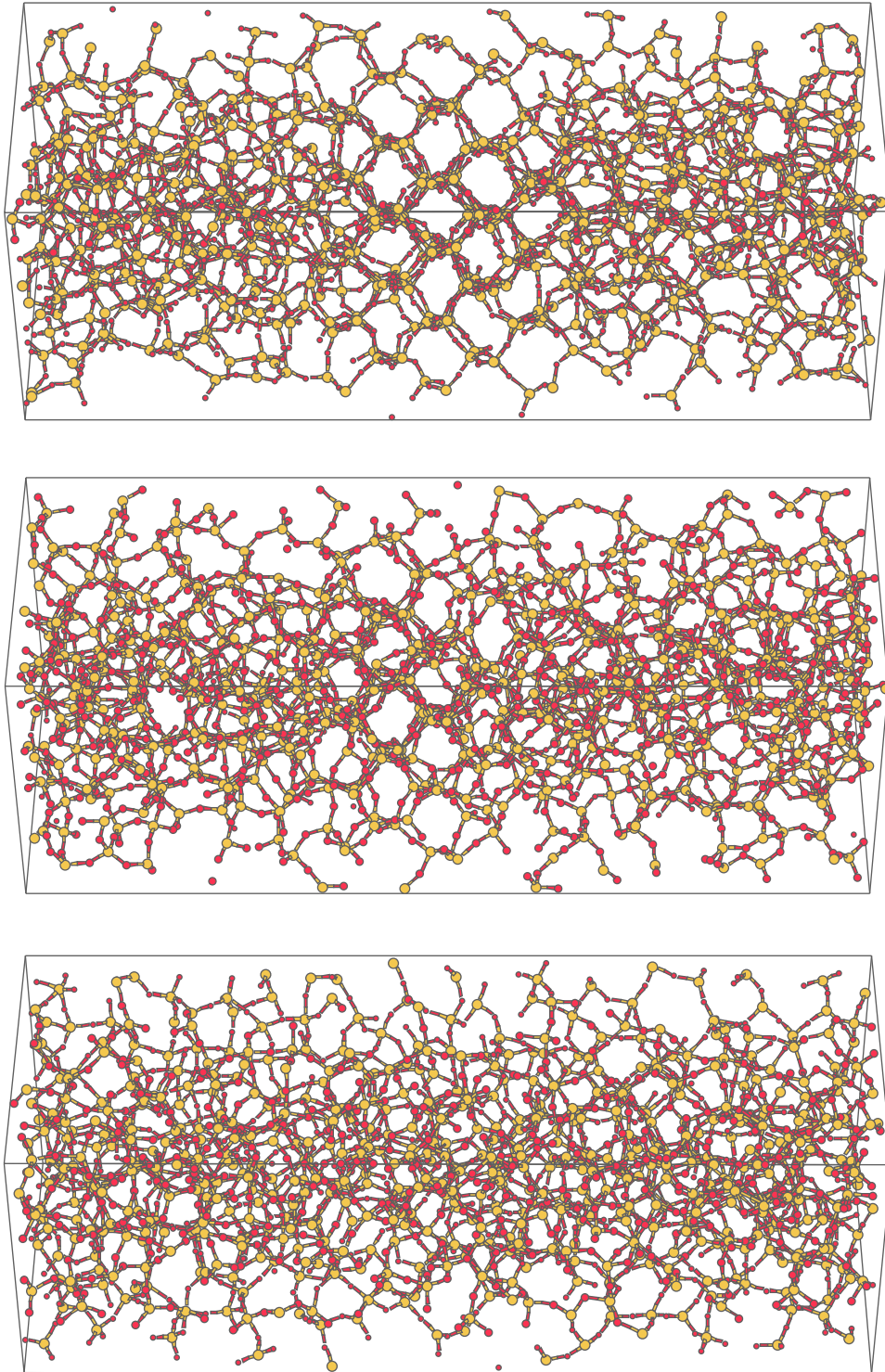


Abbildung 3.1: Schnappschüsse einer Konfiguration ([110]-Ansicht) zu verschiedenen Zeitpunkten (100 ps [oben], 1000 ps [in der Mitte] und 1500 ps [unten]) während eines längeren Simulationslaufes bei 3350 K. Deutlich ist das Abschmelzen der kristallinen Phase zu erkennen.

hexagonalen „Kanäle“ im β -Kristobalit besonders gut sichtbar ist. Zur Zeit $t = 100$ ps kann man die kristalline noch sehr gut von der flüssigen Phase unterscheiden und die Position der Grenzschicht noch gut ausmachen. Im mittleren Bild, zur Zeit $t = 1000$ ps kann man den Kristall kaum noch ausmachen und es ist kaum noch möglich eine Position für die Grenzfläche festzulegen. Im unteren Bild, zur Zeit $t = 1500$ ps, ist schließlich der Kristall komplett weggeschmolzen und es gibt nur noch eine rein flüssige Phase.

Zunächst benötigen wir also einen physikalischen Ordnungsparameter, mit dessen Hilfe zu jedem Zeitpunkt festgestellt werden kann, wie stark der Kristall schon abgeschmolzen ist und wo sich die Grenzschicht befindet. In diesem Kapitel werden wir uns mit der Frage beschäftigen, inwieweit die verschiedenen von uns diskutierten Ordnungsparameter dafür geeignet sind, eine objektive Unterscheidung zwischen flüssiger und kristalliner Phase vorzunehmen.

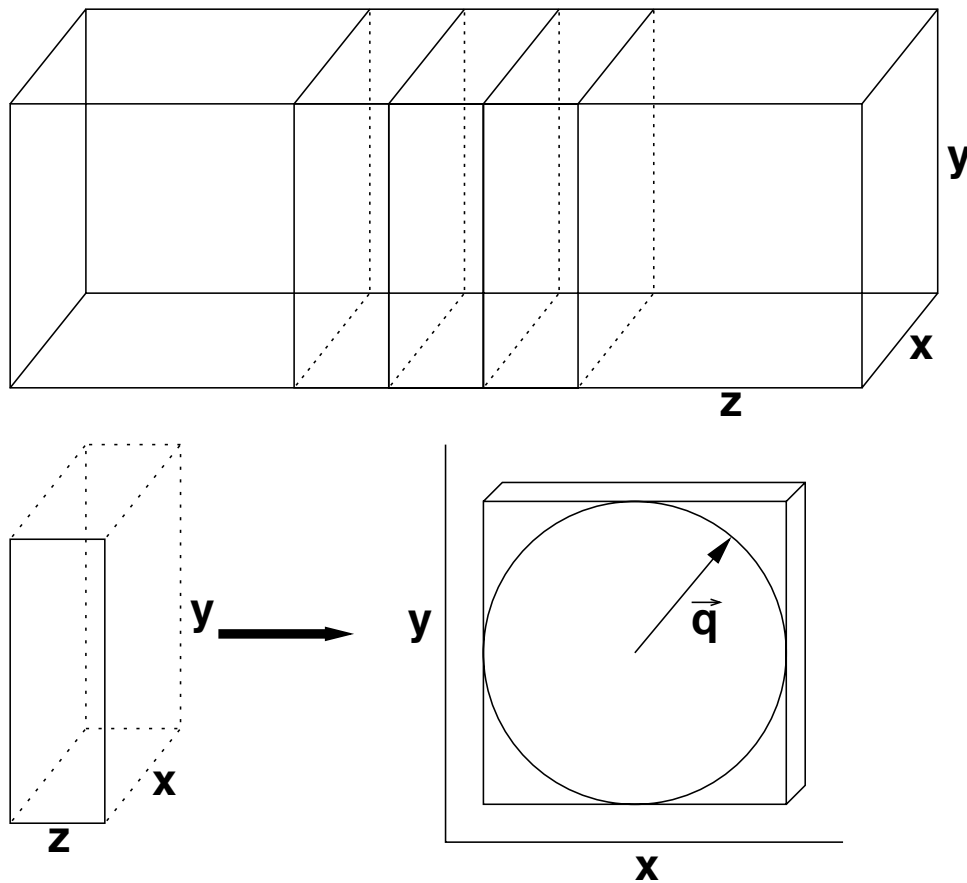


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Zerlegung der Simulationsbox in Scheiben gleicher Dicke Δz zur Berechnung des zweidimensionalen statischen Strukturfaktors entlang der z -Koordinate der Simulationsbox.

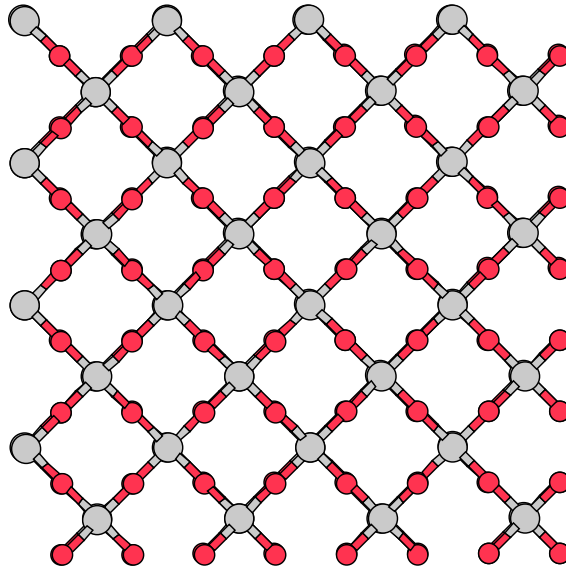


Abbildung 3.3: Idealisierter β -Kristobalit in $[100]$ -Ansicht [entspricht der (x,y) -Ebene der Simulationsbox]. Dies stellt ein einfaches zweidimensionales quadratisches Gitter mit der Gitterkonstante $a_{2d} = 2.5 \text{ \AA}$ dar. Die Scheiben zur Berechnung des 2d-Strukturfaktors sind parallel zu dieser Ebene.

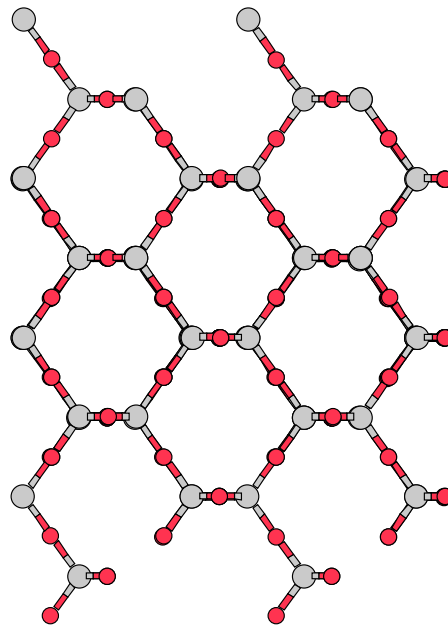


Abbildung 3.4: Idealisierter β -Kristobalit in $[110]$ -Ansicht [entspricht der (y,z) -Ebene der Simulationsbox]. Die Scheiben zur Berechnung des 2d-Strukturfaktors stehen senkrecht auf dieser Ebene.

Um die Ordnungsparameter orts aufgelöst entlang der z -Koordinate der Simulationsbox berechnen zu können, ist es zweckmäßig, die Simulationsbox in mehrere Scheiben gleicher Dicke Δz zu zerlegen. Die Scheiben selbst liegen dabei in der (x, y) -Ebene. Eine schematische Darstellung zu dieser Zerlegung der Simulationsbox in Scheiben zeigt Abbildung 3.2.

3.2 Zweidimensionaler statischer Strukturfaktor

Ganz allgemein ist einer der grundsätzlichen strukturellen Unterschiede zwischen einer Flüssigkeit und einem Kristall die im Kristall vorhandene und in der Flüssigkeit fehlende langreichweitige Ordnung. Eine physikalische Größe in der man die langreichweitige strukturelle Ordnung im Kristall sehr gut sehen kann, ist der statische Strukturfaktor $S(q)$, der sich aus der Summe der partiellen statischen Strukturfaktoren $S_{\alpha\beta}(q)$ ergibt, die wie folgt definiert sind:

$$S_{\alpha\beta}(q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{k=1}^{N_\alpha} \sum_{l=1}^{N_\beta} \exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l)) \right\rangle \quad \text{mit } \alpha, \beta \in \{\text{Si}, \text{O}\}. \quad (3.1)$$

Dabei ist q der Betrag des Wellenvektors \mathbf{q} , dessen einzelne Komponenten q_α ($\alpha \in \{x, y, z\}$) mit $q_\alpha = (2\pi/L_\alpha) \cdot k_\alpha$ ($k_\alpha \in \mathbb{Z}$) ganzzahlige Vielfache der jeweils durch die Größe der Simulationsbox begrenzten kleinsten Wellenzahl sind. Die partiellen statischen Strukturfaktoren sind im wesentlichen die Fouriertransformierten der Paarkorrelationsfunktionen $g_{\alpha\beta}$, auf die im Abschnitt 3.4 noch näher eingegangen wird. Experimentell kann man den statischen Strukturfaktor z. B. durch Röntgenstreuung bestimmen. Ein bekanntes Verfahren für Kristalle sind die von Laue entwickelten und nach ihm benannten *Laue*-Aufnahmen. Weitere experimentelle Methoden zur Bestimmung von Strukturfaktoren sind z. B. Neutronenstreuexperimente.

Die Abbildung 3.3 zeigt den idealisierten β -Kristobalit in der Projektion auf die (x, y) -Ebene der Simulationsbox. Bezogen auf die Si-Atome liegt in dieser Ebene ein einfaches quadratisches Gitter mit der Gitterkonstanten $a = 2.52 \text{ \AA}$ vor. In Abbildung 3.3 ist dies der Abstand zweier über ein O-Atom verbundener Si-Atome. Das reziproke zweidimensionale Gitter ist auch ein einfaches quadratisches Gitter mit der Gitterkonstanten $b = 2\pi/a$ und für die reziproken Gittervektoren gilt:

$$\mathbf{c}_i = k_1 b \cdot \hat{\mathbf{x}} + k_2 b \cdot \hat{\mathbf{y}} \quad , \quad k_1, k_2 \in \mathbb{Z}. \quad (3.2)$$

Dabei sind $\hat{\mathbf{x}}$ und $\hat{\mathbf{y}}$ die Einheitsvektoren in x - und y -Richtung. Die reziproken Gittervektoren entsprechen gerade den Wellenvektoren \mathbf{q}_i des statischen Strukturfaktors, bei denen dieser nicht verschwindet. Im zweidimensionalen Si-Si Strukturfaktor des idealen β -Kristobalit erwartet man damit Peaks in $S(q)$ bei

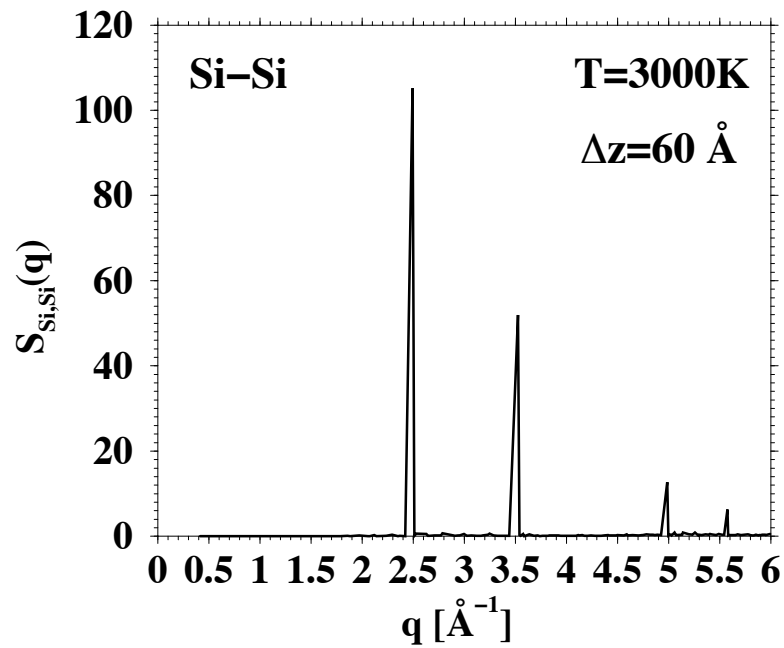


Abbildung 3.5: Partieller (Si-Si) Strukturfaktor des bei 3000 K equilibrierten reinen β -Kristobalits in der (x,y)-Ebene. Die Scheibendicke Δz betragt 60 \AA .

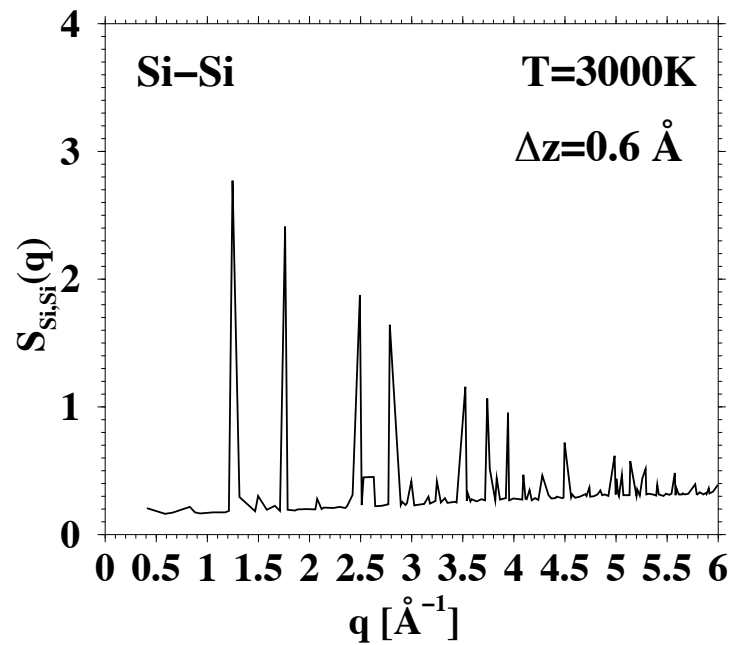


Abbildung 3.6: Partieller (Si-Si) Strukturfaktor des bei 3000 K equilibrierten reinen β -Kristobalits in der (x,y)-Ebene. Die Scheibendicke Δz betragt 0.6 \AA .

$$\begin{aligned}
q_i &= |\mathbf{q}_i| = b \cdot \sqrt{k_1^2 + k_2^2}, \quad k_1, k_2 \in \mathbb{Z} \\
&= \{2.49, 3.53, 4.99, 5.58, \dots\} \left[\text{\AA}^{-1} \right].
\end{aligned} \tag{3.3}$$

Die Abbildung 3.5 zeigt den in der Simulation numerisch bestimmten partiellen statischen Strukturfaktor $S_{\text{Si},\text{Si}}(q)$ für eine bei der Temperatur $T = 3000$ K equilibrierte Konfiguration. Die Scheibendicke Δz beträgt in Abbildung 3.5 60 \AA , d.h. alle Atome der Simulationsbox wurden in die (x, y) -Ebene projiziert und dann der zweidimensionale Strukturfaktor in dieser Ebene ausgerechnet. Da wir diese Größe einsetzen wollen um die Grenzschicht zu lokalisieren, muß die Simulationsbox in möglichst viele dünne Scheiben unterteilt werden. Die Anzahl der Atome pro Scheibe wird damit natürlich immer geringer. Falls die Scheibendicke Δz kleiner ist, als die Kantenlänge $l = 7.125 \text{ \AA}$ der β -Kristobalit Einheitszelle, so kommt es im zweidimensionalen Strukturfaktor zum Auftreten weiterer Bragg-Peaks, auch bei kleineren q -Werten, die es normalerweise im β -Kristobalit gar nicht gibt. Dies sieht man sehr deutlich in der Abbildung 3.6, wo die Scheibendicke Δz nur noch 0.6 \AA beträgt. Es treten viele weitere Bragg-Peaks auf, insbesondere ein sehr ausgeprägter Peak bei $q = 1.25 \text{ \AA}^{-1}$. Dies liegt daran, daß in sehr dünnen Scheiben nur noch einzelne Unterebenen des Kristallgitters zur Berechnung des Strukturfaktors herangezogen werden und sich dadurch andere zweidimensionale Gitter als das in Abbildung 3.3 gezeigte ergeben. Insbesondere tritt im wesentlichen ein Si-Teilgitter mit der Gitterkonstanten $a = 5.04 \text{ \AA}$ auf. Was genau dem übernächsten Si-Si-Abstand in Abbildung 3.3 entspricht. Nach Gleichung 3.3 erhalten wir damit in dünnen Scheiben Peaks bei

$$q_i = \{1.25, 1.76, 2.5, 2.79, 3.74, 3.94, 4.5, 4.99, 5.14, 5.57, \dots\} \text{\AA}^{-1}, \tag{3.4}$$

die auch alle in Abbildung 3.6 zu sehen sind.

Die Abbildungen 3.7 und 3.8 zeigen alle zweidimensionalen partiellen Struktur-faktoren für die reine *bulk*-Flüssigkeit und den reinen *bulk*-Kristall. Die Abbildung 3.9 setzt sich zusammen aus den Abbildungen 3.6 und 3.7 und zeigt einen Vergleich des partiellen statischen Strukturfaktors für die Si-Si Korrelationen zwischen der rein flüssigen und der rein kristallinen Phase.

Ein guter Ordnungsparameter, um kristalline und amorphe Phasen zu unterscheiden und damit die Grenzschicht zu lokalisieren, ist die Intensität des ersten Bragg-Peaks bei $q = 1.25 \text{ \AA}^{-1}$ (siehe Abbildung 3.9). Der Kristall hat an dieser Stelle ein sehr ausgeprägtes Maximum, während in der Flüssigkeit überhaupt kein Peak zu sehen ist. Die Intensität des Strukturfaktors bei $q = 1.25 \text{ \AA}^{-1}$ unterscheidet sich zwischen beiden Phasen um eine Größenordnung.

Die Abbildung 3.10 zeigt ein typisches Beispiel für den Verlauf der Intensität des 1. Bragg-Peaks entlang der z -Koordinate der Simulationsbox. Man beachte hierbei,

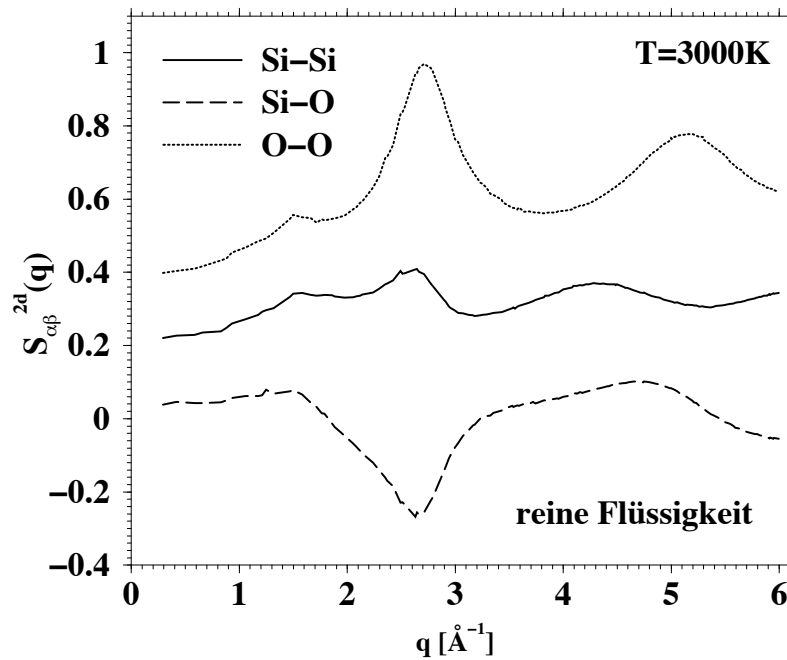


Abbildung 3.7: Zweidimensionale ($\Delta z = 0.6 \text{ \AA}$) partielle Struktur Faktoren der reinen bulk-Flüssigkeit bei $T = 3000 \text{ K}$.

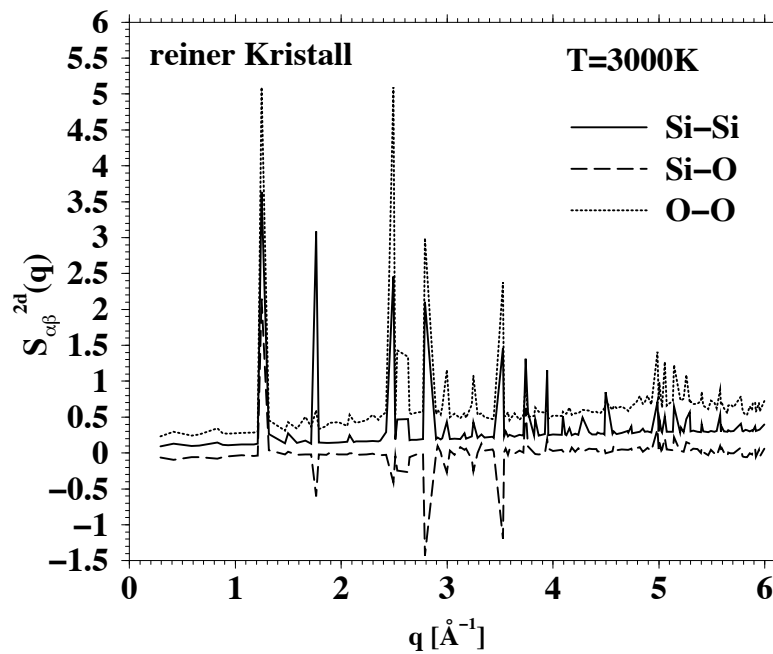


Abbildung 3.8: Zweidimensionale ($\Delta z = 0.6 \text{ \AA}$) partielle Struktur Faktoren des reinen bulk-Kristalls bei $T = 3000 \text{ K}$.

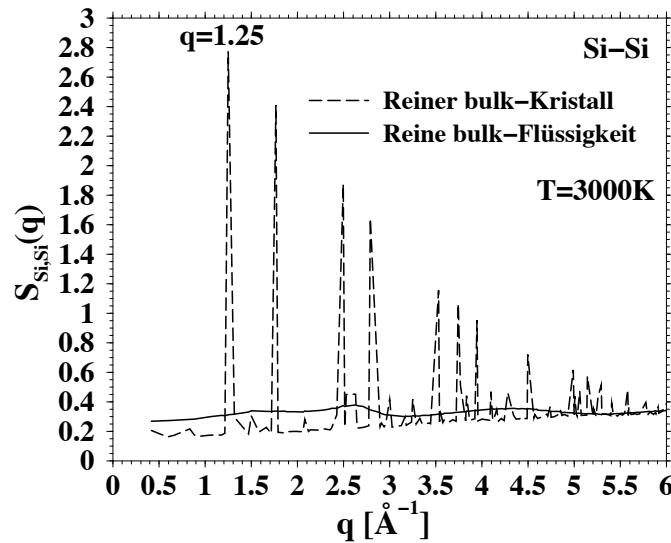


Abbildung 3.9: Vergleich des 2d partiellen statischen Strukturfaktors (Si-Si) zwischen der flüssigen und der kristallinen Phase ($T = 3000 \text{ K}$), gemittelt über jeweils 1000 Scheiben der Dicke 0.6 \AA .

daß die Kurve aus nur einem Schnappschuß berechnet wurde. Sehr deutlich ist im Bereich von $z \approx 25 \text{ \AA}$ bis $z \approx 35 \text{ \AA}$ der Kristall zu erkennen. Die starken Schwankungen im Bereich des Kristalls sind auf die sehr dünnen Scheiben und die damit verbundene hohe Ortsauflösung von $\pm 0.3 \text{ \AA}$ zurückzuführen. Bei sehr dünnen Scheiben kann es leicht passieren, daß fast gar keine Si-Atome mehr in der untersuchten Scheibe vorhanden sind und deshalb auch keine Intensitäten im Strukturfaktor zu finden sind. Die Abbildung 3.11 zeigt den Verlauf der Intensität des jeweils ersten Peaks des Si-Si-, Si-O- und O-O-Strukturfaktors, gemittelt über 4 Einzelläufe und jeweils 100 zeitlich äquidistante Konfigurationen. Es wurden nur die 4 Einzelläufe zur Mittelung verwendet, bei denen der Kristall über den gesamten Zeitraum stabil blieb.

Da alle unsere Simulationen weit oberhalb des Schmelzpunktes durchgeführt werden und die Konfigurationen sich deshalb in einem metastabilen Zustand befinden, kommt es im Verlauf einer Simulationen früher oder später immer dazu, daß die anfänglich präparierte Kristallphase wegschmilzt. Dieses Wegschmelzen des Kristalls kann man sehr gut dokumentieren, indem man zu festen äquidistanten Zeiten den ersten Bragg-Peak wie in Abbildung 3.10 aufnimmt und dann eine dreidimensionale Darstellung wie in Abbildung 3.12 macht. Hier ist die Intensität des ersten Bragg-Peaks (farbkodiert) über der z -Koordinate der Simulationsbox und über der Zeit aufgetragen. Im Beispiel in Abbildung 3.12 ist sehr schön zu erkennen, wie der Kristall im Laufe der Zeit abschmilzt.

Bei der Durchführung unserer Simulationen haben wir festgestellt, daß das Schmelzverhalten und insbesondere die Geschwindigkeit, mit der die kristalline Phase wegschmilzt in den einzelnen Simulationsläufen, auch bei gleicher Temperatur, sehr

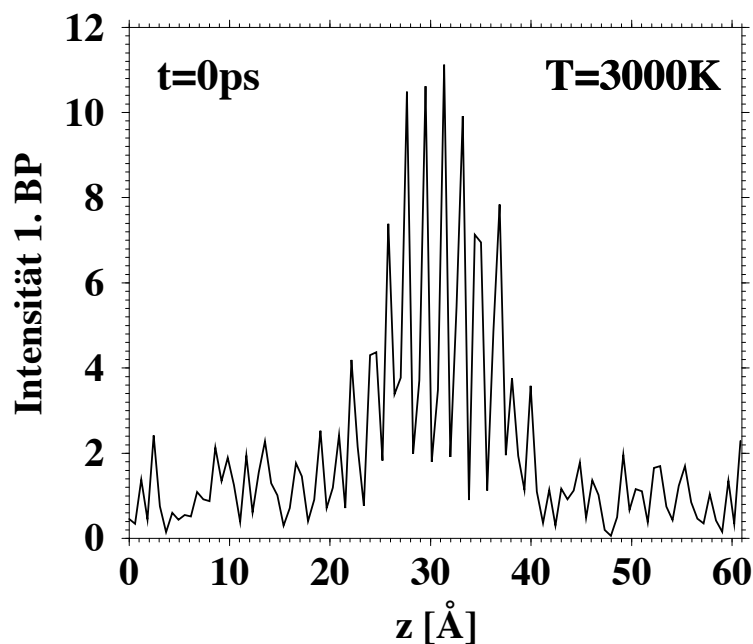


Abbildung 3.10: Intensität des 1. Bragg-Peaks, aufgetragen über der z -Koordinate der Simulationsbox. Diese Kurve wurde aus einem Schnappschuß einer einzigen Konfiguration bei der Zeit $t = 0$ ps und der Temperatur $T = 3000$ K erzeugt.

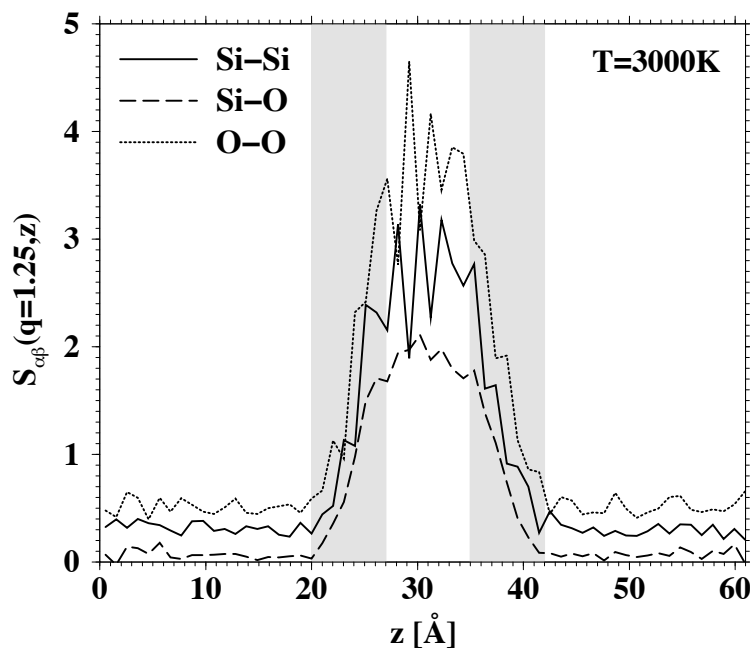


Abbildung 3.11: Intensitäten des jeweils ersten Peaks der verschiedenen Anteile des 2d statischen Strukturfaktors für das gemischte System bei $T = 3000$ K. Die Kurven wurden über 4 unabhängige Läufe und jeweils 100 zeitlich äquidistante Konfigurationen gemittelt.

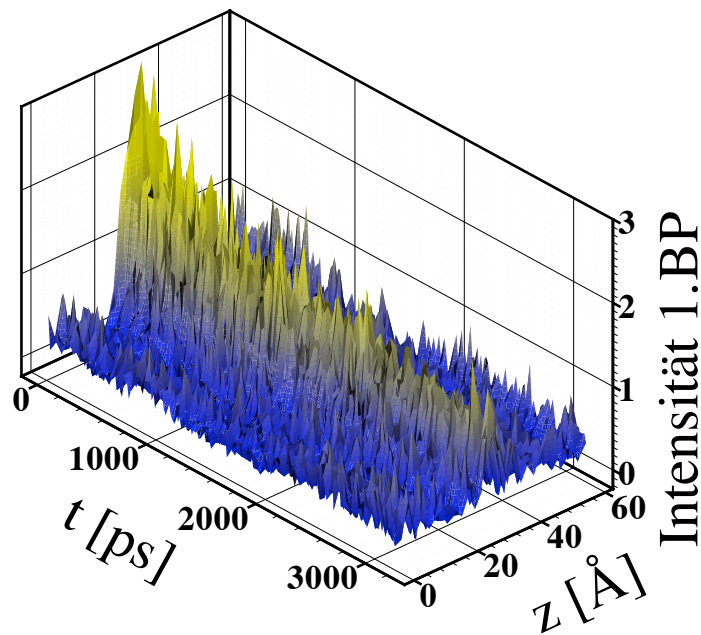


Abbildung 3.12: Beispiel für den zeitlichen Verlauf der Intensität des 1. Bragg-Peaks (farbkodiert), aufgetragen über der z -Koordinate der Simulationsbox. Die Schnappschüsse wurden während eines NVT-Laufs bei $T = 2900$ K im Abstand von 16 ps gemacht. Die Scheiben hatten eine Dicke von $\Delta z = 2$ Å.

unterschiedlich ist.

Die Abbildung 3.13 zeigt eine Darstellung der zeitlichen Entwicklung des ersten Bragg-Peaks in der Art von Abbildung 3.12, jedoch nur in einer zweidimensionalen Projektion. Das oberste Bild in Abbildung 3.13 zeigt einen Simulationslauf, bei dem der Kristall während der gesamten Simulationszeit stabil geblieben und nicht weggeschmolzen ist. Im mittleren Bild sieht man, wie der Kristall sich allmählich über beide Grenzflächen hinweg auflöst. Das untere Bild zeigt einen Lauf, bei dem der Kristall zu Beginn zum größten Teil sehr schnell wegschmilzt, ein kleiner Teil in der Mitte jedoch dann bis zum Simulationsende stabil bleibt.

Um dieses sehr unterschiedliche Schmelzverhalten genauer zu untersuchen, wurden zum Vergleich mehrere identische Simulationen durchgeführt, bei denen sich nur die Startwerte des Zufallszahlengenerators des Thermostaten unterschieden. In Abbildung 3.14 ist das Schmelzverhalten zweier solcher identischer Läufe dargestellt. Wie man sieht, ist das Schmelzverhalten des Kristalls, trotz gleicher Startbedingungen völlig unterschiedlich. Im oberen Lauf in Abbildung 3.14 schmilzt der Kristall nach relativ kurzer Zeit weg, während er im unteren nahezu vollständig stabil bleibt. Die Startkonfiguration war in beiden Fällen dieselbe.

Grundsätzlich kann man also zu Beginn eines Simulationslaufes nicht vorhersagen, wie lange der Kristall stabil bleiben wird. Wir haben also auch bei der im Kapitel 2 beschriebenen Methode zur Präparation der Startkonfigurationen keinen Einfluß auf

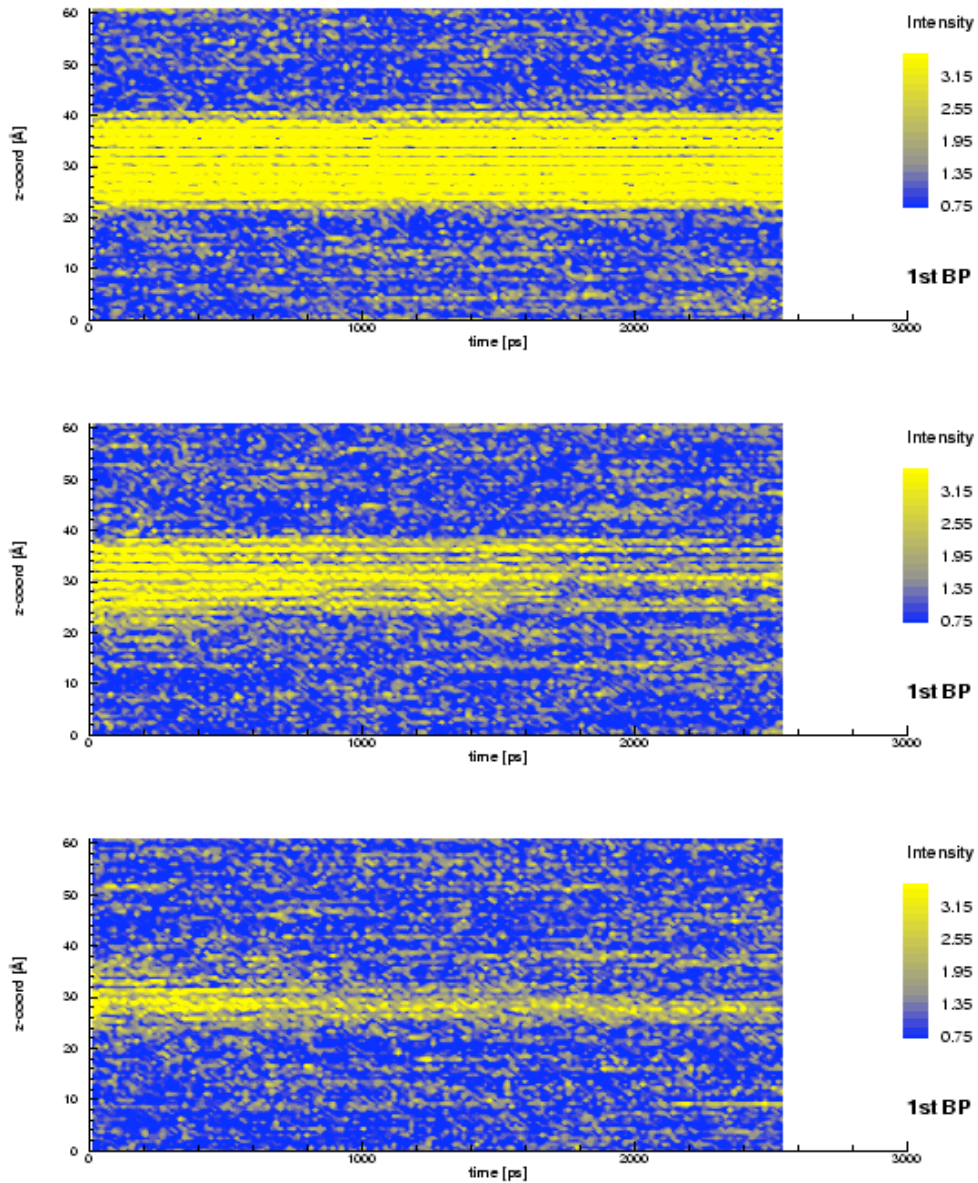


Abbildung 3.13: Farbkodierte Intensität des 1. Bragg-Peaks aufgetragen über der Zeit t und der z -Koordinate der Simulationsbox, für 3 voneinander unabhängige NVT-Simulationen bei $T = 3000$ K.

das spätere Schmelzverhalten der kristallinen Phase.

Da alle unsere Simulationen weit oberhalb des Schmelzpunktes durchgeführt wurden, sind die gemischten Systeme grundsätzlich immer weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt. In den Fällen, in denen der Kristall stabil bleibt und nicht wegschmilzt, befindet sich das System jeweils in einem metastabilen Zustand, den es

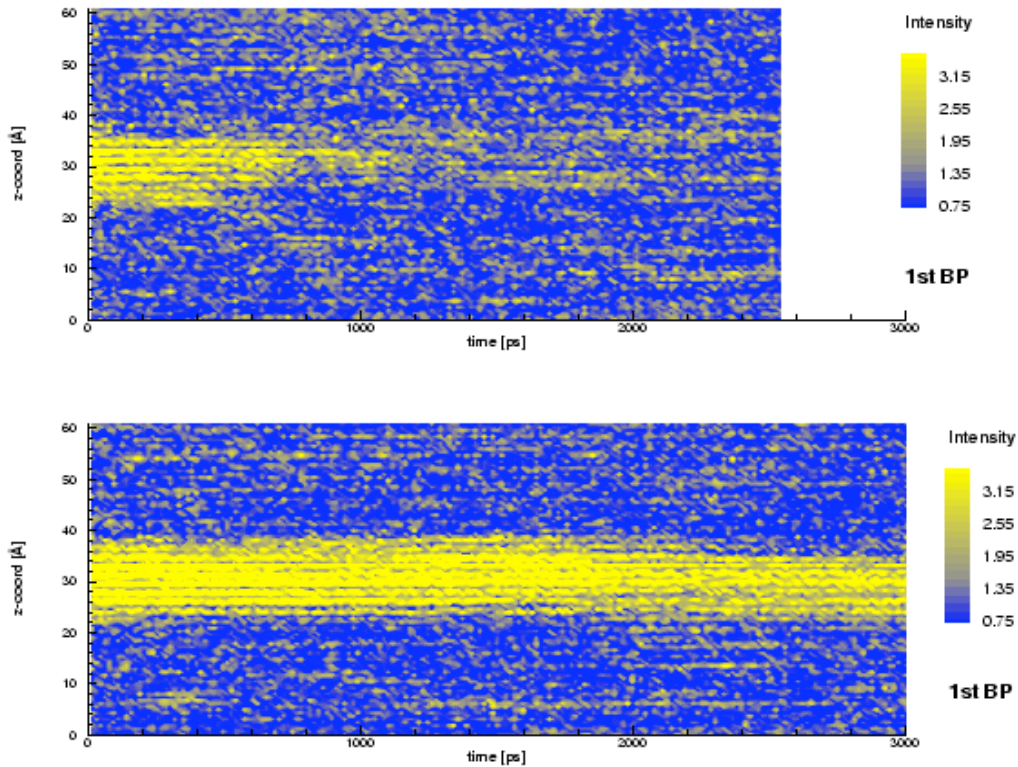


Abbildung 3.14: Farbkodierte Intensität des 1. Bragg-Peaks aufgetragen über der Zeit t und der z -Koordinate der Simulationsbox, für 2 identische NVT-Simulationen bei $T = 3000$ K, mit identischen Startkonfigurationen aber unterschiedlichen Zufallszahlen.

früher oder später verlassen wird.

Um bei der Untersuchung der Grenzschicht zu große statistische Fehler zu vermeiden, müssen wir bei der Berechnung der für uns relevanten physikalischen Größen jeweils über eine möglichst große Anzahl von Einzelkonfigurationen mitteln. Wir führen daher bei jeder Temperatur mindestens 10 komplett unabhängige Simulationsläufe durch. Es hat sich gezeigt, daß im Temperaturbereich von $T = 2900$ K bis $T = 3100$ K in jeweils 4 Läufen mit konstant gehaltener Temperatur die kristalline Phase und damit auch die Grenzschicht über einen längeren Zeitraum von mehreren Nanosekunden annähernd stabil blieb. In diesen Fällen kann eine weitere Mittelung über zeitlich äquidistant aufeinanderfolgende Konfigurationen vorgenommen werden, um die Statistik weiter zu verbessern. Das genaue Schmelzverhalten aller Einzelläufe kann im Anhang A nachgeschlagen werden. Die Läufe, bei denen die kristalline Phase sehr schnell wegschmolz, wurden bei der Diskussion der Grenzflächeneigenschaften nicht berücksichtigt.

Das Schmelzverhaltens der Einzelläufe läßt sich durch die Betrachtung des zeitlichen Verlaufs der Intensität des ersten Peaks im partiellen statischen Strukturfaktor

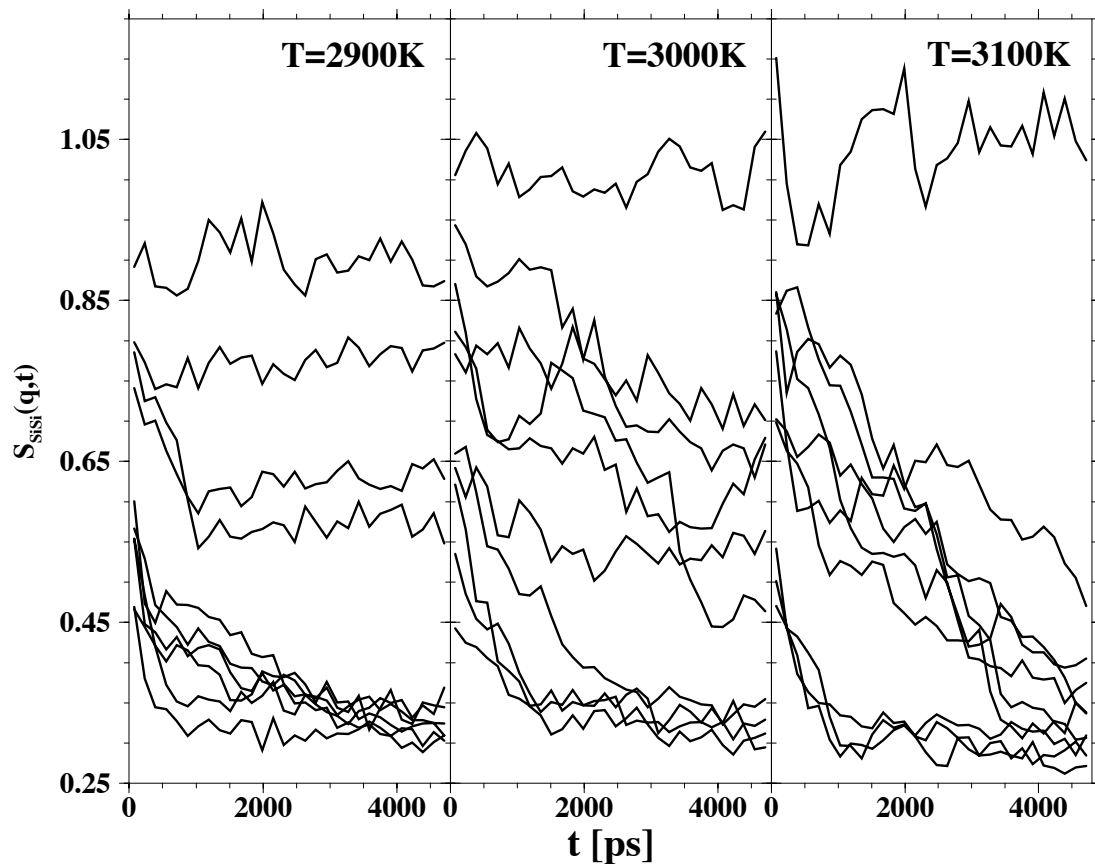


Abbildung 3.15: Zeitlicher Verlauf der Intensität des über die ganze Simulationsbox gemittelten ersten Bragg-Peaks aller NVT-Läufe bei allen Temperaturen.

$S_{\text{SiSi}}(q)$ beschreiben. Dabei mitteln wir zu jedem Zeitpunkt über alle Scheiben einer Konfiguration. Ausserdem mitteln wir noch über jeweils 10 zeitlich äquidistant ($\Delta t = 16$ ps) aufeinanderfolgende Konfigurationen. In Abbildung 3.15 ist die zeitliche Entwicklung dieses Peaks für alle NVT-Läufe bei allen Temperaturen aufgetragen. Man beachte, daß die Zeitskala bei allen drei Temperaturen identisch ist. Man kann das Schmelzverhalten dabei grob in drei Klassen aufteilen, was in Abbildung 3.16 anhand einiger Beispiele noch einmal verdeutlicht wird. Es gibt dabei :

- (i) Läufe, in denen der Kristall stabil bleibt,
- (ii) Läufe, in denen der Kristall langsam schichtweise abschmilzt,
- (iii) Läufe, in denen der Kristall als Ganzes sehr schnell wegschmilzt.

Besonders bei der hohen Temperatur $T = 3100$ K ist diese Unterteilung deutlich erkennbar: In 6 Läufen schmilzt der Kristall langsam ab, in 3 Läufen ist er bereits nach 1 ns komplett geschmolzen und nur in einem Fall blieb der Kristall während

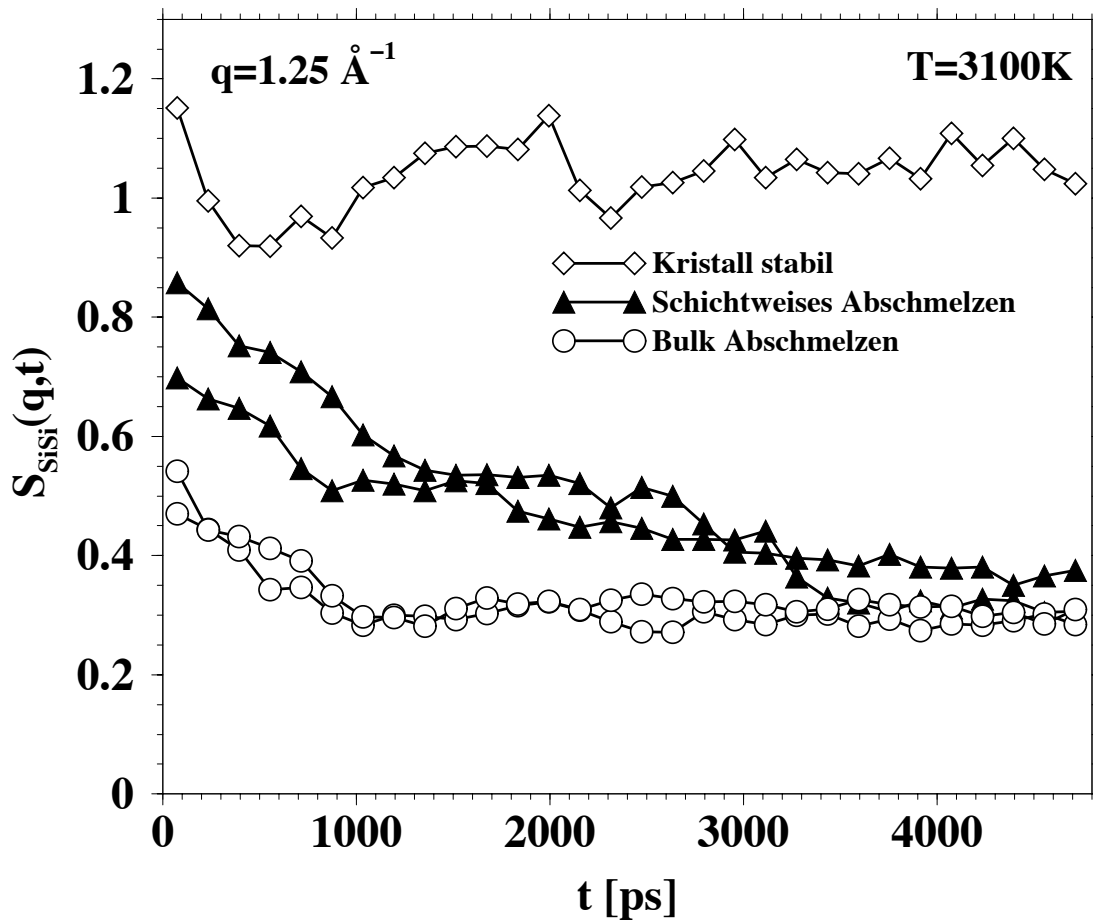


Abbildung 3.16: Zeitlicher Verlauf der Intensität des ersten Peaks in $S_{\text{SiSi}}(q)$, mit $q = 1.25 \text{ \AA}^{-1}$. Bei den Läufen handelt es sich um NVT-Simulationen bei $T = 3100 \text{ K}$.

der gesamten Simulationsdauer stabil. Bei der mittleren Temperatur ist die Unterteilung nicht mehr so stark ausgeprägt, ist aber immer noch zu erkennen. Bei der niedrigsten Temperatur gibt es keine Läufe, in denen der Kristall langsam schichtweise abschmilzt. Er bleibt entweder während der gesamten Simulationszeit stabil (4 Läufe) oder er schmilzt innerhalb der ersten 2 ns komplett weg. Aufgrund des sehr unterschiedlichen Schmelzverhaltens der Einzelläufe ist die Definition einer temperaturabhängigen Schmelzgeschwindigkeit in unseren Simulationen problematisch. Um eine solche Größe zuverlässig bestimmen zu können, müßten größere Systeme mit wesentlich mehr Teilchen simuliert werden.

