

**Molekulardynamik–Untersuchungen  
zur atomistischen Struktur & Dynamik  
von binären Mischgläsern  
(Na<sub>2</sub>O)(x · SiO<sub>2</sub>) und (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(2 · SiO<sub>2</sub>)**

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES GRADES  
„DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN“  
AM FACHBEREICH PHYSIK DER  
JOHANNES GUTENBERG–UNIVERSITÄT  
MAINZ

vorgelegt von

**Anke Winkler**  
geboren in Idar–Oberstein

Mainz, im Mai 2002

---

*Datum der mündlichen Prüfung:* 9. Juli 2002

Anke Winkler

**Molekulardynamik–Untersuchungen  
zur atomistischen Struktur & Dynamik  
von binären Mischgläsern  
(Na<sub>2</sub>O)(x · SiO<sub>2</sub>) und (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(2 · SiO<sub>2</sub>)**

In dieser Arbeit werden mit Hilfe von Molekulardynamik–Computersimulationen die Struktur und Dynamik silikatischer Gläser und Schmelzen untersucht. Betrachtet werden die Systeme „NSx“ = (Na<sub>2</sub>O)(x · SiO<sub>2</sub>) mit x = 2, 3, 5 und „AS2“ = (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(2 · SiO<sub>2</sub>).

Zur Beschreibung der mikroskopischen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen wurde ein Potenzialmodell entwickelt, das auf einem effektiven Paarpotenzial aus der Literatur aufbaut. Ausgehend von Gleichgewichtskonfigurationen bei Temperaturen im Bereich von 6100 K  $\geq T \geq$  2100 K werden Teilchentrajektorien über mehrere Nanosekunden analysiert. Zusätzliche Abkühläufe ermöglichen die Untersuchung der Glasstruktur der Systeme bei 100 K (NSx) bzw. 300 K (AS2).

Der Netzwerkmodifikator Na<sub>2</sub>O bricht das tetraedrische SiO<sub>4</sub>–Netzwerk von reinem SiO<sub>2</sub> auf, was zum verstärkten Auftreten lokaler Fehlorderungen führt. Es entsteht eine zusätzliche Struktur auf einer intermediären Längenskala, die bei allen Systemen NSx etwa dem Abstand übernächster Na– bzw. Si–Nachbarn eines Na–Atoms entspricht.

Die Dynamik aller Komponenten der Systeme NSx ist um zwei bis drei Größenordnungen schneller als in reinem SiO<sub>2</sub>. Sie beschleunigt sich mit zunehmender Na–Konzentration. Die Bewegung der Si– und O–Atome ist bei tiefen Temperaturen auf der Zeitskala der Na–Diffusion eingefroren. Letztere zeigt Arrhenius–Verhalten, wobei die Aktivierungsenergien wie im Experiment mit wachsender Na–Konzentration abnehmen. Die vibratorische Dynamik zeichnet sich durch eine starke Beeinflussung intratetraedrischer Schwingungsmoden aus: Das Auftreten weicher Moden führt zu einem Verschwinden der Doppelpeakstruktur im Spektrum oberhalb von 30 THz. Na–Moden dominieren die Zustandsdichten bei tiefen und mittleren Frequenzen.

Im Gegensatz zu Na<sub>2</sub>O kann Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in die tetraedrische Netzwerkstruktur eingebunden werden. Während Aluminium in reinem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sechsfach koordiniert auftritt, zeichnet sich AS2 durch eine verknüpfte Polyederstruktur aus, die überwiegend aus AlO<sub>4</sub>– und SiO<sub>4</sub>–Tetraedern besteht. Allerdings bevorzugen die AlO<sub>4</sub>–Tetraeder lokal eine andere Ordnung als die SiO<sub>4</sub>–Tetraeder, um den nötigen lokalen Ladungsausgleich für die Al<sup>3+</sup>–Ionen zu gewährleisten. Das System zeigt einen hohen Anteil an 3(Si, Al)O<sub>4</sub>–Bausteinen. Sauerstoff ist hierbei dreifach koordiniert, mit mindestens einem Al–Atom als nächstem Nachbarn. Diese „3–Cluster“ äußern sich im Auftreten zweier typischer Al–Al–Bindungslängen. Auf intermediären Längenskalen führt die bevorzugte Anordnung von Al–Atomen nahe anderer Al–Atome zur Ausbildung eines Al–reichen perkolierenden Netzwerks, das die SiO<sub>4</sub>–Tetraederstruktur durchdringt.

Die Al–O– und die Si–O–Bindung in AS2 haben eine nahezu gleiche Länge, prägen aber die vibratorische Dynamik des Systems in unterschiedlicher Weise. Die AlO<sub>4</sub>–Bausteine zeigen wesentlich weichere intratetraedrische Schwingungsmoden als die SiO<sub>4</sub>–Bausteine. Auch die diffusive Dynamik aller Komponenten wird durch den Zusatz von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Vergleich zu SiO<sub>2</sub> um fast zwei Größenordnungen erhöht. Die Al–Diffusion ist hierbei deutlich schneller als die Si–Diffusion.

*Kein Material überwindet so sehr die Materie wie das Glas.  
Von allen Stoffen, die wir haben, wirkt es am elementarsten.  
Es spiegelt den Himmel und die Sonne,  
es ist wie liches Wasser,  
und es hat einen Reichtum der Möglichkeiten  
an Farbe, Form, Charakter,  
der wirklich nicht zu erschöpfen ist,  
und der keinen Menschen gleichgültig lassen kann.*

*Paul Scheerbarth*

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Simulationemethode</b>	<b>9</b>
1.1 Molekulardynamik(MD)–Simulation . . . . .	12
1.2 Anfangs– und Randbedingungen . . . . .	13
1.3 Der Velocity–Verlet–Algorithmus . . . . .	14
1.4 Das BKS–Potenzial . . . . .	16
1.5 Ewald–Summation . . . . .	19
1.6 Mikroskopisches Modell . . . . .	24
1.7 Details zur Simulation . . . . .	30
1.7.1 Simulationsprozess . . . . .	30
1.7.2 Parallelisierung . . . . .	32
<b>2 Natriumsilikat</b>	<b>35</b>
2.1 Untersuchte Systeme . . . . .	37
2.2 Bisherige Simulationen . . . . .	38
2.3 Struktur und diffusive Dynamik . . . . .	39
2.3.1 Partielle Paarkorrelationsfunktionen I . . . . .	39
2.3.2 Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahlen . . . . .	46
2.3.3 Partielle statische Strukturaktoren . . . . .	50
2.3.4 Ringlängenverteilung . . . . .	55
2.3.5 Dynamische Eigenschaften . . . . .	61
2.3.6 Selbstdiffusionskonstanten . . . . .	65
2.4 Struktur bei tiefen Temperaturen . . . . .	67
2.4.1 Partielle Paarkorrelationsfunktionen II . . . . .	68
2.4.2 Koordinationszahlverteilungen . . . . .	71
2.5 Hochfrequenzdynamik . . . . .	75
2.5.1 Die Zustandsdichte in harmonischer Approximation . . . . .	76
2.5.2 Atomart–spezifische Anteile . . . . .	79
2.5.3 Aufspaltung hinsichtlich Koordinierung . . . . .	81
2.5.4 Experimentelle Zustandsdichten . . . . .	86
2.5.5 Debye–Theorie und spezifische Wärme . . . . .	87

<b>3</b>	<b>Aluminiumsilikat</b>	<b>89</b>
3.1	Experimente zu amorphen Aluminiumsilikatsystemen . . . . .	92
3.2	Simulationsdetails . . . . .	94
3.3	Strukturelle Eigenschaften . . . . .	96
3.3.1	Partielle Paarkorrelationsfunktionen . . . . .	96
3.3.2	Koordinationszahlverteilungen . . . . .	102
3.3.3	Ringlängenverteilung . . . . .	112
3.3.4	Statische Strukturfaktoren . . . . .	114
3.4	Dynamische Eigenschaften . . . . .	122
3.4.1	Intermediäre Streufunktionen . . . . .	122
3.4.2	Mittlere Verschiebungsquadrate . . . . .	126
3.4.3	Selbstdiffusionskonstanten . . . . .	127
3.4.4	Hochfrequenzdynamik . . . . .	129
	<b>Zusammenfassung &amp; Ausblick</b>	<b>131</b>
	<b>Anhang</b>	<b>139</b>
	<b>A Natrium- &amp; Aluminiumwechselwirkungen</b>	<b>139</b>
	<b>B Programme</b>	<b>143</b>
B.1	mdAS2kmax6np32_1a.f . . . . .	144
B.2	histo_sina5.f . . . . .	175
B.3	SiNaKette4.f90 . . . . .	179
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>183</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>189</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>191</b>

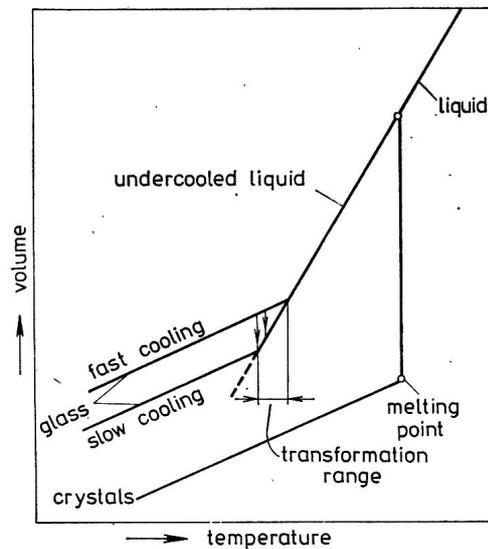
# Einleitung

Quarzsand ( $\text{SiO}_2$ ), Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), Kalk ( $\text{CaCO}_3$ ) — im Wesentlichen durch Zusammenschmelzen und Abkühlen dieser drei Komponenten entsteht der wohl bekannteste Vertreter *silikatischer Mischgläser*, Fensterglas.

Im wissenschaftlichen Sinn versteht man unter *Gläsern* allgemein Feststoffe, die sich in einem amorphen, nichtkristallinen Zustand befinden. Die Struktur dieser Systeme ähnelt der einer Flüssigkeit, d.h. es liegt keine Fernordnung vor.

Kühlt man eine Flüssigkeit ab, so kann diese entweder bei der Schmelztemperatur  $T_m$  kristallisieren oder sie „unterkühlt“ unterhalb  $T_m$  und geht schließlich in einen ungeordneten *Glaszustand* über. Es handelt sich um einen metastabilen Zustand; das System kommt auf der Zeitskala des Experiments nicht ins Gleichgewicht. *Glasbildner* lassen sich beim Abkühlen durch eine drastische Verlangsamung der Dynamik charakterisieren; die Struktur ändert sich nur graduell und ist von der einer Flüssigkeit nicht zu unterscheiden.

Der Flüssig–Glas–Übergang zeigt im Experiment typische statische Eigenschaften, die zu unterschiedlichen Definitionen der *Glasübergangstemperatur* führten (vgl. [1, 2]). Im  $VT$ -Diagramm (siehe Abb. 1) lässt sich der Glasübergang lediglich durch eine allmähliche Änderung der Steigung charakterisieren. Sowohl die Wärmekapazität  $c_p(T)$  als auch die Ableitung  $(\partial V/\partial T)_p$  des Volumens bei konstantem Druck zeigen eine mehr oder weniger ausgeprägte Unstetigkeit bei der *kalometrischen Glasübergangstemperatur*  $T_g$ . Allerdings hängt  $T_g$  von der Kühlrate ab und ist daher nicht wohldefiniert. Die Viskositäten steigen in der Nähe des Flüssig–Glas–Übergangs um mehrere Dekaden. Um einen Richtwert zu haben, definiert man häufig experimentell die Glasübergangstemperatur als diejenige Temperatur, bei der die Viskosität den Wert  $10^{13}$  Poise erreicht. Die Viskosität erlaubt insbesondere auch die Klassifizierung von Glasbildnern in „starke“ und „schwache“ nach Angell [3]. Entscheidend hierbei ist, ob die Viskositäten oberhalb  $T_g$  Arrheniusverhalten,  $\eta(T) = \eta_0 \exp(B/T)$ ,  $B > 0$ , zeigen, wie etwa  $\text{SiO}_2$ , oder durch ein Vogel–Fulcher–Gesetz,  $\eta(T) = \eta_0 \exp(B/k_B(T - T_0))$ ,  $B > 0$ , beschrieben werden können [4, 5]. Als ideale Glasübergangstemperatur lässt sich hier die *Vogel–Fulcher–Temperatur*  $T_0$  interpretieren. Eine andere Definition ist die *Kauzmann–Temperatur*, bei der die Überschussentropie der unterkühlten Flüssigkeit gegenüber dem Kristall null wird [6].



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung der Volumenänderung einer Flüssigkeit mit sinkender Temperatur. Am Schmelzpunkt  $T_m$  findet ein Phasenübergang erster Ordnung statt, bei dem die Schmelze in den Kristall übergeht. Im Übergangsbereich unterkühlte Flüssigkeit – Glas ist die Definition einer „Glasübergangstemperatur“ problematisch. Da der Übergang in den Glaszustand quasi kontinuierlich erfolgt, ist die Übergangstemperatur  $T_g$  nicht wohl definiert.  $T_g$  hängt von der Vorgeschichte des Materials (Kühlrate) ab (aus [7]).

Die beschriebenen Eigenschaften des Flüssig–Glas–Übergangs legen die Interpretation des Phänomens als statischen Phasenübergang erster oder zweiter Ordnung nahe. Es existieren hierzu hauptsächlich qualitative Modelle wie die *Freie Volumen Theorie* [8] und die *Entropietheorie* [9]. Einen anderen Zugang bietet die 1984 von Bengtzelius, Götze und Sjölander sowie Leutheusser vorgeschlagene *Modenkopplungstheorie* [10, 11]. Der Übergang Flüssig–Glas wird hier als dynamischer Phasenübergang interpretiert. Die Theorie liefert nahe des Glasübergangs eine Reihe von Voraussagen, die sich experimentell oder durch Simulationen testen lassen und vielfach, vor allem qualitativ, bestätigt werden konnten.

Geologisch wie technologisch relevant ist vor allem die Gruppe der *Silikatgläser*, also Schmelzprodukte aus Quarzsand. In der Natur finden sie sich z.B. als Obsidian (wasserarmes, kieselsäurereiches Vulkanglas) oder Tektite (kosmische Gläser). Die Silikatschmelzen und –gläser, die in der Technologie Verwendung finden, sind wie ihre natürlichen Vertreter üblicherweise Multikomponentensysteme. Dem Prototyp Quarz- oder Kieselglas (reines  $\text{SiO}_2$ ) werden je nach Anwendungsgebiet saure und basische Oxide zugesetzt, die gewünschte Systemeigenschaften verbessern (vgl. z.B. [12]). Tabelle 2 enthält eine Übersicht über die Zusammensetzung verschiedener Glassorten.

Die größte Gruppe bilden Sodakalkgläser. Die gebräuchlichste Glassorte enthält ca. 75%  $\text{SiO}_2$ , 15%  $\text{Na}_2\text{O}$  und 10%  $\text{CaO}$ .  $\text{Na}_2\text{O}$  dient der Schmelzpunktniedrigung und senkt die Viskosität,  $\text{CaO}$  reduziert die Löslichkeit in Wasser. Weitere Zusätze wie

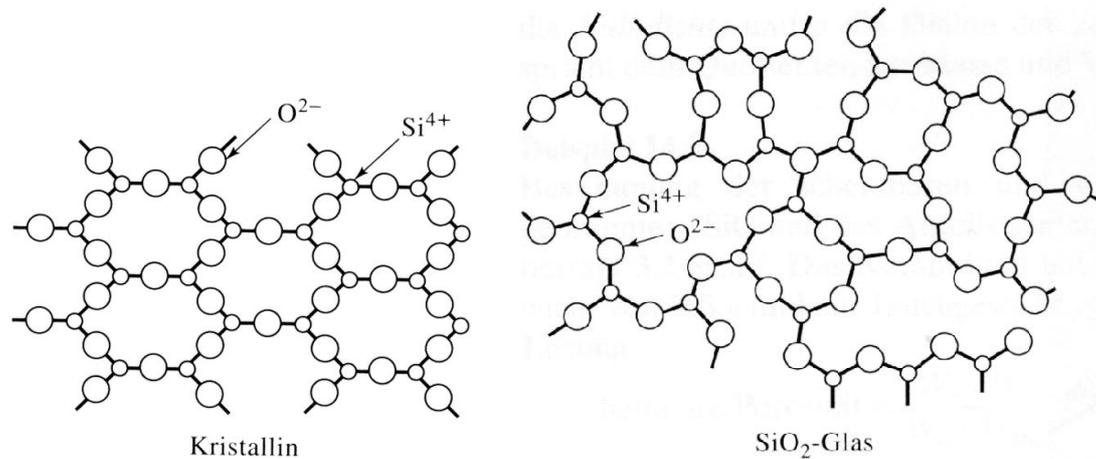
Glassorte	SiO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	PbO	andere
Quarzglas	99							
Vycorglas	96				4			
Pyrexglas	81	2		4	12			
Flaschenglas	74	1	5	15		4		
Fensterglas	72	1	10	14		2		
Tafelglas	73	1	13	13				
Glühlampenglas	74	1	5	16		4		
Glasfasern	54	14	16		10	4		
Thermometerglas	73	6		10	10			
Bleiglas	67			6			17	10% K <sub>2</sub> O
optisches Flintglas	50			1			19	13% BaO, 8% K <sub>2</sub> O, ZnO
optisches Kronglas	70			8	10			2% BaO, 8% K <sub>2</sub> O
E-Glasfasern	55	15	20		10			
S-Glasfasern	65	25				10		

**Abbildung 2:** Zusammensetzung technischer Gläser in Gewichts% (aus [12]).

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO machen die Gläser temperturbeständig und widerstandsfähig gegen thermischen Schock. Die meisten Zusammensetzungen sind Erfahrungswerte. Gute Glaseigenschaften werden bei einer Vielzahl von Aufbaueinheiten in der Schmelze erreicht, die sowohl Ordnungs- wie Kristallisationsprozesse verhindern. Die Fragestellung, warum gewisse Stoffe und Zusammensetzungen günstige Glasbildner sind, ist also von entscheidender praktischer Relevanz.

*Hypothesen und Modelle zur Struktur* von Gläsern und Schmelzen und den Bedingungen der Glasbildung existieren seit den 20er und 30er Jahren des letzten Jahrhunderts. Ein sehr erfolgreiches Konzept zur Unterscheidung von glasbildenden und nicht-glasbildenden Materialien wurde 1932/33 von Zachariasen/Warren [13, 14, 15] entwickelt. Die entscheidende Idee der *Netzwerkhypothese von Zachariasen* ist die Annahme, dass dieselben kristallchemischen Prinzipien, die für die Stabilität von Oxiden und Kristallstrukturen verantwortlich sind, auch auf Oxid- und Silikatgläser angewendet werden können (vgl. [1, 16, 17, 18]).

Glasbildende Materialien haben nach Zachariasen im amorphen Zustand nur eine geringfügig höhere innere Energie als im kristallinen Zustand. Die innere Energie eines Festkörpers ist mit dessen Struktur verknüpft. Geht man von ähnlichen interatomaren Wechselwirkungen in der amorphen und kristallinen Phase aus, so sollte demnach auch die atomare Struktur beider Phasen ähnlich sein, im Glas also dieselben Bindungsverhältnisse und Struktureinheiten wie im Kristall vorliegen. Speziell in Oxidgläsern treten wie im Kristall Sauerstoff-Polyeder auf; in SiO<sub>2</sub>-Glas sind das SiO<sub>4</sub>-Tetraeder. Ihre Orientierung ist aber im Glas variabel, so dass sich eine nicht-periodische Struktur



**Abbildung 3:** Ebenen Darstellung von kristalliner und glasartiger Struktur von reinem SiO<sub>2</sub>. Im Glas gibt es keine langreichweitige Ordnung mehr (aus [12]).

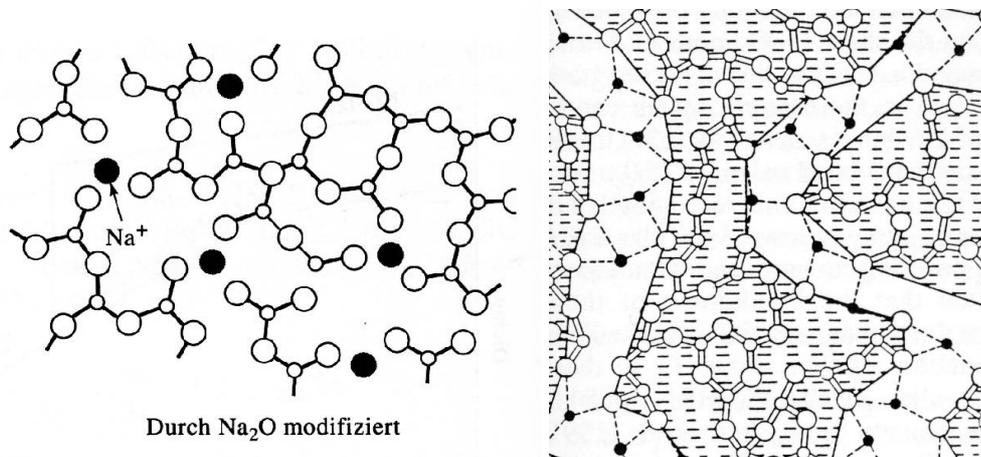
ausbildet. Allein durch Variation von Bindungs- und Diederwinkel (siehe [1]) entsteht ein unendliches unregelmäßiges Netzwerk mit minimaler innerer Energie (*Continuous Random Network* — *CRN*). In SiO<sub>2</sub>-Glas sind also wie im Kristall SiO<sub>4</sub>-Tetraeder über Ecksauerstoffe, sog. *Brückensauerstoffe*, miteinander verbunden. Abbildung 3 stellt schematisch in zwei Dimensionen die ungeordnete Netzwerkstruktur von Kieselglas der geordneten SiO<sub>2</sub>-Kristallstruktur gegenüber. Da Kristallausbildung eine energieaufwendige topologische Umordnung bedeutet, ist der amorphe Zustand nach dem CRN-Modell metastabil.

Für die Bildung von Oxidgläsern stellte Zachariasen vier Bedingungen auf:

1. Die Kationen-Koordinationszahl ist klein.
2. Ein Sauerstoffion bindet an nicht mehr als zwei Kationen.
3. Sauerstoffpolyeder teilen nur gemeinsame Ecken, nicht Kanten oder Flächen.
4. Drei Ecken jedes Sauerstoffpolyeders werden mit anderen Polyedern geteilt.

Oxide vom Typ RO<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und R<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erfüllen diese Bedingungen; in der Tat treten z.B. SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in glasiger Form auf.

Von diesen Kationen, die netzwerkbildende Polyeder aufbauen, den sog. *Netzwerkbildnern*, unterscheidet Zachariasen *Netzwerkandler* („network modifier“), die das perfekt verbundene unregelmäßige Netzwerk aufbrechen. Hierzu zählen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, PbO<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>O, Eine Zwischenform bilden *Netzwerk-Einbindungen*, die das Netzwerk verstärken oder verändern können, aber selbst kein Glas bilden (z.B. TiO<sub>2</sub>, ZnO, PbO, BeO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



**Abbildung 4:** Illustration von Strukturmodellen zum Einfluss von Na<sub>2</sub>O auf das Silikatnetzwerk. Als Netzwerkwandler bricht Na<sub>2</sub>O das unendliche unregelmäßige SiO<sub>2</sub>-Netzwerk auf (links). Nach Zachariasen [14, 15] sind die Natriumionen statistisch verteilt. Die modifizierte Netzwerkhypothese nach Greaves [19, 20] geht von „Perkolationskanälen“ aus (rechts) (aus [12, 18]).

Für komplexe Oxidgläser mit zusätzlichen (nicht-)glasbildenden Oxiden hat Zachariasen obige Bedingungen modifiziert. Ein bestimmter Anteil an glasbildenden Kationen oder solchen, die deren Rolle übernehmen können, ist in Oxidverbindungen für die Glasbildung notwendig. In Alkalisilikaten ist so die Ausbildung von Glas nur bis zu einem bestimmten Alkalioxidanteil möglich. Beim Aufbrechen des geschlossenen Silikatnetzwerks durch die relativ großen Alkalikationen entstehen Si<sup>4+</sup>-Ionen, denen nur einfach gebundene O<sup>2-</sup>-Ionen benachbart sind, sog. *Trennstellensauerstoffe* („*dangling bonds*“). Die Alkalikationen plazieren sich in die Hohlräume des Netzwerks; ihre Anordnung ist nach Zachariasen statistisch (siehe Abb. 4).

Die Ausbildung eines unendlichen geschlossenen Netzwerks nach Zachariasen lässt den enormen Anstieg der Viskosität bei der Glasbildung verstehen. Bei aufgebrochener Netzwerkstruktur führt die verstärkte Beweglichkeit der Bindungseinheiten und Netzwerkmodifikatoren u.a. zu einer Abnahme der Viskosität. Anwendbar ist das CRN-Modell allerdings nur auf Oxidgläser. Es wurde im Laufe der Zeit erweitert und verfeinert, und es wurden auch ähnliche neue Modelle entwickelt. Beispiele sind das „*modified random network model*“ nach Greaves *et al.* (1981, 1985) [19, 20] (s.u.) und das „*densely packed domain model*“ nach Gaskell *et al.* (1991) [21].

Strukturmodelle und Bildungsregeln sind i.a. nicht universell anwendbar. Um die Struktur komplexer Silikatgläser zu verstehen, ist es hilfreich, sich zunächst auf Systeme mit wenigen Komponenten zu beschränken. Die einfachsten silikatischen Mischgläser sind *binäre Systeme* aus SiO<sub>2</sub> und einem weiteren Oxid.

Gläser des Systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  sind wichtige Modelle für Natronsilikatgläser. Wichtigster Einfluss von  $\text{Na}_2\text{O}$  auf die Silikatstruktur ist das Aufbrechen des Netzwerks (s.o.). Hierdurch lassen sich viele Eigenschaften der Natrongläser erklären, wie die Abnahme der Viskosität oder die erhöhte Leitfähigkeit im Vergleich zu  $\text{SiO}_2$ . Die in den Hohlräumen des Netzwerks sitzenden Natriumionen sind im Vergleich zur  $\text{Si}-\text{O}$ -Struktur recht beweglich und können durch diese hindurchdiffundieren.

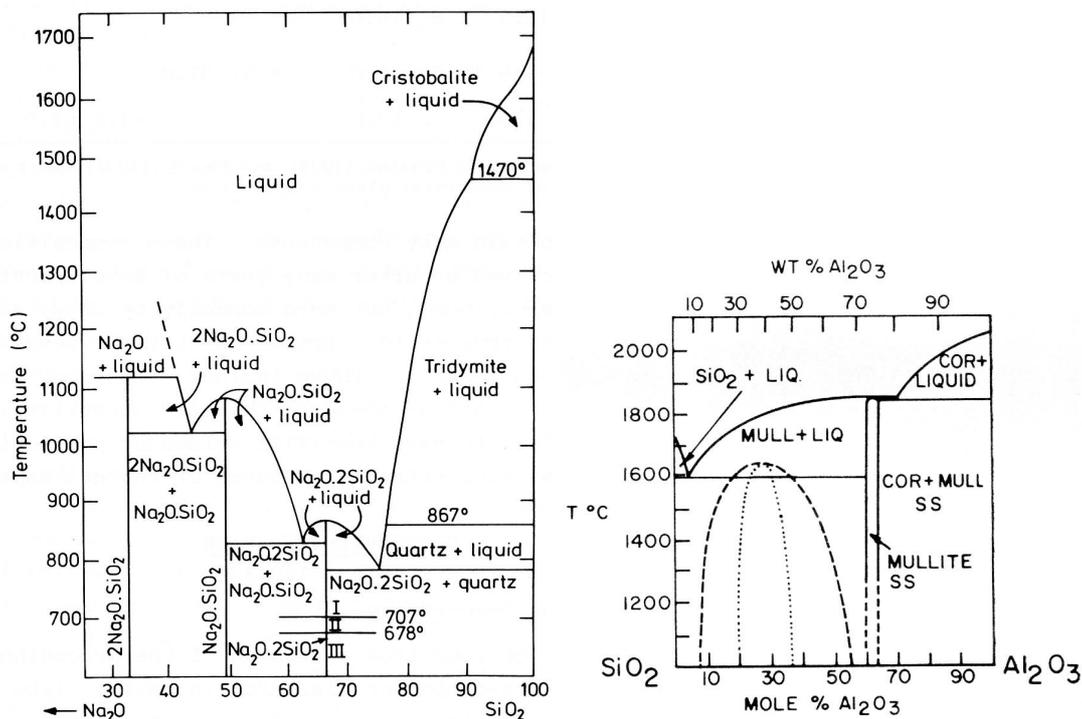
Gegenstand aktueller Forschung ist daher vor allem die Frage nach der Verteilung der Natriumionen. Eine Modifikation des Zachariasen-Warren CRN-Modells wurde von Greaves *et al.* (1981) [19] und Greaves (1985) [20] für  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Gläser vorgeschlagen („modified random network model“). Hiernach sind die Natriumionen nicht statistisch verteilt; es gibt Netzwerkregionen aus Netzwerkbildnern und Inter-Netzwerkregionen aus Netzwerkwandlern. Abbildung 4 zeigt eine zweidimensionale Darstellung. „Perkolationskanäle“ ermöglichen die Diffusion der Natriumionen. Neueste Computersimulationen von Jund *et al.* zu Natriumtetrasilikat [22] und Horbach *et al.* zu Natriumdisilikat [23] zeigen eine durch aktivierte Hüpfprozesse gesteuerte Natriumbewegung in Taschen und Kanälen.

Technisch finden Natriumsilikatgläser hauptsächlich Anwendung als sog. „Wassergläser“ (Lösungen von  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Schmelzen in Wasser, die als Bindemittel etwa für Porzellan dienen). Abbildung 5 zeigt einen Teil des Phasendiagramms des Systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  (vgl. [7, 24]).

Die Liquidustemperatur variiert stark mit der Zusammensetzung. Unterhalb werden meist Gemische aus flüssiger und kristalliner Phase ausgebildet.

Innerhalb des Gebiets der Glasbildung fallen Natriummetasilikat  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  und Natriumdisilikat  $(\text{Na}_2\text{O})(2 \cdot \text{SiO}_2)$ . Kommerzielle Gläser liegen meist im Gebiet zwischen Disilikat und dem niedrigsten Eutektischen Punkt, an dem die Liquiduskurve ihr Minimum erreicht. Die hohe Schmelztemperaturen, die zur Herstellung von Silikatgläsern notwendig sind, ließen sich theoretisch durch einen sehr hohen  $\text{Na}_2\text{O}$ -Anteil enorm erniedrigen. Da die entstehenden Gläser aber stark durch die Luftfeuchtigkeit hydrolysieren, sind Zusätze wie  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für deren Beständigkeit notwendig (was wiederum die Schmelztemperatur erhöht).

Durch den Zusatz von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden in Aluminosilikatgläsern (Alkalioxid- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Systeme) Trennstellen geschlossen und so die Glasstruktur verfestigt.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist zwar ein Oxid vom Typ  $\text{R}_2\text{O}_3$  (s.o.), bildet aber allein kein Glas (vgl. [17]). (Zum Abschirmen des  $\text{Al}^{3+}$ -Ions werden sechs  $\text{O}^{2-}$ -Ionen gebraucht; eine gegenseitige Verknüpfung der Polyeder über Ecken ist nicht mehr möglich.) Beim schnellen Abschrecken von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Systemen kann man aber Gläser mit bis zu 65 Mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erhalten [27, 28]. Reine Aluminiumoxidsilikate  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  haben große Bedeutung als hochfeuerfeste keramische Werkstoffe (Silikastein für Stahlwerke, Schamottstein). Ein wichtiges Problem in der Erforschung ihrer Struktur bildet die Koordination des Aluminiumatoms und damit die gleichzeitige Rolle von Aluminiumoxid als Netzwerkbildner wie auch Netzwerkwandler. Ein  $\text{Al}^{3+}$ -Ion kann durchaus an die Stelle eines



**Abbildung 5:** Phasendiagramme der Systeme  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  [25, 26] (Angaben in Gew.%, aus [24]) und  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  [27]. Bei Aluminiumsilikat ist schematisch die Region metastabiler Entmischung eingezeichnet. Mit einer Zusammensetzung von 33 Mol% (45 Gew.%) liegt das in dieser Arbeit betrachtete Aluminiumdisilikat in diesem Bereich. Die untersuchten Systeme  $(\text{Na}_2\text{O})(2 \cdot \text{SiO}_2)$ ,  $(\text{Na}_2\text{O})(3 \cdot \text{SiO}_2)$  und  $(\text{Na}_2\text{O})(5 \cdot \text{SiO}_2)$  enthalten  $\text{SiO}_2$  mit einem Anteil von 66 Gew.%, 74 Gew.% bzw. 82 Gew.%.

$\text{Si}^{4+}$ -Ionen treten und so das  $\text{SiO}_4$ -Tetraedernetzwerk verstärken. Die Ionen haben allerdings verschiedene Wertigkeit. In Aluminosilikatgläsern kann Wertigkeitsausgleich durch Alkaliionen erreicht werden. In reinem Aluminiumsilikat wird zur Gewährleistung des Ladungsausgleichs die zusätzliche Existenz fünffach koordinierter Aluminiumatome oder, alternativ, die Ausbildung spezieller Tetraederanordnungen diskutiert. Letztere Hypothese geht auf eine Verallgemeinerung des klassischen Netzwerkmodells von Zachariasen durch Lacy (1963) [29] zurück. Wir werden hierauf noch in Kap. 3.3.2 zurückkommen. Die Koordinationszahl des Aluminiumatoms ist entscheidend für eine Vielzahl interessanter Eigenschaften der  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Systeme, wie etwa das Auftreten einer metastabilen Entmischungsregion im Phasendiagramm, das Abbildung 5 zeigt [7, 24]. Die einzige stabile Komponente des Systems ist Mullit  $(3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)(2 \cdot \text{SiO}_2)$ . Die natürlich vorkommenden Mineralien der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , Sillimanit, Andalusit und Kyanit, gehen bei hoher Temperatur und Normaldruck in Mullit und  $\text{SiO}_2$  über.

Gute Modelle für Silikatgläser und Schmelzen zu erhalten ist aus heutiger Sicht das Zusammenspiel vieler verschiedener Techniken. Einen modernen Zugang zur Struktur bieten Computersimulationen (vgl. [1]). Speziell *Molekulardynamik-Simulationen* erlauben zusätzlich auch die Systemdynamik zu untersuchen. Bei Vorgabe eines geeigneten Modellpotenzials werden die klassischen Newtonschen Bewegungsgleichungen für ein Vielteilchensystem gelöst. Auf diese Weise kann der zeitliche Verlauf der Relaxationsdynamik beim Abkühlprozess von der Flüssigkeit bis zum Glas als Funktion der Temperatur beobachtet werden, wobei zu jeder Zeit die volle Information über das System (Teilchenpositionen, Impulse) gegeben ist. Zudem können im Gegensatz zum Experiment auch Systeme bei sehr hohen Temperaturen und Drücken simuliert werden. Heutige Modellpotenziale sind sehr ausgereift, so dass weitreichende Aussagen hinsichtlich Struktur und Dynamik möglich sind.

Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe von Molekulardynamik-Computersimulationen die Struktur und Dynamik von binären silikatischen Mischgläsern und Schmelzen der Systeme  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  zu untersuchen.

Bei Natriumsilikat können wir auf Simulationen von Jürgen Horbach [30, 31, 32] aufbauen. Wir betrachten hier vor allem die Abhängigkeit der Systemstruktur und -dynamik von verschiedenen  $\text{Na}_2\text{O}$ -Konzentrationen.

Im Falle von Aluminiumsilikat wird ein System untersucht, das von seiner Zusammensetzung in den Bereich metastabiler Entmischung des Phasendiagramms fällt. Die Arbeit liefert insbesondere einen Beitrag zum Verständnis der Aluminiumkoordinationszahl in Aluminiumsilikatgläsern.

Die Arbeit gliedert sich in drei Kapitel:

Der für das weitere Verständnis notwendige theoretische Rahmen wird in Kapitel 1 gelegt. Wir stellen zunächst die Methode der Molekulardynamik-Simulation vor. Wesentlich ist hierbei die Wahl eines geeigneten Modellpotenzials. Grundlage dieser Arbeit bildet eine Modifikation des BKS-Potenzial nach Kramer *et al.* [33].

In Kapitel 2 werden die erzielten Ergebnisse zu den Natriumsilikatschmelzen diskutiert. Die Struktur haben wir anhand typischer Größen wie Paarkorrelationsfunktionen und Koordinationszahlverteilungen charakterisiert. Interessante Eigenschaften der Dynamik zeigen sich im diffusiven Bereich wie auch bei der Hochfrequenzdynamik bei tiefer Temperatur.

Kapitel 3 ist dem System  $(\text{Al}_2\text{O}_3)(2 \cdot \text{SiO}_2)$  gewidmet. Ein Überblick zu Experimenten erlaubt die Einordnung unserer Ergebnisse in den aktuellen Stand der Forschung. Es folgen die Ergebnisse zur Struktur unseres Systems, wobei wir mögliche Phasenseparationstendenzen diskutieren. Neben diffusiver und Hochfrequenzdynamik testen wir auch Voraussagen der Modenkopplungstheorie.

Als Abschluss werden die erzielten Ergebnisse kurz zusammengefasst und ein Ausblick zu möglichen Untersuchungen gegeben, die sich an diese Arbeit anschließen könnten.

# Kapitel 1

## Simulationsmethode

In dieser Arbeit sollen die strukturellen und dynamischen Eigenschaften von silikatischen Schmelzen mit den Zusammensetzungen  $(\text{Na}_2\text{O}) (x \cdot \text{SiO}_2)$ -,  $x = 2, 3, 5$ , und  $(\text{Al}_2\text{O}_3)(2 \cdot \text{SiO}_2)$  untersucht werden. Die Struktur des Basismaterials dieser Systeme, amorphes  $\text{SiO}_2$ , ist seit langem bekannt: Spektroskopie- und Streuexperimente [34, 35] zeigen ein dreidimensionales, nahezu ideales Netzwerk aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern, die über die Sauerstoffatome an den Ecken miteinander verknüpft sind. (Man nennt diese Sauerstoffatome daher auch Brückensauerstoffe.)

Aus geologischer wie technologischer Sicht (vgl. Einleitung) ist es von großem Interesse, Systeme zu untersuchen, die neben  $\text{SiO}_2$  weitere Bausteine wie z.B. Alkali- oder Erdalkalimetalle enthalten. Alkalikationen wie Natrium können sich stöchiometrisch nicht in die Tetraederanordnung einfügen; sie führen zum wesentlich erhöhten Auftreten von nicht Brücken bildende Sauerstoffen. Da sie sich nicht an der Netzwerkbildung beteiligen, sondern vielmehr diese aufbrechen oder verändern, nennt man die Alkalikationen *Netzwerkwandler* im Gegensatz zum *Netzwerkbildner* Silizium.

Führt man  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in reine  $\text{SiO}_2$ -Gläser ein, so kann das  $\text{Al}^{3+}$ -Ion durchaus mit Nichtbrückensauerstoffen  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder aufbauen, also die Rolle eines Netzwerkbildners übernehmen. Strittig ist, wie Ladungsausgleich erreicht wird: Experimentell werden auch höher koordinierte Aluminiumatome beobachtet, wobei deren genaue Zuordnung heftig diskutiert wird [36, 37, 38, 39, 40]. Aluminium wird dann zum Netzwerkwandler.

Der Einfluss von Natrium bzw. Aluminium auf das  $\text{SiO}_4$ -Tetraedernetzwerk und die Untersuchung der strukturellen Unterschiede von Natrium- bzw. Aluminiumsilikaten im Vergleich zu amorphem  $\text{SiO}_2$  stellt eine besondere Herausforderung dar. Insbesondere lässt das Aufbrechen bzw. Ändern der  $\text{SiO}_4$ -Tetraederstruktur starke Abweichungen zur Dynamik reiner  $\text{SiO}_2$ -Systeme erwarten.

Geeignet, um solche Fragestellungen auf mikroskopischem Niveau zu untersuchen, sind Molekulardynamik(MD)–Computersimulationen: In Form einer klassischen numerischen Rechnung ist es möglich, die Teilchentrajektorien zu bestimmen und so direkten Zugang zur Mikroskopik zu erlangen: Alle Informationen über die Positionen und Geschwindigkeiten der Teilchen sind zu jedem Zeitschritt des Simulationslaufs zugänglich. Die MD–Simulation kann so eine vollständige dreidimensionale Rekonstruktion der atomaren Struktur liefern. Vor allem aber können beliebige Observablen (z.B. statische wie auch dynamische Korrelationsfunktionen) berechnet werden. Es ist so möglich, thermodynamische Zustände von Systemen zu untersuchen, die in Experimenten nur schwer zugänglich sind (etwa bei sehr hohen Temperaturen oder auch negativen Drücken). Größen können bestimmt werden, die sich nur schwer aus dem Experiment in angemessener Genauigkeit berechnen lassen. Die Simulation erlaubt somit auch weit strengere Tests theoretischer Konzepte.

Entscheidend für eine möglichst realistische Simulation ist hierbei die Wahl eines geeigneten mikroskopischen Modells: In der Praxis wird häufig von einer Potenzialform ausgegangen, die zunächst noch freie interatomare Parameter enthält. Im Rahmen quantenmechanischer Rechnungen lassen sich diese durch Anpassung an Energiehyperflächen bestimmen.

Im Falle des von van Beest *et al.* für  $\text{SiO}_2$  entwickelten Potentials [33] wurden z.B. die angesetzten Parameter speziell für den  $\alpha$ –Quarz optimiert. Ausgangspunkt bildete der Grundbaustein des Kristalls, ein  $\text{SiO}_4$ –Tetraeder, der zur Gewährleistung der Ladungsneutralität mit vier Wasserstoffatomen abgesättigt war. Mittels Hartree–Fock–Rechnungen wurden an diesem  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ –Baustein durch systematische Variation der O–Si–O–Winkel und der Si–O–Abstände Energiehyperflächen bestimmt. An diese konnten die Potenzialparameter angefügt werden. Problematisch bei diesem Vorgehen ist, dass es sich um ein hochdimensionales, nichteindeutiges Fitproblem handelt, bei dem ein einzelner Cluster zur Reproduktion des gesamten Systems herangezogen wird. Als optimale Parameter wurden daher schließlich diejenigen bestimmt, mit denen die beste Übereinstimmung von berechneten elastischen Konstanten des  $\alpha$ –Quarz mit experimentell gemessenen erzielt werden konnte (vgl. hierzu [33]).

Die hier untersuchten Systeme unterscheiden sich (abgesehen von verschiedenen Systemgrößen) hauptsächlich durch die atomaren Wechselwirkungen bzgl. Natrium oder Aluminium. Ansonsten verlaufen die Simulationen hinsichtlich des generellen Ablaufs und des verwendeten Algorithmus analog.

Im ersten Teil dieses Kapitels soll daher zunächst das allgemeine Prinzip der Molekulardynamik–Methode erläutert werden. Die Newtonschen Bewegungsgleichungen werden hierbei numerisch gelöst, wozu geeignete Anfangs- und Randbedingungen, sowie ein effizienter und stabiler Integrationsalgorithmus notwendig sind. Ausgangspunkt für das mikroskopische Modell, also die verwendeten Modellpotenziale, ist das oben erwähnte, nach van Beest, Kramer und van Santen benannte „BKS–Potential“ [41]. Die hier vorgestellte Form, wie sie Kramer 1991 [33] für Aluminiumsilikate ver-

öffentlich hat, ist für die in dieser Arbeit betrachteten Systemzusammensetzungen nicht unmittelbar geeignet. Für Natrium bzw. Aluminium wurden daher zusätzliche Potenzialterme eingeführt.

Bei allen Systemen sind langreichweitige Coulombterme bei der Potenzial- und Kraftberechnung aufzusummieren. Problematisch ist, dass diese Summen (bei Verwendung periodischer Randbedingungen) nur bedingt konvergent sind. Eine elegante Lösung bietet hier die „Methode der Ewaldsummen“ [42].

Da bei den Natriumsilikaten sehr große Systeme auf der Zeitskala von Nanosekunden betrachtet werden, war es notwendig, den Programmcode zu parallelisieren. Als Abschluss dieses Kapitels soll auf das hierzu verwendete Verfahren sowie weitere Simulationsdetails eingegangen werden.

## 1.1 Molekulardynamik(MD)–Simulation

Die verwendete Simulationsmethode — die *klassische Molekulardynamik(MD)–Computersimulation* — erlaubt es, die mikroskopischen Eigenschaften von Vielteilchensystemen zu berechnen.

Den Ausgangspunkt bilden die Newtonschen Bewegungsgleichungen für ein Modellsystem aus  $N$  Atomen,

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = -\nabla_i V(\{\vec{r}_j\}) \equiv \vec{F}_i, \quad (1.1)$$

wobei  $\{\vec{r}_i\}, i = 1, \dots, N$ , die Menge der kartesischen Koordinaten der Atome darstellt,  $m_i$  ist die Masse von Atom  $i$ ,  $V(\{\vec{r}_i\})$  die Potenzialfunktion und  $\vec{F}_i$  die Kraft auf Atom  $i$ .

Die Gleichungen (1.1) bilden ein System von  $N$  gekoppelten partiellen Differenzialgleichungen, dessen Lösung die Phasenraumtrajektorien der Teilchen sind. Aus ihnen lassen sich gemäß der statistischen Mechanik durch Zeitmittelung die charakteristischen statischen und dynamischen Größen des Systems bestimmen. Das Gleichungssystem (1.1) wird in der Praxis numerisch für diskrete Zeitschritte  $\delta t$  gelöst, wozu ein günstiger Integrationsalgorithmus und geeignete Anfangs- und Randbedingungen notwendig sind (s.u.).

Das prinzipielle Vorgehen bei einer MD–Simulation ist vergleichbar mit der Durchführung eines Experiments:

Zu einem Anfangszeitpunkt ( $t = 0$ ) werden die Systemparameter (z.B. Temperatur, Teilchenzahl, Volumen, Zeitschritt) festgelegt und das System initialisiert (Anfangspositionen und –geschwindigkeiten). (Das zu untersuchende System wird präpariert.) Anschließend werden die Kräfte auf alle Teilchen berechnet und die Bewegungsgleichungen integriert. Dies wird solange wiederholt, bis ein gewünschter späterer Zeitpunkt erreicht ist, in der Regel, bis die zu messenden Systemgrößen nicht mehr von der Zeit abhängen. (Das System wird äquilibriert.)

Schließlich werden die Zeitmittel der zu messenden Größen bestimmt (eigentliche Messung).

Sofern Quanteneffekte vernachlässigbar sind und das mikroskopische Potenzialmodell geeignet gewählt ist, kann die MD ein reales Experiment simulieren.

Die Relevanz von Quanteneffekten kann anhand der de Broglie–Wellenlänge der Atome  $\Lambda = (h^2/(2\pi m k_B T))^{-1/2}$  ( $k_B$ : Boltzmannkonstante,  $h$ : Plancksches Wirkungsquantum,  $T$ : Temperatur,  $m$ : Atommasse) abgeschätzt werden. Sie ist bei den hier untersuchten Systemen wesentlich kleiner als der typisch kleinste Atomabstand von 1.6 Å (Länge einer Si–O–Bindung):

Für  $T = 1000$  K, was deutlich unterhalb der experimentellen Glasktemperatur von  $\text{SiO}_2$ , 1450 K, liegt, erhält man z.B. die Wellenlängen  $\Lambda_{\text{Si}} = 0.104$  Å,  $\Lambda_{\text{O}} = 0.138$  Å,  $\Lambda_{\text{Na}} = 0.115$  Å und  $\Lambda_{\text{Al}} = 0.106$  Å. Quanteneffekte sollten also zumindest bei hohen Temperaturen keine wesentliche Rolle spielen. Bei tiefen Temperaturen, insbesondere unterhalb der Debye–Temperatur, hängt es von der betrachteten Größe ab, inwie-

weit Quanteneffekte von Bedeutung sind. So kann mit einer klassischen Simulation die Struktur von  $\text{SiO}_2$  bei tiefer Temperatur gut reproduziert werden, nicht aber die spezifische Wärme. Man erhält aber durchaus realistische Ergebnisse für diese Größe, wenn man bei der Berechnung den Besetzungszahloperator berücksichtigt [43].

## 1.2 Anfangs- und Randbedingungen

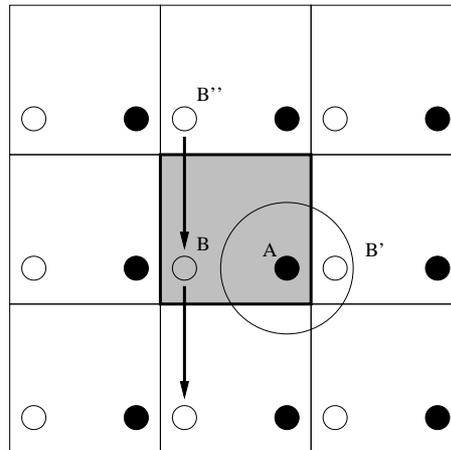
Anfangsbedingungen einer MD-Simulation sind, wie bereits oben erwähnt, die Teilchenpositionen und -geschwindigkeiten zu einem Anfangszeitpunkt  $t = 0$ . Wir haben unsere Simulationen in der Flüssigkeit bei hohen Temperaturen begonnen, wo die typischen Relaxationszeiten in der Größenordnung von 1 ps lagen. Als Startkonfigurationen haben wir Zufallskonfigurationen verwendet. Bei tiefen Temperaturen dienten Konfigurationen der nächsthöheren Temperatur als Ausgangspunkt zur Äquilibration. Die Länge eines Äquilibrationlaufs muss hierbei stets größer als die typische Relaxationszeit des Systems sein.

Allgemein sind Computersimulationen im Gegensatz zum Experiment ( $N_A \sim \mathcal{O}(10^{23})$  Teilchen) auf relativ kleine Systeme (hier  $\mathcal{O}(\sim 10^3)$ ) beschränkt. Will man das Bulk-Verhalten eines Systems untersuchen, so sollten Oberflächeneffekte aber durch zu kleine Systemgrößen vermieden werden. Geeignet hierfür sind sog. *periodische Randbedingungen*. Die eigentliche Simulationsbox wird hierbei in alle Raumrichtungen durch ihr Bild periodisch fortgesetzt. Verschwindet ein Teilchen aus der Simulationsbox, so tritt es an der gegenüberliegenden Seite wieder ein. Periodizität bezieht sich also auf die Wechselwirkungen wie auch auf die Teilchenbewegungen. Abbildung 1.1 erläutert das Prinzip in zwei Dimensionen.

Sofern ein kurzreichweitiges Potenzial vorliegt, kann ein geeigneter Cutoff-Radius kleiner als die halbe Boxlänge definiert werden; gemäß der *Minimum-Image-Konvention* wechselwirkt ein Teilchen der Urbildbox dann genau einmal mit jedem anderen, entweder mit dem Teilchen in der Urbildbox selbst oder mit dessen nächstgelegenen Bild.

Um Artefakte der Periodizität zu vermeiden, sollte das System dennoch groß genug gewählt sein. In dieser Arbeit wurden rund 8000 Teilchen im Falle der Natriumsilicate bzw. 1408 Teilchen beim Aluminiumsilikat simuliert. Die Wahl dieser vergleichsweise großen Systeme hat sich als sinnvoll erwiesen, um Finite-Size-Effekte in der Dynamik möglichst klein zu halten (vgl. hierzu die Untersuchungen von Horbach *et al.* [30]).

Alle Simulationen wurden bei konstanter Dichte (d.h. bei konstantem Volumen  $V$ ) durchgeführt; sie ist in einer Simulation einfacher konstant zu halten als der Druck  $p$ . Im Experiment wird im Gegensatz dazu meist der Druck konstant gehalten ((NpT)-Ensemble, isotherm-isobar). Da aber in vorangehenden Simulationen von reinem  $\text{SiO}_2$  und Natriumdisilikat [30] gezeigt werden konnte, dass die dynamischen Eigenschaften



**Abbildung 1.1:** Illustration periodischer Randbedingungen (der Anschaulichkeit halber hier in zwei Dimensionen): (i) Atom A wechselwirkt mit dem ihm nächstgelegenen periodischen Bild von Atom B, B' (*Minimum Image Convention*), aber nicht mit Atom B selbst, das sich außerhalb des Cutoff-Wechselwirkungsradius befindet. (ii) Sobald sich Atom B aus der Urbild-Box (grau) bewegt, tritt sein periodisches Bild an der gegenüberliegenden Seite wieder ein (aus [44]).

nicht stark druckabhängig sind (zumindest was Größenordnungen von 1 GPa betrifft), sollten Experiment und Simulation hier dennoch gut vergleichbar sein.

### 1.3 Der Velocity-Verlet-Algorithmus

Zur Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichungen könnte prinzipiell jeder numerische Standardalgorithmus zur Integration von Differenzialgleichungen verwendet werden. Eine „gute“ MD-Simulation stellt aber gewisse Anforderungen an das verwendete Integrationsschema:

- Die Schnelligkeit des Algorithmus ist wichtig, aber nicht das wesentliche Kriterium, da die Kraftberechnung in der Regel viel zeitaufwendiger ist.
- Der Algorithmus sollte einen möglichst großen Zeitschritt  $\delta t$  ermöglichen, um die Anzahl der Kraftberechnungen zu minimieren.
- Die Energie sollte auch bei langen Simulationenläufen erhalten bleiben und keine Drift zeigen.

Da die Newtonschen Bewegungsgleichungen zeitumkehrinvariant sind, sollte dies natürlich auch der verwendete Algorithmus sein. In Einklang mit der Hamiltonschen Mechanik sollte hierbei auch die Erhaltung des Phasenraumvolumens garantiert sein.

Bei MD-Simulationen von atomaren Systemen haben sich in dieser Hinsicht Verlet-Integratoren bewährt.

In dieser Arbeit erfolgt die Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen speziell mit dem sog. *Velocity-Verlet-Algorithmus*. Er lässt sich einfach aus der Taylor-Entwicklung der einzelnen Teilchenpositionen herleiten:

Die Entwicklung der Position des  $i$ -ten Teilchens zur Zeit  $t + \delta t$  bzw. zur Zeit  $t = (t + \delta t) - \delta t$  liefert:

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

$$\vec{r}_i(t) = \vec{r}_i(t + \delta t) - \dot{\vec{r}}_i(t + \delta t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{\vec{r}}_i(t + \delta t)\delta t^2 + \mathcal{O}(\delta t^3) . \quad (1.3)$$

Mit den Geschwindigkeiten  $\vec{v}_i = \dot{\vec{r}}_i$  und den Kräften  $\vec{F}_i(t) = m_i\ddot{\vec{r}}_i$  auf Teilchen  $i$  ergeben sich aus (1.2) gerade die Gleichungen des Velocity-Verlet-Algorithmus für die zeitliche Entwicklung der Orte und durch Addition von (1.2) und (1.3) diejenigen für die Geschwindigkeiten:

$$\begin{aligned} \vec{r}_i(t + \delta t) &= \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\delta t + \vec{F}_i(t)\frac{\delta t^2}{2m_i} \\ \vec{v}_i(t + \delta t) &= \vec{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2m_i} \left[ \vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t + \delta t) \right] . \end{aligned} \quad (1.4)$$

Der Algorithmus berechnet demnach die Positionen und Geschwindigkeiten der Teilchen mit einem Diskretisierungsfehler von der Ordnung  $\delta t^4$ . Während beim Standard-Verlet-Algorithmus die Positionen zur Zeit  $t$  und  $t - \delta t$  verwendet werden, um die neuen Positionen  $\vec{r}_i(t + \delta t)$  zu berechnen, benutzt der Velocity-Verlet-Algorithmus hierfür Positionen und Geschwindigkeiten zur gleichen Zeit  $t$ . (Wobei sich die Geschwindigkeiten erst nach Berechnung der Kräfte aus den Positionen ergeben.) Die beiden Algorithmen sind äquivalent (siehe hierzu z.B. [45]).

Der Velocity-Verlet-Algorithmus ist numerisch recht stabil und hat sehr gute Energieerhaltungseigenschaften; er erfüllt alle oben gestellten Anforderungen:

Da die Koordinaten zu vergangenem und zukünftigem Zeitpunkt symmetrisch eingehen, ist der Algorithmus zeitumkehrinvariant. Anhand der Jakobideterminanten zur Transformation der alten in die neuen Phasenraumkoordinaten lässt sich die Erhaltung des Phasenraumvolumens nachweisen; elegant folgt dies aus dem Verfahren von Tuckerman *et al.* [46], mit dem zeitumkehrinvariante und gebietserhaltende Algorithmen aus der Liouville-Formulierung der klassischen Mechanik abgeleitet werden können. (Eine ausführliche Darstellung findet sich in [45] und [46].)

## 1.4 Das BKS–Potenzial

Wie realistisch mit einer MD–Simulation ein atomares System simuliert wird, hängt entscheidend vom verwendeten mikroskopischen Modell ab: Die Güte der Simulation wird davon bestimmt, inwieweit das gewählte Modellpotenzial in der Lage ist, die Wechselwirkungen zwischen den Atomen realistisch wiederzugeben.

Quantenmechanische Zugänge, wie etwa die Car–Parrinello–Methode [47], sind für die hier betrachteten Systemgrößen und Zielsetzungen allerdings ungeeignet: Die Kraftberechnungen sind dort sehr aufwendig, so dass es derzeit numerisch nur möglich ist, Systeme bestehend aus etwa 100 Teilchen auf einer ps–Skala zu simulieren. Um Finite–Size–Effekte in der Dynamik möglichst klein zu halten, war es aber, wie bereits erwähnt, hier notwendig, von größeren Teilchenzahlen auszugehen (Größenordnung  $10^3$ , vgl. auch [48]). Um annähernd experimentelle Bedingungen zu realisieren, sollte man außerdem die Dynamik auf der Zeitskala von einigen Nanosekunden untersuchen. Ausgangspunkt sowohl für die Natriumsilikat–, als auch die Aluminiumsilikat–Systeme bildet ein empirisches Potenzial, das sich bereits in früheren MD–Simulationen von reinem  $\text{SiO}_2$  und silikatischen Mischgläsern bewährt hat (vgl. [49, 31, 50, 32, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59]) — das sog. „BKS–Potenzial“<sup>1</sup>, das Kramer 1991 für Zeolithe erweitert hat [33]. Es wird hierbei angenommen, dass sich Drei– und Mehrkörperwechselwirkungen effektiv über geeignet konstruierte Paarwechselwirkungen berücksichtigen lassen. (Bei einkomponentigen Systemen, wie z.B. bei reinem Silizium, wäre dies natürlich nicht möglich. Bei mehrkomponentigen Systemen, wie sie Gegenstand dieser Arbeit sind, können hingegen Mehrkörperwechselwirkungen durch verschiedene Paarwechselwirkungen zwischen verschiedenen Teilchensorten effektiv berücksichtigt werden.) Die Gesamtpotenzialfunktion  $V$  ist demnach eine Summe reiner Paarpotenziale  $\Phi$ :

$$V(\{\vec{r}_i\}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \Phi_{ij}(r_{ij}) \quad ; \quad r_{ij} := |\vec{r}_i - \vec{r}_j|, \quad (1.5)$$

mit der Gesamtteilchenzahl  $N$  und den Teilchenpositionen  $\vec{r}_i, i = 1, \dots, N$ .

$\Phi_{ij}$  setzt sich aus einem langreichweitigen Coulombterm und einem kurzreichweitigen Buckingham–Anteil zusammen:

$$\Phi_{\alpha\beta}(r) = \frac{q_\alpha q_\beta e^2}{r} + A_{\alpha\beta} e^{-B_{\alpha\beta} r} - \frac{C_{\alpha\beta}}{r^6}. \quad (1.6)$$

Hierbei ist  $r$  der Abstand zwischen einem Atom der Sorte  $\alpha$  und einem Atom der Sorte  $\beta$ , wobei  $\alpha, \beta \in \{\text{Si}, \text{Na}, \text{Al}, \text{O}\}$ . Der Coulombterm berücksichtigt die Wechselwirkung der Ionen mittels effektiver Partialladungen:  $e$  bezeichnet die Elementarladung,  $q_{\text{O}} = -1.2$  und  $q_{\text{Si}} = -2q_{\text{O}}$ . Für Natrium wird die reale Ionenladung angenommen, also  $q_{\text{Na}} = 1.0$ ; für Aluminium ist  $q_{\text{Al}} = 1.9$ . Der Wert entspricht dem zweiten Parametersatz in Ref. [33].

<sup>1</sup>nach van Beest, Kramer und van Santen [41]

Der aus einem abfallenden Exponentialterm und einem van der Waals-Term bestehende *Buckingham-Anteil* trägt dem kovalenten Charakter der Si–O–, Na–O–, Al–O– und O–O–Bindung Rechnung. Die Parameter  $\{A_{\alpha\beta}, B_{\alpha\beta}, C_{\alpha\beta} \mid \alpha, \beta = 1, \dots, N\}$  sowie die effektiven Ladungen für Silizium, Sauerstoff und Aluminium folgen aus quantenmechanischen *ab initio*-Rechnungen. Die genaue Vorgehensweise zur Bestimmung der Parameter wird für reines SiO<sub>2</sub> in [41] beschrieben; die Parameter wurden an einem kristallinem SiO<sub>2</sub>-Polymorph, dem  $\alpha$ -Quarz, mittels Hartree-Fock-Rechnungen optimiert.

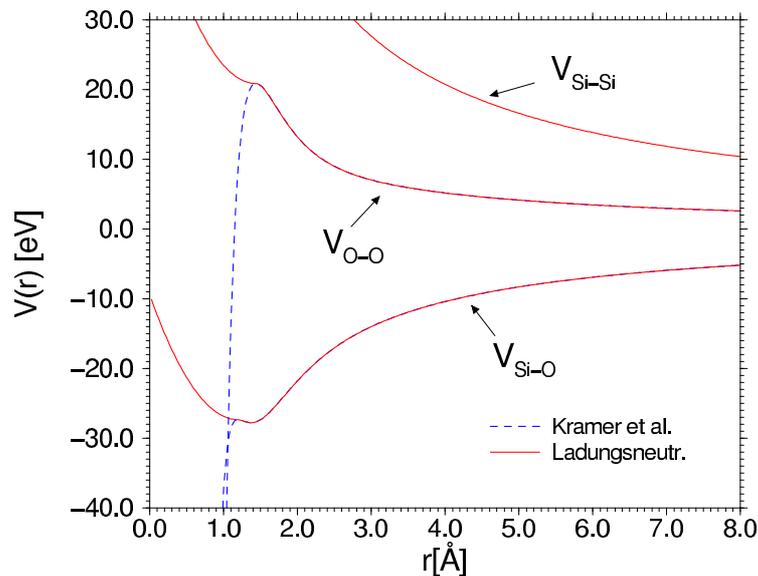
In dieser Arbeit wurden die in [33] angegebenen Parameter übernommen, und zwar der erste dort angegebene Parametersatz für die Natriumsilikat-Systeme und der zweite für Aluminiumsilikat; sie sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst.

$\alpha\text{--}\beta$	$A_{\alpha\beta}$ [eV]	$B_{\alpha\beta}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	$C_{\alpha\beta}$ [ $\text{eV}\text{\AA}^6$ ]
Si–O	18003.7572	4.87318	133.5381
Na–O	3542.2072	4.13455	0
Al–O	8566.5434	4.66222	73.0913
O–O	1388.773	2.76	175.00

**Tabelle 1.1:** Parameter des Buckingham-Potenzials nach Kramer *et al.* [33].

Es ist zu beachten, dass die bei den untersuchten Systemen vorkommenden Si–Si–, Si–Na–, Na–Na–, Si–Al–, und Al–Al–Wechselwirkungen als reine Coulomb-Wechselwirkungen angenommen werden, so dass die entsprechenden Parameter des Buckingham-Potenzials null sind.

Da nur Paarwechselwirkungen eingehen, hat das BKS-Potenzial den Vorteil, dass sich der numerische Aufwand im Vergleich zur zusätzlichen Betrachtung von Drei- und/oder Mehrkörperpotenzialen in Grenzen hält. Insbesondere die Anpassung der Parameter an den  $\alpha$ -Quarz lässt eine gute Wiedergabe der Energieminima für die tetraedrische SiO<sub>2</sub>-Netzwerkstruktur erwarten: Simulationen amorpher reiner SiO<sub>2</sub>-Systeme [49, 43, 60, 59] zeigen in der Tat, dass das Potenzial in der Lage ist, sehr realistische Ergebnisse hinsichtlich Struktur und Dynamik zu liefern. Dies bestätigen auch neueste Vergleiche von klassischen und *ab initio*-Simulationen silikatischer Gläser (siehe z.B. [61, 62, 63]). Vergleichende Simulationen mit dem BKS-Potenzial und der Car-Parrinello-Methode zeigen, dass auch SiO<sub>2</sub>-Oberflächen qualitativ gut durch das BKS-Potenzial beschrieben werden.



**Abbildung 1.2:** Potentiale nach Kramer *et al.* [33] für die Si–Si–, Si–O–, und O–O–Wechselwirkungen als Funktion des Atomabstandes  $r$ . Eingezeichnet sind auch die modifizierten Wechselwirkungspotentiale, die in dieser Arbeit verwendet wurden; sie gewährleisten insbesondere die Ladungsneutralität für die hier untersuchten Systeme.

In der hier angegebenen Form (1.6) hat das BKS–Potential allerdings auch einige für die betrachteten Silikatsysteme unbefriedigende Eigenschaften:

- Mit den von Kramer *et al.* vorgeschlagenen Ladungen  $q_{\text{Na}} = 1.0$  für Natrium und  $q_{\text{Al}} = 1.9$  für Aluminium ist sowohl für die hier betrachteten Zusammensetzungen der Natriumsilikat– und Aluminiumsilikat–Systeme Ladungsneutralität nicht erfüllt. Aus diesem Grund wurde zu den Potentialen  $\Phi$  ein zusätzlicher Potentialterm  $\Phi_{\text{Na}}$  bzw.  $\Phi_{\text{Al}}$  hinzuaddiert, der die Einhaltung der Ladungsneutralität gewährleistet.
- Abbildung 1.2 zeigt die Potentiale nach Kramer *et al.* für die Si–Si–, Si–O– und O–O–Wechselwirkungen als Funktion des Atomabstandes  $r$ . Man sieht, dass das Si–O–Potential für Abstände  $r < 1.1\text{Å}$  attraktiv wird, da hier der van der Waals–Term stark dominiert. Dieselbe Eigenschaft zeigt auch das Potential der Al–O–Wechselwirkung. Dieses unphysikalische Verhalten wurde beseitigt, indem die Potentialfunktionen in diesem Bereich durch abstoßende Polynomterme ersetzt wurden (siehe Abb. 1.2.).

Die so erhaltenen Potenzialverläufe, einschließlich der Korrektur zur Gewährleistung der Ladungsneutralität sind in Abb. 1.2 den ursprünglichen Kurven für die Silizium–

und Sauerstoff–Wechselwirkungen gegenübergestellt. Auf das Problem der Ladungsneutralität bei Wechselwirkungen mit Natrium und Aluminium, die eingeführten Modifikationen und die exakte mathematische Beschreibung der letztendlich in den Simulationen verwendeten Potenziale wird ausführlich in Kapitel 1.6 eingegangen. Zuvor ist es allerdings notwendig, den Coulombanteil der Gesamtpotenzialfunktion genauer zu diskutieren: Die Behandlung dieses langreichweitigen Terms im Rahmen einer Simulation mit periodischen Randbedingungen stellt ein nicht triviales Problem dar.

## 1.5 Ewald–Summation

Trotz seiner einfachen Form ist der Coulombbeitrag zur Potenzialenergie (siehe Gl. (1.5) + (1.6)) aufgrund seiner langreichweitigen Natur in einer Simulation nicht einfach zu behandeln. Setzt man periodische Randbedingungen und eine kubische Simulationsbox mit Kantenlänge  $L$  voraus, so wechselwirkt jedes Teilchen einer gegebenen Konfiguration  $\{\vec{r}_i\}_{i=1,\dots,N}$  mit allen anderen Teilchen innerhalb dieser Urbildbox als auch mit sämtlichen periodischen Bildern der Teilchen mit den Positionen  $\{\vec{r}_i + \vec{n}L \mid \vec{n} \in \mathbf{Z}^3, \vec{n} \neq 0\}_{i=1,\dots,N}$ . Der Coulombanteil der Potenzialfunktion nimmt daher folgende Form an (Gaußsche Einheiten):

$$V_C(\{\vec{r}_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \in \mathbf{Z}^3} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j \\ \text{für } \vec{n}=0}}^N \frac{q_i q_j e^2}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|}. \quad (1.7)$$

Die numerische Berechnung von Ausdruck (1.7) ist als klassisches Madelung–Problem bekannt: Die Gittersumme des Coulombpotenzials konvergiert nur langsam und ist vor allem nur bedingt konvergent, d.h. das Ergebnis hängt von der Summationsreihenfolge ab.

Für die praktische Berechnung ist zudem die Einführung eines sphärischen Cutoffs, wie wir ihn beim kurzreichweitigen Buckingham–Potential verwenden werden, ungeeignet. Das System innerhalb der Cutoff–Kugel ist praktisch nie neutral (siehe z.B. [64, 65]). Dieses Problem wird in der Methode von Wolf *et al.* [66] gelöst. Ladungsneutralität wird dort unabhängig vom Abschneideradius des  $1/r$ –Potential erreicht. Es wird argumentiert, dass jede Nettoladung in der lokalen, sphärischen Umgebung der Ionen aus dem Aufbrechen der Moleküle nahe der Oberfläche der Cutoff–Kugel resultiert. Die Nettoladung wird als auf der Oberfläche sitzend angenommen und kann als solche durch einen einfachen Ausdruck neutralisiert werden.

Obwohl einige wenige Tests der „Wolf–Methode“ vorliegen (siehe z.B. [67]), ist nicht klar, welchen Fehler man bei dieser Methode macht. Wir verwenden daher hier die *Methode der Ewaldsummen*, die 1921 von Ewald [42] vorgeschlagen wurde. Sie gilt heute als Standardverfahren, um das Problem der bedingten Konvergenz im Falle periodischer Systeme (oder wie hier bei Annahme periodischer Randbedingungen) zu lösen:

Die nur langsam und bedingt konvergente Summe in  $1/r$  wird hierbei in zwei schnell konvergierende Reihen zerlegt. Man erhält zum einen eine Summe eines kurzreichweitigen Potentials im Ortsraum, die problemlos abgeschnitten werden kann, zum anderen eine Summe über reziproke Gittervektoren.

Die entscheidende Idee der Ewaldmethode ist, eine Menge von Punktladungen als eine Menge abgeschirmter Ladungen abzüglich einer stetigen periodisch variierenden Hintergrundladungsverteilung anzusehen.

Gemäß (1.7) lässt sich die Ladungsdichte mathematisch als eine Summe von  $\delta$ -Funktionen auffassen, wobei jeder Punktladungsbeitrag zur Potenzialfunktion mit  $1/r$  abfällt. Addiert man aber zu jeder Punktladung eine gaußisch verteilte Ladungswolke mit entgegengesetztem Vorzeichen hinzu, so lässt sich der entsprechende Potenzialbeitrag direkt berechnen, da das Potenzial dann zu einer schnell abfallenden Funktion in  $r$  wird. Allerdings muss nun das Potenzial bzgl. der künstlich eingeführten Abschirmladungen auch wieder korrigiert werden. Mathematisch entspricht dieser Überlegung die Ersetzung

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha d\rho \exp(-r^2 \rho^2) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha d\rho \exp(-r^2 \rho^2) \quad (1.8)$$

$$= \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r)}{r} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha d\rho \exp(-r^2 \rho^2), \quad (1.9)$$

für ein Punktteilchen mit Ladung 1.  $\operatorname{erfc}$  bezeichnet die komplementäre Fehlerfunktion,  $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty d\rho e^{-\rho^2}$ . Der Parameter  $\alpha$  ist frei wählbar.

Mit  $r := |\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|$  folgt für den Coulombbeitrag zur Gesamtenergie:

$$V_C = S_1 + S_2 \quad \text{mit} \quad (1.10)$$

$$S_1 := \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \in \mathbf{Z}^3} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j \text{ für } \vec{n}=0}}^N \frac{q_i q_j e^2}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|} \operatorname{erfc}(\alpha |\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|) \quad (1.11)$$

$$S_2 := \frac{1}{2} \sum_{\vec{n} \in \mathbf{Z}^3} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j \text{ für } \vec{n}=0}}^N \frac{2q_i q_j e^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha d\rho \exp(-|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|^2 \rho^2). \quad (1.12)$$

Die Summe  $S_1$  ist bereits schnell konvergent.

Addiert man zu  $S_2$  die Terme zu  $i = j$  für  $\vec{n} = 0$  hinzu, so stellt die zugehörige kompensierende Ladungsverteilung eine stetig variierende periodische Funktion dar, die sich über eine schnell konvergierende Fourierreihe berechnen lässt. Da die Gittersumme einer Funktion  $F$  gemäß der Poissonschen Summationsformel ( $\Theta$ -Transformation) gleich der Gittersumme über deren Fouriertransformierte  $\hat{F}$  ist,  $\sum_{\vec{n} \in \mathbf{Z}^3} F(\vec{n}) =$

$\sum_{\vec{m} \in \mathbf{Z}^3} \hat{F}(\vec{m})$ , ergibt sich somit für  $S_2$ :

$$S_2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{2q_i q_j e^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha d\rho \sum_{\vec{m} \in \mathbf{Z}^3 \setminus \vec{m} \equiv 0} \int d\vec{n} \exp(-|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|^2 \rho^2) \exp(-2\pi i \vec{n} \cdot \vec{m}) - S_2^s . \quad (1.13)$$

Lösung beider Integrale führt schließlich auf [68]:

$$S_2 = \frac{1}{2\pi L} \sum_{\vec{m} \in \mathbf{Z}^3 \setminus \vec{m} \equiv 0} \frac{\exp\left(-\left(\frac{\pi m}{\alpha L}\right)^2\right)}{m^2} \sum_{i,j=1}^N q_i q_j e^2 \exp\left(i \frac{2\pi}{L} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{m}\right) - S_2^s . \quad (1.14)$$

Der Selbstanteil  $S_2^s$  beinhaltet die Terme zu  $i = j$  für  $\vec{n} = 0$ , die zu  $S_2$  hinzuaddiert wurden, um die Poissonsche Summationsformel anwenden zu können.

Der Ausschluss des Summanden für  $\vec{m} \equiv 0$  wird oft stillschweigend angenommen, ist aber keineswegs trivial. Er ist direkte Folge der nur bedingten Konvergenz der Ewald-Summe: Das Potenzial eines unendlichen periodischen Systems geladener Teilchen hängt von der Form der Randbedingungen im Unendlichen ab, d.h. vom Medium, in welches das System eingebettet ist. Im Falle einer endlichen Dielektrizitätskonstanten dieses umgebenden Mediums kommt es zur Ausbildung einer Oberflächenladung an den Grenzen des simulierten Systems, also im „Unendlichen“, die zu einem depolarisierenden Feld und damit einem zusätzlichen Potenzialterm führt. Nur wenn, wie hier angenommen wird, sich das simulierte periodische System in einem Medium mit unendlicher Dielektrizitätskonstanten, also in einem Leiter („leitende Randbedingungen“), befindet, verschwindet dieses Feld und der Term für  $\vec{m} \equiv 0$  in Gl. (1.13) kann vernachlässigt werden (vgl. [45]).

Der Selbstanteil  $S_2^s$  lässt sich über den Limes  $\epsilon_i := r_{ij} \rightarrow 0$  berechnen:

$$S_2^s = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{2q_i^2 e^2}{\sqrt{\pi}} \lim_{\epsilon_i \rightarrow 0} \int_0^\alpha d\rho \exp(-\epsilon_i^2 \rho^2) \quad (1.15)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 e^2 \lim_{\epsilon_i \rightarrow 0} \frac{1 - \operatorname{erfc}(\alpha \epsilon_i)}{\epsilon_i} \quad (1.16)$$

$$\simeq \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 e^2 , \quad (1.17)$$

da  $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}x + \mathcal{O}(x^3)$ .

Für die numerische Berechnung ist es notwendig, die Reihen  $S_1$  und  $S_2$  abzuschneiden. Die komplementäre Fehlerfunktion wird hierbei über die Beziehung

$$\operatorname{erfc}(x) = tp(x) \exp(-x^2) + \epsilon(x) , \quad |\epsilon(x)| \leq 1.5 \cdot 10^{-7} \quad (1.18)$$

bestimmt.  $tp(x)$  ist ein Polynom fünften Grades in  $x$ ; die Koeffizienten finden sich in [69].

Die Summe  $S_1$  konvergiert umso schneller, je größer der Parameter  $\alpha$  gewählt wird.  $\alpha$  legt daher den Cutoffradius  $r_c^{ew}$  fest, bei dem  $S_1$  abgeschnitten werden kann. Gemäß der Minimum-Image-Konvention (vgl. Kap. 1.2) soll hier  $r_c^{ew}$  kleiner als die halbe Boxlänge sein; ein Teilchen der Urbildbox wechselwirkt also genau einmal mit jedem anderen, entweder mit dem Teilchen in der Urbildbox selbst oder mit dessen nächstgelegenen Bild.

