

**Klassische und *ab initio*  
Molekulardynamik-Untersuchungen zu  
Germaniumdioxidschmelzen**

DISSERTATION

Zur Erlangung des Grades  
*„Doktor der Naturwissenschaften“*

am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik  
der Johannes Gutenberg–Universität  
Mainz

vorgelegt von

**Michael Hawlitzky**

geboren in Freiburg



Mainz, im Juli 2006

---

*Datum der mündlichen Prüfung:* 22. November 2006

*Gewidmet meiner Großmutter, der es leider nicht mehr  
vergönnt war, die Fertigstellung dieser Arbeit zu erleben.*



## Klassische und *ab initio* Molekulardynamik-Untersuchungen zu Germaniumdioxidschmelzen

Germaniumdioxid ( $\text{GeO}_2$ ) ist ein Glasbildner, der wie das homologe  $\text{SiO}_2$  ein ungeordnetes tetraedrisches Netzwerk ausbildet. In dieser Arbeit werden mit Hilfe von Molekulardynamik-Computersimulationen die Struktur und Dynamik von  $\text{GeO}_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Dazu werden sowohl Simulationen mit einem klassischen Paarpotentialmodell von Oeffner und Elliott als auch *ab initio*-Simulationen gemäß der Car-Parrinello-Molekulardynamik (CPMD), bei der elektronische Freiheitsgrade mittels Dichtefunktionaltheorie beschrieben werden, durchgeführt. In der klassischen Simulation wird dazu ein Temperaturbereich  $6100 \text{ K} \geq T \geq 2530 \text{ K}$  betrachtet. Darüberhinaus ermöglichen Abkühläufe auf  $T = 300 \text{ K}$  das Studium der Struktur des Glases. Zum Vergleich werden CPMD-Simulationen für kleinere Systeme mit 60 bzw. 120 Teilchen bei den Temperaturen 3760 K und 3000 K durchgeführt.

In den klassischen Simulationen kann die im Experiment bis 1700 K nachgewiesene, im Vergleich zu  $\text{SiO}_2$  starke, Temperaturabhängigkeit der Dichte auch bei höheren Temperaturen beobachtet werden. Gute Übereinstimmungen der Simulationen mit experimentellen Daten zeigen sich bei der Untersuchung verschiedener struktureller Größen, wie z.B. Paarkorrelationsfunktionen, Winkelverteilungen, Koordinationszahlen und Strukturaktoren. Es können leichte strukturelle Abweichungen der CPMD-Simulationen von den klassischen Simulationen aufgezeigt werden: 1. Die Paarabstände in CPMD sind durchweg etwas kleiner. 2. Es zeigt sich, daß die Bindungen in den *ab initio*-Simulationen weicher sind, was sich auch in einer etwas stärkeren Temperaturabhängigkeit der strukturellen Größen im Vergleich zu den klassischen Simulationen niederschlägt. 3. Für CPMD kann ein vermehrtes Auftreten von Dreiringstrukturen gezeigt werden. 4. In der CPMD werden temperaturabhängige Defektstrukturen in Form von Sauerstoffpaaren beobachtet, die vor allem bei 3760 K, kaum jedoch bei 3000 K auftreten. Alle strukturellen Unterschiede zwischen klassischer und CPMD-Simulation sind eindeutig *nicht* auf Finite-Size-Effekte aufgrund der kleinen Systemgrößen in den CPMD-Simulationen zurückzuführen, d.h. sie sind tatsächlich methodisch bedingt.

Bei der Dynamik von  $\text{GeO}_2$  wird in den klassischen Simulationen ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten beobachtet, was ein Vergleich der Diffusionskonstanten mit Viskositätsmessungen bei hohen Temperaturen belegt. Die Diffusionskonstanten zeigen teilweise ein verschiedenes Verhalten zum homologen  $\text{SiO}_2$ . Sie folgen in  $\text{GeO}_2$  bei Temperaturen unter 3000 K einem Arrheniusgesetz mit einer deutlich niedrigeren Aktivierungsenergie ( $E_{A,\text{Ge}} = 3,41 \text{ eV}$  im Vergleich zu  $E_{A,\text{Si}} = 5,18 \text{ eV}$  in  $\text{SiO}_2$ ).

Darüberhinaus werden die Möglichkeiten der Parametrisierung eines neuen klassischen Paarpotentials mittels der Kräfte entlang der CPMD-Trajektorien untersucht. Es zeigt sich, daß derartige Parametrisierungen sehr stark von den gewählten Startparametern abhängen. Ferner führen sämtliche an die Schmelze parametrisierten Potentiale zu zu hohen Dichten im Vergleich zum Experiment. Zum einen liegt dies sehr wahrscheinlich daran, daß für das System  $\text{GeO}_2$  Kraftdaten allein nicht ausreichen, um grundlegende strukturelle Größen, wie z.B. Paarkorrelationen und Winkelverteilungen, der CPMD-Simulationen gut reproduzieren zu können. Zum anderen ist wohl die Beschreibung mittels Paarpotentialen nicht ausreichend und es ist erforderlich, Merkörperwechselwirkungen in Betracht zu ziehen.



Michael Hawlitzky

## Classical and *ab initio* Molecular Dynamics Studies on Germanium Dioxide Melts

As the homologous substance  $\text{SiO}_2$ , Germanium dioxide ( $\text{GeO}_2$ ) is a glass former that builds up a disordered tetrahedral network. In this thesis, the temperature dependence of structure and dynamics of  $\text{GeO}_2$  will be studied using molecular dynamics computer simulations. To achieve this goal, simulations using a classical pair potential by Oeffner and Elliott are carried out as well as *ab initio* calculations using Car-Parrinello molecular dynamics (CPMD), in which the electronic degrees of freedom are described via density functional theory. In the classical simulations the considered temperature range is between 6100 K and 2530 K. Apart from that cooling runs down to 300 K allow to study the structure of  $\text{GeO}_2$  glass. For comparison the CPMD simulations will be performed at 3760 K and 3000 K using smaller systems of 60 and 120 particles.

Different from  $\text{SiO}_2$ , a strong temperature dependence of the density can be observed in the high temperature regime, in agreement with experiments done at temperatures  $T \leq 1700$  K. Good agreement of simulation and experimental data is shown when analyzing various structural quantities, such as pair correlation functions, angle distributions, coordination numbers and structure factors. Slight structural deviations of CPMD simulations from the classical simulations can be shown, such as: 1. The pair distances in CPMD are significantly smaller. 2. The bonds in the *ab initio* simulations tend to be softer, a fact that is indicated also by the stronger temperature dependence of structural quantities in comparison to classical simulations. 3. CPMD exhibits an increased occurrence of three-ring structures. 4. In CPMD defective structures of oxygen pairs can be observed at 3760 K; these defects occur also to a much lower extent at 3000 K. All structural differences between classical simulations and CPMD simulations can definitely not be ascribed to finite size effects resulting from the small system sizes in CPMD. They are in fact due to real differences of the methods.

The dynamic properties of  $\text{GeO}_2$ , as observed in classical simulations, are in good agreement with experiments. This is shown by a comparison of the calculated diffusion constants with viscosity measurements at high temperatures. The diffusion constants display a partially different behaviour to the homologous  $\text{SiO}_2$ . In  $\text{GeO}_2$  at temperatures below 3000 K they follow an Arrhenius law with a distinctively lower activation energy ( $E_{A,\text{Ge}} = 3,41$  eV compared to  $E_{A,\text{Si}} = 5,18$  eV in  $\text{SiO}_2$ ).

In addition, the possibilities for a parametrisation of a novel classical pair potential to the forces along the CPMD trajectories are analyzed. It becomes apparent that such parametrisations are strongly dependent on the starting parameters chosen. Furthermore, all potentials, that have been parametrised using melt configurations lead to much higher densities regarding the experiment. Very likely for the system  $\text{GeO}_2$  force data alone are not sufficient for reproducing accurately basic structural quantities like pair correlations and angle distributions of the CPMD simulations. Another reason could be that a description using pair potentials is not sufficient for  $\text{GeO}_2$  and that it is necessary to consider multi-body interactions.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Einführung . . . . .	2
1.2	Bisherige Simulationen zu amorphem GeO <sub>2</sub> . . . . .	4
1.2.1	Klassische Simulationen . . . . .	4
1.2.2	<i>Ab initio</i> -Simulationen . . . . .	5
<b>2</b>	<b>Simulationsmethoden</b>	<b>7</b>
2.1	Klassische Molekulardynamik . . . . .	7
2.1.1	Potentialmodelle . . . . .	8
2.1.2	Velocity-Verlet-Algorithmus . . . . .	12
2.1.3	Ewaldsummen . . . . .	14
2.1.4	Thermostate und Barostate . . . . .	22
2.1.4.1	Andersen-Thermostat . . . . .	22
2.1.4.2	Extended Lagrangian-Methoden . . . . .	23
2.1.5	Praktische Aspekte . . . . .	33
2.1.5.1	Potentialparameter und Abschneideabstände . . . . .	33
2.1.5.2	Zeitschrittweite und Simulationseinheiten . . . . .	36
2.1.5.3	Systemgröße, Parameter für Thermostat und Barostat . . . . .	37
2.1.5.4	Nachbarlisten und Parallelisierung . . . . .	38
2.1.5.5	Praxistest der Implementation und Energietest . . . . .	40
2.1.5.6	Startkonfigurationen, simulierte Temperaturen, Lauf- längen . . . . .	41
2.2	CPMD . . . . .	44
2.2.1	Dichtefunktionaltheorie . . . . .	45
2.2.2	Die Car-Parrinello-Methode . . . . .	47
2.2.3	Pseudopotentiale . . . . .	51
2.2.4	Praktische Aspekte . . . . .	52
2.2.4.1	Einheiten, relevante Ausgabedateien . . . . .	52
2.2.4.2	Auswahl der Pseudopotentiale . . . . .	54
2.2.4.3	Cutoff, Zeitschritt und Thermostat . . . . .	55
2.2.4.4	Konfigurationserzeugung und betrachtete Systeme . . . . .	58
2.2.4.5	Laufängen und Aufwand . . . . .	63
<b>3</b>	<b>Statische Eigenschaften</b>	<b>67</b>
3.1	Temperaturabhängigkeit der Dichte . . . . .	67

3.2	(Partielle) Paarkorrelationsfunktionen . . . . .	69
3.2.1	Klassische Molekulardynamik . . . . .	70
3.2.2	Vergleich mit CPMD . . . . .	73
3.3	Koordinationszahlverteilungen . . . . .	77
3.3.1	Klassische MD . . . . .	78
3.3.2	Vergleich mit CPMD . . . . .	82
3.4	Winkelverteilungen . . . . .	84
3.4.1	Klassische MD . . . . .	84
3.4.2	Vergleich mit CPMD . . . . .	89
3.5	Ringlängenverteilungen . . . . .	92
3.5.1	Klassische MD . . . . .	93
3.5.2	Vergleich mit CPMD . . . . .	95
3.6	(Partielle) Strukturfaktoren . . . . .	96
3.6.1	Klassische MD . . . . .	97
3.6.2	Vergleich mit CPMD . . . . .	99
3.7	Finite-Size-Effekte? . . . . .	102
<b>4</b>	<b>Dynamische Eigenschaften</b>	<b>107</b>
4.1	Mittleres Verschiebungsquadrat und Selbstdiffusion . . . . .	107
4.1.1	MSD in klassischer MD . . . . .	108
4.1.2	Selbstdiffusionskonstanten . . . . .	110
4.1.3	MSD in den CPMD-Simulationen . . . . .	113
4.1.4	Finite Size-Effekte . . . . .	115
4.1.5	Äquilibrierungszeiteffekte auf die MSD . . . . .	116
4.2	Intermediäre Streufunktionen . . . . .	117
<b>5</b>	<b>Potentialparametrisierung</b>	<b>123</b>
5.1	Potentialmodelle aus der Literatur . . . . .	123
5.2	Parametrisierung mit CPMD-Kräften . . . . .	124
5.2.1	Das Levenberg-Marquardt-Verfahren . . . . .	125
5.2.2	Potentialparametrisierung auf Basis von Kräften . . . . .	128
5.2.3	Praktische Aspekte . . . . .	130
5.3	Vorgehensweise und Resultate . . . . .	133
5.3.1	Methodik . . . . .	133
5.3.2	Resultate . . . . .	143
5.3.2.1	Unterschied zwischen CP- und OE-Kräften . . . . .	144
5.3.2.2	Vergleich der parametrisierten Potentiale . . . . .	145
5.3.2.3	Struktureller Vergleich . . . . .	149
5.3.3	Fazit . . . . .	152
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>155</b>
<b>A</b>	<b>Der Inhalt der beigefügten CD</b>	<b>159</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>161</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

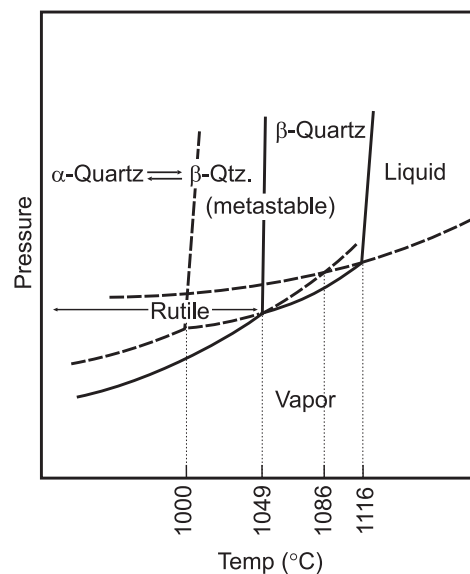
Zahlreiche Materialien zeigen bei Abkühlung aus der Schmelze einen Übergang in den Glaszustand, einem amorphen, also nichtkristallinen Zustand. Erfolgt bei solchen Materialien die Abkühlung schnell genug, so kristallisiert die Schmelze unterhalb des Schmelzpunktes  $T_m$  nicht aus. Stattdessen läßt sie sich ohne größere strukturelle Änderung immer weiter unterkühlen, bis sie schließlich bei der Glasübergangstemperatur  $T_g$  in den Glaszustand übergeht. Dieser metastabile Zustand zeichnet sich dadurch aus, daß der Stoff auf der Zeitskala des Experiments nicht ins Gleichgewicht kommt. Die Ursache für das Nichterreichen des Gleichgewichts liegt an der durch Temperaturerniedrigung extrem verlangsamten Dynamik der Atome von Glasbildnern, da die Viskosität zwischen Schmelz- und Glasübergangstemperatur um etwa 6-8 Größenordnungen zunimmt. Dabei wird üblicherweise die Glasübergangstemperatur als die Temperatur definiert, bei der die Viskosität  $\eta = 10^{13}$  Poise =  $10^{12}$  Pa·s erreicht.

Über die Viskosität kann man nach Angell [108] zwischen starken Glasbildnern, bei denen die Viskosität einem Arrheniusverhalten  $\eta(T) = \eta_0 \exp [A/(k_B T)]$ ,  $A > 0$ , folgt, und schwachen Glasbildnern, die eine stärkere Temperaturabhängigkeit der Viskosität aufweisen, unterscheiden. Starke Glasbildner bilden typischerweise tetraedrische Netzwerke aus, wie z.B.  $\text{SiO}_2$  und  $\text{GeO}_2$ , im Gegensatz zu schwachen Glasbildnern, deren Struktur oft der einer dichten Kugelpackung ähnelt, z.B. metallische und organische Glasbildner. Während sich die Dynamik von Glasbildnern mit der Temperatur rapide ändert, ändert sich ihre Struktur kaum; Gläser weisen also im wesentlichen die Struktur der jeweiligen Schmelzen auf.

Technisch und wirtschaftlich relevante Gläser sind vor allem Silikate, d.h. Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) mit verschiedenen Beimengungen von z.B.  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{PbO}_2$ . Entsprechend große Aufmerksamkeit haben silikatische Gläser in der Literatur gefunden, wie zahlreiche experimentelle Untersuchungen und Simulationsstudien zeigen, z.B. [40] und dortige Referenzen. Seltener verbreitet, aber von wachsender technischer Bedeutung sind  $\text{GeO}_2$ -Gläser, die zunehmend vor allem in Verbindung mit  $\text{SiO}_2$  in dünnen Filmen sowie in der Halbleiterindustrie Verwendung finden.

## 1.1 Einführung

Germaniumdioxid ( $\text{GeO}_2$ ) ist ein zu  $\text{SiO}_2$  homologer Glasbildner.  $\text{GeO}_2$  ist damit chemisch und strukturell ähnlich zu  $\text{SiO}_2$ . So bildet  $\text{GeO}_2$  genauso wie  $\text{SiO}_2$  ein tetraedrisches Netzwerk aus, in dem  $\text{GeO}_4$ -Tetraeder über die Sauerstoffatome in den Ecken verbunden sind. Allerdings hat  $\text{GeO}_2$  einige von  $\text{SiO}_2$  abweichende Eigenschaften: Es ist beispielsweise nicht so inert wie  $\text{SiO}_2$  und deutlich besser als dieses in Wasser löslich [73]. Auch das Phasendiagramm beider Stoffe unterscheidet sich. In Abb. 1.1 ist dazu das Phasendiagramm von  $\text{GeO}_2$  gezeigt.



**Abbildung 1.1:** Schematisches Phasendiagramm von  $\text{GeO}_2$  (entnommen aus [83]).

Unter Normalbedingungen liegt die stabile kristalline Phase von  $\text{GeO}_2$  als sechsfach koordiniertes Rutil vor, die erst bei Temperaturen über 1322 K in die vierfach koordinierte Quarzstruktur übergeht. In  $\text{SiO}_2$  ist  $\alpha$ -Quarz die bei Normalbedingungen stabile Modifikation. Die Rutilstruktur, die in  $\text{SiO}_2$  Stishovit heißt, ist dagegen in  $\text{SiO}_2$  eine Hochdruckmodifikation, die nur oberhalb  $p = 7$  GPa stabil ist.

Da  $\text{GeO}_2$  mit  $T_m = 1389$  K [73] einen wesentlichen geringeren Schmelzpunkt und mit  $T_g = 851$  K [17] auch eine deutlich niedrigere Glasübergangstemperatur als  $\text{SiO}_2$  ( $T_m = 1980$  K [78],  $T_g = 1450$  K [108]) hat, wird es oft als Ersatz für  $\text{SiO}_2$  in geologisch orientierten Untersuchungen zur Nachbildung von Phasenumwandlungen im oberen Erdmantel bei hohen Drücken und Temperaturen verwendet. Dies hat den Vorteil, im Experiment bei wesentlich geringeren Temperaturen arbeiten zu können. Vor diesem geophysikalischen Hintergrund gibt es einige experimentelle wie simulative Arbeiten zu  $\text{GeO}_2$ , die amorphe Hochdrucktransformationen (z.B. experimentell [66, 98], Simulation [29, 87]), kristalline Phasen inklusive ihrer Hochdrucktransformationen (Simulation z.B. [15, 55]) oder auch Alkaligermanate (z.B. experimentell [35, 77, 78], Simulation [46]) untersuchen.

Dennoch erfährt  $\text{GeO}_2$  insgesamt eine deutlich geringere Aufmerksamkeit als  $\text{SiO}_2$ .

Dies betrifft sowohl den Bereich der Experimente als auch den der Simulation. Für  $\text{SiO}_2$  wurden 1988 und 1990 erste gute Potentiale veröffentlicht [101, 102] und dieses System wurde seither auch in Mischungen in zahlreichen Molekulardynamik (MD)-Simulationen gründlich untersucht, siehe z.B. [40, 105]. Bei  $\text{GeO}_2$  gibt es zwar erste Potentiale seit 1998 [65, 99], aber systematische Molekulardynamik-Simulationen wurden erst in den letzten Jahren durchgeführt [29, 60, 87]. Der Schwerpunkt in den MD-Simulationen lag aufgrund der eben erwähnten geophysikalischen Relevanz alleine bei der Untersuchung von Hochdrucktransformationen. Dagegen wurde  $\text{GeO}_2$  bisher in noch keiner Studie gründlich und vollständig im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit von Struktur und Dynamik untersucht. Zwar gibt es eine kürzlich erschienene Arbeit [61], die sich auch mit der Temperaturabhängigkeit und der Dynamik beschäftigt, ihre Ergebnisse jedoch sind aufgrund massiver methodischer Mängel weitgehend unbrauchbar (siehe Kap. 3,4). Auf die Methodik dieser und anderer Simulationen zu amorphem  $\text{GeO}_2$  wird in Abschnitt 1.2 eingegangen.

Hauptziel dieser Arbeit ist es, die Struktur und Dynamik von  $\text{GeO}_2$  systematisch in Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen. Hierzu werden zum einen klassische Simulationen im  $NpT$ -Ensemble bei zahlreichen Temperaturen  $6100 \text{ K} \geq T \geq 2530 \text{ K}$  mit einem Potential von Oeffner und Elliott [65] durchgeführt. Zum anderen werden groß angelegte *ab initio*-Simulationen mit dem Programmpaket CPMD bei Temperaturen von 3760 K und 3000 K durchgeführt, um deren Ergebnisse mit denen aus klassischen MD-Simulationen unter Verwendung des Potentials aus [65] zu vergleichen und einzuschätzen. Systematische *ab initio*-MD-Simulationen zu  $\text{GeO}_2$  wurden bisher ebenfalls nicht veröffentlicht.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist eine Machbarkeitsstudie zur Verwendung von CPMD-Simulationen, um durch Minimierung der Abweichungen in den Kräften wiederum ein neues klassisches Potential zu parametrisieren.

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt:

Zunächst wird in Kapitel 2 auf den theoretischen Unterbau der durchgeführten Simulationen eingegangen. In zwei getrennten Teilen werden dazu die Grundlagen sowohl der klassischen (Kapitel 2.1) als auch der quantenmechanischen Simulationen (Kapitel 2.2) dargelegt. Für die klassischen Simulationen sind dabei vor allem das verwendete Potential, die Simulationsmethode unter Verwendung der Ewaldsummation, sowie Näheres zu Thermostaten und Barostaten von Interesse. Für die quantenmechanischen CPMD-Simulationen liegen die Schwerpunkte in den Prinzipien der Dichtefunktionaltheorie, der Car-Parrinello-Methode sowie der Verwendung von Pseudopotentialen. In beiden Teilen wird jeweils mit einer ausgiebigen Betrachtung der praktischen Aspekte für die Anwendung der geschilderten Verfahren im Rahmen dieser Arbeit geschlossen.

In den Kapiteln 3 und 4 werden dann die Ergebnisse der durchgeführten Simulationen dargestellt. Zunächst soll dazu in Kapitel 3 die statische Struktur anhand der Temperaturabhängigkeit der Dichte, der Paarkorrelationsfunktionen, Koordinationszahlverteilungen, Winkelverteilungen, Ringlängenverteilungen und Strukturformfaktoren dargelegt werden. Dabei werden jeweils klassische und CPMD-Simulationen ne-

beneinandergestellt und eventuelle Unterschiede beleuchtet. Zum Abschluß von Kapitel 3 wird noch auf die Frage eingegangen, inwiefern Effekte der geringen Simulationsboxgröße, sogenannte Finite-Size-Effekte, in den CPMD-Simulationen die Ergebnisse beeinflussen haben können. Im Anschluß daran wird in Kapitel 4 die Dynamik von  $\text{GeO}_2$  thematisiert. Darin wird vor allem auf die temperaturbedingte Verlangsamung der Dynamik in Größen wie Verschiebungsquadraten und Selbstdiffusionskonstanten eingegangen, wobei auch hier Vergleiche mit den CPMD-Simulationen und eine Untersuchung von Finite-Size-Effekten vorgenommen werden. Ferner werden in diesem Kapitel die intermediären Streufunktionen betrachtet, die auch für die Überprüfung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips herangezogen werden.

Um die Parametrisierung eigener Potentiale anhand der durchgeführten CPMD-Simulationen geht es in Kapitel 5. Zunächst wird auch hier die nötige Theorie für das verwendete nichtlineare Optimierungsverfahren von Levenberg und Marquardt eingeführt. Im Anschluß werden ausführlich die Methodik der gesamten Parametrisierungsprozedur dargelegt sowie die Ergebnisse der Parametrisierungen in Form des Vergleiches einiger struktureller Größen mit CPMD und klassischer MD mit dem Oeffner-Elliott-Potential diskutiert.

Zum Abschluß werden die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit in Kapitel 6 rekapituliert sowie Ausblicke auf mögliche weiterführende Untersuchungen gegeben.

## 1.2 Bisherige Simulationen zu amorphem $\text{GeO}_2$

Zu amorphem  $\text{GeO}_2$  wurden bisher nur relativ wenige Simulationsarbeiten veröffentlicht, vor allem wenn man die große Aufmerksamkeit bedenkt, die hingegen das homologe  $\text{SiO}_2$  erfahren hat. Im Rahmen der Literaturrecherche konnten einige Arbeiten ausfindig gemacht werden, darunter sechs Artikel, in denen klassische Molekulardynamiksimulationen durchgeführt wurden [29, 36, 46, 60, 61, 87], sowie zwei, die amorphes  $\text{GeO}_2$  mit *ab initio*-Simulationen untersuchten [27, 94].

Auf die Methodik dieser Arbeiten soll im folgenden kurz eingegangen werden, da ihre Ergebnisse mit denen dieser Arbeit in den Kapiteln 3 und 4 verglichen werden.

### 1.2.1 Klassische Simulationen

Vier der sechs oben genannten klassischen MD-Studien setzen wie die vorliegende Arbeit das Potentialmodell von Oeffner-Elliott ein [29, 60, 61, 87], die beiden anderen Arbeiten [36, 46] verwenden davon verschiedene Potentialmodelle. Zunächst soll auf drei<sup>1</sup> der Arbeiten mit OE-Potential eingegangen werden.

Gutiérrez und Rogan [29] untersuchen primär Hochdrucktransformationen bei zwei verschiedenen Temperaturen in der flüssigen Phase (3000 K und 1500 K). Dazu erzeugen sie bei 5000 K Ausgangssysteme aus 576 Teilchen mit einer Dichte von  $2,9 \text{ g cm}^{-3}$ ,

---

<sup>1</sup>Die Arbeit von Shanavas *et al.* [87] wird hier und im folgenden nicht weiter behandelt, da sie sich mit Hochdrucktransformationen von amorphem und  $\alpha$ -Quarz- $\text{GeO}_2$  befaßt und nur wenige Daten bei Normaldruck zeigt. Zudem verwendet sie die reskalierte (zweite) Variante des Potentials von Oeffner und Elliott.

die sie linear mit einer Kühlrate von  $10^{14}$  K/s auf die Zieltemperaturen herabkühlen und dort für 50 ps äquilibrieren. Danach skalieren sie ihre Systeme auf verschiedene Dichten und äquilibrieren sie im mikrokanonischen Ensemble erneut für 50 ps, wobei dieser Äquilibrierungslauf auch gleichzeitig als Produktionslauf zur Datengewinnung verwendet wird.

Micoulaut *et al.* [60, 61] untersuchen sowohl flüssiges  $\text{GeO}_2$  als auch solches in der Glasphase bei 300 K bei verschiedenen Dichten. Dazu betrachten sie zahlreiche statische und dynamische Größen. Sie simulieren ein System aus 768 Teilchen, das sie bei 3000 K für 20 ps thermalisieren und im Anschluß mit einer Kühlrate von  $2,5 \cdot 10^{12}$  K/s auf 300 K abkühlen. Die bei Zwischentemperaturen auftretenden Konfigurationen verwenden sie dabei ohne weitere Äquilibrierung für Produktionsläufe von 100 ps Länge weiter.

Die MD-Studie von Karthikeyan und Almeida [46] geht von einem eigenen Potentialmodell in Born-Mayer-Form (vgl. Abschnitt 2.1.1, Gl. (2.4)) ohne den  $1/r^6$ -Term aus. Das Modellpotential wurde primär für die Simulation von Natriumgermanaten entwickelt, dennoch führen sie in ihrer Arbeit damit auch Simulationen für reines  $\text{GeO}_2$  (mit 1200 Teilchen) durch. Die Autoren geben nicht an, wie ihre Potentialparameter ermittelt wurden. Sie verweisen zwar auf eine frühere Arbeit des Hauptautors, die sich jedoch mit einem völlig anderen System, nämlich AgI-Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Glas, beschäftigt. Simulationstechnisch kühlen sie ihre Proben schrittweise von 6000 K auf 3000 K, 1000 K und schließlich auf Normtemperatur 300 K ab, wobei sie bei jeder Temperatur die Systeme über etwa 20 ps relaxieren. Diese Relaxationszeit wird von den Autoren ohne Begründung, ohne Berücksichtigung der Temperatur und auch ohne Überlegungen, ob sich die Systeme im Gleichgewicht befinden, verwendet. Die eigentlichen Ergebnisse werden dann bei 300 K, d.h. im eingefrorenen, glasartigen System, über 50 ps hinweg gewonnen.

Hoang verwendet in seiner Arbeit [36] ebenfalls ein Potentialmodell in Born-Mayer-Form ohne den  $1/r^6$ -Term, jedoch mit zwei Exponentialtermen. Ähnlich wie in Referenz [46] bleibt die Methode der Parameterbestimmung weitgehend unklar. Der Autor erwähnt nur, daß Parameter eines ebenso gebauten SiO<sub>2</sub>-Potentials modifiziert wurden, um eine gute Übereinstimmung mit nicht näher spezifizierten experimentellen Daten für die Struktur von flüssigem und amorphem  $\text{GeO}_2$  zu erzielen. Simuliert wird ein System aus 3000 Teilchen, erhalten aus einer 100 ps lang bei 5000 K äquilibrierten zufälligen Konfiguration, das mit einer Abkühlrate  $5 \cdot 10^{13}$  K/s auf 300 K abgekühlt wurde. Im Anschluß an einen Äquilibrierungslauf über 25 ps bei der Zieltemperatur werden dann statische und dynamische Größen bestimmt.

### 1.2.2 *Ab initio*-Simulationen

*Ab initio*-Simulationen<sup>2</sup>, die auch strukturelle Eigenschaften von amorphem  $\text{GeO}_2$  untersuchen, wurden bislang nur von Tamura *et al.* [94] sowie von Giacomazzi *et al.* [27] veröffentlicht. Beide Arbeiten benutzen DFT für die Durchführung der Elektronenstrukturechnungen, sowie Pseudopotentiale für die Näherung der Kernelektronen.

---

<sup>2</sup>Für eine Erklärung der hier gebrauchten Fachtermini sei auf Kapitel 2.2 verwiesen.

Tamura *et al.* verwenden eine LDA-Näherung für die Austauschkorrelationen ihrer selbstgenerierten Pseudopotentiale, sowie einen Ebene-Wellen-Cutoff von 70 Ry. Giacomazzi *et al.* hingegen arbeiten mit GGA-Pseudopotentialen, unter Verwendung eines Vanderbilt-Pseudopotentials für Sauerstoff, weswegen sie einen sehr geringen Ebene-Wellen-Cutoff von 24 Ry verwenden. Beide Arbeiten relaxieren ihre Ausgangsstrukturen, die aus 96 (Tamura) bzw. 168 (Giacomazzi) Teilchen bestehen, ausschließlich mit statischer Geometrieoptimierung durch Minimierung der sog. Hellman-Feynman-Kräfte. Molekulardynamik führen beide Arbeiten nicht durch.

Beide Arbeiten präsentieren einige grundlegende Strukturgrößen wie Paarabstände der Teilchensorten, sowie die Winkel  $\theta_{\text{Ge-O-Ge}}$  und  $\theta_{\text{O-Ge-O}}$ . Die darüberhinaus untersuchten Größen decken sich nicht mit denen der vorliegenden Arbeit.

# Kapitel 2

## Simulationsmethoden

### 2.1 Klassische Molekulardynamik

Klassische Molekulardynamik ist ein Verfahren für die Simulation der mikroskopischen Eigenschaften von Systemen auf atomarer Ebene mit dem Computer. Es wird ein System aus  $N$  Teilchen<sup>1</sup> betrachtet, die punktförmig angenommen werden. Das zu simulierende System ist somit eine Menge  $\{(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) | i = 1, \dots, N\}$ , von  $d$ -dimensionalen Teilchenkoordinaten  $\mathbf{r}_i$  und -impulsen  $\mathbf{p}_i = m_i \cdot \mathbf{v}_i = m_i \cdot \dot{\mathbf{r}}_i$ , wobei  $m_i$  die zugehörigen Massen und  $\mathbf{v}_i$  die entsprechenden Geschwindigkeiten sind. Diese Arbeit beschränkt sich auf Systeme mit  $d = 3$  Dimensionen.

In einer klassischen Molekulardynamiksimulation (kurz kl. MD-Simulation) werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen

$$\mathbf{F}_i = \dot{\mathbf{p}}_i = m_i \cdot \ddot{\mathbf{r}}_i, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.1)$$

dieses Systems gelöst, d.h. mathematisch gesprochen das zugehörige System von  $d \cdot N$  gewöhnlichen Differentialgleichungen (DGLs) zweiter Ordnung numerisch integriert<sup>2</sup>. Das zentrale Problem hierbei ist, die auf die einzelnen Teilchen  $i$  wirkenden Kräfte  $\mathbf{F}_i$  zu bestimmen. Diese Kräfte erhält man vermöge

$$\mathbf{F}_i \equiv -\nabla V(\{\mathbf{r}_j\}) = -\frac{\partial V(\{\mathbf{r}_j\})}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.2)$$

als Richtungsableitungen nach den Teilchenkoordinatenrichtungen eines vorzugebenden Potentials  $V(\{\mathbf{r}_i\}) \equiv V(\{\mathbf{r}_i | i = 1, \dots, N\})$ . *Per definitionem* wird mit diesem Potential das zu simulierende System vollständig modelliert. Soll damit ein realistisches System modelliert werden, so ist dieses auch der kritische Punkt, von dem die Qualität bzw. physikalische Aussagekraft der damit erzielten Ergebnisse abhängt.

Bei allen klassischen Potentialen für realistische Systeme handelt es sich um *effektive Potentiale*, in denen die quantenmechanisch bedingten elektronischen Freiheitsgrade

---

<sup>1</sup>Teilchen sind häufig wie auch im Fall dieser Arbeit Atome; es können aber auch im Rahmen sogenannter „Coarse-Grained-Modelle“ ganze Moleküle bzw. Atomgruppen sein, etwa bei Polymeren.

<sup>2</sup>Zum in dieser Arbeit verwendeten Integrationsschema siehe Abschnitt 2.1.2.

nicht explizit berücksichtigt sind. Es stellt sich die Frage, ob auf den zu betrachtenden Längenskalen Quanteneffekte wirklich vernachlässigbar sind. Abgeschätzt werden kann dies mit der thermischen de-Broglie-Wellenlänge der Atome  $\Lambda = h/\sqrt{2\pi mk_B T}$  ( $h$ : Plancksches Wirkungsquantum,  $k_B$ : Boltzmannkonstante,  $T$ : Temperatur,  $m$ : Atommasse). Ist sie deutlich kleiner als die betrachteten Längen, sind Quanteneffekte vernachlässigbar. Für das hier zu untersuchende System  $\text{GeO}_2$  ist dies der Fall, so sind bei  $T = 850 \text{ K}$  ( $T_g$  in  $\text{GeO}_2$ )  $\Lambda_{\text{Ge}} = 0,071 \text{ \AA}$  und  $\Lambda_{\text{O}} = 0,15 \text{ \AA}$  deutlich kleiner als der mittlere Ge-O-Abstand  $1,75 \text{ \AA}$ .

Allgemein läßt sich ein Potential  $V$  entwickeln als eine Reihe über Einpunkt-, Zweipunkt-, Dreipunkt- und höhere Mehrpunktwechselwirkungen (vgl. z.B. [2], S. 7; oder auch [104], S. 63):

$$V(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i=1}^N V_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{\substack{i,j \\ i < j}}^N V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ k > j > i}}^N V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (2.3)$$

Einpunktwechselwirkungen sind dabei meist Einflüsse äußerer Felder. Zweipunktwechselwirkungen, welche in der Regel die wichtigsten sind, sind alle die Terme, die nur vom Paarabstand  $r_{ij} := \|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i\|$  und evtl. auch der Richtung  $\mathbf{r}_{ij} := \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$  je zweier Teilchen  $i, j$  abhängen. Dreipunktwechselwirkungen beschreiben in der Regel winkelabhängige Terme, usw. mit höheren Wechselwirkungen.

Paarpotentiale in der Form  $V(\{\mathbf{r}_i\}) = V(\{r_{ij}\})$  sind Zentralpotentiale und haben insbesondere in der Theorie der einfachen Flüssigkeiten eine große Bedeutung. Wichtige Modellsysteme sind hier harte Kugeln, welche etwa durch Kolloide realisiert werden, und Lennard-Jones-Systeme, die ein gutes Modell z.B. für Edelgase sind.

Bildet der zu modellierende Stoff eine komplexe Struktur aus – z.B. eine tetraedrische Grundstruktur wie es in  $\text{GeO}_2$  der Fall ist – und nicht nur eine Struktur ähnlich der einer dichten Kugelpackung, so ist a priori nicht klar, daß dies durch Paarpotentiale beschrieben werden kann. Reines Silizium ist ein Beispiel, in dem Paarpotentiale versagen und Dreikörperterme zum Einsatz kommen müssen, da es bei einer einkomponentigen Substanz wie dieser nur ein einziges Wechselwirkungspaar (Si-Si) gibt. In Fällen, in denen das funktioniert, folgt das erst implizit als Folge der Wechselwirkung der Potentialterme der unterschiedlichen Wechselwirkungen der Atome untereinander. Im Fall von Germaniumdioxid sind dies Ge-Ge, Ge-O und O-O.

Auch in dieser Arbeit wird mit Paarpotentialen gearbeitet, um deren Modellierung es im folgenden Abschnitt geht.

### 2.1.1 Potentialmodelle

Für klassische Molekulardynamik-Simulationen von  $\text{GeO}_2$  wurden in der Literatur bisher vier verschiedene Potentialansätze vorgeschlagen<sup>3</sup> [36, 46, 65, 99, 100]. Überein-

---

<sup>3</sup>Bereits 1993 wurde von George *et al.* [26] ein Potential für  $\text{GeO}_2$  vorgestellt – jedoch ohne Angaben wie die dort aufgeführten Parameter bestimmt wurden. Es enthält neben den Termen aus Gl.

stimmend verwenden alle vier Ansätze ein Paarpotential der Form:

$$V(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{\substack{i,j \\ i < j}}^N V_{\alpha\beta}(r_{ij}), \quad V_{\alpha\beta}(r_{ij}) := \frac{q_\alpha q_\beta}{r_{ij}} + a_{\alpha\beta} \exp(-b_{\alpha\beta} r_{ij}) + c_{\alpha\beta} r_{ij}^{-6}, \quad (2.4)$$

mit

$$\alpha = T(i), \beta = T(j), \quad T(i) := \text{Teilchensorte}(i) \in \{\text{Ge}, \text{O}\},$$

welches in der Literatur häufig als Potential vom Born-Mayer-Typ (manchmal auch als Buckinghampotential) bezeichnet wird. Der langreichweitige Coulombanteil von  $V$  wird mit  $V_C(\{\mathbf{r}_i\})$  bezeichnet, die übrigen Terme sind kurzreichweitig und werden mit  $V_{\text{kurz}}(\{\mathbf{r}_{ij}\})$  bezeichnet.

Wegen ihrer physikalisch sinnvollen Gestalt, da Coulombwechselwirkung und kurzreichweitige van-der-Waals-ähnliche Abstoßung abgebildet werden, ist diese Potentialform allgemein verwendbar und wird auch für viele andere Stoffe benutzt, z.B. auch für  $\text{SiO}_2$  [101, 102]).<sup>4</sup>

Die für eine Konkretisierung zu bestimmenden Modellparameter sind  $q_\alpha, q_\beta, a_{\alpha\beta}, b_{\alpha\beta}, c_{\alpha\beta}$ , mit  $\alpha, \beta \in \{\text{Ge}, \text{O}\}$ . Im Fall eines binären Systems wie  $\text{GeO}_2$  sind dies 10, aufgrund der grundsätzlich vorausgesetzten Ladungsneutralität des Systems. In diesem Fall lassen sich die beiden Partialladungen  $q_{\text{Ge}}, q_{\text{O}}$  in Abhängigkeit voneinander ausdrücken.

In der Praxis werden Potentiale oft nur für einen bestimmten thermodynamischen Zustand oder eine bestimmte Systemgeometrie optimiert. Inwieweit sich solche Potentiale in anderen Zuständen – etwa bei anderen Temperaturen oder Drücken – verwenden lassen, ist *a priori* nicht klar.<sup>5</sup> Ein Potential, für das dies erstaunlich gut gelingt, ist das Potential von van Beest, Kramer und van Santen [102] (BKS) für  $\text{SiO}_2$ .

An dieser Stelle soll nun auf zwei der bisherigen Potentialmodelle für  $\text{GeO}_2$  kurz eingegangen werden, nämlich das von Tsuchiya *et al.* [99, 100] und das Oeffner-Elliott-Potential [65]. Die zwei weiteren Modelle [46, 36] werden bewußt nicht besprochen, da sie in der Literatur keine weitere Rolle spielen. Die wesentlichen Aspekte dieser Arbeiten wurden jedoch in Kapitel 1.2.1 im Rahmen anderer klassischer MD-Simulationen kurz zusammengefaßt.

**Tsuchiya et al.** Das erste veröffentlichte Potentialmodell für  $\text{GeO}_2$  ist ein Ansatz von Tsuchiya *et al.* [99, 100]. Die obige Grundform aus Gl. (2.4) erscheint bei ihnen in der

---

(2.4) zusätzlich einen Dreikörperterm zur Stabilisierung der Winkel zwischen je drei Atomen. Dieses Potential wurde von den Autoren jedoch ausschließlich zur Bestimmung und Minimierung von Gitterenergien verwendet.

<sup>4</sup>Mit der Sprache der Modelltheorie kann man ein solches Potentialmodell Metamodell nennen. Ein solches modelliert auf einer höheren Abstraktionsebene Modelle, so wie Modelle Systeme modellieren. Ein jeweiliges Modell ist dann eine Konkretisierung, die im vorliegenden Fall durch Bestimmung der Parameter erfolgt. Für Näheres zum Begriff des Metamodells siehe [33] und die dortigen Referenzen.

<sup>5</sup>Diese Problematik wird in Kapitel 4 noch eine Rolle spielen.

Gestalt

$$V_{\alpha\beta}(r_{ij}) = \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{r_{ij}} + f \cdot (B_{\alpha} + B_{\beta}) \cdot \exp\left(\frac{A_{\alpha} + A_{\beta} - r_{ij}}{B_{\alpha} + B_{\beta}}\right) + \frac{C_{\alpha}C_{\beta}}{r_{ij}^6}.$$

Die verwendeten Parameter  $q_{\alpha,\beta}$ ,  $f$ ,  $A_{\alpha,\beta}$ ,  $B_{\alpha,\beta}$ ,  $C_{\alpha,\beta}$  hängen von der Teilchensorte  $\alpha := T(i)$ ,  $\beta := T(j) \in \{\text{Ge}, \text{O}\}$  ab. Sie wurden empirisch, wohlgermt nicht anhand von *ab initio*-Simulationsdaten, so bestimmt, daß wichtige Eigenschaften der Kristallmodifikationen  $\alpha$ -Quarz bzw. Rutil von  $\text{GeO}_2$ , nämlich Volumen, Einheitszellparameter und Bulkmoduli reproduziert werden konnten. Tsuchiya *et al.* erwähnen jedoch, daß sie im Verlauf ihres Fitverfahrens die erhaltenen Parameter mit dem  $\text{SiO}_2$ -Potential von Tsuneyuki *et al.* [101] abglichen.

In ihrer Arbeit, in der der Fokus auf Hochdruckveränderungen von Quarz- und Rutilstrukturen gerichtet wird, vergleichen sie ihre MD-Ergebnisse mit experimentellen Daten, vor allem Zellparameter, mittlere Bindungswinkel für O-Ge-O und Ge-O-Ge, sowie die Ge-O-Bindungslänge; andere Bindungslängen oder dynamische Größen geben sie dagegen nicht an. Diese statischen Eigenschaften können das Potential gut reproduzieren, jedoch versagt es gemäß Oeffner und Elliott [65] bei der Wiedergabe dynamischer Größen.

**Oeffner-Elliott** Noch im selben Jahr veröffentlichten Oeffner und Elliott [65] ihren Potentialansatz, mit dem sie ebenfalls die  $\alpha$ -Quarz- und Rutil-Modifikationen von  $\text{GeO}_2$  modellieren – wiederum unter Verwendung des Potentialmodells aus Gl. (2.4). Für die Bestimmung der Potentialparameter folgen sie im Gegensatz zu Tsuchiya *et al.* keinem empirischen Ansatz, sondern verwenden ein auf *ab initio*-Daten aufbauendes Verfahren, das bereits erfolgreich sowohl von Tsuneyuki *et al.* als auch von van Beest *et al.* ([101] bzw. [102]) für  $\text{SiO}_2$  angewandt wurde. Die verwendete Methode funktioniert folgendermaßen:

Zentraler Punkt ist wie in den beiden Vorbildarbeiten [101, 102] die Berechnung der Hyperfläche der potentiellen Energie eines einzelnen  $\text{GeO}_4$ -Tetraeders, dessen Sauerstoffe mit Wasserstoff abgesättigt wurden (also effektiv  $\text{Ge}(\text{OH})_4$ ), bzgl. der Variierung gewisser Schwingungseigenschaften bestimmt. Dieses sind Biegungen, Drehungen und Stauchungen der Ge-O-Bindungen. Auf der so erhaltenen Energiehyperfläche (die sie ohne nähere Erläuterung als vierdimensional aufführen) verteilen sie anschließend ihre Stichprobenpunkte (Samplingpunkte). Berechnet wurde die Energie bei einer Temperatur von  $T = 0 \text{ K}$  selbstkonsistent mittels eines Hartree-Fock-Verfahrens.

Für die HF-Rechnungen wurde ein 3-21G\* Basissatz (mit hinzugefügtem  $d$ -artigem Orbital) verwendet, d.h. einem relativ einfachen Basissatz, da deutlich weniger Gaußfunktionen<sup>6</sup> zur Näherung der Valenzorbitale verwendet werden als in quasi-Standardansätzen wie 6-31G\* und 6-311G\*\*. Dies ist ein offensichtlicher Tribut an geringe Computerleistung, der gemäß Krishnan *et al.* [52] damit erkaufte wird, daß die Va-

---

<sup>6</sup>Hierzu sei erwähnt, daß für die Orbitalwellenfunktionen aus Gründen der Recheneffizienz wegen besserer mathematischer Handhabbarkeit mehrere Gaußfunktionen  $\sim e^{-\alpha r^2}$  zur Näherung der eigentlich besser geeigneten Slaterfunktionen  $\sim e^{-\alpha r}$  verwendet werden.

lenzorbitalfunktionen nicht weit genug herausreichen, d.h. der äußere Teil des Atoms schlechter beschrieben wird.<sup>7</sup>

Anschließend wurden die Parameter in der funktionalen Form gemäß Gl. (2.4), hier in der Gestalt:

$$V_{\alpha\beta}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + a_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{c_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (2.5)$$

mittels eines Levenberg-Marquardt-Algorithmus<sup>8</sup> gefittet, insgesamt die 7 Parameter:  $q_{\text{Ge}}$ <sup>9</sup>,  $a_{\text{GeO}}$ ,  $\rho_{\text{GeO}}$ ,  $c_{\text{GeO}}$ ,  $a_{\text{OO}}$ ,  $\rho_{\text{OO}}$ ,  $c_{\text{OO}}$ . Für die Ge-Ge-Wechselwirkung wurde wie bei van Beest *et al.* eine reine Coulomb-Form vorausgesetzt. Die hierbei zu minimierende Funktion war

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{E_i^{\text{SCF}} - E_i(\mathbf{a})}{\sigma_i} \right]^2, \quad (2.6)$$

wobei  $\mathbf{a} := (q_{\text{Ge}}, a_{\text{GeO}}, \dots, c_{\text{OO}})$  der Vektor der zu fittenden Potentialparameter in Gl. (2.5),  $n$  die Anzahl der Energiedatensätze und  $E_i^{\text{SCF}}$  die selbstkonsistenten Hartree-Fock-Energien sind.  $\sigma_i$  sind den einzelnen Datensätzen willkürlich zugewiesene Gewichte, wobei Nah-Gleichgewichtskonfigurationen niedrigere  $\sigma_i$  zugewiesen bekamen als weit vom Gleichgewicht entfernte.

Anschließend wurden die auf diese Weise gefitteten Potentiale<sup>10</sup>, genauer gesagt Sätze von Parametervektoren  $\mathbf{a}$ , in MD-Simulationen von  $\alpha$ -Quarz getestet. Diese Simulation wurde  $NpT$ -Ensemble, d.h. mit den Erhaltungsgrößen Teilchenzahl, vorgegebenem Druck und Temperatur, mit äußerem Druck  $p = 0$  GPa sowie einer Temperatur  $T = 300$  K durchgeführt. Diejenigen Parametersätze, die die Konfiguration stabil hielten und gleichzeitig charakteristische, experimentell erfaßbare Eigenschaften dieser Kristallmodifikation, nämlich Bindungslängen und -winkel, reproduzieren konnten, wurden weiterverwendet. Von diesen übriggebliebenen Parametersätzen war schließlich derjenige der gesuchte, der auch noch die Rutil-Kristallmodifikation stabil hielt.

Die Autoren haben versucht, durch gezielte Wahl einer Vierfachkoordination von Ge für ihre Hartree-Fock-Rechnungen, d.h. der mittleren Koordinationszahl sowohl von  $\alpha$ -Quarz als auch der Glasphase von  $\text{GeO}_2$ , im Gegensatz zur Koordinationszahl von 6 für Rutil, ihr Potential möglichst übertragbar zu halten. Dennoch muß wie am Anfang dieses Abschnitts betont werden, daß es nicht klar ist, daß ihre Potentialparameter auch für andere thermodynamische Zustände, v.a. andere Temperaturen, gelten als die von den Autoren gewählt; zumal der von ihnen verwendete Weg inkonsistent erscheint: Die Berechnung der Energie erfolgt bei  $T = 0$  K, der Abgleich mit Kristalleigenschaften jedoch bei  $T = 300$  K.

<sup>7</sup>Für Erläuterungen zur Nomenklatur der Basissätze für Hartree-Fock-Rechnungen und eine erklärende Auflistung ihrer spezifischen Nachteile sei auf Referenz [52] verwiesen.

<sup>8</sup>Näheres hierzu siehe Abschnitt 5.2.1

<sup>9</sup>Unter der Voraussetzung der Ladungsneutralität ist damit auch  $q_{\text{O}}$  eindeutig bestimmt.

<sup>10</sup>Es ist anzumerken, daß die Energielandschaft einer multidimensionalen Höhenfunktion, also einer Funktion  $\chi^2 : \mathbb{R}^p \rightarrow \mathbb{R}$ , mit  $p$  der Zahl an Fitparametern, i.a. viele lokale Minima besitzt und das Ergebnis dementsprechend sensitiv auf die verwendeten Startparameter ist, siehe auch Kapitel 5.2.

### 2.1.2 Velocity-Verlet-Algorithmus

Wichtig für die Durchführung von Molekulardynamiksimulationen ist die Verwendung eines geeigneten numerischen Integrationsalgorithmus für die zu lösende gewöhnliche DGL (vgl. Gl. (2.1)):

$$\mathbf{F}_i = m_i \cdot \ddot{\mathbf{r}}_i, \quad i = 1, \dots, N,$$

die ein lineares DGL-System 2. Ordnung darstellt. Hierfür ist prinzipiell jedes numerische Lösungsverfahren für gewöhnliche DGLs geeignet, jedoch hat man in MD-Simulationen gewisse Anforderungen an das zu verwendende Verfahren:

1. Das Verfahren sollte einen geringen numerischen Aufwand haben und eine große Zeitschrittweite  $h$  ermöglichen, d.h. von möglichst hoher Ordnung in  $h$  sein.
2. Es sollte die physikalischen Grundeigenschaften der Newtonschen Gleichungen erfüllen:
  - (a) die Energie erhalten und keine Energiedrift zeigen,
  - (b) zeitumkehrinvariant sein,
  - (c) das Phasenraumvolumen erhalten.

Ein effizienter Algorithmus, der diese Anforderungen erfüllt, ist der *Verlet-Algorithmus*. Dieser Algorithmus ist von der Ordnung  $h^4$  in den Positionen und  $h^2$  in den Geschwindigkeiten, d.h. die Fehler haben eine Ordnung von  $h^4$  bzw.  $h^2$  (Genauerer siehe unten).

Herleiten kann man den Verlet-Algorithmus über die Taylorentwicklung der Positionen nach der Zeitschrittweite  $h$ :

$$\mathbf{r}(t) = \sum_{k=0}^n \frac{1}{k!} \frac{d^k \mathbf{r}(t)}{dt^k} \cdot h^k + \mathcal{O}(h^{n+1}), \quad (2.7)$$

damit:

$$\mathbf{r}(t+h) = \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t) \cdot h + \ddot{\mathbf{r}}(t) \cdot \frac{h^2}{2} + \mathbf{r}^{(3)}(t) \cdot \frac{h^3}{6} + \mathcal{O}(h^4) \quad (2.8)$$

$$\mathbf{r}(t-h) = \mathbf{r}(t) - \dot{\mathbf{r}}(t) \cdot h + \ddot{\mathbf{r}}(t) \cdot \frac{h^2}{2} - \mathbf{r}^{(3)}(t) \cdot \frac{h^3}{6} + \mathcal{O}(h^4) \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t) = \mathbf{r}((t+h) - h) &= \mathbf{r}(t+h) - \dot{\mathbf{r}}(t+h) \cdot h + \ddot{\mathbf{r}}(t+h) \cdot \frac{h^2}{2} \\ &\quad - \mathbf{r}^{(3)}(t+h) \cdot \frac{h^3}{6} + \mathcal{O}(h^4). \end{aligned} \quad (2.10)$$

In diesen Gleichungen bezeichnet  $\mathbf{r}^{(3)}$  die dritte Zeitableitung von  $\mathbf{r}$ . Addition von (2.8) und (2.9) bzw. Subtraktion derselben Gleichungen und Umstellung nach  $\mathbf{r}(t+h)$  bzw.  $\dot{\mathbf{r}}(t+h)$  liefern<sup>11</sup>

$$\mathbf{r}(t+h) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t-h) + \ddot{\mathbf{r}}(t)h^2 + \mathcal{O}(h^4), \quad (2.11)$$

---

<sup>11</sup>Man beachte, daß sich in Gl. (2.11) die  $h^3$ -Terme aus Gln. (2.8), (2.9) gegenseitig wegheben, deswegen die Ordnung  $h^4$ .

für die Positionen, bzw.

$$\dot{\mathbf{r}}(t+h) = \frac{\mathbf{r}(t+h) - \mathbf{r}(t-h)}{2h} + \mathcal{O}(h^2) \quad (2.12)$$

für die Geschwindigkeiten.

Demnach ist der Algorithmus 4. Ordnung in den Positionen und 2. Ordnung in den Geschwindigkeiten. In ihm werden die Positionen unabhängig von den Geschwindigkeiten bestimmt, was vorteilhaft ist, weil man die Geschwindigkeiten nicht mitzuführen braucht. Benötigt man diese aber – etwa um totale Energien ( $E_{\text{tot}} = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}$ ) zu berechnen –, hat er den Nachteil, daß Gl. (2.12) numerisch instabil ist. Die numerische Instabilität folgt aus der Subtraktion zweier Zahlen derselben Größenordnung sowie der Division durch  $h$ .

Aus diesem Grund leitet man (vgl. [25], S. 71ff. oder den Originalartikel [92]) den sogenannten *Velocity-Verlet-Algorithmus* ab, in dem die Geschwindigkeiten numerisch stabil berechnet werden:

Übernimmt man Gl. (2.8) bzw. addiert man Gln. (2.8) und (2.10), so erhält man für die Positionen bzw. Geschwindigkeiten

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t+h) &= \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)h + \ddot{\mathbf{r}}(t)h^2 + \frac{1}{6}\mathbf{r}^{(3)}(t)h^3 + \mathcal{O}(h^4) \\ \dot{\mathbf{r}}(t+h) &= \dot{\mathbf{r}}(t) + [\ddot{\mathbf{r}}(t) + \ddot{\mathbf{r}}(t+h)]\frac{h}{2} + [\mathbf{r}^{(3)}(t) - \mathbf{r}^{(3)}(t+h)]\frac{h^2}{6} + \mathcal{O}(h^3). \end{aligned} \quad (2.13)$$

Gemäß Ableitung scheint dieser Algorithmus bezüglich der Positionen nur 3. Ordnung in  $h$  zu sein sowie 2. Ordnung in  $h$  bzgl. der Geschwindigkeiten, jedoch zeigen die folgenden Umformungen<sup>12</sup>, daß der Velocity-Verlet-Algorithmus mathematisch äquivalent zum Verlet-Algorithmus und somit auch die Ordnung des Verfahrens dieselbe ist:

Man beginnt mit dem Umschreiben von Gl. (2.8) in  $t+2h$  anstelle von  $t+h$  und führt dann einige Ersetzungen aus:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t+2h) &= \mathbf{r}(t+h) + \dot{\mathbf{r}}(t+h)h + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t+h)h^2 + \frac{1}{6}\mathbf{r}^{(3)}(t+h)h^3 + \mathcal{O}(h^4) \\ &\stackrel{(2.13)}{=} \mathbf{r}(t+h) + \left[ \dot{\mathbf{r}}(t) + \frac{h}{2}(\ddot{\mathbf{r}}(t) + \ddot{\mathbf{r}}(t+h)) + \frac{h^2}{6}(\mathbf{r}^{(3)}(t) - \mathbf{r}^{(3)}(t+h)) \right] h \\ &\quad + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t+h)h^2 + \frac{1}{6}\mathbf{r}^{(3)}(t+h)h^3 + \mathcal{O}(h^4) \\ &= \underbrace{\mathbf{r}(t+h)}_{=2\mathbf{r}(t+h)-\mathbf{r}(t+h)} + \dot{\mathbf{r}}(t)h + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t)h^2 + h^2\ddot{\mathbf{r}}(t+h) + \frac{1}{6}\mathbf{r}^{(3)}(t)h^3 + \mathcal{O}(h^4) \\ &\stackrel{(2.8)}{=} 2\mathbf{r}(t+h) - \left[ \mathbf{r}(t) + \dot{\mathbf{r}}(t)h + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t)h^2 + \frac{1}{6}\mathbf{r}^{(3)}(t)h^3 \right] + \dot{\mathbf{r}}(t)h + \frac{1}{2}\ddot{\mathbf{r}}(t)h^2 \end{aligned}$$

<sup>12</sup>Diese Ableitung lehnt sich an die Darstellung in [25] (S. 76) an, jedoch sollen die dort verwirrenderweise komplett weggelassenen Terme 3. Ordnung vollständig mitgeführt werden, damit man sieht, daß sich diese tatsächlich wegheben.

$$\begin{aligned}
 & + \ddot{\mathbf{r}}(t+h)h^2 + \frac{1}{6}\mathbf{r}^{(3)}(t)h^3 + \mathcal{O}(h^4) \\
 = & \quad 2\mathbf{r}(t+h) - \mathbf{r}(t) + \ddot{\mathbf{r}}(t+h)h^2 + \mathcal{O}(h^4) .
 \end{aligned}$$

Das ist aber gerade die Positionsaufdatierung des Verlet-Algorithmus aus Gl. (2.11) für  $\mathbf{r}(t+h) \rightarrow \mathbf{r}(t+2h)$ .

Der eigentliche Algorithmus ergibt sich aus den Gleichungen (2.8) und (2.13) aus Weglassung des Termes mit der 3. Ableitung der Positionen, den Kraftänderungen, die gemäß der eben geführten Ableitung wegfallen. Somit gilt für ein Teilchen  $i \in \{1, \dots, N\}$ , auf das die Kraft  $\mathbf{F}_i$  wirkt:

***Der Velocity-Verlet-Algorithmus***

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}_i(t+h) &= \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)h + \mathbf{F}_i(t)\frac{h^2}{2m_i} && (+\mathcal{O}(h^4)), \\
 \mathbf{v}_i(t+h) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{h}{2m_i}[\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t+h)] && (+\mathcal{O}(h^2)).
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

### 2.1.3 Ewaldsummen

Das in dieser Arbeit verwendete klassische Potential von Oeffner und Elliott, (vgl. Abschnitt 2.1.1, insb. Gl. (2.4)) enthält unter anderem einen Coulombanteil. Dieser hat zwar eine sehr einfache Form  $V_C(r) \sim \frac{e}{r}$ , ist aber der weitaus am schwierigsten und aufwendigsten zu berechnende Potentialterm. Das liegt daran, daß man ihn nicht wie bei den sogenannten kurzreichweitigen Termen  $V_{\text{kurz}}(r) \sim c_1 e^{-c_2 r} + \frac{c_3}{r^6}$ , mit nur geringem Fehler oberhalb einer bestimmten Entfernung abschneiden<sup>13</sup>, d.h. vernachlässigen, kann. Diese Tatsache würde allerdings auch noch keine Probleme bereiten, kämen nicht die Randbedingungen ins Spiel.

**Randbedingungen und Minimum Image-Konvention** Grundsätzlich tritt bei allen Computersimulationen das Problem einer endlichen Simulationszellgröße, im folgenden auch Simulationsboxgröße oder kurz Boxgröße genannt, auf, welches dazu führt, daß man Randbedingungen festlegen muß. Diese können ganz verschiedener Natur<sup>14</sup> sein, in dieser Arbeit werden die meist üblichen sogenannten *periodischen Randbedingungen* verwendet. Dabei werden, mathematisch gesprochen, diejenigen beiden Ränder der Simulationsbox, die auf derselben Koordinatenachse liegen, miteinander identifiziert, so daß geometrisch gesehen aus einer  $d$ -dimensionalen quaderförmigen Box die Oberfläche eines Hypertorus<sup>15</sup> der Dimension  $d+1$  wird. Anschaulich bedeutet das nicht mehr,

<sup>13</sup>Näheres zu dieser simulationspraktischen Thematik siehe Abschnitt 2.1.5.

<sup>14</sup>Es gibt sehr viele Möglichkeiten Randbedingungen einzuführen, so gibt es bei Kontinuumsimulationen in der Numerik z.B. die Bedingung, daß man stetig differenzierbar fortsetzt und die zweite Ableitung gleich 0 gesetzt wird – die sog. „natürlichen“ Randbedingungen. Bei diskreten atomistischen Simulationen spielt neben periodischen u.a. auch die Randbedingung der zufälligen Erzeugung eines neuen Teilchens sobald ein Teilchen die Simulationsbox verläßt, eine Rolle.

<sup>15</sup>Vorstellen kann man sich das gut folgendermaßen: „Verklebt“ man die Enden einer Strecke miteinander, so erhält man einen Ring (einen 2D-Torus), „verklebt“ man je gegenüberliegende Seiten eines

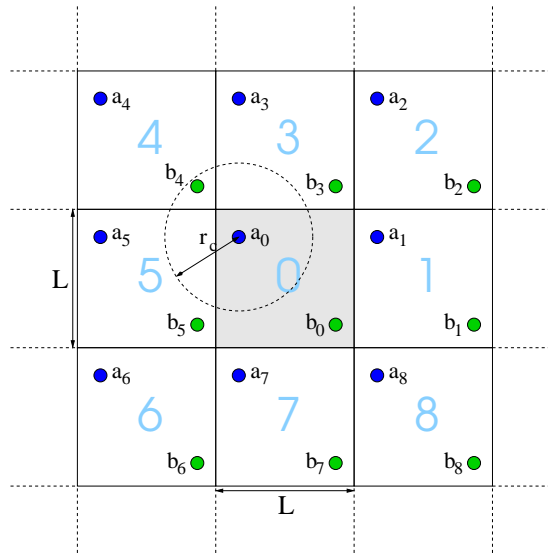
als daß ein Teilchen, welches die Simulationsbox nach rechts verläßt, am linken Rand wieder in diese eintritt.

Die Verwendung periodischer Randbedingungen hat physikalisch den Vorteil, daß man das System im „Bulk“, d.h. als Ausschnitt einer großen Stoffmenge betrachtet.

Betrachtet man nun bei periodischen Randbedingungen eine kurzreichweitige Wechselwirkung, die man oberhalb eines bestimmten Abschneideabstandes<sup>16</sup>, des sogenannten *Cutoff-Radius*  $r_c$ , vernachlässigt, so muß man festlegen, wann ein Teilchen  $b$  mit einem gegebenen Teilchen  $a$  wechselwirkt und vor allem, welches Bild des Teilchen  $b$  damit gemeint ist – das Urbild  $b_0$  in der Simulationsbox  $B_0$  oder eines der Bildteilchen  $b_i$  in einer der umliegenden Bildboxen  $B_i$ ,  $i \in \{1, \dots, 3^d - 1\}$ , von  $B_0$ . Als Festlegung wird zweckmäßigerweise (sollen die periodischen Fortsetzungen der Original-Simulationsbox wirklich gleichberechtigt sein) die sogenannte *Minimum Image-Konvention* verwendet, die besagt, daß immer das räumlich nächstliegende Bild oder Urbild von  $b$  verwendet wird, d.h.

$$b := \operatorname{argmin}_{b_i \in B_i, i \in \{0, \dots, 3^d - 1\}} \|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_{b_i}\| .$$

Eine veranschaulichende Skizze hierzu ist in Abb. 2.1 gezeigt.



**Abbildung 2.1:** Illustration periodischer Randbedingungen und der *Minimum Image Convention*, der Übersichtlichkeit halber in zwei Dimensionen mit 2 Teilchen  $a, b$ .

Diese Skizze ist wie folgt zu lesen: Ein Teilchen  $a$  in der Urbildbox (Box 0) wechselwirkt mit einem anderen Teilchen  $b$ . Die verschiedenen Bilder von  $b$  gemäß periodischer

---

Rechtecks miteinander, so erhält man im ersten Schritt einen Zylinder und im zweiten dann einen echten Torus, bei höheren Dimensionen (z.B. 3) kann man das analog durchführen.

<sup>16</sup>Dieser Abschneideabstand sollte kleiner als die Hälfte der Simulationsboxlänge sein, also  $r_c \leq \frac{L}{2}$ , will man, daß im Rahmen der periodischen Randbedingungen jedes Teilchen nur maximal einmal mit jedem anderen wechselwirkt, siehe auch Abschnitt 2.1.5.

Randbedingungen sind durch ihre Indizes gekennzeichnet. Wendet man nun die Minimum Image Convention an, so sieht man, daß das Bild geringsten Abstandes des Urbildes von  $a$  ( $a_0$ ) gerade  $b_4$  ist. Gut zu sehen ist dies anhand des ebenfalls eingezeichneten Abschneideabstands-Kreises um  $a_0$ .

**Problematik der Ewald-Summation** Hat man eine kubische Simulationsbox der Seitenlängen  $L_x = L_y = L_z = L$  und periodische Randbedingungen, so wechselwirkt nicht nur jedes Teilchen mit jedem anderen in seiner Konfiguration  $\{\mathbf{r}_i \mid i = 1 \dots, N\}$ , sondern ebenso mit den Bildern  $\{\mathbf{r}_i + \mathbf{n}L \mid \mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3 \setminus \mathbf{0}, i \in 1, \dots, N\}$  in allen Koordinatenrichtungen, sowohl von sich selbst als auch denen aller anderen Teilchen und das *ad infinitum* fortgesetzt (siehe etwa auch Abb. 2.1). Damit schreibt sich der Coulombterm in der Potentialfunktion (2.4) unter Berücksichtigung der korrekten Einheiten:

$$V_C(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j \text{ für } \mathbf{n}=\mathbf{0}}}^N \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 \|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L\|}. \quad (2.15)$$

$\mathbf{r}_{ij} := \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$  bezeichnet hier und im folgenden jeweils den Verbindungsvektor von Teilchen  $i$  zu Teilchen  $j$ .

Die Reihe in Gl. (2.15) ist als Reihe über  $\frac{1}{r}$  nur bedingt konvergent, gemäß dem Riemannschen Umordnungssatz der Analysis sind also nicht nur ihre Konvergenzeigenschaften, sondern im Fall der Konvergenz auch ihr Wert abhängig von der Summationsreihenfolge.

**1. Schritt: Aufspaltung der Reihe und Nullergänzung.** An dieser Stelle kommt die Idee von Ewald [21] zum Tragen, diese bedingt und langsam konvergierende Reihe durch geschickte Umformungen aufzuspalten in zwei schnell konvergierende Teilreihen, die eine effiziente Berechnung ermöglichen.

Begonnen wird mit einer geeigneten Nullergänzung:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} &= \frac{1}{r} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha e^{-r^2 \rho^2} d\rho + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha e^{-r^2 \rho^2} d\rho \quad (\text{mit } \alpha \in \mathbb{R} \text{ bel.}) \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_\alpha^\infty e^{-r^2 \rho^2} d\rho + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha e^{-r^2 \rho^2} d\rho, \end{aligned} \quad (2.16)$$

beachte dabei das Gauß-Integral  $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-r^2 \rho^2} d\rho = \frac{1}{r}$ . Damit:

$$\frac{1}{r} \underset{\text{Subst.}}{=} \frac{1}{r} \underbrace{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{r\alpha}^\infty e^{-\tilde{\rho}^2} d\tilde{\rho}}_{=\text{erfc}(r\alpha)} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha e^{-r^2 \rho^2} d\rho = \frac{\text{erfc}(r\alpha)}{r} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha e^{-r^2 \rho^2} d\rho. \quad (2.17)$$

Dabei bezeichnet erfc die komplementäre Fehlerfunktion  $\text{erfc}(x) := \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-s^2} ds$ , der Parameter  $\alpha$  ist frei wählbar und wird später bei der Fehlerbetrachtung näher erläutert.

Setzt man Gl. (2.15) in (2.16) ein, so erhält man:

$$\begin{aligned}
 V_C(\{\mathbf{r}_i\}) &= S_1 + S_2, \quad \text{wobei} \\
 S_1 &:= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j \text{ für } \mathbf{n}=\mathbf{0}}}^N \frac{q_i q_j e^2}{4\pi \varepsilon_0 \|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L\|} \operatorname{erfc}(\alpha \|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L\|), \\
 S_2 &:= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j \text{ für } \mathbf{n}=\mathbf{0}}}^N \frac{2q_i q_j e^2}{4\pi \varepsilon_0 \sqrt{\pi}} \int_0^\alpha e^{-\rho^2 \|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{n}L\|^2} d\rho.
 \end{aligned} \tag{2.18}$$

Es ist zu beachten, daß die in Gl. (2.17) durchgeführte Aufspaltung eine Umsummation darstellt. Mathematisch begründet ist diese Umsummation nicht, vielmehr ist die Darstellung  $V_C = S_1 + S_2$  begründet durch die physikalische Idee, die hinter der Nullergänzung in Gl. (2.16) steht: Mathematisch gesehen ist die Menge von Ladungen, die in Gl. (2.15) aufsummiert werden, eine Summe von  $\delta$ -Funktionen, die jeweils ihrem Abstand gemäß mit  $\frac{1}{r}$  gewichtet sind. Von diesen Einzelladungen (der 1. Term in Gl. (2.16)) werden nun entgegengesetzte gaußverteilte Abschirmladungen abgezogen (2. Term in Gl. (2.16)), welche natürlich wieder hinzuaddiert werden müssen (3. Term in Gl. (2.16)). Die Verwendung von Gaußverteilungen hat den mathematischen Vorteil, daß sich, wie gesehen, der 1. und 2. Term gut zu einer schnell konvergierenden Reihe zusammenfassen lassen; auch der 3. Term,  $S_2$  in Gl. (2.18), läßt sich mittels einer Fouriertransformation gut behandeln.

**2. Schritt: Fouriertransformation des Integrals in  $S_2$ .** Als nächstes wird der Term  $S_2$  in Gl. (2.18) betrachtet. Dazu definiert man zunächst eine Funktion  $f : \mathbb{Z}^3 \rightarrow \mathbb{R}$  gemäß:

$$f(\mathbf{n}) := \sum_{i,j=0}^N \frac{2q_i q_j e^2}{4\pi \varepsilon_0 \sqrt{\pi}} \int_0^\alpha \exp(-\|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{n}L\|^2 \rho^2) d\rho. \tag{2.19}$$

Als Fouriertransformierte  $\hat{f} : \mathbb{Z}^3 \rightarrow \mathbb{R}$  von  $f$  ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 \hat{f}(\mathbf{k}) &= \int_{\mathbb{R}^3} \sum_{i,j=1}^N \frac{q_i q_j e^2}{4\pi \varepsilon_0 \sqrt{\pi}} \int_0^\alpha \exp(-\|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{n}L\|^2 \rho^2) d\rho e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} d\mathbf{n} \\
 &\stackrel{\substack{\text{F-Trafo linear,} \\ \text{Fubini}}}{=} \sum_{i,j=1}^N \frac{q_i q_j e^2}{4\pi \varepsilon_0 \sqrt{\pi}} \int_0^\alpha \int_{\mathbb{R}^3} \exp(-\|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{n}L\|^2 \rho^2) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}} d\mathbf{n} d\rho.
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

Ferner wird die Poissonsche Summenformel<sup>17</sup> gebraucht, eine Identität zwischen der Gittersumme einer Funktion und ihrer Fouriertransformierten:

$$\sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} f(\mathbf{n}) = \sum_{\mathbf{k} \in \mathbb{Z}^3} \hat{f}(2\pi \mathbf{k}). \tag{2.21}$$

<sup>17</sup>Diese Identität gilt für alle betragsintegrablen Funktionen (in  $L^1(\mathbb{R})$ , was sich jedoch für  $L^1(\mathbb{R}^3)$  verallgemeinern läßt); einen Beweis für  $f \in L^1(\mathbb{R})$  findet man z.B. bei Sauer [84], S. 126f.

## 2. SIMULATIONSMETHODEN

Um die innere Summation in  $S_2$  unabhängig von der äußeren Summation zu machen, wird noch eine Nullergänzung um einen Selbstterm  $S_s$  durchgeführt, der gerade der inneren Summe für  $i = j$  in Gl. (2.18) bei  $\mathbf{n} = \mathbf{0}$  entspricht:

$$\begin{aligned} S_2 &= S_2 + \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{q_i^2 e^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{\pi}} \lim_{\epsilon_i \rightarrow 0} \int_0^\alpha e^{-\rho^2 \epsilon_i^2} d\rho}_{=: S_s} - \sum_{i=1}^N \frac{q_i^2 e^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{\pi}} \lim_{\epsilon_i \rightarrow 0} \int_0^\alpha e^{-\rho^2 \epsilon_i^2} d\rho \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{i,j=1}^N \frac{2q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha e^{-\rho^2 \|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{n}L\|^2} d\rho - S_s \end{aligned} \quad (2.22)$$

Setzen wir Gl. (2.19) in den Term für  $S_2$  in Gl. (2.22) ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} S_2 &= \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} f(\mathbf{n}) - S_s \stackrel{(2.21)}{=} \sum_{\mathbf{k} \in \mathbb{Z}^3} \hat{f}(2\pi\mathbf{k}) - S_s \\ &\stackrel{(2.20)}{=} \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \in \mathbb{Z}^3 \setminus \{\mathbf{0}\}} \sum_{i,j=1}^N \frac{2q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha \int_{\mathbb{R}^3} \exp(-\|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{n}L\|^2 \rho^2) e^{-i2\pi\mathbf{n} \cdot \mathbf{k}} d\mathbf{n} d\rho \\ &\quad - S_s + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{2q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{\pi}} \int_0^\alpha \int_{\mathbb{R}^3} \exp(-\|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{n}L\|^2 \rho^2) d\mathbf{n} d\rho}_{\text{Term für } \mathbf{k} \equiv \mathbf{0}} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Der letzte Term (für  $\mathbf{k} \equiv \mathbf{0}$ ) verdient besondere Beachtung: Er wird weggelassen, was vielfach stillschweigend geschieht. Jedoch ist das Vernachlässigen dieses Terms keineswegs trivial. Nach [25], S. 298 bzw. 303f., hängt die Zulässigkeit dieses Vorgehens von den Randbedingungen des Systems im Unendlichen – was nicht zu verwechseln ist mit den Randbedingungen direkt um die Simulationsbox herum – ab, d.h. vom Medium, in dem man sich das System eingebettet denkt. Ist die Dielektrizitätskonstante im Unendlichen endlich, so wird dieses Medium durch induzierte Gegenladungen polarisiert, was dann zu einem zusätzlichen Feldterm für  $\mathbf{k} \equiv \mathbf{0}$  führt. Nur wenn man für das umgebende Medium eine unendliche Dielektrizitätskonstante annimmt, d.h. eine Einbettung in einen Leiter, gibt es diesen Beitrag zum Feld nicht und der Term kann, wie es in dieser Arbeit geschieht, physikalisch begründet weggelassen werden.