3.3 Dichteprofil

Eine weitere grundlegende Größe, mit der man inhomogene Systeme beschreiben kann, ist die Einteilchendichte $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$. In einem Kristall sind die Positionen der Moleküle

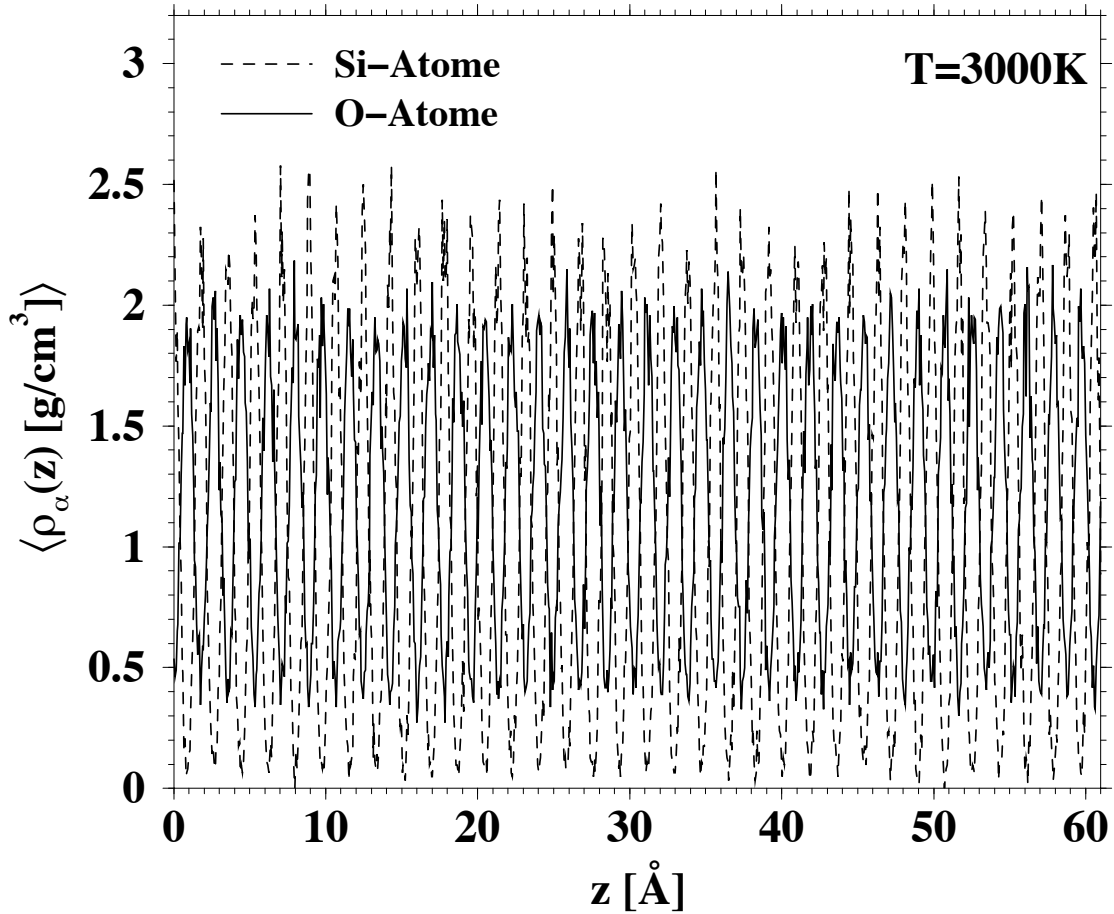


Abbildung 3.17: Dichteprofil der Si- und O-Atome im reinen bulk-Kristall. Die Auflösung beträgt $\Delta z = 0.06 \text{ \AA}$. Es wurde über 10 unabhängige Läufe mit jeweils 100 zeitlich äquidistanten ($\Delta t = 1.6 \text{ ps}$) Konfigurationen gemittelt.

oder Atome auf einen kleinen Bereich um feste Gitterpositionen herum beschränkt. Daraus resultiert eine inhomogene und im allgemeinen nicht isotrope räumlich periodische Einteilchendichte. In einer Flüssigkeit dagegen, ist die Wahrscheinlichkeit dafür, an einem bestimmten Ort \mathbf{r} ein Teilchen zu finden überall gleich groß, so daß $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ gleichmäßig und isotrop ist.

Im Folgenden werden wir die Einteilchendichte, jeweils getrennt für die Si-Atome und die O-Atome, in dünnen Schichten parallel zur (x,y) -Ebene unserer Simulationsbox untersuchen und wir definieren

$$\rho_\alpha(z) = \langle \tilde{\rho}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle_{xy} \quad , \quad \alpha \in \{\text{Si}, \text{O}\} \quad (3.5)$$

In Abbildung 3.17 ist die Einteilchendichte $\rho(z)$ der Si- und O-Atome für den reinen equilibrierten *bulk*-Kristall über der z -Koordinate der Simulationsbox aufgetragen. Man erkennt deutlich die periodische Struktur, die die Kristallebenen widerspiegelt.

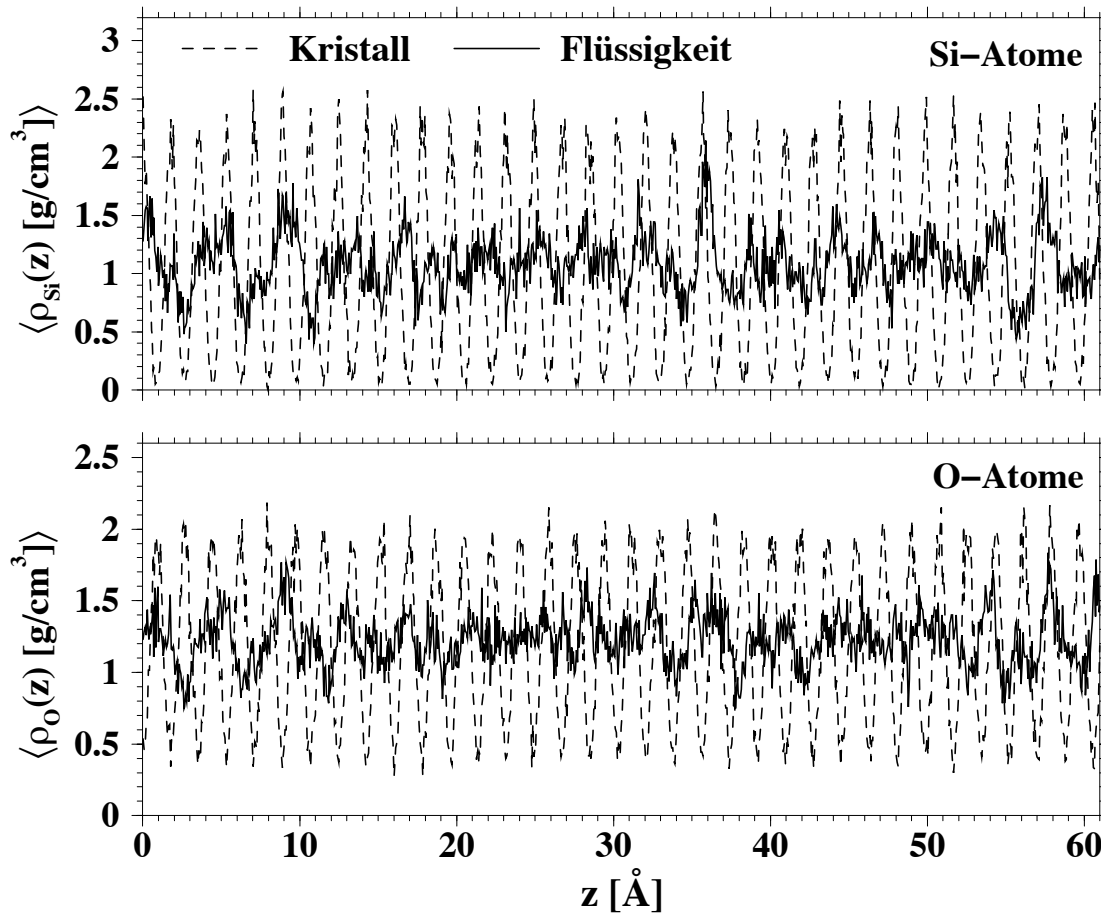


Abbildung 3.18: Vergleich der Dichteprofile zwischen reinem bulk-Kristall und reiner bulk-Flüssigkeit für die verschiedenen Atomsorten.

Der Gitterabstand der [100]-Ebenen beträgt $1,75(5) \text{ \AA}$ (siehe dazu auch die Abbildung 3.4). Die reinen O-Ebenen wechseln sich ab mit Ebenen, in denen nur Si-Atome vorkommen. Dies ist auch in der Verschiebung der O-Kurve um eine halbe Periodenlänge ($= 0.88 \text{ \AA}$) gegenüber der Si-Kurve in der Abbildung 3.17 zu erkennen. Man beachte, daß die Teilchenzahl der O-Atome doppelt so groß ist, wie die der Si-Atome¹. Deshalb ist die Statistik bei den O-Atomen etwas besser.

Die Abbildung 3.18 zeigt einen Vergleich der Dichteprofile zwischen reinem *bulk*-Kristall und reiner *bulk*-Flüssigkeit getrennt nach den Atomsorten. Die Kristallkurven in Abbildung 3.18 sind identisch mit denen in Abbildung 3.17. Das Dichteprofil der Flüssigkeit schwankt sehr unregelmäßig um den jeweiligen Mittelwert herum. Eine ausgezeichnete Periodizität ist nicht zu erkennen. Dies ergab auch eine genauere Analyse des Spektrums mit Hilfe einer FFT-Analyse.

Die Abbildung 3.19 zeigt anhand eines einzelnen Laufes den Verlauf des Dicht-

¹Das Atommassenverhältnis von Sauerstoff zu Silizium in unseren Simulationen ist 15.9994 : 28.086

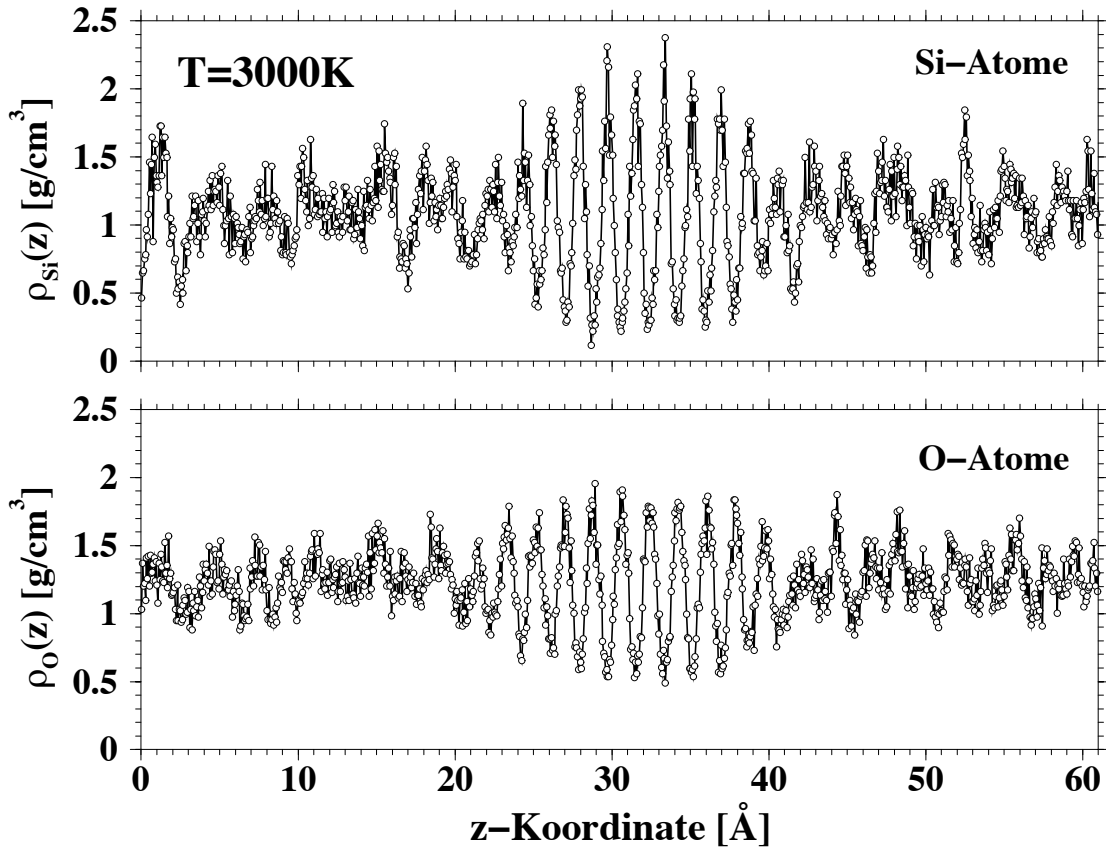


Abbildung 3.19: Typisches Dichteprofil der Si- und O-Atome für das flüssig/kristalline System. Es handelt sich hier um den Lauf Nr. 2 aus Anhang A.3

profils für das gemischtphasige System. Es wurde hier keine Mittelung über mehrere Läufe vorgenommen, da die einzelnen Kristallebenen bei voneinander unabhängigen Läufen im allgemeinen nicht „in Phase“ sind. Es wurde hier nur über 100 zeitlich äquidistante ($\Delta t = 1.6$ ps) Konfigurationen eines Laufes (Nr. 2, Anhang A.3) gemittelt. Sehr gut ist der Übergang von der flüssigen in die kristalline Phase an den beiden Grenzschichten zu erkennen. Eine Abschätzung ergibt für die Dicke der Grenzschicht etwa 3 – 5 Atomlagen und liegt damit im Bereich von 4 – 8 Å. Simulationen von Laird *et al.* [43] in denen Kristall-Flüssigkeits-Grenzflächen eines einfachen r^{-6} Modellpotentials untersucht wurden, ergaben bzgl. der Einteilchendichte $\rho(r)$ Grenzschichtdicken vergleichbarer Größe. Laird *et al.* [43] bestimmten außer der statischen auch die dynamische Grenzschichtdicke bzgl. der Diffusionskonstante D_s . Auf diese Größe werden wir im Kapitel 4 noch ausführlich eingehen. Die Untersuchungen in [43] ergaben, daß in dem System des einfachen r^{-6} -Potentials die dynamische Grenzschichtdicke kleiner ist als die statische. Wie wir noch sehen werden, ist dies in unserem SiO₂-System nicht der Fall. Die Beobachtungen deuten hier auf eine größere Breite der Grenzschicht bzgl. der dynamischen Größen hin (siehe Kapitel 4).

3.4 Partielle Paarkorrelationsfunktionen

Eine Größe, die eng mit dem im Abschnitt 3.2 diskutierten statischen Strukturfaktor zusammenhängt, ist die Paarkorrelationsfunktion. Zur Unterscheidung von Si- und O- Atomen untersuchen wir im Folgenden die partiellen Paarkorrelationsfunktionen $g_{\alpha\beta}(r)$, die in 3 Dimensionen wie folgt definiert sind:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \mathcal{N}_{\alpha\beta} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right\rangle \quad \alpha, \beta \in \{\text{Si}, \text{O}\} \quad (3.6)$$

mit den Normierungskonstanten

$$\mathcal{N}_{\alpha\beta} = \begin{cases} \frac{N}{\rho N_\alpha (N_\alpha - 1)} & , \alpha = \beta \\ \frac{N}{\rho N_\alpha N_\beta} & , \alpha \neq \beta \end{cases} \quad (3.7)$$

Hierbei ist ρ die Teilchenzahldichte des Systems. N_α bezeichnet die Zahl der Teilchen der Sorte α . Durch die Normierung (3.7) streben die Funktionen $g_{\alpha\beta}(r)$ für $r \rightarrow \infty$ gegen eins. Anschaulich ist $4\pi r^2 g_{\alpha\beta}(r)$ ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen der Sorte β im Abstand r von einem Teilchen der Sorte α zu finden.

Um die partiellen Paarkorrelationsfunktionen orts aufgelöst entlang der z -Koordinate der Simulationsbox zu bestimmen, verwenden wir auch hier wieder die Methode die Simulationsbox in N_z Scheiben der Dicke Δz zu unterteilen und die Paarkorrelationsfunktionen zweidimensional auszurechnen. Zweidimensional bedeutet in diesem Fall, daß von allen Atome einer Scheibe jeweils nur die (x, y) -Koordinaten für die Berechnung der $g_{\alpha\beta}^{2d}(r)$ betrachtet werden², die wie folgt definiert sind:

$$g_{\alpha\beta}^{2d}(r) = \mathcal{N}_{\alpha\beta} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} \frac{1}{2\pi r \Delta z} \delta\left(r - \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2}\right) \right\rangle \quad \alpha, \beta \in \{\text{Si}, \text{O}\}. \quad (3.8)$$

Man beachte auch die unterschiedlichen Volumenelemente ($4\pi r^2 dr$ beim kugelsymmetrischen $g_{\alpha\beta}(r)$ und $2\pi r \Delta z dr$ beim zylindersymmetrischen $g_{\alpha\beta}^{2d}(r)$) in den Gleichungen (3.6) und (3.8).

Die Abbildung 3.20 zeigt die Temperaturabhängigkeit der partiellen Paarkorrelationsfunktionen für die rein flüssige Phase. Die Kurven wurden aus einer Ensemble-Mittelung über 10 unabhängige Läufe für jede Temperatur berechnet. Außerdem wurde bei jeder Temperatur noch eine zeitliche Mittelung über jeweils 100 Konfigurationen auf einer linearen Zeitskala im Abstand von 1.6 ps durchgeführt.

Die Insets zeigen jeweils einen stark vergrößerten Ausschnitt für den Bereich des ersten Peaks. Wie man sieht, ist die Temperaturabhängigkeit von $g_{\alpha\beta}^{2d}(r)$ im von uns untersuchten Bereich zwischen $T = 2900$ K und $T = 3100$ K nur sehr schwach. Bei den tieferen Temperaturen ist die Struktur besser ausgeprägt, was im etwas schärferen

²vgl. Abbildung 3.2.

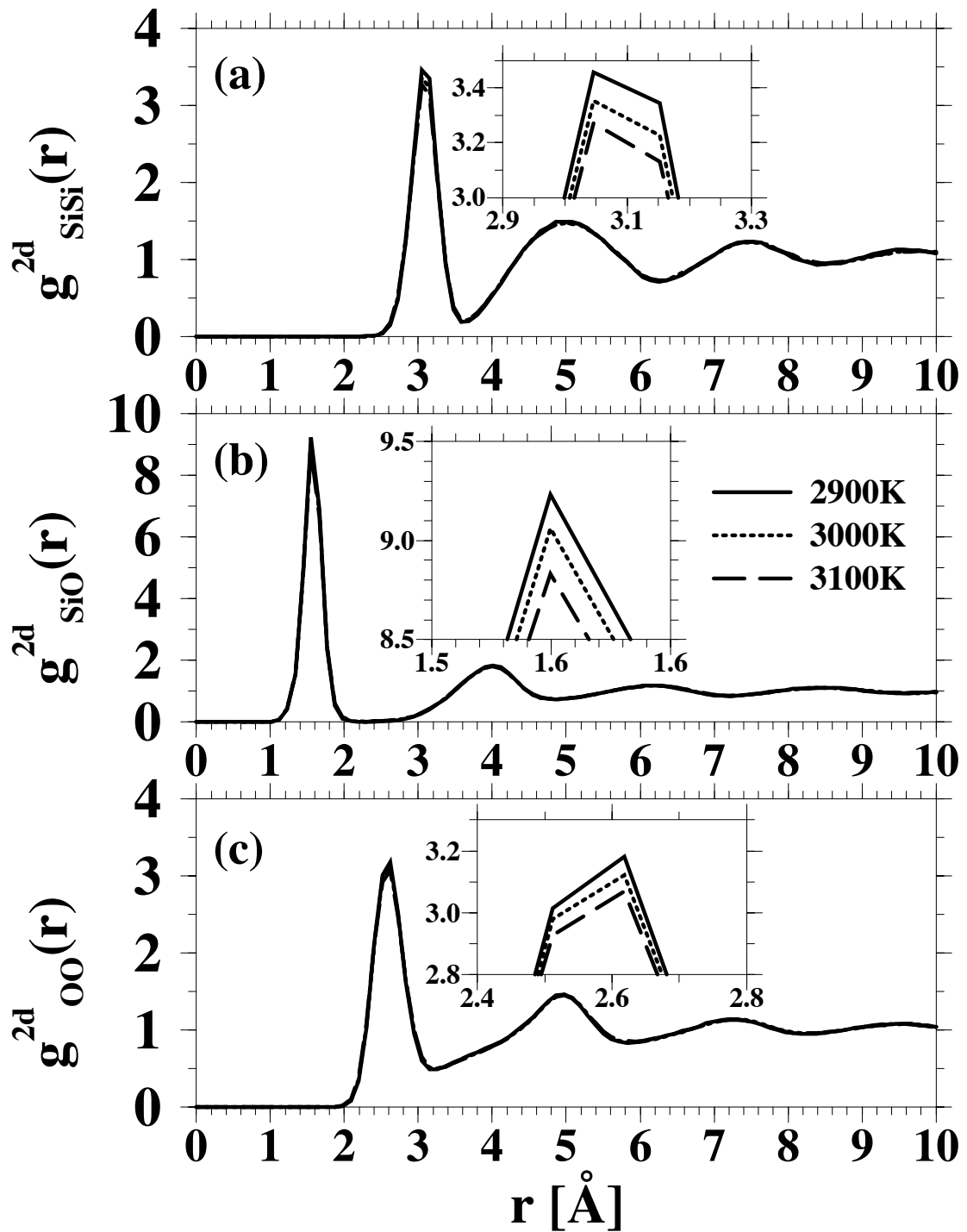


Abbildung 3.20: 2d partielle Paarkorrelationsfunktionen der rein flüssigen SiO_2 *bulk*-Systeme für verschiedene Temperaturen. Die Insets zeigen jeweils einen stark vergrößerten Ausschnitt für den Bereich des ersten Peaks. Die Dicke der Scheiben beträgt $\Delta z = 1.02$ Å.

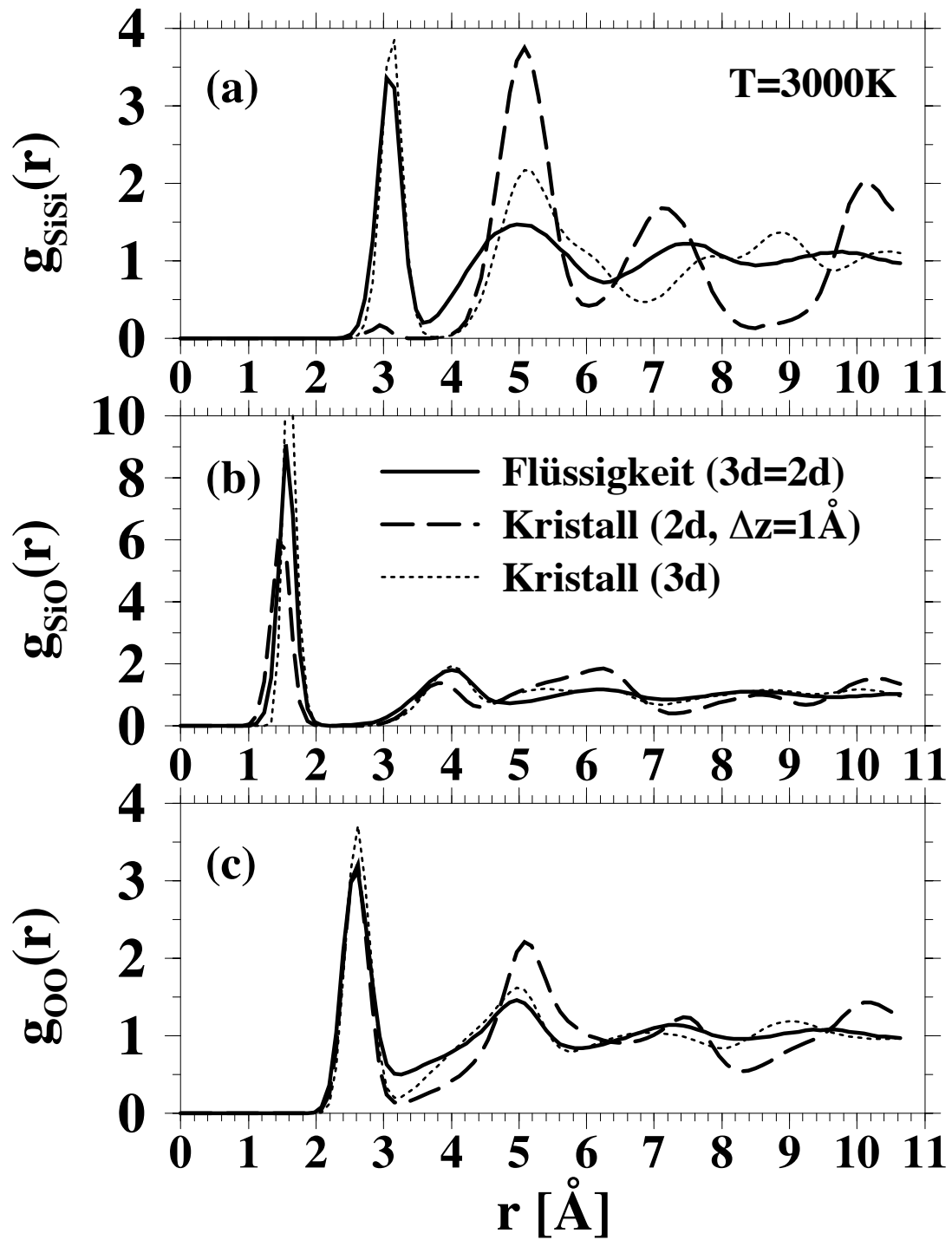


Abbildung 3.21: 2d partielle Paarkorrelationsfunktionen der reinen SiO_2 *bulk*-Systeme für die flüssige (durchgezogene Linien) und die kristalline (gestrichelte Linie) Phase. Für die kristalline Phase sind zum Vergleich außerdem die 3d- $g_{\alpha\beta}(r)$ eingezeichnet.

ersten Peak zu erkennen ist. Die Lage der Peaks ist jedoch temperaturunabhängig. Dies ist verständlich, da alle unsere Simulationen bei konstantem Volumen durchgeführt wurden. Ausserdem hat SiO_2 im von uns untersuchten Temperaturbereich sowohl in NPT-Simulationen [27] als auch experimentell [39] nur einen sehr geringen Volumenausdehnungskoeffizienten. Auch weitere Arbeiten zur Simulation von flüssigem SiO_2 kommen zum Ergebnis, daß die Lage der Peaks temperaturunabhängig ist [11, 12, 17, 44].

Über das erste Minimum der Paarkorrelationsfunktionen lassen sich nächste Nachbarn definieren. Die eindeutigste Zuordnung erlaubt die Si-O-Korrelationsfunktion $g_{\text{SiO}}^{2d}(r)$: Bei allen Temperaturen ist das erste Minimum bis ganz auf Null abgefallen. Damit können relativ klar nächste O-Nachbarn eines Si-Atoms und somit Si-O-Bindungen identifiziert werden. Darin zeigt sich der ausgeprägt kovalente Charakter der Si-O-Bindung. Die Identifizierung von Si-O-Bindungen wird im Abschnitt 3.6 noch von Bedeutung sein, wo die Struktur unseres SiO_2 -Systems auf einer *mittleren* Längenskala untersucht wird. Alle diese in der flüssigen Phase gemachten Beobachtungen treffen auch für die kristalline β -Kristobalit-Phase zu.

Die Abbildung 3.21 zeigt zum Vergleich die partiellen Paarkorrelationsfunktionen für die rein flüssige (durchgezogene Linien) und die rein kristalline (gestrichelte Linie) Phase, die aus equilibrierten *bulk*-Konfigurationen gewonnen wurden. Da die Temperaturabhängigkeit von $g_{\alpha\beta}(r)$ in dem relativ kleinen Temperaturintervall zwischen $T = 2900$ K und $T = 3100$ K nur sehr gering ist, sind in der Abbildung 3.21 aus Gründen der Übersichtlichkeit nur die Kurven für die Temperatur $T = 3000$ K eingezeichnet. Die statistischen Fehlerbalken liegen im Bereich der Liniendicke. Die Genauigkeit auf der x -Achse für die r -Werte beträgt ± 0.05 Å

Aufgrund der Isotropie der equilibrierten flüssigen Konfigurationen sind dort die kugelsymmetrisch dreidimensional ermittelten $g_{\alpha\beta}(r)$ identisch mit den aus der scheibenförmigen Symmetrie zweidimensional ermittelten $g_{\alpha\beta}^{2d}(r)$. Für den Kristall gilt diese Identität nicht mehr, da der β -Kristobalit abhängig von der Projektionsrichtung sehr unterschiedlich aussieht. In Abbildung 3.21 sind deshalb für den Kristall zum Vergleich zusätzlich die dreidimensionalen $g_{\alpha\beta}(r)$ eingezeichnet. Die zweidimensionalen $g_{\alpha\beta}^{2d}(r)$ für den Kristall entsprechen einer Anordnung der Atome, wie sie in den Abbildungen 3.3 und 3.4 idealisiert dargestellt ist.

Bei der Berechnung von $g_{\alpha\beta}^{2d}(r)$ ist darauf zu achten, die Scheibendicke Δz nicht zu dick zu wählen. Sie sollte kleiner sein als der kleinste Abstand, den zwei beliebige Atome der Konfiguration haben können. Nur so ist gewährleistet, daß sich bei der Projektion der Atome einer Scheibe in die (x, y) -Ebene, die Atome nicht beliebig nahe kommen. Dies könnte beispielsweise passieren, wenn die Verbindungsachse von zwei Atomen senkrecht auf der (x, y) -Ebene steht und beide Atome in derselben Scheibe sind. Der kleinste in unserem System vorkommende Abstand, ist der Abstand der Si-Atome von den O-Atomen in den für dieses System typischen SiO_4 -Tetraedern. Dieser Abstand liegt bei 1.6 Å und ist in Abbildung 3.21(b) in Form des ersten Peaks bei diesem Wert sehr gut zu erkennen. Die Scheibendicke beträgt bei all unseren Berechnungen zum zweidimensionalen $g_{\alpha\beta}^{2d}(r)$ $\Delta z = 1$ Å (entsprechend einer Anzahl

Scheiben von $N_z = 60$). Damit liegen wir unterhalb der erforderlichen maximalen Scheibendicke, so daß es in den Kurven keine unrealistischen Artefakte in $g_{\alpha\beta}^{2d}(r)$ bei kleinen Abständen $r < 1.6 \text{ \AA}$ gibt.

In Abbildung 3.21(b) erkennt man, daß alle drei Kurven einen ausgeprägten Peak bei $r = 1.6 \text{ \AA}$ haben. Dies ist genau der typische Abstand zwischen Si- und O-Atomen in einem SiO_4 -Tetraeder. Sowohl im β -Kristobalit als auch in der Flüssigkeit sind die SiO_4 -Tetraeder die dominierende lokale Struktur. Die leichte Verschiebung des Peaks bei 1.6 \AA zwischen den dreidimensional und den zweidimensional berechneten Paarkorrelationsfunktionen resultiert aus der Projektion der Koordinaten der Atome in die (x, y) -Ebene.

Wie wir in Abbildung 3.21(a) sehr schön erkennen können, läßt sich anhand des ersten Peaks in der 2d-Si-Si-Paarkorrelationsfunktion $g_{\text{SiSi}}^{2d}(r)$ bei $r = 3.0 \text{ \AA}$ sehr gut die flüssige von der kristallinen Phase unterscheiden: In der kristallinen Phase ist dieser Peak nur noch sehr schwach zu erkennen, während er in der flüssigen Phase sehr ausgeprägt ist³. Beim Vergleich mit Abbildung 3.4 wird schnell klar, warum der Peak bei $r = 3.0 \text{ \AA}$ in der kristallinen Phase nahezu verschwindet: dieser Peak steht für den nächsten Si-Nachbarn eines Si-Atoms. In einer dünnen Scheibe parallel zur $[100]$ -Ebene kommen nächste Si-Nachbarn jedoch gar nicht vor, sondern nur übernächste.

Desweiteren zeigen in Abbildung 3.21(a) auch der Peak bei $r = 5.0 \text{ \AA}$ (übernächste Si-Nachbarn) und das Minimum bei $r = 8.7 \text{ \AA}$ der zweidimensionalen $g_{\text{SiSi}}^{2d}(r)$ ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Beim Übergang von der kristallinen zur flüssigen Phase in den Simulationen mit präparierter Grenzfläche sollte sich also anhand dieser beiden Peaks und des Minimums die Grenzschichtregion bestimmen lassen.

In der Tabelle 3.1 sind die wichtigsten Minima und Maxima in $g_{\alpha\beta}(r)$ noch einmal aufgelistet. Wie bereits oben erwähnt wurde, sind die Positionen im von uns untersuchten Temperaturbereich temperaturunabhängig. Die Werte für die rein flüssige Phase sind dabei vergleichbar mit den Ergebnissen aus [13]. Die kleine Abweichung unserer Werte zu den Werten in [13] ist auf die leicht unterschiedlichen Dichten der Systeme zurückzuführen. Zur Bestimmung der Koordinationszahlverteilungen in Abschnitt 3.5 werden insbesondere die Positionen der ersten Minima benötigt. Die Position des ersten Minimums der Si-O Paarkorrelationsfunktion wird ausserdem im Abschnitt über die Ringlängenverteilung (siehe Abschnitt 3.6) zur Bestimmung der Nachbarschaftslisten verwendet.

Nach der Untersuchung der reinen *bulk*-Systeme, kommen wir nun zu den gemischten Systemen, die aus einer flüssigen und einer kristallinen SiO_2 -Phase bestehen. Die reinen Systeme sollen dabei als Referenz für die jeweilige Phase des gemischten Systems dienen. Die Abbildung 3.22 zeigt die 2d-Paarkorrelationsfunktion $g_{\text{SiSi}}^{2d}(r)$ in verschiedenen Bereichen der Simulationsbox für die Simulationen mit präparierter

³Man beachte, daß der große Unterschied der Intensität des ersten Peaks zwischen kristalliner und flüssiger Phase nur für die zweidimensionale Paarkorrelationsfunktion $g_{\text{SiSi}}^{2d}(r)$ gilt. Im dreidimensional bestimmten $g_{\text{SiSi}}(r)$ hat die kristalline Phase bei $r = 3.0 \text{ \AA}$ auch einen ausgeprägten Peak.

	Si-Si 1.Max	Si-Si 1.Min	Si-Si 3.Min	Si-O 1.Max	Si-O 1.Min	O-O 1.Min
Bulk Flüssigkeit	3.10 Å	3.60 Å	8.40 Å	1.60 Å	2.20 Å	3.20 Å
Bulk Kristall (2d)	3.00 Å	3.60 Å	8.40 Å	1.50 Å	2.20 Å	3.20 Å
Bulk Kristall (3d)	3.10 Å	3.80 Å	9.60 Å	1.60 Å	2.20 Å	3.20 Å

Tabelle 3.1: Positionen der wichtigsten Minima und Maxima in $g_{\alpha\beta}(r)$. Alle angegebenen Werte sind Aufgrund der begrenzten Ortsauflösung mit einem Fehler von ± 0.05 Å behaftet. Die Positionen sind im von uns untersuchten Temperaturbereich temperaturunabhängig.

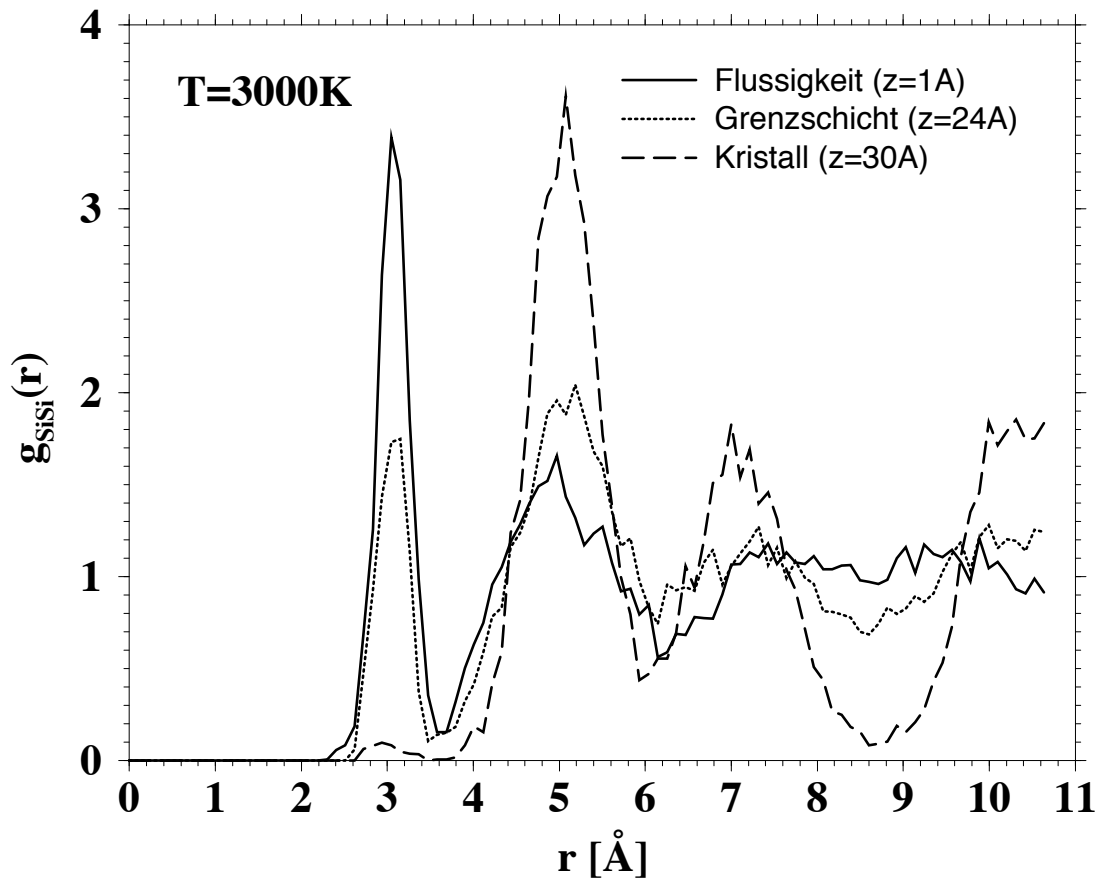


Abbildung 3.22: Si-Si Paarkorrelationsfunktion $g_{SiSi}^{2d}(r)$ aus verschiedenen Bereichen der Simulationsbox. Die Daten sind gemittelt über 4 unabhängige NVT-Läufe bei $T = 3000$ K über jeweils 100 Konfigurationen ($\Delta t = 16$ ps). Es handelt sich dabei um die Läufe Nr. 2, 4, 7 und 8 aus Anhang A.3 und A.4. Während des Mittelungszeitraums waren die verwendeten Grenzschichten stabil, d.h. der Kristall ist nicht weggeschmolzen.

Grenzfläche. Die einzelnen Kurven wurden dabei über 4 unabhängige Läufe gemittelt. Innerhalb jedes Laufes wurde eine Zeitmittelung über 100 zeitlich äquidistante Kon-

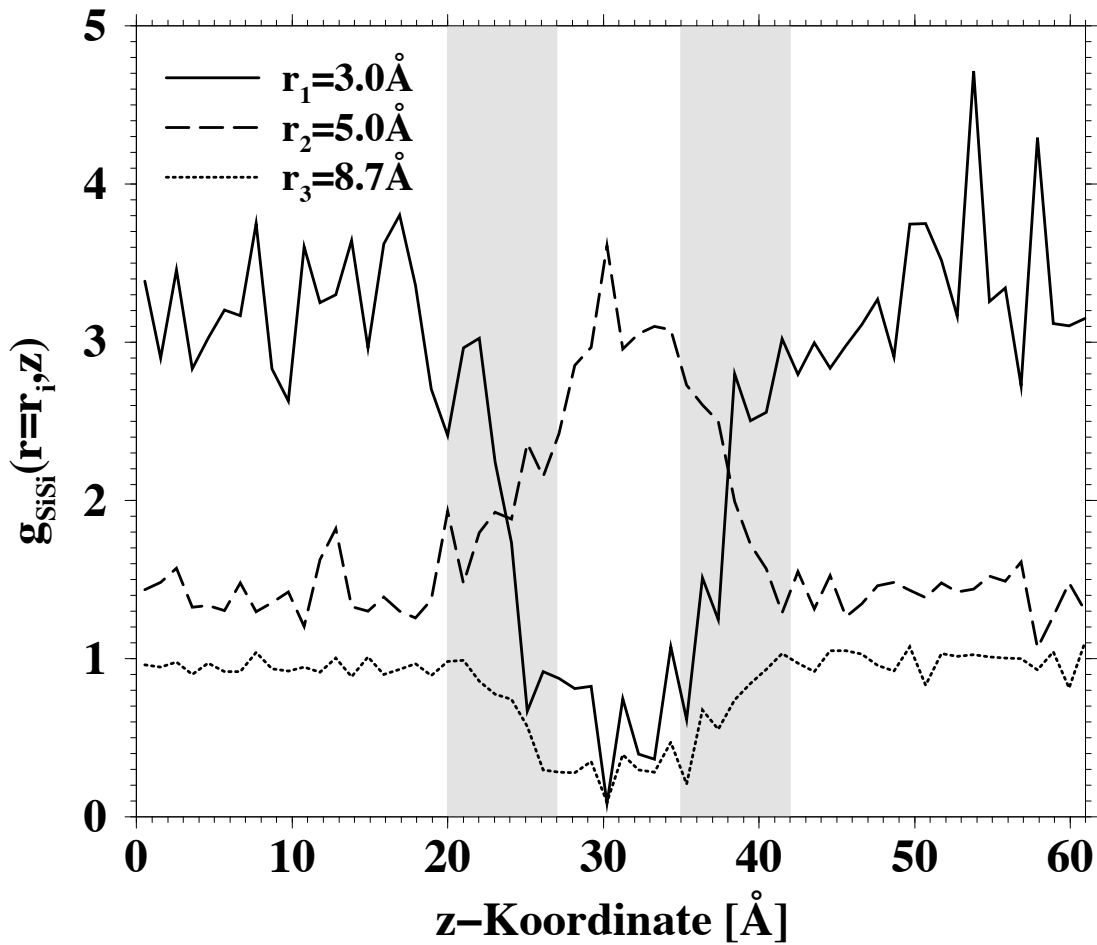


Abbildung 3.23: Verlauf verschiedener Peaks der Paarkorrelationsfunktion $g_{SiSi}^{2d}(r)$ aufgetragen über der z -Koordinate der Simulationsbox. Die grauen Balken markieren eine Abschätzung der Grenzschicht.

figurationen ($\Delta t = 16$ ps) vorgenommen. Während des Mittelungszeitraums war der Kristall in allen 4 Läufen stabil und ist nicht weggeschmolzen.

Die drei Kurven in Abbildung 3.22 stammen aus der flüssigen Phase (z -Koordinate der Scheibe innerhalb der Simulationsbox: $z = 1.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$), der kristallinen Phase ($z = 30.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$) und der Grenzschichtregion ($z = 24.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$). Der statistische Fehler der $g_{SiSi}^{2d}(r)$ in Abbildung 3.22 ist aufgrund der wesentlich geringeren Anzahl von Einzelkonfigurationen, über die gemittelt wurde, größer als bei der Untersuchung der reinen Phasen (vgl. Abbildung 3.21) und liegt im Bereich von $\pm 0.1 - 0.2$. Im Rahmen des statistischen Fehlers stimmen die Kurven aus der flüssigen und der kristallinen Phase gut mit den 2d-Kurven aus Abbildung 3.21 überein. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die lokale Struktur der weit vom Kristall und der Grenzschicht entfernten Flüssigkeit des kombinierten Systems mit der lokalen Struktur der reinen

bulk-Referenz-Systeme übereinstimmt. Das Gleiche gilt auch für die kristallinen Phasen. Dies bedeutet, daß die von uns gewählte Systemgröße ($L_{x,y} = 21.375 \text{ \AA}$ und $L_z = 61.465 \text{ \AA}$) ausreichend groß dimensioniert wurden. Dies zeigt sich auch im Verhalten der anderen von uns bestimmten statischen Größen, wie dem statischen Strukturfaktor und der Ringlängenverteilung (siehe Abschnitt 3.6).

In Abbildung 3.23 ist der Verlauf verschiedener Peaks der Paarkorrelationsfunktion $g_{\text{SiSi}}^{2d}(r)$ über der z -Koordinate der Simulationsbox aufgetragen. Es handelt sich dabei um den Verlauf der oben diskutierten Maxima bei $r = 3.0 \text{ \AA}$ und $r = 5.0 \text{ \AA}$ und des Minimums bei $r = 8.7 \text{ \AA}$. Anhand der Kurven in Abbildung 3.23 kann man sehr gut die flüssige von der kristallinen Phase unterscheiden. Durch einfaches Ablesen aus dem Diagramm kann man Aussagen über die Dicke der Grenzschicht machen: eine Abschätzung für die untere Grenze der Dicke der Grenzschicht liefert etwa 7 \AA . Der Wert der Grenzschichtdicke hängt davon ab, welchen Peak man betrachtet. Der Peak bei $r = 5.0 \text{ \AA}$ scheint in seinem Verlauf eine etwas größere Grenzschichtdicke zu markieren als der Verlauf des Peaks bei $r = 3.0 \text{ \AA}$ und des Minimums bei $r = 8.7 \text{ \AA}$.

3.5 Koordinationszahlen

Mit Hilfe der partiellen Paarkorrelationsfunktionen aus dem vorangegangenen Abschnitt kann man eine weitere wichtige Größe zur Untersuchung der lokalen Struktur definieren: die Verteilung der Koordinationszahlen $P_{\alpha\beta}(n)$. Man bezeichnet zwei Teilchen α und β als nächste Nachbarn, wenn sie einander näher sind, als das erste Minimum $r_{\min}(\alpha, \beta)$ der entsprechenden Paarkorrelationsfunktion $g_{\alpha\beta}(r)$. Zur Berechnung von $P_{\alpha\beta}(n)$ bestimmt man dann ausgehend von allen Teilchen der Sorte α die Anzahl n der nächsten Nachbarn der Sorte β und normiert $P_{\alpha\beta}(n)$ anschliessend auf eins, indem man durch die Gesamtzahl N_α der Teilchen α teilt. Die Zahl n heißt dabei Koordinationszahl.

Befinden sich beispielsweise in einer Umgebung mit einem Radius $R < r_{\min}(\alpha, \beta)$ um ein Si-Atom genau 4 weitere Si-Atome, so nennt man dieses Si-Atom 4-fach Si-koordiniert. Sind 90 Prozent aller Si-Atome des Systems genau 4-fach koordiniert, so ist $P_{\text{SiSi}}(4) = 0.9$.

Die Lagen der ersten Minima $r_{\min}(\alpha, \beta)$ können der Tabelle 3.1 entnommen werden. Man beachte dabei, daß der Wert des ersten Minimums der Paarkorrelationsfunktion $g_{\text{SiSi}}(r)$ der kristallinen- und der flüssigen Phase nicht exakt gleich ist. In der flüssigen Phase ist $r_{\min}(\text{Si}, \text{Si}) = 3.6 \text{ \AA}$ und im Kristall (3d) ist $r_{\min}(\text{Si}, \text{Si}) = 3.8 \text{ \AA}$. Da wir $P_{\alpha\beta}(n)$ als Ordnungsparameter für den Übergang von der flüssigen in die kristalline Phase verwenden wollen, werden immer die folgenden Werte für r_{\min} verwendet: $r_{\min}(\text{Si}, \text{Si}) = 3.6 \text{ \AA}$, $r_{\min}(\text{Si}, \text{O}) = 2.2 \text{ \AA}$ und $r_{\min}(\text{O}, \text{O}) = 3.2 \text{ \AA}$. Da im Kristall der Wert für $r_{\min}(\text{Si}, \text{Si})$ tatsächlich bei 3.8 \AA liegt, unterschätzen wir im Kristall die Häufigkeiten leicht. Der Fehler, den wir dabei machen, liegt im Bereich von einem Prozent und liegt damit bei den gemischtphasigen Systemen unterhalb des statistischen Fehlers.

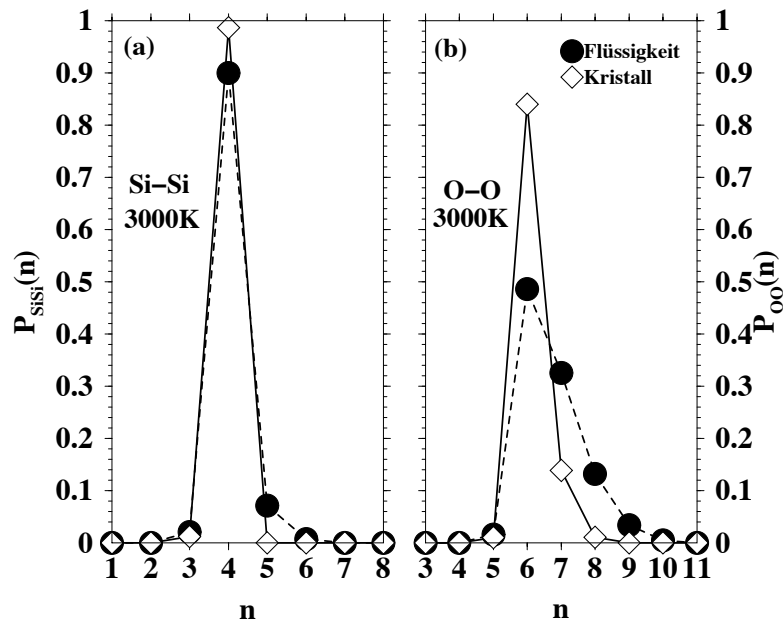


Abbildung 3.24: Si-Si- und O-O-Koordinationszahlverteilung für die rein flüssige und die rein kristalline Phase, berechnet aus den reinen *bulk*-Systemen.

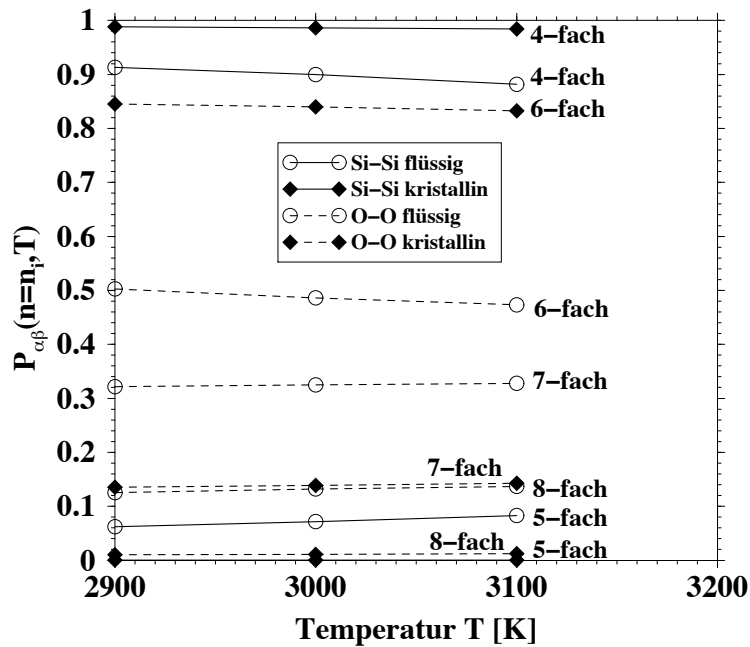


Abbildung 3.25: Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahlverteilungen für die rein flüssige und die rein kristalline Phase.

In Abbildung 3.24 sind die Koordinationszahlverteilungen der rein flüssigen und der rein kristallinen Phase für die Si-Si und die O-O Koordination bei einer Temperatur von $T = 3000$ K aufgetragen. Im perfekten β -Kristobalit sind die Si-Atome 4-fach koordiniert. Die kleine Abweichung von 1.2 % von der 100 % igen 4-fach-Koordination der Si-Atome im reinen Kristall in Abbildung 3.24(a) resultiert hauptsächlich aus der oben erwähnten Diskrepanz zwischen kristallinem und flüssigem $r_{min}(\text{Si}, \text{Si})$, die dazu führt, das einige wenige Si-Atome nur als 3-fach koordiniert erkannt werden. Berechnet man die Koordinationszahlverteilung mit $r_{min}(\text{Si}, \text{Si}) = 3.8 \text{ \AA}$ beträgt die Abweichung von der 100 % igen 4-fach-Koordination nur noch 0.48 %. Dies liegt daran, daß die Struktur des *beta*-Kristobalit-Kristalls aufgrund der statistischen Rotation der O-Atome um die Si-Si-Verbindungsachse (siehe Kapitel 2) nicht sehr scharf ist, was auch durch die recht breiten Peaks der Paarkorrelationsfunktion (siehe Abbildung 3.21) zum Ausdruck kommt. Bei der O-O-Korrelation ist diese Unschärfe noch stärker ausgeprägt als bei der Si-Si-Korrelation. Das erste Minimum $r_{min}(\text{O}, \text{O}) = 3.8 \text{ \AA}$ bei der $g_{\text{OO}}(r)$ Paarkorrelationsfunktion in Abbildung 3.21(c) fällt nicht ganz auf 0 ab. Dies ist auch die Ursache der relativ hohen Wahrscheinlichkeit der 7-fachen O-O-Koordination in Abbildung 3.24(b).