Während im Ortsraum umso weniger aufsummiert werden muss, je größer  $\alpha$  ist, müssen in  $S_2$  mehr Gittervektoren  $\vec{m}$  mit  $|\vec{m}| \leq m_c$  berücksichtigt werden, um eine entsprechende Genauigkeit zu erreichen. Ziel ist es daher, die Parameter  $\alpha$  und  $m_c$  so zu optimieren, dass bei bestmöglicher Genauigkeit bei der Berechnung der Ewaldsumme der Rechenaufwand noch möglichst klein bleibt. Zu vorgegebenen  $\alpha$  und  $m_c$  ergibt sich schließlich für die numerische Berechnung des Coulombpotenzials:

$$V_C = \sum_i \sum_{\substack{j>i \\ r_{ij} < r_c^{ew}}} \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij}) - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{j=1}^N q_j^2 e^2 + \frac{1}{2\pi L} \sum_{\substack{\vec{m} \in \mathbf{Z}^3 \\ 0 < m \leq m_c}} \frac{\exp\left(-\left(\frac{\pi m}{\alpha L}\right)^2\right)}{m^2} \left( \sum_{j=1}^N q_j e \exp\left(i \frac{2\pi}{L} \vec{r}_j \cdot \vec{m}\right) \right)^2. \quad (1.19)$$

Der Gradient des Potenzials liefert schließlich die Coulombkraft  $\vec{F}_{Ci}$  auf das Teilchen  $i$ :

$$\begin{aligned} \vec{F}_{Ci} &= -\frac{\partial V_C}{\partial \vec{r}_i} \\ &= \sum_{\substack{j=1 \\ 0 < r_{ij} < r_c^{ew}}}^N q_i q_j e^2 \left\{ \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \exp(-(\alpha r_{ij})^2) + \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \right\} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \\ &\quad - \frac{1}{\pi L} \sum_{\substack{\vec{m} \in \mathbf{Z}^3 \\ 0 < m \leq m_c}} q_i e \vec{m} \frac{\exp\left(-\left(\frac{\pi m}{\alpha L}\right)^2\right)}{m^2} \times \\ &\quad \times \operatorname{Im} \left( \exp\left(-i \frac{2\pi}{L} \vec{r}_i \cdot \vec{m}\right) \sum_j q_j e \exp\left(i \frac{2\pi}{L} \vec{r}_j \cdot \vec{m}\right) \right). \end{aligned} \quad (1.20)$$

Da  $\operatorname{erfc}(z)/z \xrightarrow{z \rightarrow \infty} \exp(-z^2)/z^2$  gilt, folgt aus (1.19), dass sich der Fehler, den man beim Abschneiden der Ortsraumsummen macht, wie  $\exp(-s^2)/s^2$  mit  $s = \alpha r_c^{ew}$  verhält. Im reziproken Raum ist der entsprechende Cutoff-Fehler durch  $\exp(-\hat{s}^2)/\hat{s}^2$  mit  $\hat{s} = \pi m_c / \alpha L$  gegeben. Man erhält also die Forderungen

$$r_{ij} < r_c^{ew} = s/\alpha \quad \text{und} \quad m < m_c = \hat{s}\alpha L/\pi. \quad (1.21)$$

Bewährt hat sich auch hinsichtlich des Rechenaufwands die Wahl  $s = \hat{s} \approx 3$  (entsprechend einem Cutoff-Fehler von  $\sim 1.4 \cdot 10^{-5}$ ), mit der sich dann zu gegebenem  $\alpha$  die entsprechenden Werte für  $r_c^{ew}$  und  $m_c$  bestimmen lassen. Nimmt man zur Vereinfachung eine homogene Verteilung der Teilchen an, dann skaliert die Rechenzeit zur Bestimmung des Realteils der Ewaldsummen von Kraft und Potenzial mit  $N^2$ ; die Zeit zur Berechnung der Imaginärteile ist proportional zu  $N$ . Die Rechenzeit kann durch geeignete Wahl von  $\alpha$  so minimiert werden, dass die Berechnung von (1.19) und (1.20) effektiv mit  $N^{3/2}$  skaliert [45].

Alternativ kann man das Potenzial  $V_C$  als Funktion von  $\alpha$  für verschiedene Werte  $m_c$  auftragen: Der Verlauf von  $V_C(\alpha)$  zeigt dann ein Plateau, das den Potenzialwert für  $m_c \rightarrow \infty$  gut approximiert. Mit wachsendem  $\alpha$  erfolgt ein Abfall vom Plateauwert, und zwar umso schneller, je kleiner  $m_c$  ist. Je größer also  $\alpha$  gewählt wird, d.h. je weniger gemäß Gl. (1.9) im Ortsraum aufsummiert werden muss, umso größer ist  $m_c$  zu wählen, also umso mehr Terme müssen in der Summe im reziproken Raum mitgenommen werden, um den Plateauwert zu rekonstruieren. Man wird dann die Parameter  $\alpha$  und  $m_c$  so wählen, dass bei minimaler Rechenzeit der Potenzialwert zu  $m_c \rightarrow \infty$  noch möglichst gut approximiert wird.

Zur weiteren Optimierung des Algorithmus lässt sich bei der Berechnung von Potenzial und Kraft die Summe über die reziproken Gittervektoren  $\vec{m}$  auf die Hälfte reduzieren:

$$\sum_{\vec{m} \in \mathbf{Z}^3} = c \cdot \sum_{m_x=0}^{m_{\max}} \sum_{\substack{m_y=-m_{\max} \\ m \leq m_c = \sqrt{m_{\max}^2 + 2}}}^{m_{\max}} \sum_{m_z=-m_{\max}}^{m_{\max}} \quad \text{für } c = \begin{cases} 1 & m_x = 0 \\ 2 & \text{sonst} \end{cases} . \quad (1.22)$$

Die Bedingung  $m \leq m_c = \sqrt{m_{\max}^2 + 2}$  garantiert, dass nicht nur Gittervektoren innerhalb einer Cutoff-Kugel berücksichtigt werden, sondern zusätzlich auch diejenigen Vektoren die auf den „Raumdiagonalen“ in  $\mathbf{Z}^3$  liegen.

Ferner wird der konfigurationsunabhängige Teil der reziproken Gittersumme in Potenzial und Kraft  $[\exp(-(\frac{\pi m}{\alpha L})^2)] m^{-2}$  zu Beginn jedes Simulationslaufs tabelliert.

## 1.6 Mikroskopisches Modell

Wie bereits in Kapitel 1.4 erwähnt, weist das Potenzial von Kramer *et al.* einige Unzulänglichkeiten auf, die es nicht ermöglichen, die dort vorgestellte Form direkt als mikroskopisches Modell für die hier betrachteten Natrium- bzw. Aluminiumsilikat-Zusammensetzungen zu verwenden. Im Folgenden soll daher schrittweise auf die notwendigen Modifikationen eingegangen werden, um die für die Simulationen verwendete Potenzialform systematisch zu entwickeln.

Ausgangspunkt bildet die Gesamtpotenzialfunktion, die sich nach Kap. 1.4 aus einem Coulombanteil  $V_C$  und dem Buckingham-Potenzial  $V_{\text{short}}$  zusammensetzt:

$$V(\{\vec{r}_i\}) = V_C(\{\vec{r}_i\}) + V_{\text{short}}(\{\vec{r}_i\}) \quad , \quad r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|, \quad (1.23)$$

mit den Teilchenpositionen  $\vec{r}_i, i = 1, \dots, N$ .

1. Für die numerische Rechnung wurden die Buckingham-Anteile bei  $r_c := 5.5 \text{ \AA}$  abgeschnitten und nach Null verschoben, um Stetigkeit zu gewährleisten. Diese Modifikation wurde bereits bei Vollmayr *et al.* [60, 59] durchgeführt und hat sich auch bei späteren Simulationen [30, 70] bewährt. Nach (1.5)+(1.6) ist

$$V_{\text{short}}(\{\vec{r}_i\}) = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \Phi_{\text{short}}(r_{ij}), \quad (1.24)$$

so dass dann für die hiervon betroffenen Wechselwirkungen mit Sauerstoff gilt:

$$\Phi_{\text{short}}^{X-O}(r_{ij}) := \begin{cases} \Phi_{\text{short}}^{X-O}(r_{ij}) - \Phi_{\text{short}}^{X-O}(r_c) & , \quad r \leq r_c \\ 0 & , \quad \text{sonst} \end{cases} \quad (1.25)$$

wobei  $X \in \{\text{Si}, \text{Al}, \text{O}\}$ .

2. Mit dem bereits in Kapitel 1.5 eingeführten Ewald-Cutoff  $r_c^{ew}$  und obigem Cutoff  $r_c$  stellt die Gesamtpotenzialfunktion  $V$  eine zwar stetige, aber nur stückweise stetig differenzierbare Funktion dar. Konkret äußert sich dies in Sprungstellen der Kräfte, d.h. den ersten Ableitungen des Potenzials. Um auch die Kräfte in diesen Bereichen stetig zu machen, haben wir zusätzliche Glättungsfaktoren im Potenzial eingefügt, die zwar dessen mathematische Eigenschaften verbessern, nicht aber zu einer Änderung der strukturellen und dynamischen Eigenschaften der simulierten Systeme führen.

Nach Kap. 1.5 setzt sich der Coulombanteil der Potenzialfunktion aus einem Orts- und einem  $k$ -Raumanteil, sowie einem Selbstanteil zusammen:

$$V_C(\{\vec{r}_i\}) = V_C^r(\{\vec{r}_i\}) + V_C^k(\{\vec{r}_i\}) + V_{\text{self}}. \quad (1.26)$$

Im Gegensatz zum Ortsraumanteil in (1.19) geht jetzt  $V_C^r$  über in

$$V_C^r(\{\vec{r}_i\}) = \sum_i^N \sum_{\substack{j>i \\ r_{ij}<r_c^{\text{ew}}}}^N \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij}) \cdot \exp\left(-\frac{d_{\text{ew}}}{(r_{ij} - r_c^{\text{ew}})^2}\right). \quad (1.27)$$

Entsprechend ist der Buckingham–Anteil nach Kap. 1.4 Gl. (1.5)+(1.6) nun gegeben durch

$$V_{\text{short}}(\{\vec{r}_i\}) = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \Phi_{\text{BKS}}(r_{ij}) \cdot \exp\left(-\frac{d}{(r_{ij} - r_c)^2}\right). \quad (1.28)$$

Die neu eingeführten Exponentialterme in Gl. (1.27) und (1.28) gewährleisten, dass die Potenzialfunktion in  $r_c^{\text{ew}}$  bzw.  $r_c$  jeweils beliebig oft stetig differenzierbar ist, so dass nun speziell auch die Kräfte in diesen Stellen stetig sind. Mit  $d$  und  $d_{\text{ew}}$  erhält man zusätzliche freie Parameter, die zusammen mit entsprechenden Parametern zur Na– und Al–Ladung so optimiert werden können, dass sich beispielsweise der experimentelle Druck einstellen lässt (s.u.).

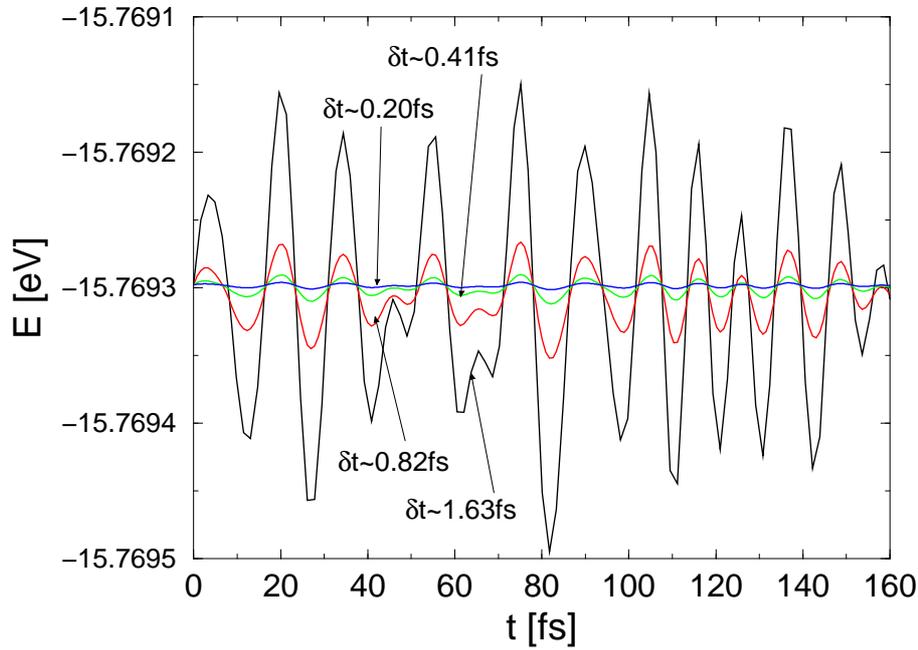
Insbesondere die Unstetigkeitsstelle des Potentials in  $r_c^{\text{ew}}$  erwies sich als sehr empfindlich beim Test des verwendeten (NVE)–Algorithmus auf Erhaltung der Gesamtenergie  $E = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$ . Per Konstruktion ist der verwendete Velocity–Verlet–Algorithmus von der Ordnung  $(\delta t)^2$ . Variiert man also die Schrittweite, so sollte bei einer Verdopplung von  $\delta t$  die Amplitude  $\delta E = E - \langle E(t) \rangle$  proportional mit  $(\delta t)^2$  anwachsen.

So lässt sich überprüfen, ob der Algorithmus richtig programmiert wurde. Abbildung 1.3 zeigt einen solchen Energietest für das betrachtete Aluminium–System bei der Temperatur  $T = 2200$  K. Man sieht, dass die gestellte Forderung sehr gut erfüllt wird. Systematische Variation der Parameter  $d$  und  $d_{\text{ew}}$  führte auf  $d = d_{\text{ew}} = 0.05 \text{ \AA}^2$  als günstigen Wert.

3. In Kapitel 1.4 wurde bereits darauf hingewiesen, dass das dort angegebene Potenzial mit den von Kramer *et al.* vorgeschlagenen Ladungen  $q_{\text{Na}} = 1.0$  und  $q_{\text{Al}} = 1.9$  für Aluminium die unphysikalische Eigenschaft hat, für die hier untersuchten Systemzusammensetzungen Ladungsneutralität nicht zu gewährleisten. Die Potenzialfunktion  $\Phi$  wurde daher durch einen kurzreichweitigen Term  $\Phi_{\text{Na}}$  bzw.  $\Phi_{\text{Al}}$  ergänzt. Im Falle von Natrium wird hierzu, wie bereits in Ref. [30], eine „ortsabhängige“ Na–Ladung<sup>2</sup> eingeführt.  $q_{\text{Na}} = 1.0$  wird dabei ersetzt durch:

$$q_{\text{Na}}(r) = \begin{cases} \tilde{q}_{\text{Na}} (1 + \ln [C_{\text{Na}}(r_2 - r)^2 + 1]) & , \quad r < r_2 \\ \tilde{q}_{\text{Na}} & , \quad r \geq r_2 \end{cases} \quad (1.29)$$

<sup>2</sup>Der Ausdruck „ortsabhängige Na–Ladung“ sollte nicht zu wörtlich genommen werden. Entscheidend ist hier die Einführung eines zusätzlichen kurzreichweitigen Potenzialterms  $\Phi_{\text{Na}}$ , mit dem  $q_{\text{Na}} = 0.6$  gewählt werden kann, und zwar so, dass für  $r < r_2$  das Potenzial mit dem Originalpotenzial ungefähr übereinstimmt.



**Abbildung 1.3:** Zeitlicher Verlauf der Energie für das System  $(\text{Al}_2\text{O}_3)(2 \cdot \text{SiO}_2)$  bei 2200 K und verschiedenen Schrittweiten  $\delta t$ .

Mit  $\tilde{q}_{\text{Na}} = 0.6$  ist dann für  $r \geq r_2$  bei den betrachteten Natriumsilikat-Zusammensetzungen (siehe Kap. 2) per Konstruktion Ladungsneutralität gewährleistet;  $q(r)$  ist zudem stetig für  $r = r_2$ . Die Konstanten  $C_{\text{Na}}$  und  $r_2$  werden so angepasst, dass für Abstände  $r < r_2$  die ursprüngliche Potenzialform nach Kramer *et al.* möglichst gut wiedergegeben wird und für große Abstände die neue Potenzialfunktion gegen den Wert der alten Potenzialfunktion mit der Ladung  $\tilde{q}_{\text{Na}} = 0.6$  strebt. Hierzu wurde  $C_{\text{Na}}$  aus der Bedingung

$$q_{\text{Na}}(r = r_1) \stackrel{!}{=} 1.0 \quad (1.30)$$

für  $1.7 \text{ \AA} = r_1 < r_{\text{min}} = 1.87 \text{ \AA}$  bestimmt, also einem Wert unterhalb des lokalen Minimums der Potenzialfunktion. Man erhält:

$$C_{\text{Na}} = \frac{1}{(r_2 - r_1)^2} (\exp [1/\tilde{q}_{\text{Na}} - 1] - 1) . \quad (1.31)$$

$C_{\text{Na}}$  ist somit über (1.31) eindeutig festgelegt.

Systematische Variation von  $r_2$  zwischen  $4.5 \text{ \AA}$  und  $9 \text{ \AA}$  lieferte eine wachsende Dichte mit steigendem  $r_2$ . Für den Wert  $r_2 = 4.9 \text{ \AA}$  konnte damit die Dichte auf den experimentellen Wert eingestellt und zugleich eine gute Übereinstimmung mit dem totalen Strukturfaktor aus einer Neutronenstreuungsmessung erreicht werden (vgl. hierzu [30, 32]). Mit (1.31) ergibt sich dann  $C_{\text{Na}} = 0.0926 \text{ \AA}^{-2}$ .

Die Einführung dieser „ortsabhängigen Na–Ladung“ ist auch anschaulich durchaus sinnvoll: Für kleine Abstände zu einem Natriumatom wird von den umgebenden Teilchen dessen volle Ladung gesehen, für größere Abstände wird diese durch die umgebenden Sauerstoffatome abgeschirmt.

Für den Spezialfall, dass der Index  $j$  nur Natriumatome, der Index  $i$  nur Silizium- oder Sauerstoffatome durchläuft (im Folgenden durch einen Strich am Summenzeichen angedeutet), nimmt dann beispielsweise das Coulombpotenzial in (1.23) folgende Form an:

$$V_C(r_{ij}) = \sum'_{\substack{i,j \\ i < j}} \frac{q_i \tilde{q}_j e^2}{r_{ij}} + \sum'_{\substack{i,j \\ i < j}} \frac{q_i \tilde{q}_j e^2}{r_{ij}} \cdot \ln [C_{\text{Na}}(r_2 - r_1)^2 + 1] \quad (1.32)$$

$$= V_C^r(r_{ij}) + \sum'_{\substack{i,j \\ i < j}} \Phi_{\text{Na}}(r_{ij}) . \quad (1.33)$$

Die Überlegungen für Aluminium sind analog: Es wird wieder eine „ortsabhängige“ Al–Ladung angenommen, wobei sich eine etwas modifizierte Konstruktion als günstig erwiesen hat, und zwar hinsichtlich der Reproduktion des ursprünglichen Kramer–Potenzials für die Al–O–Wechselwirkung bei kleinen Atomabständen und gleichzeitiger Erfüllung der Ladungsneutralität. Mit einem zu (1.29) analogen Ansatz für die Aluminiumladung war es nicht möglich, die Potenzialform nach Kramer *et al.* gut zu reproduzieren. An Stelle des quadratischen Terms im Logarithmus wurde daher ein Lorentz–Term eingeführt, mit dem vor allem das lokale Minimum des ursprünglichen Potenzials sehr gut wiedergegeben werden konnte (siehe Abb. 1.5).

$$q_{\text{Al}}(r) = \begin{cases} \tilde{q}_{\text{Al}} \left( 1 + \ln \left[ C_{\text{Al}} \frac{(r_4 - r)^2}{1 + (r_4 - r)^2} + 1 \right] \right) \cdot \exp \left( -\frac{d_{\text{Al}}}{(r - r_4)^2} \right) & , \quad r < r_4 \\ \tilde{q}_{\text{Al}} & , \quad r \geq r_4 \end{cases} \quad (1.34)$$

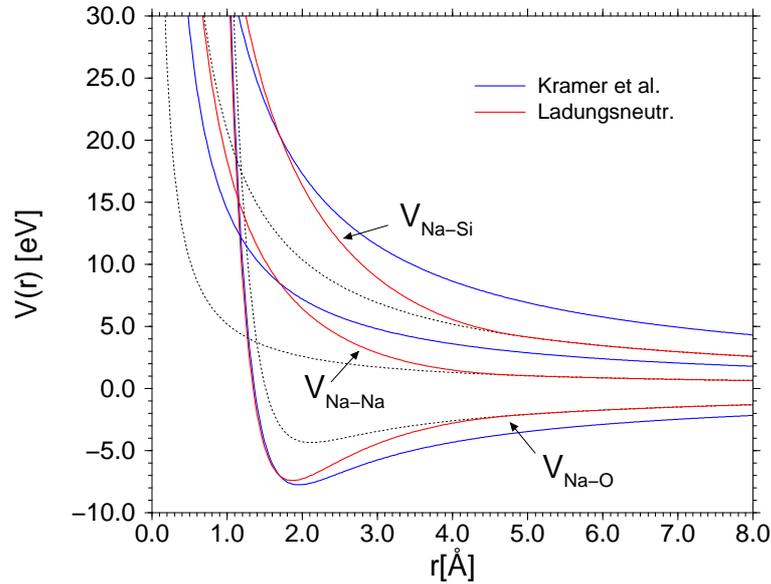
Hierbei ist  $\tilde{q}_{\text{Al}} = 1.8$  und  $C_{\text{Al}}$  folgt aus der Forderung

$$q_{\text{Al}}(r = r_w) \stackrel{!}{=} 1.9 ,$$

mit dem Wendepunkt  $r_w = 1.25 \text{ \AA}$  des Al–O–Potenzials nach Kramer. Es ist also:

$$C_{\text{Al}} = \frac{1 + (r_4 - r)^2}{(r_4 - r)^2} \cdot \left( \exp \left[ \frac{1}{18} \exp \left( \frac{d_{\text{Al}}}{(r - r_4)^2} \right) \right] - 1 \right) . \quad (1.35)$$

Der ln–Term samt Lorentz–Term gewährleistet wieder per Konstruktion die Ladungsneutralität, d.h. für große Abstände wird der Wert des Kramer–Potenzials für  $\tilde{q}_{\text{Al}} = 1.8$  erreicht. Der Exponentialterm garantiert hier außerdem, dass auch die Kräfte beim Wert  $r_4$  differenzierbar sind.



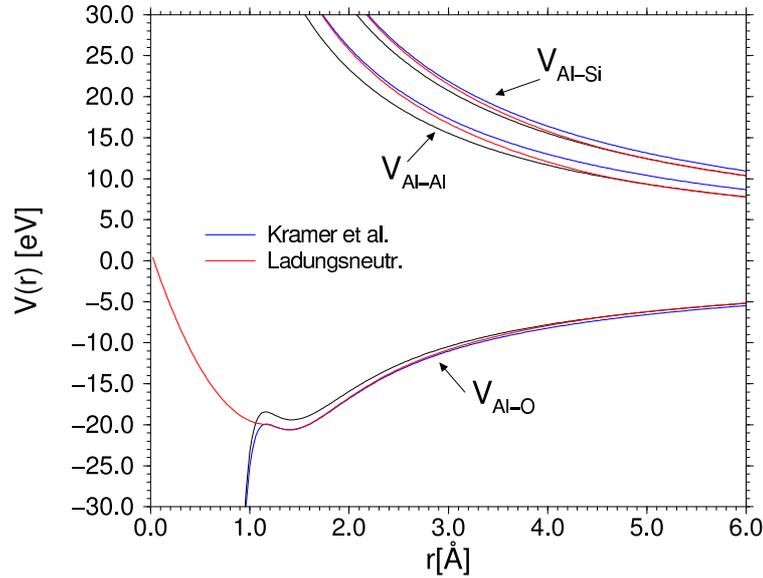
**Abbildung 1.4:** Gegenüberstellung der Potentiale nach Kramer *et al.* [33] und der in dieser Arbeit verwendeten Potentiale für die Na-Si-, Na-Na-, und Na-O-Wechselwirkungen als Funktion des Atomabstandes  $r$ . Die modifizierten Wechselwirkungspotentiale gewährleisten insbesondere die Ladungsneutralität für die hier untersuchten Systeme. Für große  $r$ -Werte werden die Kramer-Potentiale zur Natriumladung  $\tilde{q}_{\text{Na}} = 0.6$  angestrebt.

Man erhält zusätzlich einen freien Parameter  $d_{\text{Al}}$ , der die simulierte Struktur nur schwach ändert, sich aber als sehr günstig erwiesen hat: Durch systematische Variation von  $d_{\text{Al}}$  bei verschiedenen Werten für  $r_4$  war es möglich, den Druck auf den experimentellen Wert einzustellen. Dabei wurden verschiedene  $d_{\text{Al}}$ -Werte je nach Aluminium-Wechselwirkung unterschieden. Bei 300K erhält man ungefähr Normaldruck (siehe Kap. 3.2) für  $r_4 = 6 \text{ \AA}$  und

$$d_{\text{Al}} = \begin{cases} 2 & , \text{ Al-O-WW} \\ 1.47 & , \text{ Al-Al-, Al-Si-WW} \end{cases} \quad (1.36)$$

also  $C_{\text{Al}} = 0.0653609 \text{ \AA}^{-2}$  (Al-O-WW) bzw.  $C_{\text{Al}} = 0.0637977 \text{ \AA}^{-2}$  (Al-Al-, Al-Si-WW). Die Abbildung 1.4 und 1.5 zeigen die neuen Potentiale (durchgezogene Linien) für die Natrium- bzw. Aluminium-Wechselwirkungen. Zum Vergleich sind die ursprünglichen Kramer-Potentiale, sowie die Kramer-Potentiale für die Ladungsneutralität gewährleistenden Ladungen  $\tilde{q}_{\text{Na}}$  und  $\tilde{q}_{\text{Al}}$  eingezeichnet. Man erkennt deutlich bei Na-O und Al-O wie die ursprüngliche Potenzialform für kleine  $r$ -Werte reproduziert und die Kramer-Potentiale mit  $\tilde{q}_{\text{Na}}$  bzw.  $\tilde{q}_{\text{Al}}$  für große Atomabstände angestrebt werden.

4. Als zusätzliche Modifikation zu den Potentiale von Kramer *et al.* ist in Abbildung 1.5 das quadratische Polynom abgebildet, das für kleine Atomabstände



**Abbildung 1.5:** Gegenüberstellung der Potentiale nach Kramer et al. [33] und der in dieser Arbeit verwendeten Potentiale für die Al-Si-, Al-Al-, und Al-O-Wechselwirkungen als Funktion des Atomabstandes  $r$ . Die modifizierten Wechselwirkungspotentiale gewährleisten insbesondere die Ladungsneutralität für die hier untersuchten Systeme. Für große  $r$ -Werte werden die Kramer-Potentiale zur Aluminiumladung  $\tilde{q}_{\text{Al}} = 1.8$  angestrebt.

als Al-O-Potenzial angenommen wird: Es wurde wie im Falle von Si-O (siehe Abb. Kap. 1.4, Abb. 1.2) eingeführt, um das unphysikalische anziehende Verhalten dieser Potentiale zu vermeiden. Die Polynome sind stetig an das jeweilige Maximum der nach oben modifizierten Potentiale angefügt. Sie haben die folgende Form:

$$\Phi_{X-O}(r) = a_X + b_X(r - c_X)^2 \quad \text{für } r \leq r_{\text{cut}}. \quad (1.37)$$

Für  $X \in \{\text{Si}, \text{Al}, \text{O}\}$  sind in Tabelle 1.2 die Parameter  $a_X$ ,  $b_X$  und  $c_X$  aufgelistet. Von Bedeutung sind die Potentiale  $\Phi_{X-O}$  bei allen hier untersuchten hohen Temperaturen bis 2300 K.

X-O	$a_X$ [eV]	$b_X$ [eV/Å <sup>2</sup> ]	$c_X$ [Å]	$r_{\text{cut}}$ [Å]
Si-O	-27.316	12.5	1.1936	1.1941
Al-O	-19.9508	15.5	1.16576	1.1658
O-O	20.868	13.5	1.439	1.4385

**Tabelle 1.2:** Parameter für die Polynomdarstellung der Wechselwirkungspotentiale mit Sauerstoff bei kleinen Atomabständen.

Aus den hier vorgestellten Potenzialen lassen sich durch Gradientenbildung die Kräfte berechnen; sie werden für die Na– bzw. Al–Wechselwirkungen in Anhang A zusammengefasst.

## 1.7 Details zur Simulation

### 1.7.1 Simulationsprozess

Mit dem in Kapitel 1.6 vorgestellten mikroskopischen Modell können Natrium–Aluminium–Silikatsysteme  $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{Al}_2\text{O})_y(\text{SiO}_2)_{1-x-y}$  simuliert werden, und natürlich auch die in dieser Arbeit untersuchten Systeme  $(\text{Na}_2\text{O})(x \cdot \text{SiO}_2)$ ,  $x \in \{2, 3, 5\}$  und Aluminiumdisilikat  $(\text{Al}_2\text{O}_3)(2 \cdot \text{SiO}_2)$ .<sup>3</sup>

Der eigentliche Simulationsprozess zur Erzeugung von auswertbaren Teilchenkonfigurationen besteht, wie bereits in Kap. 1.1 und 1.2 angedeutet, aus den drei Schritten Initialisierung, Äquilibration und Produktion:

Bei der Initialisierung werden die notwendigen Systemgrößen festgelegt. Untersucht wurden Systeme aus ca. 8000 Teilchen im Fall der Natriumsilikate und 1408 Teilchen im Fall von Aluminiumdisilikat. Auf die im einzelnen untersuchten Temperaturen, die genaue Teilchenzahl und Cutoff-Parameter nach Kap. 1.5 und 1.6 wird in den folgenden zwei Kapiteln explizit eingegangen. Die Simulationen erfolgten bei konstantem Volumen, wobei die Dichten in der Nähe des jeweiligen experimentellen Wertes eingestellt wurden (vgl. Kap. 1.5 und 1.6). Der Zeitschritt betrug für alle simulierten Systeme  $\delta t = 1.6$  fs.

Zur Äquilibration bei konstanter Temperatur  $T$  wurden die untersuchten Systeme periodisch an ein stochastisches Wärmebad angekoppelt. Konkret wurden hierzu alle 50 Zeitschritte die Teilchengeschwindigkeiten neu aus einer Maxwell–Boltzmann–Verteilung zur Temperatur  $T$  gezogen. Die Äquilibrationdauer ist abhängig vom untersuchten System und der Simulationstemperatur. Sie sollte größer als die typische Relaxationszeit  $\tau$  des Systems sein. Ein Kriterium hierfür ist z.B. der Verlauf der inkohärenten intermediären Streufunktionen: Sie sollten für Wellenvektoren, die charakteristisch für die strukturelle Relaxation sind, auf der Zeitskala von  $\tau$  auf null abgefallen sein. In Kap. 2 und 3 wird gezeigt, dass dies für die im Rahmen dieser Arbeit neu simulierten Systeme tatsächlich der Fall ist.

Auf die Äquilibrationläufe folgten Produktionsläufe bei konstanter Energie, also im mikrokanonischen Ensemble. Hierbei wurden periodisch die Teilchenpositionen auf einer logarithmischen Zeitskala abgespeichert. Die Zeitintervalle der Simulationsläufe

<sup>3</sup>In dieser Arbeit wurden speziell die Systeme  $(\text{Na}_2\text{O})(5 \cdot \text{SiO}_2)$  und Aluminiumdisilikat vollständig neu simuliert. Bei den anderen Systemen konnte größtenteils auf Konfigurationen aus [49, 43] zurückgegriffen werden.

wurden hierzu in jeweils vier gleich große Intervalle unterteilt, wobei deren linke Intervallgrenzen jeweils als Startpunkt einer zeitlich logarithmischen Abspeicherung von Konfigurationen diente (je Intervall ca. 200). So war es möglich, bei der späteren Berechnung der Korrelationsfunktionen über mehrere Anfangskonfigurationen zu mitteln. Zur Verbesserung der Statistik wurden ebenfalls bei den Natriumsilikaten und dem reinen  $\text{SiO}_2$ -System zu jeder Temperatur zwei unabhängige Läufe durchgeführt. Beim Aluminiumdisilikat waren es fünf aufgrund der kleineren Systemgröße. Auf diese Weise wurden für die Natriumsilikate Simulationsläufe für den Temperaturbereich 4000 K – 2100 K durchgeführt; bei 2100 K waren dies Produktionsläufe über 3 – 4 ns Realzeit. Für Aluminiumdisilikat konnte der Temperaturbereich 6100 K – 2300 K simuliert werden; bei 2300 K wurde hierbei bereits auf einer Skala von 6 – 7 ns Realzeit simuliert (vgl. auch Kap. 2 und 3).

Zusätzlich zu den Produktionsläufen wurden bei allen Systemen Abkühläufe auf 0 K durchgeführt. Auf die genau hier untersuchten Temperaturen und Kühlraten wird in Kapitel 2 und 3 genauer eingegangen.

Während der Äquilibrierungs- und Produktionsläufe haben wir periodisch die Temperatur, die potentielle Energie, die Gesamtenergie und den Druck des gerade simulierten Systems abgespeichert und so seinen thermodynamischen Zustand kontrolliert. Die verwendeten Simulationseinheiten sind in Tabelle 1.3 aufgelistet.

Größe	Simulationseinheit
Länge	Å
Energie	eV
Masse	$u = 1.67242 \cdot 10^{-27}$ kg
Temperatur	$\text{eV}/k_B = 1.160378 \cdot 10^4$ K
Zeit	$\text{Å} \sqrt{u/\text{eV}} = 1.0217 \cdot 10^{-14}$ s
Druck	$\text{eV}/\text{Å}^3 = 160.219$ GPa

**Tabelle 1.3:** Verwendete Simulationseinheiten.

Die Atommassen von Silizium, Natrium, Aluminium und Sauerstoff findet man z.B. in [71]:  $m_{\text{Si}} = 28.086$  u,  $m_{\text{Na}} = 22.99$  u,  $m_{\text{Al}} = 28.981539$  u,  $m_{\text{O}} = 15.9994$  u.

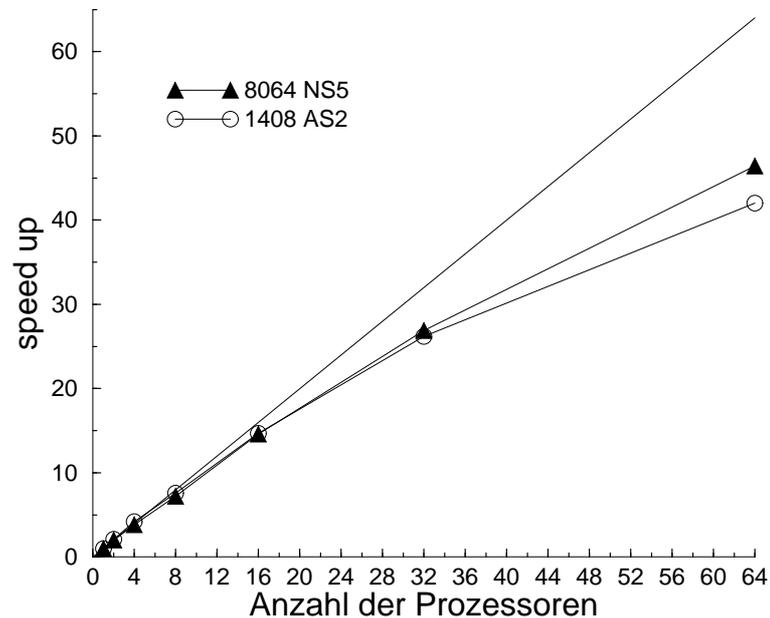
Die in den Produktions- bzw. Abkühläufen abgespeicherten Konfigurationen bilden die Grundlage für die Analyse der statischen und dynamischen Eigenschaften der simulierten Systeme. Die aus ihnen gemäß der statistischen Mechanik berechneten Größen und erzielten Ergebnisse werden in Kap. 2 für die Natriumsilikate und in Kap. 3 für  $(\text{Al}_2\text{O}_3)(2 \cdot \text{SiO}_2)$  vorgestellt.

## 1.7.2 Parallelisierung

Da bei den Natriumsilikat-Systemen wie auch schon beim reinen System (vgl. [30]) sehr große Teilchenzahlen auf einer Nanosekundenskala simuliert wurden, war es notwendig, den Programmcode zu parallelisieren. Es konnte hier bereits auf einer von Jürgen Horbach parallelisierten Programmversion für Natriumsilikate aufgebaut werden, die für Natrium-Aluminium-Silikate  $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{Al}_2\text{O})_y(\text{SiO}_2)_{1-x-y}$  erweitert wurde. Auch für das untersuchte Aluminiumdisilikat-System mit 1408 Teilchen war es zweckmäßig, einen Parallelrechner zu verwenden. Alle Simulationen wurden auf den Parallelrechnern Cray T3E/900 der Rechenzentren Stuttgart und Jülich durchgeführt. Der Programmcode (vgl. Anhang B) ist mittels MPI (Message Passing Interface) parallelisiert. Neben anderen Message-Passing-Systemen, wie z.B. PVM, NX oder CMMD stellt MPI heute ein auf Hochleistungsparallelrechnern weit verbreitetes Hilfsmittel zur einfachen Erzeugung gut portierbarer C- und Fortran-Programme dar. MPI besteht aus einer Ansammlung von Bibliotheksroutinen, mit deren Hilfe Parallelprozesse generiert werden und deren Kommunikation untereinander gesteuert werden kann. Die Prozessoren werden hierzu ganzzahlig von Null beginnend durchnummeriert und sind somit über einfache Abfragen im Programm ansprechbar. Jeder Prozessor erhält eine identische Kopie des Programms. Einem Prozessor, per Konvention derjenige mit der Zahl Null, kommt eine Sonderrolle zu, er ist der „Master“, der zusätzlich für Ein- und Ausgabe zuständig ist.

Der hier verwendete Programmcode wurde so parallelisiert, dass die Teilchen auf die einzelnen Prozessoren aufgeteilt werden; jeder Prozessor ist dabei für eine gleich große Anzahl von Teilchen und die Berechnung von deren Wechselwirkungen zuständig. Zum Datenaustausch unter den Prozessoren verwenden wir vor allem Funktionen zur kollektiven Kommunikation, die also einen gleichzeitigen Datentransfer aller Prozessoren untereinander ermöglichen. Die Prozessorzahl ist im Programm frei wählbar. Einzelheiten zur hier durchgeführten Parallelisierung finden sich in [30]. Eine gute Einführung in die Parallelisierung unter MPI mit einer Übersicht über die zur Verfügung stehenden Bibliotheksroutinen bietet [72].

Parallelisierung ist kein Mittel um die Laufzeit eines Programms durch Verwendung immer größerer Prozessorzahlen beliebig zu verkleinern: Die Kommunikation der einzelnen Prozessoren untereinander verbraucht zusätzliche CPU-Zeit. In Abbildung 1.6 ist in Abhängigkeit der Prozessorzahl  $n$  der Faktor aufgetragen, um den ein Simulationslauf fester Schrittzahl schneller ist, wenn  $n$  statt einem Prozessor verwendet werden („Speed Up“). Die eingezeichnete Winkelhalbierende entspräche dem Fall, dass für die Kommunikation keine zusätzliche CPU-Zeit notwendig wäre. Die eingezeichneten Wertepaare für das System  $(\text{Na}_2\text{O})(5 \cdot \text{SiO}_2)$  mit 8064 Teilchen und für Aluminiumdisilikat mit 1408 Teilchen zeigen, dass der Anteil der zusätzlich zur Kommunikation verbrauchten CPU-Zeit umso größer wird, je höher die Prozessorzahl und je kleiner die Teilchenzahl ist. Der Aufwand an Kommunikation wird schließlich so



**Abbildung 1.6:** Beschleunigungsfaktor („Speed Up“), um den ein Simulationslauf fester Schrittzahl schneller ist, wenn  $n$  statt einem Prozessor verwendet werden. Die Wertepaare entsprechen den Systemen  $(\text{Na}_2\text{O})(5 \cdot \text{SiO}_2) \equiv \text{NS5}$  und  $(\text{Al}_2\text{O}_3)(2 \cdot \text{SiO}_2) \equiv \text{AS2}$ . Die eingezeichnete Winkelhalbierende entspräche dem Fall, dass für die Kommunikation keine zusätzliche CPU-Zeit notwendig wäre.

groß, dass es sich nicht mehr lohnt, noch größere Prozessorzahlen zu verwenden. Aus Abbildung 1.6 ergibt sich, dass es gerade noch effektiv ist, mit 32 Prozessoren im Fall des Systems mit 1408 Teilchen bzw. mit 64 Prozessoren im Fall von 8064 Teilchen zu rechnen. Mit 64 Prozessoren erhält man dann bei  $(\text{Na}_2\text{O})(5 \cdot \text{SiO}_2)$  einen Speed Up von 46.4, d.h. man verliert hier bereits 27.5% der theoretisch möglichen Beschleunigung, wenn kein Verlust durch Kommunikation eintreten würde. Für die Natriumsysteme wurden bei langen Simulationsläufen überwiegend 64, beim Aluminium-System 32 Prozessoren verwendet.



# Kapitel 2

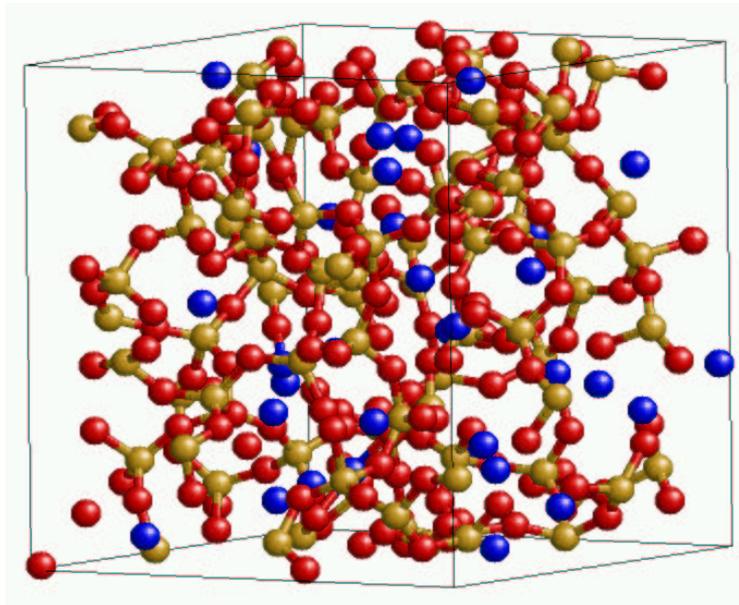
## Natriumsilikat

In den letzten Jahren wurden zahlreiche MD–Computersimulationen durchgeführt, um die Struktur und Dynamik von Natriumsilikatschmelzen (und Gläsern) zu untersuchen. Ergebnisse früherer Simulationen zu Systemen wie Natriumdisilikat,  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , (vgl. [73]) wurden als Anzeichen einer auftretenden Mikrophasenseparation interpretiert, d.h. es sollte zur Ausbildung von Clustern aus einigen Natriumatomen zwischen verbundenen  $\text{SiO}_4$ –Tetraedern kommen. Im Experiment beobachtet man solche Phasenseparationen hingegen nur bei sehr tiefen Temperaturen und Natriumsilikatsystemen mit geringerer Natriumkonzentration.

Neuere MD–Simulationen von Horbach *et al.* [31, 32], die das in Kapitel 1 vorgestellte modifizierte BKS–Potenzial verwenden, liefern (auch bei Natriumdisilikat) keine Hinweise für eine Mikrophasenseparation. Das verwendete Modell ist in der Lage, eine realistische mikroskopische Beschreibung von Natriumdi– und Natriumtrisilikat ( $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ ) zu liefern. Strukturelle und dynamische Eigenschaften stimmen gut mit experimentellen Ergebnissen überein (s.u.). Dies lässt hoffen, dass dieses Potenzial auch bei geringerer Natriumkonzentration eine vernünftige Beschreibung des simulierten Systems liefern kann.

In diesem Kapitel betrachten wir insbesondere Natriumpentasilikat,  $\text{Na}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$ , das hier neben  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  das untersuchte System mit dem geringsten Natriumanteil (mit 11% gerade die Hälfte der Natriumkonzentration von Natriumdisilikat) darstellt. Abbildung 2.1 zeigt einen Ausschnitt der Simulationsbox von  $\text{Na}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$  bei der Temperatur 2700 K.

Wir wollen versuchen, die Struktur und Dynamik von Natriumsilikatschmelzen anhand dieser drei Systeme systematisch in Abhängigkeit von der Natriumkonzentration zu untersuchen. Die statischen und dynamischen Eigenschaften der Natriumsilikate stellen wir dem reinen System,  $\text{SiO}_2$ , gegenüber, das in Ref. [49], bereits detailliert diskutiert wurde. Vor allem der Einfluss unterschiedlicher Mengen des „Netzwerkmo-



**Abbildung 2.1:** Ausschnitt der Simulationsbox von Natriumpentasilikat,  $\text{Na}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$ , bei der Temperatur 2700 K. Die abgebildete Kantenlänge beträgt  $16.19 \text{ \AA}$  also ein Drittel der Kantenlänge der eigentlichen Simulationsbox. Gelb: Silizium, blau: Natrium, rot: Sauerstoff.

difikators“ Natrium auf das tetraedrische  $\text{SiO}_4$ -Netzwerk ist hier interessant. Bereits in Abbildung 2.1 erkennt man, dass die Alkalikationen die typische  $\text{SiO}_2$ -Struktur aufbrechen und verändern. Es kommt zum verstärkten Auftreten lokaler Fehlorderungen. Dies lässt erwarten, dass die Systemdynamik stark beeinflusst wird, was sich insbesondere im Diffusions- und Schwingungsverhalten der einzelnen Komponenten niederschlagen sollte. Unser Augenmerk liegt hier besonders auf tiefen Temperaturen, da hier eine weitaus ausgeprägtere Struktur der Systeme zu erwarten ist.

Wir werden zunächst in Kapitel 2.1 einen Überblick über die untersuchten Systeme, die Systemgrößen und die simulierten Temperaturen geben. Anschließend fassen wir die von Horbach *et al.* für Natriumdi- und Natriumtrisilikat erzielten Ergebnisse kurz zusammen. Die statischen Eigenschaften der Natriumsilikatsysteme sollen anhand der partiellen Paarkorrelationsfunktionen, der Strukturfaktoren, der Verteilung der Koordinationszahlen und der Ringlängenverteilungen untersucht werden. Wir gehen hier separat auf Tieftemperaturcharakteristika ein. Bzgl. der Dynamik untersuchen wir vor allem das diffusive Verhalten wie auch den Verlauf der Hochfrequenzspektren in Abhängigkeit von der Natriumkonzentration.

## 2.1 Untersuchte Systeme

Mit dem in Kapitel 1.6 vorgestellten Modell wurden, wie in Kapitel 1.7.1 beschrieben, MD-Simulationen für die Systeme  $(\text{Na}_2\text{O})(x \cdot \text{SiO}_2)$  (mit  $x \in \{2, 3, 5\}$ ) durchgeführt. Im Folgenden kürzen wir  $(\text{Na}_2\text{O})(x \cdot \text{SiO}_2)$  mit „NS $x$ “ ab, verwenden also für die Systeme Natriumdisilikat, Natriumtrisilikat und Natriumpentasilikat die symbolischen Schreibweisen NS2, NS3 und NS5. Zum Vergleich dienten  $\text{SiO}_2$ -Konfigurationen aus [30, 49].

Es wurden verhältnismäßig große Systeme aus je ca. 8000 Teilchen simuliert, da sich in [48, 74] ergeben hat, dass die Dynamik starke Finite-Size-Effekte aufweist. (Kleinere Systemgrößen führten z.B. auf kleinere Diffusionskonstanten. Bei 3760 K ergaben sich Abweichungen der Größenordnung 30%.) Tabelle 2.1 listet die genauen Teilchenzahlen und den Natriumanteil der Systeme auf.

System	Teilchen	Mol% Na	Temperaturbereich	Abkühläufe	$\gamma$ [K/s]
NS2	8064	22	[1900 K;4000 K]	1900 K $\longrightarrow$ 0 K	$1.16 \cdot 10^{12}$
NS3	8016	17	[2100 K;4000 K]	2100 K $\longrightarrow$ 0 K	$1.16 \cdot 10^{12}$
NS5	8064	11	[2700 K;4000 K]	2700 K $\longrightarrow$ 0 K	$1.16 \cdot 10^{12}$
$\text{SiO}_2$	8164	0	[2750 K;6100 K]	2900 K $\longrightarrow$ 0 K	$1.8 \cdot 10^{12}$

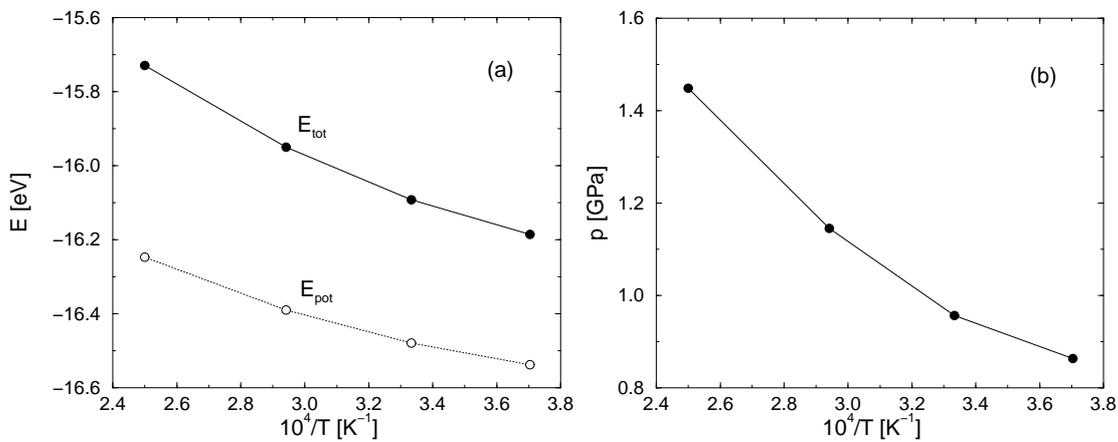
**Tabelle 2.1:** Untersuchte Systeme und Temperaturen.

Die Simulationen erfolgten bei allen Systemen bei konstantem Volumen, wobei die Länge der kubischen Simulationsbox (ca. 48 Å) jeweils so gewählt wurde, dass die Dichte konstant bei  $2.37 \text{ g/cm}^3$  lag, also nahe den experimentellen Dichte von NS2 ( $2.49 \text{ g/cm}^3$ ), NS3 ( $2.43 \text{ g/cm}^3$ ), NS5 ( $2.36 \text{ g/cm}^3$ ) bzw.  $\text{SiO}_2$  ( $2.2 \text{ g/cm}^3$ ) [75].

Äquilibrierte Hochtemperaturkonfigurationen lagen zu NS2, NS3 und  $\text{SiO}_2$  bereits aus [30] und [49, 31] vor. Für NS5 wurden sie im Rahmen dieser Arbeit neu erzeugt.

Abbildung 2.2 zeigt, wie beim System NS5 im untersuchten Hochtemperaturbereich die totale und potentielle Energie,  $E_{\text{tot}}$  bzw.  $E_{\text{pot}}$ , sowie der Druck  $p$  von der inversen Temperatur  $T^{-1}$  abhängen.  $E_{\text{pot}}(T^{-1})$  und  $E_{\text{tot}}(T^{-1})$  zeigen keinen anomalen Verlauf, wie z.B. eine Unstetigkeit, die auf einen Glasübergang hinweisen würde. Das System ist im betrachteten Temperaturbereich im Gleichgewicht, was auch durch das Verhalten der mittleren Verschiebungsquadrate bestätigt wird (vgl. Kap. 2.3.5). Der Druck fällt im betrachteten Temperaturbereich mit sinkender Temperatur. Sein Verlauf zeigt kein auffälliges Verhalten, wie etwa einen Anstieg von  $p$  mit  $T^{-1}$ , wie es bei  $\text{SiO}_2$  der Fall ist (vgl. [30, 49]).

Zusätzlich wurden auch für alle Systeme Abkühläufe durchgeführt, um auch Tieftemperatureigenschaften der Systeme und speziell deren Hochfrequenzdynamik zu untersuchen. Es wurde hierbei linear abgekühlt; die Kühlraten lagen alle in der Größenord-



**Abbildung 2.2:** Simulation des Systems NS5: Verlauf von (a) totaler und potentieller Energie pro Teilchen,  $E_{tot}$  bzw.  $E_{pot}$ , sowie (b) des Drucks als Funktion der inversen Temperatur.

nung  $10^{12}$  K/s. Neben dem jeweils abgedeckten Hochtemperaturbereich ist in Tabelle 2.1 das Temperaturintervall der Abkühläufe samt jeweiliger Kühlrate aufgeführt.

## 2.2 Bisherige Simulationen

Die von Horbach *et al.* [31, 32] durchgeführten Simulationen zu NS3 und NS2 haben gezeigt, dass das in dieser Arbeit verwendete Modell in der Lage ist, Natriumsilikat-schmelzen realistisch zu beschreiben:

- Der Verlauf des totalen statischen Strukturfaktors von NS2 stimmt gut mit dem in einer Neutronenstreuungsmessung bestimmten überein (vgl. [31]).
- Die Amplitude des sog. „First-Sharp-Diffraction-Peaks“ in den (partiellen) Strukturfaktoren lässt auf eine geringer ausgeprägte  $SiO_4$ - Netzwerkstruktur in den Natriumsilikaten schließen.
- Insbesondere zeigt sich beim statischen Strukturfaktor ein „Prepeak“, der der Längenskala übernächster Na–Na- und Si–Na-Nachbarn entspricht. Erst kürzlich konnten Neutronenstreuexperimente von Meyer *et al.* [76] diese Beobachtung bestätigen: Im elastischen Strukturfaktor wurde eine ausgeprägte Schulter beim entsprechenden Wellenvektor gemessen.
- Für Temperaturen unterhalb 2500 K erweist sich die Dynamik der Natriumatome um zwei Größenordnungen schneller als die der Silizium- und Sauerstoffatome.

Auf alle Punkte wird in den folgenden Kapiteln noch näher eingegangen. Zunächst wollen wir untersuchen, wie strukturelle Größen, also Paarkorrelationsfunktionen, Koordinationszahlen, lokale Fehlordnungen („dangling bonds“, fehlkoordinierte Atome) von der Natriumkonzentration abhängen und welche Rolle hierbei auch die Temperatur spielt.

## 2.3 Hohe Temperaturen: Struktur und diffusive Dynamik

Die Struktur von Silikatsystemen lässt sich auf unterschiedlichen Längenskalen charakterisieren:

Typisch für reine Silikatgläser ist die Ausbildung eines  $\text{SiO}_4$ -Tetraedernetzwerks bei dem die Geometrie der Tetraeder im gesamten System im Wesentlichen konstant ist. Die Anordnung der zu einem Siliziumatom koordinierten Sauerstoffatome repräsentiert hier die *kurzreichweitige Ordnung* des Systems. Über Brückensauerstoffe sind die Tetraeder untereinander verbunden. Die Lage dieser  $\text{SiO}_4$ -Bausteine im Raum prägt die *intermediäre Ordnung*. Die *langreichweitige Ordnung* beschreibt größere Längenskalen, etwa eine dem System auferlegte Superstruktur oder bei Kristallen deren Periodizität.

Dieser Einteilung folgend, wollen wir hier untersuchen, wie unterschiedliche Natriumkonzentrationen speziell die Struktur von Hochtemperatur- $\text{SiO}_2$ -Schmelzen auf verschiedenen Längenskalen beeinflussen bzw. verändern. Zur Charakterisierung der lokalen Struktur stellen wir die Paarkorrelationsfunktionen und Koordinationszahlverteilungen der Systeme  $\text{NS}_x$ ,  $x = 2, 3, 5$ , gegenüber. Längerreichweitige strukturelle Merkmale werden anhand der Strukturfaktoren diskutiert. Mit Hilfe der Ringlängenverteilung können wir schließlich auch die Struktur auf mittleren Längenskalen beschreiben.

Am System  $\text{NS}_5$  diskutieren wir exemplarisch, wie sich strukturelle Merkmale in Abhängigkeit von der Temperatur verhalten. Die Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahlen zeigt hier besonders deutlich, wie sich durch die zugesetzten Alkalkationen Defekte ausbreiten, also eine strukturelle Umordnung ermöglicht wird. In diesem Zusammenhang untersuchen wir auch genauer die diffusive Dynamik der einzelnen Systemkomponenten.

### 2.3.1 Partielle Paarkorrelationsfunktionen I

Wir wollen zunächst die *lokale Struktur* der Natriumsilikatsysteme im Vergleich zu  $\text{SiO}_2$  untersuchen. Geeignete Größen, um zu messen, wie sich die Atome umeinander

anordnen, sind die *partiellen Paarkorrelationsfunktionen*  $g_{\alpha\beta}(r)$ , die wie folgt definiert sind:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \mathcal{N}_{\alpha\beta} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r - |\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right\rangle \quad \alpha, \beta \in \{\text{Si, Na, O}\} \quad (2.1)$$

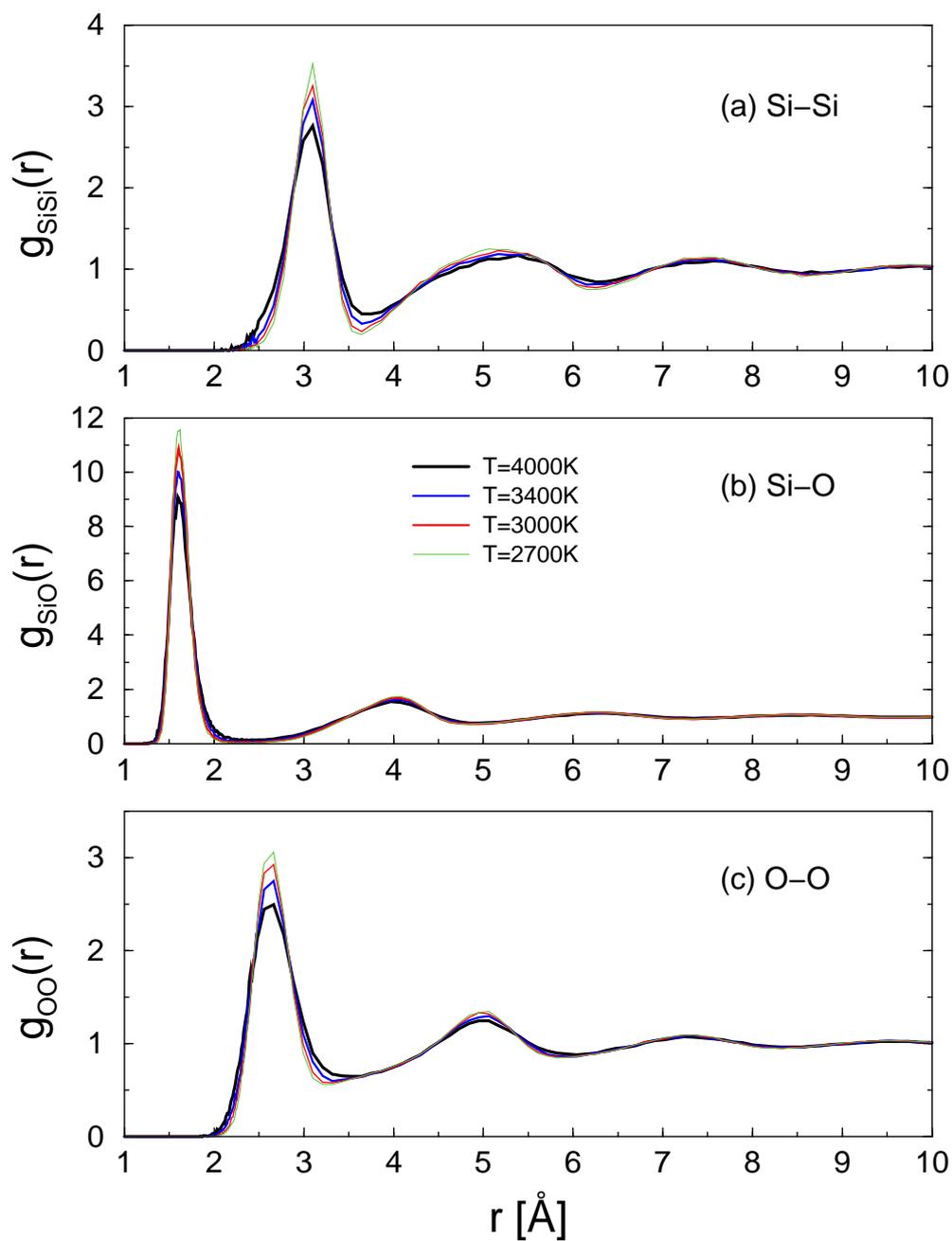
mit den Normierungskonstanten

$$\mathcal{N}_{\alpha\beta} = \begin{cases} \frac{N}{\rho N_\alpha (N_\alpha - 1)} & \alpha = \beta \\ \frac{N}{\rho N_\alpha N_\beta} & \alpha \neq \beta \end{cases} \quad (2.2)$$

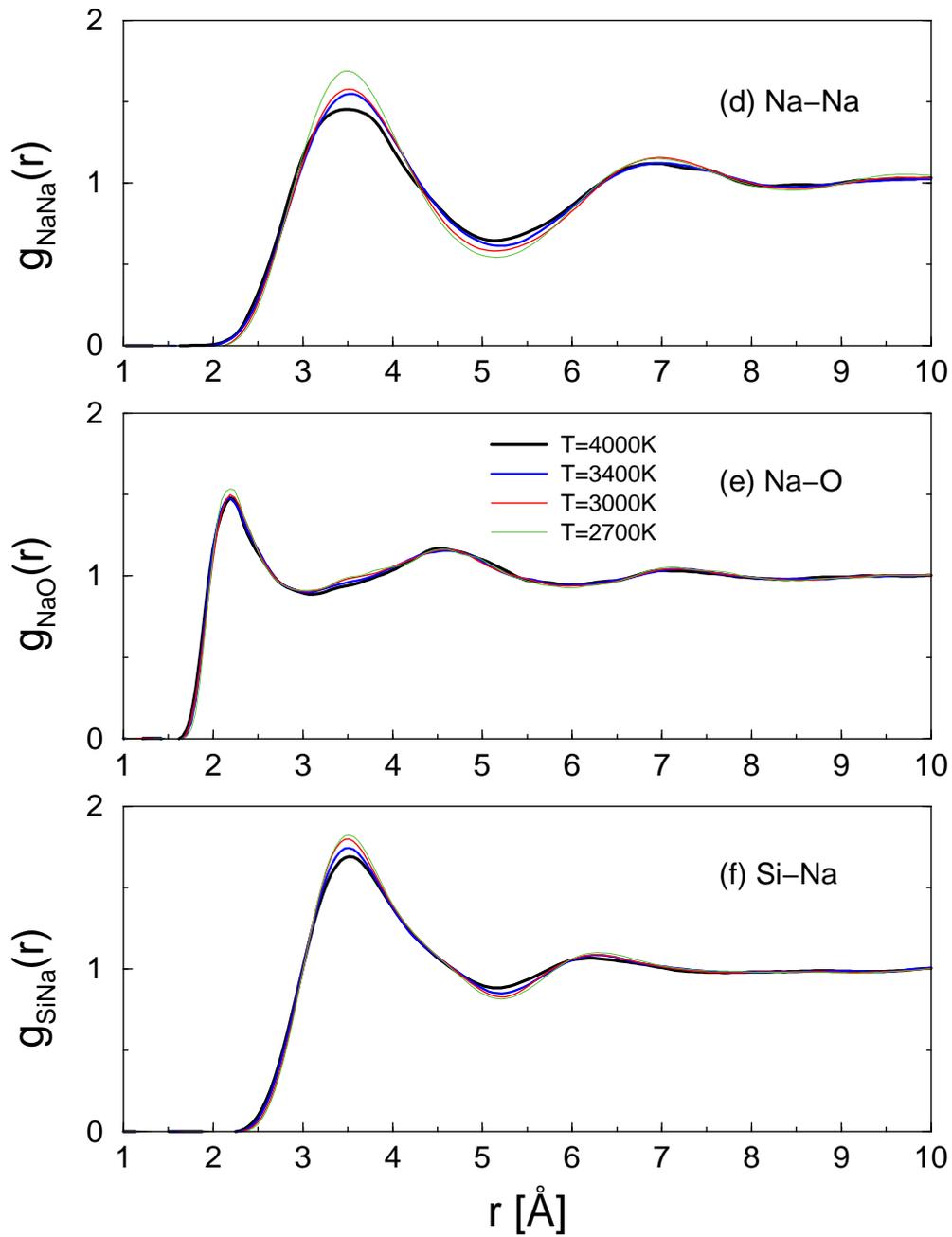
Hierbei bezeichnet  $\rho$  die Teilchenzahldichte des Systems und  $N_\alpha$  die Anzahl der Teilchen der Sorte  $\alpha$ . Durch die Normierung (2.2) streben die Funktionen  $g_{\alpha\beta}(r)$  für  $r \rightarrow \infty$  gegen eins. Anschaulich ist  $4\pi r^2 g_{\alpha\beta}(r)$  ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen der Sorte  $\beta$  im Abstand  $r$  von einem Teilchen der Sorte  $\alpha$  zu finden.

Bevor wir untersuchen, wie sich die lokale Struktur der Systeme durch die Zugabe verschiedener Natriummengen im Vergleich zur  $\text{SiO}_2$ -Schmelze ändert, diskutieren wir exemplarisch den Verlauf der partiellen Paarkorrelationsfunktionen des Systems NS5. Es soll hier insbesondere die Temperaturabhängigkeit der  $g_{\alpha\beta}(r)$  betrachtet werden.

Die Abbildungen 2.3 und 2.4 zeigen (für die Korrelationen von Silizium und Sauerstoff bzw. für solche mit Natrium) den Verlauf der partiellen Paarkorrelationsfunktionen von NS5 bei den verschiedenen hier untersuchten Temperaturen. Berechnet wurden die  $g_{\alpha\beta}(r)$  gemäß Definition (2.1), wobei bei zwei unabhängigen Simulationsläufen pro Temperatur jeweils zur Mittelung ca. 100 Konfigurationen auf einer linearen Zeitskala der Menge aller abgespeicherten Konfigurationen entnommen wurden. Wie man sieht, ist die Lage der Peaks nahezu temperaturunabhängig. Mit der Temperatur  $T$  verändern sich allerdings die Breite und die Amplitude der Peaks: Je kleiner  $T$  ist, desto schmaler und höher sind diese. Das heißt, dass mit sinkender Temperatur die Struktur des Systems immer ausgeprägter wird. Vor allem bei der Korrelationsfunktion  $g_{\text{SiSi}}(r)$  zeigt sich deutlich, dass mit abnehmender Temperatur auch gleichzeitig das erste Minimum der Korrelationsfunktion sinkt und sich dessen Lage zu kleineren  $r$ -Werten verschiebt. Letzteres ist wesentlich für die spätere Bestimmung der Koordinationszahlen: Über das erste Minimum der Paarkorrelationsfunktionen lassen sich nächste Nachbarn definieren; dies ermöglicht es, Aussagen über den lokalen Bindungscharakter zu treffen. Die eindeutigste Zuordnung erlaubt die Korrelationsfunktion  $g_{\text{SiO}}(r)$ : Selbst bei der höchsten untersuchten Temperatur 4000 K ist das erste Minimum nahezu auf null abgefallen. Über den gesamten Temperaturbereich können daher relativ klar nächste Sauerstoffnachbarn eines Siliziumatoms und somit Si–O–Bindungen identifiziert werden. Die Si–O–Bindung zeigt hier also einen ausgeprägt kovalenten Charakter. Ganz anders die Na–O–Bindung: Die rechte Flanke des ersten Peaks von  $g_{\text{NaO}}(r)$  fällt für alle Temperaturen nicht auf null ab. Eine eindeutige Definition nächster Nachbarn ist daher hier nicht möglich.



**Abbildung 2.3:** Temperaturabhängigkeit der partiellen Paarkorrelationsfunktionen von NS5, (a) Si-Si, (b) Si-O und (c) O-O-Korrelationen.



**Abbildung 2.4:** Temperaturabhängigkeit der partiellen Paarkorrelationsfunktionen von NS5, (a) Na-Na, (b) Na-O und (c) Si-Na-Korrelationen.

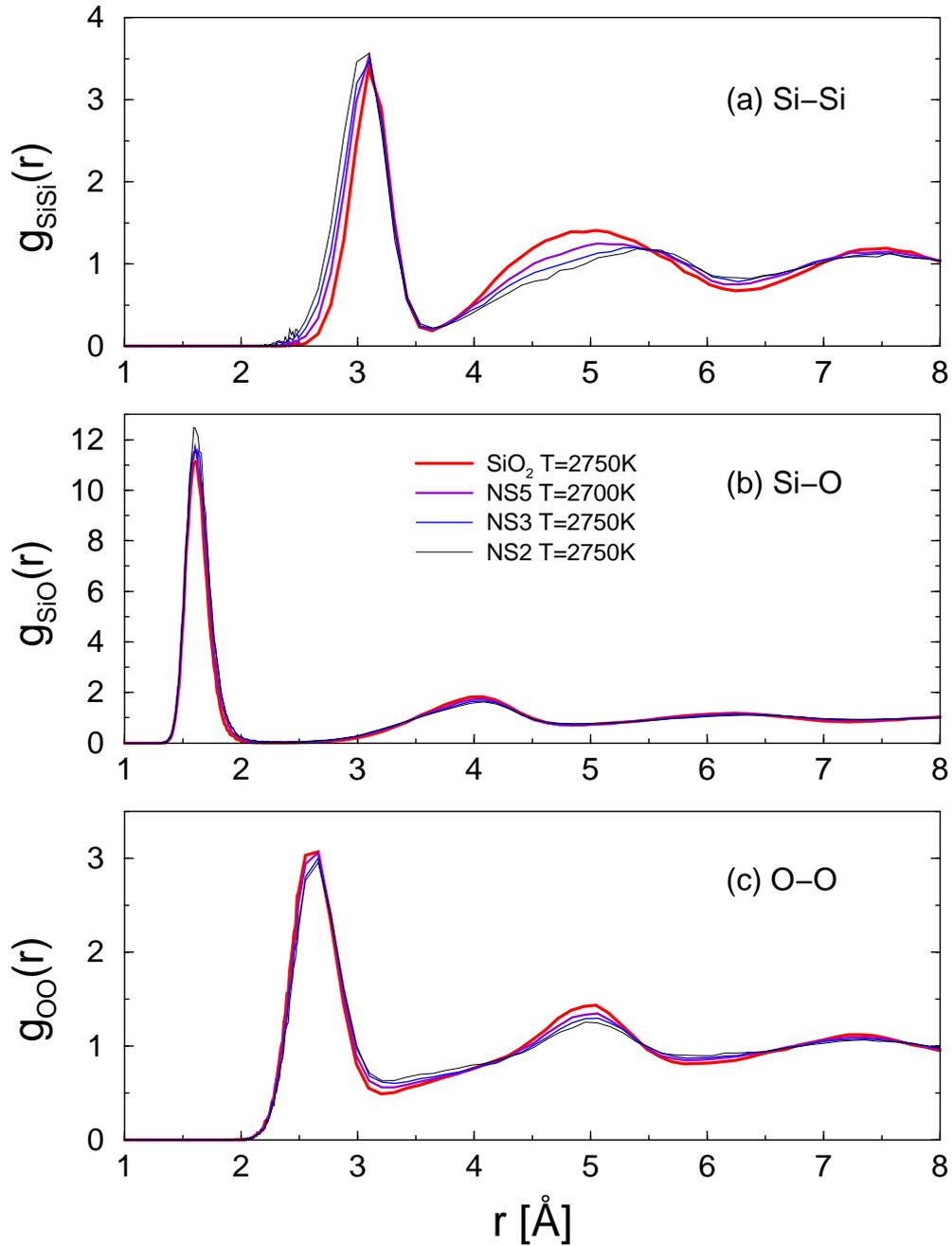
Bei  $g_{\text{SiNa}}(r)$  erfolgt der Abfall der rechten Flanke des ersten Peaks nur sehr langsam. Wie wir in Kap. 2.4.1 sehen werden, ist hier auch die Zuordnung des ersten Minimums keineswegs eindeutig: Bei weit tieferen Temperaturen kommt es bei  $g_{\text{SiNa}}(r)$  zur Ausbildung eines weiteren Peaks bei ca. 4.5 Å. Insgesamt lassen aber alle Korrelationen mit Natrium auf eine weniger stark ausgeprägte Struktur schließen als die Korrelationen von Silizium und Sauerstoff untereinander.

Der Vergleich der Korrelationsfunktionen  $g_{\text{SiO}}(r)$  und  $g_{\text{NaO}}(r)$  zeigt auch, dass der Abstand eines Natriumatoms zu einem benachbarten Sauerstoffatom größer ist als zwischen einem Siliziumatom und einem benachbarten Sauerstoffatom. Ebenso sind die Abstände nächster und vor allem übernächster Na–Na–Nachbarn größer als zwischen Si–Si–Nachbarn. Dies zeigt, dass in NS5 (wie auch in den anderen Natriumsilikatsystemen, vgl. [32]) im Vergleich zu  $\text{SiO}_2$  größere Längenskalen ausgezeichnet sind als die zweier verknüpfter  $\text{SiO}_4$ –Tetraeder. Diese Längenskalen schlagen sich in Peaks der partiellen Struktur Faktoren bei  $q$ -Werten kleiner als  $1.7 \text{ \AA}^{-1}$  nieder (s.u.).

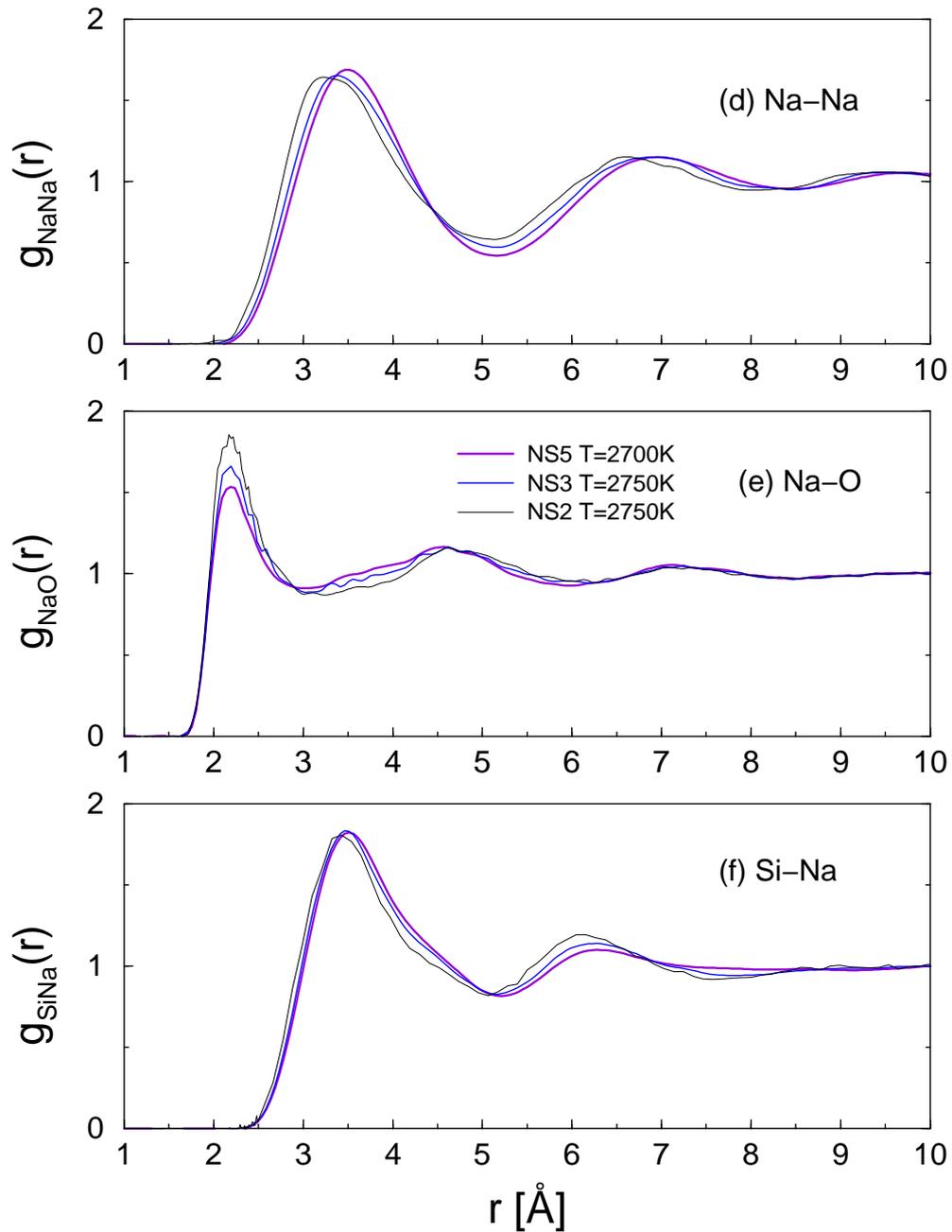
In Abbildung 2.5 und 2.6 sind nun entsprechend obiger Ausführungen die partiellen Paarkorrelationsfunktionen für alle hier untersuchten Natriumsilikatsysteme  $\text{NS}_x$ ,  $x = 2, 3, 5$ , denjenigen von  $\text{SiO}_2$  bei der Temperatur  $T = 2750 \text{ K}$  bzw.  $T = 2700 \text{ K}$  (NS5) gegenübergestellt.

Wie man sieht, sind die Peakpositionen der Si–Si–, Si–O– und O–O–Korrelation im Wesentlichen in Übereinstimmung mit den Peakpositionen des reinen  $\text{SiO}_2$ . Eine Ausnahme bildet der zweite Peak bei  $g_{\text{SiSi}}(r)$ . Bei  $\text{SiO}_2$  liegt er bei 5.0 Å während er beim System mit dem höchsten Natriumanteil, NS2, bereits bei 5.4 Å liegt. Es lässt sich hieraus schließen, dass durch die Anwesenheit der Natriumatome in den Systemen  $\text{NS}_x$  übernächste Siliziumnachbarn im Mittel einen größeren Abstand voneinander haben als es im reinen System der Fall ist. Dieser Abstand nimmt mit wachsender Natriumkonzentration im System zu. Bei  $g_{\text{OO}}(r)$  beobachtet man einen Abfall des zweiten Maximums je mehr Natriumatome im System vorhanden sind. Die Ausprägung der charakteristischen O–O–Struktur des  $\text{SiO}_2$  nimmt also mit wachsender Natriumkonzentration ab, was mit einer zunehmenden Modifikation des Netzwerks zusammenhängt.

Bei den Korrelationen mit Natrium fällt vor allem auf, dass sich insbesondere bei  $g_{\text{NaNa}}(r)$  und  $g_{\text{SiNa}}(r)$  die Positionen des ersten und zweiten Maximums zu kleineren  $r$ -Werten verschieben je mehr Natrium im System vorhanden ist. Dies entspricht der anschaulichen Vorstellung, dass bei höherer Natriumkonzentration und gleichzeitig konstanten Simulationsvolumen die Natriumatome dichter gepackt sein müssen. Die Peakpositionen von  $g_{\text{NaO}}(r)$  sind hingegen eher unabhängig vom Natriumanteil im System. Dies lässt vermuten, dass die Anordnung der Natriumatome um vergleichsweise starre Positionen der Sauerstoff– (und Silizium–)Atome erfolgt. Der erste Peak von  $g_{\text{NaO}}(r)$  ist bei NS2 am höchsten. Mit wachsender Natriumkonzentration scheint sich also allmählich eine neue Struktur auszubilden.



**Abbildung 2.5:** Partielle Paarkorrelationsfunktionen für die Systeme NS $x$ ,  $x = 2, 3, 5$ , und SiO<sub>2</sub> bei den Temperaturen  $T = 2750$  K bzw.  $T = 2700$  K (NS5). (a) Si-Si, (b) Si-O und (c) O-O-Korrelationen.



