

Forschungszentrum Jülich



Institut für Werkstoffe und Verfahren
der Energietechnik

***Die nichtlokale dielektrische
Funktion von Wasser***

Godehard Sutmann

Jüli-3627

*Programmgruppe
Systemforschung und Technologische Entwicklung
(STE)*

**Interner Bericht KFA-STE-IB-4/92
Angewandte Systemanalyse Nr.67**

**Umweltvorsorgeprüfung bei
Forschungsvorhaben
- Am Beispiel von Photovoltaik -**

**Band 3:
EDV-gestützte Instrumente**

Die nichtlokale dielektrische Funktion von Wasser

Godehard Sutmann

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3627
ISSN 0944-2952
Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik Jül-3627
D91 (Diss. Technische Universität München)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

The nonlocal dielectric function of water

Abstract

The longitudinal part of the dielectric tensor plays a key role in the description of charge transfer and solvation determined phenomena. In the present work the static and dynamic dielectric response function is calculated for water, the most important solvent. In a first part this is done in the linear approximation via the fluctuation dissipation theorem. Molecular dynamics computer simulations are performed for a system of water from where the correlation function of the bound charge density fluctuations is calculated directly in Fourier k -space. In a second part, nonlinear effects are evaluated by calculating the dielectric response of the solvent to an external electric field.

In the linear case, the static dielectric function, $\epsilon(k)$, exhibits a decaying branch in the small k -range, two divergence points with a negative region in between and, for large k , a positive part which decays monotonously to the high frequency limit. The corresponding dielectric response function, $\chi(k)$, exhibits at $k \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$ a strong maximum which mirrors a structural ordering of neighboring molecules. A theoretical model, based on a Landau-Ginzburg Hamiltonian, is developed which reproduces the main features found in the computer simulation. The frequency dependent imaginary part of the dielectric response function, $Im\{\chi(k, \omega)\}$, shows at small k characteristic features, which are due to molecular reorientation, librational motions and intramolecular oscillations. The librational part exhibits a dispersion, $\omega(k)$, which shows characteristics of an optical mode (libron) and which is found to originate from a collective behavior of the molecules. The results for $\epsilon(k)$ are applied to calculate hydration energies of ions, reorganisation energies of charge transfer reactions, screening functions, interaction energies of hydrated ions and activity coefficients of strong electrolytes. It is found that the results are sensitive to the specific shape of the ionic charge form factor. The results of the dynamic dielectric response are applied to the calculation of the time dependent fluorescence Stokes shift.

The crossover from linear to nonlinear dielectric response is calculated by computer simulations where water is exposed to a sinusoidal external electric field. The bound charge density is calculated as a function of k and electric field strength E_0 . It is found that at those k for which $\chi(k) \gg 1$, the dielectric response saturates at smaller field strengths ($E_0 \approx 0.05V/\text{\AA}$) than at k for which $\chi(k) \approx 1$ ($E_0 \approx 2V/\text{\AA}$). Within a perturbation theoretical approach a theoretical model is solved which reproduces the main features found from simulation. For the hydration free energy an expression is derived which includes dielectric saturation effects. Using the data for $\chi(k, E_0)$, results are obtained which are close to experimental findings.

For the strongest electric fields, studied in the computer simulations, a phase transition into an ordered ice-like structure is observed. In the case of a homogenous field ($k = 0$) the transition is found at $E_0 \approx 4V/\text{\AA}$. With increasing field strength the frequencies of the molecular librations are blue shifted while intramolecular stretching motions show a red shift. These features are well reproduced in a simple theoretical model.

Zusammenfassung

Der longitudinale Teil des nichtlokalen dielektrischen Tensors spielt eine wichtige Rolle in der Beschreibung von Ladungstransfer- und Solvatationsphänomenen. In der vorliegenden Arbeit wird die statische und dynamische dielektrische Antwort von Wasser, dem wichtigsten Lösungsmittel, in linearer Näherung mit Hilfe des Fluktuations-Dissipations Theorems bestimmt. Hierzu werden molekular-dynamische Computersimulationen für Wasser durchgeführt, wobei die Korrelationsfunktion der Polarisationsladungsdichte durch direkte Summation im Fourier k -Raum erhalten wird. Nichtlineare Effekte werden ermittelt durch die dielektrische Antwort des Lösungsmittels auf ein externes elektrisches Feld.

Die statische dielektrische Funktion, $\epsilon(k)$, besitzt im linearen Fall einen abfallenden Anteil im kleinen k -Bereich, zwei Divergenzpunkte zwischen denen die Funktionswerte negativ sind, sowie, für große k , einen positiven Anteil, der monoton auf den Hochfrequenzgrenzwert abfällt. Die korrespondierende dielektrische Antwortfunktion, $\chi(k)$, zeigt bei $k \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$ ein großes Maximum, welches die Struktur der nächsten Nachbarschaftsmoleküle widerspiegelt. Es wird ein theoretisches Modell auf der Basis eines Landau-Ginzburg Hamiltonoperators gebildet, das die wesentlichen Ergebnisse aus der Computersimulation reproduziert. Der Imaginärteil der frequenzabhängigen dielektrischen Antwortfunktion, $\text{Im}\{\chi(k, \omega)\}$, besitzt im kleinen k -Bereich Anteile, die auf die molekulare Reorientierung, Librationsbewegungen, sowie intramolekulare Vibrationen zurückzuführen sind. Für den Librationsanteil wird ein Dispersionsverhalten, $\omega(k)$, gefunden, das charakteristisch für eine optische Mode ist (Libron) und ein kollektives Verhalten der Moleküle widerspiegelt. Die Ergebnisse für $\epsilon(k)$ werden angewandt zur Bestimmung der Hydratationsenergien von Ionen, Reorganisationsenergien von Ladungstransferprozessen, Abschirmfunktionen, Wechselwirkungsenergien zwischen hydratisierten Ionen und Aktivitätskoeffizienten. Es zeigt sich, daß der ionische Ladungsformfaktor einen starken Einfluß auf die Ergebnisse besitzt. Ergebnisse der dynamischen Antwort werden angewandt auf die Beschreibung der zeitabhängigen Stokes-Verschiebung.

Der Übergang von linearer zu nichtlinearer Antwort wird durch Computersimulationen bestimmt, bei denen dem Wasser ein harmonisch variierendes elektrisches Feld überlagert wird und die Polarisationsladungsdichte als Funktion von k und der elektrischen Feldstärke E_0 erhalten wird. Es zeigt sich, daß für k -Werte bei denen $\chi(k) \gg 1$, die dielektrische Antwort schneller sättigt ($E_0 \approx 0.05V/\text{\AA}$) als bei Wellenzahlen wo gilt $\chi(k) \approx 1$ ($E_0 \approx 2V/\text{\AA}$). In störungstheoretischer Näherung wird ein theoretisches Modell gelöst, das die Ergebnisse aus der Computersimulation reproduziert. Für die Hydratationsenergie wird ein Ausdruck erhalten, der nichtlineare Effekte miteinbezieht. Mit den Werten von $\chi(k, E_0)$ erhält man dafür Resultate, die nah an den experimentellen Werten liegen.

Für die stärksten elektrischen Felder wird in der Computersimulation ein Phasenübergang in eine geordnete, eisartige Struktur gefunden. Für den Fall eines homogenen Feldes ($k = 0$) wird der Übergang bei $E_0 \approx 4V/\text{\AA}$ beobachtet. Mit zunehmender Feldstärke zeigen die Frequenzen der molekularen Librationen eine Blauverschiebung, die der intramolekularen Streckerschwingungen eine Rotverschiebung. Dieses Verhalten kann mit einem einfachen theoretischen Modell reproduziert werden.

Handwritten text, likely bleed-through from the reverse side of the page. The text is extremely faint and illegible.

Handwritten text at the bottom of the page, also appearing to be bleed-through. It is mostly illegible but seems to contain several lines of text.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Die Nichtlokale Elektrostatik	7
2.1	Allgemeine Formulierung	7
2.2	Näherungen	11
2.2.1	Die ICA-Näherung	12
2.2.2	Modelle für die externe Ladungsverteilung	13
2.2.3	Die COA-Näherung	14
2.3	Anwendungen	19
2.3.1	Die Abschirmfunktion und das Paarpotential gelöster Ionen	20
2.3.2	Die Hydratationsenergie	21
2.3.3	Die Reorganisationsenergie	22
2.3.4	Das elektrostatische Potential in Elektrolytlösungen	23
2.3.5	Aktivitätskoeffizienten	24
3	Computersimulationen	29
3.1	Molekulardynamische Simulationen	30
3.1.1	Das grundlegende Verfahren	30
3.1.2	Randbedingungen	32
3.1.3	Der Mehrfach-Zeitschritt-Algorithmus	34
3.2	Das BJH-Wassermodell	37
3.3	Bestimmung der nichtlokalen dielektrischen Funktion aus der Computersimulation	38
3.3.1	Einfluß der Randbedingungen	39
3.3.1.1	Ewald Summation	43
3.3.1.2	Shifted-Force-Potential	44
3.3.2	Der makroskopische Limes	44

4 Die Lineare Dielektrische Antwort	47
4.1 Computersimulationen	47
4.2 Die nichtlokale dielektrische Funktion	48
4.3 Die dielektrische Antwortfunktion	49
4.4 Vergleich mit experimentellen Daten	51
4.5 Der makroskopische Limes: $k = 0$	55
4.6 Vergleich der Korrelationsfunktionen: Dipol- <i>versus</i> Polarisationsladungs- dichte	56
4.7 Zeitkorrelationsfunktionen und die dynamische Antwortfunktion	60
4.8 Das Dispersionsverhalten im hohen Frequenzbereich	64
4.8.1 Ergebnisse aus der Computersimulation	64
4.8.2 Analyse der molekularen Beiträge	67
4.9 Quantenkorrekturen	71
4.9.1 Desymmetrisierte dynamische Strukturfaktoren	71
4.9.2 Die quantenkorrigierte dynamische Antwortfunktion	73
4.9.3 Quantenkorrekturen der statischen dielektrischen Funktion	75
4.10 Zum Vergleich: die transversale dielektrische Funktion	76
4.11 Mittlere Feldnäherung für die nichtlokale dielektrische Antwort	80
4.11.1 Der effektive Hamiltonoperator	80
4.11.2 Die dielektrische Antwortfunktion	82
4.11.3 Die dielektrische Funktion	85
4.11.4 Korrelationsfunktionen	87
4.11.5 Vergleich mit der Computer Simulation	89
4.12 Anwendungen	90
4.12.1 Abschirmfunktionen und der Einfluß der Ladungsverteilung	90
4.12.2 Die freie Enthalpie der Hydratation	95
4.12.3 Reorganisationsenergien	98
4.12.4 Das elektrostatische Potential von Ionen in Elektrolytlösungen und Aktivitätskoeffizienten	101
4.12.5 Konsequenzen aus den Quantenkorrekturen: Wechselwirkung zwi- schen hydratisierten Ionen	104
4.12.6 Der zeitabhängige Stokes-Shift	106

5 Die nichtlineare Dielektrische Antwort	111
5.1 Computersimulationen	113
5.2 Die k -Abhängigkeit der dielektrischen Sättigung	115
5.3 Einfluß der Randbedingungen	117
5.4 Die nichtlineare mittlere Feldnäherung	120
5.5 Lösung der Störungsrechnung	122
5.6 Konvergenz der Störungs-Entwicklung	123
5.7 Vergleich mit der Computersimulation	125
5.8 Anwendungen	127
5.8.1 Das elektrostatische Potential von hydratisierten Ionen und der Einfluß des Formfaktors	127
5.8.2 Die freie Enthalpie der Hydratation	132
5.9 Der makroskopische Limes: $k = 0$	136
5.10 Feldinduzierte Phasenübergänge	139
5.11 Dynamisches Verhalten	145
5.11.1 Molekulare Translation	145
5.11.2 Librationsbewegungen	149
5.11.3 Normalmoden	151
5.11.4 Analytische Modelle	154
5.11.4.1 Normalmoden der Streckschwingung	155
5.11.4.2 Librationen	157
6 Schlußbetrachtung und Ausblick	161
A Das Fluktuations-Dissipations-Theorem	167
B Die Faktoren des MTS-Algorithmus	169
C Das SGn-Ladungsdichtemodell	173
D Analytische Ergebnisse für die Integrale I_{BS} und I_L	175
Abbildungsverzeichnis	181
Tabellenverzeichnis	185

Literaturverzeichnis

187

Danksagungen

Kapitel 1

Einleitung

Wasser ist die wohl wichtigste Flüssigkeit, die auf der Erde in natürlicher Form vorkommt. Mit seinen Eigenschaften bestimmt und reguliert es das Erscheinungsbild und die Lebensformen von mikroskopischen zu makroskopischen Dimensionen. Aufgrund seiner enormen Bedeutung, ist Wasser die wohl am weitesten untersuchte Flüssigkeit. Doch trotz der einfachen Zusammensetzung und Geometrie des einzelnen Wassermoleküls, sind die gesamten Eigenschaften der Flüssigkeit noch nicht vollständig verstanden [11, 12, 13, 14]. Vergleicht man Wasser mit anderen Flüssigkeiten, so stellt man mehrere interessante Unterschiede fest. Eines der wichtigsten Merkmale ist das Dichtemaximum, aufgrund dessen Eis eine um 9 % geringere Dichte aufweist als Wasser bei 278 K. Dies hat z.B. zur Folge, daß Ozeane und Seen nicht von unten nach oben zugefrieren, was einen entscheidenden Einfluß auf die Entwicklung der Lebensformen auf der Erde hatte. Trotz der Einfachheit der Molekülgeometrie kann Wasser eine Anzahl von verschiedenen Strukturen annehmen. Im Phasendiagramm sind alleine 10 unterschiedliche Sorten von kristallinem oder polymorphen Eis zu unterscheiden, die teilweise bei sehr hohen Drücken entstehen [15]. Eine Eigenschaft, die für die vorliegende Arbeit von Bedeutung ist, ist die ungewöhnlich hohe Dielektrizitätskonstante (DK) ϵ , die unter Normalbedingungen einen Wert von $\epsilon = 78.5$ besitzt [16].

Die genannten Eigenschaften von Wasser sind eng mit der Existenz der Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft, die stark direktional sind und die gegenseitige Anordnung benachbarter Moleküle stabilisieren. Die Bindungsenergie der Wasserstoffbrücken beträgt ca. 21 kJ/mol pro Bindung und liegt damit zwischen der schwachen van-der-Waals Wechselwirkung (ca. 1.25 kJ/mol) und der starken kovalenten Molekülbindung (ca. 400 kJ/mol). Die Wasserstoffbrücken erlauben es den Molekülen, ein Netzwerk aufzubauen, das kooperative Phänomene ermöglicht. In der Natur gibt es eine Vielzahl von Molekülen, die Wasserstoffbrücken ausbilden. Wasser besitzt dabei allerdings mit seiner Symmetrie (C_{2v}) und seiner Größe (ca. 3 \AA) die Möglichkeit, ein geschlossenes Netzwerk auszubilden. Obwohl durch thermische Bewegungen das Netzwerk in der flüssigen Phase nicht ideal ausgebildet ist, wurde in Computersimulationen gefunden [17], daß Wasser oberhalb der kritischen Perkolationsgrenze liegt, d.h., daß es geschlossene Pfade über wasserstoffbrückegebundene Moleküle gibt, die makrosko-

pische Dimensionen umschließen. Unter den Flüssigkeiten kommt Wasser somit eine Sonderstellung zu. Vergleicht man es z.B. mit den beiden Hydriden Wasserstofffluorid (HF) und Ammonium (NH_3), die ebenfalls beide Wasserstoffbrücken ausbilden, so findet man bei HF, daß es pro Molekül nur zwei Wasserstoffbrücken besitzen kann (eine *donierte* und eine *akzeptierte*) und somit nur Zick-Zack Ketten, also kein Netzwerk, in der Flüssigkeit realisiert werden können. NH_3 könnte zwar drei Wasserstoffbrücken von Nachbarmolekülen aufnehmen, sowie drei Bindungen anbieten, aber die Größe des Moleküls macht diese Bindungskonfigurationen energetisch ungünstig und unterdrückt somit insgesamt die Ausbildung eines Netzwerkes [14].

Abgesehen von seiner biologischen und geologischen Bedeutung kommt Wasser in vielen weiteren Aspekten große Bedeutung zu. So ist man bei vielen Anwendungen darauf angewiesen, Stoffe in ihrem gelösten Zustand miteinander reagieren zu lassen, bzw. Wasser als Transportmedium für gelöste Stoffe zu verwenden. In Bezug auf chemische Reaktionen ist zu erwähnen, daß viele Redoxreaktionen in wässriger Lösung stattfinden. Bei diesen und anderen Ladungstransferreaktionen spielt Wasser eine überaus wichtige Rolle bezüglich der Reaktionsraten. Durch die Fluktuationen der Wasserdipole wird die Übergangswahrscheinlichkeit des Ladungstransfers von einem auf den anderen Reaktionspartner determiniert [18, 19]. In der technischen Anwendung kommt Wasser eine wichtige Rolle für den Protonentransport zu. Beispielsweise wird in der Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle (PEM-FC) ein großer Anteil des Protonentransports von der Anode zur Kathode durch Wasser geleistet, das in Polymerporen gespeichert ist.

Diese kurze und natürlich unvollständige Darstellung zeigt bereits, daß Wasser eine bedeutende Stellung in vielen Bereichen zukommt. Ein Verständnis seiner Eigenschaften und seines Verhaltens in Anwesenheit von gelösten Stoffen sollte daher zu einem Verständnis für eine Vielfalt von Phänomenen führen.

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, die mikroskopischen dielektrischen Eigenschaften von Wasser zu untersuchen, wie sie bei Ladungstransferreaktionen, Solvations- und Relaxationsphänomenen von entscheidender Bedeutung sind. In der klassischen Beschreibungsweise dieser Phänomene geht man oft davon aus, daß Wasser (oder allgemein, das polare Lösungsmittel) als ein Kontinuum aufgefaßt werden kann, das nur durch seine makroskopische Dielektrizitätskonstante ϵ charakterisiert ist. Diese Vorgehensweise mag für bestimmte Bulk¹ Eigenschaften gerechtfertigt sein, da hierfür gemittelte Größen ausreichen können (z.B. das gemittelte elektrische Feld eines mit reinem Wasser gefüllten Kondensators). Möchte man aber auf einer mikroskopischen Längenskala eine detaillierte Beschreibung von Lösungsvorgängen oder Abschirmeffekten geben, so braucht man eine Möglichkeit, die Dipolfluktuationen der Wassermoleküle oder die Wechselwirkung einzelner Moleküle mit gelösten Ionen in die Beschreibung mit einzubeziehen. Um die mikroskopischen dielektrischen Eigenschaften von polaren Lösungsmitteln zu charakterisieren, wurde in der Schule von R. R. Dogonadze ein Formalismus entwickelt, der die lokale Struktur, und damit die Abweichungen der

¹Bulk wird in dieser Arbeit verwendet, um das Innere (inneres Volumen) des Mediums zu beschreiben, d.h., daß keine Oberflächen- oder Störstelleneffekte vorhanden sind.

gemittelten Bulk Eigenschaften, des Lösungsmittels in Form des dielektrischen Tensors $\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ beinhaltet² [25, 26, 27]. Diese Art der Beschreibungsweise wurde mit dem Begriff *nichtlokale Elektrostatik* bezeichnet. Unter der Annahme der Isotropie und Homogenität des Lösungsmittels sowie der Annahme, daß die Störungen der Gleichgewichtsfluktuationen durch gelöste Ionen oder Dipole klein sind, kann der Tensor Fourier-transformiert und auf seinen Longitudinalanteil, $\epsilon(k)$, reduziert werden. Zu dem Zeitpunkt, als diese Form der Beschreibung entwickelt wurde, waren noch keine realistischen mikroskopischen Wechselwirkungspotentiale für Wasser bekannt. Zudem waren die statistischen Beschreibungsweisen sowie Computersimulationen noch nicht weit genug entwickelt, um die dielektrische Funktion explizit bestimmen zu können. Es wurde daher eine *plausible* Näherung für $\epsilon(k)$ vorgeschlagen, mit der man viele Probleme aus der Elektrostatik lösen konnte [28]. Hierbei wurde angenommen, daß die Korrelationen der Polarisationsfluktuationen räumlich exponentiell abnehmen. Die daraus resultierende dielektrische Funktion besitzt die Form einer Lorentzfunktion

$$\epsilon(k) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon - \epsilon_{\infty}}{1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_{\infty}} \lambda^2 k^2} \quad (1.1)$$

Hierbei ist ϵ die makroskopische DK und ϵ_{∞} die DK, mit der hochfrequente Ladungsänderungen vom Wasser noch abgeschirmt werden können. Dieser Anteil beruht auf der elektronischen Polarisierbarkeit der Wassermoleküle, die jedem Ladungswechsel annähernd instantan folgen kann. Die Konstante λ ist die Korrelationslänge der Polarisationsfluktuationen. Im Fourier k -Raum stellt Gl. 1.1 einen monoton interpolierenden Ausdruck dar, wobei für kleine k (große Abstände im Ortsraum) die makroskopische DK und für große k (kleine Abstände im Ortsraum) der Hochfrequenzlimes der DK angenommen wird³. Für Wasser wurde die Korrelationslänge λ zwischen 3\AA und 7\AA angenommen [28, 36], d.h. innerhalb der ersten und zweiten Solvatschale werden die Polarisationsfluktuationen als miteinander korreliert betrachtet. Mit dieser Näherung für $\epsilon(k)$ wurde eine Reihe von elektrostatischen Phänomenen in Wasser untersucht, wie z.B. die Abschirmung der ionischen elektrischen Felder [28], Wechselwirkungsenergien von gelösten Ionen [25], Hydratationsenergien [36], Überführungsenergien von Ionen zwischen verschiedenen Lösungsmitteln [36], Aktivitätskoeffizienten von starken Elektrolyten [28, 37] sowie Reorganisationsenergien [38]. Mit der Weiterentwicklung statistischer Methoden und numerischer Verfahren sowie der Bestimmung von realistischen intra- und intermolekularen Wechselwirkungspotentialen, wurde der phänomenologische Ausdruck, Gl. 1.1, für den Fall polarer Flüssigkeiten in Frage gestellt.

Die erste Computersimulation [39] der longitudinalen dielektrischen Funktion polarer

²Neben Flüssigkeiten wird das Konzept des dielektrischen Tensors auch auf andere Medien angewandt, wie z.B. auf Festkörper [20, 21] und Plasmen [22, 23, 24], um die lineare Antwort des Systems auf kleinere äußere Störungen zu beschreiben.

³Monoton fallende dielektrische Funktionen wurden für polare Flüssigkeiten z.B. ebenfalls in Ref.[29, 30] angenommen, bzw. in Theorien für elektrisch nicht-leitende Medien [31] und Halbleiter [32, 33, 34, 35] gefunden.

Flüssigkeiten wurde für das Stockmayer Modellsystem durchgeführt⁴, welches polare Flüssigkeiten durch Punktdipole modelliert, die über das elektrostatische Dipol-Dipol-Potential sowie über ein Lenard-Jones Potential miteinander wechselwirken. Durch den abstoßenden Teil des Lenard-Jones Potentials wird ein *molekularer Radius* festgelegt. Der attraktive Teil berücksichtigt van-der-Waals Wechselwirkungen der Moleküle. Das Resultat, das aus dieser Simulation hervorging, entspricht nicht der Beschreibung durch Gl. 1.1: Die dielektrische Funktion zeigte dabei einen Anstieg ihrer Werte im Bereich sehr kleiner Wellenzahlen, der im positiven Bereich in eine Divergenz führte. Für größere k -Werte nahm $\epsilon(k)$ nur noch negative Werte an. Für den Fall geschmolzener Salze war bereits in einer früheren Computersimulation eine ähnliche Form der dielektrischen Funktion gefunden worden [41, 42], die später ebenfalls in einer theoretischen Arbeit bestätigt wurde [43]. Dieses Ergebnis war zunächst entgegengesetzt der physikalischen Intuition, da eine negative DK bedeutet, daß das elektrische Feld der Induktion entgegengesetzt ist. Für den Fall der geschmolzenen Salze konnte dieses Verhalten jedoch anschaulich interpretiert werden durch die alternierende Schalenstruktur aus positiven und negativen Ionen um ein zentrales Ion herum. Für den Fall polarer Flüssigkeiten jedoch konnte keine *einfache anschauliche* Erklärung gegeben werden, da (i) das elektrische Feld einer *externen* Ladung nicht vollständig durch die Wassermoleküle abgeschirmt wird und (ii) die interne molekulare Struktur die Geometrie der gebundenen Ladungsdichte in einer Solvatschale stark beeinflusst. Für den Fall eines Systems, bestehend aus reinen Punktdipolen, konnte jedoch gezeigt werden, daß für große molekulare Dipolmomente ein negativer Bereich im longitudinalen Anteil von $\epsilon(k)$ (parallel zu dem k -Vektor) erwartet werden kann [44].

Mit Hilfe statistischer Theorien polarer Flüssigkeiten wurde dieses Ergebnis weitestgehend reproduziert. Hierbei wurden anfangs jedoch keine molekularen Modelle betrachtet, die eine innere Struktur besitzen, sondern es wurden effektive, auf Multipolentwicklungen beruhende, intermolekulare Wechselwirkungspotentiale betrachtet, wie z.B. rein dipolare Flüssigkeiten [45, 46] oder polarisierbare Dipol-Quadrupol-Modelle [47]. Die Ausdehnung der Moleküle wurde hierbei durch eine harte Kugel simuliert. Diese spezielle Form der Repräsentierung der Moleküle führte in jedem Fall (bei großen Dipolmomenten) auf einen negativen Grenzwert, $\epsilon(k \rightarrow \infty) < 0$, was der physikalischen Betrachtungsweise entgegengesetzt ist. Zerlegt man ein externes elektrisches Feld in seine Fourier Komponenten, so ist es anschaulich plausibel, daß für sehr kleine Wellenlängen ($2\pi/k$ kleiner als molekulare Dimensionen) die polare Flüssigkeit das Feld nur noch mit ihrer elektronischen Polarisierbarkeit abschirmen kann. Daher sollte der Grenzwert für große Wellenzahlen der Hochfrequenzlimes der DK, ϵ_∞ , sein und somit im positiven Bereich liegen. Dies würde einen zweiten Divergenzpunkt auf der k Achse implizieren.

Mit der Weiterentwicklung der statistischen Theorien wurde es möglich, auch *Site-Site-Wechselwirkungsmodelle* zu behandeln. Hierbei wurden die Moleküle durch starr mit-

⁴In der Computer Simulation von Pollock und Alder [40] für die wellenzahlabhängige dielektrische Funktion wurde nicht unterschieden zwischen longitudinaler und transversaler Funktion. Die Resultate wurden erst in der späteren Arbeit [39] differenziert betrachtet.

einander verbundene Punktzentren repräsentiert, die Partiaalladungen tragen, wodurch molekulare Multipolmomente erzeugt werden. Die Moleküle wechselwirken miteinander über das Coulombpotential sowie über einen Nicht-Coulombanteil, der semiempirisch gefunden wird oder an Ergebnisse aus *ab initio* Rechnungen angepaßt wird. In der ersten theoretischen Arbeit [48, 49], in der $\epsilon(k)$ für ein *Site-Site-Wechselwirkungsmodell* bestimmt wurde, konnte dieser zweite Divergenzpunkt gefunden werden. Im kleinen k Bereich zeigten diese Ergebnisse denselben qualitativen Verlauf wie die Ergebnisse aus früheren Rechnungen: von dem Wert der makroskopischen DK stieg $\epsilon(k)$ monoton bis zu dem ersten Divergenzpunkt. Für ein molekulares Modell von Wasser lag dieser Punkt bei $k \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$. Bis zu dem zweiten Divergenzpunkt bei $k \approx 12.5 \text{ \AA}^{-1}$ zeigte $\epsilon(k)$ ein negatives Vorzeichen und für $k > 12.5 \text{ \AA}^{-1}$ fiel $\epsilon(k)$ monoton auf $\epsilon(k \rightarrow \infty) = 1$ (da in allen Modellen, für die bisher $\epsilon(k)$ bestimmt wurde, keine elektronische Polarisierbarkeit berücksichtigt wurde, ist $\epsilon_\infty = 1$).

Somit liegen sowohl aus Computersimulationen als auch statistischen Theorien Ergebnisse für $\epsilon(k)$ vor, die der phänomenologischen Beschreibung durch Gl. 1.1 widersprechen. Da mit Hilfe dieser einfachen Gleichung eine Reihe von experimentellen Ergebnissen, z.B. für Hydratationsenergien, erstaunlich gut wiedergegeben werden konnte, stellt sich die Frage, wie sich diese Ergebnisse ändern, wenn man in dem Formalismus der nichtlokalen Elektrostatik ein $\epsilon(k)$ mit negativem Bereich berücksichtigt. Erste numerische Abschätzungen legen nahe, daß die Werte der Hydratationsenergien *dramatisch* überhöht herauskommen [50]. Für kleine Ionen beträgt die Diskrepanz zwischen Experiment und theoretischem Ergebnis einen Faktor von ≈ 10 ! Dieser Unterschied konnte bislang nicht erklärt werden und gab Anlaß zu der Vermutung, daß für Hydratationsenergien andere Effekte evtl. von großer Bedeutung seien, wie z.B. dielektrische Sättigung, also nichtlineare Effekte.

Die Form der dielektrischen Funktion, wie sie aus Computersimulationen [39, 44, 51, 52] und statistischen Theorien [45, 46, 47, 48, 49] erhalten wurde, gab auch Anlaß zu Kritik [50]. Hierbei war speziell das monoton anwachsende Verhalten im sehr kleinen k -Bereich umstritten. In Ref.[50] wurde die starke Sensibilität von $\epsilon(k)$ in diesem Bereich diskutiert. Zum Beispiel wurde die Methode der direkten Fouriertransformation der radialen Verteilungsfunktionen kritisiert, wobei gezeigt werden konnte, daß durch eine kleine Variation der Integrationsgrenzen im Fourier Integral ein qualitativ entgegengesetztes Verhalten gefunden werden kann. Dies besagt, daß man in einer Computersimulation ein extrem großes System simulieren müßte, in dem die radialen Verteilungsfunktionen für den größtmöglichen Abstand in dem System den Bulkwert, $g_{ij}(r \rightarrow \infty) = 1$ exakt annehmen.

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, die Problematik der nichtlokalen dielektrischen Funktion von Wasser neu zu bearbeiten und die Diskrepanzen, die zwischen Experimenten und Voraussagen aus der nichtlokalen Elektrostatik gefunden wurden, zu untersuchen. Hierzu soll ein zu den bisherigen Computersimulationsverfahren alternativer Weg zur Bestimmung der dielektrischen Funktion beschritten werden. Als Erweiterung zu den vorhergehenden Arbeiten, in denen stets starre Repräsentationen der Moleküle betrachtet wurden, soll hier das Modell eines flexiblen Wassermoleküls

verwendet werden, wodurch ein weiterer Polarisationsfreiheitsgrad beschrieben wird⁵. Weiterhin werden die Polarisationsfluktuationen nicht durch das molekulare Dipolmoment, sondern die Polarisations-Ladungsdichte beschrieben, was eine konsistentere Beschreibungsweise darstellt. Hierzu ist es ebenfalls notwendig zu untersuchen, inwieweit die Randbedingungen in den Computersimulationen, die eingeführt werden müssen, um die langreichweitigen Coulomb Wechselwirkungen zu berücksichtigen, für die gewählte Beschreibungsweise der Polarisation einen Einfluß auf die erhaltenen Resultate haben. Mit Hilfe der aus der Computersimulation bestimmten dielektrischen Funktion sollen elektrostatische Größen bestimmt werden. Eine wichtige Fragestellung wird dabei sein, ob es möglich ist, die theoretischen Werte mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang zu bringen, bzw. was der Grund für die auftretenden Diskrepanzen ist. Um den möglichen Einfluß der dielektrischen Sättigung zu untersuchen, sollen Computersimulationen durchgeführt werden, in denen explizit die dielektrische Antwort auf ein externes elektrisches Feld untersucht wird. Der Vergleich mit realistischen ionischen Feldern erlaubt dann eine Abschätzung der Sättigungseffekte. Weiterhin wird eine einfache, theoretische Beschreibungsweise vorgeschlagen, die es erlaubt, einen geschlossenen analytischen Ausdruck für die dielektrische Funktion zu erhalten, wie sie aus den Daten der Computersimulation erhalten wurde. Innerhalb einer Störungsrechnung wird diese Beschreibung ebenfalls auf die nichtlineare dielektrische Antwort erweitert.

⁵In methodischen Studien [53, 54] wurde der deutliche Einfluß der intramolekularen Freiheitsgrade auf Struktur und Dynamik untersucht.

Kapitel 2

Die Nichtlokale Elektrostatik

2.1 Allgemeine Formulierung

In der lokalen Elektrostatik werden die drei grundlegenden Felder, die Induktion \mathbf{D} , das interne elektrische Feld \mathbf{E} und die Polarisation \mathbf{P} durch integrale Größen miteinander verknüpft [55]

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \epsilon \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad , \quad \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi}(\epsilon - 1)\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad , \quad \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi}\chi\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

wobei die Felder makroskopisch gemittelte Größen sind. ϵ ist die makroskopische Permeabilitätskonstante (oder auch Dielektrizitätskonstante) und $\chi = 1 - 1/\epsilon$ die makroskopische Suszeptibilität. Durch die Form der Mittelung ist es dabei nicht möglich eine innere Struktur des Dielektrikums zu berücksichtigen.

Um die lokalen Abweichungen der Struktur des Dielektrikums von den Bulkeigenschaften zu berücksichtigen, können die Glm. 2.1 verallgemeinert werden. Hierbei wird berücksichtigt, daß die Felder der *lhs* in Gl. 2.1 nicht nur von den Feldern der *rhs* am Ort \mathbf{r} , sondern ebenfalls von den Feldern aus einer gewissen Umgebung \mathbf{r}' determiniert werden. Diese *nichtlokale* Beschreibung führt auf das System von Integralgleichungen [26, 56]

$$D_\alpha(\mathbf{r}, t) = \int_{V'} \int_{-\infty}^t d\mathbf{r}' dt' \epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') E_\beta(\mathbf{r}', t') \quad (2.2)$$

$$P_\alpha(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi} \int_{V'} \int_{-\infty}^t d\mathbf{r}' dt' (\epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') - \delta_{\alpha\beta}) E_\beta(\mathbf{r}', t') \quad (2.3)$$

$$P_\alpha(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi} \int_{V'} \int_{-\infty}^t d\mathbf{r}' dt' \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') D_\beta(\mathbf{r}', t') \quad (2.4)$$

Hierbei sind $\alpha, \beta = x, y, z$ die kartesischen Vektorkomponenten¹. Die Konstanten ϵ und χ aus Gl. 2.1 sind durch Tensoren zweiter Ordnung ersetzt worden, wobei

$$\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \delta_{\alpha\beta} - \epsilon_{\alpha\beta}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \quad (2.5)$$

$\epsilon_{\alpha\beta}^{-1}$ steht hierbei für den inversen dielektrischen Tensor. Aufgrund der Invarianz gegenüber zeitlichen Verschiebungen können die Tensoren nur von der Differenz $t - t'$ abhängen, wobei aus dem Kausalitätsprinzip zusätzlich folgt, daß $t > t'$. Da das externe Feld $\mathbf{E}^{(0)}$ (d.h. das elektrische Feld der Ladungsverteilung im Vakuum) in vielen Fällen mit der Induktion identifiziert werden kann², ist Gl. 2.4 für praktische Anwendungen besonders nützlich. Der Ursprung des nichtlokalen Verhaltens liegt dabei in den Korrelationen der Polarisationsfluktuationen wobei Beiträge zu den Integralen in Gln. 2.2- 2.4 aus dem Gebiet \mathbf{r}' um den Punkt \mathbf{r} kommen, in dem $\mathbf{P}(\mathbf{r})\mathbf{P}(\mathbf{r}') \neq 0$ ist.

Für den allgemeinen Fall ist die Bestimmung der nichtlokalen Tensoren ein sehr kompliziertes Problem [56, 58, 59]. Ist das Dielektrikum jedoch homogen, so hängen die Tensoren nur von dem relativen Abstand, $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$, benachbarter Punkte ab und die Gln. 2.2- 2.4 können durch eine Fourier Transformation³ vereinfacht werden

$$\mathcal{A}_\alpha(\mathbf{k}, \omega) = \mathcal{R}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) \mathcal{I}_\beta(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.6)$$

wobei \mathcal{A} und \mathcal{I} die Fourier Transformation der Vektorfelder und \mathcal{R} die Transformation der Tensoren aus den Gln. 2.2- 2.4 symbolisiert. Ist das Medium ebenfalls isotrop, so können die Tensoren weiterhin vereinfacht werden, indem sie in ihren longitudinalen und transversalen Anteil aufgespalten werden

$$\mathcal{R}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} \mathcal{R}(k, \omega) + \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} \right) \mathcal{R}_\perp(k, \omega) \quad (2.7)$$

wobei

$$\mathcal{R}(k, \omega) = \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} \mathcal{R}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.8)$$

$$\mathcal{R}_\perp(k, \omega) = \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} \right) \mathcal{R}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.9)$$

¹Es wird hierbei die Einstein Konvention benutzt, bei der über doppelt auftretende Indizes summiert wird.

²In Ref.[57] wurde gezeigt, daß die Induktion mit dem externen Feld übereinstimmt, wenn die Äquipotentialflächen des externen Feldes mit der Symmetrie des Mediums übereinstimmen. Bspw. für sphärisch symmetrische Monopole ist dies in einem sphärischen Hohlraum erfüllt. Hingegen stimmt dies nicht für Dipol- oder höhere Multipolfelder.

³Für die Fourier Transformationen einer Funktion f werden in dieser Arbeit die Konventionen verwendet

$$f(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} d\omega f(\mathbf{k}, \omega) e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)} \quad \xleftrightarrow{\mathcal{FT}} \quad f(\mathbf{k}, \omega) = \int d\mathbf{r} dt f(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)}$$

In nichtmagnetischen Medien und für den Fall, daß die auftretenden Frequenzen klein genug sind, um Retardierungseffekte auszuschließen, sind lediglich die longitudinalen Komponenten der Tensoren $\epsilon_{\alpha\beta}$ und $\chi_{\alpha\beta}$ von Bedeutung. Dies kann am einfachsten veranschaulicht werden, indem man eine externe Ladungsverteilung $\rho_e(\mathbf{r}, t)$ annimmt, die mit der Induktion $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$ über die Maxwell-Gleichungen verknüpft ist

$$\nabla \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = 4\pi \rho_e(\mathbf{r}, t) \quad \xleftrightarrow{\mathcal{FT}} \quad \hat{\mathbf{k}} \mathbf{D}(k, \omega) = \frac{4\pi}{ik} \rho_e(k, \omega) \quad (2.10)$$

wobei $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ ein Einheitsvektor ist⁴. Aus der Fourier Repräsentation sieht man, daß die Induktion nur eine longitudinale Komponente und folglich auch die Polarisation nur einen longitudinalen Anteil besitzen kann⁵. Die resultierenden Gleichungen für die Felder reduzieren sich somit auf algebraische Gleichungen, die lokal im Fourier k - und ω -Raum sind

$$D(k, \omega) = \epsilon(k, \omega) E(k, \omega) \quad (2.11)$$

$$P(k, \omega) = (\epsilon(k, \omega) - 1) E(k, \omega) \quad (2.12)$$

$$P(k, \omega) = \chi(k, \omega) D(k, \omega) \quad (2.13)$$

Die komplexwertige Suszeptibilitätsfunktion $\chi(k, \omega)$ wird auch dielektrische Antwortfunktion genannt, da sie die Polarisation des Mediums als Funktion einer externen Ladungsverteilung beschreibt, die oftmals als bekannt vorausgesetzt werden kann.

Der Imaginärteil der dielektrischen Antwortfunktion kann mit Hilfe des Fluktuations-Dissipations-Theorems (FDT) [60, 61] bestimmt werden

$$\text{Im}\{\chi(k, \omega)\} = \frac{\text{Im}\{\epsilon(k, \omega)\}}{|\epsilon(k, \omega)|^2} = \frac{2\pi}{\hbar} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) S(k, \omega) \quad (2.14)$$

wobei \hbar das Planck'sche Wirkungsquantum und $\beta = 1/k_B T$ die inverse Temperatur in Energieeinheiten ist (für die Ableitung dieser allgemeinen Form des FDT siehe Anhang A.1). In dem Fall, wo nur Bewegungen auftreten, die klassisch beschrieben werden können, d.h. $\omega \ll 1/\beta\hbar$, kann die Exponentialfunktion in Gl. 2.14 nach kleinen Argumenten entwickelt werden. Dies ergibt die klassische Form des FDT

$$\frac{\text{Im}\{\epsilon(k, \omega)\}}{|\epsilon(k, \omega)|^2} = 2\pi\beta\omega S(k, \omega) \quad (2.15)$$

⁴Symbolisch wird $\xleftrightarrow{\mathcal{FT}}$ gebraucht, um die äquivalente Darstellung im Orts- und Fourier k -Raum zu bezeichnen.

⁵Aus diesem Grund befaßt sich die vorliegende Arbeit hauptsächlich mit der longitudinalen Komponente der dielektrischen Antwort. Der transversale Anteil soll lediglich zu einem qualitativen Vergleich bestimmt werden.

Dies Verfahren ist formell identisch mit dem Übergang von der quantenmechanischen zur klassischen statistischen Mechanik, d.h. im Grenzfall $\hbar \rightarrow 0$. Hierbei ist $S(k, \omega)$ der longitudinale Anteil des polaren Strukturfaktors, der die Korrelationsfunktion der longitudinalen Polarisationsfluktuationen darstellt

$$S(k, \omega) = \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} S_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) \quad (2.16)$$

$$= V^{-1} \langle P(\mathbf{k}, \omega) P^*(\mathbf{k}, \omega) \rangle \quad (2.17)$$

$$= \frac{1}{V} \frac{\langle \rho_B(\mathbf{k}, \omega) \rho_B^*(\mathbf{k}, \omega) \rangle}{k^2} \quad (2.18)$$

Dabei ist V das Systemvolumen. Es ist jedoch zu beachten, daß die Strukturfaktoren in Gl. 2.14 und Gl. 2.15 miteinander nicht identisch sind, da sie unterschiedliche Symmetrieeigenschaften besitzen. Dieser Punkt wird ausführlich in Abschn. 4.9 diskutiert.

Der Imaginärteil der dielektrischen Antwortfunktion beschreibt den dielektrischen Verlust, d.h. den Anteil der externen Feldenergie, der in die Anregung innerer Freiheitsgrade des Dielektrikums gesteckt wird. Der Realteil beschreibt die effektive Mediumspolarisation in Abhängigkeit des externen Feldes. Aus der Analytizität der Antwortfunktion folgt, daß Real- und Imaginärteil über die Kramers-Kronig-Relationen miteinander verknüpft sind [62]

$$\text{Re}\{\chi(k, \omega)\} = 1 - \frac{\text{Re}\{\epsilon(k, \omega)\}}{|\epsilon(k, \omega)|^2} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \frac{\text{Im}\{\epsilon(k, \omega')\}}{|\epsilon(k, \omega')|^2} d\omega' \quad (2.19)$$

Die Antwortfunktion für den statischen Fall ergibt sich daraus durch Frequenzintegration des Imaginärteils

$$\chi(k) = 1 - \frac{1}{\epsilon(k)} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \frac{\text{Im}\{\epsilon(k, \omega)\}}{|\epsilon(k, \omega)|^2} \quad (2.20)$$

wobei $\epsilon(k) = \epsilon(k, \omega = 0)$ die statische dielektrische Funktion ist.

In thermodynamisch stabilen Systemen ist der Verlustanteil positiv definit, was bedeutet, daß aus dem Medium keine Energie in das externe Feld übertragen wird [63]. Mit Gl. 2.20 folgt daraus die Bedingung $\chi(k) > 0$, was nur erfüllt sein kann, wenn gilt

$$\epsilon(k) > 1 \quad \text{oder} \quad \epsilon(k) < 0 \quad (2.21)$$

Bisher wurden keine physikalischen Systeme bzw. Gedankenexperimente gefunden, die nahelegen würden, daß die dielektrische Funktion $\epsilon(k, \omega)$ eine Antwortfunktion

darstellt⁶, was einen negativen Bereich in $\epsilon(k)$ somit nicht ausschließt. Dies ist anders für $k = 0$ ⁷. Die Kramers-Kronig-Relation lautet in diesem Fall

$$\epsilon - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \text{Im}\{\epsilon(k=0, \omega)\} \quad (2.22)$$

was im makroskopischen Fall zu der einzigen Einschränkung, $\epsilon(k=0) > 1$, führt. Für $k \neq 0$ gibt es somit als *verbotenes* Intervall $\epsilon(k \neq 0) \notin [0, 1]$, während für $k = 0$ zusätzlich der negative Halbraum ausgeschlossen ist. Für den Fall, daß Argumente dafür gefunden würden, daß ebenfalls $\epsilon(k, \omega)$ eine Antwortfunktion ist, würde ebenfalls für $k \neq 0$ der negative Wertebereich für $\epsilon(k)$ ausgeschlossen.

Kombiniert man Gl. 2.20 mit Gl. 2.14, so können die statischen Größen ebenfalls durch den polaren Strukturfaktor ausgedrückt werden

$$1 - \frac{1}{\epsilon(k)} = \int_0^\infty \frac{4}{\hbar\omega} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) S(k, \omega) d\omega \quad (2.23)$$

bzw. für den klassischen Fall mit Hilfe von Gl. 2.15

$$1 - \frac{1}{\epsilon(k)} = 4\beta \int_0^\infty S(k, \omega) d\omega \quad (2.24)$$

$$= 4\pi\beta S(k) \quad (2.25)$$

2.2 Näherungen

Durch Gl. 2.4 wird ein allgemeiner Ausdruck für die Polarisation, \mathbf{P} , als Funktion der Induktion, \mathbf{D} , gegeben. Hierbei kann \mathbf{D} als Funktion einer beliebigen Ladungsverteilung mit endlichem Volumen aufgefaßt werden. Hierbei ist $\chi_{\alpha\beta}$ i.allg. nicht nur

⁶Hierbei ist der Begriff der Antwortfunktion, \mathcal{R} (Response), definiert durch die Beziehung $\delta\mathcal{A} = \mathcal{R}\delta\mathcal{I}$, wobei $\delta\mathcal{A}$ (Answer) die Antwort des Systems auf eine kontrollierbare, kleine Störung, $\delta\mathcal{I}$ (Influence), ist [64]. Betrachtet man die nichtlokale Beziehung zwischen Polarisation und elektrischem Feld, $P(k, \omega) = (\epsilon(k, \omega) - 1)E(k, \omega)$, so erkennt man, daß $(\epsilon(k, \omega) - 1)$ keine Antwortfunktion sein kann, da $E(k, \omega)$ keine von außen kontrollierbare Größe darstellt. Würde man versuchen, das k -abhängige elektrische Feld zu kontrollieren, so müßte man innerhalb des Dielektrikums externe Ladungen verschieben können. Hierdurch würde sich jedoch die Polarisation ebenfalls wieder ändern, worauf das elektrische Feld reagieren würde, was auf ein selbstkonsistentes Problem führt. Betrachtet man auf der anderen Seite die Beziehung zwischen Polarisation und Induktion, $P(k, \omega) = \chi(k, \omega)D(k, \omega)$, so ist klar, daß $\chi(k, \omega)$ eine Antwortfunktion ist, da D mit der äußeren Ladungsverteilung $\rho_e(k, \omega)$ verknüpft ist, die als beliebig vorgegeben und damit kontrollierbar betrachtet werden kann.

⁷Für diesen Fall kann man sich Kondensatorexperimente vorstellen, bei denen (i) das elektrostatische Potential Φ zwischen den Kondensatorplatten oder (ii) die Ladungsdichte ρ_e auf den Kondensatorplatten kontrolliert wird. Hierdurch kann die makroskopische Polarisation durch (i) das elektrische Feld, $\mathbf{P} = (\epsilon - 1)\mathbf{E} = -(\epsilon - 1)\nabla\Phi$ oder (ii) die Induktion $\mathbf{P} = \chi\mathbf{D} = 4\pi\chi \int d\mathbf{r} \rho_e$ kontrolliert werden.

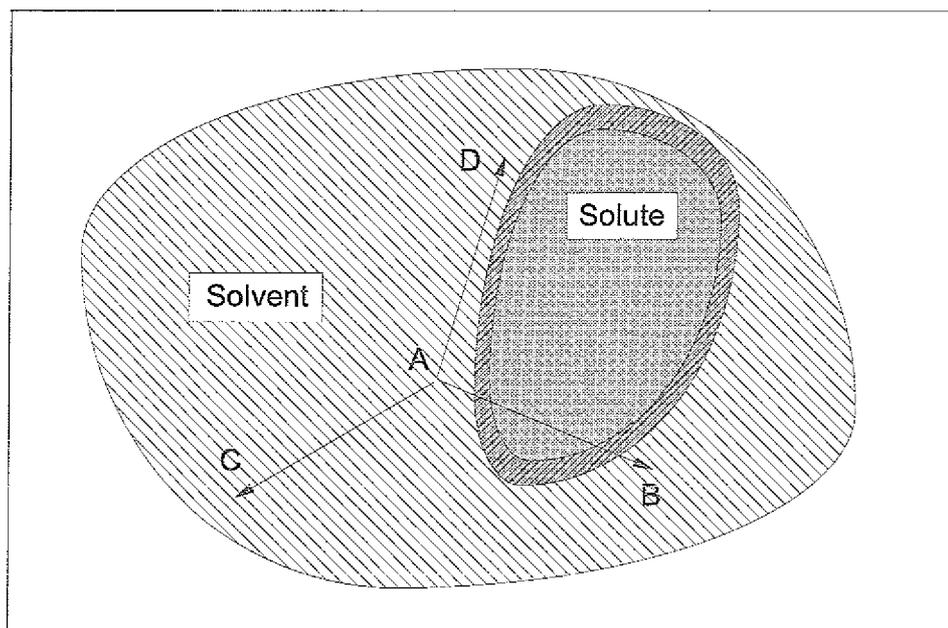


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines gelösten Teilchens in einer polaren Flüssigkeit. I.allg. werden die Korrelationsfunktionen der Polarisationsfluktuationen $\langle \mathbf{P}(\mathbf{r}_A)\mathbf{P}(\mathbf{r}_B) \rangle$, $\langle \mathbf{P}(\mathbf{r}_A)\mathbf{P}(\mathbf{r}_C) \rangle$ und $\langle \mathbf{P}(\mathbf{r}_A)\mathbf{P}(\mathbf{D}) \rangle$ verschieden voneinander sein. In der ICA-Näherung wird angenommen, daß die 3 Korrelationsfunktionen identisch sind mit der freien Korrelationsfunktion der Bulk-Flüssigkeit, $\langle \mathbf{P}(\mathbf{r})\mathbf{P}(\mathbf{r}') \rangle$

abhängig von dem relativen Abstandsvektor, $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$, sondern ebenfalls von der absoluten Koordinate, $(\mathbf{r} + \mathbf{r}')/2$, wie schematisch in Abb. 2.1 dargestellt ist. Um ein eingebettetes Objekt herum werden die Fluktuationen der Polarisation am Punkt A verschieden korreliert sein mit den Fluktuationen an den Punkten B, C und D. Eine exakte Beschreibung der Polarisation würde also die Form, sowie die Ladungsverteilung auf einem eingebetteten Objekt mit einbeziehen müssen. Um einen allgemeinen Ausdruck für die dielektrische Antwortfunktion einer bestimmten Flüssigkeit verwenden zu können, macht man daher oft die im folgenden diskutierten Annahmen.

2.2.1 Die ICA-Näherung

Die Näherung der eingebetteten Ladungsverteilung (ICA)⁸ kann in zwei Teilschritte zerlegt werden:

(i) Die nichtlokale dielektrische Antwort soll linear sein, d.h. die Form der Gln. 2.2- 2.4 soll gültig sein. Dies schließt Effekte der dielektrischen Sättigung aus, wie sie für kleine, hochgeladene Ionen zu erwarten ist. Durch die Annahme des linearen Verhaltens wird

⁸Aus dem Englischen: *Immersed Charge Approximation* (ICA).

die theoretische Beschreibung elektrostatischer Phänomene in Flüssigkeiten stark vereinfacht. Eine eingehende Analyse dieser Näherung wird in Kap. 5 vorgenommen.

(ii) Die Einbettung eines Objektes in die Flüssigkeit, soll deren Gleichgewichtsfuktuationen in der Polarisation außerhalb des Objektvolumens nicht ändern. Ist die reine Flüssigkeit homogen und isotrop, so kann die dielektrische Antwortfunktion auch in Anwesenheit des Objektes in einen longitudinalen, χ , und einen transversalen, χ_{\perp} , Anteil aufgespalten werden. Diese Näherung ist eine Verschärfung von (i), da nicht nur die Ladungsgröße eines Objektes, sondern ebenfalls dessen Volumenverdrängung als kleine Störung der Flüssigkeit betrachtet wird.