Wie man sieht sind die Si-Atome mit über 90 % iger Wahrscheinlichkeit 4-fach koordiniert. Dies bedeutet, daß auch bei einer Temperatur von 3000 K immer noch ein nahezu perfektes Tetraeder-Netzwerk in der Flüssigkeit vorliegt. Diese Beobachtungen wurden auch bereits in anderen Arbeiten gemacht (siehe dazu z. B. Vollmayr *et al.* [11] oder Horbach *et al.* [12]).

Die Koordination der O-Atome ist sowohl im Kristall als auch in der Flüssigkeit im wesentlichen 6-fach. Die Ähnlichkeit der Koordinierungen von Si- und O-Atomen im Kristall und in der Flüssigkeit ist ein weiterer Hinweis auf die sehr ähnliche Tetraeder-Struktur der beiden Phasen.

Die Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahlverteilungen ist in Abbildung 3.25 aufgetragen. Man sieht, daß in der Flüssigkeit mit wachsender Temperatur die 4-fach-Koordinierung der Si-Atome langsam abnimmt, während die 5-fach-Koordinierung zunimmt. Allgemein ist die Temperaturabhängigkeit der $P_{\alpha\beta}(n)$ in dem von uns betrachteten Temperaturintervall nur sehr klein. Deshalb beschränken wir uns aus Gründen der Übersichtlichkeit im Folgenden auf die Darstellung bei der Temperatur $T = 3000$ K.

In Abbildung 3.26 sind die Koordinationszahlverteilungen der Si- und O-Atome über der z -Koordinate der Simulationsbox aufgetragen. Man erkennt deutlich den Bereich des Kristalls zwischen etwa 25 und 35 \AA . Die Si-Atome sind in diesem Bereich nahezu perfekt 4-fach koordiniert. Die O-Atome sind zu etwa 75 % 6-fach koordiniert. Der Bereich der Grenzschicht ist relativ breit und reicht noch weit bis in die flüssige Phase hinein. Die Veränderung der Koordination, sowohl der Si- als auch der O-Atome ist in der Flüssigkeit noch in einem Abstand von bis zu 10 \AA von der Grenzfläche entfernt spürbar⁴. Die 5-fach-Koordination der Si-Atome ist dabei im Bereich

⁴Wir beziehen uns dabei auf die vom ersten Bragg-Peak vorgegebene Position der Grenzfläche (siehe

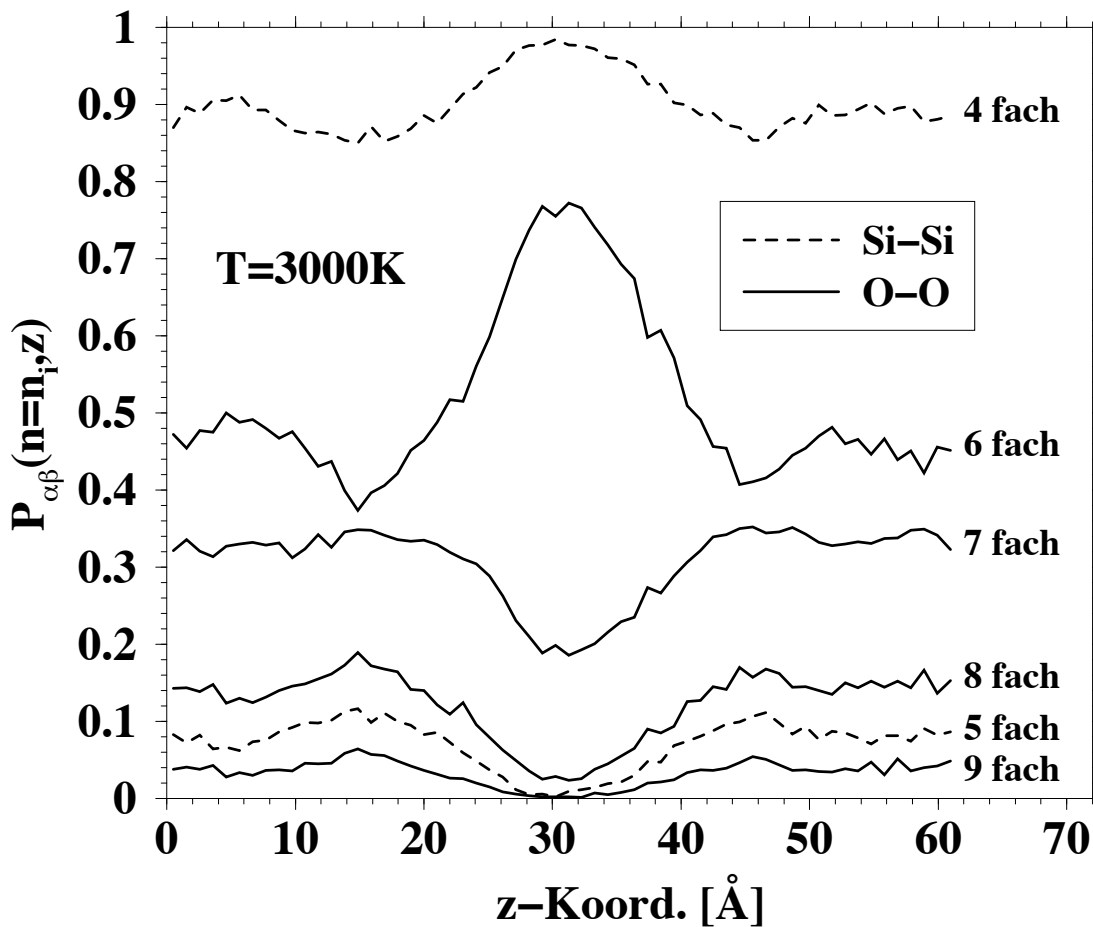


Abbildung 3.26: Koordinationszahlverteilungen, aufgetragen über der z-Koordinate der Simulationsbox. Die gestrichelten Linien zeigen die Si-Si-Koordination und die durchgezogenen Linien zeigen die O-O-Koordination.

der Grenzschicht auf bis zu 12 % erhöht. Die 6-fache Koordination der O-Atome ist im Bereich der Grenzschicht um bis zu 10 % niedriger als in der Flüssigkeit. Die 8-fach- und 9-fach-Koordination der O-Atome ist dagegen im Bereich der Grenzschicht etwas erhöht, während die 7-fach-Koordination der O-Atome sich im Rahmen der Meßgenauigkeit in der Flüssigkeit nahe der Grenzschicht nicht ändert.

3.6 Ringstatistik

Eine weitere wichtige Größe zur Untersuchung der Struktur netzwerkbildender Systeme auf einer mittleren Längenskala ist die *Ringlängenverteilung*.

Abbildung 3.11)

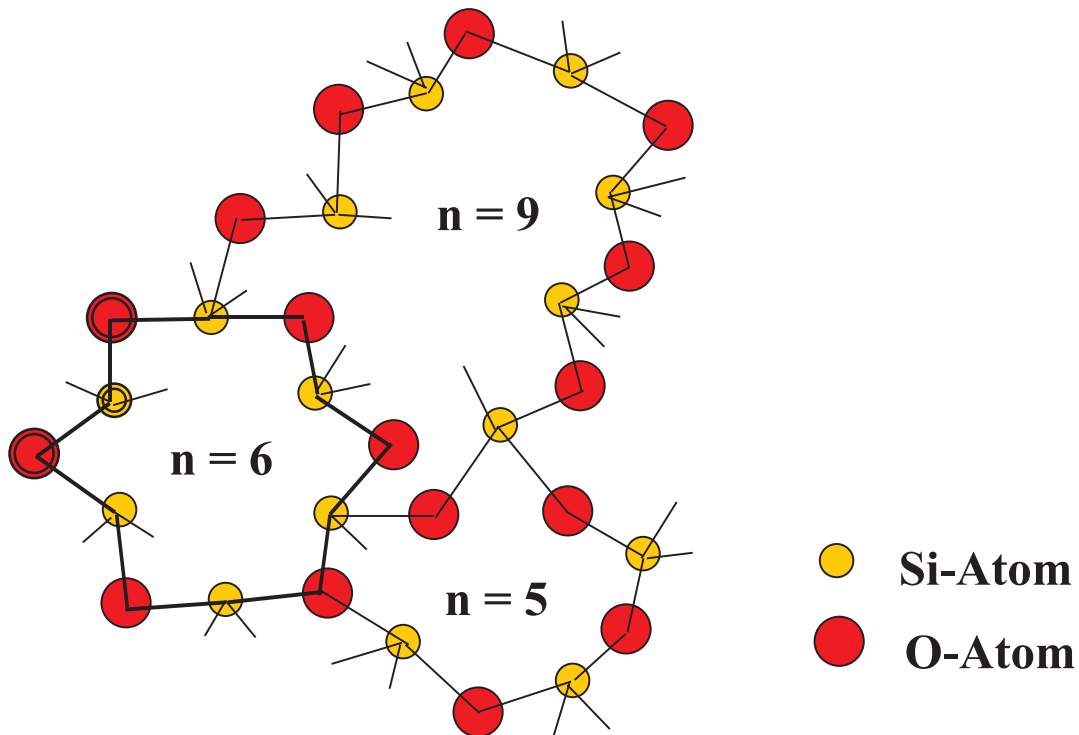


Abbildung 3.27: Definition der Ringlänge n : Der kürzeste geschlossene Weg aufeinanderfolgender -Si-O- Elemente, der zwei verschiedene O-Nachbarn eines Si-Atoms miteinander verbindet, bildet einen Ring. Die Anzahl der Si-Atome innerhalb dieses Rings bezeichnet man als dessen Ringlänge n (vgl. dazu auch [45]).

Als Ringlänge n bezeichnet man dabei die Anzahl der Si-Atome des kürzesten geschlossenen Rings aus aufeinanderfolgenden -Si-O- Elementen, der zwei O-Nachbarn eines Si-Atoms miteinander verbindet (vgl. [45]).

In Abbildung 3.27 sind schematisch mehrere solcher Ringe in einem Netzwerk dargestellt. Das durch einen zusätzlichen Kreis markierte Si-Atom ist ein Element eines 6er-Ringes (dick markiert), d.h. eines Ringes mit der Ringlänge $n = 6$. In einem perfekten Netzwerk sind die Si-Atome, da sie 4-fach koordiniert sind, jeweils Element mehrerer Ringe⁵, wogegen die O-Atome jeweils nur Element eines Ringes sind⁶.

Zu einer gegebenen Teilchenkonfiguration läßt sich die Anzahl der Ringe einer bestimmten Länge n leicht zählen und eine Verteilung der relativen Häufigkeiten $P(n)$ bestimmen. Zu beachten ist hierbei, daß man bei N_{Si} Silizium-Atomen mit mittlerer Koordinationszahl $\langle k_{\text{Si}} \rangle$ ($N_{\text{Si}} \cdot \langle k_{\text{Si}} \rangle \cdot \langle k_{\text{Si}} - 1 \rangle / 2$) Ringe findet, also jeder Ring entsprechend seiner Länge n -mal gezählt wird. Bei der Normierung von $P(n)$ muß dies berücksichtigt werden. Desweiteren wird die Simulationsbox in N_z Scheiben

⁵Bei einem Netzwerk mit perfekter 4-facher Koordination der Si-Atome, ist jedes Si-Atom Element von 6 verschiedenen Ringen.

⁶dies gilt nur dann, wenn die O-Atome genau 2-fach koordiniert sind

der Dicke Δz unterteilt um die Verteilung der relativen Häufigkeiten der Ringlängen abhängig von der z -Koordinate der Simulationsbox angeben zu können. Die Orientierung der Ringe wird bei der Zählung nicht beachtet. Bei dünnen Scheiben und großen Ringlängen liegt dabei ein Ring in der Regel nicht komplett in einer Scheibe, sondern erstreckt sich über mehrere. Untersuchungen von Roder *et al.* [17] zur Ausdehnung der Ringe in reinen *bulk*-Systemen haben ergeben, daß die Ausdehnung der Ringe zwischen 2.5 Å für die 2er-Ringe und 7.5 Å für die 8er-Ringe liegt.

Liegen beispielsweise von einem 8er-Ring 5 Si-Atome in einer Scheibe und 3 Si-Atome in der Nachbarscheibe, so wird der Ring entsprechend einmal 5-fach und einmal 3-fach gezählt. Bei der Normierung von $P(n, z)$ (Def. siehe 3.9 und 3.10) wird dies berücksichtigt. Als Folge der Ausdehnung von großen Ringen über mehrere Scheiben ist $P(n, z)$ für große Ringlängen in z „ausgeschmiert“. Dies muß bei der Interpretation der Verteilungen beachtet werden.

Für die hier vorliegenden Untersuchungen zur Ringlängenverteilung wurde $\Delta z = 4$ Å (und entsprechend $N_z = 15$ Scheiben) gewählt. Dies bedeutet, daß 2er-, 3er- und

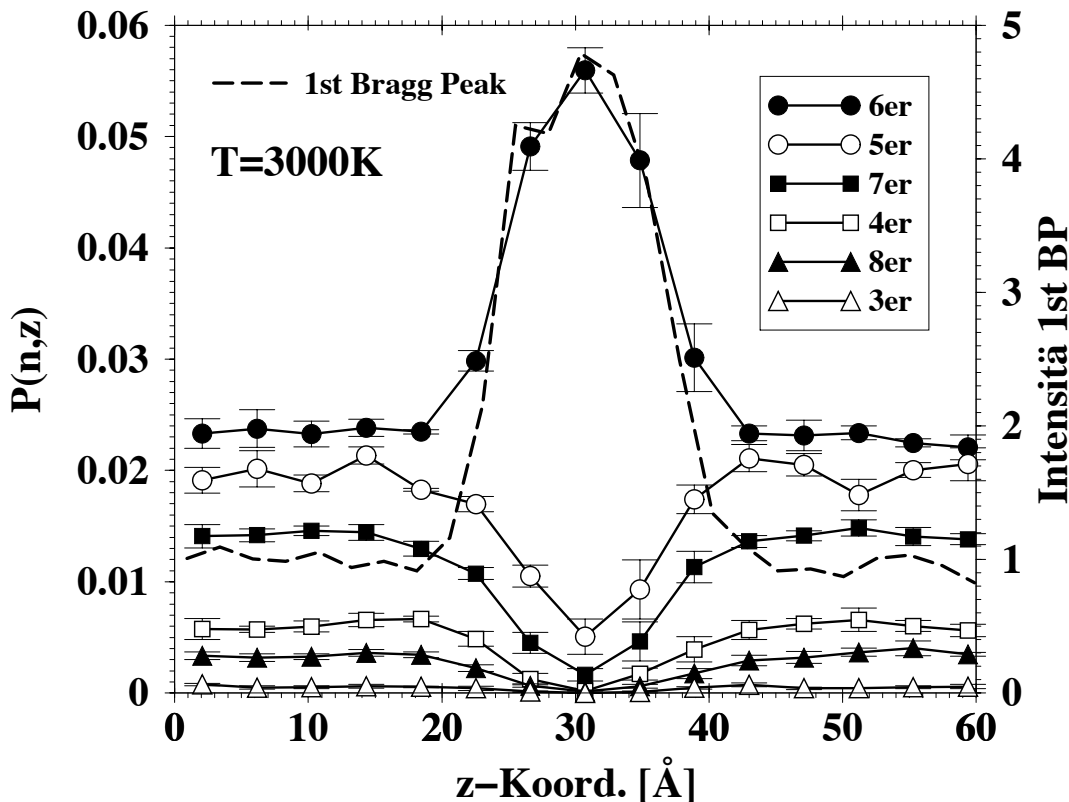


Abbildung 3.28: Verteilung der Ringlängen $P(n, z)$ aufgetragen über der z -Koordinate der Simulationsbox. Die Daten sind dabei so normiert, daß $\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=0}^{L_z} P(n, z) = 1$. Zusätzlich ist zum Vergleich der Verlauf der Intensität des ersten Bragg-Peaks eingezeichnet.

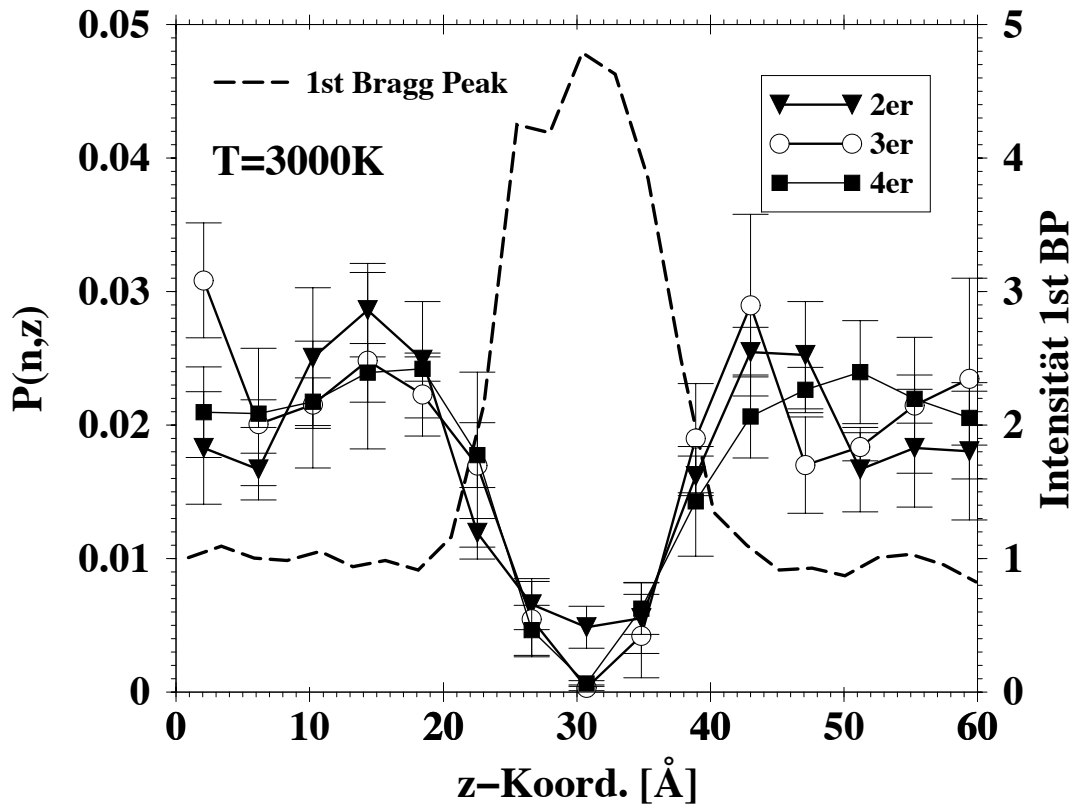


Abbildung 3.29: Verteilung der Ringlängen $P(n, z)$ aufgetragen über der z -Koordinate der Simulationsbox. Die Normierung wurde hier so gewählt, daß $\sum_{z=0}^{L_z} P(n_i, z) = 1$, $n_i = \{2, 4\}$. Auch hier ist zum Vergleich der Verlauf der Intensität des ersten Bragg-Peaks eingezeichnet.

4er-Ringe auf maximal 2 und größere Ringe auf maximal 3 Scheiben verteilt sind.

In Abbildung 3.28 ist $P(n, z)$ für verschiedene Ringlängen n über z aufgetragen. Zur Bestimmung der Kurven wurden nur die NVT-Simulationen berücksichtigt, bei denen der Kristall über den kompletten Simulationszeitraum hinweg stabil blieb und nicht wegschmolz. Die Informationen über das Schmelzverhalten des Kristalls werden dabei grundsätzlich immer aus dem Intensitätsverlauf des ersten Bragg-Peaks gewonnen. Bei der abgebildeten Temperatur von $T = 3000$ K blieb der Kristall bei 4 von 10 Simulationsläufen stabil. Außerdem wurde eine zeitliche Mittelung zwischen 800 ps und 2400 ps über jeweils 100 Konfigurationen für jeden der 4 unabhängigen Läufe vorgenommen. Zum Vergleich ist der Intensitätsverlauf des ersten Bragg-Peaks eingezeichnet, der auf die gleiche Art und Weise gemittelt wurde. Die Daten in Abbildung 3.28 sind so normiert, daß

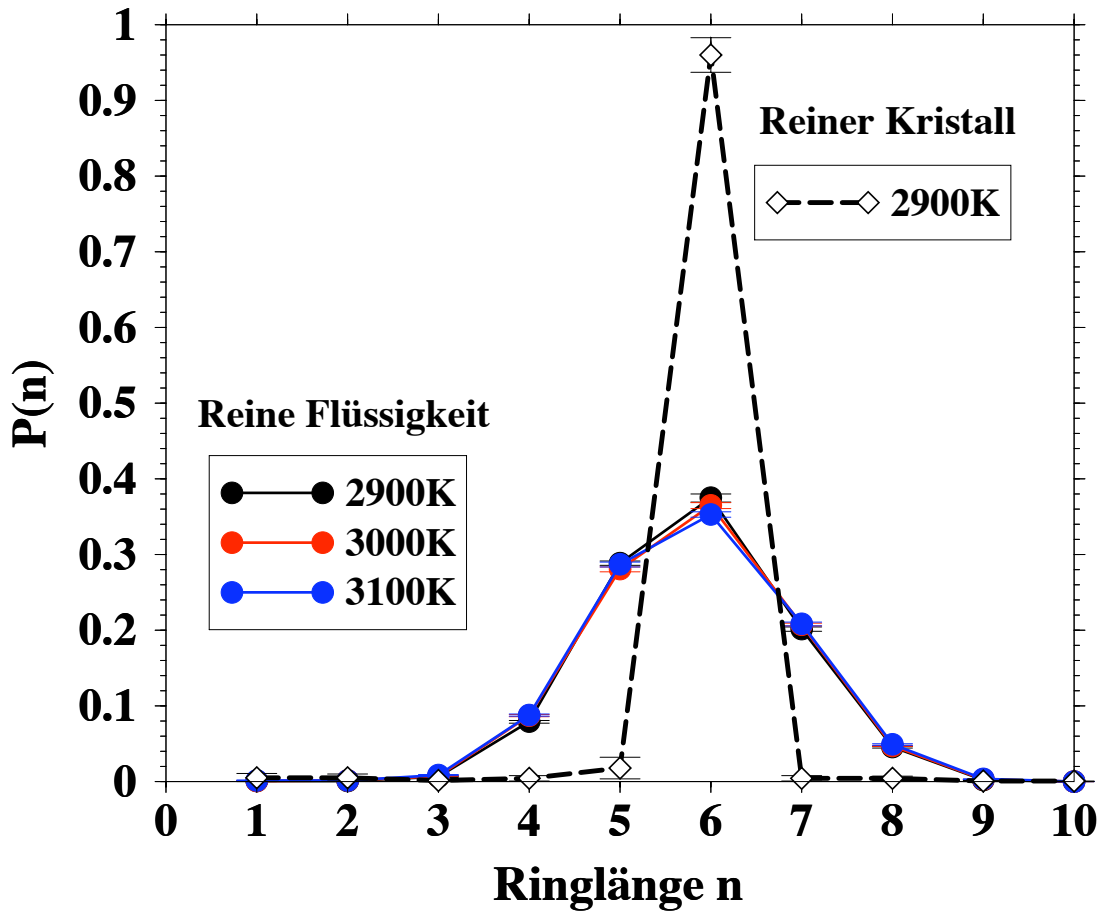


Abbildung 3.30: Verteilung der Ringlängen $P(n)$ für die rein flüssigen (durchgezogene Linien) und rein kristallinen SiO_2 -Systeme (gestrichelte Linie).

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=0}^{L_z} P(n, z) = 1. \quad (3.9)$$

Die Abbildung 3.29 zeigt dieselben Daten wie Abbildung 3.28. Da die absoluten Häufigkeiten der vorkommenden Ringe sich im Bereich der 2er-, 3er- und 4er-Ringe jedoch sehr stark unterscheiden, wurde in Abbildung 3.29 eine andere Normierung gewählt, um die Ringstatistiken besser vergleichen zu können. Aufgrund der sehr niedrigen absoluten Häufigkeit der 2er-Ringe ist dort der statistische Fehler am größten, was sich in den großen statistischen Fehlerbalken widerspiegelt. Die Daten in Abbildung 3.29 sind so normiert, daß

$$\sum_{z=0}^{L_z} P(n_i, z) = 1, \quad n_i = \{2, 4\}. \quad (3.10)$$

Was zunächst auffällt, ist, daß sich die beiden unterschiedlichen Phasen unseres SiO_2 -Systems sehr deutlich in ihrer Ringverteilung unterscheiden. In der β -Kristobalit-Phase in der Mitte der Simulationsbox sind die 6er-Ringe stark dominierend. Dies ist nicht überraschend, da es im reinen β -Kristobalit ausschließlich 6er-Ringe gibt (vgl. [46]). Dies ist auch in Abbildung 3.30 zu sehen, wo die Ringstatistik für die rein flüssige und die rein kristalline Phase abgebildet ist. Die Ringlängenverteilungen in Abbildung 3.30 stammen aus den reinen *bulk*-Equilibrierungsläufen, aus denen die Startkonfigurationen zusammengesetzt wurden (siehe Kapitel 2) und stimmen mit den Daten zu reinen SiO_2 -Systemen aus [44] überein.

Die Tatsache, daß in unserem System in der Mitte der Simulationsbox auch andere Ringlängen als $n = 6$ mit endlicher Wahrscheinlichkeit auftreten, zeigt, daß es sich nicht mehr um eine perfekte β -Kristobalitphase handelt, und daß Kristalldefekte vorliegen. Die in der Ringstatistik beobachtbare Abgrenzung zwischen kristalliner und flüssiger Phase ist deutlich unschärfer als die Abgrenzung mit Hilfe des ersten Bragg-Peaks. Dies liegt natürlich zum Einen an der höheren Ortsauflösung des Bragg-Peaks aufgrund der wesentlich dünneren Scheiben ($\Delta z = 0.6 \text{ \AA}$) und zum Anderen daran, daß die Ringverteilung für große Ringe aufgrund deren Ausdehnung ausgeschmiert ist. Die Abbildung 3.29 zeigt, daß auch die relativen Häufigkeiten der kleinen (2er-, 3er- und 4er-) Ringe bis weit in die Flüssigkeit hinein von der Grenzschicht beeinflusst werden. Erkennbar ist dies an dem etwa $10 - 15 \text{ \AA}$ breiten Überschwinger in $P(n, z)$ in der Flüssigkeit nahe der Grenzschicht.

In Horbach *et al.* [12] wurde gefunden, daß der Transportmechanismus für die Si-Atome in der flüssigen SiO_2 -Phase im Wesentlichen durch das Aufbrechen und Umklappen von Tetraeder-Bindungen vonstatten geht. Da die 2er-Ringe energetisch besonders ungünstig sind und deshalb besonders leicht aufzubrechen sind, ist damit auch die erhöhte Beweglichkeit der Si-Atome in der Nähe der Grenzschicht zu erklären, auf die im Kapitel 4 noch ausführlich eingegangen wird.

In Simulationen zu Eigenschaften freier SiO_2 -Oberflächen von Roder *et al.* [17] wurde gefunden, daß im Temperaturbereich um 3000 K an der Oberfläche verstärkt 2er-Ringe auftreten. Dieses Merkmal einer freien Oberfläche wurde auch schon in früheren Simulationen [37, 38] und in *ab initio* MD-Rechnungen [47] gefunden. Klassische und *ab initio* MD-Simulationen von Mischler *et al.* [18] zeigen ebenfalls eine vermehrte Bildung von Ringen mit Ringlängen $n < 5$ an einer freien SiO_2 Oberfläche.

Man könnte nun vermuten, daß die erhöhte Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von 2er- und 4er-Ringen in der Region der phasentrennenden Grenzschicht unserer Simulationen ein Artefakt ist, die durch unsere spezielle Präparationsmethode der Startkonfigurationen hervorgerufen wird. Bei der Herstellung der Startkonfigurationen wurde ja, nach einer anfänglichen *bulk*-Equilibrierung, eine freie Oberfläche erzeugt, die anschliessend wieder kurz relaxiert wurde (siehe Kapitel 2). Die 2er-Ringe in der Grenzschicht könnten also Reste der 2er-Ringe dieser freien Oberfläche sein.

Bei näherer Betrachtung wird jedoch klar, daß die 2er-Ringe in der Grenzschicht keine Reste der 2er-Ringe der anfänglichen freien Oberfläche sein können. Dies kann man sich anhand zweier Punkte plausibel machen:

1. Der Kristall ist zwar bei den für die Bestimmung der Ringlängenverteilung herangezogenen Konfigurationen nicht weggeschmolzen, dies bedeutet aber nicht, daß die Atome in der Grenzschichtregion keine Dynamik hätten. Vielmehr sind, wie im Kapitel 4 noch gezeigt wird, die Atome in der Grenzschichtregion besonders mobil.
2. Mit der Bestimmung der Ringlängenverteilung wurde erst ab einem Simulationszeitpunkt $t = 800$ ps nach dem Start der Simulation begonnen. Bei einer Temperatur von 3000 K liegt die Relaxationszeit unseres Systems bei 500 - 1000 ps (siehe Kapitel 4). Die Atome in der Grenzschichtregion hatten also genügend Zeit zu relaxieren.

Man kann also davon ausgehen, daß die Atome in der Grenzschichtregion keine Erinnerung mehr an die ursprüngliche Startkonfiguration haben und das vermehrte Auftreten von 2er- und 4er-Ringen eine Eigenschaft der Grenzschicht ist.

Simulationen von Horbach *et al.* [16], in denen flüssiges SiO_2 zwischen einschränkenden festen Wänden mit einfacher fcc-Kristallstruktur untersucht wurde, zeigen ebenfalls eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von 2er- und 3er-Ringen in der Flüssigkeit in der Nähe der Wände.

Wir können also sagen, daß die Grenzschicht eine bis zu 25 Å in die flüssige Phase hineinreichende Veränderung der statischen Struktur der flüssigen Phase auf der für die Ringverteilung charakteristischen mittleren Längenskala verursacht, die in der Ringlängenverteilung der 2er-, 3er- und 4er-Ringe sehr gut sichtbar ist.

Die Ringlängenverteilung in dem von uns untersuchten Temperaturbereich von 2900 K bis 3100 K ist nur sehr schwach temperaturabhängig (siehe dazu Abbildung 3.30). Die Daten zu den Abbildungen 3.28 und 3.29, die aus Simulationsläufen bei der Temperatur 3000 K stammen, stimmen im Rahmen der Fehlerbalken mit Simulationsläufen bei 2900 K und bei 3100 K überein. Wir können deshalb in diesem Temperaturbereich keine Aussagen über eine eventuelle Temperaturabhängigkeit der Ringstatistik in der Umgebung der Grenzschicht machen.

3.7 Bondwinkelverteilung

Die nächste Größe, mit der man Aussagen über die Struktur auf einer lokalen und mittelreichweitigen Größenordnung machen kann, ist die Bondwinkelverteilung. Dabei wird die Wahrscheinlichkeit $P_{\alpha\beta\alpha}(\theta)$ für das Auftreten eines Bondwinkels θ zwischen drei benachbarten Atomen berechnet. Dabei sei β das mittlere Atom (im Scheitelpunkt von θ) und α seien zwei verschiedene Nachbarn von β . Eine Nachbarbindung wird dabei wieder mit Hilfe des ersten Minimums der partiellen Paarkorrelationsfunktionen definiert.

Zunächst schauen wir uns die verschiedenen Bondwinkelverteilungen der reinen *bulk*-Systeme an. Diese sind in Abbildung 3.31 dargestellt. Die Bedeutung und Diskussion der einzelnen Bondwinkel findet sich zum Beispiel in [17] und [11]. Experi-

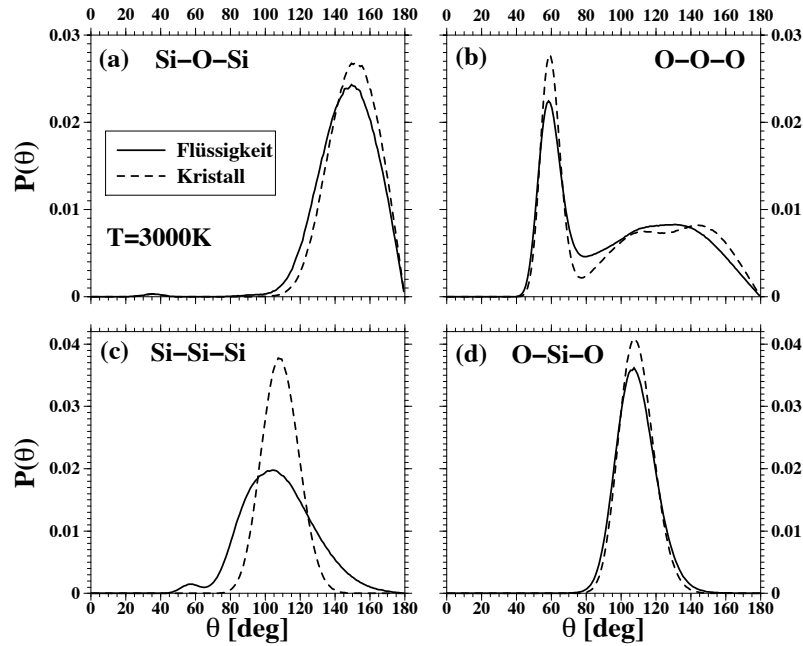


Abbildung 3.31: Vergleich der verschiedenen Bondwinkelverteilungen zwischen der reinen Flüssigkeit und dem reinen Kristall bei einer Temperatur von $T = 3000$ K.

mentelle Bondwinkelmessungen finden sich in [48–50]. Die simulierten Verteilungen stimmen dabei gut mit den experimentell gemessenen überein.

Der für die reinen SiO_2 -Systeme typische Tetraederwinkel (O-Si-O-Winkel) ist in unseren Simulationen mit 107° etwas kleiner als der theoretische Tetraederwinkel von 109° , d. h. daß die Form der Tetraeder leicht von der des perfekten Tetraeders abweicht (vgl. dazu auch [17]). Die O-Si-O-Tetraederwinkelverteilung für den reinen Kristall und für die reine Flüssigkeit sind jedoch sehr ähnlich, so daß sie bei schlechterer Statistik ungeeignet zur Unterscheidung der beiden Phasen ist. Wie man in Abbildung 3.31 sieht, sind die Si-Si-Si-Winkelverteilungen des Kristalls und der Flüssigkeit unterschiedlich. Die Höhe des Hauptpeaks bei 109° ist sehr gut als Ordnungsparameter zur Beschreibung des flüssig/kristallinen Übergangs in der Grenzschicht geeignet. Die Si-Si-Si-Winkelverteilung macht, ähnlich wie die Ringverteilung (siehe Abschnitt 3.6), Aussagen über die Struktur auf einer *mittelreichweitigen* Längenskala im Bereich von $3 - 5$ Å und gibt an, wie die einzelnen Tetraeder vernetzt sind. Im reinen β -Kristobalit liegt das Maximum der Verteilung bei 109° und entspricht damit, wie erwartet der Diamantstruktur der Si-Atome (siehe Kapitel 2, Abschnitt 2.1). Die starke Verbreiterung des Hauptmaximums bei 109° im reinen β -Kristobalit ist auf den statistischen Charakter der β -Kristobalit-Struktur zurückzuführen. Wie bereits im Kapitel 2 erwähnt wurde, sind die Positionen der O-Atome auf der Verbindungsachse zwischen zwei Si-Atomen nur mittlere Positionen. Die tatsächlichen Positionen schwanken um diese mittleren Positionen herum. Dadurch ist die β -Kristobalitstruktur nicht so scharf

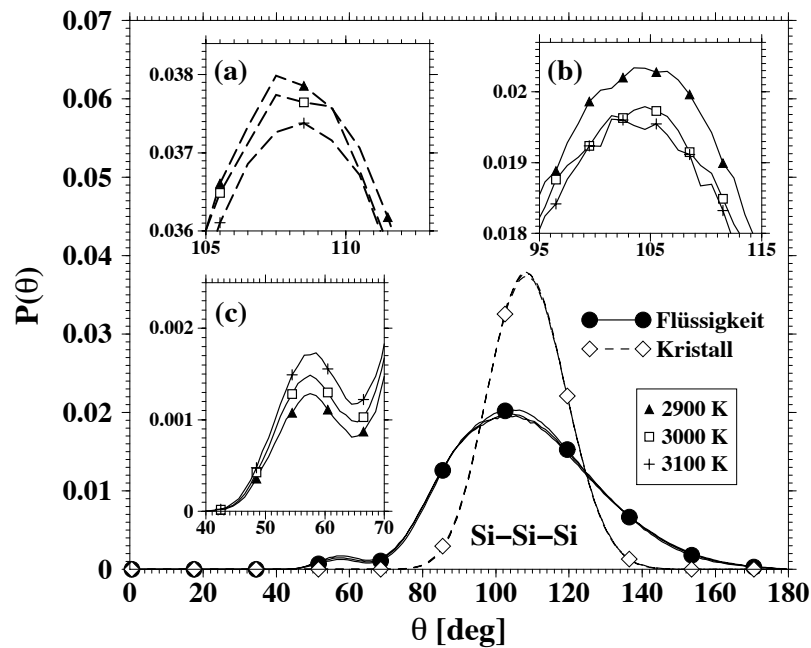


Abbildung 3.32: Temperaturabhängigkeit der Si-Si-Si-Bondwinkelverteilung der reinen Flüssigkeit und des reinen Kristalls. Die Insets zeigen jeweils vergrößerte Ausschnitte. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur für jeden 50. Meßpunkt ein Symbol in die Kurven eingezeichnet.

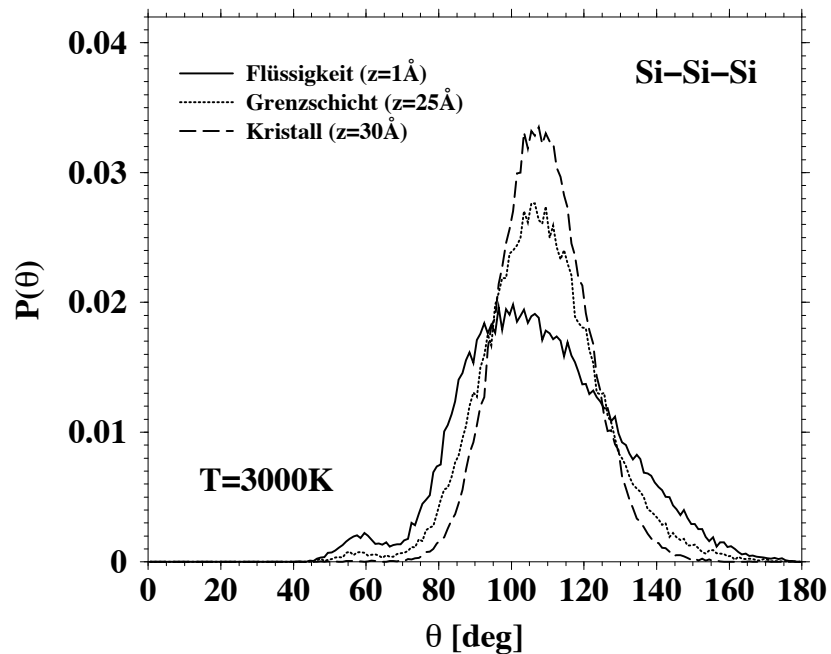


Abbildung 3.33: Si-Si-Si Bondwinkelverteilungen in verschiedenen Bereichen der Simulationsbox des gemischten Systems.

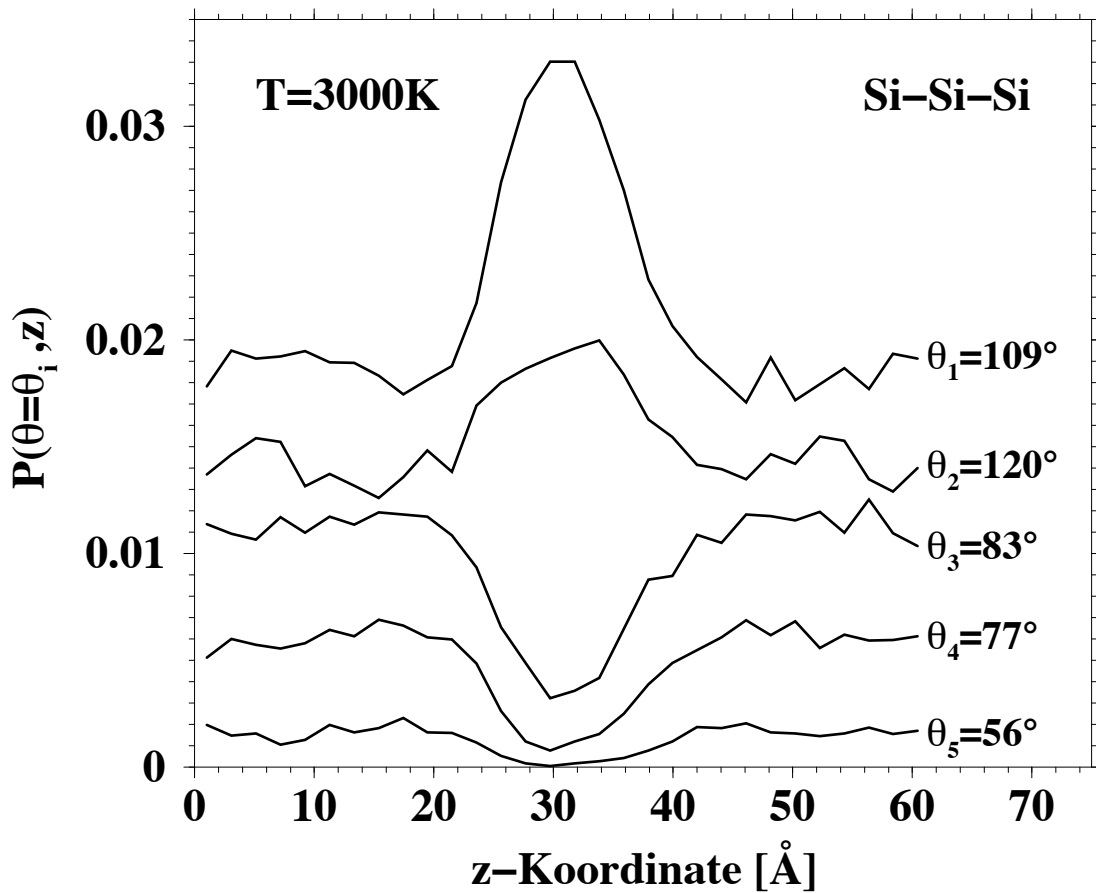


Abbildung 3.34: Verlauf verschiedener Peaks der Si-Si-Si Bondwinkelverteilung aufgetragen über der z -Koordinate der Simulationsbox.

ausgeprägt wie eine reine Diamantstruktur. In der reinen Flüssigkeit ist die Verteilung wesentlich breiter und es bildet sich neben dem Hauptmaximum, das bei etwa 104° liegt, noch ein weiteres Nebenmaximum bei $\theta = 58^\circ$. Dieser Winkel tritt auf, wenn drei benachbarte Si-Atome in einer Ebene liegen und damit ein annähernd gleichschenkeliges Dreieck bilden. Dies wurde auch von Mischler *et al.* [18] in klassischen und in *ab initio* Computersimulationen gezeigt. Die Intensität des Nebenmaximums ist damit ein Maß für das Auftreten von 3er-Ringen in dem System. Im reinen β -Kristobalit kommen keine 3er-Ringe vor.

In Abbildung 3.32 ist die Si-Si-Si-Bondwinkelverteilung des reinen Kristalls und der reinen Flüssigkeit für verschiedene Temperaturen aufgetragen. In der Vergrößerung im Inset von Abbildung 3.32(c) ist die Temperaturabhängigkeit des Nebenmaximums aufgetragen. Mit abnehmender Temperatur sinkt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des 58° -Winkels. Dies deckt sich auch mit den Beobachtungen in Vollmayr *et al.* [11] und Roder *et al.* [17] über die Ringlängenverteilung der 3er-Ringe: Mit sinkender Temperatur nimmt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von 3er-Ringen in

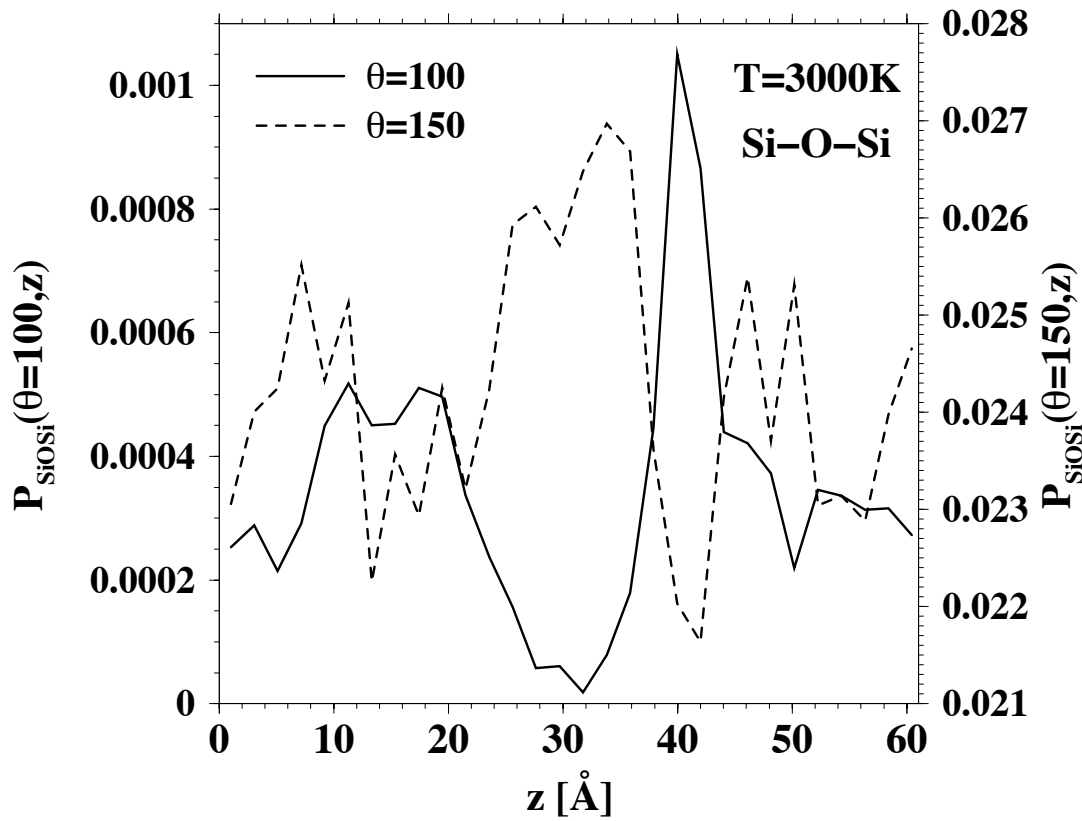


Abbildung 3.35: Verlauf des Peaks bei $\theta = 100^\circ$ und $\theta = 150^\circ$ der Si-O-Si Bondwinkelverteilung aufgetragen über der z-Koordinate der Simulationsbox.

der reinen Flüssigkeit ab.

Die Temperaturabhängigkeit der beiden Hauptmaxima in Abbildung 3.32 ist genau entgegengesetzt zum Verhalten des Nebenmaximums: Die Hauptmaxima werden mit sinkender Temperatur höher und schärfer, d.h. die Diamantstruktur wird mit sinkender Temperatur ausgeprägter. Die Defekte nehmen mit fallender Temperatur ab. Da die Temperaturabhängigkeit der Bondwinkelverteilung in dem von uns untersuchten Temperaturbereich jedoch generell nur sehr klein ist, beschränken wir uns im Folgenden bei der Diskussion der gemischten Systeme auf die Temperatur $T = 3000 \text{ K}$.

In Abbildung 3.33 ist die Si-Si-Si Bondwinkelverteilung aus verschiedenen Bereichen der Simulationsbox aufgetragen. Auch hier wurde über 4 unabhängige NVT-Läufe mit jeweils 100 zeitlich äquidistanten ($\Delta t = 16 \text{ ps}$) Konfigurationen gemittelt, bei denen der Kristall während der zeitlichen Mittelung stabil war. Man sieht hier deutlich, wie das Nebenmaximum bei $\theta = 58^\circ$ beim Übergang von der Flüssigkeit zum Kristall verschwindet. Im Bereich der Grenzschicht ist das Nebenmaximum bereits deutlich niedriger als in der Flüssigkeit. Das bedeutet, daß auch die Wahrscheinlichkeit für 3er-Ringe in der Grenzschicht niedriger ist, als in der Flüssigkeit. Die Position

des Hauptmaximums verschiebt sich beim Übergang von der Flüssigkeit zum Kristall von etwa 104° bis 109° und liegt in der Grenzschicht zwischen diesen beiden Werten.

In Abbildung 3.34 ist der Verlauf der Intensität für verschiedene Werte von θ entlang der z -Koordinate unserer Simulationsbox angegeben. Im Kurvenverlauf erkennt man deutlich den Übergang von der Flüssigkeit zum Kristall. In Bezug auf die Bondwinkelverteilung ist die Grenzschicht im Vergleich zum statischen Strukturfaktor um etwa $4 - 6 \text{ \AA}$ in die flüssige Phase hinein verbreitert. Dies deckt sich mit den Beobachtungen zu den Ringlängenverteilungen.

Untersuchungen von Roder *et al.* [17] und Mischler *et al.* [18] haben ergeben, daß eine Schulter in der Si-O-Si Bondwinkelverteilung bei einem Winkel von $\theta \approx 100^\circ$ direkt mit der Existenz von 2er-Ringen im System zusammenhängen. In Abbildung 3.35 ist deshalb zum Vergleich der Verlauf des Peaks bei $\theta = 100^\circ$ der Si-O-Si Bondwinkelverteilung über der z -Koordinate der Simulationsbox aufgetragen. Man sieht einen deutlichen Anstieg der Peak-Intensität im Bereich der Grenzschicht. Dies bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von 2er-Ringen im Bereich der Grenzschicht erhöht ist. Diese Beobachtungen stimmen mit denen im Abschnitt 3.6 dieser Arbeit zur Ringstatistik gemachten überein. Zusätzlich ist in Abbildung 3.35 auch der Verlauf des Peaks bei $\theta = 150^\circ$ aufgetragen. Man erkennt hier einen leichten Unterschwinger der Intensität im Bereich der Grenzschicht. Die Statistik ist hier allerdings nicht ausreichend um weitere Aussagen machen zu können.

3.8 Potentielle Energie der Einzelatome

Eine Größe, die prinzipiell nicht im Experiment untersucht werden kann, ist die potentielle Energie der Einzelatome. Damit ist der Einzelbeitrag eines jeden Atoms zur gesamten potentiellen Energie des Systems gemeint. Zunächst wollen wir uns anschauen, wie die Verteilung der potentiellen Energien der Einzelatome in der reinen Flüssigkeit und im reinen Kristall aussieht.

In Abbildung 3.36 ist diese Verteilung dargestellt. Man erkennt deutlich die beiden unterschiedlichen Energiebereiche der Si- und der O-Atome, die durch eine große Energielücke voneinander getrennt sind. Die beiden Einzelverteilungen sind jeweils in sehr guter Näherung Gaußverteilungen. In Abbildung 3.36 ist außerdem die Temperaturabhängigkeit und die Abhängigkeit von der Zustandsphase zu erkennen: mit sinkender Temperatur werden die Verteilungen schmaler und höher. Außerdem sind die Verteilungen der flüssigen Phase grundsätzlich flacher und breiter als die der kristallinen. Der Mittelwert der Verteilungen verschiebt sich mit sinkender Temperatur zu niedrigeren Werten. Desweiteren ist der Mittelwert der potentiellen Energie im Kristall niedriger als in der Flüssigkeit. Diese letztgenannte Eigenschaft wollen wir nun verwenden, um den Übergang von der flüssigen in die kristalline Phase in unserem gemischten System zu untersuchen.