**3. Schritt: Vereinfachungen.** Werden nun die Integrale in Gl. (2.23) nacheinander ausgeführt, so ergibt sich nach einigen Rechnungen für  $S_2$ :

$$\begin{aligned} S_2 &= \sum_{\mathbf{k} \in \mathbb{Z}^3 \setminus \{\mathbf{0}\}} \sum_{i,j=1}^N \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{\pi}} \exp\left(-i\frac{2\pi}{L}\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}\right) \int_0^\alpha \left(\frac{\sqrt{\pi}}{L\rho}\right)^3 \exp\left(-\left(\frac{\pi|\mathbf{k}|}{L\rho}\right)^2\right) d\rho - S_s \\ &= \frac{1}{2\pi L} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{k} \in \mathbb{Z}^3 \setminus \{\mathbf{0}\}} \frac{\exp\left(-\left(\frac{\pi|\mathbf{k}|}{\alpha L}\right)^2\right)}{|\mathbf{k}|^2} \sum_{i,j=1}^N q_i q_j \exp\left(-i\frac{2\pi}{L}\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}\right) - S_s \end{aligned} \quad (2.24)$$

Die innere Summe über  $i$  und  $j$  kann noch etwas geschickter umgeformt werden:

$$\begin{aligned}
 \sum_{i,j=1}^N q_j q_j \exp\left(-i \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}\right) &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \exp\left(i \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - i \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j\right) \\
 &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \exp\left(i \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i\right) \exp\left(-i \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j\right) \\
 &= \sum_{i=1}^N q_i \exp\left(i \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i\right) \sum_{j=1}^N q_j \exp\left(-i \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j\right) \\
 &= \sum_{j=1}^N q_j \exp\left(i \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j\right) \sum_{j=1}^N q_j \exp\left(i \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j\right) \\
 &= \left| \sum_{j=1}^N q_j \exp\left(i \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j\right) \right|^2
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

Der Selbstanteil  $S_s$  wird durch die Ausführung der Grenzwertbildung bestimmt:

$$\begin{aligned}
 S_s &\equiv \sum_{i=1}^N \frac{q_i^2 e^2}{4\pi\epsilon_0\sqrt{\pi}} \lim_{\epsilon_i \rightarrow 0} \int_0^\alpha e^{-\rho^2 \epsilon_i^2} d\rho \stackrel{\text{Subst.}}{=} \sum_{i=1}^N \frac{q_i^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot 2} \lim_{\epsilon_i \rightarrow 0} \frac{1}{\epsilon_i} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\alpha\epsilon_i} e^{-\tilde{\rho}^2} d\tilde{\rho} \\
 &= \sum_{i=1}^N \frac{q_i^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot 2} \lim_{\epsilon_i \rightarrow 0} \frac{1 - \operatorname{erfc}(\alpha\epsilon_i)}{\epsilon_i} \\
 &\stackrel{(2.27)}{=} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N q_i^2 \frac{1}{\sqrt{\pi}} \lim_{\epsilon_i \rightarrow 0} \left( \frac{\alpha\epsilon_i}{\epsilon_i} + \mathcal{O}(\alpha^3 \epsilon_i^2) \right) \\
 &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

Dabei verwendet man die Reihenentwicklung der komplementären Fehlerfunktion:

$$\begin{aligned}
 \operatorname{erfc}(x) &= 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-s^2} ds = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( x - \frac{x^3}{1 \cdot 2} + \frac{x^5}{2 \cdot 5} - \dots \right) \\
 &= 1 - \frac{2x}{\sqrt{\pi}} + \mathcal{O}(x^3)
 \end{aligned} \tag{2.27}$$

Für die algorithmische Umsetzung ist es wichtig, die Reihenausdrücke in  $S_1$  und  $S_2$  (siehe Gl. (2.18)) abzuschneiden. Dazu wird zunächst die komplementäre Fehlerfunktion gemäß [1], S. 299, mittels eines Polynoms 5. Grades und einer Exponentialfunktion approximiert:

$$\operatorname{erfc}(x) = p(t) \cdot \exp(-x^2) + \varepsilon(x), \quad t := \frac{1}{1 + cx}, \tag{2.28}$$

wobei  $\|\varepsilon\|_{\max} \leq 1,5 \cdot 10^{-7}$  und  $p \in \mathbb{P}_5$  (dem Vektorraum der Polynome mit Grad  $p \leq 5$ ); die Koeffizienten für  $p$  sowie den Wert der Konstanten  $c$  entnehme man [1].

## 2. SIMULATIONSMETHODEN

Anhand dieser Darstellung erkennt man sofort, daß die Reihe  $S_1$  umso schneller konvergiert, je größer der Parameter  $\alpha$  gewählt wird. Dadurch wird auch der Abschneideradius (engl. *cutoff radius*)  $r_c^{\text{ew}}$  bestimmt, bei dem man die Reihe  $S_1$  abschneidet. Unter Beachtung der Minimum-Image-Konvention wird hier  $r_c^{\text{ew}} < \frac{L}{2}$  angesetzt, damit jedes Teilchen höchstens einmal mit jedem anderen wechselwirken kann.

Ebenso kann  $S_2$  durch Abschneiden der Reihe über  $\mathbf{k} \in \mathbb{Z}^3$  bei einem  $k_c \in \mathbb{Z}$  bis zu einer vorzugebenden Genauigkeit hin approximiert werden. Dabei ist jedoch zu beachten, daß, je größer man  $\alpha$  in  $S_1$  gewählt hat,  $k_c$  für  $S_2$  umso größer gewählt werden muß, um dieselbe Genauigkeit zu erzielen.

Sind  $r_c^{\text{ew}}$  (und damit  $\alpha$ ) sowie  $k_c$  vorgegeben, so ergibt sich zusammengefaßt folgender Ausdruck für  $V_C$ :

$$\begin{aligned}
 V_C = & \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j>i \\ r_{ij} < r_c^{\text{ew}}}} \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \\
 & + \frac{1}{2\pi L} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{\mathbf{k} \in \mathbb{Z}^3 \\ 0 < |\mathbf{k}| < k_c}} \frac{\exp\left(-\left(\frac{\pi|\mathbf{k}|}{\alpha L}\right)^2\right)}{|\mathbf{k}|^2} \left| \sum_{j=1}^N q_j \exp\left(i\frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j\right) \right|^2
 \end{aligned} \tag{2.29}$$

**Zugehörige Kräfte.** Zur Bestimmung der Coulomb-Kräfte auf ein einzelnes Teilchen  $i$  berechnet man definitionsgemäß:

$$\mathbf{F}_{C,i} = -\frac{\partial V_C(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial \mathbf{r}_i}.$$

Bei Bildung der Ableitung für den ersten Term ist zu beachten, daß für die Ableitung der komplementären Fehlerfunktion gilt

$$\frac{d}{dx} \operatorname{erfc}(x) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2).$$

Beim dritten Term wiederum ist es nützlich, den komplexen Absolutbetragsterm etwas umzuschreiben, wie im Rechenweg zu Gl. (2.25), nämlich  $|\sum \dots \exp(i\dots)|^2 = (\sum \dots \exp(-i\dots)) \cdot (\sum \dots \exp(i\dots))$ .

Somit erhält man für die partielle Ableitung:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \left| \sum_{j=1}^N q_j \exp\left(i\frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j\right) \right|^2 &= \underbrace{i q_i \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \exp\left(-i\frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i\right) \left[ \sum_{j=1}^N q_j \exp\left(i\frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j\right) \right]}_{=z} \\
 &\quad - \underbrace{i q_i \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \exp\left(i\frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i\right) \left[ \sum_{j=1}^N q_j \exp\left(-i\frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j\right) \right]}_{=\bar{z}}
 \end{aligned}$$

$$z - \bar{z} = 2i \operatorname{Im} z = 2i^2 \frac{2\pi}{L} q_i \mathbf{k} \operatorname{Im} \left\{ \exp \left( -i \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j \right) \left[ \sum_{j=1}^N q_j \exp \left( i \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j \right) \right] \right\}.$$

Insgesamt ergibt sich die Coulombkraft zu:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{C,i} = & \frac{e^2 q_i}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ 0 < r_{ij} < r_c^{\text{ew}}}}^N q_j \left\{ \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \exp(-(\alpha r_{ij})^2) \right\} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \\ & - \frac{e^2 q_i}{4\pi\epsilon_0} \frac{2}{L^2} \sum_{\substack{\mathbf{k} \in \mathbb{Z}^3 \\ 0 < |\mathbf{k}| < k_c}} \mathbf{k} \frac{\exp\left(-\left(\frac{\pi|\mathbf{k}|}{\alpha L}\right)^2\right)}{|\mathbf{k}|^2} \\ & \cdot \operatorname{Im} \left\{ \exp \left( -i \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i \right) \left[ \sum_{j=1}^N q_j \exp \left( i \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.30)$$

**Fehler- und Aufwandsabschätzungen.** Der Abschneidefehler, den man zu gegebenem  $r_c^{\text{ew}}$  und  $\alpha$  sowie  $k_c$  macht, muß für beide Terme in Gl. (2.29), d.h. Real- und  $k$ -Raumanteile, einzeln abgeschätzt werden. Da für große  $x$ , also  $x \rightarrow \infty$  gilt:  $\operatorname{erfc}(x)/x \approx \exp(-x^2)/x^2$ , kann das jedoch für beide Terme auf dieselbe Weise geschehen:

$$\begin{aligned} S_1 & \sim \frac{\exp(-s^2)}{s^2}, \quad \text{mit } s := \alpha r_c^{\text{ew}} \quad \Rightarrow \text{Forderung: } r_{ij} < r_c^{\text{ew}} = \frac{s}{\alpha}, \\ S_2 & \sim \frac{\exp(-\hat{s}^2)}{\hat{s}^2}, \quad \text{mit } \hat{s} := \frac{\pi k_c}{\alpha L} \quad \Rightarrow \text{Forderung: } |\mathbf{k}| < k_c = \frac{\hat{s} \alpha L}{\pi}. \end{aligned}$$

Bewährt hat sich in Vorgängerarbeiten [39, 48, 80, 91, 104, 107] hinsichtlich des Rechenaufwandes eine Wahl von  $s = \hat{s} \approx 3$  sowie  $r_c^{\text{ew}} = 10,15 \text{ \AA}$ , was einem Abschneidefehler von  $\approx 1,4 \cdot 10^{-5}$  entspricht. Gegeben diese beiden Parameter lassen sich dann  $\alpha$  und  $k_c$  in Abhängigkeit von der in einer Simulation zu verwendenden Boxgröße  $L$  bestimmen.

Der Rechenaufwand ist für die Realraumsummation von der Ordnung  $\mathcal{O}(N^2)$ , während die Fourierraumsummation (in der Berechnung der Imaginärteile) mit  $\mathcal{O}(N)$  skaliert. In [25], S. 305, wird jedoch gezeigt, daß durch geeignete Wahl von  $\alpha$  unter Annahme einer homogenen Teichenverteilung ein Gesamtaufwand der Größenordnung  $\mathcal{O}(N^{3/2})$  erreicht werden kann.

Weiter optimiert werden kann der Algorithmus, indem man durch Ausnutzung der Symmetrie in der Summation über die reziproken Gittervektoren  $\mathbf{k}$  die Anzahl an Summationen halbiert:

$$\sum_{\substack{\mathbf{k} \in \mathbb{Z}^3 \\ 0 < |\mathbf{k}| < k_c}} = c \cdot \sum_{k_x=0}^{k_{\max}} \sum_{\substack{k_y=-k_{\max} \\ 0 < |\mathbf{k}| \leq k_c = \sqrt{k_{\max}^2 + 2}}}^{k_{\max}} \sum_{k_z=-k_{\max}}^{k_{\max}} \quad \text{für } c = \begin{cases} 1, & k_x = 0 \\ 2, & \text{sonst} \end{cases}. \quad (2.31)$$

Die Bedingung  $|\mathbf{k}| \leq k_c = \sqrt{k_{\max}^2 + 2}$  stellt sicher, daß nicht nur  $\mathbf{k}$ -Vektoren innerhalb einer „Cutoffkugel“ berücksichtigt werden, sondern auch diejenigen, die auf den Raumdiagonalen in  $\mathbb{Z}^3$  liegen. Ferner kann auch der konfigurationsunabhängige Teil der Fourierraumsumme in Potential und Kraft  $\left[ \exp\left(\frac{\pi|\mathbf{k}|}{\alpha L}\right) \right] / |\mathbf{k}|^2$  zu Beginn eines Simulationslaufes tabelliert werden, um Rechenzeit zu sparen.

### 2.1.4 Thermostate und Barostate

Die Computersimulationen dieser Arbeit werden in verschiedenen thermodynamischen Ensembles durchgeführt. Dies sind im wesentlichen kanonisches Ensemble ( $NVT$ , d.h. feste Teilchenzahl, festes Volumen und isotherm), mikrokanonisches Ensemble ( $NVE$ , d.h. feste Teilchenzahl und Volumen, isoenergetisch), sowie das  $NpT$ -Ensemble (feste Teilchenzahl, isobar und isotherm).

Um diese Ensembles in einer Simulation zu realisieren, werden Thermostate (für  $NVT$ ,  $NpT$ ) bzw. Barostate gebraucht (für  $NpT$ ), die an das System koppeln und dafür sorgen, daß die Temperatur bzw. der Druck im Verlauf der Simulation konstant bleiben.

Für die Realisierung werden in dieser Arbeit verschiedene Wege eingeschlagen: Als Thermostate werden *Andersen-* und *Nosé-Hoover-*Thermostate verwendet, ersterer für die klassischen MD-Simulationen, letzterer für die *ab initio*-Simulationen mit CPMD. Als Barostat wird der sogenannte *Andersen-Barostat* verwendet. Auf die *Andersen-Methode* als einfachen Thermostaten wird als erstes eingegangen (in 2.1.4.1), während *Andersen-Barostat* und *Nosé-Hoover-Thermostat* zusammen als sogenannte *extended Lagrangian-Methoden* eingeführt werden (in 2.1.4.2).

#### 2.1.4.1 Andersen-Thermostat

Dieser Thermostat wurde 1980 von Andersen [3] vorgeschlagen. Das Grundprinzip ist sehr einfach: alle  $t_T$  Schritte werden die Geschwindigkeiten aller Teilchen aus einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung neu gezogen.

Genauer gesagt wird beim Andersen-Thermostaten nach folgendem Algorithmus vorgegangen:

1. *Ziehen der Geschwindigkeiten.* Die  $k$ -te Komponente der Geschwindigkeit  $\mathbf{u}_i^{(1)}$  für das Teilchen  $i \in \{1, \dots, N\}$  wird aus einer Normalverteilung  $P(u_{i,k}^{(1)}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(u_{i,k}^{(1)})^2}{2}}$  gezogen.
2. *Reskalierung auf Gesamtimpuls 0.* Um eine Drift des Systems zu vermeiden, werden die Geschwindigkeiten auf Gesamtimpuls  $\sum_{j=1}^N m_j \mathbf{u}_j = \mathbf{0}$  skaliert und verschoben:

$$\mathbf{u}_i^{(1)} \longrightarrow \mathbf{u}_i^{(2)} := \frac{\mathbf{u}_i^{(1)}}{\sqrt{m_i}}, \quad \text{sowie}$$

$$\mathbf{u}_i^{(2)} \longrightarrow \mathbf{u}_i^{(3)} := \mathbf{u}_i^{(2)} - \frac{1}{Nm_i} \sum_{j=1}^N m_j \mathbf{u}_j^{(2)}.$$

3. *Reskalierung auf die Zieltemperatur.* Mittels der kinetischen Definition der Temperatur  $3Nk_B T = \langle \sum_{j=1}^N m_j \mathbf{u}_j^2 \rangle$ , wobei  $\langle \dots \rangle$  das thermodynamische Mittel bezeichnet, werden die Geschwindigkeiten auf die Zieltemperatur skaliert:

$$\mathbf{u}_i^{(3)} \longrightarrow \mathbf{v}_i := \mathbf{u}_i^{(3)} \cdot \sqrt{\frac{3Nk_B T}{\sum_i m_i (\mathbf{u}_i^{(3)})^2}}.$$

Dieser Thermostat besitzt folgende Eigenschaften:

- Er reproduziert eine kanonische Verteilung, d.h. eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Geschwindigkeiten.
- Er führt jedoch zu einer physikalisch nicht begründbaren Dynamik, die er in positiver Abhängigkeit von der Ankopplungsfrequenz des Thermostaten  $\nu = 1/t_T$  verlangsamt.

Die Verfälschung der Dynamik ist nicht weiter verwunderlich, da die komplette Neuziehung der Geschwindigkeiten aus einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung einen spürbaren Eingriff in das System darstellt<sup>18</sup>. Die Größe von  $t_T$  muß deswegen in Abhängigkeit von dem zu simulierenden System so gewählt werden, daß man einen Mittelweg wählt zwischen Störung des Systems und Einhaltung der Simulationstemperatur.

Aus diesem Grund werden die Produktionsläufe in den klassischen Simulationen in dieser Arbeit im mikrokanonischen Ensemble ( $NVE$ ) durchgeführt, bei dem kein Thermostat angekoppelt wird, siehe auch den Abschnitt über die Simulationsdetails 2.1.5.

#### 2.1.4.2 Extended Lagrangian-Methoden

Sogenannte *Extended Lagrangian-Methoden*, ursprünglich vorgeschlagen von Andersen in [3] als Ansatz für sein Barostaten-Konzept, beruhen darauf, daß die Lagrangefunktion eines Systems  $\mathcal{L} := T - U = \sum_i \frac{m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2}{2} - U(\{\mathbf{r}_i\})$  erweitert wird um zusätzliche artifizielle Variable (z.B.  $s, \dot{s}$ ), die mit den Teilchenpositionen oder -impulsen koppeln, sowie um zugehörige Parameter. Dabei soll das Potential in diesem Abschnitt mit  $U$  bezeichnet werden, um Verwechslungen mit dem Volumen  $V$  zu vermeiden. Diese Art der Formulierung mittels Erweiterung der Lagrangefunktion wird nicht nur für den Barostaten von Andersen benutzt sondern auch für den Nosé-Hoover-Thermostaten.

<sup>18</sup>Dieser Eingriff wird jedoch innerhalb weniger fs ausgeheilt und „vom System vergessen“, siehe die Argumentation in [48], S. 22.

**Andersen-Barostat.** Grundidee dieses Barostaten ist die Ankopplung des Systems von  $N$  Teilchen an einen umgebenden isotropen Kolben der Masse  $M$ . Mittels dieses Kolbens wird das Volumen  $V$  und, da  $p$  und  $V$  konjugierte thermodynamische Größen sind, somit der Druck  $p$  des Systems über die Bewegungsgleichungen variiert.

Wird das Volumen instantan geändert, müssen natürlich auch die Teilchenpositionen mitskaliert werden, da sonst entweder Teilchen außerhalb der eigentlichen Box zu finden wären, was bei Schrumpfung der Fall ist, oder ein völlig leerer Raum entstünde, also bei Ausdehnung. Damit das keine Probleme bereitet, werden skalierte Teilchenkoordinaten eingeführt:

$$\boldsymbol{\rho}_i := \frac{\mathbf{r}_i}{V^{1/3}}, \quad i \in \{1, \dots, N\}, \quad \text{mit } V = V(t).$$

Damit ergibt sich für die Zeitableitung von  $\mathbf{r}_i$ :

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{d}{dt} (V^{1/3} \boldsymbol{\rho}_i) = V^{1/3} \dot{\boldsymbol{\rho}}_i + \frac{1}{3} V^{-2/3} \dot{V} \boldsymbol{\rho}_i \quad (2.32)$$

Unter Berücksichtigung eines äußeren Druckes  $p_E$ , der mittels Einwirkung auf das Volumen  $V$  mit einer fiktiven Masse  $M$  dazu dient, den Druck  $p$  im Inneren einzustellen, wird folgende erweiterte Lagrangefunktion in den skalierten Koordinaten angesetzt:

$$\mathcal{L} := \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i V^{2/3} \dot{\boldsymbol{\rho}}_i^2 + \frac{1}{2} M \dot{V}^2 - U(\{V^{1/3} \boldsymbol{\rho}_i\}) - p_E V, \quad (2.33)$$

was sich in unskalierten Koordinaten interpretieren läßt als

$$\mathcal{L} \simeq \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \frac{1}{2} M \dot{V}^2 - U(\{\mathbf{r}_i\}) - p_E V.$$

Hierzu bemerkt auch schon Andersen, daß die Äquivalenz nicht exakt ist, da die zeitliche Ableitung des Volumens aus Gl. (2.32) nicht mit eingeht. Unabhängig vom Fehlen einer geschlossenen physikalischen Interpretation ist die Lagrangefunktion (2.33) dennoch eine im Sinne der mathematischen Physik korrekt definierte Lagrangefunktion, da sie die Lagrangegleichungen  $\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_j} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_j} = 0$ , mit generalisierten Koordinaten  $q_j$  und Impulsen  $\dot{q}_j$ , erfüllt. Es ergeben sich die Lagrangegleichungen:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\rho}_k} &= m_k V^{2/3} \dot{\rho}_k + \frac{2}{3} m_k V^{-1/3} \dot{V} \rho_k = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \rho_k} = F_k(\{\mathbf{r}_i\}) V^{1/3} \\ \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{V}} &= M \dot{V} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial V} = \frac{1}{3} V^{-1/3} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\rho}_i^2 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{\partial U(\{V^{1/3} \boldsymbol{\rho}_i\})}{\partial (V^{1/3} \boldsymbol{\rho}_{ij})} \frac{\partial (V^{1/3} \boldsymbol{\rho}_{ij})}{\partial V} - p_E \\ &= \frac{1}{3} V^{-1/3} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\rho}_i^2 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N -\frac{\partial U(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \cdot \frac{\mathbf{r}_{ij}}{V^{1/3}} \frac{1}{3} V^{-2/3} - p_E \end{aligned} \quad (2.34)$$

$$\underset{\text{siehe } 19}{=} \underbrace{\left[ \frac{1}{3V^{1/3}} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\boldsymbol{\rho}}_i^2 + \frac{1}{3V} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right]}_{=p(t)} - p_E . \quad (2.35)$$

Dabei ist  $k \in \{1, \dots, 3N\}$  eine Durchindizierung aller Teilchen  $i \in \{1, \dots, N\}$  und Koordinatenrichtungen  $\mu \in \{1, \dots, 3\}$ , die sich etwa mit  $k = 3(i-1) + \mu$  realisieren läßt (also  $\xi_k = \xi_i^\mu$  für eine teilchenbezogene vektorielle Größe  $\boldsymbol{\xi}$ , z.B. Position). Ferner sei analog zu  $\mathbf{r}_{ij}$  auch  $\mathbf{F}_{ij} := \mathbf{F}_j - \mathbf{F}_i$  definiert.

$p(t)$  ist tatsächlich der instantane Druck, wie sich aus der Virialgleichung unter Verwendung des thermodynamischen Mittels  $\langle \dots \rangle$  ergibt:

$$\begin{aligned}
 p_E &= -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{k_B T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial V} = k_B T \frac{N}{V} - \left\langle \frac{\partial U}{\partial V} \right\rangle = k_B T \frac{N}{V} - \left( -\frac{1}{3V} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right) \implies \\
 p_E V &= \frac{2}{3} E_{\text{kin}} + 3 \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{r}_{ij} . \quad (2.36)
 \end{aligned}$$

Damit ergeben sich aus den Gln. (2.34), (2.35) die folgenden Bewegungsgleichungen:

$$\begin{aligned}
 \ddot{\boldsymbol{\rho}}_i &= \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i V^{1/3}(t)} - \frac{2}{3} \dot{\boldsymbol{\rho}}_i(t) \frac{\dot{V}(t)}{V(t)} \\
 \ddot{V}(t) &= \frac{p(t) - p_E}{M} , \quad (2.37)
 \end{aligned}$$

$$\text{mit } p(t) = \frac{1}{3} \left[ \frac{1}{V^{1/3}(t)} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\boldsymbol{\rho}}_i^2(t) + \frac{1}{V(t)} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \mathbf{F}_{ij}(t) \cdot \mathbf{r}_{ij}(t) \right] . \quad (2.38)$$

Diese Gleichungen kann man nun in den Velocity-Verlet-Algorithmus in Gl. (2.14) aus Abschnitt 2.1.2 einsetzen, um dessen verallgemeinerte Variante zu erhalten:

$$\boldsymbol{\rho}_i(t+h) = \boldsymbol{\rho}_i(t) + \dot{\boldsymbol{\rho}}_i(t)h + \left[ \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i V^{1/3}(t)} - \frac{2}{3} \dot{\boldsymbol{\rho}}_i(t) \frac{\dot{V}(t)}{V(t)} \right] \frac{h^2}{2} \quad (2.39)$$

$$\begin{aligned}
 \dot{\boldsymbol{\rho}}_i(t+h) &= \dot{\boldsymbol{\rho}}_i(t) + \left[ \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i V^{1/3}(t)} - \frac{2}{3} \dot{\boldsymbol{\rho}}_i(t) \frac{\dot{V}(t)}{V(t)} + \frac{\mathbf{F}_i(t+h)}{m_i V^{1/3}(t+h)} \right. \\
 &\quad \left. - \frac{2}{3} \dot{\boldsymbol{\rho}}_i(t+h) \frac{\dot{V}(t+h)}{V(t+h)} \right] \frac{h}{2} \quad (2.40)
 \end{aligned}$$

<sup>19</sup>Man vergegenwärtige sich, daß für Zentralpotentiale gilt:  $\frac{\partial U(\{\mathbf{r}_i\})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} = \frac{\partial U(\mathbf{r}_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} = \sum_{k \neq j} \frac{\partial U(\mathbf{r}_{kj})}{\partial \mathbf{r}_{kj}} - \sum_{k \neq i} \frac{\partial U(\mathbf{r}_{ki})}{\partial \mathbf{r}_{ki}} = \mathbf{F}_j - \mathbf{F}_i \equiv \mathbf{F}_{ij}$ .

$$V(t+h) = V(t) + \dot{V}(t)h + \frac{1}{M} [p(t) - p_E] \frac{h^2}{2} \quad (2.41)$$

$$\dot{V}(t+h) = \dot{V}(t) + \frac{1}{M} [p(t) + p(t+h) - 2p_E] \frac{h}{2}. \quad (2.42)$$

In dieser Form sind die Gleichungen jedoch noch nicht zu verwenden, da in ihnen das Problem auftaucht, daß in die Berechnung von  $\dot{V}(t+h)$  über den Druck  $p(t+h)$  die Koordinatenableitungen  $\dot{\rho}_i$  eingehen, die wiederum ihrerseits von  $\dot{V}(t+h)$  abhängen. Um diese Schwierigkeit zu lösen, ersetzen Fox und Andersen [24]  $\dot{V}(t+h)$  durch  $\dot{V}_{\text{app}}(t+h)$  vermöge:

$$\dot{V}^{(t+h)}(\{\rho_i(t+h)\}, \{\dot{\rho}_i(t+h)\}, V(t+h)) \longrightarrow \dot{V}_{\text{app}}^{(t+h)}(\{\rho_i(t+h)\}, \{\dot{\rho}_i(t)\}, V(t+h));$$

d.h. für die Berechnung von  $p(t+h)$  in Gl. (2.42) wird in Gl. (2.38) anstelle von  $\dot{\rho}_i(t+h)$   $\dot{\rho}_i(t)$  eingesetzt.

Die so definierte Größe  $\dot{V}_{\text{app}}(t+h)$  wird nun in Gl. (2.40) für  $\dot{\rho}_i(t+h)$  anstelle von  $\dot{V}(t+h)$  verwendet:

$$\dot{\rho}_i(t+h) = \frac{1}{1 + \frac{h}{3} \frac{\dot{V}_{\text{app}}(t+h)}{V(t+h)}} \cdot \left( \dot{\rho}_i(t) + \left[ \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i V^{1/3}(t)} - \frac{2}{3} \dot{\rho}_i(t) \frac{\dot{V}(t)}{V(t)} + \frac{\mathbf{F}_i(t+h)}{m_i V^{1/3}(t+h)} \right] \frac{h}{2} \right)$$

Entwickelt man  $f(h) := \left(1 + \frac{h}{3} \frac{\dot{V}_{\text{app}}(t+h)}{V(t+h)}\right)^{-1}$  bis zur zweiten Ordnung in  $h$  (um  $h_0 = 0$ ),

$$f(h) = 1 - \frac{1}{3} \frac{\dot{V}_{\text{app}}(t+h)}{V(t+h)} h + \frac{2}{9 \cdot 2} \left( \frac{\dot{V}_{\text{app}}(t+h)}{V(t+h)} \right)^2 h^2 + \mathcal{O}(h^3),$$

so erhält man:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_i(t+h) &= \left(1 - \frac{1}{3} \frac{\dot{V}_{\text{app}}(t+h)}{V(t+h)} h\right) \cdot \left( \dot{\rho}_i(t) + \left[ \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i V^{1/3}(t)} - \frac{2}{3} \dot{\rho}_i(t) \frac{\dot{V}(t)}{V(t)} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\mathbf{F}_i(t+h)}{m_i V^{1/3}(t+h)} \right] \frac{h}{2} \right) + \mathcal{O}(h^2) \\ &= \dot{\rho}_i(t) + \frac{h}{2m_i} \left( \frac{\mathbf{F}_i(t)}{V^{1/3}(t)} + \frac{\mathbf{F}_i(t+h)}{V^{1/3}(t+h)} \right) \\ &\quad + \frac{h}{3} \dot{\rho}_i(t) \left( \frac{\dot{V}(t)}{V(t)} - \frac{\dot{V}_{\text{app}}(t+h)}{V(t+h)} \right) + \mathcal{O}(h^2). \end{aligned} \quad (2.43)$$

Damit erhält man (in skalierten Koordinaten) den:

**Velocity-Verlet-Algorithmus für den Andersen-Barostat**

1. Berechne  $\boldsymbol{\rho}_i(t+h)$  gemäß Gl. (2.39) für alle  $i \in \{1, \dots, N\}$ , sowie daraus die unskalierten Koordinaten  $\mathbf{r}_i(t+h)$ ;
2. berechne  $V(t+h)$  gemäß Gl. (2.41);
3. berechne  $\dot{V}_{\text{app}}(t+h)$  und daraus  $\dot{\boldsymbol{\rho}}_i(t+h)$  gemäß Gl. (2.43) für alle  $i \in \{1, \dots, N\}$ ; schließlich
4. berechne  $\dot{V}_i(t+h)$  gemäß Gl. (2.42).

**Nosé-Hoover-Thermostat.** S. Nosé [64] und darauf aufbauend W. Hoover [38] schlugen 1984/85 einen Thermostaten vor, der stetige Phasenraumtrajektorien erzeugt im Gegensatz zu dem in Abschnitt 2.1.4.1 vorgestellten Andersen-Thermostat. Dafür wählten sie dasselbe Grundkonzept wie Andersen für seinen Barostaten, nämlich die Erweiterung der Lagrangefunktion um zusätzliche Terme. Die folgende Darstellung orientiert sich an der von Frenkel und Smit ([25], S. 148ff.) bzw. Hoover [38].<sup>20</sup>

Die Grundidee ist folgende: Man führt eine dimensionslose Variable  $s \in \mathbb{R}^+$  ein, die durch Skalierung das Zeitdifferentials an die Geschwindigkeiten der Teilchen ankoppelt. Die resultierenden „virtuellen“ (skalierten) Koordinaten schreiben sich für das Teilchen mit Index  $i$  als:

$$\mathbf{r}'_i := \mathbf{r}_i \quad (2.44)$$

$$\mathbf{p}'_i := s\mathbf{p}_i, \quad (2.45)$$

das Zeitdifferential wird wie folgt skaliert

$$dt' := s dt. \quad (2.46)$$

Unter Verwendung der skalierten Koordinaten wird folgende um die Variable  $s$  erweiterte Langrangefunktion konstruiert:

$$\mathcal{L}_{\text{Nosé}} := \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\mathbf{r}}_i'^2 - U(\{\mathbf{r}'_j\}) + \frac{1}{2} Q \dot{s}^2 - \frac{L}{\beta} f(s), \quad (2.47)$$

$$\dot{\mathbf{r}}'_i = \frac{d\mathbf{r}'_i}{dt'}, \quad \dot{s} = \frac{ds}{dt'}.$$

Ferner ist  $Q$  eine  $s$  zugeordnete effektive Masse,  $L$  ein zu spezifizierender Parameter,  $\beta$  wie üblich der Boltzmannfaktor  $\beta := \frac{1}{k_B T}$  und  $f$  eine Funktion von  $s$ , die so zu bestimmen ist, daß die Zustandsdichte des kanonischen Ensembles reproduziert wird. Hierzu bemerken Frenkel und Smit ([25], S. 152), daß dies nur mit  $f(s) := \ln s$  zu erreichen ist, weswegen im folgenden davon ausgegangen wird.

<sup>20</sup>Ein Hinweis zur Notation: Hier sollen die skalierten (virtuellen) Variablen wie meist üblich mit Strichen bezeichnet werden. In [25] wird das wie in den Originalarbeiten [38, 64] etwas unintuitiv gerade andersherum gehandhabt.

Aus der Lagrangefunktion lassen sich die konjugierten Impulse berechnen:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}'_i &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}'_i} = m_i s^2 \dot{\mathbf{r}}'_i, \\ p_s &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{s}} = Q \dot{s} \end{aligned} \quad (2.48)$$

Damit läßt sich auch die Hamiltonfunktion<sup>21</sup> des Systems hinschreiben, man beachte dazu Gl. (2.47) sowie die Beziehungen in Gl. (2.48):

$$\mathcal{H}_{\text{Nosé}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{2m_i s^2} + U(\{\mathbf{r}'_j\}) + \frac{p_s^2}{2Q} + \frac{L}{\beta} \ln s. \quad (2.49)$$

Für bestimmte Wahl von  $L$  läßt sich zeigen (siehe hierzu [25], S. 148ff.), daß die durch diese Hamiltonfunktion im Zeitmittel erzeugte Verteilung genau der kanonischen Verteilung im thermodynamischen Mittel entspricht, nämlich daß für eine beliebige thermodynamische Größe  $\mathcal{A} = \mathcal{A}(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{r}_i\})$  gilt:

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{A}} &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathcal{A} \left( \left\{ \frac{\mathbf{p}'_i(\mathbf{t})}{s(\mathbf{t})} \right\}, \{\mathbf{r}'_i(\mathbf{t})\} \right) dt \equiv \langle \mathcal{A}(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{r}_i\}) \rangle_{\text{Nosé}} \\ &= \langle \mathcal{A}(\{\mathbf{p}_i\}, \{\mathbf{r}_i\}) \rangle_{\text{NVT}}. \end{aligned} \quad (2.50)$$

In dieser Gleichung steht  $\mathbf{t}$  entweder für skalierte oder unskalierte Zeit, also  $\mathbf{t} \in \{t, t'\}$ , für die sie sich jeweils beweisen läßt:

*Skalierte (virtuelle) Zeit*, wofür in Gl. (2.49)  $L := 3N + 1$  gesetzt wird, hat den Nachteil, daß in einer praktischen Simulation der zugeordnete reale Zeitschritt  $h = sh'$  nicht konstant ist sondern eine fluktuierende Größe, weswegen diese Setzung in der Praxis nicht verwendet wird.

Möchte man in *realer Zeit* simulieren, also mit Zeitschritt  $h = \text{const}$ , so ist Gl. (2.50) mit Setzung von  $L := 3N$  in (2.49) erfüllt.

Aus der Hamiltonfunktion  $\mathcal{H}_{\text{Nosé}}$  (2.49) des Systems ergeben sich folgende Bewegungsgleichungen für die virtuellen Variablen:

$$\frac{d\mathbf{r}'_i}{dt'} = \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nosé}}}{\partial \mathbf{p}'_i} = \frac{\mathbf{p}'_i}{m_i s^2} \quad (2.51)$$

$$\frac{d\mathbf{p}'_i}{dt'} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nosé}}}{\partial \mathbf{r}'_i} = -\frac{\partial U(\{\mathbf{r}'_j\})}{\partial \mathbf{r}'_i} \quad (2.52)$$

$$\frac{ds}{dt'} = \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nosé}}}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q} \quad (2.53)$$

$$\frac{dp_s}{dt'} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{Nosé}}}{\partial s} = \frac{1}{s} \left( \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}'_i{}^2}{m_i s^2} - \frac{L}{\beta} \right). \quad (2.54)$$

---

<sup>21</sup>Die Hamiltonfunktion kann, wie aus der analytischen Mechanik bekannt, aus der Lagrangefunktion  $\mathcal{L}$  und den zugehörigen generalisierten Impulsen  $p_i := \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}$  berechnet werden mittels  $\mathcal{H} = \sum_i p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}$ , vgl. auch Lehrbücher zur Mechanik, z.B. [63]. Beachte dabei, daß hier nicht wie in der newtonschen Dynamik  $p = m\dot{q}$  gilt, da weitere Variable angekoppelt sind.

Ebenso folgt, unter Beachtung der Transformationsgleichungen (2.44)-(2.46) von den gestrichenen (virtuellen) zu den ungestrichenen (realen) Größen, für letztere:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} &= \frac{d\mathbf{r}'_i}{1/s dt'} = \frac{s\mathbf{p}'_i}{m_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \\ \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= \frac{d(\mathbf{p}'_i/s)}{1/s dt'} = \frac{d\mathbf{p}'_i}{dt'} - \frac{s}{s^2} \mathbf{p}'_i \frac{ds}{dt'} \stackrel{(2.53)}{=} \frac{d\mathbf{p}'_i}{dt'} - \frac{1}{s} \mathbf{p}'_i \overbrace{\frac{ds}{dt'}}^{=\tilde{p}_s \tilde{s}} \\ &\stackrel{(2.52)}{=} - \frac{\partial U(\{\mathbf{r}'_j\})}{\partial \mathbf{r}'_i} - \mathbf{p}_i \frac{\tilde{s} \tilde{p}_s}{Q} \\ \frac{1}{s} \frac{d\tilde{s}}{dt} &= \frac{s ds}{s dt'} \stackrel{(2.53)}{=} \frac{p_s}{Q} = \frac{\tilde{s} \tilde{p}_s}{Q} \\ \frac{d\left(\frac{s\tilde{p}_s}{Q}\right)}{dt} &= \frac{s dp_s}{Q dt'} \stackrel{(2.54)}{=} \left( \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - \frac{L}{\beta} \right) / Q . \end{aligned}$$

Dabei sind  $\tilde{s} := s$ ,  $\tilde{p}_s := sp_s$  die in Realkoordinaten transformierten zusätzlichen Variablen  $s$  bzw.  $p_s$ . Wendet man die Schreibweise von Hoover an, indem man durch  $\xi := \frac{\tilde{s}\tilde{p}_s}{Q}$  einen „thermodynamischen Reibungskoeffizienten“ definiert, so erhält man unter Beachtung von  $L = 3N$  die folgenden vereinfachten Bewegungsgleichungen:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.55)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = - \frac{\partial U(\{\mathbf{r}_j\})}{\partial \mathbf{r}_i} - \xi \mathbf{p}_i \quad (2.56)$$

$$\dot{\xi} = \left( \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - 3Nk_B T \right) / Q , \quad \text{ sowie} \quad (2.57)$$

$$\frac{\dot{s}}{s} = \frac{d \ln s}{dt} = \xi . \quad (2.58)$$

Darin ist mit  $\dot{x} := \frac{dx}{dt}$  für  $x \in \{\mathbf{r}, \mathbf{p}, \xi\}$  jeweils die Realkoordinaten-Zeit ableitung gemeint. Bei Übergang zu Realkoordinaten verändert sich die Hamiltonfunktion (2.49), die als solche eine Erhaltungsgröße ist, zur folgenden Erhaltungsgröße:

$$H_{\text{Nosé}} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\{\mathbf{r}_j\}) + \frac{\xi^2 Q}{2} + 3Nk_B T \ln s . \quad (2.59)$$

Es sei betont, daß  $H_{\text{Nosé}}$  keine Hamiltonfunktion ist, da sich hieraus nicht wieder die Bewegungsgleichungen (2.55) - (2.58) ergeben, da das in  $\xi \equiv \frac{\tilde{s}\tilde{p}_s}{Q}$  enthaltene  $\tilde{p}_s$  kein kanonischer Impuls ist. Die letzte der Bewegungsgleichungen (2.58) ist darüberhinaus genaugenommen überflüssig, sie wird jedoch benötigt, will man in einer Simulation die ErhaltungsgröÙeneigenschaft von Gl. (2.59) überprüfen.

An den Gln. (2.56) und (2.57) erkennt man die Funktionsweise des Nosé-Hoover-Thermostaten: Die Impulse der Teilchen werden durch eine Reibungskraft  $-\xi \mathbf{p}_i$  mit

## 2. SIMULATIONSMETHODEN

---

einem zeitabhängigen Reibungskoeffizienten  $\xi(t)$  verzögert, dessen Zeitabhängigkeit im wesentlichen durch die Differenz zwischen instantaner und eingestellter Temperatur gegeben ist.

Die Bewegungsgleichungen (2.55) - (2.58) kann man nun in den Velocity-Verlet-Algorithmus Gl. (2.14) einsetzen<sup>22</sup>, um die thermostat-erweiterte Variante zu erhalten:

$$\mathbf{r}_i(t+h) = \mathbf{r}_i(t) + h \frac{\mathbf{p}_i(t)}{m_i} + \frac{h^2}{2} \left[ \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} - \xi(t) \frac{\mathbf{p}_i(t)}{m_i} \right] \quad (2.60)$$

$$\mathbf{p}_i(t+h) = \mathbf{p}_i(t) + \frac{h}{2} [\mathbf{F}_i(t) - \xi(t)\mathbf{p}_i(t) + \mathbf{F}_i(t+h) - \xi(t+h)\mathbf{p}_i(t+h)], \quad (2.61)$$

analog dazu die Gleichungen für  $\ln s$  und  $\xi$ :

$$\ln s(t+h) = \ln s(t) + h\xi(t) + \frac{h^2}{2} \left[ \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2(t)}{m_j} - 3Nk_B T \right] \frac{1}{Q} \quad (2.62)$$

$$\xi(t+h) = \xi(t) + \frac{h}{2} \left[ \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2(t)}{m_j} - 3Nk_B T + \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2(t+h)}{m_j} - 3Nk_B T \right] \frac{1}{Q}. \quad (2.63)$$

In dieser Gestalt der Gleichungen tritt das Problem auf, daß beide Seiten von Gl. (2.61) von  $\mathbf{p}_i(t+h)$  abhängen. Das Auflösen jener Gleichung nach dieser Variablen hilft aber nicht weiter, da auch  $\xi(t+h)$  von  $\mathbf{p}_i(t+h)$  abhängt. Deswegen wird in Gl. (2.63)  $\mathbf{p}_i(t+h)$  approximiert durch  $\mathbf{p}_i(t)$ , woraus sich ergibt:

$$\xi_{\text{app}}(t+h) = \xi(t) + h \left[ \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2(t)}{m_j} - 3Nk_B T \right] \frac{1}{Q}.$$

Setzt man dies in Gl. (2.61) ein und löst nach  $\mathbf{p}_i(t+h)$  auf, so erhält man:

$$\mathbf{p}_i(t+h) = \frac{1}{1 + \frac{h}{2} \left[ \xi(t) + \frac{h}{Q} \left( \sum_j \frac{\mathbf{p}_j^2(t)}{m_j} - 3Nk_B T \right) \right]} \cdot \left( \mathbf{p}_i(t) + \frac{h}{2} [\mathbf{F}_i(t) - \xi(t)\mathbf{p}_i(t) + \mathbf{F}_i(t+h)] \right). \quad (2.64)$$

Den ersten Faktor kann man nun in  $h$  um  $h_0 = 0$  herum entwickeln, wobei sich ergibt  $\frac{1}{1+ah+bh^2} = 1 - ah + (a^2 - b)h^2 - \mathcal{O}(h^3)$ , mit  $a := \xi(t)/2$  und  $b := \frac{1}{2Q} \left( \sum_j \frac{\mathbf{p}_j^2}{m_j} - 3Nk_B T \right)$ . Setzt man das in Gl. (2.64) ein und sortiert, unter Weglassung aller Potenzen größer als zwei, nach Potenzen von  $h$ , so ergibt sich anstelle von Gl. (2.61) das Ergebnis:

$$\mathbf{p}_i(t+h) = \mathbf{p}_i(t) + \frac{h}{2} [\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t+h) - 2\xi(t)\mathbf{p}_i(t)]$$

---

<sup>22</sup>Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird hier auf eine systematische Ableitung (mit demselben Ergebnis) unter Verwendung des Liouvilleschen Zeitentwicklungsoperators verzichtet.

$$\begin{aligned}
 & -\frac{h^2}{4} \left( \xi(t) [\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t+h) - 2\xi(t)\mathbf{p}_i(t)] \right. \\
 & \left. + \frac{2}{Q} \mathbf{p}_i(t) \left[ \sum_j \frac{\mathbf{p}_j^2}{m_j} - 3Nk_B T \right] \right). \tag{2.65}
 \end{aligned}$$

Damit erhält man den

**Velocity-Verlet-Algorithmus für den Nosé-Hoover-Thermostat**

1. Berechne  $\mathbf{r}_i(t+h)$  gemäß Gl. (2.60) für alle  $i \in \{1, \dots, N\}$ ;
2. berechne  $\mathbf{p}_i(t+h)$  gemäß Gl. (2.65) und daraus die Teilchengeschwindigkeiten  $\mathbf{v}_i(t+h)$  für alle  $i \in \{1, \dots, N\}$ ;
3. berechne  $\xi(t+h)$  gemäß Gl. (2.63); schließlich (sofern gewünscht);
4. berechne  $\ln s(t+h)$  gemäß Gl. (2.62).

Es ist zu erwähnen (siehe [25], S. 153), daß der Nosé-Hoover-Thermostat nur dann die kanonische Verteilung liefert, wenn die einzige Erhaltungsgröße die Energie  $H_{\text{Nosé}}$  ist, d.h. insbesondere keine Impulserhaltung gilt, da äußere Kräfte auf das System einwirken. Es läßt sich jedoch zeigen, daß der Thermostat auch ohne äußere Kräfte, also mit erhaltenem Impuls, auch dann die korrekte Verteilung liefert, wenn der Schwerpunktsimpuls  $\mathbf{p}_S = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \equiv \mathbf{0}$  ist, d.h. algorithmisch erzwungen wird, daß sich der Schwerpunkt des Systems nicht bewegt.

Soll hingegen ein System simuliert werden, bei dem der Schwerpunkt nicht ortsfest ist, oder weitere Erhaltungssätze vorliegen, so müssen sog. *Nosé-Hoover-Ketten* verwendet werden, auf die im folgenden eingegangen wird.

**Nosé-Hoover-Ketten.** G. Martyna *et al.* [57] schlugen 1992 eine Erweiterung des Nosé-Hoover-Algorithmus vor, um dessen Probleme mit nichtergodischen Systemen<sup>23</sup> sowie bei Existenz weiterer Erhaltungssätze als der Energie zu lösen.

Die Idee ihres Vorschlags beruht darauf, insgesamt  $M$  einzelne Nosé-Hoover-Thermostaten in Form einer Kette (daher der Name *Nosé-Hoover-Ketten*) derart in das System einzukoppeln, daß der erste Thermostat weiterhin die Impulse des eigentlichen Systems regelt, während der zweite Thermostat die Parameter des ersten regelt, der dritte die des zweiten usw. Dieser Idee folgend haben die von ihnen aufgestellten Bewegungsgleichungen in Analogie zu den Gleichungen des einfachen Thermostaten (2.55)-(2.58) die folgende Gestalt:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \tag{2.66}$$

<sup>23</sup>Ein *ergodisches System* ist grob formuliert ein System, das im Laufe der Zeitevolution den gesamten zur Verfügung stehenden Phasenraum besucht (man spricht auch von „sampeln“). Systeme, die dies nicht tun – sogenannte *nichtergodische Systeme* –, stellen aus diesem Grund ein Problem in der statistischen Physik dar. Ein triviales Beispiel für ein derartiges System ist der harmonische Oszillator, dessen Phasenraumtrajektorien bekannterweise geschlossene Ellipsen sind.

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial U(\{\mathbf{r}_j\})}{\partial \mathbf{r}_i} - \mathbf{p}_i \frac{p_{\eta_1}}{Q_1}, \quad (2.67)$$

sowie den weiteren Gleichungen für die Impulse der künstlichen Variablen:

$$\dot{p}_{\eta_1} = \left[ \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - 3Nk_B T \right] - p_{\eta_1} \frac{p_{\eta_2}}{Q_2} \quad (2.68)$$

$$\dot{p}_{\eta_k} = \left[ \frac{p_{\eta_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - k_B T \right] - p_{\eta_k} \frac{p_{\eta_{k+1}}}{Q_{k+1}}, \quad k \in \{2, \dots, N-1\} \quad (2.69)$$

$$\dot{p}_{\eta_M} = \left[ \frac{p_{\eta_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - k_B T \right], \quad (2.70)$$

$$\dot{\eta}_j = \frac{p_{\eta_j}}{Q_j} \quad \forall j \in \{1, \dots, M\}. \quad (2.71)$$

Dabei sind die  $Q_k$ ,  $k \in \{1, \dots, M\}$ , die den einzelnen Thermostaten zugeordneten virtuellen Massen.

Man beachte, daß  $\eta_k$  bzw.  $p_{\eta_k}/Q_k$ ,  $k \in \{1, \dots, N\}$ , die Rolle von  $s$  bzw.  $\xi$  aus den ursprünglichen Gleichungen übernehmen. Ferner ist Gl. (2.71), wie im Nosé-Hoover-Thermostat Gl. (2.58), nur der Vollständigkeit halber angegeben und wird für die Simulation selbst nicht benötigt.

Die in diesem System erhaltene Größe ist

$$H_{\text{NHK}} = U(\{\mathbf{r}_j\}) + \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{k=1}^M \frac{p_{\eta_k}^2}{2Q_k} + 3Nk_B T \eta_1 + \sum_{k=2}^M k_B T \eta_k. \quad (2.72)$$

Es ist zu erwähnen, daß dieser Thermostat relativ effizient und auch bei großen Systemen ohne nennenswerten Mehraufwand arbeitet, da es sich um eine eindimensionale Kette fester Länge handelt und die Ankopplung an die Teilchenimpulse nur über das erste Kettenglied erfolgt.

Zur Wahl der Massen  $Q_k$ ,  $k \in \{1, \dots, M\}$ , d.h. der Parameter des Thermostaten, geben Martyna *et al.* die Empfehlung

$$Q_1 := \frac{3Nk_B T}{\omega^2}, \quad Q_k := \frac{k_B T}{\omega^2}, \quad k \in \{2, \dots, M\}, \quad (2.73)$$

wobei  $\omega$  die sog. *Einsteinfrequenz* des Systems ist (vgl. [5], S. 18, bzw. [2], S. 62).

Ähnlich wie bei der Ziehungsfrequenz des Andersen-Thermostats sollte man sich auch bei Nosé- oder Nosé-Hoover-Thermostaten der Auswirkungen von extremen Werten der virtuellen Massen  $Q_i$  auf die Systemdynamik im Klaren sein: kleine  $Q_i$  sorgen für starke Beeinflussung des Systems, wodurch diesem eine harmonische Schwingung mit Frequenz des Nosé-Thermostats aufgezwungen wird, bei sehr großen  $Q_i$ , wird das System praktisch nicht beeinflusst, resultierend in einer unveränderten Newtonschen Dynamik.

## 2.1.5 Praktische Aspekte

Um mit den in den vorigen Abschnitten beschriebenen theoretischen Ansätzen tatsächlich Simulationen durchzuführen, sind noch einige praktische Konkretisierungen sowie Verbesserungen durchzuführen, so müssen u.a. Startkonfigurationen für das simulierte System gefunden werden, aber auch konkrete Zeitschrittweiten für den Velocity-Verlet-Algorithmus, ebenso wie Parameter für Thermostaten und Barostaten und Parallelisierungsmöglichkeiten für den Programmcode, sowie einiges mehr gefunden werden.

Einen Überblick über all diese praktischen Aspekte der für diese Arbeit durchgeführten klassischen Simulationen gibt dieser Abschnitt. Der Quellcode der geschriebenen Programme findet sich auf der dieser Arbeit beigefügten CD. Für das Inhaltsverzeichnis der CD siehe Anhang A.

### 2.1.5.1 Potentialparameter und Abschneideabstände

Das in den klassischen Simulationen in dieser Arbeit verwendete Potential ist das in Abschnitt 2.1.1 erläuterte Zweikörperpotential von Oeffner und Elliott [65] (im folgenden kurz OE-Potential genannt), das auf der funktionalen Form (2.4) aufbaut. Zugunsten einer geschlossenen Darstellungsweise auch im Hinblick auf die eigenen Potentialfits (vgl. Kapitel 4), soll diese Grundgestalt in Anlehnung an die von Oeffner und Elliott benutzte Gestalt gemäß Gl. (2.5) sowie unter Berücksichtigung der korrekten Einheiten wie folgt geschrieben werden:

$$V(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{\substack{i,j=1, \\ i < j}}^N V_{\alpha\beta}(r_{ij}) = \sum_{\substack{i,j=1, \\ i < j}}^N (V_{\alpha\beta}^C(r_{ij}) + V_{\alpha\beta}^{\text{kurz}}(r_{ij})) \quad (2.74)$$

$$V_{\alpha\beta}(r_{ij}) = \underbrace{\frac{q_\alpha q_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}}_{=V_{\alpha\beta}^C} + \underbrace{a_{\alpha\beta} \exp(-b_{\alpha\beta} r_{ij}) - \frac{c_{\alpha\beta}}{r_{ij}^6}}_{=V_{\alpha\beta}^{\text{kurz}}}, \quad (2.75)$$

wobei  $\alpha := T(i)$ ,  $\beta := T(j)$  und  $i, j \in \{1, \dots, N\}$ . Dafür werden die in Tabelle 2.1 angegebenen zehn Potentialparameter verwendet<sup>24</sup>.

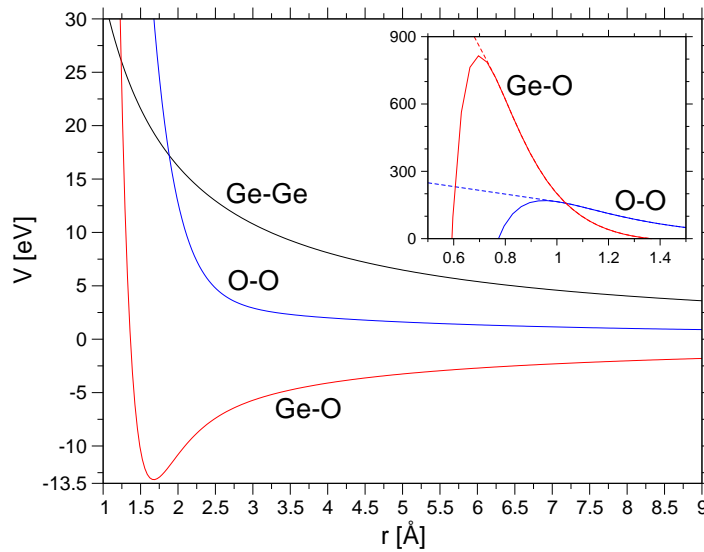
Dieses Potential ist gezeichnet in Abb. 2.2, wobei die angebrachten Potentialkorrekturen (im eingesetzten Graphen) wegen des unphysikalischen Verhaltens zu kleinen Abständen hin zu beachten sind. In dieser Arbeit wurde als Potentialkorrektur eine einfache lineare Fortsetzung (bei der die Kräfte stetig bleiben) gewählt, die etwas oberhalb des Wendepunktes des Potentials angesetzt wurde, nämlich bei 0,75 Å für die Ge-O-Wechselwirkung bzw. 1,0 Å für O-O. Man erkennt deutlich, daß sie bei einer viel zu großen Energiebarriere liegen, um unter normalen Bedingungen, d.h. einer physikalisch sinnvollen Temperatur und einer halbwegs stimmigen Konfiguration, aktiv werden zu können.

<sup>24</sup>Die angegebenen Parameter entsprechen (unter Umrechnung der Einheiten) dem ersten angegebenen (unskalierten) Parametersatz von Oeffner und Elliott aus [65].

## 2. SIMULATIONSMETHODEN

Ladungen		kurzreichweitige Wechselwirkungen			
$q_{\text{Ge}}$	$q_{\text{O}}$	$\alpha - \beta$	$a_{\alpha\beta}$ [eV]	$b_{\alpha\beta}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	$c_{\alpha\beta}$ [ $\text{eV}\text{\AA}^6$ ]
1,5	-0,75	Ge-Ge	0	0	0
		Ge-O	208011,52	6,129329	236,653
		O-O	7693,522	3,285108	131,09

**Tabelle 2.1:** Potentialparameter des Oeffner-Elliott-Potentials. Man beachte, daß die zwei Partialladungen  $q_{\text{Ge}}$ ,  $q_{\text{O}}$  aufgrund der Ladungsneutralität des Gesamtsystems nur einen Freiheitsgrad darstellen und gemäß  $q_{\text{O}} = -\frac{1}{2}q_{\text{Ge}}$  zusammenhängen.



**Abbildung 2.2:** Potential von Oeffner und Elliott; gezeichnet sind alle drei Paarwechselwirkungen. Im kleinen Einsatzgraphen sind die verwendeten linearen Potentialfortsetzungen gestrichelt wiedergegeben.

Strenggenommen müßte man bei der Wahl einer Fortsetzung natürlich eine größere Sorgfalt walten lassen. In den Untersuchungen im Rahmen der Parametrisierung eigener Potentiale (siehe Kapitel 5.3) führten derartig einfache Ansätze zu großen Problemen mit einer nicht mehr erfüllten Energieerhaltung in Form einer Energiedrift, sobald die Potentialfortsetzung aktiv wurde. Grundsätzlich sollten stetige Kräfte für Energieerhaltung ausreichen (vgl. [2], S. 145f.). Doch die Erfahrung zeigt, daß ein im gesamten Definitionsbereich mindestens zweifach stetig differenzierbares Potential, d.h. eines mit stetigen Kraftableitungen, erforderlich ist, um in mikrokanonischen Simulationen eine Energiedrift auch in sehr unäquibrierten Systemen mit großen Kräften bzw. über längere Zeiten zu vermeiden. Dies stellt dieselbe Forderung natürlich auch an eine Potentialfortsetzung insbesondere im Punkt der Fortsetzung.

Jedoch war diese Vorsicht für die Simulationen mit dem OE-Potential nicht erforderlich, da die fraglichen extrem kurzen Teilchenabstände nur in Extremfällen völlig

unäquibrierter Konfigurationen auftreten können. Faktisch ist die Potentialfortsetzung in keiner einzigen Simulation dieser Arbeit aktiv geworden.<sup>25</sup>

Bedingt durch die endliche Systemgröße müssen die Potentialterme bei gewissen Entfernungen abgeschnitten werden. Diese *Abschneideabstände* (auch *Cutoff-Radien* genannt) wurden für alle Simulationen einheitlich mit  $r_c^{\text{Ge-O}} = r_c^{\text{O-O}} = 7,5 \text{ \AA}$  für die kurzreichweitigen Terme  $\sim c_1 e^{-c_2 r} - c_3/r^6$  gewählt. Um diesen Wert zu bestimmen – der entsprechende Radius bei den SiO<sub>2</sub>-Vorgängerarbeiten betrug  $5,5 \text{ \AA}$  –, wurden mikrokanonische (*NVE*) Simulationen bei 4000 K mit einer Konfiguration einer, um negative Drücke zu vermeiden, höheren als der experimentellen Dichte von amorphem GeO<sub>2</sub> durchgeführt.<sup>26</sup> Es wurde dann gerade der kleinste Abschneideabstand ausgewählt, bei dem der sich einstellende Überdruck sein Minimum erreichte.<sup>27</sup> Für den Realraumanteil der Ewaldsumimation findet der bereits in Abschnitt 2.1.3 angegebene Abschneideradius  $r_c^{\text{ew}} = 10,15 \text{ \AA}$  Verwendung.

Unter Berücksichtigung einer Verschiebung des Potentials auf 0, um Stetigkeit zu gewährleisten, bekommen die Potentialterme damit folgende Gestalt:

$$\tilde{V}_{\alpha\beta}^{\text{kurz}} = \begin{cases} V_{\alpha\beta}^{\text{kurz}}(r_{ij}) - V_{\alpha\beta}^{\text{kurz}}(r_c^{\alpha\beta}), & \text{für } r_{ij} \leq r_c^{\alpha\beta} \\ 0, & \text{für } r_{ij} > r_c^{\alpha\beta}, \end{cases} \quad (2.76)$$

mit  $\alpha \in \{\text{Ge}, \text{O}\}$ ,  $\beta = \text{O}$ . Analog wird mit dem Realteil  $S_1$  des Coulombanteils  $V_C(\{\mathbf{r}_i\})$  verfahren (vgl. Gln. (2.18) bzw. (2.29) in Abschnitt 2.1.3).

Zusätzlich muß jedoch noch die *Stetigkeit der Kräfte* sichergestellt werden. Ohne diese weitere Veränderung (neben der Kleinabstandsfortsetzung) hätte das Potential am Cutoff-Abstand  $r_c^{\alpha\beta}$  bzw.  $r_c^{\text{ew}}$  bedingt durch Abschneiden und Verschiebung auf 0 eine Nichtdifferenzierbarkeitsstelle – verbunden mit einer Unstetigkeit der Kräfte, da diese ebenfalls abgeschnitten werden. Aus diesem Grund werden an die Potentialterme, die abgeschnitten werden, schnellabfallende quadratische Exponentialterme hinzumultipliziert. Das hat den Vorteil, daß das Potential in den Punkten  $r_c$  bzw.  $r_c^{\text{ew}}$  unendlich oft stetig differenzierbar wird, die Veränderung des Potentialverlaufs selbst aber dank des schnellen Abfalls des hinzumultiplizierten Faktors minimal ist.

Damit modifizieren sich die kurzreichweitigen Terme  $V_{\alpha\beta}^{\text{kurz}}$  wie folgt:

$$\hat{V}_{\alpha\beta}^{\text{kurz}}(r_{ij}) = V_{\alpha\beta}^{\text{kurz}} \cdot \exp\left(-\frac{d}{(r_{ij} - r_c^{\alpha\beta})^2}\right), \quad (2.77)$$

<sup>25</sup>Der Einwand der fehlenden Energieerhaltung einer Potentialfortsetzung gilt übrigens auch für die Vorgängerarbeiten (dort bei SiO<sub>2</sub>), etwa [39, 48, 80, 91, 104, 107], deren parabolische Fortsetzung am lokalen Maximum des Potentials ebenfalls am Fortsetzungspunkt nicht zweimal stetig differenzierbar ist, doch auch dort sind die fraglichen Abstände so klein, daß die Potentialfortsetzung in normalen Simulationen keine größere Rolle spielt.

<sup>26</sup>Da das OE-Potential auf Basis von  $\alpha$ -Quarz parametrisiert wurde, wurde hierzu dessen experimentelle Dichte von  $4,28 \text{ gcm}^{-3}$  als Vergleichsbasis verwendet.

<sup>27</sup>Die Wahl der Abschneideabstände  $r_c^{\alpha\beta}$  hat einen Einfluß auf die sich in *NpT*-Simulationen einstellenden experimentellen Dichten (bzw. den entstehenden Druck bei konstantem Volumen). Meist sinkt die Dichte etwas, wenn man  $r_c^{\alpha\beta}$  kleiner wählt. In dieser Arbeit wurde dieser Effekt auch beobachtet bei den Fits eigener Potentiale, für die auch die Cutoff-Abhängigkeit des Boxvolumens untersucht wurde, vgl. Kapitel 5.3.2.

der Realraumteil des Potential-Coulombterms, d.h. der erste Term in Gl. (2.29), wird analog modifiziert zu

$$\hat{V}_C^r(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j>i \\ r_{ij}<r_c^{\text{ew}}}} \frac{q_i q_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij}) \cdot \exp\left(-\frac{d_{\text{ew}}}{(r_{ij} - r_c^{\text{ew}})^2}\right). \quad (2.78)$$

Als Werte für  $d_{\text{ew}}$  und  $d$  werden wie in der Arbeit von Winkler ([107], S.25)  $d_{\text{ew}} = d = 0,05 \text{ \AA}^2$  verwendet. Damit verändern sich auch die Kräfte zu:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{F}}_i^{\text{kurz}} = & \sum_{\substack{j=1 \\ 0 < r_{ij} < r_c}}^N \left( -\frac{\partial V_{\alpha\beta}^{\text{kurz}}(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} + V_{\alpha\beta}^{\text{kurz}}(r_{ij}) \frac{2d}{(r_{ij} - r_c)^3} \cdot \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right) \\ & \cdot \exp\left(-\frac{d}{(r_{ij} - r_c^{\alpha\beta})^2}\right). \end{aligned} \quad (2.79)$$

Analog wird für den Realraumanteil der Coulombkraft, d.h. die erste Zeile in Gl. (2.30), vorgegangen.

### 2.1.5.2 Zeitschrittweite und Simulationseinheiten

Für die numerische Integration der damit gegebenen Bewegungsgleichungen gemäß des Velocity-Verlet-Algorithmus ist die *Zeitschrittweite*  $h$  von großer Bedeutung. Sie wurde in den Simulationen auf  $h = 0,12$  in Programmzeiteinheiten gesetzt, was einem Realzeitschritt von  $h \approx 1,23$  fs entspricht und damit etwas kleiner ist als in den SiO<sub>2</sub>-Simulationen der Vorgängerarbeiten [39, 48, 80, 91, 104, 107].

Als *Massen* der Teilchen werden die mittleren Atommassen von Germanium bzw. Sauerstoff verwendet, also  $m_{\text{Ge}} = 72,61$  u, bzw.  $m_{\text{O}} = 15,9994$  u.

Mit diesen Angaben liegen die *Basiseinheiten für die Simulation* nahe, nämlich ein System auf der Basis von Å, eV und u für Länge, Energie bzw. Masse. Da während einer Simulation auch andere Größen benötigt werden bzw. ausgegeben werden sollen, nämlich u.a. Temperaturen, Zeiten und Drücke, werden diese gemäß der Übersicht in Tabelle 2.2 umgerechnet.

Die laufenden Ausgaben des Programmes wurden jedoch so angepaßt, daß sie immer in Realeinheiten erfolgen, nämlich ps für Zeiten, K für Temperaturen und GPa für Drücke (neben den Basiseinheiten wie Å und eV, die nicht umgerechnet werden müssen). Dabei muß für die Zeit natürlich noch die Zeitschrittweite  $h$  mitberücksichtigt werden, so daß sich für  $t_{\text{real}}$  in Abhängigkeit von der Zeit in Programmeinheiten  $t_{\text{sim}}$  ergibt:

$$t_{\text{real}} [\text{ps}] = t_{\text{sim}} \cdot 1,01805095 \cdot 10^{-2} [\text{ps}].$$

Eine weitere Größe, die in dieser Arbeit eine Rolle spielen wird, ist die Dichte des Systems. Da sie bekanntlich über  $\rho := \frac{m_{\text{ges}}}{V}$  aus der Gesamtmasse des Systems  $m_{\text{ges}}$  (hier gemessen in u) und dem Volumen  $V$  der Simulationsbox (hier gemessen in Å<sup>3</sup>) definiert

Größe	Simulationseinheit
Länge	$\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$
Energie	$\text{eV} = 1,60217653 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Masse	$u = 1,66053886 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Temperatur	$\text{eV}/k_B = \frac{1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,3806505 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}} = 1,16045048 \cdot 10^4 \text{ K}$
Zeit	$\text{\AA} \sqrt{u/\text{eV}} = 1,01805095 \cdot 10^{-14} \text{ s} = 10,1805095 \text{ fs}$
Druck	$\text{eV}/\text{\AA} \cdot \text{\AA}^{-2} = \text{eV}/\text{\AA}^3 = 160,21765 \text{ GPa}$
Geschwindigkeit	$\text{\AA}/(\text{\AA} \sqrt{u/\text{eV}}) = \sqrt{\frac{\text{eV}}{u}} = 9,822691 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$
Kräfte	$\text{eV}/\text{\AA}$ (für interne Zwecke)

**Tabelle 2.2:** Übersicht über die verwendeten Simulationseinheiten. Die Zahlenwerte für die Umrechnung stammen aus [90, 110].

ist, ist auch für sie eine Übertragung von der generischen Einheit  $u/\text{\AA}^3$  in makroskopische Einheiten ( $\text{g}/\text{cm}^3$  bzw.  $10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$ ) erforderlich. Unter Berücksichtigung, daß reine  $\text{GeO}_2$ -Systeme in der klassischen MD in kubischen Simulationsboxen mit Länge  $L$  simuliert werden sollen, ergibt sich für die Dichte:

$$\rho = \frac{m_{\text{ges}}}{V} = \frac{N_{\text{Ge}}m_{\text{Ge}} + N_{\text{O}}m_{\text{O}}}{L^3}, \quad \text{mit}$$

$$[\rho_{\text{sim}}] = \frac{u}{\text{\AA}^3} = 1,66053886 \frac{10^3 \text{ kg}}{\text{m}^3} = 1,66054 \text{ gcm}^{-3} = [\rho_{\text{real}}],$$

also  $\rho [\text{gcm}^{-3}] = 1,66054 \cdot \rho [u/\text{\AA}^3]$ .

### 2.1.5.3 Systemgröße, Parameter für Thermostat und Barostat

Es soll nun näher auf die Wahl der Systemgröße sowie der benötigten Parameter für Thermostat und Barostat eingegangen werden.

Das System muß groß genug sein, um alle zu betrachtenden Größen in ihrer charakteristischen Längenskala abbilden zu können, sowie um sogenannte *Finite-Size-Effekte*, verursacht durch die endliche Größe der Simulationsbox, zu vermeiden. Andererseits muß es natürlich klein genug sein, um eine effiziente Berechnung zu gewährleisten.

In dieser Arbeit wurde eine Systemgröße von 1152 Teilchen gewählt, 384 Ge- und 768 O-Atome, was beim hier verwendeten OE-Potential in  $NpT$ -Simulationen mit äußerem Druck  $p_E = 0$  zu Boxgrößen zwischen 26,6  $\text{\AA}$  (bei der niedrigsten Temperatur von 2530 K) und 28,4  $\text{\AA}$  (bei der höchsten Temperatur von 6100 K) führt. Auf die untersuchten Temperaturen wird aber in Unterabschnitt 2.1.5.6 noch genauer eingegangen. Diese Boxgröße ist damit völlig ausreichend, um Strukturgrößen bis zu Radien von 10  $\text{\AA}$  und sogar darüberhinaus zu untersuchen. Da der erste Peak im Strukturfaktor

bei  $q \approx 1,5 \text{ \AA}^{-1}$  liegt, entsprechend einer Längenskala von etwa 3-5  $\text{\AA}$ , sind die Boxgrößen somit völlig ausreichend für die Untersuchung des Systems.

Die klassischen Simulationen zu dieser Arbeit wurden in verschiedenen thermodynamischen Ensembles durchgeführt. Dies waren im wesentlichen das  $NpT$ -Ensemble für die Äquilibration des Systems bei einer bestimmten Temperatur, wobei als äußerer Druck  $p_E = 0$  vorgegeben wurde; sowie das mikrokanonische Ensemble ( $NVE$ ), welches für die Produktionsläufe verwendet wurde, d.h. die Läufe, in denen die statischen und dynamischen Größen bestimmt wurden.

Für die  $NpT$ -Äquilibrationläufe war dementsprechend die Verwendung eines Thermostaten sowie eines Barostaten nötig. Dazu wurden der Maxwell-Boltzmann-Thermostat von Andersen sowie der Andersen-Barostat verwendet.

Für die Wahl des *Thermostatparameters*, gemäß den Ausführungen in Abschnitt 2.1.4.1 gerade die Ziehungsfrequenz  $\nu = 1/t_T$ , muß wie dort beschrieben darauf geachtet werden, daß man einen guten Kompromiß zwischen Temperatureinhaltung und keinen zu großen Störungen des Systems durch zu häufiges Neuziehen der Geschwindigkeiten findet. In dieser Arbeit wird ein Ziehungsintervall von  $t_T = 150$  Zeitschritte  $\approx 183$  fs verwendet. In den Vorgängerarbeiten zu silikatischen Systemen lagen die verwendeten Intervallängen in derselben Größenordnung, mit etwa  $t_T \approx 81$  fs bei Horbach [39] und  $160 \text{ fs} \lesssim t_T \lesssim 240 \text{ fs}$  bei Knoth [48].

Der *Barostatparameter*, die fiktive Kolbenmasse  $M$  (vgl. Abschnitt 2.1.4.2), wird auf den bewährten Wert aus den  $\text{SiO}_2$ -Simulationen gleicher Systemgröße früherer Arbeiten gesetzt, nämlich  $M = 8 \cdot 10^{-3} \text{ u}$ , der sich auch hier als gut funktionierend herausgestellt hat. Bei dieser Wahl der Kolbenmasse wird der Einschwingvorgang nicht zu stark – etwa hin zu einem Kriechfall – bedämpft, außerdem stellt sich die neue Systemgröße in der Regel innerhalb der ersten Pikosekunden ein.

### 2.1.5.4 Nachbarlisten und Parallelisierung

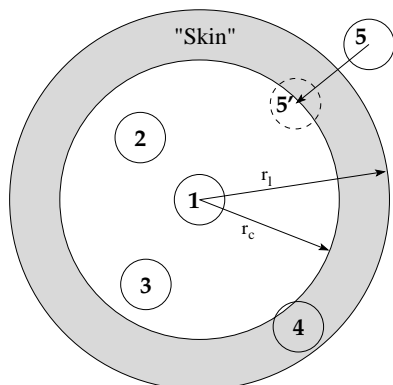
Gerade bei längeren Simulationsläufen oder großen Systemen ist es wichtig, eine weitere Optimierung einzuführen, nämlich die Benutzung von *Nachbarlisten*. Sie speichern die jeweilige Nachbarschaft eines jeden Teilchen und sind dann nützlich, wenn man nicht mehr in jedem Simulationsschritt für jedes Teilchen  $i \in \{1, \dots, N\}$  sämtliche anderen  $N$  Teilchen überprüfen muß, ob sie in Wechselwirkungsabstand mit  $i$  sind. Hier wird die Methode der sog. *Verlet-Nachbarlisten* nach dem Buch von Allen und Tildesley (siehe [2], S. 147ff.) verwendet.

Das Verfahren, skizziert in Abb. 2.3, beruht darauf, daß jede Wechselwirkung einen Abschneideabstand  $r_c$  hat.<sup>28</sup> Bei Anlegen der Nachbarliste für Teilchen  $i$  werden nun jedoch nicht nur alle Teilchen  $j \in \{1, \dots, N\}$  berücksichtigt, die einen Abstand  $r_{ij} \leq r_c$  haben, sondern auch diejenigen, die einen Abstand  $r_{ij} \leq r_l$ , mit  $r_l > r_c$  haben, im Bild sind das die Teilchen 1-4. Der Vorteil dieser sogenannten „Haut“ (engl. skin) der Dicke  $r_l - r_c$  ist, daß die Nachbarliste solange nicht Neuberechnet werden muß, solange sich

---

<sup>28</sup>Das gilt wie in Abschnitt 2.1.3 gesehen auch für langreichweitige Wechselwirkungen wie die Coulomb-Wechselwirkung, wo mit Hilfe der Ewald-Summationsmethode die Realraumsummation bei einem bestimmten Abstand abgebrochen, also abgeschnitten wird.

kein Teilchen weiter als die Hälfte eben dieser Dicke bewegt hat. Im Bild löst das sich von 5  $\rightarrow$  5' bewegende Teilchen somit eine Neuberechnung der Nachbarliste aus.



**Abbildung 2.3:** Prinzip der Verlet-Nachbarlisten.

Kommen in der Simulation verschiedene Abschneideradien vor (etwa wie in dieser Arbeit mit einem größeren Radius für die Coulomb-Wechselwirkung), wird  $r_c$  als das Maximum der vorhandenen Abschneideradien gesetzt. Der Parameter  $r_l$  ist demhingegen frei wählbar und muß in Abwägung der beiden folgenden Extreme bestimmt werden:

Ist  $r_l \approx r_c$ , so müssen zwar nur wenige überflüssige Teilchen in der Nachbarliste mitgenommen werden, jedoch muß sie fast bei jedem Simulationsschritt Neuberechnet werden, wobei alle Teilchen betrachtet werden müssen.

Ist  $r_l \gg r_c$ , so muß die Nachbarliste fast nie Neuberechnet werden, jedoch enthält sie dann fast alle Teilchen, was die Ersparnis wiederum zunichte macht.

Bei den hier durchgeführten Simulationen wurde  $1,15 r_c^{\text{ew}} \leq r_l \leq 1,35 r_c^{\text{ew}}$  gesetzt. Es ist jedoch zu erwähnen, daß man bei den verwendeten Simulationsboxgrößen von minimal 26,6 Å (vgl. Unterabschnitt 2.1.5.3) in der Wahl von  $r_l$  sowieso relativ eingeschränkt ist.

Für die niedrigsten betrachteten Temperaturen werden aufgrund der zunehmenden Viskosität des Systems die Relaxationszeiten sehr lang, weswegen auch sehr große Simulationsdauern bis zu 12 ns erforderlich waren (siehe auch Abschnitt 2.1.5.6). Diese sind in vernünftiger Zeit nicht mehr auf Einzelprozessorrechnern zu rechnen, weswegen eine *Parallelisierung* des Codes erforderlich wurde, um Rechenzeit durch Benutzung eines parallelen Großrechners zu sparen. Da der Großteil der benötigten Rechenzeit des Programms in den Kraft- und Energieberechnungsroutinen verbraucht wird, ist eine Parallelisierung des Programmes gut möglich<sup>29</sup>, wie in Vorgängerarbeiten [39, 107] (siehe S. 20 bzw. S. 33) gezeigt werden konnte.