2.2.2 Modelle für die externe Ladungsverteilung

Ist die dielektrische Antwortfunktion, $\chi(k)$, bekannt, so kann mit Hilfe eines geeigneten Modells für die externe Ladungsdichteverteilung, $\rho_e(k)$, mit Hilfe der Relation $\rho_b(k) = -\chi\rho_e(k)$ die Polarisationsladungsdichte, $\rho_b(k)$ ⁹, bestimmt werden, die die Antwort des Mediums auf die äußere elektrische Störung darstellt. Das einfachste Modell¹⁰ ist das *Punktladungsmodell*, ρ_P

$$\rho_P(\mathbf{r}) = q\delta(\mathbf{r}) \quad \xleftrightarrow{\mathcal{FT}} \quad \rho_P(k) = q \cdot 1 \quad . \quad (2.26)$$

Will man ebenfalls die räumliche Ausdehnung der Ladungsverteilung beschreiben, so ist das nächst einfache Modell die *Born-Sphäre* [28, 65], ρ_{BS} ,

$$\rho_{BS}(\mathbf{r}) = \frac{q}{4\pi a^2} \delta(|\mathbf{r}| - a) \quad \xleftrightarrow{\mathcal{FT}} \quad \rho_{BS} = q \frac{\sin ka}{ka} \quad . \quad (2.27)$$

Hierbei wird angenommen, daß die Ladungsmenge q über eine infinitesimal dünne Kugeloberfläche mit Radius a verteilt ist. Dieses Modell ist immer noch eine starke Idealisierung, da sich die gesamte Ladung exakt lokalisiert im Abstand a vom Zentrum des Ions befindet. Eine bessere Näherung für eine realistische Ladungsverteilung stellt die *verschmierte Born-Sphäre* [1], ρ_{SBS} ¹¹, dar

$$\rho_{SBS}(\mathbf{r}) = N_{SBS} \frac{q}{8\pi\eta a^2} e^{-||\mathbf{r}|-a|/\eta}$$

$$\xleftrightarrow{\mathcal{FT}}$$

$$\rho_{SBS}(k) = N_{SBS} q \left(\frac{\sin(ka)}{ka} \frac{1}{1 + \eta^2 k^2} + \frac{\eta^2}{a^2} \frac{2 \cos(ka) - e^{-a/\eta}}{(1 + \eta^2 k^2)^2} \right) \quad (2.28)$$

⁹Der Index b leitet sich aus dem Englischen *bound charge density* ab.

¹⁰Die externe Ladungsdichte wird in allgemeinen Fällen als ρ_e bezeichnet. Soll ein bestimmtes externes Ladungsdichtemodell betrachtet werden, so wird dieses durch ρ_X bezeichnet, wobei X eine Modellbezeichnung ist, die mit einem Großbuchstaben beginnt.

¹¹Aus dem Englischen *Smearred Born Sphere* (SBS).

wobei

$$N_{SBS} = \frac{1}{1 + (\eta/a)^2(2 - e^{-a/\eta})} \quad (2.29)$$

ein Normierungsfaktor ist. Hierbei ist die Ladungsdichte ebenfalls radial symmetrisch, aber sie ist räumlich kontinuierlich verteilt, wobei das Maximum von $\rho_{SBS}(\mathbf{r})$ sich im Abstand a vom Zentrum der Ladungsverteilung befindet. Der Verschmierungsparameter η bestimmt dabei die Breite der Verteilungsfunktion. Für $\eta \rightarrow 0$ geht das ρ_{SBS} -Modell in das ρ_{BS} -Modell über. Hierdurch ist es möglich, systematisch den Effekt der kontinuierlichen Ladungsverteilung zu studieren.

Ein anderes kontinuierliches Modell ist die *gestreckte Gaußverteilung der Ordnung n* [4], SG_n ¹²,

$$\begin{aligned} \rho_{SG_n}(r) &= \frac{2^n n^{(2n+3)/2}}{\pi^{3/2} (2n+1)!! a^{2n+3}} r^{2n} e^{-nr^2/a^2} \\ &\quad \xleftrightarrow{\mathcal{FT}} \\ \rho_{SG_n}(k) &= \frac{(-1)^n 8n^{(2n+3)/2}}{(2n+1)!! a^{2n+3}} \frac{\partial^n}{\partial x^n} \left\{ \frac{e^{-k^2/4x}}{x^{3/2}} \right\} \end{aligned} \quad (2.30)$$

Dieses Modell besitzt einen schnelleren Abfall der Ladungsverteilung für große Abstände als für ρ_{SBS} . Ein Nachteil dieses Modells ist, daß der Radius des Ions und die Breite der Verteilung nicht unabhängig voneinander variiert werden können.

Als spezielles Modell soll schließlich das *Lorentzmodell*, ρ_L , behandelt werden

$$\rho_L(\mathbf{r}) = \frac{q}{4\pi r \eta^2} e^{-r/\eta} \quad \xleftrightarrow{\mathcal{FT}} \quad \rho_L(k) = \frac{q}{1 + \eta^2 k^2} \quad (2.31)$$

Dieses Modell stellt eine verschmierte Ladungsverteilung um den Ursprung dar. Für $\eta \rightarrow 0$ strebt ρ_L gegen das Punktladungsmodell. Das besondere an dieser Verteilung ist, daß es eine monoton abfallende Funktion mit wachsendem k darstellt und für $k = 1/3\eta$ auf $\approx 10\%$ ihres Wertes bei $k = 0$ abgefallen ist. Diese Eigenschaft ist nützlich bei der Untersuchung des Einflusses vom *Überlapp* zwischen externer Ladungsverteilung und Lösungsmittelstruktur (charakterisiert durch $\chi(k)$) auf elektrostatische Größen.

In Abb. 2.2 sind die verschiedenen Ladungsdichtemodelle im Orts- sowie im Fourier k -Raum miteinander verglichen.

2.2.3 Die COA-Näherung

Oftmals wird angenommen, daß das gesamte Volumen der Flüssigkeit, das im Falle ohne eingebettetes Objekt vorliegt, zur dielektrischen Antwort beiträgt [28, 56]. Diese Näherung ist motiviert durch die Grenzfälle sehr kleiner und sehr großer eingebetteter

¹²Aus dem Englischen *Stretched Gaussian of order n* (SG_n).

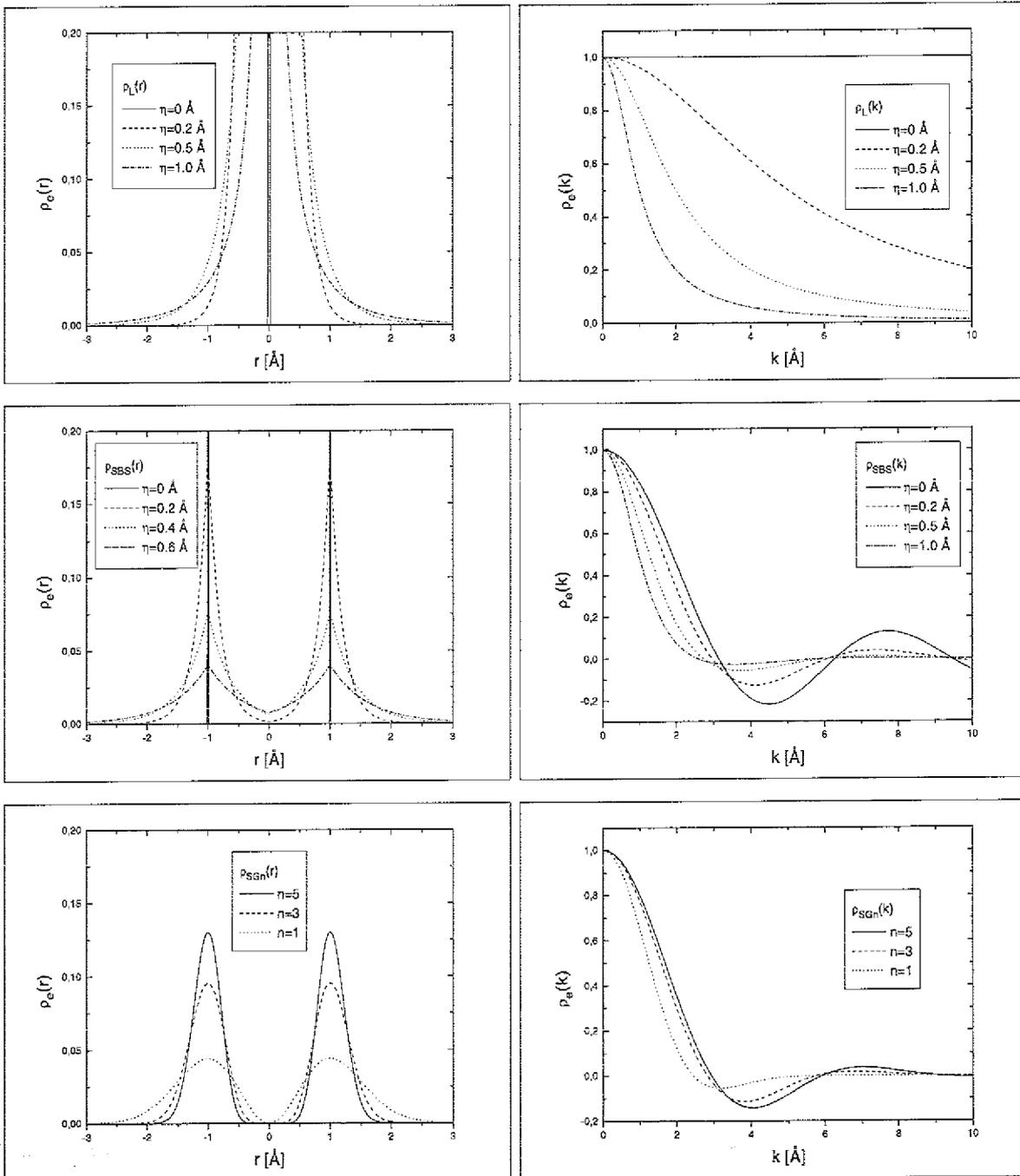


Abbildung 2.2: Unterschiedliche Modelle für die externe Ladungsverteilung ρ_e . Gezeigt sind die Ortsraum- (links) und die Fourier k -Raum-Darstellungen der Ladungsdichte. (a) Das Punktladungs- (ρ_P) und Lorentzmodell (ρ_L) für die Parameter $\eta = 0, 0.2, 0.5, 1.0$ Å. (b) Das Born Sphären Modell (ρ_{BS}) und die verschmierte Born Sphäre (ρ_{SBS}) für die Parameterwerte $\eta = 0, 0.2, 0.4, 0.6$ Å. (c) Das gestreckte Gaußmodell (ρ_{SGn}) der Ordnung $n = 1, 3, 5$.

Objekte. Für sehr kleine Objekte ist ebenfalls das ausgesparte Volumen sehr klein und somit sollte die entstehende Korrektur sehr klein sein. Für sehr große Objekte nehmen die nichtlokalen Effekte ab, wodurch die Korrektur ebenfalls klein wird.

Die Näherung kann quantitativ abgeschätzt bzw. korrigiert werden durch die *Näherung des ausgesparten Volumens* (COA)¹³. Hierbei werden die Näherungen aus Abschn. 2.2.1 beibehalten, jedoch wird angenommen, daß die Flüssigkeit nur außerhalb des Volumens der Ladungsverteilung auf diese antwortet. Für eine beliebige Ladungsverteilung in einem sphärischen Volumen um den Koordinatenursprung kann Gl. 2.4 damit geschrieben werden als¹⁴

$$P_\alpha(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \chi_{\alpha\beta}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \theta(|\mathbf{r}| - a) \theta(|\mathbf{r}'| - a) D_\beta(\mathbf{r}') \quad (2.32)$$

Berücksichtigt man die Identität, $\theta(x)\theta(x) = \theta(x)$, so kann diese Gleichung umgeschrieben und Fourier transformiert werden¹⁵

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}) = \chi(k) \widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{k}) \quad (2.33)$$

wobei $\chi(k)$ die longitudinale dielektrische Antwortfunktion der Bulk-Flüssigkeit ist, d.h. das ausgesparte Volumen nicht berücksichtigt wird und $\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{k})$ die korrigierte Induktion darstellt

$$\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{k}) = \int_{|\mathbf{r}|>a} d\mathbf{r} \mathbf{D}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (2.34)$$

Dieser Ausdruck kann umgeformt werden in

$$\widetilde{\mathbf{D}}(\mathbf{k}) = \mathbf{D}(\mathbf{k}) - a^3 \int d\mathbf{q} \mathbf{D}(\mathbf{q}) \mathcal{F}(a|\mathbf{q} - \mathbf{k}|) \quad (2.35)$$

$$= \mathbf{D}(\mathbf{k}) - \delta\mathbf{D}(\mathbf{k}) \quad (2.36)$$

wobei die Funktion

¹³Aus dem Englischen: *Cut-Out-Approximation* (COA).

¹⁴Der Übersichtlichkeit halber wird hierbei die Zeitabhängigkeit der Felder und der dielektrischen Antwortfunktion vernachlässigt. Die Beschreibung von COA läßt sich leicht auf nicht-sphärische Volumina außerhalb des Koordinatenursprungs verallgemeinern. Dabei hat man Stufenfunktionen der Form $\theta(|\mathbf{r} - \mathbf{R}| - a(\vartheta, \varphi))$ im Integral, Gl. 2.32, zu berücksichtigen, wobei die Oberflächenform des Aussparungsvolumens durch die Polarwinkelabhängigkeit von a berücksichtigt wird.

¹⁵Hierbei wird Gl. 2.32 auf beiden Seiten mit $\theta(|\mathbf{r} - a|)$ multipliziert und es wird die korrigierte Polarisation

$$\widetilde{P}_\alpha(\mathbf{r}) = P_\alpha(\mathbf{r}) \theta(|\mathbf{r} - a|) = \left[\int d\mathbf{r}' \chi_{\alpha\beta}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \theta(|\mathbf{r}'| - a) D_\beta(\mathbf{r}') \right] \theta(|\mathbf{r}| - a)$$

definiert. Berücksichtigt man, daß nur der Longitudinalanteil der dielektrischen Antwortfunktion in der Elektrostatik relevant ist, so führt dies nach einer Fourier Transformation auf Gl. 2.33.

$$\mathcal{F}(x) = \frac{1}{6\pi^2} (j_0(x) + j_2(x)) \quad (2.37)$$

eingeführt wurde. Hierbei sind die $j_l(x)$ sphärische Besselfunktionen der Ordnung l ($j_0(x) = \sin x/x$, $j_2(x) = 3/x^2(\sin x/x - \cos x) - \sin x/x$).

Da in elektrostatischen Problemen nur die longitudinale Komponente der Induktion von Bedeutung ist, kann der Korrekturterm, $\delta\mathbf{D}(\mathbf{k})$, weiterhin vereinfacht werden durch

$$D(\mathbf{k}) = \hat{\mathbf{k}}\mathbf{D}(\mathbf{k}) \quad (2.38)$$

wobei hier die Einheitvektornotation $\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}/|\mathbf{x}|$ verwendet wurde. Führt man die Integration über den azimuthalen Winkel aus, so findet man

$$\delta D(k) = a^3 \int d\mathbf{q} D(\mathbf{q}) \mathcal{F}(a|\mathbf{q} - \mathbf{k}|) \hat{\mathbf{q}}\hat{\mathbf{k}} \quad (2.39)$$

$$= 4\pi a^3 \int_0^\infty dq q^2 D(q) f(a, q, k) \quad (2.40)$$

Die neu eingeführte Funktion $f(a, q, k)$ ist dabei gegeben durch

$$f(a, q, k) = \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} dt \mathcal{F}(a\sqrt{q^2 + k^2 - 2qkt}) t \quad (2.41)$$

Es ist oftmals einfacher die externe Ladungsverteilung durch ihren Formfaktor, $\rho_e(k)$, als durch die Induktion zu beschreiben. Diese beiden Funktionen sind verknüpft durch die Beziehung

$$D(k) = \frac{4\pi}{ik} \rho(k) \quad (2.42)$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gl. 2.40 ein, so erhält man schließlich für die korrigierte Ladungsverteilung, $\tilde{\rho}_e(k) = \rho_e(k) - \delta\rho_e(k)$, den Korrekturterm [8]

$$\delta\rho(k) = 4\pi k a^3 \int_0^\infty dq q \rho(q) f(a, q, k) \quad (2.43)$$

$$= \frac{2a}{\pi} \int_0^\infty dq \rho(q) \left\{ \frac{q^2 j_0(aq) \cos ak - k^2 j_0(ak) \cos aq}{q^2 - k^2} - j_0(aq) j_0(ak) \right\} \quad (2.44)$$

Gl. 2.44 stellt somit die Korrektur der Näherung (iii) für beliebige Ladungsverteilungen in einem sphärischen Volumen dar.

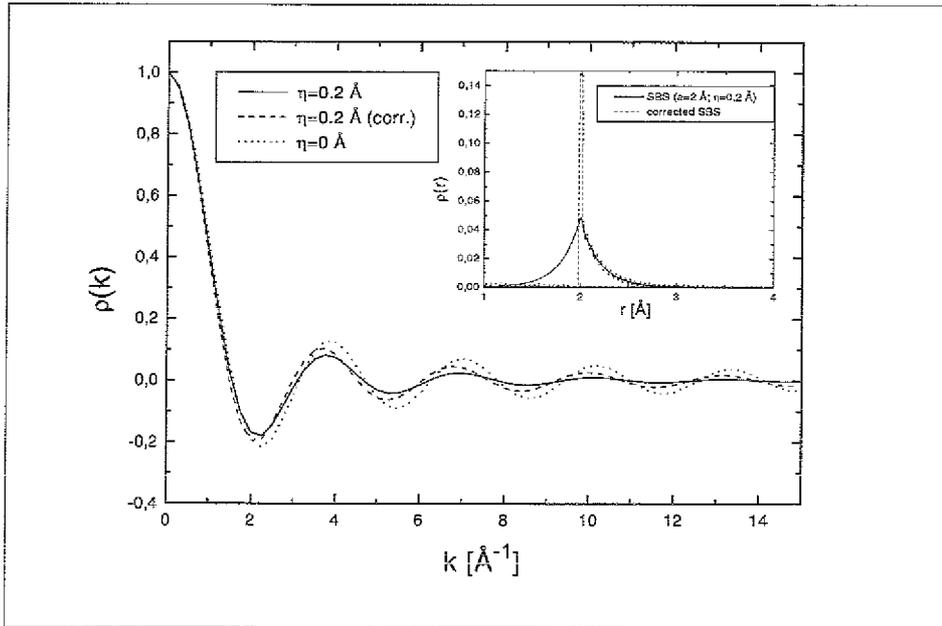


Abbildung 2.3: Korrektur der externen Ladungsdichteverteilung $\tilde{\rho}_e(k)$ im Fourier k -Raum durch die COA-Näherung. Verglichen ist $\tilde{\rho}_e(k)$ einer verschmierten Born Sphäre ($\eta = 0.2 \text{ \AA}$) mit der nichtkorrigierten Verteilung $\rho_{SBS}(k)$ sowie mit einer reinen Born Sphäre ($\eta = 0$). Der Bildausschnitt zeigt das Ergebnis einer numerischen Rücktransformation in den Ortsraum. Daraus wird deutlich, daß die Korrektur den Ladungsanteils, der innerhalb des Radius a liegt, in eine Born Sphäre transformiert.

Durch eine numerische Integration von Gl. 2.44 findet man, daß die Korrektur, $\delta\rho_e(k)$, für das BS-Modell verschwindet. Dies ist zu verstehen aus dem Verfahren, das in Gl. 2.34 angewendet wird. Hierbei wird über die Induktion innerhalb des Volumens integriert. Aus dem Gesetz von Gauß folgt aber, daß $\mathbf{D} = 0$ innerhalb der Sphäre. Dies ist unterschiedlich für das SBS-Modell. In Abb. 2.3 ist die Korrektur, $\tilde{\rho}_e(k)$, für ein SBS-Modell mit $\eta = 0.2 \text{ \AA}$ gezeigt. Der Bildausschnitt zeigt eine numerische Rücktransformation in den Ortsraum. Für eine sphärisch symmetrische Ladungsverteilung wird die Ladung innerhalb des ausgesparten Volumens durch das Korrekturverfahren auf eine Born Sphäre mit Radius a abgebildet. Außerhalb von a bleibt die ursprüngliche Form der Ladungsverteilung erhalten. Daraus folgt für die Korrektur

$$\tilde{\rho}_{SBS}(r) = \begin{cases} \frac{\delta(r-a)}{4\pi a^2} & : r \leq a \\ q_o N_o e^{-(r-a)/\eta} & : r > a \end{cases} \quad (2.45)$$

wobei

$$q_i = \frac{\int_0^a dr r^2 \rho_{SBS}(r)}{\int_0^\infty dr r^2 \rho_{SBS}(r)} \quad (2.46)$$

$$q_o = 1 - q_i \quad (2.47)$$

die Ladungsmenge innerhalb (q_i) und außerhalb (q_o) des Volumens und

$$N_o = \left[4\pi e^{a/\eta} \int_a^\infty dr r^2 e^{-r/\eta} \right]^{-1} \quad (2.48)$$

ein Normierungsfaktor ist¹⁶.

2.3 Anwendungen

Die nichtlokale Elektrostatik erlaubt es, die lokale Struktur des Mediums in der Berechnung der Felder \mathbf{P} , \mathbf{E} und \mathbf{D} zu berücksichtigen. In Analogie zur Theorie der makroskopischen Felder können damit eine Reihe von elektrostatischen Größen bestimmt werden, die die mikroskopische Struktur des Lösungsmittels und damit die Abweichungen

¹⁶Als eine einfache Illustration dieses Verfahrens kann man eine Punktladung, $\rho_P(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r})$ (mit Ladung $q = 1$), innerhalb einer Sphäre mit Radius a betrachten. Die korrigierte Induktion hierfür lautet

$$\tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{r}) = \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r^2} \theta(|\mathbf{r}| - a)$$

Für den longitudinalen Anteil ergibt sich hierfür als Korrektur

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{k}}(\hat{\mathbf{k}}\tilde{\mathbf{D}}(\mathbf{k})) &= \hat{\mathbf{k}} \int_{|\mathbf{r}|>a} d\mathbf{r} \frac{(\hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{r}})}{r^2} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \\ &= \frac{4\pi\hat{\mathbf{k}}}{ik} \int_{ka}^\infty dx \left[\frac{\sin x}{x} - \cos x \right] \\ &= -\frac{4\pi\hat{\mathbf{k}}}{ik} \int_{ka}^\infty dx j_1(x) \end{aligned}$$

woraus folgt

$$\hat{\mathbf{k}}\tilde{\mathbf{D}}(k) = \frac{4\pi}{ik} \frac{\sin ka}{ka} \quad \tilde{\rho}_P(k) = \frac{\sin ka}{ka}$$

was identisch ist mit der Ladungsdichte einer Born Sphäre mit Radius a . Diese Form der Ladungsdichteverteilung einer Punktladung in einem ausgesparten Volumen wurde ebenfalls in Ref. [48] gemacht. Sie weicht jedoch von dem Ausdruck

$$\hat{\mathbf{k}}\tilde{\mathbf{D}}(k) = \frac{4\pi}{ik} \int_{ka}^\infty dx \frac{\sin x}{x}$$

ab, der in Refs.[66, 67] ebenfalls für eine Punktladung in einem sphärischen Volumen angenommen wurde.

zu den gemittelten Bulk-Eigenschaften, in Form von Korrelationsfunktionen, mit einbeziehen. Hier sollen die Abschirmfunktion, $S(r)$, die Wechselwirkungsenergie gelöster Ionen, $W_{ab}(r)$, die Hydratationsenergie, W_{hyd} , die Reorganisationsenergie, E_r und die Aktivitätskoeffizienten, γ_{\pm} , behandelt werden.

2.3.1 Die Abschirmfunktion und das Paarpotential gelöster Ionen

Das elektrische Feld und somit das elektrostatische Potential einer Ladungsverteilung (Ion) wird in dem Lösungsmittel durch die Polarisation der Solventmoleküle abgeschirmt. In der makroskopischen Theorie wird diese Abschirmung durch eine Verringerung des elektrostatischen Potentials um einen Faktor $1/\epsilon$ im Vergleich zum $1/r$ Coulomb Potential in Vakuum beschrieben. Um den Einfluß der mikroskopischen Struktur des Lösungsmittels auf das elektrostatische Potential der Ladungsverteilung zu charakterisieren, wird die Abschirmfunktion $S(r)$ definiert, die die Abweichung des Potentials relativ zur makroskopischen Beschreibung beinhaltet, d.h.

$$S(r) = \Phi(r)cr \quad (2.49)$$

wobei $\Phi(r)$ das elektrostatische Potential ist, das sich durch Lösung der Poissongleichung ergibt, die mit Hilfe von Gln. 2.2 geschrieben werden kann als

$$\frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \int d\mathbf{r}' \epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial r'_{\beta}} \Phi(\mathbf{r}') = -4\pi\rho_{\epsilon}(\mathbf{r}) \quad (2.50)$$

Berücksichtigt man die ICA-Näherung, so ergibt sich nach einer Fourier Transformation für das Potential [26, 28] einer beliebigen Ladungsverteilung $\rho_{\epsilon}(\mathbf{r})$

$$\Phi(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dk \frac{1}{\epsilon(k)} \frac{\sin kr}{kr} \rho_{\epsilon}(k) \quad (2.51)$$

Für den Fall ohne räumliche Dispersion, d.h. $\epsilon(k) = \epsilon = const$, reduziert sich Gl. 2.51 auf das Coulombpotential. Insbesondere ist dabei für den Fall einer Punktladung $\Phi(r) = 1/\epsilon r$.

Die Abschirmung des elektrostatischen Potentials kann ebenfalls durch eine effektive dielektrische Funktion ausgedrückt werden, d.h.

$$\epsilon_{eff}(r) = \frac{1}{\Phi(r)r} \quad (2.52)$$

wobei $\Phi(r)$ durch Gl. 2.51 gegeben ist.

Das Paarpotential gelöster Ionen, über das die Kraft, die die Ionen aufeinander ausüben, bestimmt werden kann, ergibt sich dadurch zu

$$\Phi_{ab}(R) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dk \frac{1}{\epsilon(k)} \frac{\sin kR}{kR} \rho_{e,a}(k) \rho_{e,b}(k) \quad (2.53)$$

wobei $R = |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|$ der Abstand zwischen den Ionen ist.

2.3.2 Die Hydratationsenergie

Die freie Hydratationsenthalpie, oder auch Hydratationsenergie, ΔW_{hyd} , ist definiert als die Differenz der reversible ausgeführten Arbeit, die geleistet werden muß, um eine Ladungsverteilung im Vakuum und in dem Lösungsmittel zu erzeugen. Diese Arbeit kann durch drei Hauptbestandteile beschrieben werden

$$\Delta W_{hyd} = W_{cav} + W_{disp} + \Delta W_{el} \quad (2.54)$$

Hierbei bedeutet W_{cav} die Arbeit, die geleistet werden muß das Volumen im Lösungsmittel zu bilden, daß die Ladungsverteilung aufnehmen soll. Diese Energie kann durch die Verdampfungswärme des Lösungsmittels oder durch die Oberflächenspannung multipliziert mit der Oberfläche des Volumens angenähert werden. Die letztere Näherung sollte zumindest für große Ionen eine vernünftige Approximation darstellen. Der Term W_{disp} steht für die Dispersionsenergie, d.h. den Anteil der Arbeit die aufgebracht werden muß, um das Ion in das Volumen zu bringen, ohne seine elektrische Ladung zu berücksichtigen. Dieser Term beinhaltet die anziehende van-der-Waals Wechselwirkung und kann bspw. durch den attraktiven Teil eines ein Lenard-Jones 6 – 12-Potential angenähert werden. Die Vakuumanteile von W_{cav} und W_{disp} verschwinden jeweils. $\Delta W_{el} = W_0 - W_{med}$ bedeutet den elektrostatischen Anteil, d.h. die Energie, die aufgebracht werden muß, um das Ion im Vakuum (W_0) und im Solvent (W_{med}) zu laden. Hierbei kann W_0 einfach mit Hilfe der klassischen, lokalen Elektrostatik gewonnen werden, da keine räumlichen Dispersionseffekte im Vakuum zu berücksichtigen sind. Der zweite Term, W_{med} , wird gewöhnlich mit Hilfe eines Ladungszyklusses bestimmt [68], in dem die Ladungsverteilung, z.B. ein BS- oder SBS-Modell, von 0 bis q geladen wird. Der resultierende Ausdruck lautet [26]

$$\Delta W_{el} = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dk \left(1 - \frac{1}{\epsilon(k)}\right) |\rho_e(k)|^2 \quad (2.55)$$

Löst man Gl. 2.55 im dispersionslosen Grenzfall, $\epsilon(k) = \epsilon = const$, für das BS-Modell, so erhält man die klassische Born-Formel für die Hydratationsenergie [65]

$$\Delta W_{el} = \frac{1}{2a} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (2.56)$$

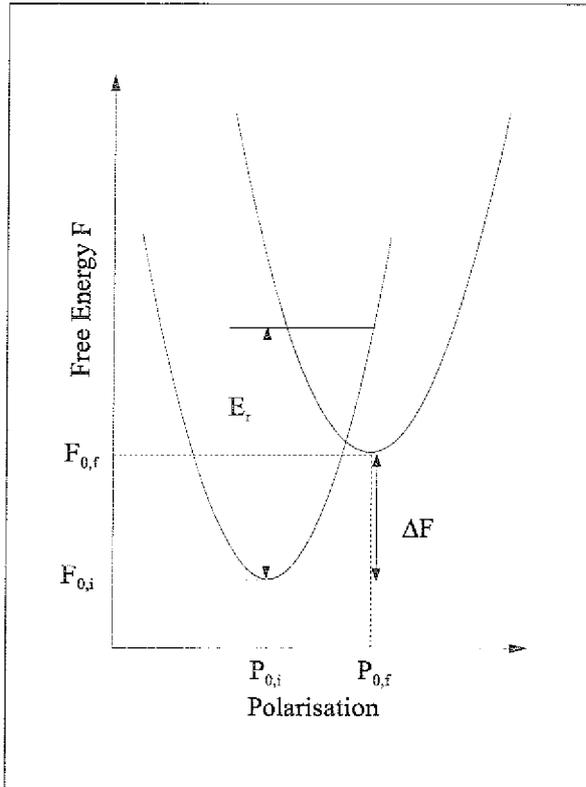


Abbildung 2.4: Die Flächen der freien Energie, F , des Systems Solvent-Solut im Anfangs- (i) und Endzustand (f) der Ladungstransferreaktion zwischen zwei Ionen. Nach der Reaktion wird sich die Polarisation des Lösungsmittels und die Induktion der Ladungsträger im allgemeinen ändern, was mit einer Verschiebung der freien Energiefläche entlang der Reaktionskoordinate (Polarisation) und einer Absenkung bzw. Erhöhung der freien Energie im Gleichgewicht verknüpft ist. Die Reorganisationsenergie E_r entspricht dabei der Energiedifferenz auf der Fläche F_i , die aufgebracht werden muß, um die Systempolarisation vom Anfangs- $\mathbf{P}_{0,i}$, in den Endzustand, $\mathbf{P}_{0,f}$, zu überführen.

2.3.3 Die Reorganisationsenergie

Mit Hilfe der Reorganisationsenergie, E_r , kann die Aktivierungsenergie, E_a , für Elektronentransferreaktionen in *outer-sphere*-Reaktionen beschrieben werden

$$E_a = \frac{(E_r + \Delta F)^2}{4E_r} \quad (2.57)$$

Dabei ist ΔF die Differenz der Minima in der freien Energie des Systems im Anfangs- und Endzustand der Reaktion (s. Abb. 2.4). Für Reaktionen zwischen identischen Ionen ist $\Delta F = 0$ und die Aktivierungsenergie ist vollständig durch die Reorganisationsenergie bestimmt. Die freie Energiefläche des Systems kann in guter Näherung durch die Polarisation beschrieben werden. Berücksichtigt man die räumliche Dispersion, so können in harmonischer Näherung die freien Energien im Anfangs- und Endzustand beschrieben werden durch [19]

$$F_i[\mathbf{P}] = \frac{1}{4\pi^2} \int d\mathbf{k} C^{-1}(k) [\mathbf{P}(\mathbf{k}) - \mathbf{P}_{0,i}(\mathbf{k})]^2 + F_{0,i} \quad (2.58)$$

$$F_f[\mathbf{P}] = \frac{1}{4\pi^2} \int d\mathbf{k} C^{-1}(k) [\mathbf{P}(\mathbf{k}) - \mathbf{P}_{0,f}(\mathbf{k})]^2 + F_{0,f} \quad (2.59)$$

Dabei ist $\mathbf{P}_{0,if}$ die Gleichgewichtspolarisation des Lösungsmittels und $F_{0,if}$ die Minima der freien Energie im Anfangs- und Endzustand der Reaktion (Abb. 2.4). C ist der

Pekar-Faktor [69]

$$\mathcal{C}(k) = \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon(k)} \right) \quad (2.60)$$

der die Solventstruktur beinhaltet. Hierbei wurde angenommen, daß die hochfrequenten Moden der Polarisation räumlich nicht miteinander korreliert sind. Die Reorganisationsenergie kann bestimmt werden durch die Arbeit, die die Polarisationsfluktuationen auf der freien Energiefläche F_i leisten müssen, um die Systempolarisation von $\mathbf{P}_{0,i}$ nach $\mathbf{P}_{0,f}$ zu ändern. Mit Hilfe von Gln. 2.13, 2.58, 2.59 kann E_r damit geschrieben werden als

$$E_r = \frac{1}{8\pi} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \mathcal{C}(k) [\mathbf{D}_f(\mathbf{k}) - \mathbf{D}_i(\mathbf{k})]^2 \quad (2.61)$$

$$= \frac{(\Delta q)^2}{\pi} \int_0^\infty dk \mathcal{C}(k) \left[\rho_d(k)^2 + \rho_a(k)^2 - 2\rho_d(k)\rho_a(k) \frac{\sin kR}{kR} \right] \quad (2.62)$$

wobei $\mathbf{D}_{i,f}$ die Induktion des Reaktionskomplexes im Anfangs- und Endzustand der Reaktion bedeutet und $\rho_d(k)$ und $\rho_a(k)$ die ionischen Formfaktoren des Donors und Akzeptors darstellen. R ist der Abstand zwischen den Zentren von Donor und Akzeptor. Approximiert man den Donor und Akzeptor durch BS-Modelle mit Radien a und b , und betrachtet den dispersionslosen Grenzfall, so reduziert sich Gl. 2.61 auf die Marcus-Formel [70]

$$E_r = \frac{(\Delta q)^2}{2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} - \frac{2}{R} \right) \quad (2.63)$$

2.3.4 Das elektrostatische Potential in Elektrolytlösungen

Der Fall eines isolierten Ions oder Ionenpaares in Flüssigkeiten kann nur annäherungsweise in unendlich verdünnten Lösungen als realisiert betrachtet werden. Bei endlichen Konzentrationen ist ein Ion durch die starke Coulombwechselwirkung stets von einer entgegengesetzt geladenen *Ladungswolke* umgeben. Das elektrostatische Potential eines Ions kann dabei durch die Poisson-Boltzmann Gleichung beschrieben werden, die in der nichtlokalen Elektrostatik die Form besitzt [71, 37]

$$\frac{\partial}{\partial r_\alpha} \int d\mathbf{r}' \epsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{\partial}{\partial r'_\beta} \Phi(\mathbf{r}') \quad (2.64)$$

$$= -4\pi z_e e \rho_e(\mathbf{r}) - 4\pi c \sum_n z_n \nu_n \int d\mathbf{r}' \rho_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{-\beta \int d\mathbf{r}'' \rho_n(\mathbf{r}' - \mathbf{r}'') \Phi(\mathbf{r}'')} \quad (2.64)$$

wobei über die Ionen mit Formfaktor ρ_n des Elektrolyts in der Lösung summiert wird. c ist dabei die Konzentration des Elektrolyts, z_n bezeichnet die Partialladung der Ionen und ν_n ist der stöchiometrische Koeffizient. Für den Fall $c \rightarrow 0$ geht Gl. 2.64 in die Poisson-Gleichung, Gl. 2.50, über.

Die ortsabhängigen Funktionen können durch ihre Fourier Integrale ausgedrückt werden. Linearisiert man Gl. 2.64 und beachtet, daß $\sum_n z_n \nu_n = 0$, so erhält man nach einer Rücktransformation in den Ortsraum

$$\Phi(r) = \frac{z_e e}{\epsilon} \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dk \frac{\rho_\epsilon(k)}{F(k) + \frac{\kappa^2}{k^2} \langle \rho(k)^2 \rangle} \frac{\sin kr}{kr} \quad (2.65)$$

wobei $F(k) = \epsilon(k)/\epsilon$ und

$$\kappa = \sqrt{4\pi\beta e^2 c \sum_n z_n \nu_n} \quad (2.66)$$

die inverse Debye-Länge bezeichnet sowie

$$\langle \rho(k)^2 \rangle = \frac{\sum_n z_n \nu_n \rho_n(k)^2}{\sum_n z_n \nu_n} \quad (2.67)$$

die gemittelte Ladungsdichte der umgebenden *Ladungswolke* ist.

2.3.5 Aktivitätskoeffizienten

Zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten, γ_\pm , können verschiedene Verfahren angewandt werden. Hier sollen zwei verschiedene Ansätze betrachtet werden, wobei das erste phänomenologischer Art ist [37] und eine Erweiterung der Debye-Hückel-Theorie [72, 73] darstellt. Das zweite Verfahren besteht in einer Cluster-Entwicklung der Zustandssumme [74, 75, 76, 77], wie es ursprünglich von McMillan und Mayer [78, 79] vorgeschlagen wurde.

Phänomenologischer Ansatz: In Analogie zur Ableitung der Hydratationsenergie wird ein Ladungszyklus für eine Ladungsverteilung durchgeführt [80]. Hierbei wird die Abweichung des chemischen Potentials relativ zur idealen Lösung bestimmt, d.h. $\mu^* = \mu - \mu^{id}$, wobei die chemischen Potentiale sich jeweils durch Summation über die ionischen Spezies i ergeben, d.h. $\mu = \sum_i \mu_i$. Dabei beschreibt μ^{id} die ideale Lösung, in der die ionische Atmosphäre um ein geladenes Teilchen vernachlässigt wird. Der Aktivitätskoeffizient, γ_\pm , wird dann bestimmt durch $\ln \gamma_\pm = \beta \mu^*$, mit

$$\mu^* = \sum_i \int_0^{z_i \epsilon} dq \int d\mathbf{r} \rho_i(\mathbf{r}) [\Phi(\mathbf{r}) - \Phi(\mathbf{r})_{\kappa=0}] \quad (2.68)$$

$$= - \sum_i \frac{\epsilon^2 z_i^2 \kappa^2}{\epsilon} \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dk \frac{\langle \rho(k)^2 \rangle \rho_i(k)^2}{F(k) [\kappa^2 \langle \rho(k)^2 \rangle + k^2 F(k)]} \quad (2.69)$$

In Gl. 2.69 wurde dabei das elektrostatische Potential, Gl. 2.65, das auf der Basis der linearisierten Poisson-Boltzmann Gleichung erhalten wurde, eingesetzt¹⁷. Wählt man speziell für die externe Ladungsverteilung sowie für die mittlere ionische Atmosphäre ein BS Modell mit Radius a , so reduziert sich Gl. 2.69 auf

$$\mu^* = - \sum_i \frac{e^2 z_i^2 \kappa^2}{\epsilon} \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dk \frac{1}{\tilde{F}(k) [\kappa^2 + k^2 \tilde{F}(k)]} \quad (2.70)$$

mit

$$\tilde{F}(k) = \frac{\epsilon(k)}{\epsilon} \frac{k^2 a^2}{\sin^2 ka} \quad (2.71)$$

Im Fall kleiner Konzentrationen, $\kappa \ll 1$, können die Aktivitätskoeffizienten in der Form des eines erweiterten Debye-Hückel-Grenzgesetzes geschrieben werden

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln \gamma_D (1 - \kappa L) \quad (2.72)$$

wobei

$$\ln \gamma_D = - \sum_i \frac{e^2 z_i^2 \kappa}{2\epsilon} \quad (2.73)$$

der Debye-Hückel-Grenzwert für $\kappa \rightarrow 0$ ist und die Konstante L geschrieben werden kann als

$$L = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dk \frac{k^2 (\tilde{F}(k)^2 - 1) + \kappa^2 (\tilde{F}(k) - 1)}{\tilde{F}(k) [\kappa^2 + k^2 \tilde{F}(k)]} \quad (2.74)$$

Betrachtet man Punktladungen in dem dispersionslosen Grenzfall $\epsilon(k) = \epsilon = const$, d.h. $\tilde{F}(k) = 1$, so folgt $L = 0$, was für $\ln \gamma_{\pm}$ auf eine lineare Abhängigkeit von κ führt. Im Fall sehr kleiner Konzentrationen reduziert sich L auf

$$L_{\kappa \rightarrow 0} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dk \frac{1}{k^2} \left(1 - \frac{1}{\tilde{F}(k)^2} \right) \quad (2.75)$$

¹⁷Dies kann als starke Einschränkung für die Gültigkeit von Gl. 2.69 betrachtet werden. In Refs. [81, 82, 83] wurde die nichtlinearisierte Poisson-Boltzmann Gleichung durch direkte Integration gelöst. Es kann allerdings gezeigt werden, daß dieses Verfahren zu Inkonsistenzen führt, da unterschiedliche Ladungszyklen (Debye [72, 73] oder Güntelberg [80] Ladungszyklus), wie sie zur Bestimmung von μ^* angewandt werden können, zu verschiedenen Ergebnissen führen [84].

Cluster-Entwicklung: Mit Hilfe der Cluster-Entwicklung kann ebenfalls die Abweichung des chemischen Potentials, relativ zur idealen Lösung bestimmt werden [74, 75, 77]. Schreibt man das Ergebnis in analoger Weise, wie in Gl. 2.72, so erhält man für die Konstante L den zusammengesetzten Ausdruck

$$L = L_{cl} = -\frac{1}{2L_B^2} \sum_{ab} \nu_a \nu_b R_{ab}^3 \left\{ \xi_{ab} \ln(-\xi_{ab}) + K(\xi_{ab}) + T_{ab} \right\} \quad (2.76)$$

wobei

$$\xi_{ab} = -\frac{z_a z_b L_B}{R_{ab}} \quad (2.77)$$

$$K(\xi) = -\left(\frac{1}{3} + \frac{\xi}{2} + \frac{\xi^2}{2} + \frac{C_E + \ln 3}{2} \xi^3 \right) + \frac{\xi^4}{24} \quad (2.78)$$

$$+ \int_1^\infty dx x^2 \left(e^{\xi/x} - \sum_{m=0}^4 \frac{\xi^m}{k! x^m} \right)$$

$$T_{ab} = \int_1^\infty dx x^2 \left[e^{\beta W_{ab}(x R_{ab})} - 1 \right] e^{\xi_{ab}/x} \quad (2.79)$$

$L_B = \beta e^2 / \epsilon$ bezeichnet dabei die Bjerrum Länge [85] und $C_E = 0.577\dots$ ist die Euler Konstante. Für gegebene stöchiometrischen Koeffizienten ν_i und Ladungen z_i sind ξ_{ab} and $K(\xi)$ universelle Funktionen des kleinsten Abstandes zweier Ionen, R_{ab} . Die zu bestimmende Funktion in dem Funktional T_{ab} ist das kurzreichweitige Wechselwirkungspotential W_{ab} , das aufgespalten werden kann in einen elektrostatischen Anteil, W_{ab}^n , der nichtlokale Effekte berücksichtigt, sowie in einen Anteil, W_{ab}^s , der Nicht-Coulombbeiträge enthält, die Abstoßungs- und Dispersionseffekte berücksichtigen.

$$W_{ab}(x) = \begin{cases} \infty & x \leq R_{ab} \\ W_{ab}^s + W_{ab}^n & R_{ab} \leq x \leq R_{ab} + d_{ab} \\ W_{ab}^n & x \geq R_{ab} + d_{ab} \end{cases} \quad (2.80)$$

Für W_{ab}^s sind in der Literatur eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden, wobei meist sehr einfache Modell-Potentiale betrachtet wurden [76, 86, 77, 75]. Eine andere Möglichkeit ist, W_{ab}^s durch Wechselwirkungspotentiale zu beschreiben, die aus *ab initio* Rechnungen stammen und oft gut an analytische Funktionen angepaßt werden können. Der elektrostatische Anteil folgt aus Gl. 2.53 und ergibt sich zu

$$W_{ab}^n(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dk \left[\frac{1}{\epsilon(k)} - \frac{1}{\epsilon} \right] \frac{\sin kr_a}{kr_a} \frac{\sin kr_b}{kr_b} \frac{\sin kx}{kx} \quad (2.81)$$

Setzt man die Gln. 2.80, 2.81 in Gl. 2.79 ein, so erhält man für das Funktional T_{ab}

$$T_{ab} = \int_1^\infty dx x^2 \exp \left\{ \frac{\xi_{ab}}{x} \right\} \exp \left\{ \frac{\xi_{ab} S_{ab}}{x} \right\} \Omega_{ab}(x)$$

$$+ \int_1^\infty dx x^2 \exp \left\{ \frac{\xi_{ab}}{x} \right\} \left[\exp \left\{ \frac{\xi_{ab} S_{ab}}{x} \right\} - 1 \right] \quad (2.82)$$

Dabei wurde die Funktion

$$\Omega_{ab}(x) = \left(\exp \left\{ -\frac{W_{ab}^s}{kT} \right\} - 1 \right) \theta \left(1 + \frac{d_{ab}}{R_{ab}} - x \right) \quad (2.83)$$

verwendet, die den Nichtelektrostatischen Anteil, W_{ab}^s , enthält. $\theta(x)$ ist die Heaviside Stufenfunktion. $S_{ab}(x)$ ist analog zu Gl. 2.49 eine Abschirmfunktion der interionischen Wechselwirkungen

$$S_{ab}(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{dk}{k} \left[\frac{\epsilon}{\epsilon(k)} - 1 \right] \frac{\sin kr_a}{kr_a} \frac{\sin kr_b}{kr_b} \sin(kR_{ab}x) \quad (2.84)$$

Kapitel 3

Computersimulationen

Die klassischen Computersimulationen können prinzipiell in zwei Gruppen eingeteilt werden: die Monte Carlo Methode und die Molekulardynamische Methode, die auf Arbeiten von Metropolis und Mitarbeitern [87] sowie Alder und Wainwright [88] aus den fünfziger Jahren zurückgehen. In diesen Methoden werden die systemkonstituierenden Teilchen (Atome, Moleküle, Ionen) als klassische Objekte betrachtet, die durch Modell-Potentiale miteinander wechselwirken. D.h. Retardierungseffekte durch die endliche Übertragungsgeschwindigkeit der Signalausbreitung, sowie quantenmechanische Effekte durch die Unbestimmtheitsrelationen werden nicht berücksichtigt. Dabei werden effektive Wechselwirkungspotentiale verwendet, wobei die Kern- und Elektronen-Struktur der Moleküle durch punktförmige Wechselwirkungszentren angenähert wird, die eine Partialladung (in Folge der unterschiedlichen Elektronegativität der Molekülbausteine bzw. einer ionischen Ladung) tragen und über das klassische Coulomb Potential miteinander wechselwirken. Kurzreichweitige Wechselwirkungen der Moleküle werden in der Regel durch zusätzliche, effektive Potentiale angenähert.

Bei der Monte-Carlo Methode wird der Konfigurationsraum durch Zufallsbewegungen der Moleküle *abgetastet*. Dabei wird in einem Zyklus¹ ein Molekül um einen Betrag δr in eine beliebige Richtung verschoben sowie (im Falle starrer Molekülmodelle) um einen Winkel $\delta\Omega$ gedreht und es wird die neue Gesamtsystemenergie \mathcal{V}_n bestimmt. Ist $\mathcal{V}_n < \mathcal{V}_a$ (die Energie der alten Systemkonfiguration), so wird diese Verschiebung akzeptiert. Ist $\mathcal{V}_n > \mathcal{V}_a$, so wird die Verschiebung nur mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit akzeptiert. Durch dieses Verfahren ist es möglich die Zustandsdichte-Matrix des Systems und damit Mittelwerte von Zustandsgrößen zu bestimmen. Diese Methode wurde in den letzten Jahren erweitert, indem als zusätzliche Bedingung für die Akzeptanz einer Teilchenverschiebung experimentell gewonnene Daten der radialen Paar-Verteilungsfunktion, $g_{ij}(r)$, benutzt wurden (RMC)² [89]. Hierdurch ist es möglich molekulare Anordnungen in nahezu perfekter Übereinstimmung mit den experimentellen $g_{ij}(r)$ zu erhalten. Dieses Verfahren wurde z.B. genutzt, um die 3-dimensionale

¹Ein Zyklus ist dabei definiert mit der Verschiebung aller Teilchen.

²Aus dem Englischen *Reverse Monte Carlo method* (RMC)

Verteilungsfunktion, $g_{ij}(\Omega, r)$, von Flüssigkeiten zu konstruieren. Es konnte für diese Methode jedoch nicht gezeigt werden, daß eine Eineindeutige Beziehung zwischen $\rho(\Gamma)$ und $g(r)$ besteht [90]. Der offensichtliche Nachteil der Monte-Carlo Methode ist, daß lediglich die gemittelten Systemkonfigurationen bestimmt und die Trajektorien der Moleküle *nicht* zeitlich aufgelöst werden können. Dies ist anders bei der molekulardynamischen Simulationsmethode, die in der vorliegenden Arbeit benutzt wurde und die im folgenden vorgestellt wird.

3.1 Molekulardynamische Simulationen

3.1.1 Das grundlegende Verfahren

Um ein unendlich ausgedehntes Medium mit Hilfe von Computer Simulationen charakterisieren zu können, reduziert man dieses in der Regel auf eine, makroskopisch gesehen, sehr kleine Anzahl von Molekülen, die dieses Medium konstituieren. Oftmals legt man dabei eine kubische Simulationsbox-Geometrie mit periodischen Randbedingungen zugrunde [91].

Gemäß der klassischen Mechanik können die Phasenraumtrajektorien der Moleküle, $\Gamma = (\mathbf{r}, \mathbf{p})$, durch eine Bewegungsgleichung der Form [92]

$$\dot{\Gamma}(t) = i\mathcal{L}\Gamma(t) = \{\Gamma(t), \mathcal{H}\}_{P.B.} \quad (3.1)$$

beschrieben werden, die die formelle Lösung

$$\Gamma(t) = e^{i\mathcal{L}t}\Gamma(0) \quad (3.2)$$

besitzt. Hierbei ist \mathcal{L} der Liouville Operator

$$i\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_s} \frac{\mathbf{p}_{i\alpha}}{m_{i\alpha}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_{\substack{\alpha,\beta=1 \\ \alpha \neq \beta}}^{N_s} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{i\alpha}} \Phi(\mathbf{r}_{i\alpha}, \mathbf{r}_{j\beta}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \quad (3.3)$$

Hierbei wurden die Summen über alle Moleküle, N , mit jeweils N_s Molekül-Sites³ geführt, wobei $\mathbf{p}_{i\alpha}$ der Impuls, $\mathbf{r}_{i\alpha}$ die räumliche Koordinate und $m_{i\alpha}$ die Masse von Site α des Moleküls i ist. $\{\dots, \mathcal{H}\}_{P.B.}$ ist die Poissonklammer, wobei der Hamilton Operator, \mathcal{H} , des Systems geschrieben werden kann als

$$\mathcal{H} = \sum_i^N \sum_{\alpha}^{N_s} \frac{\mathbf{p}_{i\alpha}}{m_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \sum_{\alpha,\beta} \Phi(\mathbf{r}_{i\alpha}, \mathbf{r}_{j\beta}) + \frac{1}{3} \sum_{i,j,k}^N \sum_{\alpha,\beta,\gamma}^{N_s} \Phi^{(3)}(\mathbf{r}_{i\alpha}, \mathbf{r}_{j\beta}, \mathbf{r}_{k\gamma}) + \dots$$

³Die Bezeichnung *Site* wird in der vorliegenden Arbeit für ein Wechselwirkungszentrum (Ladungsträger, bzw. Zentrum einer Nicht-Coulomb Wechselwirkung) des Moleküls verwendet.

$$+ \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha, \beta, \gamma}^{N_s} \Phi_{intra}(\mathbf{r}_{i\alpha}, \mathbf{r}_{i\beta}, \mathbf{r}_{i\gamma}) \quad (3.4)$$

Die Wechselwirkungspotentiale wurden aufgespalten in intermolekulare 2-Körper (Φ) und 3-Körper Potentiale ($\Phi^{(3)}$), wobei (...) weitere Mehrkörper-Potentialterme angedeutet. Ebenso kann es intramolekulare Terme geben, die innere Freiheitsgrade der Moleküle beschreiben.