Dazu betrachten wir die potentielle Energie der Teilchen in Abhängigkeit von ihrer z -Koordinate. Wir mitteln dabei jeweils über alle Atome in einer dünnen Scheibe paral-

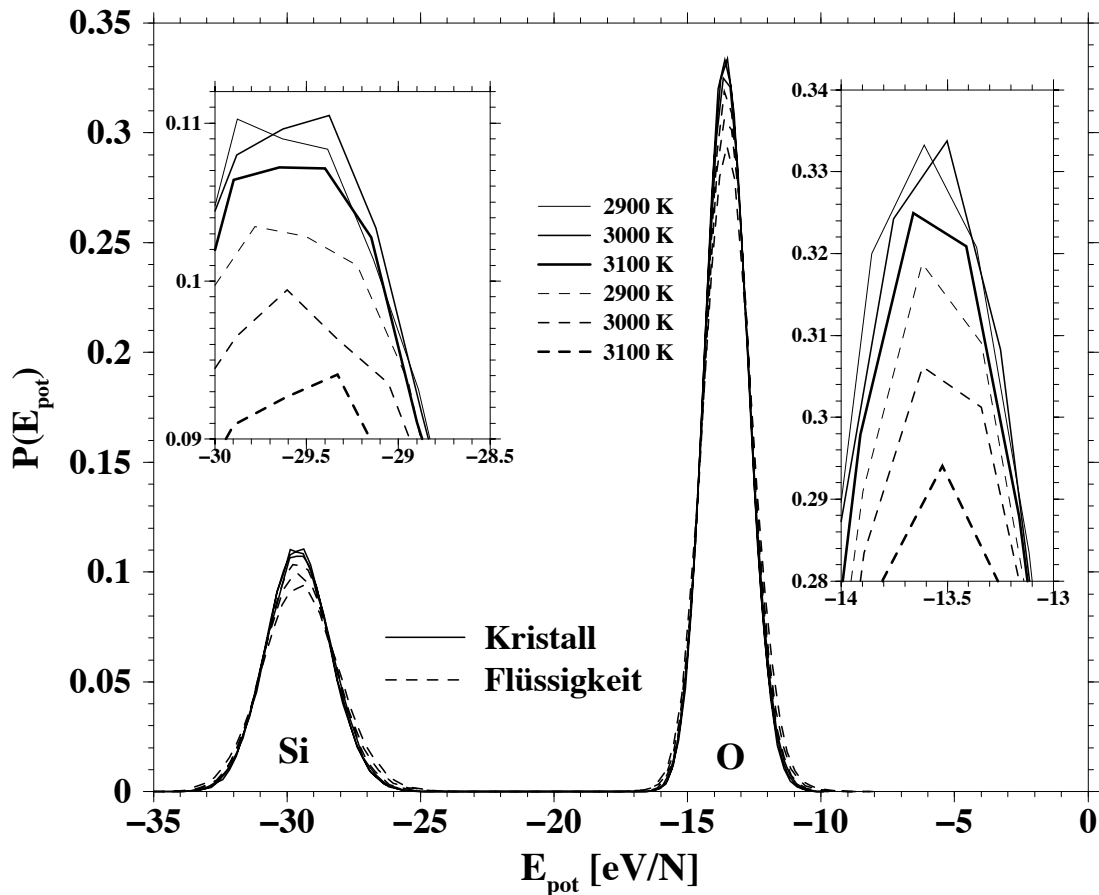


Abbildung 3.36: Verteilung der potentiellen Energie der Einzelatome für verschiedene Temperaturen und Zustandsphasen. Die Insetts zeigen jeweils Ausschnittvergrößerungen der Maxima.

l parallel zur (x,y) -Ebene der Simulationsbox. Die Scheibendicke beträgt dabei $\Delta z = 0,3 \text{ \AA}$.

Die Abbildung 3.37 zeigt den Verlauf von $E_{pot}(z)$ in der reinen *bulk*-Flüssigkeit und im reinen *bulk*-Kristall im Vergleich zum Verlauf im gemischten System. Deutlich ist in der Mitte des gemischten Systems die kristalline Phase anhand des regelmäßigen periodischen Verlaufs von $E_{pot}(z)$ zu erkennen, während am linken und rechten Rand, der Wert von $E_{pot}(z)$ des gemischten Systems auf den Wert von $E_{pot}(z)$ der reinen *bulk*-Flüssigkeit abgefallen ist. Die Maxima im kristallinen Bereich kennzeichnen die Kristallebenen, in denen hauptsächlich O-Atome anzutreffen sind, während die Minima die Si-Kristallebenen kennzeichnen (siehe dazu auch die Abbildung 3.4).

Eine Abschätzung für die Breite der Grenzschicht liefert etwa 5 – 6 Atomlagen. Dies entspricht ca. 10 – 12 \AA und ist damit etwas breiter als bei der Einteilchendichte als Übergangs-Ordnungsparameter. Die potentielle Energie der Flüssigkeit wird jedoch nicht wie beispielsweise die Ringverteilung in der Flüssigkeit von der Anwesenheit des Kristalls beeinflusst. Die Grenzschicht erstreckt sich nur in den Bereich des Kristalls.

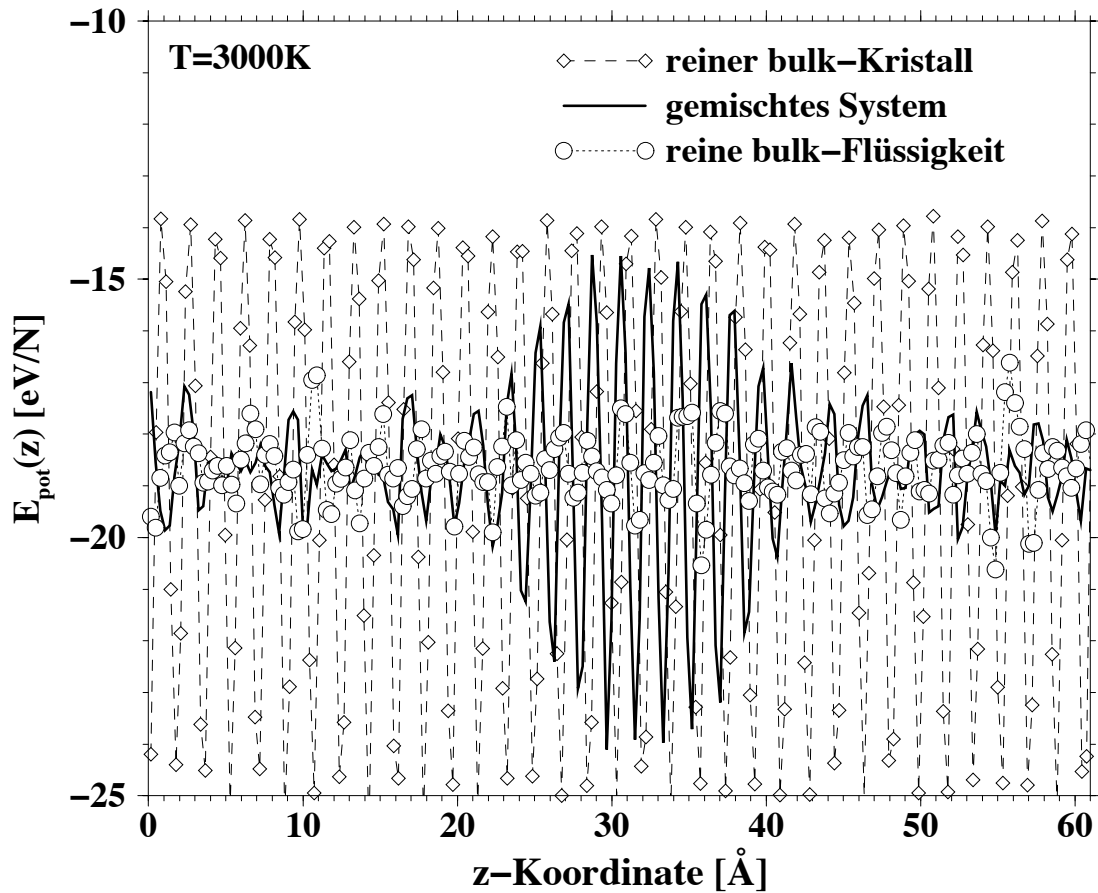


Abbildung 3.37: Potentielle Energie der Einzeleatome, gemittelt über dünne Scheiben parallel zur (x,y) -Ebene, aufgetragen über der z -Koordinate der Simulationsbox.

3.9 Zusammenfassung und Vergleich der statischen Ordnungsparameter

In diesem Abschnitt sollen nocheinmal die Ergebnisse für die statischen Größen zusammengefasst werden. In Abbildung 3.38 sind dazu die verschiedenen untersuchten statischen Ordnungsparameter jeweils über der z -Koordinate der Simulationsbox aufgetragen. Die Position der Grenzschicht wurde anhand des ersten Bragg-Peaks aus dem statischen Strukturfaktor bestimmt. Die grauen Balken markieren dabei den Bereich, in dem die Intensität des Bragg-Peaks von 90 % seines Wertes in der Mitte der Simulationsbox auf etwa 10 % abgefallen ist. Gemessen am statischen Strukturfaktor ist die Grenzschicht danach etwa 5 Å dick. Für die entsprechende Paarkorrelationsfunktion findet man erwartungsgemäß den gleichen Wert⁷. In Bezug auf die Dichte

⁷Die partiellen statischen Strukturfaktoren sind ja im wesentlichen die Fouriertransformierten der partiellen Paarkorrelationsfunktionen.

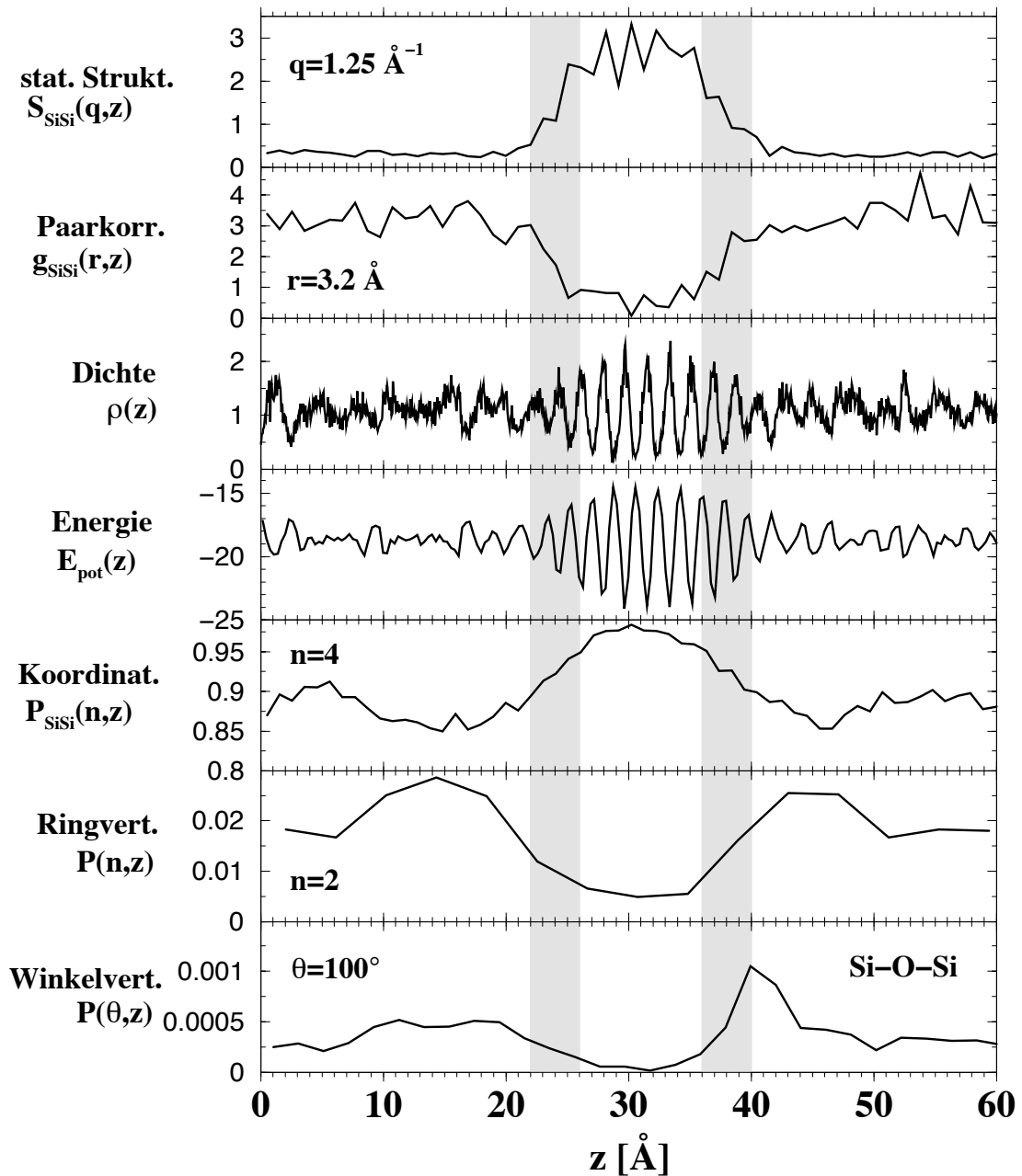


Abbildung 3.38: Vergleich der verschiedenen untersuchten statischen Ordnungsparameter im Bereich der Grenzschicht.

und die potentielle Energie der Teilchen, ist der Übergang von der flüssigen in die kristalline Phase nicht so scharf wie beim Strukturfaktor und erstreckt sich etwa über 3-5 Atomlagen und damit über ca. 4-8 Å. Das Verhalten der Dichte $\rho(z)$ in der flüssigen Phase nahe der Grenzschicht wird im Rahmen der Meßgenauigkeit unserer Simulationen nicht beeinflusst. Insbesondere ist kein Layering-Effekt in der Dichte zu beobach-

ten, wie er zum Beispiel von Horbach *et al.* [16] in Simulationen mit festen Wänden beobachtet wurde.

Ein ganz anderes Verhalten zeigen die Größen *Koordinationszahlverteilung*, *Ringverteilung* und die *Winkelverteilung*. Diese Größen, die das System auf einer eher mittelreichweitigen Längenskala beschreiben, zeigen, daß die Struktur der flüssigen Phase in der Nähe der Grenzschicht durchaus von dieser beeinflußt wird. Der Einfluß der Grenzschicht reicht dabei 10-15 Å weit in die flüssige Phase hinein. Die dadurch verursachte Strukturveränderung manifestiert sich in Strukturen, die im allg. als Defekte bezeichnet werden. Mit „Defekten“ in der flüssigen Phase sind damit insbesondere die Erhöhung der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von 5-fach koordiniertem Si und die vermehrte Bildung von 2-er Ringen gemeint. Damit einhergehend verändern sich auch die Winkelverteilungen in der Flüssigkeit. Diese sog. „Defekte“ treten in der Flüssigkeit auch bei hohen Temperaturen auf [11] und haben einen Einfluß auf die Diffusion und die Dynamik der Teilchen [12], mit der wir uns im folgenden Kapitel beschäftigen werden.

Kapitel 4

Dynamische Größen

Wie wir in Kapitel 3 gesehen haben, bilden sich in der Grenzflächenregion vermehrt Strukturen, die, verglichen mit der rein flüssigen oder der rein kristallinen Phase, im allgemeinen als Defekte bezeichnet werden. Dazu gehören beispielsweise die erhöhten Wahrscheinlichkeiten für das Auftreten von 2er-Ringen und von 5-fach-koodinierten Si-Atomen in der Grenzschicht.

Wie sich bereits in den Untersuchungen von Vollmayr *et al.* [11] und Horbach *et al.* [12] gezeigt hat, wird die Dynamik des flüssigen SiO₂-Systems im wesentlichen durch das Aufbrechen und Umklappen von Si-O-Bindungen bestimmt. Da Strukturdefekte die Energiebarrieren für diese „Umklappprozesse“ senken, sollte also in unserem flüssig/kristallinen System im Bereich der Grenzschicht eine Beschleunigung der Dynamik zu beobachten sein.

In diesem Kapitel werden wir uns deshalb mit den Fragen nach der Veränderung dynamischer Größen im Bereich der Grenzschicht auseinandersetzen. Insbesondere ist dabei von Interesse, wie weit entfernt von der Grenzfläche die Dynamik der flüssigen Phase noch beeinflusst wird.

4.1 Dynamische Größen im mikrokanonischen Ensemble

Zur Bestimmung dynamischer Größen, wie Diffusionskonstanen oder mittlerer Verschiebungskvadratrate sollte die Dynamik der untersuchten Systeme möglichst wenig gestört werden. Die im vorhergehenden Kapitel gewonnenen Einblicke über die statischen Eigenschaften der flüssig/kristallinen Grenzfläche stammen alle aus kanonischen Simulationen bei denen die Systeme an ein Wärmebad angekoppelt wurden. Dieses Wärmebad wurde so realisiert, daß periodisch alle 50 MD-Schritte die Geschwindigkeiten der Atome zufällig aus einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung gezogen und dann entsprechend der gewünschten Temperatur skaliert wurden. Diese Methode ist sehr effektiv wenn es darum geht das System bei einer bestimmten Temperatur zu equilibrieren. Ausserdem hat sie den Vorteil, daß die Temperatur der Grenz-

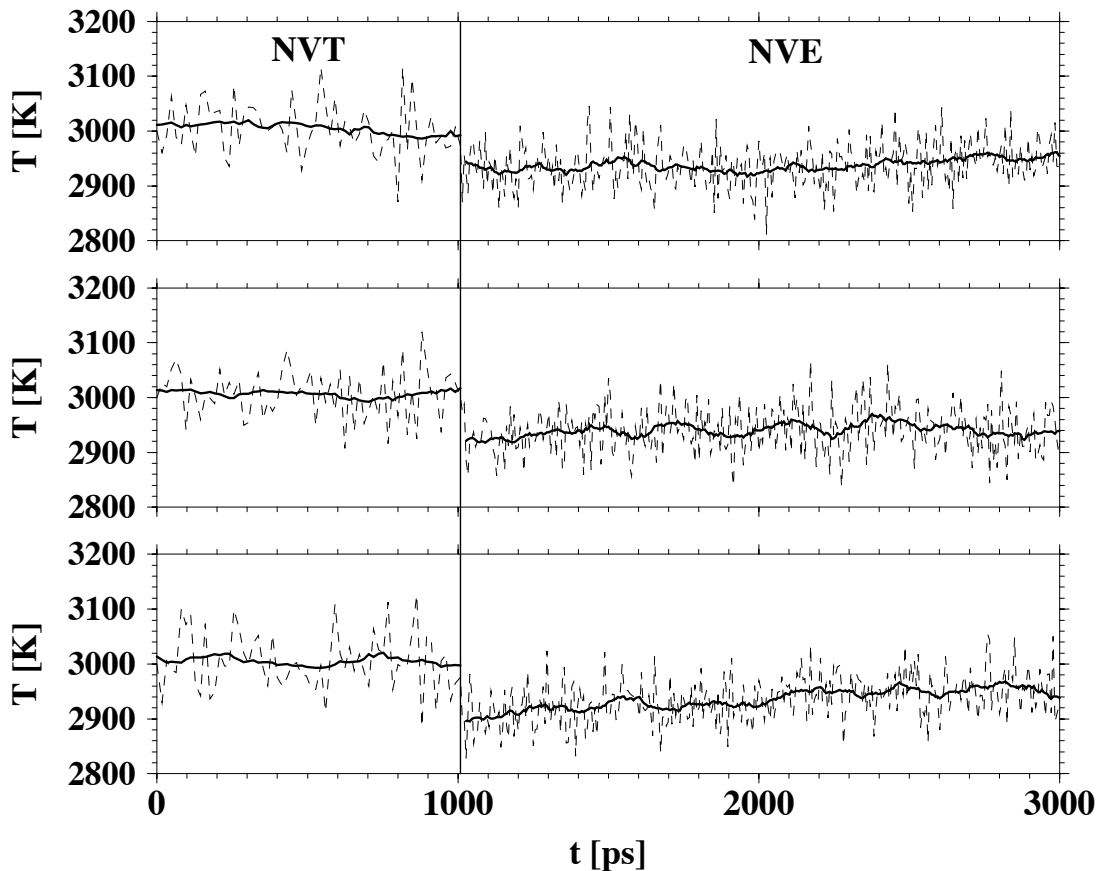


Abbildung 4.1: Entwicklung der Temperatur vor und nach dem Abschalten des Thermostaten. Die vertikale Linie markiert den Zeitpunkt, zu dem der Thermostat abgeschaltet wurde.

schicht auch weit außerhalb des Gleichgewichts noch gut kontrolliert werden kann.

Sie hat allerdings den Nachteil, daß die Dynamik des Systems durch das zufällige Neuziehen der Geschwindigkeiten sehr stark gestört wird. Bei der Bestimmung von statischen Größen spielt die Störung der Dynamik durch den Thermostaten keine Rolle. Bei der Bestimmung dynamischer Größen ist der Einfluß des Thermostaten jedoch nicht vernachlässigbar. Zur Untersuchung der in diesem Kapitel behandelten dynamischen Größen wurde deshalb der Thermostat während der Durchführung der MD-Simulationen abgeschaltet. Das Abschalten des Thermostaten hat zur Folge, daß die Temperatur nicht mehr kontrolliert werden kann. In unseren Simulationen hatte das Abschalten des Thermostaten jeweils ein leichtes Absinken der Temperatur um 30-80 K zur Folge. In Abbildung 4.1 ist dieses Verhalten anhand dreier Beispiele dokumentiert: die durchgezogenen Linien stellen die geglätteten Daten dar. Die gestrichelten Linien sind die ungeglätteten Rohdaten. Zuerst wurden die Simulationen mit eingeschaltetem Thermostaten ($T = 3000$ K) im NVT-Ensemble durchgeführt. Definitionsgemäß sollte die Temperatur im kanonischen Ensemble konstant sein. Die

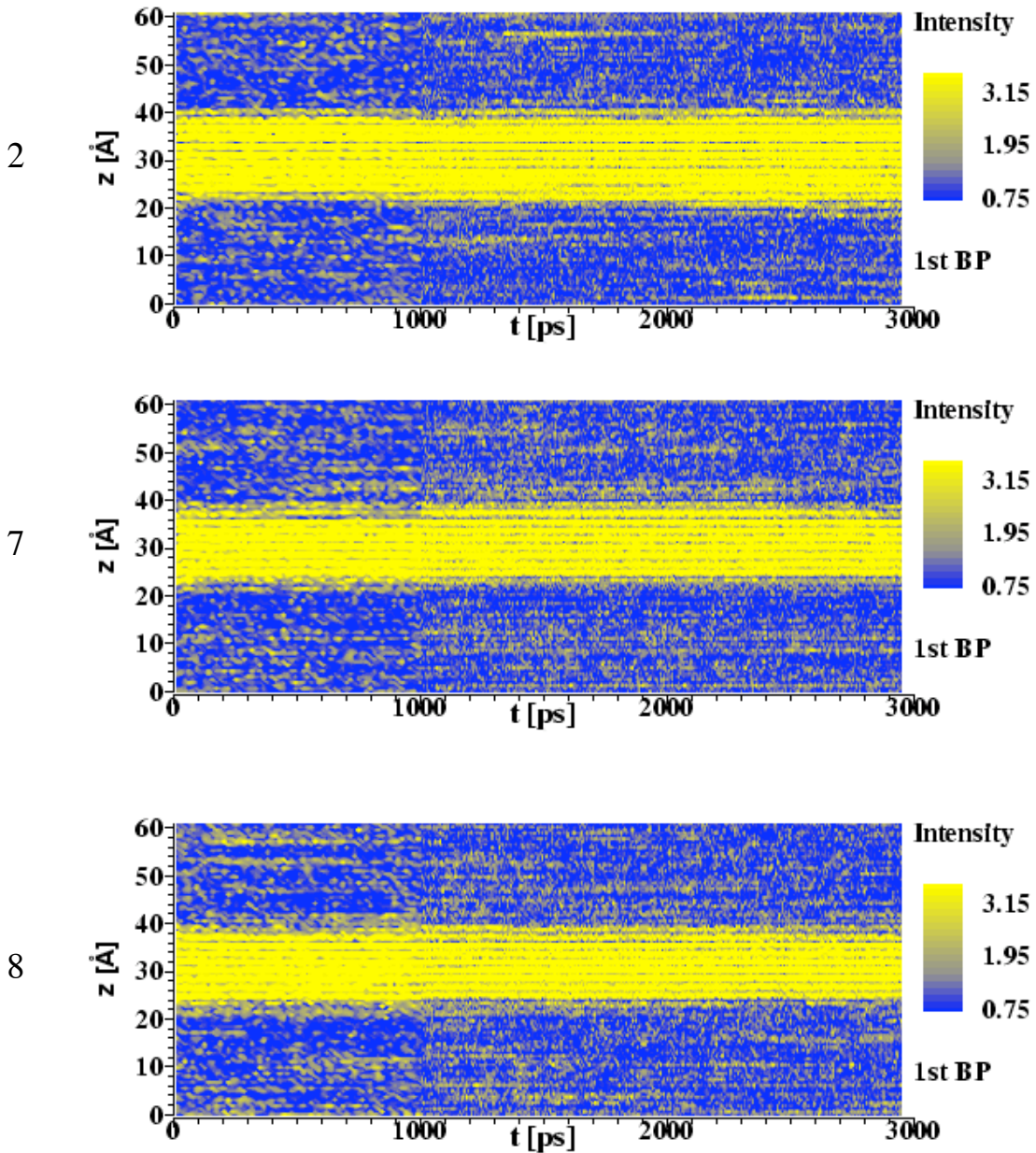


Abbildung 4.2: Farbkodierte Intensität des ersten Bragg-Peaks aufgetragen über der Zeit (x -Achse) und der z -Koordinate der Simulationsbox (y -Achse). Von $t = 0$ ps bis $t = 1008$ ps war der Thermostat eingeschaltet ($T = 3000$ K). Für Zeiten $t > 1008$ ps war der Thermostat ausgeschaltet.

größen Schwankungen lassen sich dadurch erklären, daß der Thermostat in unseren NVT-Simulationen nur periodisch an das System angekoppelt wurde (typischerweise nur alle 150 MD-Schritte). Die gestrichelten Rohdaten zeigen jeweils die „gemessene“ Temperatur unmittelbar vor dem Ankoppeln des Thermostaten an das System. Nach dem Abschalten des Thermostaten zur Zeit $t = 1008$ ps stellten sich in den NVE-Läufen die in Abbildung 4.1 dargestellten Temperaturen ein, die immer etwas unterhalb derer der NVT-Läufe liegen. Ein Abschmelzen des Kristalls könnte einen solchen Temperaturabfall im NVE-Ensemble erklären: Die mittlere potentielle Energie der Atome im Kristall liegt unter der der Atome in der Flüssigkeit. Schmilzt der Kristall, hat dies einen Anstieg der mittleren potentiellen Energie des Gesamtsystems zur Folge. Da im mikrokanonischen NVE-Ensemble die Gesamtenergie eine Erhaltungsgröße ist, muss die Temperatur des Gesamtsystems folglich sinken. Der von uns beobachtete Temperaturabfall nach dem Ausschalten des Thermostaten trat jedoch auch dann auf, wenn der Kristall während der gesamten Simulation stabil blieb und nicht wegschmolz. Außerdem liegt die Zeitskala für den Temperaturabfall im Bereich von ca. 100ps und ist damit wesentlich kürzer als die typischen Abschmelzzeiten von mehreren Nanosekunden. In Abbildung 4.2 ist das Schmelzverhalten der drei Simulationsläufe aus Abbildung 4.1 dokumentiert. Man sieht, daß in allen drei Läufen der Kristall stabil blieb und nicht wegschmolz. Der Grund für diesen leichten Temperaturabfall, nach der Abschaltung des Thermostaten konnte nicht abschließend geklärt werden. Es gab keine signifikanten Temperaturgradienten im System, mit denen der Effekt erklärt werden könnte. Eine systematische Untersuchung dieses Effektes würde weitere Simulationen erfordern, bei denen die Temperatur vor und nach dem Abschalten des Thermostaten in ganz kurzen Intervallen gemessen wird.

Bei der Betrachtung der temperaturabhängigen dynamischen Größen in diesem Kapitel muß deshalb immer eine Unsicherheit von ± 50 K bei den angegebenen Temperaturen berücksichtigt werden. Die dynamischen Größen wurden jeweils über drei voneinander unabhängige Läufe, bei denen der Kristall stabil blieb, gemittelt. Bei den Simulationen mit ausgeschaltetem Thermostaten im NVE-Ensemble kam es in etwa 60% - 70% der Fälle zu einem recht schnellen Abschmelzen des Kristalls. Diese Läufe wurden zur Bestimmung der dynamischen Größen nicht berücksichtigt. Das Schmelzverhalten aller von uns durchgeführten Simulationen ist im Anhang A dokumentiert.

4.2 Mittleres Verschiebungsquadrat

Eine einfache Größe, die auf allen Zeitskalen Auskunft über das dynamische Verhalten des Systems geben kann, ist das *mittlere Verschiebungsquadrat* (MSD) eines Teilchens vom Typ α (hier $\alpha \in \{\text{Si}, \text{O}\}$), das wie folgt definiert ist:

$$\langle \Delta r_\alpha^2(t) \rangle = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t=0)|^2 \rangle. \quad (4.1)$$

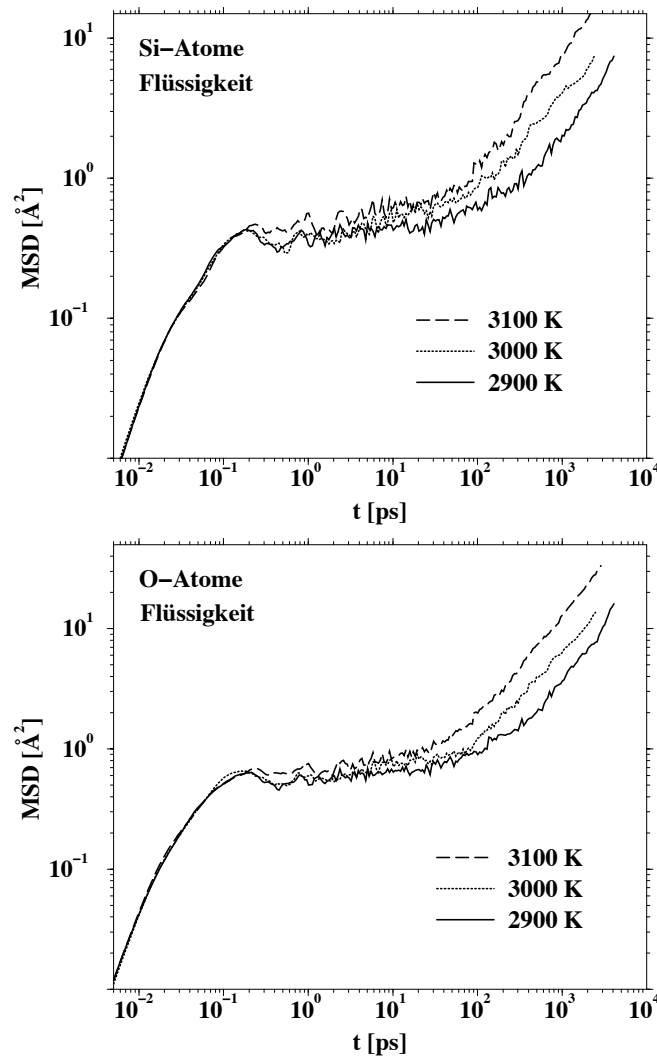


Abbildung 4.3: Temperaturabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrates der Si- und der O-Atome in der Flüssigkeit. Wir definieren den Bereich der Flüssigkeit dabei wie in Abbildung 4.4 angegeben.

Die $r_i(t)$ sind dabei die Ortskoordinaten der Teilchen zum Zeitpunkt t . Die Quadratwurzel aus dieser Größe gibt an, wie weit ein Teilchen sich im Schnitt nach einer Zeit t von seinem Ausgangspunkt zum Zeitpunkt $t = 0$ entfernt hat und ist damit ein Maß für die Beweglichkeit der Teilchen. Um das MSD in verschiedenen Bereichen der Simulationsbox berechnen zu können, unterteilen wir diese wieder in Scheiben gleicher Dicke Δz . Wir definieren dabei, daß ein Teilchen i genau zu der Scheibe l gehört, in der es sich zum Zeitpunkt $t = 0$ ps befand. Sollte das Teilchen im Verlauf der Messung bei größeren Zeiten diese Scheibe verlassen, so wird es trotzdem nur in der ursprünglichen Scheibe l zur Bestimmung des MSD herangezogen. Die Dicke der Scheiben beträgt in allen Fällen: $\Delta z = 2 \text{ \AA}$.

Die Abbildung 4.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrates der Teilchen in der flüssigen Phase weit von der Grenzschicht entfernt, getrennt nach den beiden Teilchensorten Silizium und Sauerstoff. Man beachte, daß die Temperaturangaben sich auf die Temperatur des Wärmebades beziehen, das vor der eigentlichen Messung an das System angekoppelt war. Im Verlauf der Messung der mittleren Verschiebungsquadrate schwankt die Temperatur im NVE-Ensemble um bis zu ± 50 K. Trotz dieser ungenauen Temperaturangabe ist aber auf jeden Fall klar die Tendenz zu erkennen, daß die Beweglichkeit der Teilchen mit steigender Temperatur zunimmt. Dies gilt sowohl für die Si- als auch für die O-Atome. Grundsätzlich ist die Beweglichkeit der O-Atome etwas größer als die der Si-Atome. Ausführliche Untersuchungen zur Beweglichkeit der Si- und der O-Teilchen in der reinen *bulk*-Flüssigkeit wurden von Horbach *et al.* [12] und von Vollmayr *et al.* [11] durchgeführt.

Die Kurven in Abbildung 4.3 lassen sich in drei Bereiche unterschiedlichen Verhaltens unterteilen, die wie folgt charakterisiert werden:

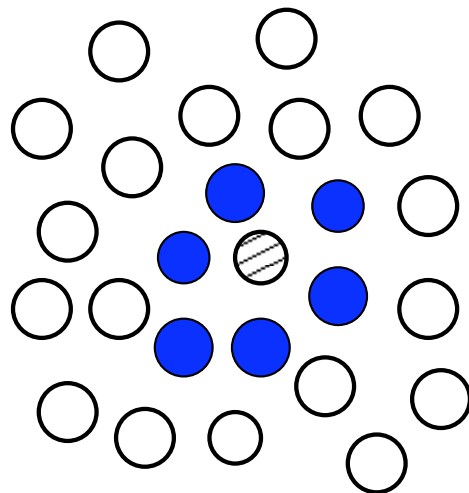
Kurzzeitverhalten

Der Bereich von $t = 0$ ps bis etwa $t = 0.01$ ps entspricht dem sog. *Kurzzeitverhalten* des Systems. In diesem Bereich spüren die Teilchen noch keine gegenseitige Wechselwirkung und bewegen sich wie ein ideales Gas. Die Teilchen verhalten sich rein ballistisch und bewegen sich mit der mittleren thermischen Geschwindigkeit $v = \sqrt{3k_B T}$. Damit gilt für das MSD:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 3k_B T \cdot t^2. \quad (4.2)$$

Intermediäre Zeiten

Für intermediäre Zeiten im Bereich von 10^0 ps bis etwa 10^2 ps erhält man ein Plateau, das man anschaulich durch das Modell des sog. *Käfigeffektes* [51] erklären kann. Dabei ist jedes Teilchen in einem durch seine Nachbarn bestimmten Käfig gefangen, den es erst nach einer Zeitdauer, die der Länge des Plateaus entspricht, wieder verlassen kann. Die nebenstehende Abbildung verdeutlicht schematisch den Nachbarschaftskäfig. Das Verlassen des Käfigs ist mit einem kollektiven Prozess verbunden, an dem sehr viele Teilchen beteiligt sein können.



Der leichte Überschwinger im Bereich des Übergangs vom ballistischen Regime

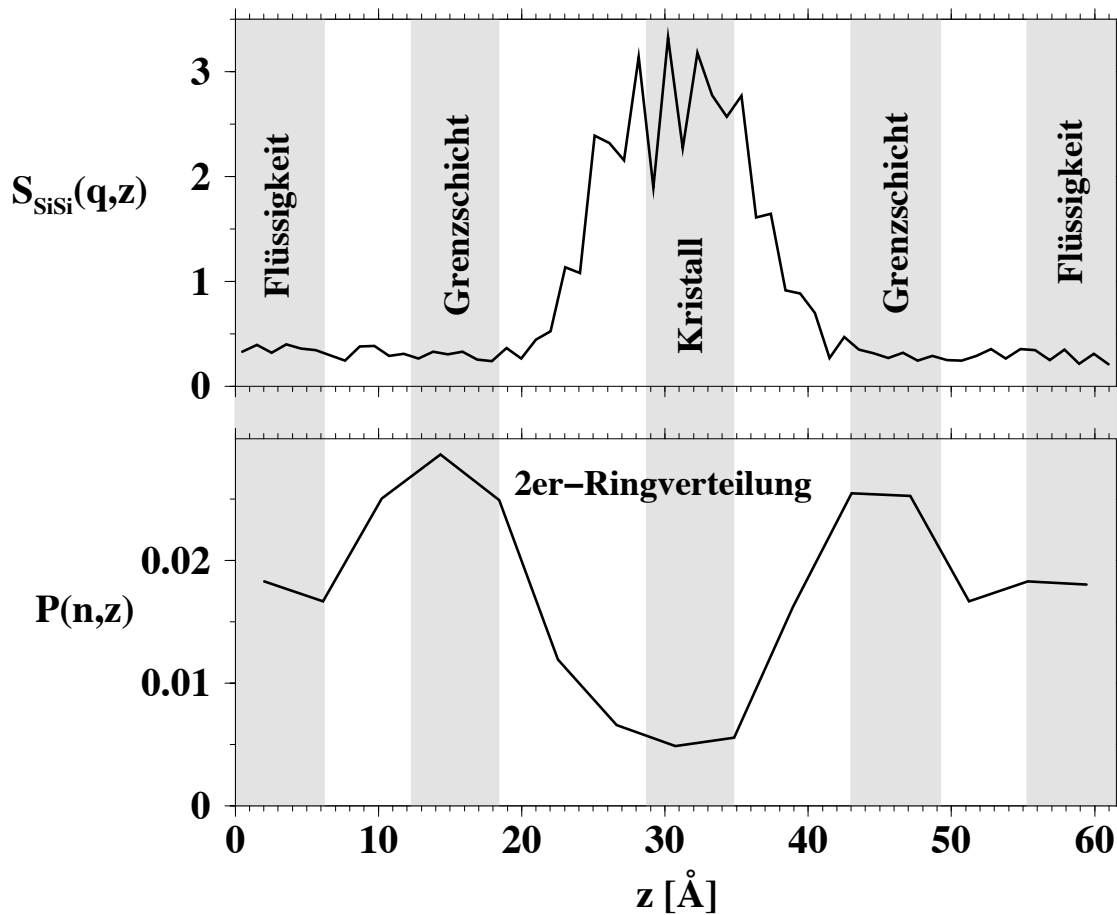


Abbildung 4.4: Definition der einzelnen Bereiche zur Berechnung des mittleren Verschiebungsquadrates. Im oberen Bild ist zum Vergleich der 1. Bragg-Peak aus dem statischen Strukturfaktor und im unteren die Ringverteilung der 2er-Ringe aufgetragen.

auf das Plateau wird durch sehr weiche Schwingungsmoden verursacht und wird im SiO_2 -System auch mit dem Bosonen-Peak in Verbindung gebracht [52].

Langzeitverhalten

Für große Zeiten, $t \geq 10^3$ ps, verhalten sich die Teilchen diffusiv. Für das mittlere Verschiebungsquadrat bei sehr langen Zeiten gilt nach der Einstein-Relation

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6Dt. \quad (4.3)$$

Dabei ist D die Diffusionskonstante, mit der wir uns im Abschnitt 4.3 noch näher beschäftigen werden.

Schauen wir uns nun das mittlere Verschiebungsquadrat in den verschiedenen Bereichen der Simulationsbox an, die wie folgt definiert werden: Der Flüssigkeitsbereich

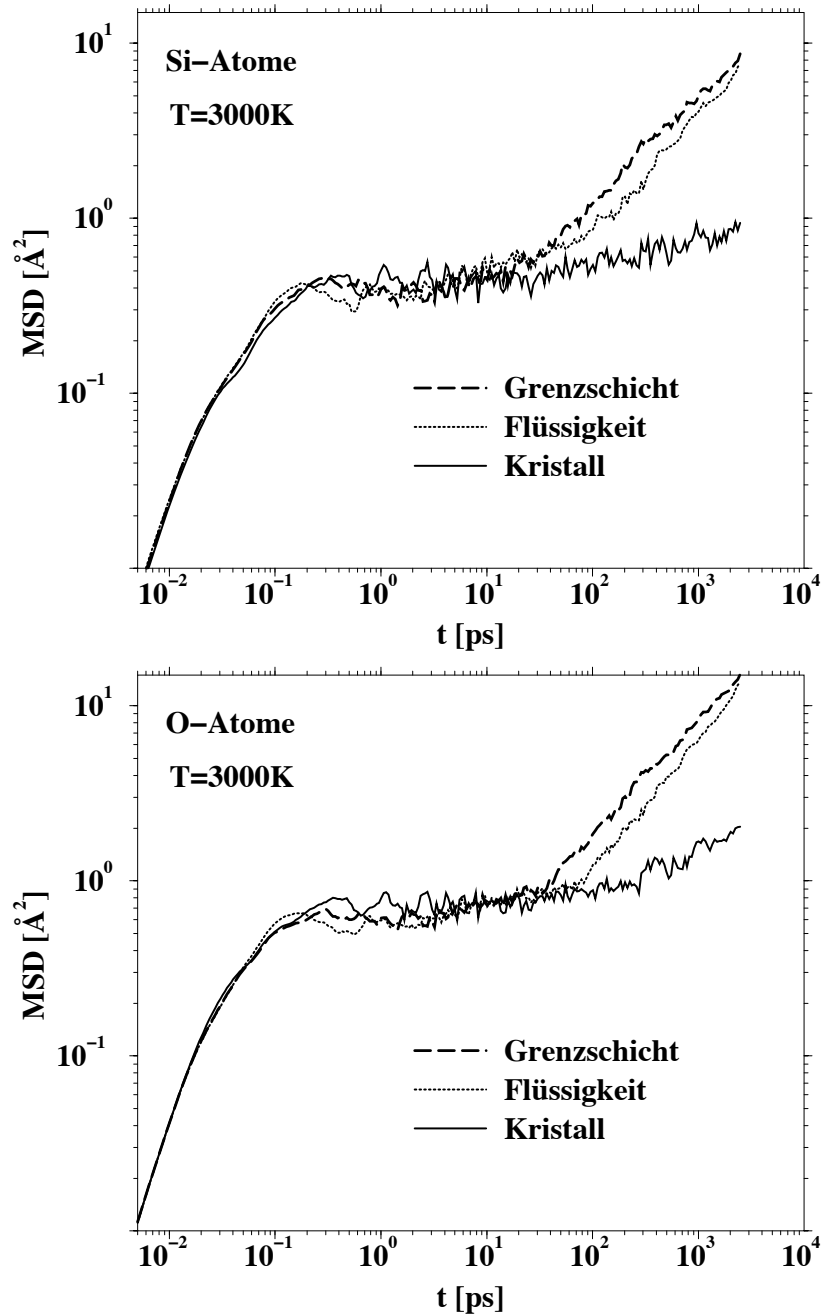


Abbildung 4.5: Mittleres Verschiebungsquadrat der Si- und der O-Atome in verschiedenen Bereichen der Simulationsbox. Zur Definition der einzelnen Bereiche siehe Abb. 4.4.

ist der am weitesten vom Kristall entfernte Abschnitt der Simulationsbox und erstreckt sich über die Intervalle $z \in [0 \text{ \AA}, 6.2 \text{ \AA}]$ und $z \in [55.3 \text{ \AA}, 61.5 \text{ \AA}]$. Der Kristall befindet sich bei $z \in [28.7 \text{ \AA}, 34.8 \text{ \AA}]$. Als Grenzschicht definieren wir den Bereich, in dem sich bei den statischen Größen (Koordinationszahlverteilung, Ringverteilung und

Winkelverteilung) eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Defekten ergab. Für die Grenzschicht gilt $z \in [12.3 \text{ \AA}, 18.4 \text{ \AA}]$ und $z \in [43.0 \text{ \AA}, 49.2 \text{ \AA}]$. Die unterschiedlichen Bereiche sind in Abbildung 4.4 zusammen mit dem ersten Bragg-Peak aus dem statischen Strukturfaktor und der Verteilung der 2er-Ringe noch einmal dargestellt. Das mittlere Verschiebungsquadrat wurde jeweils über die einzelnen Bereiche gemittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Das Kurzzeitverhalten der Teilchen stimmt in allen drei Bereichen erwartungsgemäß überein. Der leichte Überschwinger zwischen $t = 0.1 \text{ ps}$ und $t = 1 \text{ ps}$ ist nur in der Flüssigkeit und in der Grenzschichtregion sichtbar. Im Bereich des Kristalls gibt es zwar auch kleine Schwankungen, diese haben jedoch eine deutlich andere Form als in der Flüssigkeit. Diese leichten Schwankungen im MSD des Kristalls sind nur sehr schwierig zuzuordnen, da der Mittelungsbereich des Kristalls relativ schmal ist und der Kristall am Rand schon angeschmolzen ist.

Deutlich ist die unterschiedliche Beweglichkeit der Teilchen im Langzeitregime zu erkennen:

Im Bereich des Kristalls ist das MSD der Teilchen nur sehr gering. Selbst bei sehr langen Simulationszeiten ($t > 3\text{ns}$) bleibt das MSD unterhalb von 1 \AA^2 . Der leichte Anstieg des MSD ist mit dem langsamen Abschmelzen des Kristalls zu begründen. In der Flüssigkeit ist die Beweglichkeit der Teilchen erwartungsgemäß deutlich höher und erreicht für lange Zeiten den diffusiven Bereich. Die Beweglichkeit der Teilchen im Bereich der Grenzschicht ist sogar noch etwas höher als in der Flüssigkeit. Für lange Zeiten nähern sich die beiden MSD-Kurven der Grenzschichtregion und der Flüssigkeit wieder an. Dies liegt jedoch daran, daß für große Zeiten die Teilchen so weit wandern, daß sie ihren ursprünglich angestammten Bereich, aufgrund der endlichen Dicke der Scheiben, verlassen und somit die Grenzen zwischen Flüssigkeit und Grenzschicht verwischen.

Zur Untersuchung der Richtungsabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrates in der Grenzschichtregion, haben wir dieses aufgespalten in die Bewegung der Teilchen parallel zur Grenzschicht und senkrecht dazu. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.6 aufgetragen. Der Bereich der Kurzzeitregimes stimmt erwartungsgemäß überein. Im Zeitbereich des Überschingers ergeben sich leichte Unterschiede: Der Überschwinger ist in der Richtung parallel zur Grenzschicht stärker ausgeprägt als senkrecht dazu. Im Kapitel 5 befassen wir uns näher mit der Diskussion von vibratorischen Moden eines rein flüssigen SiO_2 -Systems und finden auch dort eine Richtungsabhängigkeit von niederfrequenten Schwingungsmoden als Folge der langgestreckten endlichen Simulationsbox. Da der Überschwinger jedoch im wesentlichen ein Phänomen der Unordnung in der Flüssigkeit ist und nichts mit der Grenzschicht zu tun hat, soll er an dieser Stelle nicht weiter diskutiert werden.

Im diffusiven Bereich für Zeiten $t > 10^2 \text{ ps}$ finden wir parallel zur Grenzschicht eine leicht höhere Beweglichkeit der Teilchen als senkrecht dazu. Zum Vergleich ist in Abbildung 4.6 ausserdem das (dreidimensionale) MSD der Flüssigkeit eingezeichnet. Man erkennt, daß für Zeiten $t > 500 \text{ ps}$ das MSD der Grenzschichtregion senkrecht

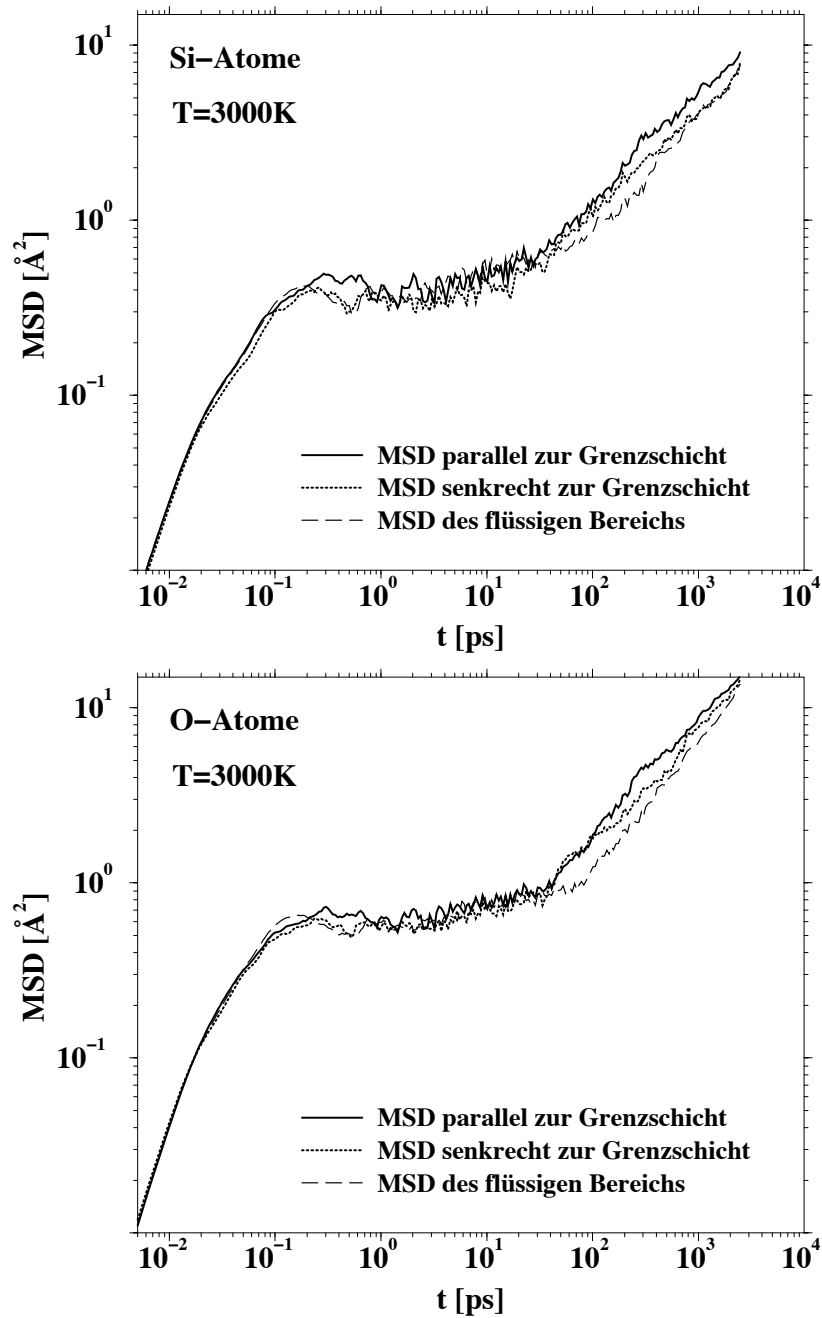


Abbildung 4.6: Mittleres Verschiebungsquadrat der Si- und der O-Atome in der Grenzschicht, aufgeschlüsselt nach parallelem und senkrechtem Anteil.

zur Grenzschicht mit dem MSD der reinen Flüssigkeit übereinstimmt. Dies ist jedoch wieder der Effekt der endlichen Dicke der Scheiben bei der Bestimmung des mittleren Verschiebungsquadrates.

4.3 Diffusionskonstante

Aus dem Langzeitverhalten des mittleren Verschiebungsquadrates können mit Hilfe der Einsteinrelation

$$D_\alpha = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r_\alpha^2(t) \rangle}{6t}, \quad \alpha \in \{\text{Si}, \text{O}\} \quad (4.4)$$

die Selbstdiffusionskonstanten D_α bestimmt werden. Wir untersuchen diese Größe wieder in Abhängigkeit der z -Koordinate der Simulationsbox und unterteilen diese dafür in Scheiben gleicher Dicke $\Delta z = 2 \text{ \AA}$. Wie im Abschnitt 4.2 bestimmen wir dann das mittlere Verschiebungsquadrat in den einzelnen Scheiben. Die Selbstdiffusionskonstanten D_α erhalten wir dann durch numerisches Ableiten der MSDs für große Zeiten.

Das Ergebnis ist in Abbildung 4.7 für die Si- und für die O-Atome für verschiedene Temperaturen dargestellt. Wie wir schon im Abschnitt 4.2 gesehen haben, erreicht die Bewegung der Teilchen im Bereich des Kristalls auch für die längsten Simulationszeiten ($t = 4 \text{ ns}$) nicht das diffusive Regime ($\text{MSD} \propto t$). Im Bereich des Kristalls darf man den Begriff der Diffusionskonstanten hier deshalb nicht im herkömmlichen Sinne verstehen, sondern einfach nur als Ableitung des MSD bei langen (Simulations)Zeiten. Man erkennt, daß bei den beiden höchsten Temperaturen ($T = 3250 \text{ K}$ und $T = 3250 \text{ K}$) die Diffusionskonstanten im Kristall auch in der Mitte der Simulationsbox nicht bis auf 0 abfallen. Dies bedeutet, daß der Kristall auch in diesem Bereich langsam schmilzt. Bei den beiden niedrigen Temperaturen ($T = 3000 \text{ K}$ und $T = 2900 \text{ K}$) gibt es in der Mitte einen Bereich, in dem der Kristall nahezu stabil bleibt. Das Diffusionsverhalten der beiden niedrigsten Temperaturen fällt in einigen Bereichen nahezu übereinander. Dies liegt zum einen an der nicht kontrollierbaren Temperatur in unseren NVE-Simulationen zur Bestimmung der MSDs und zum anderen auch an der numerischen Bestimmung der Ableitung. Die Kurven in Abbildung 4.7 wurden geglättet. Die unglätteten Daten wurden für die beiden höheren Temperaturen in Form von Symbolen mit eingezeichnet. Die Abbildungen in 4.7 sollten aufgrund der großen statistischen Fehler nur in einem qualitativen Sinn betrachtet werden.