<sup>29</sup>Nicht jedes Programm, welches hinreichend viel Rechenzeit braucht, ist für eine Parallelisierung geeignet. Damit dies sinnvoll ist, müssen viele Rechnungen unabhängig voneinander durchgeführt werden können, was für eine Simulation im Besonderen bedeutet, daß ein einzelner Simulationsschritt aus vielen Rechnungen bestehen muß, die nur in Kenntnis des oder eines vorherigen Schrittes, nicht aber von Teilergebnissen desselben Schrittes abhängig sind. So sind entsprechende Simulationen, in denen sehr viele unaufwendige Schritte hintereinander (also voneinander abhängig) durchgeführt werden müssen (wie z.B. oft in Monte-Carlo-Simulationen der Fall) nur schlecht oder gar nicht parallelisierbar.

Die Parallelisierung erfolgte unter Verwendung der *Message Passing Interface*-Bibliotheken (kurz MPI) [111] nach folgendem Prinzip:

1. Gleichmäßige Aufteilung der  $N$  Teilchen auf  $n$  Prozessoren. Die Gesamtfelder von Positionen und Geschwindigkeiten werden mittels der MPI-Befehle `MPI_BROADCAST`, `MPI_SCATTER` und `MPI_REDUCE_SCATTER` auf die lokalen Teilfelder der einzelnen Prozessoren übertragen.
2. Berechnung der Kräfte und Energien eines Schrittes durch jeden Prozeß jeweils für seinen Teil der Teilchen (unter Kenntnis der Positionen und Geschwindigkeiten des vorherigen Schrittes). Dabei rechnet jeder Prozessor mit seinem Teilfeld.
3. Zusammenführen aller Teilfelder und Teilergebnisse mit den MPI-Befehlen `MPI_GATHER`, `MPI_ALLGATHER` und `MPI_ALLREDUCE`, damit die Gesamtfelder (etwa Positionen) und kollektive Größen (etwa Energien) wieder aktualisiert werden.

Gesondert zu beachten ist die Rolle des Hauptprozesses, im allgemeinen mit der internen Prozeßnummer 0 versehen, wobei alle  $n$  Prozesse von 0 bis  $n - 1$  durchnummeriert sind: Er ist der einzige Prozeß, der Ein-/Ausgabeoperationen zu externen Medien (Dateizugriffe und dergleichen) durchführen darf. Diese Beschränkung ist wichtig, würden sich doch sonst alle Prozesse mit dem Lesen oder Schreiben gegenseitig in die Quere kommen und alle Ergebnisse im günstigsten Fall  $n$ -Mal hintereinander schreiben, im ungünstigsten völlig unkontrolliert.

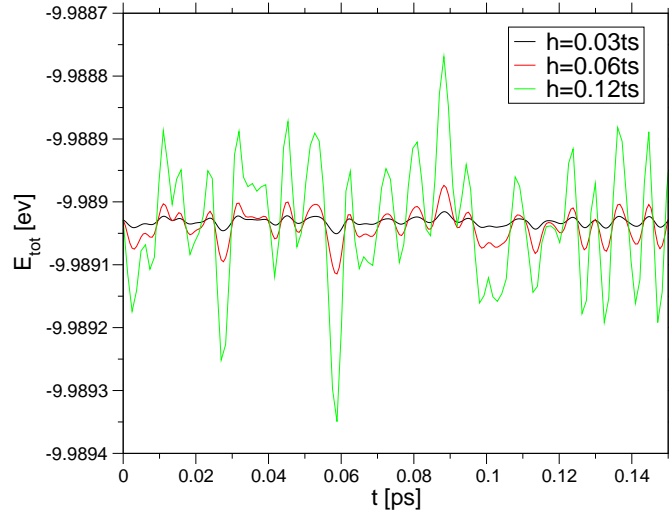
Ferner muß bei der Parallelisierung berücksichtigt werden, daß nicht alle Prozesse gleichzeitig mit einer Rechnung fertig werden. Deswegen ist vor die größeren Verteil- bzw. Zusammenfassungsbefehle jeweils ein MPI-Synchronisierungsbefehl `MPI_BARRIER` zu setzen.

### 2.1.5.5 Praxistest der Implementation und Energietest

Ob die Implementation richtig erfolgt ist, kann man recht zuverlässig anhand eines *Energietests* erkennen. Bei einem solchen wird untersucht, ob die Gesamtenergie  $E = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}$  des Systems erhalten ist und wie sich die Fluktuationen  $\delta E = E - \langle E(t) \rangle$  aufgrund des Diskretisierungsfehlers verhalten. Gemäß Herleitung (vgl. Abschnitt 2.1.2) ist der Velocity-Verlet-Algorithmus von zweiter Ordnung in der Zeitschrittweite  $h$ , d.h. die Energiefluktuationen müssen quadratisch mit  $h$  zunehmen. Hat man Fehler bei der Potentialimplementation gemacht, so daß dieses nicht mehr zweimal stetig differenzierbar<sup>30</sup> ist, oder hat man Fehler in den Energie- oder Krafttroutinen, so macht sich das ziemlich schnell durch mangelnde Energieerhaltung bemerkbar, ist der Verlet-Algorithmus fehlerhaft implementiert, so wird sich ein von  $h^2$  abweichendes Skalierungsverhalten einstellen. Beispielhaft ist in Abb. 2.4 der Verlauf des Energietests für die Implementation des OE-Potentials bei 4000 K gezeigt. In ihr ist deutlich das Skalierungsverhalten der Energieschwankungen  $\delta E \sim h^2$  zu erkennen.

---

<sup>30</sup>Vgl. hierzu auch die Argumentation in Unterabschnitt 2.1.5.1.



**Abbildung 2.4:** Energietest der Implementation des OE-Potentials bei 4000K für die Zeitschrittweiten  $h \in \{0,03; 0,06; 0,12\}$  in Programmzeiteinheiten.

### 2.1.5.6 Startkonfigurationen, simulierte Temperaturen, Lauflängen

Den Ausgangspunkt der Simulationen bildete die Starttemperatur  $T = 4000$  K. Zunächst wurde bei dieser Temperatur eine aus früheren Arbeiten bereits vorhandene  $\text{SiO}_2$ -Konfiguration derselben Teilchenzahl von 1152 Teilchen im  $NVT$ -Ensemble relaxiert, um (aus Zwischenkonfigurationen mit zeitlichem Abstand) insgesamt 8  $\text{GeO}_2$ -Konfigurationen zu erhalten. Diese Konfigurationen wurden dann im  $NpT$ -Ensemble bei Außendruck  $p_E = 0$  GPa unabhängig voneinander weiteräquilibriert, damit sich die der Temperatur angemessene Boxgröße, d.h. Systemdichte, einstellte. Die so erhaltenen Konfigurationen bildeten den Ausgangspunkt für die Abkühlung oder Aufheizung auf die übrigen Temperaturen, die in Form von sog. *Quenches* erfolgte, d.h. dem sofortigen Abschrecken auf die Zieltemperatur. Um diese Temperaturspünge nicht zu groß zu gestalten, wurde sukzessive vorgegangen, d.h. 4000 K dienten als Basis für 3760 K, dieses wiederum für 3580 K, usw. Für die höheren Temperaturen geschah dies genauso. Auf diese Weise wurden insgesamt 14 verschiedene Temperaturen eingestellt.

Bei jeder betrachteten Temperatur wurde folgende Präparationsmethodik eingehalten:

1. *Äquilibrierungsläufe* im  $NpT$ -Ensemble für jede der 8 Konfigurationen in ausreichender Simulationsdauer  $t_s^{\text{eq}}(T)$ , so daß von Äquilibrierung des Systems ausgegangen werden konnte. Kriterium war dabei ein erreichtes mittleres Verschiebungsquadrat von  $30 \text{ \AA}^2$  für die langsamere Teilchensorte (Ge), entsprechend einer mittleren Verschiebung der Teilchen von ca.  $5,5 \text{ \AA}$ .
2. *Produktionsläufe* im mikrokanonischen Ensemble mit einer Simulationsdauer  $t_s^{\text{pr}}(T) \approx t_s^{\text{eq}}(T)$  für alle 8 Konfigurationen.<sup>31</sup> Dafür wurden alle Endkonfigurationen der Äquilibrierungsläufe auf die mittlere Boxgröße aller Läufe der letzten

<sup>31</sup>In der Praxis lassen sich diese Läufe übrigens auch mit dem  $NpT$ -Simulationsprogramm durchführen, indem für das Zeitintervall des Thermostaten  $t_T > t_s^{\text{pr}}$  angesetzt wird, sowie eine „un-

50 Ausgabeintervalle (ca.  $1/1000 t_s^{\text{eq}}(T)$ ) skaliert und die Gesamtenergie  $E_{\text{tot}}$  auf die mittlere Gesamtenergie aller Läufe (mit derselben Mittelungsbasis) gesetzt.

Die für die Simulationen bei einer bestimmten Temperatur anzusetzenden Lauflängen (gemäß dem obengenannten Kriterium für das Verschiebungsquadrat) lassen sich grob aus der graphischen Auftragung der Diffusionskonstanten abschätzen, mittels Extrapolation bereits bekannter Werte und Einsetzen in die Einsteinrelation (über die auch die Diffusionskonstanten berechnet werden):

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{6t} \implies t_{\text{sim}} \approx \frac{6D}{30 \text{ \AA}^2}.$$

Auf diese Thematik wird genauer in Kapitel 4.1.2 eingegangen.

Ferner wurden noch Abkühläufe mit drei verschiedenen Abkühlraten gestartet, jeweils von 2750 K  $\searrow$  0 K, um das Dichteverhalten beim Einfrieren auf Raumtemperatur zu untersuchen – wieder jeweils mit acht unabhängigen Konfigurationen, um eine bessere Statistik zu erreichen. Natürlich fiel das System dabei aus dem Gleichgewicht, was zu niedrigen Temperaturen hin jedoch nicht zu vermeiden ist, da es sich bei  $\text{GeO}_2$  bekanntlich um einen Glasbildner handelt, siehe auch die Entwicklung der Simulationsdauern zur niedrigsten Temperatur von 2530 K hin in Tabelle 2.3.

Mit den aus dem längsten Abkühllauf erhaltenen eingefrorenen Konfigurationen wurden dann noch kurze Simulationsläufe bei 300 K durchgeführt, um die strukturellen Größen in der Glasphase zu bestimmen.

Darüberhinaus wurden, um in den Vergleichen mit CPMD-Simulationen (Einzelheiten zu CPMD in Unterkapitel 2.2) sog. *Finite-Size-Effekte* ausschließen zu können, 2 verschiedene 60-Teilchen-Systeme mit je 20 voneinander unabhängigen Konfigurationen bei 3760 K simuliert. Die Äquilibrierungsphasen wurden dabei zum einen im  $NpT$ -Ensemble bei äußerem Druck 0 GPa, zum anderen im  $NVT$ -Ensemble bei derselben Boxlänge von  $L = 10,023 \text{ \AA}$  wie den CPMD-Systemen ausgeführt. Ausführlich werden diese Läufe in Kapitel 3.7 beschrieben.

Alle durchgeführten Läufe sind als Übersicht in Tab. 2.3 aufgeführt.

Der *Zeitaufwand* für klassische MD beträgt für das hier betrachtete System etwa 20000 Schritte pro Stunde auf modernen Arbeitsplatzrechnern (Einprozessorrechner, 2 GHz Taktfrequenz). Dank Parallelisierung konnten die drei tiefsten Temperaturen auf dem Großrechner JUMP (Jülich Multiprocessor) wesentlich zügiger simuliert werden; in den dort üblichen 4 h-Zeitfenstern konnten knapp 720000 Schritte, d.h. 180000 Schritte/h auf 32 Prozessoren durchgeführt werden. Einzelheiten zur Verwendung dieses Großrechners werden in Abschnitt 2.2.4.5 gegeben.

**Statistik** In dieser Arbeit wurden (analog zu den Vorgängerarbeiten), um eine gute Statistik zu erhalten, bei den Produktionsläufen nicht nur 8 unabhängige Läufe (engl. runs) durchgeführt, sondern ferner in jedem Run in logarithmischen Zeitabständen

---

endlich“ große Kolbenmasse für den Barostaten (verwendet wird  $M = 4 \cdot 10^{23}$  u) bei gleichzeitiger Nullsetzung der Volumengeschwindigkeit,  $\dot{V} := 0$ .

## normale Simulationen

Temperatur [K]	$t_s^{\text{eq}}$ (#Sim.schritte)	$t_s^{\text{eq}}$ [ps]	mittl. Boxgröße $\bar{L}$ [Å]
6100	40000	48,9 ps	28,47
5200	10000	12,2 ps	27,55
4700	10000	12,2 ps	27,30
4300	30000	36,6 ps	27,10
4000	40000	48,9 ps	26,96
3760	80000	97,7 ps	26,85
3580	110000	134,4 ps	26,83
3400	200000	244,3 ps	26,82
3250	260000	317,6 ps	26,73
3000	300000	366,5 ps	26,67
2900	700000	0,855 ns	26,66
2750	$4,5 \cdot 10^6$	5,50 ns	26,65
2640	$4,5 \cdot 10^6$	5,50 ns	26,60
2530	$9,8 \cdot 10^6$	11,97 ns	26,58

## Abkühläufe

Temperaturbereich	# Sim.schritte	Laufdauer [ns]	Abkühlrate [K/s]
2750 K $\searrow$ 0 K	100000	0,1222	$2,251 \cdot 10^{13}$
2750 K $\searrow$ 0 K	$1,0 \cdot 10^6$	1,222	$2,251 \cdot 10^{12}$
2750 K $\searrow$ 0 K	$2,0 \cdot 10^6$	2,443	$1,126 \cdot 10^{12}$

## Vergleichsläufe

T [K]	$t_s^{\text{eq}} / t_s^{\text{prod}}$ (# Sim.schritte)	$\bar{L}$ [Å]	# Läufe	System & Ensemble
300	50000 / 50000	26,22	8	1152 T., $N_p T / NVE$
3760	330000 / 100000	10,452	20	60 T., $N_p T / NVE$
3760	330000 / 100000	10,023	20	60 T., $NVT / NVE$

**Tabelle 2.3:** Übersicht über die mit klassischer MD simulierten Systeme

Konfigurationen herausgeschrieben, wobei jeweils  $\approx 200$  Zeitpunkte bestimmt wurden. Zur zusätzlichen Verbesserung dieser zeitlichen Statistik wurde die gesamte Simulationszeit  $t_s$  in überwiegend 4 äquidistante Punkte aufgeteilt, von denen jeweils unabhängig das eben beschriebene logarithmische Herausschreiben startete.

## 2.2 CPMD

Soll eine größere Genauigkeit bzw. eine größere Nähe einer Simulationen zum realen System erreicht werden, so müssen auch die elektronischen Freiheitsgrade explizit berücksichtigt werden. Derartige Simulationen werden unter Bezugnahme auf die ausschließliche Verwendung von Naturkonstanten und quantenmechanischen Grundprinzipien *ab initio*-Simulationen (lat. „vom Anfang“) genannt. Sie haben den Vorteil, daß sie nicht auf ein effektives Wechselwirkungspotential angewiesen sind, wie etwa die klassische MD in dieser Arbeit auf das Oeffner-Elliott-Potential angewiesen ist.

Die Grundidee von *ab initio*-Simulationen ist, die auf die Kerne wirkenden Kräfte mit Elektronenstrukturrechnungen zu bestimmen, die während der Simulation selbst durchgeführt werden. Das heißt wiederum, daß versucht wird, die zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) = \mathcal{H}\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) \quad (2.80)$$

approximativ zu lösen. Dabei ist  $\Phi$  die Gesamtwellenfunktion des Systems in Abhängigkeit von den Freiheitsgraden (Ortskoordinaten) der Kerne (Ionen)  $\mathbf{R}_I, I \in \{1, \dots, N\}$  und der Elektronen  $\mathbf{r}_i, i \in \{1, \dots, n\}$  und  $\mathcal{H}$  der Hamiltonoperator  $\mathcal{H} = T + V$ , der sich in diesem Fall schreibt als:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = T + V &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2 \\ &+ \sum_{i < j} \frac{e^2}{\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|} - \sum_{i, I} \frac{e^2 Z_I}{\|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i\|} + \sum_{I < J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{\|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J\|} \\ &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \mathcal{H}_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}). \end{aligned} \quad (2.81)$$

Häufig wird als Ansatz die Separation der langsamen ionischen und schnellen elektronischen Variablen, die sog. *Born-Oppenheimer-Näherung*, vollzogen:

$$\Phi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}; t) = \Psi(\{\mathbf{R}_I\}, \{\mathbf{r}_i\}; t)\chi(\{\mathbf{R}_I\}; t), \quad (2.82)$$

wobei  $\Psi$  die Elektronen- und  $\chi$  der Ionen-Wellenfunktion ist. Diese Näherung ist immer dann erlaubt, wenn die Grundzustandswellenfunktion der Elektronen Ortsänderungen der Ionen praktisch instantan folgt und die Kopplung der Ionen an die Elektronen nicht allzu stark ist. Das ist allein durch den großen Massenunterschied zwischen Ionen und Elektronen ( $m_e \approx 1/1836 u$ ) meist gegeben. Die Born-Oppenheimer-Näherung bricht jedoch zusammen, wenn Elektronen-Grundzustände entartet sind, etwa im Fall von Supraleitern.<sup>32</sup>

Zusätzlich wird meist als gute Näherung angesetzt, daß sich die Ionen klassisch bewegen und somit nur die Elektronenwellenfunktion betrachtet werden muß. Besonders

---

<sup>32</sup>Beachte auch die diesbezüglichen Ausführungen in den Arbeiten von Tangney [95], S. 5f. oder Pöhlmann [76], S. 42.

wichtig hierfür ist die Aufspaltung von  $\mathcal{H}$  in Gl. (2.81) in die kinetische Ionenenergie sowie  $\mathcal{H}_e$ , da dann nur noch die Schrödingergleichung für  $\mathcal{H}_e$  anstelle von  $\mathcal{H}$  betrachtet werden muß.

Exakt ist die Schrödingergleichung (2.80) jedoch außer für ganz einfache Systeme, wie etwa wasserstoffähnliche Atome und dergleichen, nicht lösbar. Letzten Endes verlagert sich die Approximation von der Wahl des Potentials auf die Wahl des Näherungsverfahrens für die Lösung der Schrödingergleichung.

Unter der Vielzahl von Näherungen und Verfahren wird in dieser Arbeit auf die sehr weit verbreitete Methode *Car-Parrinello Molecular Dynamics* zurückgegriffen, bei der die elektronischen Freiheitsgrade mittels DFT beschrieben werden.

Auf die Car-Parrinello-Methode wird in Abschnitt 2.2.2 näher eingegangen. Zuvor soll jedoch in Abschnitt 2.2.1 für die benötigten Elektronenstrukturechnungen die *Dichtefunktionaltheorie* (DFT) von Hohenberg, Kohn und Sham so eingeführt werden, wie sie in der Implementation des Programmpakets CPMD [112], das für die quantenmechanischen Simulationen dieser Arbeit benutzt wird, Verwendung findet. Dieses Programmpaket setzt ferner Pseudopotentiale zur Näherung des durch die Kernelektronen, d.h. der Nicht-Valenzelektronen, vermittelten effektiven Potentials ein, auf diese wird kurz im Anschluß an die Car-Parrinello-Methode in Abschnitt 2.2.3 eingegangen.

Die nachfolgenden Abschnitte orientieren sich weitgehend an der Darstellung im Review-Artikel von Marx und Hutter [58], S. 14ff. und S. 33ff., eine übersichtliche Einführung in das Thema findet sich auch in [43].

Andere Verfahren außer DFT für Elektronenstrukturechnungen, wie Hartree, Hartree-Fock, Thomas-Fermi, usw. werden in dieser Arbeit nicht verwendet, weswegen auf sie nicht näher eingegangen wird.

## 2.2.1 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (in der Quantenmechanik) beruht im wesentlichen auf dem *Hohenberg-Kohn-Theorem* [37]. Dieses besagt, daß die Grundzustandsenergie eines elektronischen Systems, das mit klassischen Kernen an den Orten  $\{\mathbf{R}_I\}$  wechselwirkt, bestimmt werden kann durch<sup>33</sup>:

$$\min_{\Psi_0} \{ \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle \} = \min_{\{\psi_i\}} E^{KS}(\{\psi_i\}), \quad (2.83)$$

mit  $E^{KS}$  der *Kohn-Sham-Energie*, die als Funktional nur von Einteilchen-Wellenfunktionen  $\psi_i(\mathbf{r})$ ,  $i \in \mathbb{N}_0$ , den sogenannten *Kohn-Sham-Orbitalen* abhängt, die selbst jeweils die Orthonormalitätsbedingung

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}$$

für alle  $i, j \in \mathbb{N}_0$  erfüllen müssen. Die Kohn-Sham-Energie [51] selbst ist definiert über

$$E^{KS}[\{\psi_i\}] = T_s(\{\psi_i\}) + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int V_H(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[n], \quad (2.84)$$

---

<sup>33</sup>für  $\mathcal{H}_e$  beachte die Definition in Gl. (2.81).

mit der Einteilchendichte oder *Elektronenladungsdichte*

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^{\text{besetzte Orbitale}} f_i \|\psi_i(\mathbf{r})\|_{L^2}^2, \quad (2.85)$$

wobei  $f_i$  die ganzzahlige Besetzungszahl ist.

Der erste Term in Gl. (2.84),  $T_s$ , ist die kinetische Energie eines nichtwechselwirkenden Referenzsystems, das – mit derselben Zahl von Elektronen – demselben äußeren Potential ausgesetzt ist:

$$T_s(\{\psi_i\}) = \sum_{i=0}^{\text{besetzte Orbitale}} f_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{\hbar}{2m_e} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle. \quad (2.86)$$

Der zweite Term kommt vom durch die Ionenpositionen festgelegten äußeren Potential:

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = - \sum_I \frac{e^2 Z_I}{\|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}\|} + \sum_{\substack{I, J \\ I < J}} \frac{e^2 Z_I Z_J}{\|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J\|}. \quad (2.87)$$

Dieser Beitrag enthält die Terme der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Ionen sowie die zwischen Ionen untereinander; ersterer verändert sich, werden die Kernelektronen durch Pseudopotentiale ersetzt, siehe auch Abschnitt 2.2.3.

Der dritte Term in Gl. (2.84) modelliert die klassische elektrostatische Energie zweier Ladungswolken, herrührend aus der Elektronendichte  $n$ :

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{\|\mathbf{r} - \mathbf{r}'\|} d\mathbf{r}'. \quad (2.88)$$

Dieses Potential wird üblicherweise *Hartree-Potential* genannt. Der vierte und letzte Term des Kohn-Sham-Energiefunktional ist das Austauschkorrelationsfunktional (engl. *exchange-correlation functional*)  $E_{\text{xc}}[n]$ , der komplexeste aller Terme. Das liegt daran, daß in diesem Term alle übrig bleibenden Elektronenaustausch- und -korrelationseffekte zusammengefaßt werden, sozusagen die Differenz zwischen der exakten Energie und der Kohn-Sham-Zerlegung der übrigen drei Terme.

Das Minimum des Kohn-Sham-Energiefunktional in Gl. (2.83) wird durch Variation des Energiefunktional (2.84) entweder nach der Elektronendichte  $n$  (Gl. (2.85)) oder nach den Orbitalen  $\phi_i$  unter Berücksichtigung der Orthonormalitätsbedingung gebildet. Wird diese Variation nach dem Euler-Lagrange-Formalismus durchgeführt, ergeben sich die folgenden *Kohn-Sham-Gleichungen*:

$$\mathcal{H}_e^{KS} \psi(\mathbf{r}) = \sum_j \lambda_{ij} \psi_j(\mathbf{r}),$$

die sich mit einer geeigneten linearen Transformation auf die Gestalt bringen lassen:

$$\mathcal{H}_e^{KS} \psi_i = \epsilon_i \psi_i. \quad (2.89)$$

Dabei sind die  $\lambda_{ij}$  die zugehörigen Lagrange-Multiplikatoren, die  $\epsilon_i$  die Eigenwerte eines effektiven Einteilchen-Hamiltonoperators  $\mathcal{H}_e^{KS}$ :

$$\mathcal{H}_e^{KS} = -\frac{\hbar}{2m_e}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.90)$$

mit  $V_{xc}(\mathbf{r}) := \frac{\delta E_{xc}(n)}{\delta n(\mathbf{r})}$  als dem Austauschkorrelationspotential.

**Austauschkorrelationsfunktionale** Die Qualität der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie steht und fällt mit der Verfügbarkeit von guten Austauschkorrelationsfunktionalen  $E_{xc}$ . Da dessen exakte Gestalt unbekannt ist, kommt es darauf an, eine (für das jeweilige System) möglichst gute Approximation zu finden.<sup>34</sup> Häufig verwendet werden sogenannte GGA-Ansätze (*General Gradient Approximation*) der Form:

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[n] = \int n(\mathbf{r})\varepsilon_{xc}^{\text{GGA}}(n(\mathbf{r}); \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.91)$$

bei denen das Energiefunktional durch ein Integral über eine Funktion, die nur von der Elektronendichte und deren Gradient abhängt, approximiert wird. Die einfachsten dieser Ansätze, LDA (*Local Density Approximation*) genannt, verwenden sogar nur die Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$ , also  $\varepsilon_{xc}^{\text{LDA}}(n)$ .

Es muß jedoch erwähnt werden, daß nicht automatisch GGA-Ansätze bessere Ergebnisse liefern bzw. geringere Fehler haben als der LDA-Ansatz. Oft ist das wie zu erwarten der Fall, doch bei manchen Systemen bzw. bei manchen physikalischen Eigenschaften führt LDA in den verschiedenen existierenden Parametrisierungen sogar zu besseren Resultaten als die komplexeren GGA.<sup>35</sup> Es hängt immer vom System und vom verwendeten Pseudopotential (siehe Abschnitt 2.2.3) ab, welches Austauschkorrelationsfunktional besser geeignet ist.

Die bekanntesten GGA-Funktionale sind das Austauschfunktional von Becke [6], kombiniert mit einem Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr [53] (BLYP), das von Perdew und Wang (PW91), [69, 71], sowie dessen Verbesserung von Perdew, Burke und Ernzerhof (PBE), [70]. LDA beruht hingegen noch auf der Arbeit von Kohn und Sham [51].

## 2.2.2 Molekulardynamik mit elektronischen Freiheitsgraden: Die Car-Parrinello-Methode

Um die zeitabhängige Schrödingergleichung (2.80) numerisch unter Benutzung der Born-Oppenheimer-Approximation zu lösen gibt es verschiedene Verfahren. Das älteste

<sup>34</sup>Siehe dazu [58], S. 36.

<sup>35</sup>In der Literatur gibt es verschiedene Vergleichsstudien verschiedener Austausch- und Korrelationsfunktionale zu kleinen Molekülen, z.B. von Sprik *et al.* für Wasser [89]. Sie fanden etwa für LDA durchweg leicht bessere Werte für Schwingungsfrequenzen (vibrational frequencies), während Gitterkonstanten, energetische Größen und Winkel etwas besser von GGA-Funktionalen, dort am besten von BLYP, wiedergegeben wurden. Eine ähnliche Aussage für andere Systeme finden Dal Corso *et al.* in [16]. Für weitere Studien siehe die Verweise in beiden Arbeiten [16, 89].

davon ist die sog. *Ehrenfest-Dynamik*<sup>36</sup>, bei dem in jedem Schritt die Bewegungsgleichung  $M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \langle \Psi | \mathcal{H}_e | \Psi \rangle$  neu gelöst werden muß.  $\mathcal{H}_e$  ist darin der Hamiltonoperator für sämtliche elektronischen Wechselwirkungen aus Gl. (2.81). Wegen des sehr hohen Aufwandes verbunden mit einem sehr kleinem Zeitschritt, für den hier die Zeitskala der Elektronenbewegung maßgeblich ist, hat diese Methode jedoch nie größere Verbreitung gefunden.

Ein sehr bekanntes Verfahren ist die *Born-Oppenheimer-Molekulardynamik*<sup>36</sup> [10], die den Aufwand etwa gegenüber Ehrenfest deutlich reduziert, indem die Annahme gemacht wird, daß die Elektronen adiabatisch den positiv geladenen Kernen folgen. Da die Ionen von Schritt zu Schritt ortsfest sind, ist jeweils nur die zeitunabhängige Schrödingergleichung  $\mathcal{H}_e \Psi_0 = E_0 \Psi_0$  zu lösen, bei folgender Bewegungsgleichung

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \min_{\Psi_0} \{ \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle \}. \quad (2.92)$$

Diese Gleichung für den Grundzustand läßt sich auch verallgemeinern für angeregte Zustände.

Der Vorteil dieses Verfahrens ist, daß man relativ große Zeitschritte benutzen kann, der Nachteil ist jedoch, daß in jedem Schritt neu die Energie minimiert werden muß, d.h. die Orbitale aufwendig zurück in den Grundzustand gebracht werden müssen.

In der Methode von Car und Parrinello (*Car-Parrinello Molecular Dynamics*, vorgestellt 1985 in ihrem wegweisenden Artikel [12]) wird versucht, die Nachteile beider Methoden zu überwinden, dennoch aber einen relativ großen Zeitschritt beibehalten zu können. Dies gelingt, indem sie das zweikomponentige klassisch/quantenmechanische<sup>37</sup> Problem abbilden auf ein zweikomponentiges klassisches System mit zwei getrennten Energieskalen. Diese Abbildung des Systems auf eine klassische newtonsche Dynamik erreichen Car und Parrinello, indem sie die folgende Langrangefunktion ansetzen:

$$\mathcal{L}_{CP} = \underbrace{\sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle}_{\text{kinetische Energie}} - \underbrace{\langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle}_{\text{pot. Energie}} + \underbrace{\text{Nebenbedingungen}}_{\text{Orthonormalität}} \quad (2.93)$$

$\mathcal{L}_{CP}$  hängt als Funktion von den Ionenpositionen  $\{\mathbf{R}_I\}$  ab, als Funktional von der Grundzustandswellenfunktion der Elektronen, welche sich, etwa mittels der Slater-Determinante  $\Psi_0 = \det\{\psi_i\}$ , als Funktional der Einteilchenorbitale  $\{\psi_i\}$  darstellen läßt. Die  $\mu_i$  sind die den Orbitalen  $\psi_i$  zugewiesenen „fiktiven Massen“ oder Impulsparameter, sie besitzen aus Dimensionsgründen die Einheit *Energie · Zeit*<sup>2</sup>.

Die zentrale Größe in Gl. (2.93) ist die Energie des elektronischen Untersystems  $\langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle$ , bei ihrer Berechnung kommt auch die verwendete Elektronenstrukturmethode zum Tragen.<sup>38</sup> Die Nebenbedingungen dienen der Herstellung der Orthonormalität und können sowohl von  $\{\mathbf{R}_I\}$  als auch  $\{\psi_i\}$  abhängen (siehe [58], S. 15 und dortige Verweise).

<sup>36</sup>Für Herleitung bzw. weitere Informationen sei verwiesen auf [58].

<sup>37</sup>Klassisch ist das Problem aus Sicht der Ionen, die gemäß Newtonscher Mechanik bewegt werden, wohingegen für die Elektronen die Wellenfunktion betrachtet wird.

<sup>38</sup>Üblicherweise, wie etwa im Programmpaket CPMD [112], wird hierfür DFT verwendet. Das *ab initio*-Schema von Car und Parrinello an sich ist hiervon jedoch unabhängig.

Über die zugehörigen Euler-Lagrange-Gleichungen

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_I} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}_I}, \quad \text{sowie} \quad \frac{d}{dt} \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \dot{\psi}_i^*} = \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*}$$

ergeben sich die Car-Parrinello-Bewegungsgleichungen:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \{ \text{Nebenbed.} \} \quad (2.94)$$

$$\mu_i \ddot{\psi}_i(t) = -\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle + \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \{ \text{Nebenbed.} \}. \quad (2.95)$$

Der Term  $-\nabla_I \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle$  in Gl. (2.94) vereinfacht sich übrigens im Falle einer exakten Eigenfunktion (= stationären Zustandseigenfunktion)  $\Psi_0$  zu den sog. *Hellman-Feynman-Kräften* (siehe [58], S. 24f.)  $\mathbf{F}_I^{\text{HFT}} = -\langle \Psi_0 | \nabla_I \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle$ .

Gemäß der Bewegungsgleichungen (2.94), (2.95) bewegen sich die Kerne (Ionen) mit einer instantanen Temperatur  $\sim \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2$ , während den Elektronen eine „fiktive Temperatur“  $\sim \sum_i \mu_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle$  zugeordnet werden kann. In diesem Sinne bedeutet „niedrige elektronische Temperatur“, daß das elektronische Teilsystem nahe an der Born-Oppenheimer-Energiefläche, d.h. der Grundzustandsenergie  $\min_{\{\psi_i\}} \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle$ , bleibt. Für die Zeitevolution, also die Molekulardynamik, ist es wichtig sicherzustellen, daß die Elektronen sowohl über die betrachteten Zeiträume „kalt“ bleiben als auch den Kernen adiabatisch folgen, soll die anfangs auf den Grundzustand optimierte Wellenfunktion auch später diesem hinreichend nahe bleiben. Dies ist dann möglich, wenn die Schwingungsenergiespektren von Elektronen und Ionen nicht überlappen, wie etwa in Systemen mit großer Bandlücke. Die Elektronenmasse  $\mu$  kann dabei als Kontrollparameter dienen, um den Energietransfer von den Ionen auf die Elektronen zu minimieren.<sup>39</sup> Praktisch erkennt man die geforderte Energietrennung daran, daß die elektronische Temperatur modulo Fluktuationen über längere Zeiträume konstant bleibt.

Aus den Gln. (2.94), (2.95) ergibt sich folgende durch die Car-Parrinello-Methode erhaltene Energie, die in CPMD und in Ref. [58] deswegen auch  $E_{\text{cons}}$  genannt wird:

$$E_{CP} = \underbrace{\sum_i \frac{1}{2} \mu_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle}_{T_e} + \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle, \quad (2.96)$$

wohingegen die tatsächliche physikalische Energie lautet:

$$E_{\text{phys}} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle = E_{CP} - T_e. \quad (2.97)$$

---

<sup>39</sup>Für ausführliche Erläuterungen hierzu siehe [58], S. 19f, bzw. auch die Originalarbeit von Blöchl und Parrinello [9]. Ein Algorithmus, der  $\mu$  automatisiert für ein vorgegebenes Konvergenzkriterium adaptiert, findet sich in [11].

**Ebene Wellen** Implementiert wird die CP-Methode im Programmpaket CPMD mittels eines Basissatzes *ebener Wellen* (engl. *plane waves*), die bei Verwendung periodischer Randbedingungen den Vorteil haben, daß sie *per se* periodisch und ferner delokalisiert sind, d.h. keinen Ursprung haben – eine Darstellung in ebenen Wellen hängt also nicht von den Ionenkoordinaten  $\{\mathbf{R}_I\}$  ab.<sup>40</sup> Eine ebene Welle ist definiert über

$$f_{\mathbf{G}}(\mathbf{r}) := \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.98)$$

mit  $\Omega := \det h$  dem Volumen der Simulationszelle und  $\mathbf{G}$  den reziproken Gittervektoren. Darin sind  $\mathbf{h} := [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$  die Matrix der Bravais-Gittervektoren  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$  der Simulationsbox und  $\mathbf{G} := 2\pi (\mathbf{h}^T)^{-1} \cdot \mathbf{g}$  ( $\mathbf{g} \in \mathbb{N}_0^3$ ) die reziproken Raumvektoren oder Wellenvektoren. Da ebene Wellen eine orthonormale Basis des Funktionenraumes  $L^1(\mathbb{R}^3)$  bilden, kann jede periodische Funktion mittels Fourierentwicklung bezüglich dieser Basis entwickelt werden:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} \hat{\psi}_i(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.99)$$

mit  $\hat{\psi}_i$  der dreidimensionalen Fouriertransformierten von  $\psi_i$ .  $\psi_i$  und  $\hat{\psi}_i$  lassen sich numerisch effizient mit  $\mathcal{O}(N \log N)$  ineinander umformen durch FFT (*Fast Fourier Transform*) bzw. Inverse FFT:

$$\psi_i(\mathbf{r}) \xrightleftharpoons[\text{inv. FFT}]{\text{FFT}} \hat{\psi}_i(\mathbf{G})$$

Dadurch, daß sich Operatoren im reziproken bzw.  $\mathbf{G}$ -Raum deutlich vereinfachen – so bekommt etwa die elektronische Gesamtenergie bezüglich dieser Basis eine einfachere Gestalt – und dieser über FFT effizient mit dem Realraum verknüpft ist, lassen sich die nötigen Berechnungen gut mit ebenen Wellen durchführen. Ähnlich wie beim Analogon des  $\mathbf{k}$ -Raums in der Ewald-Summation (vgl. Abschnitt 2.1.3) muß auch in Gl. (2.99) die Summation nach endlich vielen Gliedern abgebrochen werden. Dabei werden sämtliche Reziprokraumvektoren oberhalb einer Abschneideenergie  $E_{\text{cut}}$  weggelassen:

$$\frac{1}{2} |\mathbf{G}|^2 \leq E_{\text{cut}} \quad (2.100)$$

---

<sup>40</sup>Dieser Vorteil der Delokalisierung von ebenen Wellen ist gleichzeitig auch ihr Nachteil, da die Auflösung damit überall genauso groß ist. Dies wird oft auch als multipler Längenskalen-Mangel (multiple length scale deficiency) von ebenen Wellen bezeichnet (vgl. [58], S. 40). Aus diesem Grund gibt es auch Ansätze mit Gaußfunktionen [19, 81] oder Mischungen aus beiden [54]. Dieser Punkt spielt jedoch vor allem bei Allelektronrechnungen eine Rolle, da um die örtlich schnell oszillierenden Wellenfunktionen der inneren Elektronen mit ebenen Wellen zu approximieren, der Aufwand an benötigten  $\mathbf{G}$ -Vektoren sehr groß wird.

In ebenen Wellen schreibt sich der Car-Parrinello-Lagrangeoperator (2.93) folgendermaßen um (vgl. [58], S. 70):

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{CP} = \mu \sum_i \sum_{\mathbf{G}} |\dot{c}_i(\mathbf{G})|^2 + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E_{KS}[\{\mathbf{G}\}, \{\mathbf{R}_I\}] \\ + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \left( \sum_{\mathbf{G}} c_i^*(\mathbf{G}) c_j(\mathbf{G}) - \delta_{ij} \right), \end{aligned} \quad (2.101)$$

wobei die Kohn-Sham-Orbitale  $\psi_i$  gerade durch die Fourierkoeffizienten  $c_i(\mathbf{G})$  ersetzt werden. Der letzte Term stellt die Orthonormierungsbedingungen dar, welche dank der Nichtlokalisiertheit der ebenen Wellen nicht von den Ionenpositionen abhängen, versehen mit den zugehörigen Langrange-Multiplikatoren  $\Lambda_{ij}$ . Die Bewegungsgleichungen (2.94), (2.95) vereinfachen sich deswegen zu:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\frac{\partial E_{KS}}{\partial \mathbf{R}_I} \quad \text{sowie} \quad \mu \ddot{c}_i(\mathbf{G}) = -\frac{\partial E_{KS}}{\partial c_i^*(\mathbf{G})} + \sum_j \Lambda_{ij} c_j(\mathbf{G}). \quad (2.102)$$

Für kleine Realraumabstände werden, wie in Fußnote 40 bereits angesprochen, große  $\mathbf{G}$ -Raum-Vektoren benötigt, weswegen man für eine Berücksichtigung der Orbitale der kernnahen, also der inneren Elektronen, den Cutoff für diese sehr hoch setzen müßte. Der damit verbundene Aufwand macht die Verwendung sogenannter Pseudopotentiale nötig, die eben diese Orbitale möglichst glatt approximieren, was im nächsten Abschnitt kurz erläutert werden soll.

### 2.2.3 Pseudopotentiale

Um Rechenzeit und den enormen Aufwand einer Allelektronrechnung zu sparen, werden sogenannte *Pseudopotentiale* (kurz PP) eingesetzt. Dabei werden die chemisch nicht aktiven inneren Elektronenschalen (die sog. *Kernelektronen*, engl. *core electrons*) ersetzt durch ein effektives Potential, das die Wellenfunktionen unterhalb eines gewissen Abschneideradius  $r_c$  approximiert. Diese Vorgehensweise hat den Vorteil, daß nur noch die chemisch relevanten Valenzelektronen mitberechnet werden, was einiges an Rechenzeit spart.<sup>41</sup>

Pseudopotentiale müssen außerhalb von  $r_c$  die langreichweitigen Wechselwirkungen der Kernelektronen korrekt wiedergeben, ferner sollte die approximierte Wellenfunktion für  $r \geq r_c$  in die atomare Wellenfunktion übergehen. Innerhalb von  $r_c$  sollten Pseudopotentiale im mathematischen Sinne so glatt wie möglich sein, um mit einem geringen Energie-Cutoff für die benötigten ebenen Wellen auskommen zu können. Da auch die Ladungsverteilung der inneren Elektronen durch ein Pseudopotential so genau wie möglich wiedergegeben werden soll, wird außerdem die Forderung nach *Normerhal-*

<sup>41</sup>In der Praxis haben Allelektronrechnungen gegenüber diesen Näherungen (CP mit Pseudopotentialen) einen Geschwindigkeitsnachteil von bis zu  $\approx 100$ .

tung<sup>42</sup> gestellt. Nicht zuletzt ist natürlich die Transferierbarkeit von Pseudopotentialen ungemein wichtig, d.h. die Unabhängigkeit von der konkreten chemischen Umgebung.

Einer der wichtigsten Ansätze für Pseudopotential-Wellenfunktionen geht auf Troullier und Martins [97] zurück. Dort wird die radiale Pseudopotentialwellenfunktion innerhalb von  $r_c$  in Abhängigkeit von einem nur aus geraden Termen bestehenden Polynom zwölfter Ordnung definiert:

$$R_l^{\text{PP}}(r) = \begin{cases} R_l^{\text{AE}}(r) & \text{wenn } r \geq r_c \\ r^l \exp[p(r)] & \text{wenn } r \leq r_c \end{cases}, \quad \text{mit} \quad p(r) = \sum_{i=0}^6 c_{2i} r^{2i}. \quad (2.103)$$

Dabei sind  $l$  die Drehimpulsquantenzahl und  $R_l^{\text{AE}}$  die radiale Allelektronwellenfunktion.

Ein weiterer wichtiger Ansatz stammt von Goedecker, Teter und Hutter [28], sie lieferten sowohl Parameter für LDA (sog. Padé-Approximation für die Austauschkorrelation) als auch GGA (mit BLYP für die Austauschkorrelation).

## 2.2.4 Praktische Aspekte

Wie bei klassischen Simulationen auch gibt es für CPMD-Simulationen zahlreiche praktische Aspekte zu beachten, vor allem was die Einstellungen der Parameter angeht, die vom CPMD-Programmpaket spezifischen Schlüsselwörtern folgend aus der Eingabedatei eingelesen werden. In dieser Arbeit spielten zusätzlich Probleme, die Startkonfigurationen für die zu simulierenden Systeme zu erzeugen, eine Rolle. Alle die Dinge, die für das Aufsetzen von CPMD-Simulationen in dieser Arbeit wichtig waren, sind in diesem Abschnitt zusammengestellt.

Beispieleingabedateien für CPMD sind auf der dieser Arbeit beigefügten CD enthalten. Für das Inhaltsverzeichnis dieser CD siehe Anhang A.

### 2.2.4.1 Einheiten, relevante Ausgabedateien

Zunächst einmal müssen die vom CPMD-Programmpaket verwendeten Einheiten dargelegt werden, da sämtliche Ausgaben von CPMD in diesen erfolgen. Quelle der Daten ist die Anleitung zu CPMD [47], für die Umrechnungsfaktoren ist dies Referenz [110]. Leider sind die Angaben in [47] etwas unklar in Bezug auf die Einheiten von Geschwindigkeiten bzw. Kräften in den Geometriedateien; die hier getroffene Annahme, die in die benötigten Umrechnungsfaktoren eingeht, hat sich jedoch bei der Kräfteparametrisierung als konsistent herausgestellt.

Grundeinheiten des CPMD-Programmpakets sind die sogenannten *atomaren Einheiten* (*atomic units*, a.u.), die auf der Hartree-Energie  $E_h = \alpha m_e c^2$  (mit  $\alpha$  Feinstrukturkonstante,  $m_e$  Elektronenmasse und  $c$  Lichtgeschwindigkeit) und dem Bohrschen

---

<sup>42</sup>Normerhaltende (engl. *norm conserving*) Pseudopotentiale wurden entscheidend entwickelt von Topp und Hopfield [96] und richten sich in ihrer Form nach Hamann, Schlüter und Chiang [31]. Ein weiterer bekannter Ansatz, der, v.a. um Rechenzeit zu sparen, von der Forderung der Normerhaltung wieder abrückt, sind die sogenannten Vanderbilt Ultrasoft Pseudopotentiale [103]. Letztere spielen in dieser Arbeit jedoch keine Rolle.

Größe	Formelzeichen	Simulationseinheit	reale Einheit
Zeit	$t$	1 a.u. = $\hbar/E_h$	0,024188843 fs
Energie	$E_h = \alpha m_e c^2$	1 Ha	27,2113845 eV
Länge	$a_0$	1 Bohr	0,52917721 Å
Geschwindigkeit	$v$	1 Bohr/a.u. = $a_0 E_h / \hbar$	2188491,5 m/s
Masse (real)	$m$	1 u	$1,660539 \cdot 10^{-27}$ kg
Kraft	F	1 Ha/Bohr = $E_h/a_0$	51,422064 eV/Å
Ebene Wellen-Cutoff	$E_{\text{cut}}$	1 Ry = 0,5 Ha = $R_\infty hc$	13,60569 eV
Elektronenmasse	$\mu$	1 Ha	27,2113845 eV
Temperatur	T	1 K	1 K

**Tabelle 2.4:** Simulationseinheiten des CPMD-Programmpakets.  $\hbar := h/(2\pi)$  und  $R_\infty$  bezeichnen die Planck- bzw. Rydberg-Konstante.

Atomradius  $a_0$  basieren. In Tabelle 2.4 sind sämtliche relevanten Einheiten mit Umrechnungsfaktoren angegeben.

CPMD schreibt je nach in der Eingabedatei angegebenen Optionen sehr viele unterschiedliche Dateien heraus. Davon werden in dieser Arbeit jedoch nur sehr wenige für Auswertungen und dergleichen gebraucht:

- **ENERGIES:** Protokoll verschiedener Energien und anderer Kontrollgrößen während des Laufes, wobei die Reihenfolge der Felder dieselbe wie die der auf die Standardausgabe geschriebenen Daten ist, also:
  1. Schrittnummer,
  2.  $E_{\text{kin}}^c = T_s[\{\psi_i\}]$ : kinetische Energie der Elektronen,
  3.  $T_{\text{inst}}$ : instantane Temperatur der Ionen,
  4.  $E^{KS}$ : Kohn-Sham-Energie, also gerade  $\langle \Psi_0 | \mathcal{H}_e | \Psi_0 \rangle$ , vgl. auch Gl. (2.84),
  5.  $E_{\text{class}}$ : klassische physikalische Energie des Systems gemäß Gl. (2.97). Hat man externe Einflüsse auf das System, bzw. verwendet man einen Nosé-Hoover-Thermostaten, so setzt sich diese zusammen aus:  $E_{\text{class}} = E_{\text{kin,Ion}} + E^{KS} + E_{\text{constraint}} + E_{\text{ext. Potential}} (+E_{\text{Nosé}})$
  6.  $E_{\text{Ham}}$ : Energie des CP-Hamiltonoperators, also die CP-Energie aus Gl. (2.96). Sie ist die Erhaltungsgröße der Car-Parrinello-Methode und muß somit in mikrokanonischen Simulationen erhalten sein. Es gilt  $E_{\text{Ham}} = E_{\text{kin}}^c + E_{\text{classic}}$ .
  7.  $\langle \mathbf{R}^2(t) - \mathbf{R}^2(0) \rangle$ : Verschiebungsquadrat der Teilchen (in [Bohr<sup>2</sup>]).
  8.  $t_{\text{CPU}}$ : Realzeit, die der Simulationsschritt benötigt hat (in [s]).

- **TRAJECTORIES:** Trajektorien-datei. Enthält Zeitschritt, Teilchenpositionen in  $(x, y, z)$ -Koordinatenrichtung und -geschwindigkeiten  $(x, y, z)$  eines jeden Teilchens (in Simulationseinheiten). Die Daten der einzelnen Teilchen stehen nach Teilchenindex geordnet zeilenweise in dieser Datei, wobei alle  $N$  (= Teilchenanzahl) Zeilen die Einträge eines neuen Zeitschrittes folgen.
- **GEOMETRY:** Diese hat zwei verschiedene Formate (undokumentiertes Feature in CPMD): In MD-Läufen sind dies Teilchenkoordinaten und -geschwindigkeiten des letzten durchgeführten Schrittes; bei Wellenfunktionsoptimierung (Konvergenz auf die BO-Energiefläche) werden Teilchenkoordinaten und die Kräfte auf diese Teilchen ausgegeben. Letzteres ist besonders wichtig für die Potentialparametrisierung (siehe Kapitel 5.2).

Die Energie- und Trajektorien-dateien werden im Verlauf von langen Simulationsläufen sehr groß, da in ihnen sämtliche Schritte des betreffenden Laufes gespeichert sind, die Energiedateien wurden in dieser Arbeit bis zu 4,4 MB groß, die Trajektorien-dateien sogar bis zu 7,5 GB. Diese Größenordnungen machten die Entwicklung zahlreicher Skripte zur Konfigurationsextraktion und Manipulation dieser Dateien notwendig, diese sind auf der CD zu dieser Arbeit beigelegt. Näheres siehe Anhang A.

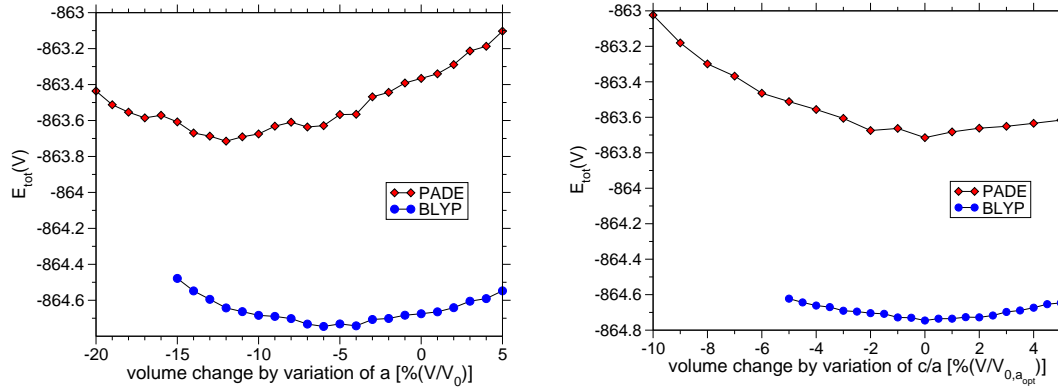
### 2.2.4.2 Auswahl der Pseudopotentiale

Grundlegend wie die Wahl des effektiven Potentials in der klassischen Mechanik ist in CPMD-Simulationen die Auswahl der verwendeten Pseudopotentiale. Für diese Arbeit wurden zwei verschiedene Pseudopotentiale getestet, um festzustellen, welches geeigneter für MD-Simulationen ist, ein LDA-Pseudopotential parametrisiert in der sog. Padé-Approximation von Goedecker, Teter und Hutter [28], sowie ein GGA-Pseudopotential mit BLYP-Austauschkorrelation (BLYP), parametrisiert nach dem Troullier-Martins-Schema [97]. Generell stellt es durchaus ein Problem dar, überhaupt „plausible“, d.h. nach einem bekannten Verfahren parametrisierte, Pseudopotentiale für Germanium zu finden, während es für andere Elemente wie etwa Silizium eine deutlich größere Auswahl gibt.

Als Testfall für die Pseudopotentiale wurde die Gesamtenergie  $E_{\text{tot}}$  in Abhängigkeit vom Volumen einer Kristallkonfiguration (Rutil) aufgenommen. Dafür wurde das Volumen ausgehend vom experimentellen Wert in Einprozentsschritten variiert, nämlich der  $a$ - und  $c$ -Einheitszellparameter (unter Fixierung des jeweiligen anderen Parameters) für dieses System. Die experimentellen Werte von  $a$  und  $c$  wurden aus Landolt-Börnstein [73] (Hauptangaben) entnommen, zur Erzeugung der Kristallstruktur siehe Abschnitt 2.2.4.4. Die nach einer von CPMD durchgeführten Geometrieoptimierung<sup>43</sup> erhaltenen Gesamtenergien  $E_{\text{tot}}$  sind in der Abbildung 2.5 gezeigt.

---

<sup>43</sup>Geometrieoptimierung ist ein direkt von CPMD angebotenes Verfahren, bei dem durch Reskalierung der Geschwindigkeiten mittels Reibungstermen wie  $\dot{\mathbf{R}}_I(t) \leftarrow \gamma \dot{\mathbf{R}}_I(t)$  der CP-Algorithmus dazu verwendet wird, die Ionenpositionen in Bezug auf die Energie zu optimieren. Für Näheres hierzu siehe [58], S. 76 und die dortigen Verweise.

(a) Zellparameter  $a$ , konstante Seitenverhältnisse(b) Zellparameter  $c$ 

**Abbildung 2.5:** Gesamtenergien  $E_{\text{tot}}$  nach Geometrieoptimierung bei verschiedenen Volumenskalierungen  $V/V_0$  des experimentellen Volumens. Variiert wurde in (a) der Zellparameter  $a$  unter Beibehaltung der Seitenverhältnisse, in (b) das Verhältnis  $c/a$  unter Verwendung des in (a) gefundenen Wertes von  $a$  mit der niedrigsten Energie.

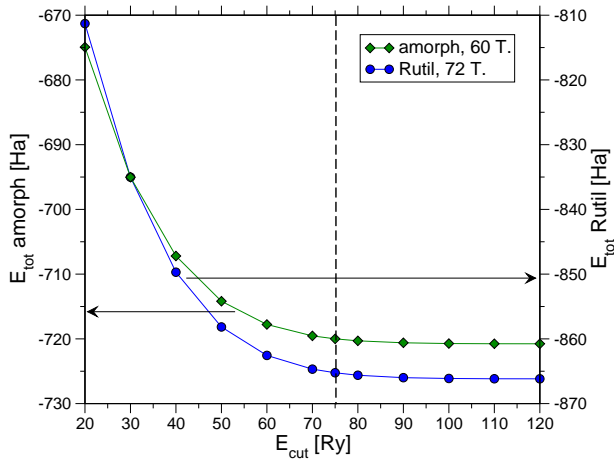
In beiden Abbildungen 2.5(a), 2.5(b) ist zu erkennen, daß die Verschiebung des Minimums der Kurve gegenüber dem experimentellen Wert beim BLYP-Pseudopotential etwas geringer oder zumindest besser lokalisiert ausfällt als beim Padé-Pseudopotential. Dies ist zusammen mit der Tatsache, daß das BLYP-Austauschkorrelationsfunktional in der Literatur i.a. relativ beliebt ist, der Grund dafür, daß es für die Simulationen in dieser Arbeit verwendet wurde.

### 2.2.4.3 Cutoff, Zeitschritt und Thermostat

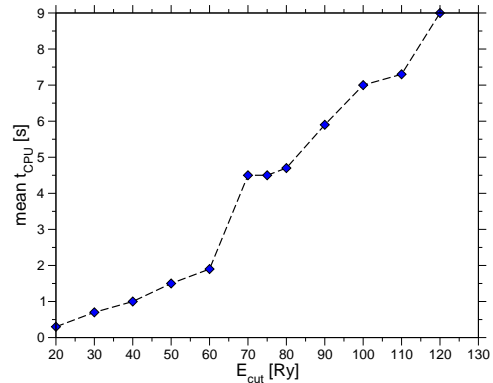
In Sachen Genauigkeit der durchzuführenden Rechnungen kommt es insbesondere auch auf den *Energiecutoff* für die ebenen Wellen sowie den Zeitschritt an. Hier wird ein recht hoher Aufwand betrieben (siehe auch Abschnitt 2.2.4.5), indem für  $E_{\text{cut}} = 75$  Ry gewählt wird. Damit wird ein Wert verwendet, der im Bereich von vergleichbaren CPMD-Simulationen für  $\text{SiO}_2$  von Benoit *et al.* [7] ( $E_{\text{cut}} = 70$  Ry) bzw. für Wasser von Izvekov *et al.* [45] ( $E_{\text{cut}} = 80$  Ry) liegt.

Die Gesamtenergie  $E_{\text{tot}}$  zweier Beispielsysteme, nämlich von Rutil und einer amorphen Konfiguration, ist für verschiedene Werte von  $E_{\text{cut}}$  in Abb. 2.6 gezeigt. Dabei wurden die Werte für Rutil mit Geometrieoptimierung, bei der amorphen Konfig mit Wellenfunktionsoptimierung ermittelt. Für beide Systeme erkennt man übereinstimmend die langsame Konvergenz der Energie mit zunehmendem Cutoff gegen einen Sättigungswert. Um einen Eindruck zu vermitteln, wie stark der Rechenaufwand mit wachsendem ebene Wellen-Cutoff wächst, sind in Abb. 2.7 die mittleren Rechenzeiten pro Schritt bei Verwendung von 32 Prozessoren parallel für die Rechnungen aus Abb. 2.6 angegeben. Der verwendete Cutoff (75 Ry) stellt also klar einen Kompromiß

## 2. SIMULATIONSMETHODEN



**Abbildung 2.6:** Gesamtenergien  $E_{\text{tot}}$  in Abhängigkeit vom Ebene-Wellen-Cutoff bei Rutil und einer amorphen 3000 K-Konfiguration. Die gestrichelte Linie markiert den in dieser Arbeit verwendeten Cutoff von 75 Ry.



**Abbildung 2.7:** Mittlere Rechenzeit pro Schritt der Wellenfunktionsoptimierung auf 32 Prozessoren.

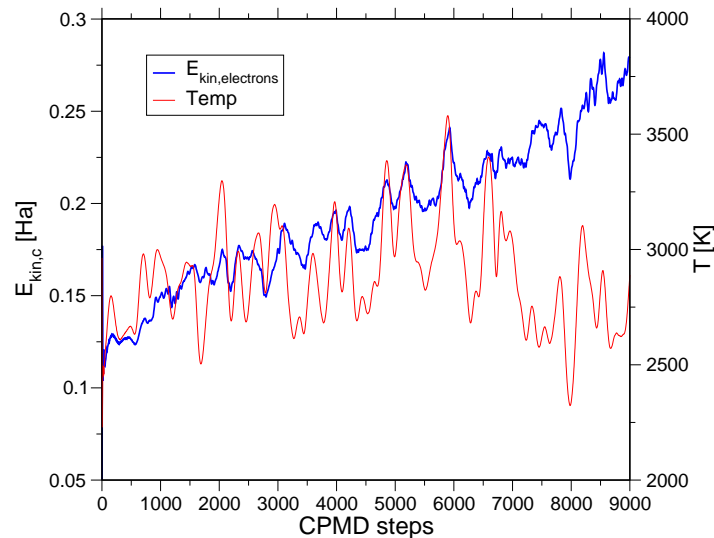
zwischen akzeptabler Genauigkeit und Aufwand der Rechnungen dar, wenn auch mit Fokus auf Rechengenauigkeit.

Als *Zeitschritt* wurde ebenfalls ein größere Genauigkeit versprechender Wert verwendet, nämlich ein Wert von 3 a.u. im Vergleich zu 5 a.u. in [7].

Erste Simulationen ergaben leider eine deutliche Drift der kinetischen Energie der Elektronen bereits bei kürzeren Läufen, was sich oberhalb von etwa 2000 Schritten, also  $t_{\text{sim}} \gtrsim 0,15$  ps, bemerkbar machte. Diese Drift erwies sich trotz Benutzung einer relativ großen fiktiven Elektronenmasse von  $\mu = 800$  a.u. als persistent. Ein Beispielverlauf der kinetischen Elektronenenergie  $E_{\text{kin}}^c$  ist in Abb. 2.8 gezeigt. An dem Graphen ist deutlich zu erkennen, daß  $E_{\text{kin}}^c$  systematisch anwächst, was einer Erhitzung der Elektronen entspricht. Die Sprünge am Anfang rühren übrigens von Einschwingvorgängen nach der Initialisierung her.

Aus diesem Grund mußte ein *Thermostat* sowohl für die Ionen als auch für die Elektronen eingesetzt werden. Dafür bietet CPMD zwei Möglichkeiten: zum einen den Weg, bei dem die Geschwindigkeiten auf die Zieltemperatur reskaliert werden, sobald die instantane Temperatur einen vorher spezifizierten Korridor verläßt (in CPMD `TEMPCONTROL` genannt); zum anderen Nosé-Hoover-Ketten als echtem Thermostaten (vgl. Abschnitt 2.1.4.2). Um saubere Trajektorien zu erhalten und um in einem thermodynamisch klar definierten Ensemble (kanonisch, also  $NVT$ ) zu sein, wurden für längere Äquilibrationläufe sowie für die Produktionsläufe Nosé-Hoover-Ketten herangezogen.<sup>44</sup>

<sup>44</sup>Nosé-Hoover-Ketten sind in CPMD völlig analog zur rein klassischen Variante, beschrieben in Abschnitt 2.1.4.2 im Rahmen von Extended Lagrangian-Methoden, implementiert; wobei in CPMD für Ionen und Elektronen jeweils getrennte Ketten (natürlich mit unterschiedlichen Parametern) aufgesetzt werden. Für Einzelheiten zur Implementation im Rahmen von CPMD siehe [58], S. 94ff.



**Abbildung 2.8:** Verlauf der kinetischen Energie der Elektronen  $E_{\text{kin}}^c$  und der Temperatur während eines mikrokanonischen CPMD-Laufes (ohne Thermostat) bei 3000 K, die Laufdauer entspricht 0,65 ps.

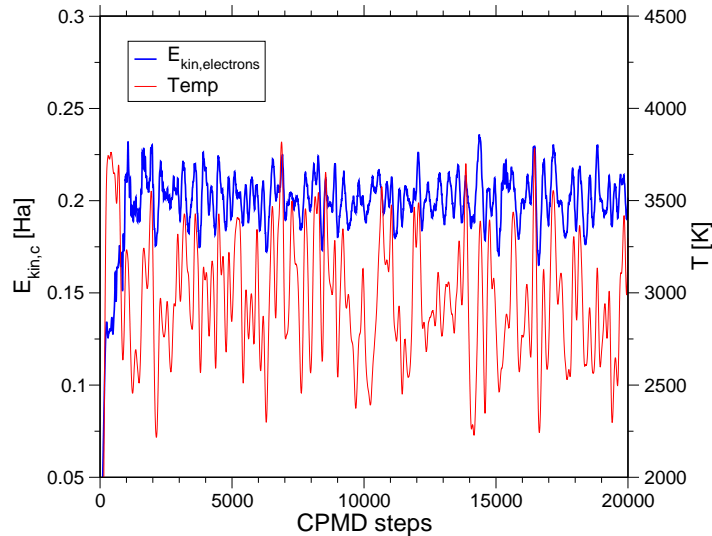
Nosé-Hoover-Ketten benötigen jedoch Parameter, die ein gewisses Wissen über das System voraussetzen, nämlich den ungefähren Wert der Einsteinfrequenz  $\omega$ , der als Frequenz des Thermostats benötigt wird (siehe Gl. (2.73)). Diese ist bei Systemen wie  $\text{GeO}_2$  (oder auch  $\text{SiO}_2$ ) natürlich alles andere als eindeutig definiert, da sie ein sehr breites vibratorisches Spektrum besitzen. In dieser Arbeit wurde als Parameterwert für die Ionen eine Wellenzahl<sup>45</sup> von  $2000 \text{ cm}^{-1}$  verwendet, entsprechend einer Frequenz von 60000 GHz, für die Elektronen genau der vierfache Wert. Ferner sind als spezifische Nosé-Parameter die Zieltemperatur der Ionen (in K) und der Elektronen (in Ha) anzugeben. Während dies bei den Ionen problemlos möglich ist, genügt doch die Angabe der Arbeitstemperatur, ist das bei den Elektronen etwas komplizierter. Für die Elektronen muß ein kurzer MD-Lauf über wenige 100 Schritte ohne Thermostat durchgeführt werden, um zu sehen, welche kinetische Energie sich für die Elektronen einstellt. Die elektronische Zieltemperatur hängt dabei grundsätzlich sowohl von der Ionenzieltemperatur als auch von der Systemgröße ab: Für 60 Teilchen wurde bei 3760 K wie 3000 K ein Zielwert für  $E_{\text{kin}}^c$  von 0,2 Ha verwendet, für 120 Teilchen bei 7000 K 1,0 Ha, bei 3000 K 0,35 Ha. In den 60-Teilchen-Systemen wurde für die 7000 K-Äquilibrierung wie auch die 3760 K-Äquilibrierung jeweils noch die Temperaturreskalierung benutzt,

Für die übrigen, nicht direkt systemspezifischen Nosé-Hoover-Parameter, die in CPMD anzugeben sind, konnten durch die grundsätzliche Ähnlichkeit zu den  $\text{SiO}_2$ -Simulationen von Benoit *et al.* in [7] direkt die dortigen Werte übernommen werden. Im Detail wurden folgende allgemeine Nosé-Hoover-Parameter benutzt, die Reihenfolge dabei ist die der Angabe in der CPMD-Eingabedatei:

<sup>45</sup>Die *Wellenzahl* (meist mit  $\bar{\nu}$  bezeichnet) ist definiert als der Kehrwert der Wellenlänge  $\lambda$ . Damit läßt sie sich via  $\nu = c/\lambda = c\bar{\nu}$  in die zugehörige Frequenz umrechnen ( $c$  = Vakuumlichtgeschwindigkeit). Da aus der Spektroskopie kommend, wird die Wellenzahl üblicherweise in der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

Die Kettenlänge für Ionen und Elektronen (wie auch für die Simulationszelle, wenn auch in *NVT* irrelevant) beträgt einheitlich 4 (Standardwert). Der Multiplikationsfaktor für die elektronischen Freiheitsgrade (NEDOF0) ist 6 (Standardwert), die Ordnung des von CPMD verwendeten Suzuki-Yoshida-Integrators ist auf 15 gesetzt. Ferner erhält der Zeitschrittzerlegungsquotient (decomposition ratio) den Wert 4. CPMD bietet für die Ionen unter anderem die Verwendung eigener Nosé-Hoover-Ketten für jeden Freiheitsgrad an (zusätzliches Schlüsselwort *MASSIVE*), wovon hier Gebrauch gemacht wird.

Mit den eben vorgestellten Parametern gelingt es, mit Hilfe des Nosé-Hoover-Thermostaten im Gegensatz zur in Abb. 2.8 gezeigten Situation ohne Thermostat, sowohl Ionen- als auch Elektronentemperatur innerhalb der üblichen Schwankungen konstant zu halten. Es ist jedoch zu erwähnen, daß zur Verbesserung der Stabilität die Nosé-Hoover-Parameter in längeren Abständen von 60000 Schritten, entsprechend 4,4 ps, neu initialisiert wurden. Ein Beispiel für einen typischen Verlauf der Temperatur und der kinetischen Energie der Elektronen ist in Abb. 2.9 gezeigt.



**Abbildung 2.9:** Verlauf der kinetischen Energie der Elektronen und der Temperatur während eines kanonischen CPMD-Laufes mit Nosé-Hoover-Thermostat bei 3000 K, abgebildet sind die ersten 1,45 ps.

Man erkennt klar die durch den Thermostaten modulo Fluktuationen konstant gehaltene kinetische Energie der Elektronen. Ebenfalls gut zu erkennen ist die im Vergleich zu Abb. 2.8 thermostatbedingte verlangsamte Aufheizung der Elektronen des Systems auf die Zielenergie in den ersten 2000 Schritten nach der Initialisierung.

### 2.2.4.4 Konfigurationserzeugung und betrachtete Systeme

Zur Untersuchung kamen sowohl amorphe 60- als auch 120 Teilchen-Systeme, als auch ein kristallines 72-Teilchen-System der Modifikation Rutil. Letzteres wurde jedoch nur für einen Lauf im Rahmen der Potentialparametrisierung benötigt.

**Amorphe Konfigurationen** Die Erzeugung dieser Konfigurationen stellte in dieser Arbeit kurz gesagt ein unerwartet großes Problem dar. Naheliegender ist der Weg, hinreichend kleine Subboxen klassischer Konfigurationen (welche in dieser Arbeit 1152 Teilchen umfaßten) auszuschneiden, evtl. auf die gewünschte Dichte zu skalieren, bei der zu verwendenden Temperatur klassisch zu äquilibrieren und dann direkt in CPMD zu übernehmen – auf diese Weise wurden auch die Konfigurationen für die CPMD-Simulationen für  $\text{SiO}_2$  in [7] erzeugt. Dieser für  $\text{SiO}_2$  funktionierende Weg stellte sich für  $\text{GeO}_2$  jedoch als nicht gangbar heraus, weil die Wellenfunktion nicht in annehmbarer Zeit konvergierte. Möchte man nämlich eine Simulation im Grundzustand durchführen, muß vor Beginn eines MD-Laufes die Wellenfunktion bis auf eine anzugebende Genauigkeit auf die Born-Oppenheimer-Energiefläche eingestellt werden.<sup>46</sup> Als Konvergenzkriterium für Wellenfunktion wurde dabei das standardmäßig vorgegebene Kriterium einer Abweichung in Maximumsnorm von  $10^{-5}$  verwendet.

Der eigentliche Grund für die nur sehr langsame Konvergenz der Wellenfunktion liegt in den durch das OE-Potential generierten Konfigurationen. Sie sind im Vergleich zu CPMD-Konfigurationen in Winkeln und Teilchenabständen leicht verändert<sup>47</sup>; eine Abweichung, die offenbar ausreicht, um eine extrem schlechte Konvergenz der Wellenfunktion auszulösen.

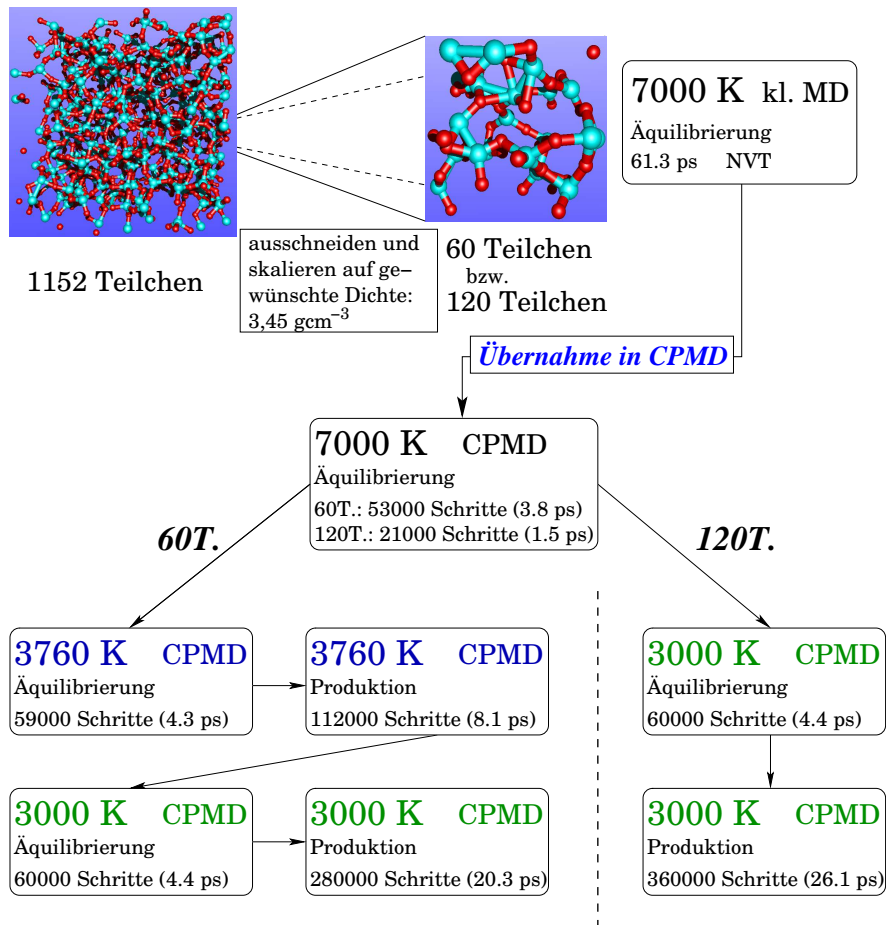
Als Ausweg aus dieser Situation mußte ein Umweg beschritten werden: Da das Aufschmelzen eines Kristalls auch bei diesen kleinen Systemgrößen zu lange gedauert hätte, wurde schließlich der in Abbildung 2.10 gezeigte Weg der Präparation der Konfigurationen für die verschiedenen Temperaturen und Systemgrößen beschritten: Zuerst wurden die Proben auf 7000 K erhitzt, bei dieser Temperatur in CPMD äquilibriert und anschließend auf die beiden Arbeitstemperaturen von 3760 K und 3000 K abgekühlt. Als Grundsystem wurden für beide Arbeitstemperaturen 60-Teilchen-Konfigurationen erzeugt sowie für den Vergleich und aus Gründen besserer Statistik 120-Teilchen-Konfigurationen für die tiefere und deswegen für Vergleiche mit klassischer Dynamik interessantere Temperatur von 3000 K. Wie in Abb. 2.10 angegeben, wurde die Dichte der 60er- und 120er-Konfigurationen auf  $3,45 \text{ gcm}^{-3}$  eingestellt, etwa dem Mittelwert der Dichten, die sich bei den klassischen Simulationen (mit OE-Potential) bei den zwei Zwischentemperaturen von 3580 K und 3400 K als Gleichgewichtsdichte ergaben (die bewußt etwas geringer ausfällt, als wenn alle Zwischentemperaturen berücksichtigt würden). Das führte zu Systemgrößen von:

$$L_{60} = 10,023 \text{ \AA}, \quad L_{120} = 12,629 \text{ \AA}.$$

Da aus dem klassischen MD-Programm übernommen, hat die Simulationsbox kubische Gestalt. Zur Illustration sind in Abb. 2.11 zwei typische Konfigurationen der 60er- und 120er-Systeme bei 3000 K im korrekten Größenverhältnis zueinander gezeigt.

<sup>46</sup>Für die Durchführung dieser Energieminimierung stellt CPMD zwei verschiedene Verfahren zur Verfügung, zum einen die Extrapolationsmethode *direct inversion in iterative subspace* (DIIS), zum anderen ein konjugiertes Gradientenabstiegsverfahren *preconditioned conjugate gradients* (PCG). Für eine nähere Erläuterung beider Verfahren sei verwiesen auf [58], S. 67f., sowie die dortigen Referenzen. Hier erwies sich PCG als besser geeignet, weil sehr viel schneller in der Konvergenz.

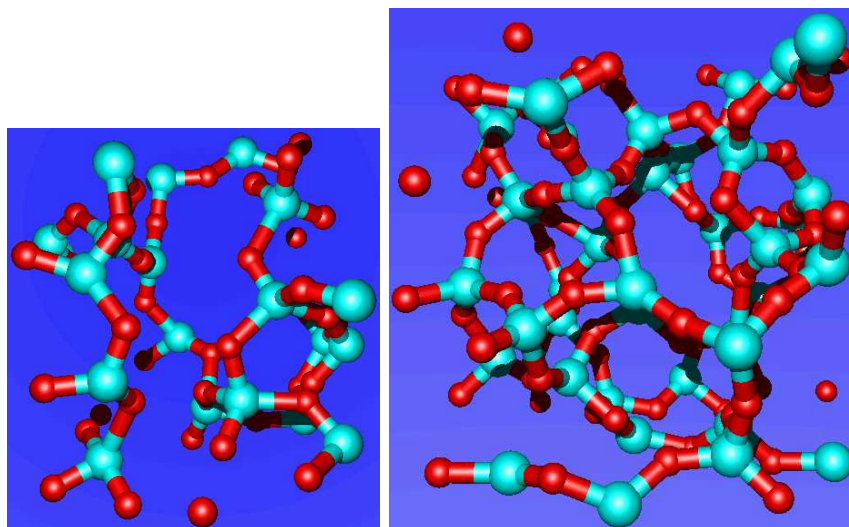
<sup>47</sup>Siehe hierzu den Vergleich der Struktur zwischen klassischer MD und CPMD in Kapitel 4.



**Abbildung 2.10:** Erzeugung der amorphen CPMD-Konfigurationen von 60 und 120 Teilchen und Ablauffolge der damit durchgeführten Simulationen.