Für den intermolekularen Anteil beschränkt man sich in den meisten Fällen auf Paarpotentiale, die nur von dem relativen Abstand, $\mathbf{r}_{i\alpha, j\beta} = \mathbf{r}_{i\alpha} - \mathbf{r}_{j\beta}$ abhängen. Dies ist für polare Flüssigkeiten meist eine gute Näherung, da die elektrostatischen Wechselwirkungen, die sich durch Paarwechselwirkungen beschreiben lassen, dominant sind. In nichtpolaren Medien, wie z.B. Edelgasen, ist es jedoch teilweise für eine korrekte Beschreibung der Systemkonfiguration und -energie notwendig, 3-Körperpotentiale mit einzubeziehen [93, 94]. Für molekulare Modelle, die durch geladene Wechselwirkungszentren mit Partiaalladungen, z , beschrieben werden, setzt sich das intermolekulare Paarwechselwirkungspotential aus einem Coulomb- sowie Nicht-Coulombanteilen zusammen

$$\Phi(\mathbf{r}_{i\alpha, j\beta}) = \frac{z_{i\alpha} z_{j\beta} e^2}{|\mathbf{r}_{i\alpha, j\beta}|} + \Phi_{noncoul.}(\mathbf{r}_{i\alpha, j\beta}) \quad (3.5)$$

Die Kraft, $\mathbf{F}_{i\alpha}$, die auf Site α von Molekül i wirkt, ergibt sich hieraus durch [95]

$$\mathbf{F}_{i\alpha} = - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \sum_{\beta=1}^{N_s} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{i\alpha, j\beta}} \Phi(\mathbf{r}_{i\alpha, j\beta}) \quad (3.6)$$

Um die Phasenraum-Trajektorien der Moleküle zu bestimmen, muß die Bewegungsgleichung, Gl. 3.2, gelöst werden. Ein Integrationsverfahren, daß direkt aus Gl. 3.2 abgeleitet werden kann [96, 97], ist der *Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus*.

$$\mathbf{r}_j(t + \delta t) = \mathbf{r}_j(t) + \delta t \mathbf{v}_j(t) + \frac{\delta t^2}{2m_j} \mathbf{F}_j(t) \quad (3.7)$$

$$\mathbf{v}_j(t + \delta t) = \mathbf{v}_j(t) + \frac{\delta t}{2m_j} [\mathbf{F}_j(t) + \mathbf{F}_j(t + \delta t)] \quad (3.8)$$

Hierbei bedeutet δt das Integrationszeitintervall. In einem ersten Schritt wird dabei die neue Position, $\mathbf{r}(t + \delta t)$, aller Moleküle j im System aus deren alten Positionen, Geschwindigkeiten und Kräften bestimmt. In diesen neuen Koordinaten werden in einem zweiten Schritt die Wechselwirkungen und daraus die Kräfte $\mathbf{F}(t + \delta t)$ bestimmt, wodurch die neuen Geschwindigkeiten durch Gl. 3.8 bestimmt werden.

Ein anderes Finites-Differenzen-Verfahren zur Lösung partieller Differentialgleichungen ist die Prediktor-Korrektor-Methode. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Adams-Moulton-Bashford Algorithmus [98, 99] verwendet. Hierbei lautet der Adams-Moulton Prediktor

$$\tilde{\mathbf{r}}_j(t + \delta t) = \mathbf{r}_j(t - \delta t) + 2\delta t \mathbf{v}_j(t - \delta t) + \frac{2\delta t^2}{3m_j} [2\mathbf{F}_j(t) + \mathbf{F}_j(t - \delta t)] \quad (3.9)$$

$$\tilde{\mathbf{v}}_j(t + \delta t) = \mathbf{v}_j(t - \delta t) + \frac{2\delta t}{m_j} \mathbf{F}_j(t - \delta t) \quad (3.10)$$

Hierdurch werden die vorläufigen Orts- ($\tilde{\mathbf{r}}$) und Geschwindigkeitskoordinaten ($\tilde{\mathbf{v}}$) als Funktion der Orte, Geschwindigkeiten und Kräfte zu den zwei vorhergehenden Zeiten in die neue Zeit $t + \delta t$ extrapoliert. In einem nächsten Schritt werden die Kräfte, $\mathbf{F}_j(t + \delta t)$, bestimmt, die auf die Moleküle in den Koordinaten $\tilde{\mathbf{r}}_j(t + \delta t)$ wirken. Unter deren Berücksichtigung werden in dem Adams-Bashford Korrekturverfahren die endgültigen Positionen und Geschwindigkeiten bestimmt

$$\mathbf{r}_j(t + \delta t) = \mathbf{r}_j(t) + \frac{\delta t}{2} [\tilde{\mathbf{v}}_j(t + \delta t) + \mathbf{v}_j(t)] - \frac{\delta t^2}{12m_j} [\mathbf{F}_j(t + \delta t) - \mathbf{F}_j(t)] \quad (3.11)$$

$$\mathbf{v}_j(t + \delta t) = \mathbf{v}_j(t) + \frac{\delta t}{2m_j} [\mathbf{F}_j(t + \delta t) + \mathbf{F}_j(t)] \quad (3.12)$$

Die Integration der Bewegungsgleichungen stellt ein approximatives Verfahren dar. Je kleiner der Zeitschritt δt gewählt wird, umso genauer wird das Verfahren arbeiten. Da für ein gegebenes Simulationsintervall der Länge T die CPU-Zeit linear mit dem Zeitschritt δt skaliert, wird man in der Praxis den Zeitschritt nicht zu klein wählen. Im allgemeinen wird man versuchen, die schnellsten auftretenden Bewegungen im System zeitlich genügend aufzulösen. Bei sehr langen Simulationsläufen kommt es jedoch durch die endliche Genauigkeit des Integrators zu einer numerisch bedingten Energie- und damit zu einer Temperaturveränderung des Systems. Um dies zu verhindern wird die Temperatur künstlich stabilisiert. In dem hier benutzten Verfahren kollidieren dabei virtuelle Teilchen mit kleiner Masse und gaußförmig zufallsverteilter Geschwindigkeit mit den Molekülen [100]. Hierbei wird die Masse der Teilchen empirisch in der Weise festgelegt, daß der übertragene Impuls den numerisch bedingten Energieabfall ausgleicht, d.h. $E_{loss} = \sum_j \mathbf{p}_j \delta \mathbf{p}_j / m_j$, wobei $\delta \mathbf{p}_j$ der, von den virtuellen Teilchen auf Molekül j , übertragene Impuls ist. Da der Gesamtimpuls der virtuellen Teilchen im langen Mittel verschwindet und deren Geschwindigkeitsverteilung gaußförmig ist, wird auch die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle sich gaußförmig einstellen.

3.1.2 Randbedingungen

Wie bereits erwähnt, werden periodische Randbedingungen benutzt, um unendlich ausgedehnte Systeme zu simulieren. Dies besitzt den Vorteil, daß man eine makroskopisch nur sehr kleine Anzahl von Molekülen simulieren muß und explizit auftretende Oberflächeneffekte vermeidet. Hierbei sind zwei unterschiedliche Dinge zu beachten. Die Systemkonfiguration, d.h. die Koordinaten der Moleküle, wird jeweils in der *Zentralbox* abgespeichert. Verläßt ein Molekül die Zentralbox auf der rechten Seite, so tritt

es auf der linken Seite wieder in sie ein. Die Berechnung der Kräfte auf ein Molekül wird jedoch nach der *minimum image convention* [91] durchgeführt. Dabei werden die Koordinaten des Teilchens, für das die Kräfte berechnet werden sollen, in das Zentrum einer Sphäre bzw. Kubus transformiert, der sich i. allgem. über die Grenzen der Zentralbox erstreckt und somit ebenfalls Bildteilchen der Moleküle enthält. Im folgenden werden die Wechselwirkungen aller Moleküle innerhalb dieser Sphäre bzw. Kubus mit dem Molekül in dem Zentrum berechnet.

In polaren Medien, wie z.B. Wasser, haben die intermolekularen Wechselwirkungen, aufgrund der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, einen langreichweitigen Charakter. Simuliert man ein endlich großes System, so muß man die Effekte, die durch die Vernachlässigung der Moleküle außerhalb des Wechselwirkungsbereichs, der durch die Größe der Simulationsbox vorgegeben ist, berücksichtigen. Eine Näherung kann man durch eine Gittersumme (LS) erreichen, in der sich die elektrostatische Energie bestimmt durch

$$\Phi_C^{LS}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} \frac{z_{i\alpha} z_{j\beta} e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{n}|} \quad (3.13)$$

wobei $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{i\alpha, j\beta} = \mathbf{r}_{i\alpha} - \mathbf{r}_{j\beta}$ gesetzt wurde. Hier wird die elektrostatische Energie ebenfalls über die Moleküle in benachbarten Bildboxen summiert. Es kann jedoch gezeigt werden, daß das Konvergenzverhalten von Gl. 3.13 von der Art und Weise abhängt wie die benachbarten Boxen aufsummiert werden [91]. Üblicherweise summiert man dabei über die Boxen, die von Sphären mit dem Radius $R = L(n+1)/2$ umschlossen werden. Hierbei muß jedoch das Medium, in das diese Sphären eingebettet sein soll, spezifiziert werden. Üblicherweise wird angenommen, daß sich die Sphären in einem leitenden Medium befinden⁴.

Eine Methode, die ein effizientes Verfahren darstellt Gl. 3.13 zu approximieren und die eine schnelle Konvergenz besitzt, ist die Ewald-Summe (ES) [91, 101]. Hierbei wird formell eine entgegengesetzt geladene, gaußförmige Ladungsverteilung zu jedem Site j mit Partiaalladung $z_j e$ hinzuaddiert und subtrahiert, wobei die Subtraktion im Fourier- k -Raum durchgeführt wird. Die potentielle Energie ergibt sich damit zu

$$\begin{aligned} \Phi_C^{ES}(\mathbf{r}) = & \sum_{\mathbf{n}} \frac{z_{i\alpha} z_{j\beta} e^2}{|\mathbf{r} + \mathbf{n}|} \operatorname{erfc}(\sigma |\mathbf{r} + \mathbf{n}|) \\ & + \frac{4\pi}{L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{z_{i\alpha} z_{j\beta} e^2}{k^2} e^{-k^2/4\sigma^2} \cos \mathbf{k}\mathbf{r} - \frac{\sigma}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{N_s} z_{i\alpha}^2 \end{aligned} \quad (3.14)$$

Hierbei deutet das Zeichen ' in der ersten Summe an, daß für $\mathbf{n} = 0$, der Molekülindex $i \neq j$ ist. Die Breite der Gaußverteilung, σ , sowie die größte Wellenzahl, k_{max} , in

⁴Im Vakuum, wo $\epsilon = 1$ ist, müßte eine dipolare Schicht auf der Kugeloberfläche berücksichtigt werden. Nimmt man einen idealen Leiter als *externes Medium* an (mit $\epsilon = \infty$), so verschwindet dieser Effekt [91]. Diese Wahl der Randbedingungen muß jedoch auch bei der Interpretation der Simulationsergebnisse berücksichtigt werden.

der Fourier k -Raum Summation werden oft so gewählt, daß Gl. 3.13, 3.14 annähernd dieselbe Energie liefern und die Ortsraum Summation lediglich für $|\mathbf{n}| = 0$ ausgeführt werden braucht.

Ein anderes approximatives Verfahren ist die Methode des *shifted force-potential* (SFP). Dabei werden lediglich die Wechselwirkungen eines Sites mit den Molekülen innerhalb einer Sphäre mit Radius $R \leq L/2$ berücksichtigt. Da das Wechselwirkungspotential und damit die wirkende Kraft am Rande der Sphäre nicht auf Null abfallen, würden in aufeinander folgenden Zeitschritten Diskontinuitäten in dem Kraftvektor sowie der Gesamtenergie auftreten, wenn Moleküle von außen in die Sphäre ein- bzw. austreten. Um diesen Effekt zu vermeiden, transformiert man die Potentiale und Kräfte am Rand künstlich auf Null

$$\Phi_C^{SFP}(r) = \begin{cases} \Phi_C(r) - \Phi_{cut} + \left(\frac{d\Phi_C(r)}{dr} \right)_{r=R_{cut}} (r - R_{cut}) & r < R_{cut} \\ 0 & r \geq R_{cut} \end{cases} \quad (3.15)$$

3.1.3 Der Mehrfach-Zeitschritt-Algorithmus

Der CPU-zeitintensivste Teil einer molekulardynamischen Simulation ist die Bestimmung des Kraftvektors \mathbf{F}_i , der auf das Molekül-Site mit Index i einwirkt. In einem Integrationszeitschritt müssen hierzu die Wechselwirkungspotentiale in Form einer Doppelsumme der Form von Gl. 3.5 bestimmt werden. D.h. es müssen $\sim N(N^* - 1)/2$ Rechenoperationen in jedem Zeitschritt ausgeführt werden, wobei N^* die Anzahl der miteinander wechselwirkenden Sites innerhalb einer Sphäre (Shifted-Force-Potential Method) oder der gesamten Simulationsbox (Ewald-Summation) ist. Betrachtet man ein Molekül, bzw. Molekül-Site, i , so werden aus seiner nächsten Umgebung die Beiträge zur Kraft \mathbf{F}_i , sehr groß sein und eine schnell fluktuierende Funktion in der Zeit darstellen. Die Beiträge aus weiter entfernten Zonen liefern einen kleineren Beitrag und fluktuieren langsamer. Dies hat zum einen damit zu tun, daß die Beiträge der elektrostatischen Kraft mit r^{-2} abnehmen, d.h. der Gesamtbeitrag aus fernerer Gebieten ein geringeres Gewicht besitzt. Zum anderen, wenn man annimmt, daß sich in der Fernzone sehr viel mehr Moleküle befinden als in der Nahzone, so werden ebenfalls die Schwankungen reduziert⁵. Dieses Verhalten von unterschiedlichen Bereichen um ein Molekül herum legt es nahe, in der Simulationsbox eine Hierarchie von *Wechselwirkungsschalen* einzuführen (s. Abb. 3.1), in denen die Fluktuationen in den Beiträgen zur Kraft unterschiedliche charakteristische Zeitskalen besitzen [102]. Diese Hierarchie erlaubt es, einen Mehrfach-Zeitschritt-Algorithmus einzuführen (MTS)⁶ wobei in der

⁵Vergleichen kann man dies bspw. mit dem Verhalten des mittleren Dipolmoments in der Simulationsbox. In einem System mit sehr wenigen Molekülen, wird es große momentane Abweichungen von $\langle \mathbf{M} \rangle = 0$ geben. In einem makroskopischen System werden diese Abweichungen sehr viel kleiner sein. Dies ist die Annahme der mittleren Feldnäherungen.

⁶Aus dem Englischen *Multiple-Time-Step Algorithm* (MTS).

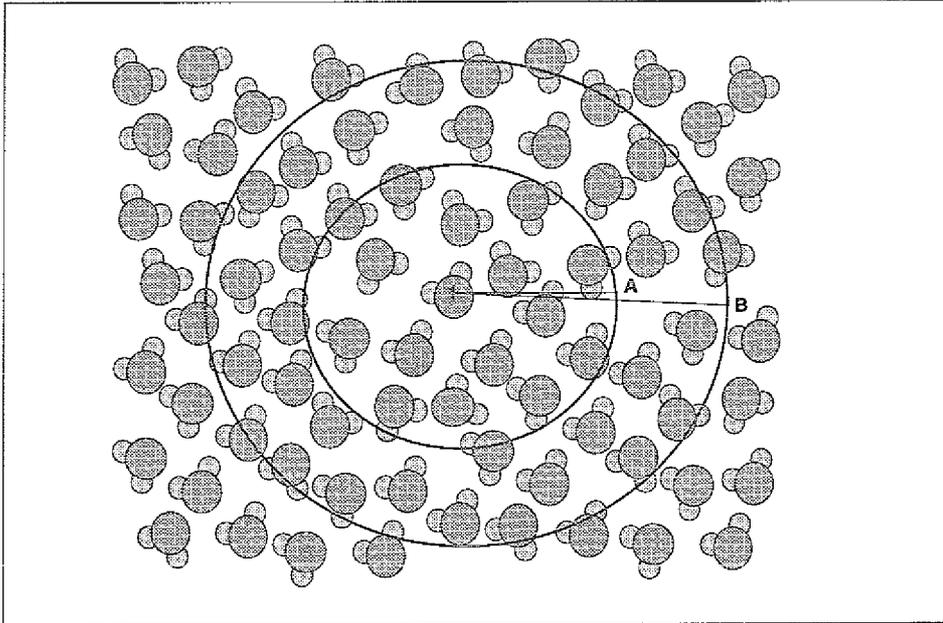


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Aufspaltung des Systems in einen Bereich der langsam fluktuierenden Kräfte in der Kugelschale $r \in [R_A, R_B]$ und einen Bereich der schnell fluktuierenden Kräfte in der Sphäre mit Radius R_A . Für Zentralkraft-Modelle kann ebenfalls noch eine Aufspaltung in intramolekulare Komponenten zur Kraft gemacht werden, die auf einer kleineren Zeitskala fluktuieren als die intermolekularen Komponenten.

innersten Schale, S_0 , zu jedem Zeitschritt alle Wechselwirkungen explizit bestimmt werden (Primärkräfte, $\mathbf{F}_i^{(p)}$).

In der nächst höheren Schale, S_1 , werden die Wechselwirkungen nur alle n_1 Zeitschritte explizit bestimmt (Sekundärkräfte, $\mathbf{F}_i^{(s_1)}$). Je nach Größe des simulierten Systems und der auftretenden Zeitskalen, können S_k Schalen gebildet werden, in denen die Kräfte explizit jeweils nur alle n_k Zeitschritte explizit bestimmt werden und es gilt $n_{k-1} < n_k$ ($k = 1, \dots, K$). Da die Beiträge zur Kraft aus weit entfernten Gebieten um ein Molekül nur eine langsam veränderliche Funktion mit der Zeit sein soll, können die Kräfte in eine Taylor-Reihe entwickelt werden. D.h. die Kraft, die auf ein bestimmtes Molekül-Site i wirkt setzt sich zusammen aus

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^{(p)} + \sum_k \mathbf{F}_i^{(s_k)} \quad (3.16)$$

mit

$$\mathbf{F}_i^{(s_k)}(t_0 + n\delta t) = \sum_{j \in S_k} \sum_{m=1}^{M_k} \frac{1}{m!} (n\delta t \partial_t \mathbf{F}_{ij}(t_0))^m \quad (3.17)$$

Die Ordnung, M_k , bis zu der die Taylor-Reihe geführt wird, kann dabei i.a. für die S_k

r/R	$R [\text{Å}]$	$V [\text{Å}^3]$	$N(R)$	$\#_{O-O}^p$	$\#_{O-H}^p$	$\#_{H-H}^p$
0.5	4.54	392	13	1310	5320	5320
0.6	5.45	678	23	2260	9040	9040
0.7	6.36	1078	36	3600	14400	14400
0.8	7.26	1603	54	5350	21400	21400
0.9	8.17	2284	76	7600	30400	30400
1.0	9.08	3135	105	10500	42000	42000

Tabelle 3.1: Vergleich der Anzahl ($\#^p$) der, in jedem Zeitschritt δt , primären O-O-, O-H- und H-H-Wechselwirkungen als Funktion der Größe des inneren Radiuses. Die Anzahl, $\#^s$, der sekundären Wechselwirkungen, die in jedem Zeitschritt $\delta T = n\delta t$ berechnet wird ist $\#^s = N(N_1^*)/2 - \#^p$, wobei N^* im Falle der SFP-Methode die Anzahl der Teilchen innerhalb der Sphäre mit Radius R_{cut} ist und für die Ewald-Summation $N^* = N$.

unterschiedlich gewählt werden. Es wird jedoch meist reichen, die Reihe bis zur ersten oder zweiten Ordnung zu führen. Die zeitlichen Ableitungen der Kraft haben die Form [102]

$$\mathbf{F} = A\mathbf{r} \quad (3.18)$$

$$\dot{\mathbf{F}} = A\dot{\mathbf{r}} + B(\mathbf{r}\dot{\mathbf{r}})\mathbf{r} \quad (3.19)$$

$$\ddot{\mathbf{F}} = A\ddot{\mathbf{r}} + 2B(\mathbf{r}\dot{\mathbf{r}})\dot{\mathbf{r}} + [B(\mathbf{r}\ddot{\mathbf{r}} + \dot{r}\dot{\mathbf{r}}) + C(\mathbf{r}\dot{\mathbf{r}})^2]\mathbf{r} \quad (3.20)$$

Die expliziten Ausdrücke der Faktoren A , B und C für das in dieser Arbeit verwendete BJH-Modell (s. Abschn. 3.2) sind in Anhang B.1 angegeben. Zu Beginn eines bestimmten Zeitintervalls werden sämtliche Beiträge von allen Molekülen in der Simulationsbox zur Kraft explizit ausgerechnet. Im folgenden werden nur noch die Primärkräfte explizit gerechnet, während die Sekundärkräfte jeweils über ein Zeitintervall $T_k = n_k\delta t$ durch eine Taylor-Reihe extrapoliert werden. Die Größe der Sekundärschalen wird i.allg. von den Systemparametern abhängen und muß empirisch optimiert werden. Das Gleiche gilt für die Ordnung M_k der Taylor-Reihe, bis zu der die Kraft entwickelt wird. Zur Illustration ist in Tab. 3.1 die Anzahl der Wechselwirkungen als Funktion des Radius angegeben, die für die Primärkräfte bestimmt werden müssen. Hierbei ist ersichtlich, daß die Anzahl der Rechenoperationen, die explizit in jedem Zeitschritt ausgeführt werden muß, mit einer Verringerung des Primärradiuses drastisch abnehmen wird und somit die Ausführungsgeschwindigkeit der Computersimulation entsprechend zunimmt.

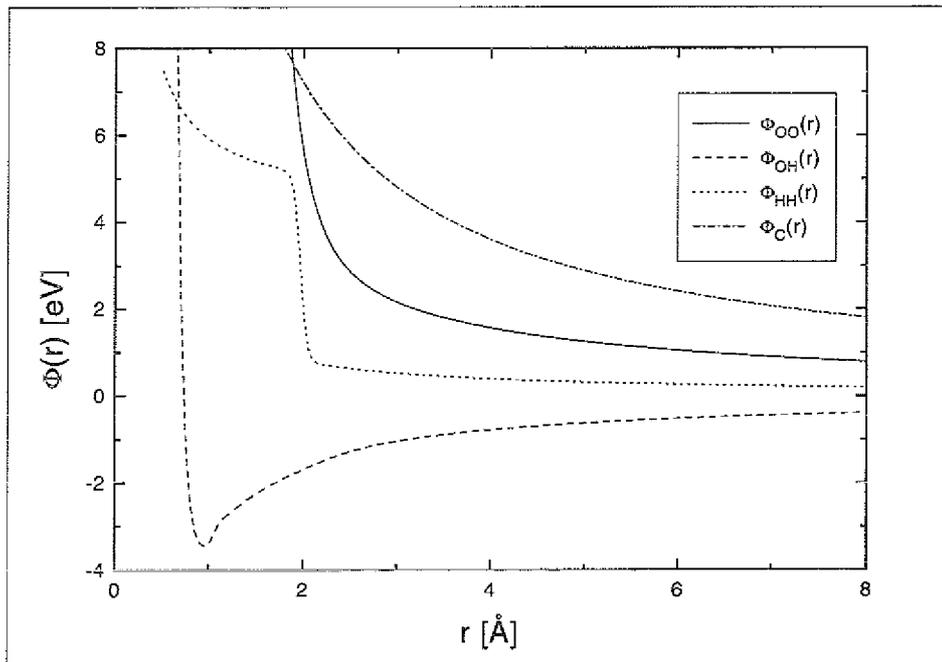


Abbildung 3.2: Vergleich der Paarpotential-Terme des BJH Modells, $\Phi_{OO}(r)$, $\Phi_{OH}(r)$, $\Phi_{HH}(r)$ aus Gln. 3.22- 3.24 mit einem reinen Coulombpotential, $\Phi_C(r) = e^2/r$, in Einheiten von eV.

3.2 Das BJH-Wassermodell

Aufgrund seiner großen Bedeutung gehört Wasser zu den am meisten untersuchten Flüssigkeiten. Im Laufe der Zeit wurde eine Vielzahl von Modellpotentialen vorgeschlagen, die in unterschiedlichen Aspekten das Verhalten und die Eigenschaften von Wasser reproduzieren konnten [103]. Es konnte bisher jedoch noch kein Wechselwirkungspotential entwickelt werden, daß *alle* experimentell beobachteten Eigenschaften von Wasser gleichermaßen befriedigend reproduzieren würde. Das in dieser Arbeit verwendete BJH-Wassermodell ist eine Weiterentwicklung des Zentral-Kraft Modells CF3 von Rahman und Stillinger [104]. Das ursprüngliche Modell besteht aus punktförmigen Kraftzentren, die eine Partiaalladung besitzen. Die molekulare Geometrie entsteht durch die spezielle Form der intermolekularen Wechselwirkungen. Die Weiterentwicklung dieses Modells durch Bopp, Jancsó und Heinzinger (BJH) bestand in der Aufspaltung der Wechselwirkungen in einen intra- und einen intermolekularen Anteil [105, 106]. Das intramolekulare Potential enthält dabei 3-Körper-Wechselwirkungen, deren Parameter so gewählt wurden, daß die beobachteten Spektren der Normalmoden⁷ reproduziert werden. Dieser Potentialanteil besitzt die Form

⁷Die drei Normalmoden des Wassers sind die symmetrische ($\nu = 3480 \text{ cm}^{-1}$) und antisymmetrische ($\nu = 3600 \text{ cm}^{-1}$) Streckschwingungen sowie die Biegeschwingung ($\nu = 1710 \text{ cm}^{-1}$) (vgl. Abschn. 5.11.3).

Parameter	L -Wert [ϵV]	Parameter	L -Wert [ϵV]
$\rho_1 \rho_2 (\rho_1 + \rho_2)$	-0.5776	$\rho_1^2 + \rho_2^2$	24.1723
$(\rho_1^2 + \rho_2^2) \rho_3$	2.4635	$\rho_1 \rho_2$	-0.5776
$\rho_1^4 + \rho_2^4$	55.7978	$(\rho_1 + \rho_2) \rho_3$	1.3084
$\rho_1 \rho_2 (\rho_1^2 + \rho_2^2)$	-0.5776	ρ_3^2	2.1750
$(\rho_1^3 + \rho_2^3) \rho_3$	3.6187	$\rho_1^3 + \rho_2^3$	-46.8726

Tabelle 3.2: Die Parameter des intramolekularen 3-Körper Wechselwirkungspotentials des BJH Wassermodells.

$$\Phi_{intra} = \sum L_{ij} \rho_i \rho_j + \sum L_{ijk} \rho_i \rho_j \rho_k + \sum L_{ijkl} \rho_i \rho_j \rho_k \rho_l \quad (3.21)$$

wobei $\rho_{1,2} = 1 - r_{eq}/r_{1,2}$; $\rho_3 = \alpha - \alpha_{eq}$. r_1 , r_2 und α sind dynamische Variablen, d.h. die fluktuierenden $O - H_1$ - und $O - H_2$ -Abstände sowie der Winkel $\angle(H - O - H)$. Die Konstanten $r_{eq} = 0.9572 \text{ \AA}$ und $\alpha_{eq} = 104.52^\circ$ sind die Gleichgewichtswerte der Gasphase. Die L -Faktoren sind in Tab. 3.2 zusammengefaßt.

Das intermolekulare Site-Site-Paarpotential⁸ setzt sich zusammen aus den Coulomb- und Nicht-Coulomb-Anteilen und lautet in Einheiten von ϵV

$$\Phi_{OO}(r) = \frac{6.266}{r} + \frac{1160}{r^{8.86}} - 0.011 \left(e^{-4(r-3.4)^2} - e^{-1.5(r-4.5)^2} \right) \quad (3.22)$$

$$\Phi_{OH}(r) = -\frac{3.133}{r} + \frac{0.27}{r^{9.2}} - \frac{0.433}{1 + e^{40(r-1.05)}} - \frac{0.174}{1 + e^{5.493(r-2.2)}} \quad (3.23)$$

$$\Phi_{HH}(r) = \frac{1.567}{r} + \frac{4.34}{1 + e^{29.9(r-1.968)}} \quad (3.24)$$

Abb. 3.2 zeigt den Vergleich eines reinen Coulomb Potentials mit den Site-Site-Wechselwirkungspotentialen des BJH-Modells (Gln. 3.22 - 3.24).

3.3 Bestimmung der nichtlokalen dielektrischen Funktion aus der Computersimulation

Wie in Abschn. 2.1 gezeigt wurde, ist die Berechnung von $\epsilon(k)$ mit Hilfe des FDT direkt verknüpft mit der Bestimmung des polaren Strukturfaktors der longitudinalen Polarisationsfluktuationen, $S(k, \omega)$. Dieser wird bestimmt durch die Korrelationsfunktion der Polarisationsfluktuationen bzw. der Polarisationsladungsdichte, $\rho_b(k, \omega)$. Der

⁸Das intermolekulare Potential ist, bis auf eine Änderung der H-H-Wechselwirkung, identisch mit dem Zentralkraft-Potential CF3 von Rahman und Stillinger [104].

Wellenvektor-abhängige Anteil kann in der Simulation auf einem *direkten* Weg gewonnen werden. Der Frequenz-abhängige Teil wird durch eine numerische Fouriertransformation erhalten

$$\rho_b(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j,\alpha} \epsilon z_{j\alpha} e^{-ik(\mathbf{r}_j(t) + \delta \mathbf{r}_{j\alpha}(t))} e^{i\omega t} \quad (3.25)$$

Dabei sind die Wellenvektoren aufgrund der Periodizität des simulierten Systems beschränkt auf die diskreten Werte

$$\mathbf{k} = 2\pi \frac{\mathbf{n}}{L} \quad \text{mit} \quad |\mathbf{k}_{min}| = \frac{2\pi}{L} \quad (3.26)$$

wobei $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ ($n_i \in \mathbb{N}$) ein ganzzahliger Vektor und L die Seitenlänge der Simulationsbox ist. Mit Hilfe von Gl. 3.25 kann dann die Wellenzahl- und Frequenz-abhängige Korrelationsfunktion bestimmt werden. Hierbei hat man jedoch zu beachten, daß Gl. 2.18 sich auf ein unendlich ausgedehntes System bezieht. Da in der Computer Simulation gewöhnlich periodische Randbedingungen angewendet sowie Näherungen zur Behandlung der langreichweitigen Wechselwirkungen gemacht werden, muß man diese in der Bestimmung für $\epsilon(k)$ mit einbeziehen.

3.3.1 Einfluß der Randbedingungen

In Abschn. 3.1.2 wurde gezeigt, daß es unterschiedliche Arten gibt, die langreichweitigen Wechselwirkungen der Moleküle zu berücksichtigen. Hierdurch wird i.allg. die Struktur der Flüssigkeiten geändert [107, 44], was sich meist in einer kleinen Änderung der radialen Verteilungsfunktion, $g(r)$, und Änderungen der relativen Orientierung der Moleküle, beschrieben durch $g_D(r)$ und $g_\Delta(r)$ [108], bemerkbar macht. Da die Randbedingungen jedoch nur eine kleine Störung bewirken sollten, sind überwiegend nur die äußersten Bereiche der g -Funktion von diesem Einfluß betroffen. Diese Abweichungen werden sich jedoch umso deutlicher in dem polaren Strukturfaktor, $S(k)$, bei kleinen \mathbf{k} -Vektoren zeigen.

Kann man den Einfluß der Randbedingungen als kleine Störung der Flüssigkeitsstruktur auffassen, so kann man versuchen den Effekt in Bezug auf das unendlich ausgedehnte System korrigieren. Für ein System einer rein dipolaren Flüssigkeit wurde dies von Neumann und Steinhauser in einer Reihe von Arbeiten untersucht [44, 109, 110, 111, 112, 113, 114]. Hier soll der Effekt für strukturierte Moleküle mit diskret verteilten Partiaalladungen behandelt werden [10].

Aus der Maxwellgleichung in differentieller Form findet man für die longitudinalen Anteile der Polarisierung, $P(k)$, und des elektrischen Feldes, $E(k)$, die Relation zu den Ladungsdichten $\rho_b(k)$ und $\rho(k)$

$$\rho_b(k) = -(\epsilon(k) - 1)\rho(k) \quad (3.27)$$

Für unsere Zwecke ist es sinnvoll das elektrostatische Potential zu betrachten, das man durch das externe Potential, $\Phi_e(r)$, und ein Polarisationspotential, $\Phi_b(r)$, beschreiben kann, d.h. $\Phi = \Phi_e - \Phi_b$. Hierbei kann Φ_b als Lösung der Poissongleichung

$$\Delta_r \Phi_b(\mathbf{r}) = 4\pi \rho_b(\mathbf{r}) \quad (3.28)$$

beschrieben werden, welche sich formell lösen läßt

$$\Phi_b(\mathbf{r}) = -4\pi \int_{V'} \rho_b(\mathbf{r}') \mathcal{G}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r}' \quad (3.29)$$

und $\mathcal{G}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ eine Greens-Funktion ist. Für das unendlich ausgedehnte System lautet diese $\lim_{V \rightarrow \infty} \mathcal{G}(r) = 1/4\pi r$. Um $\rho(\mathbf{k})$ zu bestimmen, kann man schreiben

$$\Delta_r \Phi(\mathbf{r}) = -4\pi \rho(\mathbf{r}) = \Delta_r \Phi_e(\mathbf{r}) - \Delta_r \Phi_b(\mathbf{r}) \quad (3.30)$$

$$= -4\pi \rho_e(\mathbf{r}) - \Delta \Phi_b(\mathbf{r}) \quad (3.31)$$

und nach einer Fourier Transformation von Gl. 3.31 unter Berücksichtigung von Gl. 3.29 erhält man

$$\rho(\mathbf{k}) = \rho_e(\mathbf{k}) + k^2 \mathcal{G}(k) \rho_b(\mathbf{k}) \quad (3.32)$$

Dies ist bisher nur eine Umformulierung der Ladungsdichteverteilung und für das unendlich ausgedehnte System ist Gl. 3.32 im wesentlichen identisch mit Gl. 3.27.

Wenn man die Größe oder die Geometrie des Systems ändert so werden sich die Ladungsdichten ρ und ρ_b i.a. ebenfalls ändern. Die Randbedingungen, wie sie in Abschn. 3.1.2 dargestellt wurden, bestehen in einer Modifizierung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen geladenen Teilchen. Hierdurch wird sich insbesondere auch die Greensfunktion in Gl. 3.32 ändern. In diesem Falle enthält $\mathcal{G}(\mathbf{k})$ die Informationen über die Korrekturen der langreichweitigen Wechselwirkungen. Würde man den Übergang von einem unendlich ausgedehnten System mit reiner Coulomb Wechselwirkung in ein endliches System mit einer modifizierten Coulomb Wechselwirkung durchführen, so würde sich i.allg. die Polarisationsladungsdichte von $\rho_b(\mathbf{k})$ nach $\rho_b(\mathbf{k}) + \delta\rho_b(\mathbf{k})$ ändern. Vergleicht man dies mit Gl. 3.32, so erhält man

$$\delta\rho_b(\mathbf{k}) = (k^2 \mathcal{G}(k) - 1) \rho_b(\mathbf{k}) \quad (3.33)$$

Setzt man Gl. 3.32 in Gl. 3.27 ein, so erhält man

$$\frac{\rho_b(k)}{\rho_e(k)} = \frac{1 - \epsilon(k)}{1 - (1 - \epsilon(k))k^2 \mathcal{G}(k)} \quad (3.34)$$

wodurch das Verhältnis der, in der Computersimulation bestimmten, Polarisationsladungsdichte zu einer beliebig vorgegebenen externen Ladungsverteilung ρ_e gegeben ist. Die dielektrische Funktion bestimmt sich demnach zu

$$\epsilon(k) = \frac{\rho_e(\mathbf{k}) + \rho_b(\mathbf{k})(k^2 \mathcal{G}(k) - 1)}{\rho_e(\mathbf{k}) + \rho_b(\mathbf{k})k^2 \mathcal{G}(k)} \quad (3.35)$$

Um die Korrelationsfunktion der Polarisationsladungsdichte mit Gl. 3.34 zu verknüpfen, kann man zunächst die mittlere Polarisation als Funktion eines externen elektrischen Feldes bestimmen. Das externe Feld kann dabei i.allg. beliebig vorgegeben werden. Es soll hier die dielektrische Antwort auf eine einzelne Fourier Komponente in longitudinaler Richtung zu \mathbf{k} betrachtet werden. D.h. das Feld habe die Form

$$\mathbf{E}^{(0)}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{k}} E_0 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (3.36)$$

Die Hamilton Funktion des Gesamtsystems ist dann

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1 \quad (3.37)$$

wobei \mathcal{H}_0 das System in Abwesenheit des externen Feldes beschreibt und \mathcal{H}_1 die Wechselwirkung zwischen dem Feld und der Flüssigkeit beinhaltet

$$\mathcal{H}_1 = - \int_V d\mathbf{r} \mathbf{P}(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{k}} E_0 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (3.38)$$

Führt man für die Polarisation eine diskrete Verteilung ein, $\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \sum_i \mathbf{P}(\mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$, so kann man \mathcal{H}_1 schreiben als

$$\mathcal{H}_1 = - \sum_i \hat{\mathbf{k}} \mathbf{P}(\mathbf{r}_i) E_0 e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (3.39)$$

$$= -P(-\mathbf{k}) E_0 \quad (3.40)$$

wobei $P(\mathbf{k}) = \hat{\mathbf{k}} \mathbf{P}(\mathbf{k})$ die Projektion der Polarisation auf die Richtung von \mathbf{k} ist. Der Mittelwert der Polarisation für diesen Wellenvektor bestimmt sich daraus zu

$$\langle P(\mathbf{k}) \rangle_{E_0} = \frac{1}{Z} \int d\mathbf{r} P(\mathbf{k}) e^{-\beta \mathcal{H}} \quad (3.41)$$

$$= \frac{\int d\mathbf{r} P(\mathbf{k}) [1 + \beta P(-\mathbf{k}) E_0 + \dots] e^{-\beta \mathcal{H}_0}}{\int d\mathbf{r} [1 + \beta P(-\mathbf{k}) E_0 + \dots] e^{-\beta \mathcal{H}_0}} \quad (3.42)$$

$$\approx \beta \langle P(\mathbf{k}) P(-\mathbf{k}) \rangle_{E_0} \quad (3.43)$$

Hierbei ist zu beachten, daß in Gln. 3.42, 3.43 die Mittelwerte sich auf den feldfreien Fall, $E_0 = 0$, beziehen. Im letzten Schritt wurde dabei ausgenutzt, daß die mittlere Polarisation in diesem Fall verschwindet. Beachtet man noch, daß $E_0(\mathbf{k}') = V E_0 \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$, so erhält man

$$\langle P(\mathbf{k}) \rangle_{E_0} = \frac{\beta}{V} \langle P(\mathbf{k}) P(-\mathbf{k}) \rangle E^{(0)}(\mathbf{k}) \quad (3.44)$$

Wenn man nun die Beziehung $E^{(0)}(\mathbf{k}) = 4\pi\rho_e(\mathbf{k})/ik$ und $P(\mathbf{k}) = -\rho_b(\mathbf{k})/ik$ in Gl. 3.44 einsetzt, so erhält man

$$\frac{\rho_b(\mathbf{k})}{\rho_e \mathbf{k}} = -\frac{4\pi\beta \langle \rho_b(\mathbf{k})\rho_b(-\mathbf{k}) \rangle}{V k^2} \quad (3.45)$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit Gl. 3.34, so erhält man schließlich eine Beziehung zwischen der Korrelationsfunktion der Polarisationsladungs Fluktuationen und der dielektrischen Funktion

$$\frac{1 - \epsilon(k)}{(1 - \epsilon(k))k^2\mathcal{G}(k) - 1} = \frac{4\pi\beta \langle \rho_b(\mathbf{k})\rho_b(-\mathbf{k}) \rangle}{V k^2} \quad (3.46)$$

Gl. 3.46 stellt somit einen Ausdruck für das FDT dar, in dem durch die Greens Funktion $\mathcal{G}(k)$ die Art der Behandlung der langreichweitigen Wechselwirkungen berücksichtigt und auf das unendliche System bezogen wird. Die dielektrische Funktion ergibt sich daraus zu

$$\epsilon(k) = 1 + \frac{4\pi\beta S(k)}{1 - 4\pi\beta S(k)k^2\mathcal{G}(k)} \quad (3.47)$$

wobei die Definition, Gln. 2.18, 2.25, für den polaren Strukturfaktor verwendet wurde. Gl. 3.35 stellt somit einen Ausdruck für die *direkte* Bestimmung von $\epsilon(k)$ mit Hilfe der Superposition eines externen elektrischen Feldes dar, während Gl. 3.47 die Bestimmung von $\epsilon(k)$ durch Berechnung des polaren Strukturfaktors im feldfreien Fall ermöglicht. Es verbleibt somit die Bestimmung der Greensfunktion $\mathcal{G}(k)$ für die unterschiedlichen Randbedingungen.

Für die verschiedenen Randbedingungen kann der elektrostatische Anteil des Potentials am Punkt \mathbf{r} zusammengesetzt werden durch das externe Potential, sowie das *modifizierte* Coulombpotential der Polarisationsladung

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi_e(\mathbf{r}) + \Phi_C(\mathbf{r}) + \Phi_B(\mathbf{r}) \quad (3.48)$$

$$= \Phi_e(\mathbf{r}) + \Phi_b(\mathbf{r}) + \delta\Phi_b(\mathbf{r}) \quad (3.49)$$

wobei Φ_C das *freie* Coulombpotential und Φ_B ein Potential darstellt, das die Randbedingungen mit einbezieht. Zusammen ergeben diese das Polarisationspotential Φ_b sowie eine kleine Korrektur, $\delta\Phi_b(\mathbf{r})$, die durch die Randbedingungen entsteht. Ein Vergleich mit Gl. 3.32 zeigt, daß sich $\mathcal{G}(k)$ im wesentlichen durch eine Fourier Transformation des effektiven Polarisationspotentials ergibt

$$\mathcal{G}(k) = -\frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{r} (\Phi_b(\mathbf{r}) + \delta\Phi_b(\mathbf{r})) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (3.50)$$

Für das unendliche System ist $\delta\Phi_b = 0$ und es gilt

$$\Phi_b(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho_b(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (3.51)$$

woraus folgt

$$\mathcal{G}(r) = \frac{1}{4\pi r} \quad \xleftrightarrow{\mathcal{FT}} \quad \mathcal{G}(k) = \frac{1}{k^2} \quad (3.52)$$

Setzt man dieses Ergebnis in Gl. 3.46 ein, so erhält man die übliche Form des FDT, Gl. 2.25, für das unendliche System. Es sollen im folgenden die Korrekturen für die Ewald Summation sowie die *shifted-force-potential* Methode bestimmt werden.

3.3.1.1 Ewald Summation

Der r -abhängige Teil des Ewald-Summen-Potentials kann in zwei Anteile aufgespalten werden. Somit kann ebenfalls die Greensfunktion durch zwei Anteile beschrieben werden. Für den Fall, wo über mehrere Vektoren \mathbf{n} in Gl. 3.14 summiert wird, kann man eine sphärische Näherung

$$\sum_{i,j} \sum_{\mathbf{n}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}|} \approx \sum_{i,j \in R_n} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.53)$$

benutzen [115, 116], wobei für alle Teilchen mit Index i, j summiert wird, die in der Sphäre mit Radius $R_n = (n + 1/2)L$ liegen. Die Greensfunktionen können damit geschrieben werden als

$$\mathcal{G}_1^{ES}(r) = \frac{1}{L^3} \sum_k \frac{1}{k^2} e^{-k^2/4\sigma^2} e^{ikr} \quad (3.54)$$

$$\mathcal{G}_2^{ES}(r) = \frac{1}{4\pi} \frac{\text{erfc}(\sigma r)}{r} \quad (3.55)$$

Hierbei kann $\mathcal{G}_1^{ES}(k)$ analytisch bestimmt werden

$$\mathcal{G}_1^{ES}(k) = \frac{1}{L^3} \frac{e^{-k^2/4\sigma^2}}{k^2} \quad (3.56)$$

während $\mathcal{G}_2^{ES}(k)$ numerisch integriert werden muß

$$\mathcal{G}_2^{ES}(k) = \frac{1}{k} \int_0^{R_c} dr \text{erfc}(\sigma r) \sin(kr) \quad (3.57)$$

Für den Fall $\sigma \rightarrow 0$ verschwindet $\mathcal{G}_1^{ES}(k)$ und Gl. 3.57 reduziert sich auf

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} \mathcal{G}_2^{ES}(k) = \frac{1}{k^2} (1 - \cos(kR_{cut})) \quad (3.58)$$

was einem Coulombpotential entspricht, das im Abstand $r = R_{cut}$ abgeschnitten wird. Abb. 3.3 zeigt die beiden Anteile $\mathcal{G}_1^{ES}(k)$, $\mathcal{G}_2^{ES}(k)$ der Greensfunktion. Für Werte von $\sigma > 0.1 \text{ \AA}$ und Summation über mehrere Bildboxen ergibt sich nur eine vernachlässigbare Korrektur gegenüber dem unendlichen System.

3.3.1.2 Shifted-Force-Potential

Das Potential der *shifted-force-potential* Methode kann im Bereich $r < R_{cut}$ geschrieben werden als

$$\Phi_b(r) = \Phi_b^0(r) + \Phi_{cut} + F_{cut}(r - R_{cut}) \quad (3.59)$$

wobei Φ_{cut} das Potential und F_{cut} der Absolutwert der resultierenden Kraft am Ort $r = R_{cut}$ sind. Um den Ausdruck für das Polarisationspotential als Faltungsintegral schreiben zu können, wird folgender Ansatz gewählt

$$f(r, R_{cut}) \frac{R_{cut} - r}{r} = \frac{1}{r} - \frac{1}{R_{cut}} + \frac{1}{R_{cut}^2}(r - R_{cut}) \quad (3.60)$$

wodurch sich $\Phi_b(\mathbf{r})$ schreiben läßt als

$$\begin{aligned} \Phi(r) &= \int_V d^3r' \frac{\rho_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} f(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|, R_{cut})(R_{cut} - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \\ &= \int_V d^3r' \frac{\rho_b}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \left(1 - \frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}{R_{cut}}\right)^2 \end{aligned} \quad (3.61)$$

woraus sich für die Greens Funktion ergibt

$$\mathcal{G}^{shf}(k) = \frac{1}{k^2} \left(1 - \frac{2(1 - \cos k R_{cut})}{k^2 R_{cut}^2}\right) \quad (3.62)$$

Abb. 3.4 zeigt $\mathcal{G}^{shf}(k)$ für $R_{cut} = 8.75 \text{ \AA}$ gezeigt⁹ Für große k -Werte sind die Korrekturen vernachlässigbar. Für kleine k sind jedoch starke Abweichungen im Vergleich zur Ewald Summation zu erwarten. Speziell strebt $\mathcal{G}^{shf}(k)$ gegen Null für sehr kleine Wellenzahlen. Ein Vergleich mit Gl. 3.34 zeigt, daß in einer Simulation mit der *shifted-force-potential* Methode eine größere Polarisation zu erwarten ist als in einer Simulation, die die Ewald Summation benutzt. Explizite Vergleiche der Resultate für $c(k)$, die in Simulationen mit verschiedenen Randbedingungen erzielt wurden, werden in Abschn. 5.3 diskutiert.

3.3.2 Der makroskopische Limes

Im makroskopischen Limes, ist es aufgrund der Ladungsneutralität des gesamten Systems nicht möglich Gl. 2.18 für die Definition des Strukturfaktors zu benutzen¹⁰. Für den Fall $k = 0$ betrachtet man daher die Dipolmomentfluktuationen

$$\mathbf{M} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i,\alpha} q_\alpha (\mathbf{r}_i + \delta \mathbf{r}_{i,\alpha}) \quad (3.63)$$

⁹ $R_{cut} = 8.75 \text{ \AA}$ ist der Wert, der in den molekulardynamischen Simulationen verwendet wurde.

¹⁰ Im Grenzfall $k = 0$ erhält man für die Polarisation einen unbestimmten Ausdruck, d.h.

$$P(k \rightarrow 0) = \frac{\rho_b(k) \rightarrow 0}{ik \rightarrow 0}$$

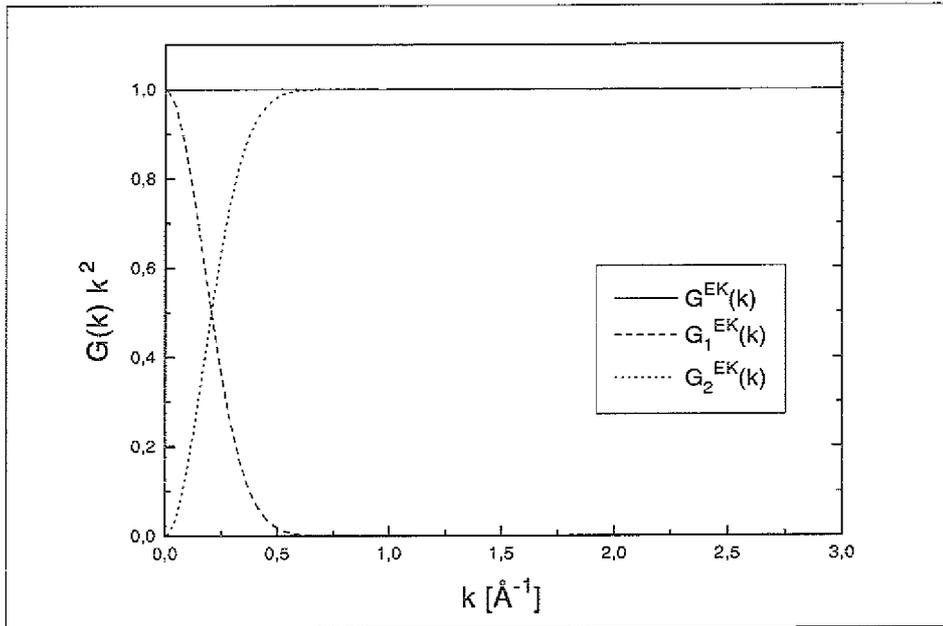


Abbildung 3.3: Aufspaltung der Greensfunktion $\mathcal{G}^{ES}(k)$ der Ewald-Summation in die beiden Anteile $\mathcal{G}_1^{ES}(k)$ und $\mathcal{G}_2^{ES}(k)$. Für die Parameter $k_{max} = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ und $\sigma = 0.124 \text{ \AA}$ sowie die Summation über das Intervall $|n| \in [0, 2]$ ergibt sich praktisch keine Korrektur zum FDT. Erst für Parameter $\sigma \approx 0.05 \text{ \AA}$ tritt ein oszillierendes Verhalten um 1 von $\mathcal{G}^{ES}(k)$ auf.

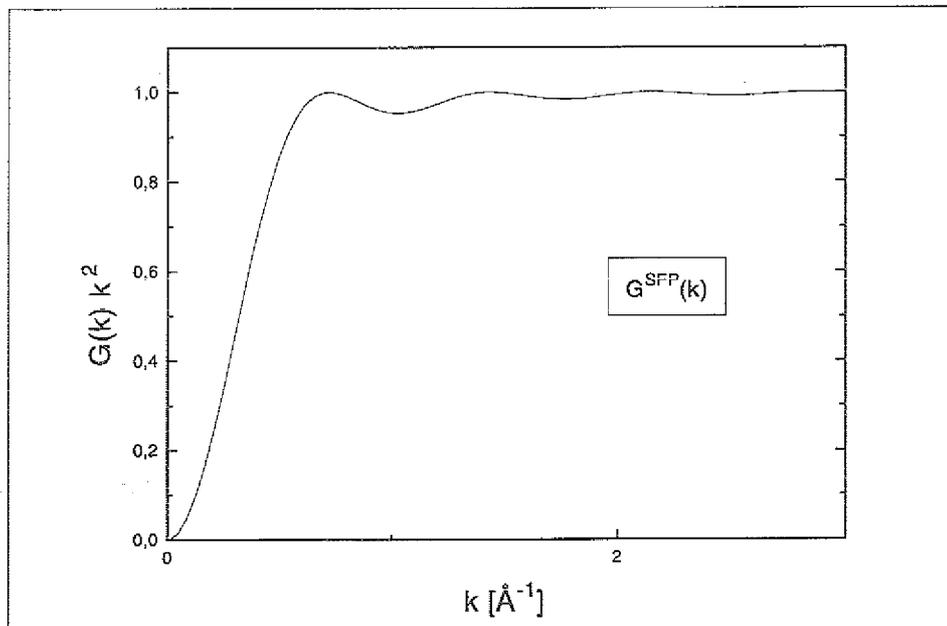


Abbildung 3.4: Greens Funktion der *shifted-force-potential* Methode. Für kleine Werte von k sinkt $\mathcal{G}^{SFP}(k)$ gegen Null ab. Dies bedeutet für ein bestimmtes externes elektrisches Feld, daß bei kleinen k -Werten die beobachtete Polarisation in der Computer Simulation größer sein wird im Vergleich zur Ewald-Summation.

des Gesamtsystems. Dabei ist μ das molekulare Dipolmoment, q_α die Partialladung von Site α in Molekül i , r_i der Ortsvektor des Moleküls und $\delta r_{i,\alpha}$ ein Vektor, der die Position von Site α im Molekül beschreibt. Hiermit kann man als polaren Strukturfaktor definieren [108, 115, 116]

$$S(k=0) = \frac{1}{3} \frac{\langle M^2 \rangle}{V} \quad (3.64)$$

Hierbei berücksichtigt der Faktor $1/3$, daß M in alle Raumrichtungen zeigen kann und nicht, wie im Falle der k -abhängigen Polarisation auf eine ausgezeichnete Richtung projiziert wird. Der Einfluß der Randbedingungen läßt sich dabei am leichtesten abschätzen, wenn man ein System von wechselwirkenden Punktdipolen annimmt. Dies wurde von Neumann und Steinhauser in einer Reihe von Veröffentlichungen [109, 110, 111, 112, 113, 114] demonstriert. Für die Methode der Ewald Summation mit leitenden Randbedingungen ergibt sich dabei für die Antwort auf ein externes Feld der Ausdruck [112, 114, 115, 116, 117]¹¹

$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{\langle M \rangle_{E_0}}{E_0} \quad (3.65)$$

bzw. für die Bestimmung von ϵ durch die Dipolkorrelationsfunktionen der Ausdruck

$$\epsilon = 1 + 4\pi\beta S(k=0) \quad (3.66)$$

Hierbei ist anzumerken, daß zur Ableitung der Gln. 3.65, 3.66 an mehreren Stellen mittlere Feldnäherungen gemacht werden. Ebenso wird explizit die Annahme von Punktdipolen gemacht. Wie gut diese Näherung für polare Moleküle mit einer inneren Struktur ist, ist somit von vornherein nicht klar. Ergebnisse, die für realistische Wechselwirkungspotentiale polarer Flüssigkeiten mit dieser Näherung erzielt wurden, zeigen jedoch eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten [16, 118].