**Abbildung 2.6:** Partielle Paarkorrelationsfunktionen für die Systeme NS $x$ ,  $x = 2, 3, 5$ , und SiO<sub>2</sub> bei den Temperaturen  $T = 2750$  K bzw.  $T = 2700$  K (NS5). (a) Na–Na, (b) Na–O und (c) Si–Na–Korrelationen.

### 2.3.2 Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahlen

Aus den partiellen Paarkorrelationsfunktionen in Kap. 2.3.1 lässt sich wie schon erwähnt einfach die Temperaturabhängigkeit der partiellen Koordinationszahlen bestimmen. Wir vergleichen hier exemplarisch das System NS5 mit reinem  $\text{SiO}_2$  bei relativ hohen Temperaturen. Später werden wir dann bei weit tieferen Temperaturen (100 K bzw. 300 K) die verschiedenen Systeme vergleichen und untersuchen, wie sich die Koordinationszahlverteilungen in Abhängigkeit von der Natriumkonzentration ändern (vgl. Kap. 2.4.2).

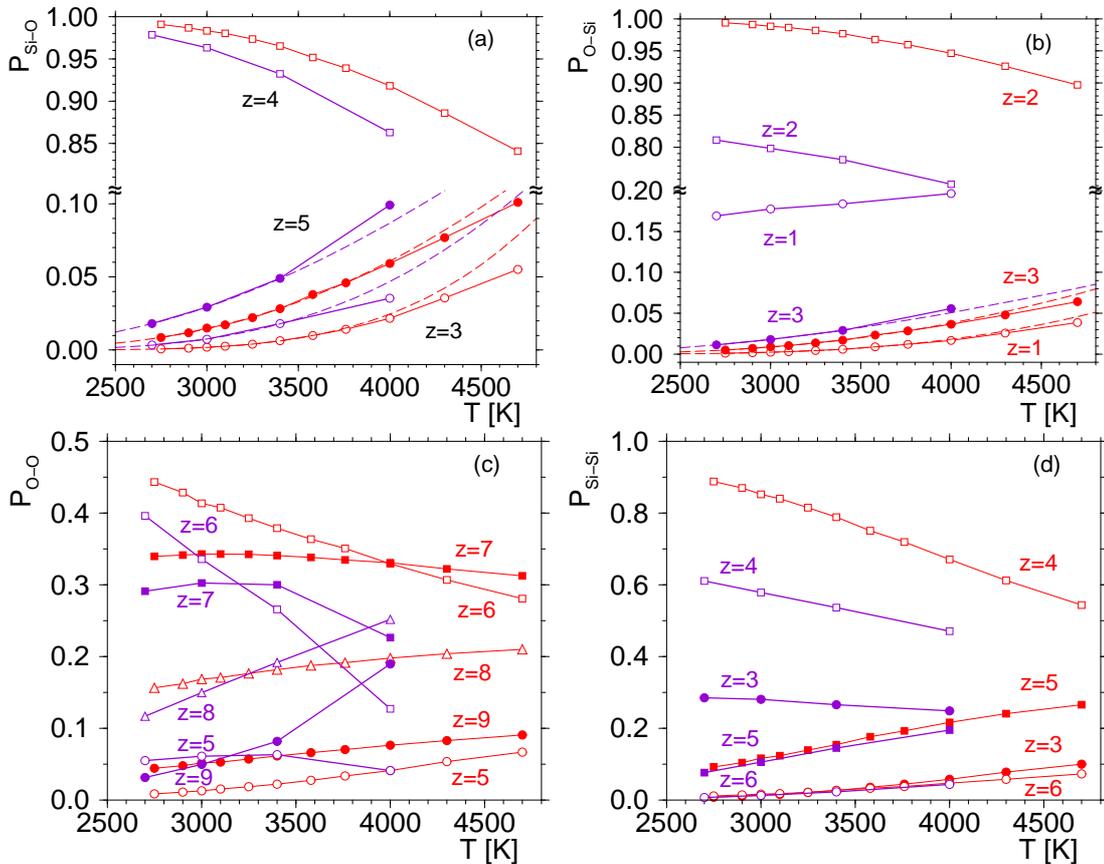
Zu jeder der in Kap. 2.3.1 gezeigten partiellen Paarkorrelationsfunktionen lässt sich der Ort  $r_{\min}$  des Minimums zwischen dem ersten und zweiten Peak definieren. Dies ermöglicht es, jedem Teilchen einen nächsten Nachbarn zuzuordnen: Zwei Teilchen vom Typ  $\alpha$  bzw.  $\beta$  befinden sich in nächster Nachbarschaft, wenn sie in einem Abstand voneinander entfernt sind, der kleiner als der Wert  $r_{\min}$  der entsprechenden Paarkorrelationsfunktion  $g_{\alpha\beta}(r)$  ist. Die im Folgenden verwendeten Werte für  $r_{\min}$  sind in Tabelle 2.2 aufgelistet.

$T[\text{K}]$	Si–Si	Si–Na	Si–O	Na–Na	Na–O	O–O
4000	3.68Å	5.12Å	2.37Å	5.06Å	3.10Å	3.54Å
3400	3.66Å	5.16Å	2.29Å	5.07Å	3.06Å	3.32Å
3000	3.65Å	5.17Å	2.29Å	5.12Å	3.01Å	3.26Å
2700	3.64Å	5.18Å	2.28Å	5.13Å	2.97Å	3.22Å

**Tabelle 2.2:** Positionen des ersten Minimums der Paarkorrelationsfunktionen von NS5.

Zu fester Temperatur kann man nun von einem Teilchen der Sorte  $\alpha$  die nächsten Nachbarn der Sorte  $\beta$  zählen und dann die relativen Häufigkeiten  $P_{\alpha\beta}(z)$  bestimmen, mit der ein Atom vom Typ  $\alpha$  genau  $z$  Nachbarn vom Typ  $\beta$  hat. Die Abbildungen 2.7 und 2.8 zeigen jeweils für die relevanten Werte  $z$ , wie sich diese relativen Häufigkeiten  $P_{\alpha\beta}$  in Abhängigkeit von der Temperatur verhalten.

Aus Abb. 2.7 (a)+(b) ergibt sich, dass in  $\text{SiO}_2$  selbst bei der höchsten Temperatur 4700 K schon eine sehr ausgeprägte Netzwerkstruktur vorliegt: Mehr als 85% der Silizium- und Sauerstoffatome sind vierfach bzw. zweifach koordiniert, entsprechend der lokalen Struktur eines idealen (eckenteilenden)  $\text{SiO}_4$ -Tetraedernetzwerks. Bei der tiefsten Temperatur 2750 K liegt ein nahezu ideales ungeordnetes Tetraedernetzwerk vor; obige Anteile liegen hier bei über 99%. Der Anteil an Defekten im System, hier also drei- bzw. fünffach koordinierte Siliziumatome und drei- bzw. einfach koordinierte Sauerstoffatome, liegt entsprechend bei unter einem Prozent. Wie sich später zeigen wird, ermöglichen aber genau diese Defekte (insbesondere „dangling bonds“) eine Diffusion in der Schmelze.



**Abbildung 2.7:** Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahlwahrscheinlichkeiten für die Systeme  $\text{SiO}_2$  (dünne Linien) und NS5 (dicke Linien): (a)  $P_{\text{Si-O}}$ , (b)  $P_{\text{O-Si}}$ , (c)  $P_{\text{O-O}}$  und (d)  $P_{\text{Si-Si}}$ . Die gestrichelten Kurven sind Arrhenius-Fits der Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahlwahrscheinlichkeiten.

Im Fall von NS5 liegt bei der höchsten hier untersuchten Temperatur, 4000 K, der Anteil an vierfach Sauerstoff-koordinierten Siliziumatomen bei etwas mehr als 85%, also unter dem entsprechenden Wert von  $\text{SiO}_2$ . Mit sinkender Temperatur wächst dieser Anteil stetig bis auf immerhin 98% bei der tiefsten Temperatur 2700 K, bleibt damit aber unter dem  $\text{SiO}_2$ -Wert. Dass durch die Anwesenheit der Natriumatome das  $\text{SiO}_4$ -Tetraedernetzwerk aufgebrochen wird, verdeutlicht sich am Beitrag der zweifach Silizium-koordinierten Sauerstoffatome: Sie bilden zwar immer noch den größten Anteil in Abbildung 2.7 (b), dieser liegt aber weit unter den  $\text{SiO}_2$ -Werten (74% bei 4000 K, 81% bei 2700 K).

Kennzeichnend für die teilweise zerstörte  $\text{SiO}_4$ -Netzwerkstruktur ist das verstärkte Auftreten von Defekten im System: Hauptsächlich (18–19%) sind es einfach Silizium-koordinierte Sauerstoffatome, „dangling bonds“, die mit sinkender Temperatur kaum abnehmen, also anteilmäßig ein relativ temperaturunabhängiges Verhalten zeigen. Aber auch dreifach bzw. fünffach koordinierte Siliziumatome und dreifach koordinier-

te Sauerstoffatome liegen über den entsprechenden  $\text{SiO}_2$ -Werten.

Bei beiden Systemen zeigen letztere Koordinationen eine ähnliche Abhängigkeit von der Temperatur: Das Auftreten dieser Defekte lässt sich für  $\text{SiO}_2$  (unterhalb 3700 K) und für NS5 (unterhalb 3400 K) sehr gut durch ein Arrhenius-Gesetz

$$P_{\alpha\beta} = \pi_{\alpha\beta} \exp(-E_{\alpha\beta}/T) \quad (2.3)$$

beschreiben. Tabelle 2.3 listet die gefundenen Vorfaktoren  $\pi_{\alpha\beta}$  und Aktivierungsenergien  $E_{\alpha\beta}$  auf (Werte für  $\text{SiO}_2$  aus [49]).

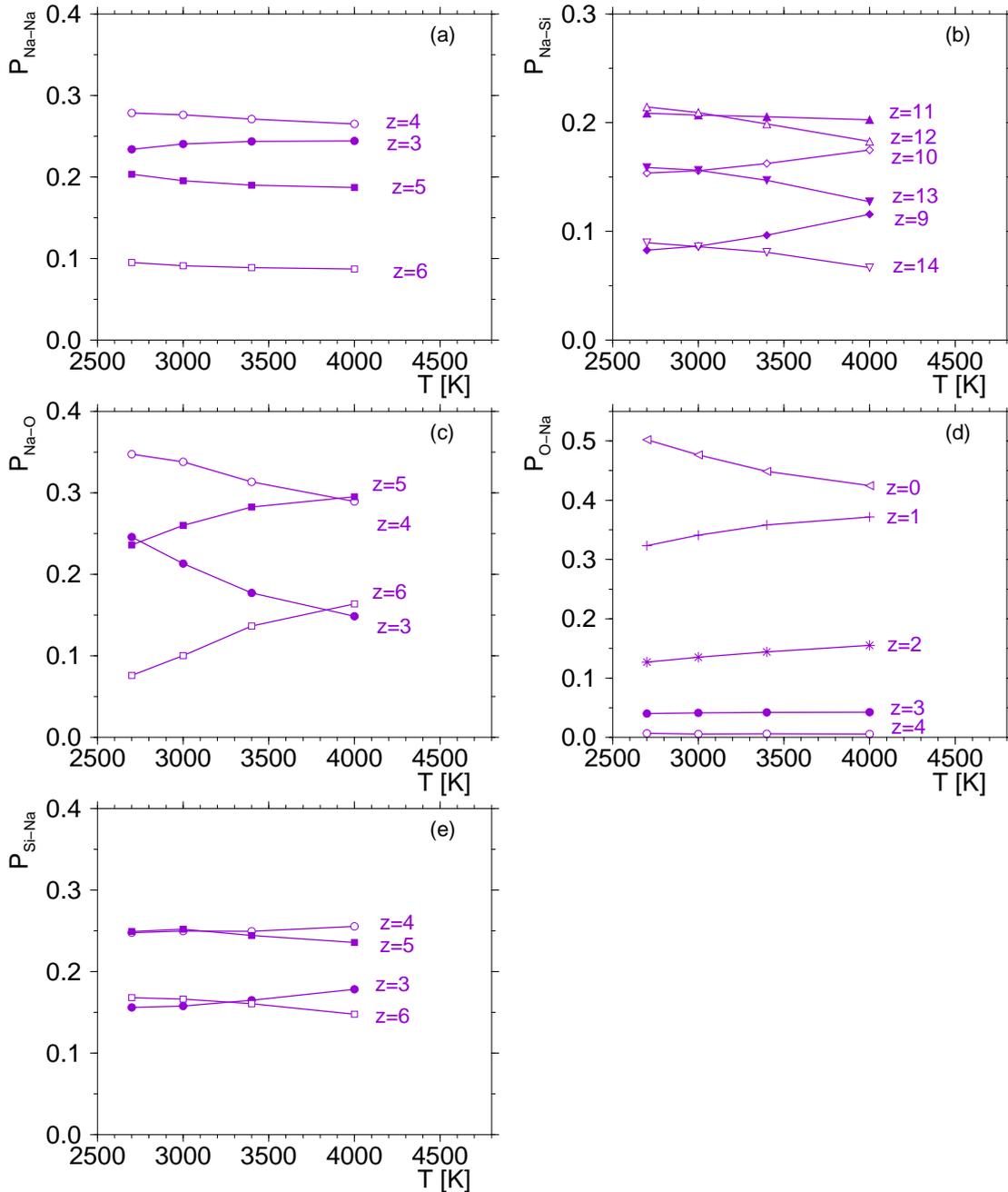
	NS5		$\text{SiO}_2$	
	$\pi_{\alpha\beta}$	$E_{\alpha\beta}$ [K]	$\pi_{\alpha\beta}$	$E_{\alpha\beta}$ [K]
Si-O, $z = 5$	2.25	13018	4.4	17130
Si-O, $z = 3$	10.99	21832	58.6	31100
O-Si, $z = 3$	1.15	12467	3.2	17730
O-Si, $z = 1$			8.9	24760

**Tabelle 2.3:** Vorfaktoren  $\pi_{\alpha\beta}$  und Aktivierungsenergien  $E_{\alpha\beta}$  der Arrhenius-Fits der Temperaturabhängigkeit der angegebenen Koordinationszahlen.

In [59, 60] konnte (für  $\text{SiO}_2$ ) gezeigt werden, dass  $P_{\text{SiO}}$  und  $P_{\text{OSi}}$  bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  durch die entsprechenden Verteilungen bei  $T_g$  gegeben sind, sich also nicht mehr ändern. Die relative Häufigkeiten, mit der speziell die Defekte (Si-O,  $z = 5$ ) und (O-Si,  $z = 3$ ) unterhalb  $T_g$  auftreten, schätzen wir daher durch Extrapolation der Arrheniuskurven bei  $T_g$  ab. Mit den Werten aus Tabelle 2.3 ergibt sich für  $\text{SiO}_2$  mit  $T_g = 1450$  K ein Auftreten von fünffach koordinierten Siliziumatomen mit der Wahrscheinlichkeit  $3.2 \cdot 10^{-5}\%$ , von dreifach koordinierten Sauerstoffatomen mit  $1.5 \cdot 10^{-5}\%$  und für NS5 mit  $T_g = 773$  K (vgl. [75]) ein Auftreten von fünffach koordinierten Siliziumatomen mit der Wahrscheinlichkeit  $1.1 \cdot 10^{-7}\%$  bzw. von dreifach koordinierten Sauerstoffatomen ebenfalls mit  $1.1 \cdot 10^{-7}\%$ .

Vor allem Abbildung 2.7(c) zeigt, dass in  $\text{SiO}_2$  die tetraedrische Netzwerkstruktur stark ungeordnet ist, lokal also eine zufällig verteilte  $\text{SiO}_4$ -Netzwerkgeometrie vorliegt. Selbst bei der tiefsten Temperatur zeigt  $P_{\text{OO}}$  noch eine breite Verteilung mit Maximum bei der Tetraederanordnung  $z = 6$ .

Dieses Verhalten findet sich auch bei der tiefsten Temperatur 2700 K von NS5, wobei hier wieder alle Werte unterhalb des entsprechenden Werts von  $\text{SiO}_2$  liegen. Es ist zu erwarten, dass selbst bei Extrapolation zu tiefen Temperaturen die Verteilung  $P_{\text{OO}}$  von NS5 noch eine breite Streuung aufweist. Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der Verteilung  $P_{\text{OO}}$ , so lässt diese auf eine starke Umordnung im Netzwerk schließen: Die Koordinationszahlkurve zu  $z = 6$  kreuzt diejenigen zu  $z = 7; 8; 9$ . Während bei der höchsten Temperatur  $z = 7$  und  $z = 8$  dominieren, sind es bei 2700 K  $z = 6$  und  $z = 7$ .



**Abbildung 2.8:** Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahlwahrscheinlichkeiten des Systems NS5: (a)  $P_{\text{Na-Na}}$ , (b)  $P_{\text{Na-Si}}$ , (c)  $P_{\text{Na-O}}$  (d)  $P_{\text{O-Na}}$  und (e)  $P_{\text{Si-Na}}$ .

Das starke Aufbrechen der tetraedrischen Netzwerkstruktur durch Natrium zeigt auch der Systemvergleich zur Temperaturabhängigkeit von  $P_{\text{SiSi}}$ : Während bei der tiefsten Temperatur 2750 K in  $\text{SiO}_2$  rund 90% aller Siliziumatome vierfach Siliziumkoordiniert sind (Tetraederanordnung), sind es in NS5 nur 60%. Auffällig ist auch, dass in NS5 der Anteil der Defekte  $z = 3$  mit sinkender Temperatur nicht ab, sondern leicht zunimmt und im Gegensatz zu  $\text{SiO}_2$  auch gegenüber  $z = 5$  dominiert.

Die Koordinationszahlwahrscheinlichkeiten der Korrelationen mit Natrium (siehe Abb. 2.8) sind, abgesehen von  $P_{\text{NaO}}$  und  $P_{\text{ONa}}$ , relativ temperaturunabhängig. Der Verlauf von  $P_{\text{NaNa}}$  und  $P_{\text{NaSi}}$  zeigt, dass jedes Natriumatom vier nächste Natriumnachbarn und 11–12 nächste Siliziumnachbarn hat. Im Mittel befinden sich also 15–16 Natrium- bzw. Siliziumatome in nächster Nachbarschaft zu einem Natriumatom. Dies ist auch bei NS3 und NS2 der Fall (vgl. [31, 32]). Mit zunehmender Natriumkonzentration wächst dort allerdings die Anzahl der Natriumnachbarn, während die Anzahl der Siliziumnachbarn entsprechend fällt (a.a.O.: NS3,  $T=2100$  K, 5–6 Na-Nachbarn, 9–10 Si-Nachbarn; NS2,  $T=2100$  K, 7–8 Na-Nachbarn, 8–9 Si-Nachbarn). Da auch in NS5 die mittleren Na–Na- und Na–Si-Abstände ungefähr gleich sind (vgl. Abb. 2.4), kann man wie in Natriumdisilikat (vgl. [31]) das Auftreten einer zusätzlichen intermediären Längenskala erwarten (siehe Kap. 2.3.3).

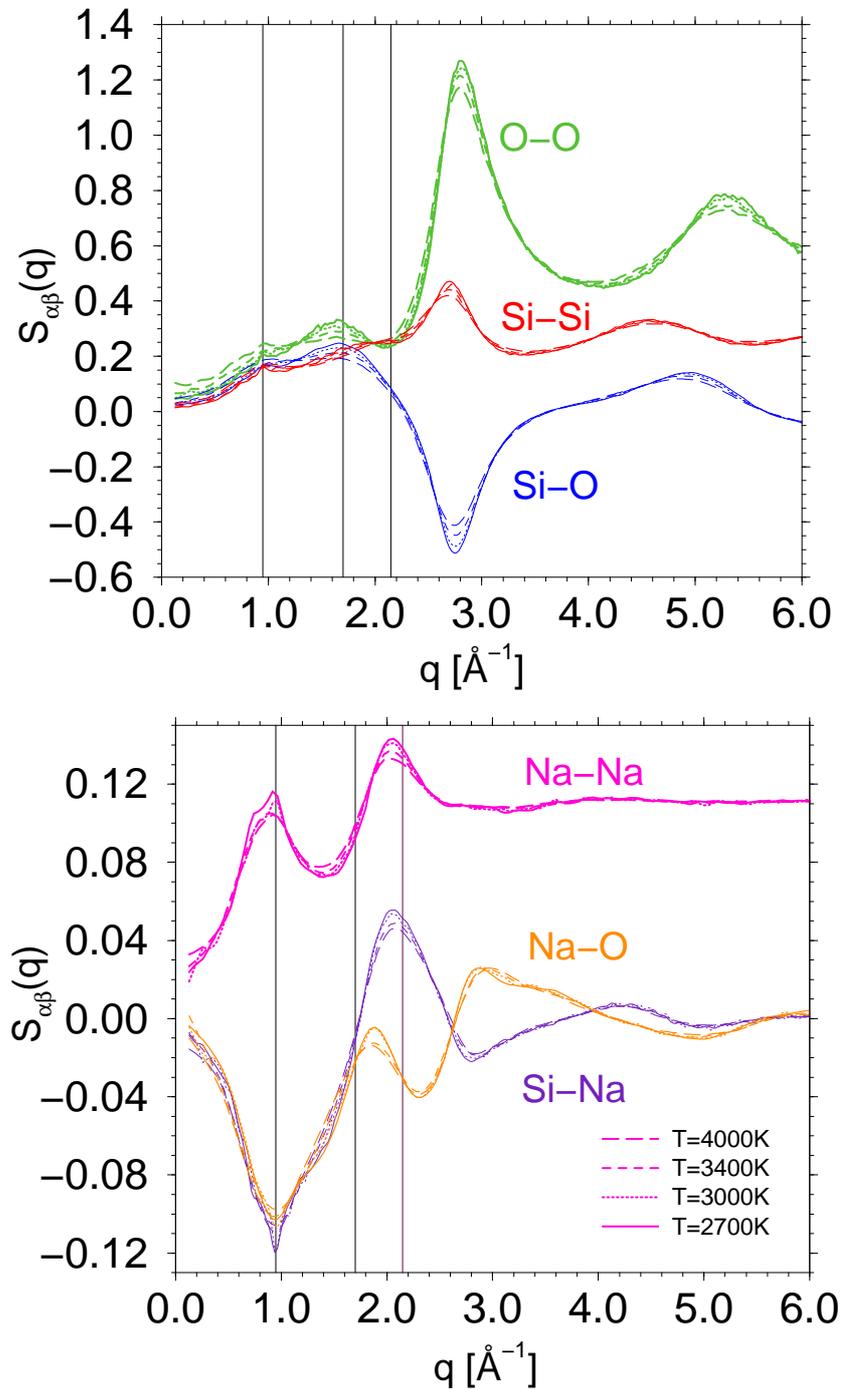
Der Verlauf der Koordinationzahlwahrscheinlichkeit  $P_{\text{NaO}}$  lässt auf eine strukturelle Umordnung mit sinkender Temperatur schließen. Der Anteil der ersten Sauerstoffnachbarn eines Natriumatoms steigt von  $z = 4$  bei hohen Temperaturen auf  $z = 5$  bei 2700 K. Im Experiment treten hier bevorzugt höhere Koordinationen ( $z = 5$ ,  $z = 6$ ) auf. Wir werden  $P_{\text{NaO}}$  auch noch bei weit tieferer Temperatur untersuchen (siehe Kap. 2.4.2).

### 2.3.3 Partielle statische Strukturfaktoren

Bisher haben wir die lokale Umgebung der Atome untersucht. Besonders geeignet, um Aussagen über die Struktur auf *größeren* Längenskalen zu treffen, sind die *partiellen statischen Strukturfaktoren*  $S_{\alpha\beta}(q)$ . Sie sind im Wesentlichen die Fouriertransformierten der jeweiligen Paarkorrelationsfunktion  $g_{\alpha\beta}(r)$ :

$$S_{\alpha\beta}(q) := \frac{f_{\alpha\beta}}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}} \right\rangle \quad \alpha, \beta \in \{\text{Si, Na, O}\}, \quad (2.4)$$

wobei  $N = \sum_\alpha N_\alpha$  die Gesamtteilchenzahl bezeichnet.  $q$  ist der Betrag des Wellenvektors  $\vec{q}$  und  $f_{\alpha\beta}$  gleich 0.5 für  $\alpha \neq \beta$  bzw. 1.0 für  $\alpha = \beta$ . Aus den partiellen Strukturfaktoren lassen sich spezifischere Informationen gewinnen, als sie Experimenten zugänglich sind, da hier meistens nur eine mit Streulängen gewichtete Summe der  $S_{\alpha\beta}(q)$  gemessen werden kann.



**Abbildung 2.9:** Temperaturabhängigkeit der partiellen statischen Strukturfaktoren von NS5: Gegenüberstellung der Si-Si-, Si-O-, O-O-, Na-Na-, Na-O- und Si-Na-Korrelationen. Die vertikalen Linien markieren die  $q$ -Werte  $q = 0.95 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $q = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q = 2.15 \text{ \AA}^{-1}$  (vgl. Text).

In der Neutronenstreuung misst man z.B. den „Neutronenstreu“-Strukturfaktor

$$S_n(q) = \frac{1}{\sum_{\alpha} N_{\alpha} b_{\alpha}^2} N \cdot \sum_{\alpha\beta} b_{\alpha} b_{\beta} S_{\alpha\beta}(q) , \quad (2.5)$$

wobei  $b_{\alpha}$  die experimentellen Neutronenstreu­längen bezeichnet. (In Ausnahmefällen, wie etwa bei  $\text{ZnCl}_2$ , können auch die partiellen Strukturfaktoren gemessen werden [77].)

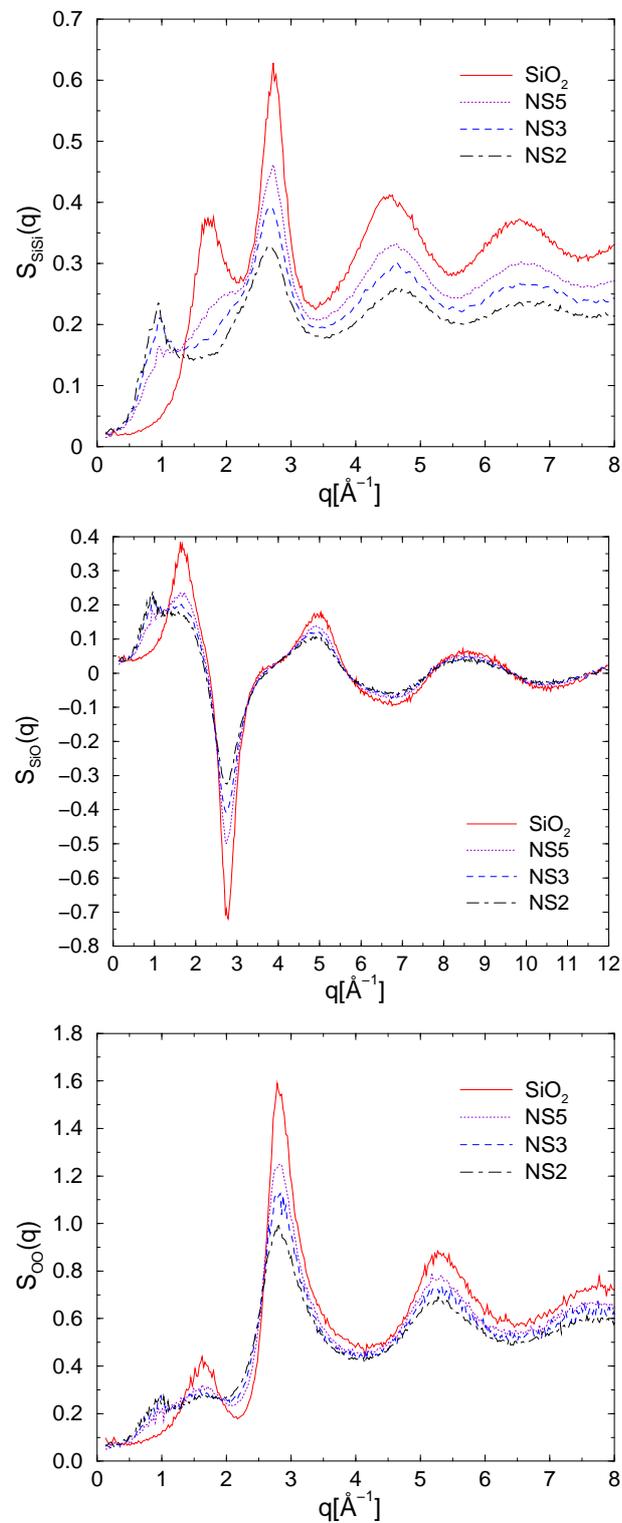
Abbildung 2.9 zeigt die berechneten Größen  $S_{\alpha\beta}(q)$  wieder für das System NS5 bei den verschiedenen untersuchten Temperaturen. Wir diskutieren hier zunächst die Wellenvektorabhängigkeit der  $S_{\alpha\beta}(q)$  bevor wir wieder die verschiedenen Systeme gegenüberstellen (zu NS3 und NS2 vgl. [32] bzw. [30]).

Der Peak mit der größten Amplitude liegt bei den Si–Si–, Si–O– und O–O–Korrelationen bei  $2.8 \text{ \AA}^{-1}$ . Dies entspricht einer Länge von  $2\pi/2.8 \text{ \AA}^{-1} = 2.24 \text{ \AA}$ , was ungefähr der Periode in den Oszillationen der zugehörigen Paarkorrelationsfunktionen darstellt. Anders ausgedrückt spiegelt der Peak von  $S_{\text{SiO}}(q)$  bei  $2.8 \text{ \AA}^{-1}$  die Längenskala der Distanz nächster Si–O–Nachbarn wider. Bei den Korrelationen mit Natrium entsprechen dieser Längenskala die Peaks bei  $q \approx 2.1 \text{ \AA}^{-1}$  für die Si–Na– und Na–Na–Korrelation bzw. bei  $q \approx 1.9 \text{ \AA}^{-1}$  für die Na–O–Korrelation. Die relativ zu  $2.8 \text{ \AA}^{-1}$  kleineren  $q$ –Werte zeigen, dass nächste Silizium– bzw. Natriumnachbarn vergleichsweise größere Abstände von einem Natriumatom haben als nächste Siliziumnachbarn von einem Siliziumatom. Dies reflektiert auch der Strukturfaktor  $S_{\text{NaO}}(q)$ .

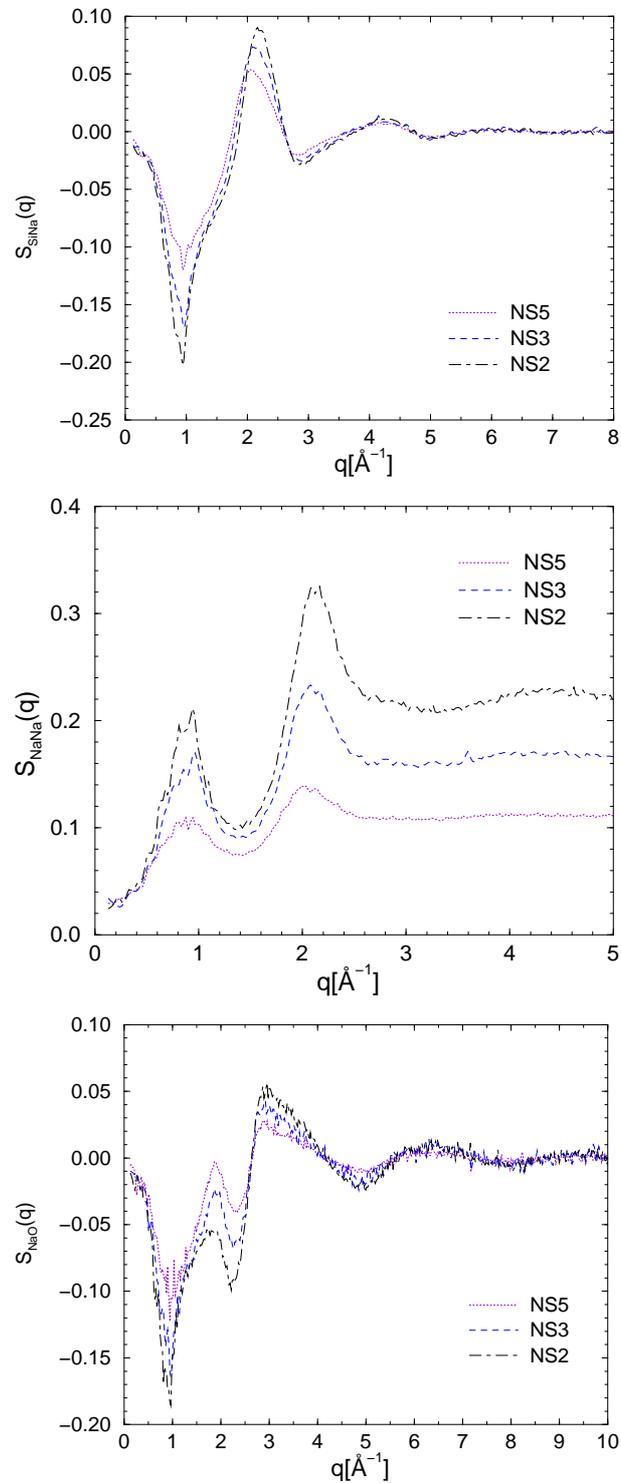
Längerreichweitige strukturelle Merkmale zeigen sich in den Strukturfaktoren  $S_{\alpha\beta}(q)$  bei Wellenvektoren, deren Betrag kleiner ist als die Position des Peaks benachbarter Teilchen  $\alpha$  und  $\beta$ .

An erster Stelle ist hier der Peak bei  $q = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$  zu nennen, der nur in den Si–Si–, Si–O– und O–O–Korrelationen auftritt. Dieser sog. „First–Sharp–Diffraction–Peak“ (FSDP) hat seinen Ursprung in der tetraedrischen  $\text{SiO}_4$ –Netzwerkstruktur. Hierzu lässt sich eine Längenskala von  $2\pi/1.7 \text{ \AA}^{-1} \approx 3.7 \text{ \AA}$  abschätzen, die ungefähr die Ausdehnung zweier verbundener  $\text{SiO}_4$ –Tetraeder beschreibt. Anders als beim reinen System ist der FSDP bei 4000 K nur als Schulter zu erkennen und selbst bei 2700 K weit geringer ausgeprägt als bei  $\text{SiO}_2$  (s.u.). Durch Anwesenheit der Natriumatome wird also das Tetraedernetzwerk teilweise aufgebrochen.

Entsprechend seiner Interpretation tritt dieser Peak wie schon erwähnt bei den Korrelationen mit Natrium nicht auf. Die aufgebrochene  $\text{SiO}_4$ –Netzwerkstruktur lässt aber erwarten, dass eine andere Längenskala ausgezeichnet wird entsprechend der Lage der Natriumatome im System. Tatsächlich zeigt sich besonders bei den Korrelationen mit Natrium ein deutlicher Peak bei dem noch kleineren  $q$ –Wert  $0.95 \text{ \AA}^{-1}$ : Die zugehörige Längenskala  $2\pi/0.95 \text{ \AA}^{-1} \approx 6.6 \text{ \AA}$  ist ungefähr der doppelte mittlere Abstand nächster Na–Na– bzw. Na–Si–Nachbarn, entspricht also der Längenskala übernächster Silizium– bzw. Natriumnachbarn eines Natriumatoms.



**Abbildung 2.10:** Partielle statische Strukturfaktoren für die Systeme  $\text{NS}_x$ ,  $x = 2, 3, 5$ , und  $\text{SiO}_2$  bei der Temperatur  $T = 3000 \text{ K}$ : a) Si-Si-, b) Si-O- und c) O-O-Korrelationen.



**Abbildung 2.11:** Partielle statische Strukturfaktoren für die Systeme  $\text{NS}_x$ ,  $x = 2, 3, 5$ , und  $\text{SiO}_2$  bei der Temperatur  $T = 3000$  K: a) Si-Na-, b) Na-Na- und c) Na-O-Korrelationen.

Alle diskutierten Peaks zeigen keine sehr starke Temperaturabhängigkeit. Es fällt aber auf, dass wie bei den partiellen Paarkorrelationsfunktionen in Kap. 2.3.1 die Breite der Peaks mit sinkender Temperatur abnimmt bzw. deren Höhe zunimmt. Die Struktur wird also mit sinkender Temperatur ausgeprägter. Aus diesem Grund stellen wir in Abbildung 2.10 und 2.11 die partiellen Strukturfaktoren für alle Systeme bei der tiefen Temperatur 3000 K gegenüber. Da die Strukturfaktoren  $S_{\alpha\beta}(q)$  gemäß Gl. (2.4) entsprechend der jeweiligen Teilchenkonzentration normiert sind, kann ein Vergleich hier nur qualitativ erfolgen.

Der Systemvergleich bei den Strukturfaktoren  $S_{\text{SiSi}}(q)$ ,  $S_{\text{SiO}}(q)$  und  $S_{\text{OO}}(q)$  zeigt besonders deutlich, wie mit zunehmender Natriumkonzentration die tetraedrische Netzwerkstruktur abnimmt und sich eine zusätzliche Struktur auf größeren Längenskalen ausbildet:

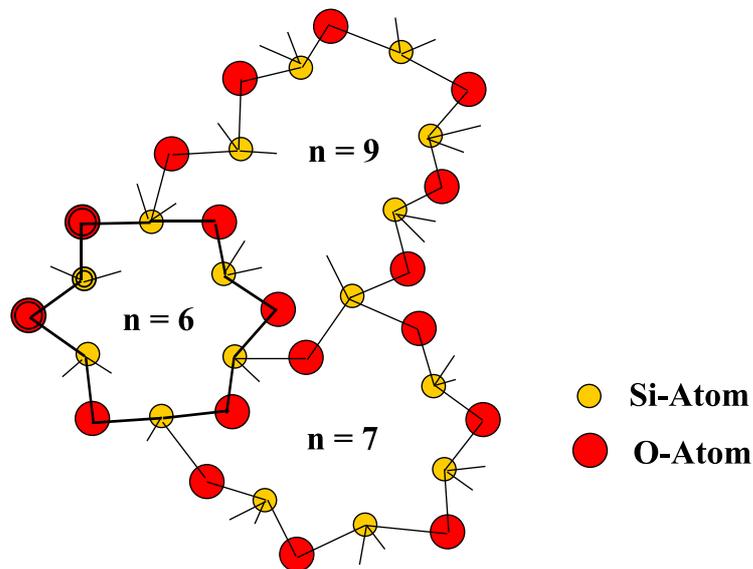
Beim reinen System  $\text{SiO}_2$  gibt es keinen Peak bei  $0.95 \text{ \AA}^{-1}$ , dafür zeigt sich aber (vor allem bei  $S_{\text{SiSi}}(q)$ ) ein deutlicher „First-Sharp-Diffraction-Peak“ bei  $1.7 \text{ \AA}^{-1}$ . Bei allen Natriumsystemen dominiert hingegen der Peak bei  $0.95 \text{ \AA}^{-1}$  gegenüber dem FSDP. Seine Amplitude ist umso ausgeprägter je mehr Natrium im System vorhanden ist; gleichzeitig nimmt die Amplitude des FSDP ab. Letzterer lässt sich bei NS2 im Wesentlichen nur noch im Strukturfaktor  $S_{\text{OO}}(q)$  ausmachen, und auch nur als schwache Schulter.

### 2.3.4 Ringlängenverteilung

Eine weitere Größe, um speziell die Struktur von netzwerkbildenden Systemen zu untersuchen, ist die *Ringlängenverteilung*. Bei den hier betrachteten Silikatsystemen ist sie vor allem dazu geeignet, Aussagen über die Struktur auf einer Längenskala mehrerer verbundener  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder zu treffen (mittlere Längenskalen).

Abbildung 2.12 zeigt einen Ausschnitt aus einem  $\text{SiO}_4$ -Netzwerk. Greift man beispielhaft das durch einen zusätzlichen Kreis markierte Si-Atom mit seinen beiden O-Nachbarn heraus, so sind mehrere geschlossene Wege aus  $-\text{Si}-\text{O}-$  Elementen möglich, um von dem einen O-Nachbarn dieses Si-Atoms zu seinem anderen O-Nachbarn zu gelangen. Die kürzeste geschlossene Verbindung solcher  $-\text{Si}-\text{O}-$  Elemente soll hier als Ring bezeichnet werden (vgl. [78]). Die Ringlänge  $n$  ist die Anzahl der  $-\text{Si}-\text{O}-$  Elemente innerhalb eines Rings. Im vorliegenden Beispiel liegt also ein 6er-Ring vor (dick markiert); die Ringlänge  $n = 6$  entspricht hier genau der Anzahl der Si-Atome dieses Rings.

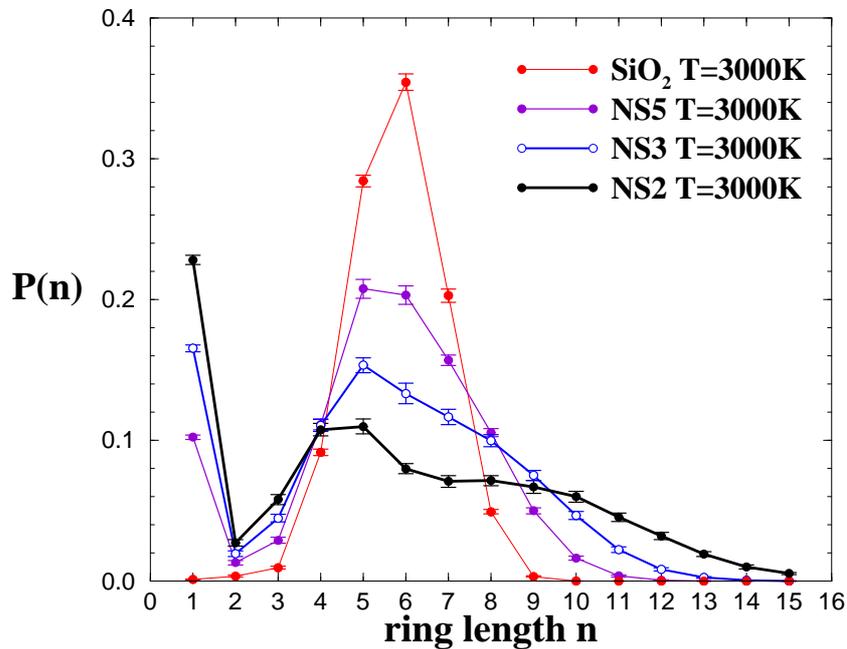
Zu einer gegebenen Teilchenkonfiguration lässt sich die Anzahl der Ringe einer bestimmten Länge  $n$  recht leicht zählen und eine Verteilung der relativen Häufigkeiten  $P(n)$  bestimmen. Zu beachten ist hierbei, dass bei  $N_{\text{Si}}$  Silizium-Atomen mit Koordinationszahlen  $z_{\text{Si}}$  in einem System  $(N_{\text{Si}} \cdot \langle z_{\text{Si}} \rangle \cdot \langle z_{\text{Si}} - 1 \rangle) / 2$  Ringe gezählt, also jeder Ring  $n$ -mal gezählt wird.



**Abbildung 2.12:** Definition der Ringlänge  $n$ : Die kürzeste Verbindung aufeinanderfolgender  $\text{-Si-O-}$  Elemente, die einen O-Nachbarn eines Si-Atoms mit einem anderen O-Nachbarn desselben Si-Atoms verbindet, bildet einen Ring. Die Anzahl der  $\text{-Si-O-}$  Elemente innerhalb dieses Rings wird als dessen Ringlänge  $n$  bezeichnet.

Abbildung 2.13 zeigt die Verteilung der Ringlängen  $P(n)$ , die sich bei einer Temperatur von 3000 K für die verschiedenen Systeme unterschiedlicher Natriumkonzentrationen ergeben. Zum Vergleich ist wieder die Kurve für das reine  $\text{SiO}_2$  eingezeichnet. Zur Verbesserung der Statistik wurde hier bei jedem System über 40 Konfigurationen gemittelt, die jeweils auf einer linearen Zeitskala der Menge der abgespeicherten Konfigurationen entnommen wurde.

Die Verteilung des reinen  $\text{SiO}_2$ -Systems zeigt ein deutliches Maximum bei  $n = 6$ : Mit Hilfe von Ramanstreuexperimenten (vgl. Galeener *et al.* [79, 80, 81]) ist es möglich, auf der Grundlage phänomenologischer Modelle einzelne Ringe nachzuweisen; eine Verteilung der Ringlängen ist bei amorphen Systemen bisher experimentell allerdings noch nicht bestimmt worden. Bekannt ist aber die Ringlängenverteilung in Kristallen. Während das in der Natur häufigste Polymorph von kristallinem  $\text{SiO}_2$ , der Quarz, im Verhältnis 4:2 aus 6er- und 8er- Ringen besteht, weist die metastabile Hochtemperaturform Cristobalit nur 6er- Ringe auf (vgl. [82]). Das hier betrachtete amorphe  $\text{SiO}_2$ -System ist also strukturell Cristobalit-ähnlich. Das ist plausibel, wenn man das Phasendiagramm in Abbildung 2.14 betrachtet: Bei hinreichend langsamem Abkühlen aus der Hochtemperaturphase und kleinen Drücken ist Cristobalit die erste Kristallform nahe der Flüssigkeit.

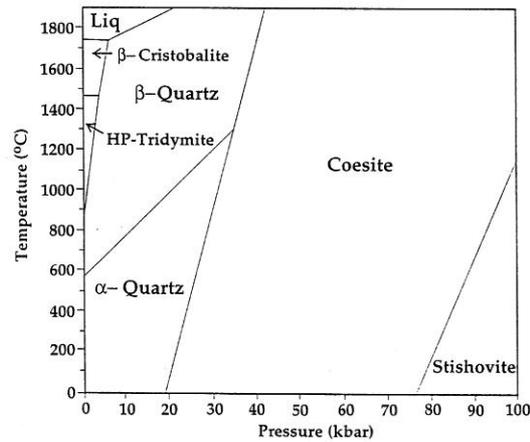


**Abbildung 2.13:** Verteilung der Ringlängen  $P(n)$  für die Systeme  $\text{NS}_x$ ,  $x = 2, 3, 5$ , und  $\text{SiO}_2$  bei der Temperatur  $T = 3000$  K.

Interessant ist nun das Verhalten des Systems bei wachsender Zugabe von Natrium (NS5 bis NS2): Abbildung 2.13 zeigt, dass die Ringlängenverteilung umso breiter wird, je mehr Natrium im System enthalten ist. (Bei NS2 werden sogar einige 15er-Ringe gezählt.) Gleichzeitig sinkt das Maximum der  $\text{SiO}_2$ -Verteilung zu Gunsten kurzer Ringe; vor allem aber ergibt sich ein deutlicher Beitrag bei  $n = 1$ . Einer-Ringe gibt es nicht; vielmehr handelt es sich hierbei um „dangling bonds“, also freistehende Sauerstoffbindungen, die keinem Ring zugeordnet werden können.

Der Verlauf von  $P(n)$  bei  $\text{NS}_x$  lässt sich zusammen mit den bisher diskutierten strukturellen Eigenschaften dieser Systeme gut verstehen: Je höher der Natrium-Anteil im System ist, umso geringer ist die tetraedrische  $\text{SiO}_4$ -Netzwerkstruktur ausgeprägt (vgl. Kap. 2.3.3). Gleichzeitig zeigen die Ringlängenverteilungen einen wachsenden Anteil an „dangling bonds“: Je mehr Natrium also im System enthalten ist, umso mehr wird das  $\text{SiO}_4$ -Netzwerk durch die Natriumatome aufgebrochen; entsprechend größere geschlossene  $-\text{Si}-\text{O}-$  Wege sind daher notwendig, um von einem Sauerstoff-Nachbarn eines Si-Atoms zum anderen zu gelangen. Dies erklärt den wachsenden Anteil großer Ringe.

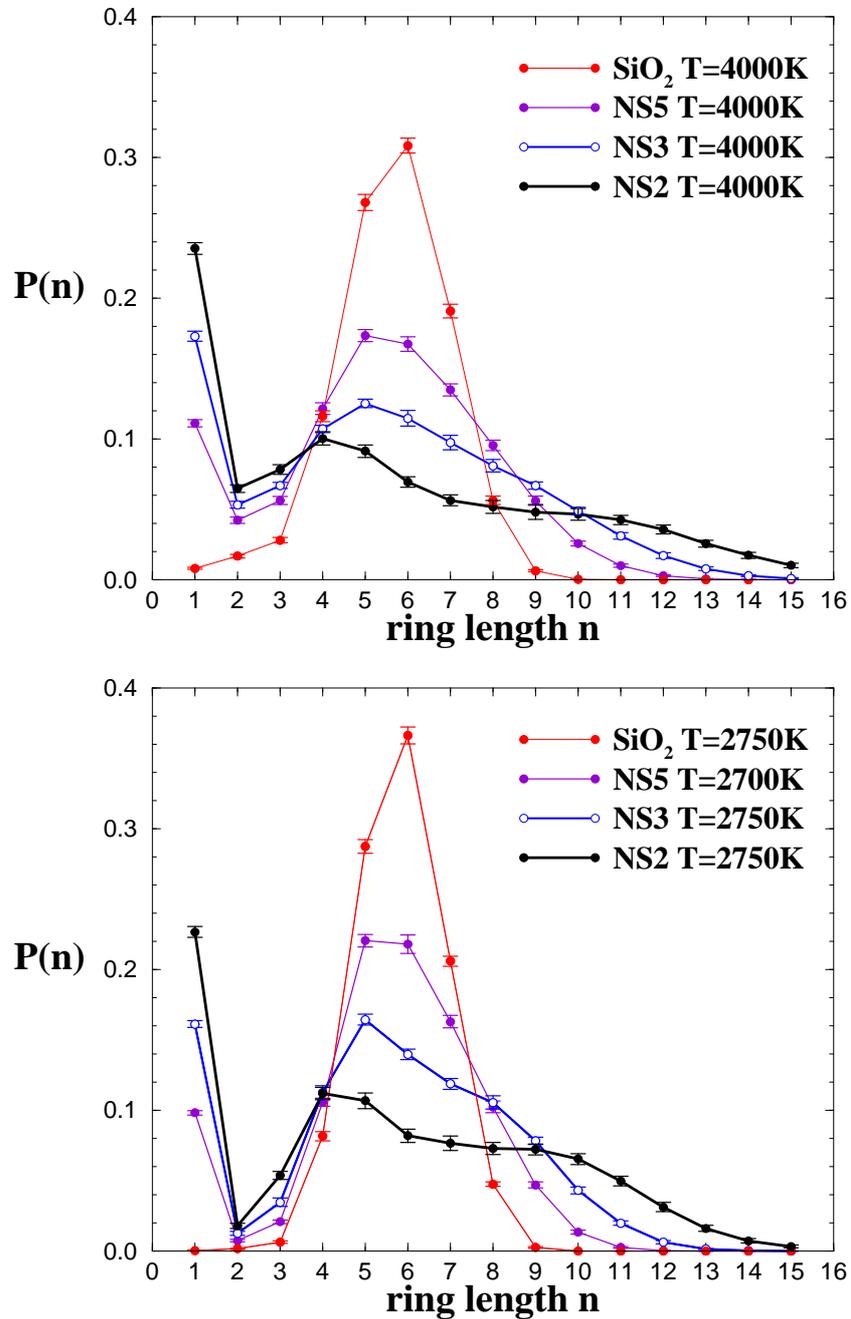
Auffällig ist aber auch die Form der Verteilung bei mittleren Ringlängen. Neben einem Maximum bei  $n = 5$  entwickelt sich mit wachsendem Natrium-Anteil ein Plateau bei  $n = 8, 9$ . Dies lässt die Ausbildung einer neuen Struktur, hin zu einem Doppelpack aus 5er- und 8er-Ringen vermuten.



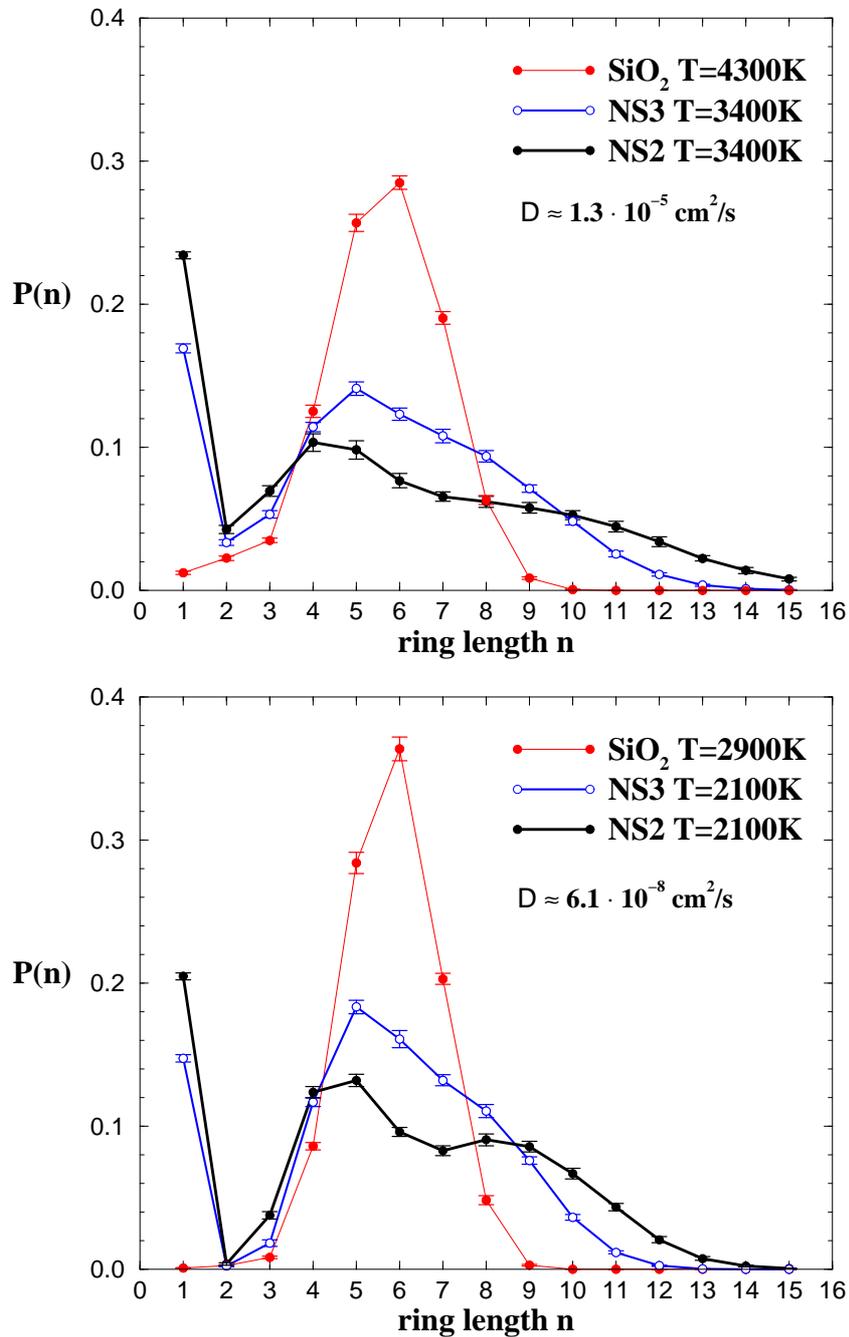
**Abbildung 2.14:** Phasendiagramm von SiO<sub>2</sub>, aus [83].

Um dies genauer zu untersuchen, ist hier zunächst ein Vergleich bei verschiedenen Temperaturen interessant. Wie wir bereits in Kapitel 2.3.1 gesehen haben, kommen strukturelle Eigenschaften umso besser zum Vorschein, je tiefer die Temperatur ist. Dies ist auch hier der Fall: Abbildung 2.15 zeigt die Ringlängenverteilungen für die Systeme NS<sub>x</sub> und SiO<sub>2</sub>, jetzt bei den Temperaturen  $T = 4000$  K und  $T = 2750$  K. Der Vergleich hohe Temperatur vs. tiefe Temperatur zeigt, dass für alle Systeme die Verteilungen bei tiefer Temperatur schmäler sind, kurze Ringe (2er-, 3er-Ringe) energetisch ungünstiger werden (der Beitrag der 2er-Ringe sinkt fast auf null) und die Ausprägung des oben beschriebenen Plateaus deutlicher wird.

Mit sinkender Temperatur wird auch die Beweglichkeit der einzelnen Atome abnehmen. Man kann daher den Verlauf der Ringlängenverteilungen noch genauer untersuchen, wenn man die einzelnen Systeme nicht bei konstanter Temperatur sondern bei konstanter Beweglichkeit einer ihrer Komponenten vergleicht. Betrachtet wurde hier speziell die Beweglichkeit der langsamsten Komponente in allen Systemen, des Siliziums. In Kapitel 2.3.6 wird im Rahmen der dynamischen Eigenschaften der untersuchten Systeme ausführlich auf das Diffusionsverhalten der einzelnen Komponenten eingegangen. Zur Verdeutlichung soll hier nur kurz auf Abbildung 2.19 vorgegriffen werden. Als Arrhenius-Plot ist dort die Diffusionskonstante  $D_\alpha$  der einzelnen Komponenten  $\alpha \in \{\text{Si}, \text{Na}, \text{O}\}$  für die untersuchten Systeme logarithmisch als Funktion der inversen Temperatur aufgetragen. Dem Vergleich verschiedener Temperaturen in Abb. 2.15 entsprechen senkrechte Temperaturschnitte in Abb. 2.19. Man erhält also zu fester Temperatur verschiedene Werte  $D_{\text{Si}}$  für die einzelnen Systeme. Zu konstantem  $D_{\text{Si}}$ -Wert kann man hingegen den Schnitt der entsprechenden Waagrechten mit den Kurven  $D_{\text{Si}}(1/T)$  und somit die Temperaturwerte zu festem  $D_{\text{Si}}$  bestimmen.



**Abbildung 2.15:** Verteilung der Ringlängen  $P(n)$  für die Systeme NS $x$ ,  $x = 2, 3, 5$ , und  $\text{SiO}_2$  bei den Temperaturen  $T = 2750\text{ K}$  und  $T = 4000\text{ K}$ .



**Abbildung 2.16:** Verteilung der Ringlängen  $P(n)$  für die Systeme NS $x$ ,  $x = 2, 3$ , und  $\text{SiO}_2$  bei den Silizium-Diffusionskonstanten  $D_{\text{Si}} = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  bzw.  $6.1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Insgesamt wurden hier die konstanten Werte  $D_{\text{Si}} \in \{6.1 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}, 3.1 \cdot 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}, 1.9 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}, 1.3 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}\}$  untersucht. Abbildung 2.16 liefert einen Vergleich der Ringlängenverteilungen für diejenigen Temperaturen, bei denen  $D_{\text{Si}}$  den Wert  $1.3 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$  bzw. den kleinsten Wert  $6.1 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$  annimmt.

Wie beim Vergleich konstanter Temperaturen zeigt sich, dass die Verteilungen mit sinkendem  $D_{\text{Si}}$  schmaler werden und kürzere Ringe energetisch günstiger sind (da mit  $D_{\text{Si}}$  auch die Temperatur sinkt). Deutlicher sieht man hier aber die „Struktur“, die sich zusehends herausbildet: Für alle Systeme ist bei  $D_{\text{Si}} = 6.1 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$  der Anteil  $P(n = 2) \approx 0$ ; bei NS2 sieht man deutlich einen Doppelpeak für  $n = 5$  und  $n = 8$ . Ähnlich dem Quarz (6er- und 8er-Ringe) werden hier also zwei Ringlängen favorisiert. Insbesondere das Auftreten von 8er-Ringen lässt sich wie bei Quarz als ein lokal energetisch relativ günstiges Strukturelement auffassen.

### 2.3.5 Dynamische Eigenschaften

Wie wir in Kapitel 2.3.2 gesehen haben, führt das Aufbrechen der  $\text{SiO}_4$ -Netzwerkstruktur durch Natrium bei NS5 zum vermehrten Auftreten von Defekten, insbesondere von einfach koordinierten Sauerstoffatomen („dangling bonds“) (vgl. Abb. 2.7). Dies lässt erwarten, dass mit zunehmender Natriumkonzentration in der  $\text{SiO}_2$ -Schmelze eine starke Diffusion aller Systemkomponenten ermöglicht wird.

Eine der einfachsten Größen, um die Dynamik von Flüssigkeiten auf mikroskopischem Niveau zu untersuchen ist das mittlere Verschiebungsquadrat (MSD) eines markierten Teilchens vom Typ  $\alpha$  (hier  $\alpha \in \{\text{Si}, \text{Na}, \text{O}\}$ ):

$$\langle r_\alpha^2(t) \rangle = \frac{1}{N_\alpha} \sum_{l=1}^{N_\alpha} \langle |\vec{r}_l(t) - \vec{r}_l(0)|^2 \rangle . \quad (2.6)$$

In Abbildung 2.17 sind für ausgewählte Temperaturen die für NS5 ermittelten Verschiebungsquadrate von Silizium, Sauerstoff und Natrium doppeltlogarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Zum Vergleich sind in Abbildung 2.18 die Verschiebungsquadrate des reinen Systems  $\text{SiO}_2$  und des Systems mit dem größten Natriumgehalt, NS2, (aus [30]) bei der Temperatur  $T = 2750 \text{ K}$  den MSD von NS5 bei  $T = 2700 \text{ K}$  gegenübergestellt. Wir diskutieren die prinzipiellen Eigenschaften der mittleren Verschiebungsquadrate am hier neu untersuchten System NS5:

Zu fester Temperatur zeigen alle Teilchensorten einen qualitativ ähnlichen Verlauf: Bei der höchsten Temperatur,  $T = 4000 \text{ K}$ , dominieren zwei Zeitregime den Kurvenverlauf.

- Mikroskopisches Regime:  
Für kleine Zeiten (d.h. hier im Bereich von ca.  $2 \cdot 10^{-3} \text{ ps}$  bis  $2 \cdot 10^{-2} \text{ ps}$ )

spüren die Teilchen keine Wechselwirkung mit ihren Nachbarn. Sie bewegen sich ballistisch,  $\vec{r}_i(t) \approx \vec{r}_i(0) + \vec{v} \cdot t$ , mit der thermischen Geschwindigkeit  $v = \sqrt{(3k_B T)/m}$ , so dass das MSD proportional zu  $t^2$  ist.

- Diffusiver Bereich:

Auf langen Zeitskalen  $t$  erfolgt die Bewegung der Teilchen diffusiv und daher ist  $\langle r_\alpha^2(t) \rangle = 6D_\alpha t$ , mit der Diffusionskonstante  $D_\alpha$ .

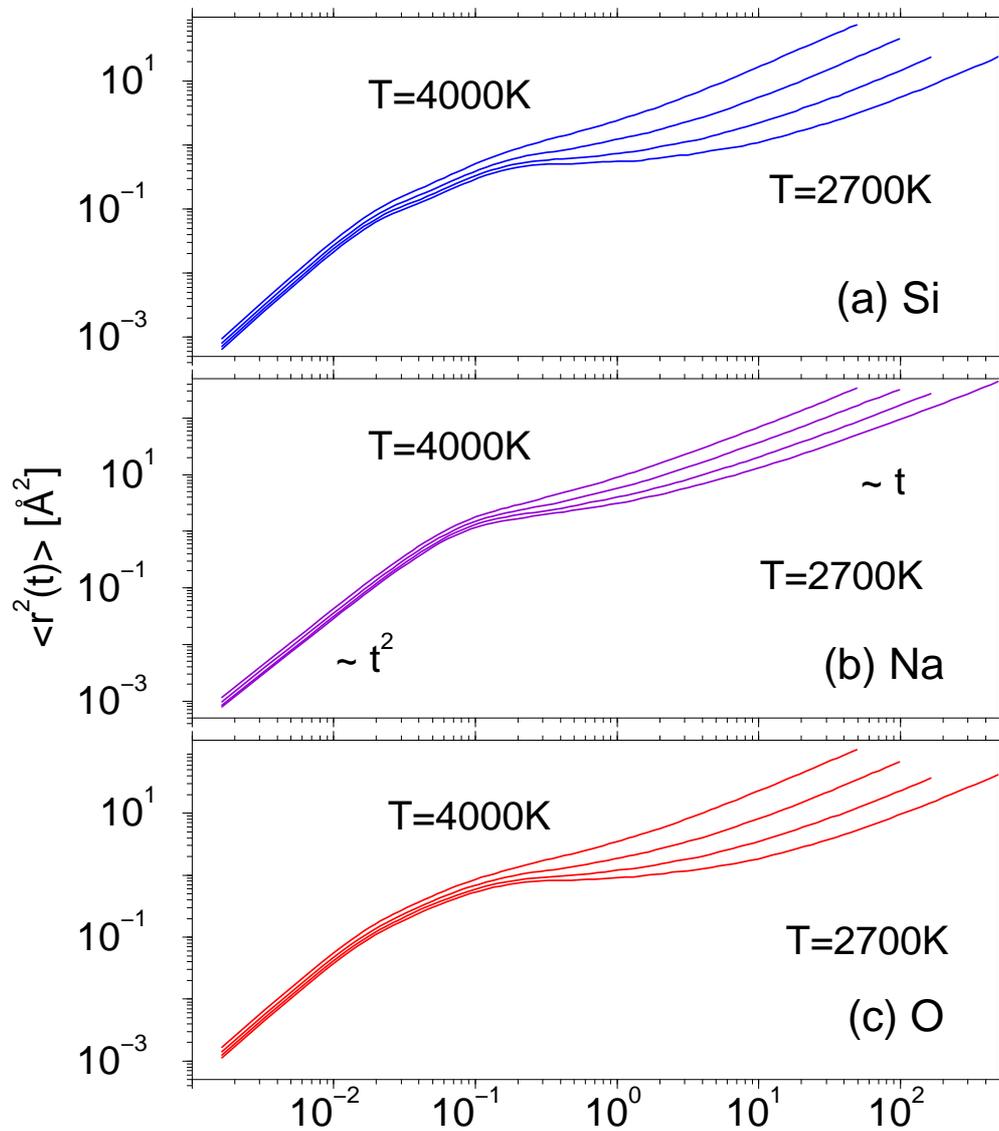
Je tiefer die Temperatur sinkt, umso mehr beobachtet man zwischen diesen beiden Zeitregimen die Ausbildung eines Plateaus.

- $\beta$ -Relaxationsregime:

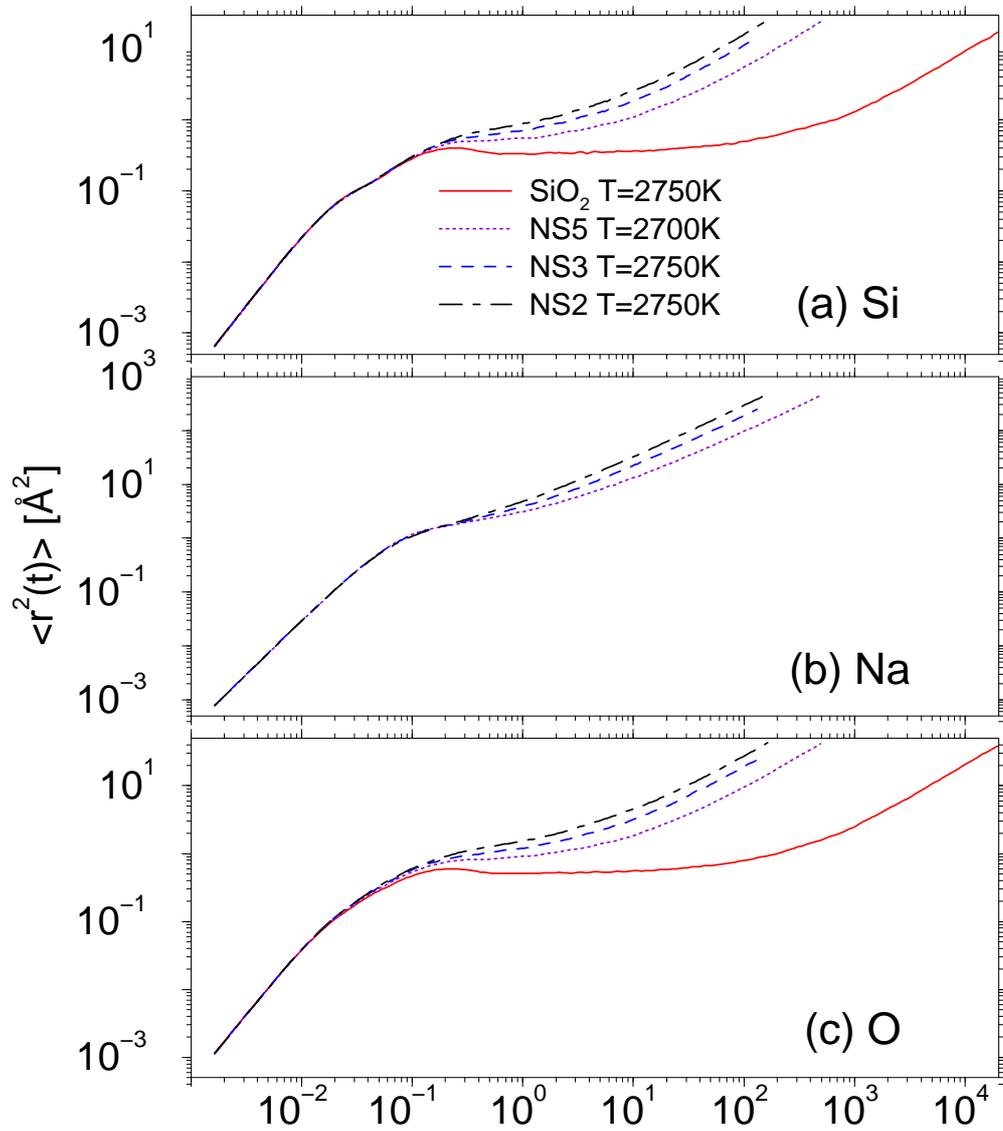
Über eine Zeitspanne mehrerer Dekaden (siehe vor allem Silizium und Sauerstoff bei  $\text{SiO}_2$ ) ändert sich das MSD nicht signifikant mit der Zeit; bei 2700 K scheint die Bewegung in diesem Bereich nahezu eingefroren. Mikroskopisch lässt sich dieses Verhalten durch den sog. „Käfigeffekt“ [84] erklären. Für die Zeitlänge des Plateaus ist das markierte Teilchen im Käfig seiner Nachbarn gefangen. Mit abnehmender Temperatur vergrößert sich das Plateau und damit die Zeitskala bis es dem Teilchen gelingt, aus seinem Käfig auszubrechen und zu entkommen. In der Literatur wird die Dynamik der Teilchen auf dieser Zeitskala meist unter dem Begriff „ $\beta$ -Relaxationsregime“ behandelt. Die Modenkopplungstheorie (MCT) [84, 85] macht in der Nähe des Glasübergangs detaillierte Aussagen zum universellen Relaxationsverhalten innerhalb dieses Regimes.

Aus Abbildung 2.17 ergibt sich, dass das MSD zu gegebener Zeit aufgrund des Käfigeffekts mit abnehmender Temperatur sinkt. Am Ende der Simulationsläufe haben sich aber bei NS5 im Falle aller Temperaturen die Siliziumatome im Mittel um  $\sqrt{22} \text{ \AA} \approx 4.7 \text{ \AA}$  von ihrem Ausgangspunkt entfernt, die Sauerstoffatome um  $\sqrt{40} \text{ \AA} \approx 6.3 \text{ \AA}$  und die Natriumatome um  $\sqrt{440} \text{ \AA} \approx 21 \text{ \AA}$ . Alle Atome einer Teilchensorte haben sich damit um mehr als den Abstand zum nächsten Nachbarn der jeweiligen Teilchensorte bewegt, so dass das diffusive Regime erreicht sein sollte, wie es auch das lineare Zeitverhalten der mittleren Verschiebungsquadrate bestätigt.

Bemerkenswert ist, dass sich die Natriumatome bei gegebener Temperatur auf der Zeitskala der Simulationsläufe wesentlich weiter als die Silizium- bzw. Sauerstoffatome bewegen (bei 2700 K bereits  $\sqrt{450} \text{ \AA} \approx 21.1 \text{ \AA}$  was viermal der Länge des Weges entspricht, den die langsamste Komponente im System, Silizium, zurücklegt). Wir werden im folgenden Kapitel sehen, dass die Dynamik der Natriumatome mit abnehmender Temperatur immer stärker von derjenigen der Sauerstoff- und Siliziumatome entkoppelt.



**Abbildung 2.17:** Mittlere Verschiebungsquadrate von Natriumpentasilikat, NS5, bei den Temperaturen  $T = 2700\text{ K}$ ,  $T = 3000\text{ K}$ ,  $T = 3400\text{ K}$  und  $T = 4000\text{ K}$ .



**Abbildung 2.18:** Gegenüberstellung der mittleren Verschiebungsquadrate der Systeme NS<sub>x</sub>,  $x = 2, 3, 5$ , und SiO<sub>2</sub> bei der Temperatur  $T = 2750$  K bzw.  $T = 2700$  K (NS5).

Vergleicht man die Systeme unterschiedlicher Natriumkonzentration untereinander, so zeigt sich bei gegebener Temperatur, dass die Dynamik der einzelnen Systemkomponenten (Si, Na, O) wie erwartet umso schneller ist, je höher die Natriumkonzentration im System ist, d.h. je höher der Anteil an Defekten, insbesondere „dangling bonds“ im System ist. In Kap. 2.4.2 werden wir noch genauer auf die Abhängigkeit der Defekte von der Natriumkonzentration im System eingehen.

Das mittlere Verschiebungsquadrat von NS5 für Silizium zeigt vor allem bei der tiefsten Temperatur beim Übergang vom ballistischen zum  $\beta$ -Relaxationsregime zwei Merkmale, die bei einfachen Flüssigkeiten [86] nicht auftauchen. Bei ca. 0.03 ps ist eine schmale Schulter, bei ca. 0.2 ps eine Erhebung zu sehen, die man weit ausgeprägter sowohl bei der Silizium- als auch der Sauerstoffkomponente von  $\text{SiO}_2$  wiederfindet. Vermutlich resultiert die Schulter aus der komplexen lokalen Bewegung der Atome im offenen tetraedrischen Netzwerk (wie etwa Dehnung der Tetraeder), während der Peak in Verbindung mit dem sog. Bosonenpeak steht (vgl. hierzu [87, 88]). In Kap. 2.5.5 wird hierauf noch näher eingegangen.

### 2.3.6 Selbstdiffusionskonstanten

Aus den mittleren Verschiebungsquadraten von Silizium, Natrium und Sauerstoff lassen sich die Selbstdiffusionskonstanten  $D_\alpha$  für ein markiertes Teilchen vom Typ  $\alpha \in \{\text{Si}, \text{Na}, \text{O}\}$  mittels der Einsteinrelation bestimmen:

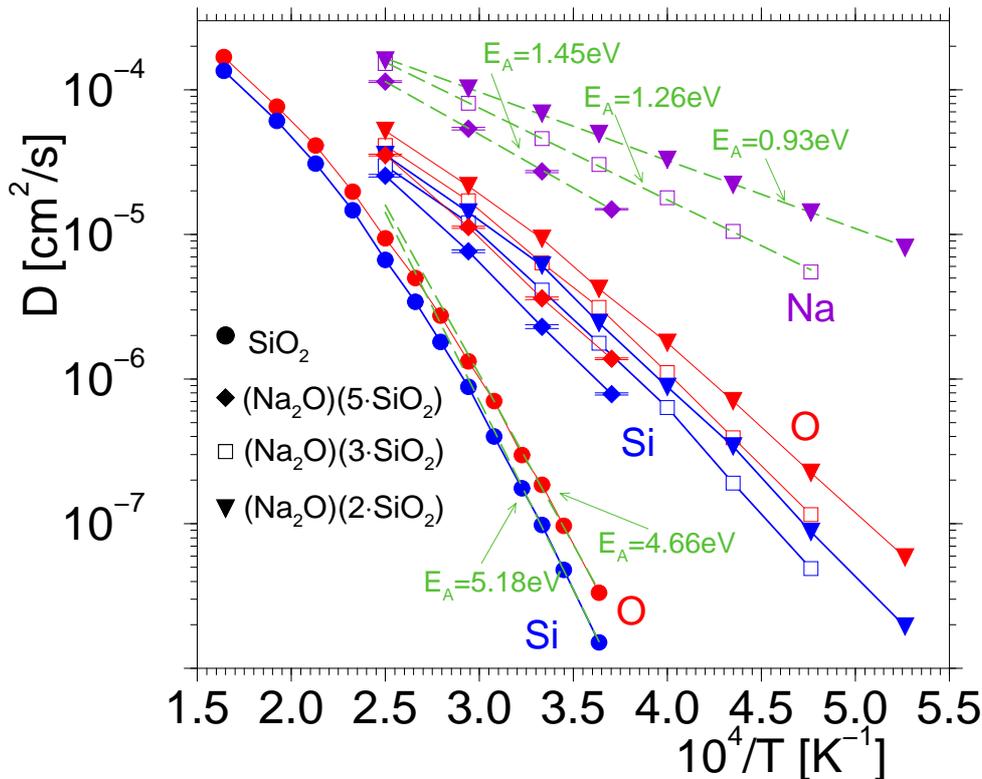
$$D_\alpha = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r_\alpha^2(t) \rangle}{6t}. \quad (2.7)$$

Konkret wurden die  $D_\alpha$  durch numerische Ableitung von  $\langle r_\alpha^2(t) \rangle / 6$  nach der Zeit bestimmt. Abgelesen wurden für alle Temperaturen jeweils die Konstanten, die für große Zeiten  $t$  im Mittel angestrebt werden. Abbildung 2.19 zeigt die so ermittelten Werte in Form eines „Arrheniusplots“: Für die vier untersuchten Systeme ist die Diffusionskonstante  $D_\alpha$  der einzelnen Teilchensorten  $\alpha$  logarithmisch gegen die inverse Temperatur  $T^{-1}$  aufgetragen.

Beim reinen System lassen sich  $D_{\text{Si}}$  und  $D_{\text{O}}$  für kleine Temperaturen  $T \lesssim 3400$  K durch Arrheniusgesetze anfitten (vgl. [49]):

$$D_\alpha \propto \exp(-E_A/k_B T). \quad (2.8)$$

Die eingetragenen Aktivierungsenergien  $E_A$  stimmen gut mit den experimentellen Werten überein (vgl. Brébec *et al.* [89], Mikkelsen [90]). Die zugrundeliegende Vorstellung ist, dass ein Teilchen, das in einem lokalen Minimum der eingefrorenen Potenziallandschaft des Systems sitzt, durch Aktivierung mit der Energie  $E_A$  eine Potenzialbarriere überwinden und in ein benachbartes Minimum hüpfen kann. Bei höheren Temperaturen lässt sich das Bild der eingefrorenen Potenziallandschaft nicht mehr anwenden. Wie auch experimentell bei Viskositätsdaten von starken Glasbildnern [91, 92]



**Abbildung 2.19:** Arrheniusplot der Diffusionskonstanten von Silizium, Sauerstoff und Natrium: Vergleich der Systeme NS<sub>x</sub>,  $x = 2, 3, 5$ , und SiO<sub>2</sub>. Die gestrichelten Kurven sind Arrhenius-Fits.

beobachtet wurde, findet ein „Crossover“ in einen Bereich statt, in dem sich  $D_{\text{Si}}$  und  $D_{\text{O}}$  gut durch Potenzgesetze, wie sie die Modenkopplungstheorie vorschlägt, beschreiben lassen (siehe hierzu Abb. 3.24 aus Kap. 3.4.3).