Beim Übergang von der Äquilibration zur Produktion bei 3760 K ist noch eine Besonderheit zu erwähnen: Da in der Äquilibration bei 3760 K teilweise recht langlebige  $\text{O}_2$ -Paare<sup>48</sup> zu beobachten waren, wurde für die Produktionsläufe aus jedem Lauf aus den letzten  $\approx 1000$  Schritten eine Konfiguration von Hand ausgewählt, die diese „Defekte“ nicht aufwies. Um zu sehen, ob sich ein wirklicher Unterschied ergibt, wurde bei einem Lauf zusätzlich auch einfach die letzte Konfiguration genommen und ein weiterer Lauf hiermit gemacht – dabei wurden wohlgermerkt nur die Positionen übernommen und die Geschwindigkeiten sowie die Wellenfunktionen neu initialisiert. Die Auswertung dieser Läufe ergab keine prinzipiellen Unterschiede, vor allem aber wurde klar, daß die besagten  $\text{O}_2$ -Paare kein kurzfristiges Problem der Äquilibration waren, sondern ein generelles Phänomen bei dieser Temperatur –  $\text{O}_2$ -Paare tauchten unterschiedslos in allen Läufen immer wieder auf und waren i.a. recht stabil. Somit konnte der auf diese Weise durchgeführte Lauf als weiterer quasi unabhängiger Lauf zur Verbesserung der Statistik verwendet werden.

<sup>48</sup>Bei Untersuchung der Struktur von  $\text{GeO}_2$  in Kapitel 3.2 wird noch etwas genauer auf dieses Thema eingegangen werden.



**Abbildung 2.11:** Typische Schnappschüsse der 60- (links) und 120-Teilchensysteme (rechts) bei 3000 K. Ge-Atome sind in dieser Kugel-Stab-Repräsentation blau, O-Atome rot eingezeichnet.

Da Äquilibrierungs- und Produktionsläufe bei  $T = 3000$  K in demselben Ensemble durchgeführt wurden, konnte von ausgehend der Gesamtlänge eines Laufes (mit  $t_{\text{ges}} = t_{\text{eq}} + t_{\text{prod}}$ ) ein Teil als Äquilibrierungszeit abgespalten werden, aus dem dann keine Daten für die Auswertungen herangezogen wurden. Bei 3000 K wurde die Länge der Äquilibrierungszeit so festgelegt, daß sich die Paarkorrelationsfunktionen (Definition siehe Abschnitt 3.2) des 60er-Systems innerhalb der vorhandenen Fehler nicht mehr veränderten und insbesondere die O-O-Paare verschwunden waren. Das Verschiebungsquadrat hatte allerdings erst einen Wert von  $1,8 \text{ \AA}^2$  angenommen. Für das 120er-System wurde später dieselbe Zeitdauer verwendet. Dort konnten jedoch bei der Auswertung bei der Auftretenshäufigkeit der O-O-Paare gewisse Alterungseffekte festgestellt werden (vgl. Kapitel 3.2.2), für deren Untersuchung von der beschriebenen Möglichkeit, die Äquilibrierungszeit unterschiedlich lang zu definieren, Gebrauch gemacht wurde.

Leider mußte in den CPMD-Simulationen noch ein weiterer Kompromiß geschlossen werden: Es konnten nur  $NVT/NVE$ -Simulationen gemacht werden, obwohl in CPMD prinzipiell die Möglichkeit besteht, variable Boxgrößen zu handhaben (sog. *Parrinello-Rahman-Simulationen*<sup>49</sup>). Der Grund dafür liegt im verwendeten Pseudopotential für Germanium, das sog. nichtlineare Rumpfkorrekturen (*Nonlinear Core Corrections/NLCC*, s. [58], S. 61f.) enthält – auf die Probleme, überhaupt ein Pseudopotential für Germanium zu finden, wurde bereits in Abschnitt 2.2.4.2 hingewiesen. Die Behandlung solcher Pseudopotentiale bei der Drucktensorberechnung sind in CPMD

<sup>49</sup>Eingeführt wurde diese Art des Barostaten von Parrinello und Rahman in [68] in klassischem Kontext für die Relaxation der Gittervektoren  $\{\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}\}$  in Kristallstrukturen. In einen Zusammenhang mit *ab initio*-, speziell CPMD-Simulationen, wurde das Verfahren erstmals durch Focher *et al.* [22] gestellt. Für Einzelheiten zur Anwendung dieser Methode in CPMD sowie weitere Referenzen siehe [58], S. 97ff.

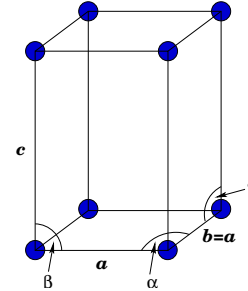
## 2. SIMULATIONSMETHODEN

zum gegenwärtigen Zeitpunkt (Version 3.9.2) nicht implementiert<sup>50</sup>, weswegen nicht einmal der Druck in der Simulationsbox bestimmt werden konnte.

**Rutilkristall** Der für die Kräfteparametrisierung betrachtete Rutilkristall wurde erzeugt durch das Aufsetzen einer Einheitszelle mit relativen Teilchenkoordinaten in Bezug auf diese Einheitszelle.

Anschließend wurden mehrere Einheitszellen in den verschiedenen Zellvektorrichtungen aneinandergesetzt, um ein größeres System (72 Teilchen) zu erhalten. Die Teilchenkoordinaten in der Einheitszelle sind Referenz [109] entnommen (zit. nach [113]).

*Rutil* besitzt eine Gitterstruktur mit tetragonaler Symmetrie, d.h. die Basisvektoren der Einheitszelle stehen senkrecht aufeinander, wobei zwei dieser Vektoren dieselbe Länge haben; d.h. es gilt  $a = b \neq c$ , sowie  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (vgl. Abb. 2.12).



**Abbildung 2.12:** Skizze der Form eines Rutilkristalls.

Die experimentellen Werte nach Landolt-Börnstein [73] der Seitenlängen  $a$  und  $c$  dieses Quaders betragen:

$$a = 4,3975 \text{ \AA}, \quad c = 2,8625 \text{ \AA}.$$

Damit lassen sich die Koordinaten der 6 Teilchen einer Einheitszelle wie folgt schreiben:

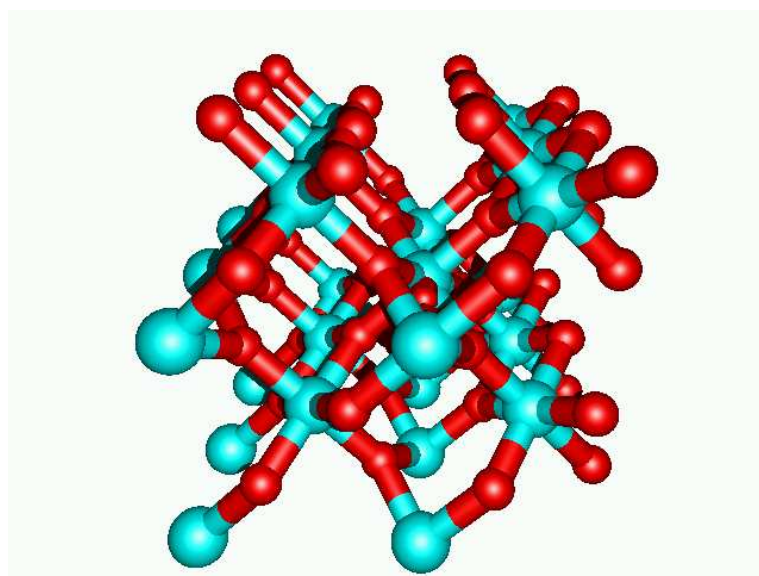
$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{\text{O},1} &= 0,3053a \cdot \mathbf{e}_x + 0,3053a \cdot \mathbf{e}_y \\ \mathbf{r}_{\text{O},2} &= 0,6947a \cdot \mathbf{e}_x + 0,6947a \cdot \mathbf{e}_y \\ \mathbf{r}_{\text{O},3} &= 0,8053a \cdot \mathbf{e}_x + 0,1947a \cdot \mathbf{e}_y + \frac{1}{2}c \cdot \mathbf{e}_z \\ \mathbf{r}_{\text{O},4} &= 0,1947a \cdot \mathbf{e}_x + 0,8053a \cdot \mathbf{e}_y + \frac{1}{2}c \cdot \mathbf{e}_z \\ \mathbf{r}_{\text{Ge},1} &= \mathbf{0} \\ \mathbf{r}_{\text{Ge},2} &= \frac{1}{2}a \cdot \mathbf{e}_x + \frac{1}{2}a \cdot \mathbf{e}_y + \frac{1}{2}c \cdot \mathbf{e}_z \end{aligned}$$

$\mathbf{e}_x$ ,  $\mathbf{e}_y$  und  $\mathbf{e}_z$  sind dabei die Einheitsvektoren in den  $x$ ,  $y$ ,  $z$ -Koordinatenrichtungen. Um die verwendete Systemgröße von 72 Teilchen zu erhalten, wurden mit Hilfe eines selbstgeschriebenen Programms insgesamt  $2 \times 2 \times 3$  Einheitszellen (in  $x$ ,  $y$ ,  $z$ -Richtung, was bei tetragonaler Symmetrie gerade die  $a$ ,  $b$ ,  $c$ -Richtung ist) aneinandergesetzt. Damit ergab sich die effektive Zellgröße von:

$$a = 8,81324 \text{ \AA}, \quad c = 8,5857 \text{ \AA}.$$

Zur Illustration ist diese Zelle als Modell in Abb. 2.13 gezeigt.

<sup>50</sup>Möchte man sich von CPMD mit der allgemeinen Option `STRESS TENSOR` den Drucktensor ausgeben lassen, wird dies von dem Programmpaket lediglich mit der durchaus erheiternden Fehlermeldung „THIS NEEDS FIRST SOME PROGRAMING!“ quittiert. Siehe hierzu auch die CPMD-Mailingliste unter <http://www.cpmid.org> vom Oktober 2002.



**Abbildung 2.13:** Graphische Darstellung der Simulationsbox in Kugel-Stab-Repräsentation für einen  $2 \times 2 \times 3$ -Rutilkristall mit 72 Teilchen. Ge-Atome sind blau, O-Atome rot gezeichnet.

#### 2.2.4.5 Lauflängen und Aufwand

In Abb. 2.10 wurden bereits sämtliche durchgeführten Simulationsläufe für amorphe Konfigurationen aufgeführt. Aus Statistikgründen wurden für jede Temperatur meist 6 jeweils unabhängige Läufe durchgeführt. Ausnahme dabei bildet die Temperatur 3760 K beim 60er System, siehe die Endbemerkung zur amorphen Konfigurationserzeugung in 2.2.4.4. Um nichtidentische Konfigurationen von Rutil für die Kräfteparametrisierung zu erhalten, wurde auch hiermit ein Lauf bei 300 K durchgeführt.

Sämtliche durchgeführten Molekulardynamikläufe, aufgeteilt nach Äquilibrierungs- und Produktionsläufen, sind mit ihren Längen in Tabelle 2.5 aufgeführt.

Die Läuflängen verbunden mit der Anzahl von 6 unabhängigen Läufen lieferten ausreichend Statistik, um Strukturgrößen bestimmen zu können. Dazu wurden aus den Trajektoriendateien der Produktionsläufe bei 3760 K jeweils alle 100 CPMD-Schritte (entsprechend einem Zeitintervall von 7,3 fs) Konfigurationen entnommen, bei 3000 K jeweils alle 200 CPMD-Schritte (entsprechend 14,6 fs).

Der *Aufwand* für CPMD-Simulationen ist (mit den gewählten Parametern und Systemgrößen) sowohl im Hinblick auf die Rechenzeiten als auch auf den Speicherbedarf gerade im Vergleich zu klassischer MD sehr groß. Während klassische Simulationen problemlos und überwiegend auf marktüblichen Einprozessor-Arbeitsplatzrechnern durchgeführt wurden, war der Einsatz von CPMD auf einem solchen schlichtweg unmöglich<sup>51</sup>. Aus diesem Grund mußten diese Simulationen vollständig auf dem Großrechner JUMP

<sup>51</sup>Der Versuch, CPMD auf einem modernen Arbeitsplatzrechner mit 512 MB Arbeitsspeicher mit einem 60er-System zum Laufen zu bekommen, endete mit der völligen Blockierung des Rechners, weil der Arbeitsspeicher komplett vollgelaufen war. Der Rechner mußte schließlich nach 2 Stunden und Abarbeitung von gerade einmal 4 MD-Schritten von Hand neugestartet werden.

## 2. SIMULATIONSMETHODEN

Temperatur [K]	Systemgröße	Art des Laufs	$t_{\text{sim}}$ (Schritte)	# unabh. Läufe
7000	60	Äquil.	53000	20
3760	60	Äquil.	59000	5
3760	60	Prod.	112000	6
3000	60	Äquil.	60000	6
3000	60	Prod.	280000	6
7000	120	Äquil.	21000	8
3000	120	Äquil.	60000	6
3000	120	Prod.	360000	6
300	Rutil 72	Prod.	42000	1

**Tabelle 2.5:** Übersicht über die durchgeführten MD-Läufe mit CPMD.

(Jülich Multiprocessor) am Forschungszentrum Jülich durchgeführt werden. Seit der testweisen Inbetriebnahme dieses Großrechners im Herbst 2003 wurde dieser intensiv für diese Rechnungen genutzt, welcher sich trotz zahlreicher Anfangsprobleme (mangelnde Dokumentation des Großrechners, keinerlei Vorerfahrungen in der Arbeitsgruppe mit einem solchen System) gut hierfür eignete.

Standardmäßig wurde für alle Simulationsläufe jeweils ein Knoten<sup>52</sup> des JUMP-Großrechners verwendet. Mehr Prozessoren wurden ausprobiert, der Parallelisierungsgewinn auf 64 Prozessoren stellte sich aber mit nur etwa 50% als zu gering heraus, als daß er sich angesichts der geringeren Job-Priorität im Queueing-System, dem softwaremäßigen Warteschlangensystem, gelohnt hätte. Weniger Prozessoren (etwa 16) waren nicht ratsam, denn wegen der enorm hohen Kommunikation, die CPMD benötigt, konnte die für ein- und dieselbe Schrittzahl benötigte Rechenzeit um bis zu Faktor 3 variieren, je nachdem welche und wieviele weitere Prozesse auf dem Knoten liefen und somit dessen internes Netzwerk mitbenutzten.

Trotz der Parallelisierung benötigte ein CPMD-Schritt (0,0726 fs) für die 60-Teilchen-Systeme im Schnitt 3,25 s, für die 120-Teilchen-Systeme im Schnitt 11,9 s. Rechnet man das auf die Gesamtzahl der durchgeführten Schritte hoch, so sieht man schnell, welchen zeitlichen Aufwand diese Simulationen bedeuteten: Für jeden der 3000 K-Läufe kommt man bei den 60er-Systemen auf knapp 13 Tage Nettosimulationszeit (ohne die obligatorischen Warteschlangenzeiten der Jobs), bei den 120er-Systemen auf immerhin 58 Tage. Da das übliche Zeitfenster für Jobs auf JUMP 4 Stunden beträgt, erforderten diese langen Laufzeiten das automatisierte Anlegen von Zwischenspeicherpunkten, um sog. Restarts, also Fortsetzungen zu ermöglichen. CPMD unterstützt dies leider nur in der Weise, daß man vorher die durchzuführende Anzahl an Schritten explizit angeben muß. Für die 60er-Systeme boten sich hierfür 4000, für die 120er-Systeme 1000 Schritte an. Im Klartext bedeutet dies, daß für jeden der 120-Teilchen-Läufe bei 3000 K

<sup>52</sup>Ein Knoten oder „Node“ von JUMP besteht aus 32 Power4+-Prozessoren mit 1,9 GHz.

insgesamt 420 Restarts durchgeführt werden mußten.

Diese Zeitbetrachtungen ermöglichen auch einen quantitativen Vergleich des *Zeitaufwandes* mit klassischer MD. Die Teilchenanzahl ist mindestens einen Faktor 10 kleiner. Der Zeitschritt von CPMD im Verhältnis zur klassischen MD (vgl. Abschnitt 2.1.5) ist  $0,0726 \text{ fs}/1,2217 \text{ fs} \approx 1/17$ . Der entscheidende Unterschied liegt jedoch in der Rechenzeit pro Zeitschritt, sie beträgt bei CPMD knapp 12 s pro Schritt (120er-System auf 32 Prozessoren), klassische MD benötigt knapp 0,18 s pro Schritt (auf einem Prozessor). Auf 32 Prozessoren hochgerechnet sind dies etwa 5,6 ms pro Schritt, d.h. CPMD braucht hier etwa einen Faktor 2130 länger. Der Geschwindigkeitsunterschied macht damit insgesamt einen Faktor 358000 aus, d.h. CPMD ist grob gesagt mit  $\mathcal{O}(10^5)$  sehr viel langsamer als klassische Molekulardynamik.



# Kapitel 3

## Statische Eigenschaften: Vergleich klassische MD und CPMD

In diesem Kapitel sollen die statischen Eigenschaften, d.h. im wesentlichen die mikroskopische Struktur des Systems  $\text{GeO}_2$ , untersucht werden. Die Basis dafür bilden zum einen die klassischen Simulationen in der Schmelze mit dem Oeffner-Elliott-Potential im Temperaturbereich von  $6100 \text{ K} \geq T \geq 2530 \text{ K}$ , zum anderen die aufwendigen CPMD-Simulationen bei den zwei Temperaturen 3760 K (mit 60 Teilchen) und 3000 K (mit 60 und 120 Teilchen). Die Schwerpunkte bilden im folgenden die Temperaturabhängigkeit diverser statischer Größen sowie jeweils der Vergleich von klassischer MD mit CPMD. Wo experimentelle Ergebnisse auffindbar sind, sollen diese in die Betrachtungen der klassischen Simulationen eingebunden werden. Für diese Vergleiche werden vor allem die Ergebnisse für das Glas (bei der Temperatur 300 K) hinzugezogen, da hier die meisten experimentellen Daten vorhanden sind. Ferner sollen auch die Ergebnisse anderer klassischer Simulationsstudien [29, 36, 46, 60, 61] bzw. anderer *ab initio*-Studien [27, 94] zu amorphem  $\text{GeO}_2$  verglichen werden.

Im folgenden soll zunächst die Dichte untersucht werden. Danach folgen in aufsteigender Reihenfolge der untersuchten Längenskalen Paarkorrelationsfunktionen, Koordinationszahlen sowie Winkel- und Ringlängenverteilungen. Ferner wird auf die mit den zuvor betrachteten Paarkorrelationsfunktionen via Fouriertransformation verbundenen Strukturfaktoren eingegangen. Zum Abschluß soll betrachtet werden, ob und inwieweit sich die abweichenden Ergebnisse zwischen CPMD und klassischen Simulationen mit dem OE-Potential durch Auswirkungen der methodisch bedingten sehr kleinen Systemgröße in CPMD (nur 60 bzw. 120 Teilchen) – sog. *Finite Size-Effekte* – erklären lassen.

### 3.1 Temperaturabhängigkeit der Dichte

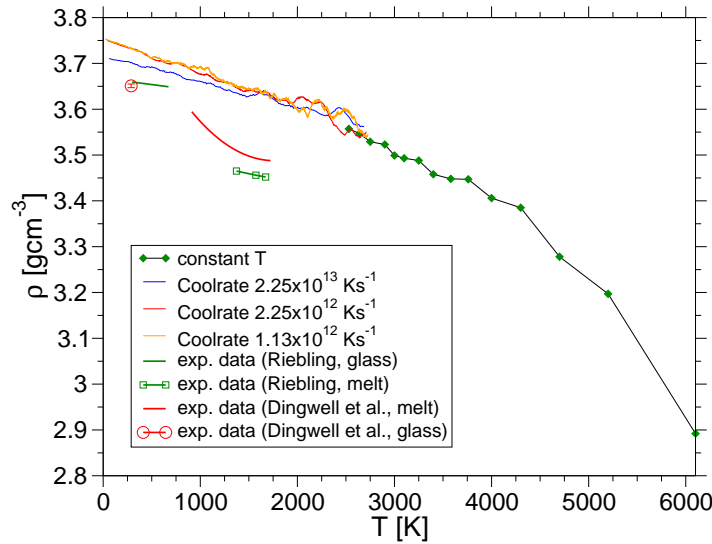
Zunächst zur Dichte als der am einfachsten zugänglichen (weil makroskopischen) Strukturgröße. Sie ist bekanntlicherweise definiert vermöge  $\rho := M/V$  ( $M$  : Summe der

### 3. STATISCHE EIGENSCHAFTEN

Massen aller Teilchen,  $V$  : Boxvolumen), was sich in diesem Fall umschreibt zu:

$$\rho := \frac{M}{V} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{L^3} = \frac{\sum_{\alpha \in \{\text{Ge}, \text{O}\}} N_\alpha m_\alpha}{L^3}, \quad (3.1)$$

wobei  $N_\alpha$  die Anzahl der Teilchen der Sorte  $\alpha \in \{\text{Ge}, \text{O}\}$  bezeichnet. Berechnet man gemäß dieser Formel die mittlere Dichte der Simulationsboxen bei allen simulierten Temperaturen (also die sich in den  $NpT$ -Simulationen einstellende Dichte bei Außen- druck 0 GPa), ergibt sich das in Abb. 3.1 gezeigte Bild. Die experimentellen Daten nach Riebling [78, 79] stammen von 1963 bzw. 1971, die von Dingwell *et al.* [17] von 1993. Deren Daten zur Schmelze sind jedoch eine Extrapolation unter Berücksichtigung von Hochtemperaturmessungen von Sekiya *et al.* [86] von 1980.



**Abbildung 3.1:** Temperaturabhängigkeit der Dichte im Vergleich von Simulationen und experimentellen Daten nach Riebling [78] und Dingwell *et al.* [17]. Die Simulationen wurden für Temperaturen  $T \geq 2530$  K im  $NpT/NVE$ -Ensemble bei äußerem Druck 0 GPa durchgeführt. Die drei durchgezogenen Kurven geben den Verlauf der Dichte in Abkühlläufen von 2750 K auf 0 K an.

Betrachtet man zunächst einmal nur die Simulationsdaten im  $NpT/NVE$ -Ensemble in dieser Grafik, so fällt zum einen eine recht hohe Temperaturabhängigkeit der Dichte auf und zum anderen, daß es kein offensichtliches Dichtemaximum wie etwa in  $\text{SiO}_2$  gibt (Näheres siehe unten). Um das bei noch tieferen Temperaturen nachzuprüfen, wurden Abkühläufe mit insgesamt drei verschiedenen Kühlraten gestartet, welche jedoch mit  $10^{12}$  bzw.  $10^{13} \text{ Ks}^{-1}$  naturgemäß immer noch um sehr viele Größenordnungen über jeglichen experimentell erreichbaren Kühlraten liegen. Die zugehörigen Daten sind ebenfalls in Abb. 3.1 eingezeichnet. Auch wenn diese drei Kurven mit recht großen Schwankungen behaftet sind, ist in der Simulation auch bei niedrigeren Temperaturen kein intermediäres Dichtemaximum zu beobachten, vielmehr wächst die Dichte annähernd linear auf den Maximalwert bei 0 K an. Aufgrund der gegebenen Unsicherheiten in den Daten

ist jedoch nicht eindeutig auszuschließen, ob sich nicht ein schwach ausgeprägtes Dichtemaximum findet. Ein solches ist allerdings auch vom Experiment bis zur höchsten gemessenen Temperatur 1700 K nicht gefunden worden.

Vergleicht man damit die experimentellen Ergebnisse, so ist eine große Diskrepanz in den Dichten zu erkennen – besonders zu den Extrapolationen der Abkühläufe. Obwohl es auch Unterschiede von etwa  $0,05 \text{ gcm}^{-3}$  zwischen den beiden verschiedenen Experimenten mit Schmelzdaten von Dingwell und Riebling gibt, ist festzuhalten, daß das Oeffner-Elliott-Potential die Dichte um etwa 5% überschätzt – nämlich ungefähr  $0,15 \text{ gcm}^{-3}$ . Die geringste experimentelle Dichte nach Dingwell *et al.* von  $3,488 \text{ gcm}^{-3}$  bei 1723 K wird in der Simulation erst bei 3250 K erreicht. Es ist übrigens auch zu bemerken, daß in der Simulation der Erweichungsbereich zwischen Glas und Schmelze, verbunden mit einem großen molaren Ausdehnungskoeffizienten – zu erkennen an einem schnellen Abfall der Dichtekurve – so nicht zu beobachten ist. Dieser liegt im Experiment zwischen 860 K (590 °C) und etwa 1500 K (1230 °C), d.h. bei Viskositäten zwischen  $10^{13}$  Poise und  $3 \cdot 10^2$  Poise [77].

Die Dichte wird damit vom OE-Potential als einem Paarpotential nicht schlecht reproduziert, denn im allgemeinen haben Paarpotentiale Schwierigkeiten, die Dichten korrekt zu wiederzugeben.

Beide anfangs erwähnten Eigenschaften von  $\text{GeO}_2$ , große Temperaturabhängigkeit der Dichte und keine Dichteanomalie, sind gerade im Hinblick auf das homologe System  $\text{SiO}_2$  sehr ungewöhnlich. Zum einen ist dort eine Temperaturabhängigkeit der Dichte fast gar nicht existent über den gesamten experimentell erreichbaren Temperaturbereich von  $T \lesssim 2000 \text{ K}$  – etwa 1% bei einer Dichte von  $2,2 \text{ gcm}^{-3}$ . Zum anderen ist dort eine Dichteanomalie (d.h. ein Temperaturbereich mit negativem Ausdehnungskoeffizienten) zu finden [4]. Bei Simulationen mit dem BKS-Potential ergaben sich übrigens auch dort eine gewisse Diskrepanz zum experimentellen Wert, wenn auch nur von etwa  $0,08 \text{ gcm}^{-3}$ , sowie eine etwas stärkere  $T$ -Abhängigkeit der Dichte als im Experiment [105].

## 3.2 (Partielle) Paarkorrelationsfunktionen

Die grundlegende Größe bei der Betrachtung lokaler Strukturen stellen die partiellen Paarkorrelationsfunktionen dar. Diese Größen beschreiben die lokale Anordnung von Atomen einer Sorte  $\beta$  um ein Atom der Sorte  $\alpha$  ( $\alpha, \beta \in \{\text{Ge}, \text{O}\}$ ) in Abhängigkeit vom Abstand  $r$ . Sie ist definiert gemäß

$$g_{\alpha\beta}(r) := \mathcal{N}_{\alpha\beta} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} \frac{1}{4\pi r^2} \delta(r - \|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|) \right\rangle, \quad \alpha, \beta \in \{\text{Ge}, \text{O}\} \quad (3.2)$$

mit den Normierungskonstanten

$$\mathcal{N}_{\alpha\beta} = \begin{cases} \frac{N}{nN_\alpha(N_\alpha-1)} & \text{für } \alpha = \beta \\ \frac{N}{nN_\alpha N_\beta} & \text{für } \alpha \neq \beta \end{cases}.$$

Dabei sind  $N_\alpha$  die Anzahl der Teilchen der Sorte  $\alpha$  ( $\in \{\text{Ge}, \text{O}\}$ ),  $N$  wie in Kapitel 2.1 eingeführt die Gesamtzahl der Teilchen und  $n := \frac{N}{V}$  die Teilchenzahldichte als Quotient von Teilchenzahl und Volumen der Simulationsbox. Selbstverständlich ist eine derartige Definition besonders sinnvoll für ungeordnete bzw. isotrope Systeme, um welche es sich bei Schmelzen bzw. Gläsern handelt. In ihnen existiert nämlich keine Richtungsabhängigkeit, wie es sie etwa in kristallinen Systemen gibt.

Bedingt durch die Wahl der Normierungskonstanten  $N_{\alpha\beta}$  in Gl. (3.2) gilt  $g_{\alpha\beta}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 1$ . Gemäß dieser Definition ist  $4\pi r^2 g_{\alpha\beta}(r)$  proportional zur Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen der Sorte  $\beta$  im Abstand  $r$  von einem Teilchen der Sorte  $\alpha$  vorzufinden. Die Proportionalitätskonstante ist gerade die Teilchenzahldichte der Teilchenart  $\beta$ ,  $n_\beta := \frac{N_\beta}{V}$  und so definiert, daß für ein ideales Gas gerade  $g(r) \equiv 1$  gilt.<sup>1</sup> Anschaulich bedeutet also ein Wert von  $g_{\alpha\beta}(r) > 1$ , daß überdurchschnittlich viele Teilchen der Sorte  $\beta$  in einer Kugelschale mit Radius  $r$  um ein Teilchen der Sorte  $\alpha$  vorhanden sind, umgekehrt  $g_{\alpha\beta}(r) < 1$ , daß unterdurchschnittlich viele Teilchen  $i$  mit  $T(i) = \beta$  in dieser Kugelschale vorhanden sind – jeweils im Vergleich zum idealen Gas. Im Zusammenhang mit Gläsern oder Flüssigkeiten spricht man bei ausgeprägten Maxima der  $g_{\alpha\beta}(r)$  gerne von den *Nächsten Nachbarschalen* (im folgenden auch kurz NN-Schalen), wobei der  $n$ -te Peak (das  $n$ -te Maximum) der  $n$ -ten nächsten Nachbarschale entspricht ( $n \in \mathbb{N}$ ).

### 3.2.1 Klassische Molekulardynamik: Temperaturabhängigkeit

In Abbildung 3.2 sind die Paarkorrelationsfunktionen  $g_{\alpha\beta}(r)$  für alle möglichen Korrelationen  $\alpha, \beta$  abgebildet, wobei jeweils beispielhaft sechs Temperaturen aus dem gesamten simulierten Temperaturbereich angegeben sind, um die Temperaturabhängigkeit zu illustrieren. Zusätzlich sind die Kurven der Simulation der Glassysteme bei 300 K eingezeichnet. In den Teilabbn. 3.2(b) und 3.2(c) sind deren Hauptpeaks zu hoch, um sinnvoll in die Graphen zu passen, ihr Maximum liegt für Ge-O bei 1,75 Å mit dem Wert 40,7, für O-O bei 2,85 Å mit dem Wert 5,8.

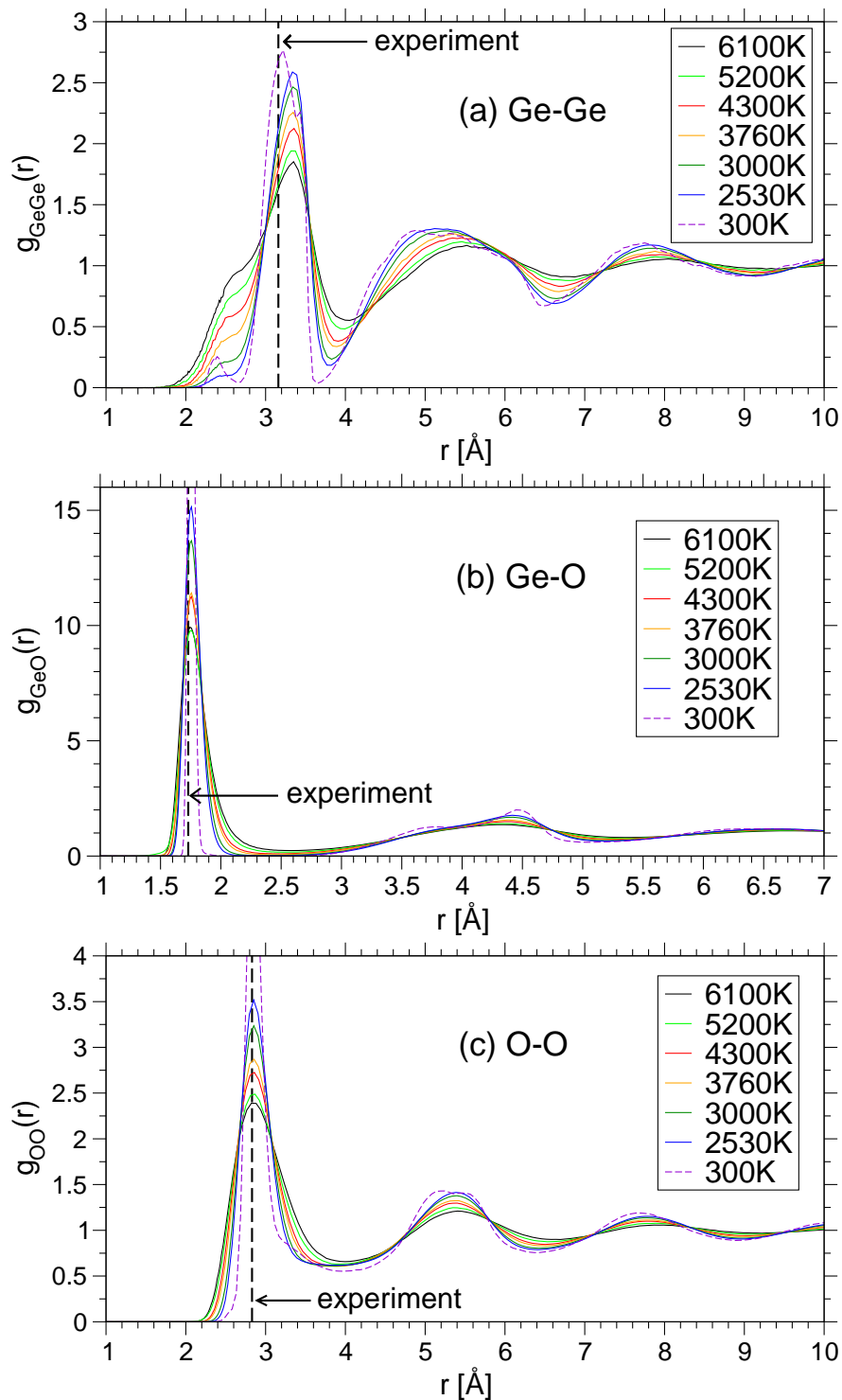
Bei Betrachtung dieser Graphen fällt zunächst ins Auge, daß die Peaks zu niedrigeren Temperaturen hin immer ausgeprägter und schmaler werden, d.h. die Amplitude und gleichzeitig die Lokalisierung wachsen. Dieser Effekt ist aufgrund der mit sinkenden Temperaturen geringeren thermischen Energie, also Geschwindigkeit der Teilchen zu erwarten. Die Lage der Peaks, das heißt die Lage der nächsten Nachbarschalen, verändert sich hingegen nicht – bis auf die höheren ( $n \geq 2$ ) Nachbarschalen von Ge-Ge (siehe Abb. 3.2(a)). Dies bedeutet, daß sich nicht nur der chemisch gebundene Abstand Ge-O, sondern auch fast alle anderen mittleren Abstände zwischen je zwei Teilchen mit der Temperatur nicht verändern. Die Ausnahme bilden die Abstände übernächster Ge-Nachbarschalen, was bedeutet, daß sich im wesentlichen nur die  $\text{GeO}_4$ -Tetraeder<sup>2</sup> zueinander umlagern.

Veränderlich ist dagegen in allen drei Paaren die Position des ersten Minimums, welches die äußere Begrenzung der ersten NN-Schale ist. Sie verschiebt sich mit sin-

---

<sup>1</sup>Für den Spezialfall der Nichtunterscheidung der Teilchen vgl. Balucani und Zoppi [5], S. 6.

<sup>2</sup>Der tetraedrische Aufbau von  $\text{GeO}_2$ -Schmelzen wird etwas später an den Koordinationszahlen deutlich zu sehen sein.



**Abbildung 3.2:** Die partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $g_{\alpha\beta}(r)$  für verschiedene Temperaturen. Zum Vergleich sind die Kurven der kurzen 300 K-Simulation, sowie der experimentelle Wert nach Price *et al.* [75] eingezeichnet.

kenden Temperaturen zu kleineren Radien hin. Dieser Effekt ist so bereits von  $\text{SiO}_2$  bekannt (vgl. [107], S. 40 bzw. S. 46), er tritt hier jedoch in stärkerer Ausprägung auf. Näheres dazu bei den Koordinationszahlen weiter unten.

Die Tiefe dieser Minima ist ebenfalls von der Temperatur  $T$  abhängig, wobei sich das besonders bei den Ge-Ge-Korrelationen zeigt. Dieser Trend setzt sich bis zur eingefrorenen Probe bei 300 K fort, wo sie sogar fast den Wert 0 erreichen. Für Ge-O ist ähnliches auch zu beobachten, wobei vor allem die große Breite des Minimums auffällt – die sich zu tieferen Temperaturen hin noch erhöht und bei 2530 K schließlich auf einer Breite von 0,3 Å konstant auf annähernd 0 liegt. Für O-O hingegen ist zwar ebenfalls ein großer Bereich annähernder Konstanz zu beobachten (der sich mit kleinerem  $T$  vergrößert), jedoch keine Vertiefung. Über den gesamten Temperaturbereich von 6100 K bis 2530 K liegen die Kurven annähernd aufeinander, lediglich das eingefrorene System bei 300 K weicht etwas nach unten ab. Wegen der unterschiedlichen Ausgeprägtheit des ersten Minimums läßt sich das Ende der ersten NN-Schale besonders bei Ge-O, mit Abstrichen auch bei Ge-Ge gut definieren. Bei O-O hingegen ist eine zu treffende Definition nicht mehr eindeutig und mehr oder weniger willkürlich.

Betrachtet man sich Abb. 3.2(a) etwas genauer, so fällt vor dem Peak der ersten NN-Schale eine stark temperaturabhängige Schulter auf, die sich zu niedrigeren Temperaturen hin deutlich abschwächt. Dies ist ein Hinweis auf recht häufige Zweieringe<sup>3</sup> in der klassischen MD, was in Abschnitt 3.4 durch Betrachtung der Winkelverteilungen noch untermauert werden kann. In diversen silikatischen Systemen sind Zweieringe hingegen praktisch nicht zu beobachten. [39, 107, 48].

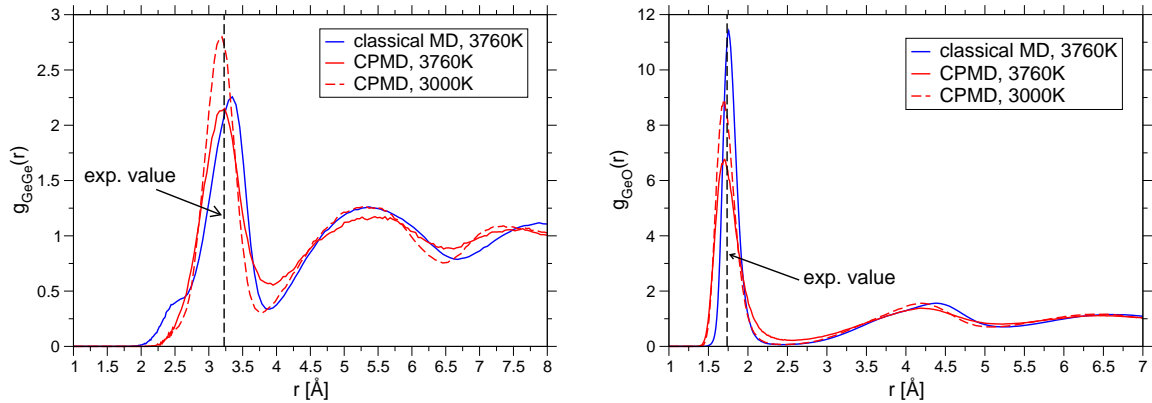
Gutiérrez und Rogan kommen in [29], wie zu erwarten, da sie mit demselben Potential wie diese Arbeit arbeiten, auf qualitativ sehr ähnliche Kurven in den  $g_{\alpha\beta}(r)$  bei der vergleichbaren Temperatur (3000 K), auch die Schulter bei Ge-Ge ist zu erkennen. Auch die Arbeiten von Micoulaut *et al.* [60, 61] mit demselben Potential erhalten qualitativ ähnliche Kurven, wenn auch mit einigen Abweichungen bei  $g_{\text{GeGe}}(r)$  – sie zeigen jedoch nur Ergebnisse für ein eingefrorenes System bei 300 K. Auch Karthikeyan und Almeida [46], bzw. Hoang [36] mit je eigenen Potentialmodellen erhalten ähnliche Ergebnisse, was jedoch nicht weiter verwunderlich ist, weil Paarabstände zu den grundlegenden experimentellen Daten gehören, die jedes Potential gut reproduzieren muß. Leider wurde in keiner der bisherigen Arbeiten die Temperaturabhängigkeit untersucht und die Äquilibrierungszeiten sind durchweg mit typischerweise 25 oder 50 ps unabhängig von der Temperatur sehr kurz – einige der Autoren sprechen deswegen auch nur von Thermalisierung und vermeiden den Begriff Äquilibrierung. Insofern sind insbesondere die bei Raumtemperatur wiedergegebenen Ergebnisse kritisch zu sehen, da sich die präsentierten Systeme angesichts der sehr kurzen Simulationsdauern nicht im Gleichgewicht befunden haben können, was der Vergleich mit dieser Arbeit sehr deutlich zeigt. Nur Gutiérrez und Rogan [29] zeigen überhaupt Kurven eines nicht eingefrorenen Systems. Hierzu sei auf die temperaturabhängigen nötigen Äquilibrierungsdauern in Abschnitt 2.1.5.6 bzw. auf die Betrachtung der Diffusionskonstanten in Kapitel 4.1 verwiesen.

---

<sup>3</sup>Ein Ring ist kurz gesagt eine geschlossene Abfolge von Ge- und O-Atomen. Die kleinste mögliche Ringstruktur ist demnach ein Zweiering, bei dem zwei Germaniumatome über die Sauerstoffe direkt miteinander verbunden sind. Siehe auch Abb. 3.11(b) in Abschnitt 3.4.

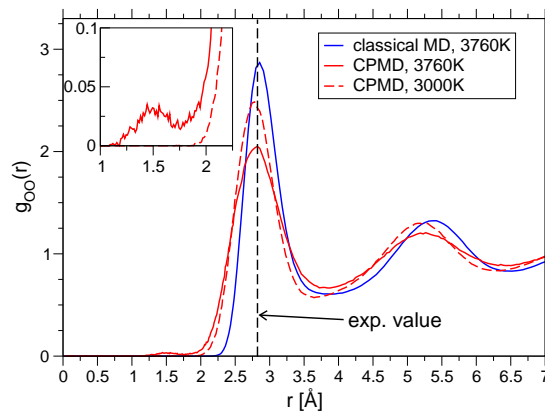
### 3.2.2 Vergleich mit CPMD

Die Paarkorrelationsfunktionen sollen der Übersichtlichkeit halber für beide Temperaturen – 3760 K und 3000 K – nacheinander gezeigt werden. Sie sind in Abb. 3.3 für 3760 K, in Abb. 3.4 für 3000 K gezeigt. Da die  $g_{\alpha\beta}(r)$  nur maximal bis zur Hälfte



(a) Ge-Ge

(b) Ge-O



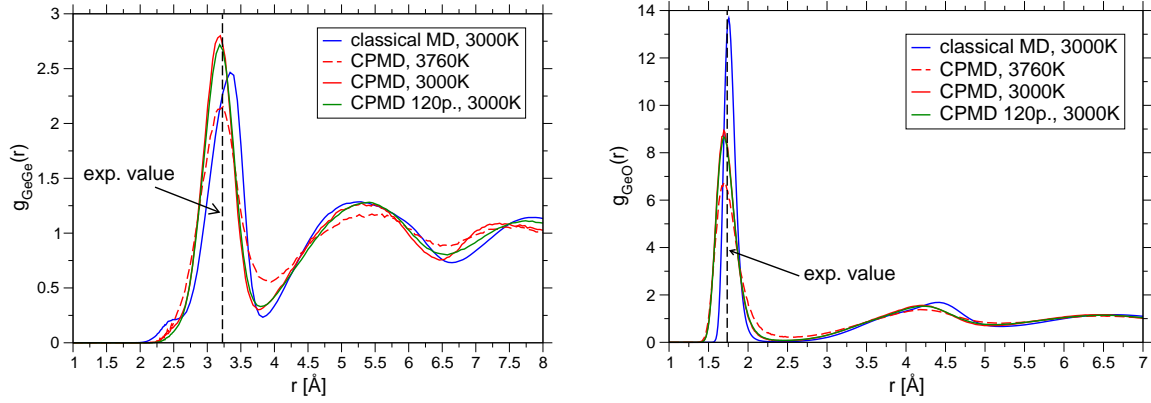
(c) O-O – Im eingesetzten Graphen ist der Bereich um 1,5 Å vergrößert dargestellt.

**Abbildung 3.3:** Partielle Paarkorrelationsfunktionen  $g_{\alpha\beta}(r)$  für CPMD bei 3760 K. Zum Vergleich sind in dieselben Kurven für klassische MD bei derselben Temperatur, sowie die Daten für CPMD bei 3000 K angegeben. Der eingezeichnete experimentelle Wert wurde wie in Abb. 3.2 entnommen aus Price *et al.* [75].

te der Simulationsboxgröße, also  $L/2$ , berechnet werden können – im Falle des 60-Teilchen-Systems sind dies gerade einmal 5 Å, im Falle des 120-Teilchen-Systems 6,3 Å –, mußten die CPMD-Konfigurationen vor der Berechnung der Paarkorrelationen etwas modifiziert werden: Sie wurden in jede Koordinatenrichtung einmal repliziert (also periodisch fortgesetzt), so daß eine Konfiguration der doppelten Boxgröße (und entsprechend der 8-fachen Teilchenanzahl) herauskam. Dieser Schritt ist plausibel, da die

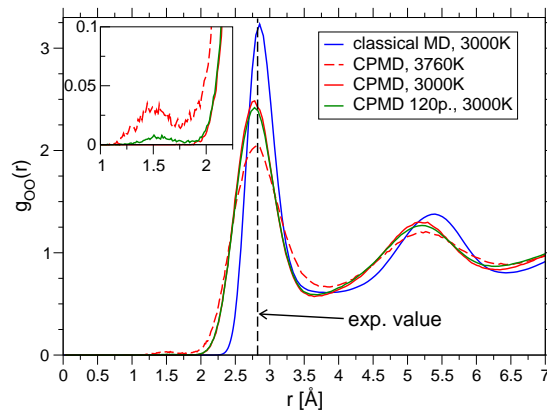
### 3. STATISCHE EIGENSCHAFTEN

CPMD-Simulationen zuvor mit periodischen Randbedingungen (und kubischer Symmetrie) durchgeführt wurden. Man sollte sich dieser Tatsache bei Betrachtung größerer Radien allerdings bewußt sein.



(a) Ge-Ge

(b) Ge-O



(c) O-O – Im eingesetzten Graphen ist der Bereich um 1,5 Å vergrößert dargestellt.

**Abbildung 3.4:** Partielle Paarkorrelationsfunktionen  $g_{\alpha\beta}(r)$  für CPMD bei 3000 K. Eingezeichnet sind die Kurven für die 60- und 120-Teilchen-Systeme. Zum Vergleich sind wiederum die klassischen Kurven bei derselben Temperatur, die CPMD-Daten zu 3760 K, sowie der experimentelle Wert nach Price *et al.* [75] angegeben.

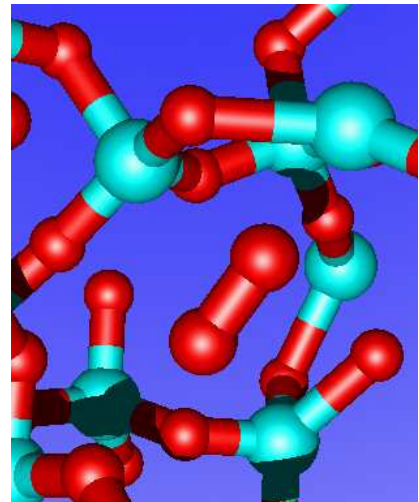
Vergleicht man die Paarkorrelationen zwischen klassischen und CPMD-Simulationen, so fällt vor allem die deutlich geringer ausgeprägte Höhe der Maxima in CPMD auf – dies ist vor allem bei Ge-O und O-O der Fall, während Germaniumatome mit ihresgleichen ähnlich stark korreliert sind. Ebenso ist bei 3760 K die Tiefe der Minima generell deutlich geringer als in klassischer MD. Bei 3000 K hingegen liegen diese annähernd auf den klassischen Kurven. Zusammengefaßt lassen diese Unterschiede darauf schließen, daß die Temperaturabhängigkeit der Lokalisierung der ersten NN-Schalen bei CPMD deutlich stärker ausgeprägt ist als in den klassischen Simulationen.

Ein weiterer sehr auffälliger Punkt ist die Verschiebung fast aller Peaks zu kleineren Abständen hin, was bedeutet, daß nicht nur die ersten Nächstnachbarabstände  $r_{\alpha\beta}^0$ , sondern mithin alle Strukturen in CPMD etwas kleinere Längenskalen haben. Interessanterweise macht der zweite NN-Peak bei 3000 K der Ge-Ge-Korrelation eine Ausnahme, der bei einem leicht größeren Abstand erscheint als im klassischen System derselben Temperatur und zudem noch (durch den früheren Abfall) etwas schärfer lokalisiert ist.

Eine Kontrolle, ob die durch Verdoppelung der Box gewonnenen Informationen für größere Radien in CPMD plausibel sind, kann das Ergebnis der Läufe des 120er-Systems bei 3000 K geben, das in den Graphen zu 3000 K in Abb. 3.4 miteingebunden ist. Daß die Kurven sowohl des 60er- als auch des 120er-Systems für alle drei Korrelationen bis zu etwa 6,5 Å annähernd aufeinander liegen (die halbe Boxlänge beim 120er-System beträgt 6,3 Å), zeigt, daß zumindest die ersten beiden NN-schalen auch im kleinen System korrekt wiedergegeben werden. Stärkere Unterschiede ergeben sich hingegen bei der Lage der 3. NN-Schale, die für die Ge-Ge-Paarkorrelation vom großen System deutlich näher bei der klassischen Simulation gesehen wird. Ein Zeichen, daß die Aussagekraft der durch Boxverdoppelung ausgedehnten  $g_{\alpha\beta}(r)$  der kleinen CPMD-Systeme oberhalb der zweiten Nächstnachbarschale doch recht eingeschränkt ist.

Beachtung verdienen zwei weitere charakteristische Unterschiede: In CPMD ist, wie in Abb. 3.3(a) bzw. 3.4(a) zu sehen, keine Schulter bei kleineren Ge-Ge-Abständen zu beobachten. Es liegt die Vermutung nahe, daß hier, im Gegensatz zu klassischer MD, seltener Zweerringe auftreten.<sup>4</sup>

Ferner ist in  $g_{OO}(r)$  vor allem bei der höheren Temperatur von 3760 K (Abb. 3.3(c)) ein Prepeak um 1,5 Å zu erkennen. Dieser bezeichnet O-O-Paare, die zum großen Teil auch recht langlebig (über mehrere 1000-10000 CPMD-Schritte) sind. Beispielhaft ist in nebenstehender Abb. 3.5 ein Ausschnitt einer typischen derartigen Konfiguration gezeigt. Die typischen Abstände, zwischen einmal aufgetretenen O-O-Paaren liegen zwischen 1,2 und 1,6 Å, was recht genau der Abstandsbe-  
reich zwischen einer O-O-Einzel- bzw. -Doppelbindung ist.<sup>5</sup> Diese O<sub>2</sub>-Moleküle könnten ein Hinweis darauf sein, daß die Schmelze stark überhitzt ist, schließlich liegt die Temperatur weit oberhalb der Siedetemperatur. In klassischer MD können Überhitzungsphänomene so nicht auftreten, da durch die starr vorgegebenen Potentialerme die Temperaturabhängigkeit des Systems stark eingeschränkt ist. Zur niedrigeren Temperatur von 3000 K hin sterben die O<sub>2</sub>-Paare weitgehend aus, d.h. es handelt sich um ein stark temperaturabhängiges Phänomen.



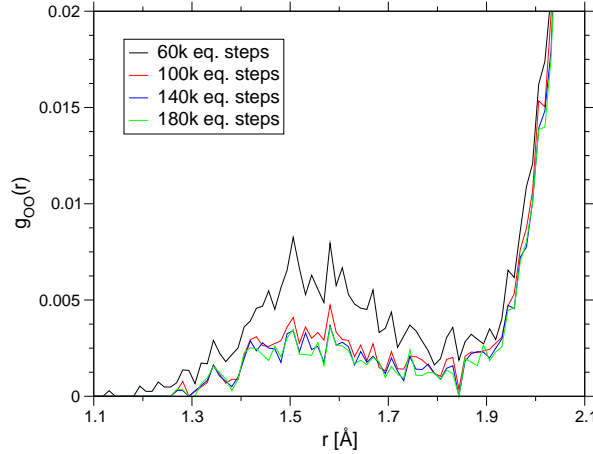
**Abbildung 3.5:** Ausschnitt aus einer Simulationsbox bei 3760 K. Der Abstand des zentralen O-O-Paares (rot) beträgt 1,21 Å.

<sup>4</sup>Die Ringlängenverteilung in Abschnitt 3.5.2 zeigt jedoch, daß dies nur für 3000 K zutrifft.

<sup>5</sup>Der typische Paarabstand in einer O–O-Einfachbindung liegt gemäß [114] bei 1,48 Å, in einer O=O-Doppelbindung bei 1,21 Å.

Es gibt hier jedoch einen Unterschied zwischen dem 60er- und dem 120er System. In letzterem sind in einigen Läufen zahlreiche O<sub>2</sub>-Paare zu beobachten (deswegen der vorhandene Prepeak in Abb. 3.4(c)).

Es fragt sich, ob dieser Prepeak vollständig Resultat einer für diese Eigenschaft zu kurzen Äquilibrationszeit ist oder ob dieser Effekt systematisch ist. Hierzu sind in Abb. 3.6 zusätzlich die  $g_{OO}(r)$  für verlängerte Äquilibrationszeiten<sup>6</sup> von 100000, 140000 und 180000 Schritten, entsprechend 7,3-13,1 ps, gezeigt.



**Abbildung 3.6:** Entwicklung des O-O-Paar-Prepeaks in der Paarkorrelationsfunktion beim 120er System für verschiedene Äquilibrationszeiten.

Es ist zu erkennen, daß O<sub>2</sub>-Paare vor allem innerhalb der ersten 100000 Schritte der Äquilibration auftreten. Zu späteren Zeiten nimmt ihre Zahl deutlich ab, auch wenn sehr kurze O-O-Abstände mit  $r \lesssim 1,8 \text{ \AA}$  nicht vollständig aussterben. Betrachtet man das Bild laufspezifisch, so stellt man fest, daß tatsächlich für 4 der 6 Läufe spätestens nach etwa 120000 Schritten Äquilibration fast keine dieser sehr kurzen ( $r < 1,8 \text{ \AA}$ ) O-O-Abstände mehr auftreten. Bei zwei der Läufe gibt es jedoch sehr späte Episoden nach 240000 bzw. 360000 Schritten nach Beginn der Simulation, in denen das passiert, mit dem Effekt, daß der Prepeak im Mittel über alle Läufe eben nicht ausstirbt. Es ist zu erwähnen, daß die in Abb. 3.6 ausschnittsweise gezeigten  $g(r)$  im übrigen  $r$ -Bereich fast übereinanderliegen, d.h. sich dort faktisch nicht unterscheiden.

Es ist also festzuhalten, daß bei 3000 K O<sub>2</sub>-Paare nach einer hierfür angemessenen Äquilibrationszeit – die für das 60er- und das 120er-System bezüglich dieser Eigenschaft unterschiedlich ist – zwar nur noch relativ selten, aber durchaus noch nach langen Simulationsdauern auftreten können.

In den bisherigen *ab initio*-Studien [94, 27] werden ebenfalls Nächste-Nachbar-Abstände angegeben, Tamura *et al.* [94] erhalten mit  $r_{\text{GeGe}}^0 = 3,126 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{GeO}}^0 = 1,69 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{OO}}^0 = 2,753 \text{ \AA}$  durchweg geringere Werte als in der vorliegenden Arbeit,

<sup>6</sup>Eine Verwendung verschieden langer Äquilibrationszeiten ist bei den CPMD-Simulationen dadurch problemlos möglich, da Äquilibration und Produktion im selben Ensemble erfolgen. Für Näheres siehe Kapitel 2.2.4.4.

ein Umstand der sehr wahrscheinlich mit dem Unterschied zwischen GGA und LDA-Pseudopotentialen zusammenhängt.<sup>7</sup> Giacomazzi *et al.* geben nur den Ge-O Bindungsabstand mit  $r_{\text{GeO}}^0 = 1,78 \text{ \AA}$  an, was im Unterschied zur vorliegenden Arbeit etwas über dem experimentellen Wert liegt.

**Zusammenfassend** sind die ersten NN-Abstände  $r_{\alpha\beta}^0$  in der nachfolgenden Tabelle 3.1 zusammen mit Werten zweier Experimente wiedergegeben. Die üblichen Experimente zur Strukturaufklärung in diesem Bereich arbeiten praktisch sämtlich mit Neutronen- und/oder Röntgenstreuung.

Die experimentellen Werte stammen von Price *et al.* [75] (Neutronen- und Röntgenstreuung), wiedergegeben als Exp. 1, und Waseda *et al.* [106]<sup>8</sup> (Neutronen- und Röntgenstreuung, Exp. 2). Andere Experimente, wie Neufeind und Liss [62] (Röntgenstreuung), liegen in dem durch die beiden ersten vorgegebenen Bereich.

$\alpha$ - $\beta$	kl. MD	kl. MD 300 K	CPMD	Exp. 1	Exp. 2
Ge-Ge	3,35 Å	3,22 Å	3,24 Å	(3,16 ± 0,03) Å	3,18 Å
Ge-O	1,75 Å	1,75 Å	1,71 Å	(1,73 ± 0,03) Å	1,75 Å
O-O	2,86 Å	2,85 Å	2,80 Å	(2,83 ± 0,05) Å	2,82 Å

**Tabelle 3.1:** Erste NN-Abstände  $r_{\alpha\beta}^0$  für klassische MD, klassische MD mit dem eingefrorenen System bei 300 K, CPMD und Experimente [75, 106] im Vergleich.

Die CPMD-Daten liegen, wie angesichts des höheren betriebenen Rechenaufwandes zu erwarten, trotz der höheren Temperatur für Ge–Ge und O–O näher an den experimentellen Datensätzen. Eine Ausnahme stellt die Bindungslänge von Ge–O dar, wo CPMD wohl etwas zu niedrig liegt – nämlich im unteren Bereich des Fehlerintervalls der Experimente.

Jedoch ist die Qualität der klassischen Simulationsdaten insgesamt recht gut, da in guter Übereinstimmung mit den Experimenten, wie besonders an den Werten bei 300 K zu erkennen ist. Zur Temperatur 300 K ist jedoch einschränkend zu beachten, daß es sich bei diesem System um eine weitestgehend unäquilibrierte eingefrorene Schmelze handelt. Simulationen für SiO<sub>2</sub> mit dem BKS-Potential ergaben keine besseren Übereinstimmungen mit dortigen Experimenten (vgl. [39], S. 42).

### 3.3 Koordinationszahlverteilungen

Unter Verwendung der im vorigen Abschnitt eingeführten partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $g_{\alpha\beta}(r)$ ,  $\alpha, \beta \in \{\text{Ge}, \text{O}\}$ , kann man eine kumulative Koordinationszahlverteilung  $p_{\alpha\beta}(r)$  definieren. Wie in Abschnitt 3.2 gesagt, ist  $4\pi\tilde{r}^2 n_{\beta} g_{\alpha\beta}(\tilde{r})$  gerade die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen der Sorte  $\beta$  in einem Abstand  $\tilde{r}$  um ein Teilchen der

<sup>7</sup>In einer Vergleichsstudie für Si, GaAs und Al fanden Dal Corso *et al.* [16], daß GGA-Pseudopotentiale zu durchweg größeren Gitterkonstanten führen als solche mit LDA.

<sup>8</sup>zitiert nach [75]

Sorte  $\alpha$  anzutreffen. Integriert man diese Größe bis zu einem Radius  $r$  auf, so erhält man die kumulative Koordinationszahl:

$$p_{\alpha\beta}(r) = n_{\alpha} 4\pi \int_0^r \tilde{r}^2 g_{\alpha\beta}(\tilde{r}) d\tilde{r}, \quad (\alpha, \beta \in \{\text{Ge, Si}\}) \quad (3.3)$$

Setzt man als Radius den des ersten Minimums des zugehörigen  $g_{\alpha\beta}(r)$  ein, der hier  $r_{\alpha\beta}^{\min}$  genannt werden soll, so erhält man die mittlere Koordinationszahl  $p_{\alpha\beta} = p_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}^{\min})$ .

Viel interessanter ist es jedoch, die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Koordinationszahlen  $p_{\alpha\beta}(z)$  ( $z \in \mathbb{N}$ ) zu kennen und nicht nur mit  $p_{\alpha\beta}$  deren Erwartungswert. Ein abzählender Algorithmus hierfür ist der folgende:

**Algorithmus zur Berechnung der  $p_{\alpha\beta}(z)$**

1.  $\forall i \forall j \in \{1, \dots, N\}$  :
  - (a)  $\alpha := T(i), \beta := T(j)$
  - (b) Wenn  $\|\mathbf{r}_{ij}\| \leq r_{\alpha\beta}^{\min}$  :  $z_{\beta} := z_{\beta} + 1$
  - (c) Nach Ende der inneren  $j$ -Schleife:  $\forall \beta$  :  $p_{\alpha\beta}(z_{\beta}) := p_{\alpha\beta}(z_{\beta}) + 1$
2. Normierung der  $p_{\alpha\beta}(z)$  für alle  $\alpha, \beta$

In diesem Algorithmus steht wie in Abschnitt 2.1.1  $T(i)$  für die Teilchensorte des Teilchens  $i$ .

**Radien der ersten Minima der  $g_{\alpha\beta}(r)$ .** An dieser Stelle kommen die Radien der ersten Minima der Paarkorrelationsfunktionen  $r_{\alpha\beta}^{\min}$  zur Abgrenzung der ersten Nächsten Nachbarschale ins Spiel. Insbesondere die in Abschnitt 3.2 festgestellte starke Temperaturabhängigkeit muß dabei berücksichtigt werden, um für die automatisierten Auswertungsskripte eine hinreichend feine Abstufung zu haben, so daß sich kein sichtbarer Unterschied ergibt. Es muß jedoch betont werden, daß sich zwar für Ge-Ge- und Ge-O-Korrelationen keine großen Probleme ergeben, da die Minima wohldefiniert sind bzw. annähernd bei 0 liegen. Für O-O jedoch ist (wie bereits in 3.2.1 beschrieben) wegen der Höhe des Minimums Vorsicht geboten: Abhängig von der Wahl von  $r_{\text{OO}}^{\min}$  im Bereich des Minimums kann sich das Maximum der Koordinationszahlen leicht um 1 verschieben. Hier wurde als Definition der Radius gewählt, in dem das Minimum angenommen wird:

$$r_{\alpha\beta}^{\min}(T) := \underset{r > r_{\alpha\beta}^0}{\operatorname{argmin}} g_{\alpha\beta}(r, T). \quad (3.4)$$

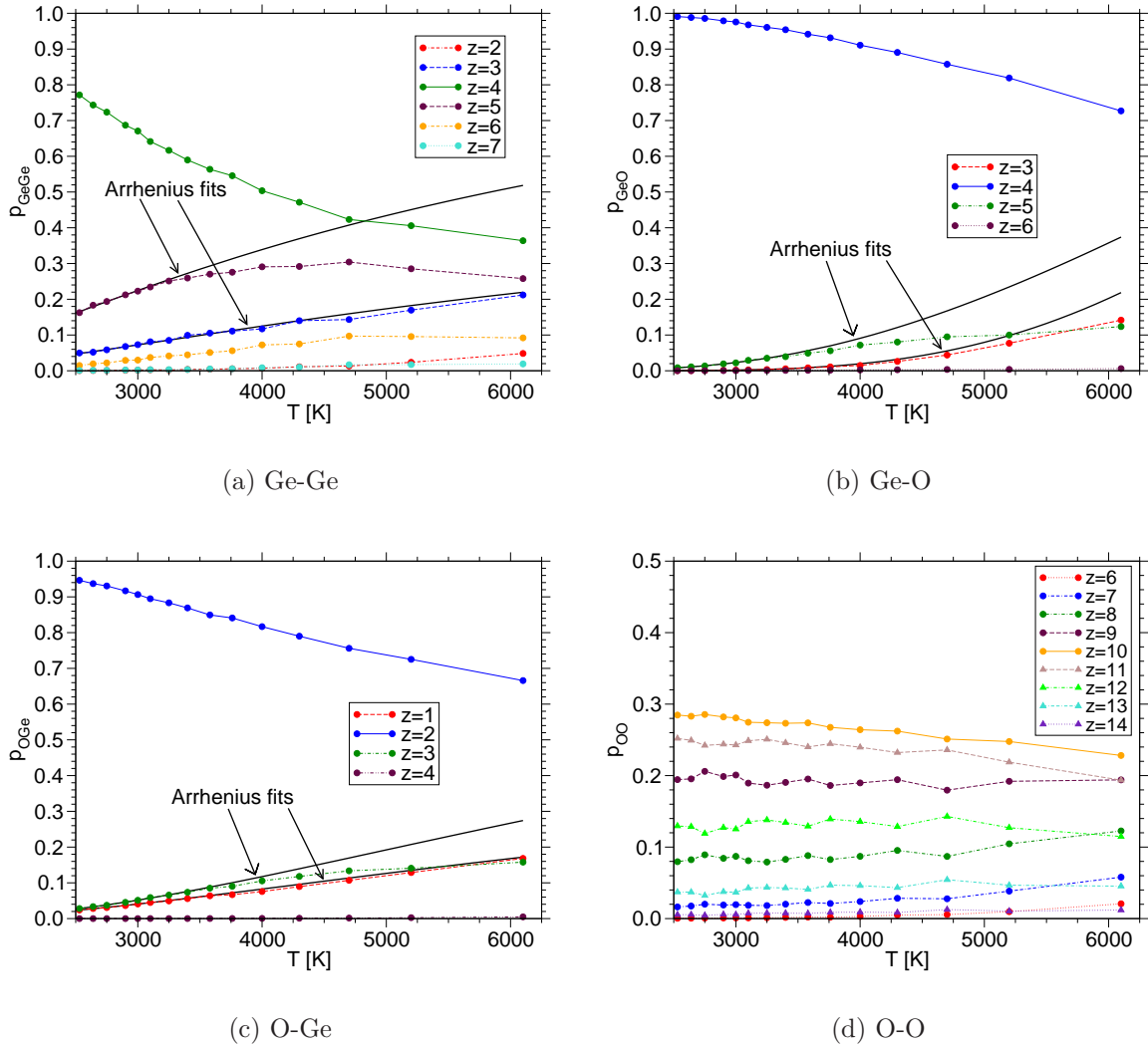
#### 3.3.1 Klassische MD

Für die klassische MD sind in Tabelle 3.2 die Werte der  $r_{\alpha\beta}^{\min}$  für einige Temperaturen angegeben. Die Temperaturabstufung darin ist fein genug, daß man für Zwischentemperaturen, ohne einen nennenswerten Fehler zu machen, die Werte der nächstniedrigeren Temperatur verwenden kann.

Mit diesen Abschneideradien für Entfernungen ergeben sich die in Abb. 3.7 gezeigten Koordinationsverteilungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Um die Temperatur-

	6100 K	5200 K	4300 K	3760 K	3000 K	2530 K
Ge-Ge	4,04 Å	3,96 Å	3,90 Å	3,86 Å	3,83 Å	3,80 Å
Ge-O	2,60 Å	2,50 Å	2,50 Å	2,45 Å	2,38 Å	2,35 Å
O-O	4,00 Å	3,90 Å	3,85 Å	3,84 Å	3,80 Å	3,80 Å

**Tabelle 3.2:**  $r_{\alpha\beta}^{\min}$  bei klassischer MD für verschiedene Temperaturen.



**Abbildung 3.7:** Verteilung der Koordinationszahlen in Abhängigkeit von der Temperatur.

In den Graphen (a)-(c) sind jeweils in schwarz für die neben der Hauptkoordinationszahl häufigsten zwei Koordinationszahlen Arrhenius-Fits an die Temperaturen  $2530 \text{ K} \leq T \leq 3100 \text{ K}$  eingezeichnet.

abhängigkeit besser zu verdeutlichen, wurde hier eine Darstellung der Wahrscheinlichkeit – statistisch ausgedrückt relative Häufigkeit – gegen die Temperatur gewählt, mit

jeder Kurve eine Koordination angehend. Wählt man eine Darstellung der Verteilung (also Wahrscheinlichkeit über Koordinationszahl), so ergeben sich mehr oder weniger breite glockenförmige Verteilungen, deren Breite mit wachsender Temperatur zunimmt.

Diese Temperaturabhängigkeit ist bei fast allen Koordinationen, außer der von Sauerstoff mit sich selbst, deutlich festzustellen. Die jeweils vorherrschende Hauptkoordinationszahl nimmt mit steigendem  $T$  ab, wohingegen alle anderen Koordinationszahlen, d.h. Fehlkoordinationen im Sinne über- bzw. unterschüssiger Koordinationen, zunehmen. Dieses Verhalten ist zu erwarten und für die um die korrekte Koordinationszahl liegenden Fehlkoordinationszahlen wird ein arrheniusartiger Verlauf der Verteilungswahrscheinlichkeit angenommen, d.h. eine funktionale Form gemäß

$$p(T) = p_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (3.5)$$

wobei  $E_A$  eine Konstante, die sog. Aktivierungsenergie, ist. Aus diesem Grund sind in den Graphen in Abb. 3.7(a)-(c) jeweils bei den Koordinationszahlen direkt ober- und unterhalb der Hauptkoordinationszahl Arrhenius-Fits an die tiefsten Temperaturen  $2530 \text{ K} \leq T \leq 3100 \text{ K}$  angegeben.

Nun zu den Koordinationszahlverteilungen im Einzelnen:

Die tetraedrische Grundstruktur von  $\text{GeO}_2$  zeigt sich sehr deutlich in der Ge-O-Koordination, bei der 4 die mit großem Abstand häufigste Koordinationszahl ist. Der sehr hohe Anteil von 99,1% bei 2530 K zeigt, daß bei dieser Temperatur die Grundstruktur bereits ein annähernd ideales Netzwerk aus ungeordneten Tetraedern ist. Zu höheren Temperaturen nehmen Fehlkoordinationen zu, zunächst 5-fache, dann aber verstärkt 3-fache. Der Anteil der Tetraeder nimmt bis 6100 K bis auf knapp 73% ab, wobei zu erwähnen ist, daß diese Temperaturabhängigkeit sehr vergleichbar zu  $\text{SiO}_2$  ist (vgl. [40]), da der Anteil bei gleichem Ausgangswert bei 2750 K bis 4700 K auf knapp 86% abfällt im Vergleich zu knapp 84% in  $\text{SiO}_2$ .

Der innere Aufbau der Tetraeder mit den Sauerstoffatomen in den Ecken zeigt sich an der Zweifachkoordination von O mit Ge, die bei 2530 K mit fast 95% sehr ausgeprägt ist, zur höchsten Temperatur allerdings bis auf knapp 67% abfällt. Fehlkoordinationen kommen in  $\text{GeO}_2$  deutlich häufiger vor als in  $\text{SiO}_2$ , vor allem auch mit einer stärkeren Temperaturabhängigkeit. In  $\text{SiO}_2$  beträgt der Anteil der zweifach koordinierten O-Atome bei 2750 K  $p(z = 2, T = 2750 \text{ K}) = 0,99$  [40], während dies hier nur 0,93 sind. Bei 4700 K beträgt dieser Anteil 0,9 bei  $\text{SiO}_2$  im Vergleich zu 0,76 hier.

Die tetraedrische Grundstruktur zeigt sich etwas mittelbarer (nämlich über die Zweifachkoordination von O mit Ge, die Atomfolgen Ge-O-Ge. . . induziert) ebenfalls in der überwiegenden Vierfachkoordination von Germanium mit sich selbst. Da die einzelnen Tetraeder jedoch nicht perfekt miteinander verbunden sind bzw. zusammenhängen, ist diese allerdings deutlich schwächer ausgeprägt als in der Ge-O-Koordination mit 77% bei 2530 K und nur noch gut 36% bei 6100 K.

Die Koordinationszahlen von Sauerstoff mit sich selbst hingegen zeigen die Unordnung des Systems. Es gibt keine eindeutig bevorzugte Koordinationszahl, und ein breites Maximum mit dem größten Anteil bei Zehnfachkoordination ist zu beobachten. Interessanterweise ist die Verteilung über den gesamten Temperaturbereich

annähernd unverändert, nur die Anteile der beiden häufigsten Koordinationen,  $z = 10$  und  $z = 11$ , verringern sich leicht mit wachsender Temperatur. Die einzige weitere auffällige Veränderung ist das Wachstum der Anteile kleinerer Koordinationszahlen (besonders  $z = 6, 7$  und  $8$ ) bei den drei höchsten Temperaturen. Bei  $\text{SiO}_2$  zum Vergleich ist die Verteilung deutlich schmaler mit Maximum bei  $z = 6$  bzw.  $7$  und einer etwas größeren temperaturabhängigen Verbreiterung.

Vergleicht man in den drei ersten Graphen jeweils die durch die Arrhenius-Kurven gegebene Erwartung mit den tatsächlich beobachteten Anteilen, so ist übereinstimmend zu erkennen, daß der Anstieg der höheren Koordinationszahlen zu hohen Temperaturen hin deutlich geringer ausfällt als gemäß Gl. (3.5) erwartet, während die niedrigere Koordinationszahl jeweils gut dazu paßt. Im Fall Ge-Ge in Abb. 3.7(a) sinkt  $p(z = 5, T = \cdot)$  sogar wieder.<sup>9</sup> Es ist somit für  $\text{GeO}_2$  eindeutig ein Trend zu bei höheren Temperaturen eher niedrigeren Koordinationszahlen auszumachen, was bei  $\text{SiO}_2$  nicht zu beobachten ist (vgl. [39], S. 43). Zwar wurde in Ref. [39] im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit keine Temperaturabhängigkeit der Minimumsabstände  $r_{\alpha\beta}^{\min}$  angesetzt, jedoch vermag die Verschiebung der Minima mit wachsendem  $T$  nach außen (größeren  $r$ ) das nicht zu erklären, da dies bei der Definition der  $r_{\alpha\beta}^{\min}(T)$  in Gl. (3.4) berücksichtigt ist. Bei konstant angesetztem  $r_{\alpha\beta}^{\min}$  ergäbe sich nämlich eher eine Unterschätzung der  $p(z, T)$ . Daß in  $\text{GeO}_2$  im Gegensatz zu  $\text{SiO}_2$  eine leichte Verringerung der mittleren Koordinationszahlen zu beobachten ist, könnte mit der in Abschnitt 3.1 gefundenen starken Temperaturabhängigkeit der Dichte (die es in  $\text{SiO}_2$  nicht gibt) zusammenhängen, da geringere Koordinationszahlen wie wachsende Paarabstände eine geringere Teilchendichte und damit eine geringere Gesamtdichte des Systems nach sich ziehen.

Die bisherigen Simulationsarbeiten mit klassischer MD zeigen im Großen und Ganzen übereinstimmend dasselbe Bild, vor allem die zu erwartenden Vierfachkoordinationen werden genauso reproduziert. Erwartungsgemäß zeigen sich die besten Übereinstimmungen mit den Arbeiten, die auch das OE-Potential verwenden [29, 61]. Einzig die O-O-Koordination bei Gutiérrez und Rogan [29] erscheint mit einem Maximum bei  $8$  etwas gering – wobei diese Größe extrem sensitiv auf die Wahl des Abschneideabstandes  $r_{\alpha\beta}^{\min}$  ist, den die Autoren nicht angegeben haben. Etwas auffällig ist jedoch auch das Histogramm der Ge-Ge-Koordinationen dort ( $T = 1500$  K): Es paßt gut mit der bei  $3400$  K in Abb. 3.7(a) zusammen, jedoch nicht mit den niedrigeren Temperaturen in jener Abbildung. Dies ist ein deutliches Indiz dafür, daß das System in Ref. [29] bereits bei Temperaturen oberhalb  $3000$  K aus dem Gleichgewicht gefallen ist.

Weitere Abweichungen zeigen sich vor allem in den O-O-Koordinationen in den beiden Arbeiten, die auf eigenen Potentialen aufbauen – Karthikeyan und Almeida [46] erhalten das Maximum bei  $7$ , Hoang [36] sogar nur bei  $6$ . Angesichts auch der Evidenz durch die im nächsten Abschnitt gezeigten CPMD-Daten erscheint beides deutlich zu niedrig, entgegen der gegenlautenden Behauptung in [36]; allerdings erneut mit der Einschränkung der Auswirkungen evtl. unterschiedlicher Abschneideabstände  $r_{\alpha\beta}^{\min}$ .

---

<sup>9</sup>Mit der aus der angewandten Mathematik bekannten Schreibweise  $p(z = x, T = \cdot)$  ist die bei gegebenem  $z$  auf die zweite Abszisse projizierte Funktion  $T \mapsto p(z, T)$  gemeint.