¹¹Die Gln. 3.65, 3.66 sind gültig für die makroskopische Dielektrizitätskonstante in dem Fall, daß für den Faktor in der Ewald Summe gilt $\exp(-k_{max}^2/4\sigma^2) \ll 1$. In den ausgeführten Simulationen mit Ewald Summation wurden die Parameter $k_{max} = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ und $\sigma = 0.124 \text{ \AA}^{-1}$ benutzt woraus sich für den Faktor ergibt $\exp(-k_{max}^2/4\sigma^2) = e^{-23} \approx 0$.

Kapitel 4

Die Lineare Dielektrische Antwort

4.1 Computersimulationen

Um die linearen dielektrischen Eigenschaften von Wasser zu bestimmen, kann man auf den Formalismus der linearen Antwort-Theorie Bezug nehmen. D.h. die interessierenden Größen, wie z.B. Strukturfaktoren, können mit Hilfe von Korrelationsfunktionen bestimmt werden, so daß man lediglich einen Simulationslauf für einen bestimmten thermodynamischen Zustand des Systems durchzuführen braucht. In der molekulardynamischen Simulation wurden die Trajektorien von 200 BJH-Wassermolekülen in einer kubischen Box mit periodischen Randbedingungen bestimmt. Die Seitenlänge L der Box betrug $L = 18.16 \text{ \AA}$, was einer Dichte von $\rho = 0.999 \text{ g/cm}^3$ entspricht. Die langreichweitigen Wechselwirkungen der Wassermoleküle wurden mit Hilfe der Ewald-Summation in tabellierter Form behandelt. Hierbei wird zu Anfang der Simulation eine dreidimensionale Potentialfläche auf einem diskreten Gitter bestimmt. Im Verlaufe der Simulation werden die Abstände der wechselwirkenden Molekül-Sites bestimmt und das Wechselwirkungspotential wird auf dem Gitter interpoliert. Dieses Verfahren führt zu kleinen numerischen Fehlern durch die Interpolation, spart auf der anderen Seite aber CPU-Zeit, da nicht in jedem Zeitschritt die aufwendige Ewald-Summation explizit durchgeführt werden muß¹. Dabei ist die maximale Wellenzahl bei der k -Raum-Summation $k_{max} = 1.2 \text{ \AA}^{-1}$ und der Parameter der Gaußförmigen Ladungsverteilung $\sigma = 0.124 \text{ \AA}^{-1}$. Die Temperatur des Systems wurde durch einen stochastischen Thermostat [100] auf $\langle T \rangle = 300 \text{ K}$ fixiert. Die Bewegungsgleichungen wurden durch einen Adams-Moulton-Bashford Prediktor-Korrektor-Algorithmus mit einem Zeitschritt von $\Delta t = 0.4 \text{ fs}$ integriert. Die gesamte Trajektorienlänge betrug $T = 0.8 \text{ ns}$, was einer Integration von $2 \cdot 10^6$ Zeitschritten entspricht. Für die Auswertung der Daten wurden

¹Die dabei auftretenden Fehler können aber klein gehalten werden durch ein sehr fein gewähltes Gitter. Die Feinheit ist jedoch durch den Speicherplatz des Rechners begrenzt, wenn man die Informationen in einem Daten-Array speichern möchte. Eine andere Möglichkeit ist, die Daten in einem separaten Datenfile zu speichern. Hierbei muß jedoch in jedem Zeitschritt das File eingelesen werden, was bei großen Datensätzen sicherlich zu keiner Zeitersparnis gegenüber der expliziten Ewald-Summation darstellen würde.

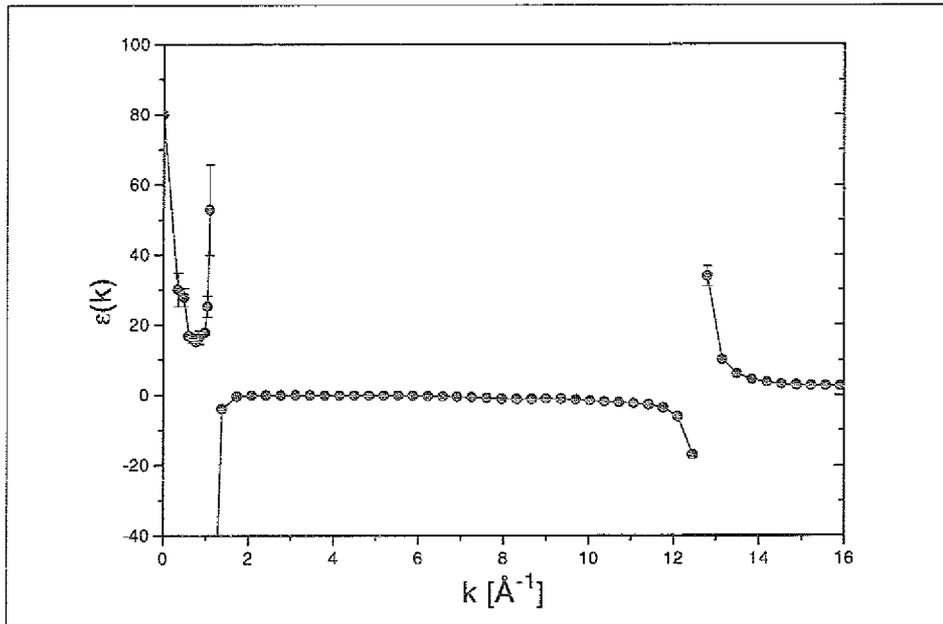


Abbildung 4.1: Die nichtlokale dielektrische Funktion $\epsilon(k)$. Charakteristisch sind das lokale Minimum bei $k \approx 0.6 \text{ \AA}^{-1}$, die zwei Divergenzpunkte bei $k_I \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ und $k_{II} \approx 12.5 \text{ \AA}^{-1}$, sowie der Limes $\epsilon(k \rightarrow \infty) = 1$ (da in dem BJH keine elektronischen Freiheitsgrade berücksichtigt sind). Der makroskopische Limes, $\epsilon(k = 0) \approx 80$, wurde mit Hilfe von Gl. 4.7 berechnet (siehe Abschn. 4.5).

die Konfigurationen in einem Intervall von 4 fs gespeichert. Für eine Frequenzanalyse bedeutet dies eine Nyquist-Frequenz von $\omega_N = 785 \text{ ps}^{-1}$.

4.2 Die nichtlokale dielektrische Funktion

Für die Berechnung der nichtlokalen dielektrischen Funktion wurde der polare Strukturfaktor, $S(k)$, mit Hilfe der Korrelationsfunktion der Polarisationsfluktuationen bestimmt, woraus sich $\epsilon(k)$ über das Fluktuations-Dissipations-Theorem (FDT) ergibt. Hierbei wurde für die Bestimmung von $S(k)$ die Methode der expliziten Summation der Polarisationsladungsdichte im Fourier k -Raum benutzt [2], da diese im Bereich kleiner k -Werte verlässlichere Werte liefert im Vergleich zur Methode der Fourier-Transformation der radialen Paar-Verteilungsfunktionen. Die so erhaltenen Ergebnisse für $\epsilon(k)$ [2] sind in Abb. 4.1 dargestellt. Hierbei können offensichtlich drei Gebiete auf der k -Achse voneinander unterschieden werden:

(i) Im Bereich kleiner k -Werte nimmt $\epsilon(k)$ positive Werte an. Dabei fällt $\epsilon(k)$ zunächst von dem Wert der makroskopischen Dielektrizitätskonstanten auf ein Minimum bei $k \approx 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ und erreicht bei $k_I \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ einen Divergenzpunkt. Das Verhalten in dem Intervall $0 < k < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ erinnert dabei stark an eine Lorentzfunktion, wie sie in

frühen Arbeiten über $\epsilon(k)$ vorgeschlagen wurde [71, 119].

(ii) Der Bereich mittlerer k -Werte ($1 \text{ \AA}^{-1} < k < 12.5 \text{ \AA}^{-1}$) ist charakterisiert durch negative Werte von $\epsilon(k)$. Hierbei sind die Intervallgrenzen durch die zwei Divergenzpunkte, k_I und k_{II} , gegeben. Wie bereits in Abschn. 2.1 qualitativ diskutiert wurde, ist dieses eine notwendige Eigenschaft für $\epsilon(k)$, um den positiven mit dem negativen Wertebereich zu verbinden, da das Intervall $0 < \epsilon(k) < 1$ zu einem instabilen Systemverhalten führen würde. Dieser negative Bereich ist Ausdruck des *overscreening effects*, d.h. das einzelne Fourierkomponenten des elektrischen Feldes ein entgegengesetztes Vorzeichen besitzen wie die externe Ladungsverteilung.

(iii) Für sehr große k -Werte ist $\epsilon(k)$ positiv. Von dem zweiten Divergenzpunkt bei $k_{II} \approx 12.5 \text{ \AA}^{-1}$ nehmen die Werte der dielektrischen Funktion in monotoner Form ab was im Grenzfall zu $\lim_{k \rightarrow \infty} \epsilon(k) = 1$ führt. Dieser Grenzwert wird $\propto k^{-2}$ erreicht, da in dem statischen Strukturfaktor alle inter- und intramolekulare Terme verschwinden, bis auf den konstanten Selbstterm. Der Hochfrequenz-Limes ist hierbei ungleich dem realistischen Wert $\epsilon_\infty = 1.8$ [16], da das BJH Modell keine elektronischen Freiheitsgrade besitzt und damit hochfrequente Ladungsänderungen nicht abschirmen kann.

Die vorliegenden Ergebnisse für $\epsilon(k)$ sind damit im mittleren und hohen k -Bereich in Übereinstimmung mit den Resultaten, die aus XRISM Rechnungen folgen [48, 49]. Sie sind in jedoch entgegengesetzt zu den Ergebnissen aus Refs.[39, 44, 47, 51, 52, 120, 121, 122], bei denen $\epsilon(k)$ nur den ersten Divergenzpunkt aufweist und für große Wellenzahlen im negativen Bereich bleibt. Das hier gefundene Verhalten im kleinen k -Bereich wurde in keiner der bisherigen Arbeiten über $\epsilon(k)$ berichtet. Diese Diskrepanzen zu anderen Arbeiten im kleinen wie im großen k -Bereich sollen in Abschn. 4.6 diskutiert werden. Die Auswirkungen, die dieses Verhalten auf elektrostatische Größen, wie z.B. die Wechselwirkungsenergie zwischen hydratisierten Ionen, besitzt, werden in Abschn. 4.12 behandelt.

4.3 Die dielektrische Antwortfunktion

Das Systemverhalten auf eine äußere Störung wird nicht durch die dielektrische Funktion selber, sondern durch die Antwortfunktion, $\chi(k) = 1 - 1/\epsilon(k)$, charakterisiert. Die Analyse von $\chi(k)$ gibt direkten Aufschluß über die räumliche Struktur der Polarisationsladungsdichte als Antwort auf ein externes elektrisches Feld. In Abb. 4.2 ist die dielektrische Antwortfunktion gezeigt, die mit Hilfe von Gl. 2.25 bestimmt wurde [2]. Sie ist charakterisiert durch ein hohes Maximum bei $k \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$ und ein zweites, kleineres Maximum bei $k \approx 5 \text{ \AA}^{-1}$ von wo $\chi(k)$ monoton gegen Null strebt für sehr hohe Wellenzahlen. Dies ist anschaulich sofort zu verstehen, da für räumlich oszillierende Feldkomponenten, die eine kleinere Wellenlänge $2\pi/k$ haben als der räumliche Bereich der charakteristischen Molekülbewegungen, keine dielektrische Antwort existieren kann. Im kleinen k -Bereich besitzt $\chi(k)$ ein lokales Minimum, das durch das Lorentzartige Verhalten von $\epsilon(k)$ bei diesen Wellenzahlen bedingt ist. In der Darstellung von $\chi(k)$ wird der *overscreening effect* deutlich veranschaulicht. Im makroskopischen Grenzfall muß das Verhältnis von Polarisations- zu externer Ladungsdichte stets kleiner 1

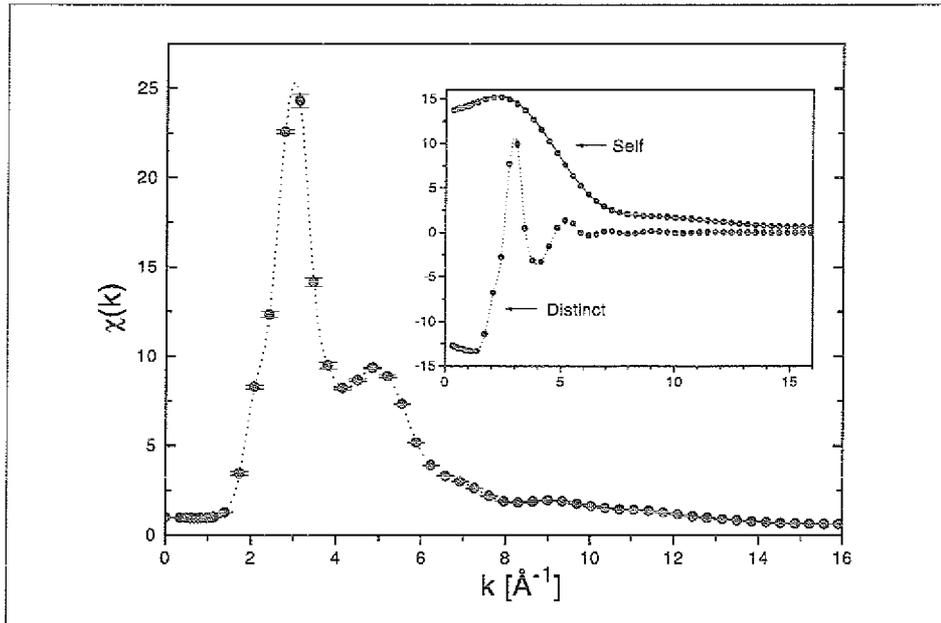


Abbildung 4.2: Die nichtlokale dielektrische Antwortfunktion, $\chi(k)$. Der Bildausschnitt zeigt die intra- und intermolekularen Anteile, $\chi^{(s)}(k)$ und $\chi^{(d)}(k)$. Es zeigt sich, daß bei kleinen k -Werten $\chi(k)$ das Ergebnis einer starken Kompensation von $\chi^{(s)}(k)$ und $\chi^{(d)}(k)$ ist. Das starke Maximum bei $k \approx 3 \text{\AA}^{-1}$ ist hauptsächlich das Resultat der intermolekularen Korrelationen. Diese werden vernachlässigbar klein für Wellenzahlen $k > 6 \text{\AA}^{-1}$. Für die intramolekularen Korrelationen sind die Ergebnisse der Simulation (Symbole) mit der analytischen Rechnung aus Gl. protect4.3 verglichen (durchgezogene Linie).

sein, d.h. $\chi(k) = -\rho_b(k)/\rho_e(k)|_{k=0} < 1$. Einen makroskopischen *overscreening effect* kann es in polaren Flüssigkeiten nicht geben.

Das Intervall, in dem gilt $\chi(k) > 1$, entspricht dem negativen Bereich in $\epsilon(k)$. Für dieses k -Intervall ist die Polarisationsfeldstärke größer als die externe Feldstärke. Die Frage ist, wie dies realisierbar ist. Eine *überstarke* dielektrische Antwort im Fourier k -Raum bedeutet, daß die räumliche Struktur der Flüssigkeit kommensurabel ist mit der Wellenlänge $l = 2\pi/k$ des externen Feldes. In einer Flüssigkeit kann es aufgrund der relativ großen Beweglichkeit der Moleküle keine langreichweitige Ordnung geben. Die Kommensurabilität ist also beschränkt auf eine kurzreichweitige Periodizität, die zu der resonanzartigen Struktur der dielektrischen Antwortfunktion führt.

Es ist interessant, die Infrastruktur von $\chi(k)$ zu untersuchen, d.h. die inter- und intramolekularen Anteile der Antwortfunktion zu separieren. Dies gibt Aufschluß darüber, ob der *overscreening effect* ein Artefakt ist, d.h. nur auf intramolekulare Anteile beschränkt ist oder ob er mit der intermolekularen Struktur der Flüssigkeit

verknüpft ist. In dem Bildausschnitt von Abb. 4.2 sind diese beiden Anteile, $\chi^{(m)}(k)$ und $\chi^{(s)}(k)$, gezeigt. $\chi^{(s)}(k)$ liegt dabei im gesamten k -Intervall im positiven Bereich. Dieses Verhalten ist zu erwarten gewesen, da nach Gl. 4.3 der intramolekulare Anteil des Strukturfaktors, und damit der Antwortfunktion, analytisch bestimmt werden kann, wenn die Molekülparameter d_{OH} , d_{HH} sowie die Formfaktoren bekannt sind. Letztere liefern erst für große Wellenzahlen kleinere Werte als 1, so daß $\chi^{(s)}(k) \gg 1$ für kleine k nicht erstaunlich ist (ein Vergleich der analytischen Berechnung von $\chi^{(s)}(k)$ mit den Daten aus der Simulation ist ebenfalls in Abb. 4.2 gezeigt). D.h. daß zumindest ein Teil des *overscreening effects* mit der intramolekularen Struktur zusammenhängt. Um die makroskopische Antwortfunktion, $\chi(k=0) \approx 0.987$, zu erhalten muß der intermolekulare Anteil bei kleinen k stark negativ sein. Wie in Abb. 4.2 zu sehen ist hat $\chi^{(m)}(k)$ Maxima im positiven Bereich bei den k -Werten, für die Maxima in $\chi(k)$ beobachtet werden. D.h. der intermolekulare Beitrag zu $\chi(k)$ besitzt ebenfalls einen deutlichen Anteil an dem *overscreening* Verhalten und spiegelt somit eine lokale intermolekulare Periodizität der Polarisationsladungsdichte wieder. Die Position des ersten, resonanzartigen Maximums der Antwortfunktion entspricht einer Wellenlänge $l_* = 2\pi/k_*$. Diese Länge ist vergleichbar mit dem Abstand in der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung, $O - H \dots O$. D.h. das Maximum sollte hauptsächlich in der partiellen Paarverteilungsfunktion h_{OH} auftreten. Es zeigt sich jedoch, daß k_* ebenfalls dem zweiten Hauptmaximum in h_{OO} entspricht, was keine so einfache Interpretation des Maximums in $\chi(k)$ ermöglicht. Vielmehr ist es ein Überlagerungseffekt der einzelnen Paarverteilungsfunktionen.

4.4 Vergleich mit experimentellen Daten

Bisher gab es lediglich wenige Ansätze, die dielektrische Funktion, $\epsilon(k)$ bzw. $\epsilon(k, \omega)$, von polaren Flüssigkeiten in direkter Weise experimentell zu bestimmen. Die Versuche die vorgeschlagen wurden, waren Elektronenstreuexperimente [125] sowie Streuexperimente von elektrisch neutralen Teilchen [126] (Neutronen, Positronium), wobei bei letzteren die Wechselwirkung des magnetischen Moments des Probetaeilchens mit den Polarisationsfluktuationen der Flüssigkeit ausgenutzt wird (bekannt als Schwinger-Streuung). Es zeigte sich aber, daß das Signal/Rausch-Verhältnis zu klein ist, um statistisch signifikante Aussagen über die dielektrische Funktion zu machen.

Anstelle von direkten Methoden, kann man daher versuchen, die dielektrische Funktion indirekt aus experimentellen Daten zu erhalten. Ein Versuch ist, die dielektrische Verlustfunktion, $Im\{\chi(k, \omega)\}$, über die Paarkorrelationsfunktionen zu bestimmen. Hierbei wird ausgenutzt, daß $Im\{\chi(k, \omega)\}$ über das Fluktuations-Dissipations-Theorem mit dem polaren Strukturfaktor, $S(k, \omega)$ (Gl. 2.18), zusammenhängt. In einer Näherung kann man die Polarisationsladungsdichte mit der Anzahlldichte verknüpfen, d.h. $\rho_{b,i} = z_i e n_i$, so daß man die Korrelationsfunktion der Fluktuationen in der Polarisationsladungsdichte durch die Paarverteilungsfunktion ausdrücken kann [2]

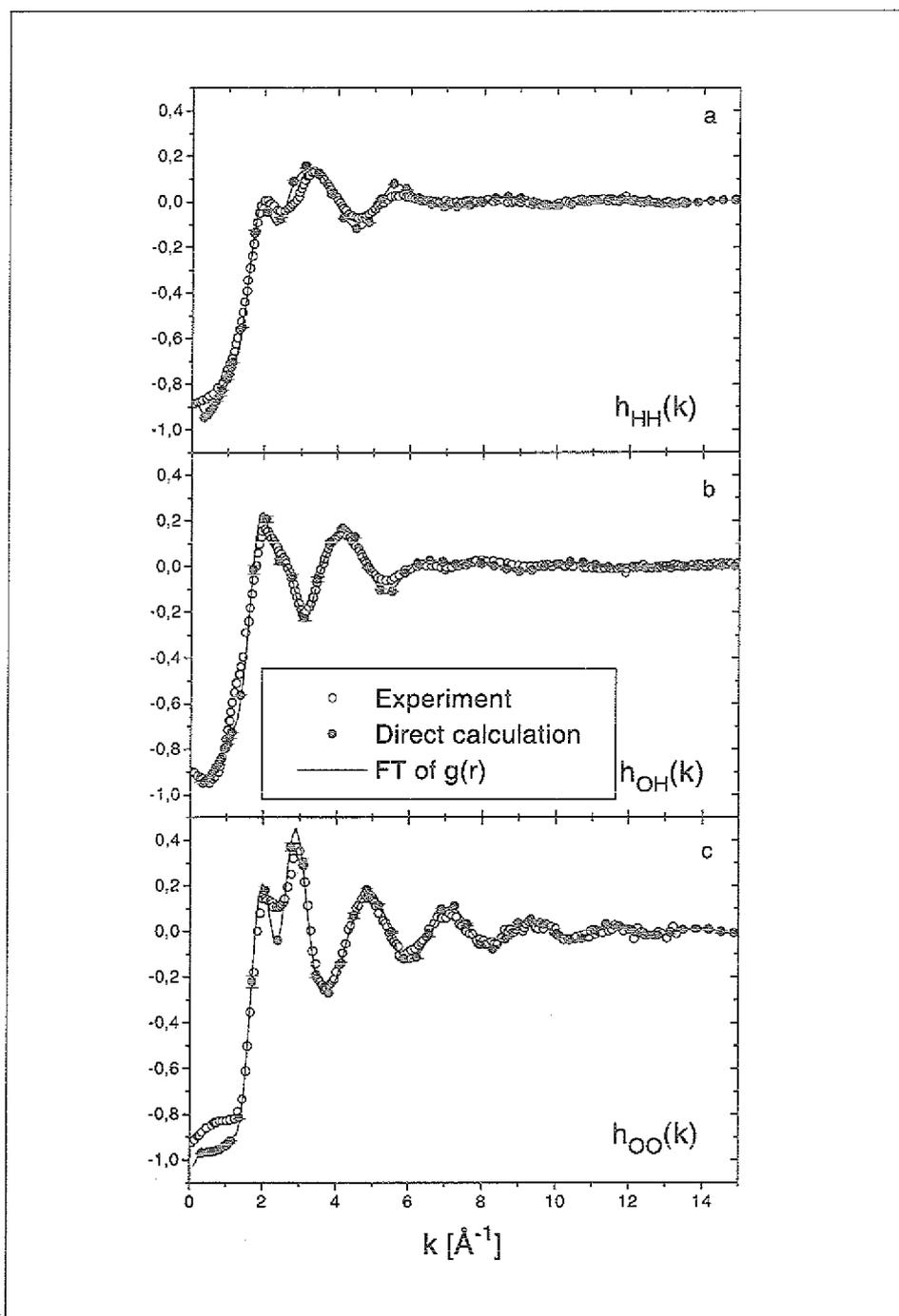


Abbildung 4.3: Vergleich der intermolekularen Paarkorrelationsfunktionen $h_{ij}(k)$ aus der Computersimulation mit Daten aus Neutronenstreuexperimenten [123, 124]. Die Simulationsdaten wurden durch die Korrelationsfunktion der diskreten Fourier Summe (Punkte), sowie durch die Fourier Transformation der radialen Paarverteilungsfunktion (durchgezogene Linie) bestimmt. Zu erkennen ist, daß die kontinuierliche Fourier Transformation im kleinen k -Bereich Oszillationen besitzt, die das Ergebnis der endlichen Obergrenze R_c im Fourier Integral ist.

$$\langle \rho_{b,i}(\mathbf{k}, \omega) \rho_{b,j}(\mathbf{k}, \omega) \rangle = z_i z_j n e^2 h_{ij}(k, \omega) \quad (4.1)$$

wobei $h_{ij}(k, \omega) = \langle n_i(\mathbf{k}, \omega) n_j(\mathbf{k}, \omega) \rangle$. z_i ist die Partialladung der Sites, n ist die Moleküldichte und $n_i(\mathbf{k}, \omega)$ ist die Fourier Transformation der Anzahldichte. Die Indizes i, j beziehen sich auf die Sites: Sauerstoff (Oxygen) und Wasserstoff (Hydrogen). Gl. 2.14 kann somit geschrieben werden als

$$\text{Im}\{\chi(k, \omega)\} = \frac{2\pi}{\hbar} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \frac{4nz^2e^2}{Vk^2} (h_{OO}(k, \omega) + h_{HH}(k, \omega) - 2h_{OH}(k, \omega)) \quad (4.2)$$

wobei n die molekulare Dichte ist. Gl. 4.2 beinhaltet nur Größen, die prinzipiell aus Computersimulationen bzw. aus Experimenten ermittelt werden können². Die Annahme, die hierbei gemacht wird, beinhaltet, daß die Partialladungen des Computermodells mit der Ladungsverteilung in realen Wassermolekülen übereinstimmt. Dies ist selbstverständlich eine starke Vereinfachung, da in realen Molekülen die Ladung (i) nicht punktförmig auf die Sites verteilt ist und (ii) keine planare Anordnung besitzt. Meistens werden die experimentellen Daten der Paarverteilungsfunktionen von Wasser auf die intermolekularen statischen Korrelationsfunktionen $h_{ij}(k)$ reduziert, die beispielsweise aus Neutronenstreuexperimenten gewonnen werden [123, 124, 127, 128, 129]. Für einen Vergleich zwischen den Ergebnissen aus der Computersimulation und dem Experiment wird der polare Strukturfaktor in einen intra- (self) und einen intermolekularen (distinct) Anteil aufgespalten, d.h. $S(k) = S^{(s)}(k) + S^{(d)}(k)$, wobei

$$S^{(s)}(k) = \frac{2nz^2e^2}{k^2} \left(3 + f_{HH}(k) \frac{\sin(kd_{HH})}{kd_{HH}} - 4f_{OH}(k) \frac{\sin(kd_{OH})}{kd_{OH}} \right) \quad (4.3)$$

$$S^{(d)}(k) = \frac{4nz^2e^2}{Vk^2} (h_{OO}(k) + h_{HH}(k) - 2h_{OH}(k)) \quad (4.4)$$

$$= \frac{4nz^2e^2}{Vk^2} \int_0^{R_c} dr 4\pi r^2 \frac{\sin(kr)}{kr} (h_{OO}(r) + h_{HH}(r) - 2h_{OH}(r)) \quad (4.5)$$

$$= \frac{4z^2e^2}{Vk^2} \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq l} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}_l^i)} + \sum_{i \neq l'} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}_{l'}^i)} - 2 \sum_{i \neq l'} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}_l^i)} - 2 \sum_{i \neq l'} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i^l - \mathbf{r}_{l'}^i)} \right\rangle \quad (4.6)$$

Hierbei repräsentieren die kr_i^l die Projektionen der Ortsvektoren \mathbf{r}_i^l der Sites l von Typ i auf die Richtung des Wellenvektors \mathbf{k} . Die d_{OH} und d_{HH} sind die mittleren Abstände der intramolekularen $O - H$ und $H - H$ Sites, V ist das Volumen der Simulationszelle,

²Hierbei müssen die $h_{ij}(k, \omega)$ die Symmetrieeigenschaft der *detailed balance* Bedingung erfüllen, d.h. $h_{ij}(k, -\omega) = h_{ij}(k, \omega) \exp(-\beta\hbar\omega)$.

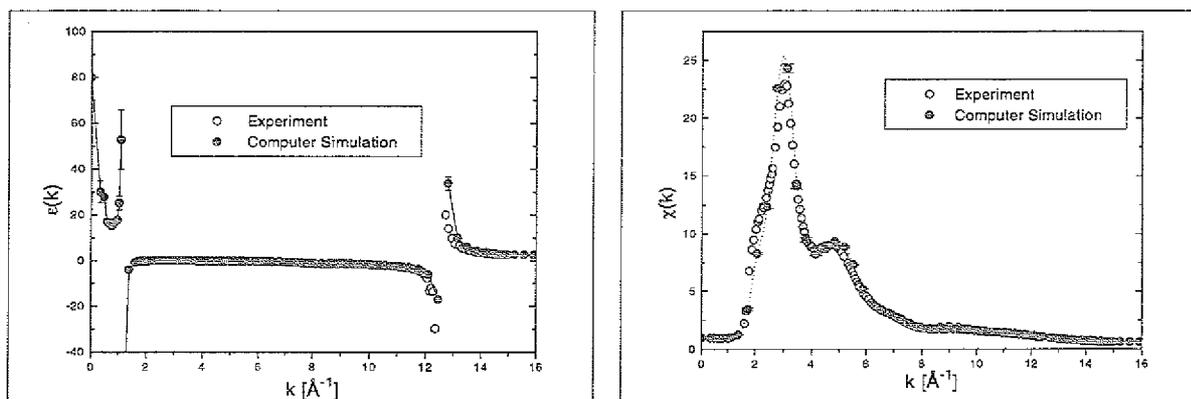


Abbildung 4.4: Vergleich der Ergebnisse aus der Computer Simulation für $\epsilon(k)$ und $\chi(k)$ mit Ergebnissen, die aus den experimentellen Daten der Paarkorrelationsfunktionen, h_{ij} , gewonnen wurden.

z ist die Partiaalladung der Wasserstoffe und die f_{ij} sind Formfaktoren, die die Vibrationen der Sites um ihre molekulare Gleichgewichtslage beschreiben. Oftmals werden die Formfaktoren durch Gaußfunktionen mit einer charakteristischen Breite σ_{ij} approximiert [127, 128] (für starre Moleküle mit Punktladungen auf den Sites gilt $f_{ij} = 1$). Für bekannte Formfaktoren enthält Gl. 4.3 nur bekannte Größen und kann somit analytisch ausgewertet werden (vergl. Abb. 4.2). Da oftmals nur die intermolekularen $h_{ij}(k)$ aus Experimenten gezeigt werden, kann mit Hilfe von Gl. 4.3 der gesamte polare Strukturfaktor reproduziert werden.

Die wichtigsten Funktionen für einen Vergleich zwischen Experiment und Computersimulation sind somit die Paarverteilungsfunktionen $h_{ij}(k)$. In Abb. 4.3 sind die Ergebnisse aus der Simulation [2] und aus Neutronenstreuexperimenten verglichen [123, 124]. Für alle $h_{ij}(k)$ ist eine sehr gute Korrespondenz zu sehen. Sämtliche Extrema sind sehr gut durch die Computersimulation reproduziert. Die korrespondierenden Daten für die dielektrische Funktion, $\epsilon(k)$, und die Antwortfunktion, $\chi(k)$, sind in Abb. 4.4 verglichen. Man erhält hierbei eine nahezu perfekte Übereinstimmung für die Intervalle mittlerer und großer Wellenzahlen, d.h. $k > 1 \text{ \AA}^{-1}$. Der zweite Divergenzpunkt in $\epsilon(k)$ ist nahezu perfekt reproduziert. Ebenso stimmen das Haupt- und Nebenmaximum von $\chi(k)$ aus dem Experiment und Computersimulation überein. Allein der sehr kleine k -Bereich bietet Probleme bei dem Vergleich. Wie aus Gln. 4.4- 4.6 zu erkennen ist, werden kleine Fehler in den Verteilungsfunktionen h_{ij} mit k^{-2} skaliert, was bei kleinen Wellenzahlen zu sehr großen Fehlern in den polaren Strukturfaktoren führt. Speziell für $k \rightarrow 0$ müssen sich $S^{(s)}(k)$ und $S^{(d)}(k)$ extrem genau teilkompensieren, um die makroskopische Dielektrizitätskonstante berechnen zu können. Dies setzt vom Experiment extrem genaue gemessene Verteilungsfunktionen voraus. Die Diskrepanzen im kleinen k -Bereich sind somit auf Streuungen in den experimentellen Daten zurückzuführen.

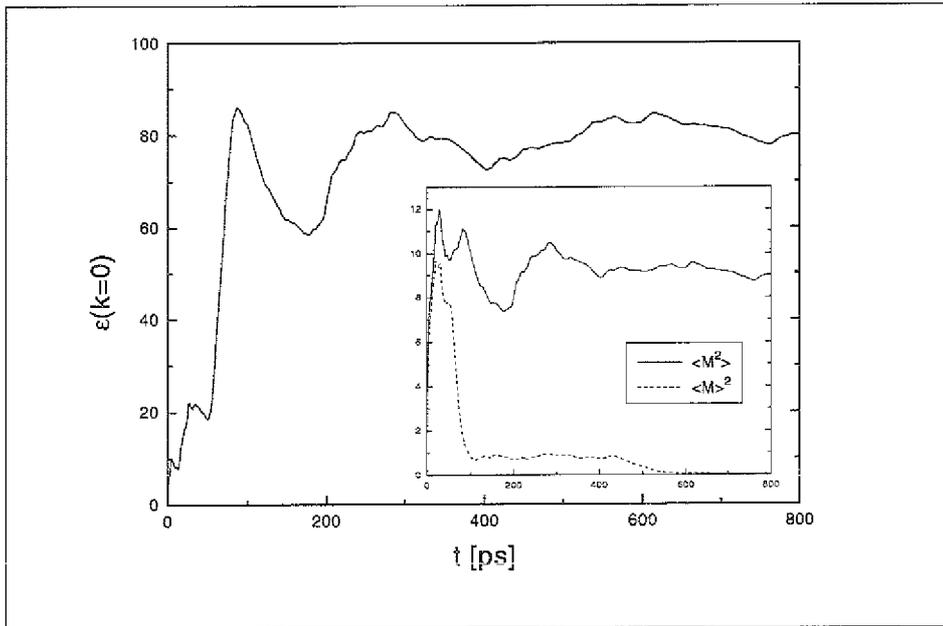


Abbildung 4.5: Die zeitliche Entwicklung des Mittelwertes für die makroskopische Dielektrizitätskonstante ϵ . Gezeigt ist die Funktion $\epsilon = 1 + 4\pi\beta [\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2] / 3V$. Die zeitlichen Entwicklungen von $\langle M^2 \rangle$ und $\langle M \rangle^2$ sind in dem Bildausschnitt gezeigt. Das Abklingverhalten von $\langle M \rangle^2$ auf Null, kann als ein Kriterium für die gesamte Simulationszeit betrachtet werden.

4.5 Der makroskopische Limes: $k = 0$

Bezieht man den Einfluß der Randbedingungen in die Bestimmung der makroskopischen DK mit ein, so ergibt sich für die Ewald Summations Methode mit leitenden Randbedingungen der Ausdruck [112, 115]

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi\beta}{3V} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \quad (4.7)$$

Hierbei muß der letzte Term für sehr große Zeiten verschwinden, da Wasser keine mittlere Polarisierung besitzt. Diese Form der Darstellung ist aber nützlich, um die zeitliche Entwicklung der Mittelwerte zu studieren. Insbesondere ist dabei interessant zu sehen, von welchen Zeiten ab, $\langle M \rangle^2$ vernachlässigbar klein ist, was ein Maß für die Mindestzeit einer Gleichgewichtssimulation ist. In Abb. 4.5 ist der zeitliche Mittelwert von ϵ , sowie in dem Bildausschnitt die Entwicklung für $\langle M^2 \rangle$ und $\langle M \rangle^2$ dargestellt. Zunächst ergibt sich für die DK der langzeitliche Wert, $\epsilon = 80 \pm 5$, was sehr gut mit dem experimentellen Wert, $\epsilon_{exp} = 78.5$ [16], übereinstimmt. Die zeitliche Entwicklung des Mittelwertes der Polarisierung zeigt ein starkes Absinken bei kleinen Zeiten, ist aber erst nach einer Simulationszeit von ≈ 400 ps zu vernachlässigen. Dies zeigt jedoch, daß die Gesamtsimulationszeit von $T = 785$ ps groß genug gewählt wurde, um statistisch signifikante und ausreichend konvergierte Resultate zu erhalten.

4.6 Vergleich der Korrelationsfunktionen: Dipol- versus Polarisationsladungsdichte

In diesem Kapitel soll der Einfluß der Korrelationsfunktionen auf die Ergebnisse für $\epsilon(k)$ und $\chi(k)$ diskutiert werden [7]. Zunächst soll das Gebiet hoher Wellenzahlen betrachtet werden, in dem die dielektrische Funktion aus den Refs.[39, 44, 47, 51, 52, 120] einen negativen Wert behielt. Die korrespondierende Antwortfunktion, $\chi(k)$, zeigte dabei einen großen positiven Wert bei großen k . In diesen Arbeiten wurde $S(k)$ mit Hilfe eines dipolaren Strukturfaktors approximiert

$$S_{\mu\mu}(k) = \frac{\langle \mathbf{M}(k)\mathbf{M}(k)^* \rangle}{V} \quad (4.8)$$

wobei

$$\mathbf{M}(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \mu_j \exp(ikr_j) \quad (4.9)$$

die Fourier Darstellung des totalen Dipolmoments des Systems und μ_j das Dipolmoment von Molekül j ist. Um diese Form der Näherung mit unseren Resultaten zu vergleichen, kann man ebenfalls $\epsilon(k)$ und $\chi(k)$ mit Hilfe von $S_{\mu\mu}(k)$ bestimmen, wobei das Dipolmoment von Molekül j mit diskreten Sites α gilt

$$\mu_j = \sum_{\alpha} q_{\alpha} \mathbf{r}_{j,\alpha} \quad (4.10)$$

In Abb. 4.6 sind die Ergebnisse dieser Rechnung für $\chi(k)$ gezeigt. Bei großen k zeigt $\chi(k)$ gedämpfte Oszillationen um einen konstanten, positiven Wert was im Grenzfall $\chi(k \rightarrow \infty) \approx 14$ führt. Die Diskrepanz, die hier im Vergleich zu unseren früheren Ergebnissen auftritt, liegt darin, daß $S_{\mu\mu}(k)$ die molekulare Struktur vernachlässigt. Das Wassermolekül ist ein nicht-idealer Dipol. Dies wird in Gl. 4.9 aber vernachlässigt und die Wassermoleküle werden formell auf Punktdipole reduziert, wie in Gl. 4.9 zu erkennen ist: zunächst wird über die Partialladungen summiert und erst dann wird die Fouriersumme gebildet. Das folgende Gedanken-Experiment ist äquivalent zu diesem Verfahren. Aus der Geometrie des Moleküls berechnet sich der Absolutwert des Dipolmoments zu $\mu = |\mu| = 2ze\sqrt{d_{OH}^2 - d_{HH}^2}/4$. Mit dem üblichen Verfahren, ausgedehnte Dipole in Punktdipole zu überführen ($\lim_{d \rightarrow 0} zed = \mu$) erhält man

$$\mu = \lim_{\substack{z \rightarrow \infty \\ d_{OH}, d_{HH} \rightarrow 0}} 2ze\sqrt{d_{OH}^2 - d_{HH}^2}/4 \quad (4.11)$$

Wenn man dieses Verfahren auf Gl. 4.3 anwendet (und formell $f_{ij} = 1$ setzt) erhält man

$$\lim_{\substack{z \rightarrow \infty \\ d_{OH}, d_{HH} \rightarrow 0}} S^{(s)}(k) = \frac{2nz^2e^2}{k^2} \left(3 + \left[1 - \frac{1}{6}k^2d_{HH}^2 + \frac{1}{120}k^4d_{HH}^4 \mp \dots \right] \right)$$

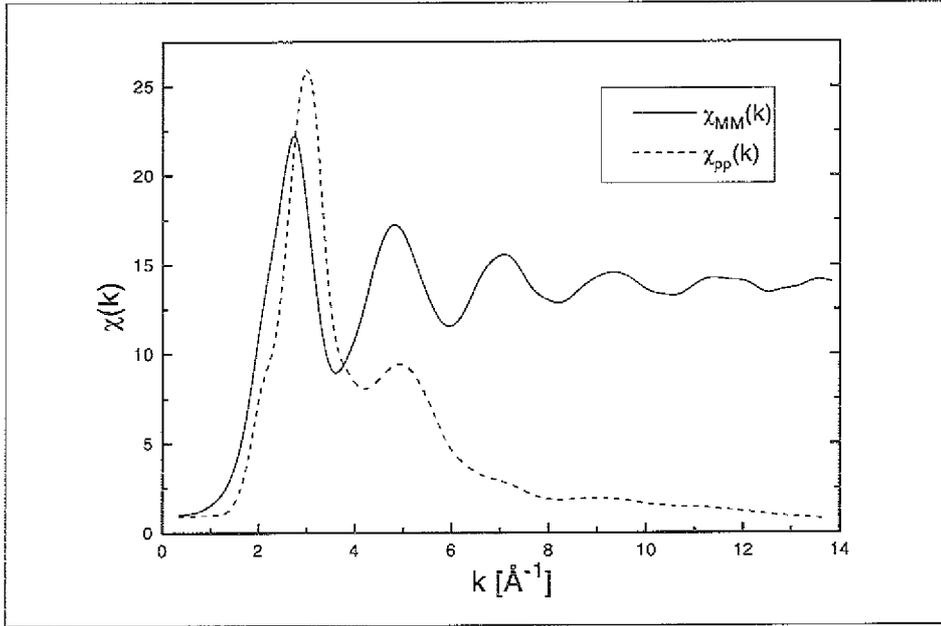


Abbildung 4.6: Vergleich der dielektrischen Antwortfunktion, wie sie erhalten wird mit Hilfe der Korrelationsfunktion der Polarisationsladungsdichte und der Korrelationsfunktion der Dipolmomentfluktuationen, Gl. 4.8. Die Ergebnisse weichen im gesamten k -Bereich voneinander ab. Dies ist das Resultat der Vernachlässigung der inneren molekularen Struktur in der Bestimmung von $S_{\mu\mu}(k)$.

$$-4 \left[1 - \frac{1}{6} k^2 d_{OH}^2 + \frac{1}{120} k^4 d_{OH}^4 \mp \dots \right] \quad (4.12)$$

$$= \frac{1}{3} n z^2 e^2 (4d_{OH}^2 - d_{HH}^2) \quad (4.13)$$

Ein Vergleich mit Gl. 4.11 zeigt

$$\lim_{\substack{k \rightarrow \infty \\ d_{OH}, d_{HH} \rightarrow 0}} S^{(s)}(k) = \frac{1}{3} n \mu^2 \quad (4.14)$$

Im Grenzfall $k \rightarrow \infty$ verschwinden die intermolekularen Beiträge (vergl. Ausschnitt in Abb. 4.2) und die dielektrische Antwortfunktion ergibt sich zu

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \chi(k) = \frac{4\pi\beta}{3} n \mu^2 \quad (4.15)$$

was dem Onsager-Grenzwert für Punktdipole entspricht. Für die Systemparameter der Computersimulation und des BJH-Modells ergeben sich die Werte $\lim_{k \rightarrow \infty} \chi(k) \approx 14$ und $\lim_{k \rightarrow \infty} \epsilon(k) \approx -7.7 \cdot 10^{-2}$, die in perfekter Übereinstimmung mit der Simulation

sind (siehe Abb. 4.6)³.

Wie sich herausstellt, sind nicht nur die Ergebnisse für große Wellenzahlen durch die Punktdipolnäherung beeinflusst. Um den Effekt auf der gesamten k -Achse zu untersuchen, kann die Polarisationsdichte geschrieben werden als [7] (vergl. mit Gl. 3.25)

$$-\frac{\rho_b(\mathbf{k})}{ik} = \frac{-1}{\sqrt{N}ik} \sum_{j,\alpha} q_\alpha e^{-ikr_j} \sum_n \frac{(-ik\delta r_{j\alpha})^n}{n!} \quad (4.16)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j,\alpha} q_\alpha e^{-ikr_j} \left\{ \mathbf{e}_k \delta r_{j\alpha} + \frac{ik}{2} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k : \delta r_{j\alpha} \delta r_{j\alpha} - \frac{k^2}{6} \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k \mathbf{e}_k : \delta r_{j\alpha} \delta r_{j\alpha} \delta r_{j\alpha} \pm \dots \right\} \quad (4.17)$$

$$= \mathbf{M}^{\parallel}(\mathbf{k}) + \mathbf{Q}^{\parallel}(\mathbf{k}) + \mathcal{O}^{\parallel}(\mathbf{k}) + \mathcal{H}^{\parallel}(\mathbf{k}) + \dots \quad (4.18)$$

wobei $\mathbf{M}^{\parallel}(\mathbf{k})$, $\mathbf{Q}^{\parallel}(\mathbf{k})$, $\mathcal{O}^{\parallel}(\mathbf{k})$ und $\mathcal{H}^{\parallel}(\mathbf{k})$ die longitudinalen Komponenten der Dipol-, Quadrupol-, Oktupol- und Hexadekupolmomente sind. Das Monopolmoment erscheint dabei nicht in Gl. 4.18, da das gesamte System ladungsneutral ist. Aus Gl. 4.17 ist zu sehen, daß im Limes $k \rightarrow 0$ lediglich das Dipolmoment zu Beiträgen in der Polarisierung führt. Dies liefert eine Rechtfertigung dafür, im makroskopischen Limes nur die Dipolfuktuationen miteinander zu korrelieren. Für den Fall $k \neq 0$, werden aber alle höheren Multipolmomente von Null verschieden sein und einen Beitrag leisten. Um den Einfluß der höheren Momente auf den statischen Strukturfaktor zu untersuchen, kann man Korrelationsfunktionen der höheren Momente untersuchen, d.h.

$$\begin{aligned} \frac{\langle \rho(\mathbf{k}) \rho^*(\mathbf{k}) \rangle}{k^2} &= \langle \mathbf{M}^{\parallel}(\mathbf{k}) \mathbf{M}^{\parallel*}(\mathbf{k}) \rangle + \langle \mathbf{Q}^{\parallel}(\mathbf{k}) \mathbf{Q}^{\parallel*}(\mathbf{k}) \rangle + \langle \mathcal{O}^{\parallel}(\mathbf{k}) \mathcal{O}^{\parallel*}(\mathbf{k}) \rangle + \dots \\ &+ \langle \mathbf{M}^{\parallel}(\mathbf{k}) \mathbf{Q}^{\parallel*}(\mathbf{k}) \rangle + \langle \mathbf{M}^{\parallel}(\mathbf{k}) \mathcal{O}^{\parallel*}(\mathbf{k}) \rangle + \langle \mathbf{Q}^{\parallel}(\mathbf{k}) \mathcal{O}^{\parallel*}(\mathbf{k}) \rangle + \dots \end{aligned} \quad (4.19)$$

Diese Korrelationsfunktionen entsprechen partiellen Strukturfaktoren, $S_{pq}(k)$, mit denen man die Infrastruktur, $\chi_{pq}(k)$, der Antwortfunktion untersuchen kann, d.h.

$$S_{\rho\rho}(k) = \sum_{p,q} S_{pq}(k) \quad ; \quad \chi_{\rho\rho}(k) = \sum \chi_{pq}(k) \quad ; \quad \chi_{pq}(k) = 4\pi\beta S_{pq}(k) \quad (4.20)$$

Es wurde der Einfluß der Multipolbeiträge bis zu den Korrelationsfunktionen der Hexadekupolmomente untersucht. Wie bereits gezeigt wurde, unterscheiden sich die Ergebnisse für $\chi_{MM}(k)$ und $\chi_{\rho\rho}(k)$ stark im hohen k -Bereich. In Abb. 4.7 sind die Auswirkungen im kleinen k -Bereich gezeigt. Man findet zunächst, daß $\chi_{MM}(k)$ schneller mit k anwächst als $\chi_{\rho\rho}(k)$. Allerdings ist auch das qualitative Verhalten unterschiedlich. Wie

³Ähnliche Abschätzungen für den Onsager-Grenzwert wurden für die dielektrische Funktion in Refs.[44, 51] gegeben.

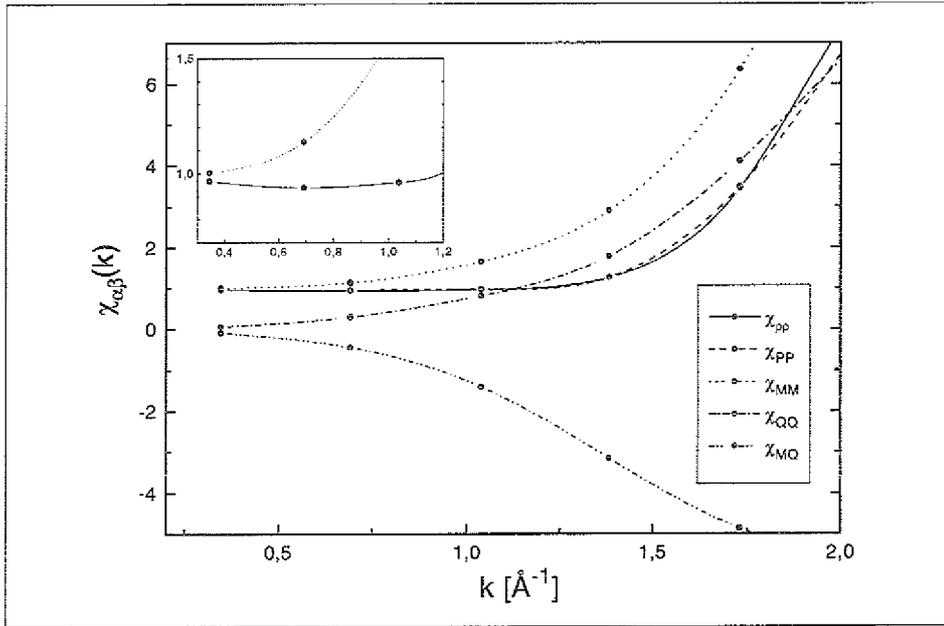


Abbildung 4.7: Detaillierte Darstellung der Beiträge höherer Multipolmomente zur dielektrischen Antwortfunktion $\chi_{\rho\rho}(k)$. Dabei führt die unvollständige Kompensation von positiven und negativen Beiträgen zum Strukturfaktor der Auto- und Kreuzkorrelationsfunktionen der Multipolmomente zu dem nichtmonotonen Verhalten von $\chi_{\rho\rho}(k)$ im kleinen k -Bereich. $\chi_{PP}(k) = \sum_{pq} \chi_{pq}(k)$ (die Summe erstreckt sich über alle Auto- und Kreuzterme bis zum Hexadekupolmoment) stimmt mit $\chi_{\rho\rho}(k)$ bis zu $k \approx 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ überein, von wo aus höhere Multipolmomente eine Rolle spielen. In dem Bildausschnitt ist das Verhalten bei sehr kleinen k von $\chi_{\rho\rho}(k)$ und $\chi_{MM}(k)$ verglichen, das in dem Bereich eine monoton wachsende Funktion ist.

in dem Bildausschnitt gezeigt ist besitzt $\chi_{MM}(k)$ ein monotonen Verhalten, während $\chi_{\rho\rho}(k)$ bei $k \approx 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ ein lokales Minimum besitzt. Wenn man die ersten höheren Korrelationsfunktionen miteinbezieht durch $\chi_{PP} = \sum_{pq} \chi_{pq}(k)$ ($p, q = M, Q, O, \mathcal{H}$), so findet man, daß die Antwortfunktion $\chi_{\rho\rho}(k)$ sehr gut bis $k \approx 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ reproduziert werden kann. Korrelationsfunktionen der höheren Multipolmomente geben nur im höheren k -Bereich wichtige Beiträge. Durch die Analyse der Beiträge der Multipolmomente findet man somit eine Erklärung für das nichtmonotone Verhalten von $\epsilon(k)$ und $\chi(k)$ im Bereich kleiner Wellenzahlen. Betrachtet man alleine die Beiträge von $S_{MM}(k)$ zu $\epsilon(k)$, so findet man, daß (i) der erste Divergenzpunkt zu kleineren k verschoben ist, (ii) der Divergenzpunkt in monotoner Weise von der makroskopischen DK aus erreicht wird (ein Ergebnis, was bisher aus allen Computersimulationen berichtet wurde [39, 44, 51, 52]). Ergänzend findet man für $\chi(k)$, daß (i) das Hauptmaximum zu kleineren k verschoben ist und (ii) der Grenzwert für große k im positiven Bereich bleibt.