Im Vergleich mit der Abbildung 4.4 erkennt man eine leichte Erhöhung der Diffusionskonstanten im Bereich der Grenzschicht, die dann zur Flüssigkeit hin wieder abfällt. Der Effekt der erhöhten Beweglichkeit der Teilchen im Bereich der Grenzschicht ist bei der Diffusionskonstanten jedoch nicht so deutlich zu sehen wie beim mittleren Verschiebungsquadrat. Wie wir im Abschnitt 4.2 sehen konnten, nähern sich die Kurven des MSD in der Flüssigkeit und in der Grenzschicht aufgrund der endlichen Scheibendicke bei der Bestimmung für große Zeiten wieder aneinander an (siehe Abbildung 4.5). Deshalb ist der Effekt in der Diffusionskonstanten weniger sichtbar.

Zusammenfassend kann über die Dynamik der Teilchen in der Grenzschicht gesagt werden, daß tatsächlich eine Beschleunigung der Dynamik in der Grenzschicht gegenüber der Flüssigkeit beobachtet werden konnte. Dies bestätigt die im Kapitel 3 gemachte Vermutung über den Einfluß der in der Grenzschicht vermehrt auftretenden Defekte.

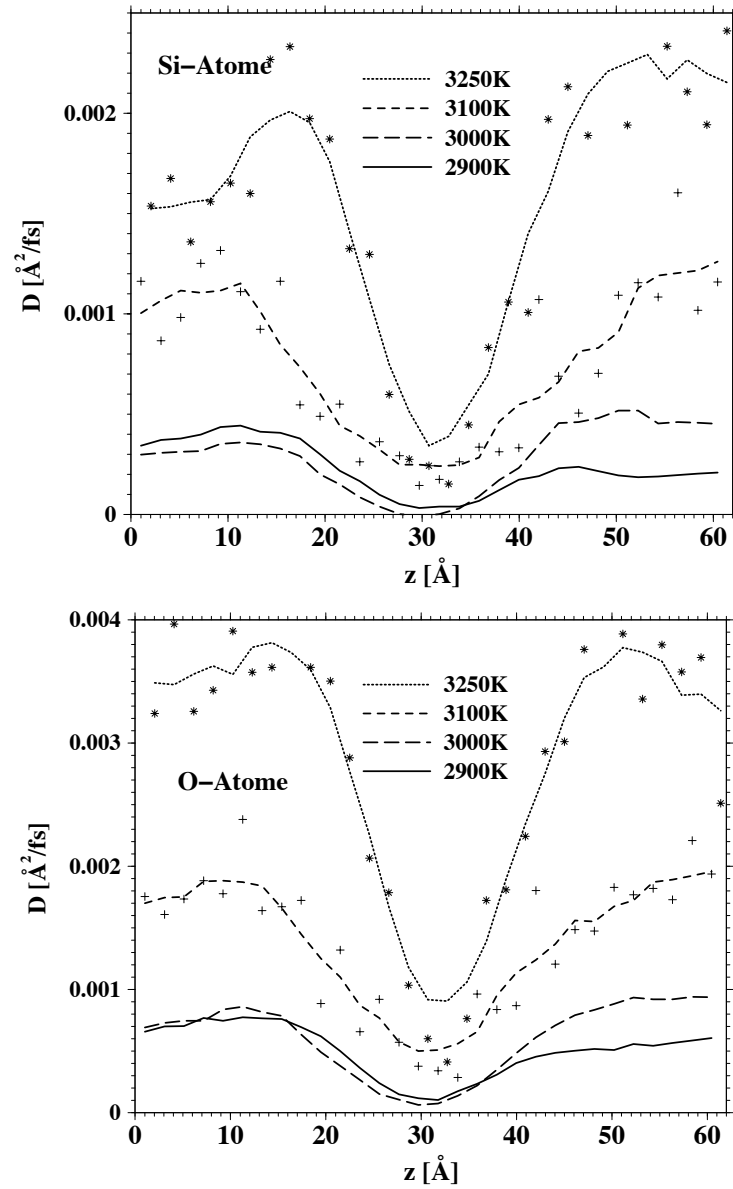


Abbildung 4.7: Diffusionskonstanten der Si- und der O-Atome aufgetragen über der z-Koordinate der Simulationsbox. Die Kurven wurden geglättet. Die unglätteten Daten sind für die beiden höheren Temperaturen in Form von Symbolen eingezeichnet (Stern-Symbol: 3250K, Plus-Symbol: 3100K).

Kapitel 5

Hochfrequenzdynamik der reinen SiO₂-Flüssigkeit

Selbst bei sehr niedrigen Temperaturen schwingen die Atome in einem Festkörper um ihre Gleichgewichtslage herum. Die Amplitude dieser Schwingungen ist dabei abhängig von der Temperatur des Systems. Diese Atomschwingungen haben einen maßgeblichen Anteil an der spezifischen Wärme des Systems¹. Der Frequenzbereich dieser Schwingungen liegt im Bereich von einem bis mehreren THz und wird deshalb als Hochfrequenzdynamik bezeichnet.

5.1 Vibratorische Zustandsdichte

Die grundlegende Größe zur Untersuchung der Hochfrequenzdynamik ist die vibratorische Zustandsdichte $g(\nu)$, die wie folgt definiert ist:

$$g(\nu) = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^{3N} \delta(\nu - \nu_i). \quad (5.1)$$

Die ν_i bezeichnen dabei die $3N$ Eigenfrequenzen der dynamischen Matrix $\mathbf{D}_{l\alpha,m\beta}$, die die zweiten Ableitungen der Potentialfunktion $U(\{\mathbf{r}_i\})$ nach den $3N$ Ortskomponenten r_i^α enthält:

$$\mathbf{D}_{l\alpha,m\beta} = \frac{\partial^2 U(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial r_l^\alpha \partial r_m^\beta}. \quad (5.2)$$

Eine aus der Festkörpertheorie bekannte Näherung für die Zustandsdichte ist die Debye-Näherung (z. B. [53]):

$$g_D(\nu) = \frac{3\nu^2}{\nu_D^3}, \quad (5.3)$$

¹Der Anteil der elektronischen Freiheitsgrade an der Wärmekapazität soll an dieser Stelle unberücksichtigt bleiben.

mit der Debye-Frequenz

$$\nu_D = \left(8\pi^3 \frac{9\rho/4\pi}{c_t^{-3} + 2c_l^{-3}} \right)^{1/3}. \quad (5.4)$$

Dabei ist $\rho = N/V$ die atomare Dichte und c_t und c_l sind die transversale und die longitudinale Schallgeschwindigkeit im Medium.

Vergleicht man die experimentell (z.B. mit Hilfe von inelastischer Neutronenstreuung) in SiO_2 -Systemen gemessene vibratorische Zustandsdichte mit der Debye-Näherung, so findet man im Experiment eine höhere Anzahl der Zustände bei niedrigen Frequenzen (ca. 1 THz), als in der Theorie vorhergesagt. Diese Erhöhung der Anzahl der Zustände bei niedrigen Frequenzen, die auch in Computersimulationen beobachtet wird, bezeichnet man im Allgemeinen als Bosonen-Peak. Ausführliche Untersuchungen und einen guten Überblick zu diesem Thema findet man z.B. in Taraskin *et al.* [54].

Aktuelle Untersuchungen der vibratorischen Dynamik von unterkühlten Flüssigkeiten und Gläsern mit Hilfe verbesserter Experimentier- und Simulationstechniken haben kürzlich weitere Einblicke bei niedrigen Frequenzen im Bereich des sog. Bosonen-Peaks ermöglicht [55]. Da bei Computersimulationen die Systemgröße beschränkt ist, besteht hier das Problem von Finite-Size-Effekten bei niedrigen Frequenzen. Dies wurde von Horbach *et al.* [12] ausführlich untersucht.

Aufgrund der speziellen langgestreckten Geometrie unserer Simulationsbox und der dafür optimierten Algorithmen, können wir nun effektiv Systeme simulieren, die auch bei geringeren Teilchenzahlen ($N \approx 2000$) eine große Ausdehnung in einer Richtung haben. Damit werden in der Simulation im Schwingungsspektrum auch sehr langwellige Moden möglich. Außerdem verwenden wir zum Abkühlen unserer Systeme nicht das in [12] verwendete Abkühlverfahren mit konstanter Abkühlrate, sondern ein Verfahren, bei dem die Systeme instantan auf 0K abgekühlt werden.

Für große Systeme mit vielen Teilchen ist die Berechnung der dynamischen Matrix und deren Diagonalisierung extrem zeit- und speicheraufwendig. Bei sehr tiefen Temperaturen, bei denen das System der harmonischen Approximation genügt, gibt es jedoch eine weniger rechen- und speicheraufwendige Methode. Hier kann die Zustandsdichte aus der massengewichteten Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion im Frequenzraum [56] bestimmt werden:

$$g(\nu) = \frac{1}{Nk_B T} \sum_i m_i \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i2\pi\nu t} \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle. \quad (5.5)$$

Die Fouriertransformation kann nun mit Hilfe des Wiener-Khinchin-Theorems [57] numerisch recht einfach bestimmt werden. Dieses besagt, daß die Fouriertransformierten der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen gleich dem Betragsquadrat der Fouriertransformierten der Geschwindigkeitskomponenten sind:

$$\text{FT} [\langle v_i^\alpha(t) v_i^\alpha(0) \rangle] = |\text{FT} [v_i^\alpha(t)]|^2 \equiv |v_i^\alpha(\nu)|^2, \quad (5.6)$$

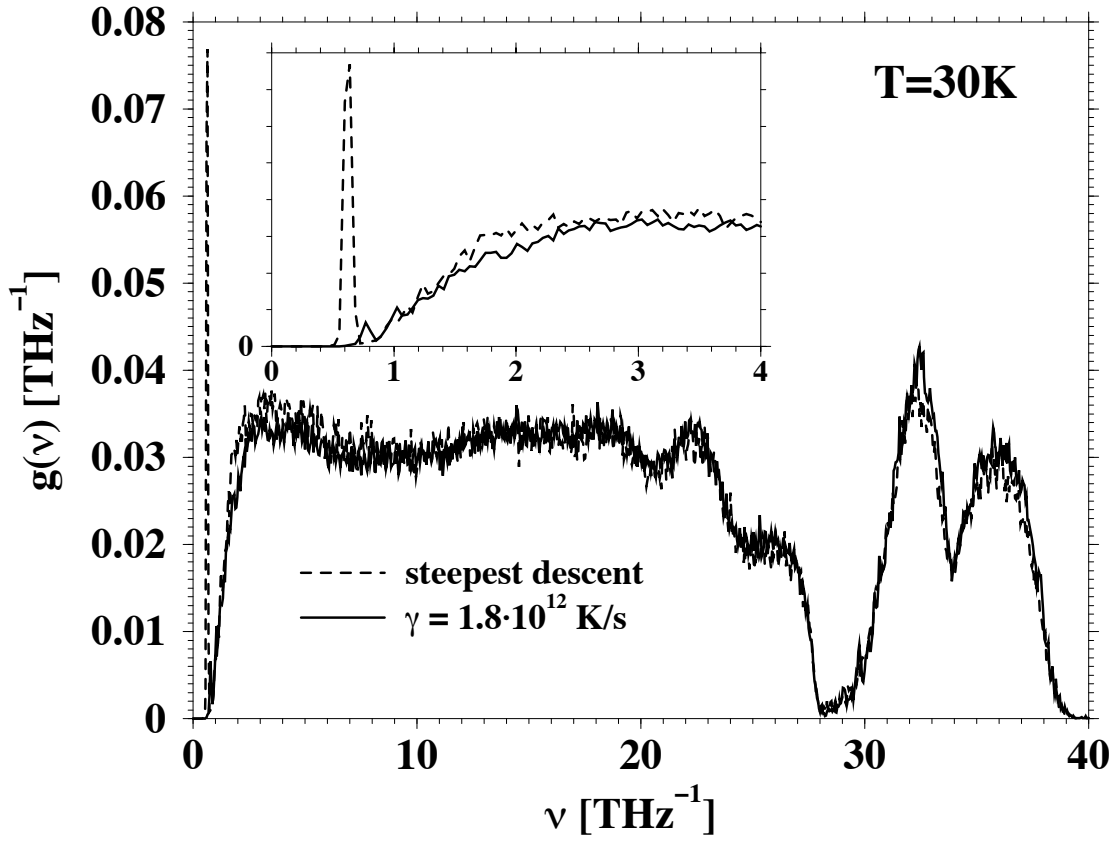


Abbildung 5.1: Die Zustandsdichte $g(\nu)$, berechnet mit der Formel 5.5, für die Temperatur $T = 30$ K. Die Kurve mit der Abkühlrate $\gamma = 1.8 \cdot 10^{12}$ K/s ist aus [12] entnommen. Das Inset zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Bereichs der kleinen Frequenzen $0 < \nu < 4$ THz.

mit $i = 1, \dots, N, \alpha \in \{x, y, z\}$ und der allgemeinen Definition der Fouriertransformierten einer Funktion $f(t)$,

$$\hat{f}(\nu) \equiv \text{FT}[\langle f(t) \rangle] := \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i2\pi\nu t} dt. \quad (5.7)$$

Um die harmonische Näherung zu erfüllen, müssen die Berechnungen bei Systemen mit sehr niedrigen Temperaturen durchgeführt werden. Dafür haben wir rein flüssige SiO_2 -Systeme, die zuvor bei einer Temperatur von $T = 3100$ K equilibriert wurden, mit einem *steepest descent*-Verfahren unter Anwendung des *conjugate gradient*-Algorithmus aus den Numerical Recipes [58] instantan auf 0 K abgekühlt. Mathematisch haben wir dabei die $3N$ -dimensionale Potentialfunktion minimiert, so daß sich das System in einem lokalen Minimum befindet. Die damit erhaltene sog. inhärente Struktur wurde anschließend in einem kurzen NVT-Lauf (Dauer ca. 16 ps) wieder auf 30K erhitzt. Die Zeitreihen der Geschwindigkeiten wurden danach ermittelt, indem in 14336-MD-Schritten (entspricht ca. 23 ps) langen NVE-Läufen die Ge-

schwindigkeiten der Teilchen alle 7 MD-Schritte abgespeichert wurde. Die Zeitreihen wurden dann mittels schneller Fouriertransformation in den Frequenzraum transformiert, dazu wurden die Routinen „spctrm“ und „four1“ aus den Numerical Recipes [58] verwendet. Damit konnte der Frequenzbereich

$$1/(23 \text{ ps}) = 0.04 \text{ THz} \leq \nu \leq 44.6 \text{ THz} = 1/(2 \cdot 0.011 \text{ ps}) \quad (5.8)$$

untersucht werden.

In Abbildung 5.1 ist die so berechnete Zustandsdichte $g(\nu)$ dargestellt. Zum Vergleich sind ebenfalls die Daten aus [12] eingezeichnet, wo die Systeme langsam mit einer Abkühlrate von $\gamma = 1.8 \cdot 10^{12} \text{ K/s}$ abgekühlt wurden. Außerdem wurde in [12] eine kubische Simulationsbox mit einer Kantenlänge von $L = 48.365 \text{ \AA}$ und 8016 Teilchen verwendet. Die Zustandsdichte weist einen Doppelpeak bei hohen Frequenzen und einen relativ flachen Berg bei mittleren und tiefen Temperaturen auf. Der Doppelpeak bei hohen Frequenzen wird durch Streckschwingungen der Si-O-Bindungen in den SiO_4 -Tetraedern verursacht.

Die Zustandsdichte von amorphem SiO_2 wurde z. B. in den Referenzen [11, 54] ausführlich diskutiert. Ein Merkmal, das in diesen Arbeiten nicht gefunden wurde, ist der sehr scharfe Peak bei der Frequenz $\nu_s = 0.61 \text{ THz}$, der nur in dem instantan abgekühlten System in dieser Form auftritt. Das Inset in Abbildung 5.1 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Bereichs der kleinen Frequenzen. Hier sieht man, daß der Peak auch in dem langsam abgekühlten System existiert, jedoch nur sehr schwach ausgeprägt ist. Außerdem ist er dort aufgrund der kleineren Boxlänge ($L = 48.365 \text{ \AA}$) leicht zu höheren Frequenzen hin verschoben ($\nu \approx 0.8 \text{ THz}$). Ein weiterer Unterschied zwischen dem instantan- und dem langsam abgekühlten System besteht in einer leichten Erhöhung der Zustandsdichte des instantan abgekühlten Systems im Bereich der Frequenzen um 1 bis 4 THz. Angell *et al.* [55] haben in neueren Experimenten, in denen Glasproben extrem schnell abgekühlt wurden (sog. *Hyperquenching*²) ebenfalls beobachtet, daß die Erhöhung in der Zustandsdichte im Bereich der niedrigen Frequenzen um den Bosonen-Peak bei extrem großen Abkühlraten stärker ausfiel, als beim langsameren Abkühlen. Angell *et al.* schlagen vor, die Zustandsdichte der inhärenten Struktur von Silikatgläsern mit Hilfe von Computersimulationen genauer zu untersuchen, um eventuell die Moden des Bosonen-Peaks besser zu verstehen.

Wir wollen uns nun dem 0.6 THz-Peak in der Zustandsdichte des instantan abgekühlten Systems zuwenden. Dafür betrachten wir die Zustandsdichte zunächst richtungsabhängig. Das heißt, daß wir die Zustandsdichte nach Gleichung 5.5 einzeln für jeden Richtungsanteil der Geschwindigkeiten ausrechnen. Da unsere Simulationsbox in der x- und y-Richtung symmetrisch ist, mitteln wir über diese beiden Richtungen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Es zeigt sich, daß der 0.6 THz-Peak nur in der x- und y-Richtung, nicht aber in der z-Richtung seine extreme Intensität hat. Nach den Analysen von Horbach *et al.* in [59] liegt die Vermutung nahe, daß

²Die Abkühlraten beim sog. *Hyperquenching* lagen bei $\gamma \approx 10^6 \text{ K/s}$ gegenüber normal abgekühlten Proben mit $\gamma = 1 \text{ K/s}$.

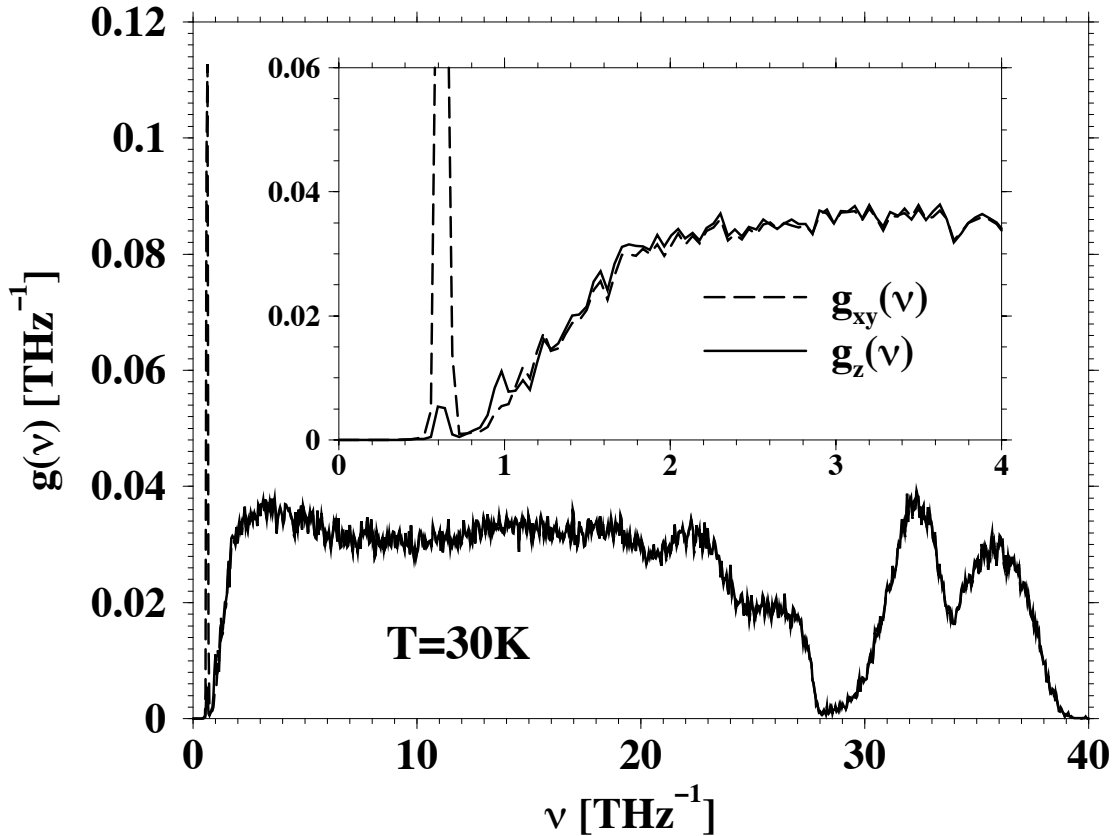


Abbildung 5.2: Die Zustandsdichte des instantan abgekühlten Systems, aufgespalten in die Anteile der x- und y-Komponente und die z-Komponente der Geschwindigkeiten in Gleichung 5.5. Das Inset zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Bereichs der kleinen Frequenzen $0 \leq \nu \leq 4 \text{ THz}$.

der Peak durch eine niederfrequente transversale akustische Mode verursacht wird. Um dies näher zu untersuchen und um nach Möglichkeit die höherfrequenten Moden aus der Zustandsdichte „auszublenden“, haben wir die Zustandsdichte mit Gleichung 5.5 direkt aus der inhärenten Struktur des Systems berechnet. Die Zeitreihen für die Geschwindigkeiten in Gleichung 5.5 wurden dabei in mikrokanonischen Läufen bestimmt, bei denen die inhärente Struktur direkt als Startkonfiguration der mikrokanonischen Läufe verwendet wurde und in denen alle Startgeschwindigkeiten Null waren. In den mikrokanonischen Läufen stellt sich dabei recht schnell ($t < 1 \text{ ps}$) eine mittlere Temperatur von etwa 3 K ein. Diese Temperatur ist umso niedriger, je besser, d. h. je numerisch genauer, das lokale Minimum war.

In Abbildung 5.3 ist der Verlauf der potentiellen Energie während eines solchen NVE-Laufes mit der inhärenten Struktur dargestellt. Man sieht deutlich die Periodizität in der potentiellen Energie, mit einer aus der Abbildung abgelesenen Frequenz von $f \approx 1.2 \text{ THz}$, die auf eine ausgeprägte niederfrequente Mode hinweist. Zur Iden-

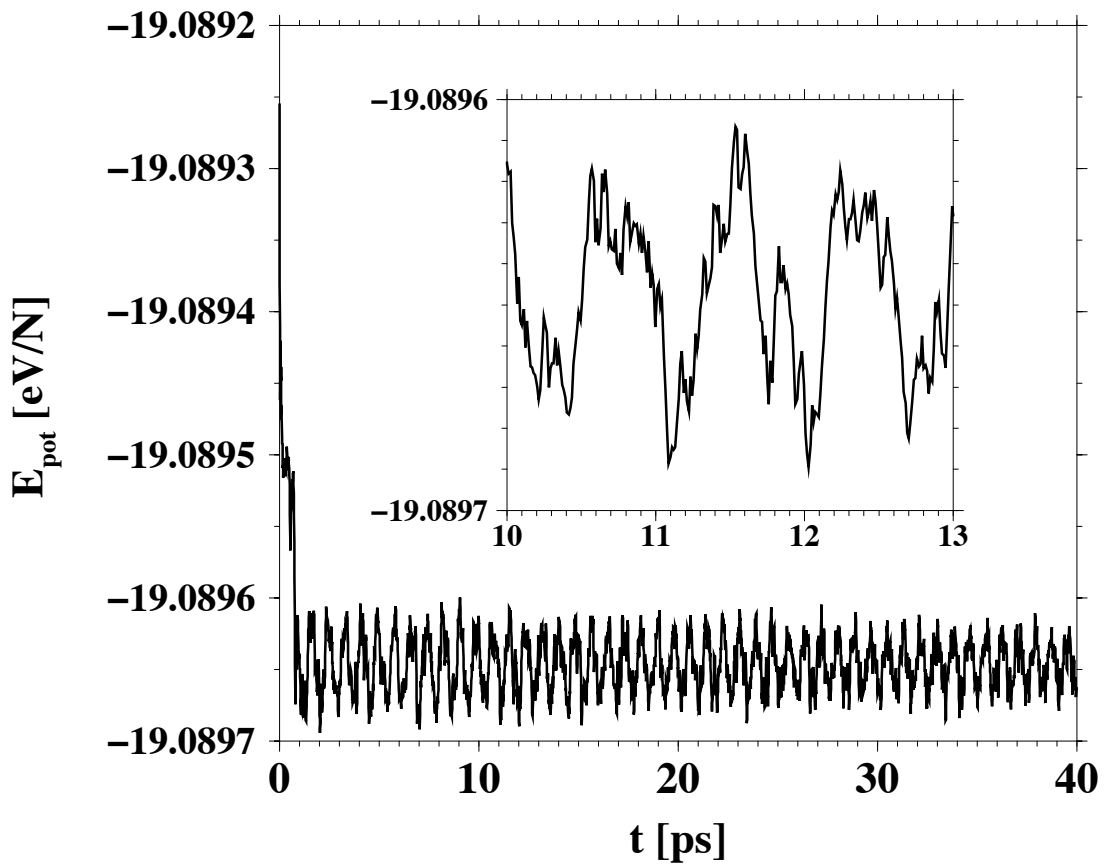


Abbildung 5.3: Verlauf der potentiellen Energie während eines NVE-Laufs mit der inhärenten Struktur als Startkonfiguration. Das Inset zeigt eine Ausschnittvergrößerung.

tifizierung dieser Mode bestimmen wir nun die Verschiebungsvektoren aller Teilchen zwischen zwei Schnappschüssen. Die beiden Schnappschüsse wurden dabei zu Zeiten gemacht, in denen sich das System einmal in einem Maximum und einmal im darauf folgenden Minimum der potentiellen Energie befand. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Man erkennt deutlich die verschiedenen Bereiche: einen Schwingungsknoten in der Mitte der Simulationsbox und zwei Schwingungsbäuche zum Rand hin. Es handelt sich dabei um eine Scherschwingung des Systems senkrecht zur Längsachse (z -Achse) der Simulationsbox. Die Scherschwingungen treten sowohl in Richtung der x -Achse als auch in Richtung der y -Achse auf. Diese sind jedoch i.A. nicht in Phase.

In Abbildung 5.5 ist die Zustandsdichte $g(\nu)$ dargestellt, die aus der inhärenten Struktur, bei einer Temperatur von $T = 3$ K, ermittelt wurde. Die Zustandsdichte in Abbildung 5.5 unterscheidet sich deutlich von der in Abbildung 5.1, die bei 30K berechnet wurde. Die beiden Peaks zwischen 30 und 40 THz, die durch die Streck-Moden der SiO_4 -Tetraeder verursacht werden, sind bei einer Temperatur von 3K nur noch an-

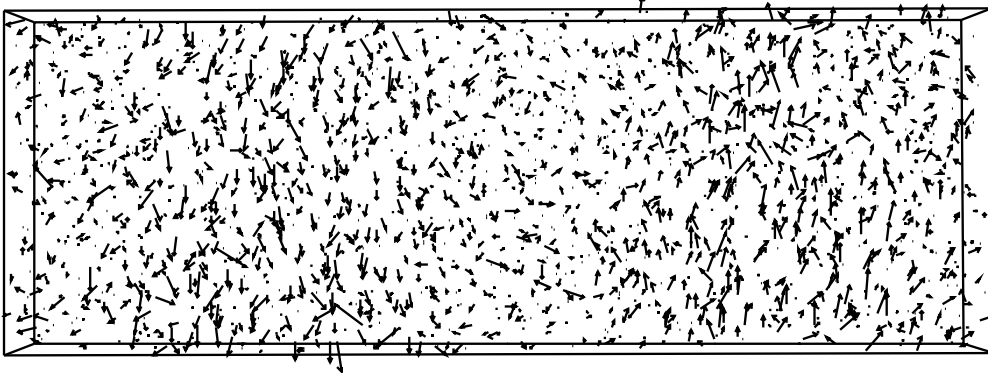


Abbildung 5.4: Verschiebungsvektoren der einzelnen Teilchen zwischen zwei Schnappschüssen, die jeweils in einem Energiemaximum und dem darauf folgenden Energieminimum (siehe Abb. 5.3) gemacht wurden.

deutungsweise vorhanden. Im Frequenzbereich zwischen 10 und 30 THz gibt es, bis auf eine kleine Erhöhung bei etwa 27 THz, nahezu keine Intensität in der Zustandsdichte. Im Bereich des Bosonen-Peaks zwischen 2 und 8 THz zeigt die Zustandsdichte des inhärenten Systems jedoch einen ausgeprägten breiten Peak. Außerdem sieht man deutlich den scharfen Peak bei der Frequenz $\nu = 0.6$ THz, der durch die Scherschwingung verursacht wird und der nur in der x - und y -Richtung eine hohe Intensität hat, während er in z -Richtung zwar noch sichtbar, aber deutlich kleiner ist. Die Berechnung der Zustandsdichte aus der inhärenten Struktur ermöglicht so eine nahezu isolierte Betrachtung der Moden im Bereich des Bosonen-Peaks. Dies legt nahe in zukünftigen Untersuchungen über die Ursachen des Bosonen-Peaks die Zustandsdichte bei noch niedrigeren Temperaturen zu bestimmen. Dazu müsste der Minimierungsalgorithmus zur Bestimmung der inhärenten Struktur verbessert werden, so daß das lokale Minimum mit größerer numerischer Genauigkeit ermittelt werden kann. Durch die niedrigere Temperatur könnten dann die hochfrequenten Moden oberhalb von 10 THz noch effektiver unterdrückt werden. Dadurch könnte es eventuell möglich werden, die zum Bosonen-Peak zugehörigen Bewegungen der Atome zu identifizieren.

Zum weiteren Verständnis des scharfen Peaks bei 0.6 THz haben wir zusätzliche 10 Simulationen mit einer noch größeren Boxlänge $L_z = 81.953\text{\AA}$ mit 2592 Teilchen durchgeführt. Diese Systeme wurden dabei zunächst bei einer Temperatur von $T = 4000$ K equilibriert und anschließend instantan, mit der oben beschriebenen Methode, auf 0 K abgekühlt. In einem anschließenden NVT-Lauf (Dauer ca. 16 ps) wurde dann die Temperatur der Systeme wieder auf $T = 30$ K gesetzt. Die Zeitreihen der Geschwindigkeiten für die Berechnung der Zustandsdichte nach Gleichung 5.5 wurden wie bei den kleinen Systemen ermittelt.

In Abbildung 5.6 ist die Zustandsdichte für das große und das kleine System dargestellt. Im Bereich der hohen Frequenzen, oberhalb von 30 THz ist das Schwingungs-

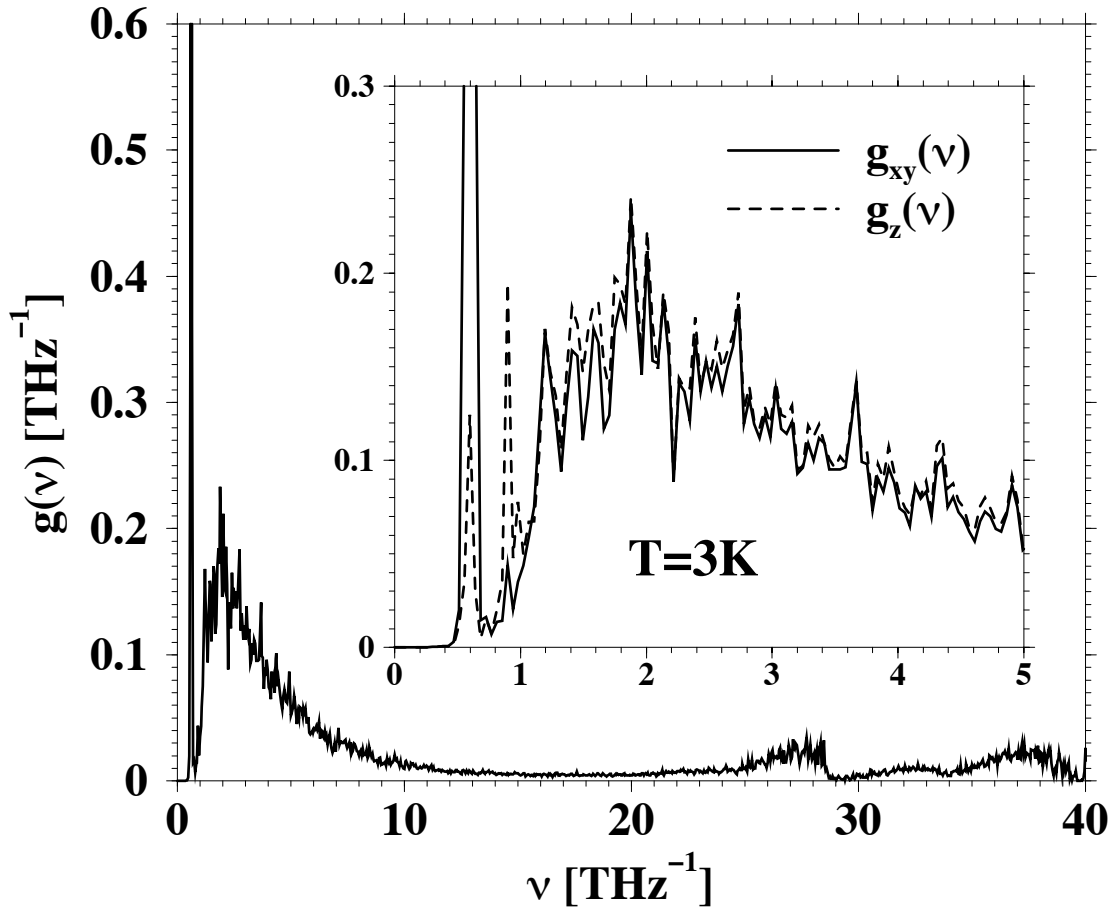


Abbildung 5.5: Zustandsdichte $g(\nu)$ aus der inhärenten Struktur, bei einer Temperatur von $T = 3$ K. Das Inset zeigt eine Ausschnittvergrößerung des niederfrequenten Bereichs.

spektrum des großen Systems weniger scharf ausgeprägt. Ausserdem fällt die Zustandsdichte im Bereich um 28 THz nicht ganz auf Null ab. Diese Unterschiede sind wahrscheinlich auf die höhere Ausgangstemperatur des großen Systems zurückzuführen. Vollmayr *et al.* [11] und Horbach *et al.* [60] haben bei einer hohen Ausgangstemperatur ($T = 7000$ K) verbunden mit einer hohen Abkühlrate ($\gamma = 7.1 \cdot 10^{13}$ K/s) ebenfalls eine Abnahme der Intensität der Zustandsdichte im Bereich oberhalb von 30 THz und eine nicht auf Null gehende Intensität bei $\nu = 28$ THz beobachtet. Bei mittleren Frequenzen für $10 < \nu < 30$ THz stimmen die Zustandsdichte des großen und des kleinen Systems überein. Erst bei niedrigen Frequenzen ($\nu < 10$ THz) unterscheiden sie sich wieder. Der Frequenzbereich des Bosonen-Peaks ist bei dem großen System etwas stärker ausgeprägt. Der 0.6 THz-Peak des kleinen Systems, der durch die Schermode verursacht wird, ist bei dem großen System zu der etwas niedrigeren Frequenz $\nu = 0.47$ THz verschoben. Mit der Annahme, daß diese Peaks durch eine transversale akustische Mode verursacht werden, kann man deren Position auch mit

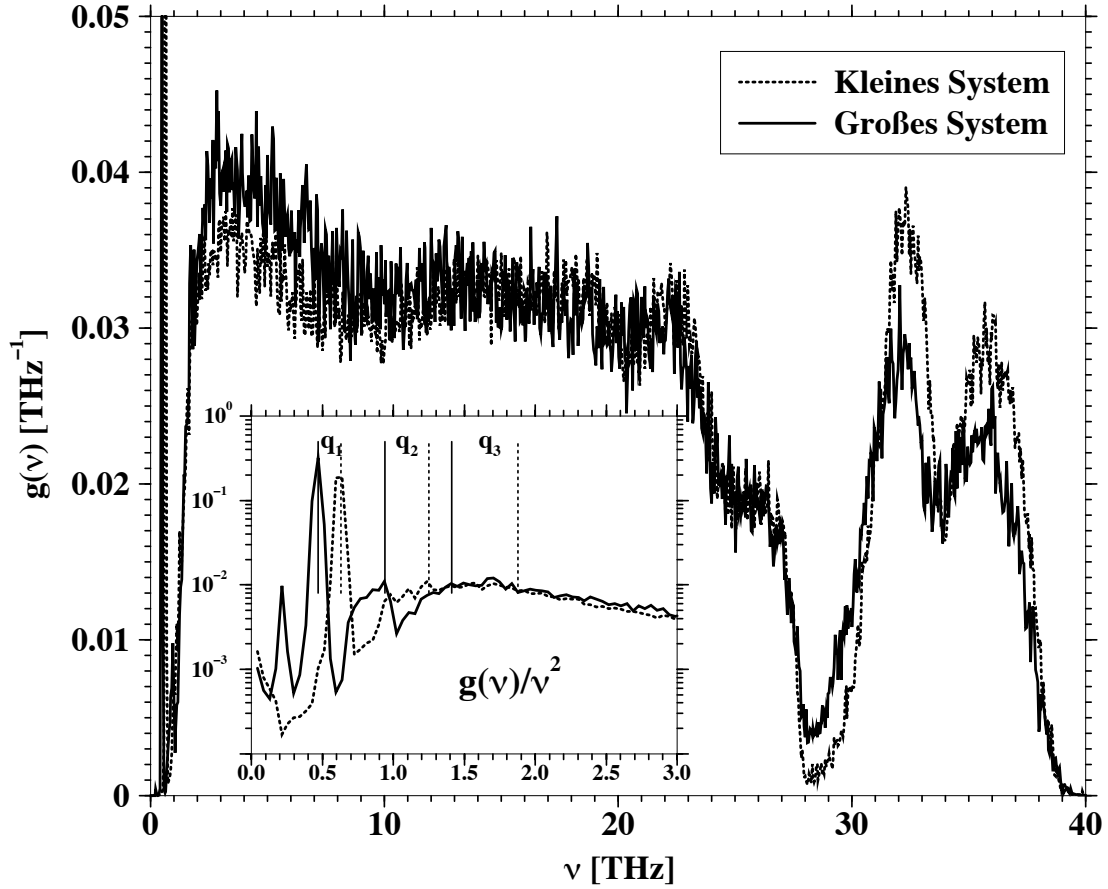


Abbildung 5.6: Vergleich der Zustandsdichte des kleinen ($L_z = 61 \text{ \AA}$, $N=2000$ Teilchen) und des großen ($z = 81 \text{ \AA}$, $N=2600$ Teilchen) Systems. Das Inset zeigt einen vergrößerten Ausschnitt von $g(\nu)/\nu^2$ im Bereich der kleinen Frequenzen ($0 < \nu < 3\text{THz}$) in logarithmischer Auftragung. Sowohl für das kleine als auch für das große System erfolgte jeweils eine Mittelung über 10 voneinander unabhängigen Läufen.

Hilfe der Dispersionsrelation

$$\nu_k(q_k) = c_t \cdot q_k, \quad q_k = \frac{2\pi}{L_z}, \quad k = 1, 2, 3, \dots \quad (5.9)$$

bestimmen. Der kleinste mögliche q -Wert q_1 ist dabei durch die Boxlänge L_z festgelegt. Der experimentelle Wert der transversalen Schallgeschwindigkeit c_t für ein SiO_2 -System mit der Dichte $\rho_{\text{exp}} = 2.2 \text{ g/cm}^3$ liegt bei $c_{t,\text{exp}} = 3750 \text{ m/s}$ [61]. Unser simuliertes System hat eine etwas höhere Dichte ($\rho = 2.32 \text{ g/cm}^3$), deshalb muß der Wert für c_t noch korrigiert werden und liegt damit bei

$$c_t \left(\rho = 2.32 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) = c_t \left(\rho = 2.2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \cdot \frac{\sqrt{2.32}}{\sqrt{2.2}} = 3851 \frac{\text{m}}{\text{s}}. \quad (5.10)$$

Mit 5.9 und 5.10 ergeben sich die in Tabelle 5.1 dargestellten Werte ν_k für die Peak-Positionen der 3 langwelligsten transversalen Schallmoden.

Wellenvektor q_k	Großes System $L_z = 81.953 \text{ \AA}$	Kleines System $L_z = 61.465 \text{ \AA}$
q_1	$\nu_1^{\text{big}} = 0.47(2) \text{ THz}$	$\nu_1^{\text{small}} = 0.63(2) \text{ THz}$
q_2	$\nu_2^{\text{big}} = 0.94(2) \text{ THz}$	$\nu_2^{\text{small}} = 1.25(2) \text{ THz}$
q_3	$\nu_3^{\text{big}} = 1.41(2) \text{ THz}$	$\nu_3^{\text{small}} = 1.88(2) \text{ THz}$

Tabelle 5.1: Frequenzen der 3 langwelligsten transversalen Schallmoden für das große und das kleine System.

Im Inset von Abbildung 5.6 sind diese Frequenzen als vertikale Linien eingezeichnet und stimmen exakt mit der Position der niederfrequenten Peaks überein. Der 0.6 bzw. 0.47 THz-Peak in der Zustandsdichte kann damit eindeutig der langwelligsten transversalen akustischen Mode q_1 zugeordnet werden. Auch für die erste Oberschwingung q_2 kann man andeutungsweise noch einen kleinen Peak in der Zustandsdichte erkennen, der dann allerdings für größere q -Werte, wegen der stärkeren Dämpfung, nicht mehr sichtbar ist.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Molekulardynamik(MD)-Computersimulationen zur Untersuchung von statischen und dynamischen Eigenschaften einer amorph/kristallinen Siliziumdioxid(SiO_2)-Grenzschicht durchgeführt. Solche amorph/kristalline Grenzschichten spielen eine wichtige Rolle beim Aufbau moderner glaskeramischer Materialien und sind deshalb Gegenstand aktueller Forschung.

Das in dieser Arbeit verwendete Modell zur Beschreibung der mikroskopischen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen ist das 1990 von van Beest, Kramer und van Santen entwickelte und nach ihnen benannte BKS-Potential [5]. Es handelt sich dabei um ein reines Paarpotential, das sowohl die Struktur der hier untersuchten kristallinen β -Kristobalit Phase als auch die der flüssigen Phase gut reproduziert. Die Parameter wurden in *ab initio* Rechnungen für die SiO_4 -Tetraeder-Struktur optimiert, die sowohl für die amorphe, als auch für die β -Kristobalit Phase von SiO_2 typisch ist.

Die Simulationen wurden in einer quaderförmigen Geometrie mit 1944 Teilchen (648 Si-Atome und 1296 O-Atome) durchgeführt. Das von Jürgen Horbach entwickelte Simulationsprogramm [12] wurde dafür um Algorithmen zur Durchführung von Simulationen in nicht kubischen Geometrien erweitert. Insbesondere wurde dabei die für die Berechnung des langreichweitigen Coulombanteils des BKS-Modellpotentials wesentliche Ewald-Summation auf die quaderförmige Geometrie angepasst.

Der im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 2900K und 3100K. Da dieser Temperaturbereich oberhalb des Schmelzpunktes von SiO_2 liegt, wurde die Grenzschicht nicht im Phasengleichgewicht, sondern in einem metastabilen Gleichgewicht untersucht, in welchem die Grenzschicht während der Simulationszeit ($t_{\text{sim}} < 5\text{ns}$) stabil blieb, d.h. der Kristall nicht wegschmolz.

Der metastabile Zustand, in dem die Grenzschicht sich aufgrund der hohen Temperatur befand, führte zu einem Abschmelzen der kristallinen Phase innerhalb von 3 - 4 ns in etwa 60 - 70% aller durchgeführten Simulationen. Zur Ermittlung der statischen und dynamischen Größen in der Grenzschicht wurden nur die Simulationsläufe verwendet, bei denen der Kristall während des gesamten Simulationslaufes stabil blieb. Die Position der Grenzschicht und das Schmelzverhalten konnte dabei anhand des Intensitätsverlaufes des ersten Bragg-Peaks aus dem statischen Strukturfaktor bestimmt werden.

Die Startkonfigurationen für die Grenzschicht-Simulationen wurden hergestellt, indem zuerst die kristalline und die flüssige Phase unabhängig voneinander bei der

gleichen hohen Temperatur, jeweils im *Bulk* equilibriert und anschließend zusammengesetzt wurden. Aufgrund der periodischen Randbedingungen in allen drei Raumrichtungen während der *Bulk*-Equilibrierungsphase und der dadurch fehlenden freien Oberfläche, konnte die kristalline Phase innerhalb der Simulationszeit ($t_{\text{eq,cry}}[T = 3000\text{K}] < 500\text{ps}$) nicht wegschmelzen. Die kristalline Phase befand sich dabei in einem metastabilen überhitzten Zustand. Nach der Equilibrierung wurden die Simulationsboxen jeweils zerteilt und dann entsprechend wieder zusammengesetzt, um pro Simulationsbox zwei amorph/kristalline Grenzflächen zu erhalten. Das Zerteilen der kristallinen Phase erfolgte dabei entlang der [100]-Ebene des β -Kristobalit-Kristalls. Nach dem Zusammensetzen wurden die Konfigurationen noch einmal kurz ($t_{\text{relax}} = 1,6\text{ps}$) relaxiert, bevor die eigentlichen Simulationen über einen Zeitraum von mehreren Nanosekunden durchgeführt wurden. Dabei wurden in regelmäßigen Abständen ($\Delta t = 16\text{ps}$) Konfigurationen abgespeichert, um diese später zu analysieren. Um für die statistische Analyse ausreichend viele Konfigurationen zu erhalten, wurden bei jeder Temperatur mindestens 10 komplette voneinander völlig unabhängige Simulationen durchgeführt.

Die Analyse der statischen Ordnungsparameter in der Grenzschicht, die das System auf einer kurzreichweitigen Skala beschreiben, lieferte die folgenden Ergebnisse: Die aus dem Verlauf des ersten Bragg-Peaks erhaltene Dicke der Grenzschicht beträgt etwa 5 Å. Innerhalb dieses Bereiches fällt die Intensität des Bragg-Peaks von 90% auf 10% seines Wertes in der Mitte der Simulationsbox ab. Die partiellen Paarkorrelationsfunktionen $g_{\alpha\beta}(r)$, die über die Fourier-Transformation direkt mit dem statischen Strukturfaktor zusammenhängen, liefern erwartungsgemäß das gleiche Ergebnis. Bezogen auf die Dichte und die potentielle Energie der Teilchen erstreckt sich der Übergang von der flüssigen in die kristalline Phase über 3-5 Atomlagen und damit über 4 - 8 Å. Ein Layering-Effekt in der Dichte in der flüssigen Phase in der Nähe der Grenzschicht, wie er z.B. von Horbach *et al.* [16] in Simulationen mit festen Wänden auftrat, wurde nicht beobachtet.

Die Größen, die das System auf einer eher mittelreichweitigen Skala beschreiben, zeigten ein ganz anderes Verhalten bzgl. der Dicke der Grenzschicht. Es sind dies die *Koordinationszahlverteilung*, die *Ringverteilung* und die *Winkelverteilung*. Hier zeigte sich, dass der Einfluß der Grenzschicht auf diese Größen etwa 10 - 15 Å weit in die flüssige Phase hineinreicht. Insbesondere konnte eine Erhöhung der Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von 5-fach koordiniertem Si und die vermehrte Bildung von 2-er Ringen in der Flüssigkeit beobachtet werden. Diese sog. „Defekte“, die auch in reinen *bulk*-Simulationen bei hohen Temperaturen verstärkt auftreten, beeinflussen auch die Diffusion und die Dynamik der Teilchen in der Flüssigkeit.

Die Analyse der dynamischen Größen, die in Simulationen im mikrokanonischen Ensemble ermittelt wurden, bestätigen die Beobachtungen bzgl. der vermehrt auftretenden Defekte im Bereich der Flüssigkeit in der Nähe der Grenzschicht. Sowohl das mittlere Verschiebungsquadrat, als auch die partiellen Diffusionskonstanten zeigen eine leichte Beschleunigung der Dynamik in dem Bereich in der Nähe der Grenzschicht, indem auch die „Defektstrukturen“ mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit auftraten.

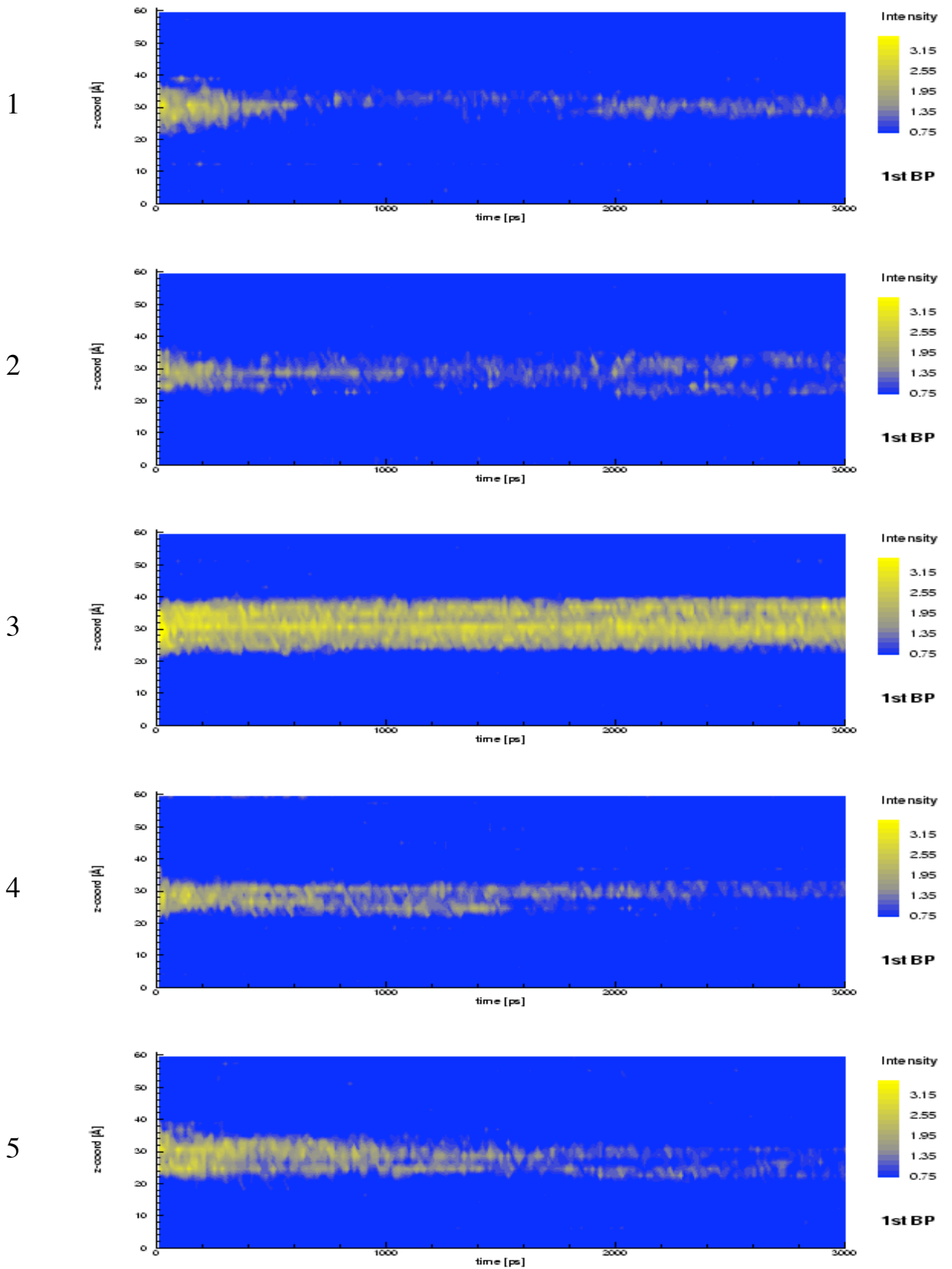
Der Effekt ist dabei in der zur Grenzschicht parallelen Ebene größer als senkrecht dazu.