### 3.3.2 Vergleich mit CPMD

Es stellt sich die Frage, inwiefern sich die Ergebnisse der *ab initio*-Simulationen von denen der oben behandelten klassischen Simulationen mit dem Oeffner-Elliott-Potential unterscheiden. Dazu müssen zunächst auch hier die Radien  $r_{\alpha\beta}^{\min}$  der ersten Minima der  $g_{\alpha\beta}(r)$  bestimmt werden. Unter Verwendung der Definition aus Gl. (3.4) kommt man auf die in Tab. 3.3 angegebenen Werte.

$T$	Ge-Ge	Ge-O	O-O
3760 K	4,00 Å	2,58 Å	3,80 Å
3000 K	3,75 Å	2,40 Å	3,65 Å

**Tabelle 3.3:**  $r_{\alpha\beta}^{\min}$  bei CPMD für die betrachteten Temperaturen.

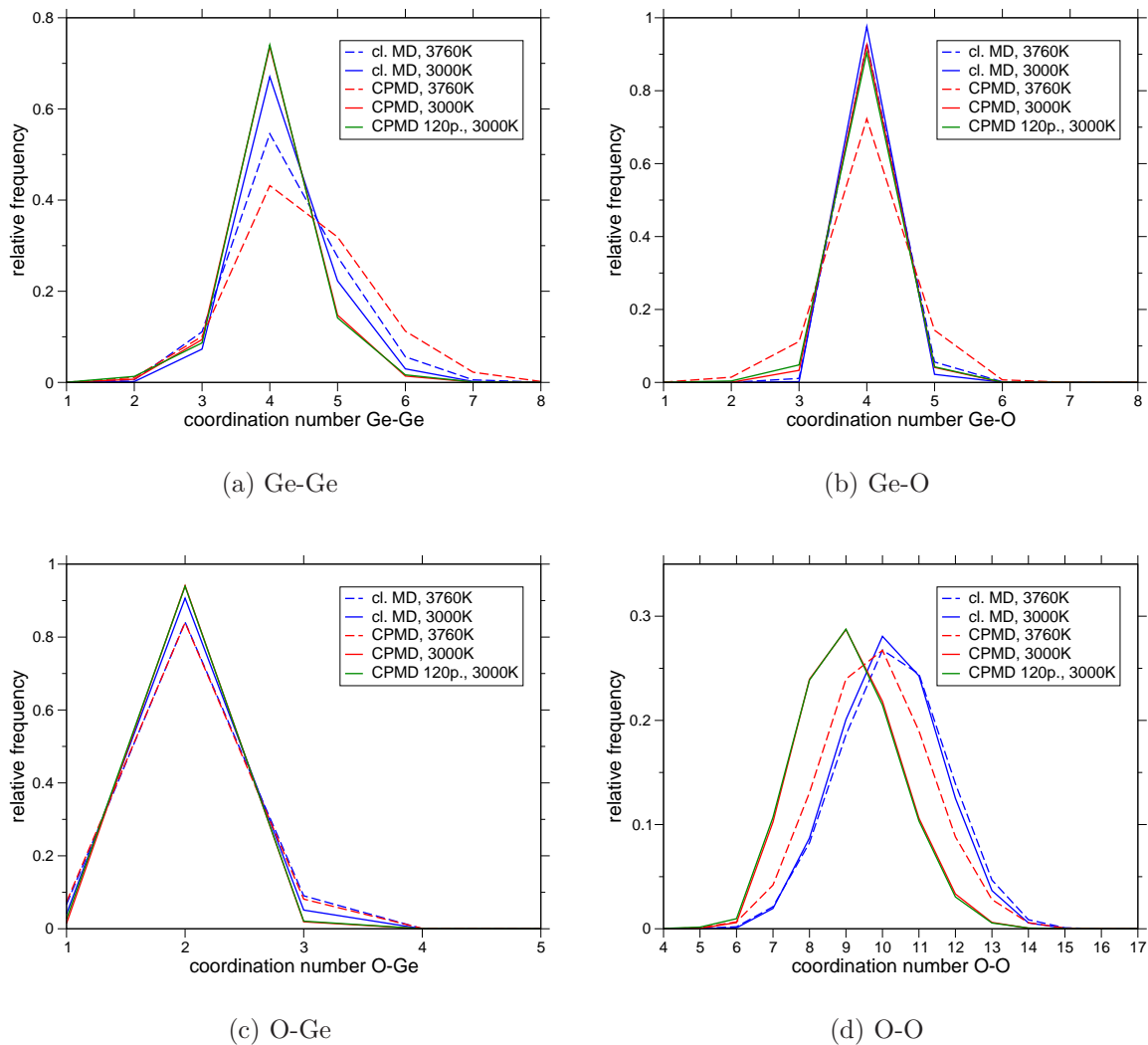
Graphisch dargestellt sind die Verteilungen für alle vier Koordinationen in Abb. 3.8. Hierbei sind, da nur zwei Temperaturen betrachtet werden, die Verteilungen über die Koordinationszahl  $z$  aufgetragen.

Wie auch schon bei den partiellen Paarkorrelationsfunktionen ist auch bei den Koordinationszahlen eine in CPMD stärkere Temperaturabhängigkeit festzustellen als in klassischer MD. Diese wirkt sich im Sinne einer größeren Breite der Verteilung besonders bei der Ge-O-Koordination aus, wo dies in CPMD bei 3760 K besonders deutlich zu beobachten ist, während die Kurve bei 3000 K annähernd auf der der klassischen Simulationen liegt. Eine größere Temperaturabhängigkeit in der CPMD ist auch bei der Ge-Ge-Koordination festzustellen. Deren Verteilung ist bei 3760 K breiter und mit größerem Gewicht auf größeren Koordinationen als die klassische MD bei dieser Temperatur, während bei 3000 K in CPMD die Vierfachkoordination stärker betont ist als im klassischen System.

Kaum Unterschiede sind dagegen in der Koordination von Ge um O zu sehen, bei den gegebenen Temperaturen zeigen klassische MD wie CPMD-Simulationen eine fast gleichstarke Ausprägung des großen Maximums bei 2, allenfalls der Abfall der Dreifach-Fehlkoordination mit sinkender Temperatur ist in CPMD etwas stärker ausgeprägt.

Auf den ersten Blick am deutlichsten ins Auge fallen die Unterschiede der O-O-Koordination in Abb. 3.8(d). Während es kaum Unterschiede in klassischer MD zwischen den beiden Temperaturen gibt (man erinnere sich an die bei diesen Temperaturen annähernd konstante Koordinationszahlverteilung aus Abb. 3.7(d)), gilt dies nicht so für CPMD – zwar ändert sich die Höhe des Peaks nicht stärker als in ersterer, doch die gesamte Verteilung verschiebt sich um 1 nach links, ein Hinweis auf Umordnungsprozesse der Tetraeder. Daß die Koordinationszahlen in CPMD bereits bei der hohen Temperatur CPMD im Vergleich zu klassischer MD zu etwas kleineren Werten hin verschoben ist, macht den Unterschied zur klassischen MD bei 3000 K noch größer. Im Übrigen sei noch einmal auf die bereits bei der Betrachtung von Abb. 3.7(d) erwähnte Breite der Verteilung – einem Indiz für die Unordnung des Systems – hingewiesen, die in der in dieser Abbildung gewählten Art der Darstellung sehr gut zu erkennen ist.

Bei allen vier Koordinationen ist kein nennenswerter Unterschied zwischen dem



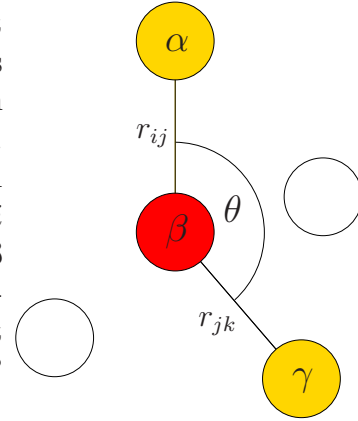
**Abbildung 3.8:** Verteilung der Koordinationszahlen der CPMD-Simulationen bei Temperaturen von 3760 K und 3000 K, bei letzterer ist auch das Ergebnis des 120er-Systems eingezeichnet. Zum Vergleich sind auch die klassischen Verteilungen bei den beiden Temperaturen angegeben.

60er- und dem 120er-System zu erkennen, die Kurven liegen praktisch aufeinander. Wird beim 120er-System eine längere Äquilibrierungszeit von bis zu 180000 Schritten (13,06 ps) gewählt, so erhöht sich einzig die Vierfachkoordination von Ge mit sich selbst etwas (von 0,74 auf 0,77), doch ändert das nichts am Gesamtbild.

Für diese Größe bringt der höhere Aufwand für das große System also keinen großen Informationsgewinn, außer dem, daß auch die etwas großräumigeren Koordinationen von Ge bzw. O mit sich selbst unverändert sind, d.h. insbesondere die Verschiebung der O-O-Koordination um eins nach unten im Vergleich zur klassischen MD gesicherter erscheint.

### 3.4 Winkelverteilungen

Die *Winkelverteilung*  $p_{\alpha\beta\gamma}(\theta)$  ist gerade die Funktion der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Winkel zwischen Teilchen der Sorten  $\alpha, \beta, \gamma$  mit  $\beta$  als Zentralatom. Berechnet wird diese Größe über Normierung eines Histogramms der Winkel zwischen allen Teilchen  $i, j, k$  der Sorten  $T(i) = \alpha, T(j) = \beta, T(k) = \gamma$  mit  $\alpha, \beta, \gamma \in \{\text{Ge}, \text{O}\}$ . Dabei ist  $j$  das Atom im Scheitelpunkt und die Teilchen müssen in genau der Sequenz vorliegen, was heißt, daß  $i$  in der ersten NN-Schale zu  $j$  und  $k$  in der zu  $j$  liegen muß (also  $r_{ij} \leq r_{\alpha\beta}^{\min} \wedge r_{jk} \leq r_{\beta\gamma}^{\min}$ ). Gemessen wird der Winkel auf der Ebene, die durch die drei Teilchen definiert wird, immer auf der Seite, auf der der Winkel  $\theta \leq 180^\circ$  ist. Siehe hierzu auch die nebenstehende Illustration.



Praktisch haben nur Winkel eine Bedeutung – da eine Interpretation –, bei denen die beiden Randatome von derselben Sorte sind, also  $\alpha = \gamma$ . Für die Berechnung hilft folgender Abzählalgorithmus zur Erstellung eines Histogrammes.

#### Algorithmus zur Berechnung der $p_{\alpha\beta\gamma}(\theta)$

1.  $\forall j \forall i \forall k \in \{1, \dots, N\}$  :
  - (a)  $\alpha := T(i), \beta := T(j), \gamma := T(k)$
  - (b) Wenn  $\|\mathbf{r}_{ij}\| \leq r_{\alpha\beta}^{\min}, \|\mathbf{r}_{jk}\| \leq r_{\beta\gamma}^{\min}$  und  $\alpha = \gamma$ :
    1.  $\theta := \arccos\left(\frac{\mathbf{r}_{ji} \cdot \mathbf{r}_{jk}}{r_{ij} r_{jk}}\right)$
    2. Inkrementieren des Histogramms  $p_{\alpha\beta\gamma}(l)$  an der Stelle  $l = l(\theta)$
    3.  $c_{\alpha\beta\gamma} := c_{\alpha\beta\gamma} + 1$
2. Normierung der  $p_{\alpha\beta\gamma}(l)$  mit dem Faktor  $c_{\alpha\beta\gamma}$ .

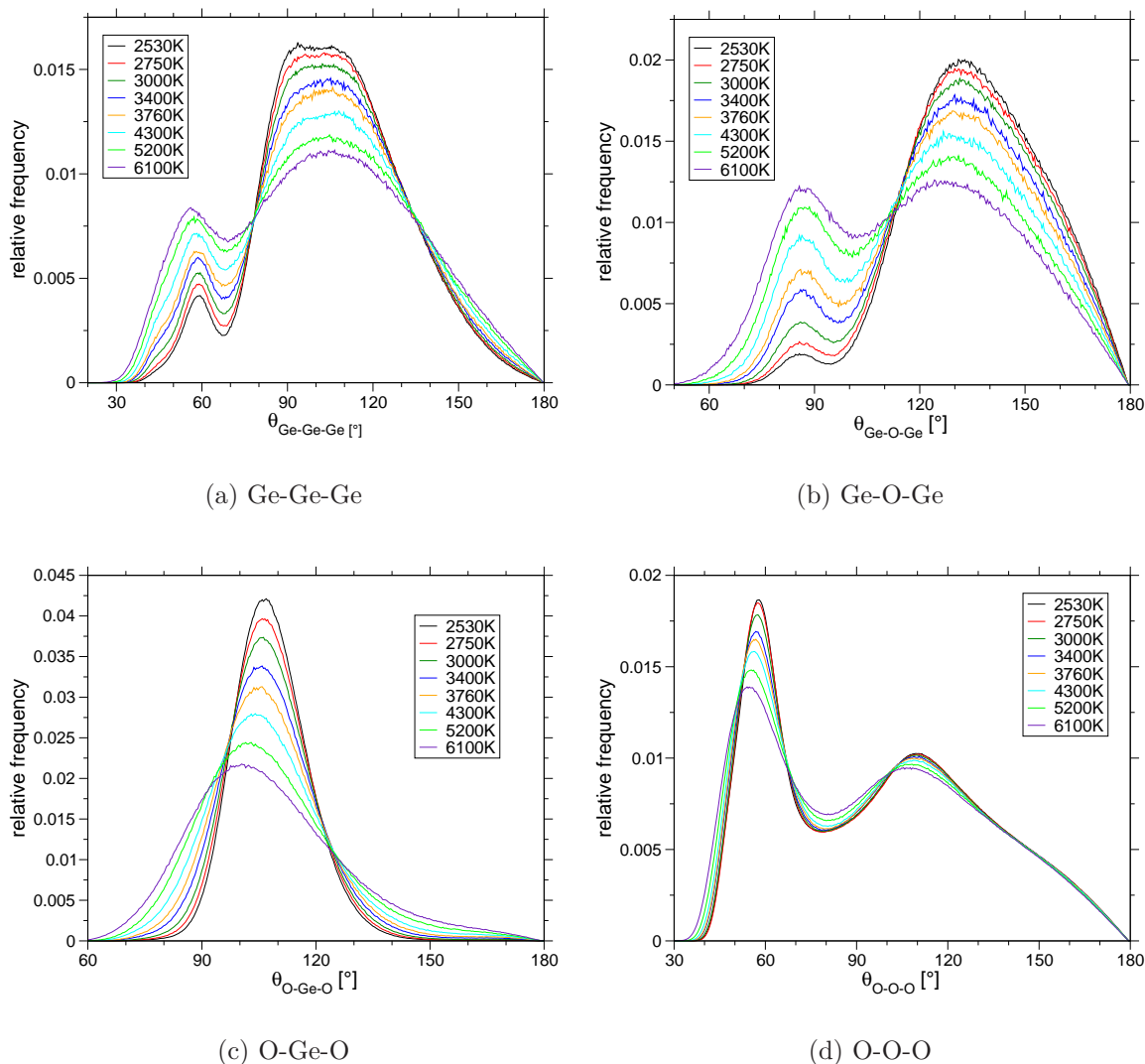
Auch hier werden also die Radien der ersten Minima der partiellen Paarkorrelationen  $r_{\alpha\beta}^{\min}$  benötigt. Dazu werden für die klassischen Simulationen die Werte aus Tab. 3.2 herangezogen, für Zwischentemperaturen ist wie in Abschnitt 3.3.1 der Wert der jeweils nächstniedrigeren Temperatur aus jener Tabelle verwendet. Für die Auswertung der CPMD-Simulationen werden die in Tab. 3.3 angegebenen  $r_{\alpha\beta}^{\min}$  benutzt.

Experimentelle Daten gibt es in der Literatur nur für die inner- und zwischentetraedrischen Winkel, also O-Ge-O und Ge-O-Ge. Zu den übrigen beiden Winkelverteilungen waren nur Daten aus klassischen MD-Simulationen [29, 36, 46] verfügbar.

#### 3.4.1 Klassische MD

Die Winkelverteilungen der klassischen Läufe sind für den gesamten simulierten Temperaturbereich in Abb. 3.9 gezeigt. Wie oben angemerkt, werden in der Praxis nur die

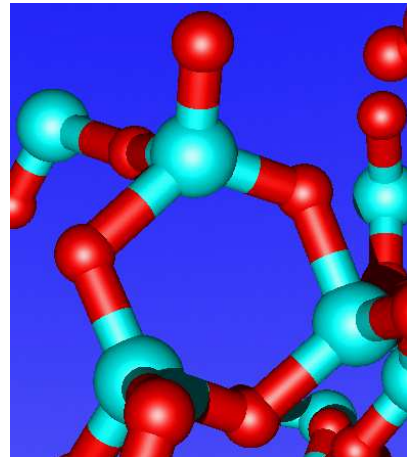
Verteilungen  $p_{\alpha\beta\gamma}(\theta)$  für  $\alpha = \gamma$  aufgenommen, bei  $\text{GeO}_2$  also für Ge-Ge-Ge, Ge-O-Ge, O-Ge-O und O-O-O.



**Abbildung 3.9:** Winkelverteilungsfunktionen für den simulierten Temperaturbereich. Die Winkelverteilungen für Ge-Ge-Ge in (a) bzw. O-O-O in (d) zeigen großräumige Strukturen an, während (b) bzw. (c) die inter- bzw. innertetraedrischen Winkel angeben.

Beim groben Betrachten der Graphen fällt zunächst auf, daß wie zu erwarten sich mit sinkender Temperatur der jeweilige Hauptpeak stärker ausprägt und die Verteilung somit schärfer wird. Es sind jedoch auch überall leichte Verschiebungen der Peaks mit der Temperatur zu erkennen, besonders deutlich im Fall O-Ge-O, des innertetraedrischen Winkels in Abb. 3.9(c). Nach diesen übergreifenden Beobachtungen nun zu den einzelnen Verteilungen.

In Abb. 3.9(a) ist der Winkel zwischen je drei Ge-Atomen gezeigt, der aufgrund der Entfernung zwischen je zwei Ge-Atomen eher großräumigere Strukturen angibt (vgl. Abb. 3.11(a)). Es sind zwei ineinander übergehende Peaks mit Maxima bei etwa  $55^\circ$  und  $105^\circ$  zu erkennen, die bei der höchsten Temperatur fast dieselbe Höhe erreichen, zu niedrigeren Temperaturen hingegen nimmt der kleinere deutlich ab und verschiebt auch seinen Schwerpunkt bis auf fast  $60^\circ$ . Beiden Peaks lassen sich klar zugehörige Strukturen zuordnen: Die Winkel im gleichseitigen Dreieck betragen  $60^\circ$ , weswegen es nahe liegt, mit dem kleineren Peak Dreierringe zu assoziieren (Abb. 3.10). Diese sind bei hohen Temperaturen noch recht häufig im System vertreten, zu tieferen Temperaturen hin nimmt ihr Anteil stark ab. Der sehr breite Hauptpeak umfaßt die Winkel in den größeren Ringstrukturen – deren Länge läßt sich allerdings hiermit nicht näher auflösen.



**Abbildung 3.10:** Typisches Beispiel für einen Dreiering (CPMD bei 3000 K).

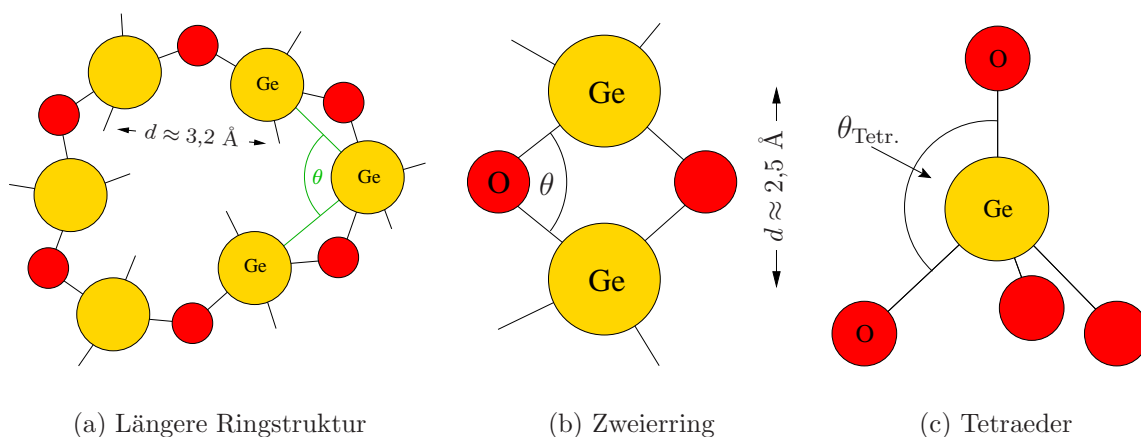
Die in Abb. 3.9(b) gezeigte Verteilung der Ge-O-Ge-Winkel gibt die Winkel zwischen den einzelnen Tetraedern an. Es sind erneut zwei Maxima zu erkennen, bei etwa  $85^\circ$  sowie bei etwa  $130^\circ$ , die wiederum bei der höchsten Temperatur fast identisch hoch sind. Zu niedrigen Temperaturen hin schwächt sich der Linke der beiden Peaks immer weiter ab, während er mit seinem Schwerpunkt auf fast  $90^\circ$  wandert. Auch hier ist die Interpretation recht klar: Die einzige Möglichkeit, zwei Ge-Atome in einem Winkel von annähernd  $90^\circ$  anzuordnen, ist, sie über genau ein O zu verbinden, d.h. der kleinere Peak rührt von Zweieringen her. Da das auch mit einer leichten Verringerung des Paarabstandes von Ge einhergeht, ist damit die entsprechende Interpretation der Schulter im  $g_{\alpha\beta}$  für Ge-Ge aus Abb. 3.7(a) bestätigt (siehe auch die Illustration in Abb. 3.11(b)). Der große und breite Peak gibt hingegen die normalen Winkel zwischen einzelnen Tetraedern an, die nicht zwei O-Atome, d.h. eine ganze Kante miteinander teilen, er zeigt also längere Ringstrukturen.

Als experimentelle Ergebnisse finden Neufeind und Liss [62]  $\theta = 133^\circ$  mit einer Standardabweichung  $\sigma = 8,3^\circ$  für die Breite der Verteilung, Price *et al.* in Referenz [75]  $132 \pm 5^\circ$ . Smith und Isaacs [88] ermitteln für  $\alpha$ -Quarz (in dem Ge wie in der Glasphase auch vierfach mit O koordiniert ist)  $\theta = 130,1^\circ$ . Die Position des Hauptpeaks – das Maximum liegt bei 6100 K bei etwa  $127^\circ$ , bei 2530 K sogar genau bei  $133^\circ$  – stimmt damit sehr gut mit den experimentellen Werten überein. Die in Ref. [62] angegebene sehr geringe Breite der Verteilung läßt sich jedoch in keinem Fall nachvollziehen, bei allen tieferen Temperaturen bis einschließlich 2530 K ist hier eine praktisch konstante  $\sigma$ -Breite von etwa  $30^\circ$  festzustellen. Untersucht man die eingefrorene Schmelze bei 300 K (vgl. Abb. 3.12), so findet man mit etwa  $20^\circ$  (an der steileren linken Flanke des Hauptpeaks) immer noch eine deutlich größere Winkelverteilungsbreite. Zur Methodik des Experiments in Ref. [62] sei jedoch angemerkt, daß Bindungswinkel (und viel stärker

noch ihre Verteilungsbreite) nur indirekt über sog. *Reverse Monte Carlo*-Verfahren<sup>10</sup> bestimmt werden können. Die Resultate – insbesondere die Verteilungsbreiten – sind aufgrund ihrer methodisch bedingten Uneindeutigkeit und der eingebrachten Bedingungen mit gewisser Vorsicht zu betrachten.

In Abb. 3.9(c) ist die Verteilung der innertetraedrischen Winkel O-Ge-O zu sehen (zur Illustration siehe Abb. 3.11(c)). Es ist ein mit sinkender Temperatur schmaler und ausgeprägter werdender Peak zu erkennen, dessen Maximum sich gut sichtbar von  $101^\circ$  bei 6100 K auf knapp  $107^\circ$  bei 2530 K verschiebt. Dies bedeutet, daß die Tetraeder zunehmend regulärer werden (also weniger verzerrt) und sich die Innenwinkel zunehmend dem Idealwinkel  $\theta_{\text{Tetr.}} = 109^\circ 28'$  annähern.

Experimentell sind für die innertetraedrischen Winkel nur für  $\alpha$ -Quarz Daten aufzufinden. [88] geben hierfür mehrere Winkel zwischen den verschiedenen Sauerstoffen in einem Tetraeder zwischen  $106,3^\circ$  und  $113,1^\circ$  an.



**Abbildung 3.11:** Erläuternde Illustrationen zur Struktur von  $\text{GeO}_2$

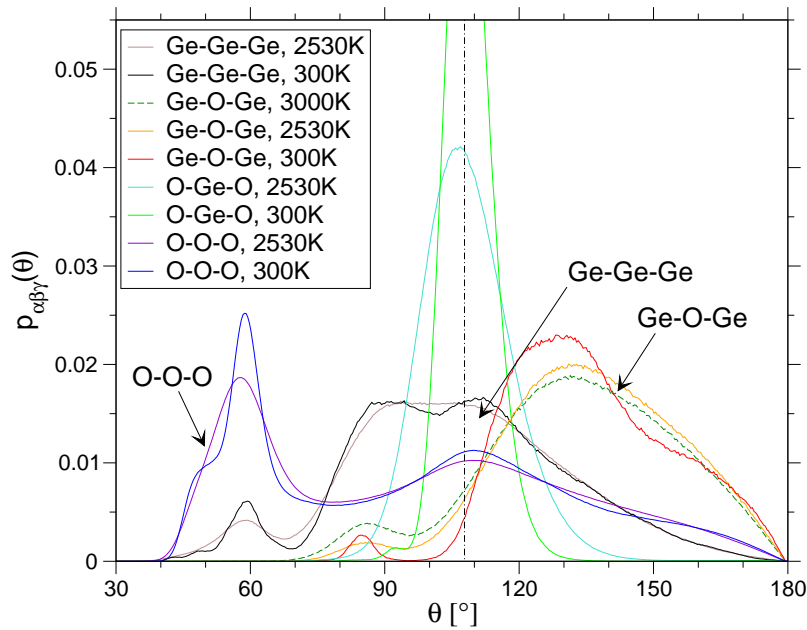
In der Verteilung für  $\theta_{\text{O-O-O}}$  in Abb. 3.9(d) ist ähnlich wie in Ge-Ge-Ge eine ausgeprägte Doppelpeakstruktur bei  $55^\circ$ - $59^\circ$  (Werte bei 6100 bzw. 2530 K) bzw. knapp  $110^\circ$  zu erkennen, allerdings mit dem Unterschied, daß sich mit sinkenden Temperaturen vor allem der erste Peak stärker ausprägt und nicht wie dort stark abnimmt. Zum großen Teil ist der erste Peak auf die tetraedrische Anordnung der Sauerstoffatome um ein Germaniumatom zurückzuführen – die O-Atome, die je eine Seitenfläche eines Tetraeders (vgl. Skizze in Abb. 3.11(c)) bilden, formen ein (im Idealfall) gleichseitiges

<sup>10</sup>*Reverse MC*-Verfahren sind grob formuliert die Anwendung von MC-Methoden zum Anfitzen gewisser Größen. Genauer gesagt werden in Reverse MC Konfigurationen mit verschiedenen Paarabständen, Bindungswinkeln usw. ausgewürfelt (durch zufällige Änderungen erzeugt). Diese werden nach einem in MC üblichen Kriterium (im konkreten Fall Metropolis) akzeptiert, je nachdem, wie gut die aus ihnen errechneten Strukturfaktoren (aber auch Koordinationen u.ä. experimentell zugängliche Größen) mit den verfügbaren experimentellen Daten übereinstimmen. Nötig sind dabei die Einführung gewisser Bedingungen (sog. Constraints) an die zu fittenden Parameter sowie Wichtungen der experimentellen Daten. Hauptschwierigkeit dieser Verfahren ist die Uneindeutigkeit – qualitativ sehr verschiedene Konfigurationen können z.B. denselben Strukturfaktor besitzen.

### 3. STATISCHE EIGENSCHAFTEN

Dreieck. Zu einem kleineren Teil rührt er sicher auch von Dreieringen her. Der zweite, weniger scharf ausgeprägte Peak stammt von den unterschiedlichen Winkeln zwischen den O-Atomen der verschiedenen Ringlängen. Experimentelle Daten sind hierfür nicht verfügbar.

Zum Abschluß soll noch kurz die Veränderung der Winkelverteilungen zum eingefrorenen System bei 300 K hin untersucht werden. Sie ist für alle vier Verteilungen in Abb. 3.12 wiedergegeben, zum Vergleich jeweils mit den Kurven bei 2530 K.



**Abbildung 3.12:** Veränderung der Winkelverteilungen von 2530 K zum eingefrorenen System bei 300 K. Für  $\theta_{\text{Ge-O-Ge}}$  ist zum Vergleich auch die Kurve bei 3000 K angegeben. Als schwarz gestrichelte Linie markiert ist die Position des  $\theta_{\text{O-Ge-O}}$ -Maximums bei 300 K.

Überwiegend ist eine Fortsetzung der in Abb. 3.9 festgestellten Entwicklungen über den simulierten Temperaturbereich zu beobachten, d.h. die Peaks werden schärfer und schmaler, auch die oben festgestellten leichten Verschiebungen der Maxima setzen sich fort. Dabei gibt es eine auffällige Ausnahme: Die Position des Maximums der zwischentetraedrischen Winkel  $\theta_{\text{Ge-O-Ge}}$  vergrößert sich nicht wie zu erwarten (siehe die eingezeichneten Kurven für 3000 K und 2530 K), sondern wird etwas kleiner.

Die Simulationen von Gutiérrez und Rogan [29] kommen im Vergleich mit den hier erzielten Ergebnissen zwar auf ähnliche Positionen der Maxima, jedoch weicht ihre Gestalt deutlich ab mit starkem Rauschen und zusätzlichen Peaks bei Winkeln  $\theta < 60^\circ$ , vor allem in den Ge-Ge-Ge- und Ge-O-Ge-Verteilungen. Vermutlich wird dies verursacht durch die mit nur 50 ps unvollständig äquilibrierten Systeme. Micoulaut *et al.* geben in [61] nur die Positionen der Verteilungsmaxima von  $\theta_{\text{O-Ge-O}}$  bzw.  $\theta_{\text{Ge-O-Ge}}$  an, erstere entspricht mit  $108^\circ$  praktisch dem hier gefundenen Wert, letztere weicht aber mit  $159^\circ$  unerklärlich stark ab.

Karthikeyan und Almeida [46] kommen, obwohl sie ein anderes Potential benutzen, für die Ge-Ge-Ge- und die O-Ge-O-Winkelverteilungen auf sehr ähnliche Verteilungen. Größere Unterschiede zeigen sich jedoch bei den übrigen beiden Verteilungen: In  $\theta_{\text{Ge-O-Ge}}$  finden sie keinen Nebenpeak bei  $90^\circ$ , in  $\theta_{\text{O-O-O}}$  ist der Peak bei  $60^\circ$  deutlich stärker ausgeprägt als hier. Da das dortige System wegen der kurzen Äquilibrierungszeit von 20 ps spätestens bei 3000 K aus dem Gleichgewicht gefallen sein muß, lassen sich die eben genannten Unterschiede sehr wahrscheinlich auf Schwächen des Potentials zurückzuführen.

Völlig anders sind hingegen die Verteilungen in der Arbeit von Hoang [36] – zwar werden die experimentell ermittelbaren Werte (Maxima der Verteilungen für  $\theta_{\text{Ge-O-Ge}}$  und  $\theta_{\text{O-Ge-O}}$ ) gut getroffen, die Ge-Ge-Ge-, sowie die O-O-O-Verteilungen haben jedoch nur einen einzelnen schmalen Peak bei  $60^\circ$ , für den in der vorliegenden Arbeit insbesondere auch in den Ergebnissen der CPMD (siehe unten) keinerlei Evidenz zu finden ist. Hierbei kann es sich somit nur um Artefakte des von Hoang entwickelten Potentials handeln.

### 3.4.2 Vergleich mit CPMD

Ein Vergleich der Winkelverteilungen der CPMD-Simulationen bei 3760 K und 3000 K mit denen der klassischen Simulationen bei denselben Temperaturen ist in Abb. 3.13 gezeigt. Zu den Kurven der 120er-Systeme in dieser Abbildung ist zu bemerken, daß ihnen eine verlängerte Äquilibrierungszeit von 180000 CPMD-Schritten zugrundeliegt (siehe Hinweise dazu in Abschnitt 3.2.2). In die Verteilungen, bei denen Änderungen erkennbar sind, wurde jedoch die Kurve zu 60000 Schritten mitaufgenommen, Näheres dazu etwas später.

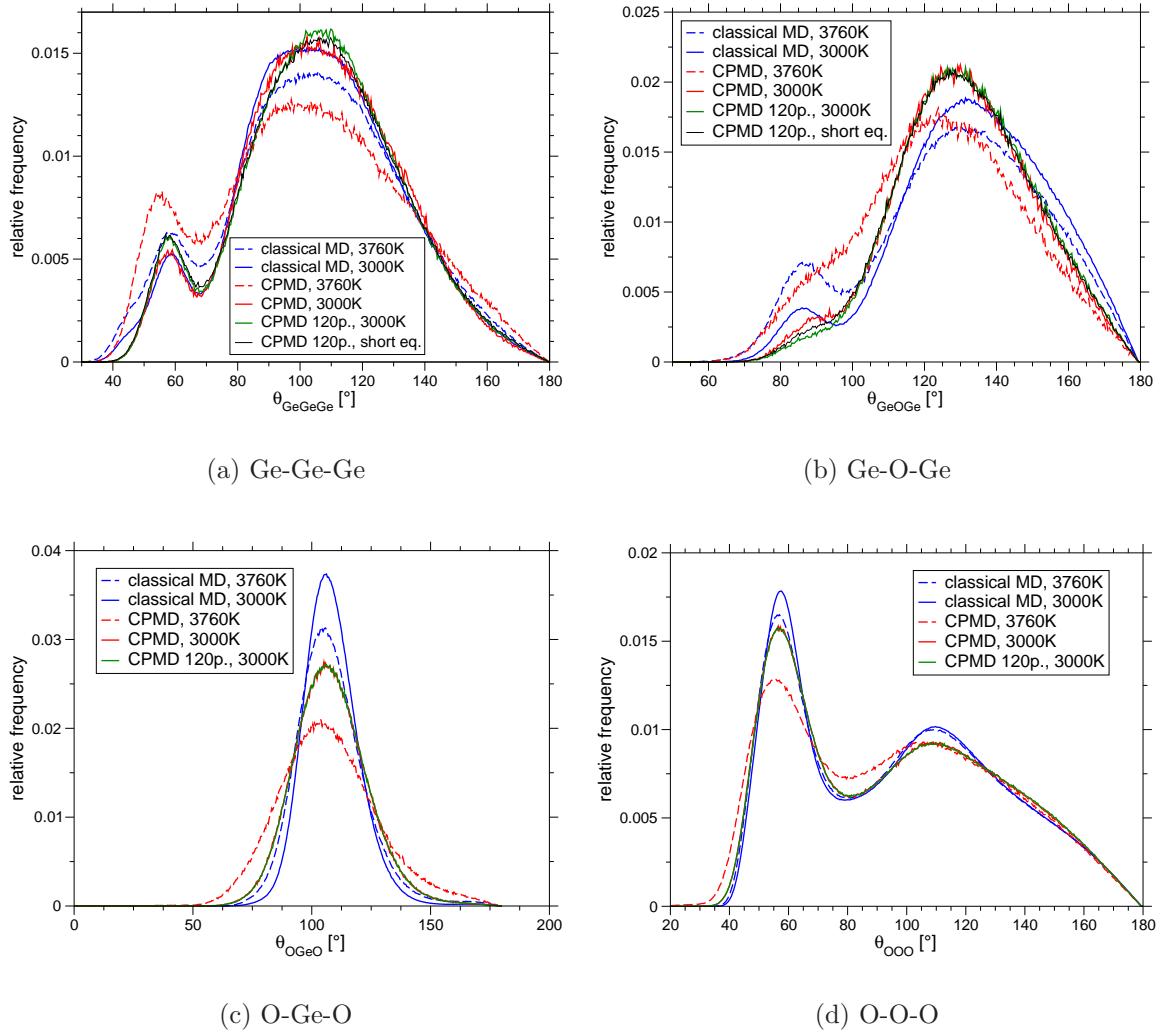
Allgemein ist in Abb. 3.13 wie bei den  $g_{\alpha\beta}(r)$  zu erkennen, daß in CPMD eine etwas größere Temperaturabhängigkeit, d.h. Unterschied zwischen den beiden Temperaturen, anzutreffen ist. Dahingegen fallen die Winkel der Maxima in den meisten Fällen mit der klassischen MD zusammen – mit der Ausnahme des zwischentetraedrischen Winkels  $\theta_{\text{Ge-O-Ge}}$ . Nun zu den einzelnen Unterschieden:

In Abb. 3.13(a) sieht man, daß der Peak bei  $60^\circ$  in der Ge-Ge-Ge-Winkelverteilung in den Resultaten der CPMD besonders bei 3760 K stärker ausgeprägt ist als in der klassischen MD. Wie in Abschnitt 3.4.1 gezeigt wurde, ist dieser Peak dem Auftreten von Dreieringen zuzuordnen, siehe die Illustration in Abb. 3.10. Bei 3000 K ist dieser Unterschied schwächer ausgeprägt, so daß das 60er-System sogar fast deckungsgleich mit der klassischen MD bei dieser Temperatur ist. Am 120er-System ist jedoch zu erkennen, daß auch bei der tieferen Temperatur die Dreieringe in CPMD etwas häufiger auftreten als in klassischer MD. Dies ist übrigens der deutlichste Unterschied zwischen den ansonsten fast übereinanderliegenden Kurven der beiden verschieden großen CPMD-Systeme.

Im Gegensatz dazu zeigt Abb. 3.13(b) für die zwischentetraedrischen Winkel, daß Zweieringe in CPMD zumindest bei 3000 K etwas schwächer ausgeprägt sind. Somit ist kein allgemeiner Trend hin zu kürzeren Ringlängen, also zu kleineren Strukturen, in CPMD festzustellen. Interessanterweise bildet sich in CPMD kein eigener Prepeak für

### 3. STATISCHE EIGENSCHAFTEN

diese Struktur heraus, sondern verschimmt als breite Flanke des Hauptpeaks, dessen Maximum selbst sich von  $124^\circ$  bei 3760 K auf etwa  $129^\circ$  bei 3000 K verschiebt. Die Form der Verteilung zeugt von relativ zur klassischen MD weicheren Bindungen (was auch schon aus der größeren Breite der Peaks der Paarkorrelationsfunktionen in Abschnitt 3.2.2 abgelesen wurde), während der Umfang der Verschiebung eine Fortsetzung zu niedrigeren Temperaturen hin vermuten läßt.



**Abbildung 3.13:** Winkelverteilungsfunktionen aus den CPMD-Simulationen bei 3760 K und 3000 K im Vergleich mit klassischer MD. Für die CPMD-Daten aus dem 120er-System wurde  $t_{\text{eq}} = 120000$  CPMD-Schritte verwendet, in (a) und (b) sind darüberhinaus auch die Kurven für  $t_{\text{eq}} = 60000$  Schritte eingezeichnet.

Die größere Bindungsweichheit erkennt man besonders in Abb. 3.13(c), in der die Verteilung der O-Ge-O-Winkel gezeigt ist, an der größeren Breite der Verteilung. Erinert man sich an die Temperaturentwicklung der Tetraederwinkel der klassischen MD aus Abb. 3.9(c), so erweckt die Breite der CPMD-Verteilung den Eindruck, von einer

sehr viel höheren Temperatur zu stammen.<sup>11</sup> Die Lage des Maximums hingegen ist mit  $103^\circ$  (3760 K) bzw.  $106^\circ$  (3000 K) praktisch unverändert. Auch in der Verteilung der O-O-O-Winkel in Abb. 3.13(d) ist eine geringere Ausprägung der Maxima, die einer wesentlich höheren Temperatur in klassischer MD entspricht, zu erkennen. Die Höhe der Peaks in CPMD bei 3760 K ähnelt der in klassischer MD bei 6100 K.

Zum 120er-System ist anzumerken, daß sich die hier vorgenommene Verlängerung der für die Äquilibration vorgesehenen Simulationszeit nur an wenigen Stellen auf Winkelverteilungen (wie in Abb. 3.13(a) und 3.13(b) zu sehen) auswirkt: Der Hauptpeak von  $\theta_{\text{Ge-Ge-Ge}}$  ist nach längerer Äquilibration etwas schmaler, außerdem ist die Schulter bei  $90^\circ$  in  $\theta_{\text{Ge-O-Ge}}$  noch etwas flacher. Die vorhandenen geringen Abweichungen zum 60er-System sind also persistent. Daß keine Veränderungen in den Verteilungen mit O-Randatomen auftreten, zeigt auch, daß evtl. vorhandene O-O-Paare isoliert sind und auf die Winkelverteilung keinen direkten Einfluß haben, da sie außerhalb des Bindungsabstandes zu Ge-Atomen bleiben.

Die *ab initio*-Studien von Tamura *et al.* [94] bzw. von Giacomazzi *et al.* [27] liegen mit Werten von  $\theta_{\text{Ge-O-Ge}} = 137^\circ$  bzw.  $\theta_{\text{Ge-O-Ge}} = 135^\circ$  etwas über dem experimentellen Wert, wohingegen die Tetraederwinkel in beiden Fällen annähernd gleich dem idealen Tetraederwinkel sind. Ref. [27] gibt darüberhinaus noch  $\sigma$ -Breiten der Verteilungen an, die mit  $10,6^\circ$  bzw.  $6^\circ$  recht klein ausfallen. Zu beiden Arbeiten sei jedoch auf ihre völlig andere Zielsetzung hingewiesen, da sie keine Dynamik durchführen, sondern nur eine Minimalkräftekonfiguration bei  $T = 0$  K betrachten.

**Zusammenfassend** sind die Winkel der Hauptmaxima bei den tiefsten Temperaturen aller hier durchgeführten Simulationen in Tab. 3.4 noch einmal zusammengestellt.

Winkel	kl. MD	CPMD	Experiment	andere Sim.
Ge-Ge-Ge	$105^\circ$	$110^\circ$	–	–
Ge-O-Ge	$133^\circ$	$129^\circ$	$133^\circ / 130^\circ$	$137,2^\circ$
O-Ge-O	$107^\circ$	$106^\circ$	– / $106^\circ$ - $113^\circ$	$109,46^\circ$
O-O-O	$59^\circ$	$57^\circ$	–	–

**Tabelle 3.4:** Positionen der Hauptmaxima der Winkelverteilungen in klassischer MD bei 2530 K, CPMD bei 3000 K, den Experimenten in Referenzen [62, 88] und der *ab initio*-Simulation in Ref. [94].

Man kann abschließend feststellen, daß die Parametrisierung der Kräfte im OE-Potential im wesentlichen nur einen eng begrenzten Temperaturbereich gut wiederzugeben in der Lage ist. Die reale Temperaturabhängigkeit (bzw. die durch *ab initio*-Simulationen observierte) wird durch das starr vorgegebene Potential (und die damit starreren Bindungen) nur unvollkommen wiedergegeben und kann in Näherung (unter Vernachlässigung eventueller Verschiebungen der Peaks) nur durch sehr viel höhere Temperaturen erreicht werden. Durch den kovalenten Charakter der Bindungen ist auch zu erklären, daß selbst bei den höchsten Temperaturen um 6100 K in klassischer MD keine Überhitzungseffekte mit Bildung von O<sub>2</sub>-Paaren (siehe  $g_{\alpha\beta}(r)$ ) auftreten.

<sup>11</sup>Die Höhe des CPMD-Maximums bei 3760 K entspricht der Höhe in der klassischen MD bei 6100 K. Der zugehörige Winkel gleicht jedoch dem in klassischer MD bei 3760 K oder 4300 K.

### 3.5 Ringlängenverteilungen

Als nächstes sollen die Ringlängenverteilungen betrachtet werden – was grundsätzlich deswegen sinnvoll ist, da es sich bei  $\text{GeO}_2$  um einen netzwerkbildenden Stoff handelt. Ein Ring ist dabei definiert als jeder geschlossene minimale Weg entlang der Kanten dieses Netzwerkes (die durch Ge-O-Bindungen gegeben sind) von einem Ge-Atom zurück zu sich selbst. Die Länge eines solchen Ringes ist dann gerade die Anzahl der auf einem solchen Weg berührten Ge-Atome (vgl. auch die Skizze in Abb. 3.14) – nicht geschlossene Ringe werden durch Zuweisung der Ringlänge 1 in dieses Schema eingebunden. Von einer Bindung zwischen einem Ge-Atom  $i$  und einem O-Atom  $j$  wird genau dann gesprochen, wenn  $r_{ij} \leq r_{\text{GeO}}^{\text{min}}$  gilt, also  $j$  in der ersten NN-Schale um  $i$  liegt.

Praktisch ist die *Ringlängenverteilung*  $p_{\text{rl}}$  durch die relativen Häufigkeiten der einzelnen Ringlängen gegeben. Wie für Koordinationszahlen und Winkelverteilungen auch, gibt es hierfür keine einfache analytische Berechnungsformel, vielmehr wird wie dort mit Hilfe eines Abzählalgorithmus ein Histogramm erstellt:

#### Algorithmus zur Berechnung der $p_{\text{rl}}(n)$

1. Bestimme die Menge  $\mathcal{N}_i$  der nächsten ungleichnamigen Nachbarn für jedes Atom  $i \in \{1, \dots, N\}$  :

$$\mathcal{N}_i := \{j \in \{1, \dots, N\} \mid r_{ij} \leq r_{\text{GeO}}^{\text{min}} \wedge T(j) \neq T(i)\}.$$

2.  $\forall \text{Ge}_0 \in \{1, \dots, N\}$  mit  $T(\text{Ge}_0) = \text{Ge}$  :

Wähle beliebiges Start- und End-O ( $\text{O}_0, \text{O}_e \in \mathcal{N}_{\text{Ge}_0}$ ;  $\text{O}_0 \neq \text{O}_e$ ) und schließe aus, daß nicht  $\text{O}_e, \text{O}_0$  später gerade die Rollen tauschen.

- (a) Wenn  $|\mathcal{N}_{\text{O}_0}| = 1 \vee |\mathcal{N}_{\text{O}_e}| = 1$  : Inkrementiere  $p_{\text{rl}}(1)$

- (b)  $n_{\text{temp}} := n_{\text{max}} + 1$

- (c)  $\forall k = 1(1)n_{\text{max}}$  :

$$\forall \text{Ge}_k \in \mathcal{N}_{\text{O}_{k-1}}, \forall \text{O}_k \in \mathcal{N}_{\text{Ge}_k} :$$

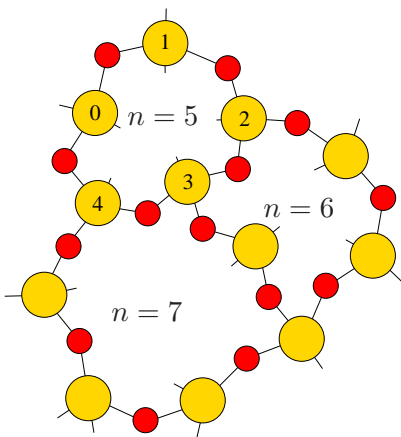
1. Wenn  $\text{Ge}_k \in \{\text{Ge}_0, \dots, \text{Ge}_{k-1}\}$ , so nehme nächstes  $\text{Ge}_k$ ,
2. Wenn  $\text{O}_k \in \{\text{O}_0, \dots, \text{O}_{k-1}\}$ , so nehme nächstes  $\text{O}_k$ ,
3. Wenn  $\text{O}_k = \text{O}_e$ , so wurde der Ring geschlossen und es kann eine (vorläufige) Ringlänge  $n_{\text{temp}} := k + 1$  zugewiesen werden. Mache mit dem nächsten  $\text{Ge}_k$  (in der darüberliegenden Schleife) weiter.
4. Wenn  $n_{\text{temp}} \leq k + 1$ , so wurde bereits vorher ein kürzerer Weg zum Schließen des Rings gefunden und der eingeschlagene Weg kann abgebrochen werden. Nehme das nächste  $\text{O}_{k-1}$  (und breche die  $\text{Ge}_k$  und  $\text{O}_k$ -Schleifen ab)

- (d) Inkrementieren des Histogramms  $p_{\text{rl}}(n_{\text{temp}})$ , sowie des Normierungsfaktors  $c$ .

3. Normierung der  $p_{\text{rl}}(n)$  mit dem Faktor  $c$ .

Im obigen Algorithmus wird mit  $n_{\max}$  eine maximale Suchtiefe definiert, man kann sie in der Praxis ohne Probleme auf 15 setzen, da alle real vorkommenden Ringlängen deutlich kleiner sind. Die spezielle Einführung von  $O_0$  und  $O_e$  mit der angegebenen Bedingung dient zweierlei:

- Der Zählung jedes Ringes (und nicht nur des kürzesten), an denen ein gegebenes Ge-Atom beteiligt ist. Anderenfalls würde etwa in Abb. 3.14 von dem mit Nummer 3 versehenen Ge-Atom nur der 5er-Ring (und nicht auch die beiden anderen Ringe) gezählt. Daraus ergibt sich allerdings auch eine Wichtung der Ringe nach ihrer Länge, da jeder Ring auf diese Weise mit der Häufigkeit seiner Länge gezählt wird.<sup>12</sup>
- Der Sicherstellung eines einzigen Durchlaufsinnes durch den Ring. Wären  $O_0$  und  $O_e$  ganz beliebig, so würde von einem gegebenen Ge-Atom aus jeder Ring in zwei Richtungen durchlaufen, in Abb. 3.14 etwa der durchnummerierte Ring auch in absteigender Ziffernfolge.



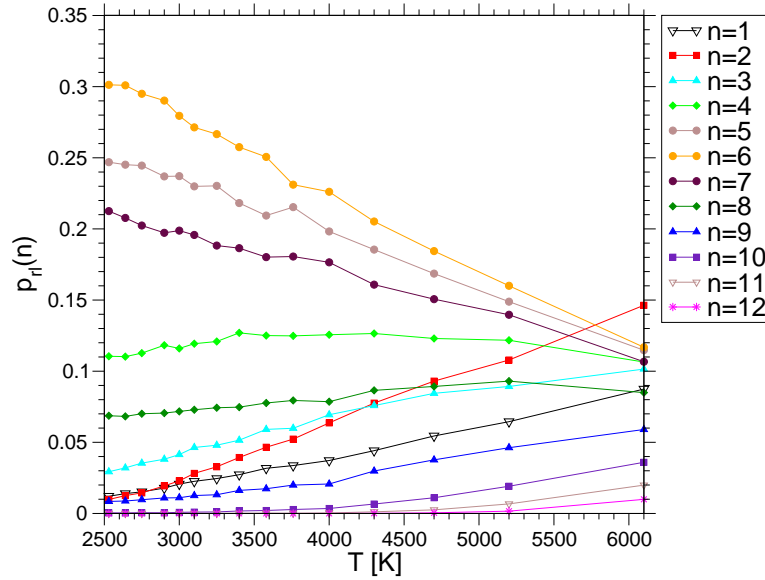
**Abbildung 3.14:** Skizze zur Illustration der Ringlängenbestimmung. Die Numerierung gibt die Werte von  $k$  an, die im angegebenen Algorithmus bei Start vom Ge-Atom mit der Nummer 0 aus durchlaufen werden.

Für die Bestimmung der Nachbarlisten  $\mathcal{N}_i$ ,  $i \in \{1, \dots, N\}$ , wird erneut von den Radien  $r_{\alpha\beta}^{\min}$  der ersten Minima der  $g_{\alpha\beta}(r)$  Gebrauch gemacht, die in Abschnitt 3.2 in den Tabellen 3.2 für die klassische MD bzw. 3.3 für die CPMD angegeben sind.

### 3.5.1 Klassische MD

Die Ringlängenverteilung für die klassischen Temperaturen ist in Abb. 3.15 gezeigt. Dafür wurde wie für die Koordinationszahlen auch eine Auftragung gegen die Temperatur gewählt und die Graphen für verschiedene Ringlängen eingezeichnet. Auf den

<sup>12</sup>Die Wichtung stimmt so nicht ganz. Es wird ein Fehler gemacht bei Ringen, die mindestens zwei O gemeinsam haben, in Abb. 3.14 ist das bei den Ringen mit  $n = 7$  und  $n = 6$  illustriert. Für das oder die von diesen gemeinsamen O-Atomen eingeschlossenen Ge-Atome wird dann nur der kürzere Ring gezählt. Dieser Fehler ließe sich jedoch nur mit einem deutlich komplizierteren Algorithmus beheben, etwa einem, der die schon besuchten Kanten mehrfach einfärbt und einen neuen Ring nur dann zählt, wenn er mindestens eine maximal einmal eingefärbte Kante enthält. Doch auch solch ein Algorithmus hätte ein Problem mit unvollständigen Ringen.



**Abbildung 3.15:** Temperaturabhängigkeit der Ringlängenverteilung in den klassischen Simulationen. Man beachte die starke Zunahme von „Einer“- und Zweierlingen (schwarz bzw. rot) mit steigender Temperatur.

ersten Blick ist eine recht breite glockenförmige Verteilung der Ringlängen zu beobachten, die etwas an die O-O-Koordinationszahlverteilung erinnert, mit einem Maximum bei  $n = 6$ . Mit steigender Temperatur tritt wie zu erwarten eine Verbreiterung der Verteilung auf. Diese Änderung ist im simulierten Temperaturbereich sehr groß, so fällt der Anteil der häufigsten Sechserlinge um mehr als die Hälfte (von 30% auf 11,7%), ebenso stark gehen die Anteile der ähnlich häufigen Fünfer- und Siebenerlinge zurück. Annähernd konstant bleiben dahingegen Vierer- und Achterringe, während die extremen Ringlängen (kurz wie lang) mit  $T$  stark zunehmen. Der Zuwachs kürzerer Ringlängen ist zu erwarten, denn bei hohen Temperaturen brechen größere Strukturen auf, wohingegen der Zuwachs bei großen Ringlängen nicht dazu paßt. Besonders fällt der extrem starke Zuwachs an Defektstrukturen, also „Einer“- und Zweierlingen, besonders zu den höchsten Temperaturen hin auf: die Zweierlinge werden bei 6100 K sogar zur häufigsten Ringstruktur und ihr Anstieg ist der stärkste über den gesamten Temperaturbereich. Die Erklärung der entsprechenden Schulter in  $g_{\text{GeGe}}(r)$  (vgl. Abb. 3.2) wird dadurch klar bestätigt. Sehr stark wächst auch die Zahl der unvollständigen, aufgebrochenen Ringe, die z.T. auch isolierte Moleküle sind, mit ungesättigten, d.h. unterkoordinierten, Sauerstoffatomen, den sog. *dangling bonds* ( $n = 1$ ).

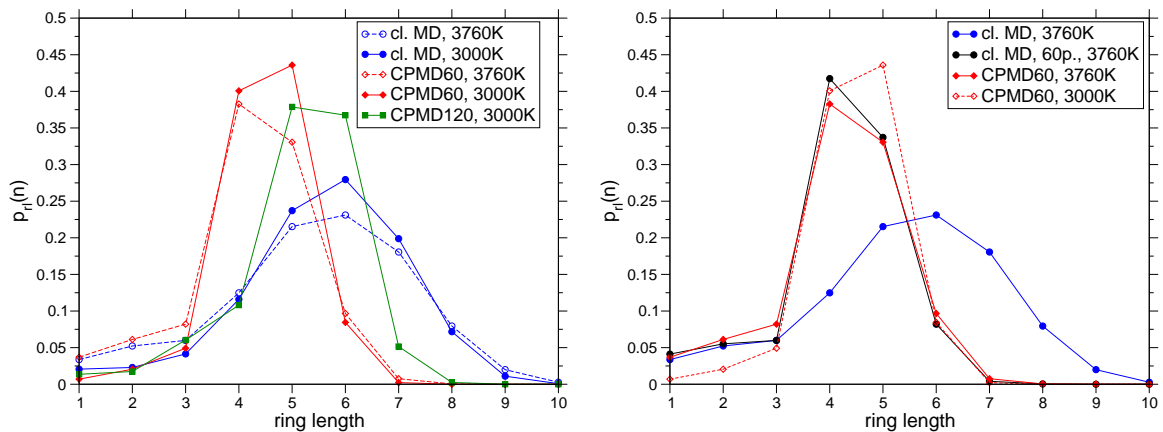
Bemerkenswert ist auch, daß Rückgänge wie Zunahmen der meisten Ringlängen annähernd linear erfolgen. Dies trifft auch für die Defektstrukturen der Einer- und Zweierlinge zu, die damit nicht etwa einem Arrheniusgesetz folgen wie die Defektstrukturen bei den Koordinationszahlen.

Im Vergleich dazu ist die Ringlängenverteilung von  $\text{SiO}_2$  (siehe [107], S. 57ff.) schmäler ausgeprägt, mit einem etwas stärker ausgeprägten Maximum, welches ebenfalls bei  $n = 6$  liegt. Auch die Ränder der Verteilung in Form von Defektstrukturen und

großen Ringlängen sind deutlich schmaler. So erreichen die Anteile der Defektstrukturen mit  $n \in \{1, 2\}$  in  $\text{SiO}_2$  selbst bei der höchsten in [107] betrachteten Temperatur von 4300 K zusammengenommen gerade einmal 4% (für  $\text{GeO}_2$  sind es über 12%). Für große Ringlängen mit  $n \geq 9$  ist ähnliches festzustellen.

### 3.5.2 Vergleich mit CPMD

Die Ringlängenverteilung der CPMD-Simulationen ist in Abb. 3.16(a) zu sehen. Wie man deutlich erkennt, differieren klassische MD und CPMD sehr stark voneinander. Das Maximum ist von 6 bei klassischer MD auf 4 verschoben, beim 120er-System liegt es jedoch immerhin bei 5. Die Ursache für diese großen Unterschiede ist jedoch nicht durch klassische MD bzw. CPMD bedingt, da großräumige Strukturen wie Ringlängen natürlich stark beeinflusst sind durch die Simulationsboxgröße. Besonders bei den größeren Ringlängen ist dies mitzuberücksichtigen. Um den Boxgrößenefekt zu quantifizieren, ist in Abb. 3.16(b) bei 3760 K ein Vergleich mit einer klassischen 60-Teilchen-Simulation im  $NVT/NVE$ -Ensemble mit derselben Dichte wie in den CPMD-Simulationen abgebildet.



(a) Vergleich CPMD und klassische Simulation bei 3760 K und 3000 K

(b) Vergleich CPMD und klassische Simulation mit 60 Teilchen bei 3760 K.

**Abbildung 3.16:** Vergleich der Ringlängen in kl. MD und CPMD. In Abb. (b) ist ein Vergleich mit einer klassischen  $NVT$ -Simulation der 60 Teilchen-Systeme gezeigt, um den Einfluß der sehr unterschiedlichen Boxgrößen von klassischer Simulation und CPMD zu illustrieren.

Es ist klar zu sehen, daß sich die großen und kleinen klassischen Systeme bei Ringlängen  $n > 3$  unterscheiden, d.h. bei allen größeren Ringlängen als 3 für ein 60-Teilchen-System spielen diese sogenannten Finite-Size-Effekte eine deutliche Rolle.<sup>13</sup> Das Systemgrößenargument wird durch die Tatsache bestärkt, daß der zuverlässige

<sup>13</sup>Näher wird auf die Frage nach weniger offensichtlichen Finite-Size-Effekten in Abschnitt 3.7 eingegangen. Das hier angesprochene klassische 60-Teilchen-System wird dort übrigens mit  $B60$  bezeichnet.

Ringlängenbereich beim 120er System bis  $n = 4$  reicht, wo der Graph fast deckungsgleich mit der klassischen Simulation ist.

Relevante Unterschiede kann man jedoch bei kleinen Ringlängen bis  $n \leq 4$  ausmachen: Zweieringe sind in CPMD etwa genauso häufig wie in der klassischen Simulation, nur bei 3000 K sind sie etwas seltener, was am besten am 120er-System zu sehen ist (1,74% im Vergleich zu 2,3%). Die fehlende entsprechende Schulter in  $g_{\text{GeGe}}(r)$  (vgl. Abb. 3.3(a) in Abschnitt 3.2.2) ist also wohl weniger hierauf als auf einen geringeren O-O-Abstand zurückzuführen, was im Gegenzug in Zweieringen zu einem etwas größeren Ge-Ge-Abstand führt. Kürzere O-O-Abstände gibt es in CPMD in der Tat häufig (siehe Abschnitt 3.2.2). Klar läßt sich jedoch das häufigere Vorkommen von Dreieringen in CPMD bei beiden Temperaturen bestätigen.

### 3.6 (Partielle) Strukturfaktoren

Die statischen Strukturfaktoren sind die Fouriertransformierten der Paarkorrelationsfunktionen. Damit enthalten sie grundsätzlich dieselbe Information, aufgrund der Längenskaleninversion sind aber Systemeigenheiten auf größeren Längenskalen, d.h. Längen größer als Nächster-Nachbar-Abständen, in den statischen Strukturfaktoren besser zu erkennen. Unterscheidet man nicht zwischen Teilchensorten, so ist der (*totale*) *statische Strukturfaktor* definiert als:

$$\begin{aligned}
 S(\mathbf{q}) &:= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^N \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \\
 &\stackrel{[32], \text{ S.98 f.}}{=} 1 + n\delta(\mathbf{q}) + n \int [g(\mathbf{r}_{ij}) - 1] \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) d\mathbf{r}
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Der  $\delta$ -Term, der experimentell der Vorwärtsstreuung entspricht, wird ignoriert, da er keine relevante Information beinhaltet, womit man erhält:

$$S(\mathbf{q}) = 1 + n \int [g(\mathbf{r}_{ij}) - 1] \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) d\mathbf{r} .$$

In diesen Gleichungen bezeichnet jeweils  $n = N/V$  die aus Abschnitt 3.2 bekannte Teilchenzahldichte. Hat man wie hier ein isotropes System, so hängt der Strukturfaktor nur vom Betrag von  $\mathbf{q}$  ab, also  $S(q)$ ,  $q = \|\mathbf{q}\|$ . Dabei macht es Sinn, den statischen Strukturfaktor zunächst getrennt nach partiellen Wechselwirkungen zu untersuchen. Die *partiellen statischen Strukturfaktoren* sind dann definiert über:

$$S_{\alpha\beta}(q) := \frac{f_{\alpha\beta}}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle, \quad f_{\alpha\beta} = \begin{cases} 1, & \alpha = \beta \\ 1/2, & \alpha \neq \beta \end{cases}, \tag{3.7}$$

dabei geben  $\alpha, \beta \in \{\text{Ge}, \text{O}\}$  wie üblich die Teilchensorten an.

Meist kann man die so gewonnenen Daten noch nicht mit dem Experiment vergleichen, weil dort meist nur der totale Strukturfaktor gemessen werden kann.<sup>14</sup> Für einen Vergleich mit Daten aus der in Experimenten häufig verwendeten Neutronenstreuung, werden die partiellen Strukturfaktoren gewichtet mit den kohärenten Neutronenstreu­längen zusammenaddiert zum statischen „Neutronenstreu“-Strukturfaktor:

$$S_{\text{Neutron}}(q) = \frac{N}{\sum_{\alpha \in \{\text{Ge}, \text{O}\}} N_{\alpha} b_{\alpha}^2} \sum_{\alpha, \beta \in \{\text{Ge}, \text{O}\}} b_{\alpha} b_{\beta} S_{\alpha\beta}(q). \quad (3.8)$$

Man beachte hierbei, daß  $S_{\text{GeO}}$  zweimal in der Summe berücksichtigt wird (für die Paare Ge-O und O-Ge). Die Streulängen  $b_{\alpha}$  entnimmt man der Literatur [85] (zu finden auch auf der Internetseite [115]):

$$\begin{aligned} b_{\text{Ge}} &= 8,185 \text{ fm} \\ b_{\text{O}} &= 5,803 \text{ fm} . \end{aligned}$$

### 3.6.1 Klassische MD

Zunächst soll auf die gemäß Gl. (3.7) berechneten partiellen Strukturfaktoren der klassischen MD eingegangen werden, die in Abb. 3.17 gezeigt sind.

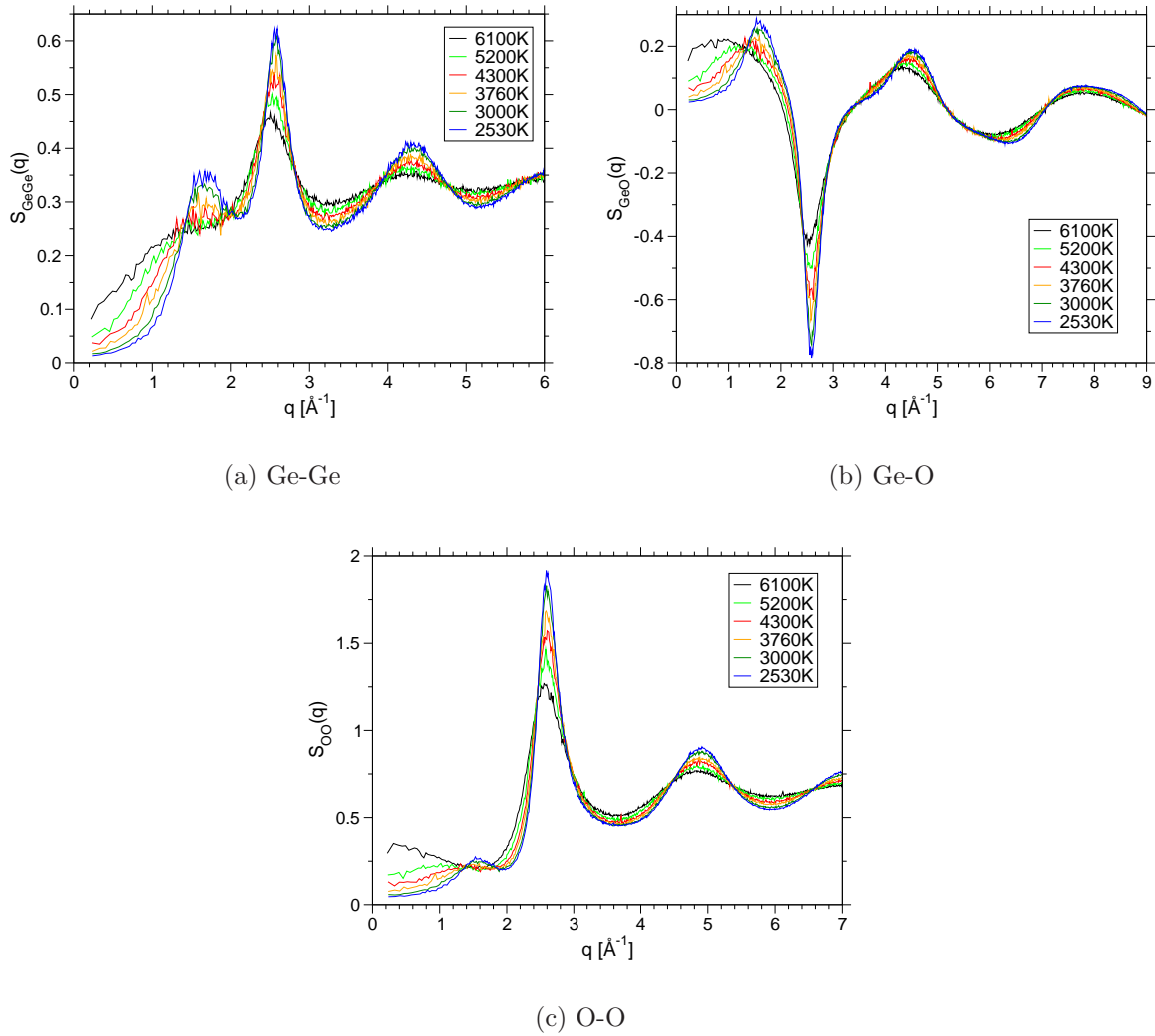
Übereinstimmend mit allen übrigen betrachteten Strukturgrößen ist zu erkennen, daß die Peaks zu niedrigeren Temperaturen schmaler und höher werden, d.h. die Struktur sich immer stärker ausprägt. Besonders soll auf den ersten Peak hingewiesen werden, der in allen drei partiellen Strukturfaktoren an demselben  $q$ -Wert von ungefähr  $1,6 \text{ \AA}^{-1}$  zu erkennen ist. Dieser Peak, der in der Literatur i.a. „First Sharp Diffraction Peak“ (FSDP)<sup>15</sup> genannt wird, gibt die intermediäre Grundstruktur von  $\text{GeO}_2$ , nämlich die Anordnung in Tetraedern, an. Rechnet man den zugehörigen  $q$ -Wert in die entsprechende Länge im Realraum um, so erhält man mit  $2\pi/1,55 \text{ \AA}^{-1} \approx 4,05 \text{ \AA}$  die ungefähre Ausdehnung zweier verknüpfter  $\text{GeO}_4$ -Tetraeder. Dieser Peak ist ab etwa 3760 K zu erkennen und bei 2530 K vollständig ausgeprägt – zum eingefrorenen System bei 300 K hin verstärkt er sich übrigens nicht mehr. Daß die tetraedrische Grundstruktur somit bei 2530 K bereits vollständig ausgeprägt ist, deckt sich mit der schon in Abschnitt 3.3.1 beobachteten fast vollständigen Ge-O Vierfachkoordination bei dieser Temperatur.

Die eigentlichen Hauptpeaks, die bei allen drei partiellen Strukturfaktoren bei  $q \approx 2,6 \text{ \AA}^{-1}$  zu beobachten sind, haben eine zugehörige Länge von  $2\pi/2,6 \text{ \AA}^{-1} \approx 2,4 \text{ \AA}$ , was ziemlich genau der Periode der höheren NN-Peaks (für  $n \geq 2$ ) in den partiellen Paarkorrelationen entspricht (vgl. hierzu auch Abb. 3.2).

<sup>14</sup>Selten werden auch partielle Strukturfaktoren gemessen, für  $\text{GeO}_2$  haben dies Price *et al.* in [75] getan. Die dort angegebenen Daten sind jedoch so verrauscht, daß sie für Vergleiche mit Simulationen nicht zu gebrauchen sind. Dahingegen zeigen Petri *et al.* in [72] an glasförmigem  $\text{GeSe}_2$ , daß auch in Experimenten eine sehr hohe Auflösung erreichbar ist (sie können aus ihren Messdaten sogar  $g_{\alpha\beta}(r)$  extrahieren) – allerdings ist dies ein anderes System, in dem die Autoren intensiv mit verschiedenen Isotopen arbeiten.

<sup>15</sup>Für Informationen zum Ursprung des FSDP bei kovalenten Gläsern siehe [20].

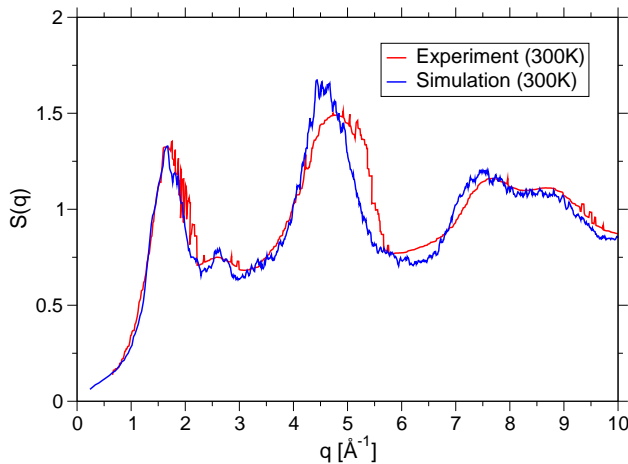
### 3. STATISCHE EIGENSCHAFTEN



**Abbildung 3.17:** Partielle statische Strukturfaktoren für den simulierten Temperaturbereich.

Wie oben erwähnt, sind partielle Strukturfaktoren experimentell nur schwer zu bestimmen, weswegen hier nur der totale „Neutronenstreu“-Strukturfaktor, berechnet gemäß Gl. (3.8), mit experimentellen Daten verglichen werden kann. Zu sehen ist dies in Abb. 3.18.

Man erkennt, daß Experiment und Simulation recht gut miteinander übereinstimmen, nicht nur die Lage der Peaks ist annähernd dieselbe, auch deren Höhe wird von der Simulation gut wiedergegeben, zumal in dem in Ref. [82] gezeigten Graphen zwei graphisch schlecht unterscheidbare Kurven für normales und verdichtetes  $\text{GeO}_2$ -Glas eingezeichnet sind, die gerade in den ersten beiden Hauptpeaks differieren. Eine ähnliche Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation ist bei deutlich anderer Gestalt des totalen Strukturfaktors übrigens auch in  $\text{SiO}_2$  zwischen BKS-Potential und Experiment zu sehen (vgl. [40]).



**Abbildung 3.18:** Vergleich des totalen statischen Strukturfaktors aus der Simulation bei 300 K mit dem eines Neutronenstreuexperimentes von Sampath *et al.* [82].

### 3.6.2 Vergleich mit CPMD

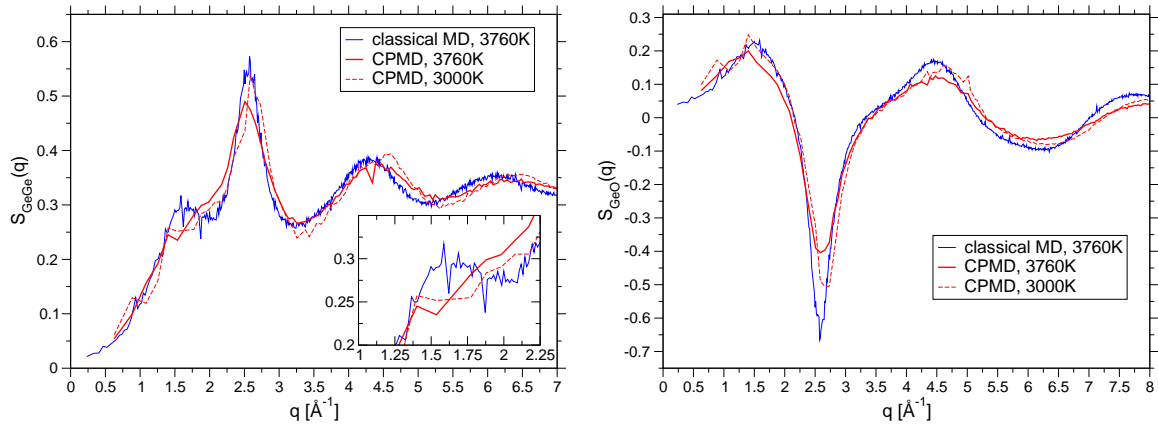
Vergleicht man die partiellen statischen Strukturfaktoren von CPMD mit den klassischen Simulationen jeweils bei derselben Temperatur, wie dies in Abb. 3.19 für 3760 K bzw. Abb. 3.20 für 3000 K getan ist, so ist vor allem eine leichte Verschiebung der Hauptpeaks zu größeren  $q$ , also kleineren Längen, zu erkennen. Diese Tatsache deckt sich mit der Verschiebung aller Strukturen in den  $g_{\alpha\beta}$  zu etwas kleineren Längen hin. Ferner ist eine etwas geringere Höhe vieler Peaks zu erkennen, vor allem bei der O-O-Struktur, was sich erneut mit der bereits vorher getroffenen Feststellung deckt, daß die Amplituden der CPMD-Kurven etwas an höhere Temperaturen in der klassischen Simulation erinnern.

Betrachtet man den *First Sharp Diffraction Peak*, so ist bei CPMD ein etwas uneinheitliches Bild festzustellen: Bei 3760 K ist er nur in der Ge-O-Struktur zu erkennen, allerdings mit einem Maximum bei  $q = 1,4 \text{ \AA}^{-1} \hat{=} 4,5 \text{ \AA}$ , in den beiden übrigen  $S_{\alpha\beta}$  ist er innerhalb des Rauschens der Kurven nicht auszumachen.

Bei 3000 K wird zusätzlich in der O-O-Struktur ein kleiner Peak, ebenfalls bei  $1,4 \text{ \AA}^{-1}$  erkennbar, etwas deutlicher beim großen System, mit einer Verschiebungstendenz nach rechts. Bei Ge-Ge (siehe Abb. 3.20(a)) ist beim 60er-System hingegen nur eine Schulter zu erkennen, beim 120er-System sind hier zwar mehrere Zacken zu sehen, die aber eine Lokalisierung nur wenig eindeutiger machen, der Schwerpunkt ist aber bei etwa  $q \approx 1,5 \text{ \AA}^{-1} \hat{=} 4,2 \text{ \AA}$  anzusiedeln.