Es scheint daher klar zu sein, daß die Resultate, die in Refs.[39, 44, 51, 52] für den kleinen wie auch den großen k -Bereich erzielt wurden, Artefakte sind, die auf die Vernachlässigung der molekularen Struktur zurückzuführen sind.

Es soll an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die vorliegenden Ergebnisse keine absolute Entscheidung über das Verhalten von $\epsilon(k)$ bei kleinen Wellenzahlen liefern kann. Aus Gl. 4.17 wird deutlich, daß für sehr kleine k , die Dipol-Korrelationsfunktionen den dominanten Anteil von $S_{\rho\rho}(k)$ ausmachen, da die höheren Multipole mit k verschwinden. Da $S_{MM}(k)$ eine monoton wachsende Funktion bei kleinen k ist, könnte dies zu einem anfängliche Ansteigen von $S_{\rho\rho}(k \ll 1)$ und somit zu einem Anstieg in $\epsilon(k \ll 1)$ führen, bevor die höheren Multipolmomente die, in der Simulation beobachtete, Abnahme von $\epsilon(k)$ im Bereich kleiner Wellenzahlen bewirken. Im Prinzip könnte dies im sehr kleinen k -Bereich zum Auftreten einer weiteren Divergenz führen. Ein ähnliches Verhalten wurde sogar in Ref.[130] gefunden. Hierbei wurde der Divergenzpunkt bei sehr kleinen k allerdings einem *Pre-Peak* in der Paarverteilungsfunktion $h_{OO}(k)$ zugeschrieben [122], der bisher in keiner weiteren theoretischen, bzw. experimentellen Arbeit nachgewiesen werden konnte.

4.7 Zeitkorrelationsfunktionen und die dynamische Antwortfunktion

Für die Untersuchung der dynamischen Aspekte der dielektrischen Antwort ist die grundlegende Funktion die Zeitkorrelationsfunktion der Fluktuationen in der Polarisationsladungsdichte [7]

$$\Phi(k, t) = \frac{\langle \rho_b(k, t) \rho_b^*(k, 0) \rangle}{|\rho_b(k, 0)|^2} \quad (4.21)$$

$$= \frac{\phi^{(s)}(k, t) + \phi^{(d)}(k, t)}{|\rho_b(k, 0)|^2/k^2} \quad (4.22)$$

Hierbei wurde die Korrelationsfunktion in ihrer normalisierten Form geschrieben. Diese Art der Darstellung ist vorteilhaft für den graphischen Vergleich des zeitlichen Verhaltens von $\Phi(k, t)$ für Bereiche im k -Spektrum mit stark abweichenden Anfangswerten, $\Phi(k, 0)$. In Gl. 4.22 wurde die *rhs* von Gl. 4.21 in einen intra-, $\phi^{(s)}$, und intermolekularen, $\phi^{(d)}$, Anteil aufgespalten, was der Auto- bzw. Kreuzkorrelationsfunktion der molekularen Bewegungen entspricht. Die Fourier Transformation der normalisierten Relaxationsfunktion, $\Phi(k, t)$, ist verknüpft mit dem dynamischen Strukturfaktor

$$S(k, \omega) = 2S(k) \int_0^\infty \Phi(k, t) \cos \omega t dt \quad (4.23)$$

der über Gl. 2.15 den Imaginärteil der dielektrischen Antwortfunktion, $Im\{\chi(k, \omega)\}$, bestimmt. In Abb. 4.8 sind die Zeitkorrelationsfunktionen, $\Phi(k, t)$, für benachbarte

k -Werte in unterschiedlichen Intervallen von k gezeigt. In den Bildausschnitten sind dabei $\phi^{(s)}$ und $\phi^{(d)}$ gezeigt, die die Infrastruktur der dielektrischen Relaxation auflösen. Da das zeitliche Verhalten von $\Phi(k, t)$ und damit das Aussehen von $Im\{\chi(k, \omega)\}$ in den unterschiedlichen k -Intervallen verschieden ist, sollen sie einzeln diskutiert werden [7]⁴.

Intervall kleiner Wellenzahlen: $k < 2 \text{ \AA}^{-1}$ Dieses Gebiet ist gekennzeichnet durch einen sehr schnellen Abfall in $\Phi(k, t)$ auf kleine Werte in der ersten 0.1 ps. Hierbei wird ein stark gedämpftes oszillatorisches Verhalten beobachtet, was einer kollektiven Anregung von benachbarten Wassermolekülen zugeschrieben werden kann. Auf dieses kurzzeitige Verhalten folgt ein nahezu exponentielles Abfallen von $\Phi(k, t)$, was charakteristisch ist für diffusive Prozesse. Die Abklingzeit ist dabei ≈ 10 -fach größer als in dem ersten Zeitbereich. Eine annähernde Parametrisierung von $\Phi(k, t)$ kann erreicht werden durch eine Biexponentielle und eine gedämpfte oszillatorische Funktion

$$\Phi(k, t) = A_1(k)e^{-t/\tau_1(k)} + A_2(k)e^{-t/\tau_2(k)} + A_3(k) \cos(\omega t)e^{-\gamma(k)t} \quad (4.24)$$

Hierbei repräsentieren die ersten beiden Terme in Gl. 4.24 langsame und schnelle Relaxationsprozesse, die durch die Zeitkonstanten $\tau_1(k)$ und $\tau_2(k)$ charakterisiert werden. In der schnellen Komponente nehmen sowohl A_2 und τ_2 mit zunehmendem k ab. Auf der anderen Seite nehmen A_1 und τ_1 bis $k \approx 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ zu, wo die langsame Relaxationszeit ihren Maximalwert annimmt, d.h. bei dieser Wellenzahl sind die Polarisationsfluktuationen am längsten miteinander korreliert. Es muß angemerkt werden, daß die Parameter des Kurzzeitverhaltens, A_2 und τ_2 , nicht so gut definiert sind, wie die des Langzeitverhaltens⁵. Dieses kann als Ausdruck für ein komplizierteres, nichtexponentielles Verhalten in dem Kurzzeitbereich verstanden werden. Bezüglich des dritten Terms in Gl. 4.24 findet man, daß mit zunehmender Wellenzahl die Dämpfung der Oszillationen, charakterisiert durch $\gamma(k)$, zunimmt und die Frequenz, $\omega_0(k)$, abnimmt. Dieser Bereich ist durch ein kollektives Verhalten der Moleküle gekennzeichnet und soll separat in Abschn. 4.8 diskutiert werden.

Wie in dem Bildausschnitt von Abb. 4.8a zu sehen ist, wird das Verhalten von $\Phi(k, t)$ durch ein stark kompensatorisches Verhalten von $\phi^{(s)}$ und $\phi^{(d)}$ bestimmt. Diese Kompensation ist ebenfalls der Grund für das starke Abfallen der Relaxationsfunktion in der ersten 0.1 ps, in der $\Phi(k, t)$ auf $\approx 35\%$ des Anfangswertes absinkt. Wie zu beobachten ist, verhalten sich $\phi^{(s)}$ und $\phi^{(d)}$ für sich betrachtet unterschiedlich. Sie fallen nur auf $\approx 90\%$ ihres jeweiligen Anfangswertes ab. Beachtet man, daß der zeitliche Anfangswert, $\Phi(k, 0)$, dieselbe Infrastruktur besitzen muß wie der statische Strukturfaktor, so ist

⁴Diese Intervalle sind verschieden von denen, die in der Diskussion der statischen dielektrischen Funktion, $\epsilon(k)$ behandelt worden sind. Dabei waren die drei Intervalle durch die zwei Divergenzpunkte k_I und k_{II} voneinander getrennt. Diese besitzen bei der Diskussion des Relaxationsverhaltens jedoch keine ausgezeichnete Bedeutung.

⁵D.h. in diesem Zeitbereich stimmt die Parametrisierung, Gl. 4.24 nur grob mit den Simulationsergebnissen überein.

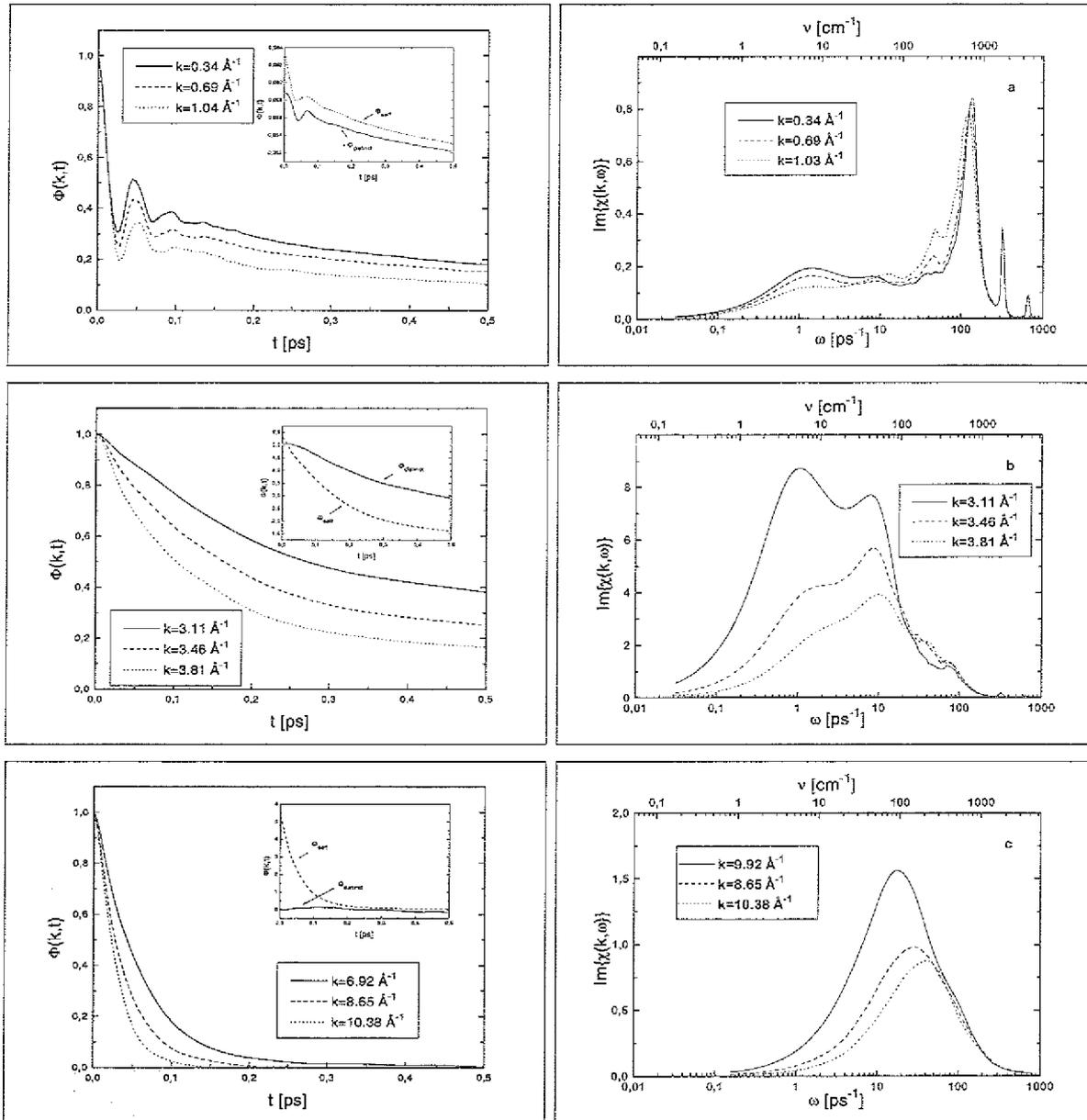


Abbildung 4.8: Links: Die normierte Zeitkorrelationsfunktion, $\Phi(k, t)$, der Fluktuationen der Polarisationsladungsdichte für die Wellenzahlen ($k = nk_{min}$, mit $k_{min} = 0.346 \text{ \AA}^{-1}$) im (a) kleinen (b) mittleren und (c) hohen k -Bereich. Die Bildausschnitte zeigen jeweils die nicht-normierten intra- und intermolekularen Korrelationsfunktionen für (a) $n = 1$, (b) $n = 9$ und (c) $n = 20$. Rechts: Der Imaginärteil der frequenzabhängigen dielektrischen Antwortfunktion, $Im\{\chi(k, \omega)\}$, für dieselben Wellenzahlenbereiche.

dieses kompensatorische Verhalten identisch mit dem, welches in der statischen dielektrischen Antwortfunktion gefunden wurde (vergl. Abschn. 4.3 sowie Abb. 4.2).

Eine direkte Übersetzung der Parametrisierung, Gl. 4.24, in den Frequenzbereich, führt für den Imaginärteil der dielektrischen Antwortfunktion auf

$$\begin{aligned} \operatorname{Im}\{\chi(k, \omega)\} = 4\pi\beta S(k) & \left\{ \frac{A_1\tau_1}{1 + \omega^2\tau_1^2} + \frac{A_2\tau_2}{1 + \omega^2\tau_2^2} \right. \\ & \left. + \frac{A_3}{2} \left[\frac{\gamma}{(\omega_0 + \omega)^2 + \gamma^2} + \frac{\gamma}{(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (4.25)$$

wobei die exponentiellen Prozesse im Zeitbereich in Lorentzfunktionen mit Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 in den Frequenzbereich übersetzt werden und die gedämpfte Oszillation bei kleinen Zeiten einer Resonanzfunktion der Breite γ und Eigenfrequenz ω_0 entspricht. Hierbei entspricht ω_0 dem Frequenzbereich der molekularen Librationen. Abb. 4.8 zeigt das Spektrum von $\operatorname{Im}\{\chi(k, \omega)\}$ für dieselben k -Werte, die für den Zeitbereich diskutiert wurden.

Intervall mittlerer Wellenzahlen: $2 \text{ \AA}^{-1} < k < 6 \text{ \AA}^{-1}$ In diesem Bereich kann die Relaxationsfunktion gut durch die ersten beiden Terme in Gl. 4.24 beschrieben werden. Da die Dämpfungskonstante, $\gamma(k)$, der oszillatorischen Komponente mit wachsendem k größer wird, verschwindet der resonatorische Anteil nahezu vollständig aus dem Spektrum. Während die langsame Komponente der dielektrischen Relaxation, τ_1 , stetig abnimmt, besitzt die schnelle Komponente, τ_2 , ein stark ausgeprägtes Maximum bei $k \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$ und ein zweites Nebenmaximum bei $k \approx 5 \text{ \AA}^{-1}$, was qualitativ an das Aussehen der dielektrischen Antwortfunktion, $\chi(k)$, erinnert. In diesem Wellenzahlbereich sind $\phi^{(s)}$ und $\phi^{(d)}$ beide positiv. In dem Bildausschnitt, Abb. 4.8b, erkennt man deutlich, daß die intermolekularen Polarisationsfluktuationen länger miteinander korreliert sind als die intramolekularen. Dies ist ein deutliches Anzeichen für ein kollektives Verhalten der Moleküle, bei dem eine räumliche Struktur bestimmter Periodizität aufgebaut wird. Der Langzeitbereich in $\phi^{(s)}$ und $\phi^{(d)}$ ist durch ein exponentielles Verhalten charakterisiert, wobei die Abklingzeit des intermolekularen Anteils größer als die des intramolekularen Anteils ist. Das Spektrum, $\operatorname{Im}\{\chi(k, \omega)\}$, ist in diesem k -Bereich durch die Lorentzanteile im kleinen Frequenzbereich dominiert. Wie man allerdings aus der Fourier Analyse erkennt, ist der Resonanzanteil immer noch vorhanden. Vergleicht man bei diesen k -Werten die Absolutwerte der Maxima im kleinen Frequenzbereich mit denen bei kleinen Wellenzahlen ($k < 2 \text{ \AA}^{-1}$), so findet man, daß sie um einen Faktor ≈ 50 angestiegen sind und somit den Resonanzanteil, bei dem sich die Maximalwerte kaum ändern, deutlich übersteigen. Vergleicht man dieses Verhalten mit Gl. 4.23, so ist es mit einem starken Anstieg des statischen Strukturfaktors, $S(k)$, bei diesen Wellenzahlen verknüpft. Beachtet man, daß sich $S(k)$ durch die Frequenzintegration des dynamischen Strukturfaktors ergibt, so erkennt man, daß starke Anteile des Hauptmaximums in $S(k)$ durch langsame Prozesse bestimmt sind.

Große Wellenzahlen: $k > 6 \text{ \AA}^{-1}$ In diesem Wellenzahlbereich wird $\Phi(k, t)$ besser parametrisiert durch Überlagerung einer Gauß- und einer Exponentialfunktion

$$\Phi(k, t) = B_1(k)e^{-t/\tau(k)} + B_2(k)e^{-\Omega(k)^2 t^2} \quad (4.26)$$

Hierbei werden die *Gaußsche Abklingzeit*, $1/\Omega(k)$, sowie die Relaxationszeit $\tau(k)$ kleiner mit wachsendem k . Für große Wellenzahlen wird das zeitliche Verhalten ausschließlich durch eine Gaußfunktion charakterisiert. Im Bildausschnitt von Abb. 4.8c erkennt man, daß die intermolekularen Anteile vollständig aus dem Spektrum verschwinden und nur Ein-Molekül-Eigenschaften, wie Selbstdiffusion und intramolekulare Oszillationen, gesehen werden. Für kleine Zeiten kann durch eine Entwicklung des dynamischen Strukturfaktors gezeigt werden, daß das Verhalten einer Gaußfunktion entspricht [131]. Hierbei ist die Halbwertsbreite $\propto k^2$. Da für die Fouriertransformation der Gaußfunktion gilt

$$\mathcal{FT}(\epsilon^{-\Omega^2 t^2}) \propto e^{-\omega^2/\Omega^2} \quad (4.27)$$

verschiebt sich konsequenterweise die Position, ω_m , des Maximums in $Im\{\chi(k, \omega)\}$ zu höheren Frequenzen mit wachsenden Wellenzahlen, $\omega_m \propto k$, was aus den Simulationsdaten bestätigt wird. Dies spiegelt den Sachverhalt wieder, daß das Sauerstoff- sowie die Wasserstoff-Sites des Moleküls nicht mehr miteinander korreliert sind, wenn ihre Schwingungsamplituden vergleichbar sind mit $2\pi/k$. Weiterhin ist die abnehmende Amplitude des Maximums in $Im\{\chi(k, \omega)\}$ Ausdruck für die k^{-2} -Abnahme des statischen Strukturfaktors im Bereich hoher k (vergl. Gln. 4.3-4.6).

4.8 Das Dispersionsverhalten im hohen Frequenzbereich

4.8.1 Ergebnisse aus der Computersimulation

In Abschn. 4.7 wurden große Beiträge im hohen Frequenzbereich von $Im\{\chi(k, \omega)\}$ bei kleinen k -Werten gefunden. Die Position der Maximumsfrequenz wird dabei mit wachsendem k kontinuierlich zu kleineren Frequenzen verschoben. Da in diesem Wellenzahlbereich der intermolekulare Beitrag der Zeitkorrelationsfunktion große negative Werte aufweist, ist diese Frequenzverschiebung mit einem kollektiven Verhalten benachbarter Moleküle verknüpft. Für eine quantitative Analyse wurde die Entwicklung der Peakfrequenz als Funktion von k analysiert, d.h. es wurde das Dispersionsverhalten, $\omega(k)$, des hohen Frequenzbereichs analysiert [7]. In Abb. 4.9 ist die Dispersionskurve dargestellt. Man findet ein monotonen Absinken der Frequenz von $\omega \approx 135 \text{ ps}^{-1}$ bei dem kleinsten k -Wert bis auf $\omega \approx 80 \text{ ps}^{-1}$ bei $k \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$ (d.h. in der Nähe des Maximums der statischen Antwortfunktion, $\chi(k)$). Diese Form der Dispersionskurve erinnert sehr stark an die eines optischen Phonons.

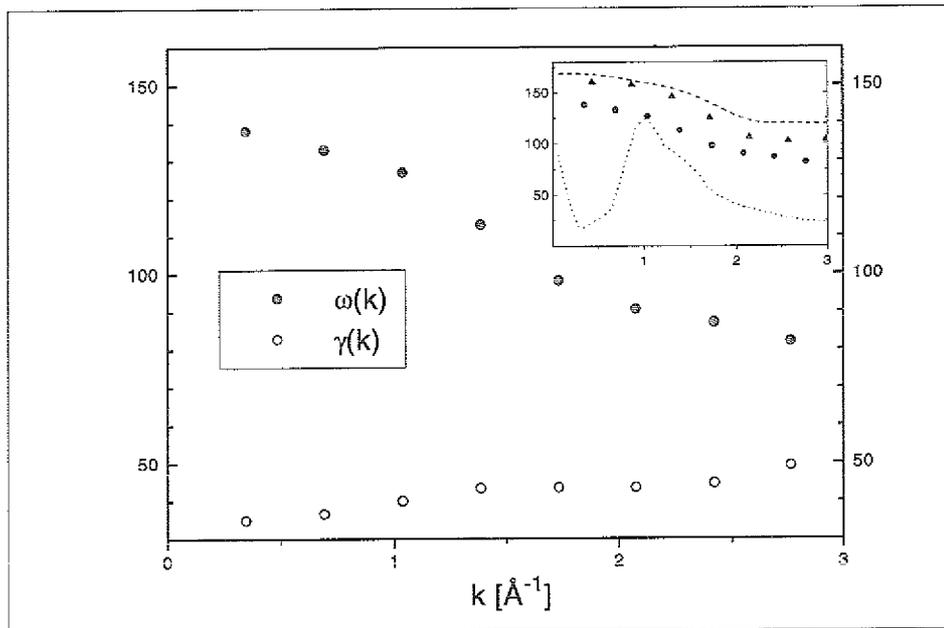


Abbildung 4.9: Die Dispersionsrelation, $\omega(k)$, für die optisch-artige Mode (das Libron), wie sie (i) aus einer Parameteranpassung an das oszillatorische Verhalten der Zeitkorrelationsfunktion, $\Phi(k, t)$, bzw. (ii) von der Peakposition von $\omega^2 S(k, \omega)$ gefunden wurde. Ebenfalls gezeigt ist das Dämpfungsdekrement $\gamma(k)$, das kleiner ist als die Eigenfrequenz $\omega(k)$ im gesamten untersuchten k -Gebiet. D.h. das Libron ist stark gedämpft aber propagierend. In dem Bildausschnitt sind die vorliegenden Ergebnisse verglichen mit Resultaten aus statistischen Theorien von Ricci et al. [132, 133] (Dreiecke), Resat et al. [134, 135] (Strich-Linie) und Trokhymchuk et al. [130, 136] (punktiert).

In einer theoretischen Untersuchung der Korrelationsfunktionen der Fluktuationen in der Anzahldichte war für Wasser mit Hilfe einer generalisierten Langevin-Gleichung die Existenz einer *optisch-artigen Mode* von Ricci et al. [132, 133] vorausgesagt worden. Für das TIP4P Wassermmodell wurde sie in einer Computersimulation von der gleichen Gruppe bestätigt. Später wurde eine solche Mode ebenfalls im Rahmen eines *reference-memory-function* Ansatzes gefunden [134, 135]. Diese Resultate sind in dem Bildausschnitt von Abb. 4.9 mit den vorliegenden Ergebnissen verglichen. Ein vollständig anderes Dispersionsverhalten im hohen Frequenzbereich wurde in Ref.[130] in einer theoretischen Arbeit erhalten. Dies ist umso erstaunlicher, da in dieser Arbeit dasselbe Wassermmodell (BJH) wie in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Aus den Arbeiten von Refs.[132, 133, 134, 135] ging nicht hervor, ob die optische Mode propagierend ist, oder ob sie überdämpft ist. Um diesen Aspekt zu klären, wurde ebenfalls das Dämpfungsdekrement, $\gamma(k)$, analysiert. Dieses wurde durch die Halbwertsbreite der Resonanzkurve im Frequenzbereich bestimmt. In Abb. 4.9 ist ebenfalls $\gamma(k)$ gezeigt, woraus deutlich wird, daß die Dämpfung im gesamten Wellenzahlenbereich,

der analysiert wurde, kleiner ist als die Eigenfrequenz. Die Mode ist in unserem Fall also stark gedämpft, aber nicht überdämpft, und kann somit als propagierend betrachtet werden. Für größere k werden die intramolekularen Beiträge immer dominanter und die kollektive Mode wird sich bei großen Wellenzahlen auflösen, d.h. es werden nur noch Bewegungen der einzelnen Molekülsites aufgelöst (vergl. Abschn. 4.7). Dieses Phänomen ist analog zu betrachten wie die Landau Dämpfung, wie sie für Plasmonen in der Plasma Physik beobachtet wird [62]⁶.

Was ist der physikalische Ursprung dieser optischen Mode in einer Flüssigkeit? Das Frequenzintervall der Mode ist im Bereich der molekularen Librationen angesiedelt. Diese Tatsache legt es nahe, ein molekulares Bild dieser Mode zu entwickeln und ihre Infrastruktur zu verstehen. Für eine detaillierte Analyse der Librationen ist es nicht möglich die Polarisationsladungsdichte als dynamische Variable zu betrachten, da diese skalare Größe nicht zwischen den drei unabhängigen Librationen, d.h. Drehschwingungen um die drei Hauptträgheitsachsen des Wassermoleküls, unterscheiden kann. Es soll daher eine Methode angewendet werden, die (i) die Richtungsabhängigkeit der Librationen berücksichtigt, (ii) fähig ist, die k -Abhängigkeit der Bewegungen zu beschreiben und (iii) die dielektrischen Eigenschaften berücksichtigt. Hierzu werden die Librationen mit Hilfe des longitudinalen Anteils der Polarisationsstromdichte analysiert [7]

$$j_b(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j,\alpha} e z_{\alpha} \hat{\mathbf{k}} \mathbf{v}_{j\alpha} e^{-i\mathbf{k}(\mathbf{r}_j + \delta \mathbf{r}_{j\alpha})} e^{i\omega t} \quad (4.28)$$

der mit der Polarisationsladungsdichte $\rho_b(k)$ über die Kontinuitätsgleichung verknüpft ist, $j_b(\mathbf{k}, \omega) = \rho_b(\mathbf{k}, \omega) \omega / k$. Hierüber wird ein dynamischer Strom-Strom-Strukturfaktor definiert

$$S_{jj}(k, \omega) = \frac{\langle j_b(\mathbf{k}, \omega) j_b^*(\mathbf{k}, \omega) \rangle}{V} \quad (4.29)$$

$$= \omega^2 S(k, \omega) \quad (4.30)$$

wobei $S(k, \omega)$ der dynamische Strukturfaktor der Polarisationsladungsdichte ist (s. Gl. 2.18). $S_{jj}(k, \omega)$ kann in Gl. 2.15 eingesetzt werden, woraus sich der Imaginärteil der dielektrischen Antwortfunktion ergibt

$$Im\{\chi(k, \omega)\} = \frac{4\pi\beta}{\omega} S_{jj}(k, \omega) \quad (4.31)$$

Hieraus wird deutlich, daß die dynamischen Eigenschaften, die in $Im\{\chi(k, \omega)\}$ beobachtet werden, sich in $S_{jj}(k, \omega)$ widerspiegeln. Da $S_{jj}(k, \omega)$ in unabhängige Stromkomponenten zerlegt werden kann, stellt sie eine geeignete Funktion für die Analyse der Librationen dar.

⁶Die Analogie bezieht sich lediglich auf das Verschwinden der kollektiven Mode zu Gunsten der Einteilchenanregungen, da Plasmonen qualitativ ein anderes Dispersionsverhalten zeigen [22, 62].

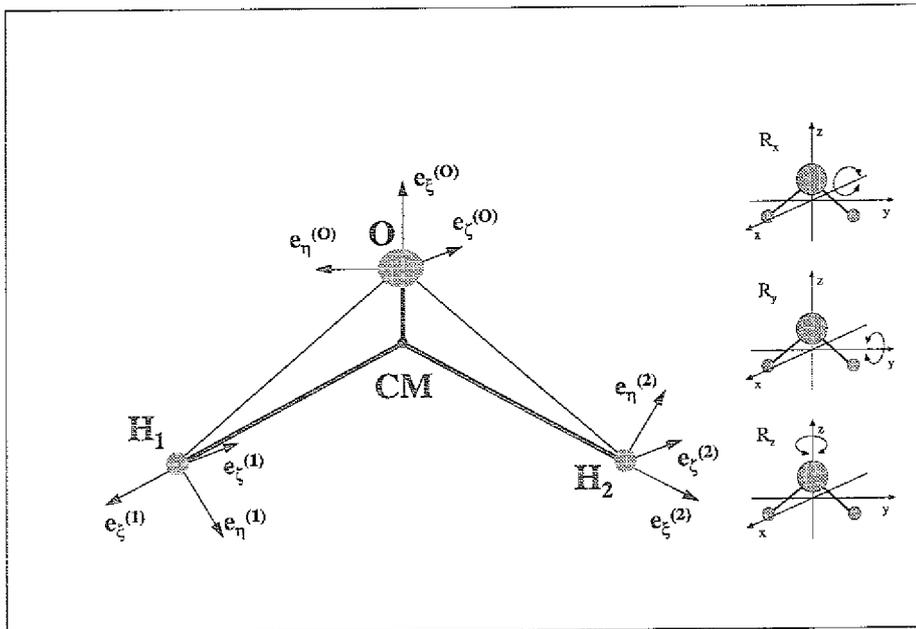


Abbildung 4.10: Illustration zur Konstruktion der lokalen Koordinatenachsen auf den molekularen Sites: Die ξ -Achse zeigt in Richtung der Schwerpunkt-Site Verbindung, die η -Achse liegt senkrecht dazu in der Molekülebene und die ζ -Achse steht senkrecht auf der Molekülebene. Im rechten Teil der Abbildung sind die drei Typen der Librationsbewegung, R_x , R_y und R_z um die Trägheitsachsen des Moleküls gezeigt.

4.8.2 Analyse der molekularen Beiträge

Für die Analyse der molekularen Bewegungen soll das folgende Verfahren dienen. Auf jedem molekularen Site, (j, α) , wird ein lokales Dreibein, $(\xi, \eta, \zeta)_{j\alpha}$, errichtet. Die ξ -Achse zeigt dabei vom molekularen Schwerpunkt (CM) in Richtung des Sites α ; die η -Achse liegt in der Molekülebene, senkrecht zu ξ ; die ζ -Achse steht senkrecht auf der Molekülebene (siehe Abb. 4.10). Die Geschwindigkeit von Site α des Moleküls j wird dann in die Komponenten

$$\mathbf{v}_{j\alpha} = \mathbf{v}_{CM}^j + \mathbf{v}_{\xi}^{(j\alpha)} + \mathbf{v}_{\eta}^{(j\alpha)} + \mathbf{v}_{\zeta}^{(j\alpha)} \quad (4.32)$$

aufgespalten, wobei \mathbf{v}_{CM} die Geschwindigkeit des Schwerpunkts ist und

$$\mathbf{v}_{\xi} = \mathbf{e}_{\xi}(\mathbf{e}_{\xi}\mathbf{v}) \quad , \quad \mathbf{v}_{\eta} = \mathbf{e}_{\eta}(\mathbf{e}_{\eta}\mathbf{v}) \quad , \quad \mathbf{v}_{\zeta} = \mathbf{e}_{\zeta}(\mathbf{e}_{\zeta}\mathbf{v}) \quad (4.33)$$

sind die vektoriellen Komponenten der Site-Geschwindigkeit im lokalen Koordinatensystem⁷. Die \mathbf{e}_i sind hierbei Einheitsvektoren, die als Funktion der Koordinaten des Laborsystems bestimmt werden, d.h. $\mathbf{e}_i = \mathbf{e}_i(x, y, z)$. Diese Darstellung erlaubt es,

⁷Die Molekül-Site Indizes α, j wurden hierbei fortgelassen.

bestimmte Geschwindigkeitskomponenten der Molekülbewegungen miteinander zu korrelieren. Aus Abb. 4.10 findet man, daß die dominanten Beiträge der Geschwindigkeitskomponenten zu den molekularen Oszillationen und Librationen sich ergeben zu:

v_ξ - symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung der $O - H$ -Sites

v_η - Biegeschwingung des Moleküls und die R_x -Libration

v_ζ - die R_y -Libration

Die Symmetrie des Wassermoleküls führt dazu, daß die R_z -Librationen nicht im Spektrum der Polarisationsströme auftreten. Die Wasserstoffströme kompensieren sich gegenseitig und tragen nicht zur dielektrischen Antwortfunktion bei, d.h. das molekulare Dipolmoment wird bei R_z nicht verändert. Wenn nun $v_{j\alpha}$ (Gl. 4.32) in Gl. 4.28 eingesetzt wird und man daraus die Strom-Strom-Korrelationsfunktion, Gl. 4.29, bildet, so kann man 10 Funktionen voneinander unterscheiden⁸. Für die Analyse der Librationsbewegungen sind jedoch nur drei davon von Bedeutung: $S_{\eta\eta} = \langle j_{b,\eta} j_{b,\eta} \rangle$, $S_{\zeta\zeta} = \langle j_{b,\zeta} j_{b,\zeta} \rangle$, sowie ihre Kreuzterme $S_{\eta\zeta} = (\langle j_{b,\eta} j_{b,\zeta} \rangle + \langle j_{b,\zeta} j_{b,\eta} \rangle)$. Um die Infrastruktur dieser partiellen Strukturfaktoren zu analysieren, werden ihre intra- und intermolekularen Anteile bestimmt, d.h. $S_{\beta\gamma} = S_{\beta\gamma}^{(s)} + S_{\beta\gamma}^{(d)}$ ($\beta, \gamma = \eta, \zeta$).

In Abb. 4.11 sind für die kleinste Wellenzahl ($k = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$) die Strukturfaktoren $S_{\eta\eta}$, $S_{\zeta\zeta}$ sowie $S_{\eta\zeta}$ gezeigt und mit dem totalen Strom-Strom-Strukturfaktor, S_{jj} verglichen. Dieser besitzt ein breites Maximum bei $\omega \approx 140 \text{ ps}^{-1}$ und zwei scharfe Maxima bei $\omega \approx 330 \text{ ps}^{-1}$ und $\omega \approx 680 \text{ ps}^{-1}$, die der molekularen Biege- und Streckschwingung entsprechen.

Es soll zunächst $S_{\zeta\zeta}$ diskutiert werden, welches die R_y -Librationen repräsentiert (s. Abb. 4.12). Der intramolekulare Teil liegt vollständig im positiven Bereich und besitzt ein Maximum bei $\omega \approx 110 \text{ ps}^{-1}$. Der intermolekulare Anteil besitzt negative Werte bei ähnlichen Frequenzen wie denen des Intra-Maximums und kompensiert dieses dadurch teilweise. Bei höheren Frequenzen ($\omega \approx 140 \text{ ps}^{-1}$) besitzt auch der Intermolekulare Teil positive Werte und trägt damit zu dem beobachteten Hauptmaximum von S_{jj} bei. Qualitativ wird dieses Verhalten ebenfalls von $S_{\eta\eta}$ angenommen. Allerdings ist $S_{\eta\eta}^{(d)}$ sehr klein, d.h. die intermolekularen Korrelationen der R_x -Librationen sind sehr klein. Der intramolekulare Teil des Kreuzterms, $S_{\eta\zeta}^{(s)}$, besitzt nur vernachlässigbar kleine Werte. Die Analysemethoden liefert somit nahezu unabhängige R_x - und R_y -Librationen für ein Molekül. Auf der anderen Seite erinnert $S_{\eta\zeta}^{(d)}$ sehr stark an die Form von $S_{\zeta\zeta}^{(d)}$. Um die kollektiven Eigenschaften der Librationsbewegungen zu untersuchen kann man die intermolekularen partiellen Strukturfaktoren weiter aufspalten in Anteile, die von unterschiedlichen Gebieten um ein betrachtetes Molekül beigetragen werden. Man bestimmt somit

⁸Die 10 verschiedenen Funktionen sind: $S_{CM,CM} = \langle j_{CM} j_{CM}^* \rangle$, $S_{\xi\xi} = \langle j_\xi j_\xi^* \rangle$, $S_{\eta\eta} = \langle j_\eta j_\eta^* \rangle$, $S_{\zeta\zeta} = \langle j_\zeta j_\zeta^* \rangle$, $S_{CM,\xi} = (\langle j_{CM} j_\xi^* \rangle + \langle j_\xi j_{CM}^* \rangle)$, $S_{CM,\eta} = (\langle j_{CM} j_\eta^* \rangle + \langle j_\eta j_{CM}^* \rangle)$, $S_{CM,\zeta} = (\langle j_{CM} j_\zeta^* \rangle + \langle j_\zeta j_{CM}^* \rangle)$, $S_{\xi,\eta} = (\langle j_\xi j_\eta^* \rangle + \langle j_\eta j_\xi^* \rangle)$, $S_{\xi,\zeta} = (\langle j_\xi j_\zeta^* \rangle + \langle j_\zeta j_\xi^* \rangle)$, $S_{\eta,\zeta} = (\langle j_\eta j_\zeta^* \rangle + \langle j_\zeta j_\eta^* \rangle)$. Jede dieser Funktionen kann ebenfalls in einen intra- und einen intermolekularen Anteil aufgespalten werden.

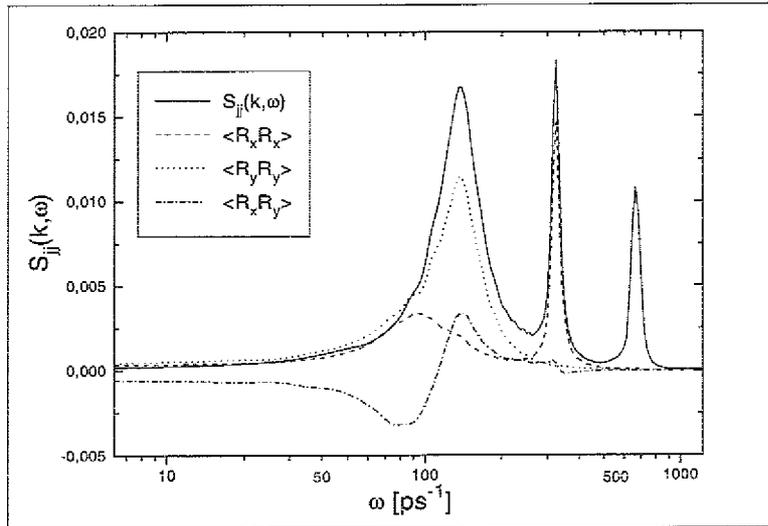


Abbildung 4.11: Vergleich der Korrelationsfunktionen der Polarisationsstromdichte-Fluktuationen: Die Gesamtkorrelationsfunktion S_{jj} , Eq. 4.29, besitzt Beiträge im Bereich der molekularen Librationen ($\omega \approx 140 \text{ ps}^{-1}$) und den intramolekularen Moden, der Biegeschwingung ($\omega \approx 325 \text{ ps}^{-1}$) und den symmetrischen und antisymmetrischen Streckeschwingungen ($\omega \approx 665 \text{ ps}^{-1}$). $S_{\eta\eta}$ besitzt Beiträge der R_x -Librationen und der intramolekularen Biegeschwingung; $S_{\zeta\zeta}$ besitzt Beiträge der R_y -Librationen und $S_{\eta\zeta}$ setzt sich aus den Kreuzkorrelationen der R_x - und R_y -Librationen zusammen.

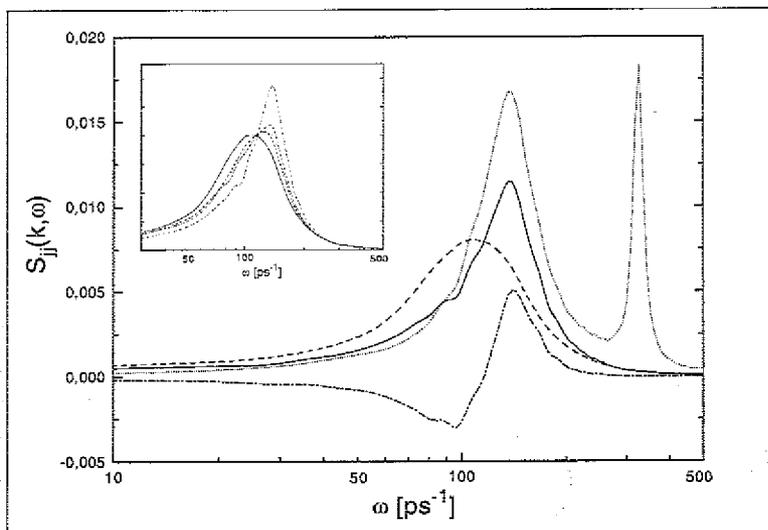


Abbildung 4.12: Darstellung der Infrastruktur von $S_{\zeta\zeta}$. Gezeigt sind der intramolekulare Anteil, $S_{\zeta\zeta}^{(s)}$ (punktierte Linie), der intermolekulare Anteil, $S_{\zeta\zeta}^{(d)}$ (strichpunktiierte Linie), sowie deren Summe (durchgezogene Linie). Zum Vergleich ist ebenfalls die gesamte Korrelationsfunktion S_{jj} gezeigt. In dem Bildausschnitt sind die Beiträge zur Korrelationsfunktion, $S_{\zeta\zeta}(k, \omega; R)$, aus unterschiedlichen Sphären um ein betrachtetes Molekül dargestellt, woraus hervorgeht, daß selbst weit entfernte Gebiete um ein Molekül zur Korrelationsfunktion beitragen.

$$S_{\beta\gamma}(k, \omega; R) V = \left\langle \sum_n j_{b,\beta}^{(n)}(\mathbf{k}, \omega) j_{b,\gamma}^{*(n)}(\mathbf{k}, \omega) \right\rangle + \left\langle \sum_{\substack{n \neq m \\ m \in R(n)}} j_{b,\beta}^{(n)}(\mathbf{k}, \omega) j_{b,\gamma}^{*(m)}(\mathbf{k}, \omega) \right\rangle \quad (4.34)$$

wobei $m \in R(n)$ andeutet, daß über alle Moleküle summiert werden soll, die in einer Sphäre mit Radius R liegen. Hierbei ist R durch die halbe Länge der Simulationsbox limitiert. Es wurden 4 Gebiete unterschieden und die Radien entsprechend den Minima in der radialen Verteilungsfunktion der Sauerstoffe, $g_{OO}(r)$ gewählt, was annähernd einer natürlichen Schalenstruktur um ein Molekül entspricht: $R_1 = 3.2 \text{ \AA}$, $R_2 = 5.7 \text{ \AA}$, $R_3 = 8.2 \text{ \AA}$. Das vierte Gebiet ist durch das Volumen außerhalb von R_3 definiert. Die mittlere Anzahl der Moleküle innerhalb der Schalen ist dabei: $N_1 = 4.3$, $N_2 = 21.5$, $N_3 = 53.8$, $N_4 = 119.4$. In dem Bildausschnitt von Abb. 4.12 ist $S_{\zeta\zeta}(k, \omega; R)$ für die vier Gebiete mit dem Selbstterm $S_{\zeta\zeta}^{(s)}$ verglichen. Mit wachsendem Radius R nehmen die Beiträge bei kleinen Frequenzen ab und die Maximumfrequenz des Spektrums wird kontinuierlich von $\omega = 110 \text{ ps}^{-1}$ zu $\omega = 140 \text{ ps}^{-1}$ verschoben. Sogar das äußerste Gebiet der Moleküle liefert einen signifikanten Beitrag zum Gesamtspektrum. Da für unendlich ausgedehnte Systeme ohne Fernordnung kollektive Effekte schneller abnehmen sollten als R^3 , könnte dieser beobachtete Effekt mit der endlichen Systemgröße und den periodischen Randbedingungen zusammenhängen. Eine Antwort auf diese Vermutung kann jedoch nur durch das systematische Studium unterschiedlicher Simulationsboxgeometrien geliefert werden.

Der relative Beitrag der Moleküle in jeder Schale wird durch einen spezifischen Strukturfaktor, $s_{\alpha\beta}(R) = S_{\alpha\beta}(R)/N(R)$, beschrieben, wobei $S(R)$ diesmal nur Anteile der Moleküle enthält, die innerhalb eines der 4 Gebiete liegen. Dabei ist $N(R) = N_i$ ($i = 1, \dots, 4$). Die Bestimmung von $s_{\zeta\zeta}(R)$ zeigt, daß für die Korrelationen der R_y -Librationen die Moleküle der ersten Nachbarschale eines Moleküls einen ≈ 8 fach größeren Beitrag zum Spektrum leisten als die weiter außen liegenden Moleküle. Für $R > R_1$ findet man keine starke Abnahme von $s_{\zeta\zeta}(R)$ für den kleinsten k -Wert, was ein deutliches kollektives Verhalten der Moleküle aufzeigt. Dieses Verhalten ändert sich für größere Wellenzahlen, für die der intermolekulare Anteil des Spektrums deutlich zurückgeht. Für $k > 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ sind kollektive Effekte praktisch zu vernachlässigen und das Spektrum alleine durch $S_{\zeta\zeta}^{(s)}$ aufgebaut. Die allgemeine Tendenz ist, daß die Beiträge der äußeren Gebiete um ein Molekül mit wachsendem k abnehmen; $s_{\zeta\zeta}$ verringert sich mit zunehmendem R . Ein sehr ähnliches Verhalten wird für die Kreuzkorrelationen, $S_{\eta\zeta}(R)$ gefunden. Hierbei sind jedoch die Intramolekularen Anteile vernachlässigbar und das gesamte Spektrum wird durch ein kollektives Verhalten der Moleküle bestimmt. Als Konsequenz verschwindet $S_{\eta\zeta}(R)$ vollständig für Wellenzahlen, $k > 1.7 \text{ \AA}^{-1}$.

Ein hiervon verschiedenes Ergebnis erhält man für die Korrelationsfunktion der R_x -Librationen, $S_{\eta\eta}(R)$. Für den kleinsten k -Wert wird das gesamte Spektrum von $S_{\eta\eta}$ zwar, im Vergleich zu $S_{\eta\eta}^{(s)}$, zu leicht höheren Frequenzen verschoben, aber $S_{\eta\eta}^{(d)}$ ist sehr viel kleiner als für $S_{\eta\zeta}^{(s)}$ und $S_{\zeta\zeta}^{(s)}$ beobachtet und die kollektiven Beiträge sind auf die ersten Nachbarn um das Molekül beschränkt. Es wird somit gefunden, daß die R_x -Librationen nicht solch einen kollektiven Charakter besitzen wie die R_y -Librationen.

Die Frequenzverschiebung des Maximums in $S_{jj}(k, \omega)$ mit wachsendem k ist somit das Resultat des Wechselspiels zwischen intra- und intermolekularen Beiträgen. Letztere führen durch ihren teils kompensatorischen, teils verstärkenden Beitrag zur einer effektiven Frequenzerhöhung des Spektrums relativ zu den intramolekularen Beiträgen. Hierbei ist der Vorzeichenwechsel von $S^{(d)}$ darauf zurückzuführen, daß die Librationen eines betrachteten Moleküls mit den Molekülen seiner Umgebung phasenverschobene Oszillationen ausführt. Da die intermolekularen Beiträge in $S_{jj}(k, \omega)$ mit wachsendem k deutlich abnehmen, wird das Spektrum zunehmend durch die intramolekularen Korrelationsfunktionen geprägt und somit effektiv zu kleineren Frequenzen verschoben. In diesem Sinne ist es gerechtfertigt von einer *optisch-artigen Mode* zu sprechen. Da diese alleine durch libratorische Bewegungen konstituiert ist, kann man diese Mode ein *Libron* nennen, in Analogie zur Physik der Molekülkristalle, wo Libronen im Zusammenhang mit festem Ortho-Wasserstoff [137], α -Stickstoff, festem CO_2 und anderen organischen und anorganischen molekularen Festkörpern diskutiert wurden [138, 139, 140, 141].

4.9 Quantenkorrekturen

In Abschn. 4.7 wurde gefunden, daß der Imaginärteil der dielektrischen Antwortfunktion, $\text{Im}\{\chi(k, \omega)\}$, große Beiträge im Spektrum bei Frequenzen $\omega \gg 1/\beta\hbar$ besitzt. Dies bedeutet, daß Quanteneffekte berücksichtigt werden müssen. In Molekulardynamischen Computersimulationen werden die klassischen Newton'schen Bewegungsgleichungen gelöst, um die Trajektorien der Moleküle zu bestimmen. Quanteneffekte sind somit *per definitionem* nicht berücksichtigt. Allerdings kann man versuchen, die Effekte abzuschätzen [7], die bei einer konsistenten quantendynamischen Simulation zu erwarten wären. Um Quantenkorrekturen für thermodynamische Funktionen abzuschätzen wurde von Wigner [142] und Kirkwood [143] die Zustandssumme in Potenzen von \hbar entwickelt. Ein Verfahren, das in eine klassische Simulation mit einbezogen werden kann und die klassische Wahrscheinlichkeitsverteilung modifiziert, wurde von Stillinger [144] vorgeschlagen. Der zu erwartende Effekt hieraus war eine leichte Verbreiterung der Peaks in der radialen Verteilungsfunktion. In diesem Kapitel sollen unterschiedliche Verfahren miteinander verglichen werden, mit denen eine nachträgliche Korrektur an dem dynamischen Strukturfaktor, $S(k, \omega)$, angebracht werden kann, um Quantenkorrekturen in $\text{Im}\{\chi(k, \omega)\}$ zu berücksichtigen. Darüber sollen dann durch eine Frequenzintegration ebenfalls Korrekturen an der statischen dielektrischen Antwortfunktion, $\chi(k)$, und an $\epsilon(k)$ vorgenommen werden.

4.9.1 Desymmetrisierte dynamische Strukturfaktoren

Mit Hilfe der allgemeinen Form des Fluktuations-Dissipations-Theorems (FDT), Gl. 2.14 (für die Ableitung der quantenmechanischen Form von FDT, s. Anhang A.1), sollte es möglich sein, Quantenkorrekturen für $\text{Im}\{\chi(k, \omega)\}$ zu bestimmen, das auf der Grundlage des klassischen FDT berechnet wurde. Allerdings hat man hierbei zu beachten, daß

der dynamische Strukturfaktor, $S(k, \omega)$ die Bedingung des detaillierten Gleichgewichts erfüllen muß [145], d.h.

$$S(k, -\omega) = e^{-\beta\hbar\omega} S(k, \omega) \quad (4.35)$$

Diese Bedingung folgt aus den Vertauschungsrelationen in der quantenmechanischen Korrelationsfunktionen (vergl. Gl. A.9). Würde man also versuchen Quantenkorrekturen mit Hilfe von Gl. 2.14 unter Verwendung des klassischen dynamischen Strukturfaktors ($S_{cl}(k, \omega) = S_{cl}(k, -\omega)$) zu bestimmen, würde man eine falsche Symmetrie der dielektrischen Antwortfunktion erhalten, die antisymmetrisch ist, $Im\{\chi(k, \omega)\} = -Im\{\chi(k, -\omega)\}$. Um Quantenkorrekturen mit Hilfe von Gl. 2.14 an klassische Simulationsdaten anzubringen, muß $S_{cl}(k, \omega)$ desymmetrisiert werden. Für diese Prozedur kann man verschiedene Ansätze machen, die unterschiedliche Voraussetzungen haben⁹.

1. Die naheliegendste Methode ist die, anzunehmen, daß der statische Strukturfaktor, $S(k)$, nicht durch Quantenkorrekturen verändert wird. Dies bedeutet, daß die Paarverteilungsfunktionen von D_2O und H_2O nahezu identisch sind, d.h. es sollte kein Isotopeneffekt in Neutronenstreuexperimenten gefunden werden¹⁰. In einer quantenmechanischen Studie über Isotopeneffekte in den Paarverteilungsfunktionen [146] wurden tatsächlich nur kleine Unterschiede zwischen H_2O und D_2O gefunden. Diese Annahme ist in Einklang mit dem desymmetrisierten Strukturfaktor

$$S_D^{(1)}(k, \omega) = \frac{2}{1 + e^{-\beta\hbar\omega}} S_{Cl}(k, \omega) \quad (4.36)$$

wie einfach aus der Summenregel für $S(k)$ folgt. Diese Form der Desymmetrisierung wurde ebenfalls in Refs.[147, 148] auf eine Analyse der Infrarotabsorption von Wasser angewandt.

2. Eine alternative Näherung folgt aus einem effektiven Hamiltonoperator, bei dem in harmonischer Näherung das Polarisationsfeld des Mediums betrachtet wird [26]

$$S_D^{(2)}(k, \omega) = \frac{\beta\hbar\omega}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} S_{Cl}(k, \omega) \quad (4.37)$$

⁹Im folgenden sollen die desymmetrisierten Strukturfaktoren mit $S_D^{(i)}(k, \omega)$ bezeichnet werden, wobei (i) den Typ des Verfahrens bezeichnet. Ebenso werden dann die korrigierten dielektrischen Antwortfunktionen mit $Im\{\chi^{(i)}(k, \omega)\}$ bezeichnet.

¹⁰In molekulardynamischen Simulationen wird üblicherweise angenommen, daß das intra- und intermolekulare Potential von D_2O identisch ist mit dem von H_2O . Dies führt im wesentlichen zu identischen radialen Paarverteilungsfunktionen, $g_{\alpha\beta}(r)$. Aufgrund der größeren Masse des Deuteriums und damit größerem Trägheitsmoment, zeigt das Frequenzspektrum von D_2O eine Verschiebung zu kleineren Frequenzen, gegenüber dem von H_2O .