Vergleicht man die Diffusionskonstanten der Natriumsilikate mit denjenigen von SiO<sub>2</sub>, so fällt unmittelbar auf, dass generell die Dynamik aller Komponenten in NS<sub>x</sub> viel schneller ist als im reinen System, sogar bei sehr hohen Temperaturen. Greift man etwa beispielhaft die Temperatur  $T = 2750 \text{ K}$  ( $10^4/T \approx 3.64 \text{ K}^{-1}$ ) heraus, so liegen  $D_{\text{Si}}$  und  $D_{\text{O}}$  von NS<sub>x</sub> um ca. zwei Größenordnungen über den Werten von SiO<sub>2</sub>,  $D_{\text{Na}}$  sogar um ca. drei Größenordnungen. Die Diskrepanz wird umso deutlicher, je geringer die Temperatur und je höher die Natriumkonzentration im System ist. Mit sinkender Temperatur entkoppelt zudem  $D_{\text{Na}}$  immer mehr von  $D_{\text{Si}}$  und  $D_{\text{O}}$ . Bemerkenswert ist, dass hierbei  $D_{\text{Na}}$  für alle Systeme NS<sub>x</sub>, 2, 3, 5, über den gesamten Temperaturbereich ein Arrheniusverhalten zeigt. Im Sinne obiger Interpretation kann man hieraus schließen (vgl. [32]), dass zumindest bei tiefen Temperaturen die Bewegung der Silizium- und Sauerstoffatome auf der Zeitskala der Natriumdifusion eingefroren ist und die Natriumatome ein aktiviertes Hüpfen durch eine eingefrorene Matrix aus Silizium und Sauerstoffatomen vollführen. Interessant ist, dass dies selbst noch

für das System mit dem niedrigsten Natriumgehalt, NS5, gilt. Die in Abbildung 2.19 eingetragenen Aktivierungsenergien  $E_A$  der Natriumdifusion liegen bei allen Systemen NS $x$  in der Größenordnung von 1 eV. Die Werte von  $E_A$  nehmen mit steigender Natriumkonzentration ab; sie stimmen qualitativ und in ihren tendenziellen Verhalten mit den experimentell mittels elektrischer Leitfähigkeitsmessung bestimmten Aktivierungsenergien (Greaves, Ngai [93]) überein. Quantitativ überschätzen die Werte unserer Aktivierungsenergien diejenigen von Greaves *et al.* (Größenordnung 0.7 eV) um ca. 43%.

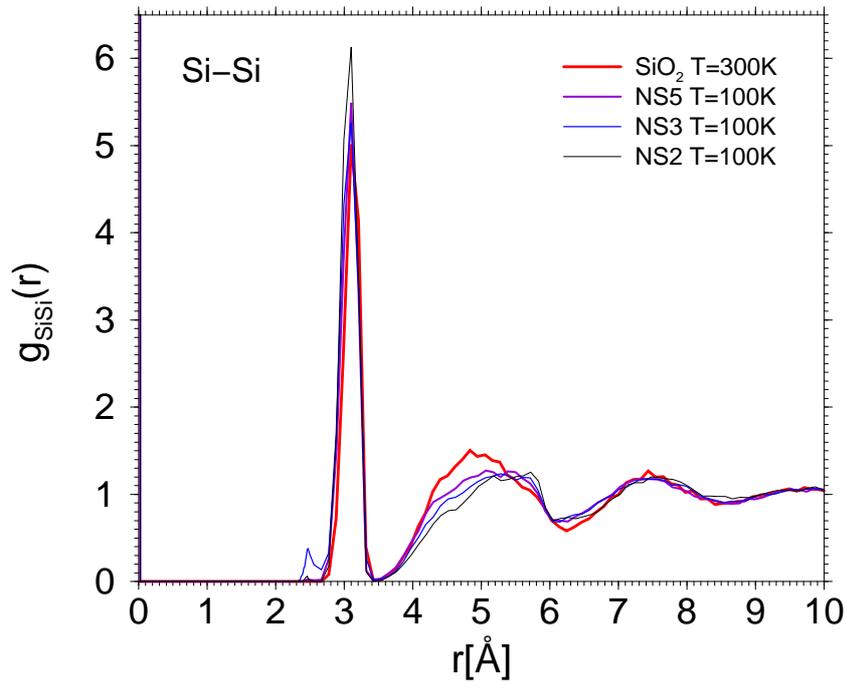
## 2.4 Struktur bei tiefen Temperaturen

In Kapitel 2.3 haben wir bereits die Struktur der Natriumsilikatsysteme NS $x$ ,  $x = 2, 3, 5$ , im Vergleich zu SiO<sub>2</sub> untersucht, und zwar bei relativ hohen Temperaturen ( $T = 2700 \text{ K} - 4000 \text{ K}$ ), so dass sich die Systeme in der flüssigen Phase im Gleichgewicht befanden. Die Relaxationszeiten lagen bei der tiefsten Temperatur im ns-Bereich. Adäquate Größen zur Beschreibung der Struktur waren die partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $g_{\alpha\beta}(r)$  und die Koordinationszahlverteilungen  $P(z)$  (kleine Längenskalen), die Verteilungen der Ringgrößen  $P(n)$  (mittlere Längenskalen) sowie die partiellen Strukturformfaktoren  $S_{\alpha\beta}(q)$  (auch langreichweitige Ordnung).

Wie wir bei allen Systemen gesehen haben, „prägt“ sich deren charakteristische Struktur umso besser heraus, je kleiner die betrachtete Temperatur ist. Es ist daher zu erwarten, dass spezifische strukturelle Merkmale der Natriumsilikate bei weit tieferen Temperaturen noch wesentlich deutlicher zum Vorschein kommen.

In diesem Kapitel sollen daher die Systeme NS $x$  und SiO<sub>2</sub> bei sehr tiefen Temperaturen gegenübergestellt werden. Analysiert wurden Konfigurationen aus Abkühlflüssen mit den in Kapitel 2.1 angegebenen Kühlraten. Wir vergleichen hier die Temperaturen  $T = 100 \text{ K}$  bei NS $x$ ,  $x = 2, 3, 5$ , und  $T = 300 \text{ K}$  bei SiO<sub>2</sub>.

Alle Systeme befinden sich hierbei im Glaszustand, so dass die Relaxationsdynamik bereits eingefroren ist. Interessant im Vergleich zu hohen Temperaturen ist daher hier die „lokale Struktur“, d.h. die Anordnung der Atome auf kleinen Längenskalen; sie sollte wesentlich ausgeprägter sein. Es ist somit naheliegend, im Folgenden zwei Größen zu diskutieren, die besonders gut geeignet sind, die Nahordnung der hier untersuchten Systeme zu beschreiben — die partiellen Paarkorrelationsfunktionen und die Verteilung der Koordinationszahlen.

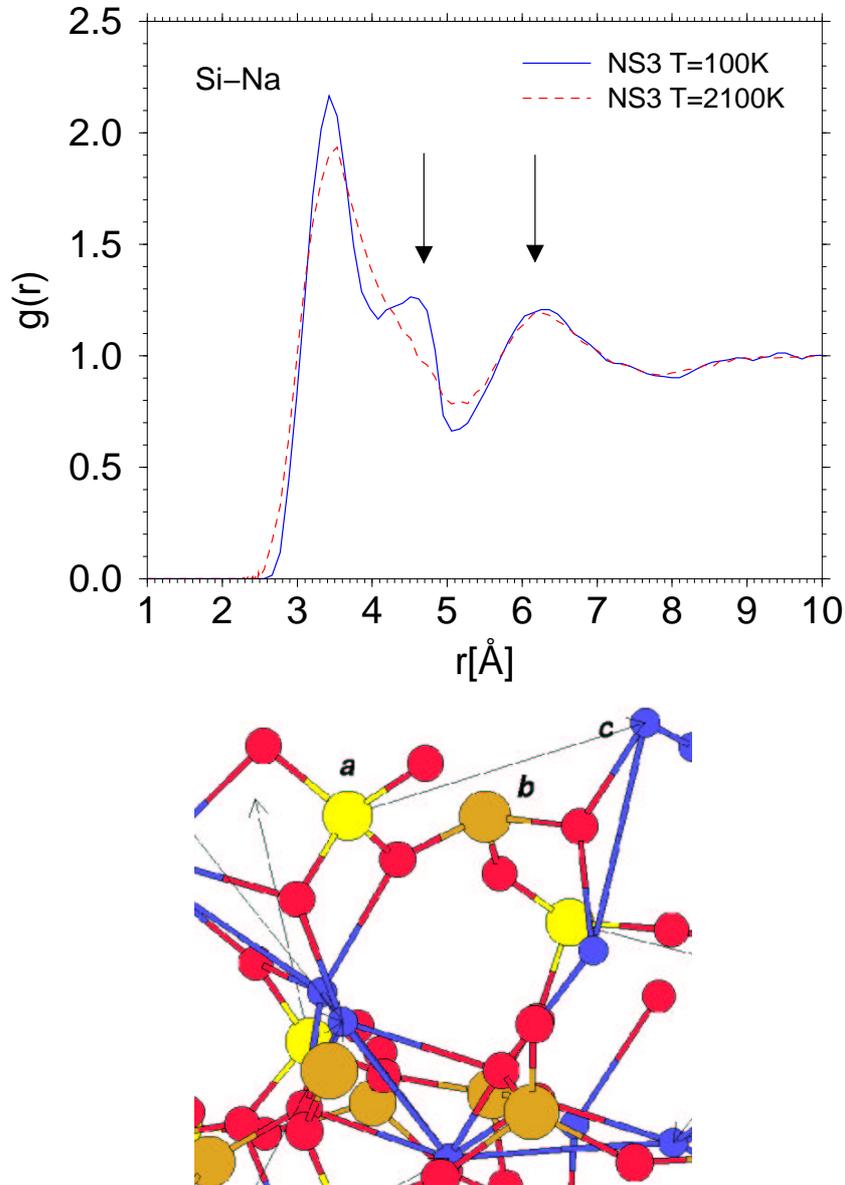


**Abbildung 2.20:** Gegenüberstellung der partiellen Paarkorrelationsfunktion  $g_{\text{SiSi}}(r)$  für die Systeme  $\text{NS}_x$ ,  $x = 2, 3, 5$ , und  $\text{SiO}_2$  bei 100 K bzw. 300 K.

### 2.4.1 Partielle Paarkorrelationsfunktionen II

Um zu untersuchen, wie sich die lokale Struktur bei tiefen Temperaturen in Abhängigkeit der Natrium-Konzentration ändert, wurden die partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $g_{\alpha\beta}(r)$  gemäß Definition 2.1 für  $\text{NS}_x$  bei 100 K und für  $\text{SiO}_2$  bei 300 K berechnet. Zu beachten ist, dass alle verwendeten Konfigurationen abgekühlte Hochtemperaturkonfigurationen, also nicht äquilibrierte Konfigurationen sind.

Wie bei den hohen Temperaturen in Kapitel 2.3 sind die ersten Peakpositionen für die Si–Si-, Si–O- und O–O-Korrelationen im Wesentlichen identisch mit denen des reinen  $\text{SiO}_2$ . Eine Ausnahme bildet der zweite Peak der partiellen Si–Si-Paarkorrelationsfunktion: Die Verschiebung zu größeren Abständen wird wie erwartet bei tiefen Temperaturen besonders deutlich. Abbildung 2.20 stellt  $g_{\text{SiSi}}(r)$  für die Systeme unterschiedlicher Natrium-Konzentration dem reinen System gegenüber: Man sieht deutlich, wie sich die Position des zweiten Peaks von 4,98 Å bei  $\text{SiO}_2$  bis zu ca. 5,6 Å bei  $\text{NS}_2$  verschiebt, der mittlere Abstand der übernächsten Siliziumatome mit wachsender Anzahl an Natriumatomen im System also zunimmt.



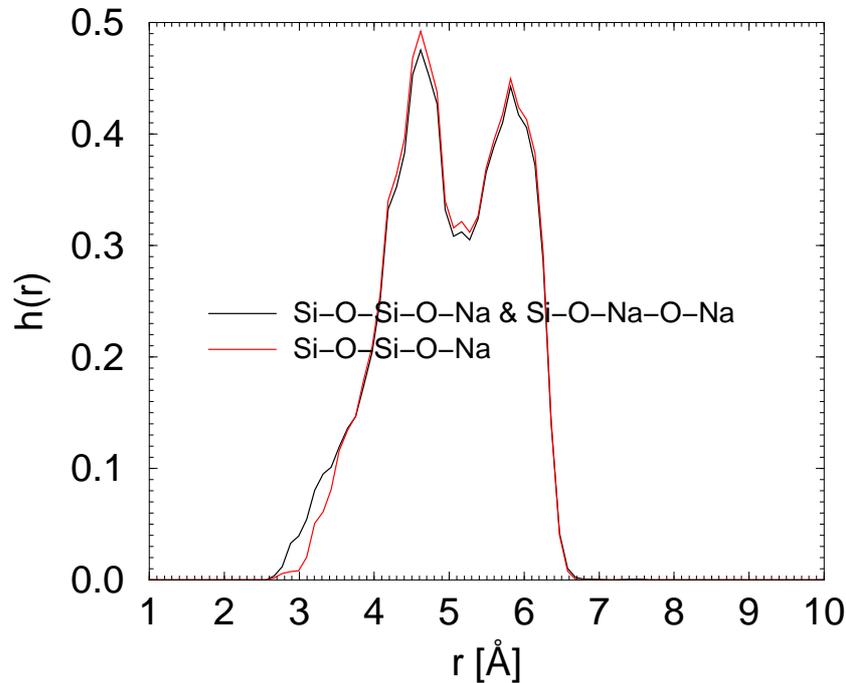
**Abbildung 2.21:** Oben: Partielle Paarkorrelationsfunktion  $g_{\text{SiNa}}(r)$  von Natriumtrisilikat NS3 bei 100 K bzw. 2100 K. Zu den durch Pfeile markierten Peaks tragen (Si,Na)-Paare bei, die über eine Sequenz Si-O-Si-O-Na korreliert sind. Unten: Ausschnitt einer NS3-Konfiguration bei 100 K. Das Siliziumatom des oberen  $\text{SiO}_4$ -Tetraeders (a) ist über eine Sequenz -O-Si-O- (b) mit einem Natriumatom (c) verbunden, das von diesem einen Abstand von 4.5 Å hat (Länge des eingezeichneten Pfeils). Die über ein Sauerstoffatom miteinander verbundenen Atome (b) und (c) liefern einen Beitrag zum ersten Peak von  $g_{\text{SiNa}}(r)$  bei 3.5 Å.

Ein sehr prägnantes Merkmal im Vergleich zur entsprechenden Hochtemperaturkorrelationsfunktion zeigt  $g_{\text{SiNa}}(r)$ . In Abbildung 2.21 ist beispielhaft die partielle Si–Na–Korrelationsfunktion für das System NS3 bei 100 K derjenigen bei 2100 K gegenübergestellt. Der Verlauf der Korrelationsfunktion bei hoher Temperatur wurde bereits in Kap. 2.3 diskutiert. Im Vergleich zu  $g_{\text{SiSi}}(r)$  (Abbildung 2.20) haben vor allem übernächste Silizium–Natrium–Nachbarn größere Abstände als übernächste Silizium–Silizium–Nachbarn. (Der zweite Peak liegt hier bei ca. 6 Å im Gegensatz zu 5.3 Å in Abbildung 2.20.) Die Position des zweiten Peaks bleibt aber mit tiefer werdender Temperatur unverändert.

Ganz anders der erste Peak von  $g_{\text{SiNa}}(r)$ : Bei hoher Temperatur (2100 K) ist er nicht genau lokalisiert; er fällt über eine Flanke zum ersten Minimum der Korrelationsfunktion ab. Mit tiefer werdender Temperatur bildet sich allmählich eine Schulter und schließlich bei 100 K der in Abbildung 2.21 gezeigte zweite Peak bei 4.5 Å heraus. Um dieses interessante Phänomen zu verstehen, wurden einige der Konfigurationen, über die zur Berechnung der Paarkorrelationsfunktion bei 100 K gemittelt wurde, mit Hilfe des Programms „Xmol“ visualisiert. Abbildung 2.21 zeigt einen Ausschnitt einer solchen Darstellung.

Es fiel auf, dass diejenigen Siliziumatome, die über einen Abstand 4.5 Å mit einem Natriumatom korreliert sind, die also einen Beitrag bei 4.5 Å zur partiellen Paarkorrelationsfunktion liefern, meist im Netzwerk über eine Sequenz Si–O–Si–O–Na oder Si–O–Na–O–Na mit dem entsprechenden Natriumatom verbunden waren. In Abbildung 2.21 ist ein solches Beispiel zu sehen: Das Siliziumatom des oberen SiO<sub>4</sub>–Tetraeders ist über eine Sequenz –O–Si–O– mit einem Natriumatom verbunden, das von diesem einen Abstand von 4.5 Å hat (Länge des eingezeichneten Pfeils.).

Diese Beobachtungen lassen sich quantitativ über eine Verteilung der Silizium–Natrium–Abstände erfassen. Hierzu wurden zunächst mit Hilfe von Nachbarlisten für jede der Konfiguration, über die bei Berechnung der Korrelationsfunktionen gemittelt wird, alle Bindungssequenzen Si–O–Si–O–Na bzw. Si–O–Na–O–Na ermittelt. (Programm „SiNaKette4.f90“, siehe Anhang B). Anschließend wurden Silizium–Natrium–Korrelationen berechnet, wobei eine Paar (Si,Na) als korreliert gilt, wenn die Atome über eine der obigen Sequenzen verbunden sind. Für korrelierte (Si,Na)–Paare wurde der Abstand bestimmt und eine Verteilung der relativen Häufigkeiten der Atomabstände aufgenommen (Programm „histo\_sina5.f“, Anhang B). Gemittelt wurde wieder jeweils über 100 Konfigurationen. Abbildung 2.22 fasst die erzielten Resultate zusammen, wobei im einem Fall nicht zwischen den Sequenzen Si–O–Si–O–Na und Si–O–Na–O–Na unterschieden wurde und im andern Fall nur die Bindungssequenz Si–O–Si–O–Na betrachtet wurde. Wie man sieht, liefert letztere den eigentlich entscheidenden Beitrag, da sich beide Verteilungen kaum unterscheiden. Die Häufigkeitsverteilung bestätigt die Beobachtung bei den visualisierten Konfigurationen: Bei 4.5 Å zeigt sich ein deutliches Maximum. Interessanterweise hat die Verteilung aber auch ein zweites Maximum bei 5.8 Å. (Si,Na)–Paare, die über eine Sequenz Si–O–Si–O–Na korreliert sind, liefern also auch einen Beitrag zum Peak bei  $\sim 6$  Å in Abbildung 2.21.

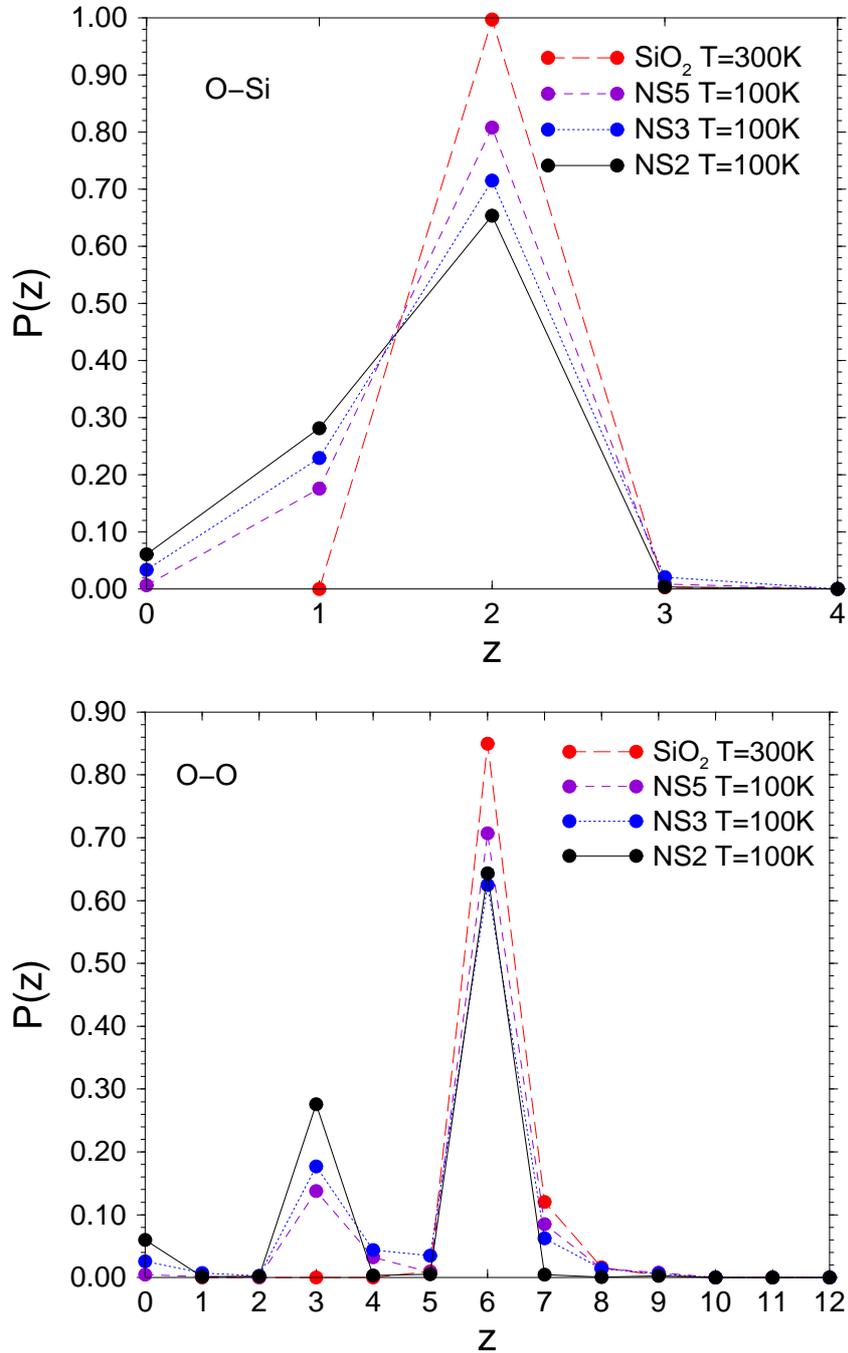


**Abbildung 2.22:** Verteilung der relativen Häufigkeiten der Atomabstände von (Si,Na)-Paaren, die über Bindungssequenzen Si–O–Si–O–Na bzw. Si–O–Na–O–Na korreliert sind.

## 2.4.2 Koordinationszahlverteilungen

Aus den partiellen Paarkorrelationsfunktionen von  $NS_x$  bei 100 K und  $SiO_2$  bei 300 K lassen sich in Analogie zu Kapitel 2.3 die Koordinationszahlverteilungen bestimmen. Während aber dort die Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahlwahrscheinlichkeiten von  $NS_5$  denjenigen von  $SiO_2$  gegenübergestellt wurden, soll hier der Verlauf der Verteilungen in Abhängigkeit der Natrium-Konzentration untersucht werden. Die Koordinationszahlen sind wieder wie in Kapitel 2.3 über das erste Minimum der entsprechenden Paarkorrelationsfunktion definiert.

Abbildung 2.23 zeigt für die hier untersuchten Systeme die Verteilungen der relativen Häufigkeiten  $P(z)$  für die O–Si- bzw. O–O-Koordination bei 100 K bzw. 300 K. Bereits der Verlauf der Temperaturabhängigkeit von  $P_{O-Si}(z = 2)$  in Abbildung 2.7 ließ erwarten, dass für tiefe Temperaturen bei  $SiO_2$  defektkoordinierte Sauerstoffatome kaum noch vorkommen. In der Tat sind jetzt auch bei 300 K ca. 100% aller Sauerstoffatome zweifach mit Siliziumatomen koordiniert; sie verbinden also als Brückensauerstoffe je zwei  $SiO_4$ -Tetraeder. Ebenso findet man bei 300 K mit fast hundertprozentiger Wahrscheinlichkeit nur vierfach Sauerstoff-koordinierte Siliziumatome. Es liegt also hier im Glas eine nahezu ideale tetraedrische Netzwerkstruktur vor.



**Abbildung 2.23:** Verteilung der Koordinationszahlen  $P(z)$  für die O-Si- bzw. O-O-Koordination bei 100 K bzw. 300 K.

Anders bei den Natriumsilikaten: Wie man sieht, nimmt mit steigender Natrium-Konzentration das Maximum der Verteilung  $P_{\text{O-Si}}(z)$  zu Gunsten eines wachsenden Anteils an einfach Silizium-koordinierten Sauerstoffatomen ab. Dies können „dangling bonds“ sein wie auch Sauerstoffatome, die als weiteren Nachbarn ein Natriumatom haben. Je mehr Natrium im System vorhanden ist, umso geringer ist also die tetraedrische Netzwerkstruktur ausgeprägt.

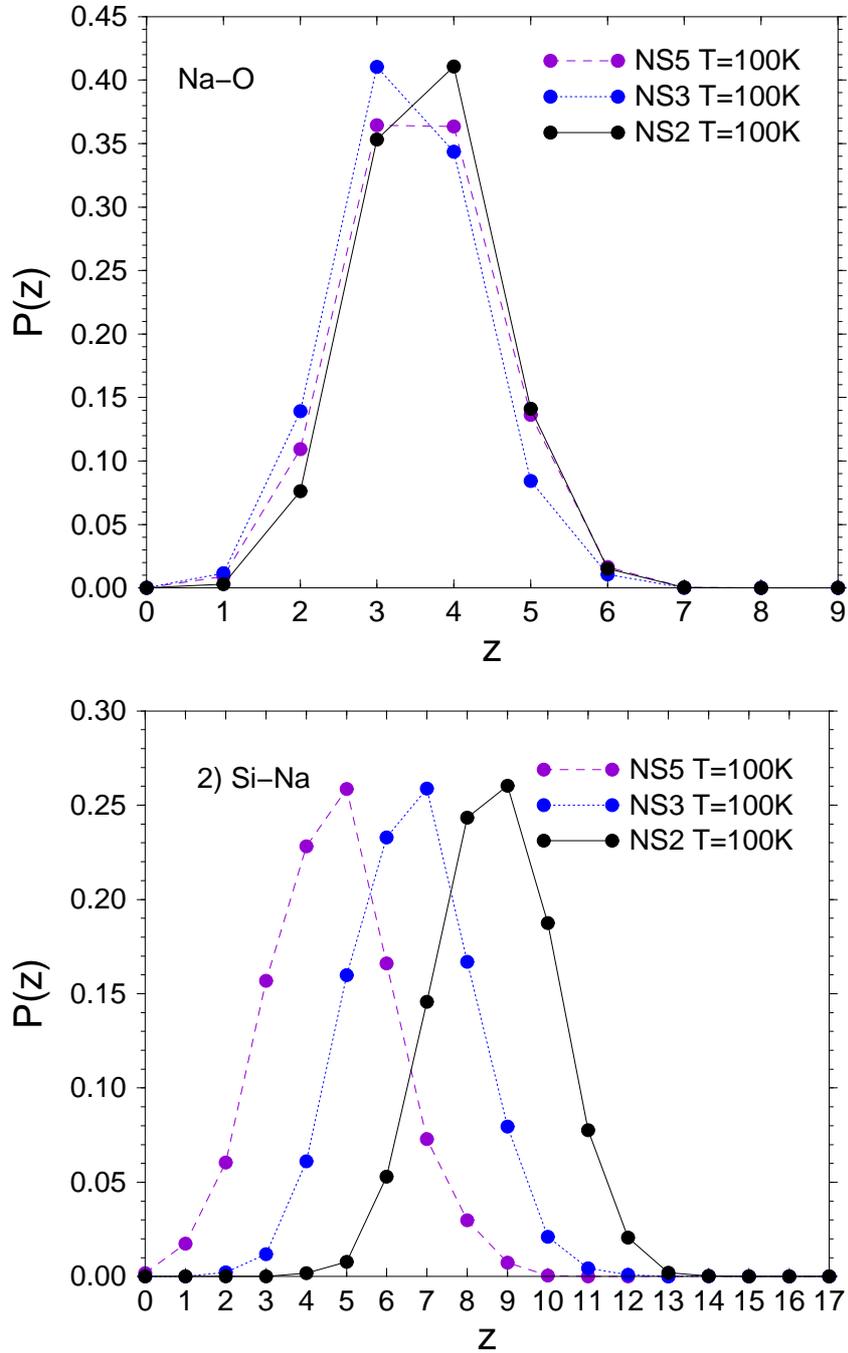
Die Natriumionen können hierbei nicht vollständig die Rolle der Siliziumatome übernehmen. Wäre dies der Fall, so müssten die O–O-Koordinationszahlverteilungen der Natriumsilikate und des reinen Systemes im Wesentlichen übereinstimmen. Abbildung 2.23 zeigt, dass dem nicht so ist. Während beim  $\text{SiO}_2$  der Großteil (ca. 86%) der Sauerstoffatome Brückensauerstoffe und demnach sechsfach Sauerstoff-koordiniert sind, findet man bei  $\text{NS}_x$  mit wachsender Natrium-Konzentration zusehends auch dreifach koordinierte Sauerstoffatome; der Beitrag  $z = 6$  sinkt entsprechend.

Vergleicht man Abbildung 2.23 mit Abbildung 2.7 aus Kapitel 2.3.2, so ist bemerkenswert, dass der Anteil  $z = 7$  bei  $\text{SiO}_2$  sehr stark abgefallen ist (12%), bei 2700 K lag er noch bei ca. 35%.

Interessante Eigenschaften zeigen auch die Koordinationszahlverteilungen für Koordinationen mit Natrium bei tiefen Temperaturen. In Abbildung 2.24 sind beispielhaft die Verteilungen für die Na–O- und die Si–Na-Koordination bei unterschiedlichen Natrium-Konzentrationen zusammengefasst.

In Einklang mit dem tendenziellen Verlauf von  $P_{\text{Na-O}}(z = 3)$  und  $P_{\text{Na-O}}(z = 4)$  mit abnehmender Temperatur zeigen die Verteilungen der Na–O-Koordination bei 100 K für alle Natriumsilikate ein Maximum bei  $z = 3$  und  $z = 4$ , wobei beide Koordinationen ungefähr gleich häufig vorkommen. „ $z = 4$ “ entspricht einer Tetraederanordnung, bei der also Natrium eine Rolle wie Silizium übernimmt. Der Anteil von  $z = 3$  in gleicher Größenordnung zeigt aber, dass insgesamt eine völlig andere Struktur als in  $\text{SiO}_2$  vorliegt. Anzumerken ist, dass im Experiment (vgl. [94]) keine vierfach koordinierten Natriumatome gefunden werden; vielmehr werden hauptsächlich fünffach bzw. sechsfach Sauerstoff-koordinierte Natriumatome beobachtet. Dies deutet auf eine Schwäche des von uns verwendeten mikroskopischen Modells hin.

Hervorzuheben ist auch der Verlauf der Verteilungen der Si–Na-Koordination in Abhängigkeit vom Natriumanteil im System (siehe Abb. 2.24): Bei allen Systemen  $\text{NS}_x$ ,  $x = 2, 3, 5$ , ist die Kurvenform relativ konstant. Mit wachsender Natrium-Konzentration beobachtet man aber eine monotone Verschiebung der Verteilungskurven hin zu großen  $z$ -Werten. Eine geringere Anzahl von Natriumatomen hat zur Folge, dass auch weniger Natrium-Nachbarn einem Siliziumatom zuzuordnen sind (was entsprechend kleinere  $z$ -Werte zur Folge hat). Es lässt sich hieraus schließen, dass es bei den betrachteten Tieftemperaturkonfigurationen nicht zu einem Clustern der Natriumatome bzw. zu einer Mikrophasensegregation kommt. Dies bedeutet aber nicht, dass auf größeren Zeitskalen und bei höheren Temperaturen nicht auch bevorzugte Natrium-Diffusionswege im System vorkommen können. Eine solche „Kanal-Diffusion“ wurde erst kürzlich von Jund *et al.* [22] bei Natriumsilikaten beobachtet.



**Abbildung 2.24:** Verteilung der Koordinationszahlen  $P(z)$  für die Na-O- bzw. Si-Na-Koordination bei 100 K.

## 2.5 Hochfrequenzdynamik

Das Aufbrechen des tetraedrischen  $\text{SiO}_4$ -Netzwerks durch Natrium lässt erwarten, dass auch das Schwingungsspektrum der hier untersuchten Natriumsilikate starke Änderungen im Vergleich zu  $\text{SiO}_2$  aufweist. Ziel dieses Kapitels ist es daher, die vibratorische Dynamik unserer Systeme bei tiefen Temperaturen anhand frequenzabhängiger Größen zu untersuchen.

Bei Kristallen lassen sich viele Tieftemperatureigenschaften wie z.B. die spezifische Wärme bestimmen, wenn man die Zustandsdichte  $g(\nu)$  kennt. Sofern die Temperatur hinreichend klein ist, kann  $g(\nu)$  in harmonischer Approximation berechnet werden.

Dies gilt auch für amorphe Systeme. Zu beachten ist hier allerdings, dass mit wachsender Temperatur nicht nur anharmonische Effekte (wie beim Kristall) eine Rolle spielen, sondern dass auch die Relaxationsdynamik des Systems relevant wird, und zwar selbst unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Die harmonische Approximation wird dann ungültig und man erhält nur noch eine *effektive* Zustandsdichte.

Im Folgenden sollen die in harmonischer Approximation berechneten Zustandsdichten  $g(\nu)$  der Systeme  $\text{NS}_x$  ( $x = 2, 3, 5$ ) und  $\text{SiO}_2$  gegenübergestellt werden. In [87] wurde bereits die Zustandsdichte des Systems  $\text{SiO}_2$  mit 8016 Atomen für verschiedene Temperaturen  $T$  vorgestellt.  $g(\nu)$  ist hiernach für  $T \leq 300$  K im Wesentlichen temperaturunabhängig, d.h. die harmonische Approximation ist gültig. Bei höheren Temperaturen ergeben sich Abweichungen aufgrund anharmonischer Effekte der lokalen Potenziallandschaft, in der sich die Ionen bewegen. Aus diesem Grund wurde die Zustandsdichte für  $\text{NS}_x$  bei 100 K bestimmt, beim reinen System wird die Temperatur 300 K betrachtet. Ausgangspunkt bildeten jeweils zwei unabhängige Abkühläufe mit den in Kapitel 2.2 beschriebenen Kühlraten. Der Frequenzbereich, den wir auflösen können, liegt zwischen 0.5 THz und 40 THz, was den wesentlichen Teil der Schwingungsmoden unserer Systeme wie auch vom reinen  $\text{SiO}_2$  erfasst.

In diesem Kapitel wird nicht nur die Zustandsdichte von  $\text{NS}_x$  vorgestellt; es sollen auch vor allem folgende Fragen eingehend untersucht werden:

*Wie ändert sich das Schwingungsspektrum, wenn man die Natrium-Konzentration ändert?*

Das Spektrum des reinen  $\text{SiO}_2$  weist eine sehr charakteristische Struktur aus inter- und intratetraedrischen Schwingungsmoden auf, die wir auch hier diskutieren werden. Eine Netzwerkmodifikation durch den Netzwerkwandler Natrium lässt eine starke Störung dieser Moden erwarten.

*Was passiert beim Aufbrechen der  $\text{SiO}_2$ -Netzwerks durch Natriumionen mit den bekannten intratetraedrischen Schwingungsmoden?*

*Ändert sich das Spektrum auch bei tiefen Frequenzen, nahe des Bosonenpeaks (einer Anregung deren genaue Natur bisher noch unbekannt ist, siehe z.B. [74])?*

Schließlich lassen sich, wie oben erwähnt, aus  $g(\nu)$  verschiedene thermodynamische

Größen berechnen:

Wie verhält sich insbesondere die spezifische Wärme bei konstantem Druck,  $C_V$ , in Abhängigkeit von der Natrium-Konzentration?

### 2.5.1 Die Zustandsdichte in harmonischer Approximation

Die vibratorische Zustandsdichte ist wie folgt definiert (siehe z.B. [68]):

$$g(\nu) := \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^{3N} \delta(\nu - \nu_i), \quad (2.9)$$

wobei  $N$  die Teilchenzahl bezeichnet und  $\nu_i$ ,  $i = 1, \dots, 3N$ , die Eigenfrequenzen der dynamischen Matrix  $\mathbf{D}$  sind.  $\mathbf{D}$  ergibt sich aus den zweiten Ableitungen der Potenzialfunktion  $V$  nach den Ortskomponenten:

$$\mathbf{D}_{j\alpha,k\beta} = \frac{1}{m_j m_k} \frac{\partial^2 V(\{\vec{r}_i\})}{\partial r_{j,\alpha} \partial r_{k,\beta}}. \quad (2.10)$$

$i, j, k \in \{1, \dots, N\}$  sind Teilchenindizes,  $\alpha, \beta$  bezeichnen die kartesischen Komponenten  $x, y, z$ .  $\{\vec{r}_i\}$  fasst die Teilchenpositionen in einem Minimum von  $V$  zusammen.

Um die Zustandsdichte in der Simulation zu erhalten, kann man nach der „steepest descent“-Methode den Ort des nächsten metastabilen Minimums der Potenzialfunktion bestimmen und dann  $g(\nu)$  aus den Eigenwerten der Hesse-Matrix in diesem lokalen Minimum berechnen. Dieser Zugang wurde z.B. in [59] gewählt, wo die Kühlratenabhängigkeit von  $g(\nu)$  bei einem  $\text{SiO}_2$ -System mit 1002 Atomen untersucht wurde. Für die hier betrachteten Systeme aus rund 8000 Teilchen ist diese Methode allerdings numerisch sehr aufwendig: Mit  $N = 8016$  erhält man eine Matrix mit  $(3N + 1)/2 \sim 2.9 \cdot 10^8$  unabhängigen Einträgen, wofür mehrere GB Speicherplatz und auch eine hohe Rechenzeit notwendig wären.

Einfacher ist es,  $g(\nu)$  nach [68] mittels der massegewichteten Fouriertransformierten der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion zu bestimmen:

$$g(\nu) = \frac{1}{Nk_B T} \sum_{j=1}^N m_j \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i2\pi\nu t} \langle \vec{v}_j(t) \cdot \vec{v}_j(0) \rangle. \quad (2.11)$$

Man erhält dann eine effektive Zustandsdichte, die aber bei ausreichend tiefer Temperatur, wenn also die harmonische Approximation gilt, mit der tatsächlichen übereinstimmt. Bei den hier betrachteten Temperaturen von 100 K bzw. 300 K sollte, wie bereits erwähnt, die harmonische Näherung anwendbar sein.

Die Fouriertransformierte in (2.11) lässt sich numerisch leicht berechnen, wenn man das Wiener-Khinchin-Theorem [95] verwendet. Hiernach sind die Fouriertransformierten

der partiellen Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen gleich dem Betragsquadrat der Fouriertransformierten der Geschwindigkeitskomponenten:

$$\text{FT} [\langle v_i^\alpha(t) v_i^\alpha(0) \rangle] = |\text{FT} [v_i^\alpha(t)]|^2 \equiv |\hat{v}_i^\alpha(\nu)|^2, \quad (2.12)$$

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

$$\hat{f}(\nu) \equiv \text{FT} [\langle f(t) \rangle] := \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i2\pi\nu t} dt. \quad (2.13)$$

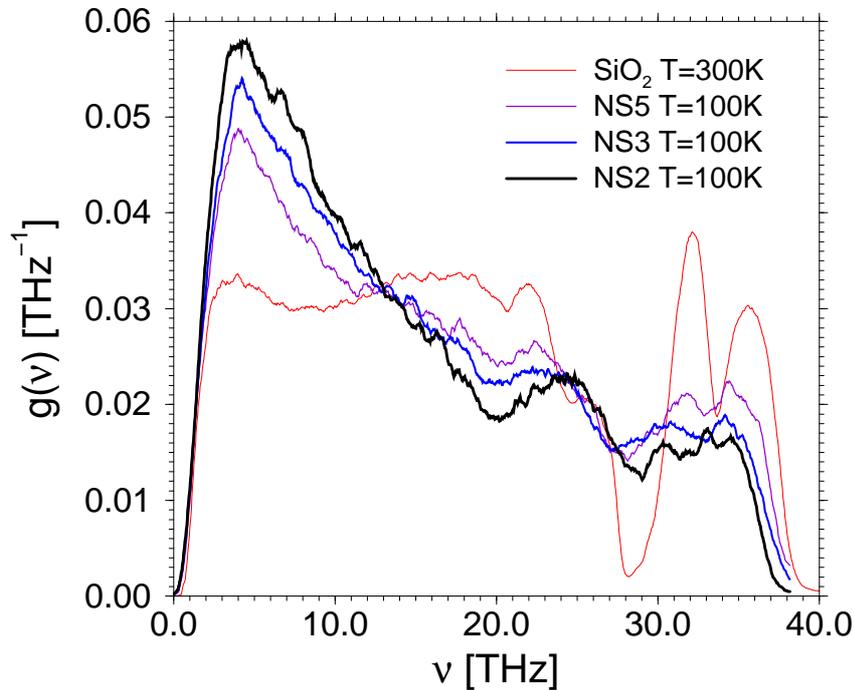
Für die Systeme NS<sub>x</sub>,  $x = 2, 3, 5$ , wurden bei 100 K jeweils zwei unabhängige Simulationsläufe à 16384 Zeitschritten ( $\hat{=}$  26.8 ps Realzeit) durchgeführt, wobei alle acht Zeitschritte ( $\sim$  0.013 ps) die Geschwindigkeiten  $\{\vec{v}_i(t) | i = 1, \dots, N\}$  abgespeichert wurden. Die diskreten Fouriertransformierten dieser Zeitreihen wurde mit Hilfe der Routinen „sctrm“ und „four1“ der „Numerical Recipes“ [95] über schnelle Fouriertransformation (FFT) berechnet. Es konnte somit der Frequenzbereich

$$1/26.8 \text{ ps} = 0.04 \text{ THz} \leq \nu \leq 38.2 \text{ THz} = 1/(2 \cdot 0.013 \text{ ps}) \quad (2.14)$$

untersucht werden. Beim SiO<sub>2</sub> wurden in [87] die Zeitreihen  $\{\vec{v}_i(t) | i = 1, \dots, N\}$  in Simulationen aufgenommen, die sich über 8192 Zeitschritte (13.4 ps) erstreckten; abgespeichert wurden die Geschwindigkeiten ebenfalls alle acht Zeitschritte. Die kleinste auflösbare Frequenz lag hier demnach bei 0.075 THz, die höchste ebenfalls bei 38.2 THz.

Abbildung 2.25 zeigt die nach Gl. (2.11) berechneten Zustandsdichten  $g(\nu)$  für die Systeme NS<sub>x</sub>,  $x = 2, 3, 5$ , bei 100 K im Vergleich zur Zustandsdichte von SiO<sub>2</sub> bei 300 K (aus [87]) jeweils als Funktion der Frequenz  $\nu$  in THz. Zum Verständnis ist es sinnvoll, zunächst die SiO<sub>2</sub>-Zustandsdichte näher zu betrachten bevor die Natrium-Systeme diskutiert werden.

Nach Abbildung 2.25 weist die Zustandsdichte des reinen Systems zwei Hauptmerkmale auf, einen Doppelpeak bei hohen Frequenzen und einen relativ flachen Berg bei mittleren und tiefen Frequenzen. Diese Struktur wurde bereits in [55, 96, 59] diskutiert. Die beiden Hochfrequenzpeaks wurden auch mit Hilfe von Neutronenstreuexperimenten gemessen [97] und liegen dort bei 32.1 THz bzw. 35.7 THz. Die Simulation gibt die Position dieser Peaks also sehr gut wieder. Es konnte gezeigt werden [79, 98], dass beide Moden durch intratetraedrische Streckschwingungen zustande kommen. Die vier Sauerstoffatome eines SiO<sub>4</sub>-Tetraeders bewegen sich bei der höheren Frequenz („breathing mode“) gleichphasig relativ zum zentralen Si-Atom, bei der niedrigeren Frequenz schwingen jeweils zwei O-Atome gegenphasig. Der eher strukturlose Berg bei mittleren Frequenzen wird hingegen durch intertetraedrische Bewegungen verursacht. Anzumerken ist auch der scharfe Abfall der Zustandsdichte von SiO<sub>2</sub> bei kleinen Frequenzen. Er ist ein Finite-Size-Effekt: Akustische Moden mit Frequenzen  $\nu < c/L$  ( $c$ :



**Abbildung 2.25:** Zustandsdichte  $g(\nu)$  für die Systeme  $\text{NS}_x$ ,  $x = 2, 3, 5$ , bei 100 K im Vergleich zur Zustandsdichte von  $\text{SiO}_2$  bei 300 K aus [87].

Schallgeschwindigkeit,  $L$ : Länge der Simulationsbox) passen nicht in die Simulationsbox hinein. Dieser Tieffrequenzanteil des Spektrums ist aber nicht unwesentlich. Vor allem im Zusammenhang mit dem Bosonenpeak spielt er eine entscheidende Rolle. Wir werden in Abschnitt 2.5.4 hierauf näher eingehen.

Im Vergleich zum reinen  $\text{SiO}_2$  zeigen die Zustandsdichten der Natriumsilikate nach Abb. 2.25 keine deutliche Doppelppeakstruktur bei hohen Frequenzen. Die Spektren werden dominiert von einer hohen Flanke um  $\nu \approx 4$  THz, die auf ein kleines Plateau bei mittleren Frequenzen abfällt. Im Gegensatz zum  $\text{SiO}_2$  zeigt sich nur ein schwaches Minimum bei ca. 28 THz. An die Stelle des Doppelppeaks ist eine Schulter getreten, die allenfalls noch beim System mit dem geringsten Natrium-Anteil,  $\text{NS}_5$ , eine Doppelppeakstruktur erahnen lässt. Je höher die Natrium-Konzentration, umso mehr ebnen sich die beiden Hügel zu einem Plateau; gleichzeitig wächst die dominante Flanke bei kleinen Frequenzen.

Die Lage der Schulter mit ihren zwei Hügeln bei hohen Frequenzen ist im Vergleich zum Doppelppeak beim  $\text{SiO}_2$  leicht nach links zu kleineren Frequenzen verschoben. Bei einer Interpretation sollte man hier allerdings vorsichtig sein: Die Systeme  $\text{NS}_x$ ,  $x = 2, 3, 5$ , und  $\text{SiO}_2$  werden bei nicht derselben Temperatur gegenübergestellt. Auch die Abkühlraten zur Gewinnung der Ausgangskonfigurationen stimmen nach Kap. 2.5.2 nicht genau überein. Dies trifft insbesondere auf das System  $\text{NS}_5$  zu.

In Ref. [87] konnte für das reine Silikatsystem mit 8016 Atomen gezeigt werden, dass mit kleiner werdender Temperatur der typische Doppelpeak des Frequenzspektrums leicht nach rechts, zu höheren Frequenzen wandert; gleichzeitig wächst die Amplitude, das Minimum wird tiefer und dessen Position verschiebt sich nach rechts. Ebenso zeigen die Untersuchungen von Vollmayr *et al.* [60], dass die Spektren Kühlratenabhängig sind: Je kleiner die Kühlrate umso mehr wandert die Position beider Peaks nach rechts und umso tiefer wird das Minimum.

Um die Struktur der Natriumsilikat-Spektren besser zu verstehen, soll im Folgenden der Einfluss der einzelnen atomaren Komponenten genauer beleuchtet werden.

### 2.5.2 Atomart-spezifische Anteile

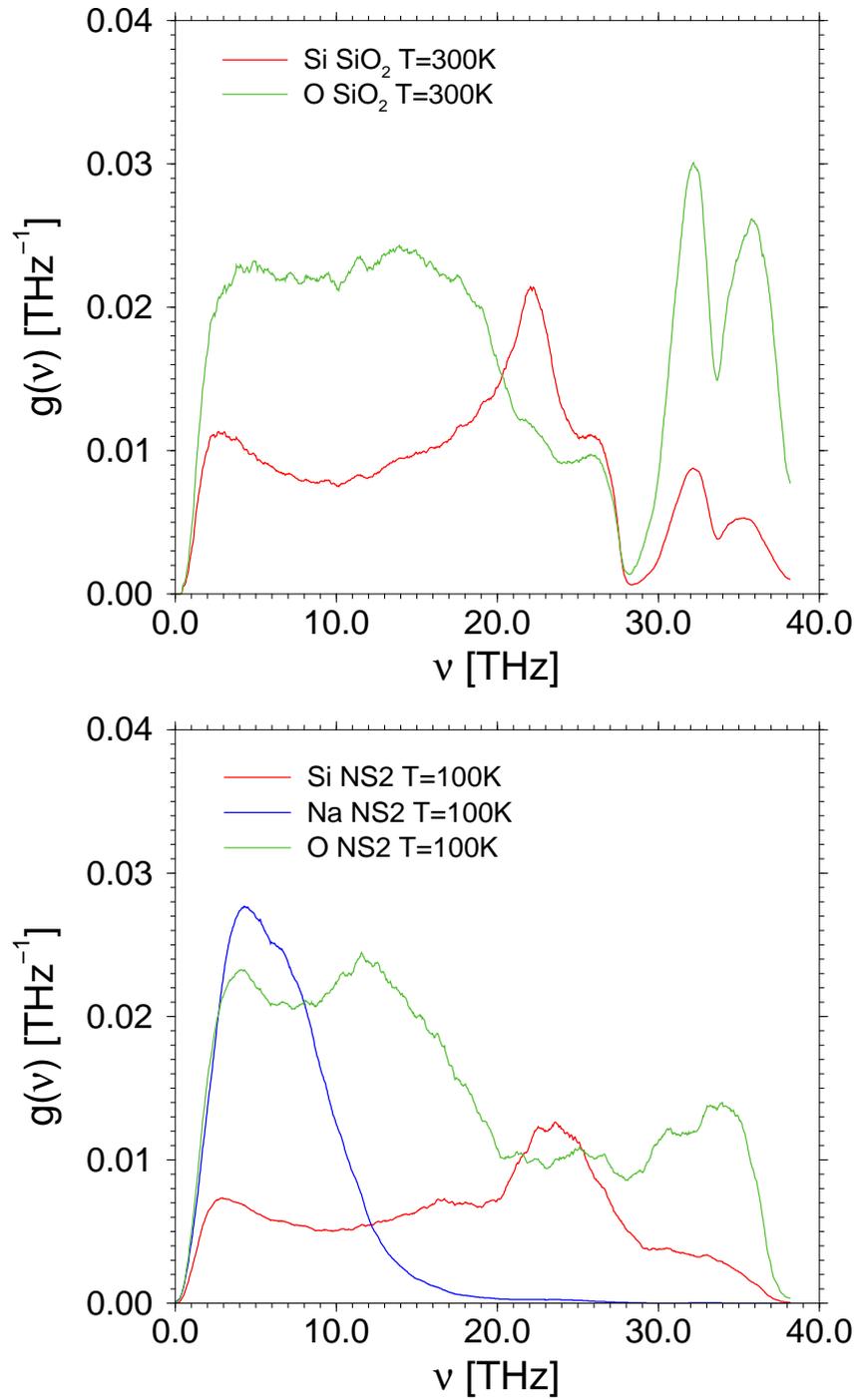
Zur Erklärung der Struktur der Natriumsilikat-Spektren bietet die Simulation einen Zugang, der im Experiment so nicht möglich ist. Die Zustandsdichte  $g(\nu)$  kann nach den Beiträgen der einzelnen Atomsorten aufgespalten werden. D.h. im Folgenden betrachten wir die *partiellen Zustandsdichten*

$$g_{\alpha}(\nu) = \frac{1}{Nk_B T} \sum_{j \in \alpha} m_j \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i2\pi\nu t} \langle \vec{v}_j(t) \cdot \vec{v}_j(0) \rangle, \quad \alpha \in \{\text{Si, Na, O}\}, \quad (2.15)$$

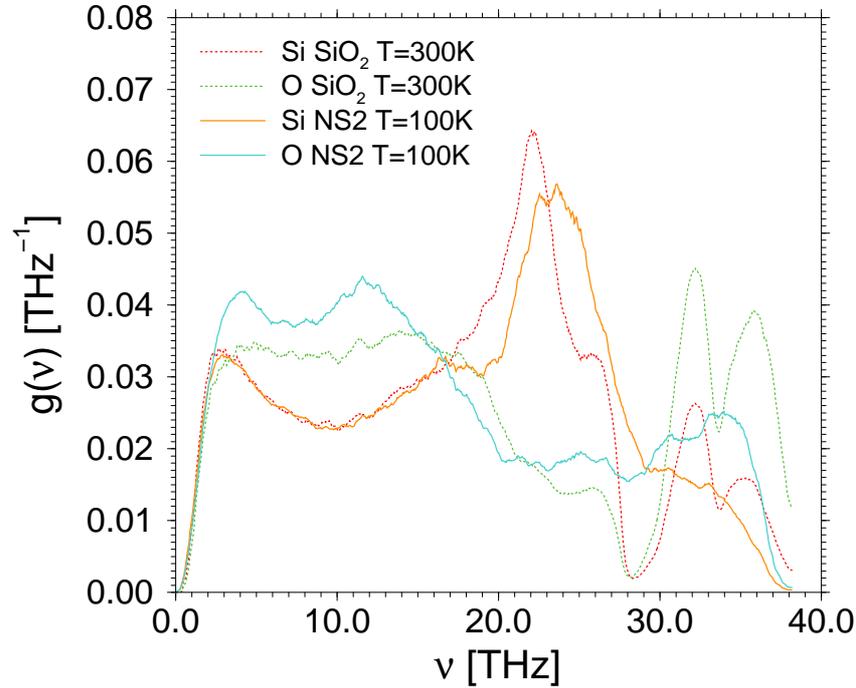
für Si-, Na- und O-Atome, deren Summe gerade die (vibratorische) Zustandsdichte gemäß Gl. (2.11) ergibt.

In Abbildung 2.26 sind diese Atomart-spezifischen Anteile an den Zustandsdichten  $g(\nu)$  nach Abbildung 2.25 für das System  $\text{SiO}_2$  und beispielhaft für das Natriumsilikat-System mit der höchsten Natrium-Konzentration, NS2, gegenübergestellt. Alle hier gezeigten partiellen Zustandsdichten  $g_{\alpha}(\nu)$ ,  $\alpha \in \{\text{Si, Na, O}\}$ , sind so normiert, dass sie addiert die Zustandsdichten  $g(\nu)$  aus Abb. 2.25 ergeben.

Bei  $\text{SiO}_2$  sieht man deutlich, dass zum Doppelpeak im Bereich von 28 THz bis ca. 40 THz sowohl die partielle Silizium- als auch die partielle Sauerstoff-Zustandsdichte beitragen. Das NS2-System zeigt hingegen in diesem Frequenzbereich lediglich eine leichte Doppelhügelstruktur bei der partiellen Sauerstoff-Zustandsdichte. Der Anteil der charakteristischen intratetraedrischen Schwingungsmoden des  $\text{SiO}_2$  am Gesamtspektrum nimmt also aufgrund der Netzwerkmodifikation durch Natrium ab. Die Verteilung der intratetraedrischen Moden wird hierbei breiter, insbesondere verschieben sich diese zu kleineren Frequenzen, d.h. werden „weicher“. Stattdessen dominiert das Alkalimetall das Spektrum durch starke niederfrequente Oszillationen: Wie man aus Abbildung 2.26 deutlich erkennt, wird die extreme Flanke im Bereich bis zu 15 THz in Abb. 2.25 im Wesentlichen durch den Natrium-Beitrag an der Zustandsdichte verursacht. Ab ca. 20 THz findet man keine Natrium-Schwingungsmoden mehr. Im tiefen und mittleren Frequenzbereich ähneln die Verläufe der partiellen Silizium- und Sauerstoff-Zustandsdichten denjenigen von  $\text{SiO}_2$ .



**Abbildung 2.26:** Gegenüberstellung der Atomart-spezifischen Anteile an den Zustandsdichten  $g(\nu)$  nach Gl. (2.15) für die Systeme  $\text{SiO}_2$  (300 K) und Natriumdisilikat NS2 (100 K) .



**Abbildung 2.27:** Gegenüberstellung der auf eins normierten partiellen Silizium- und Sauerstoff-Zustandsdichten  $g_{\text{Si}}(\nu)$  bzw.  $g_{\text{O}}(\nu)$  von  $\text{SiO}_2$  und NS2 bei 100 K bzw. 300 K.

Dies zeigt sich auch deutlich in Abbildung 2.27, wo noch einmal gesondert die partiellen Si- bzw. O-Zustandsdichten beider Systeme, hier jeweils auf eins normiert, gegenübergestellt werden.

Wie wir in Kapitel 2.3 und 2.4 gesehen haben, führt das Aufbrechen des  $\text{SiO}_4$ -Tetraedernetzwerks durch die Natriumionen zu einem nicht unwesentlichen Anteil an einfach Si-koordinierten O-Atomen. Im reinen System findet man hingegen mit fast hundertprozentiger Wahrscheinlichkeit nur zweifach Si-koordinierte Sauerstoffatome (Brückensauerstoffe zweier  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder). Diese Beobachtung legt nahe, zur genaueren Analyse der Zustandsdichten aus Kap. 2.5.1 diese nicht nur nach den Beiträgen der einzelnen Atomsorten, sondern zusätzlich noch nach deren Koordinationen feiner aufzuspalten.

### 2.5.3 Aufspaltung hinsichtlich Koordinierung

In Analogie zu Gl. (2.15) lassen sich die *partiellen Koordinationszustandsdichten* definieren:

$$g_{\alpha-n}(\nu) = \frac{1}{Nk_B T} \sum_{j \in \alpha-n} m_j \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i2\pi\nu t} \langle \vec{v}_j(t) \vec{v}_j(0) \rangle, \quad (2.16)$$

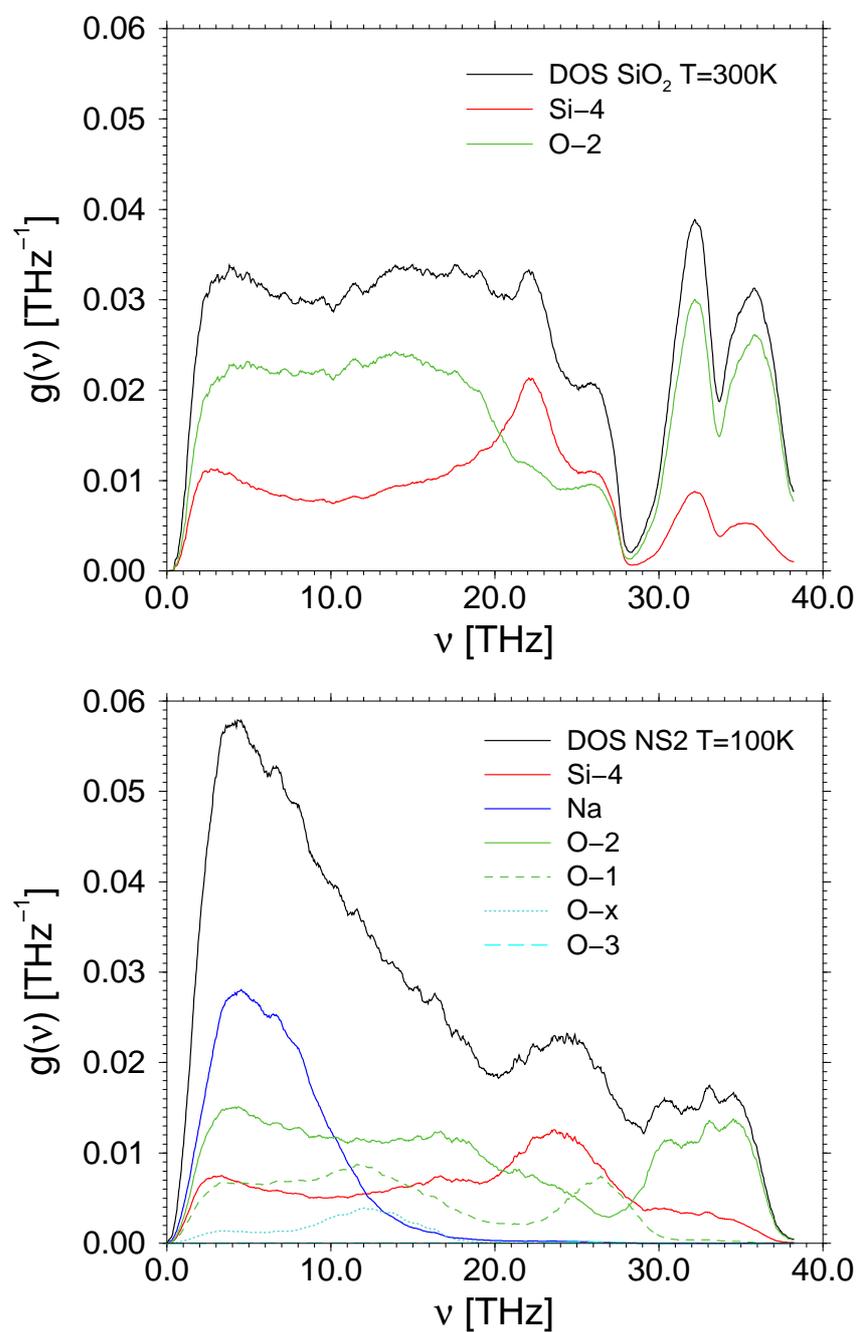
mit  $\alpha-n \in \{\text{Si}-n, \text{O}-n \mid n \in \mathbf{Z}_0\}$ . Die Zahl  $n$  gibt jeweils an, wievielfach ein Atom einer Sorte (Si bzw. O) bzgl. der anderen koordiniert ist <sup>1</sup>. Die nach Gl. (2.16) berechneten und auf eins normierten partiellen Koordinationszustandsdichten  $g_{\alpha-n}(\nu)$  sind in Abbildung 2.28 wieder für  $\text{SiO}_2$  und NS2 aufgetragen. Eingezeichnet sind auch die Gesamtzustandsdichten  $g(\nu)$  aus Abb. 2.25, die sich als die Summen der  $g_{\alpha-n}(\nu)$ ,  $\alpha-n \in \{\text{Si}-n, \text{O}-n \mid n \in \mathbf{Z}_0\}$  und  $g_{\text{Na}}(\nu)$  (bei NS2) ergeben.

Da beim reinen System nahezu alle Si-Atome vierfach O-koordiniert (Tetraeder) bzw. fast alle O-Atome zweifach Si-koordiniert sind (Brückensauerstoffe), wurden beim  $\text{SiO}_2$  auch nur Anteile „Si-4“ und „O-2“ in Abbildung 2.28 aufgenommen. Beiträge anders koordinierter Silizium- bzw. Sauerstoffatome sind so klein, dass sie auf der hier gewählten  $\text{THz}^{-1}$ -Skala nicht mehr aufgelöst werden können. Hier bringt also die zusätzliche Aufspaltung hinsichtlich Koordinierung wie zu erwarten keine weitere Einsicht in die Struktur der  $\text{SiO}_2$ -Zustandsdichte. Anders beim System NS2: Abgesehen von den Beiträgen der nicht vierfach O-koordinierten Si-Atome, die verschwindend klein und daher hier wieder nicht aufgelöst werden können, spielen beim Sauerstoff neben „O-2“ und „O-3“ noch zwei Beiträge eine Rolle, „O-x“ und „O-1“: „O-x“ fast alle Sauerstoffatome zusammen, die nicht einfach, zweifach oder dreifach Si-koordiniert sind, also z.B. nur Natrium-Nachbarn haben.

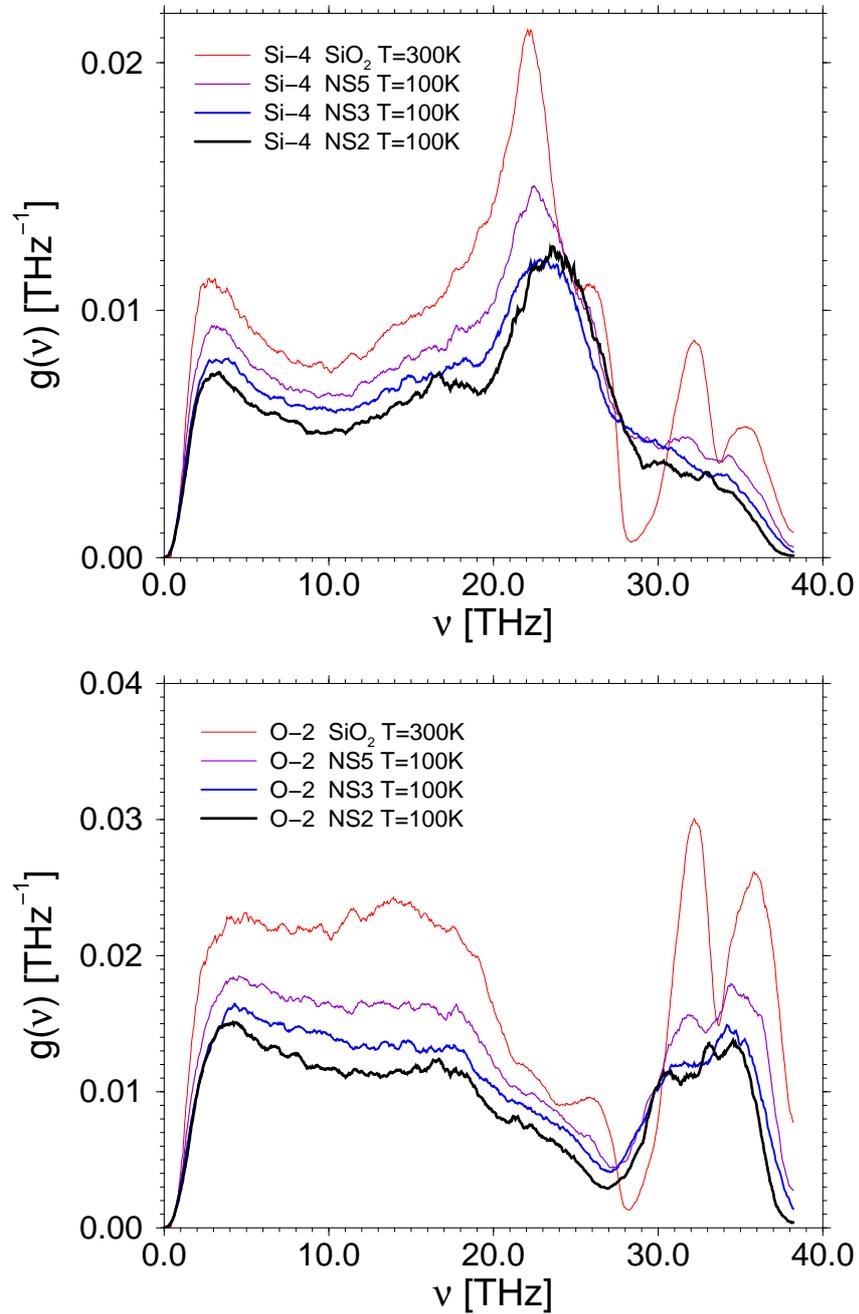
„O-1“ bezeichnet hier Sauerstoffatome, die nur einen Silizium-Nachbarn haben. D.h. es handelt sich um die bereits in Kap. 2.3.1 beobachteten „dangling bonds“, die mit zunehmender Natrium-Konzentration immer häufiger vorkommen. Wie man sieht, sind sie neben „Si-4“ und „O-2“ für die Auffüllung des Minimums der Gesamtzustandsdichte bei 28 THz verantwortlich. Der Zusatz von Natrium führt also vermutlich zum Auftreten strukturell beteiligter Sauerstoffatome mit „weicheren“ Schwingungsmoden.

Der Vergleich der partiellen Koordinationszustandsdichten für die hier untersuchten Systeme zeigt eine interessante Entwicklung: In Abbildung 2.29 sind  $g_{\text{Si-4}}(\nu)$  und  $g_{\text{O-2}}(\nu)$  für  $\text{SiO}_2$  bei 300 K und die Systeme NSx,  $x = 2, 3, 5$ , bei 100 K gegenübergestellt. Bis zu Frequenzen von ca. 25 THz ist der Verlauf der „Si-4“-Anteile aller Systeme wie auch die Struktur der „O-2“-Anteile aller Systeme jeweils qualitativ sehr ähnlich. Im Bereich des Doppelpeaks des  $\text{SiO}_2$ -Systems zeigt sich wie bereits schon in Abbildung 2.28, dass hier bei den Natriumsilikat-Systemen hauptsächlich „O-2“ zu einem (Doppel-)Peak beiträgt, und zwar umso mehr je geringer die Natrium-Konzentration ist.

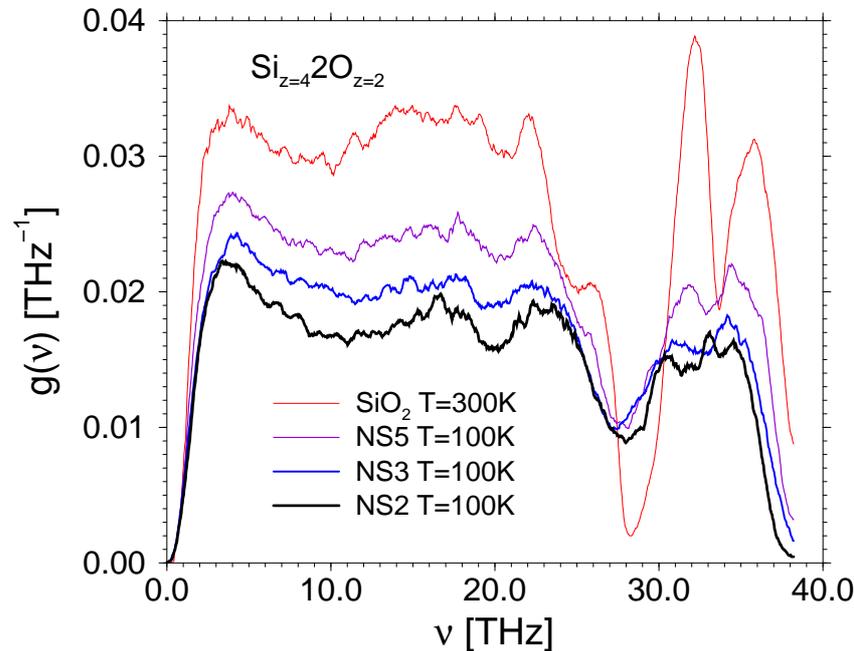
<sup>1</sup>Eine Aufspaltung hinsichtlich der Koordination der Natriumatome haben wir hier nicht vorgenommen, da Natrium wie in Abschnitt 2.5.2 gesehen im Wesentlichen nur den niederfrequenten Teil des Spektrums bestimmt.



**Abbildung 2.28:** Gegenüberstellung der partiellen Koordinationszustandsdichten für  $\text{SiO}_2$  (100 K) und NS2 (300 K) (Definition siehe Text).



**Abbildung 2.29:** Vergleich der partiellen Koordinationszustandsdichten „Si-4“ und „O-2“ für die Systeme SiO<sub>2</sub> und NS2 bei 300 K bzw. 100 K.

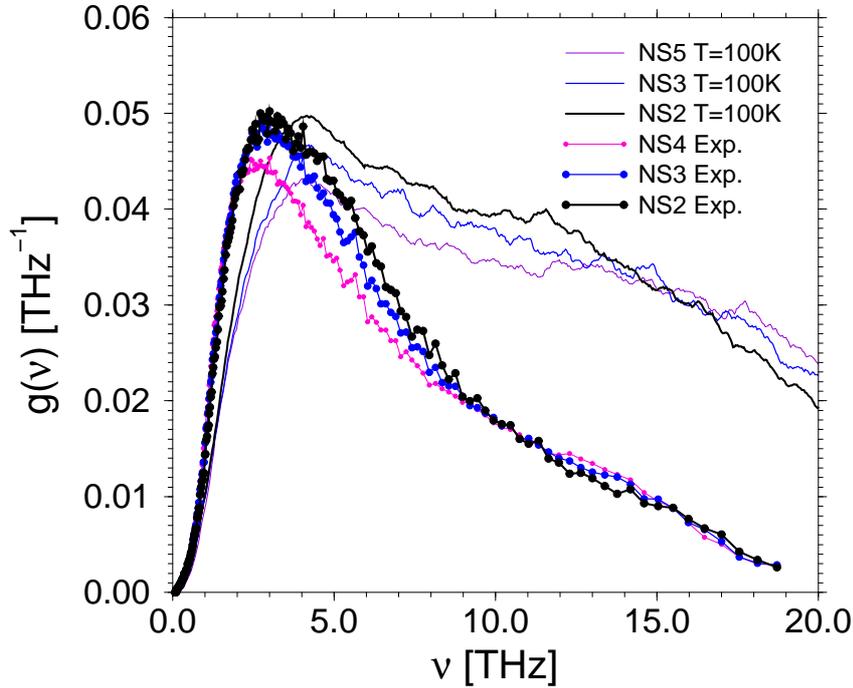


**Abbildung 2.30:** Addierte „Si-4“- und „O-2“-Anteile der Systeme NS<sub>x</sub>, x = 2, 3, 5, (300 K) im Vergleich zu SiO<sub>2</sub> (100 K).

Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass die „Si-4“- und „O-2“-Anteile zusammen wieder eine ähnliche „Zustandsdichte“ liefern wie SiO<sub>2</sub>. Abbildung 2.30 zeigt diese addierten Anteile der Systeme NS<sub>x</sub>, x = 2, 3, 5, und SiO<sub>2</sub>. Es ergibt sich also eine effektive Zustandsdichte, die tatsächlich in ihrem Verlauf der Zustandsdichte von SiO<sub>2</sub> ähnlich ist. (Im Falle von SiO<sub>2</sub> stimmt sie mit dieser im Wesentlichen überein.) Im Bereich des Bergs aus intertetraedrischen Schwingungsmoden ist die Abweichung zum reinen System sehr gering. Beeinflusst durch das zusätzliche Alkalimetall im System werden vielmehr die intratetraedrischen Oszillationen: Der Doppelpack ist im Vergleich zum SiO<sub>2</sub> „verschmiert“, mit wachsender Natrium-Konzentration nimmt die Amplitude ab, das Minimum bei ca. 28 THz ist nicht mehr so stark ausgeprägt wie beim reinen System, Peak und Minimum verschieben sich zu kleineren Frequenzen, d.h. die entsprechenden Moden werden „weicher“.

Zusammenfassend zeigen alle hier vorgestellten Analysen, dass der Netzwerkmodifikator Natrium eine starke Änderung der vibratorischen Dynamik im Vergleich zum SiO<sub>2</sub> verursacht.

Durch das Aufbrechen des SiO<sub>4</sub>-Tetraedernetzwerks und die entstehenden „dangling bonds“ werden vor allem die bekannten intratetraedrischen Schwingungsmoden beeinflusst, und zwar umso mehr je höher die Natrium-Konzentration ist. Bei tieferen Frequenzen dominiert ein hoher Natrium-Beitrag die Zustandsdichten.



**Abbildung 2.31:** Vergleich der aus der Simulation bestimmten Zustandsdichten  $g(\nu)$  mit Neutronenstreuexperimenten von A. Meyer [99]. Die experimentellen Daten wurden mit einem willkürlichen Faktor multipliziert.

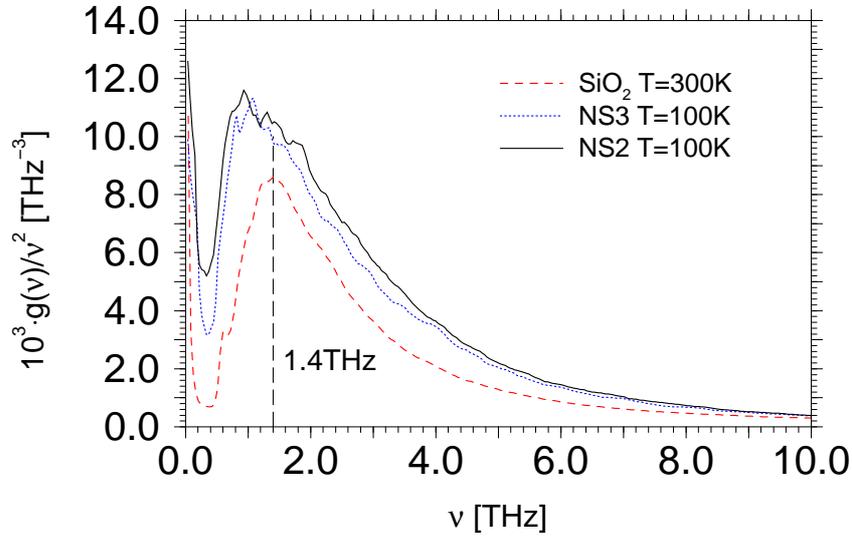
### 2.5.4 Experimentelle Zustandsdichten

Bevor wir im nächsten Abschnitt weitere Größen aus den  $g(\nu)$  berechnen, stellen wir die aus der Simulation bestimmten Zustandsdichten experimentellen Daten gegenüber. Abbildung 2.31 zeigt die von A. Meyer [99] mittels Neutronenstreuung gemessenen Zustandsdichten der Systeme NS2, NS3 und NS4 im Vergleich zu den von uns berechneten Zustandsdichten der Systeme NS $x$ ,  $x = 2, 3, 5$ . Die Zustandsdichten der Simulation wurden gemäß

$$g_n(\nu) = \frac{1}{\sum_{\alpha} N_{\alpha} b_{\alpha}^2} N \cdot \sum_{\alpha} b_{\alpha}^2 g_{\alpha}(\nu), \quad (2.17)$$

mit Neutronenstreuweiten  $b_{\alpha}$ ,  $\alpha \in \{\text{Si}, \text{Na}, \text{O}\}$  gewichtet. Nach der Literatur [100] ist  $b_{\text{Si}} = 0.4149 \cdot 10^{-12}$  cm,  $b_{\text{Na}} = 0.363 \cdot 10^{-12}$  cm,  $b_{\text{O}} = 0.5803 \cdot 10^{-12}$  cm.  $N = \sum_{\alpha} N_{\alpha} = N_{\text{Si}} + N_{\text{Na}} + N_{\text{O}}$  bezeichnet die Teilchenzahl. Der Messung ist nur der Bereich bis ca. 20 THz zugänglich. Zum Vergleich wurden die experimentellen Daten mit einem willkürlichen Faktor multipliziert.