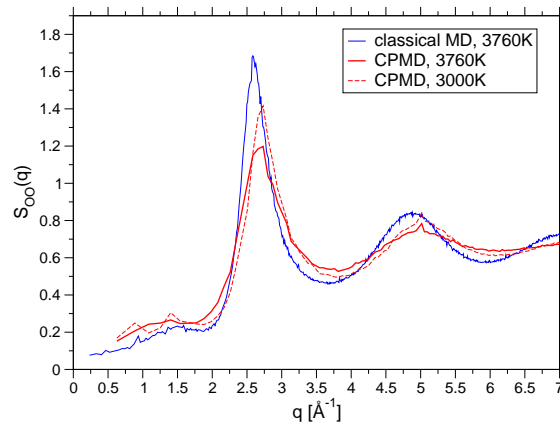
Man kann diese Beobachtungen zum FSDP folgendermaßen zusammenfassen: Zum einen ist er in den CPMD-Simulationen etwas schwächer ausgeprägt als in der klassischen MD bei derselben Temperatur. Dies deckt sich mit der in Abschnitt 3.3.2 gemachten Beobachtung einer etwas geringer ausgeprägten Vierfachkoordination von Ge mit O in CPMD als in klassischer MD. Zum anderen scheint die Ausdehnung der Tetraeder in CPMD etwas größer zu sein als in den klassischen MD-Simulationen. Das ist umso erstaunlicher, da die übrigen Längen, wie z.B. die Nächstnachbar-Abstände, durchweg leicht geringer sind. Allerdings ist diese Abweichung wohl zum Gutteil auf die geringe Systemgröße zurückzuführen und die Gültigkeit der Aussage insofern einzuschränken, da im großen System eine leichte Verschiebung zu größeren  $q$  zu beobachten

### 3. STATISCHE EIGENSCHAFTEN



(a) Ge-Ge – im eingesetzten Graphen ist der sog. First Sharp Diffraction Peak um  $1,5 \text{ \AA}^{-1}$  vergrößert dargestellt

(b) Ge-O

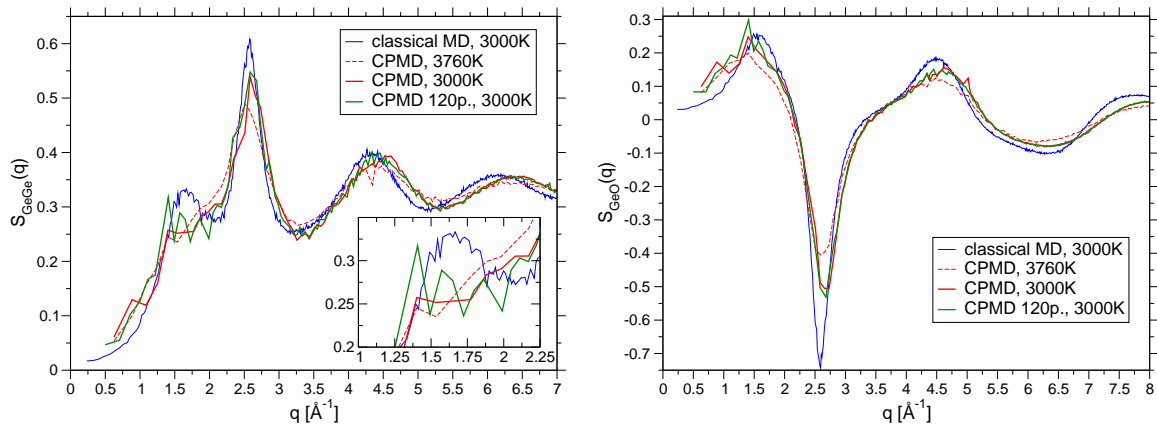


(c) O-O

**Abbildung 3.19:** Partielle Strukturfaktoren der CPMD-Simulationen bei 3760 K. Zum Vergleich sind die klassischen Daten bei derselben Temperatur sowie die CPMD-Daten bei 3000 K eingezeichnet.

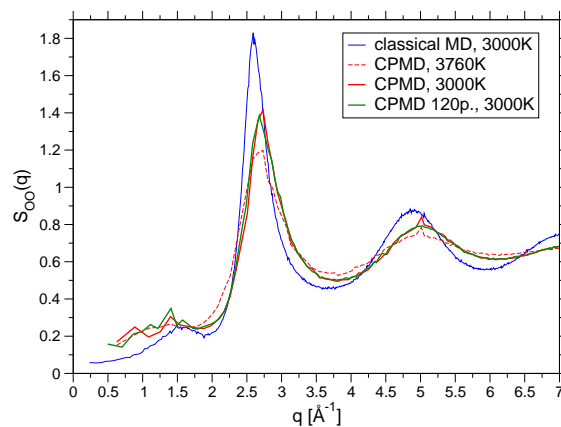
ist – was mit den Befunden aus der klassischen MD wie aus dem Experiment besser übereinstimmt.

Faßt man erneut die eben gezeigten partiellen statischen Strukturfaktoren gemäß Gl. (3.8) zum totalen Strukturfaktor zusammen, erhält man die in Abb. 3.21 gezeigten Kurven. Es ist zu erkennen, daß im Vergleich zum Experiment bei niedrigen  $q$  (im Bereich des FSDP) die klassische Simulation in der Schmelze besser liegt als CPMD. Dahingegen liegt CPMD bei den weiteren Peaks etwas näher am Experiment. Da diese Peaks mit den Nächsten-Nachbar-Abständen zusammenhängen, deckt sich dies mit der in Abschnitt 3.2 beobachteten besseren Übereinstimmung der ersten NN-Abstände



(a) Ge-Ge – im eingesetzten Graphen ist der sog. First Sharp Diffraction Peak bei ca.  $1,5 \text{ \AA}^{-1}$  vergrößert dargestellt.

(b) Ge-O

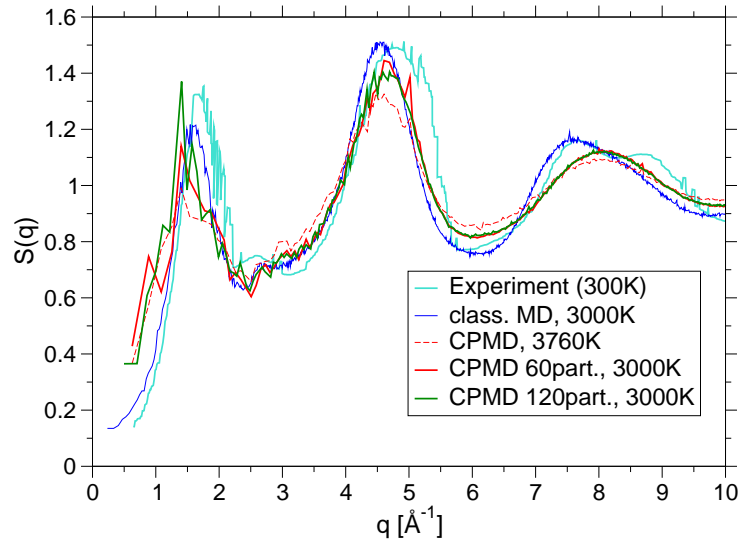


(c) O-O

**Abbildung 3.20:** Partielle Strukturfaktoren der CPMD-Simulationen bei 3000 K sowohl für die 60- als auch die 120-Teilchen-Systeme. Zum Vergleich sind die klassischen Daten bei derselben Temperatur sowie die CPMD-Daten bei 3760 K eingezeichnet.

bei CPMD verglichen mit klassischer MD.

Leider liegen keine Neutronenstreuendaten für  $\text{GeO}_2$  in der Schmelze vor, also bei hohen Temperaturen, weswegen sich die Verschiebung des FSDP bei CPMD nicht experimentell validieren läßt. Der große Unterschied könnte sich aber erklären lassen zum einen mit der großen Dichteabnahme von  $\text{GeO}_2$  oberhalb der Glasübergangstemperatur (vgl. Abb. 3.1 in Abschnitt 3.1), zum anderen mit der stärkeren  $T$ -Abhängigkeit der CPMD-Simulation verglichen mit klassischer MD.



**Abbildung 3.21:** Totaler statischer Strukturfaktor in klassischer Simulation bei 3000 K und in CPMD bei 3760 K und 3000 K. Zum Vergleich sind wie in Abb. 3.18 die experimentellen Daten aus Ref. [82] eingezeichnet.

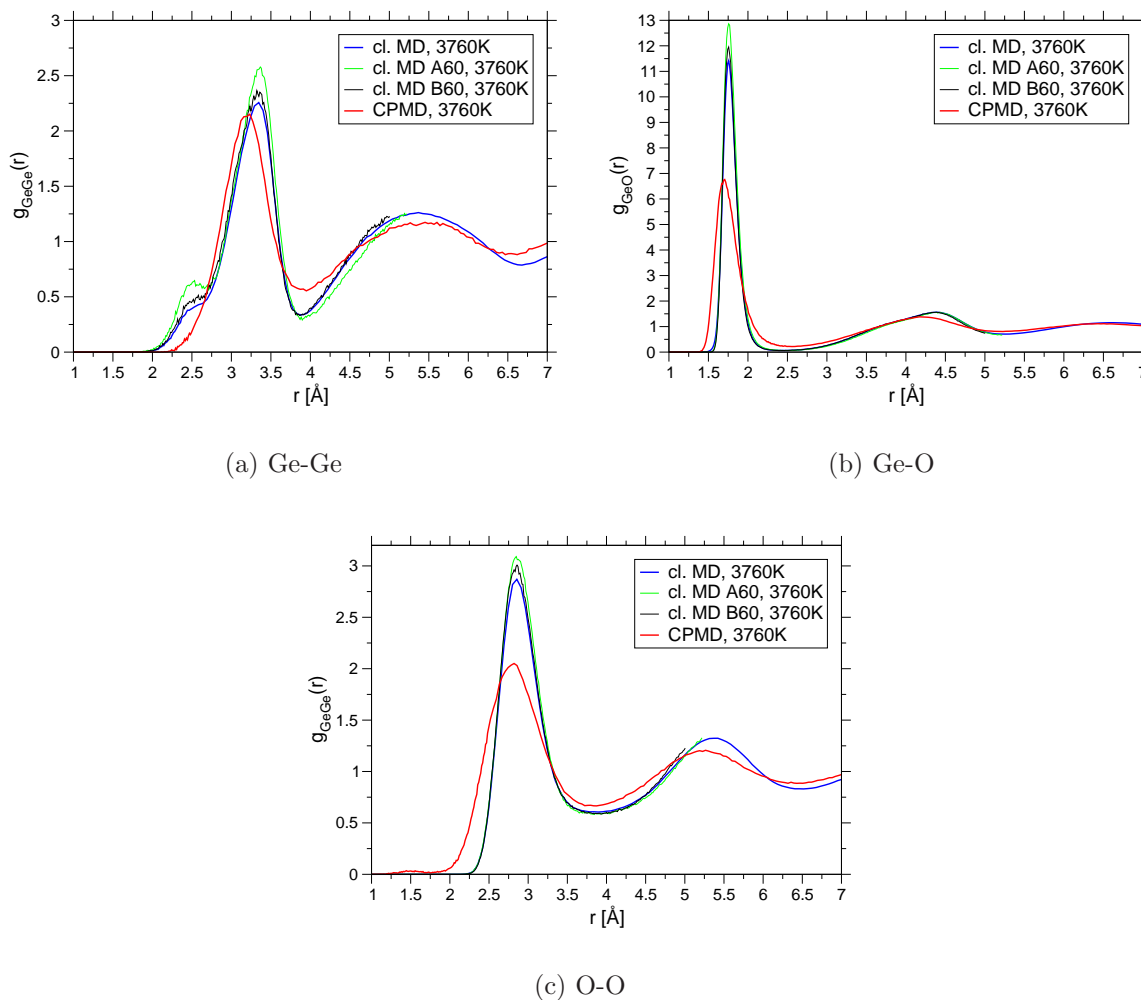
### 3.7 Finite-Size-Effekte?

Zum Abschluß stellt sich die Frage, ob die in den vorigen Abschnitten gefundenen Unterschiede zwischen CPMD- und klassischen Simulationen wirklich prinzipieller Natur sind, oder ob nicht vor allem die Unterschiede in der Größe der Simulationsbox, d.h. sog. *Finite-Size-Effekte*, dafür verantwortlich sind. Um diese für die Validität von Simulationen entscheidende Frage zu klären, wurden – ob der technischen Unmöglichkeit, ein wesentlich größeres System als 120 Teilchen mit CPMD zu simulieren –, klassische Simulationen mit 60-Teilchen-Systemen bei 3760 K durchgeführt.

Ferner könnten Verzerrungen durch die Tatsache entstehen, daß in CPMD eine feste Dichte vorgegeben, also durchweg im  $NVT$ -Ensemble simuliert werden mußte, während die normalen klassischen Simulationen im  $NpT/NVE$ -Ensemble durchgeführt werden konnten. Deswegen wurden zwei verschiedene klassische 60er-Systeme betrachtet: Eines im  $NpT/NVE$ -Ensemble der übrigen klassischen Simulationen – es wird im folgenden *A60* genannt. Außerdem ein System im  $NVT/NVE$ -Ensemble, dessen Dichte mit  $3,45 \text{ g cm}^{-3}$  auf dieselbe der CPMD-Systeme gesetzt wurde – im folgenden *B60* genannt. In beiden Fällen wurden die für die CPMD-Simulationen präparierten 20 verschiedenen klassischen 60-Teilchen-Konfigurationen verwendet und mit je 330000 Schritten (0,403 ns) bei 3760 K verhältnismäßig lange äquilibriert. Wegen der geringen Boxlänge mußten die Abschneideradien jedoch auf  $r_c = 5,0 \text{ \AA}$  für die kurzreichweitigen Wechselwirkungen und  $r_c^{\text{ew}} = 4,7 \text{ \AA}$  für den Realraumanteil der Ewaldsumimation gesetzt werden.

Im System *A60* stellte sich (vor allem wegen des kürzeren Cutoffs  $r_c$ ) eine mittlere Boxlänge  $L = 10,452 \text{ \AA}$  ein, entsprechend einer sehr niedrigen mittleren Dichte  $\rho = 3,042 \text{ g cm}^{-3}$ .

Die Frage nach Art und Umfang der Finite-Size-Effekte soll nun beispielhaft anhand der Auswertung der Ergebnisse für die partiellen Paarkorrelationen und der Winkelverteilungen diskutiert werden. Zunächst zu den partiellen Paarkorrelationen, die in Abb. 3.22 gezeigt sind.



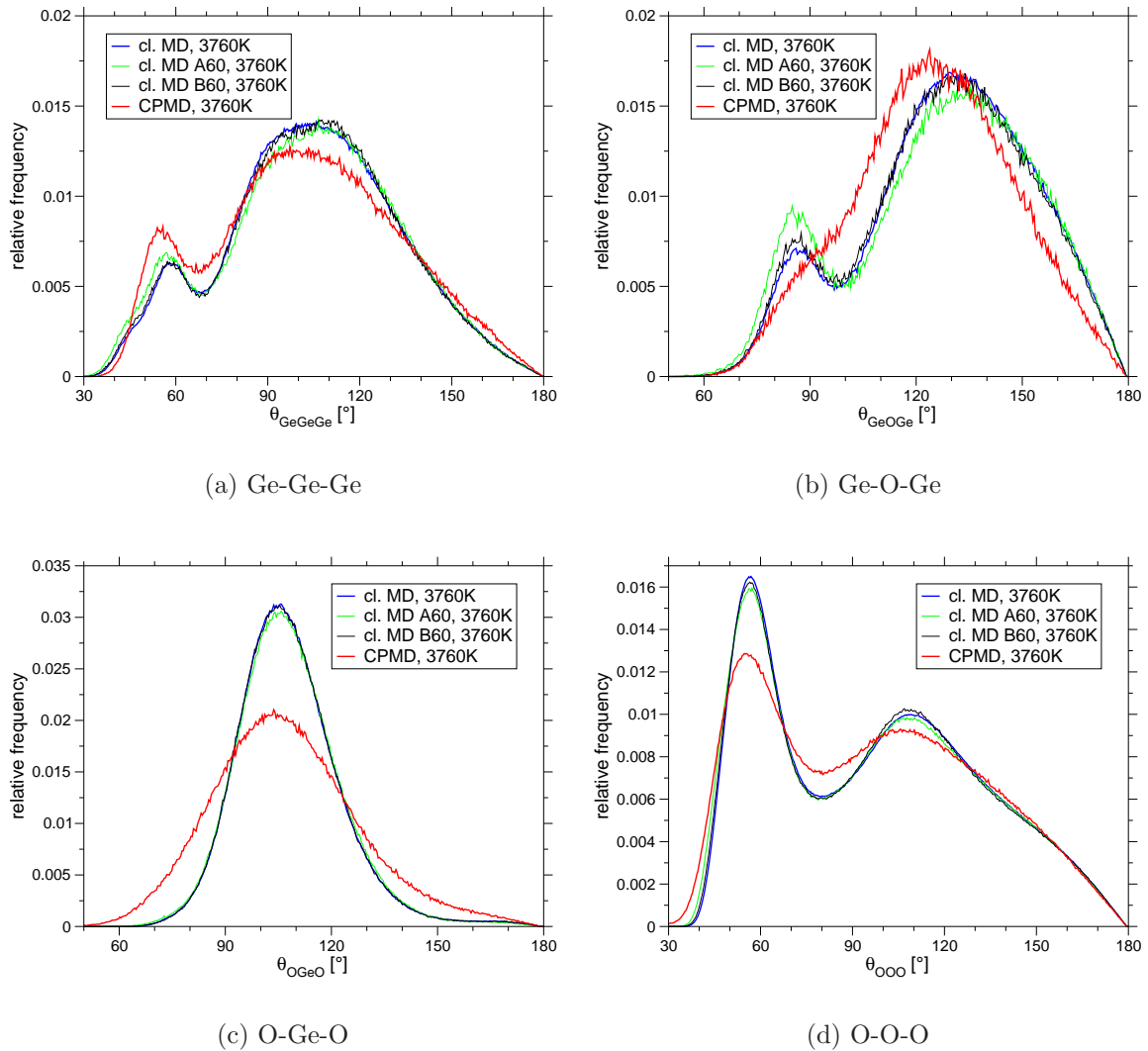
**Abbildung 3.22:** Partielle Paarkorrelationsfunktionen  $g_{\alpha\beta}$  der klassischen MD bei 3760 K mit 1152 Teilchen, sowie der 60-Teilchen-Systeme *A60* (fluktuierendes Volumen) und *B60* (konstantes Volumen mit CPMD-Dichte). Zum Vergleich sind auch die CPMD-Ergebnisse bei 3760 K angegeben. Man beachte, daß die Kurven für die klassischen 60er-Simulationen wegen der geringen Boxgröße bei gut 5 Å abbrechen. Für CPMD wurden die mit Boxlängenverdoppelung (vgl. Abschnitt 3.2.2) erzielten Kurven eingezeichnet.

Man erkennt in allen drei Graphen übereinstimmend, daß die Kurven für die beiden klassischen 60er-Systeme (*A60* und *B60*) gut mit der des großen Systems übereinstimmen. Einzig die von Zweierringen herrührende Schulter in  $g_{\text{GeGe}}(r)$  bei 2,5 Å ist in den kleinen Systemen stärker ausgeprägt. Dort und auch bei den Anstiegen zur 2. NN-Schale zeigt das System *A60* die größeren Abweichungen, was nicht verwundert,

### 3. STATISCHE EIGENSCHAFTEN

da seine Dichte um fast 12% geringer ist als die des großen klassischen Systems. Im Vergleich zu CPMD verstärken sich durch die geringere Systemgröße also eher die Unterschiede zum klassischen System. Auch eine Verschiebung der Hauptmaxima zu kürzeren Abständen hin ist auf keinen Fall durch die geringere Systemgröße bedingt.

Ein ähnliches Bild erschließt sich bei den Winkelverteilungen, die in Abb. 3.23 gezeigt sind. Die Verteilungen für die beiden klassischen 60-Teilchen-Systeme liegen sehr nah an der der klassischen Simulation des 1152-Teilchen-Systems. Wie zu erwarten, weicht auch hier das System *A60* deutlich stärker von der Hauptkurve ab als das den CPMD-Simulationen ähnliche System *B60*.



**Abbildung 3.23:** Winkelverteilungen  $p_{\alpha\beta\gamma}(\theta)$  der klassischen MD bei 3760 K mit 1152 Teilchen, sowie für die 60er-Systeme *A60* und *B60*. Zum Vergleich ist die Verteilung von CPMD bei 3760 K angegeben.

Die größten Unterschiede sind bei den Ge-Ge-Ge- und Ge-O-Ge-Winkeln (Abb.

3.23(a) und 3.23(b)) auszumachen, die sich am meisten bei den Prepeaks – im System *A60* bei der Ge-O-Ge-Winkelverteilung jedoch auch in einer etwas geringeren Ausprägung des Hauptpeaks – bemerkbar machen. Bis auf etwas häufigere Dreieringstrukturen in *A60* werden dadurch die Unterschiede zwischen klassischer und CPMD-Simulation jedoch eher noch vergrößert.

**Zusammenfassend** gesagt sind Finite-Size-Effekte auszumachen, jedoch heben diese tendenziell die spezifischen Unterschiede zwischen klassischer und CPMD-Simulation stärker hervor. Diese Beobachtung gilt besonders für das System *A60*, das mit seiner deutlich geringeren Dichte die größten Unterschiede zum klassischen 1152er-System aber auch zur CPMD aufweist. Wird das klassische 60er-System hingegen auf der CPMD-Dichte gehalten, d.h. implizit ein entsprechend hoher Druck angelegt (System *B60*), so sind nur geringe Unterschiede zum großen Referenzsystem festzustellen, vor allem in Form einer leicht vergrößerten Häufigkeit der Zweieringdefekte.

Insgesamt sind die Unterschiede zwischen klassischer MD und CPMD also keinesfalls auf Finite-Size-Effekte zurückzuführen, sondern tatsächliche modellimmanente Eigenschaften des in den klassischen Simulationen verwendeten OE-Potentials.



# Kapitel 4

## Dynamische Eigenschaften

Nachdem im vorhergehenden Kapitel die statische Struktur behandelt wurde, sollen in diesem Kapitel die Dynamik anhand zweier wichtiger Größen beleuchtet werden.

Diese werden zum einen das mittlere Verschiebungsquadrat und daraus resultierend die Diffusionskonstanten sein. Zum anderen sollen die intermediären Streufunktionen, die Fouriertransformierten der sog. van Hove-Korrelationsfunktion, untersucht werden. Beide Größen geben einen Einblick in die typische mit sinkender Temperatur zunehmend verlangsamte Dynamik eines Glasbildners.

Basis dafür sind wieder die klassischen Simulationen mit dem Oeffner-Elliott-Potential, durchgeführt bei Temperaturen zwischen 6100 K und 2530 K. Mitbetrachtet werden sollen auch die quantenmechanischen CPMD-Simulationen bei 3760 K und 3000 K, wobei schon vorweg gesagt werden muß, daß die Dynamik nur bedingt vergleichbar ist, weil sie in CPMD aufgrund des verwendeten Nosé-Hoover-Thermostats deutlich beschleunigt abläuft. Näheres dazu jedoch in Abschnitt 4.1.

Wo entsprechende Daten verfügbar sind, sollen auch in diesem Kapitel Vergleiche mit Experimenten als auch mit Simulationen zum homologen System  $\text{SiO}_2$  angestellt werden. Dynamikdaten für  $\text{GeO}_2$  gibt es in zwei klassischen MD-Studien von Micoulaut *et al.* [61] sowie Hoang [36]. Es soll jedoch bereits jetzt darauf hingewiesen werden, daß beide Arbeiten aufgrund ihrer zu kurzen Äquilibrierungsdauern nicht das System im Gleichgewicht messen.

### 4.1 Mittleres Verschiebungsquadrat und Selbstdiffusion

Das **mittlere Verschiebungsquadrat** oder *Mean Squared Displacement* (kurz *MSD* genannt) ist eine recht einfach zu berechnende Größe. Sie gibt die mittlere quadratische Verschiebung eines markierten Teilchens oder eines markierten Teilchens einer Sorte  $\alpha$  zu einem gewissen Zeitpunkt  $t$  an im Vergleich zu einem Referenzzeitpunkt 0 und

berechnet sich demnach gemäß

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

$N_\alpha$  ist wie in Kapitel 3.2 die Anzahl der Teilchen der Sorte  $\alpha \in \{\text{Ge}, \text{O}\}$ .

Auf kurzen Zeitskalen ist die Bewegung der einzelnen Teilchen ballistisch (sog. *ballistisches Regime*), da sie sich anfangs wechselwirkungsfrei bewegen gemäß  $\mathbf{r}_i(t) \approx \mathbf{r}_i(0) + \mathbf{v}_i(0) \cdot t$ , mit der thermischen kinetischen Energie  $E_{\text{kin}} = 1/2 m_i v_i^2(0) = 3/2 k_B T$ . Da damit  $(r_i(t) - r_i(0)) \sim t$ , gilt in diesem Regime  $\langle r_\alpha^2(t) \rangle \sim t^2$ .

Auf großen Zeitskalen hingegen wird die Bewegung diffusiv (sog. *diffusives Regime*) mit  $\langle r_\alpha^2(t) \rangle \sim t$ . In diesem Regime gilt im Limes großer Zeiten die Einstein-Relation

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r_\alpha^2(t) \rangle}{6t} = D_\alpha , \quad (4.2)$$

mit einer teilchensortenspezifischen **Selbstdiffusionskonstante**  $D_\alpha$ .

Errechnen lassen sich diese Diffusionskonstanten auch aus den experimentell bestimmbaren Viskositäten mittels der Stokes-Einstein-Gleichung aus der Fluidodynamik:

$$D = \frac{k_B T}{c \pi \eta r} , \quad \text{mit} \quad c = \begin{cases} 4 & \text{für „Slip“-Randbedingung} \\ 6 & \text{für „No-Slip“-Randbedingung} \end{cases} . \quad (4.3)$$

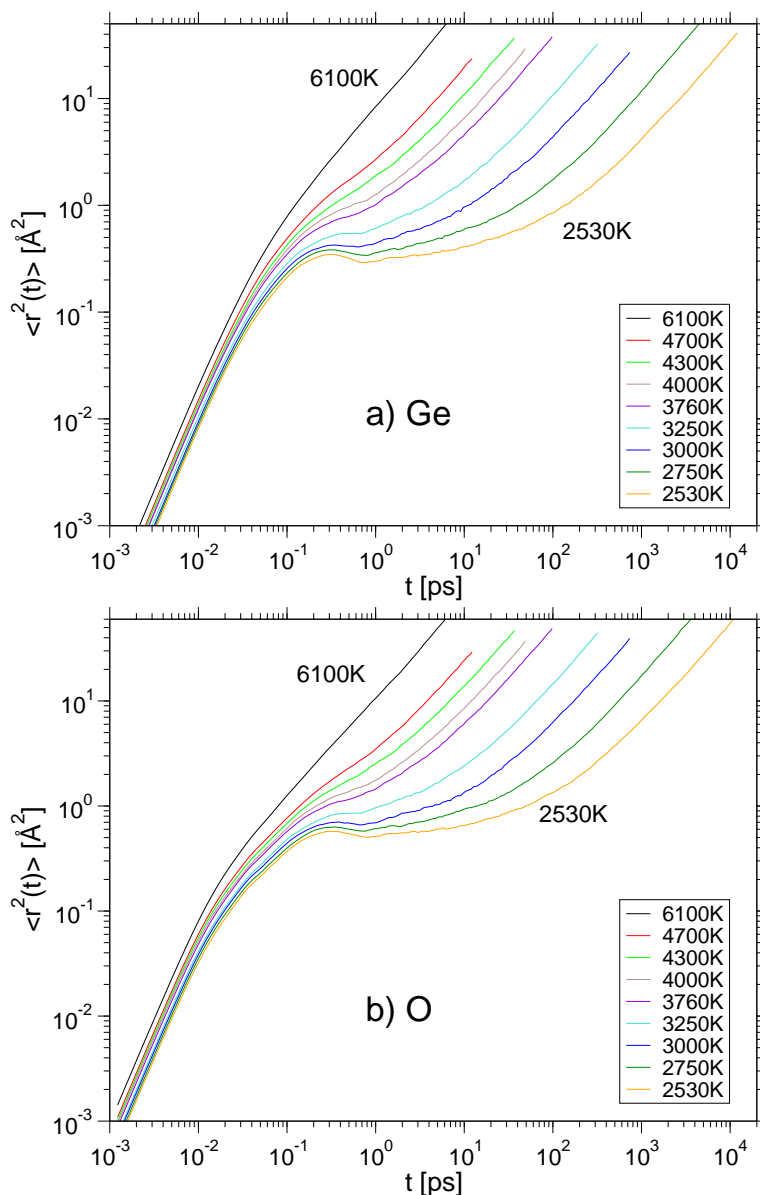
Darin ist  $r$  der Radius des von der viskosen Flüssigkeit mit der Viskosität  $\eta$  umflossenen Teilchens, die Konstante  $c$  nimmt unterschiedliche Werte an, je nachdem welche Randbedingungen angesetzt werden.

Diese Gleichung ist im hier vorliegenden mikroskopischen Bereich genaugenommen nicht mehr gültig (die Teilchengröße des umflossenen Teilchens und jener in der umfließenden Flüssigkeit ist von derselben Größenordnung) und kann daher nur sehr bedingt angewendet werden. Ferner ist auch nicht klar, welcher Radius für  $r$  verwendet werden soll. In diesem Fall wird für  $r$  der 1.NN-Abstand für Ge-O verwendet, sowie Schlupf-Randbedingungen, d.h.  $c = 4$ .

### 4.1.1 MSD in klassischer MD

Die Verschiebungsquadrate der klassischen Simulationen für verschiedene Temperaturen zwischen 6100 K und 2530 K sind in Abb. 4.1 gezeigt.

Deutlich zu erkennen sind bei den höchsten Temperaturen zwei Regimes, das ballistische Regime ( $\langle r_\alpha^2(t) \rangle \sim t^2$ ) für kurze Zeitskalen (hier  $t \lesssim 3 \cdot 10^{-2}$  ps), sowie für größere  $t$  das diffusive Regime ( $\langle r_\alpha^2(t) \rangle \sim t$ ), das auch  *$\alpha$ -Relaxationsregime* genannt wird. Unterhalb etwa 4300 K ist die Entstehung eines weiteren Regimes im Übergang zwischen ballistisch und diffusiv zu beobachten. Es wird  *$\beta$ -Relaxationsregime* genannt und ist geprägt durch eine mit sinkenden Temperaturen immer länger anhaltende Stagnation des MSD. Dieses Verhalten ist typisch für Glasbildner und rührt vom sogenannten *Käfigeffekt* her: Die nächsten Nachbarn eines Teilchens  $i$  bilden eine



**Abbildung 4.1:** Mittlere Verschiebungsquadrate (MSD) nach Teilchensorte aufgetragen – im oberen Graphen Ge, im unteren O. Die Temperaturen liegen im Bereich  $6100 \text{ K} \geq T \geq 2530 \text{ K}$ .

Barriere für die weitere Fortbewegung von  $i$ , quasi einen „Käfig“. Erst nach längerer Zeit entsteht durch die Kollektivbewegung der Nachbarpartikel eine Lücke, durch die Teilchen  $i$  aus dem Käfig „entfliehen“ kann. Man erkennt sehr deutlich, daß die Zeitdauer des  $\beta$ -Relaxationsregimes massiv mit sinkender Temperatur anwächst, ein Zeichen des zunehmenden Einfrierens des Systems durch seine wachsende Viskosität, obwohl die Temperatur noch weit von der Glasübergangstemperatur  $T_g$  (sie wurde für  $\text{GeO}_2$  experimentell zu etwa  $850 \text{ K}$  [17] bzw.  $800 \text{ K}$  [23], zit. nach [59], bestimmt) entfernt ist.

Bei den tiefsten Temperaturen  $T \lesssim 3000$  K ist zwischen 0,2 ps und 1 ps ein kleines lokales Maximum zu erkennen, oberhalb dessen das MSD sogar wieder zurückgeht. Dieses ist verknüpft mit dem sog. *Bosonenpeak* und spezifisch für Simulationen starker Glasbildner – bei Simulationen schwacher Glasbildner wird dieser nicht beobachtet.<sup>1</sup> Horbach *et al.* bringen diese Eigenschaft in SiO<sub>2</sub> mit Finite-Size-Effekten und hochfrequenten Schallmoden in Verbindung [41, 42].

Vergleicht man die MSD-Kurven der beiden Teilchensorten miteinander, so sind sie wie zu erwarten qualitativ identisch. Der einzige systematische Unterschied ist der, daß Sauerstoffatome deutlich mobiler sind als Germaniumatome. Bei gleichen Zeiten liegen die mittleren Verschiebungsquadrate von Sauerstoff im diffusiven Regime durchweg um etwa einen Faktor 1,3-1,6 über denen von Germanium.

### 4.1.2 Selbstdiffusionskonstanten

Gemäß der in Gl. (4.2) gegebenen Einstein-Relation kann man im diffusiven Regime die Selbstdiffusionskonstanten jeder Teilchensorte  $\alpha \in \{\text{Ge}, \text{O}\}$  berechnen. Dazu nähert man den Limes in der Praxis durch die numerische Ableitung

$$D_\alpha \approx \frac{1}{6} \frac{\Delta \langle r_\alpha^2(t) \rangle}{\Delta t}, \quad \text{mit } \Delta t = t_0 + h, \quad (4.4)$$

bei hinreichend großen Zeiten  $t_0$  (mit Zeitschrittweite  $h$ ) und verwendet als Steigung  $D_\alpha$  gerade den Mittelwert über viele verschiedene  $t_0$ , die jedoch alle hinreichend groß sein, d.h. sich im diffusiven Regime befinden müssen. Vorteil der numerischen Ableitung gegenüber der einfachen Division durch  $t_0$  ist, daß auf diese Weise der gerade bei nicht sehr großen Zeiten  $t_0$  verfälschende Einfluß additiver Konstanten, etwa dem kumulierten Verschiebungsquadrat im nichtdiffusiven Bereich, unterdrückt wird.

Die so bestimmten Diffusionskonstanten kann man für die verschiedenen Temperaturen in einen sogenannten *Arrheniusplot*<sup>2</sup> einzeichnen, d.h.  $\log D_\alpha$  über  $1/T$ , was in Abb. 4.2 zu sehen ist.

In diese Abbildung sind auch Arrheniusfits an die Diffusionskonstanten für  $T \leq 3000$  K eingezeichnet, d.h. es wurde eine Gleichung der Gestalt

$$D_\alpha = D_{0,\alpha} \exp\left(-\frac{E_{A,\alpha}}{k_B T}\right), \quad (4.5)$$

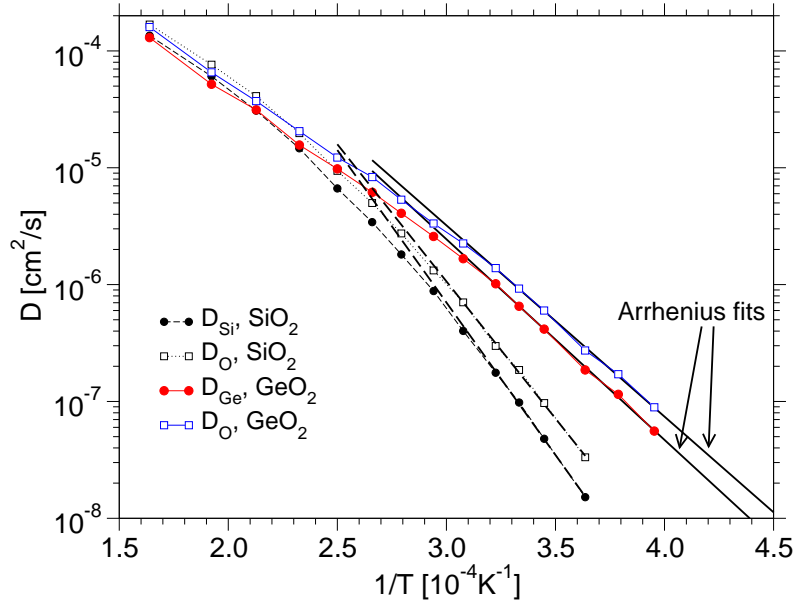
mit dem Parameter  $E_A$  als sog. *Aktivierungsenergie*, an die Daten angepaßt.

Man erkennt deutlich den starken Abfall der Diffusionskonstanten über den betrachteten Temperaturbereich um mehr als drei Größenordnungen, was die zunehmende Zähigkeit der Schmelze gut vor Augen führt. Insbesondere durch die Zuhilfenahme der Hilfslinien der Arrheniusfits fällt ferner auf, daß das Arrheniusregime nur bis etwa 3250 K reicht, bei höheren Temperaturen ist das Gefälle der Kurve geringer – ein

---

<sup>1</sup>Siehe hierzu [39], S. 48, sowie [49], S. 10 bzw. [50], S. 7.

<sup>2</sup>Der Vorteil dieser Auftragungsweise ist, daß bei ihr Kurven, die einem Arrheniusgesetz nach Gl. (4.5) gehorchen, die Form von Geraden haben.



**Abbildung 4.2:** Selbstdiffusionskonstanten  $D_\alpha$  für Ge und O. Zum Vergleich sind dieselben Daten für  $\text{SiO}_2$  aus [39] miteingezeichnet. An die die niedrigsten Temperaturen  $T \leq 3000$  K wurde für beide Teilchensorten jeweils ein Arrheniusgesetz angefitet.

Verhalten, welches von der Theorie im Rahmen der *Modenkopplungstheorie* (MCT) so erwartet wird und auch bei  $\text{SiO}_2$  zu beobachten ist (siehe unten).

Die annähernde Beschreibbarkeit der Diffusionskonstanten in einem bestimmten Temperaturbereich durch ein Arrheniusgesetz läßt sich ausnutzen, um die Diffusionskonstanten zu niedrigeren Temperaturen hin zu extrapolieren. Rechnet man diese Extrapolation dann unter Einsetzung eines Mindestwertes für das MSD ( $\approx 30 \text{ \AA}^2$ ) gemäß der Einstein-Relation in Gl. (4.2) zurück in eine Zeit, kann man auf diese Weise einen Richtwert für die Länge eines Simulationslaufes  $t_s^{\text{eq}}$  bzw.  $t_s^{\text{prod}}$  bei der gewünschten Temperatur erhalten. Nach diesem Prinzip wurden die Simulationsdauern für noch zu simulierende Temperaturen aus den Diffusionskonstanten bereits durchgeführter Simulationen in dieser Arbeit abgeschätzt, siehe auch Kapitel 2.1.5.6.

Die Aktivierungsenergien  $E_A$  der in obiger Abb. 4.2 eingezeichneten Arrhenius-Fits gemäß Gl. (4.5) betragen:

$$E_{A,\text{Ge}} = 3,41 \text{ eV} , \quad E_{A,\text{O}} = 3,25 \text{ eV} .$$

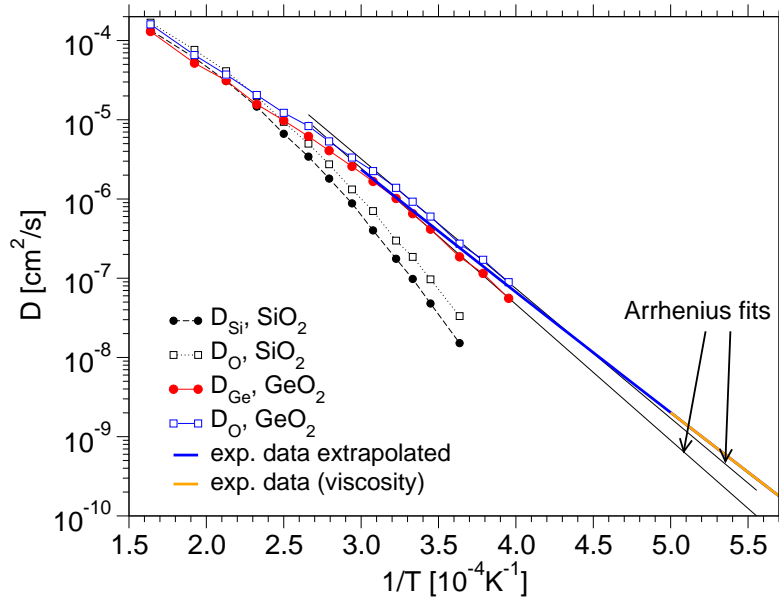
Extrapoliert auf  $T_g = 800$  K betragen die Diffusionskonstanten

$$D_{\text{Ge}} = 1,18 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2\text{s}^{-1} , \quad D_{\text{O}} = 8,93 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2\text{s}^{-1} .$$

Die eben angegebenen Aktivierungsenergien liegen im selben Bereich wie der experimentelle Wert ohne Unterscheidung der Teilchensorte, nach [18] (Daten für hohe Viskosität):

$$E_A = 344 \text{ kJ/mol} \hat{=} 3,565 \text{ eV} .$$

Eine andere Möglichkeit des Vergleiches ist die direkte Extrapolation von Viskositätsdaten gemäß der Stokes-Einstein-Gl. (4.3). In Abb. 4.3 wird dieser Vergleich mit Viskositätsdaten von Riebling [77] angestellt. Man erkennt, daß die aus den Simulationen ermittelten Diffusionskonstanten sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen, zu erwarten ist auch wegen der beschränkten Gültigkeit der Umrechnung nur dieselbe Größenordnung.



**Abbildung 4.3:** Selbstdiffusionskonstanten  $D_\alpha$  für Ge und O. Zu den in angefütteten Arrheniusgesetzen ist auch die Extrapolation von experimentellen Viskositätsdaten nach Riebling [77] eingezeichnet.

Vergleicht man die Selbstdiffusionskonstanten mit denen in  $\text{SiO}_2$  (nach [40], die in den Abbildungen 4.2, 4.3 miteingezeichnet sind, so ist zunächst das grundsätzlich ähnliche Verhalten festzustellen: Die Diffusivität nimmt mit der Temperatur stark ab und zeigt zu niedrigem  $T$  hin ein Arrheniusverhalten. Es gibt jedoch auch deutliche Unterschiede: Bei hohen Temperaturen liegen die Werte praktisch noch aufeinander, wobei die Werte für  $\text{GeO}_2$  sogar teilweise etwas geringer sind. Im Arrheniusregime sinkt die Diffusivität von  $\text{GeO}_2$  jedoch deutlich langsamer ab als in  $\text{SiO}_2$ , bei 2750 K liegt bereits mehr als eine Größenordnung dazwischen. Die Aktivierungsenergien betragen in  $\text{SiO}_2$   $E_{A,\text{Si}} = 5,18$  eV bzw.  $E_{A,\text{O}} = 4,86$  eV [40], also jeweils etwa um den Faktor 1,5 über denen von Ge bzw. O.

Die beiden bisherigen Simulationen zu  $\text{GeO}_2$ , die auch die Dynamik untersuchen, nämlich Micoulaut *et al.* [61] und Hoang [36], erhalten durchweg mit den hier gezeigten Ergebnissen weitestgehend unvereinbare Resultate:

Micoulaut *et al.* [61] erhalten zwar Diffusionskonstanten im selben Wertebereich, jedoch bei sehr viel tieferen Temperaturen, nämlich  $2480 \text{ K} \geq T \geq 940 \text{ K}$ , was entsprechend zu viel zu geringen Aktivierungsenergien im Arrheniusfit führt, sie berichten Werte von  $D_{\text{Ge}} = 1,2$  eV bzw.  $D_{\text{O}} = 1,12$  eV. Eine viel zu große Mobilität des Systems

ist in ihrer Arbeit auch schon aus den MSD zu ersehen – bei ihrer höchsten Temperatur von 2940 K sehen sie noch keinerlei Anzeichen eines Käfigeffektes und auch bei ihrer tiefsten Temperatur, die nur 100 K über der experimentellen Glasübergangstemperatur liegt, erhalten sie Relaxationszeiten der Größenordnung  $\mathcal{O}(\text{ns})$ . Die Autoren sind sich der Unvereinbarkeit ihrer Resultate mit dem Experiment zwar durchaus bewußt, ziehen jedoch als Ausweg nur sehr viel größere Systemgrößen und eine angepaßte Kühlrate in Erwägung. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch, daß Micoulaud *et al.* damit das Problem nicht richtig erfaßt haben. Ein wichtiger Grund ihrer um Größenordnungen falsch liegenden Resultate liegt in der völlig unzureichenden Äquilibration ihrer Simulationssysteme, da sie ihre Konfigurationen nur aus einem linearen Abkühllauf (Kühlrate  $2,5 \cdot 10^{12}$  K/s, vgl. Abschnitt 1.2.1) extrahiert haben, während dessen das System bei den von ihnen betrachteten Temperaturen niemals im Gleichgewicht gewesen sein kann. Was sie in einem solchen System beobachten können, sind einzig Alterungseffekte einer aus dem Gleichgewicht gefallenen Schmelze.

Hoang [36] erhält mit seinem eigenen Potential im Gegensatz dazu zu niedrige Diffusionskonstanten, noch dazu mit einer zu niedrigen Steigung (Aktivierungsenergien um 1 eV). Zusätzlich ist das Temperaturverhalten der Diffusionskonstanten umgekehrt zu Micoulaud *et al.* und auch dieser Arbeit, indem es bei hohen Temperaturen ein größeres Gefälle im Arrheniusplot als bei tiefen aufweist. Dieses Verhalten weist neben massiven Alterungseffekten des Systems aufgrund mangelnder Äquilibration erneut<sup>3</sup> auf Mängel des verwendeten Potentials in Ref. [36] hin.

### 4.1.3 MSD in den CPMD-Simulationen

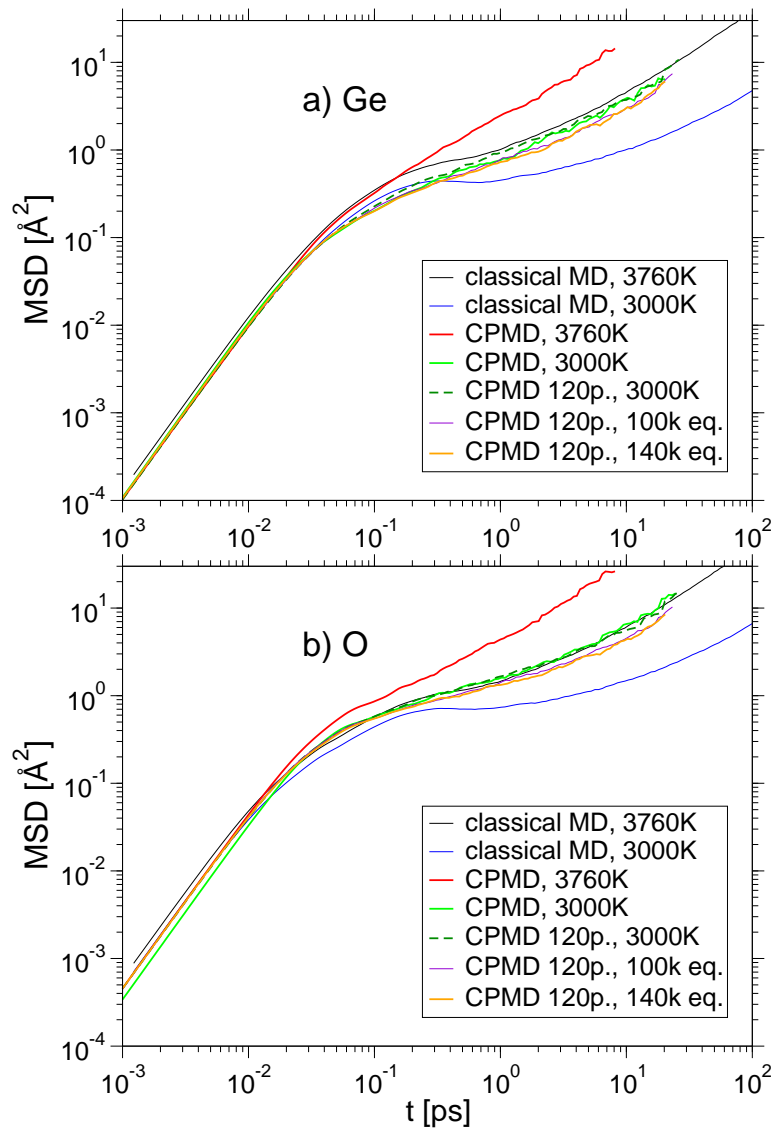
Die durchgeführten Simulationen in CPMD sind mit 8,3 ps (3760 K) bzw. mehr als 20,3 ps (3000 K) lang genug, um auch dort die mittleren Verschiebungsquadrate (MSD) aufzunehmen. Diese sind in Abb. 4.4 zusammen mit den MSD-Kurven der klassischen Simulationen gezeigt. Vorweg sei jedoch angemerkt, daß man sich aufgrund der starken Einwirkung des in den CPMD-Simulationen verwendeten Nosé-Hoover-Thermostaten<sup>4</sup> auf die Dynamik des Systems der Schwierigkeit eines Vergleiches mit den klassischen Daten bewußt sein muß.

Beim Vergleich der beiden Teilabbildungen zeigen beide Teilchensorten – wie zu erwarten – ein grundsätzlich annähernd identisches Verhalten, mit einer größeren Mobilität von Sauerstoff. Deswegen genügt es wie in Abschnitt 4.1.1, sich bei den genaueren Betrachtungen auf eine Teilchensorte zu beschränken. Bei den CPMD-Simulationen ist ferner noch der Übergang ins diffusive Regime zu sehen, d.h. die Simulationsdauer war ausreichend lang bemessen.

Bei genauerem Betrachten fällt beim Vergleich mit den klassischen Simulationen bei denselben Temperaturen sofort die deutlich größere Beweglichkeit der Teilchen in der CPMD-Simulation auf, die Verschiebungsquadrate liegen bei 10 ps bereits um mehr

<sup>3</sup>Siehe auch die Bemerkungen zu Ref. [36] bei den Winkelverteilungen in Kapitel 3.4.1.

<sup>4</sup>Es ist allgemeine Erfahrungstatsache, daß Nosé-Hoover-Ketten einen beschleunigenden Einfluß auf die Dynamik eines Systems haben. Zur Größe dieses Effekts wurde jedoch leider bisher noch keine systematische Untersuchung durchgeführt.



**Abbildung 4.4:** Mittlere Verschiebungsquadrate (MSD) für CPMD bei 3760 K und 3000 K nach Teilchensorte – im oberen Graphen Ge, im unteren O. Zum Vergleich sind die MSD der klassischen MD bei denselben Temperaturen eingezeichnet, sowie zwei Kurven für das 120er-System bei längeren Äquilibrationszeiten (100000 bzw. 140000 CPMD-Schritte).

als eine halbe Größenordnung auseinander. Das liegt an einer deutlich schwächeren Ausprägung des Käfigeffektes, wie besonders die Kurven bei 3000 K zeigen. Die Kurven zu CPMD scheinen jeweils zu einer höheren Temperatur in der klassischen MD zu gehören, die MSD in CPMD für 3000 K liegen annähernd auf denen der klassischen MD für 3760 K. Da ähnliches bereits bei den Winkelverteilungen (vgl. Kapitel 3.4.2) festgestellt werden konnte, liegt der Schluß nahe, daß dieser Effekt nicht ausschließlich dem Thermostaten anzulasten ist, sondern teilweise Ausdruck einer im Vergleich zur klassischen MD nach unten verschobenen Temperaturskala in CPMD ist.

Für das 120-Teilchen-System sind in den Verschiebungsquadraten leichte Alterungs-

effekte auszumachen in Form einer Verlangsamung der Dynamik bei längeren Äquilibrationszeiten als 60000 Schritten (4,35 ps) – insb. auch gegenüber dem 60-Teilchen-System. Eine analoge Verlängerung der Äquilibrationszeit des 60-Teilchen-Systems führt übrigens nicht zu veränderten MSD, d.h. die dort angesetzte Äquilibrationszeit ist ausreichend.

Im diffusiven Regime ergeben sich die in Tab. 4.1 angegebenen Diffusionskonstanten. Für deren Bestimmung wurde im 120er-System eine etwas verlängerte Äquilibrationszeit von 100000 CPMD-Schritten (7,26 ps) angesetzt, da sich die MSD (wie in Abb. 4.4 zu sehen) noch etwas reduzierten. Eine noch längere Äquilibrationszeit hatte hingegen keinen signifikanten Einfluß mehr.

	CPMD 60 T.	CPMD 120 T.	klassische MD
3760 K: $D_{\text{Ge}}$ [ $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ]	$(2,7 \pm 1,6) \cdot 10^{-5}$	—	$(6,17 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$
3760 K: $D_{\text{O}}$ [ $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ]	$(5,3 \pm 2,5) \cdot 10^{-5}$	—	$(8,17 \pm 0,33) \cdot 10^{-6}$
3000 K: $D_{\text{Ge}}$ [ $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ]	$(5,0 \pm 3) \cdot 10^{-6}$	$(4,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$	$(6,54 \pm 0,33) \cdot 10^{-7}$
3000 K: $D_{\text{O}}$ [ $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ ]	$(8,3 \pm 3,3) \cdot 10^{-6}$	$(5,8 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$	$(9,17 \pm 0,42) \cdot 10^{-7}$

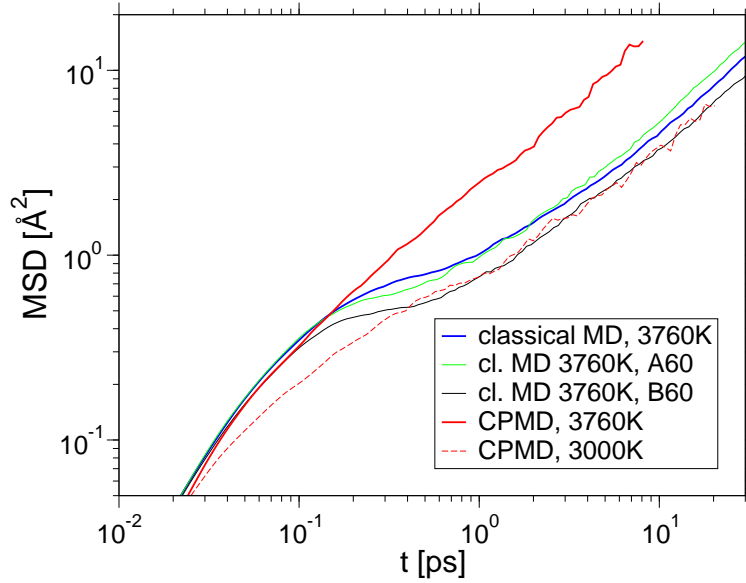
**Tabelle 4.1:** Diffusionskonstanten der CPMD-Simulationen, sowie der klassischen MD bei denselben Temperaturen.

Es ist zu erkennen, daß die Diffusionskonstanten bei 3000 K in CPMD etwa denen in der klassischen MD bei 3760 K entsprechen. 3760 K entsprechen diesbezüglich übrigens etwa  $T \approx 4300 - 4700$  K in klassischer MD. Ferner ist zu ersehen, daß sich bei der kleineren der beiden Systemgrößen etwas größere Diffusionskonstanten einstellen, auch wenn dieser Unterschied innerhalb der sehr großen Fehlertoleranz liegt, welche im 60er-System naturgemäß größer ausfällt, – er paßt jedoch zur entsprechenden Beobachtung bei den MSD.

#### 4.1.4 Finite Size-Effekte

Wenn auch der genaue Einfluß der Nosé-Hoover-Ketten auf die Dynamik ungeklärt bleiben muß, so ist doch die Frage zu klären, inwieweit sich die geringe Boxgröße auf die Dynamik auswirkt. Hierzu werden erneut die zwei in Kapitel 3.7 eingeführten klassischen 60-Teilchen-Simulationen herangezogen. Beispielhaft sollen die Auswirkungen der kleinen Boxgrößen anhand der in Abb. 4.5 gezeigten Mittleren Verschiebungsquadrate für Ge-Atome erläutert werden.

Bei den beiden kleinen Systemen ist ein etwas uneinheitliches Bild zu erkennen: System A60, das im  $NpT$ -Ensemble mit äußerem Druck 0 GPa äquilibriert wurde, ist im  $\beta$ -Relaxationsregime noch etwas langsamer, wird aber im diffusiven Regime etwas schneller als das große Vergleichssystem. Diese größere Diffusivität läßt sich gut mit der deutlich geringeren Dichte von System A60 erklären. Diese ist mit  $3,04 \text{ gcm}^{-3}$  um 12% geringer als die des 1152-Teilchen-Systems, entsprechend einer um denselben Wert geringeren Teilchendichte.



**Abbildung 4.5:** Mittlere Verschiebungsquadrate (MSD) bei 3760 K für klassische MD mit 1152 Teilchen, sowie für die Systeme *A60* und *B60*. Zum Vergleich sind die Kurven für CPMD bei 3760 K und 3000 K eingezeichnet.

Dahingegen ist das System *B60*, welches im *NVT*-Ensemble mit derselben Dichte wie die CPMD-Simulationen ( $3,45 \text{ g cm}^{-3}$ ) äquilibriert wurde, durchweg langsamer als das große System. An einer größeren Dichte kann diese Verlangsamung nicht liegen, schließlich liegt sie nur um 1‰ über der des 1152-Teilchen-Systems.

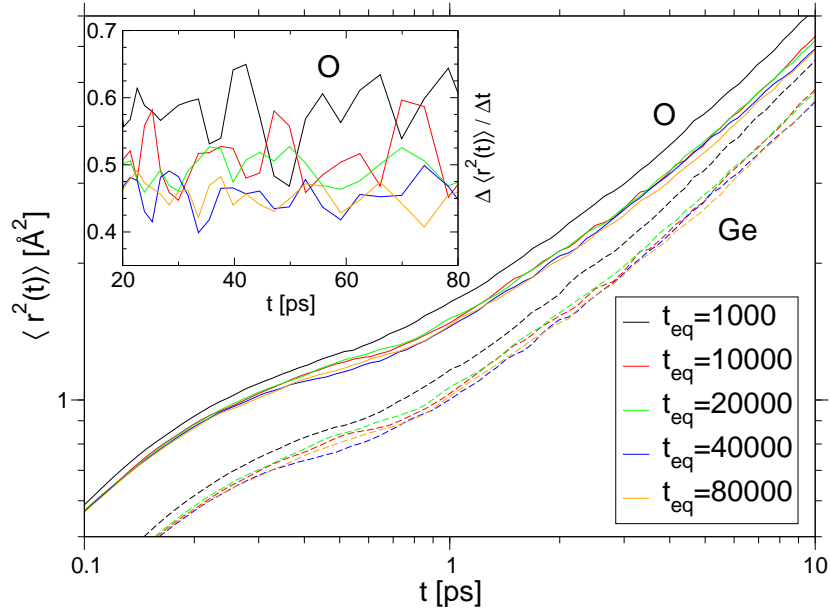
Insgesamt ist also festzustellen, daß die geringere Systemgröße bei gleicher Teilchendichte zu einer etwas verlangsamten Dynamik führt, also nicht zur Beschleunigung der Dynamik in CPMD beitragen kann. Interessanterweise ist das gerade der umgekehrte Effekt von dem, der in CPMD zu beobachten ist beim Übergang vom 60er- zum 120er-System (siehe Tab. 4.1).

#### 4.1.5 Äquilibrierungseffekte auf die MSD

Bei dem in Abschnitt 4.1.2 durchgeführten Vergleich mit zwei klassischen MD-Studien [61, 36], vor allem der von Micoulaut *et al.* [61], wurde das Problem der nicht im Gleichgewicht befindlichen Schmelzen bedingt durch zu kurze Äquilibrierungszeiten sehr deutlich. Deswegen ist es sinnvoll, sich zum Abschluß dieses Unterkapitels noch etwas genauer mit den Auswirkungen zu kurzer Äquilibrierungszeiten zu beschäftigen.

Für die Testläufe wurden wie üblich 8 unabhängige Konfigurationen der Temperatur 4300 K genommen, auf die simulative Dichte bei 3760 K skaliert und dann verschieden lange mit *NVT*-Ensemble äquilibriert. Die Äquilibrierungszeiten  $t_s^{\text{eq}}$  betragen dabei 1000,  $1 \cdot 10^4$ ,  $2 \cdot 10^4$ ,  $4 \cdot 10^4$ , sowie  $8 \cdot 10^4$  MD-Schritte (zwischen 1,22 ps und 97,7 ps), wobei letztere dem in dieser Arbeit verwendeten  $t_s^{\text{eq}}$  entspricht. Im Anschluß wurden dann in jedem Fall Produktionsläufe im *NVE*-Ensemble mit einer Länge von 80000 MD-Schritten durchgeführt, um ausreichend lange Zeiten für die Berechnung der

MSD zur Verfügung zu haben. Die Verschiebungsquadrate dieser Läufe sind für beide Teilchensorten in Abb. 4.6 gezeigt. Dabei wurde der Ausschnitt so gewählt, daß gerade der Bereich im Übergang vom ballistischen zum  $\alpha$ -Relaxationsregime zu sehen ist.



**Abbildung 4.6:** Mittlere Verschiebungsquadrate (MSD) bei 3760 K in klassischer MD für verschiedene Äquilibrierungszeiten  $t_s^{eq}$  (in MD-Schritten). Im eingesetzten Graphen sind die numerischen Ableitungen der MSD für O im diffusiven Regime gezeigt.

Im Bild ist deutlich zu erkennen, daß das System umso „schneller“ ist, also zu gleichen Zeiten höhere MSD aufweist, je kürzer die Äquilibrierungszeit ist. Das führt auch zu signifikant höheren Diffusivitäten, wie aus dem eingesetzten Graphen der numerischen Ableitungen – deren Mittelwert gemäß Berechnung proportional zu  $D$  ist – hervorgeht. Es ist zu sehen, daß erst bei einer Äquilibrierungszeit von 40000 MD-Schritten ( $\hat{=}$  48,8 ps) keine nennenswerte Abweichung mehr zur Kurve bei 80000 Schritten vorhanden ist, welche das Verhalten der Schmelze im Gleichgewicht wiedergibt.

Man kann zusammenfassend sagen, daß nach Abschrecken von einer höheren Temperatur die Diffusivitäten umso höher sind, je kürzer die „Äquilibrierungs“zeit ist. Mit diesem Verhalten kann man die Ergebnisse von Micoulaut *et al.* [61] zwar nicht quantitativ, aber immerhin qualitativ erklären, da die Systeme bei der von ihnen verwendeten Kühlrate ( $2,5 \cdot 10^{12} \text{ Ks}^{-1}$ ) schon bei hohen Temperaturen aus dem Gleichgewicht fallen müssen.

## 4.2 Intermediäre Streufunktionen

Die systemtypischen temperaturabhängigen Relaxationszeiten werden gut ersichtlich aus der sogenannten inkohärenten intermediären Streufunktion. Um sie einzuführen, betrachtet man zunächst eine Dichte-Dichte-Korrelationsfunktion, nämlich die sog.

*Van-Hove-Korrelationsfunktion*  $G_s^\alpha(r, t)$ , die definiert ist als:

$$G_s^\alpha(r, t) := \frac{1}{N_\alpha} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \delta(r - \|\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)\|) \right\rangle, \quad \alpha \in \{\text{Ge}, \text{O}\}, \quad (4.6)$$

worin  $N_\alpha$  wie üblich die Anzahl der Teilchen von der Sorte  $\alpha$  bezeichnet. Anschaulich beschrieben ist  $4\pi r^2 G_s^\alpha(r)$  proportional zur Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Teilchen der Sorte  $\alpha$  innerhalb einer Zeit  $t$  um eine Strecke  $r$  fortbewegt hat. Damit sind die mittleren Verschiebungsquadrate (MSD) übrigens gerade das zweite Moment von  $G_s^\alpha(r, t)$ , also

$$\langle r_\alpha^2(t) \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} r^2 G_s^\alpha(r, t) d^3 r.$$

Die *inkohärente intermediäre Streufunktion*  $F_s^\alpha(q, t)$  ist hingegen definiert als die Fouriertransformierte der  $G_s^\alpha(r, t)$ :

$$F_s^\alpha(q, t) := \int_{\mathbb{R}^3} G_s^\alpha(r, t) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{1}{N_\alpha} \left\langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \exp(-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]) \right\rangle, \quad (4.7)$$

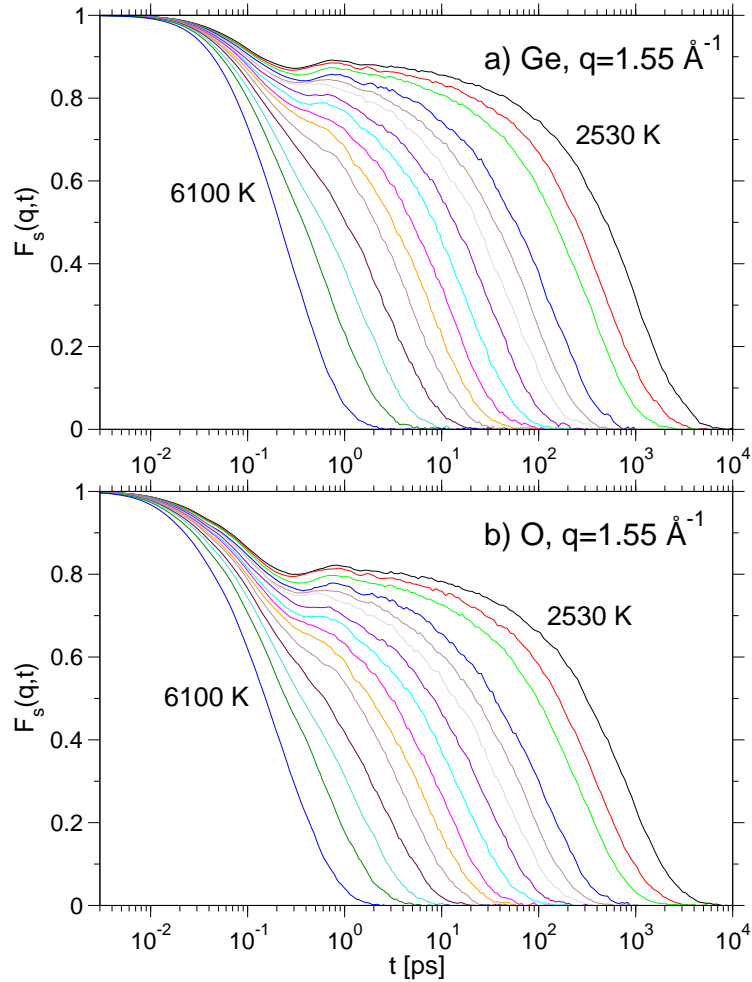
mit  $\alpha \in \{\text{Ge}, \text{O}\}$  und  $q = \|\mathbf{q}\|$ . Anschaulich ist diese Größe ein Maß für die Lokalisierung von Teilchen der Sorte  $\alpha$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$ . Sie fällt auf 0 ab, wenn ihre Positionen zur Zeit  $t$  nicht mehr mit den Ausgangspositionen  $\mathbf{r}(0)$  korreliert sind.

Abbildung 4.7 zeigt die gemäß Gl. (4.7) berechneten  $F_s^\alpha(q, t)$  für beide Teilchensorten Ge und O sowie für alle simulierten Temperaturen. Für den Wert des Wellenvektors wurde dabei  $q = 1,55 \text{ \AA}^{-1}$  gewählt. Dieser Wert entspricht dem Ort des FSDP in den partiellen statischen Strukturfaktoren (vgl. Abb. 3.17).

Es ist deutlich zu erkennen, daß der Korrelator für jede Temperatur auf 0 abfällt. Diese Tatsache ist ein gutes Indiz dafür, daß die Simulationsdauern  $t_s^{\text{eq}} \approx t_s^{\text{prod}}$  jeweils groß genug gewählt wurden, um das System ins Gleichgewicht zu bringen.

Betrachtet man die Streufunktionen etwas genauer, so fällt ein den mittleren Verschiebungsquadraten (MSD) sehr ähnliches Relaxationsverhalten auf: Bei großen Temperaturen fällt die Funktion schnell bis auf 0 ab, bei tiefen  $T$  bildet sich ein mit sinkender Temperatur immer länger anhaltendes Plateau heraus mit Funktionswerten um 0,88 für Ge bzw. 0,8 für O, welches für große Zeiten schnell auf 0 zerfällt. In der Tat kann man die Regime, die man den verschiedenen Bereichen der MSD zuordnen konnte, auch bei den  $F_s^\alpha(q, t)$  identifizieren: Das Plateau entspricht dem  $\beta$ -Relaxationsregime im MSD und wird verursacht durch den Käfigeffekt, der sich bei 2530 K immerhin schon über gut 2 Größenordnungen in der Zeit ausdehnt. Der spätere Abfall der Funktion auf 0 entspricht dem  $\alpha$ -Relaxationsregime, d.h. dem diffusiven Regime in den MSD. Der leichte Unterschwinger bei etwa  $t = 0,2$  ps, der bei allen Temperaturen unterhalb von 3400 K auftritt, ist ebenfalls aus den MSD bekannt und wird i.a. mit dem Bosonenpeak in Verbindung gebracht (vgl. Kap. 4.1.1).

Vergleicht man die beiden Teilchensorten miteinander, so zeigt sich abermals das aus den MSD vertraute Bild. Die Korrelationen sehen für beide Sorten sehr ähnlich



**Abbildung 4.7:** Inkohärente intermediäre Streufunktionen für  $q = 1,55 \text{ \AA}^{-1}$  bei den simulierten Temperaturen  $2530 \text{ K} \leq T \leq 6100 \text{ K}$  – oben für Ge-, unten für O-Atome.

aus, nur mit dem Unterschied, daß sie für Ge etwas langsamer zerfallen als für O, was mit der geringeren Beweglichkeit der Ge-Atome zusammenhängt.

Da die  $F_s(q, t)$  ein gutes Kriterium dafür liefern, ob sich ein System bei einer bestimmten Temperatur im Gleichgewicht befindet, ist es sinnvoll, aus ihnen die  $\alpha$ -Relaxationszeiten  $\tau_\alpha(T)$  als ein Maß für die Relaxationszeit des Systems abzulesen. Sie sind für jede Teilchensorte  $\gamma$  definiert als die Zeit, innerhalb derer  $F_s^\gamma(q, t)$  unter einen bestimmten Schwellenwert  $c_s$  absinkt, also:

$$\tau_{\alpha, \gamma}(T) := \min\{t > 0 \mid F_s^\gamma(q, t, T) \leq c_s\}, \quad \gamma \in \{\text{Ge}, \text{O}\}, \quad (4.8)$$

mit  $q = q_{\text{FSDP}} = 1,55 \text{ \AA}^{-1}$  und dem dem von  $\text{SiO}_2$  (vgl. [39], S. 69) her bewährten Schwellenwert  $c_s = 0,1$ .

Mit den so bestimmten Relaxationszeiten soll jetzt das sog. *Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip* (ZTSP) getestet werden. Dieses besagt im Rahmen der idealisierten Modenkopplungstheorie (MCT) [30], daß sich alle Zeitkorrelationsfunktionen

$\Phi(q, t)$ , die an die Dichte koppeln – also auch für  $F_s^\alpha(q, t)$  – im späten  $\beta$ - und im gesamten  $\alpha$ -Relaxationsregime nicht in der Form ändern, sondern sich lediglich mit der typischen  $\alpha$ -Relaxationszeit  $\tau_\alpha(T)$  mit abnehmender Temperatur zu späteren Zeiten hin verschieben, d.h. alle Kurven auf eine gemeinsame Hauptkurve fallen:

$$\Phi(q, t) = \hat{\Phi} \left( \frac{t}{\tau_\alpha(T)} \right) \quad \text{für alle } T. \quad (4.9)$$

Die dazu benötigten aus den  $F_s(q, t)$  gemäß Gl. (4.8) bestimmten  $\tau_\alpha(T)$  sind für beide Teilchensorten in Tab. 4.2 aufgelistet.

T [K]	$\tau_{\alpha, \text{Ge}}$ [ps]	$\tau_{\alpha, \text{O}}$ [ps]
2530	2393,61	1880,12
2640	1306,24	959,50
2750	750,32	643,74
2900	318,35	259,49
3000	184,99	150,60
3100	119,29	98,504
3250	71,142	62,803
3400	47,026	36,840
3580	26,458	20,976
3760	17,971	15,172
4000	11,688	8,968
4300	6,353	5,443
4700	3,365	2,799
5200	1,850	1,538
6100	0,826	0,668

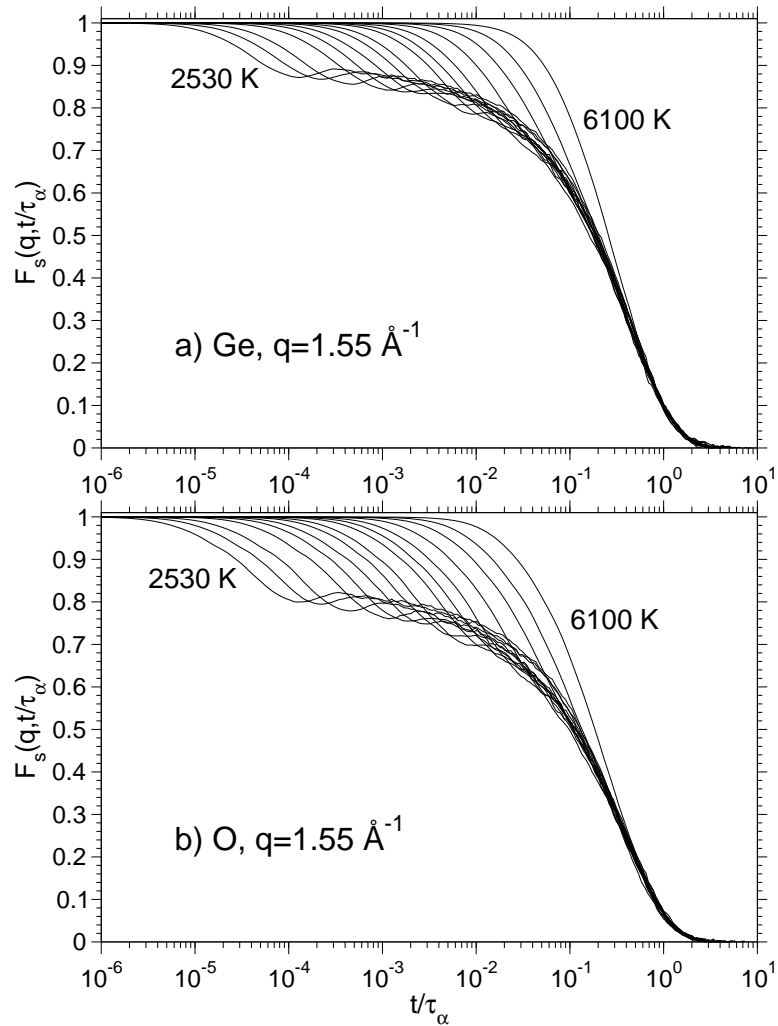
**Tabelle 4.2:**  $\alpha$ -Relaxationszeiten  $\tau_\alpha(T)$  beider Teilchensorten für die Simulationstemperaturen.

Trägt man nun  $F_s^\gamma(q, t)$  über die die skalierte Zeit  $t/\tau_{\alpha, \gamma}(T)$  ( $\gamma \in \{\text{Ge}, \text{O}\}$ ) auf – wie es in Abb. 4.8 getan ist – so sollten gemäß MCT die Kurven zu allen Temperaturen für Zeiten innerhalb der  $\beta$ - und  $\alpha$ -Relaxationsregime aufeinander fallen.

In der Abbildung ist deutlich zu erkennen, daß das ZTSP nur eingeschränkt gültig ist, nämlich für  $t/\tau_\alpha \gtrsim 0,3$ . Für kleinere Zeiten, also insbesondere die längste Zeit des  $\beta$ -Relaxationsregimes gilt es nicht. Das ist so zu erwarten, zeigt doch  $\text{SiO}_2$  ein sehr ähnliches Verhalten, wobei die Kurven dort für kleine Quotienten  $t/\tau_\alpha$  sogar noch etwas schlechter übereinanderliegen. Für  $\text{SiO}_2$  wurde dies mit dem Vorhandensein des Bosonenpeaks erklärt, der an die Dynamik der  $\beta$ -Relaxation koppelt.<sup>5</sup> Auch hier ist zu erkennen, daß der mit dem Bosonenpeak verknüpfte Unterschwinger dafür sorgt, daß die Kurven nicht besser aufeinanderfallen. Für skalierte Zeiten  $t/\tau_\alpha \gtrsim 0,3$  ist jedoch für Ge- und O-Atome eine gute Übereinstimmung – also Gültigkeit des FTSP – zu erkennen. Generell ist, analog zu  $\text{SiO}_2$  eine etwas bessere Gültigkeit des FSTP für Germanium als für Sauerstoff zu beobachten.

---

<sup>5</sup>Siehe [39], S. 69, bzw. [40].



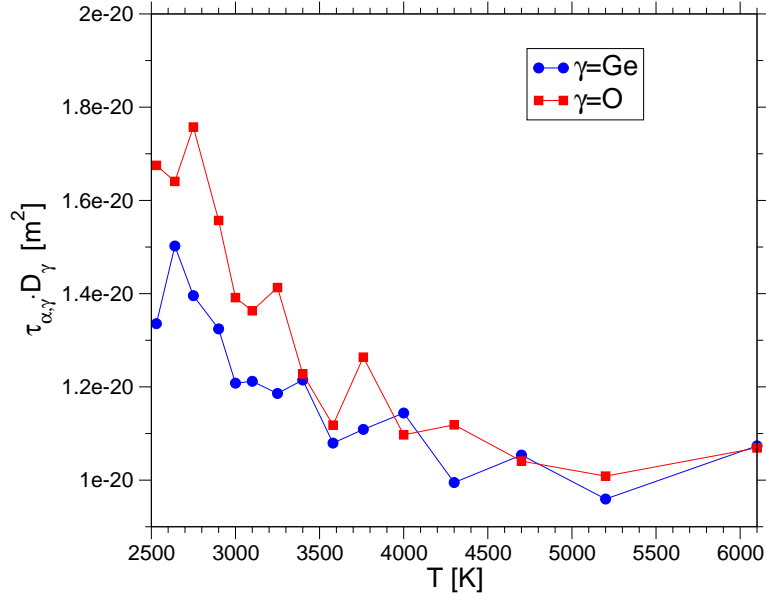
**Abbildung 4.8:** Inkohärente intermediäre Streufunktionen wie in Abb. 4.7, hier in mit den  $\alpha$ -Relaxationszeiten  $\tau_\alpha$  skalierte Zeit zum Testen des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips. Oben für Ge- (a), unten für O-Atome (b).