3. Die quantenmechanische Form der polaren van-Hove Funktion $S(k, t)$ ist eine komplexwertige Funktion, die aus einem geraden Realteil und einem ungeraden Imaginärteil besteht. Es kann gezeigt werden, daß Real- und Imaginärteil miteinander verknüpft sind durch die Beziehung [149]

$$\text{Im}\{S(k, t)\} = \tan\left(\frac{\beta\hbar}{2}\partial_t\right) \text{Re}\{S(k, t)\} \quad (4.38)$$

$$= \frac{\beta\hbar}{2}\partial_t \text{Re}\{S(k, t)\} + \mathcal{O}(\hbar^2) \quad (4.39)$$

Das klassische Analogon, $S_{Cl}(k, t)$, der quantenmechanischen Funktion ist eine reellwertige, gerade Funktion, die für kleine Zeiten in eine Potenzreihe entwickelt werden kann

$$S_{Cl}(k, t) = \sum_{n=0} a_n(k)t^{2n} \quad (4.40)$$

Identifiziert man den Realteil der quantenmechanischen van-Hove Funktion mit der klassischen Funktion, so erhält man

$$\text{Im}\{S(k, t)\} \approx \frac{\beta\hbar}{2} \sum_{n=1} 2na_n t^{2n-1} \quad (4.41)$$

Dasselbe Resultat wird erzielt, wenn man in Gl. 4.40 die Substitution $t \rightarrow t + i\beta\hbar/2$ bzw. $t \rightarrow \sqrt{t^2 + i\beta\hbar t}$ durchführt, d.h. man führt formell eine komplexwertige Zeit ein. Daraus findet man nach einer Fourier Transformation für die desymmetrisierten Strukturfaktoren [150]

$$S_D^{(3)}(k, \omega) = e^{\beta\hbar\omega/2} S_{Cl}(k, \omega) \quad (4.42)$$

bzw. [151]

$$S_D^{(4)}(k, \omega) = e^{\beta\hbar\omega/2} \mathcal{F}(S_{Cl}(k, \sqrt{t^2 + \beta^2\hbar^2/4})) \quad (4.43)$$

Hierbei bezeichnet $\mathcal{F}(S_{Cl}(k, \tau))$ die Fourier Transformation von S nach dem zeitlichen Argument.

4.9.2 Die quantenkorrigierte dynamische Antwortfunktion

Aus den desymmetrisierten dynamischen Strukturfunktionen aus Abschn. 4.9.1 ergeben sich die quantenkorrigierten Antwortfunktionen aus dem allgemeinen Ausdruck des FDT zu

$$\text{Im}\{\chi^{(1)}(k, \omega)\} = \frac{4\pi}{\hbar} \tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) S_{Cl}(k, \omega) \quad (4.44)$$

$$\text{Im}\{\chi^{(2)}(k, \omega)\} = 2\pi\beta\omega S_{Cl}(k, \omega) \quad (4.45)$$

$$\text{Im}\{\chi^{(3)}(k, \omega)\} = \frac{4\pi}{\hbar} \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) S_{Cl}(k, \omega) \quad (4.46)$$

$$\text{Im}\{\chi^{(4)}(k, \omega)\} = \frac{4\pi}{\hbar} \sinh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \mathcal{F}(S_{Cl}(k, \sqrt{t^2 + \beta^2\hbar^2/4})) \quad (4.47)$$

Zu diesen korrigierten Funktionen können folgende Bemerkungen gemacht werden:

(i) alle korrigierten Funktionen beeinflussen nur den hohen Frequenzbereich. Entwickelt man die Funktionen nach kleinen Werten von ω , erhält man in allen die klassische Antwortfunktion, Gl. 2.25.

(ii) Für sehr große Frequenzen wird $\text{Im}\{\chi^{(1)}(k, \omega)\}$ proportional zum klassischen Strukturfaktor, $S_{Cl}(k, \omega)$, und wird somit relativ zur klassischen Antwortfunktion im hohen Frequenzbereich reduziert.

(iii) In der Antwortfunktion $\text{Im}\{\chi^{(2)}(k, \omega)\}$ kompensiert der desymmetrisierte Strukturfaktor vollständig die quantenmechanischen Aspekte der Antwortfunktion und liefert das klassische Resultat, Gl. 2.25.

(iv) Im hohen Frequenzbereich wachsen $\text{Im}\{\chi^{(3)}(k, \omega)\}$ und $\text{Im}\{\chi^{(4)}(k, \omega)\}$ exponentiell an.

(v) Eine Verschiebung auf der Zeitachse, wie sie bei $\text{Im}\{\chi^{(4)}(k, \omega)\}$ angewandt wird, garantiert nicht, daß der Imaginärteil der Antwortfunktion positiv definit ist, wie es vorausgesetzt werden muß für ein stabiles System.

Die unterschiedlichen Vorgehensweisen, führen somit zu sehr unterschiedlichen Resultaten. Bezüglich der Funktionen $\text{Im}\{\chi^{(3)}(k, \omega)\}$ und $\text{Im}\{\chi^{(4)}(k, \omega)\}$ findet man, daß sie im vorliegenden Fall nicht als Korrekturen in Frage kommen: aus der numerischen Analyse findet man, daß die Strukturfaktoren für große Frequenzen nicht schnell genug gegen Null streben, um das exponentielle Wachstum von $\text{Im}\{\chi^{(3)}\}$ und $\text{Im}\{\chi^{(4)}\}$ zu kompensieren. Man erhält also ein divergentes Verhalten im hohen Frequenzbereich. Bezüglich $\text{Im}\{\chi^{(4)}\}$ wurde zudem beobachtet, daß tatsächlich negative Werte bei hohen Frequenzen in der Antwortfunktion auftreten¹¹. Da $\text{Im}\{\chi^{(2)}(k, \omega)\}$ identisch ist mit der klassischen Form der Antwortfunktion, bleibt lediglich $\text{Im}\{\chi^{(1)}(k, \omega)\}$, die eine physikalisch vertretbare Korrektur bedeutet. In Abb. 4.13 sind diese beiden Funktionen miteinander verglichen. Man findet, daß von der Frequenz $\omega = 1/\beta\hbar \approx 40 \text{ ps}^{-1}$ die Funktionen anfangen voneinander abzuweichen. Die Quantenkorrektur führt hierbei dazu, daß $\text{Im}\{\chi^{(1)}\}$ stets unterhalb von $\text{Im}\{\chi^{(2)}\}$ verläuft, und das ausgeprägte Maximum bei $\omega \approx 140 \text{ ps}^{-1}$ lediglich den halben Wert besitzt wie im klassischen Fall. Es muß jedoch hier auf den approximativen Charakter der Quantenkorrekturen hingewiesen werden. Die korrigierte Form, $\text{Im}\{\chi^{(1)}(k, \omega)\}$, zeigt dabei viel mehr eine

¹¹Das Auftreten der negativen Anteile im Spektrum ist mit dem sehr starken Abfall der Korrelationsfunktion der Polarisationsladungsdichte zu erklären. In Ref.[152] wurde $S_D^{(4)}(k, \omega)$ benutzt, um Quantenkorrekturen im Absorptionskoeffizienten von Methanol zu bestimmen. Dabei wurde jedoch nicht der Strukturfaktor der longitudinalen, sondern der transversalen Dipolmoment Fluktuationen korrigiert. Dieser weist nur eine langsame Abnahme im Bereich kleiner Zeiten auf, was dazu führt, daß $S_D^{(4)}(k, \omega)$ im positiven Bereich bleibt.

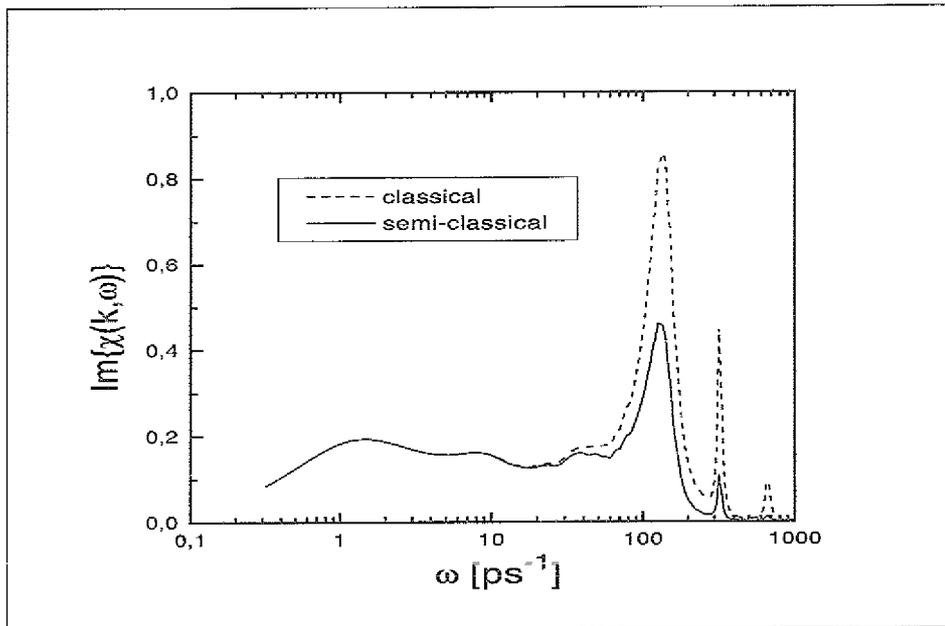


Abbildung 4.13: Vergleich des Imaginärteils der dielektrischen Antwortfunktion, $Im\{\chi(k, \omega)\}$, wie sie sich aus der klassischen Rechnung (Gl. 2.15) und einer quantenkorrigierten Rechnung (Gl. 2.14), ergibt. Für die Quantenkorrektur wurde der desymmetrisierte Strukturfaktor $S_D^{(2)}(k, \omega)$, Gl. 4.37, verwendet. Durch die Übergewichtung der hochfrequenten Beiträge ist die klassische Funktion ungefähr einen Faktor 2 größer im Frequenzbereich der Librationen.

Tendenz, in welche Richtung Quantenkorrekturen die klassischen Ergebnisse beeinflussen, als ein exaktes Ergebnis.

4.9.3 Quantenkorrekturen der statischen dielektrischen Funktion

Mit Hilfe der Kramers-Kronig Relation, Gl. 2.20, kann man Quantenkorrekturen ebenfalls für die statische dielektrische Funktion bestimmen [7]. In Abb. 4.14 ist der Vergleich zwischen Ergebnissen für $\epsilon(k)$ aus der klassischen Rechnung und einer semi-quantenmechanischen Rechnung mit Hilfe von $Im\{\chi^{(1)}(k, \omega)\}$ gezeigt. Qualitativ gibt es hierbei keine Unterschiede. Die korrigierte Funktion besitzt ebenfalls einen negativen Bereich und zwei Divergenzpunkte. Quantitativ sind die Differenzen jedoch erheblich: der anfängliche Abfall von $\epsilon(k)$ auf kleine Werte ist stärker ausgeprägt. Der Funktionswert für die kleinste Wellenzahl in der Simulation ($k = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$) besitzt dabei einen Wert von $\epsilon(k) = 4.5$. Nimmt man an, daß der makroskopische Wert der dielektrischen Funktion, $\epsilon \approx 78$, nur leicht beeinflusst wird, so entspräche dieses anfängliche Absinken von $\epsilon(k)$ einer Korrelationslänge von $\lambda > 1.5 \text{ \AA}$, wenn man diesen Bereich

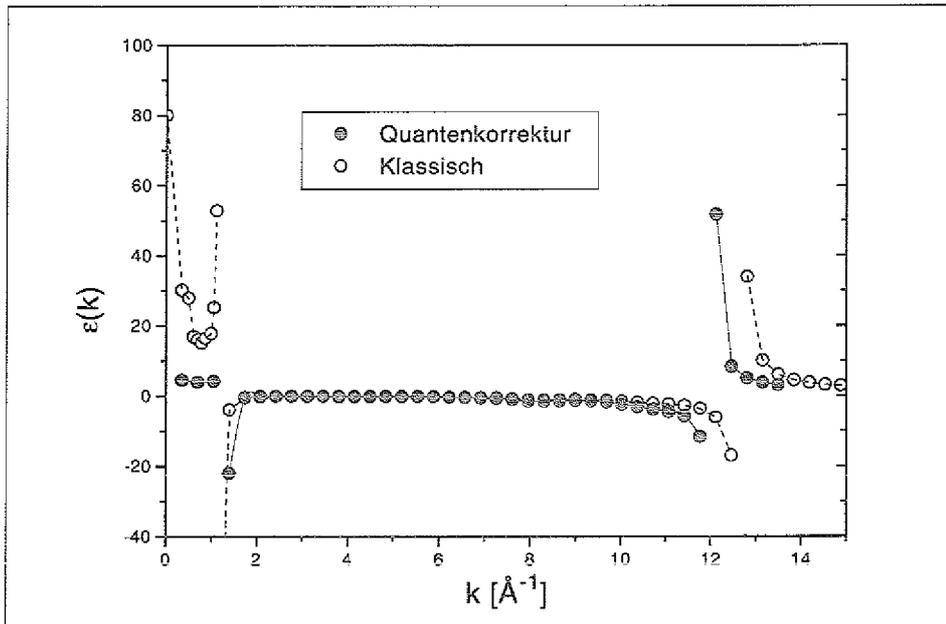


Abbildung 4.14: Quantenkorrekturen zur statischen dielektrischen Funktion, $\epsilon(k)$, die aus Gl. 2.23 bestimmt wurden mit dem desymmetrisierten polaren Strukturfaktor $S_D^{(2)}(k, \omega)$, Gl. 4.37. Die Quantenkorrekturen führen dabei auf einen steileren Abfall von $\epsilon(k)$ im kleinen k -Bereich, sowie zu einem schmaleren negativen Intervall.

durch eine Lorentzfunktion approximiert. Für eine physikalisch akzeptable Interpretation erscheint dieser Wert zu klein. Es allerdings darauf hingewiesen werden, daß seine genaue Bestimmung sehr stark von der Rechengenauigkeit abhängt. Ebenso ist klar, wie stark die makroskopische Dielektrizitätskonstante durch dieses Verfahren der Quantenkorrektur beeinflusst wird.

4.10 Zum Vergleich: die transversale dielektrische Funktion

Hier soll für einen Vergleich mit der longitudinalen dielektrischen Funktion ebenfalls der transversale Anteil, $\epsilon_{\perp}(k, \omega)$, des dielektrischen Tensors, $\epsilon_{\alpha\beta}$, gezeigt werden [7]. Es soll ebenfalls die statische transversale Funktion, $\epsilon_{\perp}(k)$, bestimmt werden. Obwohl diese Funktion keinerlei Bedeutung in elektrostatischen Phänomenen besitzt, wurde $Re\{\epsilon_{\perp}(k, \omega \rightarrow 0)\}$ in Refs.[40, 44, 47, 51, 52] als eine *strukturelle Größe* bestimmt.

Die grundlegende Beziehung für $\epsilon_{\perp}(k, \omega)$ ist

$$\mathbf{P}_{\perp}(\mathbf{k}, \omega) = (\epsilon_{\perp}(\mathbf{k}, \omega) - 1)\mathbf{E}_{\perp}(\mathbf{k}, \omega) \quad (4.48)$$

Auf der anderen Seite erkennt man aus der Fourier Darstellung des Faraday'schen Induktionsgesetzes, $\hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = \omega/kc\mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega)$, daß der transversale Teil des elektrischen Feldes $\propto \omega$ ist, woraus im Grenzfall $\omega \rightarrow 0$ folgt, daß dieser verschwindet. Konsequenterweise verschwindet ebenfalls die transversale Polarisation, Gl. 4.48, woraus folgt, daß es keine transversale dielektrische Antwort im statischen Fall geben kann. Wenn auf der anderen Seite hohe Frequenzanteile im Medium existieren, wie z.B. bei elektromagnetischen Wellen oder wenn Retardierungseffekte bei Ladungsbewegungen berücksichtigt werden müssen, spielt auch die transversale dielektrische Funktion eine Rolle. Aus der linearen Antworttheorie, die von dem Störungs-Hamiltonfunktion $\mathcal{H}(t) = - \int d\mathbf{r} \mathbf{P}_\perp(\mathbf{r})\mathbf{E}_\perp(\mathbf{r}, t)$ ausgeht, erhält man die Beziehung

$$\epsilon_\perp(k, \omega) = 1 + 4\pi\beta S_{PP}^\perp(k, \omega) \quad (4.49)$$

wobei

$$S_{PP}^\perp(k, \omega) = \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} \right) \int_0^\infty dt \frac{\langle \mathbf{P}_\alpha(\mathbf{k}, t) \mathbf{P}_\beta^*(\mathbf{k}, 0) \rangle}{V} e^{-i\omega t} \quad (4.50)$$

der transversale dynamische polare Strukturfaktor ist.

Ein konzeptionelles Problem bei der Bestimmung von $\epsilon_\perp(k, \omega)$ tritt dadurch auf, da in diesem Fall die Polarisationsladungsdichte, ρ_b , keine geeignete dynamische Variable darstellt, da sie nur den longitudinalen Anteil der Polarisation beschreibt¹². Eine erste Näherung ist, die Polarisation durch den Dipolmoment Vektor, \mathbf{M} , zu beschreiben und einen angenäherten Strukturfaktor, S_{MM}^\perp , durch den transversalen Teil, $\mathbf{M}_\perp = \hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{M}$, zu bestimmen. Hierbei treten jedoch dieselben Probleme auf, wie sie in Abschn. 4.6 für die longitudinale dielektrische Funktion diskutiert wurden. Daher soll hier ein angenähertes Verfahren benutzt werden, wie es in Ref.[153] vorgeschlagen wurde, um auch für den transversalen Fall die molekulare Struktur zu berücksichtigen.

Aus der Fourierdarstellung der longitudinalen Polarisation, $\hat{\mathbf{k}}\mathbf{P}(\mathbf{k}) = \rho(\mathbf{k})/ik$, erkennt man, daß die rhs von Gl. 4.16 als ein inneres Vektorprodukt geschrieben werden kann. Definiert man eine molekulare Polarisation, $\mathbf{p}_j(\mathbf{k})$, so kann man die Systempolarisation schreiben als

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \mathbf{p}_j(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} \quad (4.51)$$

wobei \mathbf{r}_j die Schwerpunktskoordinate von Molekül j ist. Wenn nun die Identität

$$e^x = 1 + x \int_0^1 ds e^{xs} \quad (4.52)$$

und die Ladungsneutralität des Systems berücksichtigt wird, so erhält man die molekulare Polarisation

¹²Dies folgt direkt aus der Definitionsgleichung $\rho_b(\mathbf{r}, t) = -\nabla\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$

$$\mathbf{p}_j(\mathbf{k}) = \sum_{\alpha} e z_{\alpha} \delta \mathbf{r}_{\alpha j} \int_0^1 ds e^{i\mathbf{k} \delta \mathbf{r}_{\alpha j} s} \quad (4.53)$$

$$= \sum_{\alpha} \frac{e z_{\alpha} \delta \mathbf{r}_{j\alpha}}{i k \delta r \cos \vartheta} \left(e^{i\mathbf{k} \delta \mathbf{r}_{\alpha j}} - 1 \right) \quad (4.54)$$

wobei ϑ den Winkel zwischen dem Wellenvektor \mathbf{k} und dem Ortsvektor des molekularen Sites $\delta \mathbf{r}_{j\alpha}$ bezeichnet. Durch Einsetzen der *rhs* von Gl. 4.54 in Gl. 4.51 ist es möglich einen transversalen Anteil der Polarisation, $\mathbf{P}_{\perp} = \hat{\mathbf{k}} \times \mathbf{P}$, zu bestimmen. Durch dieses Verfahren wird ebenfalls der longitudinale Anteil der Polarisation, $\mathbf{P}_{\parallel} = \hat{\mathbf{k}}(\hat{\mathbf{k}}\mathbf{P}) = \hat{\mathbf{k}}\rho/ik$, wie er durch Gl. 4.16 ausgedrückt wurde, vollständig beschrieben. Analog zu Abschn. 4.6 kann Gl. 4.54 in eine Multipol Reihe zerlegt werden, dessen führender Term das Dipolmoment ist.

In Abb. 4.15 sind Ergebnisse für $\epsilon_{\perp}(k) = \text{Re}\{\epsilon_{\perp}(k, \omega \rightarrow 0)\}$ gezeigt, wie sie aus Gleichung Gl. 4.49 erhalten wurden, wobei der Strukturfaktor durch (i) $S_{PP}(k) = \langle \mathbf{P}_{\perp}(\mathbf{k}) \mathbf{P}_{\perp}^*(\mathbf{k}) \rangle$ und (ii) $S_{MM}(k) = \langle \mathbf{M}_{\perp}(\mathbf{k}) \mathbf{M}_{\perp}^*(\mathbf{k}) \rangle$ angenähert wurde. Der transversale Teil der dielektrischen Funktion sieht dabei sehr verschieden zu dem longitudinalen Teil aus. Für die Berechnung mit $S_{PP}(k)$ ist $\epsilon_{\perp}(k)$ eine glatte Funktion ohne Divergenzpunkte. Sie sinkt dabei von der makroskopischen Dielektrizitätskonstanten auf kleinere Werte ab, besitzt ein lokales Minimum bei $k \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$ und ein lokales Maximum bei $k \approx 4.5 \text{ \AA}^{-1}$ von wo sie in monotoner Form für $k \rightarrow \infty$ den Hochfrequenzlimes, ϵ_{∞} , erreicht. Wie in dem Bildausschnitt zu sehen ist, liefert der intermolekulare Anteil nur für sehr kleine k deutliche Beiträge. Das Maximum bei $k \approx 4.5 \text{ \AA}^{-1}$ sowie das monotone Absinken bei hohen k ist nur dem intramolekularen Anteil zuzuschreiben. Ein abweichendes Ergebnis hiervon wird für die Berechnung mit Hilfe von $S_{MM}(k)$ erhalten. Für kleine Wellenzahlen erhält man zwar annähernd dieselben Resultate wie aus der $S_{PP}(k)$ -Rechnung. Jedoch in dem Bereich, von dem die intramolekularen Anteile dominant werden, $k > 3 \text{ \AA}^{-1}$, weichen die Ergebnisse voneinander ab und man erhält einen konstanten Wert bei großen k für $\epsilon_{\perp}(k)$. Diese Konstante entspricht dem Onsager Grenzwert [44, 51] für Punktdipole und hat für die Systemparameter aus der Computersimulation den Wert $\epsilon_{\perp}(k \rightarrow \infty) = 1 + 4\pi\beta n\mu^2/3 = 14.5$. Dieser Artefakt ist somit, wie im longitudinalen Fall, durch die Vernachlässigung der molekularen Struktur reproduzierbar.

Das dynamische Verhalten von $\mathbf{P}_{\perp}(\mathbf{k}, t)$ kann in analoger Weise zum longitudinalen Fall, Gl. 4.21, durch die normierte Korrelationsfunktion der Polarisationsfluktuationen beschrieben werden

$$\Phi_{PP}^{\perp}(k, t) = \frac{\langle \mathbf{P}_{\perp}(\mathbf{k}, t) \mathbf{P}_{\perp}^*(\mathbf{k}, 0) \rangle}{|\mathbf{P}(\mathbf{k}, 0)|^2} \quad (4.55)$$

Aus Gln. 4.49, 4.50 kann dann $\epsilon_{\perp}(k, \omega)$ bestimmt werden. In dem Bildausschnitt von Abb. 4.16 sind die Zeitkorrelationsfunktionen, $\Phi_{PP}^{\perp}(k, t)$, gezeigt, die ein stark unterschiedliches Verhalten zum longitudinalen Fall aufweisen. Es werden für kleine

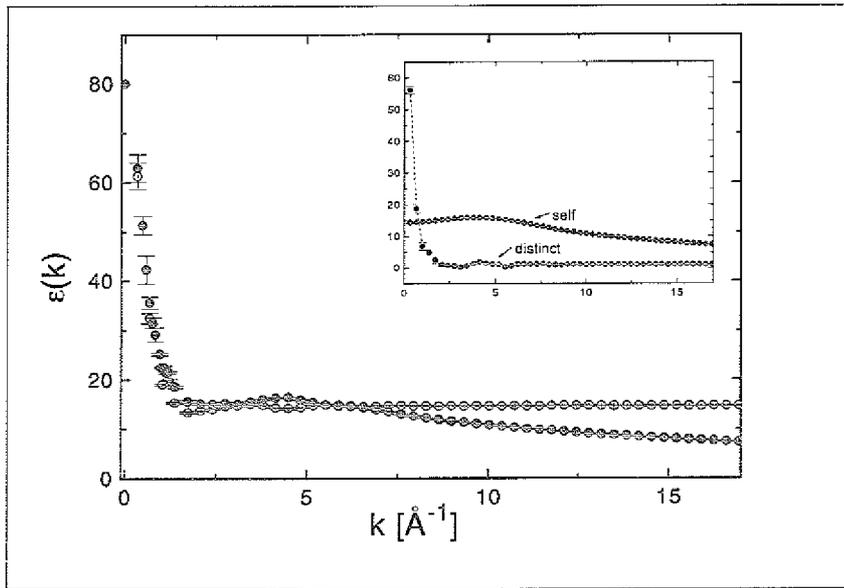


Abbildung 4.15: Der transversale Anteil der statischen dielektrischen Funktion, $\epsilon_{\perp}(k)$, wie er mit Hilfe von Gl. 4.49 und $S_{PP}^{\perp}(k)$ (Punkte) und $S_{MM}^{\perp}(k)$ (Kreise) bestimmt wurde. Hierbei treten die Unterschiede überwiegend im hohen k -Bereich auf, wo $S_{MM}^{\perp}(k)$, durch die Vernachlässigung der inneren molekularen Struktur, einen konstanten Wert annimmt. Der Bildausschnitt zeigt die Aufspaltung in den intra- und intermolekularen Anteil von $\epsilon_{\perp}(k)$. Intermolekulare Beiträge sind dabei nur bei sehr kleinen k von Bedeutung.

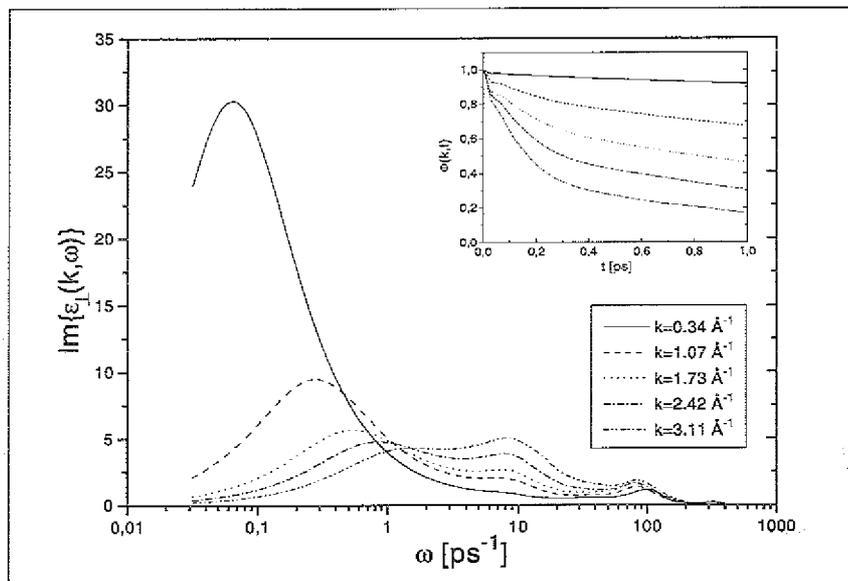


Abbildung 4.16: Der Imaginärteil der frequenzabhängigen transversalen Antwortfunktion, $Im\{\epsilon_{\perp}(k, \omega)\}$. Der Bildausschnitt zeigt die Zeitkorrelationsfunktionen, $\Phi_{PP}^{\perp}(k, t)$, Gl. 4.55.

k -Werte zwar ebenfalls gedämpfte Oszillationen beobachtet, die durch die molekularen Librationen erzeugt werden. $\Phi_{PP}^{\perp}(k, t)$ zeigt hierbei jedoch nicht ein solch drastisches Absinken auf kleine Werte wie im longitudinalen Fall. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die intra- und intermolekularen Anteile hier nicht kompensatorisch wirken. Das Langzeitverhalten ist durch zwei exponentielle Zeitskalen charakterisiert, die eine Größenordnung auseinanderliegen, wobei mit zunehmendem k die kurze Zeitskala dominant wird. Dieses Verhalten spiegelt sich in $Im\{\epsilon_{\perp}(k, \omega)\}$ wieder, wo das exponentielle Verhalten in zwei Lorentzkurven mit Maxima bei $1/\tau_1$ und $1/\tau_2$ transformiert wird. Die Beiträge der Librationen im hohen Frequenzbereich sind sehr klein im Vergleich zum longitudinalen Fall. Das Maximum wird dabei ebenfalls leicht zu kleineren Frequenzen verschoben. Das Maximum befindet sich jedoch im Frequenzbereich der Einzel-Molekül-Librationen ($\omega \approx 100 \text{ ps}^{-1}$), so daß angenommen werden kann, daß kollektive Phänomene im hohen Frequenzbereich des Spektrums der transversalen dielektrischen Funktion nur von geringer Bedeutung sind.

4.11 Mittlere Feldnäherung für die nichtlokale dielektrische Antwort

4.11.1 Der effektive Hamiltonoperator

Es soll angenommen werden, daß die lokalen Polarisationsfluktuationen durch 3 Anteile repräsentiert werden können [3]

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2 + \mathbf{P}_{\infty} \quad (4.56)$$

wobei \mathbf{P}_1 und \mathbf{P}_2 molekulare Reorientierungspolarisationen darstellen und \mathbf{P}_{∞} intramolekulare Vibrationen und elektronische Freiheitsgrade beinhaltet. Dieses Dreikomponenten-Modell stellt eine einfache Möglichkeit dar, unterschiedliche Polarisationsmoden bzw. verschiedene räumliche Skalen der Fluktuationen zu beschreiben. Die Orientierungs Moden (\mathbf{P}_1 und \mathbf{P}_2) beinhalten bspw. die Reorientierung von Wasserstoffbrücken gebundenen Molekülclustern, die Reorientierung von einzelnen Molekülen, die mit dem Aufbrechen von Wasserstoffbrücken verbunden ist oder Librationen, d.h. Oszillationen einzelner Moleküle ohne die Wasserstoffbrückenbindung zu brechen. Die Moden sollen hierbei nicht explizit auf diese Fälle eingeschränkt werden. Es soll vielmehr angenommen werden, daß zwei Orientierungspolarisationen existieren, wobei die eine (\mathbf{P}_2) an die lokalen Dichtefluktuationen gekoppelt ist. Nimmt man an, daß diese auf kleinen räumlichen und kurzen zeitlichen Skalen stattfinden, ist es auf diese Weise möglich zwischen einer langsamen (\mathbf{P}_1) und einer schnellen (\mathbf{P}_2) Polarisationsmode zu unterscheiden.

Um die nichtlokale dielektrische Antwortfunktion zu bestimmen wird die freie Energie des Systems als Funktion der Polarisation und einem skalaren Ordnungsparameter, η , entwickelt (dieser kann z.B. als Abweichung in der lokalen Dichte interpretiert

werden)¹³. Das Funktional der so angenäherten freien Energie wird als Landau-Ginzburg Hamiltonoperator bezeichnet [154, 155]. Weit entfernt von einem kritischen Punkt des Systems kann dieser Hamiltonoperator geschrieben werden als [3]

$$\mathcal{H} = \int d\mathbf{r} [h_1 + h_2 + h_\infty] = \mathcal{H}_{12} + \mathcal{H}_\infty \quad (4.57)$$

wobei die partiellen Terme lauten

$$h_1 = \frac{a_1}{2}(\mathbf{P}_1^2 + \lambda_1^2(\nabla\mathbf{P}_1)^2) - \mathbf{P}_1\mathbf{D} \quad (4.58)$$

$$h_2 = \frac{a_2}{2}(\mathbf{P}_2^2 + \lambda_2^2(\nabla\mathbf{P}_2)^2) + \frac{b}{2}(\eta^2 + l^2(\nabla\eta)^2) + \frac{\gamma}{2}\mathbf{P}_2\nabla\eta - \mathbf{P}_2\mathbf{D} \quad (4.59)$$

$$h_\infty = -\mathbf{P}_\infty\mathbf{D} \quad (4.60)$$

Hierbei wurde angenommen werden, daß die intramolekulare Polarisationsmode keine räumliche Dispersion besitzt und lokal auf ein externes elektrisches Feld antwortet. Die Gradiententerme in Gln. 4.58, 4.59 beschreiben die räumliche Dispersion der \mathbf{P}_1 und \mathbf{P}_2 Moden. Hierbei wurden höhere räumliche Ableitungen vernachlässigt, um die Ausdrücke nicht zu stark zu verkomplizieren. Die Form der Kopplung zwischen η und \mathbf{P}_2 mag willkürlich erscheinen. Sie ist aber die einfachste Form in der ein skalarer Ordnungsparameter mit der vektoriellen Polarisation gekoppelt werden kann ohne den skalaren Charakter des Hamiltonoperators zu verletzen¹⁴

Für die folgende Betrachtung ist es sinnvoll, skalare Potentiale, ϕ und ψ_i ($i = 1, 2$), einzuführen, die definiert sind durch¹⁵

$$\mathbf{D} = -\nabla\phi \quad , \quad \mathbf{P}_i = -\nabla\psi_i \quad (4.61)$$

Nach Fourier Transformation, bzw. Verwendung von Parseval's Theorem, kann \mathcal{H}_{12} geschrieben werden

$$\mathcal{H}_{12} = \int d\mathbf{k} [h_1(\mathbf{k}) + h_2(\mathbf{k})] \quad (4.62)$$

mit

$$h_1(\mathbf{k}) = \frac{a_1}{2}k^2(1 + \lambda_1^2k^2)\psi_1(\mathbf{k})\psi_1^*(\mathbf{k}) - \frac{1}{2}k^2[\psi_1(\mathbf{k})\phi^*(\mathbf{k}) + \phi(\mathbf{k})\psi_1^*(\mathbf{k})] \quad (4.63)$$

$$h_2(\mathbf{k}) = \frac{a_2}{2}k^2(1 + \lambda_2^2k^2)\psi_2(\mathbf{k})\psi_2^*(\mathbf{k}) + \frac{b}{2}(1 + l^2k^2)\eta(\mathbf{k})\eta^*(\mathbf{k}) \quad (4.64)$$

$$+ \frac{\gamma}{2}k^2[\psi_2(\mathbf{k})\eta^*(\mathbf{k}) + \eta(\mathbf{k})\psi_2^*(\mathbf{k})] + \frac{1}{2}k^2[\psi_2(\mathbf{k})\phi^*(\mathbf{k}) + \phi(\mathbf{k})\psi_2^*(\mathbf{k})]$$

wobei $f^*(\mathbf{k})$ das konjugiert komplexe der Funktion f bezeichnet.

¹³Da η nicht an ein externes elektrisches Feld koppelt, wird der Parameter auch als *versteckter Ordnungsparameter* bezeichnet.

¹⁴Eine äquivalente Wahl der Kopplung zwischen dem skalaren Ordnungsparameter und der Polarisation stellt der Ausdruck $-\gamma\eta\nabla\mathbf{P}_2$ dar, wie leicht durch partielle Integration nachzuprüfen ist.

¹⁵Hierdurch ist man in natürlicher Weise auf den longitudinalen Anteil der dielektrischen Antwort beschränkt.

4.11.2 Die dielektrische Antwortfunktion

Die dielektrische Antwortfunktion kann entweder mit Hilfe des FDT durch die Korrelationsfunktionen der Polarisationsfluktuationen gefunden werden oder direkt als Antwort des Systems auf ein externes elektrisches Feld. Die direkte Antwort des Systems kann mit Hilfe der Euler-Lagrange Gleichungen des Funktionals Gl. 4.62 gefunden werden, die eine stabile Systemkonfiguration in Anwesenheit des externen Feldes beschreiben. Diese lauten

$$\frac{\delta\mathcal{H}}{\delta\psi_1^*} = a_1(1 + \lambda_1^2 k^2)\psi_1(\mathbf{k}) - \phi(\mathbf{k}) = 0 \quad (4.65)$$

$$\frac{\delta\mathcal{H}}{\delta\eta^*} = b(1 + l^2 k^2)\eta(\mathbf{k}) - \gamma k^2 \psi_2(\mathbf{k}) = 0 \quad (4.66)$$

$$\frac{\delta\mathcal{H}}{\delta\psi_2^*} = a_2(1 + \lambda_2^2 k^2)\psi_2(\mathbf{k}) - \gamma\eta(\mathbf{k}) - \phi(\mathbf{k}) = 0 \quad (4.67)$$

Die Gln. 4.66, 4.67 stellen ein System von gekoppelten algebraischen Gleichungen dar. Die gesamte dielektrische Antwortfunktion ergibt somit durch 3 Terme

$$\chi(k) = \chi_1(k) + \chi_2(k) + \chi_\infty \quad (4.68)$$

wobei der Term $\chi_\infty = const$ die lokale dielektrische Antwort der intramolekularen Moden darstellt. $\chi_1(k)$ ist gegeben durch

$$\chi_1(k) = \frac{\psi_1(\mathbf{k})}{\phi(\mathbf{k})} = \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{1 - c}{1 + \lambda_1^2 k^2} \quad (4.69)$$

was einer Lorentzfunktion entspricht. Sie beschreibt eine monoton abfallende Funktion mit wachsendem k und ist charakterisiert durch die Korrelationslänge λ_1 . Dielektrische Antwortfunktionen dieses Typs wurden bereits ausführlich behandelt in Refs.[71, 119]. Der zweite Term, $\chi_2(k)$,

$$\chi_2(k) = \frac{\psi_2(\mathbf{k})}{\phi(\mathbf{k})} = \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{c(1 + l^2 k^2)}{a_2[(1 + \lambda_2^2 k^2)(1 + l^2 k^2) - L^2 k^2]} \quad (4.70)$$

beinhaltet die Kopplung zwischen Polarisations- und Dichtefluktuationen und besitzt drei charakteristische Längenskalen: l , L und λ_2 , wobei

$$L = \frac{\gamma}{\sqrt{a_2 b}} \quad (4.71)$$

Zu beachten ist hierbei, daß die Terme der dielektrischen Antwort positiv definit sein müssen, da nur in diesem Fall die Euler-Lagrange-Gleichungen ein Minimum und nicht ein lokales Maximum des Hamiltonoperators ergeben. Dies kann als notwendiges

und hinreichendes Kriterium für die *quadratische Stabilität*¹⁶ des Systems bezüglich der Polarisations- und Dichtefluktuationen betrachtet werden. In den Gln. 4.69, 4.70 wurden dabei die Eigenschaften der Antwortfunktion $\chi(k)$ für die Grenzfälle kleiner und großer Wellenzahlen ausgenutzt, d.h.

$$\chi(k=0) = 1 - \frac{1}{c} \quad (4.72)$$

$$\chi(k \rightarrow \infty) = 1 - \frac{1}{\epsilon_\infty} \quad (4.73)$$

woraus folgt

$$\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} = \frac{1}{c_\infty} - \frac{1}{c} \quad (4.74)$$

Ebenso wurde der Kopplungskoeffizient, c , eingeführt

$$c = \frac{a_1}{a_1 + a_2} \quad (4.75)$$

der den relativen Anteil der Polarisationsmoden zur dielektrischen Antwort beschreibt. Interpretiert man \mathbf{P}_1 und \mathbf{P}_2 als Nieder- und Hochfrequenz Moden der polaren Flüssigkeit, so sind a_1 und a_2 mit den Pekar-Parametern [69]

$$\frac{1}{a_1} = \frac{1}{c_*} - \frac{1}{c}, \quad \frac{1}{a_2} = \frac{1}{c_\infty} - \frac{1}{c_*} \quad (4.76)$$

verknüpft, wobei c_* die Dielektrizitätskonstante ist, die diese beiden Moden voneinander trennt. Im Fall von Wasser beziehen sich die hochfrequenten Moden auf molekulare Librationen und intramolekulare Freiheitsgrade. Die niederfrequenten Moden beschreiben Reorientierungen der Moleküle.

Für den Kopplungsparameter L können unterschiedliche Intervalle voneinander abgegrenzt werden:

$L < \lambda_2$: $\chi_2(k)$ ist eine monoton fallende Funktion mit wachsendem k .

$\lambda_2 < L < \lambda_2 + l$: In diesem Gebiet besitzt $\chi_2(k)$ ein Maximum bei $k = k_*$, wobei

$$k_* = \frac{1}{l} \sqrt{\frac{L}{\lambda_2} - 1} \quad (4.77)$$

und der Funktionswert des Extremums lautet

¹⁶Der Term *quadratische Stabilität* bezieht sich auf die Näherung, die für den Hamiltonoperator, Gl. 4.57, gemacht wurde. Eine realistischere Beschreibung würde durch Terme vierter und höherer Ordnung erhalten, wodurch jedoch kein einfacher, analytischer Ausdruck der Antwortfunktion erhalten werden kann (vergl. Abschn. 5.4)

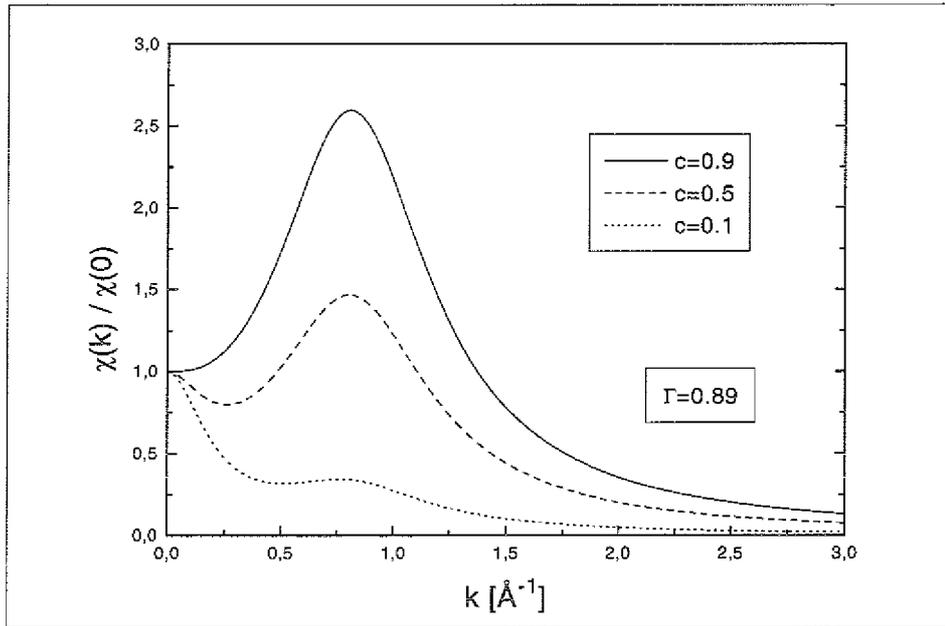


Abbildung 4.17: Auf den makroskopischen Wert normierte dielektrische Antwortfunktion $\chi(k)$. In Abhängigkeit der Stärke der Kopplung zwischen den Dichte- und Polarisationsfluktuationen, beschrieben durch Γ , Gl. 4.79, kann $\chi(k)$ ein monoton abfallendes Verhalten besitzen oder es kann ein lokales Maximum bei k_* , Gl. 4.77, auftreten. Abhängig von dem Anteil, den die Polarisationsmoden \mathbf{P}_1 und \mathbf{P}_2 an der dielektrischen Antwort haben, kann $\chi(k)$ im kleinen k -Bereich ein lokales Minimum besitzen.

$$\chi_2(k_*) = \frac{l^2}{a_2[l^2 - (L - \lambda_2)^2]} \quad (4.78)$$

$L \geq \lambda_2 + l$: Die Antwortfunktion besitzt Divergenzpunkte und ein Gebiet negativer Funktionswerte, d.h. die Kopplung zwischen der Polarisation und dem Ordnungsparameter wird so stark, daß das System instabil in Bezug auf eine äußere Störung reagiert. Dieses Verhalten ist ein Artefakt des Hamiltonoperators, Gl. 4.57. In einem realen System würde die Stabilität durch Terme höherer Ordnung erhalten. In diesem Fall ist die dielektrische Antwort jedoch eine nichtlineare Funktion (vergl. Abschn. 5.4). In diesem Sinne wird durch $L = \lambda_2 + l$ eine obere Grenze des Kopplungsparameters für die *quadratische Stabilität* definiert.

Für die weitere Betrachtung ist es nützlich die dimensionslosen Parameter Γ , als Kopplungsparameter,

$$\Gamma = \frac{L}{\lambda_2 + l} \quad , \quad 0 < \Gamma < 1 \quad (4.79)$$

und Δ , als Skalenparameter,

$$\Delta = \frac{\lambda_2 - l}{\lambda_2 + l}, \quad -1 < \Delta < 1 \quad (4.80)$$

einzuführen. Zur Illustration sind in Abb. 4.17 verschiedene Typen der Antwortfunktionen beschrieben, wie sie aus Gl. 4.79 zugelassen werden.

4.11.3 Die dielektrische Funktion

Aus der dielektrischen Antwortfunktion, Gl. 4.68, ergibt sich mit Hilfe der Gln. 4.69, 4.70 für die longitudinale dielektrische Funktion

$$\epsilon(k) = \left\{ \frac{1}{\epsilon_\infty} - \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{1-c}{1+\lambda_1^2 k^2} + \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{c(1+l^2 k^2)}{a_2[(1+\lambda_2^2 k^2)(1+l^2 k^2) - L^2 k^2]} \right\}^{-1} \quad (4.81)$$

Ähnlich wie die dielektrische Antwortfunktion kann $\epsilon(k)$ in Abhängigkeit der Parameter, ein Maximum bei $k \neq 0$ besitzen. Darüber hinaus kann $\epsilon(k)$ im Bereich $\Gamma < 1$ zwei Divergenzpunkte auf der k -Achse besitzen, zwischen denen es negative Werte annimmt¹⁷. Hierbei wird das Kriterium der quadratischen Stabilität somit nicht verletzt. In Abb. 4.18 sind für verschiedene Parameterklassen die Funktionstypen von $\epsilon(k)$ gezeigt.

Es soll zunächst der Fall betrachtet werden, wo nur eine Polarisationsmode (\mathbf{P}_2) zur dielektrischen Antwort beiträgt, d.h. $c = 1$. In Abhängigkeit des Kopplungsparameters Γ kann man in diesem Fall drei Typen von $\epsilon(k)$ unterscheiden:

(a)

$$0 < \Gamma < \frac{\lambda_2}{\lambda_2 + l} \quad (4.82)$$

$\epsilon(k)$ fällt in monotoner Form vom makroskopischen Wert $\epsilon(k=0) = \epsilon$ auf den Hochfrequenzlimes $\epsilon(k \rightarrow \infty) = \epsilon_\infty$ ab (s. Abb. 4.18).

(b)

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_2 + l} < \Gamma < \frac{\lambda_2 + l \sqrt{\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon}}}{\lambda_2 + l} \quad (4.83)$$

$\epsilon(k)$ liegt vollständig im positiven Bereich. Vom makroskopischen Wert bei $k=0$ wächst $\epsilon(k)$ an und besitzt ein Maximum bei k_* , Gl. 4.77. Von dort fällt es mit wachsendem k in monotoner Weise auf ϵ_∞ ab (s. Abb. 4.18).

¹⁷Hervorzuheben ist, daß dabei stets zwei Divergenzpunkte auftreten. Es kann somit nicht der Fall eintreten, daß $\epsilon(k \rightarrow \infty)$ im negativen Bereich bleibt, was in Abschn. 4.6 als Artefakt diskutiert wurde.

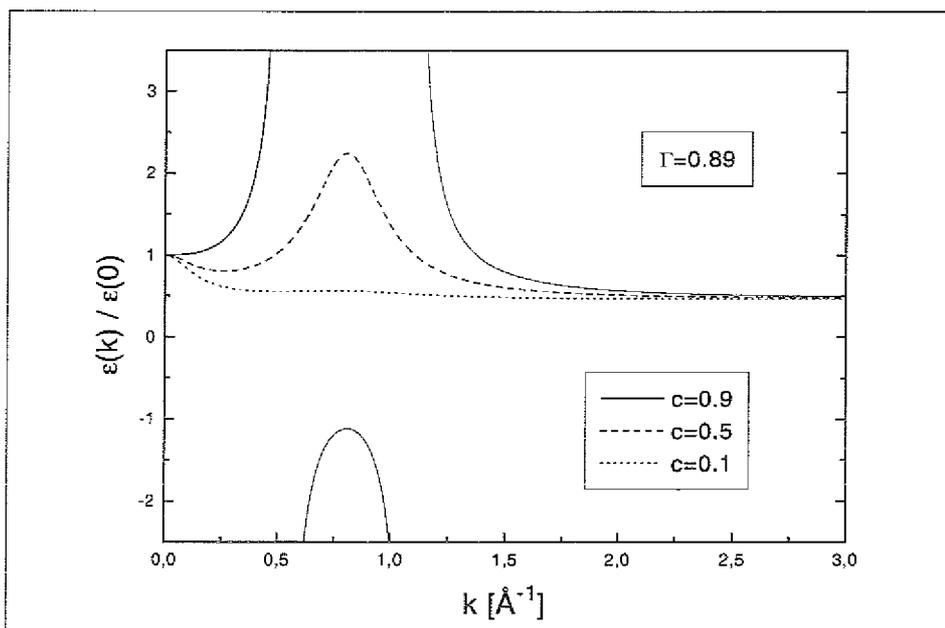


Abbildung 4.18: Auf den makroskopischen Wert normierte dielektrische Funktion, $\epsilon(k)$. In Abhängigkeit der Kopplungsstärke zwischen den Dichte- und Polarisationsfluktuationen, kann $\epsilon(k)$ eine monoton fallende Funktion sein, ein lokales Maximum besitzen oder zwei Divergenzpunkte haben, zwischen denen $\epsilon(k)$ negative Werte annimmt.

(c)

$$\frac{\lambda_2 + l \sqrt{\frac{\epsilon_\infty}{\epsilon}}}{\lambda_2 + l} < \Gamma < 1 \quad (4.84)$$

$\epsilon(k)$ wächst vom makroskopischen Wert an und besitzt bei $k = k_I$ einen ersten Divergenzpunkt, von wo es bis $k = k_{II}$, dem zweiten Divergenzpunkt, negative Werte annimmt. Für $k > k_{II}$ sind die Werte positiv definiert. In diesem Intervall ist $\epsilon(k)$ eine monoton fallende Funktion und es ist $\epsilon(k \rightarrow \infty) = \epsilon_\infty$. Die Divergenzpunkte, k_I und k_{II} können hierbei analytisch bestimmt werden

$$k_{I,II} = \frac{1}{\sqrt{2}l\lambda_2} \sqrt{\left(\Gamma^2(\lambda_2 + l)^2 - \lambda_2^2 - \frac{\epsilon_\infty l^2}{\epsilon} \right) \times \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{4 \frac{\epsilon_\infty l^2 \lambda_2^2}{\epsilon}}{\left(\Gamma^2(\lambda_2 + l)^2 - \lambda_2^2 - \frac{\epsilon_\infty l^2}{\epsilon} \right)^2}} \right)} \quad (4.85)$$

Hierbei bezieht sich das negative Vorzeichen auf den ersten Divergenzpunkt, k_I , und das positive Vorzeichen auf k_{II} .

Im allgemeineren Fall, wenn auch \mathbf{P}_1 zur dielektrischen Antwort beiträgt, d.h. $0 <$

$c < 1$, bleiben die für $c = 1$ diskutierten qualitativen Aspekte erhalten. Jedoch wird hierbei im Falle für ein negatives $\epsilon(k)$ das Intervall der negativen Werte verkleinert. Weiterhin kann $\epsilon(k)$ im Bereich kleiner k ein lokales Minimum besitzen bevor es ein Maximum bzw. den ersten Divergenzpunkt erreicht. Das Auftreten eines Minimums ist dabei abhängig von der Korrelationslänge λ_1 und dem Kopplungskoeffizienten c .