Wie man sieht, liefern Experiment und Theorie das gleiche qualitative Verhalten: Die dominante niederfrequente Flanke des Spektrums wächst mit steigender Natrium-



**Abbildung 2.32:**  $g(\nu)/\nu^2$  für die Systeme NS2 und NS3 bei 100 K sowie für  $\text{SiO}_2$  bei 300 K. 1.4 THz kennzeichnet die Lage des Bosonenpeaks für  $\text{SiO}_2$ .

Konzentration im System. Im Bereich von 10–15 THz schneiden sich jeweils die Kurven, so dass dann die Zustandsdichten der Systeme mit dem kleinsten Natrium-Anteil überwiegen. Allerdings steht dem Experiment bei größerer Frequenzen nur ein eingeschränkter Wellenvektorbereich zur Mittelung zur Verfügung, so dass hier ein genauer Vergleich mit der Simulation nicht mehr sinnvoll ist.

### 2.5.5 Debye–Theorie und spezifische Wärme

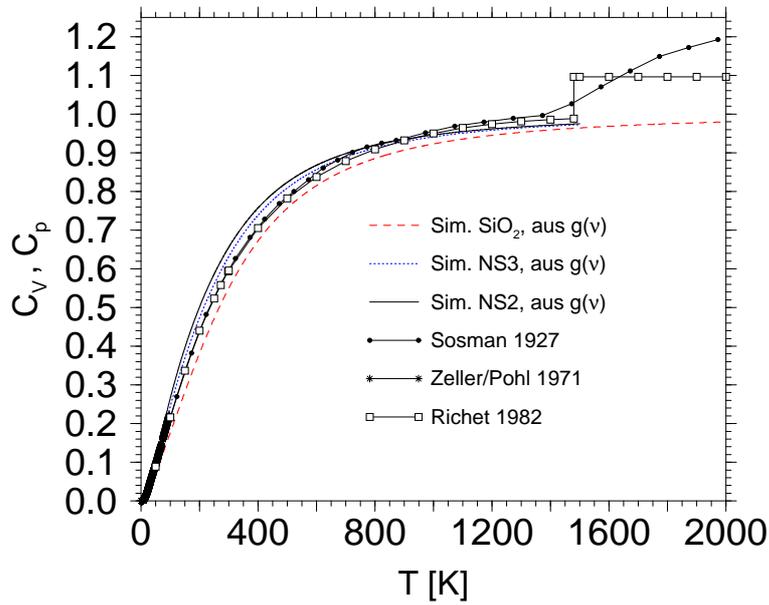
Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, lassen sich aus der Zustandsdichte in harmonischer Approximation recht einfach Tieftemperatureigenschaften wie z.B. die spezifische Wärme bei konstantem Volumen  $C_V = (\partial E / \partial T)_V$  berechnen.  $C_V$  ist in harmonischer Näherung über die Beziehung

$$C_V = \frac{h^2}{k_B T} \int \frac{\nu^2 \exp(h\nu/k_B T)}{(\exp(h\nu/k_B T) - 1)^2} g(\nu) d\nu \quad (2.18)$$

mit der Zustandsdichte  $g(\nu)$  verknüpft [68]. Bei tiefer Temperatur wird die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme vor allem vom niederfrequenten Anteil des Spektrums bestimmt:

Gemäß der Debye–Theorie tragen zur spezifischen Wärme von Festkörpern bei tiefen Temperaturen hauptsächlich langreichweitige Schallmoden bei. Die *Debye–Zustandsdichte* der entsprechenden Phononen ist hiernach

$$g_D(\nu) = 3 \frac{\nu^2}{\nu_D^3}, \quad (2.19)$$



**Abbildung 2.33:** Spezifischen Wärmen  $C_V$  für die Systeme  $\text{SiO}_2$ , NS3 und NS2. Eingezeichnet sind auch die spezifischen Wärmen von  $\text{SiO}_2$  bei konstantem Druck,  $C_p$ , die in verschiedenen Experimenten gemessen wurden [101, 102, 103].

mit der *Debye-Frequenz*

$$\nu_D = \left( \frac{3}{4\pi} \frac{N}{V} \right)^{1/3} \left( 2 \frac{1}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3} \right)^{-1/3}. \quad (2.20)$$

( $c_t$  und  $c_l$  bezeichnen die transversale bzw. longitudinale Schallgeschwindigkeit;  $N$  ist die Anzahl der Teilchen im Volumen  $V$ .) Trägt man also  $g(\nu)/\nu^2$  gegen die Frequenz auf, so sollte sich bei tiefen Temperaturen ein konstanter Wert ergeben.

Abbildung 2.32 zeigt  $g(\nu)/\nu^2$  für die Systeme NS2 und NS3 bei 100 K sowie für  $\text{SiO}_2$  bei 300 K. Wie man sieht, zeigen alle Systeme einen großen Peak bei 1.4 THz ( $\text{SiO}_2$ ) bzw. 0.9 THz (NS2, NS3), also einen starken Überschuss zum Debye-Wert, den sog. *Bosonen-Peak*. Daraus lässt sich für alle hier betrachteten Systeme schließen, dass bei kleinen Frequenzen und tiefen Temperaturen nicht nur Schallmoden allein zur Zustandsdichte beitragen können.

In Abbildung 2.33 sind die gemäß Gl. (2.18) mit den Zustandsdichten aus Kap. 2.5.2 berechneten spezifischen Wärmen  $C_V$  für die Systeme  $\text{SiO}_2$ , NS3 und NS2 zusammengefasst. Die Abbildung zeigt auch die spezifischen Wärmen von  $\text{SiO}_2$  bei konstantem Druck,  $C_p$ , die in verschiedenen Experimenten [101, 102, 103] gemessen wurden. Alle aus den Simulationen bestimmten Kurven stimmen qualitativ überein und liegen quantitativ nahe den experimentellen Werten für  $\text{SiO}_2$ .

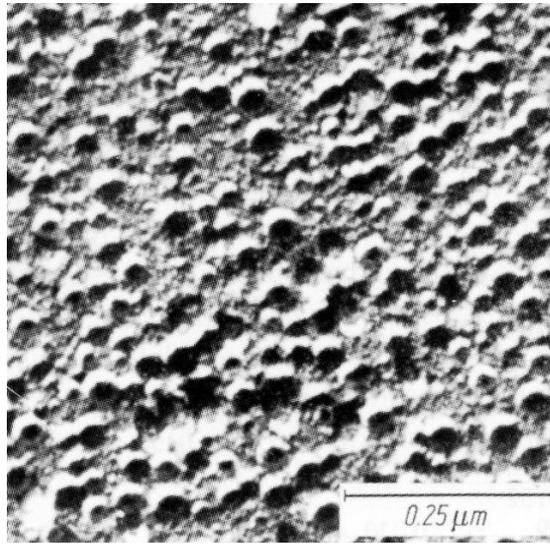
# Kapitel 3

## Aluminiumsilikat

In Kapitel 2 haben wir am Beispiel des Alkalimetalls Natrium gesehen, dass ein Netzwerk-wandler zu einer sehr starken Beeinflussung der Struktur und Dynamik von reinem  $\text{SiO}_2$  führt. Das ungeordnete fast ideale  $\text{SiO}_4$ -Tetraedernetzwerk wird aufgebrochen; die resultierenden „dangling bonds“ beeinflussen die Systemeigenschaften. Reine Natronsilikatgläser sind, wie eingangs erwähnt, für industrielle Zwecke eher ungeeignet. Weitere Zusätze wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verbessern gewünschte Eigenschaften, z.B. Hochtemperaturtauglichkeit, indem sie u.a. zu einer Stabilisierung des Netzwerks führen. Einen Prototyp für Aluminosilikatgläser (die neben Al und Si noch Alkalien oder Erdalkalien enthalten) stellen reine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Gläser dar. Aus materialwissenschaftlicher wie geologischer Sicht ist es von fundamentaler Bedeutung, die Struktur und Dynamik dieser Systeme zu verstehen.

Ein zentrales Problem stellt hierbei seit langem die Koordination der Aluminiumatome dar. NMR-Messungen an reinen Aluminiumsilikaten bei Normaldruck lassen auf vierfach, fünffach und sechsfach koordinierte Aluminiumatome schließen (siehe z.B. [36]). In Aluminosilikaten hängt die Koordinationszahl vom Alkalianteil ab. Bei geringer Alkalikonzentration findet man hauptsächlich vierfach koordinierte Aluminiumatome. Aluminium spielt hier die Rolle eines Netzwerkbildners wie Silizium. Mit wachsendem Alkalianteil zeigt die Koordination ein größeres Spektrum; es treten verstärkt höher koordinierte Aluminiumatome auf. Aluminium übernimmt die Rolle eines Netzwerkwandlers [28, 37, 104].

Von der Koordination des Aluminiums hängen eine Vielzahl interessanter Eigenschaften der Aluminiumsilikatsysteme ab. Verschiedene Studien lassen z.B. im Phasendiagramm von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  auf eine metastabile Entmischungsregion schließen (siehe Einleitung, Abb. 5). Zwischen einer Si-reichen Glasphase, die hauptsächlich vierfach koordinierte Aluminiumatome enthält, und einer Al-reichen Phase, in der Aluminium in unterschiedlicher Koordination vorkommt, werden Phänomene wie Mi-



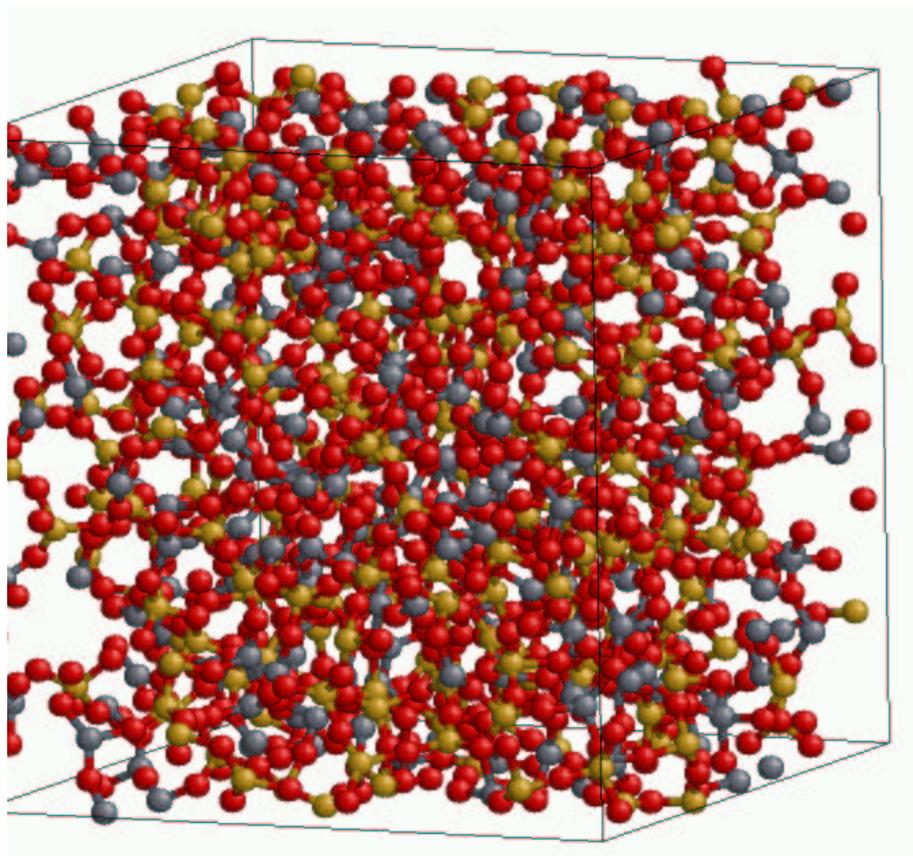
**Abbildung 3.1:** Elektronenmikroskopaufnahme einer abgeschreckten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Schmelze (15 Mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – 85 Mol%  $\text{SiO}_2$ ). Die Aufnahme zeigt Tropfen aus Aluminiumsilikatglas mit hohem Aluminiumanteil (negatives Relief) und kristallisierte Tropfen (erhaben) (aus [16] nach MacDowell und Beall, 1969 [27]).

krophasenseparation diskutiert. Beispielsweise wird Flüssig-Flüssig-Phasenseparation mit anschließender lokaler Auskristallisation von Mullit  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  beobachtet (siehe Abb. 3.1).

Die genaue Form der Entmischungskurve im Phasendiagramm wird in der Literatur viel diskutiert. Als erste berichteten MacDowell und Beall [27] 1969 von einer metastabilen Entmischung im System. An  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Schmelzen bei  $1100^\circ\text{C}$  fanden sie Flüssig-Flüssig-Phasenseparation bei einer Zusammensetzung von 7–55 Mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Hierauf folgten eine Vielzahl weiterer Studien. Heute wird weitgehend eine Entmischung im Phasendiagramm der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Systeme angenommen, die bei  $1400^\circ\text{C}$  zwischen 10–50 Mol% (ca. 30–70 Gew.%)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liegt und einen Scheitel bei  $1600^\circ\text{C}$  mit einer kritischen Zusammensetzung von 20 Mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  erreicht (vgl. Takei *et al.* 2000 [105]).

Um einen tieferen Einblick in die Struktur und Dynamik dieser interessanten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Systeme zu erhalten, untersuchen wir in diesem Kapitel Aluminiumdisilikat, das mit einem Anteil von 33 Mol% (ca. 45 Gew.%)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in den erwähnten Entmischungsbereich fällt. Wir stellen die charakteristischen Eigenschaften unseres Systems dem reinen  $\text{SiO}_2$  aus [30, 49] wie auch reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gegenüber. Abbildung 3.2 zeigt einen Schnappschuss unserer Simulationsbox bei 3250 K. Vergleicht man mit Abb. 2.1, so erkennt man deutlich, dass sich die grauen Aluminiumatome anders als die Natriumatome bei NS5 selbst bei dieser hohen Temperatur stark vernetzt (meist vierfach koordiniert) in die Si-O-Tetraederstruktur einfügen.

Um unsere strukturellen Ergebnisse besser einordnen zu können, geben wir zunächst



**Abbildung 3.2:** Simulationsbox von Aluminiumdisilikat,  $(\text{Al}_2\text{O}_3)(2 \cdot \text{SiO}_2)$ , bei der Temperatur 3250 K. Die Kantenlänge beträgt 26.347 Å. Gelb: Silizium, grau: Aluminium, rot: Sauerstoff.

einen Überblick zu Experimenten, die sich vornehmlich mit der Aluminium–Koordination beschäftigt haben (Kap. 3.1). Anschließend fassen wir die typischen Parameter unseres Systems und Details zur Simulation, z.B. die untersuchten Temperaturen, zusammen (Kap. 3.2). Die lokale Struktur haben wir wieder mit Hilfe der partiellen Paarkorrelationsfunktionen und der Koordinationszahlverteilungen charakterisiert. Die Ringlängenverteilungen liefern hier nicht nur Einblick in die intermediäre Ordnung sondern ermöglichen insbesondere auch ein besseres Verständnis der lokalen Struktur (Kap. 3.3). In Hinblick auf mögliche Entmischungstendenzen im System sind vor allem die statischen Strukturparameter interessant (Kap. 3.3.4). Einen Zugang zur Dynamik von Aluminiumdisilikat bieten intermediäre Streufunktionen, mittlere Verschiebungsquadrate und Diffusionskonstanten. Wie bei den Natriumsilikaten wird abschließend ausführlich die Hochfrequenzdynamik des Systems diskutiert (Kap. 3.4).

### 3.1 Experimente zu amorphen $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Systemen

Wie eingangs erwähnt, wird die Koordination der Aluminiumatome in nichtkristallinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Systemen seit vielen Jahren in der Literatur heftig diskutiert. Wir wollen hier einen kurzen Überblick zu Experimenten geben, die sich hauptsächlich mit diesem Problem befassen. Die Auflistung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, zeigt aber deutlich, wie im Laufe der Zeit die wissenschaftliche Meinung schwankt. Unsere Simulation kann hier sicherlich einen klärenden Beitrag liefern.

1963 verallgemeinerte Lacy [29] das klassische Netzwerkmodell für Silikatgläser von Zachariasen [15] auf Alkali-Aluminium-Silikate (Feldspat) mit molarem Überschuss von Aluminium- über Alkalioxid. Nach Lacy treten sog. 3-Cluster auf, strukturelle Einheiten aus drei  $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ -Tetraedern, die über ein O-Atom verbunden sind und zur Gewährleistung der Ladungsneutralität notwendig sind. Wir werden auf diese Bausteine später noch genauer eingehen.

Morikawa *et al.* [28] untersuchten 1982 die Struktur von Aluminium-Silikatgläsern mittels Weitwinkelröntgenstreuexperimenten (LAXS). Basierend auf radialen Verteilungsfunktionen wurde vorgeschlagen, dass die kurzreichweitige Ordnung von Glas mit Mullit-Zusammensetzung ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) der von kristallinem Mullit ähnlich ist. Je nach Glaszusammensetzung wurden mittlere Al-Koordinationszahlen zwischen 4.3 und 4.8 gefunden.

Im gleichen Jahr führten McMillan und Piriou [106] Ramanspektroskopiestudien an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Gläsern mit 25–60 Mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch. Sie schlugen ein Strukturmodell für Silizium-Aluminium-Gläser vor, das konsistent mit der in diesen Systemen beobachteten metastabilen Entmischung ist (siehe Einleitung). Bei niedrigem Al-Gehalt liegt demnach ein modifiziertes Silikat-Netzwerk vor, bei dem Aluminium vermutlich tetraedrisch koordiniert ist. Mit wachsendem Aluminium-Anteil entsteht nach McMillan und Piriou eine Struktur mit hoch verdichteten Aluminiumtetraedern und Aluminiumpolyedern, die aus verdrehten Tetraedereinheiten entstanden sind. Ihre Koordinationszahl soll graduell zu höheren Werten übergehen. Solche modifizierten Silikate mit nicht klar definierten, strukturell aufgebrochenen Regionen könnten eine Tendenz zur Clusterbildung zeigen.

1987 untersuchten Risbud *et al.* [36] erstmals die strukturelle kurzreichweitige Ordnung von Aluminiumsilikatgläsern (15–50 Gew.%) mit  $^{27}\text{Al}$  „magic angle spinning“ (MAS) NMR-Spektroskopie. Sie fanden NMR-Signale bei  $\approx 0$  ppm, was oktaedrisch koordiniertem Aluminium ( $\text{Al}^{[6]}$ ) entspricht, bei  $\approx 60$  ppm, entsprechend tetraedrisch koordiniertem Aluminium ( $\text{Al}^{[4]}$ ), sowie ein drittes Signal bei  $\approx 30$  ppm. Aufgrund seiner Lage zwischen  $\text{Al}^{[6]}$  und  $\text{Al}^{[4]}$  und da ein ähnlicher chemischer Shift des  $^{27}\text{Al}$  MAS Signals wie etwa bei Andalusit vorlag, wurde es fünffach koordiniertem Aluminium ( $\text{Al}^{[5]}$ ) zugeordnet. Eine Zuordnung zu  $\text{Al}^{[4]}$ -3-Clustern würde einen großen Shift des entsprechenden Peaks von kristallinem Mullit bedeuten, was als unwahrscheinlich angesehen wurde. Alle untersuchten Glaszusammensetzungen waren pha-

sensepariert (in Form perkolierender Strukturen in einer amorphen Matrix bei kleiner  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration oder als abseparierte ca. 50 nm große Tropfen bei hoher  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration) .

Viele weitere  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR-Studien folgten auf die Pionierarbeit von Risbud *et al.* Von Sato *et al.* [37] wurden entsprechende Untersuchungen 1991 an der von McMillan *et al.* gewählten Serie von Gläsern durchgeführt. Betrachtet wurden Schmelzen bei zwei verschiedenen Abkühlraten ( $10^5$ – $10^6$  °Cs $^{-1}$  und  $10^2$ – $10^3$  °Cs $^{-1}$ ). Die  $^{27}\text{Al}$ -Spektren der schnell abgekühlten Gläser ließen auf vierfach, fünffach und sechsfach koordiniertes Aluminium schließen; zusätzlich liegen vermutlich hoch verdrehte  $\text{AlO}_n$ -Polyeder vor, die nicht detektiert wurden. Die Zuordnung der Peaks erfolgte wie bei Risbud *et al.*. Eine Evidenz für auftretendes kristallines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde hier nicht gefunden. Bei den langsam abgekühlten Gläsern konnten alle Al-Atome detektiert werden; es zeigten sich nur Signale zu  $\text{Al}^{[4]}$  und  $\text{Al}^{[6]}$ . Anzeichen für fünffach koordinierte Aluminiumatome wurden nicht gefunden. Als Ursache für die unterschiedliche lokale Struktur des Glases je nach Abkühlrate vermuteten Sato *et al.* unterschiedliche strukturelle Relaxationsraten des Aluminiums in verschiedenen Koordinationen oder eine unterschiedliche thermodynamische Stabilität von  $\text{Al}^{[4]}$ ,  $\text{Al}^{[5]}$  und  $\text{Al}^{[6]}$ .

1992 führten Poe *et al.* [38] *in situ*-Studien an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Systemen bei Temperaturen über 2000 °C mittels Hochtemperatur  $^{27}\text{Al}$  NMR-Spektroskopie und Molekuldynamik-Simulationen durch. Die MD-Simulationen zeigten einen Anstieg der mittleren Sauerstoff-Koordinationszahl des Aluminiums mit zunehmendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil. In Al-reichen Flüssigkeiten wurde ein signifikanter Anteil an  $\text{AlO}_5$  gefunden, der, wie auch  $\text{AlO}_6$ , mit wachsendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt abnimmt, während  $\text{AlO}_4$  zunimmt. Dies entspricht den Ergebnissen der oben aufgeführten NMR-Messungen. Es wird vermutet, dass  $\text{O}^{2-}$ -Austausch zum Aufbrechen und Bilden von Al-O-Bindungen zwischen benachbarten  $\text{AlO}_n$ -Polyedern führt, wobei  $\text{AlO}_5$  als Zwischenstufe beim Austauschprozess zwischen  $\text{AlO}_4$ - und  $\text{AlO}_6$ -Gruppen fungiert.

Analysen von  $^{27}\text{Al}$  NMR-Linienformen, radialen Verteilungsfunktionen sowie Ergebnisse aus EXAFS-Studien führten Meinhold *et al.* [39] 1993 dazu, den 30 ppm-Peak anders als in vorangegangenen Studien vierfach koordiniertem Aluminium  $\text{Al}^{[4]}$  mit verlängerten Al-O-Bindungen zuzuordnen.

Ein neuer Zugang zur kurzreichweitigen Ordnung von Aluminium in nichtkristallinen Aluminiumsilikatgläsern mit Zusammensetzungen nahe des Mullits wurde 1996 von Schmücker und Schneider [40] vorgestellt. Grundlage bildeten  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR-Messungen, Paarkorrelationsfunktionen aus Röntgenstreuungsmessungen sowie Betrachtungen zum Kristallisationsverhalten der Systeme. Die kurzreichweitige Ordnung der Gläser ist hiernach ähnlich der von kristallinem Mullit. Es treten sowohl  $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ -Tetraeder als auch  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder in ähnlichem Verhältnis wie in Mullit auf. Das Signal bei 30 ppm fällt zwar mit dem isotropen chemischen Shift von  $\text{Al}^{[5]}$  in anderen Systemen zusammen, zeigt aber keine charakteristische Quadrupol-Peakstruktur und magnetische Feldabhängigkeit, wie sie mit  $\text{Al}^{[5]}$  in kristallinen Komponenten verbun-

den ist. Zusammen mit dem beobachteten Kristallisationsverhalten der Systeme führte dies zur Favorisierung des 3-Cluster-Modells und zur Zuordnung des 30 ppm-Signals zu Al<sup>[4]</sup>.

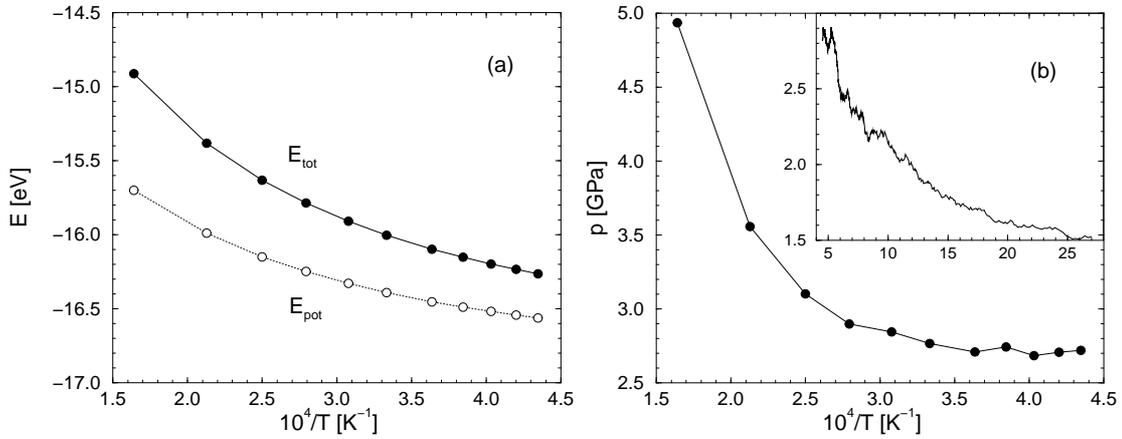
1997 führten Schmücker *et al.* [107] <sup>27</sup>Al und <sup>29</sup>Si MAS NMR-Studien an SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gläsern (10–60 Mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-Gläsern (10 Mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2.5–10 Mol% Na<sub>2</sub>O) durch. Der 30 ppm NMR-Peak wird verdrehten 3-Cluster-bildenden AlO<sub>4</sub>-Tetraedern zugeordnet, nicht fünffach koordiniertem Aluminium. Sauerstoff-defizitäre tetraedrische 3-Cluster dienen der Gewährleistung der Ladungsneutralität in Aluminiumsilikatglas, solange diese nicht durch netzwerkmodifizierende Alkaliionen erreicht wird. In SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-Gläsern fällt der entsprechende Peak auf null ab, wenn der Na<sub>2</sub>O-Gehalt zunimmt; die Tendenz zur 3-Cluster-Bildung nimmt ab.

Zwei Jahre später untersuchten Schmücker *et al.* [108] schnell abgekühlte Aluminiumsilikatgläser mit 35–60 Mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels <sup>27</sup>Al NMR-Spektroskopie und Weitwinkelröntgenstreuung (LAXS). Es wurden zwei Polyedermodelle angenommen. Der 30 ppm Al NMR Resonanzpeak wurde einmal fünffach koordiniertem Aluminium, einmal verdrehten Tetraedereinheiten zugesprochen. Der Vergleich der mittleren Koordinationszahlen mit denjenigen aus Paarkorrelationsfunktionen zu Röntgenstreudaten unterstützt nach Schmücker *et al.* das Modell der verdrehten Tetraeder (vgl. McMillan und Piriou [106]).

## 3.2 Simulationsdetails

Das hier hinsichtlich Struktur und Dynamik untersuchte Aluminiumsilikat-System hat, wie eingangs erwähnt, die Zusammensetzung (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(2 · SiO<sub>2</sub>), die im Folgenden symbolisch mit „AS2“ abgekürzt werden soll. Bei einem Anteil von 33 Mol% (ca. 50 Gew.%) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> befindet sich das betrachtete System damit für tiefe Temperaturen im Bereich metastabiler Entmischung des Phasendiagramms nach Abb. 5 (Einleitung).

Mit dem in Kap. 1.6 vorgestellten mikroskopischen Modell wurden, wie in Kap. 1.7.1 beschrieben, Molekulardynamik-Simulationen im NVT-Ensemble durchgeführt. Anders als bei den Natriumsilikaten wurde eine kleinere Systemgröße gewählt, um die Rechenzeit in Grenzen zu halten: Das System besteht aus 1408 Teilchen, also je 256 Silizium- und Aluminiumatomen sowie 898 Sauerstoffatomen. Bei einer Boxlänge von 26.347 Å wurde mit Hilfe der in Kap. 1.6 vorgestellten zusätzlichen Potenzialparameter die Dichte auf den experimentellen Wert bei 300 K,  $\rho = 2.60 \text{ g/cm}^3$ , eingestellt (vgl. [75]). Die strukturellen und dynamischen Eigenschaften des Systems wurden bei den Temperaturen 6100 K, 4700 K, 4000 K, 3580 K, 3250 K, 3000 K, 2750 K, 2600 K, 2480 K, 2380 K und 2300 K untersucht. Hierzu wurden aufgrund der im Vergleich zu den Systemen NS<sub>x</sub> wesentlich geringeren Teilchenzahl bei jeder Temperatur nicht zwei, sondern fünf unabhängige Simulationsläufe durchgeführt, um die Statistik zu



**Abbildung 3.3:** Simulation des Systems AS2: Verlauf von (a) totaler und potentieller Energie pro Teilchen,  $E_{tot}$  bzw.  $E_{pot}$ , sowie (b) des Drucks als Funktion der inversen Temperatur.

verbessern. Zusätzlich zu den Simulationen im Hochtemperaturbereich haben wir das System von 2300 K auf 0 K mit einer Rate von  $\gamma = 1.42 \cdot 10^{12}$  K/s linear abgekühlt und alle 10 K Konfigurationen abgespeichert. Hinsichtlich Struktur und Dynamik wurde hier speziell das System bei 300 K betrachtet.

Testläufe, bei denen das System mit einer hohen Kühlrate von 4000 K auf 300 K abgekühlt wurde, ließen erwarten, dass mit der eingestellten Dichte und den gewählten Potenzialparametern bei 300 K ungefähr Normaldruck im System erreicht werden kann. Nach dem Abkühlen von 2300 K auf 300 K stellte sich allerdings ein höherer Druck von 1.36 GPa ein. Abbildung 3.3 zeigt für den untersuchten Hochtemperaturbereich den Verlauf des Drucks  $p$  sowie der totalen und potentiellen Energie  $E_{tot}$  bzw.  $E_{pot}$  als Funktion der inversen Temperatur  $T^{-1}$ . Weder  $E_{pot}$  noch  $E_{tot}$  zeigen ein anomales Verhalten, wie etwa einen Knick bei einer Glasübergangstemperatur  $T_g^{sim}$  der Simulation. Die Simulationsläufe sollten demnach länger als die systemtypische Relaxationszeit sein und das System befindet sich für alle aufgeführten hohen Temperaturen im Gleichgewicht. Dies lässt sich allerdings noch besser anhand des Abfalls der intermediären Streufunktionen bestätigen (siehe Kap. 3.4.1).

Der Druck fällt mit sinkender Temperatur ab und erreicht einen nahezu konstanten Wert von etwa 2.7 GPa für  $T^{-1} \gtrsim 3.5 \cdot 10^{-4} K^{-1}$  (d.h.  $T \lesssim 2900$  K). Das Inset in Abb. 3.3 b) zeigt den Druckverlauf unseres Abkühlruns, den wir an die Simulation bei 2300 K angeschlossen haben. Der Druck fällt hier für  $T^{-1} \gtrsim 6 \cdot 10^{-4} K^{-1}$  wieder ab, um dann bei 300 K den erwähnten Wert von 1.36 GPa zu erreichen. In Ref. [109] wurde für  $SiO_2$  gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit der Dichte und damit auch des Drucks stark kühlratenabhängig ist. Im Bereich von  $T^{-1} \approx 5 \cdot 10^{-4} K^{-1}$  könnte sich demnach bei kleinen Abkühlraten auch bei AS2 nicht nur ein Plateau sondern auch ein Minimum ausbilden. Bei einer Simulation mit konstantem Druck würde dem ein Dichtemaximum entsprechen, wie man es in  $SiO_2$  findet (vgl. [30, 49]).

### 3.3 Strukturelle Eigenschaften

Wir wollen in diesem Abschnitt untersuchen, wie die Struktur einer  $\text{SiO}_2$ -Schmelze durch Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verändert wird. Bereits der Schnappschuss in Abb. 3.2 lässt erkennen, dass es bei dem hier betrachteten System Aluminiumdisilikat nicht zu einem Aufbrechen der tetraedrischen Netzwerkstruktur wie bei den Natriumsilikaten in Kap. 2 kommt. Aluminium fungiert vielmehr als Netzwerkbildner.

In Hinblick auf die kontroverse Diskussion bzgl. der Aluminiumkoordinationszahl in amorphen Aluminiumsilikaten (vgl. Kap. 3.1) soll die lokale Ordnung unseres Systems untersucht werden. Wir vergleichen mit Experimenten, Simulationen sowie Daten zu reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und betrachten insbesondere die Temperaturabhängigkeit.

AS2 fällt mit einer Zusammensetzung von 33 Mol% genau in den Bereich des Phasendiagramms nach Abb. 5 (Einleitung), in dem metastabile Entmischung zu erwarten ist. Es ist in diesem Zusammenhang besonders interessant, die intermediäre und langreichweitige Ordnung zu betrachten. Hier wird sich zeigen, ob sich mit unserem mikroskopischen Modell ebenfalls Tendenzen einer (Mikro-)Phasenseparation entwickeln.

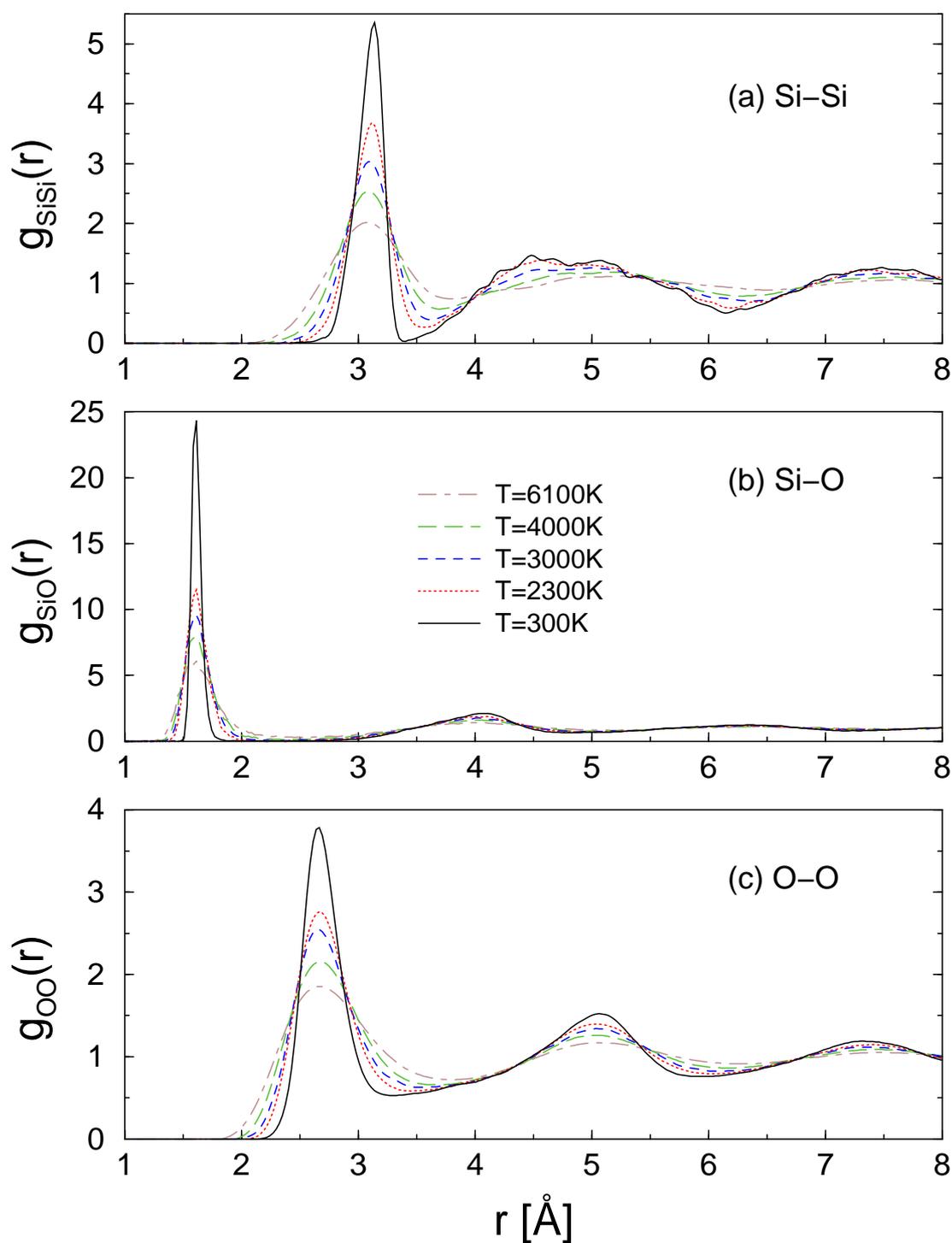
#### 3.3.1 Partielle Paarkorrelationsfunktionen

Einen ersten Einblick in die lokale Struktur des Systems AS2 liefern die partiellen Paarkorrelationsfunktionen, die wieder gemäß Definition (2.1) in Kap. 2.3.1 (jetzt mit „Al“ an Stelle von „Na“) berechnet wurden. (Bei fünf unabhängigen Simulationsläufen wurde hier bei jedem Lauf über alle abgespeicherten Konfigurationen gemittelt (ca. 600).)

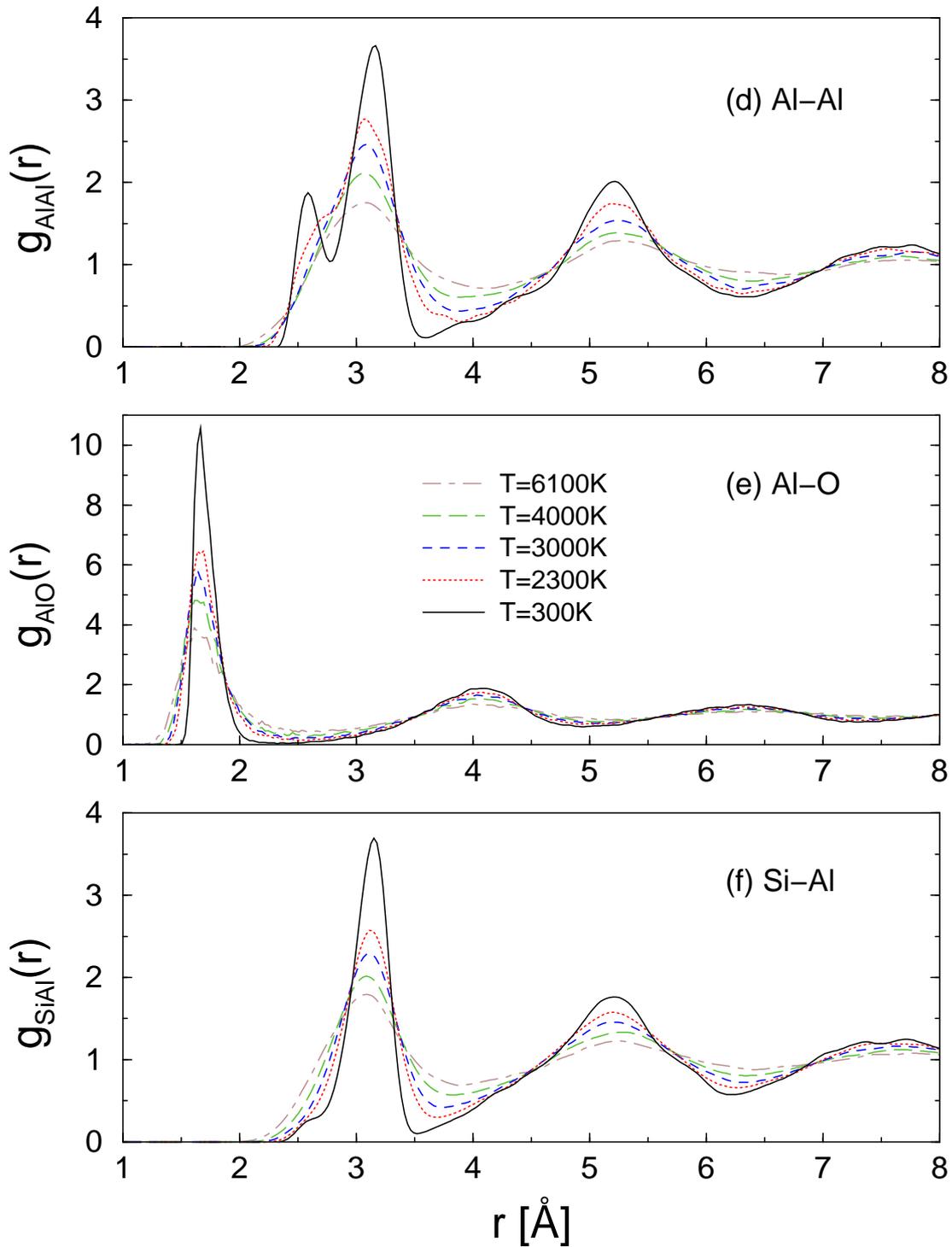
Die Abbildungen 3.4 und 3.5 zeigen  $g_{\alpha\beta}(r)$ ,  $\alpha, \beta \in \{\text{Si}, \text{Al}, \text{O}\}$ , für alle hohen Temperaturen sowie  $T = 300$  K. Wie bei den Natriumsilikaten wird bei allen Korrelationen die Struktur umso ausgeprägter je tiefer die Temperatur ist. Die Korrelationsfunktionen bei  $T = 300$  K zeigen entsprechend die schärfsten Peaks und damit die prägnanteste Struktur. Bei den Korrelationen „Si–Si“, „O–O“, „Al–Al“ und „Si–Al“ zeigt sich zudem eine deutliche Verschiebung des ersten Minimums hin zu kleineren  $r$ -Werten mit sinkender Temperatur. Dieses Verhalten ist wichtig bei der späteren Bestimmung der Koordinationszahlen, die gemäß Kapitel 2.3.2 über die Positionen des ersten Minimums der entsprechenden Paarkorrelationsfunktionen definiert sind.

Der nahezu vollständige Abfall des ersten Minimums von  $g_{\text{SiO}}(r)$  auf null spiegelt den stark kovalenten Charakter der Si–O-Bindung wider. Bei  $g_{\text{AlO}}(r)$  strebt das Minimum ebenfalls zu sehr kleinen Werten; die Bindung von Aluminium an Sauerstoff ist aber weniger stark als im Falle von Si–O.

Ein sehr auffälliges Merkmal zeigt die Paarkorrelationsfunktion  $g_{\text{AlAl}}(r)$ : Mit abnehmender Temperatur beobachtet man vor dem ersten Peak die Ausbildung einer Schulter, die schließlich bei 300 K zu einer klaren Aufspaltung des ersten Peaks führt.



**Abbildung 3.4:** Temperaturabhängigkeit der partiellen Paarkorrelationsfunktionen von AS2, (a) Si-Si-, (b) Si-O- und (c) O-O-Korrelationen.



**Abbildung 3.5:** Temperaturabhängigkeit der partiellen Paarkorrelationsfunktionen von AS2, (a) Al–Al–, (b) Al–O– und (c) Si–Al–Korrelationen.

$\alpha-\beta$	$r_1 [\text{\AA}]$	$\alpha-\beta$	$r_1 [\text{\AA}]$
Si-Si	$3.122 \pm 0.1$	Al-Al	$3.16 \pm 0.16$ ( $2.59 \pm 0.12$ )
Si-O	$1.60 \pm 0.05$	Al-O	$1.66 \pm 0.12$
O-O	$2.66 \pm 0.2$	Si-Al	$3.14 \pm 0.15$

**Tabelle 3.1:** Positionen  $r_1$  der ersten Peak-Maxima der partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $g_{\alpha\beta}(r)$  von AS2 bei 300 K. Bei Al-Al ist in Klammern die Position des Vorpeaks angegeben.

Da die partiellen Paarkorrelationsfunktionen anschaulich ein Maß für die Wahrscheinlichkeit sind, ein anderes Teilchen in bestimmtem Abstand von einem markierten zu finden, zeigt also das System die Tendenz mit sinkender Temperatur zusehends Aluminiumatome in kleineren Abständen anzuordnen. Bei der Paarkorrelationsfunktion  $g_{\text{SiAl}}(r)$  bildet sich bei tiefer Temperatur ebenfalls ein kleine Schulter, und zwar beim selben  $r$ -Wert (ca.  $2.6 \text{ \AA}$ ) wie bei  $g_{\text{AlAl}}(r)$ . Wir werden in den folgenden Kapiteln noch ausführlicher auf dieses interessante Phänomen eingehen. Vor allem die Größen zur Charakterisierung der intermediären und langreichweitigen Ordnung im System liefern in diesem Zusammenhang weitere strukturelle Einblicke.

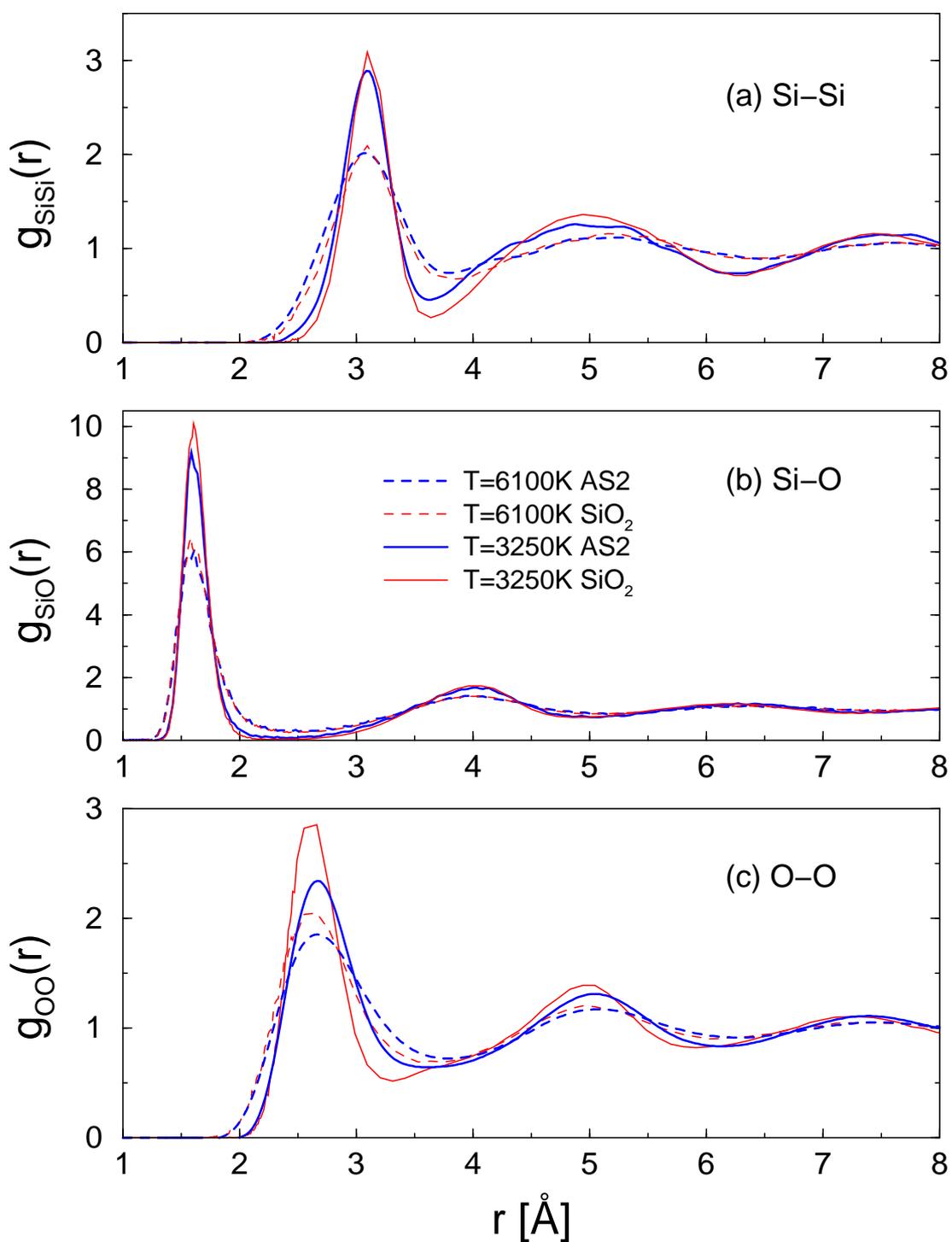
Bevor wir ausführlich auf die aus den Paarkorrelationsfunktionen bestimmten Koordinationszahlverteilungen eingehen, vergleichen wir zunächst die  $g_{\alpha\beta}(r)$  mit anderen Simulationsergebnissen wie auch Experimenten.

Tabelle 3.1 listet die abgelesenen Positionen  $r_1$  der ersten Peakmaxima der  $g_{\alpha\beta}(r)$  bei 300 K auf. Zusätzlich sind die vollen Peakbreiten auf halber Peakhöhe („FWHM“) angegeben.

Aus den Werten  $r_1$  der Si-O- und Al-O-Korrelation ergibt sich als mittlerer Abstand nächster Sauerstoffnachbarn eines Silizium- bzw. Aluminiumatoms ein Wert von  $1.63 \text{ \AA}$ . Morikawa *et al.* [28] finden in Röntgenstreuungsmessungen einen mittleren Abstand (Si, Al)-O von  $1.75 \text{ \AA}$  bei Aluminiumsilikatsystemen mit 28 Mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. von  $1.77 \text{ \AA}$  bei 37 Mol% Aluminiumoxid. Ihre Werte entsprechen dem mittleren Al-O-Abstand, wie er in reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beobachtet wird.

$\alpha-\beta$	$r_1 [\text{\AA}], \text{Sim.}$	$r_1 [\text{\AA}], \text{Exp.}$
Al-Al	$3.12 \pm 0.25$	
Al-O	$1.76 \pm 0.1$	$\sim 1.8$
O-O	$2.75 \pm 0.2$	

**Tabelle 3.2:** Positionen  $r_1$  der ersten Peak-Maxima der partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $g_{\alpha\beta}(r)$  von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus einer Simulation bei 700 K (Gutiérrez *et al.* [110]) und diversen Experimenten (Oka *et al.* [111], El Mashri *et al.* [112], Lamparter *et al.* [113]).



**Abbildung 3.6:** Vergleich der partiellen Paarkorrelationsfunktionen von AS2 und SiO<sub>2</sub>: Si-Si-, Si-O- und O-O-Korrelationen bei 6100 K und 3250 K.

In Tabelle 3.2 sind die aus den ersten Peakpositionen bestimmten ersten Nachbardistanzen aufgeführt, wie sie Gutiérrez und Johansson [110] bei einer MD-Simulation von reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fanden (NVE-Ensemble, 1800 Teilchen,  $\rho = 3.175 \text{ g/cm}^3$ ,  $T = 700 \text{ K}$ ). Zusätzlich ist der Al–O–Abstand angegeben, wie er in diversen Experimenten bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gläsern gefunden wurde (Oka *et al.* [111], El Mashri *et al.* [112], Lamparter *et al.* [113]). Im Gegensatz zu Morikawa *et al.* [28] finden wir also in unseren Simulationen einen Al–O–Abstand der eher dem Si–O–Abstand als dem Al–O–Abstand in reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ähnelt. Dies kann auf eine mögliche Schwäche unseres mikroskopischen Modells hindeuten.

Stellt man die nächsten Nachbardistanzen von AS2 den Simulationsergebnissen von Horbach *et al.* [30, 49] für das reine  $\text{SiO}_2$ -System bzw. entsprechenden Werten aus Experimenten (siehe Tabelle 3.3) gegenüber, so fällt vor allem der Unterschied in der O–O–Distanz auf. Dies zeigt sich auch in Abbildung 3.6: Für zwei ausgewählte Temperaturen sind dort die partiellen Paarkorrelationsfunktionen der Si–Si-, Si–O- und O–O–Korrelation den entsprechenden Kurven von  $\text{SiO}_2$  (Horbach *et al.*) gegenübergestellt. Dick gezeichnet sind die Funktionen von AS2 aus Abbildung 3.4. Wie man sieht, weichen die partiellen Korrelationsfunktionen von AS2 und  $\text{SiO}_2$  erst bei der tiefen Temperatur merklich voneinander ab; deutliche Unterschiede zeigen sich bei „Si–Si“ und vor allem „O–O“: Bei letzterer Korrelation verschieben sich die Positionen des ersten Peaks und des ersten Minimums der AS2–Paarkorrelationsfunktion zu höheren  $r$ -Werten. Im Aluminiumsilikat kommen also offensichtlich den Sauerstoffatomen andere Bindungsfunktionen zu als in  $\text{SiO}_2$ . Der nächste Nachbarabstand O–O unseres AS2-Systems liegt hierbei zwischen den entsprechenden Abständen des reinen  $\text{SiO}_2$ -Systems (Horbach *et al.*) und des reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systems (Gutiérrez *et al.*), wobei man hier natürlich bedenken muss, dass diesen Resultaten einfache Modelle zugrunde liegen. Weitere Informationen aus Experimenten wären hier wünschenswert.

$\alpha-\beta$	$r_1 [\text{Å}], \text{Sim.}$	$r_1 [\text{Å}], \text{Exp.}$
Si–Si	3.14	3.12
Si–O	1.605	1.62
O–O	2.605	2.65

**Tabelle 3.3:** Positionen  $r_1$  der ersten Peak–Maxima der partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $g_{\alpha\beta}(r)$  von  $\text{SiO}_2$  aus der Simulation bei 300 K (Horbach *et al.* [30, 49]) und Röntgenstreuemesungen (Mozzi *et al.* [114]).

### 3.3.2 Koordinationszahlverteilungen

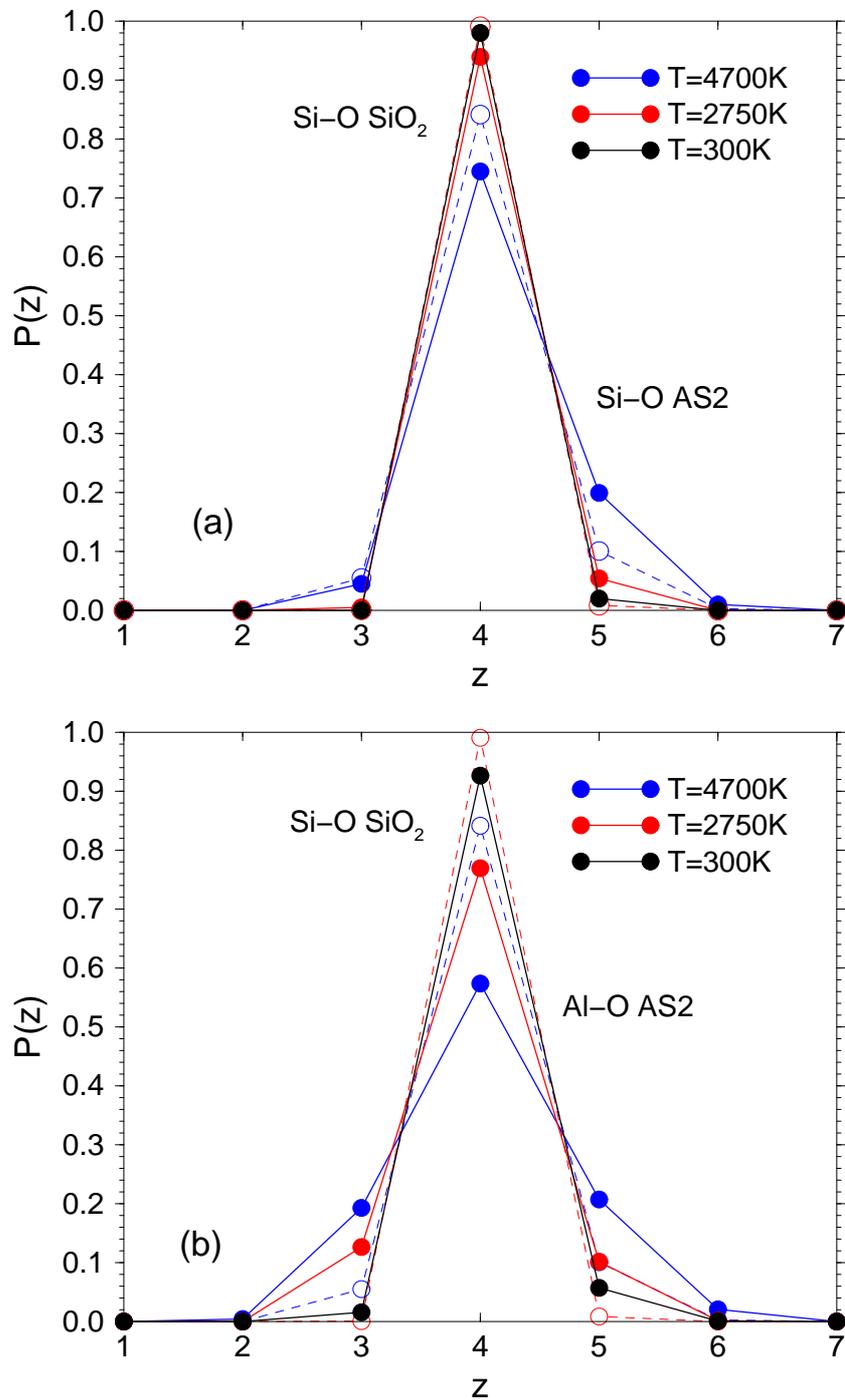
Wie in Kapitel 2.3.2 lassen sich über die ersten Minima der vorgestellten Paarkorrelationsfunktionen von AS2 einfach die Verteilungen der Koordinationszahlen bestimmen. Tabelle 3.4 stellt die zu den untersuchten Temperaturen verwendeten Positionen der ersten Minima zusammen. Sofern nicht nach nächsten Silizium- bzw. Aluminiumnachbarn unterschieden wurde (s.u.), haben wir das Mittel der jeweiligen Minimumpositionen verwendet.

Die Koordinationszahlverteilungen  $P_{\alpha-\beta}(z)$ ,  $\alpha, \beta \in \{\text{Si}, \text{Al}, \text{O}\}$ , wurden zu allen in Kap. 3.2 angegebenen Temperaturen bestimmt. Der Übersichtlichkeit halber greifen wir zunächst einige Temperaturen heraus und vergleichen unser Mischsystem mit den beiden reinen Systemen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Abbildung 3.7 zeigt die Koordinationszahlverteilungen von AS2 bzgl. der Si-O- und Al-O-Korrelation, wobei jeweils auch  $P_{\text{Si-O}}(z)$  für  $\text{SiO}_2$  aus [30, 49] eingezeichnet ist. Im reinen Silikat liegen bei allen Temperaturen im Wesentlichen nur vierfach Sauerstoff-koordinierte Siliziumatome vor (Tetraederanordnung, bei 2750 K bereits nahezu 100%). Diese bilden bei AS2 ebenfalls den Hauptanteil, zudem findet sich aber bei höherer Temperatur auch ein merklicher Prozentsatz ( $\sim 15\%$ ) an fünffach koordinierten Siliziumatomen, wie auch wenige dreifach koordinierte (einige %). Erst bei 300 K sinken diese Anteile nahezu auf null.

$T[\text{K}]$	Si-Si	Si-Al	Si-O	Al-Al	Al-O	O-O
6100	3.79 Å	3.90 Å	2.50 Å	4.10 Å	2.59 Å	3.79 Å
4700	3.71 Å	3.82 Å	2.37 Å	4.02 Å	2.57 Å	3.71 Å
4000	3.70 Å	3.81 Å	2.33 Å	3.89 Å	2.54 Å	3.66 Å
3580	3.63 Å	3.79 Å	2.27 Å	3.89 Å	2.52 Å	3.63 Å
3250	3.62 Å	3.74 Å	2.27 Å	3.89 Å	2.48 Å	3.60 Å
3000	3.60 Å	3.72 Å	2.26 Å	3.84 Å	2.42 Å	3.50 Å
2750	3.59 Å	3.70 Å	2.25 Å	3.82 Å	2.42 Å	3.48 Å
2600	3.58 Å	3.69 Å	2.24 Å	3.80 Å	2.41 Å	3.47 Å
2480	3.57 Å	3.68 Å	2.23 Å	3.80 Å	2.40 Å	3.46 Å
2380	3.56 Å	3.67 Å	2.20 Å	3.79 Å	2.40 Å	3.45 Å
2300	3.55 Å	3.66 Å	2.19 Å	3.78 Å	2.39 Å	3.44 Å
300	3.40 Å	3.60 Å	2.20 Å	3.60 Å	2.40 Å	3.30 Å

**Tabelle 3.4:** Positionen des ersten Minimums der Paarkorrelationsfunktionen von AS2.



**Abbildung 3.7:** Verteilungen der Koordinationszahlen  $P(z)$  für die Si-O- bzw. Al-O-Korrelation bei den angegebenen Temperaturen. Vergleich mit den Si-O-Verteilungen von  $\text{SiO}_2$  zu den entsprechenden Temperaturen (offene Kreise).

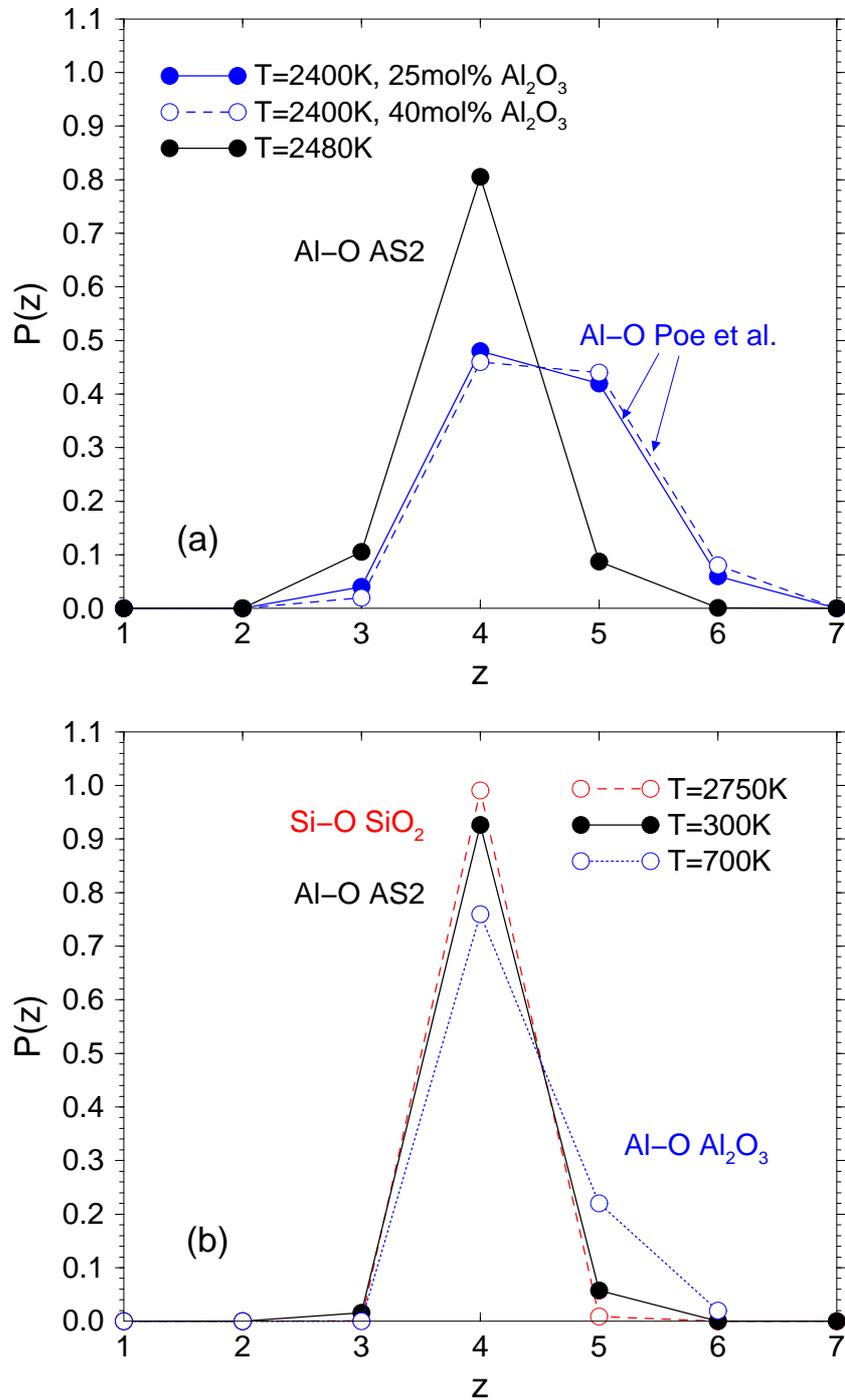
Die Aluminiumatome liegen ebenfalls hauptsächlich in einer Vierfach-Koordination vor, bilden also  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder. Ein Drittel aller Aluminiumatome ist allerdings vor allem bei hoher Temperatur dreifach oder fünffach koordiniert. Da „ $z = 3$ “ und „ $z = 5$ “ ungefähr gleichhäufig vorkommen, finden wir eine mittlere Koordinationszahl für die (Si, Al)-O-Korrelation von  $z = 4.1$  bzw.  $z \simeq 4$  bei niedriger Temperatur.

Schmücker *et al.* [108] berechnen ebenfalls aus der Paarkorrelationsfunktion eine mittlere Koordinationszahl von 4.1 bei einer Glaszusammensetzung von 35 Mol%. Aus Röntgenstreuungsmessungen erhalten Morikawa *et al.* [28] eine entsprechende mittlere Koordinationszahl von  $z = 4.5$  (28.2 Mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bzw.  $z = 4.6$  (37.1 Mol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Dies entspricht den MD-Simulationsergebnissen von Poe *et al.* bei 2700 K [38], die wir in Abbildung 3.8 für zwei Zusammensetzungen unseren Ergebnissen bei 2480 K gegenüberstellen.

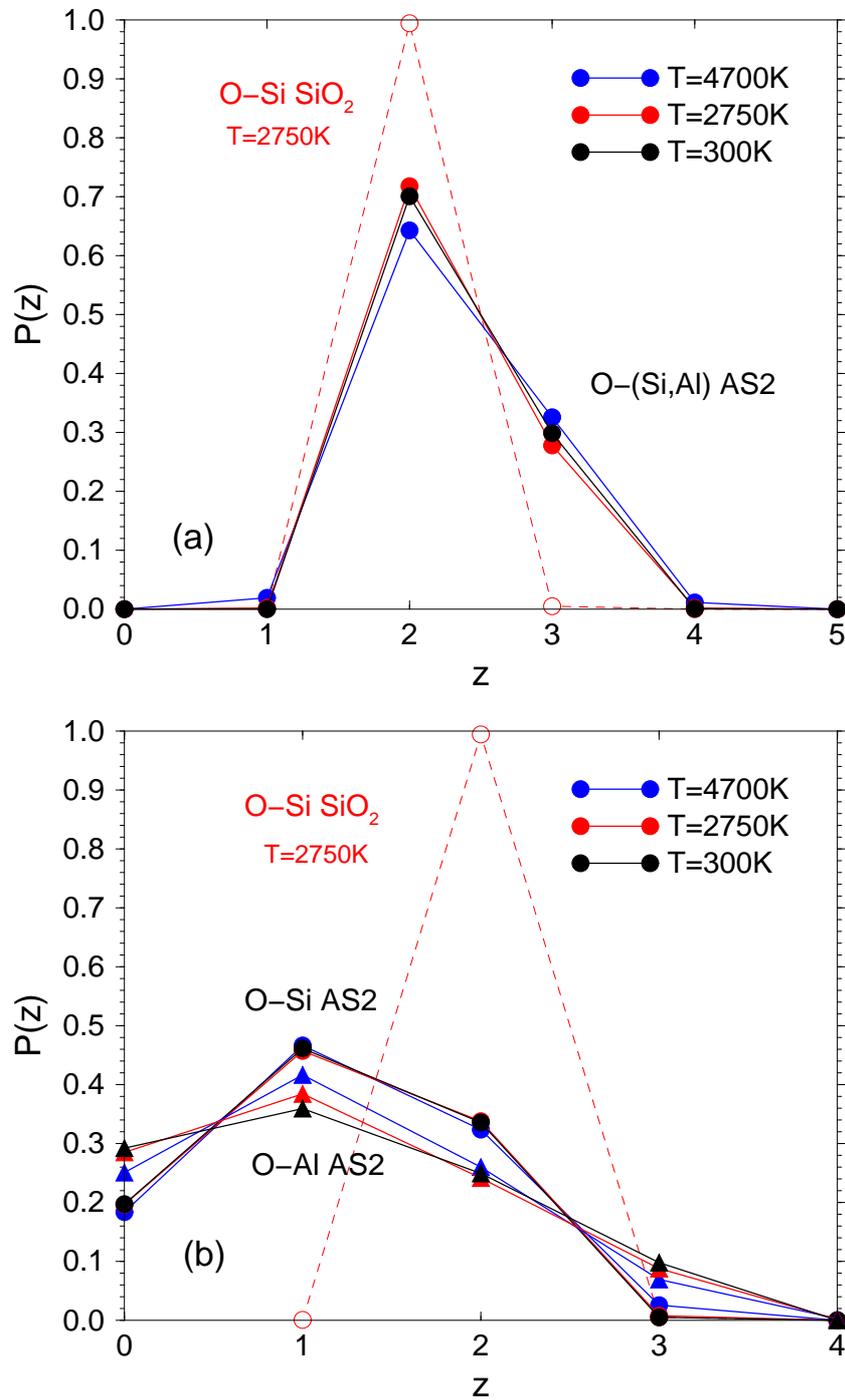
In der Abbildung ist auch die Koordinationszahlverteilung  $P_{\text{Al-O}}(z)$  eingetragen, die Gutiérrez *et al.* [110] aus ihrer MD-Simulation von reinem amorphem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 700 K erhalten. Wie man sieht, liegt die Koordinationszahlverteilung  $P_{\text{Al-O}}(z)$  unseres Mischsystems „zwischen“ den entsprechenden Verteilungen  $P_{\text{Si-O}}(z)$  und  $P_{\text{Al-O}}(z)$  der reinen Systeme, wobei sich die Aluminiumatome in AS2 hinsichtlich der Sauerstoffkoordination wie in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verhalten.

In Abbildung 3.9 sind wieder für obige ausgewählten Temperaturen die Koordinationszahlverteilungen für Korrelationen von Sauerstoff mit Silizium und Aluminium dargestellt. Im oberen Bild wird nicht nach nächsten Silizium- bzw. Aluminiumnachbarn unterschieden; die untere Darstellung zeigt die Verteilungen getrennt nach Si und Al. Zum Vergleich sind jeweils die Koordinationszahlverteilungen des reinen Silikatsystems in die Abbildung mit aufgenommen.

Bei  $\text{SiO}_2$  sind erwartungsgemäß nahezu alle Sauerstoffatome zweifach mit Silizium koordiniert, also Brückensauerstoffe zweier  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder. Im Falle von AS2 fällt zunächst auf, dass im Gegensatz zu den Natriumsilikat-Systemen  $\text{NS}_x$ ,  $x = 2, 3, 5$ , keine „dangling bonds“ ( $z = 1$  oder  $z = 0$ ) auftreten. Ca. zwei Drittel aller Sauerstoffatome sind zweifach mit Silizium oder Aluminium koordiniert, was in Hinblick auf Abb. 3.7 bedeutet, dass sie die Rolle von Brückensauerstoffen zwischen  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Bausteinen übernehmen. Diese verknüpften (Si, Al) $\text{O}_4$ -Tetraeder prägen die Struktur unseres Systems. Zwar treten nahezu keine Defekte wie „dangling bonds“ auf, es liegt aber auch kein homogenes Tetraedernetzwerk wie im reinen Silikat vor: Wie das obere Bild von Abb. 3.9 zeigt, ist das restliche Drittel aller Sauerstoffatome dreifach Silizium- oder Aluminium-koordiniert. Nach der Verteilung  $P_{\text{O-Si}}(z)$  von AS2 (Abb. 3.7(b)) kommen fast keine Sauerstoffatome vor, die dreifach Silizium-koordiniert sind. Vielmehr ist immer Aluminium als nächster Nachbar beteiligt. Es handelt sich hierbei also um Sauerstoffatome, die zwei Silizium- und ein Aluminiumatom, zwei Aluminium- und ein Siliziumatom oder drei Aluminiumatome als nächste Nachbarn haben, wobei letzterer Fall gemäß der Verteilung  $P_{\text{O-Al}}(z)$  eher selten (10%) vorkommt.



**Abbildung 3.8:** a) Vergleich der Al–O–Koordinationszahlverteilung von AS2 mit den MD–Simulationsergebnissen von Poe *et al.* [38]. b) Al–O–Koordinationszahlverteilung von AS2 im Vergleich zur Si–O–Koordinationszahlverteilung von SiO<sub>2</sub> (Horbach *et al.* [30, 49]) und der Al–O–Koordinationszahlverteilung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Gutiérrez *et al.* [110]).

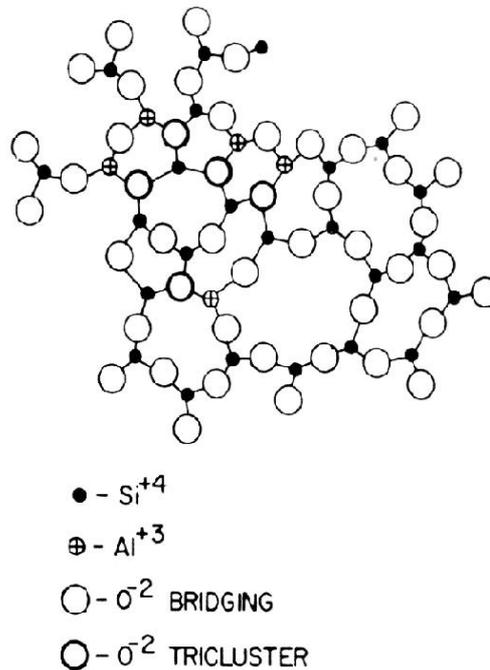


**Abbildung 3.9:** a) Verteilungen der Koordinationszahlen  $P(z)$  für die O-(Si, Al)-Korrelation bei diversen Temperaturen. b) Koordinationszahlverteilungen für die O-Si- und O-Al-Korrelation bei denselben Temperaturen. Zum Vergleich ist jeweils die O-Si-Verteilung von  $\text{SiO}_2$  bei 2750 K dargestellt.

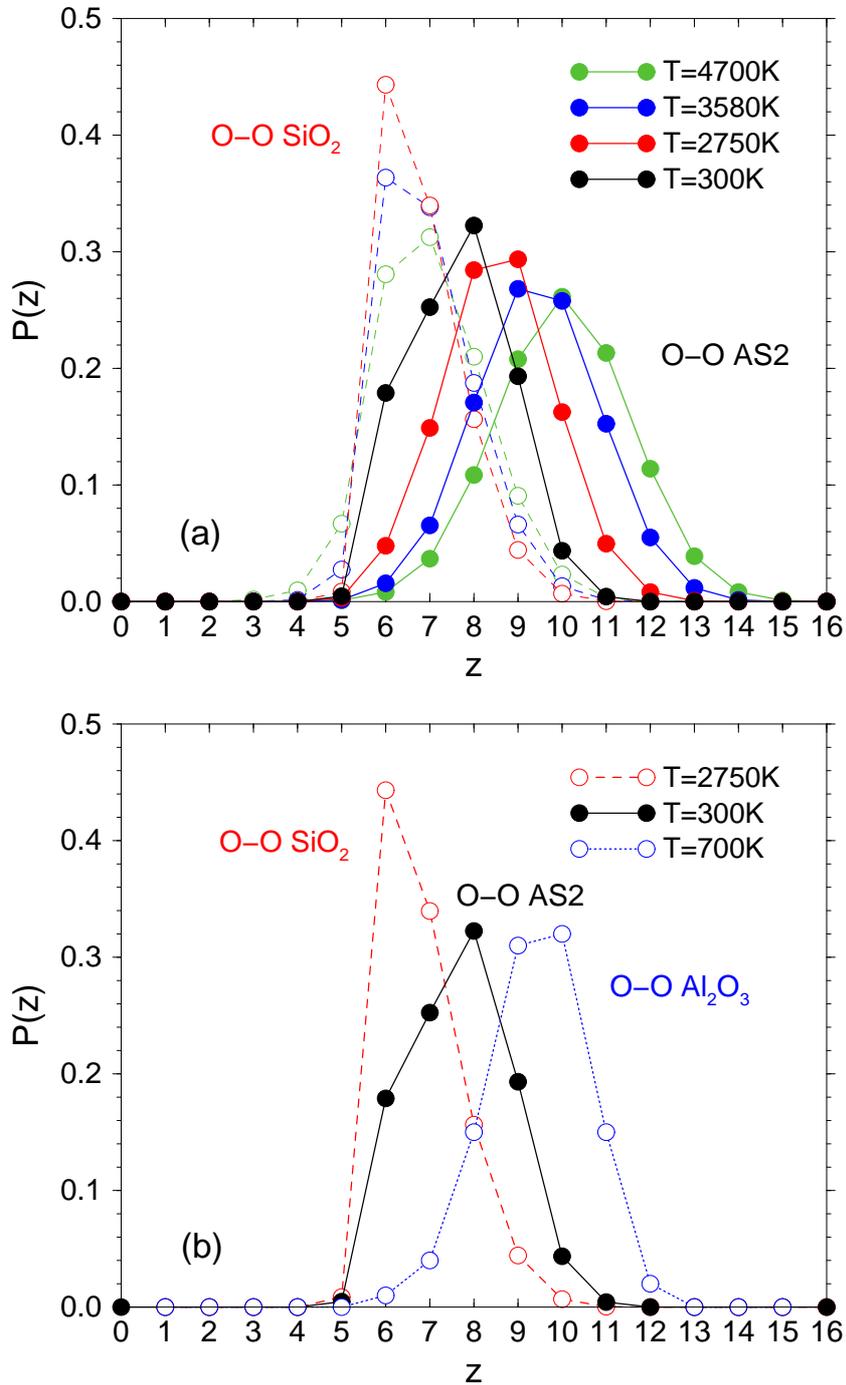
Dieser Anteil an dreifach koordinierten Sauerstoffatomen im System ist, wie aus Abb. 3.9 hervorgeht, relativ temperaturunabhängig.

Eine solche „3-Cluster“-Anordnung in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Systemen wird in Experimenten gefunden wie auch theoretisch vorausgesagt (vgl. Kap. 3.1): Tossel und Cohen [115] haben u.a. mittels Dichtefunktionaltheorie elektrische Feldgradienten zu 3-Cluster-artigen Sauerstoffatomen berechnet und ihre Ergebnisse mit NMR-Messungen verglichen. Ihrer Definition nach sind 3-Cluster-O-Atome solche, die nur mit vierfach koordinierten Atomen Bindungen eingehen. Solche Anordnungen finden sich in kristallinen Mulliten,  $(3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)(2 \cdot \text{SiO}_2)$ , wie auch in  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -Gläsern. In den  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ -Polymorphen Andalusit, Sillimanit und Kyanit liegen hingegen nur näherungsweise 3-Cluster vor. In der Literatur wird der Begriff des „3-Clusters“ daher meist allgemeiner als  $3(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ -Anordnung gefasst (vgl. Kap. 3.1).