Außerdem wurde in dieser Arbeit die Hochfrequenzdynamik der reinen Flüssigkeit untersucht. Dazu wurden bei 3100K equilibrierte rein flüssige SiO_2 -Konfigurationen mit einem numerischen Verfahren, bei dem die $3N$ -dimensionale Potentialfunktion minimiert wird, instantan auf 0K abgekühlt. Aus dieser sog. *inhärenten Struktur* wurde dann die vibratorische Zustandsdichte in harmonischer Näherung berechnet. Dabei wurde ein stark ausgeprägter Peak im Schwingungsspektrum bei einer Frequenz von 0,6 THz gefunden, dessen genaue Position von der Systemgröße abhängt. Dieser Peak konnte durch Vergleich mit der Dispersionsrelation direkt der niederenergetischsten transversalen akustischen Mode zugeordnet werden, die auch als Scherschwingung des Systems direkt sichtbar ist.

Anhang A

Schmelzverhalten aller Einzelruns

Auf den folgenden Seiten ist das Schmelzverhalten aller in dieser Arbeit verwendeten Einzelruns dokumentiert. Auf der x-Achse ist jeweils die Zeit und auf der y-Achse die z-Koordinate der Simulationsbox aufgetragen. Die Farben geben die Intensität des ersten Bragg-Peaks wieder. Die helle Farbe (gelb) bedeutet eine hohe Intensität des Bragg-Peaks \Rightarrow Kristall. Die dunkle Farbe (blau) bedeutet eine niedrige Intensität \Rightarrow Flüssigkeit. Zu Beginn der Simulationen (Zeitpunkt $t=0$) ist jeweils der Bereich in der Mitte der Simulationsbox ($20\text{\AA} < z < 40\text{\AA}$) kristallin und im Außenbereich flüssig. Anhand der Diagramme kann man also zu jedem Zeitpunkt ablesen, inwieweit der kristalline Bereich schon abgeschmolzen ist.

Abbildung A.1: NVT-Ensemble, $T = 2900\text{K}$, Lauf 1-5

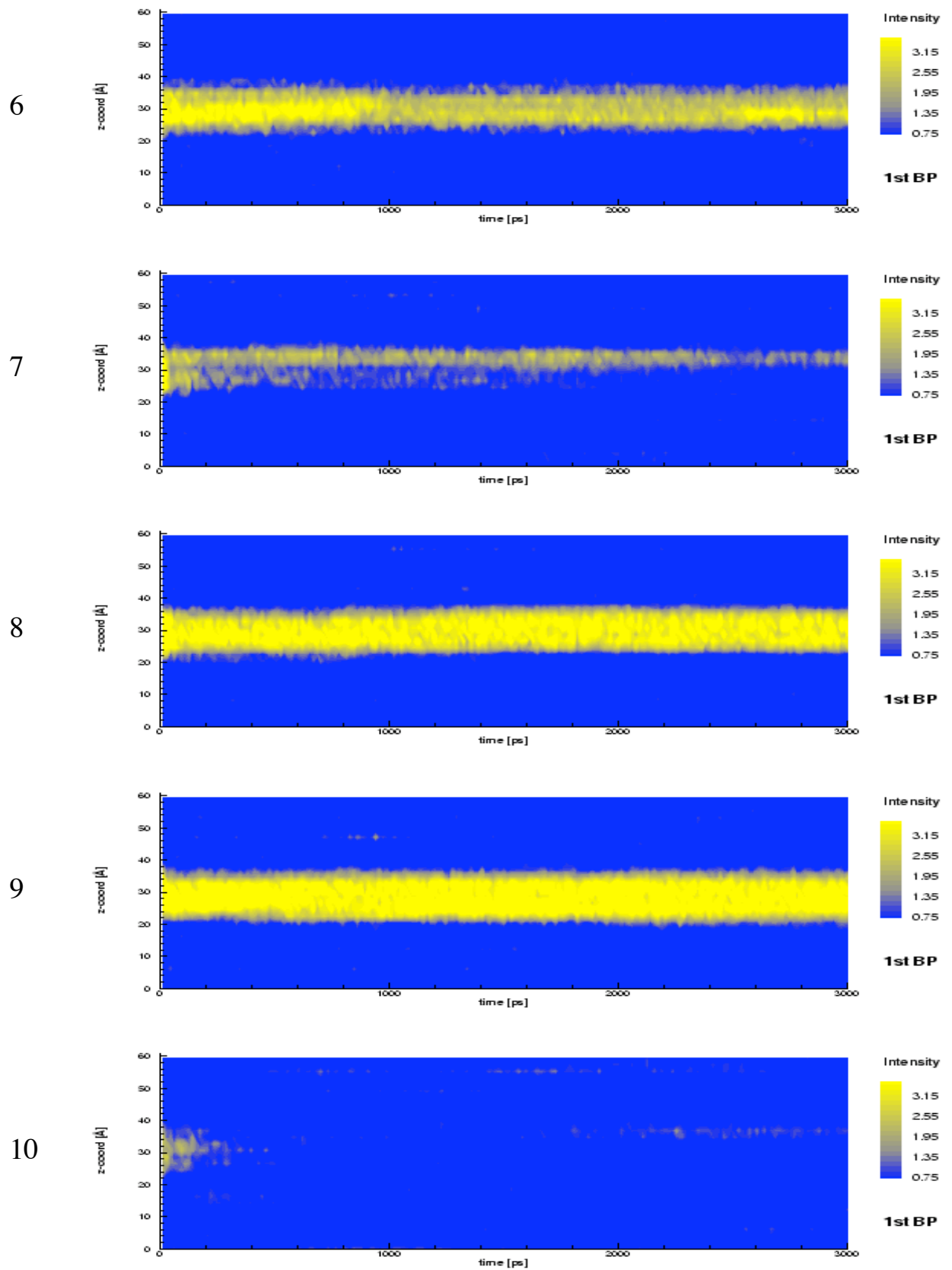
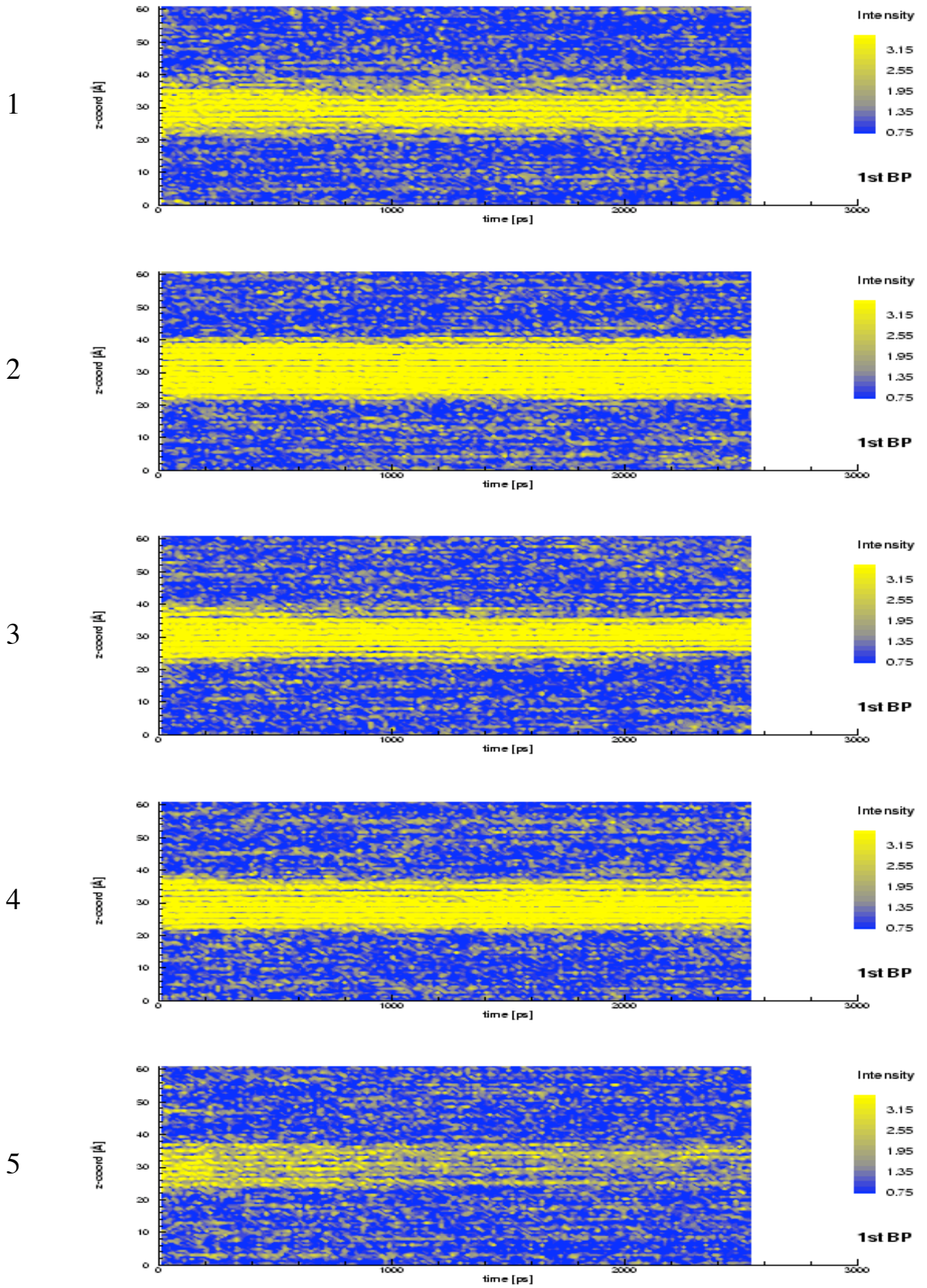


Abbildung A.2: NVT-Ensemble, $T = 2900\text{K}$, Lauf 6-10

Abbildung A.3: NVT-Ensemble, $T = 3000\text{K}$, Lauf 1-5

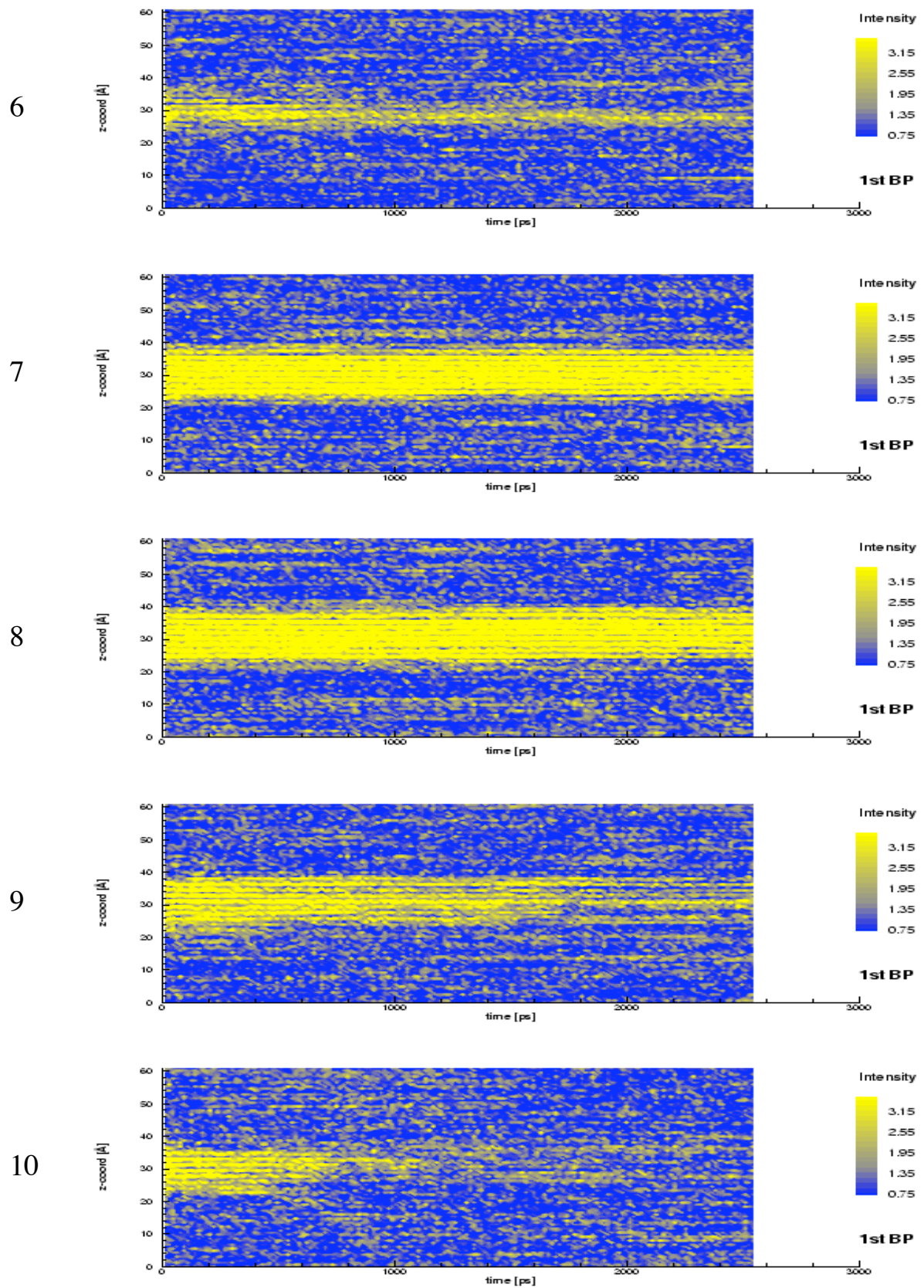
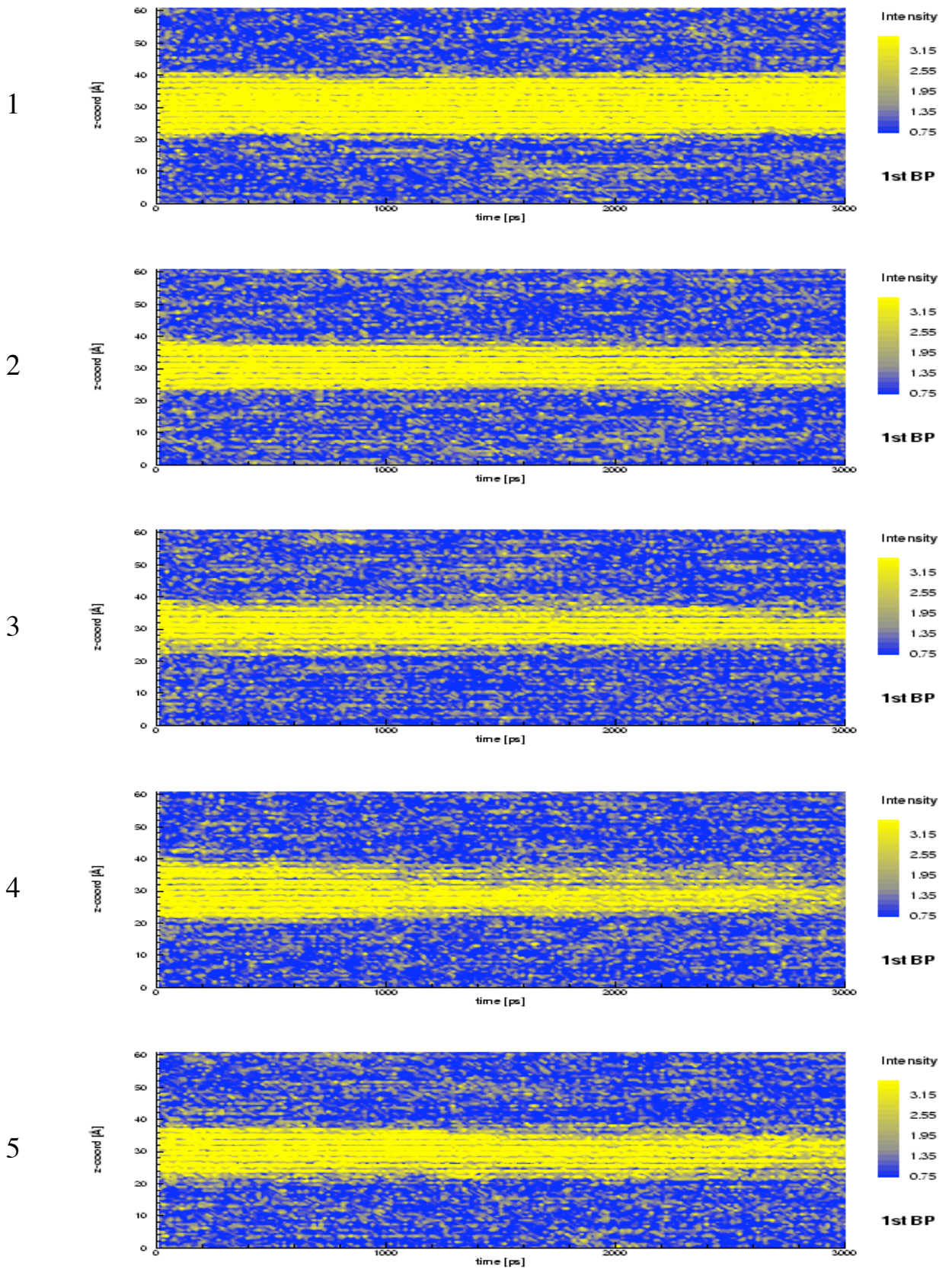


Abbildung A.4: NVT-Ensemble, $T = 3000\text{K}$, Lauf 6-10

Abbildung A.5: NVT-Ensemble, $T = 3100\text{K}$, Lauf 1-5

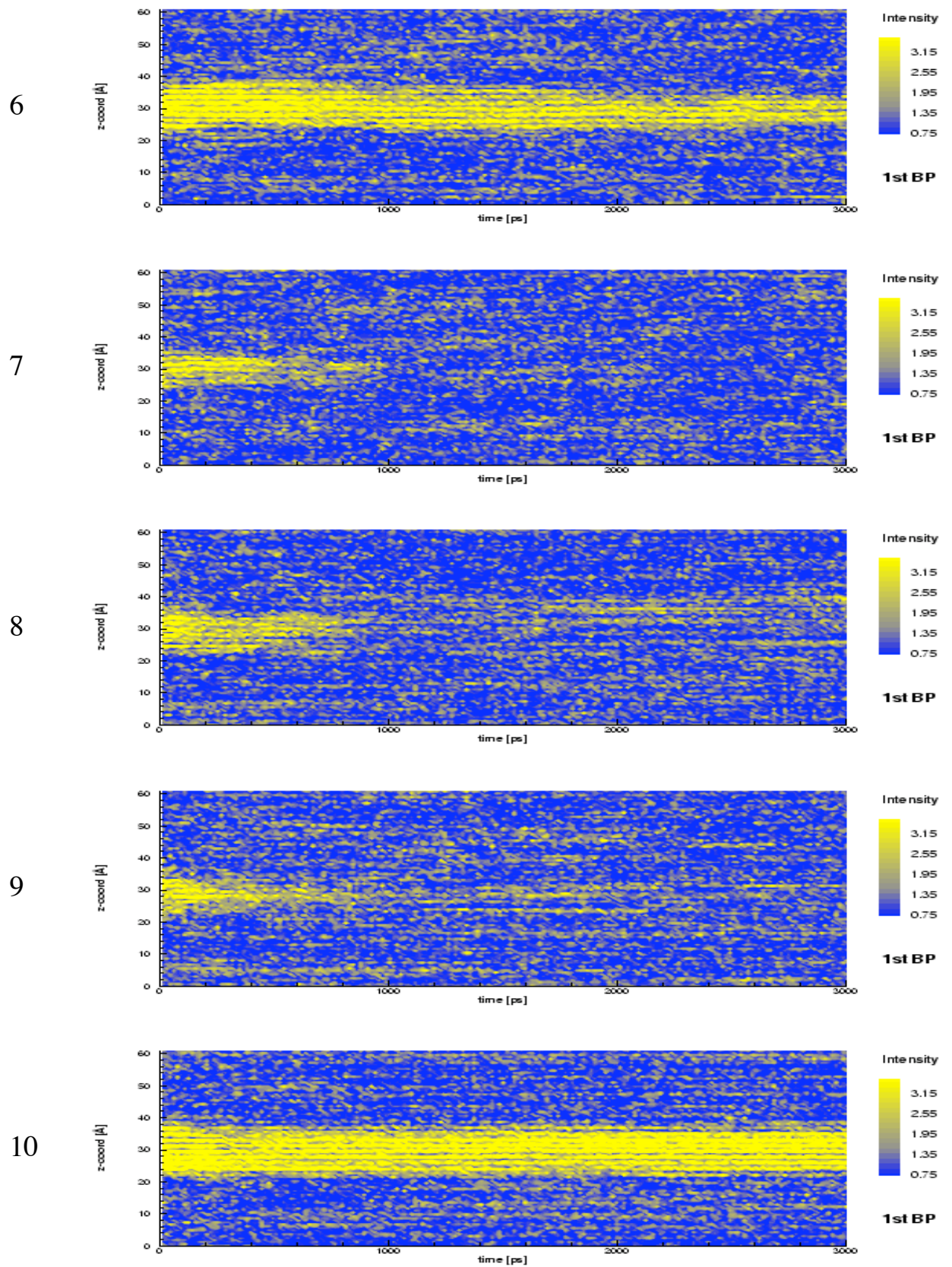
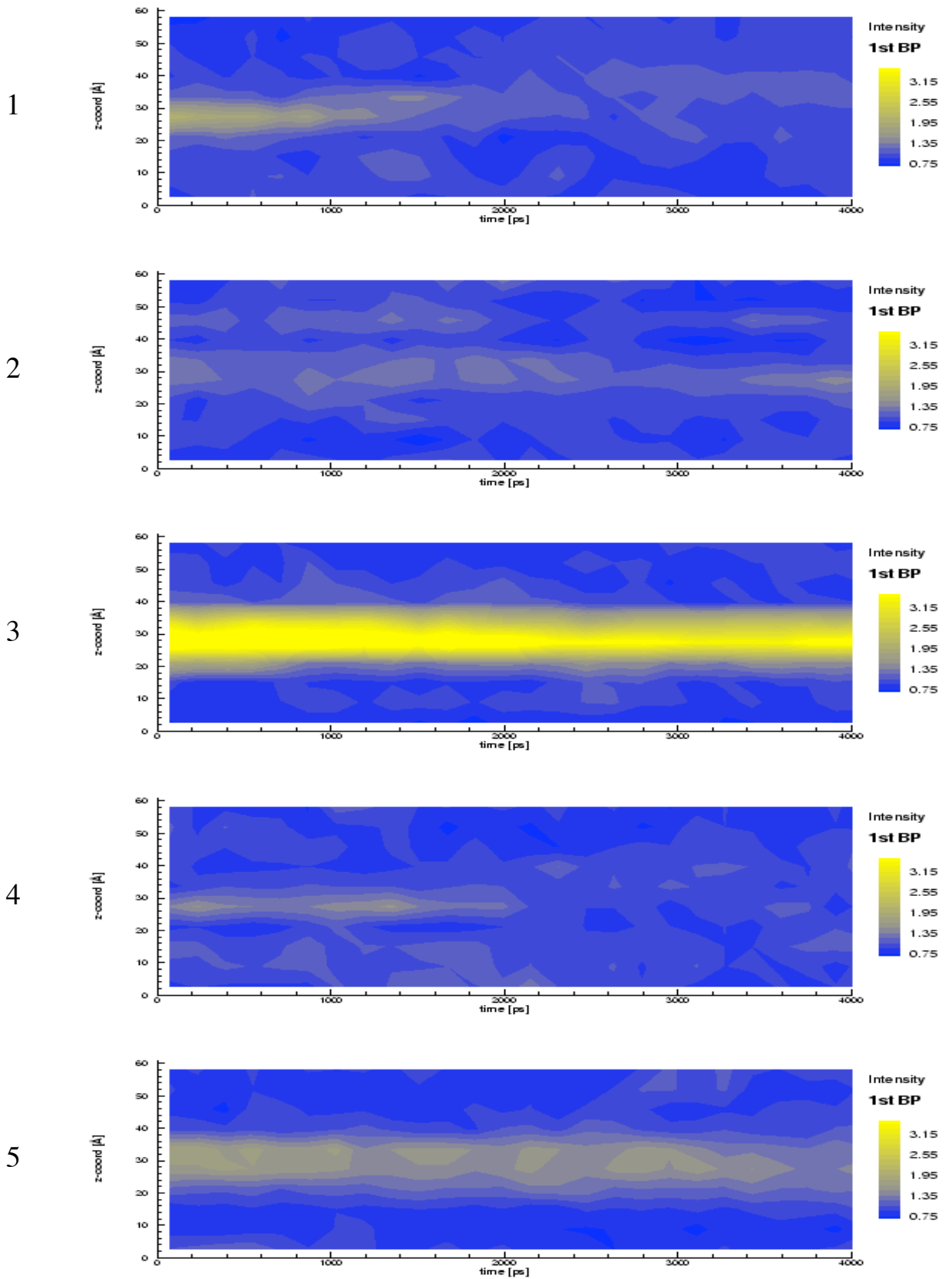


Abbildung A.6: NVT-Ensemble, $T = 3100\text{K}$, Lauf 6-10

Abbildung A.7: NVE-Ensemble, $T = 2900\text{K}$, Lauf 1-5

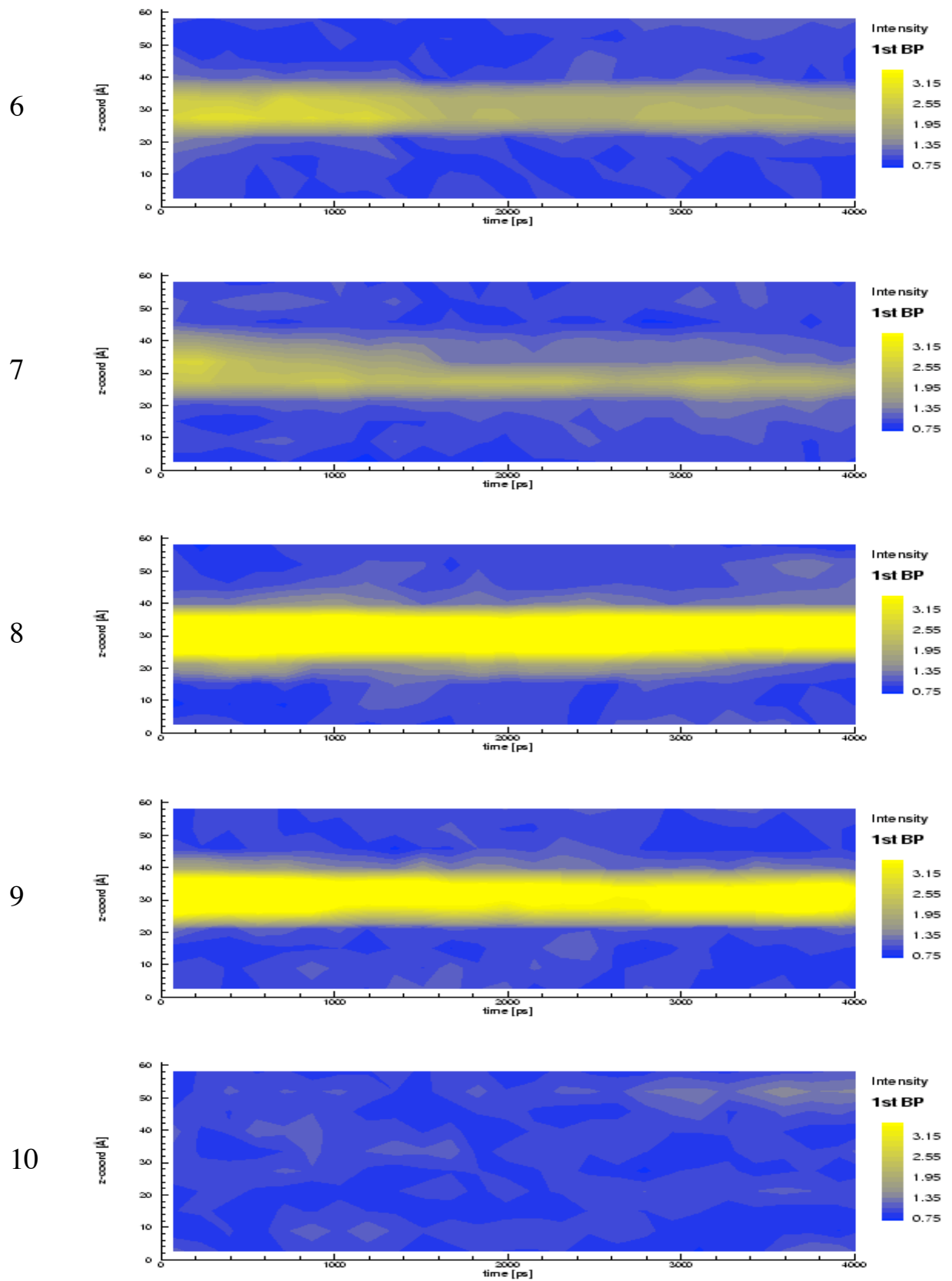
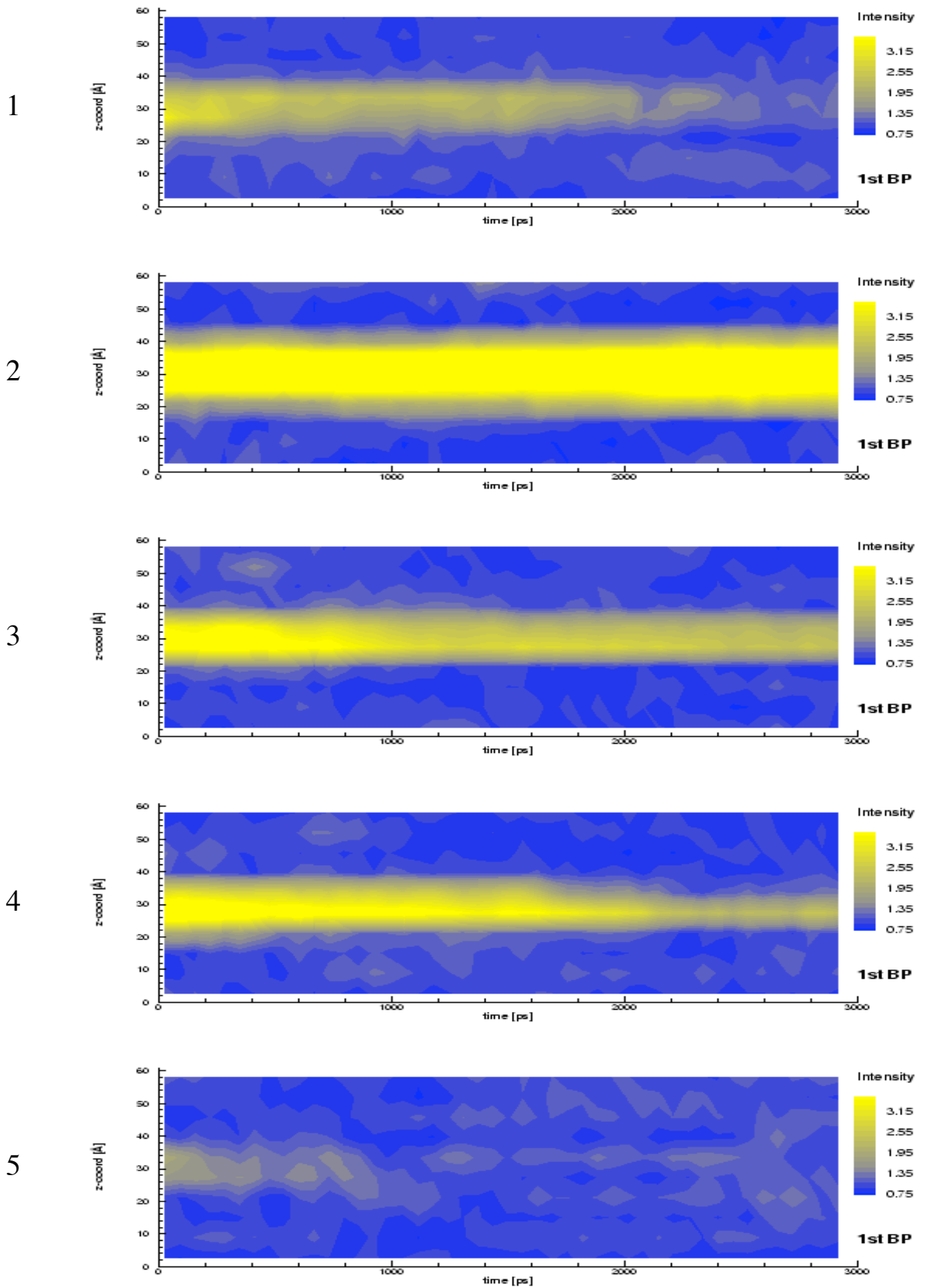


Abbildung A.8: NVE-Ensemble, $T = 2900\text{K}$, Lauf 6-10

Abbildung A.9: NVE-Ensemble, $T = 3000\text{K}$, Lauf 1-5

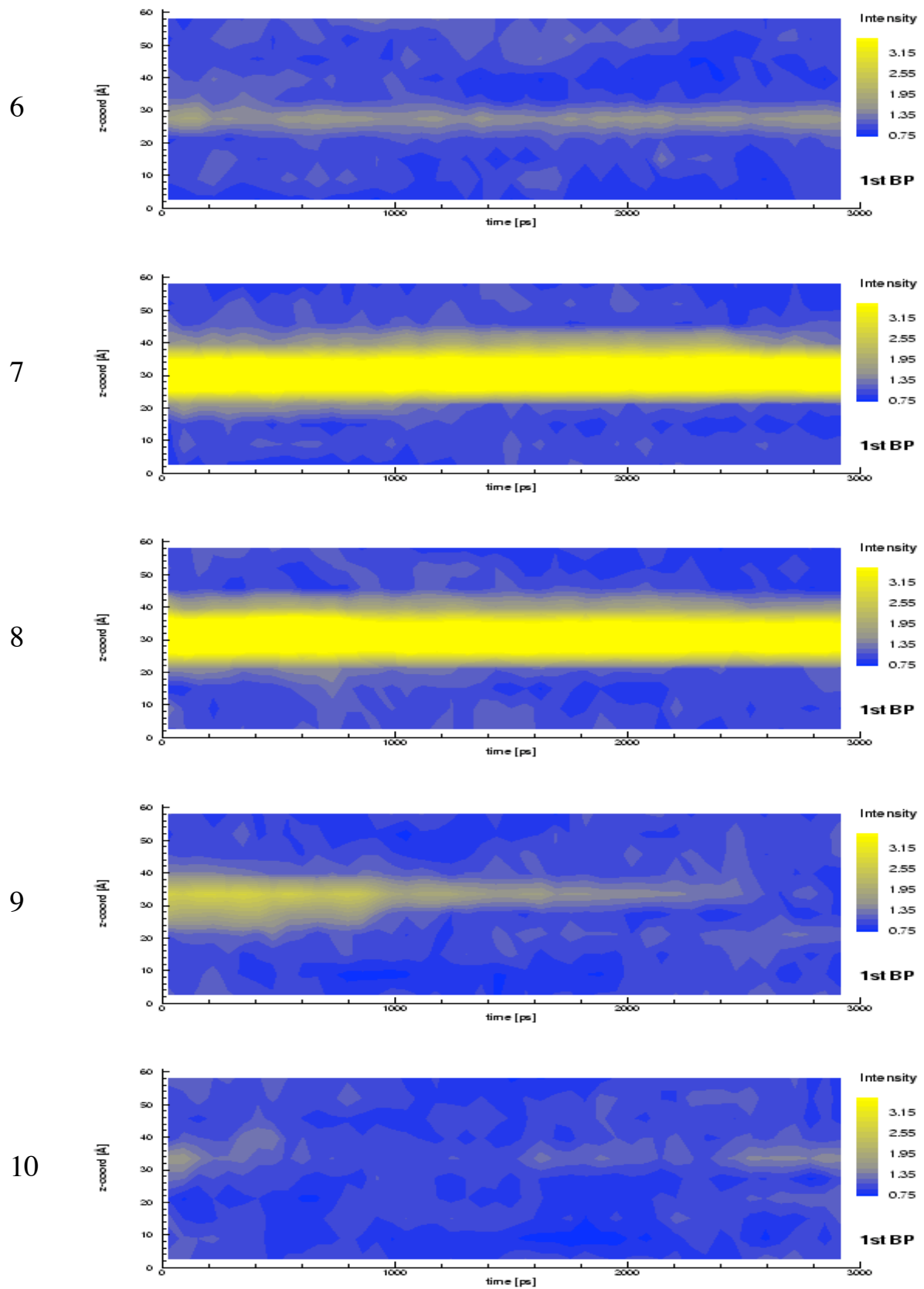
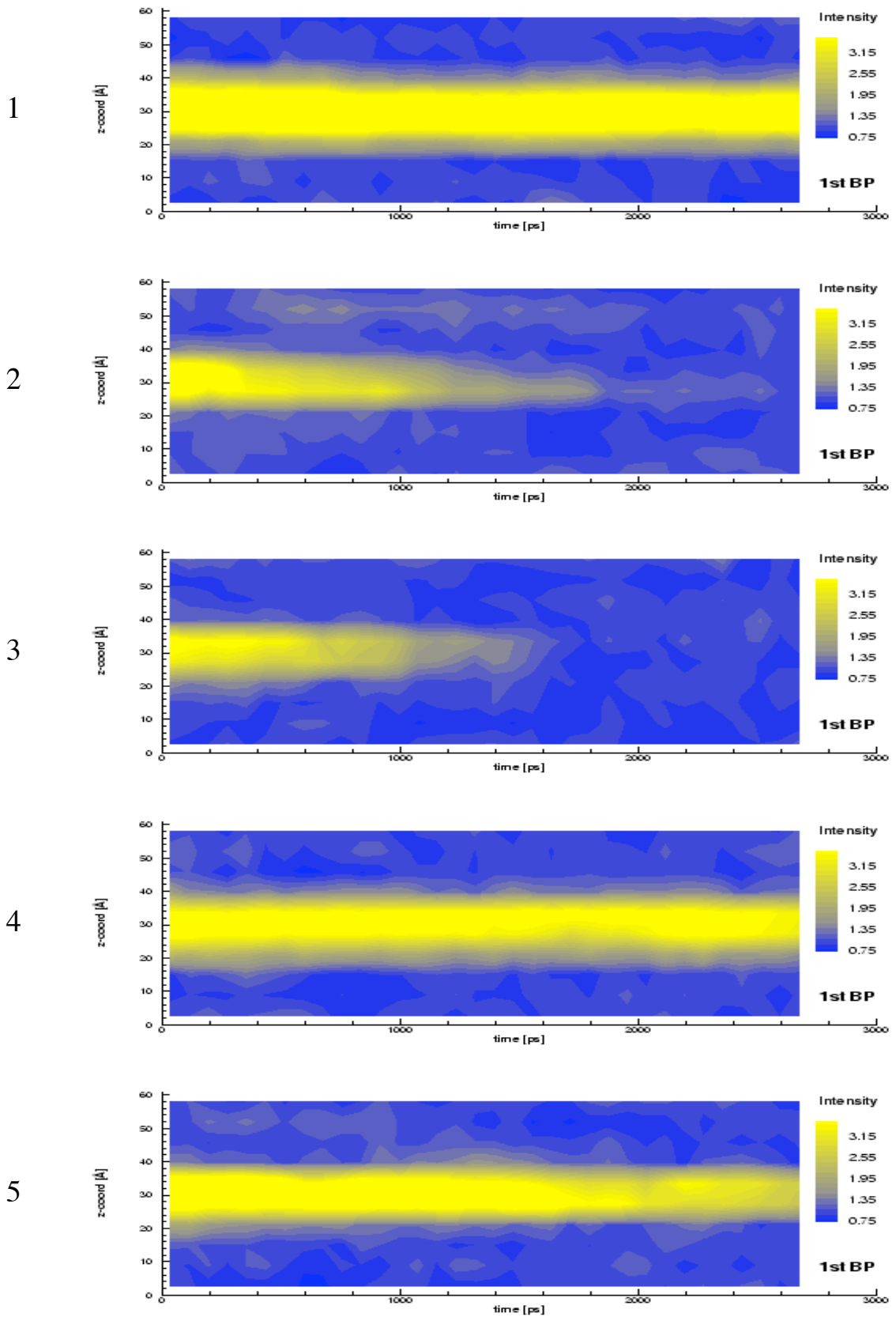


Abbildung A.10: NVE-Ensemble, $T = 3000\text{K}$, Lauf 6-10

Abbildung A.11: NVE-Ensemble, $T = 3100\text{K}$, Lauf 1-5

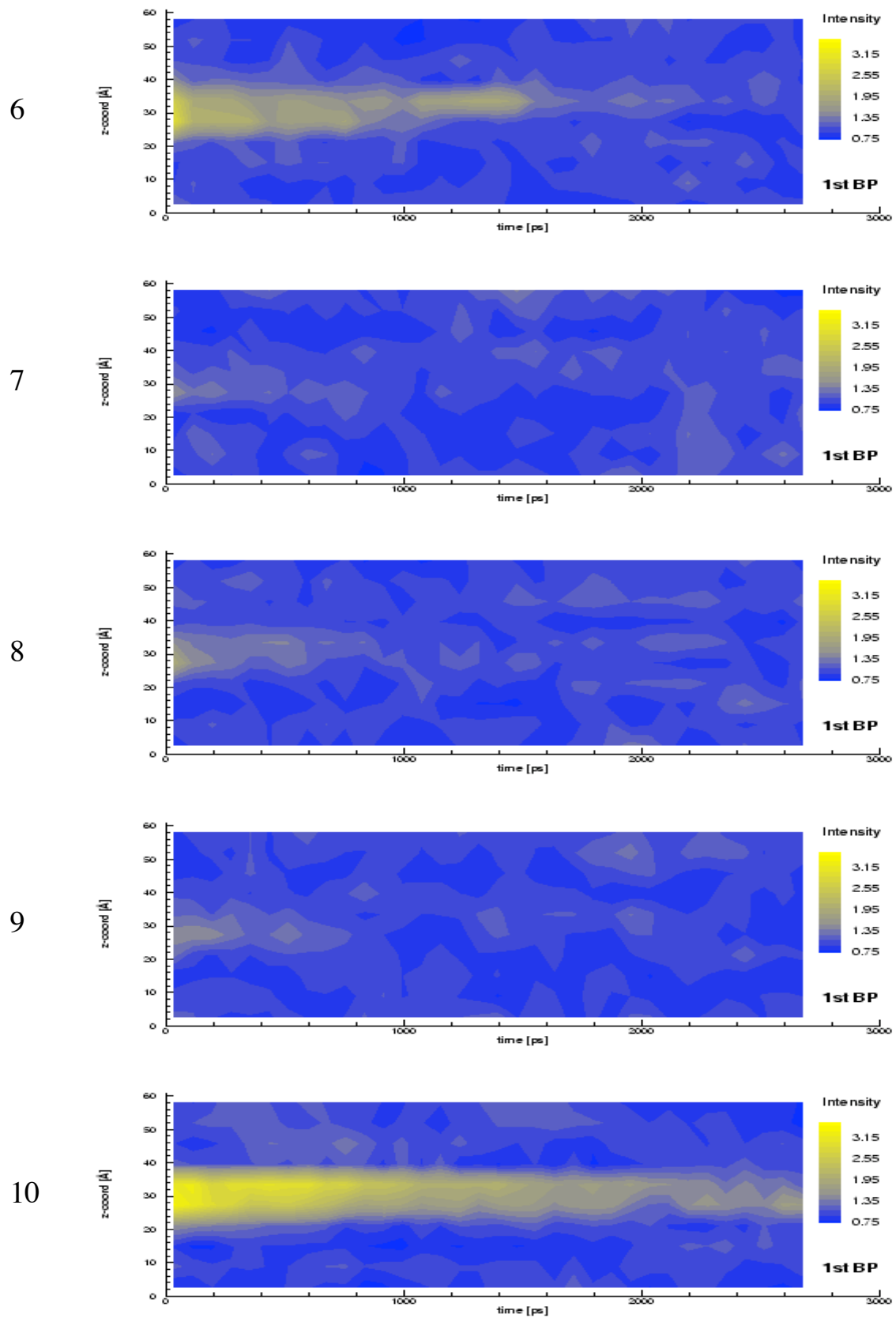


Abbildung A.12: NVE-Ensemble, $T = 3100\text{K}$, Lauf 6-10

Anhang B

Programm-Code

B.1 Das Simulations-Programm

Im Folgenden ist der FORTRAN-Quellcode des Simulationsprogrammes aufgelistet, mit dem alle in dieser Arbeit verwendeten Rohdaten erzeugt wurden. Das Programm basiert auf dem Quellcode des in der Referenz [12] verwendeten Programmes und wurde im Rahmen dieser Arbeit erweitert. Die Erweiterungen bestehen im Wesentlichen aus der Implementierung einer quaderförmigen Boxgeometrie und verschiedenen Algorithmen zur N-dimensionalen Minimierung der Energie zur Berechnung der inhärenten Struktur. Die zur Minimierung verwendeten Verfahren sind in [58] beschrieben.

Eine typische Konfigurationsdatei mit allen Parametern sieht folgendermaßen aus:

```
648          number of Si particles
1296         number of O particles
21.375       size of lboxx
21.375       size of lboxy
61.465      size of lboxz
0.0         cutoff radius for SiSi
5.5         cutoff radius for SiO
5.5         cutoff radius for OO
0.05        exp decay for continuous force at rc
0.475       cutoff for ewald
1.52        factor for skin
1.35        factor for skin of ewald sum
5000000     cooltime
50          tbathstep, nbr steps betw 2 reassignm of v
5000000     coolstep, nbr steps betw 2 reassignm of T
0.0         coolrate
-117.6518   nominal val.tot en.(ignore if<-100)
844321      iseed
```

```
0.16          step size
5000000      total number of steps for the run
15           nr. steps before update neighli
0.265       ALPHA
6           kmax
0.25854     temperature
10000       tlogtime
431000      maxtime (cpulimit in sec)
1           startdumps
1           movcry (move crystal=1 dont move crystal=0)
21.0        z-coord begin of particle freezing zone
40.0        z-coord end of particle freezing zone
5000000     startlndumps starttime of ln dumps
5000000     lndrep restart ln time dumps
20          lntimes nr of lntimes in interval lndrep
```



```

implicit none
integer myid,ierr,numprocs,master
integer partdim
parameter (partdim=5832)
integer npart,npart3,ntotstep
integer j,i,k,mdtime,tneighli,tlog,cooltim,startdumps
integer oiseed,twop24,i24,j24,carry,seed(24)
integer iseed,iseedn,intdig,uni
integer neighboro(400*partdim)
integer neighwald(400*partdim)
integer*4 tbatstep,coolstep
integer starttime
integer count1
real*8 pi,tWOPI
real*8 e2n,eps0
real*8 temp,tdtp24,nomtoten,scafac
real*8 vol,volvel,invol,coolrate
real*8 deltat
real*8 oned3,hstepd3,inlboxx,inlboxy,inlboxz,erkon
real*8 intwop24
real*8 lboxx,lboxy,lboxz,hstep,lboxxd2,lboxyd2,lboxzd2
real*8 hsqd2,hsqd3,pos(partdim),vel(partdim)
real*8 spos(partdim),svel(partdim),pkin
real*8 ekin,epot,acc(partdim),ecoulr,ecoulk,ekinmax,eshort
real*8 rskin,raaskin,rabskin,rbbskin
real*8 rcoaa,rcoab,rcoab,rcobb,potshaa,potshab,potshbb
real*8 decay,decayew
real*8 rcoasq,rcoabsq,rcobbsq,rcow
real*8 virial,insttemp,press,density,hstepd2,displa
real*8 fpart1(partdim),fpart2
real*8 runpos(partdim)
integer nchpart,MAXK,KMAX,KSQMAX,MAXTK,KMAXX,KMAXY,KMAXZ
parameter (MAXK=30000,MAXTK=100000,nchpart=partdim/3)
logical*1 KTRUE(MAXTK)
real*8 KVEC(MAXK),ALPHA,beta,VS,CH(nchpart),m(nchpart)
real*8 sqrcwald,twoadrpi,rcewald
real*8 CHSi,CHO
real*8 AOO,ASiSi,ASiO,BSiSi,BOO,BSiO,CSiSi,COO,CSiO
real*4 srunpos(partdim)
real*8 zeta

real*8 freezebg,freezeen
integer*4 movcry
logical*1 movpart(nchpart)

```

```

=====
C program: md_siO2_v14.f
=====
C
C *****
C MD for SiO2 system containing up to 1944 (648+1296) atoms
C
C OUTPUT: (1) logfile: prints
C           time,temperature,epot,energy,pressure,
C           pos(1),pos(6),pressxx,pressyy,presszz,
C           pkinxx,pkinyy,pkinzz
C           for certain times
C
C           pressxx,pressyy,presszz are the diagonal elements
C           of the pressure tensor
C           pkinxx,pkinyy,pkinzz are the kinetic parts of press**
C
C (2) makes a dump (with vel) of the configuration
C           at equally distant times
C (3) makes a dump (without vel) of the configuration
C           at logarithmic times
C (4) endconfiguration (positions and velocities)
C (5) the thermostat rescalevel only rescales the velocities
C *****
C-----
C
C Version vom 27.02.2003
C for N = 648 + 1296 particles
C MaxBolzmann Thermostat
C can move glass and crystal atoms independently
C can calculate inherent structure
C force is continuous at rc now
C can write dump file at logarithmic times
C calculates diagonal elements of pressure tensor
C
C fof-format:  parfile (061)
C              logfile (071)
C              endconf (072)
C              startconf (062)
C              dump_file (075)
C              lndumpfile (076)
C-----

```



```

read(061,*) cooltim
read(061,*) tbathstep
read(061,*) coolstep
read(061,*) coolrate

read(061,*) nomtoten
read(061,*) olseed
read(061,*) hstep
read(061,*) ntotstep
read(061,*) tneighli
read(061,*) ALPHA
read(061,*) KMAX
read(061,*) temp
read(061,*) tlog
read(061,*) maxtime
read(061,*) startdumps
read(061,*) movcry
read(061,*) freezebg
read(061,*) freezeen
read(061,*) lndrep
read(061,*) lntimes
close(061)

npart=nbpart+nbpart
mdtime=0
c read the file with the positions and velocities
open(062,file=filein2,status='old',form='formatted')
read(062,*) lboxx,lboxy,lboxz,volvel
do i=1,npart
  read(062,*) pos(3*i-2),pos(3*i-1),pos(3*i),
  & vel(3*i-2),vel(3*i-1),vel(3*i)
enddo
close(062)

c Test, if this is a restart of a previous run
inquire(file=restartfile,exist=restart)

c rewrite the parameterfile for each CPU
logfile=fileout1
if (.not.restart) then
  open(071,file=logfile,status='new',form='formatted')
  write(071,*) 'source file: md_sio2.f ; Vers. 0.1'

```

```

write(071,*) npart,'
write(071,*) nbpart,'
write(071,*) lboxx,'
write(071,*) lboxy,'
write(071,*) lboxz,'
write(071,*) rcooa,'
write(071,*) rcoab,'
write(071,*) rcoob,'
write(071,*) decay,'
write(071,*) rcow,'
write(071,*) rskin,'
write(071,*) rskinw,'
write(071,*) rskinw,'
write(071,*) cooltim,'
write(071,*) tbathstep,'
write(071,*) coolstep,'
write(071,*) coolrate,'
write(071,*) nomtoten,'
write(071,*) olseed,'
write(071,*) hstep,'
write(071,*) ntotstep,'
write(071,*) tneighli,'
write(071,*) ALPHA,'
write(071,*) KMAX,'
write(071,*) temp,'
write(071,*) tlog,'
write(071,*) maxtime,'
write(071,*) startdumps,'
write(071,*) movcry,'
write(071,*) freezebg,'
write(071,*) freezeen,'
write(071,*) startlndumps,'
write(071,*) lndrep,'
write(071,*) lntimes,'
write(071,fmt='(a12,i2a23)') 'mdtime (ps) ',
& 'temperature',
& 'total energy',
& 'potential energy',
& 'pressure',
& 'pos(3)',
& 'pos(6)',
& 'pressxx',
& 'pressyy',
& 'presszz',
& 'pkinx',
& 'pkiny',
& 'pkinz'
& close(071)

```

```

npart=N_Si'
nbpart=N_O'
lboxx'
lboxy'
lboxz'
rcutoff SiSi'
rcutoff SiO '
rcutoff Oo '
speed of exp decay potential at rc'
rcutoff Ewald '
rskin'
rskinw'
cooltim'
tbathstep'
coolstep'
coolrate'
nomtoten'
seed for the rng'
hstep'
ntotstep'
tneighli'
ALPHA of Ewald sum,'
KMAX of Ewald sum,'
Temperature'
tlog (MD steps when to write log-file),'
maxtime (in seconds) for the CPU-limit,'
startdumps, ' startdumps,
move crystalatoms (l=move 0=do not move)'
movcry, 'z-coord begin of particle freezing zone'
freezebg, 'z-coord end of particle freezing zone'
freezeen, 'z-coord end of particle freezing zone'
startlndumps, ' startlndumps starttime of ln dumps'
lndrep, ' lndrep restart ln time dumps'
lntimes, 'lntimes nr of lntimes in interval lndrep'
'temperature (ps) ',
'total energy',
'potential energy',
'pressure',
'pos(3)',
'pos(6)',
'pressxx',
'pressyy',
'presszz',
'pkinx',
'pkiny',
'pkinz'
& close(071)