4.11.4 Korrelationsfunktionen

Das auftretende Maximum in der dielektrischen Antwortfunktion, $\chi(k)$, kann als eine Art von *Resonanz* zwischen Dichte- und Polarisationsfluktuationen aufgefaßt werden, wobei für einen Kopplungsparameter $\Gamma = 1$ die Resonanz ungedämpft wird. Diese Resonanz ändert qualitativ das räumliche Muster der Korrelationsfunktionen, sowohl für die Dichte- als auch für die Polarisationsfluktuationen. Durch das Maximum in der Antwortfunktion bekommen die Korrelationsfunktionen im Ortsraum eine oszillatorische Komponente. Dieses Maximum ist das Resultat aus dem Wechselspiel des Kopplungsparameters γ , der Polarisationskomponente P_2 mit der Korrelationslänge λ_2 und den Dichtefluktuationen. Diese Parameter definieren ein Kriterium für das Auftreten der Resonanz. Dieses Verhalten kann durch die Bestimmung der Korrelationsfunktionen analysiert werden. Diese erhält man über die Diagonalisierung des Hamiltonoperators, Gl. 4.57, mit Hilfe des Gleichverteilungssatzes. Bestimmt man bspw. die Korrelationsfunktion der longitudinalen Polarisationsfluktuationen

$$\langle PP^* \rangle = \frac{k_\alpha k_\beta}{k^2} \langle P_\alpha P_\beta^* \rangle \quad (4.86)$$

wobei $P = P_1 + P_2$, so erhält man

$$\langle P(\mathbf{k})P^*(\mathbf{k}) \rangle = \beta \left(\frac{1}{a_1(1 + \lambda_1^2 k^2)} + \frac{1 + l^2 k^2}{a_2[(1 + \lambda_2^2 k^2)(1 + l^2 k^2) - L^2 k^2]} \right) \quad (4.87)$$

Der erste Term beschreibt hierbei im Ortsraum einen exponentiell abklingenden Teil, der durch die Pole auf der imaginären Axe, bei $k = \pm i/\lambda_1$, hervorgerufen wird. Der zweite Term kann Pole in der komplexen Ebene besitzen, wodurch die Korrelationsfunktion im Ortsraum oszillatorisch wird. Die Position der Pole, $k = k_0$, ist dabei gegeben durch

$$k_0 = \pm k_1 \pm i k_2 \quad , \quad \Gamma > |\Delta| \quad (4.88)$$

$$k_0 = \pm i(|k_1| \pm k_2) \quad , \quad \Gamma < |\Delta| \quad (4.89)$$

wobei k_1 und k_2 definiert sind durch

Modell	c	$\lambda_1 [\text{\AA}]$	$\lambda_2 [\text{\AA}]$	$l [\text{\AA}]$	$L [\text{\AA}]$	Γ	Δ	$d [\text{\AA}]$	$\Lambda [\text{\AA}]$
A	0.3	1.5	0.1	1.13	1.223	0.994	-0.837	2.1	1.7
B	0.81	1.5	0.1	1.13	1.211	0.985	-0.837	2.23	1.05
C	1.0	—	0.1	1.13	1.205	0.98	-0.837	2.27	0.92
D	0.0	1.5	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 4.1: Parameter der Modelle A-D. A: beste Anpassung der Theorie an die Computer Simulationsdaten im kleinen und mittleren k -Bereich. B: Gewichtung der Polarisationsmoden durch einen Pekar-Parameter mit $\epsilon_* = 4.9$. C: Beiträge zu $\epsilon(k)$ alleine durch die gekoppelte Polarisationsmode \mathbf{P}_2 . D: Beiträge zu $\epsilon(k)$ alleine durch die ungekoppelte Polarisationsmode \mathbf{P}_1 (Lorentzform von $\epsilon(k)$). Für Modell B und C wurde die Höhe und die Position des Hauptmaximums von Modell A fixiert.

c : Anteil der an die lokale Dichtefluktuationen gekoppelte Polarisationsmode \mathbf{P}_2 . λ_1, λ_2, l : charakteristische Längenskalen der Polarisationsmoden $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2$ und der Dichtefluktuationen. L : Kopplungsparameter zwischen η und \mathbf{P}_2 , Gl. 4.71. Γ, Δ : Stabilitäts- und Skalenparameter, Gln. 4.79, 4.80. d, L : Wellenlänge und Dekrement der räumlichen Oszillationen der Korrelationsfunktionen der Dichte- und Polarisationsfluktuationen.

$$k_1 = \frac{\sqrt{(\lambda_2 - l)^2 - L^2}}{2\lambda_2 l} = \frac{1}{l} \left(\frac{1}{1 + \Delta} \right) \sqrt{\Gamma^2 - \Delta^2} \quad (4.90)$$

$$k_2 = \frac{\sqrt{(\lambda_2 + l)^2 - L^2}}{2\lambda_2 l} = \frac{1}{l} \left(\frac{1}{1 + \Delta} \right) \sqrt{1 - \Gamma^2} \quad (4.91)$$

Man findet daher, daß für $\Gamma^2 < \Delta^2$ die Pole auf der imaginären Achse liegen und somit die Korrelationsfunktionen im Ortsraum monoton fallende Funktionen des Abstandes r sind. Für $\Gamma^2 > \Delta^2$ wandern die Pole in die komplexe Ebene und die Korrelationsfunktionen werden oszillatorisch mit einer charakteristischen Wellenlänge $d = 2\pi/k_1$. Vergleicht man dies mit Gln. 4.90, 4.91 so findet man, daß an der Grenze der quadratischen Stabilität, d.h. $\Gamma = 1$, die Wellenlänge $d = 2\pi/k_*$ wird, wobei k_* die Position des Maximums von $\chi(k)$ ist, Gl. 4.77. Auf der anderen Seite findet man für diesen Fall, daß $k_2 = 0$ wird, d.h. die räumlichen Oszillationen werden ungedämpft. Bestimmt man die Korrelationsfunktion von η , so erhält man

$$\langle \eta(\mathbf{k}) \eta^*(\mathbf{k}) \rangle = \frac{\beta}{b} \frac{1 + \lambda_2^2 k^2}{(1 + \lambda_2^2 k^2)(1 + l^2 k^2) - L^2 k^2} \quad (4.92)$$

Die Pole liegen dabei an derselben Position wie für $\langle P(\mathbf{k}) P^*(\mathbf{k}) \rangle$, woraus dasselbe räumliche oszillatorische Verhalten resultiert. Lediglich der Absolutwert der Korrelationsfunktion ist moduliert gegenüber der Polarisationsfunktion.

Für den speziellen Fall $\gamma = 0$ entkoppelt der Hamiltonoperator, Gl. 4.57, in drei unabhängige Anteile. Die Korrelationsfunktionen besitzen im Ortsraum dabei ein exponentiell abklingendes Verhalten mit den charakteristischen Längenskalen λ_1 , λ_2 und l . Ist die Kopplung Γ jedoch groß genug, so treten als neue, charakteristische Längenskalen die räumliche Periode d und die Abklinglänge $\Lambda = 1/k_2$ auf, die sowohl die Polarisations-Polarisations wie auf die Dichte-Dichte-Korrelationen determinieren. Es ist hierbei zu beachten, daß selbst für relativ kleine Teillängenskalen, große räumliche Perioden auftreten können¹⁸.

4.11.5 Vergleich mit der Computer Simulation

Für einen Vergleich mit den Daten aus der Computersimulation muß zunächst bemerkt werden, daß das BJH Wassermolekülmodell keine elektronischen Polarisationsfreiheitsgrade besitzt und daher in dem theoretischen Modell $\epsilon_\infty = 1$ und somit $\chi_\infty = 0$ gesetzt werden muß. Die Bestimmung der Parameter in Gln. 4.69, 4.70 für einen Vergleich mit Simulationsdaten ist nicht eindeutig. Die Werte für die beste Anpassung des theoretischen Modells an die Simulationsdaten sind in Tab. 4.1 gezeigt (s. Modell A, [3]). Hierbei ergibt sich der Wert für $c = 0.3$ als zu klein, um die Polarisationsmoden \mathbf{P}_1 und \mathbf{P}_2 als reine Infrarot- und Reorientierungsanteile zu identifizieren. Dieser Wert für c entspricht hierbei $\epsilon_* \approx 1.4\epsilon_\infty$, was bedeutet, daß ebenfalls ein Teil der Infrarotpolarisation von den Dichtefluktuationen entkoppelt ist. Wenn man trotzdem eine strikte Aufspaltung dieser beiden Moden annimmt und setzt $c = 0.81$, d.h. $\epsilon_* \approx 4.9$, so erhält man einen anderen Parametersatz, Modell B. In Abb. 4.19 ist der Vergleich zwischen den Simulationsdaten sowie den Modellen A und B gezeigt. Ebenso sind die experimentellen Daten hinzugefügt, wie auch zwei weitere Modelle, C und D, in denen jeweils nur eine der Polarisationsmoden \mathbf{P}_1 ($c=1$) bzw. \mathbf{P}_2 ($c=0$) berücksichtigt wurde. Das Modell A reproduziert die Simulationsdaten im Intervall $k \in [0, 4] \text{ \AA}^{-1}$ relativ gut. Da durch Gln. 4.69, 4.70 nur ein Maximum für $k \neq 0$ beschrieben werden kann, ist eine Parametrisierung des Nebenmaximums nicht möglich¹⁹. Für $k > 4 \text{ \AA}^{-1}$ wird der Vergleich somit nicht mehr möglich. Auf der anderen Seite beschreibt Modell B im kleinen k -Intervall die Simulationsdaten relativ schlecht, interpoliert aber relativ gut die Daten großer Wellenzahlen.

In Modell A scheinen zunächst die Längenparameter λ_2 und l sehr klein zu sein. Wie in Abschn. 4.11.4 diskutiert wurde, führt das Wechselspiel zwischen dem Kopplungsparameter γ und den Längenparametern λ_2 und l zu dem Auftreten von zwei neuen Längenskalen: der räumlichen Periodizität d und der Abklinglänge Λ . Wie in Tab. 4.1 zu sehen ist, sind d und Λ jeweils in der Größenordnung des Radius eines Wassermoleküls. Betrachtet man den Kopplungsparameter Γ , so liegt dieser für die Modelle

¹⁸Z.B. ergeben die Parameter $l = 0.35 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 0.4 \text{ \AA}$ und $L=0.7 \text{ \AA}$ eine räumliche Periode $d = 2.5 \text{ \AA}$

¹⁹Die Beschreibung des Nebenmaximums würde möglich, indem die Polarisationsmode \mathbf{P}_2 in zwei Anteile mit jeweils unterschiedlichen charakteristischen Längenskalen aufgeteilt würde. Dies würde jedoch die Einführung von zusätzlichen Parametern verlangen, die die Beschreibung weniger transparent werden läßt.

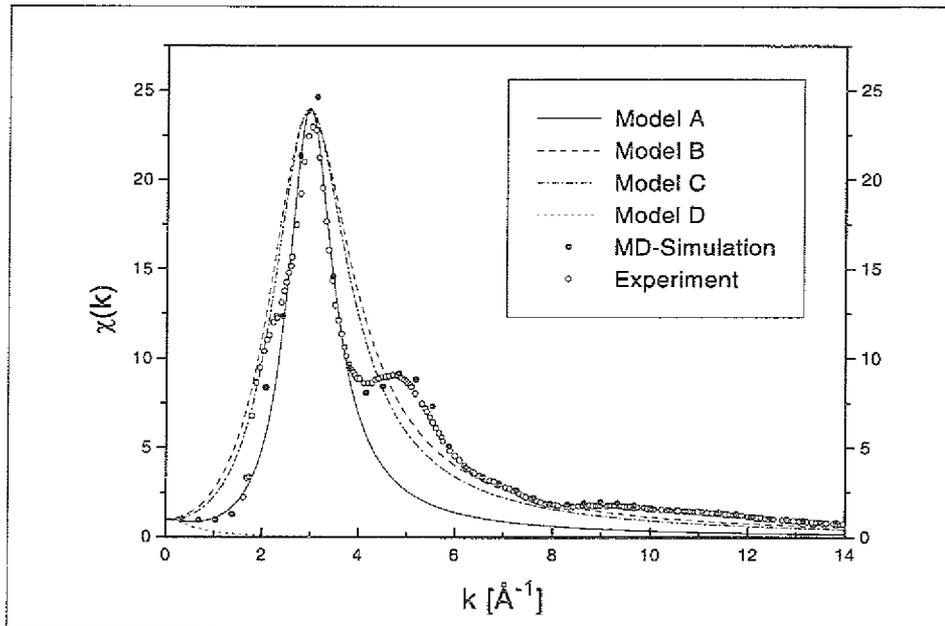


Abbildung 4.19: Vergleich zwischen den Ergebnissen für $\chi(k)$ aus der molekulardynamischen Computer Simulation, experimentellen Daten und Ergebnissen aus dem theoretischen Modell. Die Parameterwerte aus Gln. 4.69, 4.70 für die Modelle A-D sind in Tab. 4.1 angegeben.

A-C sehr nahe an der Grenze für die quadratische Stabilität. Dieses legt nahe, daß eine realistische Beschreibung durch einen rein quadratischen Hamiltonoperator vermutlich unzureichend ist und Terme höherer Ordnung berücksichtigt werden müßten. Das einfache Modell liefert jedoch einen einfachen, analytischen Ausdruck für die Beschreibung der dielektrischen Antwortfunktion im kleinen und mittleren k -Bereich, der den größten Beitrag in elektrostatischen Rechnungen liefert.

4.12 Anwendungen

4.12.1 Abschirmfunktionen und der Einfluß der Ladungsverteilung

Die Abschirmfunktion, $S(r)$, wie sie in Abschn. 2.3 durch Gln. 2.49, 2.51 definiert wurde kann für beliebige externe Ladungsverteilungen, $\rho_e(k)$, untersucht werden. Es sollen hier die Modelle ρ_P , ρ_{BS} , sowie die kontinuierlichen Ladungsverteilungen ρ_{SBS} , ρ_L und ρ_{SGn} betrachtet sowie ihr Einfluß auf die Resultate untersucht werden. In Abb. 4.20 sind Resultate für $S(r)-1$ des Punktladungsmodells, sowie des Born-Sphären Modells mit unterschiedlichen Radien als Funktion des reduzierten Abstandes, $r-a$, miteinander verglichen. Das auffälligste Charakteristikum dieser Resultate sind die

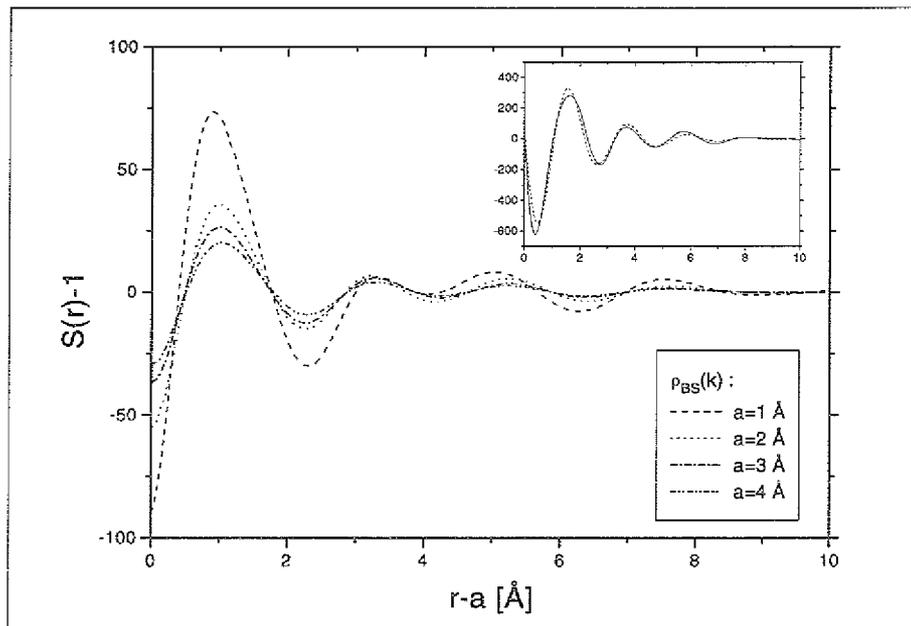


Abbildung 4.20: Abschirmfunktionen des BS-Modells. Verglichen sind Ergebnisse aus numerischen Rechnungen für Modelle mit den Radien $a = 1 \text{ \AA}$, $a = 2 \text{ \AA}$ und $a = 3 \text{ \AA}$, wobei $\epsilon(k)$ aus der Computersimulation verwendet wurde. In dem Bildausschnitt sind Ergebnisse für das Punktladungsmodell miteinander verglichen für die $\epsilon(k)$ aus der Computersimulation und aus dem theoretischen Modell verwendet wurde. Zu beachten ist jedoch, daß durch das ausgeprägte lokale Minimum in $\epsilon^{-1}(k)$ bei $k \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$ (Maximum in $\chi(k)$) die Abschirmfunktion für das Punktladungsmodell unphysikalische Werte besitzt.

Oszillationen um die Nulllinie. Dies ist eine Konsequenz des *overscreening*-Effekts im Ortsraum [1, 3]. D.h. das elektrostatische Potential, und somit ebenso das elektrische Feld, eines Ions ändert als Funktion des Abstandes von der Oberfläche des Ions das Vorzeichen. Hierbei ist deutlich zu erkennen, daß der Effekt mit größer werdendem Radius abnimmt. Jedoch bleibt für alle Funktionen ein oszillierendes Verhalten bestehen. Die Tendenz, den *overscreening*-Effekt mit größer werdendem Abstand zu reduzieren, kann grob damit erklärt werden, daß das Integral, Gl. 2.51, seinen Hauptbeitrag aus dem Intervall $k \in [0, 2\pi/a]$ erhält. Durch Vergrößerung des Radius werden somit die kleinen k -Bereiche der dielektrischen Antwortfunktion stark gewichtet, für die $\chi(k) < 1$ ist. Dies erklärt ebenfalls die überaus große Amplitude der Oszillationen für das Punktladungsmodell, bei dem $S(r)$ sogar unphysikalische Werte annimmt²⁰. Dies ist als Konsequenz daraus zu verstehen, daß $\rho_P(k) = 1 = \text{const}$ ist und somit das Maximum von $\chi(k)$ bei $k_* \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$ maximal gewichtet wird und einen großen Beitrag zum Integral, Gl. 2.51, liefert.

Mit Hilfe des analytischen Ausdrucks für die dielektrische Funktion, Gl. 4.81, kann mit

²⁰Bei kleinen Abständen besitzt $S(r)$ des Punktladungsmodells einen Wert von $\approx -600!$ Dies würde einem elektrostatischen Potential entsprechen, das ≈ 7 mal größer wäre als im Vakuum.

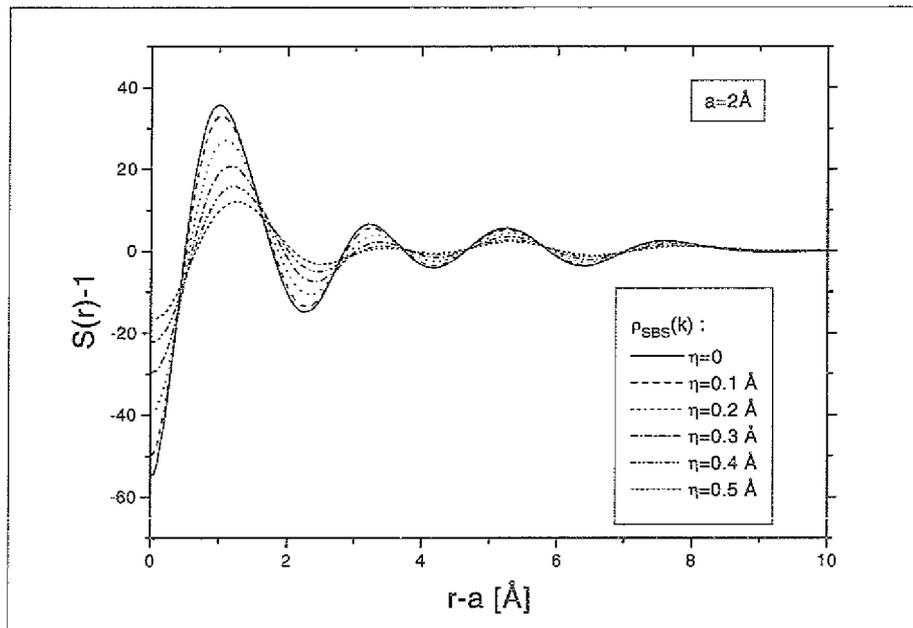


Abbildung 4.21: Abschirmfunktion für das SBS-Modell im Vergleich zum BS-Modell. Dargestellt sind Daten für ein Ion mit Radius $a = 2 \text{ \AA}$.

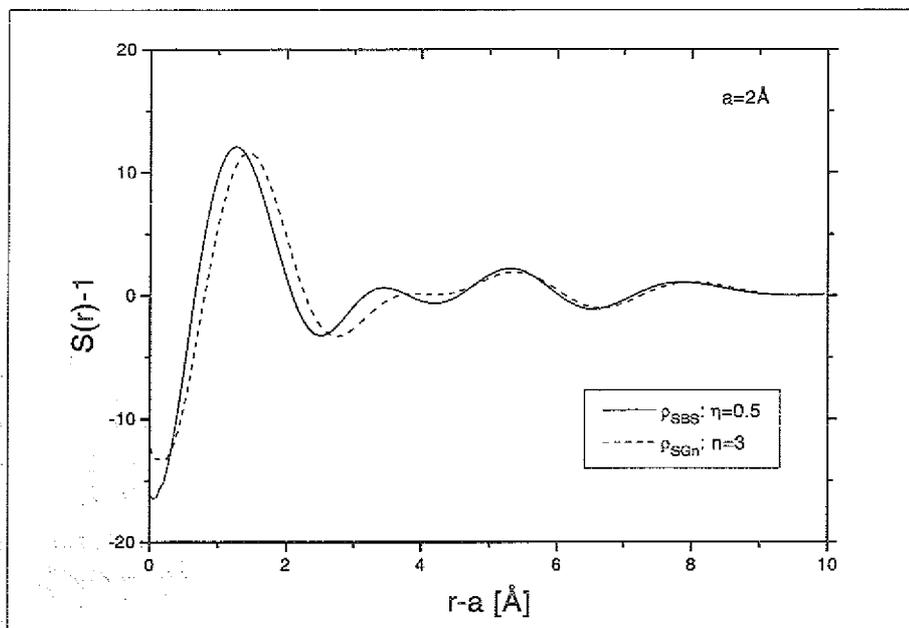


Abbildung 4.22: Vergleich der Abschirmfunktion eines Ions mit Radius $a = 2 \text{ \AA}$, das durch das SBS-Modell mit $\eta = 0.2 \text{ \AA}$ und das SGN-Modell mit $n = 3$ approximiert wurde. Da die Formfaktoren der beiden Modelle sich im Bereich des Maximums von $\chi(k)$ sehr ähnlich verhalten, gleichen sich die Ergebnisse für $S(r)$ sehr stark.

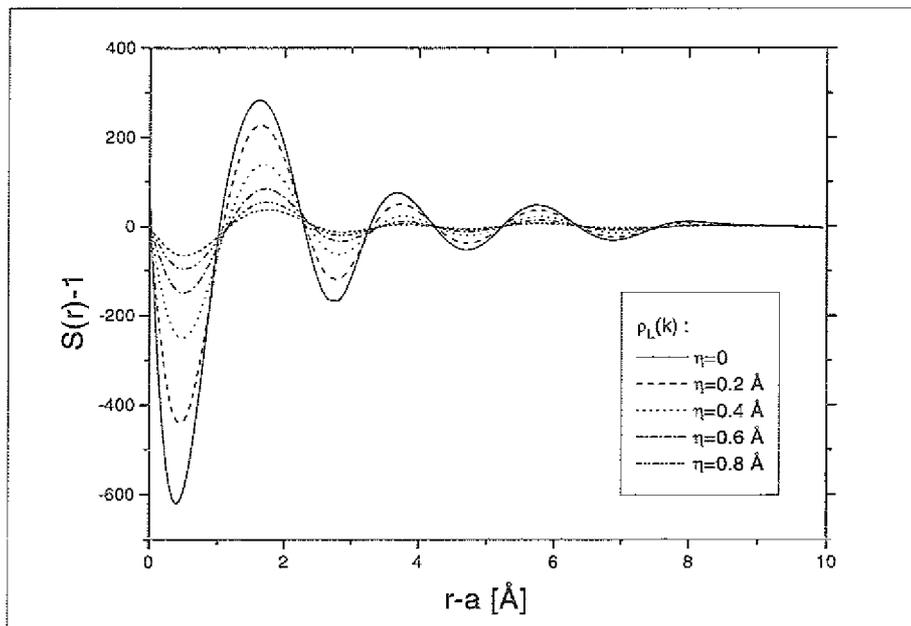


Abbildung 4.23: Abschirmfunktion für das Lorentzmodell für verschiedene Ausdehnungsparameter a . Bei $a = 1 \text{ \AA}$ beträgt der Formfaktor, $\rho_L(k)$, am Ort des Maximums von $\chi(k)$ nur $1/10$ des $\rho_L(k = 0)$ -Wertes, wodurch der bÜberlapp zwischen Formfaktor und inverser dielektrischer Funktion im Integral in Gl. 2.51 stark reduziert wird, wodurch die Oszillationen in $S(r)$ stark verringert werden.

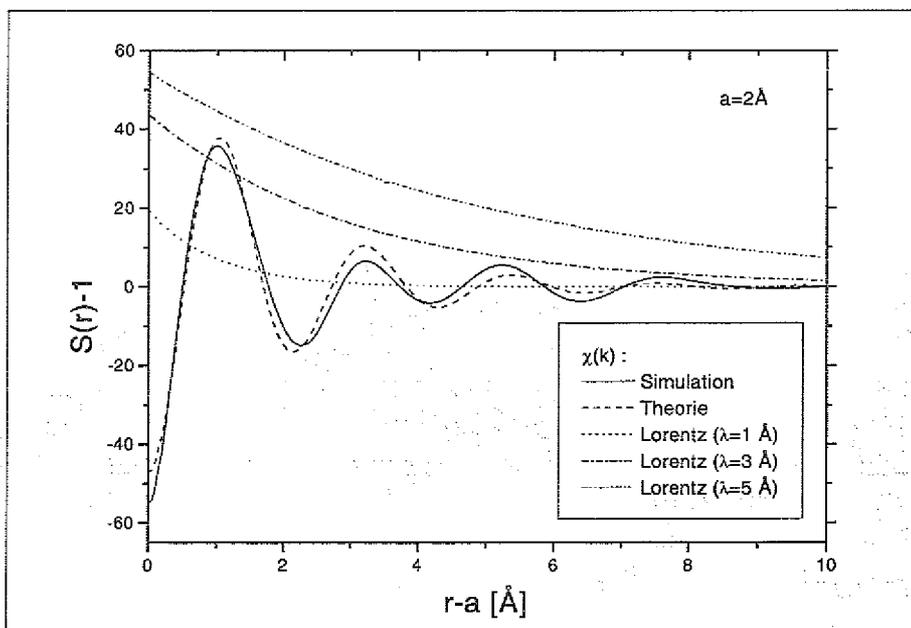


Abbildung 4.24: Abschirmfunktion für das BS-Modell dargestellt für verschiedene Typen der dielektrischen Funktion $\epsilon(k)$.

Hilfe des Residuen-Satzes ein geschlossener Ausdruck für die Abschirmfunktion des Punktladungsmodells gefunden werden [3]

$$S(r) = 1 + \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_\infty} - 1 \right) \left[(1 - c) e^{-r/\lambda_1} + c \frac{\sin(k_1 r + \theta)}{\sin \theta} e^{-k_2 r} \right] \quad (4.93)$$

wobei der *Phasenwinkel* gegeben ist durch

$$\cot \theta = \frac{\Delta - \Gamma^2}{\sqrt{(\Gamma^2 - \Delta^2)(1 - \Gamma^2)}} \quad (4.94)$$

Dabei sind k_1 und k_2 durch die Polstellen von $\chi(k)$ definiert, Gl. 4.90, 4.91. Der Koppelungsparameter Γ und der Skalenparameter Δ wurden in Gln. 4.79, 4.80 eingeführt. Die Ergebnisse aus dem analytischen Ausdruck sind mit den numerischen Ergebnissen, die aus den Computersimulations-Daten ermittelt wurden in Abb. 4.20 verglichen. Dabei zeigt der kleine r -Bereich eine sehr gute Übereinstimmung. Abweichungen für größere r ergeben sich dadurch, daß die analytische Antwortfunktion den großen k -Bereich nur schlecht reproduzieren kann, der für die Punktladung ebenfalls ein großes Gewicht besitzt.

Bezieht man den endlichen Radius des Ions in die Bestimmung von $S(r)$ mit ein, so ergeben sich schnell komplizierte Ausdrücke für die Abschirmfunktion (vergl. Anhang D.1). Im Falle des Bornmodells sieht man, daß die charakteristischen Abklinglängen, λ_1 und $1/k_2$, sowie auch die räumliche Frequenz, $2\pi/k_1$, auch für endliche Radien erhalten bleiben.

Dies ist unterschiedlich für räumlich verschmierte Ladungsverteilungen. In Abb. 4.21 ist für den Radius $a = 2 \text{ \AA}$ die Abschirmfunktion für das BS-Modell mit $S(r)$ für das SBS-Modell mit verschiedenen Verschmierungsparametern η verglichen. Hierbei beobachtet man eine sehr starke Reduktion des oszillatorischen Verhaltens von $S(r)$ mit wachsendem η . Dies ist das Resultat der Reduktion der hohen k -Komponenten der Ladungsverteilung und somit der Verminderung des Überlapps der Ladungsverteilung mit dem Maximum in der Antwortfunktion. Durch Einführung der Verschmierung tritt als neue charakteristische Längenskala die Länge η auf²¹. Die Verteilung ρ_{SGn} zeigt qualitativ das identische Verhalten zur SBS-Verteilung. In Abb. 4.22 sind $S(r)$ für ein Ion mit Radius $a = 1$ für $\eta = 0.2 \text{ \AA}$ (SBS) und $n = 3$ (SGn) miteinander verglichen, wobei ein sehr ähnliches Verhalten beobachtet wird. Die Angabe der analytischen Lösungen für $S(r)$ dieser Ladungsverteilungen ist sehr aufwendig. Um den Effekt der Verschmierung im analytischen Modell zu betrachten, kann man jedoch $S(r)$ für das L-Modell bestimmen, das in der Fourierdarstellung einer Lorentzfunktion

²¹Kontinuierliche Ladungsverteilungen wurden das erste Mal in Refs.[156, 157] in der Bestimmung von Abschirmfunktionen und Hydratationsenergien berücksichtigt. Hierbei wurden zwei Ladungsverteilungen überlagert, wobei die Ladungsverteilung des Kerns durch eine δ -Funktion und die der elektronischen Verteilung durch Gauß- und Slaterverteilungen approximiert wurde. In diesen Arbeiten wurde für die nichtlokale dielektrische Funktion eine Lorentzfunktion verwendet und somit war der beobachtete Effekt nicht so deutlich ausgeprägt wie er hier für das negative $\epsilon(k)$ auftritt.

entspricht. Dies Modell besitzt die Eigenschaft, daß der Formfaktor bei $k = 3/a$ nur noch $1/10$ des Wertes bei $k = 0$ beträgt und somit der Überlapp zwischen Formfaktor und Antwortfunktion bei hohen k vernachlässigbar wird. Die analytische Lösung für $S(r)$ (vergl. Anhang D.1) zeigt, daß der Verschmierungsparameter a des L-Modells als neue, charakteristische Dämpfungslänge auftritt. Die räumliche Wellenlänge $2\pi/k_1$ und das Dekrement $1/k_2$ bleiben in diesem Modell bestehen.

4.12.2 Die freie Enthalpie der Hydratation

Die Hydratationsenergien für einfach geladene Ionen wurde durch numerische Integration von Gl. 2.55 unter Verwendung der dielektrischen Antwortfunktion aus der Computersimulation gewonnen. In Abb. 4.25 sind Ergebnisse für das BS-Modell gezeigt und verglichen mit Ergebnissen, die mit Hilfe von $\chi(k)$ aus dem theoretischen Modell (Gln. 4.68-4.70) und einer Lorentzfunktion mit $\lambda = 1 \text{ \AA}$ erhalten wurden. Ebenfalls sind als Referenzkurven Resultate der klassischen Bornformel, Gl. 2.56, und experimentelle Werte [158] gezeigt, für die die Gourary-Adrian-Radien [159] zugrunde gelegt wurden. Wie man erkennt, führen die Rechnungen, in die die Computersimulationsdaten für $\chi(k)$ eingehen, zu weitaus überhöhten Hydratationsenergien. Für kleine Ionen sind die Werte dabei einen Faktor ≈ 10 überhöht im Vergleich zum Experiment. Die Born-Formel liefert bekanntermaßen ebenfalls überhöhte Werte [119], jedoch ist die Abweichung zum Experiment sehr viel geringer als für $\chi(k)$ aus der Simulation. Im Gegensatz hierzu folgen aus der Lorentzform von $\chi(k)$ zu kleine Werte für W_{hyd} . Dieser Effekt steigert sich noch für größere Korrelationslängen λ . Hieraus folgt, daß für die überhöhten Hydratationsenergien, das Maximum in $\chi(k)$ bei $k \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$ verantwortlich ist. Obwohl die Formfaktoren der BS-Modelle für wachsendes k abnehmen, ist der Überlapp zwischen Formfaktor und dielektrischer Antwortfunktion im hohen k -Bereich groß genug, um stark überhöhte Hydratationsenergien hervorzubringen. Reduziert man die Beiträge der ionischen Formfaktoren im Bereich des Maximums von $\chi(k)$, so ist mit einer Reduzierung der Hydratationsenergien zu rechnen. Dies ist dargestellt in Abb. 4.26, wo die Ergebnisse für SBS-Modelle mit variierendem Ausdehnungsparameter η gezeigt sind. Mit wachsendem η nehmen die Beiträge der hohen k -Werte im Vergleich zum BS-Modell ab. Konsequenterweise reduzieren sich dabei die Hydratationsenergien mit wachsendem η und liegen bereits für $\eta = 0.5 \text{ \AA}$ im Bereich der experimentellen Werte. Hierbei ist die Steigung der Kurven der experimentellen Daten und der berechneten Werte noch unterschiedlich, woraus folgt, daß für einen einheitlichen Wert von η die experimentellen Daten nicht reproduzierbar sind. Eine Anpassung der Daten an verschiedene SBS-Modelle, zeigt, daß durch eine lineare Abhängigkeit des Ausdehnungsparameters von dem Ionenradius a

$$\eta(a) = 0.42 + 0.17 (a - 1) \quad (4.95)$$

annähernd sämtliche experimentellen Werte reproduziert werden können. Dies ist für einfach geladene Ionen in Abb. 4.27 gezeigt. Ebenfalls kann man mit dieser Funktion

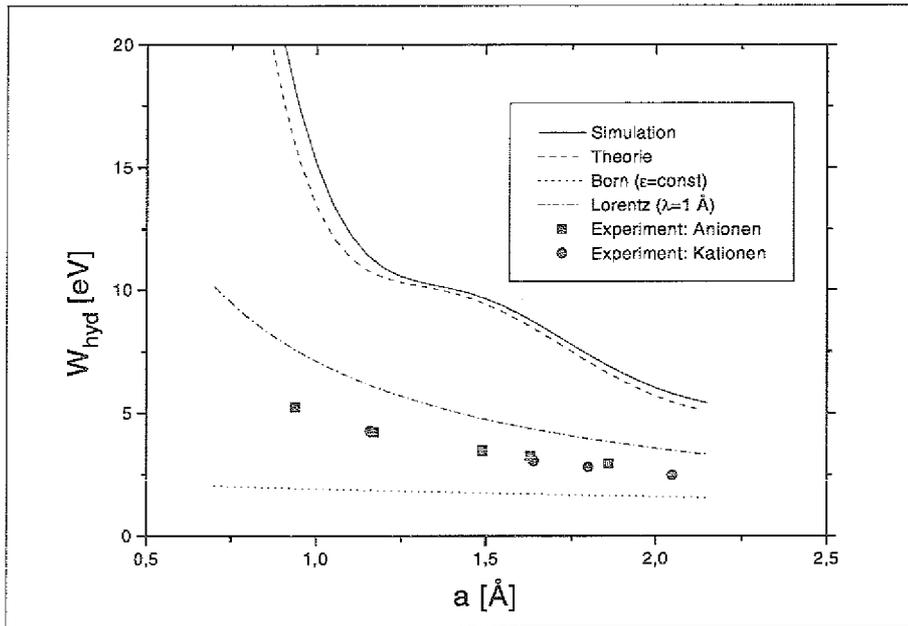


Abbildung 4.25: Die Hydratationsenergien für einfach geladene Ionen. Verglichen sind Ergebnisse, wie sie sich für das BS-Modell aus Gl. 2.55 ergeben, unter Verwendung der dielektrischen Antwortfunktion aus der Computersimulation, des theoretischen Modells und der Lorentzfunktion ($\lambda = 1 \text{ \AA}$). Ebenfalls dargestellt sind der dispersionslose Limes (Born Formel) und experimentelle Werte [158], für die die Gourary-Adrian-Radien [159] zugrundegelegt wurden.

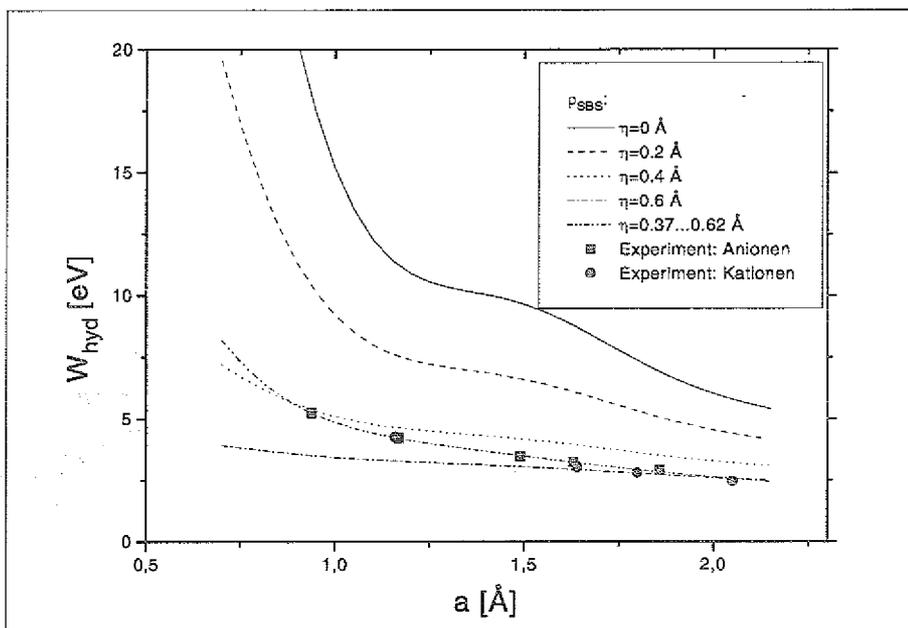


Abbildung 4.26: Vergleich der Hydratationsenergien, berechnet durch Gl. 2.55 mit der dielektrischen Antwortfunktion aus der Computersimulation, für das SBS-Modell mit verschiedenen Ausdehnungsparametern η . Durch eine lineare Vergrößerung von $\epsilon\eta$ mit dem Radius a , kann eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten erreicht werden.

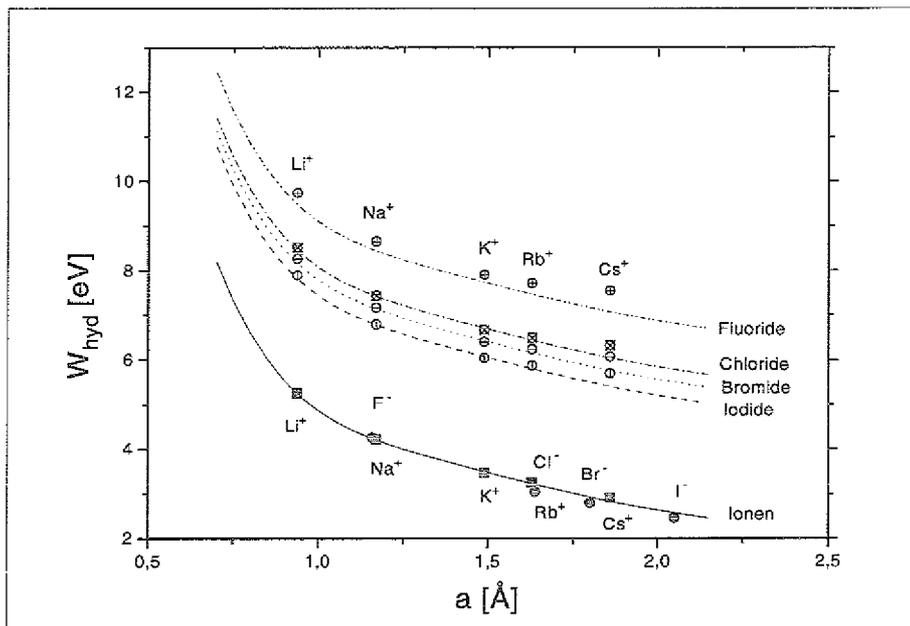


Abbildung 4.27: Vergleich experimenteller Daten der Hydratationsenergien für einfach geladene Ionen sowie für Iodide, Bromide, Chloride und Fluoride mit Ergebnissen aus Gl. 2.55 für das SBS-Modell mit linearer Variation von η und der dielektrischen Antwortfunktion aus der Computersimulation.

aber auch die Hydratationsenergien der Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide [160] hinreichend gut reproduzieren.

Man kann natürlich einwenden, daß die Hydratationsenergie in diesem Fall rein auf den elektrostatischen Anteil reduziert ist. Die Anteile der Volumenbildung, W_{cav} , und der Dispersionsenergie, W_{disp} , sind nicht diskutiert worden. Abschätzungen [161] dieser Terme, die auf der Hydratation von Edelgasen beruhen, zeigen jedoch, daß lediglich eine Korrektur von $\approx 0.3 \text{ eV}$ durch die nicht-elektrostatischen Terme zu erwarten ist. Dies zeigt, daß der Hauptbeitrag zu ΔW_{hyd} durch ΔW_{el} geliefert wird. Will man im Rahmen der *linearen Antwort* die Hydratationsenergie einfach geladener Ionen mit Hilfe des Formalismus der nichtlokalen Elektrostatik beschreiben, so muß man die räumliche Ausdehnung der ionischen Ladungsverteilung mit einbeziehen.

Hier muß jedoch angemerkt werden, daß der Radius der hydratisierten Ionen nicht eindeutig festgelegt werden kann. Oft wird angenommen, daß der Radius in gelöstem Zustand identisch ist mit dem in der kristallinen Phase. Für die Gourary-Adrian-Radien [159] wurde dabei das Minimum der Elektronendichteverteilung zwischen den Ionen als Charakteristikum für den Radius verwendet. Es ist dabei anzunehmen, daß die Elektronenverteilung in gelöstem Zustand eine andere sein wird und sich damit ebenfalls der Radius ändert. Man findet jedoch für keinen der angegebenen Parametersätze eine bereinstimmung mit den Rechnungen, die die Simulationsdaten zugrundelegen, falls die räumliche Verschmierung der ionischen Ladungsverteilung nicht mit einbezogen wird.

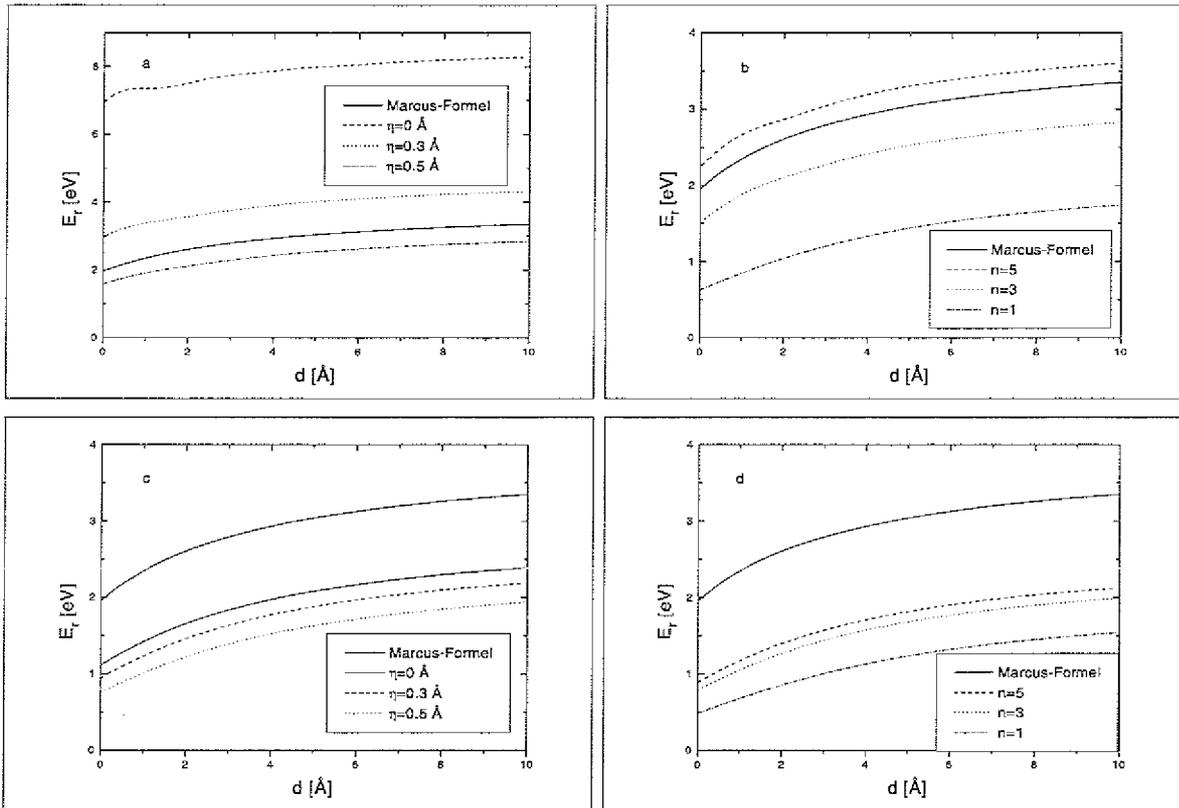


Abbildung 4.28: E_r für eine symmetrische Elektronentransfer Reaktion zwischen identischen Ionen mit Radius $a = 2 \text{ \AA}$, dargestellt als Funktion des Abstandes ($d = R - 2a$) zwischen den Ionen. Verglichen sind Ergebnisse aus Rechnungen mit unterschiedlichen Pekar-Faktoren und ionischen Formfaktoren $\rho_e(k)$. Die dispersionslosen Grenzwerte (Marcus Formel, Gl. 2.63) sind als Referenzwerte dargestellt. (a) SBS-Modell: $\eta = 0 \text{ \AA}$ (BS-Modell), $\eta = 0.3 \text{ \AA}$, $\eta = 0.5 \text{ \AA}$. (b) SGn-Modell: $n = 5$, $n = 3$, $n = 1$, jeweils mit Pekarfaktor aus der Simulation. Die ionischen Formfaktoren in (c) und (d) entsprechen (a) und (b) mit Lorentzparametrisierungen der Pekar-Faktoren ($\lambda = 1 \text{ \AA}$).

4.12.3 Reorganisationsenergien

Da die elektronischen Moden einer Ladungsumverteilung im Medium, wie es z.B. bei Elektronentransferreaktionen der Fall ist, instantan folgen können, tragen sie nicht zur Aktivierungsenergie und somit auch nicht zur Reorganisationsenergie bei. Da in dem BJH-Wassersmodell keine elektronischen Freiheitsgrade berücksichtigt sind, folgt für den Pekarfaktor $\mathcal{C}(k) < \tilde{\mathcal{C}}(k) = \chi(k)$. Ebenfalls sind Quanteneffekte nur implizit berücksichtigt durch die effektiven Site-Site-Wechselwirkungen. Um die Ergebnisse der klassischen Simulation ohne elektronische Polarisierbarkeit zur Bestimmung von E_r benutzen zu können, muß der Pekarfaktor korrigiert werden [4]. Hierzu soll bemerkt werden, daß die gesamte Polarisationsladungsdichte, ρ_{pol} , ausgedrückt werden kann durch

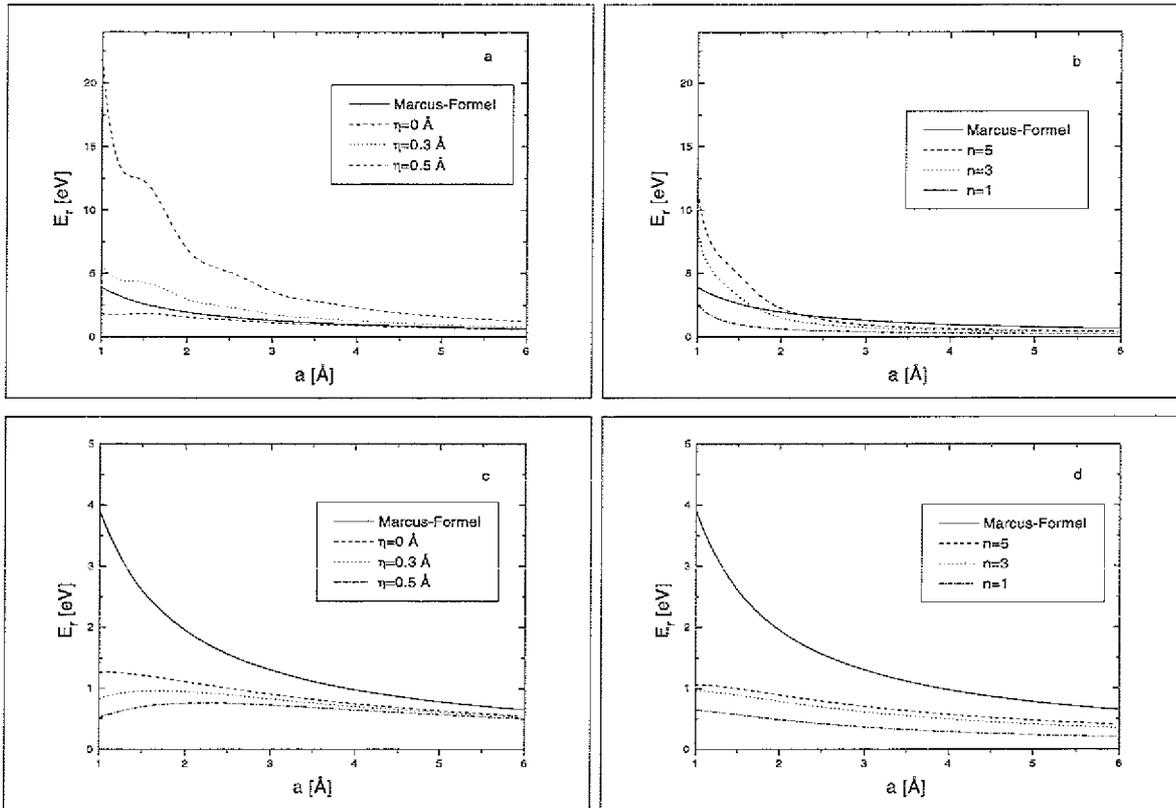


Abbildung 4.29: Die Reorganisationsenergie, E_r , als Funktion des Ionenradius a für zwei Ionen in Kontakt ($d = 0$, $R = 2a$). Die Nummerierung und die Bezeichnung der Kurven entspricht der, wie in Abb.4.28.

$$\rho_{pol}(k) = \rho_b(k) + \rho_{el}(k) \quad (4.96)$$

wobei ρ_b die gebundene Ladungsdichte ist, die an die Koordinaten der Kernbewegungen der Molekülsites geknüpft, welche eine konstante Partialladung tragen. ρ_{el} ist eine schnell fluktuierende Ladungsdichte, die mit der Bewegung der Elektronen verknüpft ist. Nimmt man in erster Näherung an, daß die elektronische Polarisierbarkeit die Korrelationen von ρ_b nicht beeinflusst, so liegt es nahe eine Korrektur des Pekarfaktors in Form einer linearen Superposition anzuwenden [4]

$$\mathcal{C}(k) = \tilde{\mathcal{C}}(k) + f(k) \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - 1 \right) \quad (4.97)$$

Hierbei wird $f(k)$ eine glatte Funktion mit den Grenzwerten $f(k = 0) = 1$ und $f(k \rightarrow \infty) = 0$ sein, die formell eingeführt werden muß, um die richtigen Grenzwerte von $\mathcal{C}(k)$ zu liefern. Es zeigt sich jedoch, daß es für praktische Zwecke ausreichend ist $f(k) = 1$ anzunehmen, da die Formfaktoren $\rho_e(k)$ in Gl. 2.61 für große k auf Null abfallen (mit Ausnahme des Punktladungsmodells) und somit ein falscher Grenzwert für große k nur einen vernachlässigbaren Effekt haben wird.