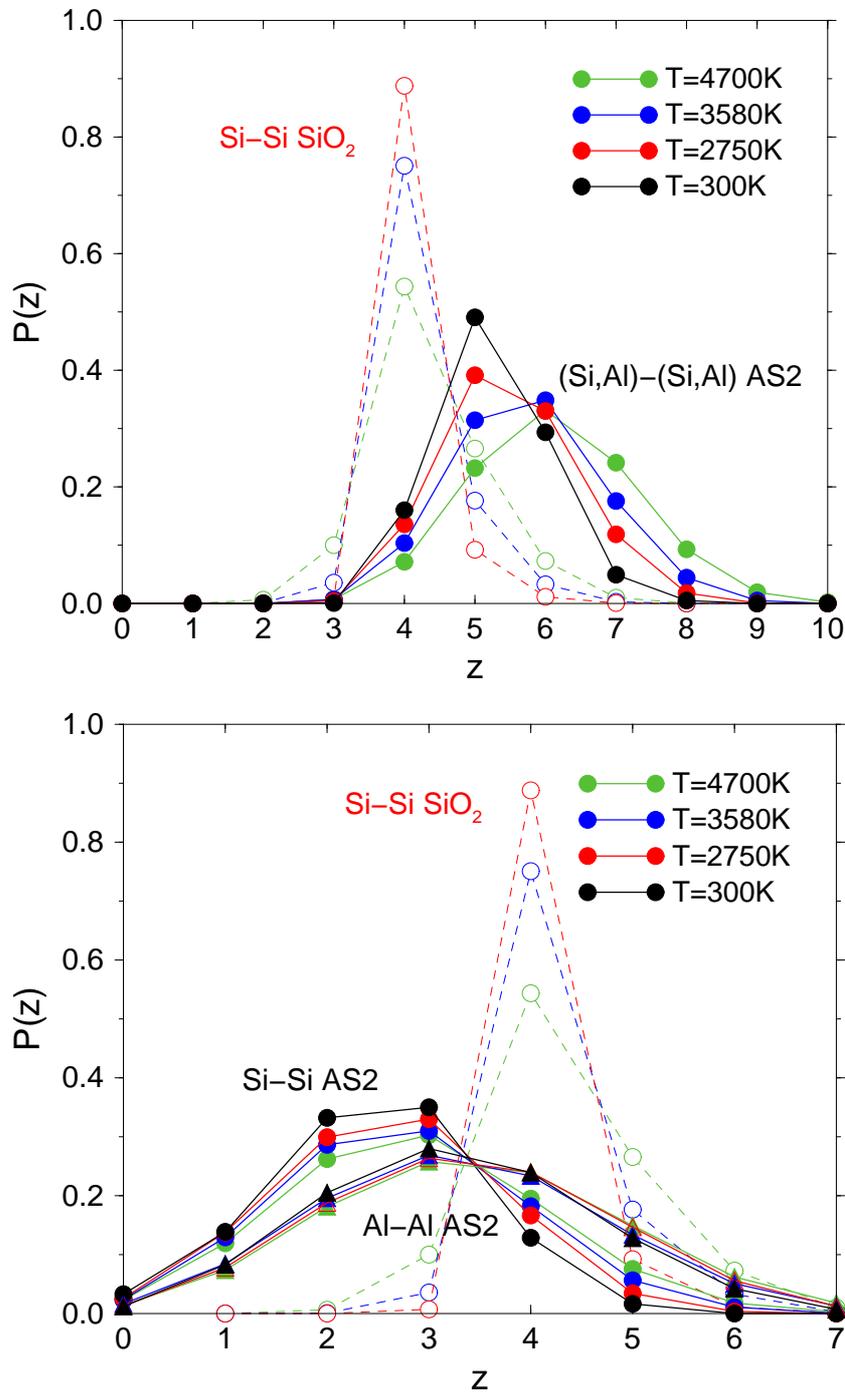
Die Existenz von 3-Cluster-O-Atomen hat entscheidende Auswirkungen auf die intermediäre und langreichweitige Ordnung im System. Ein einfaches Bild wird von MacDowell *et al.* [27] beschrieben. Die Autoren beziehen sich hierbei auf ein Modell von Lacy [29].



**Abbildung 3.10:** Zweidimensionales Strukturmodell, das die möglichen Auswirkungen von Aluminium auf das Si-O-Netzwerk von reinem Silikatglas verdeutlicht (aus MacDowell und Beall, 1969 [27]).



**Abbildung 3.11:** Verteilungen der Koordinationszahlen  $P(z)$  für die O–O–Korrelation bei verschiedenen Temperaturen. a) Vergleich mit den O–O–Verteilungen von  $\text{SiO}_2$ . b) Vergleich mit der O–O–Koordinationszahlverteilung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach (Gutiérrez *et al.* [110]).



**Abbildung 3.12:** Verteilungen der Koordinationszahlen  $P(z)$  nächster Silizium- und Aluminium-Nachbarn eines Silizium oder Aluminiumatoms bei verschiedenen Temperaturen. Vergleich mit den Si-Si-Verteilungen von  $\text{SiO}_2$ . Im oberen Fall wird bei AS2 nicht nach Silizium- und Aluminiumatomen unterschieden.

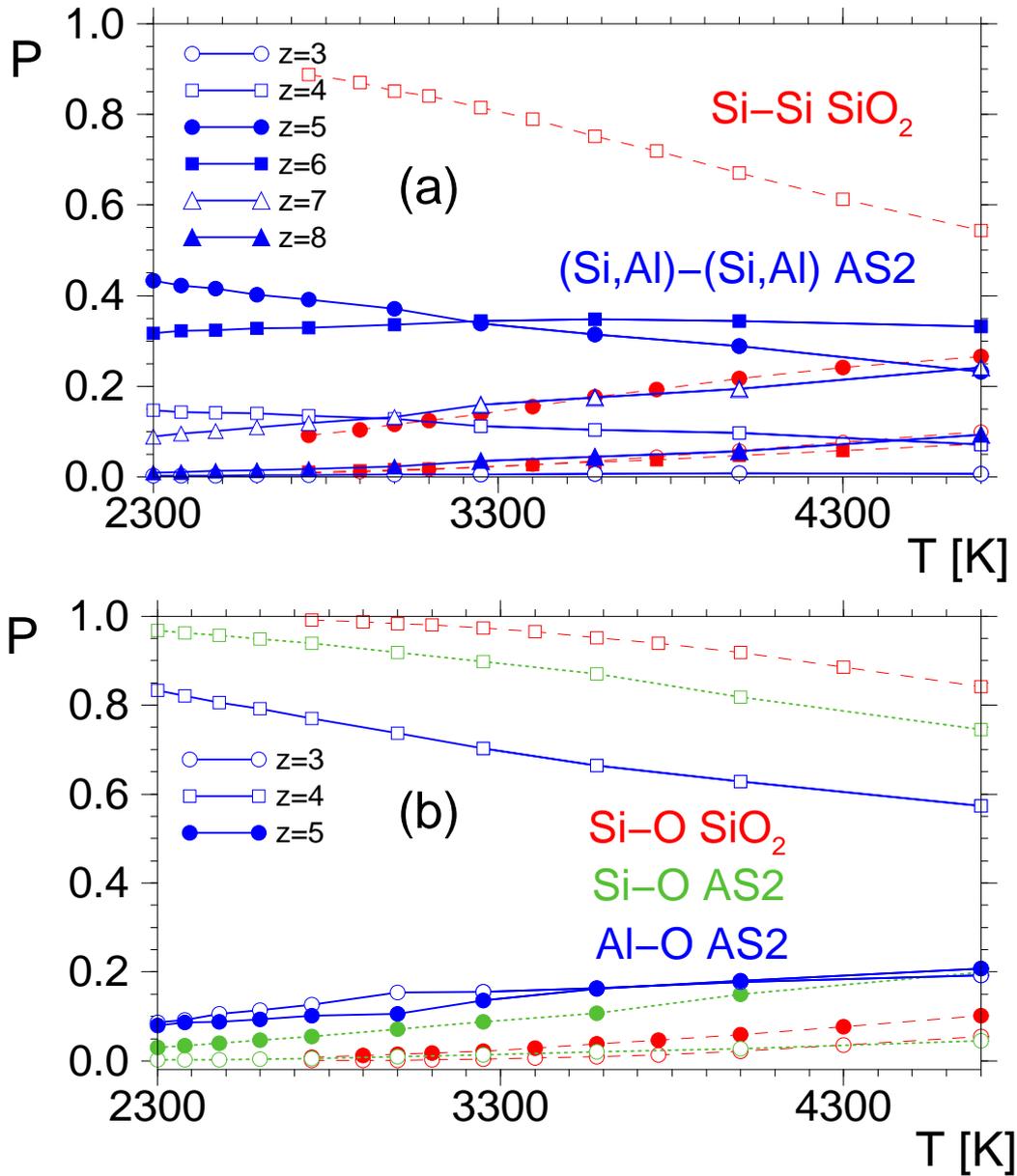
Eine relativ kleine Menge von Aluminium kann bereits das eckenteilende Tetraedernetzwerk reiner Silikate stören. Wenn ein dreiwertiges Aluminiumatom ein vierfach koordiniertes Siliziumatom ersetzen soll, dann muss ein Sauerstoffatom drei Tetraederbausteine verbinden, um Ladungsneutralität zu gewährleisten. 3-Cluster-O-Atome führen aber zu einer Verdichtung des Netzwerks in ihrer Umgebung, wie dies in Abb. 3.10 illustriert ist. Nach MacDowell *et al.* stellt eine solche Verdichtung bei Normaldruck einen hochenergetischen Zustand dar, der Phasentrennung begünstigen kann. Wir werden auf dieses Phänomen noch genauer eingehen, wenn die Struktur von AS2 auf mittleren und großen Längenskalen betrachtet wird (vgl. Kap. 3.3.3 u. 3.3.4).

Abbildung 3.11 zeigt die Koordinationszahlverteilungen  $P_{O-O}(z)$  von AS2 bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zu  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Im reinen Silikat dominiert hier eindeutig die Tetraederanordnung ( $z = 6$ ); die betreffenden Sauerstoffatome sind also wieder Brückensauerstoffe. Bei den Systemen  $\text{NS}_x$ ,  $x = 2, 3, 5$ , tauchen zusätzlich dreifach Sauerstoff-koordinierte Sauerstoffatome auf (vgl. Abb. 2.23). Im System AS2 ist das Maximum der Verteilungen zu weit höheren  $z$ -Werten verschoben, bei hohen Temperaturen zu  $z = 10$  und bei 300 K zu  $z = 8$ . Grund hierfür ist die höhere Ladung der Aluminiumatome im Vergleich zu Silizium. Die Erfüllung einer lokalen Ladungsneutralität zwingt die Sauerstoffatome in andere Bindungsverhältnisse.

Vergleicht man mit der Verteilung  $P_{O-O}(z)$  von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (aus Gutiérrez *et al.* [110]), so ähnelt diese eher den Hochtemperaturverteilungen des AS2. Mit sinkender Temperatur stellt sich eine strukturelle Ordnung im System ein, die wieder eine Verteilung zwischen der des reinen Silikats und des reinen Aluminiumoxids zur Folge hat.

Einen interessanten Temperatureffekt zeigt auch die Verteilung nächster Silizium- und Aluminium-Nachbarn eines Silizium- oder Aluminiumatoms. In Abb. 3.12 stellen wir die Verteilungen des AS2 wieder  $\text{SiO}_2$  gegenüber, wobei im einen Fall nicht nach Silizium- und Aluminiumatomen unterschieden wird und im anderen Fall die Verteilungen getrennt nach Silizium bzw. Aluminium gezeigt werden. Während bei  $\text{SiO}_2$  hauptsächlich das Maximum bei  $z = 4$  mit abnehmender Temperatur deutlich wächst, bleibt die Verteilung  $P_{(\text{Si,Al})-(\text{Si,Al})}(z)$  breit gestreut, wobei sich aber das Maximum von  $z = 6$  nach  $z = 5$  (bei 300 K) verschiebt. Grund hierfür ist, wie aus dem unteren Teil von Abb. 3.12 hervorgeht, hauptsächlich das Anwachsen der Beiträge  $z = 2$  nach  $z = 3$  bei  $P_{\text{Si-Si}}(z)$ . Die Verteilung  $P_{\text{Al-Al}}(z)$  ist hingegen relativ temperaturunabhängig.

Das beobachtete Verhalten wird noch deutlicher, wenn man die relativen Häufigkeiten  $P_{(\text{Si,Al})-(\text{Si,Al})}(z)$  zu festen  $z$ -Werten als Funktion der Temperatur aufträgt. Abb. 3.13 (a) zeigt diese Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahlen für die Systeme  $\text{SiO}_2$  und AS2, wobei jetzt der gesamte untersuchte Hochtemperaturbereich erfasst ist. Man sieht deutlich, wie bei  $\text{SiO}_2$  der Hauptanteil  $z = 4$  dominiert und mit sinkender Temperatur stark zunimmt. Bei AS2 ist die Verteilung hingegen breiter und wie eben gesehen zu höheren  $z$ -Werten verschoben. Unterhalb 3100 K verschiebt sich das Maximum von  $z = 6$  nach  $z = 5$ .



**Abbildung 3.13:** Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahlverteilungen von AS2. (a) Vergleich der (Si, Al)-(Si, Al)-Koordinationen mit den Si-Si-Koordinationen von SiO<sub>2</sub>. (b) Si-O- und Al-O-Koordinationen von AS2 im Vergleich mit den Si-O-Koordinationen von SiO<sub>2</sub>.

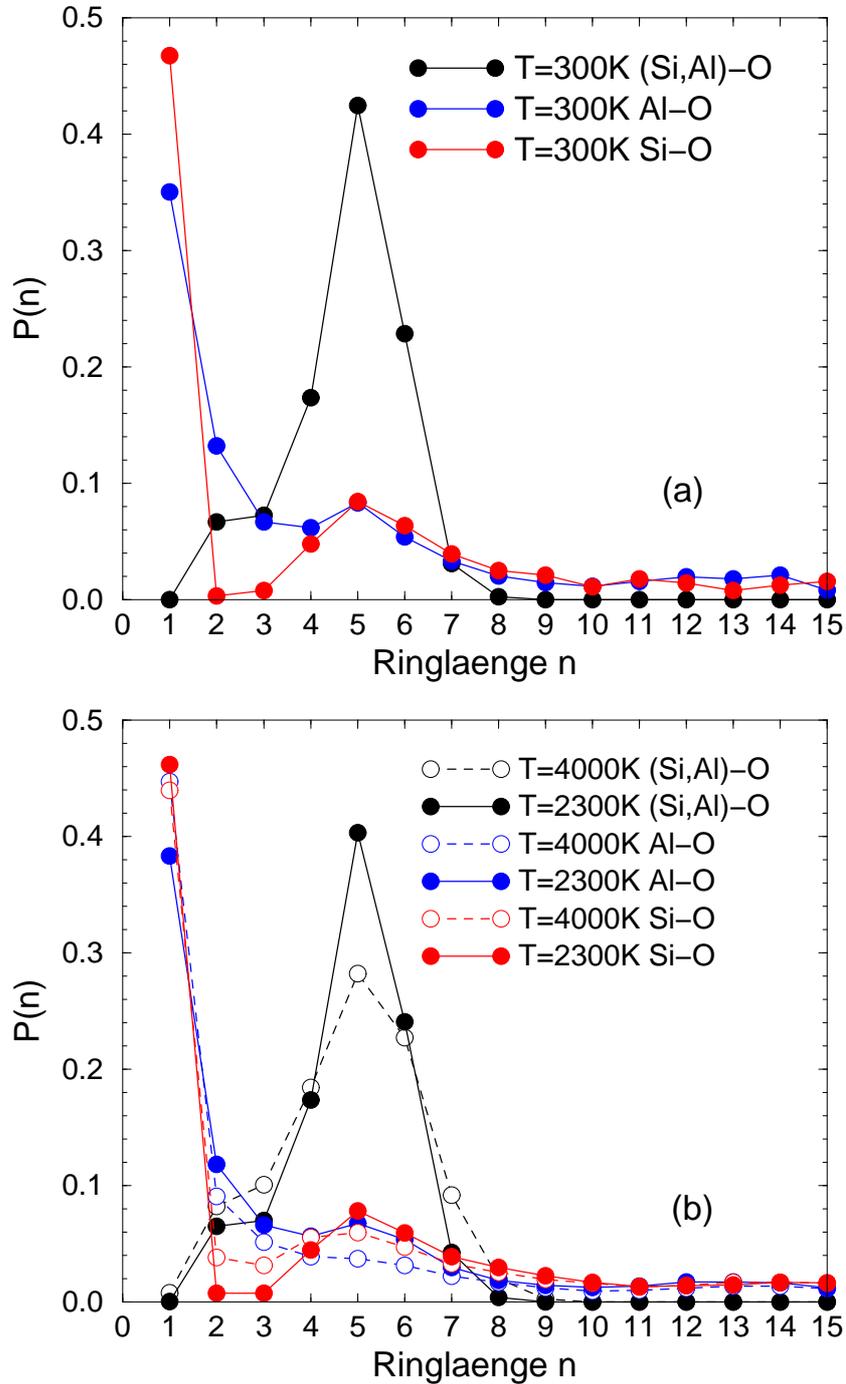
Abbildung 3.13 (b) zeigt abschließend nochmals die Koordinationszahlverteilungen für die Si–O– und Al–O–Korrelationen im Vergleich zu  $P_{\text{Si-O}}$  von  $\text{SiO}_2$ , jetzt aber in Abhängigkeit aller untersuchten hohen Temperaturen. Bei  $\text{SiO}_2$  dominiert die Tetraederanordnung; für kleine Temperaturen strebt der Anteil  $z = 4$  gegen eins. Die Verteilungen  $P_{\text{Si-O}}$  und  $P_{\text{Al-O}}$  von AS2 haben ebenfalls ein klares Maximum bei  $z = 4$ . Hier spielen aber auch  $z = 3$  und  $z = 5$  eine nicht unwesentliche Rolle. Bei  $P_{\text{Al-O}}$  liefern letztere Koordinationen über den gesamten Temperaturbereich einen ungefähr gleich großen Beitrag. Im Gegensatz zu  $\text{SiO}_2$  tendiert der Anteil  $z = 4$  für  $T \rightarrow 0$  nicht gegen eins, wie auch  $z = 3$  und  $z = 5$  wahrscheinlich nicht auf null abfallen. Es liegt also zusammenfassend keine homogene Tetraederstruktur wie in  $\text{SiO}_2$  vor.

### 3.3.3 Ringlängenverteilung

In Kap. 2.3.4 hat sich gezeigt, dass die Ringlängenverteilung gut dazu geeignet ist, die Struktur netzwerkbildender Systeme auf mittleren Längenskalen zu untersuchen. Bei dem hier betrachteten Aluminiumdisilikat liefert die Ringstatistik aber auch einen entscheidenden Beitrag zum Verständnis der *lokalen* Struktur des Systems. Der Begriff des Rings soll dazu allgemeiner gefasst werden als in Kap. 2.3.4, wo nur Ringe aus –Si–O– Elementen betrachtet wurden.

Ganz analog zur dortigen Definition (vgl. Abb. 2.12) lassen sich auch Ringe als die kürzeste Verbindung aufeinanderfolgender –Al–O– Elemente oder „allgemeine“ Ringe aus –(Si, Al)–O– Elementen definieren, wobei im letzten Fall nicht nach Silizium- und Aluminiumatomen unterschieden wird. Die Ringlänge  $n$  ist dann die Anzahl entsprechender Bausteine einer solchen Bindungssequenz.

Abbildung 3.14 zeigt die relativen Häufigkeiten, mit denen feste Ringlängen  $n$  in Ringen aus –Si–O–, –Al–O– oder –(Si, Al)–O– Elementen im System AS2 vorkommen. Das obere Bild zeigt die Ringlängenverteilung bei 300 K, unten sind zwei Hochtemperaturverteilungen gegenübergestellt. Im Vergleich zum reinen Silikat (siehe Abb. 2.13), wo hauptsächlich 6er–Ringe auftreten, sind es in AS2 überwiegend 5er–Ringe, wenn man nicht nach Silizium bzw. Aluminium in den Ringen unterscheidet. Auffällig an der –(Si, Al)–O– Ringverteilung ist aber besonders, dass im Vergleich zu  $\text{SiO}_2$  kleine Ringe, nämlich 2er– und 3er–Ringe einen nicht unwesentlichen Beitrag liefern ( $\sim 7\%$ ). Wie sich aus den Verteilungen von Ringen aus –Si–O– bzw. –Al–O– Elementen ergibt, sind neben Sauerstoff fast hauptsächlich Aluminiumatome an diesen kleinen Ringen beteiligt. Mit sinkender Temperatur nimmt ihr Beitrag bei Ringen aus –Al–O– Elementen zu, während er bei Ringen aus –Si–O– Elementen abnimmt. Für das AS2–Netzwerk heißt das, dass es kleine Regionen im System geben muss, in denen der nächste Nachbarabstand der Aluminiumatome kleiner als im Systemmittel ist.



**Abbildung 3.14:** Relativen Häufigkeiten, mit denen feste Ringlängen  $n$  in Ringen aus  $-(\text{Si}, \text{Al})-\text{O}-$ ,  $-\text{Al}-\text{O}-$  oder  $-\text{Si}-\text{O}-$  Elementen im System AS2 vorkommen. a) Verteilungen bei der Temperatur 300 K. b) Verteilungen bei den Temperaturen 2300 K und 4000 K.

Dies liefert eine Erklärung für die Aufspaltung des ersten Peaks der Al–Al–Paar-korrelationsfunktion (vgl. Abb. 3.5). Zunächst nur als Schulter erkennbar, wächst der Vorpeak mit sinkender Temperatur, dies geht einher mit einer Zunahme von 2er- und 3er-Ringen aus –Al–O– Elementen im System.

Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass unser System die Tendenz hat, mit sinkender Temperatur Aluminium–angereicherte Regionen auszubilden, in denen die Aluminiumatome offensichtlich eine andere lokale Ordnung als die Siliziumatome bevorzugen. Ob es sich hierbei bereits um erste Anzeichen einer Mikrophasenseparation handelt, wie es auch das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$ –Phasendiagramm (vgl. Einleitung, Abb. 5) erwarten lässt, ist an dieser Stelle noch fraglich. Weitere interessante Schlüsse erlaubt die Untersuchung der Struktur auf großen Längenskalen, wie sie im folgenden Kapitel diskutiert werden soll.

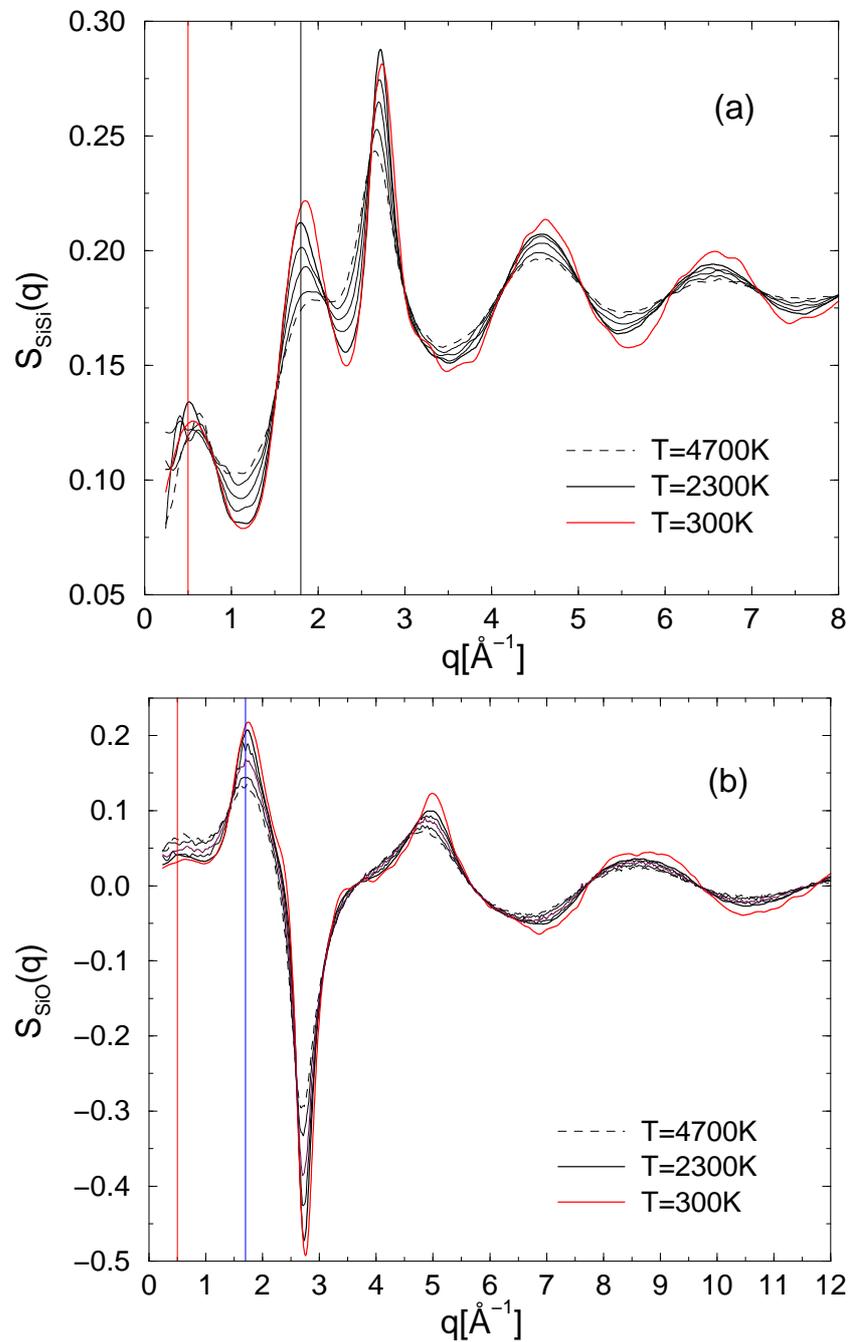
Anders als in den Natriumsilikatsystemen weist der hohe Anteil an „1er-Ringen“ bei den –Si–O– und –Al–O– Ringverteilungen nicht auf die Existenz von „dangling bonds“ hin. Die entsprechenden Beiträge treten vielmehr auf, weil sich ein Ring aus –Si–O– oder –Al–O– Elementen nicht mehr schließen lässt, wenn ein Silizium– oder Aluminiumatom über ein Sauerstoffatom mit einem Aluminium– bzw. Siliziumatom verbunden ist. In den verallgemeinerten Ringlängenverteilungen aus –(Si, Al)–O– Elementen treten daher „1er-Ringe“ nur mit sehr kleiner Wahrscheinlichkeit auf.

### 3.3.4 Statische Strukturfaktoren

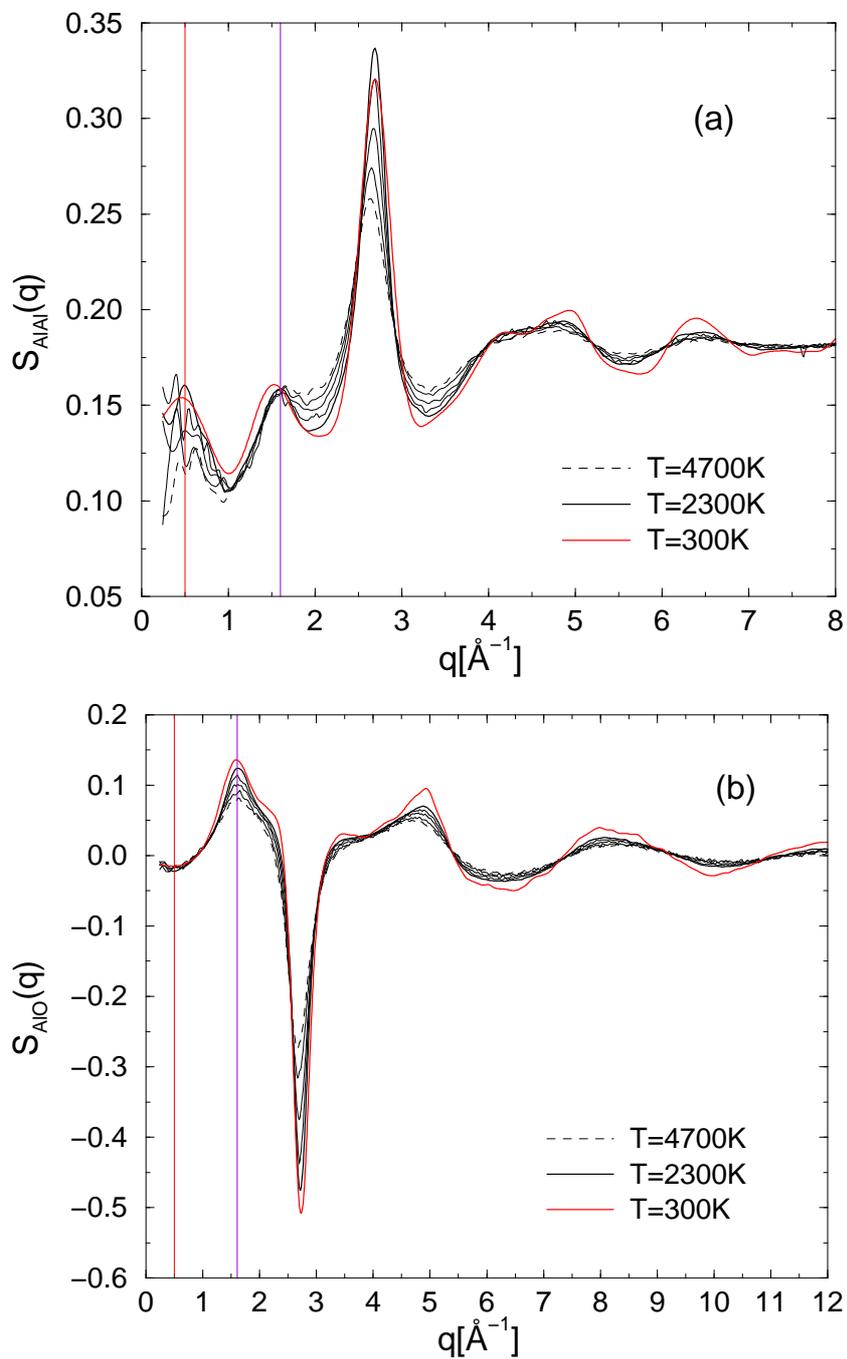
Nach der Diskussion der kurzreichweitigen und intermediären Ordnung von AS2 soll nun die Struktur auf noch größeren Längenskalen anhand der statischen Strukturfaktoren untersucht werden. Wir beginnen mit der Betrachtung der „partiellen“ Strukturfaktoren  $S_{\alpha\beta}(q)$ , die gemäß Gl. (2.4) definiert sind, wobei jetzt  $\alpha, \beta \in \{\text{Si}, \text{Al}, \text{O}\}$ . In den Abbildungen 3.15 bis 3.17 sind die Größen  $S_{\alpha\beta}(q)$  zu den Temperaturen 4700 K, 4000 K, 3250 K, 2750 K und 2300 K wie auch für 300 K aufgetragen.

Es fällt zunächst auf, dass das System AS2 wie auch  $\text{SiO}_2$  (vgl. Kap. 2.3.3) eine sehr ausgeprägte Struktur aufweist, die mit sinkender Temperatur immer prägnanter wird. Je tiefer die betrachtete Temperatur ist, umso schmaler und höher sind die charakteristischen Peaks.

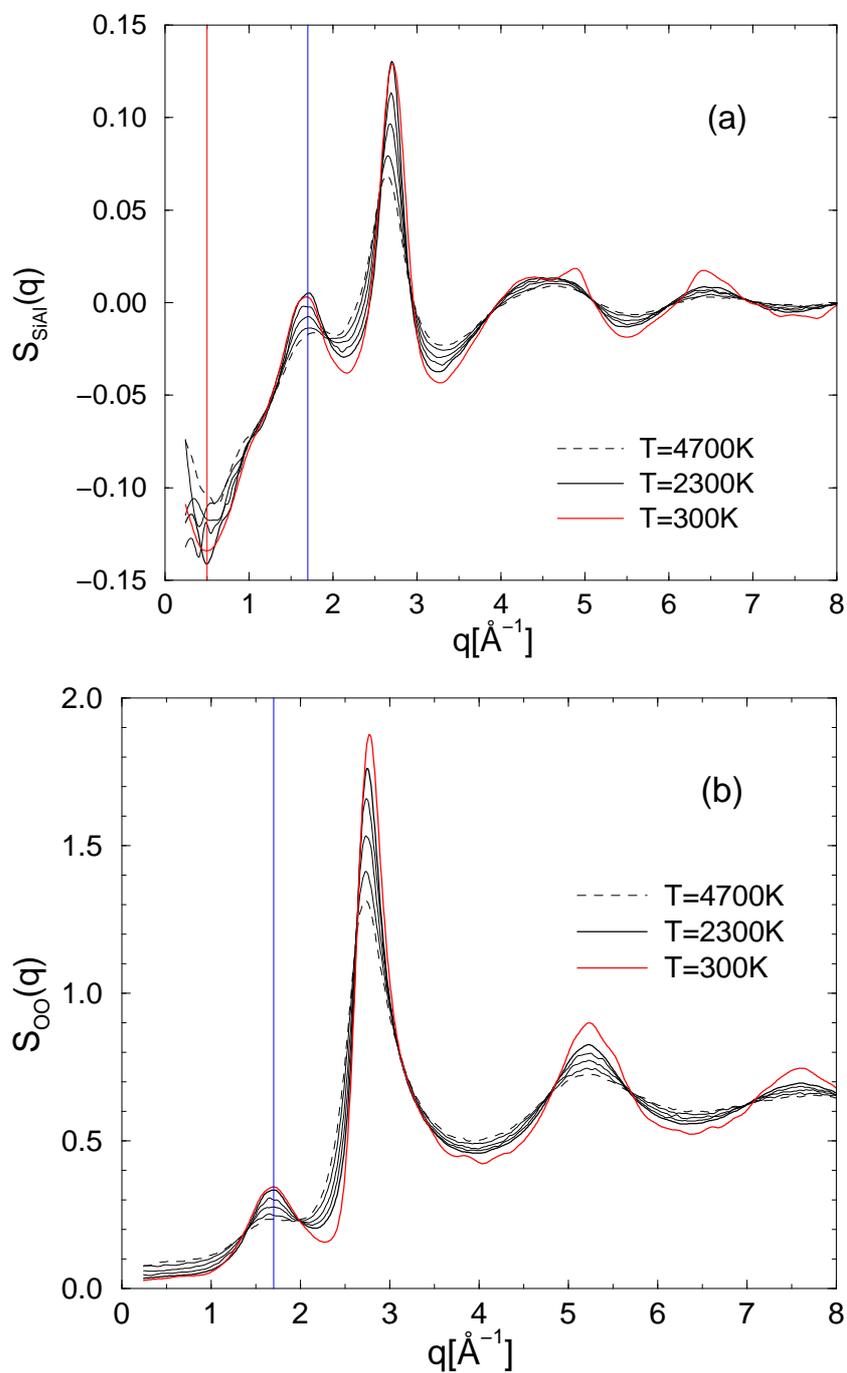
Die größte Amplitude zeigt bei den Si–Si–, Si–O– und O–O–Korrelationen wie bei  $\text{SiO}_2$  der Peak bei  $2.8 \text{ \AA}^{-1}$ , der die nächste Nachbardistanz Si–O widerspiegelt (ca.  $2\pi/(2.8 \text{ \AA}^{-1}) = 2.24 \text{ \AA}$ ). Bei den Korrelationen mit Aluminium liegt der entsprechende Peak bei dem etwas kleineren  $q$ -Wert  $2.7 \text{ \AA}^{-1}$ , was in Einklang mit dem entsprechenden leicht größeren nächsten Nachbarabstand Al–O ist (vgl. Kap. 3.3.1).



**Abbildung 3.15:** Partielle statische Strukturfaktoren von AS2, bei den Temperaturen 4700 K, 4000 K, 3250 K, 2750 K und 2300 K, sowie 300 K: a) Si-Si- und b) Si-O-Korrelationen. Die vertikalen Linien markieren die  $q$ -Werte  $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $q = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  (vgl. Text).



**Abbildung 3.16:** Partielle statische Struktur faktoren von AS2, bei den Temperaturen 4700 K, 4000 K, 3250 K, 2750 K und 2300 K, sowie 300 K: a) Al–Al– und b) Al–O–Korrelationen. Die vertikalen Linien markieren die  $q$ -Werte  $q = 0.5 \text{\AA}^{-1}$  und  $q = 1.6 \text{\AA}^{-1}$  (vgl. Text).



**Abbildung 3.17:** Partielle statische Strukturfaktoren von AS2, bei den Temperaturen 4700 K, 4000 K, 3250 K, 2750 K und 2300 K, sowie 300 K: Si–Al– und O–O–Korrelationen. Die vertikalen Linien markieren die  $q$ -Werte  $q = 0.5\text{ \AA}^{-1}$  und  $q = 1.7\text{ \AA}^{-1}$  (vgl. Text).

Bei kleineren  $q$ -Werten zeigen alle Strukturfaktoren charakteristische Merkmale, die Aussagen über die Struktur auf größeren Längenskalen erlauben. Bei den Si–Si-, Si–O- und O–O-Korrelationen findet man wie bei SiO<sub>2</sub> den First–Sharp–Diffraction–Peak (FSDP), der bei  $q \simeq 1.7 \text{ \AA}^{-1}$  liegt. Im Falle von  $S_{\text{SiSi}}(q)$  ist er zu  $q \simeq 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  verschoben. Dies ist auch bei SiO<sub>2</sub> der Fall (siehe Abb. 2.10).

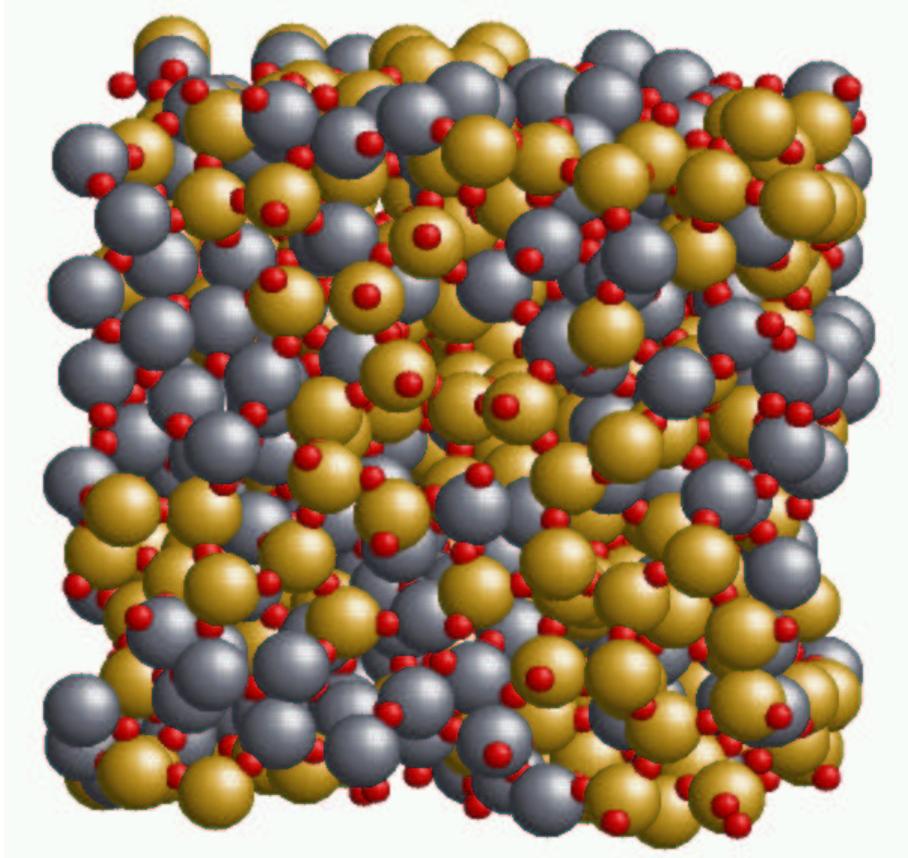
In Kapitel 3.3.2 ließ sich aus den Koordinationszahlverteilungen entnehmen, dass das AS2-System einen hohen Anteil verknüpfter SiO<sub>4</sub>- und AlO<sub>4</sub>-Tetraeder aufweist. Dies lässt erwarten, dass auch die Strukturfaktoren zu Korrelationen mit Aluminium einen entsprechenden Peak zeigen, der die Ausdehnung zweier verbundener Tetraeder-Bausteine widerspiegelt. In der Tat findet man auch bei  $S_{\text{AlAl}}(q)$  und  $S_{\text{AlO}}(q)$  einen „FSDP“ bei  $q \simeq 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ . In Einklang mit dem nächsten Nachbarabstand Al–O entspricht also einem AlO<sub>4</sub>–AlO<sub>4</sub>-Baustein eine größere Längenskala als zwei verbundenen SiO<sub>4</sub>-Tetraedern. Die Amplitude dieses Peaks ist bei Korrelationen mit Aluminium kleiner als bei der entsprechenden Korrelation mit Silizium. Da beide Atomsorten mit gleicher Konzentration in AS2 vorkommen, verdeutlicht dies wieder, dass ein nicht unwesentlicher Anteil der Aluminiumatome nicht tetraedrisch gebunden ist.

Geht man zu noch kleineren  $q$ -Werten, so zeigen die partiellen Strukturfaktoren von AS2 ein interessantes Merkmal, das bei SiO<sub>2</sub> nicht auftritt: Außer bei  $S_{\text{OO}}(q)$  zeigt sich bei  $q \simeq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  ein deutlicher Peak.

Wie bereits in Kap. 3.3.3 angedeutet wurde, tendiert unser System dazu, Aluminium-angereicherte Regionen auszubilden. Bei einem Anteil von 33 Mol% (ca. 50 Gew.%) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist tatsächlich nach dem Phasendiagramm in Abb. 5 (Einleitung) zu erwarten, dass bei Abkühlung im System lokale Entmischung eintritt. In diesem Zusammenhang lassen sich die erwähnten Peaks in den Strukturfaktoren wie folgt interpretieren: Regionen, in denen im Vergleich zum Gesamtsystem mehr Aluminiumatome vorhanden sind, bilden aus Sicht der Siliziumatome Leerräume. Die Ausdehnung dieser „Voids“ führt im System eine neue Längenskala ein. Das Umgekehrte gilt auch für die Aluminiumatome, denen Voids aus Siliziumatomen gegenüberstehen. Das System zeigt somit eine zusätzliche prägnante Struktur auf größeren Längenskalen (d.h. kleinen  $q$ -Werten). Im Strukturfaktor äußert sich dies durch einen im Vergleich zu SiO<sub>2</sub> zusätzlich auftretenden Peak bei allen  $S_{\alpha\beta}(q)$  außer  $S_{\text{OO}}(q)$ .

Die Sauerstoffatome sind sowohl an Silizium als auch an Aluminium gebunden und sind daher gleichmäßig über das Gesamtsystem verteilt. Aus ihrer Sicht gibt es keine Voids und der Peak bei  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$  tritt bei der O–O-Korrelation nicht auf. Man kann an dieser Stelle bei AS2 lediglich von einem „Precursor“ einer Phasenseparation sprechen: Je mehr sich im System einzelne Phasen separierten, umso mehr müsste  $S_{\alpha\beta}(q)$  für  $q \rightarrow 0$  die Tendenz zeigen zu divergieren. Anschaulich gesprochen, werden dann die Voids immer größer bis sie schließlich makroskopisch sind, d.h. immer größere Längenskalen werden wichtig.

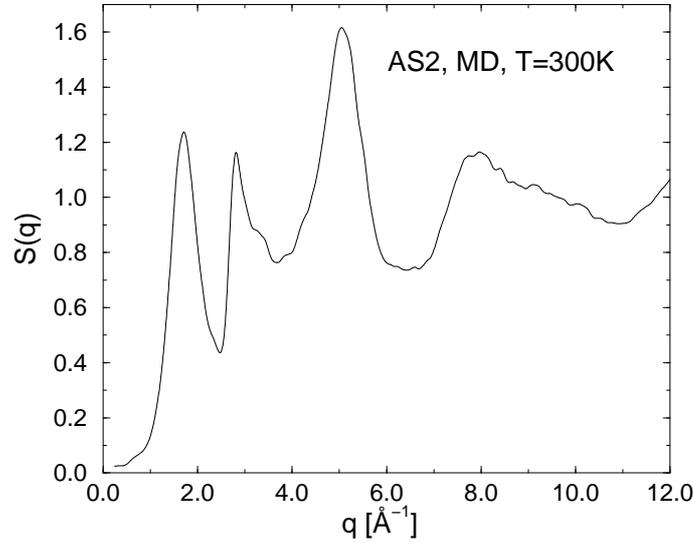
Die dem  $q$ -Wert  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$  entsprechende Längenskala von  $2\pi/q \approx 13 \text{ \AA}$  ist bereits halb so groß wie die hier gewählte Kantenlänge der Simulationsbox. Um mögliche



**Abbildung 3.18:** Simulationsbox von Aluminiumdisilikat,  $(\text{Al}_2\text{O}_3)(2 \cdot \text{SiO}_2)$ , bei der Temperatur 300 K. Um Aluminium- und Silizium-reiche Gebiete hervorzuheben, sind die Radien beider Atomsorten vergrößert wiedergegeben. Ein perkolierendes Netzwerk aus Aluminiumpolyedern durchdringt die  $\text{SiO}_4$ -Tetraederstruktur. Gelb: Silizium, grau: Aluminium, rot: Sauerstoff.

Entmischungstendenzen in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Systemen zu untersuchen, ist es notwendig, weitaus größere Systeme zu betrachten. Das frühe Stadium einer Phasenseparation zeigt sich typischerweise bei atomaren Systemen durch einen Peak im Strukturfaktor bei  $q \approx 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ , was einer Längenskala von  $2\pi/q \approx 63 \text{ \AA}$  entspricht. Aufgrund der relativ großen Zeitskalen bei Phasenseparationen ist es allerdings nicht mehr möglich, Molekulardynamik-Simulationen zur Untersuchung solcher Phänomene zu verwenden. Eine geeignete Methode hierfür ist z.B. die Monte-Carlo-Simulation im semi-großkanonischen Ensemble [116].

Zu beobachten ist bei unserem System die Ausbildung eines perkolierenden Netzwerks mit sinkender Temperatur. Am deutlichsten zeigt sich dies bei 300 K. In Abb. 3.18 ist ein Schnappschuss der Simulationsbox bei dieser Temperatur dargestellt. Um Aluminium- und Silizium-reiche Gebiete hervorzuheben, wurden die Radien beider Atomsorten bewusst vergrößert. Man sieht, dass sich im Vergleich zu Abb. 3.2 Regionen gebil-



**Abbildung 3.19:** Aus der Simulation errechneter totaler statischer „Neutronenstreu“-Strukturfaktor. Die partiellen Strukturfaktoren wurden hierzu gemäß Gl. (3.1) mit Neutronenstrelängen aus der Literatur gewichtet.

det haben, die nur aus Aluminium- und Sauerstoffatomen bestehen. Ein Aluminiumreiches Polyedernetzwerk „durchdringt“ hierbei die  $\text{SiO}_4$ -Tetraederstruktur.

Experimentell lässt sich in atomaren Systemen das frühe Stadium einer Phasenseparation, das sich im Strukturfaktor als Peak bei  $q$ -Werten von ca.  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$  (s.o.) äußert, mit Hilfe von Kleinwinkel-Röntgen- und Neutronenstreustudien nachweisen (siehe [117] und darin zitierte Referenzen). In Neutronenstreumessungen dürfte allerdings im totalen statischen Strukturfaktor ein Peak bei  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$  nur schwer oder gar nicht zu beobachten sein. Abbildung 3.19 zeigt den totalen statischen „Neutronenstreu“-Strukturfaktor  $S_n(q)$  bei der Temperatur 300 K, den wir wie folgt aus den vorgestellten partiellen Strukturfaktoren  $S_{\alpha\beta}(q)$  berechnet haben:

$$S_n(q) = \frac{1}{\sum_{\alpha} N_{\alpha} b_{\alpha}^2} N \cdot \sum_{\alpha\beta} b_{\alpha} b_{\beta} S_{\alpha\beta}(q) , \quad (3.1)$$

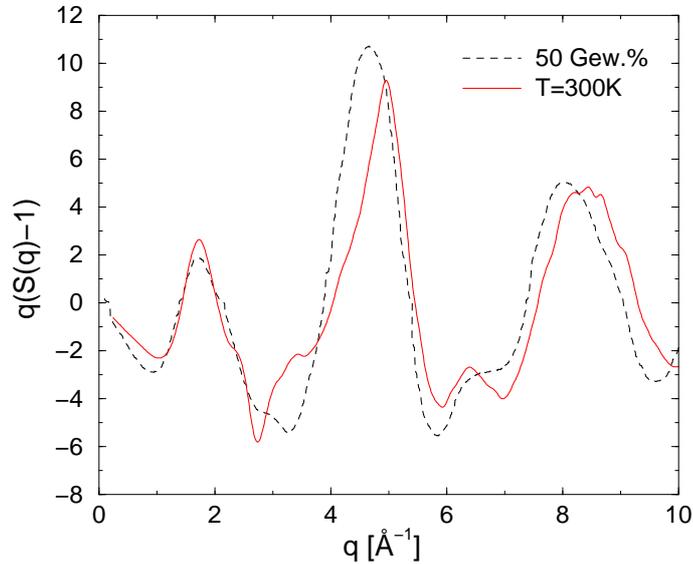
mit  $\alpha, \beta \in \{\text{Si}, \text{Al}, \text{O}\}$  und der Teilchenzahl  $N = \sum_{\alpha} N_{\alpha} = N_{\text{Si}} + N_{\text{Al}} + N_{\text{O}}$ . Die experimentellen Neutronenstrelängen sind der Literatur [100] entnommen:

$$b_{\text{Si}} = 0.4149 \cdot 10^{-12} \text{ cm} ,$$

$$b_{\text{Al}} = 0.3449 \cdot 10^{-12} \text{ cm} ,$$

$$b_{\text{O}} = 0.5803 \cdot 10^{-12} \text{ cm} .$$

Wie man sieht, ist bei  $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  nur eine sehr schwache Schulter zu erkennen. Grund hierfür ist vor allem der betragsmäßig sehr dominante Anteil des partiellen Strukturfaktors  $S_{\text{OO}}(q)$  in Gl. (3.1), der gemäß Abb. 3.15 keinen Peak bei  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$  zeigt.



**Abbildung 3.20:** Aus der Simulation errechneter „reduzierter Röntgenstreu“-Strukturfaktor  $q(S_X(q) - 1)$  im Vergleich mit der von Morikawa *et al.* [28] gemessenen Größe. Die partiellen Strukturfaktoren der Simulation wurden hierzu gemäß Gl. (3.2) mit den entsprechenden Formfaktoren gewichtet.

Um zu überprüfen, wie gut unser mikroskopisches Modell in der Lage ist, die Struktur von realem Aluminiumsilikat widerzugeben, vergleichen wir abschließend noch den totalen statischen „reduzierter Röntgenstreu“-Strukturfaktor  $q(S_X(q) - 1)$  bei  $T = 300$  K mit dem experimentellen Messergebnis von Morikawa *et al.* [28]. Zur Berechnung von  $S_X(q)$ , haben wir die partiellen Strukturfaktoren  $S_{\alpha\beta}(q)$  mit Röntgenstreu­längen gewichtet:

$$S_X(q) = \frac{1}{\sum_{\alpha} N_{\alpha} f_{\alpha}^2(s)} N \cdot \sum_{\alpha\beta} f_{\alpha}(s) f_{\beta}(s) S_{\alpha\beta}(q) , \quad (3.2)$$

wobei wieder  $\alpha, \beta \in \{\text{Si, Al, O}\}$  und  $N = \sum_{\alpha} N_{\alpha}$  wie oben die Teilchenzahl bezeichnet. Zu beachten ist, dass die Formfaktoren  $f_{\alpha}(s)$  über die Streulänge  $s = q/4\pi$  von den Wellenvektoren abhängen. Messwerte zu den Formfaktoren vieler Elemente finden sich in [118]. Wir haben hier die Polynomentwicklung

$$f(s) = a_1 \exp(-b_1 s^2) + a_2 \exp(-b_2 s^2) + a_3 \exp(-b_3 s^2) + a_4 \exp(-b_4 s^2) + c \quad (3.3)$$

verwendet. Mit den ebenfalls in [118] aufgeführten Koeffizienten  $\{a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3, c\}$  liefert sie einen sehr guten Fit der gemessenen Werte. Wie Abbildung 3.20 zeigt, wird die experimentelle Kurve recht gut durch den reduzierten Strukturfaktor  $q(S_X(q) - 1)$  reproduziert. Vor allem für kleine  $q$ -Werte bis ca.  $2.3 \text{ \AA}^{-1}$  ist die Übereinstimmung mit dem Experiment sogar sehr gut [119].

## 3.4 Dynamische Eigenschaften

Wie wir in Kapitel 3.3 gesehen haben, zeichnet sich die Struktur von AS2 durch ein relativ geschlossenes Netzwerk aus. Da wenig lokale Fehlorderungen vorliegen, ist nicht zu erwarten, dass eine schnelle Systemkomponente den Diffusionsprozess dominiert (wie dies bei den Systemen NS<sub>x</sub>, x = 2, 3, 5, der Fall war). Zwar lässt die sich allmählich mit sinkender Temperatur ausprägende Struktur eines perkolierenden Al–O–Netzwerks eine beschleunigte Dynamik der Aluminiumatome vermuten, insgesamt sollte aber der Diffusionsmechanismus dem reinen SiO<sub>2</sub> wesentlich ähnlicher sein als den Natriumsilikaten.

Auch die Hochfrequenzdynamik wird nicht durch „dangling bonds“ beeinflusst werden. Wir wollen untersuchen, ob die Aluminiumtetraeder ähnliche Schwingungsmoden aufweisen wie die SiO<sub>4</sub>–Bausteine, bzw. wie durch sie die SiO<sub>2</sub>–Zustandsdichte modifiziert wird.

### 3.4.1 Intermediäre Streufunktionen

Anders als in Kap. 2.3 soll die Diskussion der Dynamik unseres Aluminiumsilikat–Systems nicht mit der Vorstellung der mittleren Verschiebungsquadrate (MSD) beginnen. Wir stellen hier eine Größe voran, die einen guten Einblick in die systemtypischen Relaxationszeiten ermöglicht.

Das MSD ist das zweite Moment des Selbstanteils  $G_s(r, t)$  einer Dichte–Dichte–Korrelationsfunktion, der sog. *Van–Hove–Korrelationsfunktion*:

$$\langle r_\alpha^2(t) \rangle = \int d^3r r^2 G_s^\alpha(r, t), \quad \alpha \in \{\text{Si, Al, O}\}. \quad (3.4)$$

$G_s^\alpha(r, t)$  ist definiert durch:

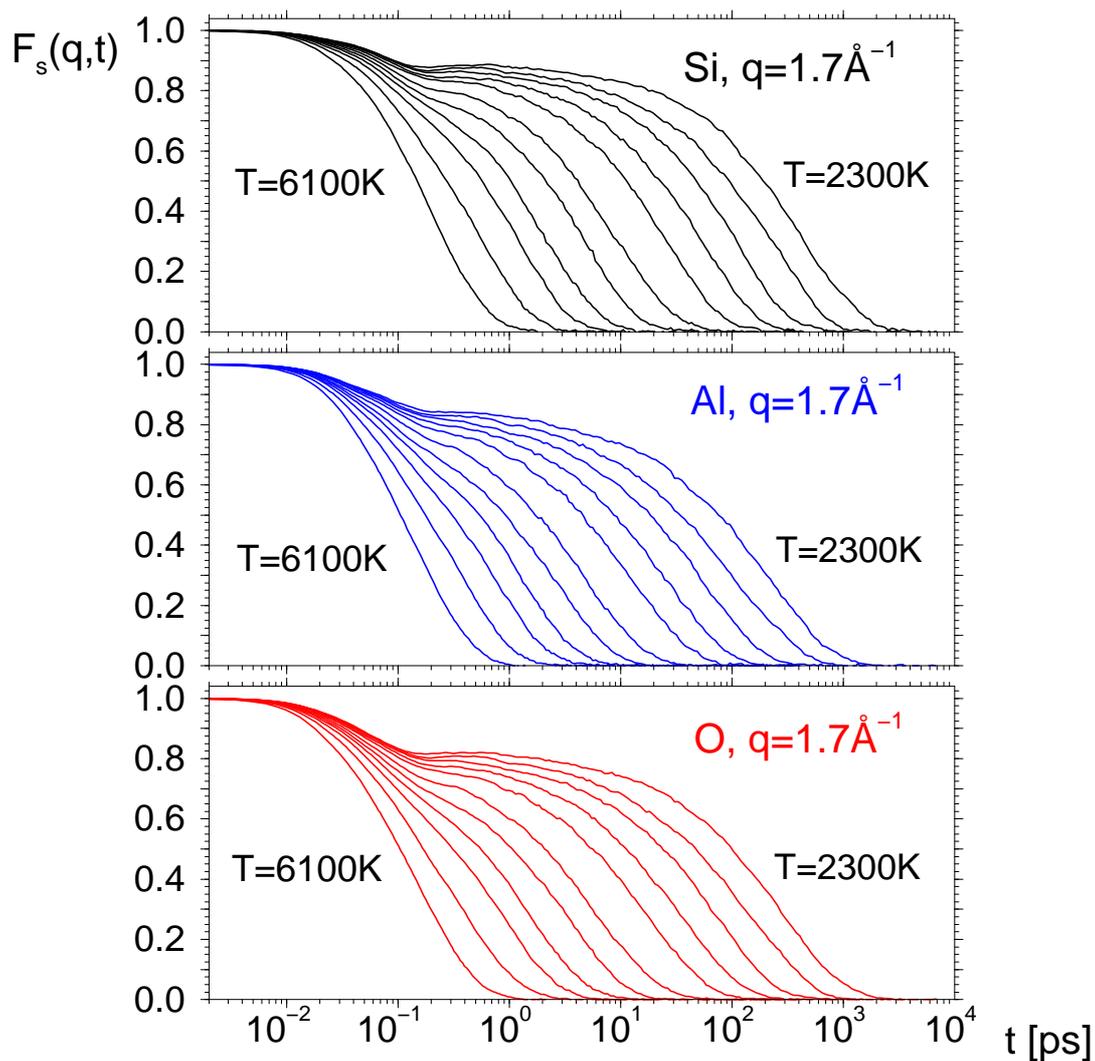
$$G_s^\alpha(r, t) := \frac{1}{N_\alpha} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \delta(r - |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|) \right\rangle, \quad (3.5)$$

wobei  $N_\alpha$  die Anzahl der Teilchen der Sorte  $\alpha$  bezeichnet.

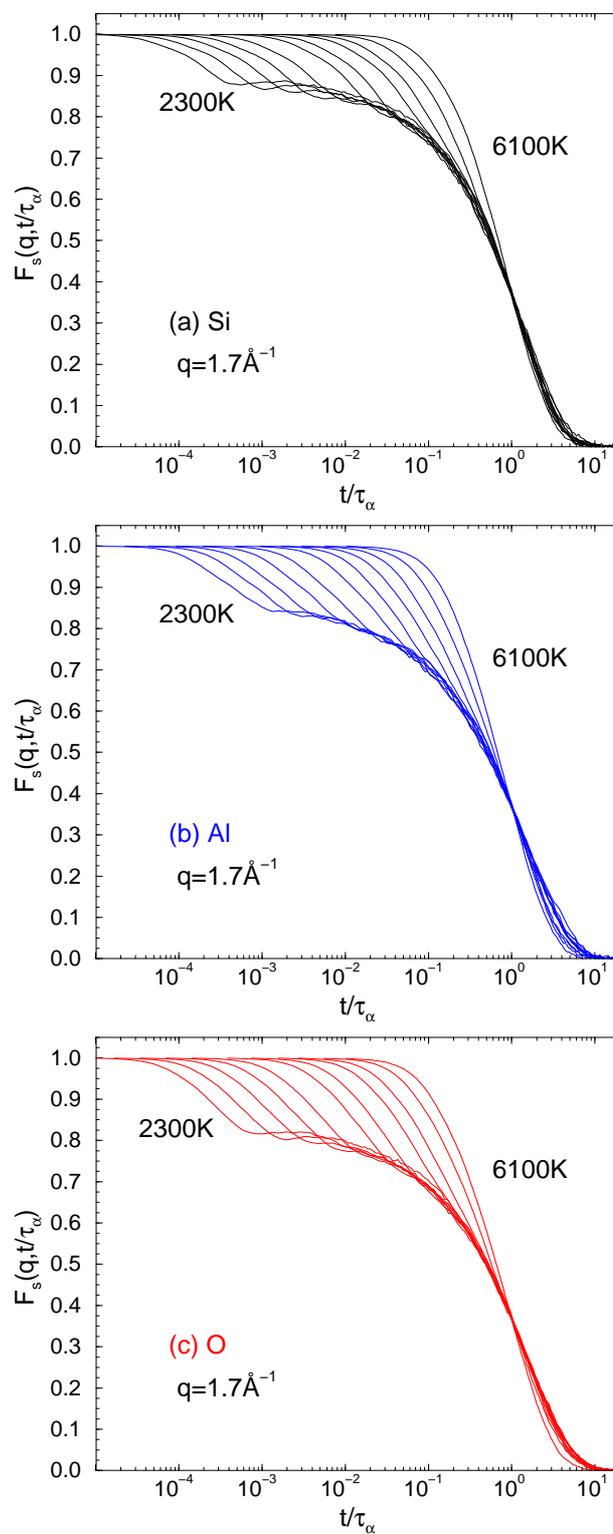
Die Fouriertransformierte von  $G_s^\alpha(r, t)$  wird *inkohärente intermediäre Streufunktion* genannt. Sie ist in Neutronenstreuungsmessungen im Prinzip zugänglich.

$$\begin{aligned} F_s^\alpha(q, t) &:= \int G_s^\alpha(r, t) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \\ &= \frac{1}{N_\alpha} \langle \exp(-i\vec{q}\cdot[\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]) \rangle. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Abbildung 3.21 zeigt für alle untersuchten hohen Temperaturen den zeitlichen Verlauf der gemäß Gl. (3.6) berechneten Größen für Silizium, Aluminium und Sauerstoff.



**Abbildung 3.21:** Temperaturabhängigkeit der inkohärenten intermediären Streufunktionen von AS2 bei  $q = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ .



**Abbildung 3.22:** Inkohärente intermediäre Streufunktionen bei  $q = 1.7 \text{\AA}^{-1}$ , aufgetragen über der skalierten Zeit  $t/\tau_\alpha$  für (a) Silizium, (b) Aluminium und (c) Sauerstoff.

Als Wert des Wellenvektors wurde hierbei  $q = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$  gewählt, was in etwa dem Ort des FSDP im statischen Strukturfaktor entspricht (vgl. Abb. 3.15 u. 3.16). Wie man sieht, fallen alle Korrelatoren deutlich auf null ab. Dies ist ein gutes Indiz dafür, dass unsere Simulationsläufe lange genug waren, um (zumindest lokales) Gleichgewicht im System zu erreichen. Die Streufunktionen zeigen ein generelles Relaxationsverhalten, das dem in Kap. 2.3.5 diskutierten typischen Verhalten der mittleren Verschiebungsquadrate entspricht: Für hohe Temperaturen fallen die Funktionen  $F_s^\alpha(q, t)$  relativ schnell auf null ab. Hin zu tiefen Temperaturen bildet sich immer mehr ein Plateau aus, dessen Länge umso größer ist, je tiefer die Temperatur ist. Die Korrelatoren zeigen somit einen zweistufigen Relaxationsprozess, wie er bereits in Kap. 2.3.5 bei den MSD diskutiert wurde. Der Plateaubereich spiegelt das  $\beta$ -Relaxationsregime wider, dessen Ursache der Käfigeffekt ist. Bei der tiefsten Temperatur  $T = 2300 \text{ K}$  erstreckt sich die Länge des Plateaus bereits bei allen Atomsorten über ca. zweieinhalb Größenordnungen in der Zeit. Der anschließende Abfall der Korrelatoren auf null wird  $\alpha$ -Relaxationsregime genannt. Wir werden auf diesen Bereich weiter unten noch näher eingehen, wenn wir einige Vorhersagen der Modenkopplungstheorie testen.

Für Temperaturen unterhalb  $2600 \text{ K}$  zeigen alle Streufunktionen bei ca.  $0.2 \text{ ps}$  einen leichten Unterschwinger. Er steht in Zusammenhang mit dem bereits in Kap. 2.5.5 erwähnten Bosonenpeak, ist hier allerdings weit weniger stark ausgeprägt als im reinen  $\text{SiO}_2$ . Der Zeitbereich  $t < 1 \text{ ps}$  wird in Kap. 3.4.4 genauer betrachtet, wenn wir das Hochfrequenzverhalten von AS2 bei tiefen Temperaturen untersuchen.

Vergleicht man die Streufunktionen von Silizium, Aluminium und Sauerstoff untereinander, so wird deutlich, dass bei allen Temperaturen die Zeiten, während denen die Kurven auf null abfallen, für Silizium größer sind als für Aluminium und Sauerstoff. Das zeitliche Relaxationsverhalten der Aluminium- und Sauerstoff-Streufunktionen ist hingegen sehr ähnlich.

Bei allen Systemkomponenten ist der Verlauf der Streufunktionen für große Zeiten, also im  $\alpha$ -Relaxationsregime, bei allen Temperaturen recht ähnlich. Mit wachsender Temperatur sind die Kurven lediglich zu höheren Zeitskalen hin verschoben.

Nach der idealisierten Modenkopplungstheorie (MCT) [84, 85] sollte für alle Zeitkorrelationsfunktionen  $\Phi(q, t)$ , die an die Dichte koppeln (also auch für  $F_s^\alpha(q, t)$ ), im späten  $\beta$ -Regime und im  $\alpha$ -Relaxationsregime ein *Zeit-Temperatur-Superpositions-Prinzip* (ZTSP) gelten:

$$\Phi(q, t) = \hat{\Phi} \left( q, \frac{t}{\tau_\alpha(T)} \right). \quad (3.7)$$

Die Form der Korrelatoren  $\Phi(q, t)$  ändert sich hiernach nicht mit der Temperatur  $T$ .  $\Phi(q, t)$  ist in diesem Zeitbeich mit abnehmender Temperatur nur mit der typischen  $\alpha$ -Relaxationszeit  $\tau_\alpha(T)$  zu größeren Zeiten hin verschoben. Trägt man also die Korrelatoren  $\Phi(q, t)$  über der skalierten Zeit  $\tau_\alpha(T)$  auf, so sollten nach der MCT alle Kurven zu verschiedenen Temperaturen auf eine Masterkurve  $\hat{\Phi}$  fallen.

Um das ZTSP für unsere Streufunktionen  $F_s^\alpha(q, t)$  zu testen, haben wir als  $\alpha$ -Rela-

xationszeit diejenige Zeit gewählt, bei der  $F_s^\alpha(q, t)$  auf  $1/e$  abgefallen ist. Abbildung 3.22 zeigt die über der skalierten Zeit  $t/\tau_\alpha$  aufgetragenen Korrelatoren  $F_s^\alpha(q, t)$  für alle hier betrachteten Temperaturen wieder getrennt nach Silizium, Aluminium und Sauerstoff. Man erkennt deutlich, dass bei allen Systemkomponenten für  $t/\tau_\alpha < 0.4$ , also bis zu Zeiten im  $\beta$ -Relaxationsregime, das ZTSP nicht erfüllt ist. Grund hierfür ist wahrscheinlich wie bei reinem Silikat (vgl. [30, 49]) das Auftreten des Bosonenpeaks (vgl. Kap. 2.5.5) in unserem System (s.o.). Die Kopplung dieser Anregung an die Relaxationsdynamik im  $\beta$ -Regime führt mit sinkender Temperatur zu einer leichten Anhebung des Plateaus.

Sieht man bei den Streufunktionen des Siliziums von der höchsten Temperatur ab, bzw. bei den Aluminium- und Sauerstoff-Streufunktionen von  $T = 6100$  K und  $T = 4700$  K, so ist für Zeiten  $t/\tau_\alpha \geq 0.4$  das ZTSP erfüllt (vgl. Abb. 3.22). Die Annäherung an eine Masterkurve ist am deutlichsten bei Sauerstoff und auch Silizium gegeben. Bei Aluminium „fächern“ die Kurven für sehr große Zeiten stärker auf. Abweichungen von der Masterkurve zeigen hier neben den beiden höchsten Temperaturen auch  $T = 2300$  K und  $T = 2380$  K.

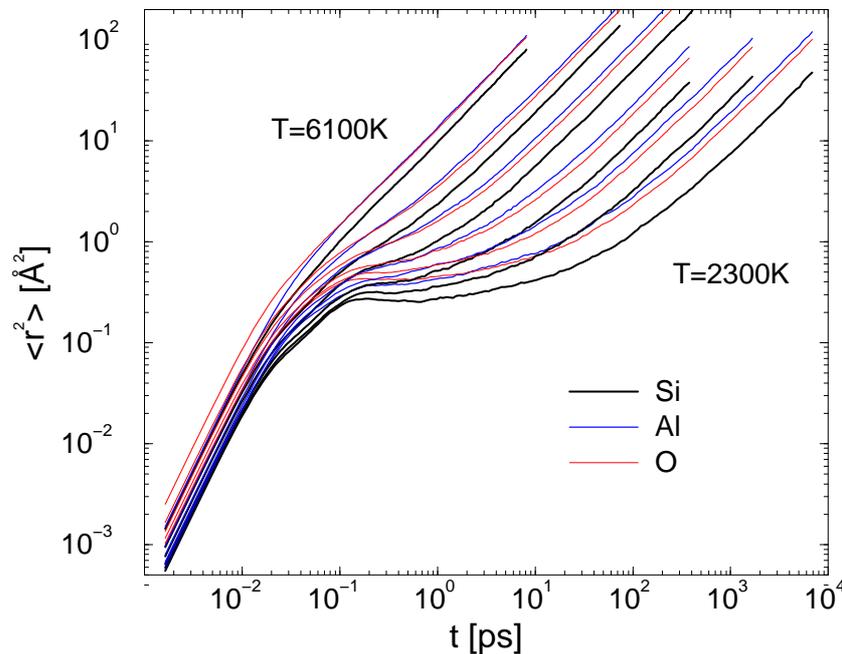
### 3.4.2 Mittlere Verschiebungsquadrate

In Abbildung 3.23 sind die mittleren Verschiebungsquadrate von AS2 für Silizium, Aluminium und Sauerstoff doppeltlogarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Sie wurden wie in Kap. 2.3.5 gemäß Def. (2.6) berechnet, wobei jetzt  $\alpha \in \{\text{Si, Al, O}\}$ . Alle Kurven zeigen einen typischen Verlauf, wie er bereits in Kap. 2.3.5 beschrieben wurde. Mit sinkender Temperatur bildet sich bei allen Systemkomponenten ein Plateau aus, das bei der tiefsten Temperatur eine Zeitspanne von ca. zwei Dekaden umfasst.

Wie sich bereits bei den intermediären Streufunktionen gezeigt hat, ist die Dynamik der Aluminium- und Sauerstoffatome schneller als die der Siliziumatome. In der Zeitspanne unserer Simulationsläufe legen Aluminium- wie auch Sauerstoffatome (bei tiefen Temperaturen) ungefähr die gleiche Strecke zurück ( $\sim \sqrt{100} \text{ \AA}^2 = 10 \text{ \AA}$ ), die Siliziumatome kommen nicht ganz so weit (ca.  $(\sqrt{30} \text{ \AA}^2)$ ).

Hinsichtlich ihres dynamischen Verhaltens zeichnen sich also die gleichen Systemkomponenten aus, wie bei der beobachteten Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahlen: Es sind vor allem die Aluminium- und Sauerstoffkoordinationen, die sich mit sinkender Temperatur ändern, während die Siliziumkoordination relativ stabil bleibt. Beide Atomsorten scheinen also in AS2 eine wesentlich „aktivere“ Rolle zu übernehmen als Silizium.

Im mikroskopischen Regime ist der zeitliche Verlauf der Verschiebungsquadrate von Silizium und Aluminium noch sehr ähnlich. Mit wachsender Zeit separiert sich die Aluminiumkomponente aber von der Siliziumkomponente, so dass alle Atomsorten im intermediären Regime einen unterschiedlichen Kurvenverlauf zeigen. D.h. anschaulich, dass je nach Atomsorte ein anderer Käfig vorliegt, in dem sich ein Teilchen auf



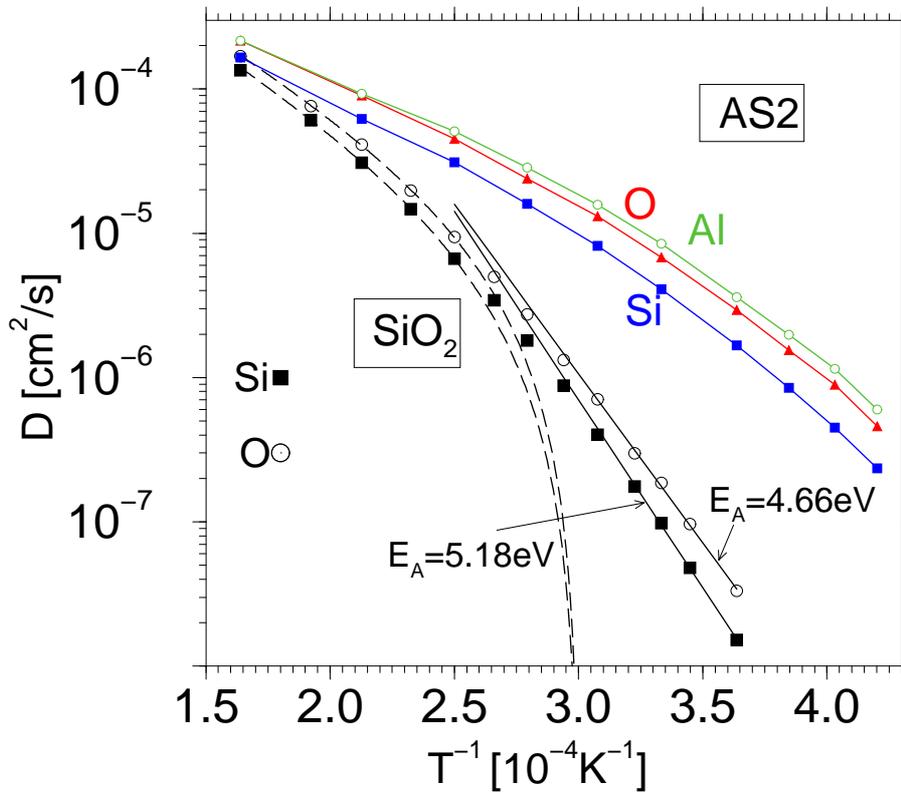
**Abbildung 3.23:** Mittlere Verschiebungsquadrate von AS2 bei den Temperaturen 6100 K, 4000 K, 3250 K, 2750 K, 2480 K und 2300 K.

der Zeitskala des Plateaus gefangen sieht. Zu Beginn des  $\beta$ -Regimes zeigt vor allem das mittlere Verschiebungsquadrat von Silizium bei 2300 K einen deutlichen Überschwinger bei  $\sim 0.2$  ps. Er ist das Analogon zum entsprechenden Unterschwinger der intermediären Streufunktion bei gleicher Temperatur und ist in Zusammenhang mit dem bei tiefen Temperaturen auftretenden Bosonenpeak zu sehen. Auf die Schulter bei 0.03 ps wurde bereits in Kap. 3.23 hingewiesen. Wie bereits in Kap. 3.4.1 erwähnt, werden wir diesen Zeitbereich im Rahmen der Hochfrequenzdynamik unseres Systems noch genauer untersuchen.

Im diffusiven Bereich, also für große Zeiten, wenn  $\langle r_\alpha^2(t) \rangle \propto t$ , sind die MSD von Aluminium und Sauerstoff bei hoher Temperatur sehr ähnlich; erst bei tiefen Temperaturen separieren beide Kurven allmählich. Dies lässt erwarten, dass Aluminium wie Sauerstoff bei allen Temperaturen im Langzeitlimit eine ähnlich schnelle Diffusion zeigen.

### 3.4.3 Selbstdiffusionskonstanten

Wie in Kap. 2.3.6 haben wir mit Hilfe der Einsteinrelation (vgl. Gl. (2.7)) aus den mittleren Verschiebungsquadraten die Selbstdiffusionskonstanten für AS2 bestimmt. Der „Arrheniusplot“ in Abb. 3.24 zeigt die ermittelten Werte  $D_\alpha$ ,  $\alpha \in \{\text{Si}, \text{Al}, \text{O}\}$ , logarithmisch gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich sind auch die



**Abbildung 3.24:** Arrheniusplot der Diffusionskonstanten von Silizium, Aluminium und Sauerstoff: Vergleich der Systeme AS2 und  $\text{SiO}_2$ .

Diffusionskonstanten  $D_{\text{Si}}$  und  $D_{\text{O}}$  des reinen Systems aus [30, 49] eingezeichnet. Bei  $\text{SiO}_2$  findet man bei  $T \approx 3400 \text{ K}$  einen „Crossover“ von einem Bereich, in dem das Temperaturverhalten von  $D_{\text{Si}}$  und  $D_{\text{O}}$  gut durch ein Potenzgesetz nach der Modenkopplungstheorie beschrieben werden kann, hin zu einem Bereich bei kleiner Temperatur, in dem sich beide Diffusionskonstanten durch Arrheniusgesetze anfitzen lassen (vgl. auch Kap. 2.3.6). Wie man sieht, lässt der untersuchte Temperaturbereich von AS2 kein solches Verhalten erkennen. Die Dynamik aller Systemkomponenten ist hier aber wesentlich schneller als in  $\text{SiO}_2$ . Bei  $2750 \text{ K}$  liegen die Silizium- und Sauerstoff-Diffusionskonstanten von AS2 um fast zwei Größenordnungen über denen von  $\text{SiO}_2$ . Die beiden schnellsten Komponenten im System, Aluminium und Sauerstoff, zeigen wie es sich bereits aus den MSD ergeben hat, eine ähnliche diffusive Dynamik; bei hohen Temperaturen separiert sich  $D_{\text{Al}}$  zunächst etwas von  $D_{\text{O}}$ .