```

```

endif
c
c set up some constants
c
c for the rng

twop24=16777216
intwop24=1.0/dfloat(twop24)
i24=24
j24=10
carry=0

tntp24=2.0/float(twop24+1)

c for the simulation

KSQMAX = KMAX * KMAX + 2
npart=3*npart

c specify wich particles to freeze
if (movcry.eq.0) then
  do i=1,npart
    if (pos(3*i).ge.freezebg .and. pos(3*i).le.freezeen) then
      movpart(i)=.false.
    else
      movpart(i)=.true.
    endif
  enddo
else
  do i=1,npart
    movpart(i)=.true.
  enddo
endif

c cut-off-sphere for ewald in direct space
c use MIN(lboxx,lboxy,lboxz)**2 to scale sqrcwald
c so minimum image convention is valid in all 3 directions
rcwald = rcow * MIN(lboxx,lboxy,lboxz)
c exp decay in rwald same as exp decay in buckingham part
decayew=decay
sqrcwald = rcwald**2
rcoaasq = rcoa * rcoa
rcoabsq = rcoab * rcoab
rcobbsq = rcobb * rcobb

raaskin=rcoaasq*rskin**2
rabskin=rcoabsq*rskin**2
rbbskin=rcobbsq*rskin**2
al2skin= rcow * rcow * rskinw**2
hsqd2=hstep**2/2.0
hsqd3=hstep**2/3.0
hstepd2=hstep/2.0

oned3 = 1.0 / 3.0
hstepd3=hstep * oned3
deltat = coolrate * coolstep * hstep

ASiSi = 0.0d0
AOO = 1388.773d0
ASiO =18003.7572d0
BSiSi = 0.0d0
BOO = 2.76000d0
BSiO = 4.87318d0
CSiSi = 0.0d0
COO = 175.0000d0
CSiO = 133.5381d0

do i=1,npart
  CH(i) = 2.4d0
  m(i) = 28.086d0
enddo
CHSi = 2.4d0
do i=npart+1,npart
  CH(i) = -1.2d0
  m(i) = 15.9994d0
enddo
CHO = -1.2d0

potshaa= 0.0d0 ! SiSi interaction is only Coulomb part
potshab= ASiO*exp(-BSiO*rcoab) - CSiO*rcoab**(-6)
potshbb= AOO*exp(-BOO*rcobb) - COO*rcobb**(-6)

pi = 2.0d0*asin(1.0d0)
TWOPI=2.0d0*pi
eps0 = 8.8542d0
e2n = 1602.19d0/(4.0d0*pi*eps0)

twoadrpi = 2.0d0 * ALPHA / sqrt(pi)

c now the variables for the logarithmic dumps
ilntoid=1

```

```

      lnt=dfloat(tlog)**(1.d0/(log(dfloat(tlog))*lntimes))
      lnt=1.d0
      ilnt=nint(lnt)

c
c we generate the 24 seeds needed by the rng. this is done with the help
c of a bad generator but which is good enough for this purpose. see f.
c james Comp. phys. comm. 60,329,(1990). s(n+1)=mod(23*s(n),10**8+1)
c
c
c to make sure that for different system sizes we get different initial
c configurations we make the seeds dependent on npart.
c
      iseed=olseed
      intdig=100000001
      do i=24,1,-1
        iseed=abs(iseed-(npart+npart)*182+iseed/(npart+npart))
        iseed=mod(iseed,intdig)
        iseedn=iseed
      do j=1,22
        i to prevent overflow we add 'by hand'
        iseedn=iseedn+iseed
        if( iseedn .gt. intdig ) iseedn=iseedn-intdig
      enddo
      iseed=iseedn
      seed(i)=abs(mod(iseed,twop24))
    enddo

c
c we run the rng for a while to get rid of the initial values
c
      do j=1,10000
        uni=seed(i24)-seed(j24)-carry
        if( uni .lt. 0 ) then
          uni=uni+twop24
          carry=1
        else
          carry=0
        endif
        seed(i24)=uni
        i24=i24-1
        if( i24 .eq. 0 ) i24=24
        j24=j24-1
        if( j24 .eq. 0 ) j24=24
      enddo

      lnt=dfloat(tlog)**(1.d0/(log(dfloat(tlog))*lntimes))
      lnt=1.d0
      ilnt=nint(lnt)

c
c if this is a restart, read restartfile
c
      if (restart) then
        open(063,file=restartfile,status='old',form='formatted')
        read(063,*) iseed
        read(063,*) olseed
        read(063,*) iseedn
        read(063,*) carry
        read(063,*) uni
        read(063,*) twop24
        read(063,*) i24
        read(063,*) j24
        do j=1,24
          read(063,*) seed(j)
        enddo
        read(063,*) temp
        read(063,*) tbatstep
        read(063,*) coolstep
        read(063,*) mdtime
        read(063,*) lnt
        read(063,*) ilntold
      do j=1,npart
        read(063,fmt='(9g35.18)')
        runpos(3*j-2),runpos(3*j-1),runpos(3*j),
        pos(3*j-2),pos(3*j-1),pos(3*j),
        vel(3*j-2),vel(3*j-1),vel(3*j)
      enddo
      close(063)
      ilnt=nint(lnt)
    endif

C*****
C      START OF MD Iteration !!!
C*****

c
c test whether all particles are in the box
c
      do i=1,npart
        if( pos(3*i-2) .lt. 0 .or. pos(3*i-2) .gt. lboxx ) then

```

```

print*, 'particle not in boxx ', i, pos(3*i-2)
call exit(1)
endif
if( pos(3*i-1) .lt. 0 .or. pos(3*i-1) .gt. lboxx ) then
print*, 'particle not in boxy ', i, pos(3*i-1)
call exit(1)
endif
if( pos(3*i) .lt. 0 .or. pos(3*i) .gt. lboxx ) then
print*, 'particle not in boxz ', i, pos(3*i)
call exit(1)
endif
enddo

starttime=0

cc initial box variables
c
c
vol = lboxx * lboxy * lboxz
invol = 1.d0 / vol
density = npart * invol
lboxxd2=lboxx/2.d0
lboxyd2=lboxy/2.d0
lboxzd2=lboxz/2.d0
inlboxx = 1.d0 / lboxx
inlboxy = 1.d0 / lboxy
inlboxz = 1.d0 / lboxz
do i=1,npart
if (.not. restart) then
runpos(3*i-2) = pos(3*i-2)
runpos(3*i-1) = pos(3*i-1)
runpos(3*i) = pos(3*i)
endif
spos(3*i-2) = pos(3*i-2) *inlboxx
spos(3*i-1) = pos(3*i-1) *inlboxy
spos(3*i) = pos(3*i) *inlboxz
svel(3*i-2) = vel(3*i-2) *inlboxx
svel(3*i-1) = vel(3*i-1) *inlboxy
svel(3*i) = vel(3*i) *inlboxz
enddo

c first MD step
call PREPK
call neilist(pos)
call force(spos,pos,acc)
call analysel(spos,pos,vel)

c
c call RWALD(spos,ALPHA,ecoulr)
c call KWALD(spos,ecoulk,KVEC)
c ecoulr=ecoulr*e2n/npart
c ecoulk=ecoulk*e2n/npart

c test energie
c do KMAX=3,15
c do ALPHA=0.2,0.4,0.01
tomegaipi = 2.d0 * ALPHA / sqrt(pi)
KSOMAX = KMAX * KMAX
sqrcewald = rcow * rcow * MIN(lboxxx,lboxy,lboxzz)**2
al2skin= rcow * rcow * rskinw**2
call PREPK
call neilist(pos)
call analysel(spos,pos,vel)
print*, 'energie: ', KMAX,ALPHA,epot
enddo
enddo
stop

c write on log-file at t=0
insttemp=ekin*2.d0/3.d0
density=npart * invol
press=insttemp*density+virial*invol

pressxx=pkinx+virialxx*invol
pressyy=pkiny+virialyy*invol
presszz=pkinz+virialzz*invol

if (.not.restart) then
open(071,file=logfile,status='old',form='formatted',
& POSITION='APPEND')
write(071,fmt='(g12.6,12g23.15)')
& starttime*hstep/100,insttemp,ekin+epot,epot,press,pos(3),
& pos(6),pressxx,pressyy,presszz,pkinxx,pkinyy,pkinzz
close(071)
endif

c write the dump file at t=starttime
c
dump_file_2=dump_file_1

```

```

do j=1,npart*3
  srunpos(j)=enql(runpos(j))
enddo
if (.not.restart) then
  open(075,file=dump_file_2,status='new',form='formatted')
  write(075,fmt='(g35.18,5832g35.18)')
  &   mdttime*hstep/100,(srunpos(j),j=1,npart*3)
  close(075)
  open(076,file=lndumpfile,status='new',form='formatted')
  close(076)
endif

if (restart) then
  starttime=mdttime
endif

total=etime(tarray)
mdlstime=tarray(1)

C-----
C-----
do mdttime=starttime+1,ntotstep
C-----
C-----
C
C update the scaled positions
C
if (movcry.eq.1) then
  do i=1,npart
    displa = hstep*svel(3*i-2) + hsqd2*acc(3*i-2)*inlboxx
    spos(3*i-2) = spos(3*i-2) + displa
    runpos(3*i-2) = runpos(3*i-2) + displa*lboxx

    displa = hstep*svel(3*i-1) + hsqd2*acc(3*i-1)*inlboxy
    spos(3*i-1) = spos(3*i-1) + displa
    runpos(3*i-1) = runpos(3*i-1) + displa*lboxy

    displa = hstep*svel(3*i) + hsqd2*acc(3*i)*inlboxz
    spos(3*i) = spos(3*i) + displa
    runpos(3*i) = runpos(3*i) + displa*lboxz
  enddo
else
  do i=1,npart
    if (movpart(i)) then
      displa = hstep*svel(3*i-2) + hsqd2*acc(3*i-2)*inlboxx
      spos(3*i-2) = spos(3*i-2) + displa
      runpos(3*i-2) = runpos(3*i-2) + displa*lboxx

      displa = hstep*svel(3*i-1) + hsqd2*acc(3*i-1)*inlboxy
      spos(3*i-1) = spos(3*i-1) + displa
      runpos(3*i-1) = runpos(3*i-1) + displa*lboxy

      displa = hstep*svel(3*i) + hsqd2*acc(3*i)*inlboxz
      spos(3*i) = spos(3*i) + displa
      runpos(3*i) = runpos(3*i) + displa*lboxz
    enddo
  enddo
endif
endif

do j=1,npart*3
  srunpos(j)=enql(runpos(j))
enddo
if (.not.restart) then
  open(075,file=dump_file_2,status='new',form='formatted')
  write(075,fmt='(g35.18,5832g35.18)')
  &   mdttime*hstep/100,(srunpos(j),j=1,npart*3)
  close(075)
  open(076,file=lndumpfile,status='new',form='formatted')
  close(076)
endif

if (restart) then
  starttime=mdttime
endif

total=etime(tarray)
mdlstime=tarray(1)

C-----
C-----
do mdttime=starttime+1,ntotstep
C-----
C-----
C
C update volume dependent variables
C
do i=1,npart
  pos(3*i-2) = spos(3*i-2) * lboxx
  if( pos(3*i-2) .lt. 0 ) then
    pos(3*i-2)=pos(3*i-2)+lboxx
    spos(3*i-2)=spos(3*i-2)+ 1.d0
  else
    if( pos(3*i-2) .gt. lboxx ) then
      pos(3*i-2)=pos(3*i-2)-lboxx
      spos(3*i-2)=spos(3*i-2)- 1.d0
    endif
  endif

  pos(3*i-1) = spos(3*i-1) * lboxy
  if( pos(3*i-1) .lt. 0 ) then
    pos(3*i-1)=pos(3*i-1)+lboxy
    spos(3*i-1)=spos(3*i-1)+ 1.d0
  else
    if( pos(3*i-1) .gt. lboxy ) then
      pos(3*i-1)=pos(3*i-1)-lboxy
      spos(3*i-1)=spos(3*i-1)- 1.d0
    endif
  endif

  pos(3*i) = spos(3*i) * lboxz
  if( pos(3*i) .lt. 0 ) then
    pos(3*i)=pos(3*i)+lboxz
    spos(3*i)=spos(3*i)+lboxz
  endif
endif
endif

```

```

      spos(3*i)=spos(3*i)+ 1.d0
    else
      if( pos(3*i).gt. lboxz ) then
        pos(3*i)=pos(3*i)-lboxz
        spos(3*i)=spos(3*i)- 1.d0
      endif
    endif
  enddo

c approximate volume velocity
c call force(spos,pos,acc)

c
c
c update position velocities
c
  if (movcry.eq.1) then
    do i =1,npart
      fpart2 = acc(3*i-2) * inlboxx
      svel(3*i-2) = svel(3*i-2) + hstepd2*(fpart1(3*i-2)+fpart2)
      vel(3*i-2) = svel(3*i-2) * lboxx

      fpart2 = acc(3*i-1) * inlboxy
      svel(3*i-1) = svel(3*i-1) + hstepd2*(fpart1(3*i-1)+fpart2)
      vel(3*i-1) = svel(3*i-1) * lboxy

      fpart2 = acc(3*i) * inlboxz
      svel(3*i) = svel(3*i) + hstepd2*(fpart1(3*i)+fpart2)
      vel(3*i) = svel(3*i) * lboxz
    enddo
  else
    do i=1,npart
      if (movpart(i)) then
        fpart2 = acc(3*i-2) * inlboxxx
        svel(3*i-2) = svel(3*i-2) + hstepd2*(fpart1(3*i-2)+fpart2)
        vel(3*i-2) = svel(3*i-2) * lboxxx

        fpart2 = acc(3*i-1) * inlboxxy
        svel(3*i-1) = svel(3*i-1) + hstepd2*(fpart1(3*i-1)+fpart2)
        vel(3*i-1) = svel(3*i-1) * lboxxy

        fpart2 = acc(3*i) * inlboxxz
        svel(3*i) = svel(3*i) + hstepd2*(fpart1(3*i)+fpart2)
        vel(3*i) = svel(3*i) * lboxxz
      else

```

```

      acc(3*i-2)=0.0
      svel(3*i-2)=0.0
      vel(3*i-2)=0.0
      acc(3*i-1)=0.0
      svel(3*i-1)=0.0
      vel(3*i-1)=0.0
      acc(3*i)=0.0
      svel(3*i)=0.0
      vel(3*i)=0.0
    endif
  enddo
endif

c now md step is done. analyse some or influence the system if needed.
c
c do we have to write to the log file and the dump file?
c first the log file
  if (mod(mdtme,tlog) .eq. 0) then
    call analyse1(spos,pos,vel)
    insttemp=ekin*2.d0/3.d0
    press=insttemp*density+virial*invol
    pressxx=pkinxx+virialxx*invol
    pressyy=pkinyy+virialyy*invol
    presszz=pkinzz+virialzz*invol
    open(071,file=logfile,status='old',form='formatted',
      & POSITION='APPEND')
    write(071,fmt='(g12.6,12g23.15)')
    & mdtme*hstep/100,insttemp,ekin+epot,epot,press,
    & runpos(3),runpos(6),pressxx,pressyy,presszz,
    & pkinxx,pkinyy,pkinzz
    close(071)
  if (mdtme.ge.startdumps) then
c now the dump file
    do j=1,npart*3
      srunpos(j)=sngl(runpos(j))
    enddo
    open(075,file=dump_file_2,status='old',form='formatted',
      & POSITION='APPEND')
    write(075,fmt='(g35.18,5832g35.18)')
      & mdtme*hstep/100,(srunpos(j),j=1,npart*3)
    &

```



```

c last time we cool. let's adjust the total energy if we want to do it
if( nomtoten .gt. -100 ) then
  call analysel(spos,pos,vel)
  scafac=sqrt((nomtoten-epot)/ekin)
  do i=1,3*npart
    vel(i)=vel(i)*scafac
  enddo
  do i=1,npart
    svel(3*i-2)=vel(3*i-2)/lboxx
    svel(3*i-1)=vel(3*i-1)/lboxy
    svel(3*i)=vel(3*i)/lboxz
  enddo
  endif
else
  call rescalev(temp)
  call maxbol(temp)
endif
endif

c
total=etime(tarray)
testtime=tarray(1)

timeleft = maxtime - (testtime - lasttime)

if (timeleft.lt.0) then
  total=etime(tarray)
  lasttime=tarray(1)
  open(073,file=restartfile,status='unknown',form='formatted')
  write(073,*) iseed,' iseed'
  write(073,*) olseed,' olseed'
  write(073,*) iseedn,' iseedn'
  write(073,*) carry,' carry'
  write(073,*) uni,' uni'
  write(073,*) twop24,' twop24'
  write(073,*) i24,' i24'
  write(073,*) j24,' j24'
  do j=1,24
    write(073,*) seed(j),' seed(j)'
  enddo
  write(073,*) temp

```

```

close(075)
endif
endif

c do we have to write to the logarithmic dump file ?
if (mod(mdtme-startlndumps,lndrep).eq.(ilnt-1)) then
  do j=1,npart*3
    srunpos(j)=sngl(runpos(j))
  enddo
  open(076,file=lndumpfile,status='old',form='formatted',
    & POSITION='APPEND')
  & write(076,fmt='(g35.18,5832g35.18)')
  & mdtme*hstep/100,(srunpos(j),j=1,npart*3)
  close(076)

50  lnt=nt*lntf
  if (lnt.gt.lndrep) then
    lnt=1.d0
  endif
  ilnt=nint(lnt)
  if (ilnt.eq.ilntold.and.tlog.ne.1) goto 50

  ilntold=ilnt
endif

c do we have to update the neighbor list?
if( mod(mdtme,tneighli) .eq. 0 ) call nellist(pos)

if( mdtme .le. cooltim .and. mod(mdtme,coolstep).eq.0 ) then
  temp = temp + deltat
  if(temp.lt.0) then
    temp = 0
    coolstep = 10000
    tbathstep = 10
  endif
endif

c do we have to thermalize the velocities?
if(mdtme .le. cooltim .and. mod(mdtme,tbathstep).eq.0) then
  if( mdtme+tbathstep .gt. cooltim ) then

```



```

common/kob4/ rcoaasq, rcoabsq, rcobbsq, rcoab, rcobb, decay
common/kob5/ potshaa, potshab, potshbb
common/neigw/neighborald
COMMON/EWALD/ALPHA, KVEC, VS
COMMON/RSUM4/sqrcewald, twoadrpi, rcewald, decayew
COMMON/BOX/inlboxx, inlboxy, inlboxz
COMMON/potpar/e2n,m
COMMON/potpar2/ASiSi, ASiO, AOO, BSiSi, BSiO, BOO, CSiSi, CSiO, COO
COMMON/CHARGE/CHSi, CHO, CH

CHSiSq = CHSi*CHSi
CHOSq = CHO*CHO
CHSiCHO = CHSi*CHO

c first zero all accelerations
c
c
do i=1,3*npart
  fshort(i)=0.d0
enddo

c compute first the forces on the a particles
c
c
high=0
do i=1,npart
  xx=pos(3*i-2)
  yy=pos(3*i-1)
  zz=pos(3*i)
  fxi=0.d0
  fyi=0.d0
  fzi=0.d0
  low=high+2
  high=high+1+neighborald(low-1)

do neighno=low,high
  j=neighborald(neighno)
  dx=xx-pos(3*j-2)
  dy=yy-pos(3*j-1)
  dz=zz-pos(3*j)

  if( dx .gt. lboxxd2 ) then
    dx=dx-lboxxx
  else
    if( dx .lt. -lboxxd2 ) dx=dx+lboxxx
  endif

  if( dy .gt. lboxyd2 ) then
    dy=dy-lboxyy
  else
    if( dy .lt. -lboxyd2 ) dy=dy+lboxyy
  endif

  if( dz .gt. lboxzd2 ) then
    dz=dz-lboxzz
  else
    if( dz .lt. -lboxzd2 ) dz=dz+lboxzz
  endif

  rsg=dx*dx+dy*dy+dz*dz

  if( j .le. nupart ) then
    c this is a a-a interaction
    c
    c TP = 0

    if( rsg .lt. sgrcewald ) then !the interaction !=0
      rij = sqrt( rsg )
      potcntel=1/(rij-rcewald)
      potcnte=exp(-decayew*potcntel*potcntel)
      dpotcnte=2*decayew*potcntel*potcntel*potcntel
      TP2 = exp( - ALPHA * ALPHA * rsg )
      tmp = 1.d0 / rij

      c ERFC-FUNCTION FROM NUM.REC.:
      c T = 1.d0 / (1.d0 + 0.5d0 * rij * ALPHA)
      c TP = -1.26551223d0 +
      c & T * ( 1.00002368d0 + T * ( 0.37409196d0 +
      c & T * ( 0.09678418d0 + T * ( -0.18628806d0 +
      c & T * ( 0.27886807d0 + T * ( -1.13520398d0 +
      c & T * ( 1.48851587d0 + T * ( -0.82215223d0 +
      c & T * ( 0.17087277d0 ) ) ) ) ) ) )
      c tforce=twoadrpi*TP2 + T*EXP(-ALPHA*ALPHA*rsg+TP)*tmp
      c tforce=tforce*CHSiSq*tmp*tmp*e2n

      c ERFC-FUNCTION FROM ABRAMOVITZ:
      c T = 1.d0 / ( 1.d0 + 0.3275911d0 * rij * ALPHA )
      c TP = T * ( 0.254829592d0 + T * ( -0.284496736d0
      c & + T * ( 1.421413741d0 + T * ( -1.453152027d0
      c & + T * 1.061405429d0 ) ) ) )
    endif
  endif
enddo

```

```

&
tforce = CHSISQ * ( twoadrpi + TP*tmp - TP*dpotcnte )
* potcnte*TP2*tmp*tmp*e2n
&
fxi=fxi+dx*tf force
fshort(3*j-2)=fshort(3*j-2)-dx*tf force
fyi=fyi+dy*tf force
fshort(3*j-1)=fshort(3*j-1)-dy*tf force
fzi=fzi+dz*tf force
fshort(3*j)=fshort(3*j)-dz*tf force
endif
else
c
c this is a a-b interaction
c
c TP = 1
c
if( rsq .lt. sqrcwald ) then !the interaction is not zero
rij = sqrt( rsq )
potcntel=1/(rij-rcewald)
potcnte=exp(-decayw*potcntel*potcntel)
dpotcnte=2*decayw*potcntel*potcntel*potcntel
TP2 = exp( - ALPHA * ALPHA * rsq )
tmp = 1.d0 / rij
c
c ERFC-FUNCTION FROM NUM.REC.:
c
c T = 1.d0 / (1.d0 + 0.5d0 * rij * ALPHA)
c
c TP = -1.26551223d0 +
c
c & T * ( 1.00002368d0 + T * ( 0.37409196d0 +
c
c & T * ( 0.09678418d0 + T * ( -0.18628806d0 +
c
c & T * ( 0.27886807d0 + T * ( -1.13520398d0 +
c
c & T * ( 1.48851587d0 + T * ( -0.82215223d0 +
c
c & T * ( 0.17087277d0 ) ) ) ) ) )
c
c tfcoul=twoadrpi*TP2 + T*EXP(-ALPHA*ALPHA*rsq+TP)*tmp
c
c tfcoul=tf coul*CHSiCHO*tmp*tmp*e2n
c
c ERFC-FUNCTION FROM ABRAMOVITZ:
c
c T = 1.d0 / ( 1.d0 + 0.3275911d0 * rij * ALPHA )
c
c TP = T * ( 0.254829592d0 + T * ( -0.284496736d0
c
c & + T * ( 1.421413741d0 + T * ( -1.453152027d0
c
c & + T * 1.061405429d0 ) ) ) )
c
c tfcoul = CHSiCHO * ( twoadrpi + TP*tmp - TP*dpotcnte )
* potcnte*TP2*tmp*tmp*e2n
&
tforce=tf coul
if ( rsq.lt.rcoabsq ) then
if(rij.le.(1.1936d0)) then
new force calculation (polynom)
pot1 = rij - 1.1936d0
pot2 = CH(i) * CH(j) * e2n / rij
potcntl=1/(rij-rcoab)
potcntl=exp(-decay*potcntl*potcntl)
tforce=(-25.d0*pot1
-pot2*tmp)*tmp*potcnt
tforce=tforce+(27.31600034d0-12.5d0*pot1**2+pot2
*(2*decay*potcntl*potcntl*potcntl*tmp
*potcnt
*potcnt
tforce=tforce+tf coul
old force calculation (polynom)
tforce= (-25.d0*(rij-1.1936d0)
-CH(i)*CH(j)*e2n/rsq)*tmp
+ tf coul
else
potcntl=1/(rij-rcoab)
potcnt=exp(-decay*potcntl*potcntl)
dpotcnt=2*decay*potcntl*potcntl*potcntl
oort3=1.d0/(rsq*rsq*rsq)
oort4=oort3/rsq
new force calculation
tforce=( BSiO*ASiO*exp(-BSiO*rij)*tmp - 6.d0*CSiO*oort4)
* potcnt
tforce=tforce-( ASiO*exp(-BSiO*rij)-CSiO*oort3-potshab )
* tmp * dpotcnt * potcnt
old force calculation
tforce=BSiO*ASiO*exp(-BSiO*rij)*tmp-6.d0*CSiO*oort4
tforce=tforce+tf coul
endif
else
tforce=tf coul
endif
fxi=fxi+dx*tf force
fshort(3*j-2)=fshort(3*j-2)-dx*tf force

```



```

common/kob1/ vol,lboxx,lboxy,lboxz,lboxxd2,lboxyd2,lboxzd2,npart
common/kob2/ npart,nbpart
common/kob3/ hstep,ekin,epot,ekinmax
common/kob4/ rcoasq,rcoabsq,rcobbsq,rcoab,rcobb,decay
common/kob5/ potshaa,potshab,potshbb
common/kob6/ neighbor
common/kob11/virial
COMMON/EWALD/ALPHA,KVEC,VS
COMMON/BOX/inlboxx,inlboxy,inlboxz
COMMON/potpar/e2n,m
COMMON/potpar2/ASiSi,ASiO,AO,BSiSi,BSiO,BOO,CSiSi,CSiO,COO
COMMON/ECOUL/ ecoulr,ecoulk,eshort
common/PRESSTEN/virshxx,virshyy,virshzz,virrwxx,virrwyy,virrwzz,
& virkwxx,virkwyy,virkwzz,virialxx,virialyy,virialzz,
& pkinxx,pkinyy,pkinzz

c compute kinetic energy
c
ekinmax=0.0d0
ekin=0.0d0
pkinxx=0.0d0
pkinyy=0.0d0
pkinzz=0.0d0
do i=1,npart
  pkinxx=pkinxx+m(i)*vel(3*i-2)*vel(3*i-2)
  pkinyy=pkinyy+m(i)*vel(3*i-1)*vel(3*i-1)
  pkinzz=pkinzz+m(i)*vel(3*i)*vel(3*i)
  ek=m(i)*( vel(3*i-2)*vel(3*i-2)
    + vel(3*i-1)*vel(3*i-1)+ vel(3*i)*vel(3*i) )
  &
  ekin=ekin+ek
  if (ek.gt.ekinmax) then
    ekinmax=ek
  endif
enddo
ekin=ekin/2.d0/npart
ekinmax=ekinmax/2.d0
pkinxx=pkinxx/vol
pkinyy=pkinyy/vol
pkinzz=pkinzz/vol

c now compute the potential energy
c
epot=0.d0
virshort = 0.0d0
virshxx = 0.0d0
virshyy = 0.0d0
virshzz = 0.0d0
high=0
do i=1,npart
  xx=pos(3*i-2)
  yy=pos(3*i-1)
  zz=pos(3*i)
  low=high+2
  high=high+1+neighbor(low-1)
do neighbor(low,high)
  j=neighbor(neighbor)
  dx=xx-pos(3*j-2)
  dy=yy-pos(3*j-1)
  dz=zz-pos(3*j)
  if( dx.lt. -lboxxd2 ) dx=dx+lboxx
  if( dx.gt. lboxxd2 ) dx=dx-lboxx
  if( dy.lt. -lboxyd2 ) dy=dy+lboxy
  if( dy.gt. lboxyd2 ) dy=dy-lboxy
  if( dz.lt. -lboxzd2 ) dz=dz+lboxz
  if( dz.gt. lboxzd2 ) dz=dz-lboxz
  rsq=dx*dx+dy*dy+dz*dz
  if( j.le. npart ) then
c this is a-a interaction
c
    TP = 0
    if( rsq.lt. rcoasq ) then ! the interaction is not zero
      epot=epot+0.d0-potshaa ! SiSi only Coulomb
    endif
  else
c this is a-a-b interaction
c
    TP = 1
    if( rsq.le. rcoabsq ) then
      rij = sqrt(rsq)
      if(rij.le.(1.1936d0)) then
        pot1 = rij - 1.1936d0
      endif
    endif
  endif
enddo

```

```

pot2 = CH(i) * CH(j) * e2n / rij
tmp = 1.d0/(rij-rcoab)
potcont2=decay*tmp*tmp
epot = epot -
      (27.31600034d0-12.5d0*pot1**2+pot2)*exp(-potcont2)
&
      virshort = virshort - 25.d0 * pot1 * rij - pot2
c
      else
      pot1 = ASiO * exp(-BSiO*rij)
      pot2 = CSiO * rsq**(-3)
      tmp = 1.d0/(rij-rcoab)
      potcont2=decay*tmp*tmp
      epot = epot + (pot1 - pot2 - potshab)*exp(-potcont2)
      virtmp = (BSiO*pot1-6*pot2/rij-(pot1-pot2-potshab)
      *2*potcont2*tmp)*exp(-potcont2)/rij
c
      virshort = virshort + virtmp*rsq
      virshxx = virshxx + virtmp*dx*dx
      virshyy = virshyy + virtmp*dy*dy
      virshzz = virshzz + virtmp*dz*dz
      endif
      endif
      enddo !neighbors
      enddo ! a-particles
c
      now the b-b interactions
c
c
c
      TP = 2
      do i=napart+1,npart
      xx=pos(3*i-2)
      yy=pos(3*i-1)
      zz=pos(3*i)
      low=high+2
      high=high+1+neighbor(low-1)
      do neighno=low,high
      j=neighbor(neighno)
      dx=xx-pos(3*j-2)
      dy=yy-pos(3*j-1)
      dz=zz-pos(3*j)
      if( dx .lt. -lboxxd2 ) dx=dx+lboxxx
      if( dx .gt. lboxxd2 ) dx=dx-lboxxx

```

```

if( dy .lt. -lboxyd2 ) dy=dy+lboxyy
if( dy .gt. lboxyd2 ) dy=dy-lboxyy
if( dz .lt. -lboxzd2 ) dz=dz+lboxzz
if( dz .gt. lboxzd2 ) dz=dz-lboxzz
rsq=dx*dx+dy*dy+dz*dz
if( rsq .le. rcobbsq ) then
  rij = sqrt(rsq)
  if(rij.le.(1.439d0)) then
    pot1 = rij - 1.439d0
    pot2 = CH(i)*CH(j)*e2n/rij
    tmp = 1.d0/(rij-rcobb)
    potcont2=decay*tmp*tmp
    epot= epot +
      (20.86832162d0+13.5d0*pot1**2-pot2)*exp(-potcont2)
&
    virshort = virshort - 27.d0 * pot1 * rij - pot2
c
    else
    pot1 = AOO*exp(-BOO*rij)
    pot2 = COO*rsq**(-3)
    tmp = 1.d0/(rij-rcobb)
    potcont2=decay*tmp*tmp
    epot= epot + (pot1 - pot2 - potshbb)*exp(-potcont2)
    virtmp = (BOO*pot1-6*pot2/rij-(pot1-pot2-potshbb)
      *2*potcont2*tmp)*exp(-potcont2)/rij
c
    virshort = virshort + virtmp*rsq
    virshxx = virshxx + virtmp*dx*dx
    virshyy = virshyy + virtmp*dy*dy
    virshzz = virshzz + virtmp*dz*dz
    endif
    endif
    enddo
    enddo
    call RWALD ( spos,ALPHA, VR )
    call KWALD ( spos,VCOULK,KVEC )
    ecoulr=VR*e2n/npart
    ecoulk=VCOULK*e2n/npart
    eshort=epot/npart
    VCOUL = (VR - VS + VCOULK) * e2n
    epot = epot + VCOUL
    epot = epot/npart
    virialxx = virshxx + ( virrwx + virkwx ) * e2n
    virialyy = virshyy + ( virrwy + virkwy ) * e2n

```



```

virialzz = virshzz + ( virrwzz + virkwzz ) * e2n
virial = ( virialxx + virialyy + virialzz ) / 3
c print*, "virshort=", (virshxx+virshyy+virshzz)/vol
c print*, "vir coul =", (virrwx+virrwy+virrwzz+
c & virkwxx+virkwyy+virkwzz)*e2n/vol
c print*, "virial =", virial/vol
return
end

subroutine neilist(pos)
implicit none
integer partdim
parameter (partdim=5832)
logical*1 first
integer neighbor(400*partdim), count, noneigh
integer neighwald(400*partdim), countw, noneiw
integer high, low, neighboro(400*partdim)
integer i, npart, npart, nbpart, j, k
real*8 pos(partdim), xx, yy, zz, dx, dy, dz
real*8 lboxx, lboxy, lboxz, lboxxd2, lboxyd2, lboxzd2, vol
real*8 rsq, rsqw, raaskin, rabskin, rbbskin, rcoasq, rcoabsq, rcoabbsq
real*8 rcoab, rcoab, decay
real*8 al2skin, alsksq

common/kob1/ vol, lboxx, lboxy, lboxz, lboxxd2, lboxyd2, lboxzd2, npart
common/kob2/ npart, nbpart
common/kob4/ rcoasq, rcoabsq, rcoabbsq, rcoab, rcoab, decay
common/kob6/ neighbor
common/neigw/ neighwald
common/skinw/ al2skin
common/kob7/ raaskin, rabskin, rbbskin
common/kob10/ neighboro

data first /.true./

noneigh=1
count=1
noneiw=1
countw=1
high=0
do i=1, npart
xx=pos(3*i-2)
yy=pos(3*i-1)
zz=pos(3*i)
low=high+2
high=high+1+neighboro(low-1)

c first the a-a list
c
do j=i+1, npart
dx=xx-pos(3*j-2)
dy=yy-pos(3*j-1)
dz=zz-pos(3*j)

if( dx .lt. -lboxxd2 ) then
dx=dx+lboxx
else
if( dx .gt. lboxxd2 ) dx=dx-lboxx
endif

if( dy .lt. -lboxyd2 ) then
dy=dy+lboxy
else
if( dy .gt. lboxyd2 ) dy=dy-lboxy
endif

if( dz .lt. -lboxzd2 ) then
dz=dz+lboxz
else
if( dz .gt. lboxzd2 ) dz=dz-lboxz
endif

rsq=dx*dx+dy*dy+dz*dz
rsqw=dx*dx/(lboxx*lboxx)+dy*dy/(lboxy*lboxy)+dz*dz/(lboxz*lboxz)

if( rsqw.lt.al2skin) then !found neighb. for ewald
countw=countw+1
print*, 'neighwald a-a', countw, ' = ', j
neighwald(countw)=j
endif

if( rsq .lt. raaskin ) then ! we found a neighbor
count=count+1
print*, 'neighbor a-a', count, ' = ', j
neighbor(count)=j
endif

c test whether the particle sneaked into the interaction range

```

```

c      if( first ) goto 31
      if( rsq .lt. rcoasq ) then
        do k=low,high
          if( neighboro(k) .eq. j ) goto 31
        enddo
        print*, 'error4', i, j
        write(071,*) 'error4 ', i, j
      endif
31    endif
12    enddo

c      c now the a-b list
c
c      do j=napart+1, npart
        dx=xx-pos(3*j-2)
        dy=yy-pos(3*j-1)
        dz=zz-pos(3*j)
        if( dx .lt. -lboxxd2 ) then
          dx=dx+lboxx
        else
          if( dx .gt. lboxxd2 ) dx=dx-lboxx
        endif
        if( dy .lt. -lboxyd2 ) then
          dy=dy+lboxy
        else
          if( dy .gt. lboxyd2 ) dy=dy-lboxy
        endif
        if( dz .lt. -lboxzd2 ) then
          dz=dz+lboxz
        else
          if( dz .gt. lboxzd2 ) dz=dz-lboxz
        endif
        rsq=dx*dx+dy*dy+dz*dz
        rsqw=dx*dx/(lboxx*lboxx)+dy*dy/(lboxy*lboxy)+dz*dz/(lboxz*lboxz)
      enddo
      if( rsqw.lt.al2skin ) then ! found neighbor for ewald
        countw=countw+1
        print*, 'neighwald a-b ', countw, ' = ', j
        neighwald(countw)=j
      endif
endif

if( rsq .lt. rabskin ) then ! we found a neighbor
  count=count+1
  print*, 'neighbor a-b', count, ' = ', j
  neighbor(count)=j
endif

c      c test whether the particle sneaked into the interaction range
c
c      if( first ) goto 34
      if( rsq .lt. rcoabsq ) then
        do k=low,high
          if( neighboro(k) .eq. j ) goto 34
        enddo
        print*, 'error4', i, j
        write(071,*) 'error4 ', i, j
      endif
34    endif
22    enddo

      neighwald(noneiw)=countw-noneiw
      countw=countw+1
      noneiw=countw

      neighbor(noneigh)=count-noneigh
      count=count+1
      noneigh=count
    enddo

c      c now the b-b list
c
c      do i=napart+1, npart
        xx=pos(3*i-2)
        yy=pos(3*i-1)
        zz=pos(3*i)
        low=high+2
        high=high+1+neighboro(low-1)
        do j=i+1, npart
          dx=xx-pos(3*j-2)
          dy=yy-pos(3*j-1)
          dz=zz-pos(3*j)
          if( dx .lt. -lboxxd2 ) then

```

```

dx=dx+lboxx
else
  if( dx .gt. lboxxd2 ) dx=dx-lboxx
endif
if( dy .lt. -lboxyd2 ) then
  dy=dy+lboxy
else
  if( dy .gt. lboxyd2 ) dy=dy-lboxy
endif
if( dz .lt. -lboxzd2 ) then
  dz=dz+lboxz
else
  if( dz .gt. lboxzd2 ) dz=dz-lboxz
endif
rsq=dx*dx+dy*dy+dz*dz
rsqw=dx*dx/(lboxx*lboxx)+dy*dy/(lboxy*lboxy)+dz*dz/(lboxz*lboxz)
if( rsqw .lt. al2skin ) then ! found neighbor for ewald
  countw=countw+1
  print*, 'neighbor b-b', countw, ' = ', j
  neighwald(countw)=j
endif
if( rsq .lt. rbskin ) then ! we found a neighbor
  count=count+1
  print*, 'neighbor b-b ', countw, ' = ', j
  neighbor(count)=j
endif
c
c test whether the particle sneaked into the interaction range
c
  if( first ) goto 33
  if( rsq .lt. rcobbsq ) then
    do k=low,high
      if( neighboro(k) .eq. j ) goto 33
    enddo
    print*, 'error4', i, j
    write(071,*) 'error4 ', i, j
  endif
33  endif
32  enddo
neighwald(noneiw)=countw-noneiw
countw=countw+1
noneiw=countw
neighbor(noneigh)=count-noneigh
count=count+1
noneigh=count
enddo
if( countw .gt. (400*partdim) ) then
  print*, 'errorwald3', countw
  write(071,*) 'errorwald3 ', countw
endif
if( count .gt. (400*partdim) ) then
  print*, 'error3', count
  write(071,*) 'error3 ', count
endif
do i=1, count
  neighboro(i)=neighbor(i)
enddo
first=.false.
return
end
c
c generate a maxwell-boltzmann distribution for the velocities
c
  subroutine maxbol(temp)
  implicit none
  integer partdim
  integer nchpart
  parameter (partdim=5832, nchpart=partdim/3)
  integer twOp24, carry, i24, j24, seed(24), i, uni
  real*8 temp, tdtp24, v1, v2, r, s, ma, mb, tmp, tm
  real*8 scafac, ekin
  real*8 vel(partdim), cmvx, cmvy, cmvz, svel(partdim)
  real*8 vol, lboxx, lboxy, lboxz, lboxxd2, lboxyd2, lboxzd2
  integer npart, napart, nbpart
  real*8 e2n, m(nchpart)
  common/kob1/vol, lboxx, lboxy, lboxz, lboxxd2, lboxyd2, lboxzd2, npart
  common/kob2/napart, nbpart

```

```

common/kob8/vel,svel
common/kob9/tdtp24,carry,i24,j24,seed,twop24
common/potpar/e2n,m

do i=1,3*np24
  uni=seed(i24)-seed(j24)-carry
  if( uni.lt. 0 ) then
    uni=uni+twop24
    carry=1
  else
    carry=0
  endif
  seed(i24)=uni
  i24=i24-1
  if( i24.eq. 0 ) i24=24
  j24=j24-1
  if( j24.eq. 0 ) j24=24
  v1=tdtp24*(uni+1)-1.0
  uni=seed(i24)-seed(j24)-carry
  if( uni.lt. 0 ) then
    uni=uni+twop24
    carry=1
  else
    carry=0
  endif
  seed(i24)=uni
  i24=i24-1
  if( i24.eq. 0 ) i24=24
  j24=j24-1
  if( j24.eq. 0 ) j24=24
  v2=tdtp24*(uni+1)-1.0

  s=v1*v1+v2*v2
  if( s.ge. 1.0 ) goto 10
  r=sqrt(-2.0*log(s)/s)
  vel(i)=v1*r
  vel(i+1)=v2*r
enddo

C
C scale velocities with respective mass factor
C
ma = m(1)
tmp = 1.d0/sqrt(ma)
do i=1,3*np24
  vel(i) = tmp * vel(i)
enddo
mb = m(np24+1)
tmp = 1.d0/sqrt(mb)
do i=3*np24+1,3*np24
  vel(i) = tmp * vel(i)
enddo

C total momentum = 0
C
cmvx=0.d0
cmvy=0.d0
cmvz=0.d0
do i=1,np24
  tm = m(i)
  cmvx=cmvx+vel(3*i-2)*tm
  cmvy=cmvy+vel(3*i-1)*tm
  cmvz=cmvz+vel(3*i)*tm
enddo

cmvx=cmvx/np24
cmvy=cmvy/np24
cmvz=cmvz/np24

do i=1,np24
  tm = 1.d0/m(i)
  vel(3*i-2)=vel(3*i-2)-cmvx*tm
  vel(3*i-1)=vel(3*i-1)-cmvy*tm
  vel(3*i) =vel(3*i) -cmvz*tm
enddo

C
C scale velocities to get right temperature
C
ekin = 0.d0
do i=1,np24
  ekin=ekin+ma* (vel(3*i-2)*vel(3*i-2)
  & + vel(3*i-1)*vel(3*i-1) + vel(3*i)*vel(3*i) )
enddo
do i=np24+1,np24
  ekin=ekin+mb* (vel(3*i-2)*vel(3*i-2)
  & + vel(3*i-1)*vel(3*i-1) + vel(3*i)*vel(3*i) )
enddo

scafac=sqrt(3.d0*temp*np24/ekin)
do i=1,3*np24
  vel(i)=vel(i)*scafac

```



```

real*8 CHSi,CHO
logical*1 KTRUE(MAXTK)

common/kob1/ vol, lboxx, lboxy, lboxz, lboxxd2, lboxyd2, lboxzd2, npart
common/kob2/ nupart, nupart
COMMON/EWALD/ALPHA, KVEC, VS
COMMON/CHARGE/CHSi,CHO,CH
integer KMAX, KSOMAX, I, KX, KY, KZ, TOTK, K, KCOUNT
integer KMAXX, KMAXY, KMAXZ, KS
real*8 B, KSQ, SKSQMAX
real*8 pi, TWOPI
real*8 RKX, RKY, RKZ, RKSQ
real*8 tmp, mx, my, mz

real*8 KVECXX(MAXK), KVECVYY(MAXK), KVECVZZ(MAXK)

COMMON/KSUM1/KMAX, KSQMAX, KMAXX, KMAXY, KMAXZ
COMMON/KSUM2/KTRUE
COMMON/RSUM3/pi, TWOPI
common/KVEC/KVECXX, KVECVYY, KVECVZZ

SKSQMAX = DFLOAT(KSQMAX) / (MIN(lboxx, lboxy, lboxz)**2)
B = pi * pi / ALPHA / ALPHA

C ----- loop over k-vectors, note k_x is pos.(sym.) -----
C
KMAXX=0
KMAXY=0
KMAXZ=0
do KX=0,30
  do KY=0,30
    do KZ=0,30
      KS=KX*KX + KY*KY + KZ*KZ
      KSQ = DFLOAT(KX*KX)/(lboxx*lboxx)
        + DFLOAT(KY*KY)/(lboxy*lboxy)
        + DFLOAT(KZ*KZ)/(lboxz*lboxz)
      IF ( (KSQ.LT.SKSQMAX) .AND. (KS.NE.0) ) THEN
        IF (KX.GT.KMAXX) THEN
          KMAXX=KX
        ENDIF
        IF (KY.GT.KMAXY) THEN
          KMAXY=KY
        ENDIF
        IF (KZ.GT.KMAXZ) THEN
          KMAXZ=KZ
        ENDIF
      ENDIF
      TOTK = TOTK + 1
      IF (KCOUNT.GT.MAXTK) call exit(1)
      KTRUE(KCOUNT) = .TRUE.
      IF ( TOTK .GT. MAXK ) call exit(1)
      tmp = EXP ( -B*KSQ ) / PI / vol
      KVEC(TOTK) = tmp / KSQ
      KVECXX(TOTK) = tmp * ( 1 - 2*mx/KSQ - 2*B*mx)/KSQ
      KVECVYY(TOTK) = tmp * ( 1 - 2*my/KSQ - 2*B*my)/KSQ
      KVECVZZ(TOTK) = tmp * ( 1 - 2*mz/KSQ - 2*B*mz)/KSQ
    enddo
  enddo
enddo
endif
endif

print*, 'lboxx, lboxy, lboxz : ', lboxx, lboxy, lboxz
print*, 'KSQMAX, SKSQMAX : ', KSQMAX, SKSQMAX
print*, 'KMAXX, KMAXY, KMAXZ : ', KMAXX, KMAXY, KMAXZ
print*, 'q cut-off = ', TWOPI*sqrt(SKSQMAX)

TOTK = 0
DO 100 K = 1, MAXTK
  KTRUE(K) = .FALSE.
CONTINUE

100 C
KCOUNT = 0
DO 200 KX = 0, KMAXX
  DO 99 KY = -KMAXY, KMAXY
    DO 98 KZ = -KMAXZ, KMAXZ
      KS=KX*KX + KY*KY + KZ*KZ
      KCOUNT = KCOUNT + 1
      mx = DFLOAT(KX*KX)/(lboxx*lboxx)
      my = DFLOAT(KY*KY)/(lboxy*lboxy)
      mz = DFLOAT(KZ*KZ)/(lboxz*lboxz)
      KSQ = mx + my + mz
      IF ( (KSQ.LT.SKSQMAX) .AND. (KS.NE.0) ) THEN
        TOTK = TOTK + 1
        IF (KCOUNT.GT.MAXTK) call exit(1)
        KTRUE(KCOUNT) = .TRUE.
        IF ( TOTK .GT. MAXK ) call exit(1)
        tmp = EXP ( -B*KSQ ) / PI / vol
        KVEC(TOTK) = tmp / KSQ
        KVECXX(TOTK) = tmp * ( 1 - 2*mx/KSQ - 2*B*mx)/KSQ
        KVECVYY(TOTK) = tmp * ( 1 - 2*my/KSQ - 2*B*my)/KSQ
        KVECVZZ(TOTK) = tmp * ( 1 - 2*mz/KSQ - 2*B*mz)/KSQ
      enddo
    enddo
  enddo
enddo
endif
endif

```

```

98      ENDIF
99      CONTINUE
200     CONTINUE
C      WRITE( *, '( " EWALD SUM SETUP COMPLETE " , ) )
C      WRITE( *, '( " NUMBER OF WAVEVECTORS IS " , I5 ) , ) TOTK
C      WRITE( *, '( " KCOUNT IS " , I5 ) , ) KCOUNT
C
C ----- Calculate Self Term of k-sum -----
C
C      VS = 0.0
C      DO 300 I = 1, npart
C         VS = VS + CH(I) * CH(I)
C      CONTINUE
C
C      VS = ALPHA * VS / SQRT(pi)
C
C      RETURN
C      END
C
C      SUBROUTINE RWALD ( spos, ALPHA, VR )
C
C      R-Space part of potential energy by ewald method
C      in : CH, ALPHA, spos      out: VR
C
C      implicit none
C      integer partdim, nchpart, I, J
C      integer low, high, neighno
C      PARAMETER ( partdim=5832, nchpart=partdim/3 )
C      real*8 spos (partdim), CH (nchpart), CHI, ALPHA, VR
C      real*8 CHSI, CHO, oned3, erkon
C      real*8 RXI, RYI, RZI, RXIJ, RYIJ, RZIJ
C      real*8 SRIJSQ, RIJSQ, RIJ, KRIJ, VIJ, SRIJ
C      real*8 T, TP, al2d2
C      real*8 vol, lboxx, lboxy, lboxz, lboxxd2, lboxyd2, lboxzd2
C      real*8 sqrcwald, twoadrpi, rcewald, decayew
C      real*8 potcntel, potente
C      real*8 EXPCAR, virtmp
C      real*8 virshxx, virshyy, virshzz, virwxx, virrwy, virwzz
C      real*8 virkwx, virkwy, virkwz, virialxx, virialyy, virialzz
C      real*8 pkinxx, pkinyy, pkinzz
C      integer npart
C      integer neighwald(400*partdim)
C
C      COMMON/RSUM4/sqrcwald, twoadrpi, rcewald, decayew
C      COMMON/CHARGE/CHSI, CHO, CH
common/neigw/ neighwald
common/kob1/ vol, lboxx, lboxy, lboxz, lboxxd2, lboxyd2, lboxzd2, npart
common/PRESSTEN/virshxx, virshyy, virshzz, virwxx, virrwy, virwzz,
&      virkwx, virkwy, virkwz, virialxx, virialyy, virialzz,
&      pkinxx, pkinyy, pkinzz
VR = 0.0d0
high = 0
virwxx = 0.0d0
virrwy = 0.0d0
virwzz = 0.0d0
DO 110 I = 1, npart - 1
RXI = spos(3*I-2)
RYI = spos(3*I-1)
RZI = spos(3*I)
CHI = CH(I)
low = high +2
high = high + 1 + neighwald(low-1)
DO 100 neighno = low, high
J = neighwald(neighno)
RXIJ = RXI - spos(3*J-2)
RYIJ = RYI - spos(3*J-1)
RZIJ = RZI - spos(3*J)
if (RXIJ.lt.-(0.5d0)) then
RXIJ=RXIJ+1.d0
else
if (RXIJ.gt.(0.5d0)) RXIJ=RXIJ-1.d0
endif
if (RYIJ.lt.-(0.5d0)) then
RYIJ=RYIJ+1.d0
else
if (RYIJ.gt.(0.5d0)) RYIJ=RYIJ-1.d0
endif
if (RZIJ.lt.-(0.5d0)) then
RZIJ=RZIJ+1.d0
else
if (RZIJ.gt.(0.5d0)) RZIJ=RZIJ-1.d0
endif
RIJSQ = ( RXIJ*RXIJ+lboxx*lboxx
+ RYIJ*RYIJ+lboxy*lboxy
+ RZIJ*RZIJ+lboxz*lboxz )
if (RIJSQ.lt.sqrcwald) then
RIJ = SORT ( RIJSQ )
potcntel=1/(rij-rcewald)

```

```

potcnte=exp(-decayew*potcntel*potcntel)
KRIJ = ALPHA * RIJ
C ERFC-FUNCTION FROM NUM.REC.:
C
C   T = 1.d0 / (1.d0 + 0.5d0 * KRIJ)
C   TP = -1.26551223d0 +
C &   T * ( 1.00002368d0 + T * ( 0.37409196d0 +
C &   T * ( 0.09678418d0 + T * ( -0.18628806d0 +
C &   T * ( 0.27886807d0 + T * ( -1.13520398d0 +
C &   T * ( 1.48851587d0 + T * ( -0.82215223d0
C &   T * ( 0.17087277d0 ) ) ) ) ) )
C   VIJ = CHI*CH(J) * T * EXP ( - KRIJ*KRIJ + TP ) / RIJ

C ERFC-FUNCTION FROM ABRAMOVIITZ:
C
C   T = 1.d0 / ( 1.d0 + 0.3275911d0 * KRIJ )
C   TP = T * ( 0.254829592d0 + T * ( -0.284496736d0
C &   + T * ( 1.421413741d0 + T * ( -1.453152027d0
C &   + T * 1.061405429d0 ) ) ) )
C
C   EXPCAR = EXP(-ALPHA*ALPHA*RIJSQ)
C
C   VIJ = CHI*CH(J) * TP*EXPCAR * potcnte / RIJ
C
C   VR = VR + VIJ

C
C   virtmp=VIJ+CHI*CH(j)*(twoadri*EXPCAR-TP*EXPCAR
C &   *2*decayew*potcntel*potcntel*potcntel)*potcnte/RIJ
C   virtmp=VIJ+CHI*CH(j)*twoadri*EXPCAR*potcnte
C
C   virrwx = virrwx + virtmp*RXIJ*RXIJ*lboxx*lboxx/RIJSQ
C   virrwy = virrwy + virtmp*RYIJ*RYIJ*lboxy*lboxy/RIJSQ
C   virrwz = virrwz + virtmp*RZIJ*RZIJ*lboxz*lboxz/RIJSQ
C
C   endif
C   CONTINUE
C   CONTINUE
C   RETURN
C   END

C
C   SUBROUTINE KWALD ( spos, VCOULK, KVEC )
C
C K-space part of potential energy by ewald method
C see Allen & T. : but * no self term here (only at beginning)
C in : CH,spos,KVEC
C   out: VCOULK
C