Zum Abschluß sollen die Relaxationszeiten verwendet werden, um zusammen mit den Diffusionskonstanten die Gültigkeit der „Stokes-Einstein-Relation“ zu verifizieren. Dieser in der Form ungenaue Begriff (wörtlich „breakdown of the Stokes-Einstein relation“) wird in der jüngsten Literatur von Autoren wie Chandler [8, 67] und Szamel [93] verwendet, um das Phänomen der Separation der Zeitskalen zwischen kollektiven Transportgrößen, z.B.  $\tau_\alpha$ , und teilchenbezogenen Transportgrößen, z.B. Diffusionskonstanten, zu niedrigen Temperaturen hin in Glasbildnern sowie unterkühlten Flüssigkeiten zu beschreiben. Gilt demnach die Stokes-Einstein-Relation, so sollten Diffusionskonstanten und Relaxationszeiten umgekehrt proportional zueinander sein, also:

$$\tau_{\alpha,\gamma}(T) \sim 1/D_\gamma(T), \quad \gamma \in \{\text{Ge}, \text{O}\}.$$

Dies ist in Abb. 4.9 für den Temperaturbereich der klassischen MD-Simulationen unter

Verwendung der in Tabelle 4.2 angegebenen  $\tau_\alpha$  und der Selbstdiffusionskonstanten aus Abb. 4.2 geprüft.



**Abbildung 4.9:** Produkt der  $\tau_\alpha$  und der Selbstdiffusionskonstanten  $D$  als Funktion der Temperatur.

Es ist unschwer zu erkennen, daß die Kurve nur für hohe Temperaturen annähernd konstant ist. Spätestens für  $T \leq 3500$  K wächst das Produkt deutlich bis zu einem Faktor von 1,8 über den niedrigsten Werten an, d.h. die Zunahme der  $\alpha$ -Relaxationszeiten ist größer als die gleichzeitige Abnahme der Diffusionskonstante.

Dieses Verhalten, auch mit der Zunahme zu niedrigen Temperaturen hin, ist grundsätzlich zu erwarten, es wird so auch in  $\text{SiO}_2$  beobachtet ([39], S. 78). Es gilt jedoch so auch in viel allgemeinerem Kontext, so berichten Pan *et al.* [67] ein sehr ähnliches Verhalten für ein Gittergasmodell mit bestimmten Parametern, die es einem starken Glasbildner ähnlich machen.

An den Graphen ist ferner eine mit sinkender Temperatur zunehmende Separation zwischen Germanium und Sauerstoff zu beobachten. Das bedeutet, daß für die Germaniumkomponente tendenziell die Stokes-Einstein-Relation besser erfüllt ist.

# Kapitel 5

## Potentialparametrisierung

Eines der Ziele dieser Arbeit ist es, mit Hilfe der durchgeführten CPMD-Simulationen ein neues klassisches Potentialmodell für  $\text{GeO}_2$  zu entwickeln. Die Parametrisierung eines vorgegebenen Potentialmodells kann dabei sowohl mittels der Energien als auch mittels der Kräfte aus *ab initio*-Simulationen geschehen. Der erste Weg wurde von Oeffner und Elliott [65] für ihr Potential besprochen, letzterer soll in dieser Arbeit be-  
gangen werden. Dabei werden die Kräfte aus Konfigurationen verwendet, die während der mit CPMD durchgeführten Molekulardynamik generiert wurden.

In diesem Kapitel werden zunächst Potentialmodelle aus der Literatur angegeben und kurz auf die wesentlichen Punkte des Potentialfitverfahrens von Oeffner und Elliott eingegangen, das auch für die klassischen MD-Simulationen in dieser Arbeit verwendet wurde. Im Anschluß soll auf die Besonderheiten und die Vorteile eines Fits an Kräften entlang CPMD-Trajektorien sowie näher auf das verwendete Fitverfahren eingegangen werden. Abschließend werden die konkrete Methodik der Kräfteparametrisierungen, sich ergebende praktische Probleme, sowie Ergebnisse präsentiert.

### 5.1 Potentialmodelle aus der Literatur

Bisher in der Literatur vorgeschlagene klassische Potentialmodelle für  $\text{GeO}_2$  sind in der Reihenfolge ihrer Veröffentlichung: Tsuchiya *et al.* [99, 100] (1998), Oeffner und Elliott [65] (1998), sowie neuere von Karthikeyan und Almeida [46] (2001), sowie Hoang [36] (2006). Die ersten beiden zielen dabei primär auf die Modellierung der  $\alpha$ -Quarz- und Rutil-Kristallmodifikationen, während die letzten beiden amorphes  $\text{GeO}_2$  modellieren. Alle vier Potentiale verwenden als funktionale Beschreibung den in Kapitel 2.1.1 vorgestellten Born-Mayer-Potentialtyp, teilweise in leichter Modifikation.

Das einzige dieser Potentiale, welches nicht empirisch, sondern unter Verwendung von *ab initio*-Daten parametrisiert wurde, ist jenes von Oeffner und Elliott. Deswegen sollen hier noch einmal die zentralen Punkte des Fitverfahrens von Oeffner und Elliott rekapituliert werden, eine ausführliche Beschreibung dazu ist bereits in Kapitel 2.1.1 erfolgt.

**Oeffner-Elliott** Für die Parametrisierung ihres in [65] präsentierten Potentials folgen Oeffner und Elliott recht genau der von van Beest *et al.* [102] beschriebenen Prozedur.

- *ab initio*-Simulationen: Durchführung selbstkonsistenter Hartree-Fock-Rechnungen an vielen in Winkeln und Paarabständen leicht veränderten  $\text{Ge}(\text{OH})_4$ -Molekülen zur Bestimmung der Energien bei  $T = 0$  K. Dabei wird ein einfacher Basissatzes an Gaußfunktionen verwendet, um den Rechenaufwand gering zu halten.
- Fit von Parametersätzen  $\mathbf{a}$  für ein Born-Mayer-Potential in der Gestalt (2.5) mit 7 Parametern an die in den HF-Rechnungen erhaltenen Energien. In Anlehnung an das BKS-Potential [102] wird für Ge-Ge ausschließlich ein Coulombpotential angesetzt.

Methode: Ziel ist die Minimierung der Funktion (Gl. (2.6)):

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^M \left[ \frac{E_i^{\text{SCF}} - E_i(\mathbf{a})}{\sigma_i} \right]^2,$$

mit willkürlich gewählten Gewichten  $\sigma_i$ .

- Durchführung von MD-Simulationen, um denjenigen Parametersatz zu finden, der  $\alpha$ -Quarz- und Rutilstrukturen stabilisiert und am besten hinsichtlich experimenteller elastischer Konstanten, Atomabständen, usw. reproduziert.

## 5.2 Parametrisierung mit CPMD-Kräften

Für die Parametrisierung von Potentials in dieser Arbeit sollen im Gegensatz zu der von Oeffner und Elliott (siehe oben) nicht die Energien, sondern – ähnlich zu dem von Izvekov *et al.* vorgestellten Fitverfahren – die Kräfte die Grundlage der Parametrisierung bilden, genauer gesagt sind die Unterschiede zwischen aus der CPMD bestimmten Kräften und denen des anzufittenden klassischen Potentials zu minimieren. Ein solches Vorgehen hat verschiedene Vorteile:

- Grundsätzlich hat die Parametrisierung an Kräften den Vorteil, eine lokale und gerichtete Größe zu verwenden, im Gegensatz zu einer globalen skalaren Größe wie der Energie. Dadurch hat man deutlich genauere Informationen über das System, zudem gibt es mehr Freiheitsgrade für eine Parametrisierung.
- Ferner hat ein Fit an einem Bulksystem gegenüber einer Potentialbestimmung an kleinen Molekülverbänden (wie sie bei Fits an Energien gerne verwendet werden) folgende Vorteile (vgl. auch [45]):
  - ▷ Die Eigenschaften (wie Energien etc.) werden sich im allgemeinen bei kleinen Atom- oder Molekülverbänden aufgrund von Polarisierungseffekten von denen im Bulk unterscheiden.

- ▷ Potentiale für kondensierte Phasen müssen zusätzlich an bestimmte Bulk-Eigenschaften angepaßt werden (an statische wie etwa Paarkorrelationsfunktionen oder auch thermodynamische Größen). Andere Größen, an die die Potentiale nicht angepaßt wurden, werden in manchen Fällen im Gegenzug schlechter wiedergegeben.
- ▷ Ein realistisches Temperaturverhalten kann nur schlecht durch rein statische Berechnungen ohne Verwendung der Dynamik und deren Temperaturabhängigkeit erzielt werden.

Durch Verwendung von Daten aus CPMD-Simulationen bietet sich also die Chance, in einem Potentialfit in realistischen Rahmenbedingungen einer Simulation durch die Information über die Kräfte (aus denen sich ja die gesamte Zeitevolution des Systems ergibt) auf das Hineinstecken zusätzlicher Informationen (etwa über die Struktur) verzichten zu können. Möglicherweise lassen sich durch diesen noch jungen Ansatz auch generell bessere klassische Potentiale erzeugen, wie etwa in Referenz [45] für das aufgrund der Wasserstoffbrücken und seines starken Dipolcharakters hochkomplexe System Wasser.

Desweiteren lassen sich bereits durchgeführte CPMD-Simulationen problemlos für Potentialparametrisierungen nutzen, da man um genügend Kraft-Datensätze zu bekommen, nur hinreichend viele Konfigurationen aus den Simulationsläufen benötigt.

Im folgenden sollen nun zunächst das verwendete numerische Fitverfahren hergeleitet werden, anschließend wird auf Einzelheiten zur kräftebasierten Potentialparametrisierung eingegangen.

### 5.2.1 Das Levenberg-Marquardt-Verfahren

Einen Quasi-Standard für die nichtlineare Approximation numerischer Daten stellt das *Levenberg-Marquardt-Verfahren* (kurz LM-Verfahren) dar. Es wurde 1963 von D. W. Marquardt vorgestellt [56], teilweise jedoch schon vorher in einer Arbeit von Levenberg beschrieben, und funktioniert grob formuliert als nichtlineare kleinste-Quadrate-Methode. Die Herleitung an dieser Stelle wird sich jedoch an der Darstellung in *Numerical Recipes* [74], S. 650 ff. orientieren.

**Statistische Grundlagen.** Gegeben sind  $M$  Datenpunkte  $(x_i, y_i)$ ,  $i \in \{1, \dots, M\}$ . Ferner wird eine Funktion

$$y(x) = y(x; \mathbf{a}), \quad \mathbf{a} = (a_1, \dots, a_m) \in \mathbb{R}^m \quad (5.1)$$

vorgegeben, die die Daten durch Anpassung seiner  $m$  Parameter approximieren soll.  $y$  stellt gerade das Modell dar, das den gegebenen Daten zugrundegelegt wird, gröber gesagt die Funktion, die angefitet werden soll. Dabei soll das Quadrat der Abweichungen minimiert werden, also:

$$\mathbf{a}_{\text{opt}} = \underset{\mathbf{a}}{\operatorname{argmin}} \sum_{i=1}^M [y_i - y(x_i, \mathbf{a})]^2. \quad (5.2)$$

Die Grundlage aller Kleinste-Quadrate-Verfahren ist dabei die Annahme, daß alle Datenpunkte  $y_i$  Meßfehler  $\Delta y_i$  besitzen, die unabhängig voneinander und normalverteilt sind um das „wahre Modell“  $y(x)$ , d.h. mit dem Mittelwert  $\mu = y(x_i)$  und der Standardabweichung  $\sigma_i$  ( $i = 1(1)M$ ). Dann gilt für die Wahrscheinlichkeit des Datensatzes:

$$p \sim \prod_{i=1}^N \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{y_i - y(x_i)}{\sigma_i} \right)^2 \right]. \quad (5.3)$$

Logarithmiert erhält man:

$$-\log p = \sum_{i=1}^N \frac{[y_i - y(x_i)]^2}{2\sigma_i^2} + \text{konst.} \quad (5.4)$$

Definiert man eine Funktion  $\chi^2$  gemäß

$$\chi^2(\mathbf{a}) := \sum_{i=1}^N \frac{[y_i - y(x_i; \mathbf{a})]^2}{2\sigma_i^2}, \quad (5.5)$$

so ist die Minimierung gemäß Gl. (5.2) gerade die Minimierung von  $\chi^2$  und somit äquivalent zur Maximierung von  $p$  in Gl. (5.3). Mit den Begriffen der mathematischen Statistik ist ein Kleinst-Quadrate-Fit ein Beispiel für einen *Maximum-Likelihood-Schätzer* für die Parameter  $\mathbf{a}$  des zugrundegelegten Modells aus Gl. (5.1).

**Gradientenabstiegsmethode für die  $\chi^2$ .** Die Frage ist, wie man die „Belohnungsfunktion“  $\chi^2$  geeignet minimiert. Dazu wird nun ein Iterationsschritt auf Basis eines Gradientenabstiegsverfahrens skizziert.

Befindet man sich nahe genug an einem Minimum von  $\chi^2$ , kann man die Funktion hinreichend gut quadratisch approximieren vermöge:

$$\chi^2(\mathbf{a}) \approx \text{konst} - \mathbf{d} \cdot \mathbf{a} + \frac{1}{2} \mathbf{a} \cdot D \cdot \mathbf{a}, \quad (5.6)$$

wobei  $\mathbf{d} = \nabla \chi^2(\mathbf{a})$  der Vektor der  $m$  partiellen Ableitungen von  $\chi^2$  und  $D := \left( \frac{\partial^2 \chi^2(\mathbf{a})}{\partial a_j \partial a_k} \right)_{jk}$  die Hesse-Matrix mit den zweiten Ableitungen ist. Wäre (5.6) exakt, so könnte man mit

$$\mathbf{a}_{\min} = \mathbf{a} + D^{-1} \cdot [-\nabla \chi^2(\mathbf{a})] \quad (5.7)$$

direkt vom gegenwärtigen Punkt  $\mathbf{a}$  zum Minimum  $\mathbf{a}_{\min}$  kommen. Im allgemeinen Fall, d.h. wenn die Gl. (5.6) nicht exakt ist, modifiziert man Gl. (5.7) gemäß

$$\mathbf{a}_{n+1} = \mathbf{a}_n - c \nabla \chi^2(\mathbf{a}_n), \quad (5.8)$$

um einen Gradientenabstieg vom  $n$ -ten auf den  $(n-1)$ -ten Schritt zu erhalten. Dabei muß die nicht näher definierte Konstante  $c$  hinreichend klein sein, um nicht über

das Minimum hinaus zu laufen. Da die Hesse-Matrix in unserem Fall bekannt ist – die zu fittende Funktion ist ja vorgegeben –, stehen für einen Fit grundsätzlich beide Gleichungen (5.7), (5.8) zur Verfügung.

Unter Beachtung der Definitionsgleichung (5.5) schreiben sich die benötigten partiellen Ableitungen wie folgt:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_j} = -2 \sum_{i=1}^M \frac{[y_i - y(x_i; \mathbf{a})]}{\sigma_i^2} \frac{\partial y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_j} \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_j \partial a_k} \stackrel{(5.9)}{=} 2 \sum_{i=1}^M \frac{1}{\sigma_i^2} \left( \frac{\partial y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_j} \frac{\partial y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_k} - [y_i - y(x_i; \mathbf{a})] \frac{\partial^2 y(x_i; \mathbf{a})}{\partial a_j \partial a_k} \right), \quad (5.10)$$

für alle  $j, k \in \{1, \dots, m\}$ . Mit den Definitionen:

$$\beta_j := -\frac{1}{2} \frac{\partial \chi^2}{\partial a_j}, \quad \text{sowie} \quad (\alpha_{jk}) := \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_j \partial a_k}, \quad (5.11)$$

vereinfachen sich die Gln. (5.7), (5.8) zu:

$$\sum_{i=1}^M \alpha_{ji} \Delta a_i = \beta_j \quad \text{bzw.} \quad (5.12)$$

$$\Delta a_j = c \beta_j, \quad (5.13)$$

mit  $j = 1, \dots, m$ , sowie der Konvention  $\mathbf{a}_{n+1} = \mathbf{a}_n + \Delta \mathbf{a}_n$  für die Bestimmung des Parametervektors  $\mathbf{a}$  der  $(n+1)$ -ten Iteration aus dem der  $n$ -ten.

In der Praxis wird in der Definition der Matrix  $(\alpha_{jk})$  aus verschiedenen Gründen (Stabilität der Rechnungen, u.a.) der zweite Term der Summe in Gl. (5.10) weggelassen.

**Der Levenberg-Marquardt-Algorithmus.** Zentrale Idee des LM-Algorithmus ist die geeignete Wahl der (bisher noch nicht betrachteten) Konstante  $c$  in Gl. (5.13). In sie koppelt Marquardt die Diagonalelemente von  $(\alpha_{jk})$  ein, verknüpft mit einem Kontrollfaktor  $\lambda$ , womit sich Gl. (5.13) schreibt als:

$$\Delta a_j = \frac{1}{\lambda \alpha_{jj}} \beta_j.$$

Damit kann man beide Gln. (5.12), (5.13) zusammenfassen zu:

$$\sum_{i=1}^M \underbrace{(\alpha_{ji}(1 + \lambda \delta_{ji}))}_{=:\alpha'_{ji}} \Delta a_i = \beta_j, \quad (5.14)$$

worin  $\delta_{ij}$  das Kronecker-Delta bezeichnet. Wird der Kontrollfaktor  $\lambda \gg 1$ , so wird die Matrix  $(\alpha'_{jk})$  diagonaldominant, gleichbedeutend damit, daß Gl. (5.14) in die zweite der Gln. (5.12) übergeht, für  $\lambda \rightarrow 0$  umgekehrt in die erste. Der eigentliche

Algorithmus ist nachfolgend angegeben.

**Levenberg-Marquardt-Algorithmus:**

1. Initialisiere  $\mathbf{a} := \mathbf{a}_0$  (Startparameter). Berechne  $\chi^2(\mathbf{a})$ , setze  $\lambda$  auf einen moderaten Startwert, z.B.  $\lambda := 0,001$ .
2. Solange eine vorgegebene Abbruchbedingung  $B$  nicht erfüllt ist, durchlaufe:
  - Löse das lineare Gleichungssystem (5.14) für  $\Delta\mathbf{a}$  und bestimme  $\chi^2(\mathbf{a} + \Delta\mathbf{a})$ .
  - Wenn  $\chi^2(\mathbf{a} + \Delta\mathbf{a}) \geq \chi^2$ , dann  $\lambda := \lambda \cdot k$ ;  
sonst  $\lambda := \lambda/k$  und  $\mathbf{a} := \mathbf{a} + \Delta\mathbf{a}$ .
3. Gebe  $\mathbf{a}$ ,  $\chi^2(\mathbf{a})$ , sowie die Kovarianzmatrix  $C := (\alpha_{jk})^{-1}$  aus.

Die Abbruchbedingung  $B$  sieht in der Praxis meist so aus, daß eine bestimmte Maximalzahl an Iterationen  $n_{\max}$  vorgegeben wird, sowie das Unterschreiten einer Minimalveränderung  $\Delta\chi^2 = \chi^2(\mathbf{a}) - \chi^2(\mathbf{a} + \Delta\mathbf{a}) \leq \Delta\chi_{\min}^2$ . Die Veränderungskonstante  $k$  muß groß genug gewählt sein, um eine substantielle Veränderung von  $\lambda$  zu ermöglichen, z.B.  $k = 5$  oder  $k = 10$ .

Man beachte, daß man bereits einen halbwegs sinnvollen Parametervektor  $\mathbf{a}_0$  als Startschätzung in den Algorithmus hineingeben muß, damit er zu vernünftigen Ergebnissen führt.

### 5.2.2 Potentialparametrisierung auf Basis von Kräften

In dieser Arbeit wird das im folgenden beschriebene Verfahren von Ispas [34, 44] für die Parametrisierung eines neuen Potentials für  $\text{GeO}_2$  benutzt. Grundidee dieser Methode ist die, daß man für die Bestimmung eines Potentials am günstigsten *ab initio*-Daten eines Systems in einem ähnlichen thermodynamischen Zustand verwendet, d.h. in diesem Fall die Kräfte einer  $\text{GeO}_2$ -Schmelze.

Es soll ein klassisches Potential der Gestalt (vgl. Gl. (2.4)):

$$V_{\alpha\beta}(r_{ij}) := \frac{q_\alpha q_\beta}{r_{ij}} + a_{\alpha\beta} \exp(-b_{\alpha\beta} r_{ij}) - c_{\alpha\beta} r_{ij}^{-6}, \quad (5.15)$$

mit  $\alpha := T(i), \beta := T(j), \alpha, \beta \in \{\text{Ge}, \text{O}\}$ , parametrisiert (oder äquivalent ausgedrückt „gefittet“) werden. Der Parametervektor  $\mathbf{a}$  ergibt sich aus den 10 Parametern dieses Potentials in der Form:

$$\mathbf{a} := (q_{\text{Ge}}, a_{\text{GeGe}}, b_{\text{GeGe}}, \dots, b_{\text{OO}}, c_{\text{OO}}) \quad (\in \mathbb{R}^{10}). \quad (5.16)$$

Für den Fit selbst benötigt man  $M$  Kraftdatensätze. Dazu werden aus den Trajektorien der CPMD-Simulationen in regelmäßigen Abständen Konfigurationen entnommen und mittels CPMD die Kräfte auf diese bestimmt. Dann wird die folgende  $\chi^2$ -Funktion

gebildet:

$$\chi^2 := \frac{1}{MN} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \|\mathbf{F}_{i,j}^{\text{CP}} - \mathbf{F}_{i,j}^{\text{kl}}(\mathbf{a})\|^2. \quad (5.17)$$

Darin sind  $M$ ,  $N$  wie oben die Anzahl der für die Parametrisierung verwendeten Konfigurationen bzw. die Zahl der Teilchen in jeder Konfiguration. Die Kraft  $\mathbf{F}_{i,j}^{\text{CP}}$  ist die aus CPMD erhaltene Kraft auf das Teilchen  $i$  in der Konfiguration  $j$ , wohingegen  $\mathbf{F}_{i,j}^{\text{kl}}(\mathbf{a})$  die klassische Kraft auf dieses Teilchen in derselben (CPMD-)Konfiguration gegeben die derzeitigen Potentialparameter  $\mathbf{a}$  bezeichnet.  $\sigma_i^2 := \sigma_\alpha^2$  ist die Varianz der CP-Kräfte auf die Teilchensorte  $\alpha = T(i)$ .

Es ist zu betonen, daß dieser Ansatz grundsätzlich unabhängig von der konkreten funktionalen Form des Potentials ist (solange sie aufgrund des LM-Algorithmus mindestens  $C^2$ , d.h. zweimal stetig differenzierbar ist).

Um für die Minimierung der  $\chi^2$ -Funktion (5.17) das Levenberg-Marquardt-Verfahren benutzen zu können, werden jedoch noch die Ableitungen der zu fittenden Funktion, also  $\mathbf{F}_{i,j}^{\text{kl}}(\mathbf{a})$ , nach den Fitparametern  $a_i$  benötigt<sup>1</sup>. Sie berechnen sich für die kurzreichweitigen Terme, d.h. bezüglich der Parameter  $a_{\alpha\beta}$ ,  $b_{\alpha\beta}$ ,  $c_{\alpha\beta}$ ,  $\alpha, \beta = \text{Ge, O}$ , wie:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{F}^{\text{kurz}}(r)}{\partial a_{2,5,8}} &= \frac{\partial}{\partial a_{\alpha\beta}} \frac{-\partial V_{\alpha\beta}^{\text{kurz}}(r)}{\partial \mathbf{r}} = b_{\alpha\beta} \exp(-b_{\alpha\beta} r) \cdot \frac{\mathbf{r}}{r}, \\ \frac{\partial \mathbf{F}^{\text{kurz}}(r)}{\partial a_{3,6,9}} &= \frac{\partial}{\partial b_{\alpha\beta}} \frac{-\partial V_{\alpha\beta}^{\text{kurz}}(r)}{\partial \mathbf{r}} = a_{\alpha\beta} \exp(-b_{\alpha\beta} r) (1 - b_{\alpha\beta} r) \cdot \frac{\mathbf{r}}{r}, \\ \frac{\partial \mathbf{F}^{\text{kurz}}(r)}{\partial a_{4,7,10}} &= \frac{\partial}{\partial c_{\alpha\beta}} \frac{-\partial V_{\alpha\beta}^{\text{kurz}}(r)}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{6}{r^7} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r}. \end{aligned} \quad (5.18)$$

Bezüglich des ersten Parameters  $a_1 = q_{\text{Ge}}$  gestaltet sich das etwas unübersichtlicher, da die komplette Ewald-Summation in Gl. (2.30), Kapitel 2.1.3, berücksichtigt werden muß. Ersetzt man dort jedoch überall  $q_{\text{O}}$  durch  $-1/2 \cdot q_{\text{Ge}}$ , so läßt sich der Faktor  $q_{\text{Ge}}$  aus den Summen herausziehen, resultierend in  $\mathbf{F}_{C,i} = q_{\text{Ge}}^2 \cdot \dots$ , womit sich ergibt:

$$\frac{\partial \mathbf{F}_{C,i}}{\partial a_1} = \frac{2\mathbf{F}_{C,i}}{a_1}. \quad (5.19)$$

Es sollte noch erwähnt werden, daß für die durchgeführten Fits an einem Rutilkristall aufgrund der nichtkubischen Gestalt der Simulationsbox auch eine *Anpassung der Ewaldsummation* des Fitprogramms an die veränderte Geometrie erfolgen mußte. Die veränderte Geometrie muß in den periodischen Randbedingungen bei den unendlich vielen Bildern der Teilchen wie folgt berücksichtigt werden:

$$\{\mathbf{r}_i + \mathbf{n}L \mid \mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3 \setminus \mathbf{0}, i \in 1, \dots, N\} \longrightarrow$$

<sup>1</sup>Diese Ableitungen werden hier berechnet ohne Berücksichtigung der für die praktische Umsetzung des MD-Simulationsprogramms benötigten Abschneidung des Potentials, sowie dessen nachfolgender Verschiebung und der Glättung des Übergangs (vgl. Kapitel 2.1.5.1).

$$\{\mathbf{r}_i + \mathbf{n}\Lambda \mid \mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3 \setminus \mathbf{0}, i \in 1, \dots, N\}, \quad \text{mit} \quad \Lambda := \begin{pmatrix} L_x & 0 & 0 \\ 0 & L_y & 0 \\ 0 & 0 & L_z \end{pmatrix}.$$

Darin sind  $L_x, L_y, L_z$  die Längen der Simulationsbox in den jeweiligen Koordinatenrichtungen. Dadurch wird im Coulombterm in Gl. (2.15) effektiv  $\mathbf{n}L$  durch  $\mathbf{n}\Lambda$  ersetzt. Der weitere Verlauf der Herleitung der Ewaldsummation verläuft mit einigen der Verwendung der Matrix  $\Lambda$  anstelle des Skalars  $L$  geschuldeten Änderungen analog zu der in Kapitel 2.1.3. Da diese nicht groß sind<sup>2</sup> und die Verallgemeinerung der Ewaldsummation ausschließlich für den Fit mit Rutilkonfigurationen benötigt wurde, soll die Herleitung an dieser Stelle nicht explizit durchgeführt werden. Hierzu sei auf die Arbeit von Stühn [91], S. 9ff., verwiesen.

### 5.2.3 Praktische Aspekte

Bevor das eben geschilderte Verfahren für die Kräfteparametrisierung zum Einsatz kommen kann, sind noch einige wichtige praktische Einzelheiten zu erläutern, vor allem zur Datenbasis, zu den Kriterien der Konfigurationsauswahl und einem geeignetem Abbruchkriterium. Ferner sollen geeignete Testfälle und Probleme mit der Stabilität des Algorithmus erläutert werden, bevor geeignete Startwerte gesucht werden.

Für die Potentialparametrisierung eines neuen  $\text{GeO}_2$ -Potentials stehen primär die CPMD-Simulationen in der Schmelze zur Verfügung. Dieses sind Systeme aus 60 Teilchen bei den Temperaturen 3760 K und 3000 K, sowie ein System aus 120 Teilchen bei 3000 K. Um Vergleiche auch zu einem kristallinen System ziehen zu können, wurde zusätzlich ein Rutilkristall bei 300 K simuliert. Diese vier Systeme bilden also die *Datenbasis* für die Kräfteparametrisierung.

Von entscheidender Bedeutung ist die Auswahl der *zu verwendenden Konfigurationen* aus dieser Datenbasis. Diese werden aus den CPMD-Trajektoriendateien extrahiert, wobei, damit die Konfigurationen nicht zu eng miteinander korreliert sind, mindestens  $n$  Schritte zwischen zwei Extraktionspunkten liegen. Für die Simulationen in der Schmelze (3760 K und 3000 K) wurde als Kriterium der Zeitpunkt gewählt, zu dem das System in den MSD in das diffusive Regime wechselt, was einem mittleren Verschiebungsquadrat von  $0,55 \text{ \AA}^2$  entspricht. Für den Rutilkristall war das Ziel, eine ausreichende Anzahl nicht identischer Konfigurationen zu erhalten, hierfür wurde eine Zahl von  $\approx 40$  Konfigurationen aus der Trajektorie extrahiert. In Tabelle 5.1 sind die Mindestzeitabstände zwischen je zwei Konfigurationen und die Zahl der damit erhaltenen Konfigurationen aufgeführt.

Wie bereits kurz in Abschnitt 2.2.4.4 angesprochen, treten vor allem bei den 3760 K-Simulationen, jedoch in geringerem Umfang auch bei der Simulation des 120er-Systems bei 3000 K, O-O-Paare auf. Diese sind als Überhitzungs- und Defektstruktur zu werten<sup>3</sup>, weswegen die Potentialfits primär ohne derartige Konfigurationen durchgeführt

<sup>2</sup>Es müssen  $\mathbf{k}L$ ,  $\mathbf{k}/L$ , bzw.  $|\mathbf{k}|/L$  durch  $\mathbf{k}\Lambda$ ,  $\mathbf{k}\Lambda^{-1}$  bzw.  $|\mathbf{k}\Lambda^{-1}|$  innerhalb der Exponentialfunktionen ersetzt werden, sowie  $L$  durch  $\sqrt[3]{\det \Lambda}$  außerhalb.

<sup>3</sup>Ausführlich wird auf die Problematik der O-O-Paare in Kapitel 3.2.2 eingegangen.

System	$n$ [CPMD-Schritte]	$t_{\text{zwischen}}$	# Konfig. mit/ohne AF
3760 K 60 T.	2100	0,15 ps	523 / 636
3000 K, 60 T.	7000	0,51 ps	244 / 244
3000 K, 120 T.	7000	0,51 ps	344 / 347
Rutil 300 K	1000	73 fs	42 / 42

**Tabelle 5.1:** Zeiträume  $n$  zwischen je zwei Konfigurationsextrahierungen und Gesamtanzahl der Konfigurationen mit bzw. ohne Abstandsfilter (AF) für O-O (siehe Text).

werden sollen. Aus diesem Grund wurde ein Abstandsfilter verwendet, der eine Konfiguration nur dann akzeptierte, wenn die kleinsten O-O-Abstände größer als 1,90 Å waren.<sup>4</sup> Für Vergleichszwecke wird jedoch jeweils auch ein voller Satz an Konfigurationen ohne Anwendung dieses Filters extrahiert, ihre Zahl ist ebenfalls in Tab. 5.1 angegeben.

Zu den auf diese Weise bestimmten Konfigurationen müssen die Car-Parrinello (CP-)Kräfte bestimmt werden. Dies tut man, indem CPMD mit dem Schlüsselwort `OPTIMIZE WAVEFUNCTION` in der Parameterdatei gestartet wird. Dadurch wird die Wellenfunktion auf die Born-Oppenheimer-Fläche gebracht und am Ende des Laufes eine Datei `GEOMETRY` erzeugt, die neben den Positionen der Teilchen auch die Kräfte auf diese enthält. Nach einer Einheitenkonvertierung von Ha/Bohr nach eV/Å sind die Kräfte direkt mit denen des klassischen MD-Programms kompatibel (und damit auch für den Potentialfit zu gebrauchen).

Es muß noch ein *Abbruchkriterium* für den LM-Algorithmus festgelegt werden. Da der Algorithmus im Normalfall sehr schnell konvergiert, sind nur wenige Iterationsschritte nötig. Deswegen wurde ein Kriterium von maximal 50 Schritten festgelegt, bzw. wenn  $0 < \Delta\chi^2 \leq 10^{-8}$  erfüllt ist. Die Festlegung eines bestimmten zu erreichenden  $\chi^2$ -Wertes, z.B.  $\chi^2 \leq 10^{-3}$ , ist hingegen nicht zu empfehlen, da je nach verwendeten CPMD-Konfigurationen nur recht unterschiedliche Minimalwerte erreicht werden konnten, vor allem aber die erreichten Minimalwerte stark systemabhängig sind. Für GeO<sub>2</sub> konnte nur  $\chi_{\min}^2 \approx 0,25$  erreicht werden, während bei SiO<sub>2</sub>  $\chi_{\min}^2 \approx 10^{-3}$  ist [13]).

Geeignete *Testfälle* für die Implementation des Algorithmus bietet die Prüfung, ob beim Fitten an klassische OE-Kräfte, d.h. die Kräfte, die mit dem OE-Potential für die gegebenen Konfigurationen berechnet werden, Konvergenz zu den OE-Potentialparametern stattfindet. Zweckmäßigerweise nimmt man die Parameter des Oeffner-Elliott-Potentials als Startparameter und stört bewußt einzelne oder mehrere davon um verschiedene Beträge.

Beim Durchführen dieser Tests mit hierfür leicht veränderten Abbruchbedingungen konvergierte der implementierte LM-Algorithmus innerhalb weniger Schritte bis auf

<sup>4</sup>Um dennoch möglichst viele Konfiguration zu erhalten, wurde, wenn Sauerstoffabstände zu kurz waren, wenige  $\mathcal{O}(10)$  Schritte später erneut versucht, eine Konfiguration zu extrahieren. Dies wurde wiederholt, bis eine Konfiguration erfolgreich extrahiert werden konnte. Danach wurde zum gewohnten Abstand von  $n$  Schritten übergangen; auf diese Weise liegt zwischen zwei Konfigurationen faktisch nicht immer dieselbe Anzahl von CPMD-Schritten, jedoch immer mindestens  $n$ .

Maschinengenauigkeit (meist  $\chi^2 = \mathcal{O}(10^{-24})$ ).

Versucht man mit relativ willkürlich gewählten Startparametern  $\mathbf{a}$  den LM-Algorithmus laufen zu lassen, so ist in der Mehrzahl der Fälle festzustellen, daß der Fit nicht konvergiert. *Nichtkonvergenz* ist hierbei so gemeint, daß die Faktoren  $b_{\alpha\beta}$  im Argument der Exponentialfunktionen negativ werden, was einer stark attraktiven Wirkung des Terms entspricht. Diese Faktoren werden im Verlauf der Iteration immer kleiner, bis schließlich bei Werten der Größenordnung  $\mathcal{O}(-10^{15})$  die gesamte Berechnung numerisch zusammenbricht. Auch andere Effekte können auftreten, etwa unterschiedliches Verhalten im Sinne von Konvergenz oder Nichtkonvergenz für verschiedene Teilmengen der Konfigurationen<sup>5</sup>, sowie auch verschwindend kleine oder auch negative Ladungen  $q_{\text{Ge}}$  – wobei letzteres genaugenommen kein Fehler ist, da für die Kräfte äquivalent. Ähnliches zeigt sich auch bei den beiden Temperaturen; derselbe Startparametersatz kann bei 3760 K konvergent sein, bei 3000 K aber zu Divergenz führen. Diese Effekte sind kein Implementationsfehler, wie die oben beschriebenen Tests bestätigen. Vielmehr zeigt es, daß – zumindest gegeben die vorliegenden CPMD-Kraftdaten – eine sehr komplexe und zerklüftete Potentiallandschaft vorliegt, die in Abhängigkeit von den Startparametern den Algorithmus massiv destabilisieren kann.

Als ein geeigneter *Startparametersatz* haben sich in der Ge-Ge-Wechselwirkung modifizierte OE-Parameter herausgestellt<sup>6</sup>. Modifiziert werden mußten sie insofern, da  $a_{\text{GeGe}} = b_{\text{GeGe}} = c_{\text{GeGe}} \approx 0$  destabilisierend auf den LM-Algorithmus wirken. Setzt man diese drei Parameter hingegen auf 1, so sind die Fits bei 3760 K konvergent. Dieser Parametersatz wird im folgenden  $P^{\text{OE}}$  genannt, alle von ihm durch Fits abgeleitete Parametersätze werden mit  $P_x^{\text{OE}}$  bezeichnet.

Als zweiter Startparametersatz dient eine Mischung aus OE- und BKS-Parametern: Ge-O-Potentialparameter werden von OE übernommen, die O-O-Parameter von BKS [102], während die Ge-Ge-Parameter (da von beiden Modellen mit 0 besetzt) auf 1 gesetzt werden. Die Partialladung wurde auf  $q_{\text{Ge}} = 2,4$  gesetzt und entspricht damit der von Silizium im BKS-Potential. Analog zu  $P_x^{\text{OE}}$  wird eine Nomenklatur von  $P_x^{\text{BKS}}$  für alle hiervon abgeleiteten Parametersätze gebildet.

Daß diese unterscheidende Nomenklatur sinnvoll ist, hat sich im Nachhinein durch die interessante Tatsache erwiesen, daß sich sämtliche parametrisierten Potentiale (unabhängig davon wie oft sie für neue Fits als Ausgangsbasis dienten) anhand ihrer Herkunft unterscheiden ließen: Von  $P^{\text{BKS}}$  abgeleitete Potentiale haben durchweg eine etwa um 0,05-0,1 höhere Ge-Ladung. Die beiden Startparametersätze sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Ein weiterer Parameter für die Kräfteparametrisierung ist auch der Abschneideabstand  $r_c$  für die kurzreichweitigen Potentialteile. Dieser geht in die interne Berechnung

---

<sup>5</sup>Hierzu wurden die Datensätze von je drei Läufen zusammengruppiert, nämlich  $\{1, 2, 3\}$  und  $\{4, 5, 6\}$ , um zu prüfen, wie sehr die Ergebnisse abhängig sind von der Betrachtung von Teilmengen der Konfigurationen. Erst mit geeigneten Startparametern ergeben sich keine größeren Unterschiede der Resultate mehr zwischen allen Konfigurationen sowie diesen beiden Teilmengen.

<sup>6</sup>Man muß jedoch erwähnen, daß das nicht selbstverständlich ist, da sich die OE-Kräfte von den CPMD-Kräften sehr viel stärker unterscheiden als etwa in  $\text{SiO}_2$  zwischen BKS und CPMD [13]. Der Anfangswert für  $\chi^2$  liegt bei  $\chi^2 \approx 33$ , was eine sehr große Abweichung anzeigt.

Parameter	$P^{OE}$	$P^{BKS}$
$a_1 = q_{Ge}$	1,5	2,4
$a_2 = a_{GeGe}$ [eV]	1	1
$a_3 = b_{GeGe}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	1	1
$a_4 = c_{GeGe}$ [eV $\text{\AA}^6$ ]	1	1
$a_5 = a_{GeO}$ [eV]	208011,52	208011,52
$a_6 = b_{GeO}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	6,1293	6,1293
$a_7 = c_{GeO}$ [eV $\text{\AA}^6$ ]	236,653	236,653
$a_8 = a_{OO}$ [eV]	7693,522	1388,773
$a_9 = b_{OO}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	3,2851	2,760
$a_{10} = c_{OO}$ [eV $\text{\AA}^6$ ]	131,09	175,0

**Tabelle 5.2:** Potentialparameter der beiden Startparametersätze. Für die Zahlenwerte vgl. Tab. 2.1 (OE-Potential) und [102].

der Kräfte des aktuellen Potentialparametersatzes auf die Konfigurationen ein, an denen der Fit ausgeführt wird. In den meisten Fällen ist der Wert hierfür ziemlich genau die halbe Simulationsboxlänge des Fits ( $r_c = 5,0 \text{ \AA}$  für die 60-Teilchen-Systeme,  $r_c = 6,3 \text{ \AA}$  für die 120-Teilchen-Systeme), wird jedoch in einzelnen Fits auch auf andere Werte gesetzt (vgl. Abschnitt 5.3.1).

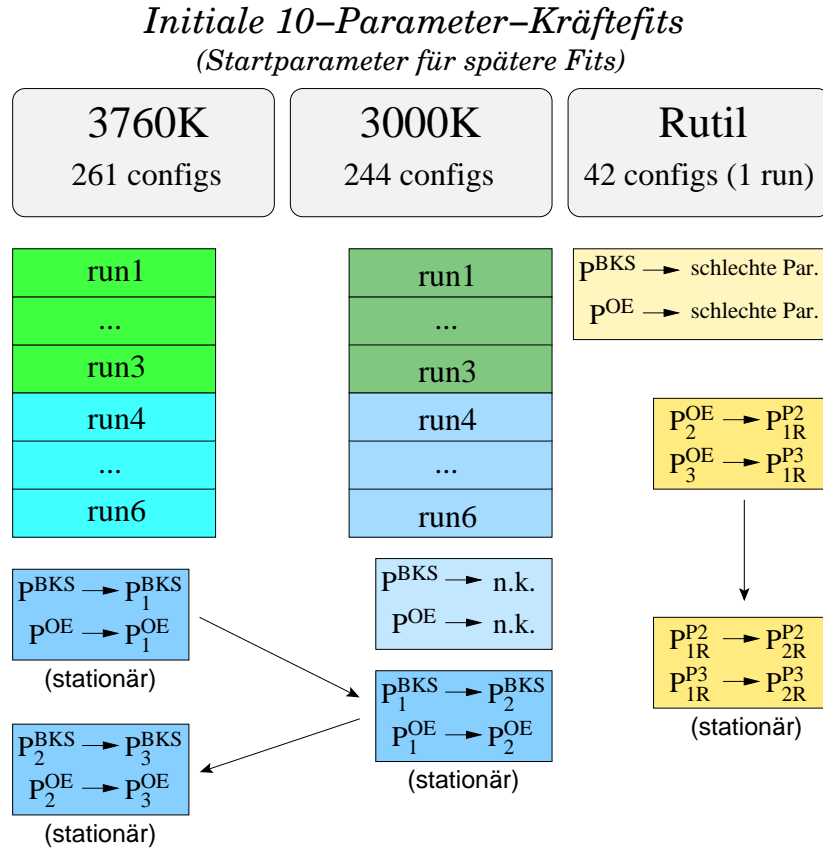
## 5.3 Vorgehensweise und Resultate

Dieser Abschnitt gliedert sich in zwei Teile, einen methodischen und einen ergebnisbezogenen. Insbesondere muß sehr ausführlich auf die Methodik eingegangen werden, da die Potentialparametrisierung leider überhaupt nicht so funktioniert, daß man Konfigurationen hineinsteckt und ein fertiges brauchbares Potential herausbekommt. Wie bereits eben geschildert haben die zahlreichen Tests des Verfahrens gezeigt, daß der LM-Algorithmus für  $\text{GeO}_2$  abhängig von den zum Fit verwendeten Konfigurationen zu sehr verschiedenen Ergebnissen kommen kann und teilweise sogar divergiert, was jedoch in Teilen auch ein Problem der gewählten Potentialform in Gl. (5.15) ist. Vor allem aber ist das Resultat sehr stark davon abhängig, welcher Startparametersatz verwendet wird, so daß alles in allem durch die zahlreichen Schwierigkeiten und Probleme bedingt ein systematisches Schema aus vielen verschiedenen Versuchen für die Durchführung der Fits nötig wird.

### 5.3.1 Methodik

Die für einen Potentialfit zur Verfügung stehenden Systeme sind, wie bereits oben erwähnt, eine  $\text{GeO}_2$ -Schmelze bei 3760 K mit 60 Teilchen sowie 3000 K mit 60 bzw. 120 Teilchen, sowie ein Rutil-Kristall bei 300 K.

Die Fit-Prozedur wurde jeweils mit den beiden Startparametersätzen  $P^{\text{BKS}}$  und  $P^{\text{OE}}$  gestartet, für die 60er-Systeme in beiden Temperaturen, sowie für Rutil, siehe Abb. 5.1. Dabei stellte sich einerseits heraus, daß die Startparametersätze zwar insofern gut geeignet sind, da sich mit ihnen die Fitresultate nur gering unterscheiden, wenn mit verschiedenen Teilmengen der Konfigurationen gearbeitet wird.



**Abbildung 5.1:** Schema der Generierung erster Startparametersätze für die beiden Temperaturen 3760 K und 3000 K (60 Teilchen), sowie für Rutil. Pfeile bezeichnen den Weg der Übernahme von Parametersätzen als Startparameter für einen weiteren Fit.

Dazu wurden jeweils die Konfigurationen der Läufe 1-3, bzw. 4-6, sowie aller Läufe zusammengefaßt, wie dies in Abb. 5.1 durch die verschiedenfarbige Markierung der einzelnen Läufe angedeutet ist. Andererseits stellen sich bei 3000 K und bei Rutil große Probleme heraus: Im ersten Fall konvergiert der LM-Algorithmus nicht, weil die  $b_{\alpha\beta}$ -Parameter negativ werden und schließlich gegen  $-\infty$  divergieren. Im zweiten Fall konvergiert der Algorithmus zwar, doch es kommen schlechte Potentialwerte<sup>7</sup> heraus.

Dieses Problem kann behoben werden, indem man die Ergebnisparametersätze der 3760 K-Fits ( $P_1^{\text{BKS}}$  bzw.  $P_1^{\text{OE}}$ ) als Startwert für einen Fit bei 3000 K verwendet. Auf

<sup>7</sup>Mit „schlechten Potentialwerten“ ist dabei gemeint, daß der resultierende Parametersatz eines Fits immer noch relativ große  $\chi^2$ -Werte aufweist (in konkreten Fall  $\chi^2 > 0,4$  im Vergleich zu  $\chi^2 \lesssim 0,25$  bei allen späteren Fits), jedoch vor allem die Werte der durch den Fit gefundenen Parameter schlecht sind (z.B.  $q_{\text{Ge}} < 0$  oder sehr groß ( $q_{\text{Ge}} \gtrsim 2$ ), bzw.  $a_{\alpha\beta}, c_{\alpha\beta}$  beide  $< 0$ ).

diese Weise wurden die Parametersätze  $P_2^{\text{BKS}}$ ,  $P_2^{\text{OE}}$  erhalten. Ebenso zeigt sich jedoch, daß der 3760 K-Fit immer noch verbessert werden kann (im Sinne eines kleineren  $\chi^2$ ), indem wiederum die Ergebnisse des 3000 K-Fits als Startparameter für einen erneuten Fit mit den 3760 K-Konfigurationen verwendet werden. Ohne diese Vorgehensweise sind erneute Fits jeweils stationär, d.h. der LM-Algorithmus hat unabhängig vom Wert des Steuerparameters  $\lambda$  wirklich ein Minimum gefunden. Die Überkreuzverwendung der Parametersätze hat sich in dieser Arbeit nicht nur in diesem Fall als sehr wirkungsvolles Mittel erwiesen, um bessere Fitresultate zu erhalten – weswegen dieses Verfahren später bei allen weiteren Fits eingesetzt wurde. Übrigens reicht eine einmalige Überkreuzverwendung aus, da sich die  $\chi^2$ -Werte bei weiterer Fortsetzung nicht mehr weiter verbessern.

Offenbar wirkt ein Fit bei der jeweils anderen Temperatur als eine gerade so große Störung an den Parametersätzen, daß der LM-Algorithmus aus seinem lokalen Minimum befreit wird und anschließend in ein anderes etwas günstigeres Minimum weiterläuft. Andererseits ist diese Störung nicht so groß, daß Probleme mit der evtl. Divergenz von Fits auftreten. Aus diesem Grund dienen die am Anfang so erhaltenen Parametersätze  $P_2^{\text{BKS,OE}}$ ,  $P_3^{\text{BKS,OE}}$  als weitere (und wichtigste) Sätze von Startparametern für alle später durchgeführten Fits. Auch bei Rutil wurde damit ein vernünftigerer Parametersatz gefunden als mit den ursprünglichen Startparametern.

Die oben gewonnenen Potentiale haben zwar den Vorteil, daß sie gut als Startparametersätze für weitere Fits taugen. Sie haben jedoch auch zwei große Nachteile:

Zum einen weisen sie ein unphysikalisches Abknicken nach unten aller Potentialterme zu kleinen Abständen hin auf. Dieses Verhalten ist bereits vom OE-Potential bekannt, tritt dort jedoch erst bei Abständen bzw. Energien auf, die in der Praxis nicht erreicht werden (vgl. Kapitel 2.1.5.1). Die angefitteten Potentiale zeigen ein solches Verhalten bereits bei realistischen Abständen, nämlich bei durchweg etwa 2 Å für die Ge-Ge-Wechselwirkung, sowie ebenso bis zu 2 Å ( $P_3^{\text{BKS,OE}}$ ) für die O-O-Wechselwirkung.

Zum anderen können sie das Boxvolumen nicht gut stabilisieren. In  $NpT$ -Simulationen mit  $P_2^{\text{BKS,OE}}$  sinkt es bei  $T = 3760$  K mit  $r_c = 7,5$  Å von 19360 Å<sup>3</sup> auf 15200 Å<sup>3</sup> ab, mit  $r_c = 5,5$  Å sinkt es immerhin nur auf 18670 Å<sup>3</sup>.

Eine ähnliche Aussage gilt auch für die Rutilpotentiale – übrigens schon auf Basis von  $P_2^{\text{OE}}$  und  $P_3^{\text{OE}}$  parametrisiert – jedoch mit dem Unterschied, daß das Boxvolumen dort viel zu groß wird. Das Volumen steigt bei  $T = 3760$  K mit  $r_c = 7,5$  Å auf 31300 Å<sup>3</sup>, mit  $r_c = 5,5$  Å immerhin noch auf 29000 Å<sup>3</sup>. Beides entspricht einer etwa um ein Drittel geringeren Dichte.

Durch diese Erfahrungen lauten die Grundziele aller durchgeführten Potentialfits daher wie folgt:

- Möglichst gute Anpassung an die CP-Kräfte, d.h. Erreichung eines niedrigen  $\chi^2$ -Wertes (wie bisher),
- Beginn des unphysikalischen Potentialverhaltens (Abknicken) erst bei in der Praxis nur selten vorkommenden Abständen,

- Stabilisierung der Simulationsbox. Die Dichte von OE-Konfigurationen sollte innerhalb eines realistischen Bereiches von etwa  $\pm 10\%$  stabilisiert werden (für  $P_2^{\text{BKS,OE}}$  bei  $r_c = 5,5 \text{ \AA}$  erfüllt).

Eine Gesamtübersicht aller durchgeführten Potentialfits ist in Abb. 5.2 dargestellt. Um einen groben Eindruck zu vermitteln, ob die jeweils gewonnenen Potentiale im Sinne einer Stabilisierung der Simulationsbox vernünftig sind, sind jeweils typische Boxvolumina für Simulationen im  $NpT$ -Ensemble für die 3000 K-Fits angegeben<sup>8</sup>. Ob Konfigurationen vom Volumen her stabilisiert werden, ist ein erster und wichtiger Plausibilitätstest für gewonnene Potentiale – in den meisten Fällen lag es viel zu niedrig, äquivalent zu unphysikalisch hohen Dichten. Für die Beispiele wurden mit Bedacht keine bei 3760 K-Fits gewonnenen Potentiale aufgeführt, da sie die Konfigurationen noch deutlich schlechter stabilisieren, näheres dazu weiter unten.

Da, wie in der Abbildung zu erkennen, eine sehr große Menge an verschiedenen Ansätzen verfolgt wurde – insgesamt wurden über 300 Fits durchgeführt und ungefähr 100 verschiedene Potentiale näher betrachtet – wäre es viel zu umfänglich und unübersichtlich, die einzelnen Versuche näher zu beschreiben. Stattdessen sollen im folgenden die wesentlichen Ideen hervorgehoben werden, die verfolgt (und zum großen Teil wieder verworfen) wurden.

Bei allen verfolgten Ansätzen geht es darum, die oben aufgeführten Ziele zu erreichen: Neben einer guten Anpassung an die CP-Kräfte, ein physikalisches Verhalten bei kleinen Abständen zu erreichen, sowie eine Stabilisierung der Konfigurationen in Simulationen. Im Anschluß werden dann die Schemata aufgezeigt, wie die später weiterverwendeten Potentiale angefitet wurden.

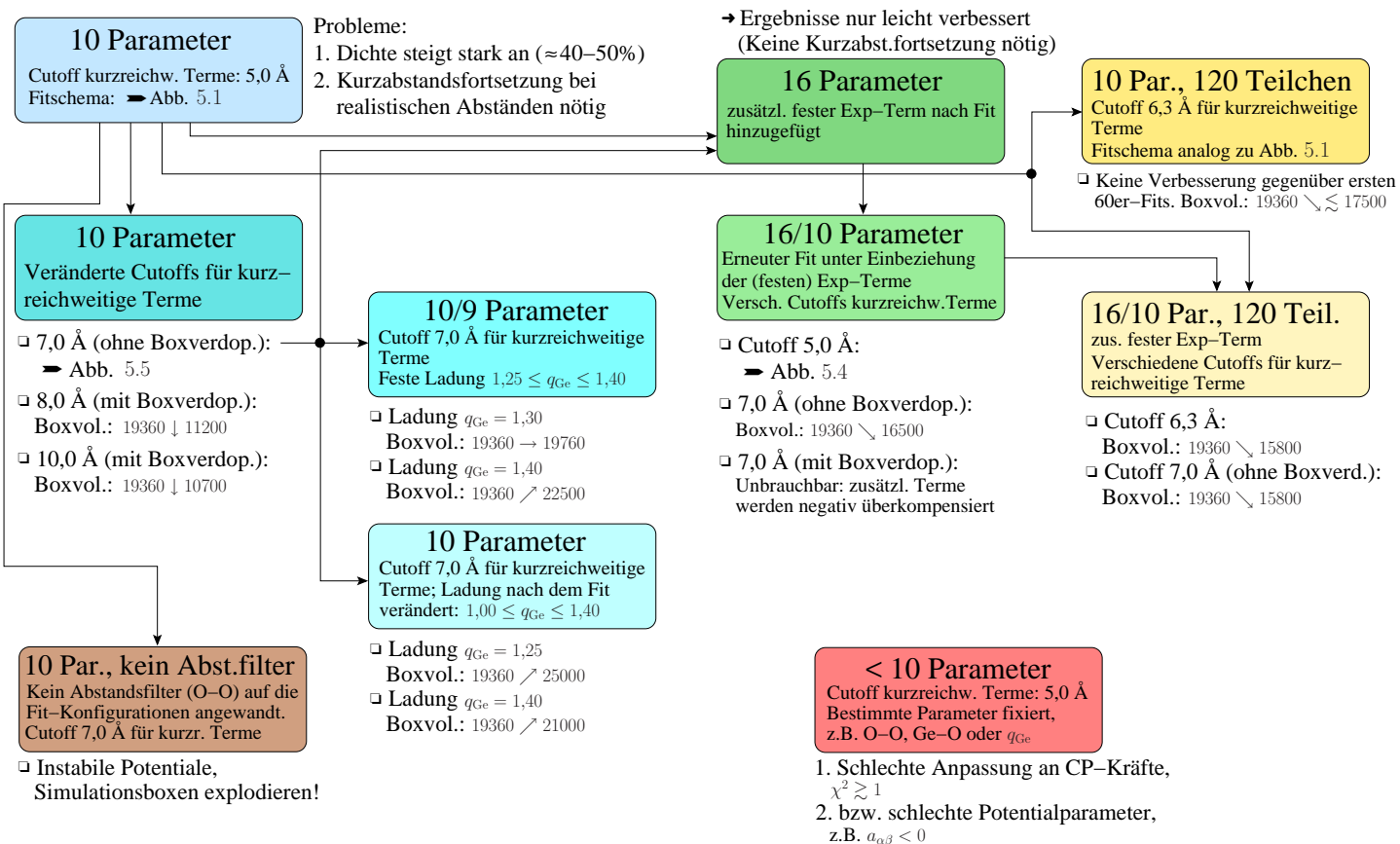
**Potentialverhalten bei kleinen Abständen.** Um das nach unten abknickende Verhalten der Potentiale zu kleinen Abständen hin zu verhindern, werden die folgenden zwei Lösungswege besprochen:

1. Stetig-differenzierbare Fortsetzung des Potentials unterhalb eines bestimmten Abstandes mit einem geeigneten Verlauf. Ein linearer Fortsetzungsterm ist für die Zwecke hier eher unangebracht, weil die Kräfte dann konstant im Abstand sind und ein stark repulsives Verhalten erwünscht ist.
2. Ergänzung des Potentials um einen weiteren Exponentialterm mit zusätzlichen Parametern, die den anziehenden Effekt des  $1/r^6$ -Terms zu kleinen Abständen hin kompensiert und für ein stark abstoßendes Verhalten sorgt.

---

<sup>8</sup>Die Temperatur in den Läufen ist 3760 K, der verwendete Außendruck beträgt dabei wie üblich  $p_E = 0 \text{ GPa}$ . Als Abschneideabstand für die kurzreichweitigen Terme wird einheitlich  $r_c = 5,5 \text{ \AA}$  verwendet – wobei die Einheitlichkeit dieses Radius sehr wichtig ist, da sich die Wahl von  $r_c$  sehr stark auf das Boxvolumen auswirkt (vgl. Abschnitt 5.3.2). Angegeben ist jeweils das Ausgangsvolumen der OE-Startkonfiguration (ebenfalls bei 3760 K) und das mittlere Endvolumen.

## Übersicht über die durchgeführten Fits



**Abbildung 5.2:** Übersicht über die durchgeführten Potentialfits. Die Pfeile geben jeweils die Wege der Übernahme geeigneter Startparametersätze an. Zur besseren Übersicht über die Qualität der jeweils mit einem Ansatz erzielten Resultate sind die sich einstellenden mittleren Boxvolumina (in  $\text{\AA}^3$ ) bei einer einer  $NpT$ -Simulation bei 3760 K (mit  $r_c = 5,5 \text{ \AA}$ ) ausgehend von einer OE-Konfiguration angegeben.

Zunächst soll auf die *Potentialfortsetzung* eingegangen werden. Als funktionale Form hierfür wird aus Gründen des steilen Anstiegs für  $r_{ij} \searrow 0$  und der Wahlfreiheit eines Parameters eine Linear-exponentielle Funktion in der Gestalt

$$V_F(r_{ij}) = \begin{cases} V(r_{ij}) & \text{für } r_{ij} \geq r_F^{\alpha\beta}, \\ a_1^{\alpha\beta} r_{ij} + a_2^{\alpha\beta} e^{-a_3^{\alpha\beta}(r_{ij}-r_F^{\alpha\beta})} & \text{für } r < r_F^{\alpha\beta} \end{cases}, \quad (5.20)$$

für das Potential zwischen Teilchen  $i, j$  der Teilchensorten  $\alpha$  bzw.  $\beta$  gewählt.  $r_F^{\alpha\beta}$  ist darin der Abstand, unterhalb dessen das Potential für die betreffende Wechselwirkung fortgesetzt werden soll. In Gl. (5.20) sind  $a_i^{\alpha\beta}$ ,  $i \in \{1, 2, 3\}$ ,  $\alpha, \beta \in \{\text{Ge}, \text{O}\}$  Parameter, die man nun so wählen kann, daß die Fortsetzung im Punkt  $r_F^{\alpha\beta}$  nach Belieben ein- oder zweimal stetig differenzierbar ( $C^1$  bzw.  $C^2$ ) ist.

Für die Bestimmung der Parameter setzt man nun die Stetigkeitsbedingungen im Fortsetzungspunkt an (der Lesbarkeit halber sind die Teilchensortenbezeichner weglassen):

$$V_F(r_F) = a_1 r_F + a_2 \stackrel{!}{=} V(r_F), \quad (5.21)$$

$$V'_F(r_F) = a_1 - a_2 a_3 \stackrel{!}{=} V'(r_F). \quad (5.22)$$

Sollen die Kräfte darüberhinaus stetig differenzierbar sein, so gilt mit der zweiten Ableitung des Potentials  $V$  zusätzlich:

$$V''_F(r_F) = a_2 a_3^2 \stackrel{!}{=} V''(r_F). \quad (5.23)$$

Setzt man die Bedingungen (5.21), (5.22) ineinander ein, so erhält man für die Vorfaktoren  $a_1, a_2$ :

$$a_1 = \frac{V'(r_F) + V(r_F)a_3}{1 + a_3 r_F} \quad (5.24)$$

$$a_2 = \frac{V(r_F) - V'(r_F)r_F}{1 + a_3 r_F}. \quad (5.25)$$

Den Parameter  $a_3 \in \mathbb{R}^+$  kann man frei wählen, sofern man nur Stetigkeit der Kräfte wünscht. Sollen die Kräfte zusätzlich stetig differenzierbar sei, d.h. gilt ferner Bedingung (5.23), so erhält man (sofern  $V''(r_F) \neq 0$ ) nach kurzer Rechnung für  $a_3$ :

$$a_3 = \frac{V''(r_F)}{2[V(r_F) - V'(r_F)r_F]} \cdot \left( r_F + 2\sqrt{r_F^2 + \frac{V(r_F) - V'(r_F)r_F}{V''(r_F)}} \right). \quad (5.26)$$

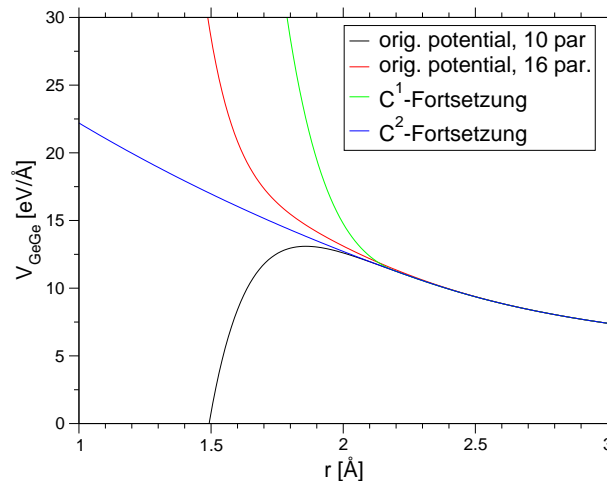
Grundsätzlich wurden beide diese Möglichkeiten implementiert, die Beschränkung auf die Stetigkeit der Kräfte erwies sich jedoch für diese Art der Fortsetzung als ausreichend, um im MD-Algorithmus eine Energiedrift zu vermeiden. In diesem Fall wurde  $a_3 := 6$  verwendet, um eine starke Abstoßung bei kleinen Abständen zu erreichen. In Abb. 5.3 sind für das Potential  $P_2^{\text{BKS}}$  beide Fortsetzungen beispielhaft für

$r_F = 2,2 \text{ \AA}$  gezeigt. Es ist zu erkennen, daß die  $C^2$ -Fortsetzung zwar das Potential getreuer dem Original fortsetzt, jedoch wegen ihres geringen Anstiegs kleine Teilchenabstände nicht unbedingt verhindern kann. Es sei ferner erwähnt, daß beide Arten der Fortsetzung nicht unbedingt mit denselben Fortsetzungsabständen  $r_F$  arbeiten, für eine  $C^2$ -Fortsetzung sollte ein Radius außerhalb des Wendepunktes des Potentials (für den bekanntlich  $V''(r) = 0$  gilt) verwendet werden, für die  $C^1$ -Fortsetzung ist (wie in Abb. 5.3 gut zu erkennen) eher ein kleinerer Abstand sinnvoll (im abgebildeten Beispiel wäre dies z.B.  $2,1 \text{ \AA}$ ).

Eine weitere Möglichkeit ist die *Erweiterung des Potentials* um einen zusätzlichen Exponentialterm. Dieser hat dieselbe funktionale Gestalt wie der bereits im Potential vorhandene, womit sich Gl. (5.15) erweitert zu

$$V_{\alpha\beta}(r_{ij}) := \frac{q_\alpha q_\beta}{r_{ij}} + a_{\alpha\beta} \exp(-b_{\alpha\beta} r_{ij}) - c_{\alpha\beta} r_{ij}^{-6} + d_{\alpha\beta} \exp(-e_{\alpha\beta} r_{ij}). \quad (5.27)$$

$d_{\alpha\beta}$  und  $e_{\alpha\beta}$  sind zusätzliche Parameter des Potentials, so daß die Gesamtzahl der Parameter des Potentials auf 16 wächst. Die sechs zusätzlichen Parameter werden jedoch nicht in einem Fit bestimmt, sondern so gewählt, daß das unphysikalische Verhalten der Potentialfunktion zu kurzen Abständen hin nicht mehr auftritt. Gezeigt ist dies am Beispiel von  $P_2^{\text{BKS}}$  in Abb. 5.3. Man sieht, daß die dort gewählten Parameter das Potential erst unterhalb von  $2 \text{ \AA}$  merklich korrigieren. Diese zusätzlichen Parameter sind nicht durch das Potential vorgegeben, sondern weitgehend willkürlich, je nachdem wie stark das Potential korrigiert werden soll. Daß mögliche Potentialkorrekturen sehr unterschiedlich ausfallen können, ist in Abb. 5.3 ebenfalls deutlich zu sehen.



**Abbildung 5.3:** Unphysikalisches Potentialverhalten und dessen Beseitigung am Beispiel der Ge-Ge-Wechselwirkung des Potentials  $P_2^{\text{BKS}}$ . Dargestellt sind  $C^1$ -,  $C^2$ -Fortsetzungen mit  $r_F = 2,2 \text{ \AA}$  (wie im Text beschrieben), sowie die Erweiterung des Potentials auf 16 Parameter.

Bei den für diese Arbeit durchgeführten Potentialparametrisierungen wurde jedoch versucht, durch einen erneuten Fit die übrigen Parameter des Potentials so anzupassen,

daß zwar das korrigierende Verhalten des zusätzlichen Termes erhalten blieb, aber dennoch die Abweichung von den CP-Kräften minimiert wurde.

**Versuche zur Stabilisierung des Boxvolumens.** Neben dem unphysikalischen Verhalten der Potentiale bei kleinen Abständen stellt die mangelhafte Stabilisierung des Volumens von OE-Konfigurationen ein weiteres Hauptproblem dar. Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden beschränkt, um dieses Verhalten zu verbessern:

1. Vergrößerung des Abschneideabstandes  $r_c$  für die kurzreichweitigen Terme über den der halben Boxgröße entsprechenden Abstand von 5 Å hinaus.  
Verwendet wurden  $r_c \in \{7, 8, 10\}$  Å, wobei die jeweils für den Fit verwendeten Konfigurationen in jede Koordinatenrichtung verdoppelt wurden, d.h. unter Ausnutzung der in der Simulation verwendeten periodischen Randbedingungen repliziert. Bessere Ergebnisse kamen dabei nicht heraus, vielmehr reduzierte sich das Boxvolumen bei jeweils gleichem  $r_c$  in der nachfolgenden Simulation mit wachsendem Cutoff für den Kräftefit (siehe Abb. 5.2).  
Einzig die Verwendung von  $r_c = 7,0$  Å ohne Verdoppelung der Box, d.h. mit nur wenigen dadurch neu berücksichtigten Teilchenpaaren, führte zu einem stabileren Potential, siehe Abb. 5.5 weiter unten.
2. Einbeziehung nicht aller 10 Potentialparameter in einen Fit und Fixierung der übrigen auf einen vorgegebenen Wert.  
Läßt man dabei eine oder sogar zwei komplette Paarwechselwirkungen fest (Ladung und Parameter der kurzreichweitigen Terme), etwa um dieselbe O-O-Wechselwirkung zu haben wie im OE- oder im BKS-Potential, führt dieser Ansatz zu einer sehr schlechten Anpassung an die CP-Kräfte mit  $\chi^2 \gtrsim 1$  (üblich ist bei guter Anpassung an die Kräfte  $\chi^2 \in [0,2; 0,3]$ ) oder schlechten Potentialparametern (siehe den roten Kasten in Abb. 5.2). Lediglich wenn nur die Ladung in einem realistischen Bereich (d.h. dem Bereich, der auch durch die Parametrisierung erreicht wird, also  $q_{Ge} \in [1,05; 1,4]$ ) fixiert wird, sind vernünftige Ergebnisse zu erzielen (siehe den mittelblauen Kasten in Abb. 5.2 und vgl. Abb. 5.5).
3. Einbeziehung des 120-Teilchen-Systems in die 3000 K-Fits, um mit den zusätzlichen Informationen aus der real größeren Simulationsbox auch die zweite Nächste-Nachbar-Schale (vgl. Kapitel 3.2) mitabzubilden.  
Auch hier wurden zahlreiche Versuche durchgeführt, die sämtlich zu schlechteren Resultaten führten. Dies sowohl mit 10 Parametern, als auch mit 16 Parametern, wo ein nachfolgender Fit die zusätzlichen Terme negativ kompensierte. Mit negativer Kompensation ist gemeint, daß ein Fit die ersten 10 Parameter so stark veränderte, daß das resultierende Potential mit zusätzlichem Exponentialterm wieder dieselbe, bei kurzen Abständen unphysikalische, Gestalt bekam wie das Ausgangspotential ohne zusätzlichen Term.
4. Verwendung aller Konfigurationen (insbesondere auch der mit geringen O-O-Abständen). Dies könnte einerseits die Problematik mit unphysikalischem Verhalten der Potentiale bei kleinen Abständen lösen (durch zahlreicher vorkommende

geringe Abstände, die dann auch jeweils besser durch den Fit abgebildet werden). Andererseits könnte dies auch die Boxen dadurch stabilisieren, daß die bei geringen Abständen im System zu erwartenden großen Kräfte auch entsprechend starke Abstoßungen in den angefitzten Potentialen erzeugen.

Durch Verwendung sämtlicher Konfigurationen wird zwar der unphysikalische Bereich des Potentials für die O-O-Wechselwirkung deutlich zu kleineren Abständen hin verschoben (von etwa 2 Å auf 1,5 Å), jedoch wird das System in der Simulation dadurch nicht stabilisiert. Im Gegenteil, sämtliche auf diese Weise parametrisierten 3760 K-Potentiale führten zu einer „explodierenden“ Simulationsbox: Das Volumen stieg innerhalb von 12 ps auf das 9-fache, bzw. innerhalb von 60 ps auf das 56-fache.

5. Verwendung des 16-Parameter-Ansatzes, um die Potentiale nicht nur in den unphysikalischen Bereichen sondern auch für etwas darüber liegende Abstände künstlich repulsiver zu gestalten, um zu geringe Teilchenabstände völlig zu unterbinden.

Hier wurde die Erfahrung gemacht, daß ein stärker abstoßendes Potential, etwa in Form einer deutlich repulsiveren O-O-Wechselwirkung, durch einen Parameterfit ähnlich wie beim 120-Teilchen-System negativ kompensiert wird. Somit bleibt nur der Weg, die Potentiale durch den zusätzlichen Term moderat zu verändern – im wesentlichen zur Beseitigung des unphysikalischen Verhaltens des Potentials. Diese Modifikationen bleiben auch durch einen anschließenden erneuten Parameterfit erhalten und führen auch zu einer besseren Volumenstabilisierung in einer  $NpT$ -Simulation, siehe den hellgrünen Kasten in Abb. 5.2 sowie Abb. 5.4.

Wie die in den Punkten 1, 2 und 5 aufgeführten erfolgversprechenderen Potentiale erhalten wurden, wird im folgenden gezeigt.

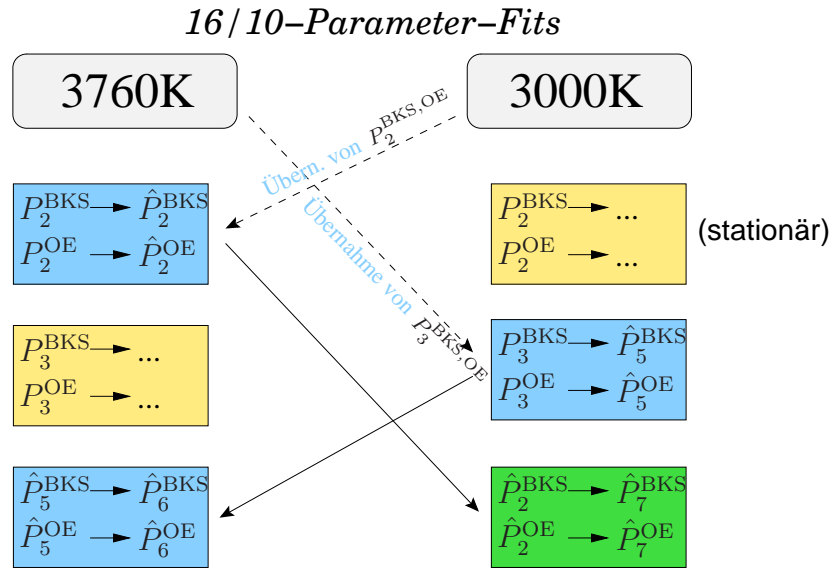
**Gewinnung der für MD verwendeten Potentiale.** Erfolgversprechende Potentiale in Bezug auf Stabilisierung des Boxvolumens sind im wesentlichen aus zwei verschiedenen Zusammenhängen entstanden: Zum einen 16-Parameter-Fits mit Cutoff  $r_c = 5,0$  Å, deren Ablaufschema in Abb. 5.4 gezeigt ist, sowie zum anderen 10-Parameter-Fits mit  $r_c = 7,0$  Å (ohne verdoppelte Box), schematisch in Abb. 5.5 zu sehen.

In beiden Fitschemata wird die bereits bei den ersten Parametrisierungen benutzte Überkreuzverwendung der Parametersätze verwendet. Zum unteren Teil von Abb. 5.5 sei angemerkt, daß nach Festlegung der Ladung, diese aus dem Parametrisierungsprozeß herausgenommen wurde, d.h. nur noch 9 Parameter angefitzt wurden.

Weitere Verwendung finden davon nun die folgenden Potentiale:

$$\tilde{P}_6^{\text{BKS,OE}}, \quad \tilde{P}_{4;q=1,30}^{\text{BKS}}, \quad \text{sowie} \quad \hat{P}_7^{\text{BKS,OE}}.$$

Die mit „OE“ bzw. „BKS“ indizierten Varianten unterscheiden sich voneinander nur leicht, v.a. in einer durchweg um  $\approx 0,05$  geringeren Ladung in der „OE“-Variante. Da beide Varianten eines Potentials (zutreffend auf  $\tilde{P}_6^*$ ,  $\hat{P}_7^*$ ) jeweils fast identische Ergebnisse erzielen, wird im folgenden jeweils stellvertretend die BKS-Variante benutzt. Die

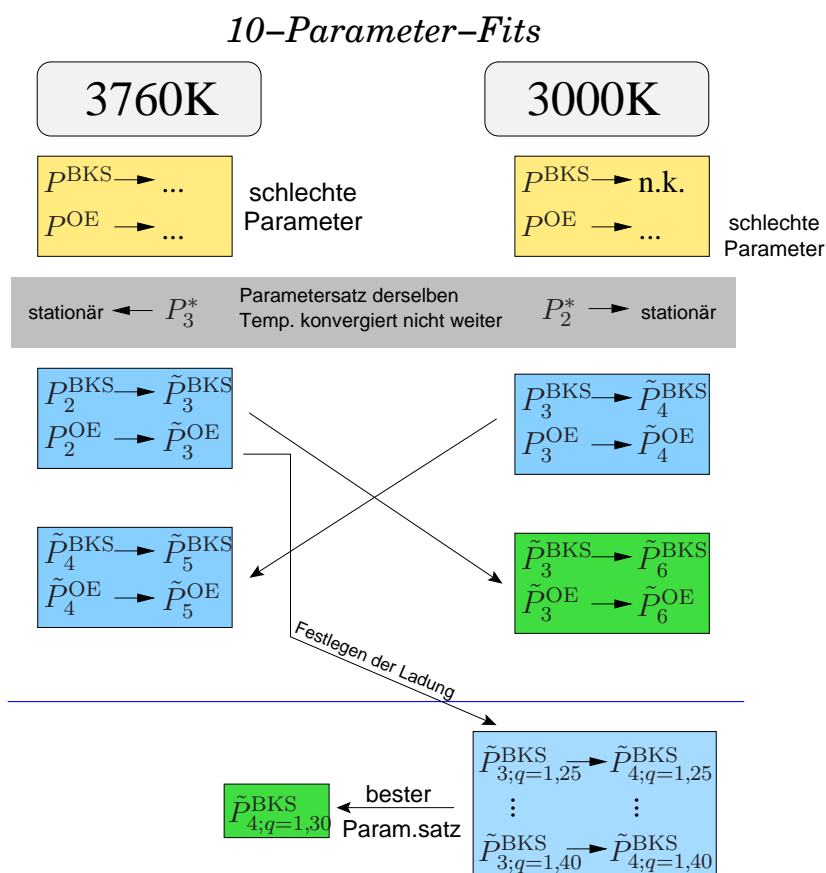


**Abbildung 5.4:** Schema des Kräftefits für 16/10-Parameter mit Cutoff  $r_c = 5,0 \text{ \AA}$ . Blau sind die für den Fitprozeß relevanten Parametersätze hinterlegt, grün der brauchbare Endparametersatz. Wie üblich bedeuten die Pfeile die Übernahme eines Parametersatzes als Startparameter für einen neuen Fit.

eben aufgeführten Potentiale sollen im folgenden zusammenfassend mit  $\mathcal{P}$  bezeichnet werden.