### 3.4.4 Hochfrequenzdynamik

Die Struktur von AS2 lässt sich als ein relativ geschlossenes Netzwerk charakterisieren, das von  $\text{AlO}_4$ - und  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern dominiert wird. Im Gegensatz zu den Natriumsilikaten NSx liegen praktisch keine „dangling bonds“ vor. Dies lässt erwarten, dass das Schwingungsspektrum des hier untersuchten Aluminiumsilikats dem reinen  $\text{SiO}_2$  wesentlich ähnlicher ist, als es bei den Systemen NSx der Fall war. Abweichungen sind aufgrund anderer Bindungsverhältnisse und Atomabstände zu erwarten (vgl. Kap. 3.3.1).

Wie in Kap. 2.5.1 haben wir die Zustandsdichte von AS2 in harmonischer Approximation über die Beziehung (2.11) bestimmt. Hierzu wurden bei 300 K fünf unabhängige Simulationsläufe à 16384 Zeitschritten (26.8 ps) durchgeführt und alle acht Zeitschritte die Geschwindigkeiten  $\{\vec{v}_i(t) | i = 1, \dots, N\}$  abgespeichert. Das untersuchte Frequenzintervall deckt sich somit mit dem Bereich, der bei den Natriumsilikaten untersucht wurde. Wir wollen hier ähnliche Fragestellungen diskutieren wie in Kap. 2.5:

*Welchen Einfluss hat Aluminium auf das Schwingungsspektrum von  $\text{SiO}_2$ ?*

*Was passiert mit den bekannten inter- und intratetraedrischen Schwingungsmoden?*

*Zeigen sich analoge Moden, die durch die  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder verursacht werden?*

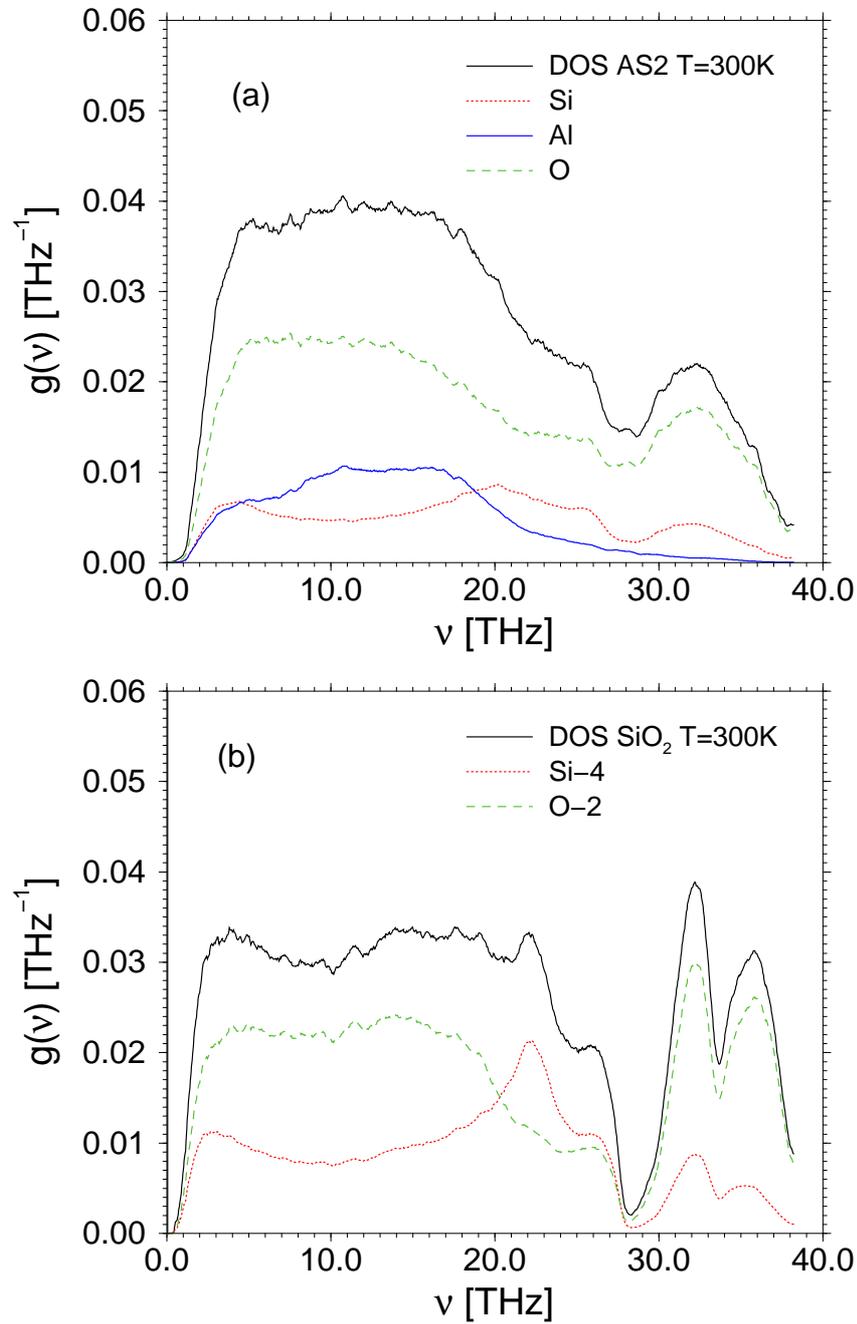
*Was passiert bei tiefen Frequenzen nahe des Bosonenpeaks?*

Abbildung 3.25 zeigt die nach Gl. (2.11) berechneten Zustandsdichten  $g(\nu)$  von AS2 im Vergleich zur  $\text{SiO}_2$ -Zustandsdichte jeweils bei 300 K.

Wie beim reinen System finden wir auch beim Aluminiumsilikat einen breiten strukturellen Berg bis ca. 20 THz. Dieser fällt über eine Schulter in ein Minimum ab, das anders als bei  $\text{SiO}_2$  nicht sehr tief ist. An Stelle des typischen Doppelpeaks zeigt sich ein breiter Peak, dessen Maximum ungefähr beim ersten Peak von  $\text{SiO}_2$  liegt (32 THz). Um die beschriebene Struktur der AS2-Zustandsdichte besser zu verstehen, haben wir wie in Kap. 2.5.2  $g(\nu)$  nach den Beiträgen der einzelnen Atomsorten aufgespalten. Die gemäß Gleichung (2.15) für  $\alpha \in \{\text{Si}, \text{Al}, \text{O}\}$  berechneten partiellen Zustandsdichten  $g_\alpha(\nu)$  sind ebenfalls in Abb. 3.25 eingezeichnet. Ihre Summe ergibt gerade die jeweilige (totale) Zustandsdichte  $g(\nu)$ .

Es fällt zunächst auf, dass Aluminium im Wesentlichen nur bis ca. 25 THz zur Gesamtzustandsdichte beiträgt. Der breite Peak um 32 THz wird wie der Doppelpeak bei  $\text{SiO}_2$  nur durch die Silizium- und Sauerstoffkomponenten aufgebaut. Für die „Auffüllung“ des Minimums (28 THz) ist hauptsächlich der Beitrag der partiellen Sauerstoff-Zustandsdichte verantwortlich. Um 22 THz findet man bei der Gesamtzustandsdichte von  $\text{SiO}_2$  einen kleinen Peak, der durch  $g_{\text{Si}}(\nu)$  verursacht wird. Bei der partiellen Silizium-Zustandsdichte von AS2 fehlt dieser Peak; die Gesamtzustandsdichte zeigt einen entsprechenden Abfall.

Zusammenfassend erhalten wir also bei AS2 ein wesentlich „weicheres“ Schwingungsspektrum als bei  $\text{SiO}_2$ .



**Abbildung 3.25:** a) Zustandsdichte  $g(\nu)$  von Aluminiumdisilikat AS2 bei 300 K. b)  $g(\nu)$  für das System  $\text{SiO}_2$  bei derselben Temperatur. Mitgeführt sind jeweils die Atomart-spezifischen Anteile an  $g(\nu)$  (partielle Zustandsdichten  $g_\alpha(\nu)$ ).

# Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Struktur und Dynamik von binären silikatischen Schmelzen und Gläsern untersucht, die neben  $\text{SiO}_2$  ein weiteres Oxid, nämlich  $\text{Na}_2\text{O}$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , enthalten. Hierzu wurden klassische Molekulardynamik–Computersimulationen der Natriumsilikat–Systeme „NSx“  $\equiv (\text{Na}_2\text{O})(x \cdot \text{SiO}_2)$ , mit  $x = 2, 3, 5$ , sowie von Aluminiumdisilikat „AS2“  $\equiv (\text{Al}_2\text{O}_3)(2 \cdot \text{SiO}_2)$  durchgeführt.

Die Grundlage des verwendeten Potenzialmodells bildete eine Erweiterung des sog. „BKS–Potenzials“ [41], das Kramer *et al.* 1991 für Zeolithe vorgeschlagen haben [33]. Mit der von Kramer *et al.* gewählten Ionenladung für Natrium,  $q_{\text{Na}} = 1.0$ , und der effektiven Partialladung für Aluminium,  $q_{\text{Al}} = 1.9$ , ist für keines unserer Systeme Ladungsneutralität erfüllt. Um diese zu gewährleisten, wurden die Ladungen  $q_{\text{Na}} = 0.6$  und  $q_{\text{Al}} = 1.8$  eingeführt und die Potenziale für die Natrium– und Aluminiumwechselwirkungen durch zusätzliche kurzreichweitige Potenzialterme so modifiziert, dass die ursprünglichen Potenzialformen nach Kramer *et al.* im Bereich der Minima der Na–O– und Al–O–Potenziale gut reproduziert werden. Frühere Untersuchungen zu NS2 und NS3 [30, 31] sowie unsere Simulationen von AS2 zeigen, dass das verwendete Potenzialmodell in der Lage ist, die Struktur und Dynamik von amorphen Natrium– und Aluminiumsilikaten realistisch widerzugeben.

Simuliert wurden Natriumsilikat–Systeme aus rund 8000 Teilchen bei einer Dichte von  $\rho = 2.37 \text{ g/cm}^3$ . Im Fall von AS2 wurde ein System mit 1408 Teilchen und einer Dichte von  $\rho = 2.6 \text{ g/cm}^3$  untersucht. Der simulierte Temperaturbereich lag bei den Systemen NSx im Bereich  $4000 \text{ K} \geq T \geq 2100 \text{ K}$ , bei AS2 im Intervall  $6100 \text{ K} \geq T \geq 2300 \text{ K}$ . Ausgehend von äquilibrierten Konfigurationen wurden z.B. bei NS5 die Teilchentrajektorien über 3–4 ns ( $T = 2100 \text{ K}$ ) aufgenommen, bei AS2 über 6–7 ns ( $T = 2300 \text{ K}$ ). Zusätzlich haben wir Abkühläufe mit Kühlraten in der Größenordnung von  $10^{12} \text{ K/s}$  durchgeführt, um die Glasstruktur der Systeme bei 100 K (NSx) bzw. 300 K (AS2) zu untersuchen.

Das in der Dissertation von J. Horbach [30] entwickelte Simulationsprogramm für drei Systemkomponenten (Si, Na, O) wurde auf eine weitere Komponente (Al) erweitert. Um die relativ großen Systeme auf einer ns–Skala simulieren zu können, wurde der Programmcode parallelisiert, wobei MPI–Bibliotheksroutinen verwendet wurden. Langreichweitige Coulombanteile in Potenzial und Kraft wurden mit Hilfe der Metho-

de der Ewald-Summen berechnet.

Durch den Netzwerkmodifikator  $\text{Na}_2\text{O}$  wird das tetraedrische  $\text{SiO}_4$ -Netzwerk von reinem  $\text{SiO}_2$  aufgebrochen. Es kommt zum verstärkten Auftreten lokaler Defekte im System. Aufbauend auf früheren Simulationsergebnissen zu NS2 und NS3 [30, 31] wurde in dieser Arbeit systematisch untersucht, welche Auswirkungen unterschiedliche Natriumkonzentrationen auf Struktur und Dynamik haben. Anhand von Natriumpentasilikat (NS5) wurde exemplarisch diskutiert, wie sich durch die Zugabe von Natrium die statischen Eigenschaften des Systems im Vergleich zu einer  $\text{SiO}_2$ -Schmelze ändern.

Wir haben die *Struktur* der Natriumsilikatschmelzen auf unterschiedlichen Längenskalen untersucht:

Die partiellen Paarkorrelationsfunktionen erlauben die folgenden Schlüsse hinsichtlich der lokalen Ordnung unserer Systeme:

- Durch die Anwesenheit der Natriumatome kommt es bereits bei dem System mit dem niedrigsten Natriumgehalt (NS5, 11 Mol% Na) zur Ausbildung einer stark aufgebrochenen  $\text{SiO}_4$ -Tetraederstruktur. (Bei 2700 K sind nur noch rund 80% aller Sauerstoffatome zweifach mit Silizium koordiniert; bei  $\text{SiO}_2$  sind es nahezu 100%.) Diese wird geprägt durch einen hohen, nur schwach temperaturabhängigen Anteil (18–19%) an „dangling bonds“ in Form einfach koordinierter Sauerstoffatome: In ihrer Nähe ordnen sich die Natriumionen an. Bei hohen Temperaturen weist das System auch eine Vielzahl weiterer Defekte auf. Allerdings finden im System mit sinkender Temperatur starke Umordnungsprozesse statt, wobei der Anteil der Defekte im System (außer „dangling bonds“) stark abnimmt. Dies zeigt beispielsweise der Temperaturverlauf des prozentualen Auftretens von Defekten wie drei- oder fünffach mit Sauerstoff koordinierter Siliziumatome. Für nicht zu große Temperaturen lässt sich das Auftreten dieser Defekte durch Arrheniusgesetze beschreiben. Bei NS5 finden wir durch Extrapolation der Arrheniuskurven nach der experimentellen Glasübergangstemperatur,  $T_g = 773$  K, ein Auftreten von drei- bzw. fünffach koordinierten Siliziumatomen jeweils mit der Wahrscheinlichkeit  $1.1 \cdot 10^{-7}\%$ .

Die O–O-Koordinationszahlverteilungen zeigen eine breite Streuung um die Tetraederanordnung ( $z = 6$ ). Die mit sinkender Temperatur stark variierenden Anteile der unterschiedlichen Koordinationen deuten ebenfalls auf die starke Umordnung im System hin.

- Mit wachsender Natrium-Konzentration wird das Netzwerk zusehends modifiziert: Wie die Paarkorrelationsfunktionen zeigen, nimmt die Ausprägung der charakteristischen O–O-Struktur des  $\text{SiO}_2$  ab, je mehr Natriumatome im System vorhanden sind. Neben Brückensauerstoffen finden wir einen wachsenden

Anteil an dreifach O–koordinierten Sauerstoffatomen. Der Abstand übernächster Siliziumnachbarn nimmt zu, während der Na–Na–Abstand abnimmt. Es bildet sich bei allen Systemen NS<sub>x</sub> eine Struktur, bei der jedem Natriumatome 15 bis 16 Silizium– oder Natriumatome benachbart sind, und zwar relativ unabhängig von der Temperatur. Hierbei kommt es nicht zu einem Clustern der Natriumatome: Mit wachsendem Natriumgehalt verschiebt sich das Maximum der Si–Na–Koordinationszahlverteilung von  $z = 5$  bis  $z = 9$ , wobei alle Verteilungen eine ähnliche breite Streuung um den jeweiligen Maximalwert zeigen. In allen Systemen finden wir zu gleichen Anteilen hauptsächlich Natriumatome, die drei oder vier Sauerstoffnachbarn haben.

- Durch die anwesenden Natriumatome kommt es in den Systemen NS<sub>x</sub> im Vergleich zu SiO<sub>2</sub> zur Ausbildung neuer charakteristischer Längenskalen (s.u.). Deutlichstes Anzeichen für das Entstehen solcher Strukturelemente ist die Aufspaltung des ersten Peaks der Korrelationsfunktion  $g_{\text{SiNa}}$  bei tiefen Temperaturen. Hier tragen gerade diejenigen Siliziumatome bei, die im Netzwerk über eine Bindungssequenz Si–O–Si–O–Na mit dem entsprechenden Natriumatome verbunden sind.

Die *Struktur auf mittleren Längenskalen* lässt sich mit Hilfe der *Si–O–Ringlängenverteilungen* charakterisieren:

- Das Aufbrechen des SiO<sub>4</sub>–Netzwerks durch die Natriumionen hat zur Folge, dass mit wachsender Natrium–Konzentration immer längere –Si–O– Wege notwendig sind, um Ringe zu schließen. Die Ringlängenverteilungen der Systeme NS<sub>x</sub> sind daher im Vergleich zu SiO<sub>2</sub> umso breiter, je höher der Na–Anteil im System ist.
- Die oben erwähnte Ausbildung typischer Strukturelemente mit sinkender Temperatur zeigt sich auch hier besonders deutlich: Neben einem dominanten Anteil an „dangling bonds“ prägt sich mit sinkender Temperatur eine Struktur heraus, bei der 5er– und 8er–Ringe favorisiert werden. Wie beim Quarz, der im Verhältnis 4:2 aus 6er– und 8er–Ringen besteht, handelt es sich hierbei offensichtlich um energetisch besonders günstige Ringkonfigurationen.

Weitere Aussagen zur *Struktur auf intermediären Längenskalen* erlauben die *partiellen statischen Struktur faktoren*:

- Das Aufbrechen des SiO<sub>4</sub>–Netzwerks und die Begünstigung neuer Bindungsstrukturen führt dazu, dass es in den Natriumsilikaten zur Auszeichnung zusätzlicher Längenskalen kommt, entsprechend der Anordnung der Natriumionen im System. Wir finden mit wachsendem Natriumgehalt ein Abnehmen des „First–Sharp–Diffraction–Peaks“ (FSDP) bei  $q = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ . Gleichzeitig kommt es bei

allen betrachteten Natrium-Konzentrationen zur Ausbildung eines zusätzlichen Peaks bei  $q = 0.95 \text{ \AA}^{-1}$ . Seine Amplitude wächst mit steigendem Natriumgehalt. Die durch den FSDP reflektierte Abnahme der tetraedrischen Netzwerkstruktur geht also einher mit der Ausprägung einer zusätzlichen Struktur auf größeren Längenskalen. Sie lässt sich durch eine typische Länge von  $2\pi/0.95 \text{ \AA}^{-1} \approx 6.6 \text{ \AA}$  charakterisieren, was einem Abstand übernächster Silizium- bzw. Natriumnachbarn eines Natriumatoms entspricht, und ist typisch für alle untersuchten Natriumsilikat-Systeme.

Die *Dynamik* der Systeme  $\text{NS}_x$  bei hohen Temperaturen haben wir anhand der *mittleren Verschiebungsquadrate (MSD)* und der *Selbstdiffusionskonstanten* diskutiert:

- Die mit zunehmender Natrium-Konzentration in der Schmelze verstärkt auftretenden Defekte führen zu einer starken Umordnung im System. Dies hat zur Folge, dass die Dynamik aller Komponenten der Systeme  $\text{NS}_x$  wesentlich schneller als in  $\text{SiO}_2$  ist und mit wachsender Natrium-Konzentration zunimmt. Wir finden Diffusionskonstanten, die im Falle von Silizium und Sauerstoff beispielsweise bei 2750 K bei allen Systemen  $\text{NS}_x$  um zwei Größenordnungen über den Werten des reinen  $\text{SiO}_2$  liegen. Bei der schnellsten Komponente Natrium sind es bereits drei. Mit sinkender Temperatur und wachsender Natrium-Konzentration weichen die Diffusionskonstanten der Natriumsilikat-Systeme immer mehr von denjenigen des reinen  $\text{SiO}_2$  ab.
- Die Positionen der Silizium- und Sauerstoffatome sind im Vergleich zu den Natriumpositionen relativ starr. Wir finden eine Natriumdifusion, die mit sinkender Temperatur immer mehr von der Silizium- und Sauerstoffdiffusion entkoppelt. Auf der Zeitskala der Natriumdifusion kann die Bewegung der Silizium- und Sauerstoffatome als eingefroren angesehen werden. Die Natriumatome vollführen hierbei ein aktiviertes Hüpfen durch die erstarrte Si-O-Landschaft: Über den gesamten Temperaturbereich kann  $D_{\text{Na}}(T)$  bei allen Systemen durch ein Arrheniusgesetz gefittet werden. Analog zu experimentellen Leitfähigkeits- und Diffusionsmessungen nehmen hierbei die Aktivierungsenergien mit steigender Natrium-Konzentration ab.

Zur Charakterisierung der *vibratorischen Dynamik* unserer Systeme haben wir die *Zustandsdichten* in harmonischer Approximation bestimmt:

- Aufgrund der Abnahme der tetraedrischen Netzwerkstruktur mit steigender Natrium-Konzentration im System, kommt es vor allem zu einer starken Beeinflussung der für  $\text{SiO}_2$  charakteristischen intratetraedrischen Schwingungsmoden: Das Auftreten weicher Moden führt zu einem Verschwinden der Doppelpeakstruktur im Spektrum oberhalb von 30 THz. Die Aufspaltung der Zustands-

dichten nach Atomart-spezifischen „partiellen Zustandsdichten“ ergab, dass Natriumschwingungsmoden die Zustandsdichten bei tiefen und mittleren Frequenzen dominieren. Oberhalb von 20 THz tragen sie nicht mehr zur Zustandsdichte bei.

In reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird lokaler Ladungsausgleich für die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen über die Bildung von  $\text{AlO}_6$ -Bausteinen gewährleistet. In Silikatsystemen kann  $\text{Al}_2\text{O}_3$  anders als  $\text{Na}_2\text{O}$  als Netzbildner fungieren, indem  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder aufgebaut und in die  $\text{SiO}_4$ -Tetraederstruktur eingebunden werden. Um lokal Ladungsausgleich zu erreichen, ist es allerdings notwendig, dass sich die  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder im System anders anordnen als die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder in reinem  $\text{SiO}_2$ . Daneben hat man im Experiment auch höher koordinierte Aluminiumatome beobachtet: Es wird die Existenz von fünffach koordinierten Aluminiumatomen und alternativ die Ausbildung von „3-Clustern“  $3(\text{Al, Si})\text{O}_4$  diskutiert. Unsere Simulationen zu Aluminiumdisilikat liefern einen wichtigen Beitrag zur Klärung der Frage, wie der notwendige lokale Ladungsausgleich für die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen erreicht wird. Von der lokalen Ordnung der Aluminiumatome hängen insbesondere auch wichtige Phänomene wie Mikrophasenseparation ab. Durch die Anordnung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder im System kann es zur Ausbildung von Regionen kommen, die stark mit Aluminium angereichert sind. Unter Umständen bilden sich Vorstufen einer Phasenseparation. Das hier untersuchte System AS2 fällt mit einer Zusammensetzung von 33 Mol% in den Bereich des Phasendiagramms von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ , in dem Entmischung beobachtet wird.

Einblick in die *lokale Ordnung* von AS2 ermöglichen wieder die *partiellen Paar-korrelationsfunktionen* und die *Koordinationszahlverteilungen*:

- Die Einbindung von Aluminium in AS2 führt zur Ausbildung einer verknüpften Polyederstruktur, die überwiegend aus  $\text{AlO}_4$ - und  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern besteht. Bei Temperaturen oberhalb 4000 K finden sich neben vierfach koordinierten Siliziumatomen auch fünffach koordinierte. Hier sind zwei Drittel aller Aluminiumatome vierfach koordiniert, das restliche Drittel etwa zu gleichen Anteilen drei- und fünffach. Auch für Temperaturen unterhalb 2300 K tendieren die letzten beiden Anteile nicht gegen null. Defekte wie „dangling bonds“ treten im Gegensatz zu den Systemen  $\text{NS}_x$  so gut wie keine auf, so dass auch zwei Drittel aller Sauerstoffatome als Brückensauerstoffe zwischen verknüpften  $\text{AlO}_4$ - und  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern fungieren. Die übrigen Sauerstoffatome bilden einen relativ temperaturunabhängigen Anteil an „3-Cluster-O“-Atomen, denen in der Regel immer mindestens ein Aluminiumatom benachbart ist. Sie gewährleisten wahrscheinlich den lokalen Ladungsausgleich der  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder. Die Sauerstoffatome haben also eine ganz andere Funktion als im  $\text{SiO}_4$ -Netzwerk des reinen  $\text{SiO}_2$  oder bei der Ausbildung von  $\text{AlO}_6$ -Strukturen in reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Der nächste Nachbarabstand Al-O in AS2 liegt zwischen den entsprechenden Abständen in  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

- Bei dem hauptsächlich aus verknüpften  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern bestehenden Netzwerk, bildet sich mit abnehmender Temperatur eine Ordnung heraus, bei der die Aluminiumatome nicht gleichmäßig über die Si–O–Struktur verteilt sind. Es kommt so bei der Al–Al–Paarkorrelationsfunktion mit sinkender Temperatur zur Aufspaltung des ersten Peaks. Das zusätzlich auftretende Maximum bei kleineren Atomabständen hängt mit dem verstärkten Auftreten kleiner Ringe aus –Al–O– Elementen zusammen (s.u.).

Einen entscheidenden Beitrag zum Verständnis dieser sich allmählich ausbildenden lokalen Struktur liefert die *Ringstatistik*:

- Mit sinkender Temperatur findet sich neben einem Hauptanteil an 5er–Ringen aus –(Si, Al)–O– Elementen ein wachsender Anteil an kleinen Ringen (2er–, 3er–Ringe), die vornehmlich nur aus –Al–O– Elementen bestehen. Es wird also eine lokale Ordnung favorisiert, bei welcher der nächste Nachbarabstand der Aluminiumatome kleiner als im Systemmittel ist. Dies erklärt die Aufspaltung des ersten Peaks von  $g_{\text{AlAl}}(r)$ .

Weitergehende Schlussfolgerungen hinsichtlich dieser Al–angereicherten Regionen erlaubt die Untersuchung der *intermediären Ordnung* anhand der *partiellen Strukturfaktoren*:

- Das System AS2 zeigt ein vornehmlich tetraedrisch verknüpftes geschlossenes Netzwerk mit einer zusätzlichen prägnanten Struktur auf größeren Längenskalen. Hierbei sind die Aluminiumatome nicht gleichmäßig über das Netzwerk verteilt: Neben dem First–Sharp–Diffraction–Peak ( $q = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ ) und seinem Analogon bei Korrelationen mit Aluminium ( $q = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ ), die eine tetraedrische Struktur widerspiegeln, zeigen alle partiellen Strukturfaktoren außer  $S_{\text{OO}}(q)$  einen deutlichen Peak bei  $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Das verstärkte Auftreten von Aluminiumatomen führt in gewissen Netzwerkregionen aus Sicht der Siliziumatome zu „Voids“ im System. (Das umgekehrte gilt auch für Aluminium.) Die hierdurch dem System zusätzlich aufgeprägten größeren Längenskalen (d.h. kleinen  $q$ –Werte) äußern sich bei allen Strukturfaktoren außer  $S_{\text{OO}}(q)$  durch einen zusätzlich auftretenden Peak. Die Sauerstoffatome sind gleichmäßig über das System verteilt, wobei auch ihre lokale Anordnung um Aluminium und Silizium sehr ähnlich ist. Der Strukturfaktor  $S_{\text{OO}}(q)$  wird daher durch keine zusätzliche Längenskala geprägt, weist also keinen zusätzlichen Peak auf. Die intermediäre Längenskala, die in den partiellen Strukturfaktoren zu einem Peak bei  $q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  führt, kann man zusammenfassend folgendermaßen charakterisieren: In Form eines perkolierenden Netzwerks durchdringt eine verknüpfte Al–reiche Polyederstruktur das  $\text{SiO}_4$ –Netzwerk. Hierbei sind Al–O–Strukturen lokal anders angeordnet als Si–O–Strukturen. Dies zeigen auch die Schnappschüsse von Konfigurationen bei tiefer Temperatur.

Hinsichtlich der *Dynamik* von AS2 wurden im Hochtemperaturbereich *intermediäre Streufunktionen, mittlere Verschiebungssquadrate* und *Selbstdiffusionskonstanten* untersucht:

- Die Dynamik aller Systemkomponenten in AS2 ist wesentlich schneller als in SiO<sub>2</sub>. Bei 2750 K weichen die Diffusionskonstanten beider Systeme bereits um zwei Größenordnungen voneinander ab.
- Anders als bei SiO<sub>2</sub> zeigen die Selbstdiffusionskonstanten von AS2 im untersuchten Temperaturbereich keinen „Crossover“ von einem Bereich, in dem ein Potenzgesetz nach der Modenkopplungstheorie (MCT) gilt, hin zu einem Bereich, der sich durch Arrheniusgesetze beschreiben lässt. Es ist aber durchaus möglich, dass bei tieferen Temperaturen ein solcher Übergang stattfindet. Die Diffusionskonstanten von Aluminium sind um etwa einen Faktor drei größer als die Diffusionskonstanten von Silizium. Es zeigt sich also auch in der Dynamik, dass Aluminium anders in das Netzwerk eingebaut wird als Silizium. Interessant ist, dass Aluminium und Sauerstoff ein sehr ähnliches Diffusionsverhalten aufweisen.
- Für die Streufunktionen wurde das nach der MCT vorausgesagte Zeit–Temperatur–Superpositionsprinzip (ZTSP) getestet. Es ist für Zeiten jenseits des  $\beta$ –Relaxationsregimes, also im  $\alpha$ –Regime vor allem bei Silizium und Sauerstoff gut erfüllt. Bei Aluminium ergeben sich anders als bei Silizium und Sauerstoff leichte Abweichungen von der Masterkurve für tiefe Temperaturen.

Bei tiefen Temperaturen haben wir wie bei NSx die *Hochfrequenzdynamik* untersucht:

- Auf den ersten Blick ähnelt das Schwingungsspektrum von AS2 dem des reinen SiO<sub>2</sub>. Allerdings zeigt eine Aufspaltung der Zustandsdichte nach Atomart-spezifischen „partiellen Zustandsdichten“, dass die AlO<sub>4</sub>–Bausteine wesentlich weichere intratetraedrische Schwingungsmoden aufweisen als die SiO<sub>4</sub>–Bausteine. Aluminium liefert oberhalb 30 THz keinen Beitrag. Im Bereich des für SiO<sub>2</sub> typischen Doppelpeaks kommt es aber durch die Anwesenheit der Aluminiumatome zu einem „Aufweichen“ der hier relevanten Si–O–Schwingungsmoden.

Insgesamt haben unsere Untersuchungen der Systeme NSx und AS2 gezeigt, dass der Netzwerkwandler Na<sub>2</sub>O wie auch die Netzwerkeinbindung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht nur die typische SiO<sub>4</sub>–Tetraederstruktur auf lokalen Längenskalen modifiziert, sondern vor allem auch zur Ausbildung zusätzlicher intermediärer Längenskalen führt. In beiden Fällen führt das zugesetzte Oxid zu einer erheblichen Beschleunigung der diffusiven Dynamik. Sowohl bei den Systemen NSx als auch bei AS2 wird das Hochfrequenzspektrum für Frequenzen  $\nu > 30$  THz, also im Bereich des typischen Doppelpeaks der

SiO<sub>2</sub>-Zustandsdichte stark modifiziert, und das obwohl Natrium als auch Aluminium nur bis ca. 20 THz bzw. 30 THz einen direkten Beitrag zur Zustandsdichte liefern.

„Das Glas ist ein Stoff mit einer theoretisch unbegrenzten Vielfalt an Zusammensetzungsmöglichkeiten.“ [17] Allein diese Aussage verdeutlicht die große Zahl an möglichen Untersuchungen, die sich an diese Arbeit anschließen lassen. Wir können daher hier nur eine begrenzte Auswahl auflisten:

- Die bei Aluminiumdisilikat zusätzlich auftretenden charakteristischen intermediären Längenskalen sind bereits halb so groß wie die gewählte Kantenlänge  $L$  der Simulationsbox ( $L \approx 26 \text{ \AA}$ ), so dass es sicherlich sinnvoll ist, auch hier Systeme mit  $L \approx 48 \text{ \AA}$  und etwa 8000 Teilchen zu untersuchen.
- Die Wahl größerer Systeme ist auch notwendig, um mögliche Entmischungstendenzen von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Systemen zu untersuchen. Eine Mikrophasenseparation zeigt sich im Strukturfaktor von atomaren Systemen typischerweise durch einen Peak bei einem Wellenvektor von  $q \approx 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ , was bereits einer Längenskala von  $2\pi/q \approx 63 \text{ \AA}$  entspricht. Da auch die Zeitskalen bei Entmischungsphänomenen sehr groß sind, ist die Verwendung von Molekulardynamik-Simulationen für solche Untersuchungen nicht mehr möglich. Hier bieten sich semi-großkanonische Monte-Carlo-Simulationsmethoden an [116].
- Ein nächster Schritt ist die Untersuchung der Struktur und Dynamik von ternären Gläsern und Schmelzen der Zusammensetzung (Na<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>y</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-x-y</sub>. Man kommt so den realen Aluminosilikatgläsern einen großen Schritt näher: In diesen Systemen wird der beim Einbau von Al<sup>3+</sup>-Ionen in eine [AlO<sub>4</sub>]-Koordination notwendige Wertigkeitsausgleich durch Alkaliionen wie Na<sup>+</sup> erreicht. Durch den Ersatz von SiO<sub>2</sub> durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden Trennstellen im durch Na<sub>2</sub>O aufgebrochenen Netzwerk geschlossen und die Glasstruktur verfestigt. Anders ausgedrückt nimmt die Konzentration von „dangling bonds“ in Aluminosilikatgläsern mit wachsender Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration gegenüber reinen Natriumsilikatsystemen ab, bis sich schließlich Sättigung einstellt.
- Phasenseparation in Alkalisilikatgläsern macht technisch die Herstellung von reinem Glas unmöglich. Hier unterdrückt eine Kombination von binären Systemen das Ausmaß der Phasenseparation. Ein Beispiel hierfür sind Soda-Kalk-Gläser. In diesem Zusammenhang ist es sicherlich interessant, Entmischungstendenzen bei verschiedenen ternären Glaszusammensetzungen zu untersuchen. Allgemein zeigen Silikatgläser, die unterschiedliche Alkalimetalle enthalten, viele interessante Eigenschaften, wie z.B. den bekannten Mischalkali-Effekt. Er ist bereits Gegenstand aktueller Untersuchungen, für die das in dieser Arbeit verwendete Simulationsprogramm auf eine weitere Alkalikomponente erweitert wurde [120].

# Anhang A

## Coulombanteile der Natrium- und Aluminiumwechselwirkungen

In diesem Anhang stellen wir die einzelnen Terme zusammen, wie sie im Simulationsprogramm (siehe Anhang B) bei der Berechnung der Coulombwechselwirkungen mit Natrium- bzw. Aluminiumatomen verwendet wurden.

Allgemein lautet der Coulombanteil der Potenzialfunktion

$$V_C(r_{ij}) = \sum_{\substack{i,j \\ i < j}} \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} . \quad (\text{A.1})$$

wobei  $q_i \in \{q_{\text{Si}}, q_{\text{Na}}, q_{\text{Al}}, q_{\text{O}}\}$ . Die Silizium- und Sauerstoffladungen sind konstant; für Natrium gilt gemäß Gl. 1.29

$$q_{\text{Na}}(r) = \begin{cases} \tilde{q}_{\text{Na}} (1 + \ln [C_{\text{Na}}(r_2 - r)^2 + 1]) & , \quad r < r_2 \\ \tilde{q}_{\text{Na}} & , \quad r \geq r_2 \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

und für Aluminium (Gl. 1.34)

$$q_{\text{Al}}(r) = \begin{cases} \tilde{q}_{\text{Al}} \left( 1 + \ln \left[ C_{\text{Al}} \frac{(r_4 - r)^2}{1 + (r_4 - r)^2} + 1 \right] \right) \cdot \exp \left( -\frac{d_{\text{Al}}}{(r - r_4)^2} \right) & , \quad r < r_4 \\ \tilde{q}_{\text{Al}} & , \quad r \geq r_4 . \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Im Weiteren nehmen wir an, dass die Indizes  $i$  und  $j$  jeweils nur Atome einer festen Sorte durchlaufen (was der Strich bei den Summationszeichen andeuten soll, s.u.). Wir unterscheiden die für die Simulation von  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Systemen relevanten Fälle. Bei den Wechselwirkungen mit Natrium tragen dann die folgenden Anteile zum Coulombpotenzial und den daraus abgeleiteten Kräften bei:

1. Fall —  $i \in \{\text{Si}\}$  oder  $i \in \{\text{O}\}$  und  $j \in \{\text{Na}\}$ :

$$V_{C,1}(r_{ij}) = \sum'_{\substack{i,j \\ i < j}} \frac{q_i \tilde{q}_j e^2}{r_{ij}} + \sum'_{\substack{i,j \\ i < j}} \frac{q_i \tilde{q}_j e^2}{r_{ij}} \cdot \ln [C_{\text{Na}}(r_2 - r)^2 + 1] . \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial r} V_{C,1}(r) \Big|_{i \frac{\vec{r}}{r}} &= -\frac{\partial}{\partial r} \sum_j' \frac{q_i \tilde{q}_j e^2}{r} \frac{\vec{r}}{r} \\ &+ \sum_j' \frac{q_i \tilde{q}_j e^2}{r^2} \cdot \ln [C_{\text{Na}}(r_2 - r)^2 + 1] \frac{\vec{r}}{r} \\ &+ \sum_j' \frac{q_i \tilde{q}_j e^2}{r} \cdot \frac{2C_{\text{Na}}(r_2 - r)}{C_{\text{Na}}(r_2 - r)^2 + 1} \frac{\vec{r}}{r} . \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

2. Fall —  $i, j \in \{\text{Na}\}$ :

$$\begin{aligned} V_{C,2}(r_{ij}) &= \sum'_{\substack{i,j \\ i < j}} \frac{\tilde{q}_i \tilde{q}_j e^2}{r_{ij}} + \sum'_{\substack{i,j \\ i < j}} \frac{\tilde{q}_i \tilde{q}_j e^2}{r_{ij}} \cdot 2 \ln [C_{\text{Na}}(r_2 - r)^2 + 1] \\ &+ \sum'_{\substack{i,j \\ i < j}} \frac{\tilde{q}_i \tilde{q}_j e^2}{r_{ij}} \cdot (\ln [C_{\text{Na}}(r_2 - r)^2 + 1])^2 . \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial r} V_{C,2}(r) \Big|_{i \frac{\vec{r}}{r}} &= -\frac{\partial}{\partial r} \sum_j' \frac{\tilde{q}_i \tilde{q}_j e^2}{r} \frac{\vec{r}}{r} \\ &+ \sum_j' \frac{\tilde{q}_i \tilde{q}_j e^2}{r^2} \cdot 2 \ln [C_{\text{Na}}(r_2 - r)^2 + 1] \frac{\vec{r}}{r} \\ &+ \sum_j' \frac{\tilde{q}_i \tilde{q}_j e^2}{r^2} \cdot (\ln [C_{\text{Na}}(r_2 - r)^2 + 1])^2 \frac{\vec{r}}{r} \\ &+ \sum_j' \frac{\tilde{q}_i \tilde{q}_j e^2}{r} \cdot \frac{4C_{\text{Na}}(r_2 - r)}{C_{\text{Na}}(r_2 - r)^2 + 1} [1 + \ln [C_{\text{Na}}(r_2 - r)^2 + 1]] \frac{\vec{r}}{r} . \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Durch die zusätzlich eingeführten Exponentialterme müssen bei den Wechselwirkungen mit Aluminium noch weitere Beiträge berücksichtigt werden. Wir machen wieder eine Fallunterscheidung:

1. Fall —  $i \in \{\text{Si}\}$  oder  $i \in \{\text{O}\}$  und  $j \in \{\text{Al}\}$ :

$$V_{C,3}(r_{ij}) = \sum'_{\substack{i,j \\ i < j}} \frac{q_i \tilde{q}_j e^2}{r_{ij}} + \sum'_{\substack{i,j \\ i < j}} \frac{q_i \tilde{q}_j e^2}{r_{ij}} \cdot \ln \left[ C_{\text{Al}} \frac{(r_4 - r)^2}{1 + (r_4 - r)^2} + 1 \right] \cdot \exp \left( -\frac{d_{\text{Al}}}{(r - r_4)^2} \right). \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial r} V_{C,3}(r) \Big|_i \frac{\vec{r}}{r} &= -\frac{\partial}{\partial r} \sum_j' \frac{q_i \tilde{q}_j e^2}{r} \frac{\vec{r}}{r} \\ &+ \sum_j' \frac{q_i \tilde{q}_j e^2}{r^2} \cdot \ln \left[ C_{\text{Al}} \frac{(r_4 - r)^2}{1 + (r_4 - r)^2} + 1 \right] \exp \left( -\frac{d_{\text{Al}}}{(r - r_4)^2} \right) \frac{\vec{r}}{r} \\ &+ \sum_j' \frac{q_i \tilde{q}_j e^2}{r} \cdot \frac{2C_{\text{Al}}(r_4 - r)}{[C_{\text{Al}}(r_4 - r)^2 + (1 + (r_4 - r)^2)] (1 + (r_4 - r)^2)} \\ &\quad \cdot \exp \left( -\frac{d_{\text{Al}}}{(r - r_4)^2} \right) \frac{\vec{r}}{r} \\ &- \sum_j' \frac{q_i \tilde{q}_j e^2}{r} \cdot \ln \left[ C_{\text{Al}} \frac{(r_4 - r)^2}{1 + (r_4 - r)^2} + 1 \right] \frac{2d}{(r - r_4)^3} \exp \left( -\frac{d_{\text{Al}}}{(r - r_4)^2} \right) \frac{\vec{r}}{r}. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

2. Fall —  $i, j \in \{\text{Al}\}$ :

$$V_{C,4}(r_{ij}) = \sum'_{\substack{i,j \\ i < j}} \frac{\tilde{q}_i \tilde{q}_j e^2}{r_{ij}} + \sum'_{\substack{i,j \\ i < j}} \frac{\tilde{q}_i \tilde{q}_j e^2}{r_{ij}} \cdot 2 \ln \left[ C_{\text{Al}} \frac{(r_4 - r)^2}{1 + (r_4 - r)^2} + 1 \right] \cdot \exp \left( -\frac{d_{\text{Al}}}{(r - r_4)^2} \right) + \sum'_{\substack{i,j \\ i < j}} \frac{\tilde{q}_i \tilde{q}_j e^2}{r_{ij}} \cdot \left( \ln \left[ C_{\text{Al}} \frac{(r_4 - r)^2}{1 + (r_4 - r)^2} + 1 \right] \exp \left( -\frac{d_{\text{Al}}}{(r - r_4)^2} \right) \right)^2. \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{\partial}{\partial r} V_{C,4}(r)|_i \frac{\vec{r}}{r} = -\frac{\partial}{\partial r} \sum_j' \frac{\tilde{q}_i \tilde{q}_j e^2}{r} \frac{\vec{r}}{r} \\
& + \sum_j' \frac{\tilde{q}_i \tilde{q}_j e^2}{r^2} \cdot 2 \ln \left[ C_{\text{Al}} \frac{(r_4 - r)^2}{1 + (r_4 - r)^2} + 1 \right] \exp \left( -\frac{d_{\text{Al}}}{(r - r_4)^2} \right) \frac{\vec{r}}{r} \\
& + \sum_j' \frac{\tilde{q}_i \tilde{q}_j e^2}{r^2} \cdot \left( \ln \left[ C_{\text{Al}} \frac{(r_4 - r)^2}{1 + (r_4 - r)^2} + 1 \right] \exp \left( -\frac{d_{\text{Al}}}{(r - r_4)^2} \right) \right)^2 \frac{\vec{r}}{r} \\
& + \sum_j' \frac{\tilde{q}_i \tilde{q}_j e^2}{r} \cdot \frac{4C_{\text{Al}}(r_4 - r)}{[C_{\text{Al}}(r_4 - r)^2 + (1 + (r_4 - r)^2)] (1 + (r_4 - r)^2)} \exp \left( -\frac{d_{\text{Al}}}{(r - r_4)^2} \right) \frac{\vec{r}}{r} \\
& - \sum_j' \frac{\tilde{q}_i \tilde{q}_j e^2}{r} \cdot 2 \ln \left[ C_{\text{Al}} \frac{(r_4 - r)^2}{1 + (r_4 - r)^2} + 1 \right] \frac{2d}{(r - r_4)^3} \exp \left( -\frac{d_{\text{Al}}}{(r - r_4)^2} \right) \frac{\vec{r}}{r} \\
& + \sum_j' \frac{\tilde{q}_i \tilde{q}_j e^2}{r} \cdot \frac{4C_{\text{Al}}(r_4 - r)}{[C_{\text{Al}}(r_4 - r)^2 + (1 + (r_4 - r)^2)] (1 + (r_4 - r)^2)} \\
& \quad \cdot \ln \left[ C_{\text{Al}} \frac{(r_4 - r)^2}{1 + (r_4 - r)^2} + 1 \right] \left( \exp \left( -\frac{d_{\text{Al}}}{(r - r_4)^2} \right) \right)^2 \frac{\vec{r}}{r} \\
& - \sum_j' \frac{\tilde{q}_i \tilde{q}_j e^2}{r} \cdot 2 \left( \ln \left[ C_{\text{Al}} \frac{(r_4 - r)^2}{1 + (r_4 - r)^2} + 1 \right] \exp \left( -\frac{d_{\text{Al}}}{(r - r_4)^2} \right) \right)^2 \frac{2d}{(r - r_4)^3} \frac{\vec{r}}{r}.
\end{aligned} \tag{A.11}$$

# Anhang B

## Programme

Auf den folgenden Seiten finden sich die Programmcodes des MD-Simulationsprogramms sowie zweier Auswerteprogramme.

Das abgedruckte MD-Programm „*mdAS2kmax6np32\_1a.f*“ ist eine 32-Prozessoren-Version für das System AS2 mit 1408 Teilchen. Zur Simulation der Systeme NSx sind die Eingabe- wie auch einige Programmparameter zu ändern.

Die beiden Auswerteprogramme wurden zur Strukturanalyse von NS5 bei tiefen Temperaturen verwendet (vgl. Kap. 2.4.1).

Das Programm „*SiNaKette4.f90*“ bestimmt mit Hilfe von Nachbarlisten Si-O-Si-O-Na- bzw. Si-O-Na-O-Na-Sequenzen und speichert dann zu jedem Si-Atom dasjenige Na-Atom ab, das über eine solche Sequenz zu erreichen ist.

Zu (Si,Na)-Paaren, die das Programm „*SiNaKette4.f90*“ als „korreliert“ auszeichnet, bestimmt das Programm „*histo\_sina5.f*“ den Atomabstand und erstellt schließlich eine relative Häufigkeitsverteilung der vorkommenden Abstände.

Beide Programme erlauben das oben beschriebene Vorgehen für beliebig viele Positionfiles, so dass über mehrerer Konfigurationen gemittelt werden kann.



```

common/sim1/vol.lbox.lboxd2.npart
common/sim2/npart.npart.npart.ncpart.ndpart !AL
common/sim3/hstep,ekin,epot
common/sim4/rcoasq,rcoabsq,rcoabsq,rcoabsq,rcoacsq,
& rcoabsq,rcoacsq,
& rcoadsq,rcoabsq,rcoadsq,rcoadsq, !AL
& rcoad,rcoab,rcoad,rcoad,decay
& potshbc,potshbc,
& potshad,potshbd,potshcd,potshdd !AL
common/sim8/velloc
common/sim9/totp24,carry,i24,j24,seed,twop24
common/sim11/virial
common/charge/ctsi,cho,chna,chal,ch !AL
common/ewald/alpha,kvec,vs
common/rsum1/rmax,rsqmax
common/rsum2/twoadipi,alpha2,malphi,a1d2,oned3,erkon
common/rsum3/pi,twopi,twopidibox
common/rsum4/mbeta,twobdpi,erkonbeta,sqrcewald,rcewald,decayaw
common/kaum1/kmax,ksqmax
common/kaum4/kx,field,ky,field,kz,field
common/box/inlbox
common/potpar/e2h,m
& common/potpar2/asisi,asio,aoo,bsisi,bsio,boo,
common/neigw/neighwald
common/skinw/al2skin
common/varmpil/myid,ierr,numprocs,master
common/varmpi2/local,istart,nead
common/potmod/r1,r2,r3,r4,constq_na,constq_al,constq_alo,
& decayal,decayalo !AL

! Get in contact with MPI:
call MPI_INIT( ierr )
call MPI_COMM_RANK( MPI_COMM_WORLD, myid, ierr )
call MPI_COMM_SIZE( MPI_COMM_WORLD, numprocs, ierr )

! Master is process 0:
master=0
if(myid == master) then
  bcsintime=MPI_WTIME()
endif

! Read in the start parameter file with the master process:
! -----
if(myid == master) then
  write(6,fmt='(' Read file of filenames ',,$)')
  read(5,'(a)') fileoffiles
  open(060,file=fileoffiles,status='old')
  read(060,'(a)') filein1
  read(060,'(a)') fileout1
  read(060,'(a)') fileout2
  read(060,'(a)') filein2
  close(060)

  write(6,fmt='(' File for the status of the run ? ',,$)')
  read(060,'(a)') fileout1
  if(restart == 0) then
    open(071,file=fileout1,status='new',form='formatted')
    write(071,'(' source file: tern_mpi_cray_b64_newmod.f',
      new or old run (0/1)',
      number of Si particles',
      number of Na particles',
      number of Al particles',
      number of O particles',
      size of box',
      cutoff radius for SiSi' !
    )')
    write(071,'(' olddat',
      number of old run (0/1)',
      number of Si particles',
      number of Na particles',
      number of Al particles',
      number of O particles',
      size of box',
      cutoff radius for SiSi' !
    )')
  else
    write(071,'(' olddat',
      number of old run (0/1)',
      number of Si particles',
      number of Na particles',
      number of Al particles',
      number of O particles',
      size of box',
      cutoff radius for SiSi' !
    )')
  endif
endif

```

```

write(071,*) rcoab, cutoff radius for SiNa, i
write(071,*) rcoac, cutoff radius for SiAl, i
write(071,*) rcoob, cutoff radius for NaNa, i
write(071,*) rcooc, cutoff radius for NaAl, i Al
write(071,*) rcood, cutoff radius for SiO, i
write(071,*) rcooa, cutoff radius for NaO, i
write(071,*) rcoob, cutoff radius for AlO, i
write(071,*) rcood, cutoff radius for OO, i
write(071,*) rcoo, factor for Ewald,
write(071,*) rskinw, factor for skin of ewald sum,
write(071,*) temp, temperature,
write(071,*) cooltim, cooltim,
write(071,*) pressex, ext press,
write(071,*) mpiston, mass of piston (0.002 * mass),
write(071,*) tbatstep, nbr steps betw 2 reassgments of v,
&
write(071,*) coolstep, nbr steps betw 2 reassgments of T,
write(071,*) coolrate, coolrate
&
write(071,*) nontoten, nominal val. tot en. (ignore if<-100),
write(071,*) oiseed, oiseed,
write(071,*) hstep, stepsize,
write(071,*) ntotstep, total number of steps for the run,
write(071,*) nprintstep, nprintstep,
&
write(071,*) ndumpstep, nr steps btw. 2 prints of the run,
write(071,*) nsteps, nr steps btw. 2 cal. of.,
write(071,*) ndumpstep, nr. steps btw. 2 cal. of.,
write(071,*) naverstep, naverstep,
write(071,*) ncorrelmax, nr. pts. large corr. fct. (=k),
write(071,*) ncorrel, nr. pts. small corr. fct. (=p),
write(071,*) tneighli, nr. steps before update neighli,
write(071,*) nvsrdump, stps for tot syst. crash dump,
write(071,*) restart, is this a restart run (0/1=ny),
write(071,*) beta, beta of Ewald sum,
write(071,*) rmax, rmax of Ewald sum,
write(071,*) kmax, kmax of Ewald sum,
write(071,*) decay, decay of exp-factor: ewald,
write(071,*) decayw, decay of exp-factor: ewald,
write(071,*) decayal, decay of exp-factor: al-charge,
write(071,*) decayalo, decay of exp-factor: al-o,
write(071,*) dump_file_1,
write(071,*) vel_file_1 !!!
write(071,*) nvelstep !!!
else ! restart=1
open (071,file=fileout1,status='unknown',
form='formatted')
&
endif ! restart

write(6,fmt=
,'(','output-file for crash dumps
and final configuration?',$,')'
&
read(060, '(a)') fileout2

if(restart == 0) then
open(072,file=fileout2,status='new',form='formatted')
close(072)
endif

if(rcooa > 0.5*lbox) print*, 'SiSi cut off too large' !
if(rcoob > 0.5*lbox) print*, 'SiNa cut off too large' !
if(rcooc > 0.5*lbox) print*, 'SiAl cut off too large' !
if(rcood > 0.5*lbox) print*, 'NaO cut off too large' !
if(rcooa > 0.5*lbox) print*, 'NaO cut off too large' !
if(rcoob > 0.5*lbox) print*, 'AlO cut off too large' !
if(rcood > 0.5*lbox) print*, 'OO cut off too large' !
endif ! master

! Send the data read from file 061 by process 0
! (master) to all the other processes:
call MPI_BARRIER(MPI_COMM_WORLD, ierr)
call MPI_BCAST(olddat_1, MPI_INTEGER, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
call MPI_BCAST(hpart_1, MPI_INTEGER, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
call MPI_BCAST(npart_1, MPI_INTEGER, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
call MPI_BCAST(ncpart_1, MPI_INTEGER, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
call MPI_BCAST(inpart_1, MPI_INTEGER, master, iAl
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
call MPI_BCAST(lbox, 1, MPI_REAL, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
call MPI_BCAST(rcooa, 1, MPI_REAL, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
call MPI_BCAST(rcoob, 1, MPI_REAL, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
call MPI_BCAST(rcoac, 1, MPI_REAL, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
call MPI_BCAST(rcood, 1, MPI_REAL, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
call MPI_BCAST(rcoo, 1, MPI_REAL, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
call MPI_BCAST(rskinw, 1, MPI_REAL, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
call MPI_BCAST(temp, 1, MPI_REAL, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
call MPI_BCAST(cooltim, 1, MPI_INTEGER, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
call MPI_BCAST(pressex, 1, MPI_REAL, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
call MPI_BCAST(m piston, 1, MPI_REAL, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
call MPI_BCAST(tbatstep, 1, MPI_INTEGER, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
call MPI_BCAST(coolstep, 1, MPI_INTEGER, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
call MPI_BCAST(coolrate, 1, MPI_REAL, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)

```

```

& call MPI_BCAST(nomtoten, 1, MPI_REAL, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
& call MPI_BCAST(olseed, 1, MPI_INTEGER, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
& call MPI_BCAST(hstep, 1, MPI_REAL, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
& call MPI_BCAST(npart, 1, MPI_INTEGER, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
& call MPI_BCAST(npart+nbpart+ncpart+ndpart, 1,
& MPI_INTEGER, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
& call MPI_BCAST(npart+nbpart+ncpart+ndpart+1,
& MPI_INTEGER, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
& call MPI_BCAST(ncorelmax, 1, MPI_INTEGER, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
& call MPI_BCAST(ncorel, 1, MPI_INTEGER, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
& call MPI_BCAST(neighli, 1, MPI_INTEGER, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
& call MPI_BCAST(nsysdump, 1, MPI_INTEGER, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
& call MPI_BCAST(restart, 1, MPI_INTEGER, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
& call MPI_BCAST(beta, 1, MPI_REAL, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
& call MPI_BCAST(rmax, 1, MPI_INTEGER, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
& call MPI_BCAST(bmax, 1, MPI_INTEGER, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
& call MPI_BCAST(decay, 1, MPI_REAL, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
& call MPI_BCAST(decayview, 1, MPI_REAL, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
& call MPI_BCAST(decayval, 1, MPI_REAL, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
& call MPI_BCAST(decayalo, 1, MPI_REAL, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
& call MPI_BCAST(intfile, 132, MPI_CHARACTER, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
& call MPI_BCAST(nvelstep, 1, MPI_INTEGER, master,
& MPI_COMM_WORLD, ierr)
& MPI_COMM_WORLD, ierr) ! !!

! Setup of constants:
! -----
! for the rng
twop24=16777216
intwop24=1.d0/dfloat(twop24)
if(restart == 0) then
  j24=24
  carry=0
endif
tdtp24=2.0/float(twop24+1)

! for the simulation
vol=lbox*xlbox*lbox
invol=1.d0/vol
density=npart*invol
lboxd2=lbox/2.d0
inlbox=1.d0/lbox
rsqmax=kmax*kmax+2
kqmax=kmax*kmax+2
npart=nbpart+nbpart+ncpart+ndpart !A1
npart3=3*npart
al2d2=rcow*rcow
scrveald=al2d2*lbox*lbox
rcwaald=rcow*lbox
rcoasq=rcoas*rcoa
rcoabsq=rcoab*rcobb
rcoacsq=rcoac*rcoc
rcoabsq=rcoab*rcobb
rcoacsq=rcoac*rcoc
rcoadsq=rcoad*rcoad
rcoabsq=rcoab*rcobb
rcoadsq=rcoad*rcoad
rcoadsq=rcoad*rcoad
al2skin=al2d2*rskinw**2
hsqd2=hstep**2/2.d0
hsq3=hstep**2/3.d0
hstsp2=hstep/2.d0
inmpiston=1.d0/mpiston
oneq3=1.d0/3.d0
hstpd3=hstep*oned3
onemeps=1.d0-coolate
deitrat=coolrate*coolstep*hstep
asisi=0.d0
aoo=1388.773d0
asio=18003.7572d0
bsisi=0.d0
boo=2.76000d0
bsio=4.87318d0
csisi=0.d0
coo=175.0000d0
anao=3542.2072d0
csio=133.5381d0
bnao=4.13455d0
aalo=8566.5434d0
balo=4.66222d0 ! A1 Satz B
calo=73.0913d0 !

nlocal=npart/numprocs
nstart=nyid*nlocal+1
nend=nstart+nlocal-1

do i=1,nlocal
  pinde=i+myid*nlocal
  if(pindex <= npart) then
    ch(i)=2.4d0
    m(i)=28.086d0
  else
    if(pindex <= npart+nbpart) then
      ch(i)=0.6d0
      m(i)=22.99d0
    else
      if(pindex <= npart+nbpart+ncpart) then
        ch(i)=1.8d0 !A1

```

```

do k=1,p
  cortim(k)=nint(dfloat(ndumpstep)**(k/dfloat(p+1)))
enddo
cortim(1)=0
k=2
j=2
! !!!
do while (j <= p)
  if(cortim(j) /= cortim(k)) then
    k=k+1
    cortim(k)=cortim(j)
    j=j+1
  else
    j=j+1
  endif
enddo
! !!!
ncorrelnew=k
if(myid == master) then
  write(071,*) 'ncorrelnew=',ncorrelnew
do k=1,ncorrelnew
  write(071,*) cortim(k)
enddo
endif
call MPI_BARRIER( MPI_COMM_WORLD, ierr )
if(ncorrelnew<ncorrelmax+1 > cor1dim+cor2dim) then
  if(myid == master) then
    print*, 'error5',ncorrel,ncorrelnew,
    & ncorrelmax,cor1dim,cor2dim
    & write(071,*) 'error5', ncorrel, ncorrelnew,
    & ncorrelmax, cor1dim, cor2dim
  endif
  stop
endif
call MPI_BARRIER( MPI_COMM_WORLD, ierr )

! Random number generator:
!-----
! Generate the 24 seeds needed by the rng using a bad generator but
! which is good enough for this purpose. See f. James Comp. phys.
! comm. 60,329,(1990). s(n+1)=mod(23*s(n),10**8+1)
! comm. 60,329,(1990). s(n+1)=mod(23*s(n),10**8+1)
! To make sure that different system sizes imply different initial
! configurations, the seeds depend on npart.
if(restart == 0) then
  iseed=olseed
do i=24,1,-1
  iseed=abs(iseed-npart*182+iseed/npart)
  iseed=mod(iseed,100000001)
  iseed=iseed
do j=1,22 ! to prevent overflow we add 'by hand'
  iseedn=iseedn+iseed
  if(iseedn > 100000001) iseedn=iseedn-100000001
enddo
endif

```

---

```

m(i)=26.981539d0
else
  ch(i)=-1.2d0
  m(i)=15.9994d0
endif
endif
enddo
chsi=2.4d0
chna=0.6d0
chal=1.8d0 !A1
chos=-1.2d0

potshaa=0.d0 ! SISI interaction has only Coulomb part
potshab=0.d0 ! SINA interaction has only Coulomb part
potshbb=0.d0 ! NaNa interaction has only Coulomb part
potshac=0.d0 ! SIAL interaction has only Coulomb part !
potshcc=0.d0 ! A1A1 interaction has only Coulomb part ! A1
potshd=asio*exp(-bsio*rcoad)-csio*rcoad**(-6) ! A1
potshb=anao*exp(-bnao*rcobd)
potshc=aaio*exp(-baio*rcocd)-calo*rcocd**(-6) ! A1
potshd=aoe*exp(-boe*rcodd)-coe*rcodd**(-6) !

pi=2.d0*asin(1.d0)
twopi=2.d0*pi
twopidlbox=twopi/lbox
eps0=8.8542d0
e2n=1602.19d0/(4.d0*pi*eps0)
alpha=beta*lbox
twobdpi=2.d0*alpha/sqrt(pi)
wobdpi=2.d0*beta/sqrt(pi)
malpha=alpha*alpha
mbeta=(-1.d0)*beta*beta
erkon=0.3275911d0*alpha
erkombeta=0.3275911d0*beta
r2=1.d0
r2=4.9d0
constqna=(exp(2.d0/3.d0)-1.d0)/(r2-r1)**2
r3=1.25043d0
r4=6.0d0 ! A1 q(r)
constqal=0.d0
constqal=(exp(1.d0/18.d0)-1.d0)/(r4-r3)**2
potcontallr3=1.d0/(r3-r4)
potcontalr3=exp(decayal*potcontallr3*potcontallr3)
constqal=(exp(potcontalr3*1.d0/18.d0)-1.d0)
& *(1.d0+(r4-r3)**2)/(r4-r3)**2
potcontalor3=exp(decayalo*potcontallr3*potcontallr3)
constqalor=(exp(potcontalor3*1.d0/18.d0)-1.d0)
& *(1.d0+(r4-r3)**2)/(r4-r3)**2

! for the neighborlist
! !!!
! wskinwd2=(rcov*lbox*(rskinw-1.d0)/2.d0)**2
! write(6,*) 'wskinwd2 = ', wskinwd2

! Compute the times when the correlation functions are evaluated
!-----
! Compute the times of the small correlation function
pncorrel
p=p-1

```

```

iseed=iseedn
seed(i)=abs(mod(iseed,twop24))
enddo

! Run the rng for a while to get rid of the initial values
do j=1,10000
  uni=seed(i24)-seed(j24)-carry
  if(uni < 0) then
    uni=uni+twop24
    carry=1
  else
    carry=0
  endif
  seed(i24)=uni
  i24=i24-1
  if(i24 == 0) i24=24
  j24=j24-1
  if(j24 == 0) j24=24
enddo

endif ! restart=0

! Startconfiguration:
!-----
! If this is a new run (olddat=0) generate a start configuration
! (positions and velocities; in case of an "old" run
! a start configuration in ascii format (restart=0) or in
! binary format with the start parameters (restart=1)
! has to be read in.
if(olddat == 0) then ! this is a new run

! Generate a random initial configuration
do i=1,npart
  do j=1,3
    uni=seed(i24)-seed(j24)-carry
    if(uni < 0) then
      uni=uni+twop24
      carry=1
    else
      carry=0
    endif
    seed(i24)=uni
    i24=i24-1
    if(i24 == 0) i24=24
    j24=j24-1
    if(j24 == 0) j24=24
    randn(j)=uni
  enddo
  pos(3*i-2)=randn(1)*lbox*intwop24
  pos(3*i-1)=randn(2)*lbox*intwop24
  pos(3*i)=randn(3)*lbox*intwop24
enddo

do i=1,3*nlocal
  pindex=i+3*myid*nlocal
  posLoc(i)=pos(pindex)
enddo

! Generate velocities
call maxbol(temp,m)

! Velocity of the volume
volvel=0.d0
else ! new or old run?
  if(myid.eq.master) then
    write(6,fmc='File with the old data ? ','$')
    read(062, '(a)') filein2
  endif
  call MPI_BARRIER( MPI_COMM_WORLD, ierr )

! This is an old run - read in the old configuration
if(restart == 0) then
  if(myid == master) then
    open(062,file=filein2,status='old',form='formatted')
  ! Read only the old positions and velocities
  read(062,*) lbox,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)
endif ! master

call MPI_BARRIER( MPI_COMM_WORLD, ierr )
! Read all the old information
!All!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!
read(062,*) oolddat

```





```

&      MPI_COMM_WORLD, ierr)
&      call MPI_BCAST(seed, 24, MPI_INTEGER, master,
&      MPI_COMM_WORLD, ierr)
&      call MPI_SCATTER(vel, 3*nlocal, MPI_REAL,
&      velloc, 3*nlocal, MPI_REAL,
&      master, MPI_COMM_WORLD, ierr)
&      call MPI_SCATTER(runpos, 3*nlocal, MPI_REAL,
&      runposloc, 3*nlocal, MPI_REAL,
&      master, MPI_COMM_WORLD, ierr)
&      call MPI_BCAST(decay, 1, MPI_REAL, master,
&      MPI_COMM_WORLD, ierr)
&      call MPI_BCAST(decayew, 1, MPI_REAL, master,
&      MPI_COMM_WORLD, ierr)
&      call MPI_BCAST(decayal, 1, MPI_REAL, master,
&      MPI_COMM_WORLD, ierr)
&      call MPI_BCAST(decayalo, 1, MPI_REAL, master,
&      MPI_COMM_WORLD, ierr)

do i=1,3*nlocal
  pindex=i+3*myid*nlocal
  posloc(i)=pos(pindex)
enddo

endif ! restart
close(060)

endif ! olddat

!*****
! Start of MD-Algorithm
!*****
! Test whether all particles are in the box

if(myid == master) then

do i=1,3*npart
  if(pos(i) < 0.or.pos(i) > lbox) then
    print*, 'error1', i, pos(i)
    write(071,*) 'error1 ', i, pos(i)
    stop
  endif
enddo

if(restart == 0) then
  if(olddat == 0) filein2= '
  fileout3=fileout1
  write(071,fmt='(a)') filein2
  call flush(071)
endif

endif ! master

call MPI_BARRIER( MPI_COMM_WORLD, ierr )

!-----
! First MD-step

```

```

call prepk
call nearest(pos,runposloc,neighborsloc)
call force(time,posloc,pos,acc)
call analyse(time,posloc,pos,velloc)

insttemp=ekin*2.d0/3.d0
density=npart*invol

if(restart == 0) starttime=0

if(myid == master) then

  if(restart == 0) then
    press=insttemp*density+virial*invol
    write(071,fmt='(g12.6,10g23.15)')
    &      starttime+hstep,insttemp,ekin+epot,epot,press,
    &      pos(3),pos(6),vol,velvel,
    &      ekin+epot+(0.5*mpiston*volvel**2+pressex*vol)/npart,
    &      temp
    call flush(071)

  open(061,file=filein1,status='unknown')
  restart=1
  rewind 061
  open(061,file=filein1,status='old')
  write(061,*) olddat, ' new or old run (0/1)',
  write(061,*) npart, ' number of Si particles',
  write(061,*) nbpart, ' number of Na particles',
  write(061,*) ncpart, ' number of Al particles',
  write(061,*) ndpart, ' number of O particles',
  write(061,*) lbox, ' size of box',
  write(061,*) rcoaa, ' cutoff radius for SiSi',
  write(061,*) rcoab, ' cutoff radius for SiNa',
  write(061,*) rcoac, ' cutoff radius for SiAl',
  write(061,*) rcoab, ' cutoff radius for NaNa',
  write(061,*) rcoab, ' cutoff radius for NaAl',
  write(061,*) rcoab, ' cutoff radius for AlAl',
  write(061,*) rcoab, ' cutoff radius for SiO',
  write(061,*) rcoab, ' cutoff radius for NaO',
  write(061,*) rcoab, ' cutoff radius for AlO',
  write(061,*) rcoab, ' cutoff radius for OO',
  write(061,*) rcow, ' cutoff for ewald',
  write(061,*) rsknw, ' factor for skin of ewald sum',
  write(061,*) temp, ' temperature',
  write(061,*) cooltim, ' cooltime',
  write(061,*) pressex, ' ext press',
  write(061,*) mpiston, ' mass of piston (0.002 * mass)',
  write(061,*) tbatstep, ' nbr steps betw 2 reassignm of v',
  write(061,*) coolstep, ' nbr steps betw 2 reassignm of T',
  write(061,*) coolrate, ' coolrate',
  write(061,*) nomtoren, ' nominal val.tot en.(ignore if<-100)',
  write(061,*) olseed, ' lseed',
  write(061,*) nstep, ' step size',
  write(061,*) ntotstep, ' total number of steps for the run',
  write(061,*) nprintstep, ' nr.steps btw.2 prints of run state',
  write(061,*) ndumpstep, ' nr.steps btw. 2 cal. of',
  write(061,*) naverstep, ' corr.fcts. (=ndumpstep)',
  write(061,*) naverstep, ' naverstep',
  write(061,*) ncorrelmax, ' nr.pts. large corr.fct. (=k)',

```





```

write(072,*) nomtoten
write(072,*) olseed
write(072,*) hstep
write(072,*) ntotstep
write(072,*) nprintstep
write(072,*) ndumpstep
write(072,*) ncorrelmax
write(072,*) ncorrel
write(072,*) tneighli
write(072,*) nsysdump
write(072,*) filein2
write(072,*) fileout3
write(072,*) time
write(072,*) ncorrelnew
write(072,*) decay
write(072,*) decayw
write(072,*) decayal
write(072,*) decayalo
write(072,*) nvelstep !!!

! Positions and velocities
write(072,*) lbox,volvel,vol
do i=1,npart
  write(072,*) pos(3*i-2),pos(3*i-1),pos(3*i),
  & vel(3*i-2),vel(3*i-1),vel(3*i),
  & runpos(3*i-2),runpos(3*i-1),runpos(3*i)
enddo

! Random number variables
write(072,*) uni,carry,i24,j24
do i=1,i24
  write(072,*) seed(i)
enddo
close(072)
endif ! master
call MPI_BARRIER( MPI_COMM_WORLD, ierr )
endif ! end of crash dump

call MPI_GATHER( velloc, 3*nlocal, MPI_REAL,
& vel, 3*nlocal, MPI_REAL,
& master, MPI_COMM_WORLD, ierr )

call MPI_GATHER( runposloc, 3*nlocal, MPI_REAL,
& runpos, 3*nlocal, MPI_REAL,
& master, MPI_COMM_WORLD, ierr )

! Make a dump file of the configuration?
!!!
! the velocities
if(mod(time,nvelstep) == 0) then
  vel_file_2=vel_file_1
  call addnumtostring(vel_file_2,time)
  open(079,file=vel_file_2,status='new',

```

```

& form='formatted') !!!
write(079,*) time
do j=1,3*npart,3
  write(079,*) vel(j),vel(j+1),
  & vel(j+2)
enddo
close(079)
endif
! the positions
do i=1,ncorrelnew
  if(mod(time,ndumpstep) == cortim(i).or.
  & (mod(time,naverstep) ==
  & mod(cortim(i),naverstep) .and.
  & time >= cortim(i))) then
! Write a configuration file:
  dump_file_2=dump_file_1
  call addnumtostring(dump_file_2,time)
  open(075,file=dump_file_2,status='new',
  & form='formatted') !!!
  write(075,*) time
  do j=1,3*npart,3
    write(075,*) runpos(j),runpos(j+1),
    & runpos(j+2)
  enddo
  close(075)
! Compress this file:
! open(076,file='temporary_file_bks',status='new')
! write(076,fmt='(120a)')
! & '/usr/local/gnu/bin/gzip ',dump_file_2
! close(076)
! call system('sh < temporary_file_bks')
! call system('rm temporary_file_bks')
! for this time we have a dump. thus we don't look further
  goto 8000
endif
enddo ! ncorrelnew
8000 do i=1,3*npart
  if(pos(i) < 0.or.pos(i) > lbox) then
    print *, 'error2',i,pos(i),vel(i),vol,volvel
  endif
enddo
endtime=MPI_WTIME()
testtime=endtime1-begintime
endif ! master
call MPI_BCAST( testtime, 1, MPI_DOUBLE_PRECISION,
& master, MPI_COMM_WORLD, ierr )
9001 if(testtime > 14040) goto 9006

```



```

real fxi,fyi,fzi
real alpha,vs,tmp,tmpf1,tmpf2,tmp2,tmp3
real tmpf3 !AL
real chsi,cho,chna,chal,tp,t,tp2 !AL
real nbeta,twobdpi,erkonbeta,sgrcwald,rcewald,decayew,tfccoul
real aoo,asio,asio,bsio,boo,bsio,csio,coo,csio
real anao,bnao,aalo,balo,calo !AL
real chsiq,chsichna,chnacho,chnasq,chosq,chsicho
real chsichal,chsalsq,chsachal,chnachal !AL
real factor1,r1,r2,r2sq,constq_na,r2nr1j,c,r2nr1j
real r3,r4,r4sq,constq_al,constq_alo,r4nr1j,c,r4nr1j,r4nr1jsqpl !AL
real log,tmpf2p1 !AL

integer myid,ierr,numprocs,master
integer nlocal,nstart,nend
integer time
real hstep,ekin,epot

common/sim1/vol,lbox,lboxd2,npart
common/sim2/npart,nbpart,nbpart,nbpart !AL
common/sim3/hstep,ekin,epot
common/sim4/rcoasq,rcoabsq,rcoabsq,rcoabsq,rcoabsq,rcoabsq,
& rcoabsq,rcoabsq,
& rcoadsq,rcoabsq,rcoadsq,rcoadsq,rcoadsq, !AL
& rcoad,rcoad,rcoad,rcoad,rcoad,rcoad,decay
common/sim5/potshaa,potshab,potshab,potshbb,potshac,
& potshbc,potshcc,
& potshad,potshbd,potshbd,potshcd,potshdd !AL
common/neigw/neishwald
common/ewald/alpha,kvec,vs
common/rsumq/nbeta,twobdpi,erkonbeta,sgrcwald,rcewald,decayew
common/box/inlbox
common/potpar/e2h,m
common/potpar2/asio,asio,ao,asio,bsio,boo,
& csio,csio,coo,anao,bnao,aalo,balo,calo !AL
common/charge/cho,cho,chna,chna,chna,chna,chna,chna !AL
common/varmpi1/myid,ierr,numprocs,master
common/varmpi2/nlocal,nstart,nend
common/potmod/r1,r2,r3,r4,constq_na,constq_alo,
& decayal,decayalo !AL

chsiq=chsi*chsi
chsichna=chsi*chna
chosq=cho*cho
chsicho=chsi*cho
chnacho=chna*cho
chnasq=chna*chna

!AL
chsichal=chsi*chal
chsalsq=chal*chal
chsachal=chal*cho
chnachal=chna*chal
r2sq=r2*r2
r4sq=r4*r4

!AL

! first zero all accelerations
do j=1,3*npart
  fshortl(j)=0,d0
enddo

```

```

! Positions and velocities
write(072,*) lbox,vol,vel,vol
do i=1,npart
  write(072,*) pos(3*i-2),pos(3*i-1),pos(3*i),
& vel(3*i-2),vel(3*i-1),vel(3*i),
& runpos(3*i-2),runpos(3*i-1),runpos(3*i)
enddo

! Random number variables
write(072,*) uni,carry,i24,j24
do i=1,i24
  write(072,*) seed(i)
enddo
close(072)

endif ! master

call MPI_FINALIZE( ierr )
end ! PROGRAM

-----
! SUBROUTINES:
-----

subroutine force(time,posloc,pos,acc)
implicit none
include 'mpif.h'
integer partdim,maxk,nbpart,nbpart,pindex
integer partdim,nchpartloc,nchpartloc,nofcpus
parameter(partdim=4224,nchpart=partdim/3)
parameter(partdimloc=132,nchpartloc=partdimloc/3)
parameter(maxk=534,nofcpus=32)
integer*2 neighwald(800,nchpartloc)
integer recvcounts(nofcpus)
real pos(partdim),posloc(partdimloc)
real acc(partdimloc)
real fshortl(partdim)
real fshortl(partdimloc)
real n(nchpartloc),ch(nchpartloc),kvec(maxk)
real kfl(partdimloc)

integer i,j,high,neighno,varsel
integer nbpart,nbpart,nbpart,nbpart,nbpart
integer nbpart !AL
real vol,inlbox,lbox,lboxd2
real xx,yy,zz,dx,dy,dz
real rsq,tforce,oort4,e2n,r1j
real*8 rcoad,rcoad,rcoad,rcoad,rcoad,decay
real*8 potshaa,potshab,potshbb,potshbc,potshcd,decay
real*8 potshad,potshbd,potshbd,potshcd,potshdd
real*8 potcont,potcontl,dpotcont
real*8 potcontew,potcontew,dpotcontew
real*8 potcontall,potcontall,dpotcontall,decayal,decayalo
real rcoasq,rcoabsq,rcoabsq,rcoabsq,rcoabsq,rcoabsq,
real rcoadsq,rcoabsq,rcoadsq,rcoadsq,rcoadsq !AL

```



```

& +t*1.061405429d0 )))
!
rcewald=sqrt(sqrcewald)
potcontewl=1.d0/(rij-rcewald)
potcontew=exp(-decayw*potcontewl*potcontewl)
dpotcontew=2.d0*decayw*potcontewl*potcontewl
*potcontewl
&
tforce=chsiq*(twobdpi+tp*tmp-tp*dpotcontew)
*tmp*tmp*tp2*potcontew*e2n
&
fxi=fxi+dx*tforce
fshortl(3*j-2)=fshortl(3*j-2)-dx*tforce
fyi=fyi+dy*tforce
fshortl(3*j-1)=fshortl(3*j-1)-dy*tforce
fzi=fzi+dz*tforce
fshortl(3*j)=fshortl(3*j)-dz*tforce
endif ! the Si-Si interaction !=0
! Si-Na interaction:
case(2)
if(rsq < sqrcewald) then ! the Si-Na interact. !=0
rij=sqrt(rsq)
tp2=exp(mbeta*rsq)
tmp=1.d0/rij
t=1.d0/(1.d0+erikonbeta*rij)
tp=t*(0.254829592d0+t*(-0.284496736d0
+t*(1.421413741d0+t*(-1.453152027d0
+t*1.061405429d0 )))
&
rcewald=sqrt(sqrcewald)
potcontewl=1.d0/(rij-rcewald)
potcontew=exp(-decayw*potcontewl*potcontewl)
dpotcontew=2.d0*decayw*potcontewl*potcontewl
*potcontewl
&
tforce=chsiq*(twobdpi+tp*tmp-tp*dpotcontew)
*tmp*tmp*tp2*potcontew*e2n
&
if(rsq < r4sq) then
tmpf1=tmp*tmp*tmp*e2n*chsiqal
r4mrij=r4-rij
c_r4mrij=constq_al*r4mrij
r4mrijsqpl=1.d0+r4mrij**4mrij
tmpf2=1.d0+c_r4mrij*r4mrij/r4mrijsqpl
potcontall=1.d0/(rij-r4)
potcontall=exp(-decayl*potcontall*potcontall)
dpotcontall=2.d0*decayl*potcontall*potcontall
*potcontall
&
tforce=tforce
+tmpf1*log(tmpf2)*potcontall
+2.d0*e2n*chsiqal*potcontall*c_r4mrij/
((rsq*r4mrijsqpl)*
(c_r4mrij*r4mrij+r4mrijsqpl))
-e2n*chsiqal*log(tmpf2)*dpotcontall*potcontall/
rsq
endif
fxi=fxi+dx*tforce
fshortl(3*j-2)=fshortl(3*j-2)-dx*tforce
fyi=fyi+dy*tforce
fshortl(3*j-1)=fshortl(3*j-1)-dy*tforce
fzi=fzi+dz*tforce
fshortl(3*j)=fshortl(3*j)-dz*tforce
endif ! the Si-Al interaction !=0
! Si-O interaction:
case(4)
if(rsq < sqrcewald) then ! the interact. !=0
rij=sqrt(rsq)
potcontl=1.d0/(rij-rceald)
dpotcont=2.d0*decay*potcontl*potcontl*potcont
tp2=exp(mbeta*rsq)