```

```

implicit none
integer partdim,nchpart,MAXK,npart,MAXTK,KCOUNT
parameter(partdim=5832,nchpart=partdim/3,MAXK=30000)
parameter(npart=nchpart)
parameter(MAXTK=100000)
real*8 spos(partdim),CH(nchpart),VCOULK,KVEC(MAXK)
real*8 KVECXX(MAXK),KVECVY(MAXK),KVECVZZ(MAXK)
real*8 CHSi,CHO

real*8 tmp,virtmp

real*8 virshxx,virshyy,virshzz,virwxxx,virwyy,virwzz
real*8 virkwx,virkwy,virkwz,virialxx,virialyy,virialzz
real*8 pkinxx,pkinyy,pkinzz

logical*1 KTRUE(MAXTK)
COMMON/CHARGE/CHSi,CHO,CH
integer KMAX,KSOMAX,KX,KY,KZ,I,TOTK
integer KMAXX,KMAXY,KMAXZ
COMMON/KSUM1/KMAX,KSOMAX,KMAXX,KMAXY,KMAXZ
COMMON/KSUM2/KTRUE
COMMON/RSUM3/pi,TWOPI

common/PRESSTEN/virshxx,virshyy,virshzz,virwxxx,virwzz,virwyy,virwzz,
& virkwx,virkwy,virkwz,virialxx,virialyy,virialzz,
& pkinxx,pkinyy,pkinzz

common/KVECV/KVECVXX,KVECVYY,KVECVZZ

real*8 pi,TWOPI,FACTOR
COMPLEX*16 EIKX(1:npart, 0:30)
COMPLEX*16 EIKY(1:npart, -30:30)
COMPLEX*16 EIKZ(1:npart, -30:30)
COMPLEX*16 EIKR(npart), SUM

C
C ----- construct exp(ik.R) for all ions and k-vectors -----
C
C --- calculate KX, KY, KZ = 0 , -1 and 1 explicitly -----
C
C DO 10 I = 1, npart
C
C   EIKX(I, 0) = (1.d0, 0.d0)
C   EIKY(I, 0) = (1.d0, 0.d0)
C   EIKZ(I, 0) = (1.d0, 0.d0)
C

```



```

      EIKX(I, 1) = CMPLX ( COS ( TWOPI * spos(3*I-2) ) ,
&      SIN ( TWOPI * spos(3*I-2) ) )
      EIKY(I, 1) = CMPLX ( COS ( TWOPI * spos(3*I-1) ) ,
&      SIN ( TWOPI * spos(3*I-1) ) )
      EIKZ(I, 1) = CMPLX ( COS ( TWOPI * spos(3*I) ) ,
&      SIN ( TWOPI * spos(3*I) ) )
      EIKY(I, -1) = CONJG ( EIKY(I, 1) )
      EIKZ(I, -1) = CONJG ( EIKZ(I, 1) )
      CONTINUE
C
C ---- calculate remaining KX, KY and KZ by recurrence -----
      DO 12 KX = 2, KMAXX
      DO 12 I = 1, npart
      EIKX(I, KX) = EIKX(I, KX-1) * EIKX(I, 1)
      CONTINUE
      DO 14 KY = 2, KMAXY
      DO 14 I = 1, npart
      EIKY(I, KY) = EIKY(I, KY-1) * EIKY(I, 1)
      EIKY(I, -KY) = CONJG ( EIKY(I, KY) )
      CONTINUE
      DO 16 KZ = 2, KMAXZ
      DO 16 I = 1, npart
      EIKZ(I, KZ) = EIKZ(I, KZ-1) * EIKZ(I, 1)
      EIKZ(I, -KZ) = CONJG ( EIKZ(I, KZ) )
      CONTINUE
C ----- sum over all vectors -----
      VCOULK = 0.0d0
      virkwx = 0.0d0
      virkwy = 0.0d0
      virkwz = 0.0d0
      TOTK = 0
      KCOUNT = 0
      DO 24 KX = 0, KMAXX
      IF ( KX.EQ.0 ) THEN
      FACTOR = 1.0d0
      ELSE
      FACTOR = 2.0d0
      ENDIF
      DO 23 KY = -KMAXY, KMAXY
      DO 22 KZ = -KMAXZ, KMAXZ
      KCOUNT = KCOUNT + 1
      IF ( KTRUE(KCOUNT) ) THEN
      TOTK = TOTK + 1
      SUM = (0.d0, 0.d0)
      DO 21 I = 1, npart
      EIKR(I) = EIKX(I, KX) * EIKY(I, KY) * EIKZ(I, KZ)
      SUM = SUM + CH(I) * EIKR(I)
      CONTINUE
      tmp = FACTOR*KVEC(TOTK)*CONJG(SUM)*SUM
      VCOULK = VCOULK + FACTOR*KVEC(TOTK)*CONJG(SUM)*SUM
      virkwx = virkwx + FACTOR*KVECXX(TOTK)*CONJG(SUM)*SUM
      virkwy = virkwy + FACTOR*KVECVYY(TOTK)*CONJG(SUM)*SUM
      virkwz = virkwz + FACTOR*KVECVZZ(TOTK)*CONJG(SUM)*SUM
      ENDIF
      CONTINUE
      CONTINUE
      CONTINUE
      RETURN
      END
      SUBROUTINE FKWALD ( spos,KVEC,CKF )
C K-Space part of the coulombic force by ewald method
C in : CH,spos,KVEC out: CKF
      implicit none
      integer partdim,nchpart,MAXK,npart,MAXTK,napart,nbpart
      parameter(partdim=5832,MAXK=30000,nchpart=partdim/3)

```

```

parameter(MAXTK=100000)
real*8 spos(partdim),CKF(partdim)
real*8 CH(nchpart),KVEC(MAXK),KVECK
real*8 CHSi,CHO,tfi
logical*1 KTRUE(MAXTK)
integer KMAX, KSOMAX,KX, KY, KZ, I, J, TOTK, KCOUNT
integer KMAXX, KMAXY, KMAXZ
real*8 pi, TWOPI, FACTOR
COMPLEX*16 EIKX(1:nchpart, 0:30)
COMPLEX*16 EIKY(1:nchpart, -30:30)
COMPLEX*16 EIKZ(1:nchpart, -30:30)
COMPLEX*16 TSUM, EIKRIK(1:nchpart), TSUM2, tmp
COMPLEX*16 EIKRI, tforce
COMMON/ksUM1/KMAX,KSOMAX,KMAXX,KMAXY,KMAXZ
COMMON/ksUM2/KTRUE
COMMON/RSUM3/pi,TWOPI
common/kob2/ npart,nbpart
COMMON/CHARGE/CHSi,CHO,CH

npart=nbpart+nbpart

C
C ----- construct exp(IK.R) for all ions and k-vectors -----
C
C --- calculate KX, KY, KZ = 0, -1 and 1 explicitly -----
C
DO 10 I = 1, npart
  EIKX(I, 0) = (1.d0, 0.d0)
  EIKY(I, 0) = (1.d0, 0.d0)
  EIKZ(I, 0) = (1.d0, 0.d0)
  EIKX(I, 1) = CMPLX ( COS ( TWOPI * spos(3*I-2) ) ,
    & SIN ( TWOPI * spos(3*I-2) ) )
  EIKY(I, 1) = CMPLX ( COS ( TWOPI * spos(3*I-1) ) ,
    & SIN ( TWOPI * spos(3*I-1) ) )
  EIKZ(I, 1) = CMPLX ( COS ( TWOPI * spos(3*I) ) ,
    & SIN ( TWOPI * spos(3*I) ) )
  EIKY(I, -1) = CONJG ( EIKY(I, 1) )
  EIKZ(I, -1) = CONJG ( EIKZ(I, 1) )
CONTINUE
10
C
C ---- calculate remaining KX, KY and KZ by recurrence -----
C
C
DO 12 KX = 2, KMAXX
  DO 12 I = 1, npart
    EIKX(I, KX) = EIKX(I, KX-1) * EIKX(I, 1)
CONTINUE
12
C
DO 14 KY = 2, KMAXY
  DO 14 I = 1, npart
    EIKY(I, KY) = EIKY(I, KY-1) * EIKY(I, 1)
    EIKY(I, -KY) = CONJG ( EIKY(I, KY) )
CONTINUE
14
C
DO 16 KZ = 2, KMAXZ
  DO 16 I = 1, npart
    EIKZ(I, KZ) = EIKZ(I, KZ-1) * EIKZ(I, 1)
    EIKZ(I, -KZ) = CONJG ( EIKZ(I, KZ) )
CONTINUE
16
C ----- sum over all vectors -----
C
do I=1,npart*3
  CKF(I) = 0.d0
enddo
C
C
TOTK = 0
KCOUNT = 0
DO 34 KX = 0, KMAXX
  IF ( KX .EQ. 0 ) THEN
    FACTOR = 1.d0
  ELSE
    FACTOR = 2.d0
  ENDIF
DO 33 KY = -KMAXY, KMAXY
  DO 32 KZ = -KMAXZ, KMAXZ
    KCOUNT = KCOUNT + 1
    IF ( KTRUE(KCOUNT) ) THEN
      TOTK = TOTK + 1
      TSUM = (0.d0, 0.d0)
      DO 31 J = 1, npart
        EIKRIK(J) = EIKX(J, KX) * EIKY(J, KY) * EIKZ(J, KZ)
        TSUM = TSUM + EIKRIK(J)
      CONTINUE
      TSUM = TSUM * CHSi
      TSUM2 = (0.d0, 0.d0)
      DO 30 J = npart+1, npart
        EIKRIK(J) = EIKX(J, KX) * EIKY(J, KY) * EIKZ(J, KZ)

```

```

30      TSUM2      = TSUM2+  EIKRIK(J)
      CONTINUE
      TSUM = TSUM + CHO * TSUM2
      KVECK = KVEC(TOTK)

      tmp = FACTOR *KVECK*TSUM
      tforce = tmp * CHSi
      DO 40 I = 1,napart
        EIKRI = CONJG( EIKRIK(I) )
        tfi = AIMAG(EIKRI*tforce)
        CKF(3*I-2) = CKF(3*I-2) + tfi * KX
        CKF(3*I-1) = CKF(3*I-1) + tfi * KY
        CKF(3*I ) = CKF(3*I ) + tfi * KZ
      CONTINUE
      tforce = tmp * CHO
      DO 41 I = napart+1,napart
        EIKRI = CONJG( EIKRIK(I) )
        tfi = AIMAG(EIKRI*tforce)
        CKF(3*I-2) = CKF(3*I-2) + tfi * KX
        CKF(3*I-1) = CKF(3*I-1) + tfi * KY
        CKF(3*I ) = CKF(3*I ) + tfi * KZ
      CONTINUE
40
41
      ENDIF
      CONTINUE
32      CONTINUE
33      CONTINUE
34      CONTINUE

      do I=1,napart*3
        CKF(I) = CKF(I) * (-2.d0) * TWOPi
      enddo
      RETURN
      END
C
C
cc
cc
cc this subroutine adds the number 'number' to the string 'string'
cc
cc
cc
cc
      subroutine addnumtostring(string,number)
      implicit none
      integer i,strlen,number,nodig,num,snum
character*(*) string
snum=number
do i=len(string),1,-1
  if (string(i:i) .ne. ' ') goto 10
enddo
10  strlen=i

  nodig=int(log10(1.0*snum+0.1))+1
  if (snum.eq.0) nodig=1
  do i=nodig,1,-1
    num=snum/10**(i-1)
    string(strlen+1:strlen+1)=char(48+num)
    strlen=strlen+1
    snum=snum-num*10**(i-1)
  enddo
  return
  end

C
C some subroutines to find the inherent structure of a configuration
C
C====LINMIN=====
SUBROUTINE linmin(spos,pos,acc,epotmin)
implicit none
integer*4 partdim
parameter (partdim=5832)
real*8 spos(partdim),pos(partdim),acc(partdim)
real*8 epotmin
EXTERNAL fidim,dfldim
integer*4 j
real*8 ax,bx,fx,fb,fx,xmin,xx,pcom(partdim),xicom(partdim)
real*8 brent,dbrent
real*8 tol
real*8 inlboxx,inlboxy,inlboxz
parameter (tol=1.e-4)
COMMON /nrlinmin/ pcom,xicom
COMMON /BOX/ inlboxx,inlboxy,inlboxz
do j=1,partdim
  pcom(j)=pos(j)
  xicom(j)=acc(j)
enddo
ax=0.d0
xx=0.01d0

```

```

call mnbrak(ax,xx,bx,fa,fx,fb,flldim)
epotmin=dbrent(ax,xx,bx,flldim,dfldim,tol,xmin)
print*, "epotmin:", epotmin
do j=1,partdim
  acc(j)=xmin*acc(j)
  pos(j)=pos(j)+acc(j)
enddo
call assurebox(pos)
do j=1,partdim,3
  spos(j) = pos(j) *inlboxx
  spos(j+1) = pos(j+1) *inlboxy
  spos(j+2) = pos(j+2) *inlboxz
enddo
return
END

FUNCTION dbrent(ax,bx,cx,f,df,tol,xmin)
INTEGER*4 ITMAX
REAL*8 dbrent,ax,bx,cx,tol,xmin,df,f,ZEPS
EXTERNAL df,f
PARAMETER (ITMAX=100,ZEPS=1.0e-10)
INTEGER*4 iter
REAL*8 a,b,d,d1,d2,du,dv,dw,dx,e,fu,fv,fw,fx,olde
REAL*8 tol1,tol2,u,u1,u2,v,w,x,xm
LOGICAL ok1,ok2
a=min(ax,cx)
b=max(ax,cx)
v=bx
w=v
x=v
e=0.d0
fx=f(x)
fv=fx
fw=fx
dx=df(x)
dv=dx
dw=dx
do 11 iter=1,ITMAX
  xm=0.5d0*(a+b)
  tol1=tol*abs(x)+ZEPS
  tol2=2.*tol1
  if(abs(x-xm).le.(tol2-0.5d0*(b-a))) goto 3
  if(abs(e).gt.tol1) then
    dl=2.*(b-a)
    d2=d1
    if(dw.ne.dx) d1=(w-x)*dx/(dx-dw)
  endif
  do 12 iter=1,ITMAX
    u=x+sign(tol1,d)
    fu=f(u)
    if(fu.gt.fx)goto 3
  endif
  du=df(u)
  if(fu.le.fx) then
    a=x
    b=x
  endif
  v=w
  if(dw.ne.dx) d2=(v-x)*dx/(dx-dv)
  u2=x+d2
  ok1=((a-u1)*(u1-b).gt.0.d0).and.(dx*d1.le.0.d0)
  ok2=((a-u2)*(u2-b).gt.0.d0).and.(dx*d2.le.0.d0)
  olde=e
  e=d
  if(.not.(ok1.or.ok2)) then
    goto 1
  else if (ok1.and.ok2) then
    if(abs(d1).lt.abs(d2)) then
      d=d1
    else
      d=d2
    endif
  else if (ok1) then
    d=d1
  else
    d=d2
  endif
  if(abs(d).gt.abs(0.5d0*olde)) goto 1
  u=x+d
  if(u-a.lt.tol2 .or. b-u.lt.tol2) d=sign(tol1,xm-x)
  endif
  if(dx.ge.0.d0) then
    e=a-x
  else
    e=b-x
  endif
  d=0.5*e
  if(abs(d).ge.tol1) then
    u=x+d
    fu=f(u)
  else
    u=x+sign(tol1,d)
    fu=f(u)
    if(fu.gt.fx)goto 3
  endif
  du=df(u)
  if(fu.le.fx) then
    a=x
    b=x
  endif
  v=w
1
2

```

```

fv=fw
dv=dw
w=x
fw=fx
dw=dx
x=u
fx=fu
dx=du
else
  if(u.lt.x) then
    a=u
    b=u
  endif
  if(fu.le.fw .or. w.eq.x) then
    v=w
    fv=fw
    dv=dw
    w=u
    fw=fu
    dw=du
  else if(fu.le.fv .or. v.eq.x .or. v.eq.w) then
    v=u
    fv=fu
    dv=du
  endif
endif
continue
pause 'dbrent exceeded maximum iterations'
xmin=x
dbrent=fx
return
END
C (C) Copr. 1986-92 Numerical Recipes Software +lj.

FUNCTION brent(ax,bx,cx,f,tol,xmin)
integer*4 ITMAX
real*8 brent,ax,bx,cx,xmin,f,CGOLD,ZEPS
PARAMETER (ITMAX=100,CGOLD=.3819660,ZEPS=1.0e-10)
integer*4 iter
real*8 a,b,d,e,etemp,fu,fv,fw,p,q,r,toll,tol2,u,v,w,x,xm

```

```

real*8 TOL
EXTERNAL f
a=min(ax,cx)
b=max(ax,cx)
v=bx
w=v
x=v
e=0.d0
fx=f(x)
fv=fx
fw=fx
do 11 iter=1,ITMAX
  xm=0.5d0*(a+b)
  toll=tol*abs(x)+ZEPS
  tol2=2.d0*toll
  if(abs(x-xm).le.(tol2-0.5d0*(b-a))) goto 3
  if(abs(e).gt.toll) then
    r=(x-w)*(fx-fv)
    q=(x-v)*(fx-fw)
    p=(x-v)*q-(x-w)*r
    q=2.*(q-r)
    if(q.gt.0.d0) p=-p
    q=abs(q)
    etemp=e
    e=d
    if(abs(p).ge.abs(0.5d0*q*etemp).or.
      & p.le.q*(a-x).or.p.ge.q*(b-x)) goto 1
    d=p/q
    u=x+d
    if(u-a.lt.tol2 .or. b-u.lt.tol2) d=sign(toll,xm-x)
    goto 2
  endif
  e=a-x
  else
    e=b-x
  endif
  d=CGOLD*e
  if(abs(d).ge.toll) then
    u=x+d
  else
    u=x+sign(toll,d)
  endif
  fu=f(u)
  if(fu.le.fx) then
    if(u.ge.x) then

```

```

a=x
else
b=x
endif
v=w
fv=fw
w=x
fw=fx
x=u
fx=fu
else
if(u.lt.x) then
a=u
else
b=u
endif
if(fu.le.fw .or. w.eq.x) then
v=w
fv=fw
w=u
fw=fu
else if(fu.le.fv .or. v.eq.x .or. v.eq.w) then
v=u
fv=fu
endif
endif
continue
pause 'brent exceed maximum iterations'
xmin=x
brent=fx
return
END

11
3
SUBROUTINE mbrak(ax,bx,cx,fa,fb,fc,func)
real*8 ax,bx,cx,fa,fb,fc,func,GOLD,GLIMIT,TINY
EXTERNAL func
parameter (GOLD=1.618034d0, GLIMIT=100.d0, TINY=1.0e-20)
real*8 dum,fu,q,r,u,ulim
fa=func(ax)
fb=func(bx)
if(fb.gt.fa)then
dum=ax
ax=bx
bx=qum
dum=fb
fb=fa
fa=qum
endif
cx=bx+GOLD*(bx-ax)
fc=func(cx)
if(fb.ge.fc)then
r=(bx-ax)*(fb-fc)
q=(bx-cx)*(fb-fa)
u=bx-(bx-cx)*q/(bx-ax)*r/(2.d0*sign(max(abs(q-r),TINY),q-r))
ulim=bx+GLIMIT*(cx-bx)
if((bx-u)*(u-cx).gt.0.d0)then
fu=func(u)
if(fu.lt.fc)then
ax=bx
fa=fb
bx=u
fb=fu
return
else if(fu.gt.fb)then
cx=u
fc=fu
return
endif
u=cx+GOLD*(cx-bx)
fu=func(u)
else if((cx-u)*(u-ulim).gt.0.d0)then
fu=func(u)
if(fu.lt.fc)then
bx=cx
cx=u
u=cx+GOLD*(cx-bx)
fb=fc
fc=fu
fu=func(u)
endif
else if((u-ulim)*(ulim-cx).ge.0.d0)then
u=ulim
fu=func(u)
else
u=cx+GOLD*(cx-bx)
fu=func(u)
endif

```

```

endif
ax=bx
bx=cx
cx=u
fa=fb
fb=fc
fc=fu
goto 1
endif
return
END

function f1dim(x)
integer*4 partdim
real*8 f1dim,x
parameter (partdim=5832)
integer*4 j
real*8 pcom(partdim),xicom(partdim)
real*8 spos(partdim),pos(partdim),acc(partdim)
real*8 df
real*8 inlboxx,inlboxy,inlboxz
COMMON /nr1linmin/ pcom,xicom
COMMON/BOX/ inlboxx,inlboxy,inlboxz
do j=1,partdim
  pos(j)=pcom(j)+x*xicom(j)
enddo
call assurebox(pos)
do j=1,partdim
  spos(j)=pos(j)*inlboxx
  spos(j+1)=pos(j+1)*inlboxy
  spos(j+2)=pos(j+2)*inlboxz
enddo
call force(spos,pos,acc)
df=0.d0
do j=1,partdim
  df=df+acc(j)*xicom(j)
enddo
df1dim=df
return
end

C====FINDLM=====
C Find local Minimum
subroutine findlm(spos,pos)
implicit none
integer*4 partdim
parameter (partdim=5832)
real*8 spos(partdim),pos(partdim),acc(partdim),vel(partdim)
real*8 eps,ftol
parameter (eps=1.E-16)
real*8 g(partdim),h(partdim)
real*8 hstep,ekin,epot,epotmin,epotakt,ekinmax
integer*4 i,j,its,iter
real*8 gg,dgg,gam
common/kob3/ hstep,ekin,epot,ekinmax

function df1dim(x)
integer*4 partdim
real*8 df1dim,x
parameter (partdim=5832)
integer*4 j
real*8 pcom(partdim),xicom(partdim)
real*8 spos(partdim),pos(partdim),acc(partdim)
real*8 df
real*8 inlboxx,inlboxy,inlboxz
COMMON /nr1linmin/ pcom,xicom
COMMON/BOX/ inlboxx,inlboxy,inlboxz
do j=1,partdim
  pos(j)=pcom(j)+x*xicom(j)
enddo
call assurebox(pos)
do j=1,partdim,3
  spos(j)=pos(j)*inlboxx
  spos(j+1)=pos(j+1)*inlboxy
  spos(j+2)=pos(j+2)*inlboxz
enddo
call analyse1(spos,pos,vel)
df1dim=epot
return
end

function df1dim(x)
integer*4 partdim
real*8 df1dim,x
parameter (partdim=5832)
integer*4 j
real*8 pcom(partdim),xicom(partdim),spos(partdim),pos(partdim)
real*8 vel(partdim)
real*8 inlboxx,inlboxy,inlboxz,hstep,ekin,epot,ekinmax
COMMON /nr1linmin/ pcom,xicom
COMMON/BOX/ inlboxx,inlboxy,inlboxz
common/kob3/ hstep,ekin,epot,ekinmax
do j=1,partdim
  vel(j)=0.d0
  pos(j)=pcom(j)+x*xicom(j)
enddo
call assurebox(pos)
do j=1,partdim,3
  spos(j)=pos(j)*inlboxx
  spos(j+1)=pos(j+1)*inlboxy
  spos(j+2)=pos(j+2)*inlboxz
enddo
call analyse1(spos,pos,vel)
df1dim=epot
return
end

```

```

C=====ASSUREBOX=====
c assure that pos is in box
c apply periodic boundary condition if not
  subroutine assurebox(pos)
    implicit none
    integer*4 partdim
    parameter (partdim=5832)
    real*8 pos(partdim)
    real*8 vol,lboxx,lboxy,lboxxz,lboxxd2,lboxyd2,lboxzd2
    integer*4 npart
    common/kob1/ vol,lboxxx,lboxy,lboxxz,lboxxxd2,lboxyxd2,lboxzxd2,npart
    do i=1,partdim,3
      89 continue
        if (pos(i).gt.lboxxx) then
          pos(i)=pos(i)-lboxx
          goto 89
        elseif (pos(i).lt.0.) then
          pos(i)=pos(i)+lboxx
          goto 89
        endif
        if (pos(i+1).gt.lboxy) then
          pos(i+1)=pos(i+1)-lboxy
          goto 89
        elseif (pos(i+1).lt.0.) then
          pos(i+1)=pos(i+1)+lboxy
          goto 89
        endif
        if (pos(i+2).gt.lboxz) then
          pos(i+2)=pos(i+2)-lboxz
          goto 89
        elseif (pos(i+2).lt.0.) then
          pos(i+2)=pos(i+2)+lboxz
          goto 89
        endif
      enddo
    end
  end
C=====ENDASSUREBOX=====

```

```

ftol=1.0E-10
do i=1,partdim
  vel(i)=0.d0
enddo
call analyse1(spos,pos,vel)
epotakt=epot
call force(spos,pos,acc)

do i=1,partdim
  g(i)=-acc(i)
  h(i)=g(i)
  acc(i)=h(i)
enddo

do its=1,2000
  iter=its
  call linmin(spos,pos,acc,epotmin)
  c print*, "linmin:", 2.d0*abs(epotmin-epotakt),
  c & ftol*(abs(epotmin)+abs(epotakt)+eps)
  & if (2.d0*abs(epotmin-epotakt).le.
    ftol*(abs(epotmin)+abs(epotakt)+eps))return
  call analyse1(spos,pos,vel)
  epotakt=epot
  call force(spos,pos,acc)
  gg=0.d0
  dgg=0.d0
  do i=1,partdim
    gg=gg+g(i)**2
    dgg=dgg+g(i)+g(i))*acc(i)
  enddo
  if (gg.eq.0.d0) return
  gam=dgg/gg
  do i=1,partdim
    g(i)=-acc(i)
    h(i)=g(i)+gam*h(i)
    acc(i)=h(i)
  enddo
enddo
print*, "No local minimum found"
return
end
C=====ENDFINDLM=====

```


Abbildungsverzeichnis

1	Schematische Darstellung eines glaskeramischen Materials.	1
1.1	Potentiale für die Si-O-, Si-Si- und O-O-Wechselwirkung nach Kramer <i>et al.</i> [29]. Die gestrichelten Linien zeigen $u_{\text{Si-O}}$ und $u_{\text{O-O}}$ ohne Modifikation für kleine Abstände	7
1.2	Periodische Randbedingungen für die Ewaldsummation.	10
2.1	Vereinfachtes Phasendiagramm von SiO_2 [26].	16
2.2	Idealisierte β -Kristobalit Einheitszelle.	16
2.3	Rotation der O-Atome um die Si-Si Verbindungsachse [26].	16
2.4	Geometrie und Aufteilung der Simulationsbox.	18
2.5	Schematische Darstellung zur Herstellung der Startkonfigurationen in 4 Schritten.	19
2.6	Verlauf der potentiellen Energie während der Equilibrierung der reinen Phasen (1. Schritt). Man beachte die um den Faktor 10 größere Zeitskala bei der Equilibrierung der flüssigen Konfigurationen.	20
2.7	Druck aufgetragen über der Temperatur für die reinen equilibrierten Phasen. P_{xx} , P_{yy} und P_{zz} sind die Diagonalelemente des Drucktensors. Das Inset zeigt zum Vergleich die Temperaturabhängigkeit des Drucks der reinen SiO_2 -Flüssigkeit über einen größeren Temperaturbereich. Die Daten des Insets stammen aus [13].	21
2.8	Verlauf der potentiellen Energie bei der Flüssigkeit und beim Kristall während der kurzen Relaxierung der freien Oberflächen zur Absättigung der <i>dangling bonds</i> (2. Schritt).	22
2.9	Dichteprofil der reinen Flüssigkeit nach dem Entfernen der Si- und O-Atome aus der Mitte der Simulationsbox und nach der Relaxierung der <i>dangling bonds</i> im 2. Schritt.	23
2.10	Verlauf der potentiellen Energie während der kurzen Nachrelaxierung unmittelbar nach dem Zusammensetzen der Konfigurationen. Dabei schließen sich die Lücken zwischen kristalliner und flüssiger Phase (4. Schritt).	24
2.11	Mittlere potentielle Energie der Si-Atome, über der z-Koordinate der Simulationsbox (Temperatur $T = 2900$ K). Die Zeit $t = 0$ bezeichnet den Zeitpunkt unmittelbar nach der 1.6 ps dauernden Phase der Nachrelaxierung aus Schritt 4. Die beiden Graphen stammen von zwei voneinander unabhängigen Läufen.	25

3.1	Schnappschüsse einer Konfiguration ([110]-Ansicht) zu verschiedenen Zeitpunkten (100 ps [oben], 1000 ps [in der Mitte] und 1500 ps [unten]) während eines längeren Simulationslaufes bei 3350 K. Deutlich ist das Abschmelzen der kristallinen Phase zu erkennen.	30
3.2	Schematische Darstellung der Zerlegung der Simulationsbox in Scheiben gleicher Dicke Δz zur Berechnung des zweidimensionalen statischen Strukturfaktors entlang der z-Koordinate der Simulationsbox. .	31
3.3	Idealisierter β -Kristobalit in [100]-Ansicht [entspricht der (x,y)-Ebene der Simulationsbox]. Dies stellt ein einfaches zweidimensionales quadratisches Gitter mit der Gitterkonstante $a_{2d} = 2.5 \text{ \AA}$ dar. Die Scheiben zur Berechnung des 2d-Strukturfaktors sind parallel zu dieser Ebene. .	32
3.4	Idealisierter β -Kristobalit in [110]-Ansicht [entspricht der (y-z)-Ebene der Simulationsbox]. Die Scheiben zur Berechnung des 2d-Strukturfaktors stehen senkrecht auf dieser Ebene.	32
3.5	Partieller (Si-Si) Strukturfaktor des bei 3000 K equilibrierten reinen β -Kristobalits in der (x,y)-Ebene. Die Scheibendicke Δz beträgt 60 \AA .	34
3.6	Partieller (Si-Si) Strukturfaktor des bei 3000 K equilibrierten reinen β -Kristobalits in der (x,y)-Ebene. Die Scheibendicke Δz beträgt 0.6 \AA .	34
3.7	Zweidimensionale ($\Delta z = 0.6 \text{ \AA}$) partielle Strukturfaktoren der reinen bulk-Flüssigkeit bei $T = 3000 \text{ K}$	36
3.8	Zweidimensionale ($\Delta z = 0.6 \text{ \AA}$) partielle Strukturfaktoren des reinen bulk-Kristalls bei $T = 3000 \text{ K}$	36
3.9	Vergleich des 2d partiellen statischen Strukturfaktors (Si-Si) zwischen der flüssigen und der kristallinen Phase ($T = 3000 \text{ K}$), gemittelt über jeweils 1000 Scheiben der Dicke 0.6 \AA	37
3.10	Intensität des 1. Bragg-Peaks, aufgetragen über der z-Koordinate der Simulationsbox. Diese Kurve wurde aus einem Schnappschuß einer einzigen Konfiguration bei der Zeit $t = 0 \text{ ps}$ und der Temperatur $T = 3000 \text{ K}$ erzeugt.	38
3.11	Intensitäten des jeweils ersten Peaks der verschiedenen Anteile des 2d statischen Strukturfaktors für das gemischte System bei $T = 3000 \text{ K}$. Die Kurven wurden über 4 unabhängige Läufe und jeweils 100 zeitlich äquidistante Konfigurationen gemittelt.	38
3.12	Beispiel für den zeitlichen Verlauf der Intensität des 1. Bragg-Peaks (farbkodiert), aufgetragen über der z-Koordinate der Simulationsbox. Die Schnappschüsse wurden während eines NVT-Laufs bei $T = 2900 \text{ K}$ im Abstand von 16 ps gemacht. Die Scheiben hatten eine Dicke von $\Delta z = 2 \text{ \AA}$	39
3.13	Farbkodierte Intensität des 1. Bragg-Peaks aufgetragen über der Zeit t und der z-Koordinate der Simulationsbox, für 3 voneinander unabhängige NVT-Simulationen bei $T = 3000 \text{ K}$	40

3.14	Farbkodierte Intensität des 1. Bragg-Peaks aufgetragen über der Zeit t und der z -Koordinate der Simulationsbox, für 2 identische NVT-Simulationen bei $T = 3000$ K, mit identischen Startkonfigurationen aber unterschiedlichen Zufallszahlen.	41
3.15	Zeitlicher Verlauf der Intensität des über die ganze Simulationsbox gemittelten ersten Bragg-Peaks aller NVT-Läufe bei allen Temperaturen.	42
3.16	Zeitlicher Verlauf der Intensität des ersten Peaks in $S_{\text{SiSi}}(q)$, mit $q = 1.25 \text{ \AA}^{-1}$. Bei den Läufen handelt es sich um NVT-Simulationen bei $T = 3100$ K.	43
3.17	Dichteprofil der Si- und O-Atome im reinen bulk-Kristall. Die Auflösung beträgt $\Delta z = 0.06 \text{ \AA}$. Es wurde über 10 unabhängige Läufe mit jeweils 100 zeitlich äquidistanten ($\Delta t = 1.6$ ps) Konfigurationen gemittelt.	44
3.18	Vergleich der Dichteprofile zwischen reinem bulk-Kristall und reiner bulk-Flüssigkeit für die verschiedenen Atomsorten.	45
3.19	Typisches Dichteprofil der Si- und O-Atome für das flüssig/kristalline System. Es handelt sich hier um den Lauf Nr. 2 aus Anhang A.3	46
3.20	2d partielle Paarkorrelationsfunktionen der rein flüssigen SiO_2 bulk-Systeme für verschiedene Temperaturen. Die Insets zeigen jeweils einen stark vergrößerten Ausschnitt für den Bereich des ersten Peaks. Die Dicke der Scheiben beträgt $\Delta z = 1.02 \text{ \AA}$	48
3.21	2d partielle Paarkorrelationsfunktionen der reinen SiO_2 bulk-Systeme für die flüssige (durchgezogene Linien) und die kristalline (gestrichelte Linie) Phase. Für die kristalline Phase sind zum Vergleich außerdem die $3d-g_{\alpha\beta}(r)$ eingezeichnet.	49
3.22	Si-Si Paarkorrelationsfunktion $g_{\text{SiSi}}^{2d}(r)$ aus verschiedenen Bereichen der Simulationsbox. Die Daten sind gemittelt über 4 unabhängige NVT-Läufe bei $T = 3000$ K über jeweils 100 Konfigurationen ($\Delta t = 16$ ps). Es handelt sich dabei um die Läufe Nr. 2, 4, 7 und 8 aus Anhang A.3 und A.4. Während des Mittelungszeitraums waren die verwendeten Grenzschichten stabil, d.h. der Kristall ist nicht weggeschmolzen.	52
3.23	Verlauf verschiedener Peaks der Paarkorrelationsfunktion $g_{\text{SiSi}}^{2d}(r)$ aufgetragen über der z -Koordinate der Simulationsbox. Die grauen Balken markieren eine Abschätzung der Grenzschicht.	53
3.24	Si-Si- und O-O-Koordinationszahlverteilung für die rein flüssige und die rein kristalline Phase, berechnet aus den reinen bulk-Systemen.	55
3.25	Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahlverteilungen für die rein flüssige und die rein kristalline Phase.	55
3.26	Koordinationszahlverteilungen, aufgetragen über der z -Koordinate der Simulationsbox. Die gestrichelten Linien zeigen die Si-Si-Koordination und die durchgezogenen Linien zeigen die O-O-Koordination.	57

3.27	Definition der Ringlänge n : Der kürzeste geschlossene Weg aufeinanderfolgender -Si-O- Elemente, der zwei verschiedene O-Nachbarn eines Si-Atoms miteinander verbindet, bildet einen Ring. Die Anzahl der Si-Atome innerhalb dieses Rings bezeichnet man als dessen Ringlänge n (vgl. dazu auch [45]).	58
3.28	Verteilung der Ringlängen $P(n, z)$ aufgetragen über der z-Koordinate der Simulationsbox. Die Daten sind dabei so normiert, daß $\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{z=0}^{L_z} P(n, z) = 1$. Zusätzlich ist zum Vergleich der Verlauf der Intensität des ersten Bragg-Peaks eingezeichnet.	59
3.29	Verteilung der Ringlängen $P(n, z)$ aufgetragen über der z-Koordinate der Simulationsbox. Die Normierung wurde hier so gewählt, daß $\sum_{z=0}^{L_z} P(n_i, z) = 1$, $n_i = \{2, 4\}$. Auch hier ist zum Vergleich der Verlauf der Intensität des ersten Bragg-Peaks eingezeichnet.	60
3.30	Verteilung der Ringlängen $P(n)$ für die rein flüssigen (durchgezogene Linien) und rein kristallinen SiO_2 -Systeme (gestrichelte Linie).	61
3.31	Vergleich der verschiedenen Bondwinkelverteilungen zwischen der reinen Flüssigkeit und dem reinen Kristall bei einer Temperatur von $T = 3000$ K.	64
3.32	Temperaturabhängigkeit der Si-Si-Si-Bondwinkelverteilung der reinen Flüssigkeit und des reinen Kristalls. Die Insets zeigen jeweils vergrößerte Ausschnitte. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur für jeden 50. Meßpunkt ein Symbol in die Kurven eingezeichnet.	65
3.33	Si-Si-Si Bondwinkelverteilungen in verschiedenen Bereichen der Simulationsbox des gemischten Systems.	65
3.34	Verlauf verschiedener Peaks der Si-Si-Si Bondwinkelverteilung aufgetragen über der z-Koordinate der Simulationsbox.	66
3.35	Verlauf des Peaks bei $\theta = 100^\circ$ und $\theta = 150^\circ$ der Si-O-Si Bondwinkelverteilung aufgetragen über der z-Koordinate der Simulationsbox.	67
3.36	Verteilung der potentiellen Energie der Einzelatome für verschiedene Temperaturen und Zustandsphasen. Die Insets zeigen jeweils Ausschnittvergrößerungen der Maxima.	69
3.37	Potentielle Energie der Einzeleatome, gemittelt über dünne Scheiben parallel zur (x,y)-Ebene, aufgetragen über der z-Koordinate der Simulationsbox.	70
3.38	Vergleich der verschiedenen untersuchten statischen Ordnungsparameter im Bereich der Grenzschicht.	71
4.1	Entwicklung der Temperatur vor und nach dem Abschalten des Thermostaten. Die vertikale Linie markiert den Zeitpunkt, zu dem der Thermostat abgeschaltet wurde.	74

4.2	Farbkodierte Intensität des ersten Bragg-Peaks aufgetragen über der Zeit (x-Achse) und der z-Koordinate der Simulationsbox (y-Achse). Von $t = 0$ ps bis $t = 1008$ ps war der Thermostat eingeschaltet ($T = 3000$ K). Für Zeiten $t > 1008$ ps war der Thermostat ausgeschaltet.	75
4.3	Temperaturabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrates der Si- und der O-Atome in der Flüssigkeit. Wir definieren den Bereich der Flüssigkeit dabei wie in Abbildung 4.4 angegeben.	77
4.4	Definition der einzelnen Bereiche zur Berechnung des mittleren Verschiebungsquadrates. Im oberen Bild ist zum Vergleich der 1. Bragg-Peak aus dem statischen Strukturfaktor und im unteren die Ringverteilung der 2er-Ringe aufgetragen.	79
4.5	Mittleres Verschiebungsquadrat der Si- und der O-Atome in verschiedenen Bereichen der Simulationsbox. Zur Definition der einzelnen Bereiche siehe Abb. 4.4.	80
4.6	Mittleres Verschiebungsquadrat der Si- und der O-Atome in der Grenzschicht, aufgeschlüsselt nach parallelem und senkrechtem Anteil. . . .	82
4.7	Diffusionskonstanten der Si- und der O-Atome aufgetragen über der z-Koordinate der Simulationsbox. Die Kurven wurden geglättet. Die ungeglätteten Daten sind für die beiden höheren Temperaturen in Form von Symbolen eingezeichnet (Stern-Symbol: 3250K, Plus-Symbol: 3100K).	84
5.1	Die Zustandsdichte $g(\nu)$, berechnet mit der Formel 5.5, für die Temperatur $T = 30$ K. Die Kurve mit der Abkühlrate $\gamma = 1.8 \cdot 10^{12}$ K/s ist aus [12] entnommen. Das Inset zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Bereichs der kleinen Frequenzen $0 < \nu < 4$ THz.	87
5.2	Die Zustandsdichte des instantan abgekühlten Systems, aufgespalten in die Anteile der x- und y-Komponente und die z-Komponente der Geschwindigkeiten in Gleichung 5.5. Das Inset zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Bereichs der kleinen Frequenzen $0 \leq \nu \leq 4$ THz. .	89
5.3	Verlauf der potentiellen Energie während eines NVE-Laufs mit der inhärenten Struktur als Startkonfiguration. Das Inset zeigt eine Ausschnittvergrößerung.	90
5.4	Verschiebungsvektoren der einzelnen Teilchen zwischen zwei Schnappschüssen, die jeweils in einem Energiemaximum und dem darauf folgenden Energieminimum (siehe Abb. 5.3) gemacht wurden.	91
5.5	Zustandsdichte $g(\nu)$ aus der inhärenten Struktur, bei einer Temperatur von $T = 3$ K. Das Inset zeigt eine Ausschnittvergrößerung des niederfrequenten Bereichs.	92

5.6	Vergleich der Zustandsdichte des kleinen ($L_z = 61 \text{ \AA}$, $N=2000$ Teilchen) und des großen ($z = 81 \text{ \AA}$, $N=2600$ Teilchen) Systems. Das Inset zeigt einen vergrößerten Ausschnitt von $g(\nu)/\nu^2$ im Bereich der kleinen Frequenzen ($0 < \nu < 3\text{THz}$) in logarithmischer Auftragung. Sowohl für das kleine als auch für das große System erfolgte jeweils eine Mittelung über 10 voneinander unabhängigen Läufen.	93
A.1	NVT-Ensemble, $T = 2900\text{K}$, Lauf 1-5	100
A.2	NVT-Ensemble, $T = 2900\text{K}$, Lauf 6-10	101
A.3	NVT-Ensemble, $T = 3000\text{K}$, Lauf 1-5	102
A.4	NVT-Ensemble, $T = 3000\text{K}$, Lauf 6-10	103
A.5	NVT-Ensemble, $T = 3100\text{K}$, Lauf 1-5	104
A.6	NVT-Ensemble, $T = 3100\text{K}$, Lauf 6-10	105
A.7	NVE-Ensemble, $T = 2900\text{K}$, Lauf 1-5	106
A.8	NVE-Ensemble, $T = 2900\text{K}$, Lauf 6-10	107
A.9	NVE-Ensemble, $T = 3000\text{K}$, Lauf 1-5	108
A.10	NVE-Ensemble, $T = 3000\text{K}$, Lauf 6-10	109
A.11	NVE-Ensemble, $T = 3100\text{K}$, Lauf 1-5	110
A.12	NVE-Ensemble, $T = 3100\text{K}$, Lauf 6-10	111

Tabellenverzeichnis

2.1	Temperaturen und Equilibrierungszeiten der rein flüssigen und der rein kristallinen Konfigurationen.	24
3.1	Positionen der wichtigsten Minima und Maxima in $g_{\alpha\beta}(r)$. Alle angegebenen Werte sind Aufgrund der begrenzten Ortsauflösung mit einem Fehler von $\pm 0.05 \text{ \AA}$ behaftet. Die Positionen sind im von uns untersuchten Temperaturbereich temperaturunabhängig.	52
5.1	Frequenzen der 3 langwelligsten transversalen Schallmoden für das große und das kleine System.	94

Literaturverzeichnis

- [1] Bach (Hrsg.). „*Low Thermal Expansion Glass Ceramics*“. Springer, Berlin, 1995.
- [2] B. J. Alder and T. E. Wainwright. *J. Chem. Phys.*, **33**:1439, 1960.
- [3] R. J. Bell and P. Dean. *Disc. of the Faraday Society*, **50**:55, 1970.
- [4] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, and Y. Matsui. *Phys. Rev. Lett.*, **61**:869, 1988.
- [5] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, and R. A. van Santen. *Phys. Rev. Lett.*, **64**:1955, 1990.
- [6] C. A. Angell, J. H. R. Clarke, and L. V. Woodcock. „*Interaction Potentials and Glass Formation: A Survey of Computer Experiments in Advances in Chemical Physics*“. John Wiley & Sons, New York, 1981.
- [7] S. R. Elliott. „*Physics of Amorphous Materials*“. Longman Scientific & Technical, New York, 1983.
- [8] J. P. Hansen and I. R. McDonald. „*Theory of Simple Liquids*“. Academic Press, London, 1976.
- [9] M. P. Allen and D. J. Tildesley. „*Computersimulation of Liquids*“. Oxford Science Publications, New York, 1996.
- [10] D. Frenkel and B. Smit. „*Understanding Molecular Simulation*“. Academic Press, San Diego, 1996.
- [11] K. Vollmayr. „*Abkühlratenabhängigkeiten von strukturellen Gläsern: Eine Computersimulation*“. Dissertation, Universität Mainz, 1995.
- [12] J. Horbach. „*Molekulardynamiksimulation zum Glasübergang von Silikatschmelzen*“. Dissertation, Universität Mainz, 1998.
- [13] J. Horbach and W. Kob. „Static and Dynamic Properties of a Viscous Silica Melt“. *Phys. Rev. B*, **60**:3169, 1999.

- [14] T. Stühn. „*Methoden zur Equilibrierung unterkühlter Flüssigkeiten*“. Diplomarbeit, Universität Mainz, 2000.
- [15] J. Horbach, W. Kob, and K. Binder. „Molecular dynamics simulation of the dynamics of supercooled silica“. *Phil. Mag. B*, **77**:297, 1998.
- [16] J. Horbach and K. Binder. „Amorphous silica between confining walls and under shear: A computer simulation study“. *J. Chem. Phys.*, **117**:10796–10804, 2002.
- [17] A. Roder. „*Molekulardynamik-Simulation zu Oberflächeneigenschaften von Siliziumdioxid-Schmelzen*“. Dissertation, Universität Mainz, 2002.
- [18] C. Mischler. „*Molekulardynamik-Simulation zur Struktur von SiO₂-Oberflächen mit adsorbiertem Wasser*“. Dissertation, Universität Mainz, 2002.
- [19] K. Binder. *Phys. Rev. A*, **25**:1699, 1982.
- [20] Yuhai Tu, J. Tersoff, G. Grinstein, and D. Vanderbilt. „Properties of a Continuous-Random-Network Model for Amorphous Systems“. *Phys. Rev. Lett.*, **81**:4899–4902, 1998.
- [21] R. L. Davidchack and B. B. Laird. *J. Chem. Phys.*, **118**:7651, 2003.
- [22] A. Kyrlidis and R. A. Brown. *Phys. Rev. Lett.*, **51**:5832, 1995.
- [23] A. Mori, R. Manabe, and K. Nishioka. *Phys. Rev. Lett.*, **51**:R3831, 1995.
- [24] E. Burke and J. Q. Broughton. *J. Chem. Phys.*, **89**:1030, 1988.
- [25] F. Varnik. „*Molekulardynamik Simulationen zum Glasübergang in Makromolekularen Filmen*“. Dissertation, Universität Mainz, 2000.
- [26] P. J. Heaney, C. T. Prewitt, and G. V. Gibbs, editors. „*Silica*“, volume **29** of *Reviews in Mineralogy*. John Wiley & Sons, 1994.
- [27] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder. „Cooling-rate effects in amorphous silica: A computer-simulation study“. *Phys. Rev. B*, **54**:15808, 1996.
- [28] C. Rickwardt. „*Anwendung der Pfadintegral-Monte-Carlo Methode zur Berechnung thermischer Eigenschaften von Silizium und SiO₂*“. Dissertation, Universität Mainz, 1998.
- [29] G. J. Kramer and R. A. van Santen. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**:6435, 1991.
- [30] J.-L. Barrat. *private Mitteilung*.
- [31] F. W. Küsteg and A. Thiel. „*Rechentafeln für die chemische Analytik*“. Walter de Gruyter, Berlin, 1985.

- [32] P. P. Ewald. *Annalen der Physik*, **64**:253, 1921.
- [33] M. J. Lighthill. „*Einführung in die Fourier-Analyse*“. Bibliographisches Institut, Mannheim, 1966.
- [34] J. de Joannis, A. Arnold, and C. Holm. „Electrostatics in periodic slab geometries II“. *J. Chem. Phys.*, **117**:2503, 2002.
- [35] C. Rickwardt, P. Nielaba, and M. H. Mueser. „Path integral Monte Carlo simulations of silicates“. *Phys. Rev. B*, **63**, 2001.
- [36] M. T. Dove, D. A. Keen, A. C. Hannon, and I. P. Swainson. „Direct measurement of the Si-O bond length and orientational disorder in the high-temperature phase of cristobalite“. *Phys. Chem. Minerals*, **24**:311–317, 1997.
- [37] S. M. Levine and S. H. Garofalini. *J. Chem. Phys.*, **86**:2997, 1986.
- [38] B. P. Feuston and S. H. Garofalini. *J. Chem. Phys.*, **91**:564, 1989.
- [39] O. V. Mazurin, M. V. Streltsina, and T. P. Shvaiko-Shvaikovskaya. „*Handbook of glass data*“. Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [40] D. P. Landau, S. P. Lewis, and H. B. Schuttler (Eds.). „*Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics XIII*“. Springer, Berlin, 2001.
- [41] D. M. Heyes. „Pressure tensor of partial-charge and point-dipole lattices with bulk and surface geometries“. *Phys. Rev. B*, **49**:755–764, 1994.
- [42] A. Roder, W. Kob, and K. Binder. „Structure and dynamics of amorphous silica surfaces“. *J. Chem. Phys.*, **114**:7602–7614, 2001.
- [43] B. B. Laird and A. D. J. Haymet. „The crystal-liquid interface of a body-centered-cubic-forming substance: Computer simulations of the r^{-6} potential“. *J. Chem. Phys.*, **91**:3638, 1989.
- [44] A. Winkler. „*Molekulardynamik-Untersuchungen zur atomistischen Struktur und Dynamik von binären Mischgläsern*“. Dissertation, Universität Mainz, 2002.
- [45] A. C. Wright and J. A. E. Desa. *Phys. Chem. Glasses*, **19**:140, 1978.
- [46] P. J. Heaney. „Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs“. *Reviews in Mineralogy*, **29**:1–32.
- [47] D. Ceresoli, M. Bernasconi, and S. Iarlori. „Two-membered silicon rings on the dehydroxylated surface of silica“. *Phys. Rev. Lett.*, **84**:3887–3890, 2000.
- [48] R. L. Mozzi and B. E. Warren. *J. Appl. Cryst.*, **2**:164, 1969.

- [49] P. G. Coombs *et al.* *Phil. Mag.*, **51**:L39, 1985.
- [50] J. R. G. DaSilva, D. G. Pinatti, C. E. Anderson, and M. L. Rudee. *Phil. Mag.*, **31**:713, 1975.
- [51] W. Götze. „*Liquids, freezing and the glass transition*“. Les Houches. Session LI. North-Holland, Amsterdam, 1991.
- [52] J. Horbach, W. Kob, K. Binder, and C. A. Angell. „Finite size effects in simulations of glass dynamics“. *Phys. Rev. E*, **54**:R5897, 1996.
- [53] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. „*Solid State Physics*“. Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [54] S. N. Taraskin and S. R. Elliott. „Nature of vibrational excitations in vitreous silica“. *Phys. Rev. B*, **56**:8605–8622, 1997.
- [55] C. A. Angell, Y. Yue, L. M. Wang, J. R. D. Copley, S. Borick, and S. Mossa. „Potential energy, relaxation, vibrational dynamics and the boson peak of hyperquenched glasses“. *J. Phys.: Cond. Mat.*, **15**:S1051–S1068, 2003.
- [56] M. T. Dove. „*Introduction to Lattice Dynamics*“. Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [57] J. Honerkamp. „*Stochastische Dynamische Systeme*“. VCH, Weinheim, 1990.
- [58] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. „*Numerical Recipes*“. Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [59] J. Horbach, W. Kob, and K. Binder. „The Dynamics of Supercooled Silica: Acoustic Modes and Boson Peak“. *J. Non-Chr. Solids*, **235-237**:320, 1998.
- [60] J. Horbach, W. Kob, and K. Binder. „Specific heat of amorphous silica within the harmonic approximation“. *J. Phys. Chem. B*, **103**:4104–4108, 1999.
- [61] F. Terki, C. Levelut, M. Boissier, and J. Pelous. *Phys. Rev. B*, **53**:2411, 1996.