Zum Schluß sollen noch einige Anmerkungen zu den mit den 3760 K-Konfigurationen gefitteten Potentialen gemacht werden. Sie sind in den bisherigen Ausführungen immer völlig außer Betracht gelassen worden. Der Grund ist, daß kein einziges der parametrisierten Potentiale – auch nicht in den Fitschemata, in denen die oben genannten weiterverwendeten 3000 K-Potentiale gewonnen wurden – auch nur im entferntesten in der Lage war, Konfigurationen zu stabilisieren. Abhängig vom konkreten Potential ging das Volumen bei einem Abschneideradius  $r_c = 5,5 \text{ \AA}$  in  $NpT$ -Läufen im Schnitt auf 10000-12000  $\text{\AA}^3$  zurück, was fast einer Verdoppelung der Systemdichte entspricht. In  $NVT$ -Läufen trat durchweg ein stark negativer Druck um  $-(1,5-2) \text{ GPa}$  auf, der in Einzelfällen sogar zur Ausbildung vakuöser Blasen ohne Teilchen führte. Ursache für dieses Verhalten ist ein noch flacherer Potentialverlauf als bei den 3000 K-Potentiale, verbunden auch mit einer deutlich geringeren Partiaalladung ( $q_{Ge} \in [1,08; 1,18]$  im Vergleich zu  $q_{Ge} \in [1,25; 1,32]$  bei den 3000 K-Potentiale). Dieses zu flache Potential führt zu noch geringeren Teilchenabständen<sup>9</sup> als bei den 3000 K-Potentiale und macht die Potentiale vollkommen unbrauchbar. Einziger Ausweg ist ein massiver Eingriff (z.B. durch geeignete Ergänzung auf 16 Parameter), der die Repulsivität der Potentiale auch bei Abständen um 2-2,5  $\text{\AA}$  deutlich verstärkt.

<sup>9</sup>Diese treten besonders bei O-O auf, womit das entsprechende Problem der CPMD bei dieser Temperatur direkt auf die klassischen Potentiale übertragen wird.



**Abbildung 5.5:** Ablauf der Fits bei einem Cutoff von  $r_c = 7,0 \text{ \AA}$ . Die für den Fit relevanten (Zwischen-)Parametersätze sind blau unterlegt, die brauchbaren Endparametersätze in grün. Der „\*“ in  $P_{2,3}^*$  steht jeweils für BKS bzw. OE. Pfeile geben die Übernahmerrichtung als Startparametersatz für den nächsten Fit an. Etwas abgetrennt unten ist die Gewinnung eines weiteren Parametersatzes nach Festlegen der Partialladung  $q_{G_e}$  illustriert.

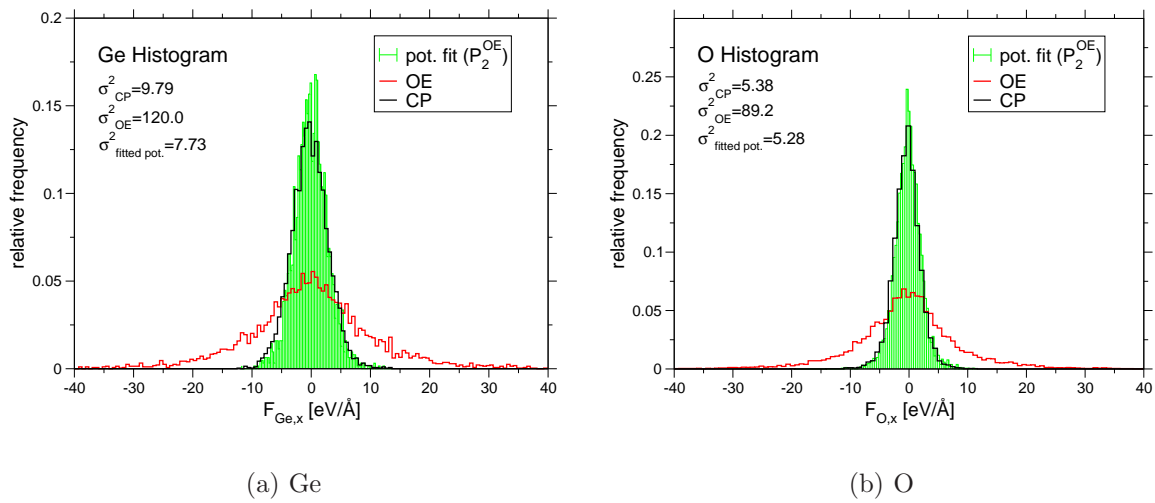
### 5.3.2 Resultate

In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Ergebnisse der Potentialparametrisierungen präsentiert. Dazu soll zunächst der Unterschied zwischen Car-Parrinello-Kräften und den Kräften gemäß Oeffner-Elliott-Potential aufgezeigt werden, um die Arbeit des Fitverfahrens zu illustrieren. Im Anschluß wird dann auf die Eigenschaften der besten durch die Kräftefits erhaltenen Potentiale eingegangen – deren Gewinnung wurde im letzten Abschnitt beschrieben. Dazu sollen zunächst die Potentialform vor allem mit dem OE-Potential verglichen werden. In einem weiteren Abschnitt werden strukturelle Größen aus MD-Simulationen mit denen aus CPMD- sowie klassischen MD-Simulationen mit dem OE-Potential verglichen und damit die in den Kräftefits erhaltenen Potentiale bewertet.

### 5.3.2.1 Unterschied zwischen CP- und OE-Kräften

Bei der Potentialparametrisierung ist auch von Interesse, wie gut das Oeffner-Elliott-Ausgangspotential mit den Car-Parrinello-Kräften in den während der CPMD-Läufe generierten Konfigurationen übereinstimmt. Schon anhand des hohen Wertes für  $\chi^2$  – er beträgt 33,0 bei den 3760 K-Konfigurationen und 27,4 bei den 3000 K-Konfigurationen – ist zu erkennen, daß die Kräfte sehr unterschiedlich sein müssen. Nach einem Fit gilt meist  $0,21 \leq \chi^2 \leq 0,29$  für die Konfigurationen bei 3000 K (0,21) bzw. 3760 K.

Quantifiziert ist das in Abb. 5.6, wo die Histogramme für CP-Kräfte, OE-Kräfte und auch beispielhaft für das parametrisierte Potential  $P_2^{\text{OE}}$  gezeigt sind, in Abb. 5.6(a) für die Ge-Teilchensorte, in Abb. 5.6(b) für die O-Teilchensorte.



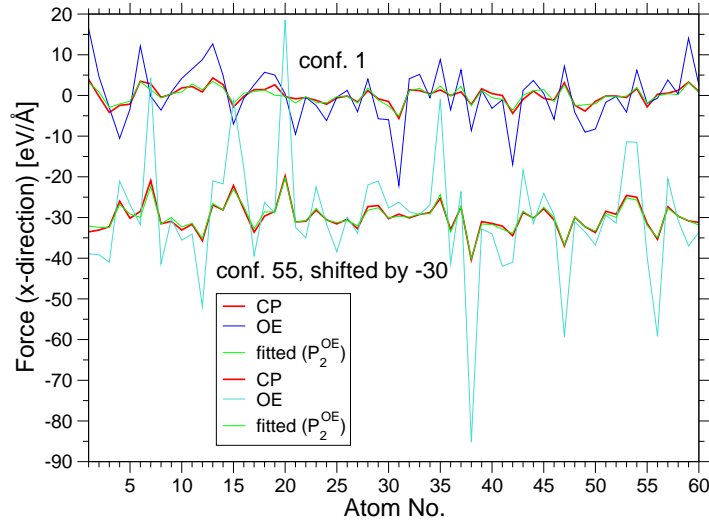
**Abbildung 5.6:** Kräftehistogramm der Konfigurationen bei  $T = 3000$  K für die  $x$ -Komponente der Kräfte im Vergleich zwischen CPMD, dem OE-Potential und dem gefitteten Potential  $P_2^{\text{OE}}$ .

Es ist sehr deutlich zu sehen, daß die Verteilungen der Kräfte völlig verschieden sind, wobei die OE-Kräfte sehr viel breiter verteilt sind als die aus CPMD. Dies erkennt man auch an den Standardabweichungen, die für die Ge-Atome beim OE-Potential mit  $\sigma_{\text{Ge,OE}} = 10,95$  um den Faktor 3,5 höher ist als für CPMD mit  $\sigma_{\text{Ge,CP}} = 3,13$ . Dasselbe gilt tendenziell auch für die Sauerstoffatome, wobei die Breite der Kräfteverteilung generell sichtbar schmäler ist. Dies trifft dort jedoch vor allem für die CP-Kräfte zu, was dazu führt, daß für die O-Atome die Standardabweichung nur noch  $\sigma_{\text{O,CP}} = 2,32$  ist, während die OE-Kräfte mit  $\sigma_{\text{O,OE}} = 9,44$  einen Faktor 4,1 breiter verteilt sind.

Das anhand der CP-Kräfte parametrisierte Potential weist, wie angesichts des niedrigen  $\chi^2$  zu erwarten, eine den CP-Kräften sehr ähnliche, allerdings geringfügig schmalere Verteilung auf. Für diese Grafik wurde als Beispiel das Potential  $P_2^{\text{OE}}$  verwendet, dasselbe Bild zeigt sich jedoch auch bei den anderen an diese Konfigurationen parametrisierten Potentialen.

Der eben gezeigte starke Unterschied zwischen CP- und OE-Kräften ist auch deut-

lich auf Ebene der einzelnen Konfigurationen zu erkennen. Hierzu sind in Abb. 5.7 die  $x$ -Komponenten der Kräfte gegen die Teilchennummer aufgetragen. Gezeigt sind je eine Konfiguration mit relativ niedrigem und eine mit relativ hohem  $\chi^2$  des OE-Potentials.



**Abbildung 5.7:**  $x$ -Komponente der Kräfte in zwei verschiedenen CPMD-Konfigurationen bei 3000 K im Vergleich zwischen CPMD, OE-Potential und dem angefitzten Potential  $P_2^{\text{OE}}$ .

Im Bild fällt vor allem auf, daß es einige „Ausreißer“ gibt, d.h. einzelne Teilchen, für die die OE-Kräfte besonders stark sind. Ferner ist zu erkennen, daß das gefittete Potential auch noch gewisse, wenn auch geringe, Abweichungen zu den CP-Kräften aufweist. Die unterschiedliche Verteilungsbreite für Ge- und O-Atome (Teilchennummern 1-20 bzw. 21-60) ist konfigurationsbezogen nicht klar zu erkennen.

Interessant ist vor allem, daß für fast alle Teilchen die OE-Kräfte dasselbe Vorzeichen wie die CP-Kräfte aufweisen. Das spricht, ebenso wie die Ergebnisse des strukturellen Vergleichs zwischen CPMD- und klassischen Simulationen mit dem OE-Potential in Kapitel 4, eher dafür, daß die CPMD-Konfigurationen keine großen aber eben kleinere strukturelle Unterschiede aufweisen – wären sie groß, wären für die Vorzeichen nur zufällige Übereinstimmungen zu erwarten. So sorgen die vorhandenen leichten strukturellen Unterschiede (z.B. in Paarabständen und Winkeln) dafür, daß die Kräfte, die das OE-Potential für CPMD-Konfigurationen erhält, sehr groß sind. Umgekehrt gilt dies genauso, in Kapitel 2.2.4.4 war auf die Schwierigkeiten mit der Konvergenz der Wellenfunktion bei Übernahme klassischer OE-Konfigurationen in CPMD hingewiesen worden.

### 5.3.2.2 Vergleich der parametrisierten Potentiale

Im folgenden sollen die in Abschnitt 5.3.1 parametrisierten Potentiale (dort bezeichnet mit  $\mathcal{P}$ ) näher untersucht werden. Dieses sind  $\tilde{P}_{4;q=1,30}^{\text{BKS}}$  mit 10 Parametern,  $\tilde{P}_6^{\text{BKS}}$  in Varianten von 10 und 16 Parametern, sowie  $\hat{P}_7^{\text{BKS}}$  mit 16 Parametern. In der Variante des Potentials  $\tilde{P}_6^{\text{BKS}}$  mit 16 Parametern sind diese dabei für die Ge-Ge und die

## 5. POTENTIALPARAMETRISIERUNG

Ge-O-Wechselwirkung so bestimmt, daß sie keine Potentialfortsetzung mehr benötigen, während die O-O-Wechselwirkung deutlich repulsiver als im Original mit 10 Parametern gemacht wird, um zu sehen, wie sich dies auf kleine O-O-Abstände auswirkt. Die Parameter und die Fortsetzungsradien  $r_F$  (wenn nötig) dieser Potentiale sind in Tabelle 5.3 angegeben.

**Modellparameter**

Parameter	$\tilde{P}_{4;q=1,30}^{\text{BKS}}$	$\tilde{P}_6^{\text{BKS}}$	$\hat{P}_7^{\text{BKS}}$	$P_2^{\text{BKS}}$	$P_{2R}^{P2}$
$q_{\text{Ge}}$	1,30	1,3127	1,3160	1,2531	1,5071
$a_{\text{GeGe}}$ [eV]	2511,05	2646,20	2654,41	2621,34	182,166
$b_{\text{GeGe}}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	2,6822	2,6850	2,6611	2,6895	1,6461
$c_{\text{GeGe}}$ [eV $\text{\AA}^6$ ]	621,951	661,348	714,102	690,799	439,801
$a_{\text{GeO}}$ [eV]	24338,11	24386,50	23971,28	25658,87	30747,80
$b_{\text{GeO}}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	5,1445	5,1337	5,1203	5,1310	5,0541
$c_{\text{GeO}}$ [eV $\text{\AA}^6$ ]	127,169	129,808	130,019	140,101	184,801
$a_{\text{OO}}$ [eV]	676,304	579,057	550,227	642,080	-72,291
$b_{\text{OO}}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	2,7144	2,6522	2,6554	2,6496	2,7058
$c_{\text{OO}}$ [eV $\text{\AA}^6$ ]	51,037	42,599	32,251	61,400	-157,705
$d_{\text{GeGe}}$ [eV]	-	- / $5,0 \cdot 10^6$	$4,5 \cdot 10^6$	-	-
$e_{\text{GeGe}}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	-	- / 8,0	8,0	-	-
$d_{\text{GeO}}$ [eV]	-	- / $8,0 \cdot 10^6$	$15,0 \cdot 10^6$	-	-
$e_{\text{GeO}}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	-	- / 13,7	14,0	-	-
$d_{\text{OO}}$ [eV]	-	- / $1,0 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$	-	-
$e_{\text{OO}}$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	-	- / 7,0	10,0	-	-

**Fortsetzungsradien (sofern benötigt)**

Potential	Ge-Ge	Ge-O	O-O
$\tilde{P}_{4;q=1,30}^{\text{BKS}}$	2,05 $\text{\AA}$	1,2 $\text{\AA}$	1,4 $\text{\AA}$
$\tilde{P}_6^{\text{BKS}}$	2,0 $\text{\AA}$	1,2 $\text{\AA}$	1,4 $\text{\AA}$
$P_2^{\text{BKS}}$	2,1 $\text{\AA}$	1,2 $\text{\AA}$	1,55 $\text{\AA}$
$P_{2R}^{P2}$	2,4 $\text{\AA}$	1,2 $\text{\AA}$	1,1 $\text{\AA}$

**Tabelle 5.3:** Potentialparameter und Fortsetzungsradien  $r_F$  der untersuchten Potentiale. Bei  $\tilde{P}_6^{\text{BKS}}$  sind sowohl die 10- als auch die 16-Parameter-Variante angegeben. Zum Vergleich werden auch die Parameter der Potentiale  $P_2^{\text{BKS}}$  und  $P_{2R}^{P2}$  aufgeführt.

Vergleicht man die verschiedenen Potentiale anhand der Tabelle miteinander, so erkennt man an den Zahlenwerten, daß die Potentiale in den gefitteten Parametern (also den ersten 10) alle relativ ähnlich zueinander sind, die einzige auffällige Abweichung ist die geringere Partialladung  $q_{\text{Ge}}$  in  $P_2^{\text{BKS}}$ . Von den 3 bzw. 4 Potentialen in  $\mathcal{P}$  jedoch sind die Ladungen annähernd gleich. Das an Rutil-Konfigurationen, also einem Kristall

gefittete Potential  $P_{2R}^{P2}$ , weicht hingegen sehr stark ab. Das zeigt sich nicht nur an der Partialladung, die sogar etwas höher ist als die des OE-Potentials, sondern insbesondere auch an den O-O-Parametern, die in diesem Potential durch den Vorzeichenwechsel sogar ihre Rollen tauschen: der Exponentialterm anziehend, der  $r^{-6}$ -Term abstoßend.

Diese Ähnlichkeit der Potentiale untereinander, mit Ausnahme des Rutil-Potentials, sieht man noch besser, wenn man ihren Verlauf zeichnet. Das ist in Abb. 5.8(a) getan, wobei, um den Vergleich besonders mit dem OE-Potential zu ermöglichen, die negativen ersten Ableitungen der Potentiale, also die Kräfte, direkt daneben in Abb. 5.8(b) gezeigt werden.

Es ist deutlich der Unterschied zwischen den an die Schmelze angefitteten und dem OE-Potential zu erkennen. Das Potential von Oeffner und Elliott steigt bei den gleichnamigen Wechselwirkungen (Ge-Ge bzw. O-O) deutlich eher und fast immer steiler an, bei der Ge-O-Wechselwirkung ist das Minimum deutlich tiefer. Die einzige Ausnahme, wo die gefitteten Potentiale steiler ansteigen, d.h. größere Kräfte aufweisen, sind Abstände  $r < 2,8 \text{ \AA}$  in der Ge-Ge-Wechselwirkung. Wenn man nur die an die Schmelze angefitteten Potentiale untereinander vergleicht, so ist zu erkennen, daß sowohl die Potential- als auch die Kraftkurven der Potentiale  $\mathcal{P}$  praktisch aufeinanderliegen – einzige Ausnahme bildet die wie oben gesagt bewußt repulsiver gestaltete O-O-Wechselwirkung bei der 16-Parameter-Variante von  $\tilde{P}_6^{\text{BKS}}$ . Das  $P_2^{\text{BKS}}$ -Potential hingegen weicht deutlich sichtbar von den  $\mathcal{P}$ -Potentialen ab, d.h. die in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen weiteren Fitprozeduren haben am Ausgangspotential tatsächlich einiges geändert.

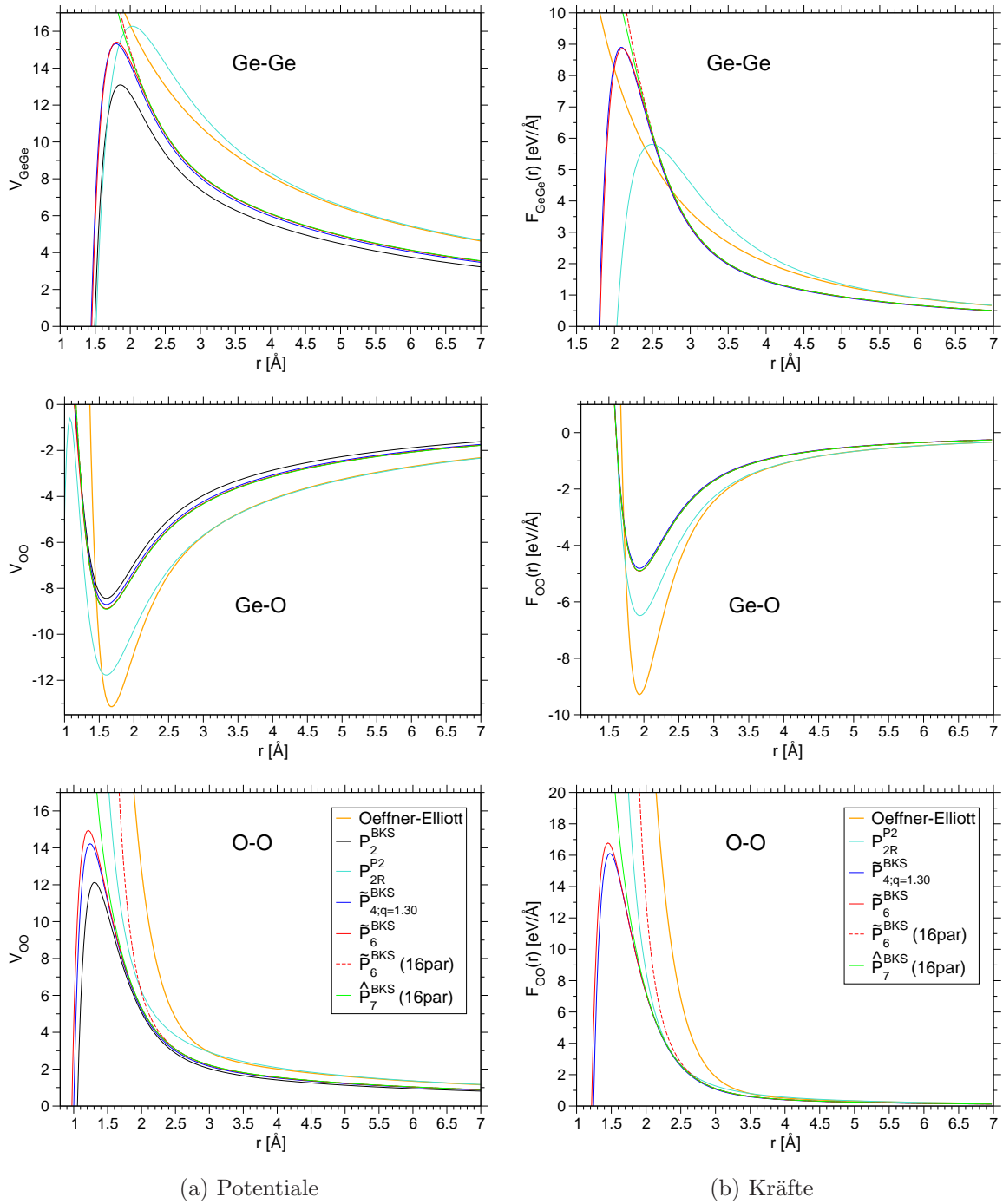
Einen speziellen Fall stellt das Rutil-Potential dar, das, wie man auch bereits an den numerischen Werten der einzelnen Parameter ablesen konnte, stark abweichend von den übrigen gefitteten Potentialen, im Verlauf eher dem OE-Potential ähnelt. Es sei noch einmal betont, daß dieses Potential an eine Kristallstruktur angefittet wurde, für die das OE-Potential (neben  $\alpha$ -Quarz) optimiert wurde, insofern gewisse Ähnlichkeiten zu diesem zu erwarten sind.

Führt man mit allen diesen Potentialen  $NpT$ -MD-Simulationen für verschiedene Werte von  $r_c$  durch, so kann man das sich einstellende mittlere Boxvolumen in Abhängigkeit davon bestimmen. In Abb. 5.9 ist dies getan und die Boxvolumenabhängigkeit vom jeweils verwendeten Potential und dem verwendeten Abschneideabstand  $r_c$  für die kurzreichweitigen Terme gezeigt. Die zugrundeliegenden Simulationen umfaßten 40000 MD-Schritte (48,9 ps) bei  $T = 3760 \text{ K}$  und  $r_c \in \{5,5 \text{ \AA}; 7,5 \text{ \AA}\}$ . Startkonfiguration war eine OE-Konfiguration mit 1152 Teilchen bei 3760 K.

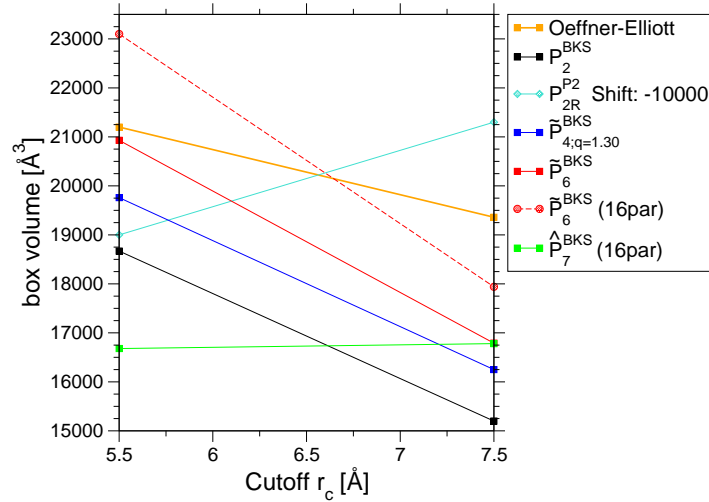
Für praktisch alle gefitteten Potentiale ist zu erkennen, daß sie bei  $r_c = 7,5 \text{ \AA}$  also dem Cutoff, bei dem die MD-Simulationen mit dem OE-Potential durchgeführt wurden, das durchschnittliche Boxvolumen des OE-Potentials von  $19360 \text{ \AA}^3$  (was einer Dichte  $\rho = 3,44 \text{ gcm}^{-3}$  entspricht) mehr oder weniger deutlich unterschätzen, während sie dieses bei  $r_c = 5,5 \text{ \AA}$  jedoch überwiegend gut reproduzieren mit Volumina zwischen  $19000\text{-}21000 \text{ \AA}^3$ . Ausnahmen sind von den in der Schmelze angefitteten Potentialen  $\tilde{P}_7$  sowie die 16-Parameter-Variante von  $\tilde{P}_6$ . Das bedeutet in letzterem Fall, daß die Verstärkung der O-O-Abstoßung zu einer deutlichen Volumenerhöhung geführt hat.

Erneut eine Sonderrolle nimmt das Rutil-Potential ein, welches bei beiden Abschneideabständen ein gegenüber der Ursprungsdichte um fast 50% erhöhtes Boxvolu-

## 5. POTENTIALPARAMETRISIERUNG



**Abbildung 5.8:** Verlauf der gefitteten Potentiale (Teilabb. (a)) sowie der zugehörigen Kräfte (Teilabb. (b)) im Vergleich mit dem Ausgangspotential  $P_2^{\text{BKS}}$  der ersten Fits und dem OE-Potential. Die abgebildete Legende bezieht sich jeweils auf alle Graphen einer Teilabbildung.



**Abbildung 5.9:** Abhängigkeit des mittleren Boxvolumens in  $NpT$ -Simulationen bei 3760 K vom Abschneideradius  $r_c$  für die kurzreichweitigen Kräfte. Verglichen werden die in den Parametrisierungen ausgewählten Potentiale mit den Potentialen  $P_2^{\text{BKS}}$  und  $P_{2R}^{P2}$  (Rutil) sowie dem OE-Potential.

men aufweist. Das umgekehrte Verhalten des Boxvolumens mit dem Abschneidabstand ist durch die umgekehrten Vorzeichen des Exponential- und des  $1/r^6$ -Terms in der O-O-Wechselwirkung zu erklären.

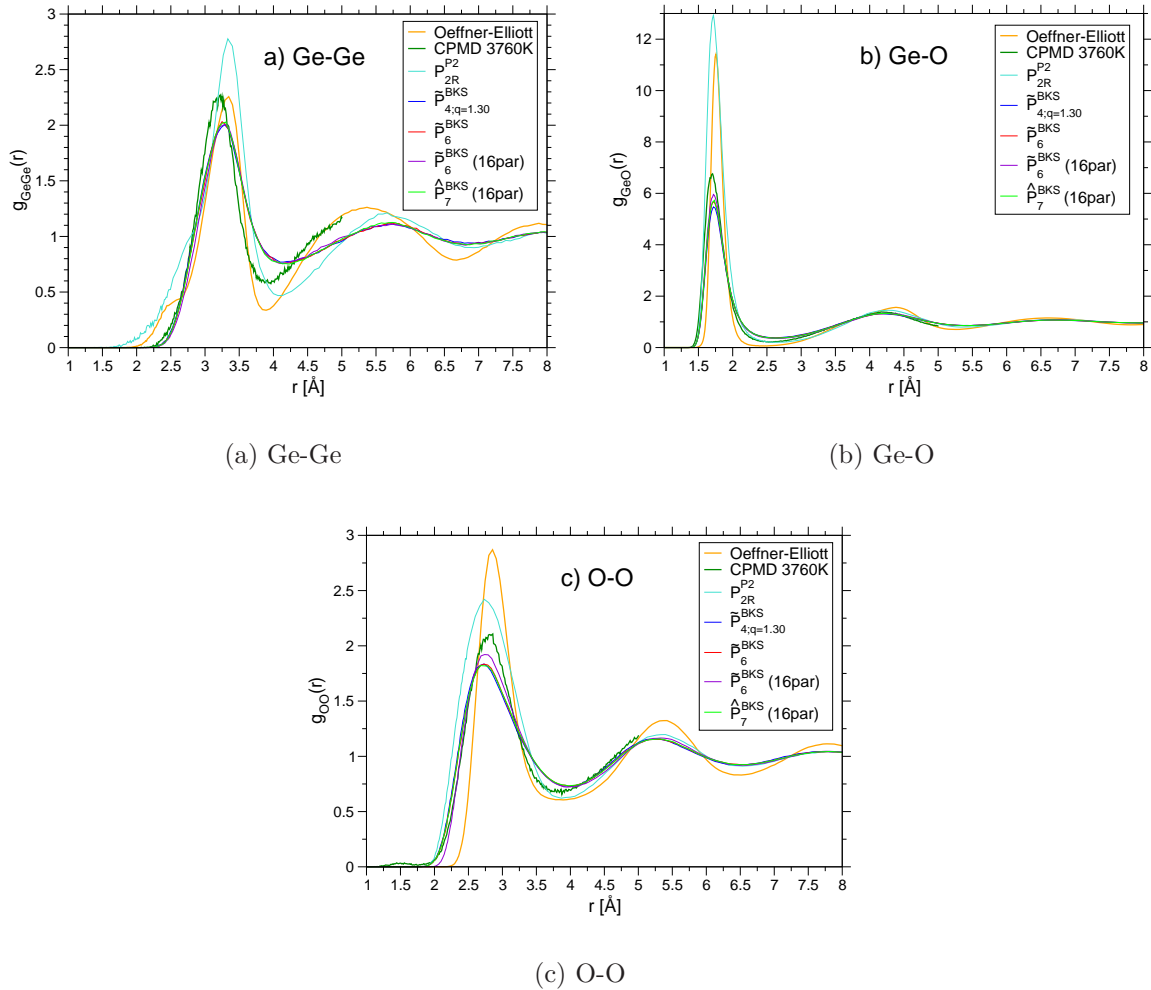
Insgesamt wird deutlich, daß eine sehr starke Volumen-, also Dichteabhängigkeit vom verwendeten Abschneideabstand besteht, in der Weise, daß mit kleinerem  $r_c$  ein größeres Volumen erreicht wird. Diese Abhängigkeit des Volumens ist auch beim OE-Potential zu finden, dort fällt der Anstieg jedoch nur etwa halb so groß aus wie bei den meisten gefitteten Potentialen. Grundsätzlich ist ein solches Verhalten jedoch zu erwarten, in  $\text{SiO}_2$ -Schmelzen wurden mit dem BKS-Potential ähnliche Erfahrungen gemacht [105].

### 5.3.2.3 Struktureller Vergleich

Um die Qualität der gefitteten Potentiale anhand der Reproduktion struktureller Größen beurteilen zu können, wurden mit den Potentialen aus  $\mathcal{P}$ , sowie mit dem Rutil-Potential  $P_{2R}^{P2}$  kurze MD-Läufe bei 3760 K durchgeführt. Diese wurden wie die Simulationen mit dem OE-Potential auch (vgl. Kapitel 2.1.5) bei einem Abschneideabstand  $r_c = 7,5 \text{ \AA}$  durchgeführt, sämtliche anderen Simulationsparameter wurden ebenfalls wie dort gewählt. Die Länge der Äquilibrierungs- und Produktionsläufe wurde auf 40000 respektive 60000 MD-Schritte gesetzt und die Simulationen jeweils in zwei unabhängigen Läufen durchgeführt.

Zunächst sollen nun die *partiellen Paarkorrelationsfunktionen*  $g_{\alpha\beta}(r)$ ,  $\alpha, \beta \in \{\text{Ge}, \text{O}\}$ , betrachtet werden (vgl. Kap. 3.2). Sie sind für die simulierten Potentiale im Vergleich mit OE- und CPMD-Daten bei der Temperatur  $T = 3760 \text{ K}$  in Abb. 5.10 gezeigt.

Man erkennt deutlich, daß nur teilweise Übereinstimmungen mit den  $g(r)$  für CPMD vorhanden sind, obwohl die Potentiale an CPMD-Kräfte angefitet wurden. Die Höhe



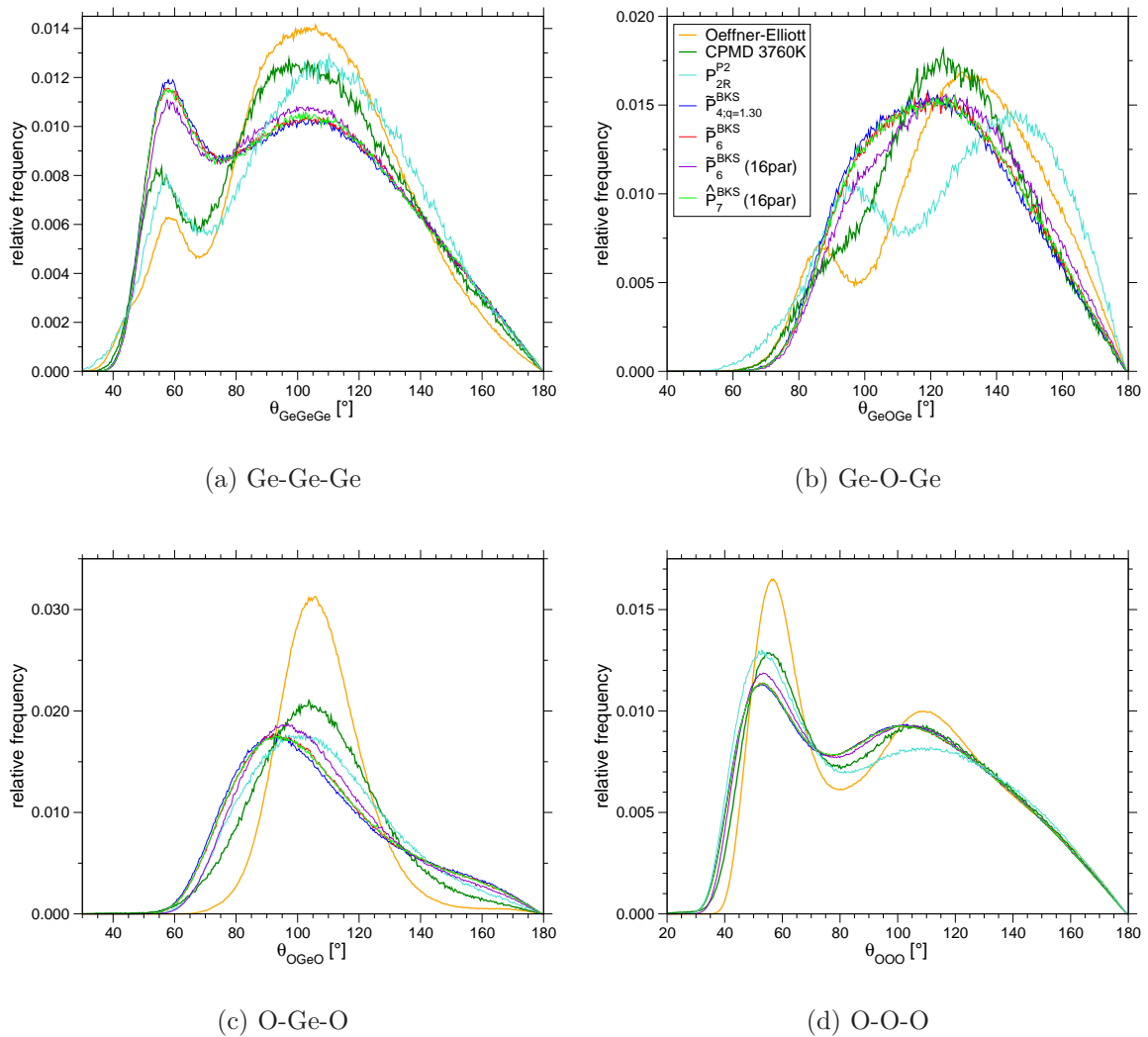
**Abbildung 5.10:** Partielle Paarkorrelationsfunktionen  $g_{\alpha\beta}(r)$  für die gefitteten Potentiale in einer Simulation bei 3760 K. Zum Vergleich sind die Daten für CPMD und das OE-Potential bei derselben Temperatur angegeben.

der ersten Peaks stimmt nur in etwa mit denen von CPMD überein, der weitere Verlauf paßt für Ge-O- und O-O-Paare zwar etwas besser, aber dennoch nicht sehr gut zu den CPMD-Daten. Deutlich überschätzt wird von allen Potentialen, darunter auch dem Rutil-Potential, jedoch der Ort des zweiten Nächste-Nachbar-Maximums in der Ge-Ge-Paarkorrelation. Dieser wird deutlich zu groß abgeschätzt, was man an der Lage dieses Maximums im OE-Potential erkennen kann, das genauso liegt wie in COMD (vgl. Abb. 3.4 in Kap. 3.2.2). Da die Orte der übrigen 2. NN-Maxima recht genau getroffen werden, bedeutet dies, daß der größte Fehler der Potentiale in der Ge-Ge-Wechselwirkung liegen muß. Warum das 2. NN-Maximum jedoch so falsch wiedergegeben wird, ist weiterhin unklar.

Übrigens liegen alle  $\mathcal{P}$ -Potentiale in ihren  $g(r)$  praktisch aufeinander, was angesichts des fast identischen Aussehens der Potentialkurven zu erwarten war. Lediglich

die Veränderung der O-O-Wechselwirkung in  $\tilde{P}_6$  mit 16 Parametern resultiert in einer leichten Änderung in  $g_{OO}(r)$ . Sehr deutliche Abweichungen gibt es erneut beim Rutil-Potential  $P_{2R}^{P2}$ . Die Höhe der ersten Maxima erreicht oder übersteigt sogar die des OE-Potentials, während allerdings der weitere Verlauf der Kurven mehr dem der übrigen Potentiale  $\mathcal{P}$  entspricht.

In Abb. 5.11 ist derselbe Vergleich wie eben für die *Winkelverteilungen* gezeigt. Da Winkelverteilungen i.a. für Zweikörperpotentiale schwieriger zu reproduzieren sind, verwundert nicht, daß die Abweichungen hier größer ausfallen als bei den  $g(r)$ .



**Abbildung 5.11:** Winkelverteilungsfunktionen bei 3760 K für die gefitteten Potentiale im Vergleich zu CPMD und OE-Potential bei derselben Temperatur.

Besonders stark sind die Abweichungen bei den Ge-Ge-Ge-Winkelverteilungen, wo der Prepeak für Dreieringe bei  $60^\circ$  in den an die Schmelze angefitteten Potentiale zum dominanten Peak wird. Das Rutil-Potential gibt die zugehörigen CPMD-Daten für diese Winkelverteilung erstaunlich gut wieder.

Ganz anders sieht das Bild bei den zwischentetraedrischen Winkeln  $\theta_{\text{GeOGe}}$  aus: Die  $\mathcal{P}$ -Potentiale geben die CPMD-Verteilung zwar grob, doch immerhin mit korrekter Lage des Maximums wieder, während das Potential  $P_{2R}^{P2}$  völlig daneben liegt.

Generell nur sehr schlecht können alle gefitteten Potentiale die innertetraedrischen Winkel reproduzieren. Vor allem das Maximum ist deutlich verschoben auf  $92\text{-}95^\circ$ , wobei mit knapp  $100^\circ$  das Rutil-Potential hier wiederum deutlich besser liegt. Die O-O-O-Verteilung wird dagegen besser wiedergegeben, wenn auch leicht zu kleineren Winkeln verschoben.

Zusammengefaßt treten auch bei den Winkelverteilungen die schlimmsten Fehler bei den Ge-Ge-Ge-Verteilungen, sowie beim Tetraederwinkel auf. Das führt zu derselben Folgerung wie bei den  $g_{\alpha\beta}(r)$ , nämlich, daß die Ge-Ge-Wechselwirkung bei allen  $\mathcal{P}$ -Potentialen wohl die größten Fehler enthält, dahingegen besagt die zweite Folgerung, daß die tetraedrischen Grundeinheiten bei allen gefitteten Potentialen, dem Rutil-Potential wie auch den an die Schmelze parametrisierten, mehr oder weniger stark deformiert sind.

### 5.3.3 Fazit

Die gezeigten Ergebnisse für die gefitteten Potentiale zeigen, daß mit den bei den Parametrisierungen eingeschlagenen Wegen ein zufriedenstellendes Potential nicht zu erreichen ist. Es wurde ferner deutlich, daß in den meisten Fällen die Simulationsbox instabil ist, indem die Dichte überwiegend stark anwächst. Ursache dessen sind zu schwache abstoßende bei zu starken anziehenden Termen. Sicherlich mögen auch einige Probleme des Kräfte-Fits mit der gegebenen funktionalen Form vorhanden sein, jedoch bildet jeder Kräfte-Fit die Kräfte innerhalb der CPMD-Konfigurationen recht gut ab. Somit läßt sich dadurch auf die CPMD-Simulation selbst zurückschließen, daß der Druck, welcher in CPMD für die verwendeten Pseudopotentiale nicht berechnet werden konnte, stark negativ sein muß, d.h. das amorphe System in der gewählten Dichte in CPMD nicht stabil ist.

Ohnehin ist für *ab initio*-Simulationen nicht klar, welche Dichte gewählt werden soll. In bisherigen Studien wurde dazu die experimentelle Dichte bei Raumtemperatur ( $\rho = 3,65 \text{ gcm}^{-3}$ ) verwendet, wobei diese Annahme wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Dichte bei hohen Temperaturen wie in der Schmelze fragwürdig ist. Erschwerend kommt die Tatsache hinzu, daß in CPMD-Simulationen die Dichte – bzw. im *NVT*-Ensemble der Druck – nicht wohlbestimmt ist. Auch aus anderen Bereichen sind Probleme von *ab initio*-Simulationen mit dem Druck bekannt: So liefern z.B. bekannte an *ab initio*-Simulationen parametrisierte klassische Wasserpotentiale zwar hervorragende strukturelle Daten, das aber bei teilweise um Größenordnungen falschen Drücken [14]. Ebenso zeigen auch CPMD-Simulationen mit  $\text{SiO}_2$  [13], in denen der Drucktensor aufgrund eines geeigneten Pseudopotentials berechnet werden kann, dort einen negativen Druck, obwohl das System in seiner experimentellen Dichte simuliert wurde. Es ist naheliegend, dasselbe angesichts der hier gemachten Erfahrungen auch für  $\text{GeO}_2$  zu folgern. Leider findet sich über derartige Probleme mit dem Druck des Systems nichts in der Literatur, in üblichen *ab initio*-Arbeiten wird der Drucktensor

ignoriert und keinerlei Angaben zu diesem Thema gemacht.

Um die Simulationsbox wirkungsvoll zu stabilisieren, ist es sehr wahrscheinlich nötig, auch den Drucktensor im Kräftefit mitzuberücksichtigen. Dies konnte im Verlauf der vorliegenden Arbeit aus Zeitgründen nicht mehr realisiert werden. Eine Möglichkeit zu dessen Einbindung ist etwa die Erweiterung der Fitfunktion  $\chi^2$  in der Art, daß auch der „Abstand“ (in einer Matrixnorm) zwischen dem aus dem Potentialparameterdatensatz resultierenden Drucktensor und Solldruck 0, wohlgemerkt nicht mit wie auch immer gearteten *ab initio*-Daten, als zusätzlicher Term ebenfalls minimiert wird.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

Ein wichtiges Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Struktur und Dynamik von Germaniumdioxid ( $\text{GeO}_2$ ) mittels Molekulardynamiksimulationen (MD). Dies geschah einerseits klassisch unter Verwendung eines Potentials von Oeffner und Elliott [65] mit einer Systemgröße von 1152 Teilchen über den Temperaturbereich von 6100 K bis 2530 K. Zum anderen wurden *ab initio*-Simulationen mit dem Programmpaket CPMD [112] für eine Systemgröße von 60 Teilchen bei den Temperaturen 3760 K und 3000 K, sowie mit 120 Teilchen bei 3000 K, durchgeführt. Die niedrigsten Temperaturen der klassischen Simulationen mußten wegen der langen Äquilibrationszeiten von bis zu  $9,8 \cdot 10^6$  MD-Schritten (12 ns) mit einer parallelisierten Version des Simulationsprogrammes auf einem Parallelrechner durchgeführt werden. Die CPMD-Simulationen wurden aufgrund des hohen Rechenaufwandes von bis zu 58 Tagen auf 32 CPUs beim 120-Teilchen-System vollständig auf einem Parallelrechner gerechnet.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Parametrisierung von neuen Potentialen für  $\text{GeO}_2$  anhand von Kraftdaten aus den CPMD-Simulationsläufen. Ziel der Parametrisierung war dabei die Minimierung des Unterschieds zwischen den *ab initio*-Kräften im System und den Kräften durch das zu parametrisierende Potential. Die Kräfte wurden auf zahlreiche Konfigurationen entlang der Trajektorien der CPMD-Läufe für die Schmelze berechnet. Um ein Vergleichspotential zu parametrisieren, wurden zusätzlich Kraftdaten für Konfigurationen aus einem Lauf eines Rutilkristalls mit 72 Teilchen aufgenommen.

Zunächst sollen nacheinander die wichtigsten Ergebnisse für Struktur und Dynamik von  $\text{GeO}_2$  in den MD-Simulationen zusammengefaßt werden:

- ▷ Die *Dichte* von  $\text{GeO}_2$  weist eine starke Abnahme mit wachsender Temperatur auf. Dies ist interessant, da die Dichte in  $\text{SiO}_2$  über den gesamten experimentell zugänglichen Temperaturbereich bis auf etwa 1% konstant ist. Dieses Verhalten für  $\text{GeO}_2$  ist experimentell für Temperaturen bis etwa 1700 K bestätigt, in der Simulation setzt sich das auf dem gesamten untersuchten Temperaturbereich fort. Für eine evtl. Dichteanomalie wie in  $\text{SiO}_2$  ist in den in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen bei Temperaturen bis 2530 K keine Evidenz zu finden. Über eine mögliche schwach ausgeprägte Dichteanomalie bei tieferen Tempera-

turen läßt sich aufgrund der Fehlerbreite mit den durchgeführten Abkühlfläufen keine Aussage treffen.

- ▷ Die ersten Maxima der *partiellen Paarkorrelationsfunktionen*, also die Nächste-Nachbar-Abstände, stimmen in klassischer wie CPMD-Simulation relativ gut mit dem Experiment überein. Diese Abstände sind in CPMD im Vergleich zur klassischen MD etwas nach unten verschoben und liegen etwas näher an den experimentellen Daten.
- ▷ In der klassischen MD konnte anhand von Paarkorrelationsfunktionen und Winkelverteilungen ein zu hohen Temperaturen stark anwachsendes häufiges Auftreten von *Zweierringen* nachgewiesen werden. Im Vergleich dazu kommen diese in CPMD bei 3000 K etwas seltener vor. Dahingegen konnte in der CPMD ein häufigeres Auftreten von *Dreierringen* gezeigt werden.
- ▷ In der CPMD sind überwiegend bei 3760 K O<sub>2</sub>-Paare zu beobachten. Dies ist ein klar temperaturbedingtes Phänomen, da es bei 3000 K nur sehr selten im 120-Teilchen-System auftritt.
- ▷ Besonders die *Winkelverteilungen*, aber auch die Paarkorrelationsfunktionen, weisen in CPMD eine größere Temperaturabhängigkeit als in klassischer MD auf, es konnte eine größere Weichheit der Bindungen im Vergleich zur klassischen MD festgestellt werden.
- ▷ Der totale Strukturfaktor, experimentell gemessen von Sampath *et al.* [82], kann von klassischer wie CPMD-Simulation gut reproduziert werden. Der First Sharp Diffraction Peak zeigt sich in der klassischen MD in Übereinstimmung zum Experiment bei etwa 1,6 Å<sup>-1</sup>, bei CPMD ist er bei 1,4-1,5 Å<sup>-1</sup> angesiedelt, wobei dort die kleinen Systemgrößen von 10 Å und 12,6 Å einen merklichen Einfluß haben.

Die genannten Unterschiede zwischen CPMD und klassischer MD konnten mittels klassischer Simulationen von Systemen mit 60 Teilchen als nicht von Finite-Size-Effekten herrührend identifiziert werden.

Anhand von Verschiebungsquadraten, Selbstdiffusionskonstanten und intermediären Streufunktionen ließen sich folgende wichtige dynamische Eigenschaften von GeO<sub>2</sub> charakterisieren:

- ▷ GeO<sub>2</sub> zeigt bei den Diffusionskonstanten ein teilweise verschiedenes Verhalten zu SiO<sub>2</sub>. Während die Werte bei hohen Temperaturen noch annähernd identisch sind, zeigen die Diffusionskonstanten von GeO<sub>2</sub> zu niedrigeren Temperaturen  $T \leq 3000$  K ein Arrheniusverhalten mit deutlich niedrigeren Aktivierungsenergien ( $E_{A,Ge} = 3,41$  eV im Vergleich zu  $E_{A,Si} = 5,18$  eV in SiO<sub>2</sub>). Ein Vergleich mit experimentellen Viskositätsdaten zeigt gleichzeitig eine gute Übereinstimmung zwischen den Temperaturskalen in Experiment und Simulation.

- 
- ▷ Die CPMD zeigt eine bei gleicher Temperatur um fast eine Größenordnung schnellere Dynamik, was wohl der Verwendung des Nosé-Hoover-Thermostaten zuzuschreiben ist, da ein klassisches System mit 60 Teilchen eine langsamere Dynamik aufweist als eines mit 1152 Teilchen.
  - ▷ Es konnte gezeigt werden, daß die deutlich schnellere Dynamik, die von Micoulaud *et al.* [61] berichtet wird, falsch ist und von völlig unäquilierten Systemen herrührt. Simulationsläufe konnten bei zu kurzen Äquilibrierungszeiten nach Abkühlung von einer höheren Temperatur signifikant höhere Diffusionskonstanten bestätigen.
  - ▷ Das von der Modenkopplungstheorie vorhergesagte Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip ist für das  $\alpha$ -Relaxationsregime von der klassischen MD gut erfüllt. Für das  $\beta$ -Relaxationsregime ist dies, wie für starke Glasbildner aufgrund der Kopplung der Dynamik an den Bosonenpeak zu erwarten, nicht der Fall.

Insgesamt konnte gezeigt werden, daß das Oeffner-Elliott-Potential eine die experimentellen Daten gut reproduzierende Beschreibung der Struktur und Dynamik ermöglicht. In einigen vorgenannten Punkten kann CPMD jedoch eine etwas bessere, abweichende Beschreibung liefern, was das Bild vor allem der Struktur vervollständigt.

Die Parametrisierung eigener Paarpotentiale hingegen lieferte im Sinne eines Ersatzes für das OE-Potential keine besonders guten Resultate (vgl. Kapitel 5.3.2). Die wichtigsten und bemerkenswertesten Erkenntnisse sind hierbei:

- ▷ Die Ergebnisse eines Fits sind sehr stark von den Startparametern abhängig. Ferner können gute Werte für  $\chi^2$  bei sich deutlich voneinander unterscheidenden Potentialen herauskommen und sind keine Garantie für ein gutes Potential.
- ▷ Alle gefitteten Potentiale zeigen ein unphysikalisches abknickendes Verhalten bei kleinen Abständen, welches im Gegensatz zum Oeffner-Elliott-Potential bereits bei häufig auftretenden Abständen einsetzt. Zur Korrektur wird in dieser Arbeit zum einen eine linear-exponentielle Potentialfortsetzung vorgeschlagen, zum anderen eine Erweiterung des Potentials um einen zusätzlichen Exponentialterm für jede Wechselwirkung, der das abknickende Verhalten des Originalpotentials zu kompensieren vermag.
- ▷ In klassischen Simulationen tritt eine sehr starke Abhängigkeit des Simulationsboxvolumens vom verwendeten Abschneideabstand  $r_c$  auf. Dies ist bei dessen Wahl zu beachten.

Im Sinne einer Machbarkeitsstudie jedoch helfen diese und andere erzielte Ergebnisse weiter, da sie aufzeigen, welche Ansätze wenig erfolgversprechend sind und wo zukünftige Arbeiten ansetzen können:

- Da die Berücksichtigung allein der Kraftdaten keine vernünftigen Resultate liefert, muß, wie in Kapitel 5.3.3 beschrieben, die Fitfunktion  $\chi^2$  zumindest noch um eine Minimierung des Betrages des Drucktensors erweitert werden.

- Dahingegen erscheint die Idee, mit einer erweiterten Fitfunktion evtl. durch Modifizierung der Sauerstoff-Sauerstoff-Wechselwirkungen eine Kompatibilität zum BKS-Potential herzustellen zu können – mit dem Fernziel einer Modellierung von GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Mischungen – nicht tragfähig. Derartige Versuche mit der nur die Kräftedifferenzen berücksichtigenden  $\chi^2$ -Funktion führten zu schlechten Fitresultaten, da dem Fit zu wenig Freiheitsgrade, nämlich 6 statt 10, blieben.
- Es ist augenscheinlich, daß ein neues Potential für GeO<sub>2</sub> eine stärkere Temperaturveränderlichkeit von strukturellen Größen aufweisen muß als das Oeffner-Elliott-Potential, da die Temperaturabhängigkeit struktureller Größen in der CPMD stärker ist als in der klassischen MD mit dem Oeffner-Elliott-Potential. Es ist nicht sicher, daß nach dem eben vorgeschlagenen Fitschema ein und dasselbe Potential für verschiedene Temperaturbereiche Gültigkeit besitzt. Um dies nachzuprüfen, könnten noch CPMD-Läufe für eine tiefere Temperatur durchgeführt werden. Die verlängerten Äquilibrierungszeiten lassen derzeit wegen des extrem hohen Rechenaufwandes nur ein auf 60 Teilchen begrenztes System bei etwa 2750 K zu, da der Aufwand hier etwa um einen Faktor 10 höher wäre als bei 3000 K. Durch die zu erwartenden „härteren“ Bindungen sollte ein solches System jedoch für eine Kräfteparametrisierung von Nutzen sein.
- Wahrscheinlich ist der Ansatz eines Paarpotentials jedoch nicht ausreichend, um alle strukturellen Eigenschaften der CPMD-Simulationen zu reproduzieren. Die Berücksichtigung von Mehrkörperwechselwirkungen, etwa in Form eines winkelabhängigen Termes, erscheint zusätzlich zu den obigen Ansätzen angebracht.

# Anhang A

## Der Inhalt der beigelegten CD

Dieser Arbeit ist eine CD beigelegt, die alle entwickelten Programme sowie alle geschriebenen Auswerteskripte enthält. Über deren Inhalt soll in diesem Anhang ein Überblick gegeben werden, indem die Verzeichnisstruktur der CD erläutert wird:

- klmd** Dieser Ordner enthält die geschriebenen Programme für die klassischen MD-Simulationen. Dazu sind die benötigten Eingabedateien, sowie einige nützliche Skripte für den Start von Simulationen enthalten. Die Unterstruktur des Ordners ist wie folgt:
  - source** Quellcodeverzeichnis der klassischen MD-Simulationsprogramme, sowohl in Einprozessor- als auch Parallelvariante. Ferner sind hier die drei Parameterdateien für Äquilibrierungs-, Produktions-, und Abkühläufe enthalten.
  - skripte\_run** Verzeichnis für Skripte, die für den automatisierten Start von Simulationsläufen geschrieben wurden.
  - skripte\_ausw** Ordner für Auswerteskripte.
    - run** Beispielverzeichnis, das alle Dateien für einen Simulationslauf enthält.
- cpmd** Dieses Verzeichnis enthält alle Eingabedateien für die durchgeführten CPMD-Simulationen. Darüberhinaus sind alle für den Start der einzelnen Simulationsläufe und die für die Auswertung der Simulationsläufe geschriebenen Skripte beigelegt.
  - inputfiles** Verzeichnis, das alle wesentlichen verwendeten Eingabedateien für CPMD enthält.
  - pp** Verzeichnis mit den verwendeten Pseudopotentialen.
  - skripte\_run** Verzeichnis für Skripte, die für den automatisierten Start von Simulationsläufen geschrieben wurden.
  - skripte\_ausw** Ordner für Auswerte- und Manipulationskripte der CPMD-Ausgabedateien.

## A. DER INHALT DER BEIGEFÜGTEN CD

---

- forcefit** Dieser Ordner enthält das Programm für die Potentialparametrisierung. Ferner sind die benötigten Eingabe- und Parameterdateien enthalten.
  - source** Quellcodeordner der geschriebenen Fitprogramme, sowie erweiterte Versionen des MD-Programmes für Simulationen mit den neu entwickelten Potentialen.
  - fparfiles** Ordner mit Potentialparameterdateien.
  - configs** Ordner mit den Konfigurationen für die Potentialparametrisierung.
  - skripte** Skripte sowohl für die Durchführung von Potentialparametrisierungen als auch für Analysezwecke. Einige Gnuplot-Befehlsdateien für das halbautomatisierte Zeichnen von generierten Potentialen sind ebenso hinzugefügt.
  
- arbeit** Dieses Verzeichnis enthält eine Postscript-, sowie eine PDF-Datei der schriftlichen Ausarbeitung dieser Doktorarbeit.

Sowohl die entwickelten Programme als auch vor allem die geschriebenen Skripte sind im Quelltext gut kommentiert und verfügen in den allermeisten Fällen über eine eigene Hilfetextausgabe zu Aufgabe und Benutzung. Weitere Hinweise zu Einzelheiten finden sich auch in LiesMich-Dateien in den Hauptverzeichnissen auf der CD.

# Literaturverzeichnis

- [1] M. Abramovitz and I. A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications, New York, 1972.
- [2] M. P. Allen and D. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1997.
- [3] H. C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, 72(4):2384–2393, 1980.
- [4] C. A. Angell and H. Kanno. Density Maxima in High Pressure Supercooled Water, and a Relationship Between Water and Liquid SiO<sub>2</sub>. *Science*, 193:1121, 1976.
- [5] U. Balucani and M. Zoppi. *Dynamics of the Liquid State*. Oxford University Press, 1994.
- [6] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour. *Phys. Rev. A*, 38(6):3098–3100, 1988.
- [7] 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*, 13:631–636, 2000.
- [8] L. Berthier, D. Chandler, and J. P. Garrahan. Length scale for the onset of Fickian diffusion in supercooled liquids. *Europhys. Lett.*, 69(3):320–326, 2005.
- [9] P. E. Blöchl and M. Parrinello. Adiabicity in first principles molecular dynamics. *Phys. Rev. B*, 45(16):9413, 1992.
- [10] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln (sic!). *Annalen der Physik*, 84(20):457–484, 1927.
- [11] F. A. Bornemann and C. Schütte. Adaptive accuracy control for Car-Parrinello simulations. *Num. Math.*, 83:179–186, 1999.
- [12] R. Car and M. Parrinello. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55(22):2471–2474, 1985.

- [13] A. Carré. *Development of a New Potential for Silica*. Doktorarbeit, Université Montpellier II/Johannes Gutenberg-Universität Mainz. In Vorbereitung.
- [14] A. A. Chialvo, E. Yezdimer, T. Driesner, P. T. Cummings, and J. M. Simonson. The structure of water from 25°C to 457°C: comparison between neutron scattering and molecular simulation. *Chem. Phys.*, 258(2-3):109–120, 2000.
- [15] D. M. Christie and J. R. Chelikowsky. Electronic and structural properties of germania polymorphs. *Phys. Rev. B*, 62(22):14703–14711, 2000.
- [16] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, and R. Car. Generalized-gradient approximations to density-functional theory: A comparative study for atoms and solids. *Phys. Rev. B*, 53(3):1180–1185, 1996.
- [17] D. B. Dingwell, R. Knoche, and S. L. Webb. A Volume Temperature Relationship for Liquid GeO<sub>2</sub> and some Geophysically Relevant Derived Parameters for Network Liquids. *Phys. Chem. Minerals*, 19:445–453, 1993.
- [18] R. H. Doremus. Melt Viscosities of Silicate Glasses. *Am. Cer. Soc. Bulletin*, 82(3):59–64, 2003.
- [19] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, and J. R. Sabin. On some approximations in applications of X $\alpha$  theory. *J. Chem. Phys.*, 71(8):3396–3402, 1979.
- [20] S. R. Elliott. Chemical ordering of interstitial voids: the origin of the first sharp diffraction peak for covalent glasses. *J. Non-Cryst. Sol.*, 150:112–115, 1992.
- [21] P. P. Ewald. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Annalen der Physik*, 64:253, 1921.
- [22] P. Focher, G. L. Chiarotti, M. Bernasconi, E. Tosatti, and M. Parrinello. Structural phase transformations via first principles simulation. *Europhys. Lett.*, 26:345, 1994.
- [23] E. H. Fontana and W. A. Plummer. A Study of Viscosity-Temperature Relationships in the GeO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> Systems. *Phys. Chem. Glasses*, 7(4):139–146, 1966.
- [24] J.R. Fox and H. C. Andersen. Molecular Dynamics Simulations of a Supercooled Monatomic Liquid and Glass. *J. Chem. Phys.*, 88(18):4019–4027, 1984.
- [25] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, London, 2002.
- [26] A. R. George, C. R. A. Catlow, and J. M. Thomas. A Computational Study of the Energetics and Lattice Dynamics of Germanium Containing Zeolitic Solids. *J. Sol. State Chem.*, 104:6–20, 1993.

- 
- [27] L. Giacomazzi, P. Umari, and A. Pasquarello. Medium-Range Structural Properties of Vitreous Germania Obtained through First-Principles Analysis of Vibrational Spectra. *Phys. Rev. Lett.*, 95:075505, 2005.
- [28] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Separable dual-space Gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 54(3):1703–1710, 1996.
- [29] G. Gutiérrez and J. Rogan. Structure of liquid GeO<sub>2</sub> from a computer simulation model. *Phys. Rev. E*, 69:031201, 2004.
- [30] W. Götze and L. Sjögren. Relaxation processes in supercooled liquids. *Rep. Prog. Phys.*, 55:241–376, 1992.
- [31] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20):1194–1197, 1979.
- [32] J. P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, London, 1990.
- [33] M. Hawlitzky. Untersuchungen zu dynamischen Erweiterungen an Kohonen-Karten. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Fachbereich Mathematik und Informatik, 2001.
- [34] M. Hawlitzky, J. Horbach, S. Ispas, M. Krack, and K. Binder. Classical and CP simulations on GeO<sub>2</sub>. In Vorbereitung, 2006.
- [35] G. S. Henderson and H. M. Wang. Germanium coordination and the germanate anomaly. *Eur. J. Mineral.*, 14:733–744, 2002.
- [36] V. V. Hoang. Static and dynamic properties of simulated liquid and amorphous GeO<sub>2</sub>. *J. Phys.: Condens. Matter*, 18:777–786, 2006.
- [37] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron Gas. *Phys. Rev.*, 136(3B):B864–B871, 1964.
- [38] W. G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distribution. *Phys. Rev. A*, 31(3):1695–1697, 1985.
- [39] J. Horbach. *Molekulardynamiksimulationen zum Glasübergang von Silikatschmelzen*. Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1998.
- [40] J. Horbach and W. Kob. Static and Dynamic Properties of a Viscous Silica Melt. *Phys. Rev. B*, 60:3169–3181, 1999.
- [41] J. Horbach, W. Kob, and K. Binder. High Frequency Sound and the Boson Peak in Amorphous Silica. *Eur. Phys. J. B*, 19:531, 2001.
- [42] J. Horbach, W. Kob, K. Binder, and C. A. Angell. Finite Size Effects in Simulations of Glass Dynamics. *Phys. Rev. E*, 54:R5897–R5900, 1996.

- [43] J. Hutter. Introduction to Ab initio Molecular Dynamics. Lecture notes, Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Zürich, 2002.
- [44] S. Ispas. BKS to CP: Force matching procedure. Private Mitteilung, Feb. 2005.
- [45] S. Izvekov, M. Parrinello, C. J. Burnham, and G. A. Voth. Effective force fields for condensed phase systems from *ab initio* molecular dynamics simulation: A new method for force-matching. *J. Chem. Phys.*, 120(23):10896–10913, 2004.
- [46] A. Karthikeyan and R. M. Almeida. Structural anomaly in sodium germanate glasses by molecular dynamics simulation. *J. Non-Cryst. Solids*, 281:152–161, 2001.
- [47] B. Kirchner, A. P. Seitsonen, and J. Hutter. *CPMD Car-Parrinello Molecular Dynamics - an ab initio Electronic Structure and Molecular Dynamics Program*. The CPMD consortium, Internet unter: <http://www.cpmc.org>, Mai 2005.
- [48] H. Knoth. *Molekulardynamiksimulationen zur Untersuchung des Mischalkali-Effektes in silikatischen Gläsern*. Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Dezember 2004.
- [49] W. Kob. Computer Simulations of Supercooled Liquids and Glasses. *J. Phys. Cond. Mat.*, 11:R85–R115, 1999.
- [50] W. Kob. Supercooled Liquids, the Glass Transition and Computer Simulations. Lecture Notes. In J.-L. Barrat, M. Feigelman, and J. Kurchan, editors, *Slow relaxations and nonequilibrium dynamics in condensed matter*, pages 199–270. Springer, Berlin, 2002.
- [51] W. Kohn and L. J. Sham. Self Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- [52] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.*, 72(1):650–654, 1980.
- [53] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37(2):785–789, 1988.
- [54] G. Lippert, J. Hutter, and M. Parrinello. The Gaussian and augmented-plane-waves density functional method for ab initio molecular dynamics simulations. *Theor. Chem. Acc.*, 103:124–140, 1999.
- [55] Z. Lodziana, K. Parlinski, and J. Hafner. Ab initio studies of high-pressure transformations in GeO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 63(13):134106, 2000.
- [56] D. W. Marquardt. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 11(2):431–441, 1963.

- 
- [57] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman. Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via cocontinuous dynamics. *J. Chem. Phys.*, 97(4):2635–2643, 1992.
- [58] D. Marx and J. Hutter. Ab initio molecular dynamics: Theory and Implementation. In J. Grotendorst, editor, *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, Band 1 der NIC Series, Seiten 301-449. John von Neumann Institute for computing Jülich, 2000. ISBN 3-00-005618-1.
- [59] A. Meyer, H. Schober, and J. Neuhaus. Microscopic dynamics in liquid GeO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 63:212202, 2001.
- [60] M. Micoulaut. Structure of densified amorphous germanium dioxide. *J. Phys.: Condens. Matter*, 16:L131–L138, 2004.
- [61] M. Micoulaut, Y. Guissani, and B. Guillot. Simulated structural and thermal properties of glassy and liquid germania. *Phys. Rev. E*, 73:031504, 2006.
- [62] J. Neufeind and K.-D. Liss. Bond angle distribution in amorphous germania and silica. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 100:1341–1349, 1996.
- [63] W. Nolting. *Grundkurs theoretische Physik, Band 2: analytische Mechanik*. Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1993.
- [64] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81(1):511–519, 1984.
- [65] R. D. Oeffner and S. R. Elliott. Interatomic potential for germanium dioxide empirically fitted to an *ab initio* surface. *Phys. Rev. B*, 58(22):14791, 1998.
- [66] O. Ohtaka, H. Arima, H. Fukui, W. Utsumi, Y. Katayama, and A. Yoshiasa. Pressure-Induced Sharp Coordination Change in Liquid Germanate. *Phys. Rev. Lett.*, 92(15):155506, 2004.
- [67] A. C. Pan, J. P. Garrahan, and D. Chandler. Decoupling of Self-Diffusion and Structural Relaxation during a Fragil-to-Strong Crossover in a Kinetically Constrained Lattice Gas. *ChemPhysChem*, 6:1783–1785, 2005.
- [68] M. Parrinello and A. Rahman. Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study. *Phys. Rev. Lett.*, 45(14):1196–1199, 1980.
- [69] J. P. Perdew. In P. Ziesche and H. Eschrig, editors, *Electronic Structure of Solids '91*, page 11. Akademie-Verlag Berlin, 1991.
- [70] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, 1996.

- [71] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 46(2):6671–6687, 1992.
- [72] I. Petri, P. S. Salmon, and H. E. Fischer. Defects in a Disordered World: The Structure of Glassy GeSe<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 84(11):2413–2416, 2000.
- [73] W. Pies and A. Weiss, Hrsg. *Landolt-Börnstein – Group III Condensed Matter, II.1.1 Simple Oxides*, volume 7b. Springer Verlag, Berlin, 1971. b686-b688.
- [74] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran 77. The Art of Scientific Computing*, volume 1. Cambridge University Press, Cambridge, 2 edition, 1992, corrected reprint 2001. Im Internet zu beziehen unter: <http://www.library.cornell.edu/nr/>.
- [75] D. L. Price, M.-L. Saboungi, and A. C. Barnes. Structure of Vitreous Germania. *Phys. Rev. Lett.*, 81(15):3207–3210, 1998.
- [76] M. Pöhlmann. *Structure and Dynamics of Hydrous Silica(tes) as seen by Molecular Dynamics Computer simulations and Neutron Scattering*. Doktorarbeit, Technische Universität München / Université Montpellier II, Dezember 2004.
- [77] E. F. Riebling. Structure of Molten Oxides. I. Viscosity of GeO<sub>2</sub>, and Binary Germanates Containing Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, and Rb<sub>2</sub>O. *J. Chem. Phys.*, 39(7):1889–1895, 1963.
- [78] E. F. Riebling. Structure of Molten Oxides. II. A Density Study of Binary Germanates Containing Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, and Rb<sub>2</sub>O. *J. Chem. Phys.*, 39(11):3022–3030, 1963.
- [79] E. F. Riebling. Preparation and Structure of Thallium and Silver Germanates. *J. Chem. Phys.*, 55(2):804–813, 1971.
- [80] A. Roder. *Molekulardynamik-Simulationen zu Oberflächeneigenschaften von Siliziumdioxid-Schmelzen*. Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2000.
- [81] H. Sambe and R. H. Felton. A new computational approach to Slater’s X $\alpha$  equation. *J. Chem. Phys.*, 62(3):1122–1126, 1975.
- [82] S. Sampath, C. J. Benmore, K. M. Lantzky, J. Neuefeind, K. Leinenweber, D. L. Price, and J. L. Yarger. Intermediate-Range Order in Permanently Densified GeO<sub>2</sub> Glass. *Phys. Rev. Lett.*, 90(11):115502, 2003.
- [83] J. F. Sarver and F. A. Hummel. Alpha to Beta Transition in Germania Quartz and a Pressure-Temperature Diagram for GeO<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 43(6):336, 1960.

- 
- [84] T. Sauer. Approximationstheorie. Vorlesungsskript, Universität Gießen, 2002. Im Internet unter: <http://www.uni-giessen.de/thomas.sauer/Skripten/Approximation.ps.gz>
- [85] V. F. Sears. Neutron scattering lengths and cross sections. *Neutron News*, 3(3):29–37, 1992.
- [86] K. Sekiya, K. Morinaga, and T. Yaganase. Physical properties of NaO<sub>2</sub> - GeO<sub>2</sub> melts. *J. Jpn. Ceram. Soc.*, 88:367–373, 1980.
- [87] K. V. Shanavas, N. Gang, and S. M. Sharma. Classical molecular dynamics simulations of behaviour of GeO<sub>2</sub> under high pressure and at high temperatures. *Phys. Rev. B*, 73(9):094120, 2006.
- [88] G. S. Smith and P. B. Isaacs. The Crystal Structure of Quartz-like GeO<sub>2</sub>. *Acta Crystallogr.*, 17:842–846, 1964.
- [89] M. Sprik, J. Hutter, and M. Parrinello. Ab initio molecular dynamics simulation of liquid water: Comparison of three gradient corrected density functionals. *J. Chem. Phys.*, 105(3):1142–1152, 1996.
- [90] H. Stöcker, Hrsg. *Taschenbuch der Physik: Formeln, Tabellen, Übersichten*. Harri Deutsch, Frankfurt am Main, Thun, 2. Auflage, 1994.
- [91] T. Stühn. *Molekulardynamik Computersimulationen einer amorph-kristallinen SiO<sub>2</sub> Grenzschicht*. Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Dezember 2004.
- [92] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *J. Chem. Phys.*, 76(1):637–649, 1982.
- [93] G. Szamel and E. Flenner. Time scale for the onset of Fickian diffusion in supercooled liquids. *Phys. Rev. E*, 73:011504, 2006.
- [94] T. Tamura, G.-H. Lu, R. Yamamoto, and M. Kohyama. First-principles study of neutral oxygen vacancies in amorphous silica and germania. *Phys. Rev. B*, 69:195204, 2004.
- [95] P. Tangney. *Improving molecular-dynamics simulations of simple ionic systems*. Doktorarbeit, Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati (SISSA) Triest, Oktober 2002.
- [96] W. C. Topp and J. J. Hopfield. Chemically Motivated Pseudopotential for Sodium. *Phys. Rev. B*, 7(4):1295–1303, 1973.
- [97] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43(3):1993–2006, 1991.

- [98] O. B. Tsiok, V. V. Brazhkin, A. G. Lyapin, and L. G. Khvostantsev. Logarithmic Kinetics of the Amorphous-Amorphous Transformations in  $\text{SiO}_2$  and  $\text{GeO}_2$  Glasses under High Pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 80(5):999–1002, 1998.
- [99] T. Tsuchiya, T. Yamanaka, and M. Matsui. Molecular dynamics study of the crystal structure and phase relation of the  $\text{GeO}_2$  polymorphs. *Phys. Chem. Minerals*, 25:94–100, 1998.
- [100] T. Tsuchiya, T. Yamanaka, and M. Matsui. Molecular dynamics study of pressure-induced transformation of quartz-type  $\text{GeO}_2$ . *Phys. Chem. Minerals*, 27:149–155, 2000.
- [101] S. Tsuneyuki, M. Tukada, M. Aoki, and Y. Matsui. First-Principles Interatomic Potential of Silica Applied to Molecular Dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 61:869, 1988.
- [102] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, and R. A. van Santen. Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations. *Phys. Rev. Lett.*, 64:1955, 1990.
- [103] D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41(11):7892–7895, 1990.
- [104] K. Vollmayr. *Abkühlratenabhängigkeiten von strukturellen Gläsern: Eine Computersimulation*. Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1995.
- [105] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder. Cooling rate effects in amorphous Silica: A computer simulation study. *Phys. Rev. B.*, 54(22):15808–15827, 1996.
- [106] Y. Waseda, K. Sugiyama, E. Matsubara, and K. Harada. Partial Structural Functions of  $\text{GeO}_2$  Glass Determined by the Anomalous X-ray Scattering Data Coupled with Neutron Diffraction. *Mat. Trans. JIM*, 31:421–424, 1990.
- [107] A. Winkler. *Molekulardynamik-Untersuchungen zur atomistischen Struktur & Dynamik von binären Mischgläsern  $(\text{Na}_2\text{O})(x \cdot \text{SiO}_2)$  und  $(\text{Al}_2\text{O}_3)(2 \cdot \text{SiO}_2)$* . Doktorarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mai 2002.
- [108] J. Wong and C. A. Angell. *Glass: Structure by Spectroscopy*. Marcel Dekker, New York, 1976.
- [109] R. W. G. Wyckoff. *crystal structures*, volume 1. John Wiley & Sons, New York and London, 1963. 250-252.
- [110] The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty. Im Internet unter <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>, 2005.
- [111] The Message Passing Interface (MPI) standard. Im Internet unter: <http://www-unix.mcs.anl.gov/mpi>, Juni 1995. Version 1.1.

- [112] CPMD, Copyright IBM Corp 1990-2001, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2004. Versionen 3.7.2 und 3.9.2.
- [113] Crystal Lattice Structures. Im Internet unter:  
<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/index.html>, 2004.
- [114] C. Chieh. Bondlengths and Bond Energies. Teil des Online-Tutorials: Cyberspace Chemistry (CaCt). Im Internet unter:  
<http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c120/bondel.html>, 2006.
- [115] NIST Neutron Scattering Lengths and Cross Sections. Im Internet unter  
<http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>, 2003.