```

```

potcontew1=1.d0/(rij-rcewald)
potcontew=exp(-decayw*potcontew1*potcontew1)
dpotcontew=2.d0*decayw*potcontew1*potcontew1
*potcontew1

&

tforce=chnasq*(twobdpi+tp*tmp-tp*dpotcontew)
*tmp*tmp*tp2*potcontew*e2n

&

if(rsq < r2sq) then
  r2mri=r2-rij
  c_r2mrij=constq_na*r2mrij
  tmpf2=c_r2mrij*r2mrij+1.d0
  log_tmpf2p1=log(tmpf2)+1.d0
  tforce=tforce-tmpf1+
  tmpf1*log(tmpf2p1)+log(tmpf2p1
  +4.d0*chnasq*e2n*log(tmpf2p1
  *c_r2mrij/(rsq*tmpf2)
endif

fxi=fxi+dx*tforce
fshortl(3*j-2)=fshortl(3*j-2)-dx*tforce
fyi=fyi+dy*tforce
fshortl(3*j-1)=fshortl(3*j-1)-dy*tforce
fzi=fzi+dz*tforce
fshortl(3*j)=fshortl(3*j)-dz*tforce

endif ! the Na-Na interaction i=0

! Na-Al interaction:
case(6)
  if(rsq < sqrcwald) then ! the Al-Al interact. i=0
    rij=sqrt(rsq)
    tp2=exp(mbeta*rsq)
    tmp=1.d0/rij
    tp=t*(0.25482952d0+*(-0.284496736d0
    +t*(1.421413741d0+t*(-1.453152027d0
    +t*1.061405429d0 )))
    rcewald=sqrt(sqrcwald)
    potcontew1=1.d0/(rij-rcewald)
    potcontew=exp(-decayw*potcontew1*potcontew1)
    dpotcontew=2.d0*decayw*potcontew1*potcontew1
    *potcontew1

    tforce=chnachal*(twobdpi+tp*tmp-tp*dpotcontew)
    *tmp*tmp*tp2*potcontew*e2n

    r2mri=r2-rij
    r4mri=r4-rij
    c_r2mrij=constq_na*r2mrij
    c_r4mrij=constq_na*r4mrij
    tmpf3=c_r2mrij*r2mrij+1.d0
    tmpf3=c_r4mrij*r4mrij+1.d0
    log_tmpf3p1=log(tmpf3)+1.d0
    log_tmpf3p1=log(tmpf3)+1.d0

    if (rij < r2) then
      if(rij < r4) then

```

```

tmp=1.d0/rij
t=1.d0/(1.d0-erkonbeta*rij)
tp=t*(0.25482952d0+*(-0.284496736d0
+t*(1.421413741d0+t*(-1.453152027d0
+t*1.061405429d0 )))

!
rcewald=sqrt(sqrcwald)
potcontew1=1.d0/(rij-rcewald)
potcontew=exp(-decayw*potcontew1*potcontew1)
dpotcontew=2.d0*decayw*potcontew1*potcontew1
*potcontew1

&

tfcoul=chsicho*(twobdpi+tp*tmp-tp*dpotcontew)
*tmp*tmp*tp2*potcontew*e2n

tforce=tfcoul
if(rij <= (1.19412561675025d0)) then
  tfcoul=chsicho*(twobdpi+tp*tmp)
  *tmp*tmp*tp2*e2n
endif

if(rij <= (1.19412561675025d0)) then ! for test
  tfcoul=chsicho*(twobdpi+tp*tmp)
  *tmp*tmp*tp2*e2n

print*, 'force: Si-O polfit, time=',
time*step, 'rij=', rij
tforce=(-25.d0*(rij-1.19412561675025d0)
-chsicho*e2n/rsq)*tmp
+ tfcoul
else
  ! for test
  if (rsq < rcoadsq) then
    oort4=1.d0/(rsq*rsq*rsq)
    tforce=(bsio*asio*exp(-bsio*rij)*tmp
    -6.d0*csio*oort4)*potcont
    -(asio*exp(-bsio*rij)-csio*rsq**(-3)
    -potshad)*dpotcont*tmp
    +tfcoul
  endif
  ! for test
endif

fxi=fxi+dx*tforce
fshortl(3*j-2)=fshortl(3*j-2)-dx*tforce
fyi=fyi+dy*tforce
fshortl(3*j-1)=fshortl(3*j-1)-dy*tforce
fzi=fzi+dz*tforce
fshortl(3*j)=fshortl(3*j)-dz*tforce

endif ! the Si-O interaction i=0

! Na-Na interaction:
case(5)
  if(rsq < sqrcwald) then ! the Na-Na interact. i=0
    rij=sqrt(rsq)
    tp2=exp(mbeta*rsq)
    tmp=1.d0/rij
    tp=t*(0.25482952d0+*(-0.284496736d0
    +t*(1.421413741d0+t*(-1.453152027d0
    +t*1.061405429d0 )))
    rcewald=sqrt(sqrcwald)

```











```

& call MPI_ALLREDUCE( epotloc, epot, 1, MPI_REAL,
& MPI_SUM, MPI_COMM_WORLD, ierr )
& call MPI_ALLREDUCE( virshort, virshort_all, 1, MPI_REAL,
& MPI_SUM, MPI_COMM_WORLD, ierr )
& call MPI_ALLREDUCE( virmod, virmod_all, 1, MPI_REAL,
& MPI_SUM, MPI_COMM_WORLD, ierr )
& call MPI_ALLREDUCE( vr, vr_all, 1, MPI_REAL,
& MPI_SUM, MPI_COMM_WORLD, ierr )

vcount=(vr_all*lbox+vcouk-vs)*inlbox*e2n
virial=(virshort_all+
((vcouk-vs)*inlbox+virmod_all)*e2n)/3.d0
epot=epot+vcouk
epot=epot/npart
return
end

! The next subroutine calculates the neighbor list
! neighbor number part. number i) = part. number j
! where i and j are counted in the following way:
!-----
! i | j | i | j
!-----
1 | 2, N/2+1 | N/2+1 | N/2+2, N
2 | 3, N/2+2 | N/2+2 | N/2+3, N;1,1
3 | 4, N/2+3 | N/2+3 | N/2+4, N;1,2
. | . | . | .
. | . | . | .
N/2-1 | N/2, N-1 | N-1 | N, N;1, N/2-2
N/2 | N/2+1, N | N | 1, N/2-1
!-----

subroutine nellist(pos, runposloc, neighposloc) ! !!
implicit none
include 'mpif.h'
integer partdim, partdimloc, nchpartloc
parameter(partdim=4224, partdimloc=132)
parameter(nchpartloc=partdimloc/3)
integer*2 neighwald(800, nchpartloc)
real pos(partdim)
real runposloc(partdimloc), neighposloc(partdimloc) ! !
integer i, j, k, npart
integer listend, pindex, countw
real xx, yy, zz, dx, dy, dz, lbox, lboxd2, vol
real rsq, al2skin, al2sksq
integer myid, ierr, numprocs, master
integer nlocal, nstart, nend
common/siml/vol, lbox, lboxd2, npart
common/neigw/neighwald
common/skinw/al2skin
common/varmpi1/myid, ierr, numprocs, master
common/varmpi2/nlocal, nstart, nend
al2sksq=al2skin*lbox*lbox

```

```

x4mrjsgp1=1.d0+r4mrj*r4mrj
tmp1=1.d0+c_r4mrj*r4mrj/r4mrjsgp1
tmp2=1.d0+log(tmp1)*potcontal
pot2=tmp0*tmp2

epotloc=epotloc
(-19.950766534752823d0+15.5d0*pot1**2)
-pot2
virshort=virshort-
31.0d0*pot1*ri
-2*chalcho*e2n*potcontal*c_r4mrj/
(r4mrjsgp1*(c_r4mrj*r4mrj+r4mrjsgp1))
+chalcho*e2n*log(tmp1)*dpotcont*potcontal

else ! for test
potl=aa0*exp(-balo*ri)
pot2=calo*rsq**(-3)
epotloc=epotloc+(potl-pot2-potshd)*potcont
virshort=virshort-
(balo*potl*ri-6.d0*pot2)*potcont
-(potl-pot2-potshd)*ri)*dpotcont
endif ! for test
endif

! 0-0 interaction
case(10)
if(rsq < rcoddsq) then !A1
rijsqrt(rsq)
potcont=1.d0/(rij-rcoddd)
potcont=exp(-decay*potcont1)*potcont1
dpotcont=2.d0*decay*potcont1*potcont1*potcont1*potcont
if(ri) <= (1.4384767189716847d0) then ! for test
print* 'analyse: 0-0 polfit, time',
time*hsstep, 'rijs', rij
pot1=ri-1.4384767189716847d0
pot2=chosq*e2n/ri
epotloc=epotloc
+(20.854744759440276d0+13.5d0*pot1**2)
-pot2
virshort=virshort
-27.d0*pot1*ri
-pot2
else ! for test
potl=ao0*exp(-boo*ri)
pot2=coo*rsq**(-3)
epotloc=epotloc+(potl-pot2-potshd)*potcont !A1
virshort=virshort+
(boo*pot1*ri-6.d0*pot2)*potcont
-(potl-pot2-potshd)*dpotcont*ri
endif ! for test
endif

end select ! varsel
enddo ! over neighbours
enddo ! over particles

call rwait(pos, virmod, vr)
call kwait(posloc, vcouk, kvec)

call MPI_ALLREDUCE( ekinloc, ekin, 1, MPI_REAL,

```

```

do i=nstart,nend
  pindex=i-myid*nlocal
  countw=1
  xx=pos(3*i-2)
  yy=pos(3*i-1)
  zz=pos(3*i)
  if(i <= npart/2) then
    listend=npart/2
  else
    listend=npart/2-1
  endif
  do k=1,listend
    j=mod(i+k-1,npart)+1
    dx=xx-pos(3*j-2)
    dy=yy-pos(3*j-1)
    dz=zz-pos(3*j)
    if(dx < -lboxd2) then
      dx=dx+lbox
    else
      if(dx > lboxd2) dx=dx-lbox
    endif
    if(dy < -lboxd2) then
      dy=dy+lbox
    else
      if(dy > lboxd2) dy=dy-lbox
    endif
    if(dz < -lboxd2) then
      dz=dz+lbox
    else
      if(dz > lboxd2) dz=dz-lbox
    endif
    rsq=dx*dx+dy*dy+dz*dz
    if(rsq < alksq) then ifound=neighb. for ewald
      countw=countw+1
      neighwald(countw,pindex)=j
    endif
  enddo ! k=1,listend
  neighwald(1,pindex)=countw-1
  if(myid == master) then
    if(countw > 800) then
      print*,errorwald3, countw
      write(071,*) 'errorwald3 ',countw
    endif
  endif
enddo ! i=nstart,nend
!!!
do i=1,3*nlocal
  neighposloc(i)=runposloc(i)
enddo
return
end

```

```

! Routine to generate a Maxwell-Boltzmann distribution
! for the velocities
      subroutine maxbol(temp,m)
      implicit none
      include 'mpif.h'
      integer partdim,partdimloc,nchpart,nchpartloc
      parameter (partdim=4224,nchpart=partdim/3)
      parameter (partdimloc=132,nchpartloc=partdimloc/3)
      real velloc(partdimloc),m(nchpartloc)

      integer npart
      integer twop24,carry,i24,j24,seed(24),i,uni
      real temp,tdtp24,v1,v2,r,s,ma,mb,tmp,tn
      real scafac,ekin,ekinloc
      real cmvx,cmvy,cmvz
      real cmvxloc,cmvyloc,cmvzloc
      real vol,lbox,lboxd2,inlbox

      integer myid,ierr,numprocs,master
      integer nlocal,nstart,nend

      common/sim1/vol,lbox,lboxd2,npart
      common/sim8/velloc
      common/sim9/tdtp24,carry,i24,j24,seed,twop24
      common/vamp11/myid,ierr,numprocs,master
      common/vamp12/nlocal,nstart,nend

      do i=1,3*nlocal,2
        uni=seed(i24)-seed(j24)-carry
        if(uni < 0) then
          uni=uni+twop24
          carry=1
        else
          carry=0
        endif
        seed(i24)=uni
        i24=i24-1
        if(i24 == 0) i24=24
        j24=j24-1
        if(j24 == 0) j24=24
        v1=tdtp24*(uni+1)-1.0
        uni=seed(i24)-seed(j24)-carry
        if(uni < 0) then
          uni=uni+twop24
          carry=1
        else
          carry=0
        endif
        seed(i24)=uni
        i24=i24-1
        if(i24 == 0) i24=24
        j24=j24-1
        if(j24 == 0) j24=24
        v2=tdtp24*(uni+1)-1.0
        sv1*v1+v2*v2
        if(s >= 1.0) goto 10
        r=sqrt(-2.0*log(s)/s)

```

```

scafac=sqrt(3.d0*temp*npart/ekin)
inlbox=1.d0/lbox
do i=1,3*nlocal
  velloc(i)=velloc(i)*scafac
enddo
return
end

! Routine to set up the wave-vectors for the Ewald sum.
! see Allen & Tildesley: f22.for
! k for box of unit length
! k selfterm vs included , because also once at the beginning calc.
! in : ch,alpha out: kvec,vs

subroutine prepk
implicit none
include 'mpif.h'
integer maxk,partdim,nchpart,nchpartloc,nchpartloc
parameter(maxk=534,partdim=4224,nchpart=partdim/3)
parameter(partdimloc=132,nchpartloc=partdimloc/3)
integer kx,field(maxk),ky,field(maxk),kz,field(maxk)
real kvec(maxk),ch(nchpartloc)

integer i,k,npart
integer kmax,ksqmax,ksq,kx,ky,kz,totk,kcount
real vol,lbox,lboxd2,chai,cho,chna,chal,pi,twopi,twopidlbox !AL
real alpha,vs,vs_loc,b,rkx,rky,rkz,rksq

integer myid,ierr,numprocs,MASTER
integer nlocal,nstart,nend

common/siml/vol,lbox,lboxd2,npart
common/ewald/alpha,kvec,vs
common/charge/chai,cho,chna,chal,ch !AL
common/ksum1/kmax,ksqmax
common/ksum4/kx,field,ky,field,kz,field
common/rsum3/pi,twopi,twopidlbox
common/varmpi1/myid,ierr,numprocs,MASTER
common/varmpi2/nlocal,nstart,nend

b=1.d0/4.d0/alpha/alpha

! loop over k-vectors, note that k_x is pos. (sym.)
totk=0
kcount=0
do kx=0,kmax
  rkx=twopi*dfloat(kx)
  do ky=-kmax,kmax
    rky=twopi*dfloat(ky)
    do kz=-kmax,kmax
      rkz=twopi*dfloat(kz)
      ksq=kx*kx+ky*ky+kz*kz
    
```

```

velloc(i)=v1*x
velloc(i+1)=v2*y
enddo

! Scale velocities with respective mass factor
do i=1,nlocal
  tmp=1.d0/sqrt(m(i))
  velloc(3*i-2)=tmp*velloc(3*i-2)
  velloc(3*i-1)=tmp*velloc(3*i-1)
  velloc(3*i)=tmp*velloc(3*i)
enddo

! total momentum = 0
cmvxloc=0.d0
cmvyloc=0.d0
cmvzloc=0.d0
do i=1,nlocal
  tm=m(i)
  cmvxloc=cmvxloc+velloc(3*i-2)*tm
  cmvyloc=cmvyloc+velloc(3*i-1)*tm
  cmvzloc=cmvzloc+velloc(3*i)*tm
enddo

call MPI_BARRIER( MPI_COMM_WORLD, ierr )
call MPI_ALLREDUCE( cmvxloc, cmvx, 1, MPI_REAL,
& MPI_SUM, MPI_COMM_WORLD, ierr )
call MPI_ALLREDUCE( cmvyloc, cmvy, 1, MPI_REAL,
& MPI_SUM, MPI_COMM_WORLD, ierr )
call MPI_ALLREDUCE( cmvzloc, cmvz, 1, MPI_REAL,
& MPI_SUM, MPI_COMM_WORLD, ierr )

cmvx=cmvx/npart
cmvy=cmvy/npart
cmvz=cmvz/npart

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

! Scale velocities to get the right temperature
ekinloc = 0.d0
do i=1,nlocal
  & ekinloc=ekinloc+m(i)*(velloc(3*i-2)*velloc(3*i-2)
+velloc(3*i-1)*velloc(3*i-1)
+velloc(3*i)*velloc(3*i) )
enddo
call MPI_BARRIER( MPI_COMM_WORLD, ierr )
call MPI_ALLREDUCE( ekinloc, ekin, 1, MPI_REAL,
& MPI_SUM, MPI_COMM_WORLD, ierr )

```

```

real potcontal,potcontal,dpotcontal,decayal
real potcontalo,dpotcontalo,decayalo

integer myid,i,err,numprocs,master
integer nlocal,nstart,nend

common/sim1/vol,lbox,lboxd2,npart
common/sim2/npart,npart,ncpart,ndpart,ndpart !A1
common/charge/chi,cho,chna,chal,ch !A1
common/rsim1/rsim1,rsim1,rsim1,rsim1
common/rsim4/rbeta,twobdpci,erkonbeta,sqrcewald,rcewald,decayew
common/vramp1/myid,i,err,numprocs,master
common/vramp2/nlocal,nstart,nend
common/potmod/r1,r2,r3,r4,constq_na,constq_al,constq_alo,
& decayal,decayalo !A1

vr=0,d0
virmod=0,d0

do i=nstart,nend
  pindex=i-myid*nlocal
  rxi=pos(3*i-2)
  ryi=pos(3*i-1)
  rzi=pos(3*i)
  high=1+neighwald(1,pindex)

  do neighno=2,high
    j=neighwald(neighno,pindex)
    rxj=rxi-pos(3*j-2)
    ryj=ryi-pos(3*j-1)
    rzj=rzi-pos(3*j)
    if (rxij < -lboxd2) then
      rxij=rxij+lbox
    else
      if (rxij > lboxd2) rxij=rxij-lbox
    endif
    if (ryij < -lboxd2) then
      ryij=ryij+lbox
    else
      if (ryij > lboxd2) ryij=ryij-lbox
    endif
    if (rzij < -lboxd2) then
      rzij=rzij+lbox
    else
      if (rzij > lboxd2) rzij=rzij-lbox
    endif
    rij=sqrt(rxijsq)
    rxijsq=rxij*rxij+ryij*ryij+rzij*rzij
  endif

  if (rijjsq < sqrcewald) then
    rij=sqrt(rijjsq)
    invrij=1,d0/rij
    t=1,d0/(1,d0+erkonbeta*rij)
    tp=t*(0,254829592d0+t*(-0,284496736d0
    & +t*(1,421413741d0+t*(-1,453152027d0
    & +t*1,0611405429d0 )))

    rcewald=sqrt(sqrcewald)
    potcontew1=d0/(rij+rcewald)
    potcontew=exp(-decayew*potcontew1*potcontew1)
    dpotcontew=2,d0*decayew*potcontew1*potcontew1
    & *potcontew1
  endif
enddo

!
! Real space part of potential energy by ewald method
! in: ch,pos out: virmod,vr

subroutine rwald(pos,virmod,vr)
implicit none
integer partdim,ncpart,partdimloc,nchpartloc
parameter(partdim=424,ncpart=partdim/3)
integer*2 neighwald(800,nchpartloc)
real pos(partdim),ch(nchpartloc),r1,r2,constq_na
real r3,r4,constq_al,constq_alo !A1
integer i,j,rmax,rsqmax,npart,npart,ncpart,ndpart !A1
integer pindex,high,neighno,npart,varsel
real vol,lbox,lboxd2,invrij,vijtimp,vijtimp2,vij,vr
real vjtmp3 !A1
real r2mrij,c_r2mrij,logargpl,r4mrijsqpl !A1
real r4mrij,c_r4mrij,logargplai,r4mrijsqpl !A1
real chi,chi_j,chi,cho,chna,chal !A1
real rxi,ryi,rzi,rxij,ryij,rzij,rijjsq,rij
real t,tp,mbeta,twobdpci,erkonbeta,sqrcewald,rcewald,decayew
real virmod,vrij,expfac
real potcontew1,potcontew,dpotcontew

```



```

endif
!! Na-O interaction
case(7)
  virij=cho*chna*tp*exp(mbeta*rijsq)*potcontew*invrii
  vij=virij
  if(rii < r2) then
    vjtmp=chna*cho*invrii
    r2mrii=r2-rii
    c_r2mrii=constq_na*r2mrii
    vjtmp2=c_r2mrii*r2mrii+1.d0
    virij=virij+vjtmp*log(vjtmp2)
    vjtmp2=c_r2mrii*r2mrii+1.d0
    virij=virij+vjtmp*log(vjtmp2)
    +2.d0*chna*cho*c_r2mrii/vjtmp2
  endif
!! Al-All interaction
case(8)
  virij=chal*chal*tp*exp(mbeta*rijsq)*potcontew*invrii
  vij=virij
  if(rii < r4) then
    vjtmp=chal*chal*invrii
    r4mrii=r4-rii
    r4mrijsqpl=i.d0+r4mrii**4mrii
    c_r4mrii=constq_al*r4mrii
    vjtmp2=1.d0+c_r4mrii*r4mrii/r4mrijsqpl
    logargpl=log(vjtmp2)+1.d0
    virij=virij
    +vjtmp*2.d0*log(vjtmp3)*potcontew
    +vjtmp*log(vjtmp3)*log(vjtmp3)
    *potcontew*potcontew
    virij=virij
    +vjtmp*2.d0*log(vjtmp3)*potcontew
    +vjtmp*log(vjtmp3)*log(vjtmp3)
    *potcontew*potcontew
    +4.d0*chal*chal*potcontew*c_r4mrii/
    (r4mrijsqpl*(c_r4mrii+r4mrii+r4mrijsqpl))
    -2.d0*chal*chal*log(vjtmp3)*potcontew*potcontew
    +4.d0*chal*chal*log(vjtmp3)*potcontew
    *c_r4mrii/
    (r4mrijsqpl*(c_r4mrii+r4mrii+r4mrijsqpl))
    -2.d0*chal*chal*log(vjtmp3)*log(vjtmp3)
    *potcontew*potcontew*potcontew
  endif
!! Al-O interaction
case(9)
  virij=cho*chal*tp*exp(mbeta*rijsq)*potcontew*invrii
  vij=virij
  if(rii < r4) then
    vjtmp=chal*cho*invrii
    r4mrii=r4-rii
    r4mrijsqpl=i.d0+r4mrii**4mrii
    c_r4mrii=constq_cho*r4mrii
    vjtmp2=1.d0+c_r4mrii*r4mrii/r4mrijsqpl
    virij=virij+vjtmp*log(vjtmp2)*potcontew
  endif

```

```

!! Si-O interaction
case(4)
  vij=chsi*cho*tp*exp(mbeta*rijsq)*potcontew*invrii
  virij=vij
!! Na-Na interaction
case(5)
  virij=chna*chna*tp*exp(mbeta*rijsq)*potcontew*invrii
  vij=virij
  if(rii < r2) then
    vjtmp=chna*chna*invrii
    r2mrii=r2-rii
    c_r2mrii=constq_na*r2mrii
    vjtmp2=c_r2mrii*r2mrii+1.d0
    logargpl=log(vjtmp2)+1.d0
    virij=virij+vjtmp*logargpl
    vjtmp2=c_r2mrii*r2mrii+1.d0
    virij=virij+vjtmp*logargpl
    +4.d0*chna*chna*logargpl*c_r2mrii/
    vjtmp2
  endif
!! Na-All interaction
case(6)
  virij=chna*chal*tp*exp(mbeta*rijsq)*potcontew*invrii
  vij=virij
  vjtmp=chna*chal*invrii
  r2mrii=r2-rii
  r4mrii=r4-rii
  c_r2mrii=constq_na*r2mrii
  c_r4mrii=constq_al*r4mrii
  vjtmp2=c_r2mrii*r2mrii+1.d0
  vjtmp3=c_r4mrii*r4mrii+1.d0
  logargpl=log(vjtmp2)+1.d0
  logargplal=log(vjtmp3)+1.d0
  if(rii < r2) then
    virij=virij+vjtmp*logargpl*logargplal
    +2.d0*chna*chal*logargplal*c_r2mrii/
    vjtmp2
    +2.d0*chna*chal*logargpl*c_r4mrii/
    vjtmp3
  else
    virij=virij+vjtmp*log(vjtmp2)
    virij=virij+vjtmp*log(vjtmp2)
    +2.d0*chna*chal*c_r2mrii/vjtmp2
  endif
  else
    if(rii < r4) then
      virij=virij+vjtmp*log(vjtmp3)
      virij=virij+vjtmp*log(vjtmp3)
      +2.d0*chna*chal*c_r4mrii/vjtmp3
    endif
  endif

```



```

enddo

return
end

! K-space part of the coulombic force by ewald method
! in : ch,pos,kvec      out: ckf

subroutine fkwald(posloc,kvec,ckf)
implicit none
integer partdim,nchpart,partdimloc,nchpartloc
integer maxk,kmax_para
parameter(partdim=4224,nchpart=partdim/3)
parameter(partdimloc=132,nchpartloc=partdimloc/3)
integer kx,field(maxk),ky,field(maxk),kz,field(maxk)
real posloc(partdimloc),kvec(maxk)
real ch(nchpartloc),kvec(maxk)
complex eikx(1:nchpartloc,0:kmax_para)
complex eiky(1:nchpartloc,-kmax_para:kmax_para)
complex eikz(1:nchpartloc,-kmax_para:kmax_para)
complex tsum(maxk),tsum_all(maxk)

integer i,j,pindex
integer kmax,ksgmax,kx,ky,kz,totk,kcount
real chsi,cho,chna,chai,tfi,kxd,kyd,kzd,kveck,factor !A1
complex twopi,twopidibox
complex tsum2,tmp,eikri,tforce

integer nlocal,nstart,nend

common/rsum3/pi,twopi,twopidibox
common/charge/chsi,cho,chna,chai,tfi
common/ksum1/kmax,ksgmax
common/ksum4/kx,field,ky,field,kz,field
common/varmpi1/myid,ierr,numprocs,master
common/varmpi2/nlocal,nstart,nend

! construct exp(ikr) for all ions and k-vectors
! calculate kx, ky, kz = 0, -1 and 1 explicitly

do i=1,nlocal
  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(twopidibox*posloc(3*i-2)),
  & sin(twopidibox*posloc(3*i-2)))
  &
  eiky(i,1)=cmplx(cos(twopidibox*posloc(3*i-1)),
  & sin(twopidibox*posloc(3*i-1)))
  &
  eikz(i,1)=cmplx(cos(twopidibox*posloc(3*i)),
  & sin(twopidibox*posloc(3*i)))
  eiky(i,-1)=conjg(eiky(i,1))
  eikz(i,-1)=conjg(eikz(i,1))
enddo

enddo

! calculate remaining kx, ky and kz by recurrence

do j=2,kmax
  do i=1,nlocal
    eikx(i,j)=eikx(i,j-1)*eikx(i,1)
    eiky(i,j)=eiky(i,j-1)*eiky(i,1)
    eikz(i,j)=conjg(eiky(i,j))
    eikz(i,j)=eikz(i,j-1)*eikz(i,1)
  enddo
enddo

! now calculate sum_i exp(ik.r_i)*ch_i for every k-vector and
! write the result into tsum_all(*)
do kcount=1,maxk
  kx=kx_field(kcount)
  ky=ky_field(kcount)
  kz=kz_field(kcount)
  tsum(kcount)=(0.d0,0.d0)
  do j=1,nlocal
    tsum(kcount)=tsum(kcount)+
    & eikx(j,kx)*eiky(j,ky)*eikz(j,kz)*ch(j)
  enddo
enddo

call MPI_BARRIER( MPI_COMM_WORLD, ierr )
call MPI_ALLREDUCE( tsum, tsum_all, maxk,
  & MPI_DOUBLE_COMPLEX, MPI_SUM,
  & MPI_COMM_WORLD, ierr )

! after initiating ckf(*) calculate the whole k space
! Ewald sum and write the result into ckf(*)

do j=1,3*nlocal
  ckf(j)=0.d0
enddo

do kcount=1,maxk
  kx=kx_field(kcount)
  ky=ky_field(kcount)
  kz=kz_field(kcount)
  if (kx == 0) then
    factor=1.d0
  else
    factor=2.d0
  endif
  kveck=kvec(kcount)
  kxd=kx
  kyd=ky
  kzd=kz

```

```

tforce=factor*kveck*tsum_all(kcount)
do i=1,nlocal
  ekri=conjg(eikx(i,kx)*eiky(i,ky)*eikz(i,kz))
  tfi=almag(ekri*tforce*ch(i))
  ckf(3*i-2)=ckf(3*i-2)+tfi*kxd
  ckf(3*i-1)=ckf(3*i-1)+tfi*kyd
  ckf(3*i)=ckf(3*i)+tfi*kzd
enddo

enddo ! kcount

do i=1,3*nlocal
  ckf(i)=-2.00*ckf(i)*twopi
enddo

return
end

! This subroutine adds the number 'number' to the string 'string'
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) /= ' ') goto 10
enddo
10 strlen=i
nodig=int(log10(1.0*snum+0.1))+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

! This subroutine forces the contents of the iobuffer to be
! written to the file
subroutine flush(iounit)
implicit none
integer iounit
character*1 chara
endfile iounit
rewind iounit
read (iounit,fmt='(a)', end=40) chara
goto 10
return
40
end

```

## B.2 histo\_sina5.f

```

cc Program to compute a histogram depending on the radius: here Sina
cc Note: therefore gr no longer means the paircorrelation function
cc
implicit none
integer*4 partdim,partdim2,bindim,dim
parameter (partdim=8016,partdim2=2004,bindim=400,dim=10)
real*8 posx(partdim),posy(partdim),posz(partdim)
integer*4 N(partdim,dim)
integer*4 i,j,k,p
integer*4 npart,nbpart,npart,nofiles
integer*4 nbini,nbin2,strien,fileini_len
integer*4 gr_aa(bindim),gr_ab(bindim),gr_bb(bindim)
real*8 gr_aa_m(bindim),gr_aa_m(bindim),gr_bb_m(bindim)
real*8 gr_aa_m(bindim),gr_ab(bindim),gr_bb_m(bindim)
real*8 rtine,rnofiles,invnofiles
real*8 lbox_x,lbox_y,lbox_z,lboxd2_x,lboxd2_y,lboxd2_z
real*8 cutself,radius,delta
real*8 facaa,facab,facdb
character*132 filein0,filein1,filein,fileout
common/param1/lbox_x,lbox_y,lbox_z,
& lboxd2_x,lboxd2_y,lboxd2_z,
& nbpart,nbpart,npart
common/param5/cutself,nbini,nbin2
write(6,fmt='(','name of the file with the parameters? ','$)')
read(5,fmt='(a)') filein0
open(061,file=filein0,status='old')
read(061,*) nbpart
read(061,*) nbpart
read(061,*) lbox_x
read(061,*) lbox_y
read(061,*) lbox_z
read(061,fmt='(a)') filein
read(061,fmt='(a)') fileout
close(061)

open(071,file=fileout,status='new')
filein_len=strlen(filein1)
write(071,*) nbpart, nbpart'
write(071,*) nbpart, nbpart'
write(071,*) lbox_x, lbox_x'
write(071,*) lbox_y, lbox_y'
write(071,*) lbox_z, lbox_z'
write(071,*) filein
write(071,*) fileout

c compute some constants and set some parameters
c
lboxd2_x=lbox_x/2.
lboxd2_y=lbox_y/2.
lboxd2_z=lbox_z/2.
nbpart=nbpart+nbpart

nbini=200 ! number of bins for short distances
nbin2=200 ! the same for long distances (nbini+nbin2<=bindim!)
cutself=2.5d0 ! distance where the bins are small
nofiles=0

do i=1,nbini+nbin2
gr_aa_m(i)=0.0d0
gr_ab_m(i)=0.0d0
gr_bb_m(i)=0.0d0
enddo

open(063,fmt='(a)',end=9993) filein1
print*,filein1
nofiles=nofiles+1
print*,nofiles

call read_data(filein1,posx,posy,posz,N)

do i=1,npart
posx(i)=mod(posx(i),lbox_x)
if(posx(i).lt.0.) posx(i)=posx(i)+lbox_x
posy(i)=mod(posy(i),lbox_y)
if(posy(i).lt.0.) posy(i)=posy(i)+lbox_y
posz(i)=mod(posz(i),lbox_z)
if(posz(i).lt.0.) posz(i)=posz(i)+lbox_z
enddo

call gr(posx,posy,posz,N,
& gr_aa,gr_ab,gr_bb)

do i=1,nbini+nbin2
gr_aa_m(i)=gr_aa_m(i)+gr_aa(i)
gr_ab_m(i)=gr_ab_m(i)+gr_ab(i)
gr_bb_m(i)=gr_bb_m(i)+gr_bb(i)
enddo

goto 10
9993 close(063)

c write the results
c
four_pi_d_3=4.*2.*asin(1.)/3.
invnofiles=1/rnofiles
do i=1,nbini+nbin2
if(i.le.nbini) then
delta=cutself/nbini
radius=(i-1+0.5)*delta
else
delta=(lboxd2_x-cutself)/nbin2
radius=cutself+(i-nbini-0.5)*delta
endif
volelem=((radius+delta/2.)*3

```





```

norm=1.0d0/count
do i=1,nbini+nbini2
  gr_ab(i)=gr_ab(i)*norm
enddo

c now the bb correlation
c
!
! do i=npart+1,npart
!   do j=i+1,npart
!     dx=posx(j)-posx(i)
!     if(dx.gt.lboxd2_x) then
!       dz=dx-lbox_x
!     else
!       if(dx.lt.-lboxd2_x) dx=dx+lbox_x
!     endif
!     dy=posy(j)-posy(i)
!     if(dy.gt.lboxd2_y) then
!       dz=dy-lbox_y
!     else
!       if(dy.lt.-lboxd2_y) dy=dy+lbox_y
!     endif
!     dz=posz(j)-posz(i)
!     if(dz.gt.lboxd2_z) then
!       dz=dz-lbox_z
!     else
!       if(dz.lt.-lboxd2_z) dz=dz+lbox_z
!     endif
!     dist_squ=dx**2+dy**2+dz**2
!     if(dist_squ.le.lboxd2_x_sq) then
!       distance=sqrt(dist_squ)
!       if(distance.le.cutself) then
!         binno=int(distance*factor2)+1
!         gr_bb(binno)=gr_bb(binno)+1
!       else
!         binno=int((distance-cutself)*factor1)+1+nbini
!         gr_bb(binno)=gr_bb(binno)+1
!       endif
!     endif
!   enddo !j
! enddo !i

return
end

c this function computes the length of a string
c
integer*4 function strlen(string)
character*(*) string
integer*4 i
do i=len(string),1,-1
  if (string(i:i).ne.' ') goto 100

```

```

enddo ! i
strlen=i
end
100

```

## B.3 SiNaKette4.f90

```

!*****
! program to determine Na's forming special Si - Na chains !
!*****
Program SiNachain
implicit none
integer(kind=4):: npart,npart,npart,npart
parameter(npart=2004,npart=1336,npart=4676)
parameter(npart=npart+npart+npart)
integer time
integer(kind=4),dimension(:),allocatable:: N1,N2
integer(kind=4),dimension(1:npart,1:dim):: N1
integer(kind=4):: nearest(npart,20),nearest2(npart,20)
integer(kind=4):: s0,s0,00n,oe,oen,sin,s1,oln,ol,s2n,s2
integer(kind=4):: na0,na0n,na1,naln
real(kind=8):: lbox,lboxd2
real coaa,coab,coab,coac,cobc,delta,delta2
parameter (coac=1.6d0,cobc=2.2d0,delta=0.03d0,delta2=0.08d0)
real(kind=8):: dx,dy,dz,dist
character(len=130):: filein,fileini,fileout,filename

! set some constants
fileno=0

open(060,file='input_kette',status='old')
read(060,*) lbox
read(060,fmt='(a)') filein
!read(060,fmt='(a)') fileout
close(060)

lboxd2=lbox/2.d0

open(061,file=filein,status='old')
do
  read(061,fmt='(a)',end=800) fileini
  fileno=fileno+1
  ! do i=1,npart
  ! N(i)=0
  ! enddo

  do i=1,npart
    do j=1,dim
      N1(i,j)=0
    enddo
  enddo

  do i=1,npart
    do j=1,dim
      N1(i,j)=0
    enddo
  enddo

```

```

open(062,file='cf100p_cl'//fileini,status='old',form='formatted')
read(062,*) time

do i=1,npart
  read(062,*) x(i),y(i),z(i)
enddo
close(062)

!-----
! First calculate list of nearest neighbours
!-----
! search for 0 neighbours of Si
do i=1,npart
  countneigh=0
  do j=npart+npart+1,npart
    dx=x(i)-x(j)
    dy=y(i)-y(j)
    dz=z(i)-z(j)
    if(dx.gt.lboxd2) then
      dx=dx-lbox
    else
      if(dx.lt.-lboxd2) then
        dx=dx+lbox
      endif
    endif
    if(dy.gt.lboxd2) then
      dy=dy-lbox
    else
      if(dy.lt.-lboxd2) then
        dy=dy+lbox
      endif
    endif
    if(dz.gt.lboxd2) then
      dz=dz-lbox
    else
      if(dz.lt.-lboxd2) then
        dz=dz+lbox
      endif
    endif
    dist=sqrt(dx**2+dy**2+dz**2)
    if(dist.le.coac) then
      if((dist.gt.coac-delta).and.(dist.lt.coac+delta)) then
        countneigh=countneigh+1
        nearest(i,countneigh+1) = j
      endif
    enddo
    nearest(i,1) = countneigh
  enddo
! search for Si neighbours of O
do i=1+npart+npart,npart

```

```

countneigh=0
do j=1,npart
  dx=x(i)-x(j)
  dy=y(i)-y(j)
  dz=z(i)-z(j)
  if( dx.gt. lboxd2 ) then
    dx=dx-lbox
  else
    if( dx.lt. -lboxd2 ) then
      dx=dx+lbox
    endif
  endif
  if( dy.gt. lboxd2 ) then
    dy=dy-lbox
  else
    if( dy.lt. -lboxd2 ) then
      dy=dy+lbox
    endif
  endif
  if( dz.gt. lboxd2 ) then
    dz=dz-lbox
  else
    if( dz.lt. -lboxd2 ) then
      dz=dz+lbox
    endif
  endif
  dist=sqrt(dx**2+dy**2+dz**2)
  if( dist.le. cbc ) then
    if( dist.gt. cbc-deltad2 ) .and. (dist.lt. cbc+deltad2) then
      countneigh=countneigh+1
      nearneigh2(i,countneigh+1) = j
    endif
  enddo
  nearneigh2(i,1) = countneigh
enddo

! search for Na neighbours of O
do i=1,npart+npart+npart
  countneigh=0
  do j=npart+1,npart+npart
    dx=x(i)-x(j)
    dy=y(i)-y(j)
    dz=z(i)-z(j)
    if( dx.gt. lboxd2 ) then
      dx=dx-lbox
    else
      if( dx.lt. -lboxd2 ) then
        dx=dx+lbox
      endif
    endif
    if( dy.gt. lboxd2 ) then
      dy=dy-lbox
    else
      if( dy.lt. -lboxd2 ) then
        dy=dy+lbox
      endif
    endif
    if( dz.gt. lboxd2 ) then
      dz=dz-lbox
    else
      if( dz.lt. -lboxd2 ) then
        dz=dz+lbox
      endif
    endif
    dist=sqrt(dx**2+dy**2+dz**2)
    if( dist.le. coac ) then
      if( dist.gt. coac-delta ) .and. (dist.lt. coac+delta) then
        countneigh=countneigh+1
        nearneigh(i,countneigh+1) = j
      endif
    enddo
    nearneigh(i,1) = countneigh
  enddo

! search for O neighbours of Na
do i=npart+1,npart+npart
  countneigh=0
  do j=npart+npart+1,npart
    dx=x(i)-x(j)
    dy=y(i)-y(j)
    dz=z(i)-z(j)
    if( dx.gt. lboxd2 ) then
      dx=dx-lbox
    else
      if( dx.lt. -lboxd2 ) then
        dx=dx+lbox
      endif
    endif
    if( dy.gt. lboxd2 ) then
      dy=dy-lbox
    else
      if( dy.lt. -lboxd2 ) then
        dy=dy+lbox
      endif
    endif
    if( dz.gt. lboxd2 ) then
      dz=dz-lbox
    else
      if( dz.lt. -lboxd2 ) then
        dz=dz+lbox
      endif
    endif
    dist=sqrt(dx**2+dy**2+dz**2)
    if( dist.le. cbc ) then
      if( dist.gt. cbc-deltad2 ) .and. (dist.lt. cbc+deltad2) then
        countneigh=countneigh+1
      endif
    enddo
  enddo
enddo

```



```
500         enddo !o1n
           enddo !na0n
400         enddo !o0n
           enddo !s0
           close(072)
           !-----
           ! now write the results
           open(071,file='NumKette1'///'n'///filein1,status='new',form='formatted')
           do i=1,npart
           do j=1,N1(i,1)
           write(071,*) i, N1(i,1), (N1(i,j+1),j=1,N1(i,1))
           enddo
           enddo
           close(071)

           ! open(072,file='NumKette2'///'n'///filein1,status='new',form='formatted')
           ! do i=1,npart
           ! do j=1,N2(i,1)
           ! write(072,fmt='(1x,I5)') N2(i,1),N2(i,j+1)
           ! enddo
           ! enddo
           ! close(072)
           end do
           800 close(061)

           end program SiNachain
```

# Abbildungsverzeichnis

1	Schematische Darstellung der Volumenänderung einer Flüssigkeit mit sinkender Temperatur . . . . .	2
2	Zusammensetzung technischer Gläser. . . . .	3
3	Zweidimensionale Darstellung von kristalliner und glasartiger Struktur von reinem $\text{SiO}_2$ . . . . .	4
4	Illustration von Strukturmodellen zum Einfluss von $\text{Na}_2\text{O}$ auf das Silikatnetzwerk. . . . .	5
5	Phasendiagramme der Systeme $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . . . . .	7
1.1	Illustration periodischer Randbedingungen . . . . .	14
1.2	Gegenüberstellung der Potentiale nach Kramer <i>et al.</i> [33] und der in dieser Arbeit verwendeten Potentiale für die Si-Si-, Si-O-, und O-O-Wechselwirkungen . . . . .	18
1.3	Zeitlicher Verlauf der Energie für das System $(\text{Al}_2\text{O}_3)(2 \cdot \text{SiO}_2)$ bei 2200 K und verschiedenen Schrittweiten $\delta t$ . . . . .	26
1.4	Gegenüberstellung der Potentiale nach Kramer <i>et al.</i> [33] und der in dieser Arbeit verwendeten Potentiale für die Na-Si-, Na-Na-, und Na-O-Wechselwirkungen . . . . .	28
1.5	Gegenüberstellung der Potentiale nach Kramer <i>et al.</i> [33] und der in dieser Arbeit verwendeten Potentiale für die Al-Si-, Al-Al-, und Al-O-Wechselwirkungen . . . . .	29
1.6	Beschleunigungsfaktor („Speed Up“) um den ein Simulationslauf fester Schrittzahl schneller ist, wenn $n$ statt einem Prozessor verwendet werden. . . . .	33

2.1	Ausschnitt der Simulationsbox von Natriumpentasilikat, $\text{Na}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$ , bei der Temperatur 2700 K. . . . .	36
2.2	Simulation des Systems NS5: Verlauf von totaler und potentieller Energie pro Teilchen sowie des Drucks als Funktion der inversen Temperatur. . . . .	38
2.3	Temperaturabhängigkeit der partiellen Paarkorrelationsfunktionen von NS5 für die Si–Si, Si–O und O–O–Korrelationen. . . . .	41
2.4	Temperaturabhängigkeit der partiellen Paarkorrelationsfunktionen von NS5 für die Na–Na, Na–O und Si–Na–Korrelationen. . . . .	42
2.5	Partielle Paarkorrelationsfunktionen für die Systeme $\text{NS}_x$ , $x = 2, 3, 5$ , und $\text{SiO}_2$ bei den Temperaturen $T = 2750$ K bzw. $T = 2700$ K (NS5). Si–Si, Si–O und O–O–Korrelationen. . . . .	44
2.6	Partielle Paarkorrelationsfunktionen für die Systeme $\text{NS}_x$ , $x = 2, 3, 5$ , und $\text{SiO}_2$ bei den Temperaturen $T = 2750$ K bzw. $T = 2700$ K (NS5). Na–Na, Na–O und Si–Na–Korrelationen. . . . .	45
2.7	Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahlwahrscheinlichkeiten für die Systeme $\text{SiO}_2$ und NS5: $P_{\text{Si-O}}$ , $P_{\text{O-Si}}$ , $P_{\text{O-O}}$ und $P_{\text{Si-Si}}$ . . . . .	47
2.8	Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahlwahrscheinlichkeiten des Systems NS5: $P_{\text{Na-Na}}$ , $P_{\text{Na-Si}}$ , $P_{\text{Na-O}}$ , $P_{\text{O-Na}}$ und $P_{\text{Si-Na}}$ . . . . .	49
2.9	Temperaturabhängigkeit der partiellen statischen Strukturfaktoren von NS5: Gegenüberstellung der Si–Si–, Si–O–, O–O–, Na–Na–, Na–O– und Si–Na–Korrelationen. . . . .	51
2.10	Partielle statische Strukturfaktoren für die Systeme $\text{NS}_x$ , $x = 2, 3, 5$ , und $\text{SiO}_2$ bei der Temperatur $T = 3000$ K: Si–Si–, Si–O– und O–O–Korrelationen. . . . .	53
2.11	Partielle statische Strukturfaktoren für die Systeme $\text{NS}_x$ , $x = 2, 3, 5$ , und $\text{SiO}_2$ bei der Temperatur $T = 3000$ K: Si–Na–, Na–Na– und Na–O–Korrelationen. . . . .	54
2.12	Definition der Ringlänge $n$ . . . . .	56
2.13	Verteilung der Ringlängen $P(n)$ für die Systeme $\text{NS}_x$ , $x = 2, 3, 5$ , und $\text{SiO}_2$ bei der Temperatur $T = 3000$ K. . . . .	57
2.14	Phasendiagramm von $\text{SiO}_2$ . . . . .	58
2.15	Verteilung der Ringlängen $P(n)$ für die Systeme $\text{NS}_x$ , $x = 2, 3, 5$ , und $\text{SiO}_2$ bei den Temperaturen $T = 2750$ K und $T = 4000$ K. . . . .	59

2.16	Verteilung der Ringlängen $P(n)$ für die Systeme $\text{NS}_x$ , und $\text{SiO}_2$ bei den Silizium–Diffusionskonstanten $D_{\text{Si}} = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ bzw. $6.1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ . . . . .	60
2.17	Mittlere Verschiebungsquadrate von Natriumpentasilikat, $\text{NS}_5$ , bei den Temperaturen $T = 2700 \text{ K}$ , $T = 3000 \text{ K}$ , $T = 3400 \text{ K}$ und $T = 4000 \text{ K}$ . 63	
2.18	Gegenüberstellung der mittleren Verschiebungsquadrate der Systeme $\text{NS}_x$ , $x = 2, 3, 5$ , und $\text{SiO}_2$ bei der Temperatur $T = 2750 \text{ K}$ bzw. $T = 2700 \text{ K}$ ( $\text{NS}_5$ ). . . . .	64
2.19	Arrheniusplot der Diffusionskonstanten von Silizium, Sauerstoff und Natrium: Vergleich der Systeme $\text{NS}_x$ , $x = 2, 3, 5$ , und $\text{SiO}_2$ . . . . .	66
2.20	Gegenüberstellung der partiellen Paarkorrelationsfunktion $g_{\text{SiSi}}(r)$ für die Systeme $\text{NS}_x$ , $x = 2, 3, 5$ , und $\text{SiO}_2$ bei $100 \text{ K}$ bzw. $300 \text{ K}$ . . . . .	68
2.21	Partielle Paarkorrelationsfunktion $g_{\text{SiNa}}(r)$ von Natriumtrisilikat $\text{NS}_3$ bei $100 \text{ K}$ bzw. $2100 \text{ K}$ . Ausschnitt einer $\text{NS}_3$ –Konfiguration bei $100 \text{ K}$ . 69	
2.22	Verteilung der relativen Häufigkeiten der Atomabstände von $(\text{Si}, \text{Na})$ –Paaren, die über Bindungssequenzen $\text{Si–O–Si–O–Na}$ cd $\text{MD}$ bzw. $\text{Si–O–Na–O–Na}$ korreliert sind. . . . .	71
2.23	Verteilung der Koordinationszahlen $P(z)$ für die $\text{O–Si–}$ bzw. $\text{O–O–}$ Koordination bei $100 \text{ K}$ bzw. $300 \text{ K}$ . . . . .	72
2.24	Verteilung der Koordinationszahlen $P(z)$ für die $\text{Na–O–}$ bzw. $\text{Si–Na–}$ Koordination bei $100 \text{ K}$ . . . . .	74
2.25	Zustandsdichte $g(\nu)$ für die Systeme $\text{NS}_x$ , $x = 2, 3, 5$ , bei $100 \text{ K}$ im Vergleich zur Zustandsdichte von $\text{SiO}_2$ bei $300 \text{ K}$ . . . . .	78
2.26	Gegenüberstellung der Atomart–spezifischen Anteile an den Zustandsdichten $g(\nu)$ für die Systeme $\text{SiO}_2$ ( $300 \text{ K}$ ) und Natriumdisilikat $\text{NS}_2$ ( $100 \text{ K}$ ). . . . .	80
2.27	Gegenüberstellung der partiellen Silizium– und Sauerstoff–Zustandsdichten von $\text{SiO}_2$ und $\text{NS}_2$ bei $100 \text{ K}$ bzw. $300 \text{ K}$ . . . . .	81
2.28	Gegenüberstellung der partiellen Koordinationszustandsdichten für $\text{SiO}_2$ ( $100 \text{ K}$ ) und $\text{NS}_2$ ( $300 \text{ K}$ ). . . . .	83
2.29	Vergleich der partiellen Koordinationszustandsdichten „ $\text{Si–4}$ “ und „ $\text{O–2}$ “ für die Systeme $\text{SiO}_2$ und $\text{NS}_2$ bei $300 \text{ K}$ bzw. $100 \text{ K}$ . . . . .	84
2.30	Addierte „ $\text{Si–4}$ “– und „ $\text{O–2}$ “–Anteile der Systeme $\text{NS}_x$ , $x = 2, 3, 5$ , ( $100 \text{ K}$ ) im Vergleich zur Zustandsdichte von $\text{SiO}_2$ ( $300 \text{ K}$ ). . . . .	85

2.31	Vergleich der aus der Simulation bestimmten Zustandsdichten $g(\nu)$ mit Neutronenstreudaten von A. Meyer. . . . .	86
2.32	$g(\nu)/\nu^2$ für die Systeme NS2 und NS3 bei 100 K sowie für SiO <sub>2</sub> bei 300 K. . . . .	87
2.33	Spezifischen Wärmen für die Systeme SiO <sub>2</sub> , NS3 und NS2. . . . .	88
3.1	Elektronenmikroskopaufnahme einer abgeschreckten Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Schmelze (15 Mol% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 85 Mol% SiO <sub>2</sub> ) (nach MacDowell und Beall, 1969.) . . . . .	90
3.2	Simulationsbox von Aluminiumdisilikat, (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )(2 · SiO <sub>2</sub> ), bei der Temperatur 3250 K. . . . .	91
3.3	Simulation des Systems AS2: Verlauf von totaler und potentieller Energie pro Teilchen sowie des Drucks als Funktion der inversen Temperatur. . . . .	95
3.4	Temperaturabhängigkeit der partiellen Paarkorrelationsfunktionen von AS2 für die Si-Si-, Si-O- und O-O-Korrelationen. . . . .	97
3.5	Temperaturabhängigkeit der partiellen Paarkorrelationsfunktionen von AS2 für die Al-Al-, Al-O- und Si-Al-Korrelationen. . . . .	98
3.6	Vergleich der partiellen Paarkorrelationsfunktionen von AS2 und SiO <sub>2</sub> : Si-Si-, Si-O- und O-O-Korrelationen bei 6100 K und 3250 K. . . . .	100
3.7	Verteilungen der Koordinationszahlen $P(z)$ für die Si-O- bzw. Al-O-Korrelation bei diversen Temperaturen. Vergleich mit den Si-O-Verteilungen von SiO <sub>2</sub> . . . . .	103
3.8	Vergleich der Al-O-Koordinationszahlverteilung von AS2 mit den MD-Simulationsergebnissen von Poe <i>et al.</i> sowie der Si-O-Koordinationszahlverteilung von SiO <sub>2</sub> (Horbach <i>et al.</i> ) und der Al-O-Koordinationszahlverteilung von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Gutiérrez <i>et al.</i> ). . . . .	105
3.9	Verteilungen der Koordinationszahlen $P(z)$ für die O-(Si, Al)-, O-Si- und O-Al-Korrelation bei diversen Temperaturen. Vergleich mit den O-Si-Verteilungen von SiO <sub>2</sub> . . . . .	106
3.10	Zweidimensionales Strukturmodell, das die möglichen Auswirkungen von Aluminium auf das Si-O-Netzwerk von reinem Silikatglas verdeutlicht (aus MacDowell und Beall, 1969.) . . . . .	107
3.11	Verteilungen der Koordinationszahlen $P(z)$ für die O-O-Korrelation bei verschiedenen Temperaturen. Vergleich mit den O-O-Verteilungen von SiO <sub>2</sub> und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nach (Gutiérrez <i>et al.</i> ). . . . .	108

3.12	Verteilungen der Koordinationszahlen $P(z)$ nächster Silizium- und Aluminium-Nachbarn eines Silizium oder Aluminiumatoms bei verschiedenen Temperaturen. Vergleich mit den Si-Si-Verteilungen von $\text{SiO}_2$ . . . . .	109
3.13	Temperaturabhängigkeit der Koordinationszahlverteilungen von AS2. Vergleich der (Si, Al)-(Si, Al)-Koordinationen mit den Si-Si-Koordinationen von $\text{SiO}_2$ . Si-O- und Al-O-Koordinationen von AS2 im Vergleich mit den Si-O-Koordinationen von $\text{SiO}_2$ . . . . .	111
3.14	Relativen Häufigkeiten, mit denen feste Ringlängen $n$ in Ringen aus -(Si, Al)-O-, -Al-O- oder -Si-O- Elementen bei den Temperaturen 300 K, 2300 K und 4000 K im System AS2 vorkommen. . . . .	113
3.15	Partielle statische Strukturfaktoren von AS2, bei den Temperaturen 4700 K, 4000 K, 3250 K, 2750 K und 2300 K, sowie 300 K: Si-Si- und Si-O-Korrelationen. . . . .	115
3.16	Partielle statische Strukturfaktoren von AS2, bei den Temperaturen 4700 K, 4000 K, 3250 K, 2750 K und 2300 K, sowie 300 K: Al-Al- und Al-O-Korrelationen. . . . .	116
3.17	Partielle statische Strukturfaktoren von AS2, bei den Temperaturen 4700 K, 4000 K, 3250 K, 2750 K und 2300 K, sowie 300 K: Si-Al- und O-O-Korrelationen. . . . .	117
3.18	Simulationsbox von Aluminiumdisilikat, $(\text{Al}_2\text{O}_3)(2 \cdot \text{SiO}_2)$ , bei der Temperatur 300 K. . . . .	119
3.19	Aus der Simulation errechneter totaler statischer „Neutronenstreu“-Strukturfaktor. . . . .	120
3.20	Aus der Simulation errechneter „reduzierter Röntgenstreu“-Strukturfaktor im Vergleich mit der experimentell bestimmten Größe. . . . .	121
3.21	Temperaturabhängigkeit der inkohärenten intermediären Streufunktionen von AS2 bei $q = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ . . . . .	123
3.22	Inkohärente intermediäre Streufunktionen bei $q = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ , aufgetragen über der skalierten Zeit $t/\tau_\alpha$ für (a) Silizium, (b) Aluminium und (c) Sauerstoff. . . . .	124
3.23	Mittlere Verschiebungsquadrate von AS2 bei den Temperaturen 6100 K, 4000 K, 3250 K, 2750 K, 2480 K und 2300 K. . . . .	127
3.24	Arrheniusplot der Diffusionskonstanten von Silizium, Aluminium und Sauerstoff: Vergleich der Systeme AS2 und $\text{SiO}_2$ . . . . .	128

- 3.25 Gegenüberstellung der Zustandsdichten  $g(\nu)$  für die Systeme  $\text{SiO}_2$  und Aluminiumdisilikat  $\text{AS}_2$  bei 300 K. Mitaufgeführt sind die Atomart-spezifischen Anteile an  $g(\nu)$  (partielle Zustandsdichten  $g_\alpha(\nu)$ ). . . . . 130

# Tabellenverzeichnis

1.1	Parameter des Buckingham–Potenzials nach Kramer et al. ,1991 . . .	17
1.2	Parameter für die Polynomdarstellung der Wechselwirkungspotenziale mit Sauerstoff bei kleinen Atomabständen. . . . .	29
1.3	Verwendete Simulationseinheiten. . . . .	31
2.1	Untersuchte Systeme und Temperaturen. . . . .	37
2.2	Positionen des ersten Minimums der Paarkorrelationsfunktionen von NS5. . . . .	46
2.3	Vorfaktoren $\pi_{\alpha\beta}$ und Aktivierungsenergien $E_{\alpha\beta}$ der Arrhenius–Fits der Temperaturabhängigkeit der angegebenen Koordinationszahlen. . . .	48
3.1	Positionen $r_1$ der ersten Peak–Maxima der partiellen Paarkorrelationsfunktionen $g_{\alpha\beta}(r)$ von AS2 bei 300 K. . . . .	99
3.2	Positionen $r_1$ der ersten Peak–Maxima der partiellen Paarkorrelationsfunktionen $g_{\alpha\beta}(r)$ von $\text{Al}_2\text{O}_3$ aus einer Simulation bei 700 K (Gutiérrez <i>et al.</i> ) und diversen Experimenten (Oka <i>et al.</i> , El Mashri <i>et al.</i> , Lamparter <i>et al.</i> ). . . . .	99
3.3	Positionen $r_1$ der ersten Peak–Maxima der partiellen Paarkorrelationsfunktionen $g_{\alpha\beta}(r)$ von $\text{SiO}_2$ aus der Simulation bei 300 K (Horbach <i>et al.</i> ) und Röntgenstreuungsmessungen (Mozzi <i>et al.</i> ). . . . .	101
3.4	Positionen des ersten Minimums der Paarkorrelationsfunktionen von AS2. . . . .	102



# Literaturverzeichnis

- [1] S. R. Elliot, *Physics of Amorphous Materials*, Longman Group Limited, Essex, 1989.
- [2] R. Schilling, "Mode coupling approach to the glass transition," in *Disorder Effects on Relaxational Processes*, R. Richert and A. Blumen, eds., Springer, 1994.
- [3] C. A. Angell *Science* **193**, p. 1121, 1976.
- [4] H. Vogel *Physik. Z.* **22**, p. 645, 1921.
- [5] G. S. Fulcher *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, p. 3701, 1925.
- [6] W. Kauzmann *Chem. Rev.* **43**, p. 219, 1948.
- [7] J. Hlaváč, *The Technology of Glass and Ceramics - An Introduction*, no. 4 in *Glass Science and Technology*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1983.
- [8] D. Turnbull and M. H. Cohen *J. Chem. Phys.* **29**, p. 1049, 1958.
- [9] J. H. Gibbs and E. A. DiMarzio *J. Chem. Phys.* **28**, p. 373, 1958.
- [10] U. Bengtzelius, W. Götze, and A. Sjölander *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, p. 5915, 1984.
- [11] E. Leutheusser *Phys. Rev. A* **29**, p. 2765, 1984.
- [12] D. R. Askeland, *Materialwissenschaften*, Spektrum Lehrbuch, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, 1996.
- [13] B. E. Warren, "X-ray diffraction of vitreous silica," *Z. Krist.* **86**, pp. 349–358, 1933.
- [14] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glasses," *J. Am. Chem. Soc.* **54**, p. 3841, 1932.

- [15] W. H. Zachariasen *Glastechn. Ber.* **11**, p. 120, 1933.
- [16] W. Vogel, *Glass Chemistry*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2 ed., 1994.
- [17] H. Scholze, *Glas*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2 ed., 1977.
- [18] G. E. Brown, F. Farges, and G. Calas, "X-ray scattering and X-ray spectroscopy studies of silicate melts," in *Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts*, J. F. Stebbins, P. F. McMillan, and D. B. Dingwell, eds., *Reviews in Mineralogy* **32**, pp. 317–410, Mineralogical Society of America, Washington, 1995.
- [19] G. N. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, and S. J. Gurman, "Local structure of silicate glasses," *Nature* **293**, pp. 611–616, 1981.
- [20] G. N. Greaves, "EXAFS and the structure of glass," *J. Non-Crystal Solids* **71**, pp. 203–217, 1985.
- [21] P. H. Gaskell, "Models for the structure of amorphous solids.," *Glass Sci. Tech.* **5**, pp. 175–278, 1991.
- [22] P. Jund, W. Kob, and R. Jullien, "Channel diffusion of sodium in a silicate glass," *Phys. Rev. B* **64**, p. 134303, 2001.
- [23] J. Horbach, W. Kob, and K. Binder, "The dynamics of sodium in sodium disilicate: Channel relaxation and sodium diffusion," *Phys. Rev. Lett.* **88**, p. 125502, 2002.
- [24] H. Rawson, *Properties and Applications of Glass*, no. 3 in Glass Science and Technology, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1980.
- [25] F. C. Kracek *J. Phys. Chem.* **34**, p. 1588, 1930.
- [26] F. C. Kracek *J. Am. Chem. Soc.* **61**, p. 2869, 1939.
- [27] J. F. MacDowell and G. H. Beall, "Immiscibility and crystallization in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  glasses," *J. Am. Ceramic Soc.* **52**, pp. 17–25, 1969.
- [28] H. Morikawa, S.-I. Miwa, M. Miyake, F. Marumo, and T. Sata, "Structural analysis of  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  glasses," *J. Am. Ceramic Soc.* **65**(2), pp. 78–81, 1982.
- [29] E. D. Lacy, "Aluminium in glasses and in melts," *Phys. Chem. Glasses* **4**(6), pp. 234–238, 1963.
- [30] J. Horbach, *Molekularodynamiksimulationen zum Glasübergang von Silikatschmelzen*. PhD thesis, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, 1998.
- [31] J. Horbach and W. Kob, "The structure and dynamics of sodium disilicate," *Phil. Mag. B* **79**, p. 1981, 1999.

- [32] J. Horbach, W. Kob, and K. Binder, "Structural and dynamical properties of sodium silicate melts: an investigation by molecular dynamics computer simulation," *Chem. Geol.* **174**, pp. 87–101, 2001.
- [33] G. J. Kramer, A. J. M. de Man, and R. A. van Santen *J. Am. Chem. Soc.* **113**, p. 6435, 1991.
- [34] A. C. Wright, "Neutron and X-ray amorphography," in *Experimental Techniques in Glass Sciences*, C. Simmons, ed., pp. 205–314, Amer. Ceram. Soc., Westerville, OH., 1993.
- [35] A. C. Wright, A. G. Clare, B. Bachra, R. N. Sinclair, A. C. Hannon, and B. Vessal, "Neutron diffraction studies of silicate glasses," *Trans. Am. Crystallogr.* **27**, pp. 239–254, 1991.
- [36] S. H. Risbud, R. J. Kirkpatrick, A. P. Tagliavere, and B. Montez, "Solid-state NMR evidence of 4-, 5-, and 6-fold aluminium sites in roller-quenched  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  glasses," *J. Am. Ceram. Soc.* **70**(1), pp. C-10–C-12, 1987.
- [37] R. K. Sato, P. F. McMillan, P. Dennison, and R. Dupree, "High-resolution  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR investigation of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  glasses," *J. Phys. Chem.* **95**, pp. 4483–4489, 1991.
- [38] B. T. Poe, P. F. McMillan, B. Coté, D. Massiot, and J.-P. Coutures, " $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  liquids: In-situ study by high-temperature  $^{27}\text{Al}$  NMR spectroscopy and molecular dynamics simulation," *J. Phys. Chem.* **96**, pp. 8220–8224, 1992.
- [39] R. H. Meinhold, R. C. T. Slade, and T. W. Davies *Appl. Magn. Reson.* **4**, p. 141, 1993.
- [40] M. Schmücker and H. Schneider, "A new approach on the coordination of Al in non-crystalline gels and glasses of the system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**(9), pp. 1550–1553, 1996.
- [41] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, and R. A. van Santen *Phys. Rev. Lett.* **64**, p. 1955, 1990.
- [42] P. P. Ewald *Annalen der Physik* **64**, p. 253, 1921.
- [43] J. Horbach, W. Kob, and K. Binder, "Specific heat of amorphous silica within the harmonic approximation," *J. Phys. Chem. B* **103**, pp. 4104–4108, 1999.
- [44] F. Müller-Plathe, "Molecular simulation — a primer," To be published in: S. Wilson and G.H.F. Dierksen (Eds.), *Problem Solving in Computational Molecular Science: Molecules in Different Environments*, NATO ASI Series B Physics, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

- [45] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, San Diego, 1996.
- [46] M. Tuckerman, B. J. Berne, and G. J. Martyna *J. Chem. Phys.* **97**, p. 1990, 1992.
- [47] R. Car and M. Parrinello *Phys. Rev. Lett.* **55**, p. 2471, 1985.
- [48] J. Horbach, W. Kob, K. Binder, and C. A. Angell, "Finite size effects in simulations of glass dynamics," *Phys. Rev. E* **54**, pp. R5897–R5900, 1996.
- [49] J. Horbach and W. Kob, "Static and dynamic properties of a viscous silica melt," *Phys. Rev. B* **60**, pp. 3169–3181, 1999.
- [50] J. Horbach and W. Kob, "Relaxation dynamics of a viscous silica melt: The intermediate scattering functions," *Phys. Rev. E* **64**, p. 041503, 2001.
- [51] P. Jund and R. Jullien, "Computer investigation of the energy landscape of amorphous silica," *Phys. Rev. Lett.* **83**, pp. 2210–2213, 1999.
- [52] P. Jund and R. Jullien, "Molecular-dynamics calculation of the thermal conductivity of vitreous silica," *Phys. Rev. B* **59**, pp. 13707–13711, 1999.
- [53] P. Jund and R. Jullien, "Numerical study of the structural and thermal properties of vitreous silica," *Mol. Simulat.* **24**, pp. 25–49, 2000.
- [54] M. Rarivomanantsoa, P. Jund, and R. Jullien, "Classical molecular dynamics simulations of amorphous silica surfaces," *J. Phys.-Condens. Mat.* **13**(31), pp. 6707–6718, 2001.
- [55] S. N. Taraskin and S. R. Elliott, "Nature of vibrational excitations in vitreous silica," *Phys. Rev. B* **56**, pp. 8605–8622, 1997.
- [56] S. N. Taraskin and S. R. Elliott, "Anharmonicity and localization of atomic vibrations in vitreous silica," *Phys. Rev. B* **59**, pp. 8572–8585, 1999.
- [57] S. N. Taraskin and S. R. Elliott, "Ioffe-regel crossover for plane-wave vibrational excitations in vitreous silica," *Phys. Rev. B* **61**, pp. 12031–12037, 2000.
- [58] S. N. Taraskin and S. R. Elliott, "Propagation of plane-wave vibrational excitations in disordered systems," *Phys. Rev. B* **61**, pp. 12017–12030, 2000.
- [59] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder, "Cooling rate effects in amorphous silica: A computer simulation study," *Phys. Rev. B* **54**, p. 15808, 1996.
- [60] K. Vollmayr, *Abkühlratenabhängigkeiten von strukturellen Gläsern: Eine Computersimulation*. PhD thesis, Johannes Gutenberg–Universität, Mainz, 1995.

- [61] M. Benoit, S. Ispas, P. Jund, and R. Jullien, "Model of silica glass from combined classical and ab initio molecular-dynamics simulations," *Eur. Phys. J. B* **13**, pp. 631–636, 2000.
- [62] M. Benoit, S. Ispas, and M. E. Tuckerman, "Structural properties of molten silicates from ab initio molecular-dynamics simulations: Comparison between CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>," *Phys. Rev. B* **64**, p. 224205, 2001.
- [63] S. Ispas, M. Benoit, and P. Jund, "Structural and electronic properties of the sodium tetrasilicate glass Na<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub> from classical and ab initio molecular dynamics simulations," *Phys. Rev. B* **64**, p. 214206, 2001.
- [64] S. G. Brush, H. L. Sahlin, and E. Teller *J. Chem. Phys.* **45**, p. 2102, 1966.
- [65] J. P. Hansen, I. R. McDonald, and P. Vieillefosse *Phys. Rev. A* **20**, p. 2590, 1979.
- [66] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot, and J. Eggebrecht, "Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise r - 1 summation," *J. Chem. Phys.* **110**, p. 8254, 1999.
- [67] P. Demontis, S. Spanu, and G. B. Suffritti, "Application of the Wolf method for the evaluation of Coulombic interactions to complex condensed matter systems: Aluminosilicates and water," *J. Chem. Phys.* **114**(18), p. 7980, 2001.
- [68] M. T. Dove, *Introduction to Lattice Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.
- [69] M. Abramovitz and I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, New York, 1972. S. 297–299.
- [70] J. Horbach, W. Kob, and K. Binder, "Molecular dynamics computer simulation of the dynamics of supercooled silica," *Phil. Mag. B* **77**, p. 297, 1998.
- [71] F. W. Küster and A. Thiel, *Rechentafeln für die chemische Analytik*, Walter de Gruyter, Berlin, 1985.
- [72] W. Gropp, E. Lusk, and A. Skjellum, *Using MPI: Portable Parallel Programming with the Message-Passing Interface*, The MIT Press, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, 4. ed. ed., 1997.
- [73] B. Vessal, A. Amini, D. Fincham, and C. R. A. Catlow *Philos. Mag. B* **60**, p. 753, 1989.
- [74] J. Horbach, W. Kob, and K. Binder, "High frequency sound and the boson peak in amorphous silica," *Eur. Phys. J. B* **19**, pp. 531–543, 2001.

- [75] O. V. Mazurin, M. V. Streltsina, and T. P. Shvaiko-Shvaikovskaya, *Handbook of Glass Data, Part A: Silica Glass and Binary Silicate Glasses*, Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [76] A. Meyer, H. Schober, and D. B. Dingwell, "Structural changes and diffusive consequences in sodium disilicate melts," to be published.
- [77] J. Neuefeind, "On the partial structure factors of molten zinc chloride," *Phys. Chem. Phys.* **3**, pp. 3987–3993, 2001.
- [78] A. C. Wright and J. A. E. Desa *Phys. Chem. Glasses* **19**, p. 140, 1978.
- [79] F. Galeener *Phys. Rev. B* **19**, p. 4292, 1979.
- [80] F. Galeener *Solid State Commu.* **44**, p. 1037, 1982.
- [81] F. Galeener and A. C. Wright *Solid State Commu.* **57**, p. 677, 1986.
- [82] P. J. Heaney, "Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs," in *Silica: Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*, P. J. Heaney, C. T. Prewitt, and G. V. Gibbs, eds., *Reviews in Mineralogy* **29**, pp. 1–32, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., 1994.
- [83] Klein and Hurlbut, *Manual of Mineralogy*, John Wiley & Sons, 1993.
- [84] W. Götze, "Liquids, freezing and the glass transition," Les Houches. Session LI, North-Holland, (Amsterdam), 1991.
- [85] W. Götze and L. Sjögren *Rep. Prog. Phys.* **55**, p. 241, 1992.
- [86] W. Kob, M. Nauroth, and H. C. Andersen, "Dynamics of a supercooled Lennard-Jones system: Qualitative and quantitative tests of mode-coupling theory," *Prog. Theor. Phys. Supp.* **126**, pp. 35–42, 1997.
- [87] J. Horbach, W. Kob, and K. Binder, "The dynamics of supercooled silica: Acoustic modes and boson peak," *J. Non-Crystal. Solids* **320**, pp. 235–237, 1998.
- [88] J. Horbach, W. Kob, and K. Binder, "The boson peak in amorphous silica: Results from molecular dynamics computer simulations," in *Proceedings of „Neutrons and Numerical Methods“*, M. Johnson, ed., *AIP conference Proceedings* **479**, p. 136, AIP, (Woodbury), 1999.
- [89] G. Brébec, R. Seguin, C. Sella, J. Bevenot, and J. C. Martin *Metallurgica* **28**, p. 327, 1980.
- [90] J. C. Mikkelsen *Appl. Phys. Lett.* **45**, p. 1187, 1984.

- [91] K.-U. Hess, D. B. Dingwell, and E. Rössler *Chem. Geol.* **128**, p. 155, 1996.
- [92] E. Rössler, K.-U. Hess, and V. N. Novikov *J. Non-Cryst. Solids* **223**, p. 207, 1998.
- [93] G. N. Greaves and K. L. Ngai, "Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses," *Phys. Rev. B* **52**, pp. 6358–6380, 1995.
- [94] G. E. Brown, F. Farges, and G. Calas, "X-ray scattering and X-ray spectroscopy studies of silicate melts," *Rev. Miner.* **32**, pp. 317–410, 1995.
- [95] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [96] R. G. D. Valle and E. Venuti *Chem. Phys.* **179**, p. 411, 1994.
- [97] D. L. Price and J. M. Carpenter *J. Non-Cryst. Solids* **92**, p. 153, 1987.
- [98] A. Pasquarello and R. Car *Phys. Rev. Lett.* **80**, p. 5145, 1998.
- [99] Die Neutronenstreuendaten zur Zustandsdichte wurden freundlicherweise von A. Meyer, Physikdepartment der TU München, zur Verfügung gestellt.
- [100] V. F. Sears, "Neutron news," *J. Mater. Res.* **3**, pp. 29–37, 1992.
- [101] R. B. Sosman, *The Properties of Silica*, Chemical Catalog Company, New York, 1927.
- [102] R. C. Zeller and R. O. Pohl *Phys. Rev. B* **4**, p. 2029, 1971.
- [103] P. Richet, Y. Bottinga, L. Denielou, J. P. Petitet, and C. Tegui *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, p. 2639, 1982.
- [104] P. McMillan, B. Pirou, and A. Navrotsky *Geochem. Cosmochim. Acta* **46**, pp. 2021–2037, 1982.
- [105] T. Takei, Y. Kameshima, A. Yasumori, and K. Okada, "Calculation of metastable immiscibility region in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  system using molecular dynamics simulation," *J. Mater. Res.* **15**, pp. 186–193, 2000.
- [106] P. McMillan and B. Pirou, "The structures and vibrational spectra of crystals and glasses in the silica-alumina system," *J. of Non-Cryst. Solids* **53**, pp. 279–298, 1982.
- [107] M. Schmücker, K. J. D. MacKenzie, H. Schneider, and R. Meinhold, "NMR studies on rapidly solified  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Na}_2\text{O}$ -glasses," *J. Non-Cryst. Solids* **217**, pp. 99–105, 1997.

- [108] M. Schmücker, H. Schneider, K. J. D. MacKenzie, and M. Okuno, “Comperative  $^{27}\text{Al}$  NMR and LAXS studies on rapidly quenched aluminosilicate glasses,” *J. Eur. Ceramic Soc.* **19**, pp. 99–103, 1999.
- [109] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder *Phys. Rev. B* **54**, p. 15808, 1996.
- [110] G. Gutiérrez and B. Johansson, “Molecular dynamic study of structural properties of amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,” *Phys. Rev. B* **65**, p. 104202, 2002.
- [111] Y. Oka, T. Takahashi, K. Okada, and S. Iwai *J. Non-Cryst. Solids* **30**, p. 349, 1979.
- [112] S. M. El-Mashri, R. G. Jones, and A. J. Forty *Philos. Mag. A* **48**, p. 665, 1983.
- [113] P. Lamparter and R. Kniep *Physica B* **234–236**, p. 405, 1997.
- [114] R. L. Mozzi and B. E. Warren *J. Appl. Cryst.* **2**, p. 164, 1969.
- [115] J. A. Tossel and R. E. Cohen, “Calculation of the electric field gradients at ‘tricluster’-like O atoms in the polymorphs of  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  and aluminosilicate molecules: models for tricluster O atoms in glasses,” *J. Non-Cryst. Solids* **286**, pp. 187–199, 2001.
- [116] D. P. Landau and K. Binder, eds., *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [117] K. Binder and P. Fratzl, “Spinodal decomposition,” in *Phase Transformations in Materials*, G. Kostorz, ed., pp. 409–480, Wiley-VCH, Berlin, 2001.
- [118] I. U. of Crystallography, ed., *International Tables for X-ray Crystallography*, vol. 4, ch. 2.2, pp. 71–99. Kynoch Press, 1974.
- [119] Wir haben zum Vergleich unsere Kurve mit einem Faktor Drei multipliziert, da in Ref. [28] offensichtlich der reduzierte Strukturfaktor  $q(S_X(q) - 1)$  ebenfalls mit einem nicht näher erläuterten Wert malgenommen wurde. Berechnet man nämlich aus der experimentellen Kurve den Strukturfaktor  $S_X(q)$ , so ergeben sich negative Amplituden.
- [120] H. Knoth, *Molekulardynamiksimulationen zur Untersuchung des Mischalkali-Effekts in Silikatischen Gläsern*. PhD thesis, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, in preparation.