Die Ergebnisse einer numerischen Integration von Gl. 2.61 sind in den Abb. 4.28, 4.29 dargestellt. Hierfür wurde der, durch Gl. 4.97 korrigierte, Pekarfaktor aus der Computersimulation verwendet. Um den Einfluß des ionischen Formfaktors zu betrachten, wurde das SBS- und das SGn-Modell verwendet. Ebenfalls wurde E_r für einen Vergleich mit Hilfe einer Lorentzfunktion mit $\lambda = 1 \text{ \AA}$ bestimmt. Der Übersichtlichkeit halber soll sich hier auf den Fall einer Ladungstransferreaktion zwischen identischen Ionen beschränkt werden, d.h. $a_a = a_d = a$. Der Abstand zwischen den Ionen soll $d = R - 2a$ sein (R ist der Abstand zwischen den Zentren). Die gezeigten Kurven in Abb. 4.29 entsprechen verschiedenen Ausdehnungsparametern η für das SBS-Modell, bzw. verschiedenen Ordnungen n für das SGn-Modell und zeigen E_r als Funktion von d . Für den Grenzfall $\eta = 0$ (BS-Modell) resultieren Werte, die einen Faktor ≈ 4 größer sind, als sie von der Marcus-Formel vorhergesagt werden und somit zu Energien $E_r \approx 7 \text{ eV}$ führen, die eine unphysikalisch hohe Aktivierungsbarriere (im vorliegenden Fall ist $E_a = E_r/4$, siehe Abschn. 2.3.3) darstellen. Für kleinere Ionen ist diese Diskrepanz noch stärker ausgeprägt. Mit zunehmendem Ionenradius nimmt die Abweichung zur Marcus-Formel zwar ab, aber E_r bleibt unphysikalisch erhöht. Dies Verhalten ist wiederum das Resultat des großen Maximums in $\chi(k)$ (resp. $\mathcal{C}(k)$). Ein gegensätzliches Resultat hierzu wird erhalten für eine Lorentzfunktion, wobei E_r im Vergleich zur Marcus-Formel reduziert herauskommt. In Abb. 4.29c sind Ergebnisse für $\lambda = 1 \text{ \AA}$ gezeigt, die $\approx 1 - 2 \text{ eV}$ kleiner herauskommen als durch Gl. 2.63. Größere Korrelationslängen führen dabei zu noch kleineren Werten. Betrachtet man ausgedehnte Ladungsdichtemodelle, so reduzieren sich die Werte der Reorganisationsenergie beträchtlich. Setzt man bspw. im Falle des SBS-Modells $\eta = 0.5 \text{ \AA}$, bzw. $n = 5$ für das SGn-Modell, so reduziert sich E_r auf Werte, die nahe an den Ergebnissen liegen, die aus der Marcus-Formel folgen. Aus Abb. 4.29a,b erkennt man, daß die Ausdehnung der Ladungsverteilung für kleine Ionen größer angenommen werden muß als für große Ionen, um die Werte aus der Marcus-Formel zu reproduzieren. Dies steht im Gegensatz zu den Hydratationsenergien, für die die experimentellen Ergebnisse reproduziert werden konnten, wenn eine lineare Zunahme der Ladungsausdehnung angenommen wurde. Für große Radien a gehen die Ergebnisse des BS-Modells in die der Marcus-Formel über, da auf großen räumlichen Skalen die nichtlokalen Effekte abnehmen. Auffällig in Abb. 4.29a ist, daß für das BS-Modell und SBS-Modell mit kleinem Ausdehnungsparameter, die Reorganisationsenergie als Funktion des Ionenradius keine gleichmäßig abfallende Funktion ist. Dieser Effekt ist identisch mit dem, der bereits für die Hydratationsenergien beobachtet wurde: der Berlap zwischen ionischem Formfaktor und Pekar-Faktor ist hängt in nichtmonotoner Weise von dem Ionenradius a ab, was zu dem beobachteten Verhalten von E_r führt.

4.12.4 Das elektrostatische Potential von Ionen in Elektrolytlösungen und Aktivitätskoeffizienten

Im Rahmen der nichtlokalen Elektrostatik kann der Einfluß einer endlichen Elektrolytkonzentration auf das elektrostatische Potential einzelner Ionen charakterisiert werden durch eine konzentrationsabhängige dielektrische Funktion, $\epsilon_\kappa(k)$. Vergleicht man Gl. 2.65 mit Gl. 2.51, so folgt

$$\epsilon_\kappa(k) = \epsilon(k) + \frac{\kappa^2 \epsilon}{k^2} \langle \rho(k)^2 \rangle \quad (4.98)$$

Hierbei muß $\epsilon_\kappa(k)$ dieselben Bedingungen für ein stabiles System erfüllen, wie $\epsilon(k)$ selber, d.h. $\epsilon_\kappa(k) \notin [0, 1]$. Durch die endliche Elektrolytkonzentration, die durch κ charakterisiert ist, wird die effektive dielektrische Funktion im Vergleich zu $\epsilon(k)$ erhöht. Betrachtet man $\epsilon(k)$ im Bereich des Maximums der dielektrischen Antwortfunktion ($k_* \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$), so ist $\epsilon(k_*) \approx -1/28$. Für das Punktladungsmodell, $\langle \rho(k)^2 \rangle = \langle \rho_P(k)^2 \rangle = 1$, ergibt sich daraus das Stabilitätskriterium

$$\kappa^2 \leq -k_*^2 \frac{\epsilon(k_*)}{\epsilon} \quad (4.99)$$

woraus folgt, $\kappa < 0.066 \text{ \AA}^{-1}$ was einer Debye-Länge von $r_D > 15.2 \text{ \AA}$ entspricht. Nimmt man ein anderes Ladungsdichtemodell an, so ergeben sich größere Werte für κ , da $\langle \rho(k)^2 \rangle < 1$ im Bereich des Hauptmaximums von $\chi(k)$. In Abb. 4.30 ist die Abschirmfunktion $S_\kappa(r) = \Phi_\kappa(r)er$ für das BS-Modell mit $a = 2 \text{ \AA}$ gezeigt, wobei $\Phi_\kappa(r)$ durch Gl. 2.65 gegeben ist. Mit zunehmender Elektrolytkonzentration nehmen die Amplituden der Oszillationen von $S_\kappa(r)$ ebenfalls zu. Weiterhin ist eine Vergrößerung der räumlichen Periode zu erkennen. Diese beiden Effekte sind durch die Variation von $\epsilon_\kappa(k)$ mit zunehmendem κ zu erklären. Durch Erhöhung der Elektrolytkonzentration wird ϵ_κ größer und in Abhängigkeit des Ladungsdichtemodells gibt es ein k , für das ϵ_κ aus dem negativen in den positiven Bereich wechselt. Dies ist der Punkt, für den das Stabilitätskriterium, Gl. 4.99, verletzt wird und somit die Gültigkeit von Gl. 2.65 verloren geht. Mit zunehmendem κ werden die Oszillationen eine Wellenlänge annehmen, die durch die Wellenzahl charakterisiert ist, für die $\epsilon_\kappa(k) = 0$ wird. Dies entspricht einem Peak in $\chi_\kappa(k) = 1 - 1/\epsilon_\kappa(k)$. Diese Funktion ist in dem Bildausschnitt von Abb. 4.30 gezeigt für unterschiedliche Radien des BS-Modells. Dabei zeigt χ_κ mit verändertem Radius des BS-Modells Maxima bei $k_* = k_*(a)$, womit räumliche Oszillationen von $S_\kappa(r)$ mit einer Wellenlänge $\lambda_*(a) = 2\pi/k_*(a)$ verbunden sind. Der Fall, für den $\epsilon_\kappa(k) = 0$ wird, würde einer *Elektrokristallisation* [162] entsprechen. Dabei bildet sich ein räumlich regelmäßiges Muster positiver und negativer Ionen, was dazu führt, daß die Oszillationen in $S_\kappa(r)$ nicht mehr gedämpft sind. Der Prozeß einer *Elektrokristallisation* wurde das erste Mal in Ref.[41] in einer Computersimulation eines 2-Komponenten Plasmas beobachtet, bei dem der Parameter Γ_p variiert wurde, der das Verhältnis der Coulombwechselwirkungsenergie zur thermischen Energie beschreibt. Für $\Gamma_p > 170$ konnte dabei eine Kristallisation beobachtet werden, die

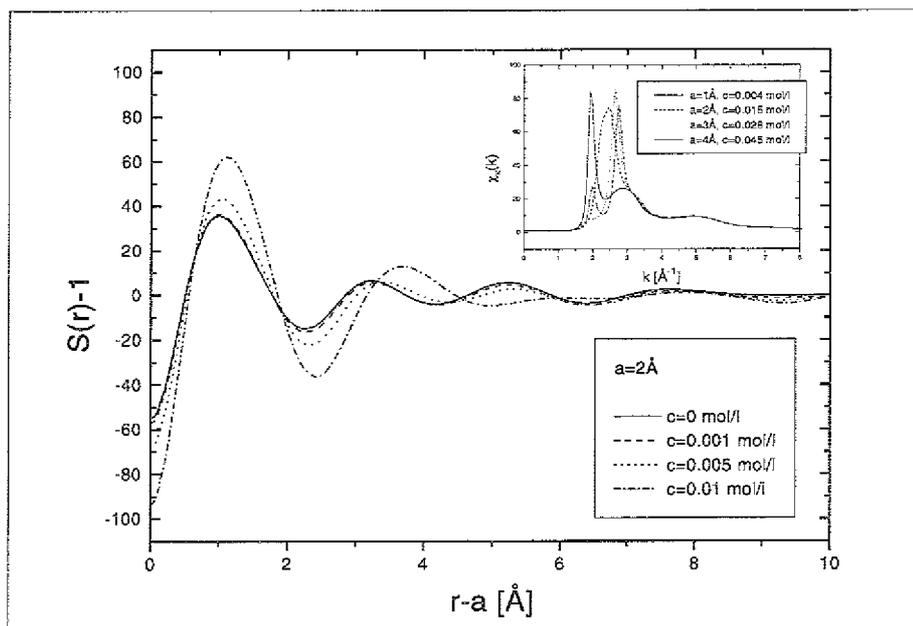


Abbildung 4.30: Die Abschirmfunktion $S(r)$, wie sie aus Gln. 2.49, 2.65 für Elektrolytlösungen definiert werden kann. Hierbei wurde für das gelöste Ion sowie die es umgebende *Ladungswolke* ein BS-Modell mit $a = 2 \text{ \AA}$ angenommen. Die unterschiedlichen Kurven beziehen sich auf die angegebene Variation der Elektrolytkonzentration. In dem Bildausschnitt wurde der Ionenradius variiert und ist für bestimmte Elektrolytkonzentrationen gezeigt, die nahe am kritischen Wert einer *Elektrokristallisation* liegen (siehe Text).

mit dem Auftreten von $\epsilon(k) = 0$ für ein bestimmtes k verknüpft war. Eine analoge Situation ist jedoch nicht durch die einfache Gl. 2.65 zu beschreiben, da hierzu nichtlineare Effekte berücksichtigt werden müßten.

Die Aktivitätskoeffizienten wurden in zweiter Ordnung in κ mit Hilfe des phänomenologischen Ansatzes und der Cluster-Entwicklung bestimmt, wobei der Parameter L jeweils durch die Gln. 2.75, 2.76 gegeben ist. Innerhalb der Debye-Hückel Theorie ist L in den meisten Fällen positiv und stimmt oft annähernd mit dem Kristallgitterabstand der Ionen im Salz überein (z.B. KCl) [76], d.h. $L \approx 2a$. Für andere Salze wird jedoch gefunden, daß $L > 2a$ (z.B. NaCl) oder aber sehr klein bzw. negativ ist (z.B. Alkali-Nitrate und -Jodite [76]). Im dispersionslosen Fall, $\epsilon(k) = \epsilon = \text{const}$, reduziert sich Gl. 2.75 auf $L = a$ und ist somit einen Faktor 2 kleiner als die Debye-Hückel-Korrektur. Wenn die räumliche Dispersion mit einbezogen wird, hängt L jedoch ebenfalls von der speziellen Form von $\epsilon(k)$ ab und beschreibt somit einen *effektiven* Radius. In Abb. 4.31 sind Ergebnisse für L aus der phänomenologischen Rechnung gezeigt, wobei der dispersionslose Fall als Referenzkurve gezeigt ist. Für $\epsilon(k)$, wie es aus der Computer Simulation resultiert, ergeben sich für kleine Radien a des BS-Modells sehr große negative Werte. Nur für Radien, $a > 8 \text{ \AA}$, ergeben sich positive Werte für L . Betrachtet man die Lorentzfunktion für $\epsilon(k)$ so resultieren sogar noch größere Radien, um L posi-

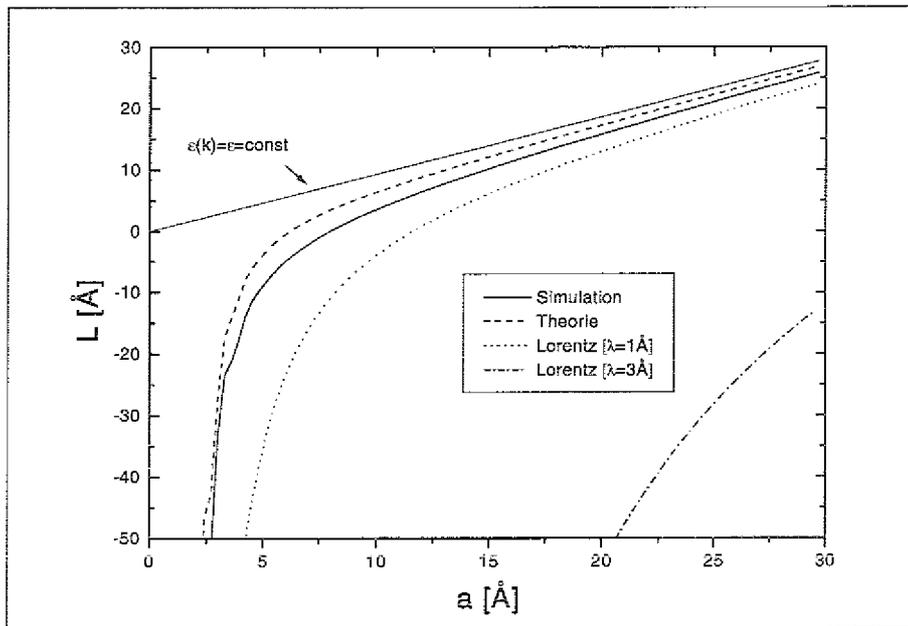


Abbildung 4.31: Der Parameter L des phänomenologischen Ansatzes, Gl. 2.75, als Funktion des Ionenradius a . Verglichen sind Ergebnisse für die Formen von $\epsilon(k)$ aus der Computersimulation, dem theoretischen Modell und einer Lorentzfunktion mit verschiedenen Korrelationslängen λ . Als Referenzkurve ist ebenfalls der dispersionslose Grenzfall gezeigt.

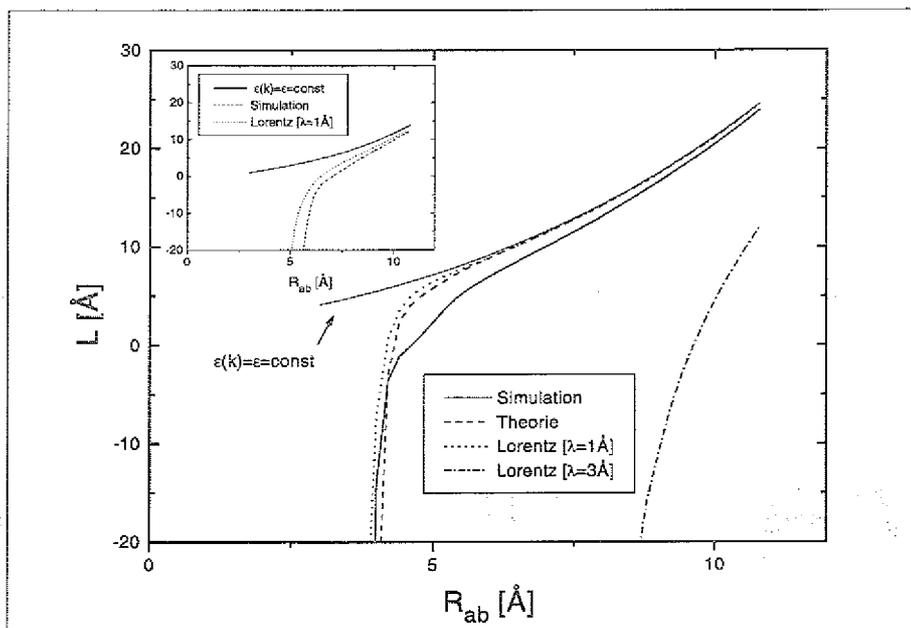


Abbildung 4.32: Der Parameter L der Cluster-Entwicklung, Gl. 2.76, als Funktion des kleinsten Abstandes zweier Ionen. Die Bezeichnung der Kurven entspricht der aus Abb. 4.31. Der Bildausschnitt zeigt Ergebnisse für den Fall, wo die kurzreichweitige Nicht-Coulombwechselwirkung vernachlässigt ist.

tiv zu erhalten: Für $\lambda = 1 \text{ \AA}$ ist $a > 11.5 \text{ \AA}$, für $\lambda = 3 \text{ \AA}$ ist $a > 33 \text{ \AA}$! Dieses Resultat ist darauf zurückzuführen, daß für wachsendes λ die Wechselwirkungsenergie zwischen den Ionen zunimmt und somit die Anziehung entgegengesetzt geladener Ionen stark überhöht ist im Vergleich zur Debye-Hückel-Theorie. Für den Fall, wo $\epsilon(k)$ negative Werte annehmen kann, resultiert ein oszillierendes Potential, wodurch sich Anziehung und Abstoßung im Integral teilweise kompensieren und L bereits für kleinere Radien positiv wird. Um bspw. die experimentellen Daten für NaCl zu reproduzieren, muß $L = 3.97 \text{ \AA}$ angenommen werden [76]. Aus den Ergebnissen des phänomenologischen Ansatzes müßte dafür ein Radius $a = 10.2 \text{ \AA}$ angenommen werden. Für die Lorentzfunktion mit $\lambda = 1 \text{ \AA}$ müßte $a = 13.4 \text{ \AA}$ gesetzt werden.

Anders als in der phänomenologischen Theorie, in der nur der Radius der Ionen variiert wird, muß in der Cluster-Entwicklung ebenfalls die Form der kurzreichweitigen nicht-elektrostatischen Wechselwirkung, W_{ab}^s , zwischen den Ionen spezifiziert werden. Der einfachste Ansatz für W_{ab}^s aus Gl. 2.80 stellt eine Stufenfunktion dar, d.h. $W_{ab}^s(r) = W_{ab}^0 \theta(R_{ab} + d_{ab} - r)$, wobei d_{ab} die Reichweite des Potentials beschreibt und die Größe einer Hydratationsschale besitzen sollte ($d_{ab} \approx 3 \dots 6 \text{ \AA}$) und $W_{ab}^0 = \text{const.}$ Die Länge L ergibt sich dann als Funktion des minimalen Abstandes zweier Ionen mit Radius a und b , $R_{ab} = a + b$, und den Parametern W_{ab}^0 und d_{ab} . In Abb. 4.32 sind die Ergebnisse für L aus der Cluster-Entwicklung gezeigt, für die $W_{ab}^0 = 0.1 \text{ eV}$ und $d_{ab} = 3 \text{ \AA}$ gewählt wurde. Ebenso ist der dispersionslose Grenzfall als Referenz gezeigt. Für kleine Abstände, R_{ab} , ist L wiederum stark negativ. Jedoch wechselt L vom negativen in den positiven Bereich sowohl für $\epsilon(k)$ aus der Simulation, als auch für Lorentzparametrisiertes $\epsilon(k)$ mit $\lambda = 1 \text{ \AA}$ bei kleineren Abständen. Um die experimentellen Werte für NaCl zu reproduzieren, ergibt sich für $\epsilon(k)$ aus der Simulation $R_{ab} = 5.3 \text{ \AA}$ und für die Lorentzfunktion mit $\lambda = 1 \text{ \AA}$ bzw. $\lambda = 3 \text{ \AA}$, $R_{ab} = 4.5 \text{ \AA}$ und $R_{ab} = 10 \text{ \AA}$. Vernachlässigt man die kurzreichweitigen Nicht-Coulomb-Wechselwirkungen, $W_{ab}^0 = 0$, so verschieben sich die Kurven zu größeren Werten für R_{ab} (vergl. den Bildausschnitt in Abb. 4.32). Um $L = 4 \text{ \AA}$ zu erhalten muß dabei für $\epsilon(k)$ aus der Simulation $R_{ab} = 8.2 \text{ \AA}$ angenommen werden. Es zeigt sich somit, daß die Einbeziehung der kurzreichweitigen Wechselwirkungen einen entscheidenden Einfluß auf die Bestimmung der L -Parameter haben kann. Realistischere Wechselwirkungspotentiale für den Nicht-Coulomb Anteil werden die Ergebnisse daher ändern.

4.12.5 Konsequenzen aus den Quantenkorrekturen: Wechselwirkung zwischen hydratisierten Ionen

Es sollen hier an einem Beispiel die Konsequenzen illustriert werden, die sich aus der geänderten Form der quantenkorrigierten dielektrischen Funktion gegenüber dem klassisch bestimmten $\epsilon(k)$ ergeben [7]. Hierzu wird die Abweichung vom Coulomb Gesetz für die Wechselwirkungsenergie von gelösten Ionen betrachtet, welche in der nicht-lokalen Elektrostatik gegeben ist durch

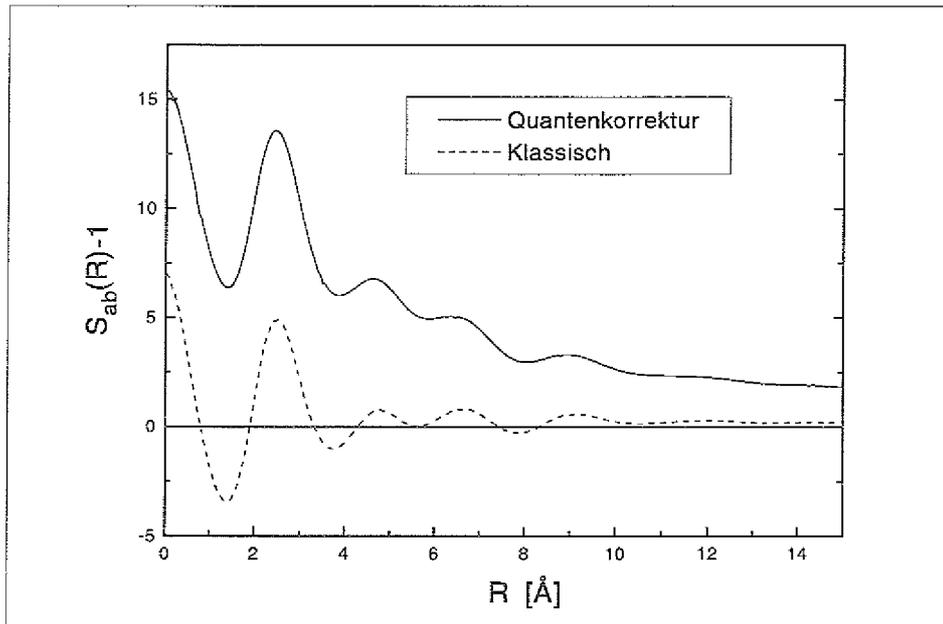


Abbildung 4.33: Die Abschirmfunktion, $S_{ab}(R) - 1$, der Wechselwirkungsenergie zweier gleichartiger hydratisierter Ionen, die durch Born Sphären mit Radien $a = b = 2 \text{ \AA}$ charakterisiert sind. $R = r - a - b$ ist der reduzierte Abstand, wobei r den Abstand zwischen den Zentren der Ionen beschreibt. Verglichen sind Ergebnisse, die aus der klassischen (gestrichelte Linie) und aus der quantenmechanischen Form des FDT (durchgezogene Linie) resultieren. Die Oszillationen um Null der klassisch bestimmten Funktion, S_{ab} , sind ein Zeichen für den *overscreening effect*. Dieser verschwindet in der quantenkorrigierten Funktion, in der lediglich Regionen mit metastabilen Konfigurationen existieren, die Wechselwirkungsenergie aber nicht negativ wird.

$$S_{ab}(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dk \frac{\epsilon}{\epsilon(k)} \frac{\sin(kr)}{k} \rho_{e,a}(k) \rho_{e,b}(k), \quad (4.100)$$

ϵ ist die makroskopische dielektrische Konstante und $\rho_e(k)$ sind die Formfaktoren der Ionen. Für das Born Sphären (BS) Modell lauten diese $\rho_e(k) = \sin(ka)/ka$. Im dispersionsfreien Fall ist $S_{ab} = 1$. Ebenso gilt für den allgemeinen Fall, $S_{ab}(r \rightarrow \infty) = 1$, da auf großen Längenskalen die nichtlokalen Effekte verschwinden. In Abb. 4.33 sind die Ergebnisse für das BS Modell gezeigt, wobei die Radien $a = b = 2 \text{ \AA}$ sind. Verglichen sind dabei Ergebnisse, die mit Hilfe des klassisch bestimmten $\epsilon(k)$ und mit Hilfe des quantenkorrigierten $\epsilon(k)$ erzielt wurden. Die klassischen Resultate zeigen dabei starke Oszillationen um die Nulllinie für kleine Abstände, was ein deutliches Merkmal für den *overscreening-effect* ist. D.h. es gibt Abstände, in denen Ionen mit derselben Ladung stabile Positionen zueinander einnehmen können. Erst in großen Distanzen ($r - a > 10 \text{ \AA}$), besitzt S_{ab} nur positive Werte. Auf der anderen Seite zeigen die Ergebnisse, die mit dem korrigierten $\epsilon(k)$ gewonnen wurden im gesamten Bereich nur positive Werte, wobei S_{ab} ebenfalls Oszillationen der räumlichen Periode 2 \AA besitzt, was zu

metastabilen Zuständen in bestimmten Abständen der Ionen zueinander führt. Eine qualitative Erklärung hierfür ist, daß (für konstanten Abstand r) die Obergrenze für die wesentlichen Beiträge zum Integral in Gl. 4.100 der Wert $k = 2\pi/a$ ist. D.h. je größer der Radius der Ionen ist, desto wichtiger ist der Wellenzahlbereich, in dem $\epsilon(k)$ eine Lorentzform besitzt. Für eine reine Lorentzfunktion ist S_{ab} positiv definit, wobei das Abklingverhalten langsamer wird mit zunehmender Korrelationslänge λ . Ein steileres Absinken von $\epsilon(k)$ entspricht einem größeren λ , wodurch S_{ab} also in stärker positive Richtung verschoben wird. Dieses Ergebnis zeigt somit, daß Quantenkorrekturen einen wesentlichen Einfluß auf Ergebnisse elektrostatischer Rechnungen haben können.

4.12.6 Der zeitabhängige Stokes-Shift

Um die Konsequenzen aus den dynamischen Ergebnissen zu diskutieren, soll hier der zeitabhängige Stokes-Shift behandelt werden [5]. Während der letzten Jahre ist es durch die Weiterentwicklung der Lasertechnik möglich geworden, zeitlich hochaufgelöste Solvatationsexperimente durchzuführen, die es ermöglichen das Relaxationsverhalten des Lösungsmittels auf einer Femtosekunden Zeitskala zu studieren. Als Probenmoleküle werden dabei oft Farbstoffmoleküle verwendet, die in ihrem ersten angeregten Zustand ein sehr viel größeres Dipolmoment besitzen als im Grundzustand [163, 164, 165, 166, 167, 168]. Mittels eines Laserpulses (*pump pulse*) wird durch einen inneren Ladungstransfer ein Dipolmoment erzeugt, wodurch die freie Energiefläche des Solvent-Solute-Systems verschoben und angehoben wird (s. Abb. 4.34). Dabei findet der Ladungstransfer sehr viel schneller statt als das Lösungsmittel seinen Polarisationszustand ändern kann. Daher befindet sich das angeregte Molekül im ersten Moment in einer Systemumgebung, die der Gleichgewichtspolarisation, $\mathbf{P}_{0,i}$, des Lösungsmittels in Anwesenheit des Probenmoleküls im Grundzustand entspricht. Nach der Anregung des Probenmoleküls relaxiert das Lösungsmittel in eine neue Gleichgewichtspolarisation $\mathbf{P}_{0,f}$. Dies äußert sich in einer zeitlichen Rotverschiebung des Emissionsspektrums. Durch Registrierung des Maximums des Emissionsspektrums als Funktion der Verzögerungszeit kann somit die Zeitabhängigkeit der Solvatation in Form einer Energie-Korrelationsfunktion, $C(t)$, aufgenommen werden, mit

$$C(t) = \frac{E(t) - E(\infty)}{E(0) - E(\infty)} \quad (4.101)$$

wobei $E(t) = \hbar\omega(t)$. Dabei ist $\omega(t=0)$ die emittierte Frequenz zum Zeitpunkt $t=0$ (Moment der Anregung), d.h. die Polarisation des Lösungsmittels ist noch dieselbe wie im Grundzustand des Soluten. $\omega(t=\infty)$ ist die emittierte Frequenz nach langen Zeiten, wenn das Lösungsmittel in den neuen Gleichgewichtszustand relaxiert ist (s. Abb. 4.34). Die Zeitabhängigkeit der freien Energie der Hydratation kann dabei beschrieben werden durch den Imaginärteil der dielektrischen Antwortfunktion und die Änderung der Induktion, $\Delta\mathbf{D} = \mathbf{D}_f - \mathbf{D}_i$, des gelösten Teilchens vom Grundzustand

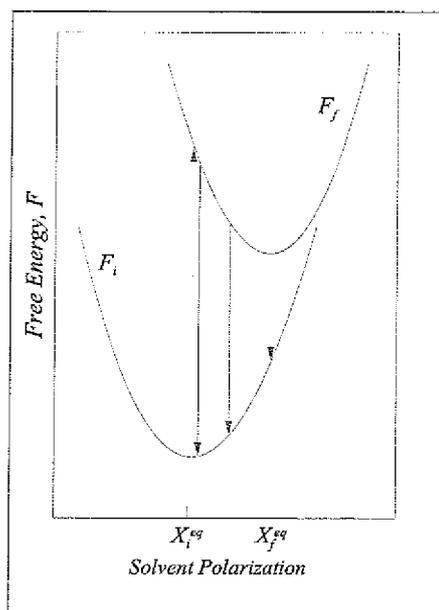


Abbildung 4.34: Schematische Darstellung eines Fluoreszenz Experiments. Das Probenmolekül wird aus dem Grundzustand durch einen Laserpuls in den ersten angeregten Zustand angeregt, in dem Molekül ein großes Dipolmoment besitzt. Ebenso kann eine Ladungstransferreaktion, bzw. eine einfache elektronische Anregung eines Moleküls beschrieben werden. Im angeregten Zustand relaxiert das Lösungsmittel aus der Konfiguration mit der Gleichgewichtspolarisation $\mathbf{P}_{0,i}$ in einen neuen Zustand, $\mathbf{P}_{0,f}$.

(i) in den angeregten Zustand (f)²²

$$E(t) = \frac{1}{2\pi^2} \sum_k |\Delta\mathbf{D}(\mathbf{k})|^2 \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \text{Im}\{\chi(k, \omega)\} \cos(\omega t) \quad (4.102)$$

In Abschn. 4.7 wurde die ausgeprägte k -Abhängigkeit von $\text{Im}\{\chi(k, \omega)\}$ diskutiert. Dabei besitzt jede k -Mode im kleinen und mittleren k -Bereich mehrere Frequenzbänder, die im kleinen und großen Frequenzbereich ihre Maxima besitzen. Im Zeitbereich wurden exponentielle Abklingkurven gefunden, die mit unterschiedlichen k -abhängigen Relaxationszeiten verknüpft sind. Dies wird i.a. dazu führen, daß für $E(t)$ bzw. $C(t)$ kein einfaches exponentielles Abklingverhalten besitzt. Dies ist in Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten für mehrere Lösungsmittel [165, 166, 168, 169].

Die einfachste Art, eine molekulare Anregung zu simulieren, ist ein Ion zu betrachten, daß durch eine Bornsphäre charakterisiert werden kann, die im Grundzustand den Radius a_i und im angeregten Zustand den Radius a_f besitzt [5]. Dieses Modell kann als eine grobe Näherung betrachtet werden für die Dynamik des hydratisierten Elektrons, das von einem lokalisierten Grundzustand in einen lokalisierten angeregten Zustand angeregt wird. Um die auftretenden Effekte zu illustrieren, ist in Abb. 4.35 die Zeitabhängigkeit von $C(t)$ gezeigt, wobei $a_i = 3 \text{ \AA}$ gesetzt wurde und $a_f \in [3, 6] \text{ \AA}$ variiert wurde. Die Ergebnisse zeigen, daß für verschiedene Ladungsverteilungen in dem angeregten Zustand, das Relaxationsverhalten unterschiedlich ist. Da das Relaxations-

²²Es muß bemerkt werden, daß Gl. 4.102 nur klassische Polarisationsmoden beinhaltet. In dem Falle, wo Quanteneffekte eine Rolle spielen, muß die obere Grenze des Integrals durch $4\hbar\beta$ ersetzt werden, da die Moden mit Frequenzen $\omega > 4\hbar\beta$ zum Tunnelfaktor der Übergangswahrscheinlichkeit beitragen. Diese Prozesse können im Rahmen einer klassischen Simulation jedoch nicht berücksichtigt werden.

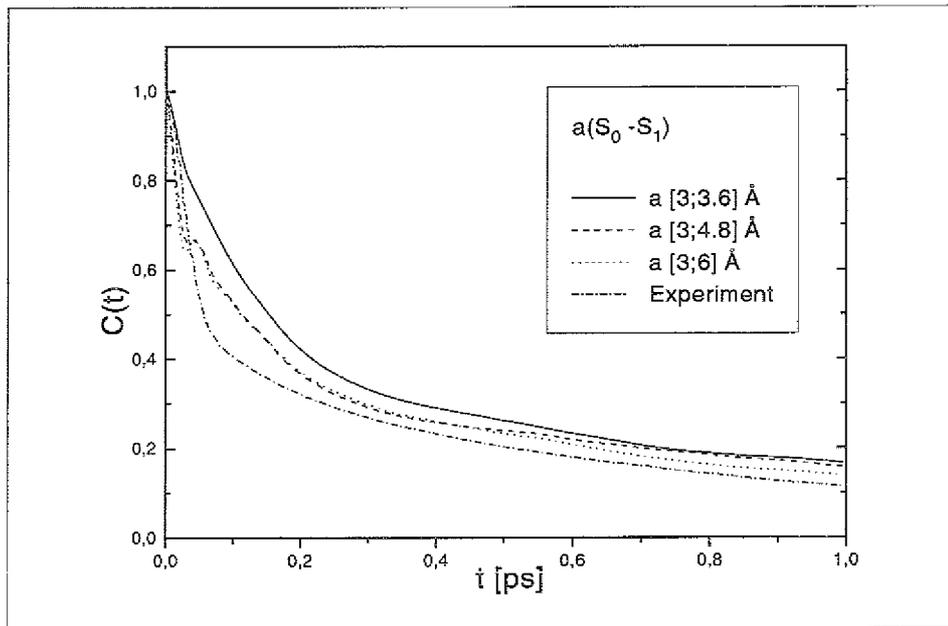


Abbildung 4.35: Die Energie-Zeitkorrelationsfunktion $C(t)$ für ein Modellsystem, bei dem ein Ion im Grundzustand mit Radius a_i durch einen Laserpuls in einen angeregten Zustand mit Radius a_f übergeht. Für einen qualitativen Vergleich sind die Ergebnisse aus Ref.[168] gezeigt.

verhalten allein durch das Lösungsmittel bestimmt ist²³, wird ein solches Verhalten oft auf nichtlineare Effekte zurückgeführt. In dem vorliegenden Fall ist der Effekt jedoch allein auf die räumliche Dispersion der dielektrischen Antwort zurückzuführen. D.h. über die k -Abhängigkeit der Zustandsänderung des Probenpartikels, beschrieben durch $\Delta\mathbf{D}$, koppelt es an die k -Abhängigkeit der Lösungsmittelrelaxation. Der größte Effekt wird dabei zu kleinen Zeiten beobachtet. Für einen festen Wert des Radiuses im Grundzustand und wachsendem Radius des Probenmoleküls im angeregten Zustand, a_f , verschwinden die Unterschiede in der Korrelationsfunktion, $C(t)$. Für den hier betrachteten einfachen Fall einer Bornsphäre mit zwei verschiedenen Radien im Anfangs- und Endzustand läßt sich diese Eigenschaft aus dem Verhalten von $|\Delta\mathbf{D}(\mathbf{k})|^2$ erklären.

²³In Experimenten mit gelösten Farbstoffmolekülen geht man üblicherweise davon aus, daß Relaxationseffekte der Probenmoleküle vernachlässigbar sind und das beobachtete Verhalten allein durch das Lösungsmittel bedingt ist. Im vorliegenden Fall ist diese Annahme ebenfalls explizit beinhaltet, da für das Probenmolekül nur die zwei diskreten Zustände mit \mathbf{D}_i und \mathbf{D}_f existieren. Eine phänomenologische Erweiterung des Modells könnte darin bestehen, die Relaxation des Probenmoleküls zu berücksichtigen, indem man eine Relaxationszeit τ annimmt und die zeitliche Variation der Induktion approximiert durch

$$\mathbf{D}(t) = \theta(t - t_0)\mathbf{D}_i + (1 - \theta(t - t_0))(1 + fe^{-t/\tau})\mathbf{D}_f$$

wobei die Funktion f eine abweichende Ausdehnung und Orientierung des Probenmoleküls vom Gleichgewichtswert im angeregten Zustand beinhalten kann.

Für dieses Beispiel ist

$$|\Delta \mathbf{D}(\mathbf{k})|^2 = \frac{(4\pi)^2}{k^2} \left(\frac{\sin^2 ka_i}{k^2 a_i^2} + \frac{\sin^2 ka_f}{k^2 a_f^2} - 2 \frac{\sin ka_i \sin ka_f}{ka_i ka_f} \right) \quad (4.103)$$

Für kleine $\delta a = |a_i - a_f|$, besitzt $|\Delta \mathbf{D}(\mathbf{k})|^2$ Maxima an den Stellen $k \approx n\pi/a_f$, wobei die Höhe der Maxima mit $\propto k^{-2}$ abnimmt. In diesem Falle tragen somit die Anteile im Integral, Gl. 4.102, bei hohen Wellenzahlen – insbesondere im k -Bereich des Maximums der statischen dielektrischen Antwortfunktion – ebenfalls zu $E(t)$ bei. Mit wachsendem δa besitzt $|\Delta \mathbf{D}(\mathbf{k})|^2$ ein Hauptmaximum im kleinen k -Bereich und Maxima bei höheren k , die jedoch sehr schnell gegen Null streben. Für große δa trägt praktisch nur noch das erste Hauptmaximum von $|\Delta \mathbf{D}(\mathbf{k})|^2$ zu $E(t)$ bei. Dies bedeutet, daß in dem Integral in Gl. 4.102 nur noch die Antwortfunktion $\chi(k, \omega)$ im kleinen k -Intervall beiträgt, in dem diese Funktion nicht stark variiert. Das bedeutet, daß ebenfalls $C(t)$ in seinem qualitativen Verlauf nicht variiert.

Auffällig ist dabei der sehr schnelle Abfall und ein kleines Maximum von $C(t)$ im kleinen Zeitbereich im Falle großer δa . Wie bereits erwähnt, koppelt hierbei die Änderung der Induktion nur an das Relaxationsverhalten des Lösungsmittels im kleinen k -Bereich. Im Falle von Wasser beobachtet man in dem k -Intervall ein sehr schnelles Abfallen der Korrelationsfunktion, $\Phi(k, t)$, wobei im kleinen Zeitbereich gedämpfte Oszillationen beobachtet werden. In Kapitel 4.8 wurde gezeigt, daß dieses Verhalten mit den Librationen der Wassermoleküle verknüpft ist, was sich somit in $C(t)$ widerspiegelt. Für kleine δa beobachtet man ein monotonen Verhalten von $C(t)$. Dies Verhalten beruht darauf, daß das Integral in Gl. 4.102 ebenfalls deutliche Anteile besitzt aus dem k -Bereich, in dem die statische Antwortfunktion ihr Hauptmaximum besitzt. Bei diesen Wellenzahlen besitzen die Polarisationsmoden jedoch eine deutlich längere Relaxationszeit und die Librationen tragen nur geringfügig zu dem Verhalten von $\Phi(k, t)$ bei.

Die Ergebnisse für das einfache Modell der Bornsphäre sind verglichen mit experimentellen Werten [168]. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß in dem Experiment ein Farbstoffmolekül in Wasser gelöst wurde und man somit die Antwort des Lösungsmittels auf eine Änderung des Dipols und nicht des Radius des Probenmoleküls beobachtet. Interessanterweise ist jedoch der Verlauf der Kurve im Falle des einfachen Bornmodells im sehr kleinen Zeitbereich, $t < 0.05ps$, und im großen Zeitbereich, $t > 0.25ps$, sehr ähnlich zu den experimentellen Ergebnissen. Dies ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen, die qualitativ ein ähnliches Verhalten von hydratisierten Ionen und Dipolen (bzw. höheren Multipolen) zeigen [66, 170, 171]²⁴.

²⁴Es wird dabei beobachtet, daß im kleinen Zeitbereich ein sehr schneller Abfall von $C(t)$ stattfindet. Mit steigender Multipolordnung geht dieser Bereich früher, d.h. bei größeren Werten von $C(t)$, in den langsam abfallenden Bereich über.

© 2004 Pearson Education, Inc. All rights reserved. This publication is protected by copyright. Any unauthorized distribution, reproduction, or use of this work is prohibited. For more information, contact Pearson Education, Inc., 501 Boylston Street, Boston, MA 02116.

Kapitel 5

Die nichtlineare Dielektrische Antwort

Innerhalb der Näherung der linearen Antwort wurde eine Reihe von Solvatationseffekten beschrieben. Die Gültigkeit dieser Näherung wurde jedoch nicht untersucht. Im Falle assoziierter Flüssigkeiten, z.B. Wasser oder Methanol, sollte man ein nichtlineares Verhalten erwarten, wenn die Wechselwirkungsenergie zwischen externem Feld, \mathbf{E}_0 , und dem molekularen Dipol, μ , so groß wird, daß die Wasserstoffbrücken gebrochen werden ($\mu E_0 > 0.25 \text{ eV}$). Die Beschreibung der nichtlinearen dielektrischen Antwort des Lösungsmittels stellt sich allerdings als ein sehr viel komplizierteres und komplexeres Problem dar als die der linearen Antwort. Um nichtlineare Effekte in die Beschreibung der dielektrischen Antwort mit einzubeziehen, wurden in der Literatur mehrere Vorschläge gemacht. Hierbei wurde meist eine monotone dielektrische Funktion im Ortsraum, $\epsilon(r)$, angenommen, die eine Interpolation darstellt zwischen der Hochfrequenz-, ϵ_∞ , und der Bulk-Dielektrizitätskonstanten, ϵ , des Mediums. Dabei variiert $\epsilon(r)$ als Funktion des elektrischen Feldes eines Ions im Lösungsmittel [172, 173, 174, 175, 176, 177]¹. Diese semi-empirischen Ansätze berücksichtigen jedoch nicht die räumlichen Korrelationen der Polarisationsfluktuationen und vernachlässigen den Tensorcharakter die dielektrischen Antwort, $\chi_{\alpha\beta}$.

Wenn man räumliche Dispersionseffekte in die nichtlineare Antwort mit einschließen möchte, wird das Problem stark verkompliziert. In diesem Fall gibt es kein FDT, welches das Problem auf die Bestimmung einer Korrelationsfunktion der Polarisationsfluktuationen reduzieren würde. Weiterhin ist das Superpositionsprinzip nicht mehr gültig. Die Antwort auf eine k -Mode wird ebenfalls höhere harmonische Moden enthalten. Schließlich wird es nicht mehr möglich sein, den dielektrischen Tensor in einen transversalen und einen longitudinalen Anteil aufzuspalten. Die Relation zwischen Polarisation, $\mathbf{P}(\mathbf{k})$, und externem Feld, $\mathbf{E}_0(\mathbf{k})$, erweitert sich in diesem Fall auf [183]

¹In anderen Arbeiten [178, 179, 180, 181, 182] wurde ein ortsabhängiger Kirkwood g -Faktor angenommen, mit dem eine effektive ortsabhängige dielektrische Funktion bestimmt ist.

$$\begin{aligned}
P_\alpha(\mathbf{k}) = & \chi_{\alpha\beta}^{(0)}(\mathbf{k})\mathbf{D}_\beta(\mathbf{k}) + \int d\mathbf{k}'d\mathbf{k}''\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{k}'')\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(1)}(\mathbf{k}', \mathbf{k}'')\mathbf{D}_\beta(\mathbf{k}')\mathbf{D}_\gamma(\mathbf{k}'') \\
& + \int d\mathbf{k}'d\mathbf{k}''d\mathbf{k}'''\delta(\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{k}'' - \mathbf{k}''')\chi_{\alpha\beta\gamma\lambda}^{(2)}(\mathbf{k}', \mathbf{k}'', \mathbf{k}''') \\
& \times \mathbf{D}_\beta(\mathbf{k}')\mathbf{D}_\gamma(\mathbf{k}'')\mathbf{D}_\lambda(\mathbf{k}''') + \dots
\end{aligned} \tag{5.1}$$

Dabei steht ... für Integrale, die größere Potenzen von \mathbf{E}_0 und Tensoren höherer Ordnung enthalten. Im Grenzfall der linearen Antwort reduziert sich die Relation auf den longitudinalen Anteil des ersten Terms der *rhs* von Gl. 5.1. Für die Auswertung der Integrale mit Termen höherer Ordnung, d.h. die Bestimmung der Tensoren mit Rang > 2 , gibt es kein allgemeines Verfahren. Jedoch kann man versuchen, die Grenzen der linearen Antwort zu bestimmen. In diesem Fall kann man sich auf die Diagonalelemente des Tensors $\chi_{\alpha\beta}$ beschränken und die k -Abhängigkeit der Feldstärke untersuchen, für die die lineare Relation zwischen Polarisation und externem Feld standhält. Speziell kann man dies für jede k -Mode separat durchführen, indem die dielektrische Antwort auf die Fourier-Komponente des externen Feldes mit Wellenzahl k bestimmt wird.

Ein Phänomen, welches mit externen elektrischen Feldern verknüpft ist, ist eine Strukturänderung der Flüssigkeit. In einer Reihe von Arbeiten wurde dies experimentell [184, 185, 186, 187], theoretisch [188, 189, 190, 191, 192, 193, 194] oder mit Hilfe von Computersimulationen [189, 190, 195, 196, 197, 198, 199, 200] untersucht. Eine interessante Beobachtung, die in einigen Arbeiten dabei gemacht wurde, ist ein feldinduzierter Phasenübergang der Flüssigkeit in eine geordnete, eisartige Struktur. Xiu et al. [197, 198] beobachteten einen spontanen Phasenübergang von Wasser in eine kubische Eisstruktur in einer Molekulardynamischen Computer Simulation von SPC/E Wasser [201] zwischen zwei geladenen Pt(100)-Oberflächen. Dabei wurde der Phasenübergang nicht primär auf die Existenz der Oberflächen zurückgeführt, sondern auf den Einfluß des elektrischen Feldes. Es wurde sogar argumentiert, daß die Existenz der Oberflächen die Ausbildung einer idealen kubischen Struktur stören würde. Der kritische Wert der Feldstärke, bei der der Phasenübergang stattfindet, wurde dabei mit $1 - 2 \text{ V/\AA}$ angegeben. In einer anderen Arbeit berichteten Brodsky et al. [189, 190] über einen Phasenübergang einer dünnen Lage von SPC Wasser [202] zwischen geladenen, *harten* Oberflächen. Ein anderer Typ von Computersimulation wurde von Svishchev und Kusalik [203] durchgeführt. Hierbei wurde unterkühltes TIP4P Bulk-Wasser [204] simuliert. Ohne die Superposition eines elektrischen Feldes bildete sich eine amorphe Struktur aus. Durch Anlegen eines äußeren, homogenen elektrischen Feldes mit $E_0 \approx 0.5 \text{ V/\AA}$ wurde ein Phasenübergang in eine kubische Eisstruktur mit einer permanenten Polarisation erzeugt. In einer Simulation bei einer Temperatur von $T = 243\text{K}$ blieb diese Struktur sogar nach Abschaltung des Feldes erhalten².

In diesen Arbeiten wurden Phasenübergänge für starre Wassermoleküle zwischen Oberflächen oder in der unterkühlten Flüssigkeit beobachtet. In den vorliegenden Compu-

²Die erwähnten Wassermoleküle (SPC, SPC/E und TIP4P) sind starre Modelle ohne elektronische Polarisierbarkeit. Ein Übersichtsartikel über weitere Wassermoleküle findet sich in Ref. [103].

tersimulationen werden flexible Moleküle bei Raumtemperatur untersucht. Es ist somit interessant zu ermitteln, ob ein Phasenübergang auch hierfür gefunden werden kann. Eine Frage dabei ist, ob die Flexibilität des Wassermoleküls einen Phasenübergang beeinflusst oder sogar verhindert, wie es durch eine Dissoziation des Moleküls bedingt sein kann. Durch die Verwendung eines flexiblen Modells ist die Möglichkeit gegeben, die Frequenzverschiebung der intramolekularen Moden des Moleküls im externen Feld zu studieren und dies mit experimentellen Resultaten zu vergleichen.

5.1 Computersimulationen

In den molekulardynamischen Computer Simulationen wurden, wie bereits in Abschn. 4.1, die Trajektorien von 200 BJH Wassermolekülen bestimmt, wobei dieselbe Systemgeometrie zugrundegelegt wurde (kubische Box mit periodischen Randbedingungen). Die mittlere Temperatur des Systems wurde auf 300 K justiert und der Zeitschritt für die Integration betrug $\Delta t = 0.25 \text{ fs}$ in allen Simulationsläufen³. Um eine große Anzahl von Simulationen durchführen zu können, wurde die Simulationemethodologie in zwei Punkten modifiziert im Vergleich zu Abschn. 4.1. Die CPU-zeitintensive Ewald Summationsmethode wurde durch ein *shifted-force-potential* ersetzt (vergl. Abschn. 3.1.2) und es wurde eine *multiple-time-step* Methode für die Integration verwendet, wobei in der zeitlichen Extrapolation nur das lineare Glied in der Taylor-Entwicklung berücksichtigt wurde (vergl. Abschn. 3.1.3).

Die nichtlineare dielektrische Antwort des Systems läßt sich nicht in der generellen Form bestimmen, wie es im Falle der linearen Antwort durchgeführt wurde. Hier soll daher ein Verfahren benutzt werden, bei dem die nichtlokale dielektrische Antwort für jeden Wellenvektor \mathbf{k} separat bestimmt wird [6]. Hierbei wird dem System ein externes elektrisches Feld der Form

$$\mathbf{E}^{(0)}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{k}} E_0 \cos \mathbf{k} \mathbf{r} \quad (5.2)$$

überlagert, wobei $\hat{\mathbf{k}} = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ ein Einheitsvektor in Richtung von \mathbf{k} ist und E_0 die Stärke des elektrischen Feldes bedeutet. Die Hamiltonfunktion des Systems wird dadurch erweitert zu

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \sum_{j,\alpha} q_{j,\alpha}(\mathbf{r}_{j,\alpha}) E_0 \cos \mathbf{k} \mathbf{r} \quad (5.3)$$

wobei \mathcal{H}_0 das System in Abwesenheit des elektrischen Feldes beschreibt. $q_{j,\alpha}$ ist die Partiaalladung des Sites α des Moleküls j . In dieser speziellen Form des elektrischen Feldes ist es selbstverständlich nur möglich, den Geltungsbereich der *linearen dielektrischen Antwort* zu überprüfen. Speziell wird dabei der longitudinale Anteil der dielektrischen

³Dieser Zeitschritt liegt etwas niedriger als der in den feldfreien Simulationen von Abschn. 4.1. Speziell bei großen elektrischen Feldern führt ein kleinerer Zeitschritt zu besserer numerischer Stabilität und daher zu genauerer Energieerhaltung.

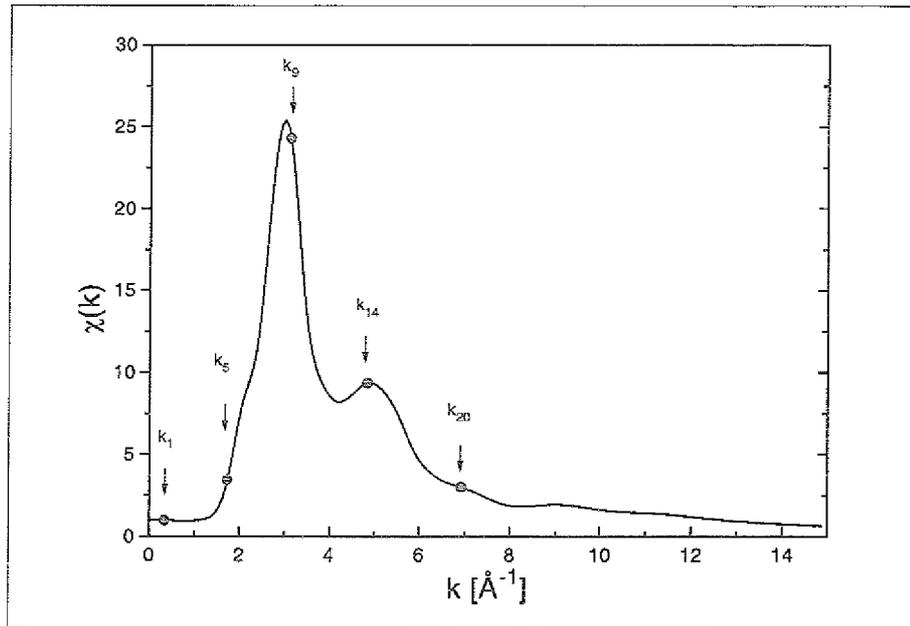


Abbildung 5.1: Die Wellenzahlen im linearen dielektrischen Antwortspektrum, für die Computersimulationen mit überlagertem elektrischen Feld durchgeführt wurden: $k_1 = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ (die kleinste Wellenzahl, die durch die Boxgröße zugelassen wird), $k_5 = 1.73 \text{ \AA}^{-1}$, $k_9 = 3.11 \text{ \AA}^{-1}$ (Position des Hauptmaximums), $k_{14} = 4.84 \text{ \AA}^{-1}$ (Position des Nebenmaximums) und $k_{20} = 6.92 \text{ \AA}^{-1}$.

Antwortfunktion in den nichtlinearen Bereich verfolgt. Der Vorteil dieser *direkten Methode* der Simulation ist, daß für jeden k -Vektor separat eine Grenzfeldstärke für den Geltungsbereich der linearen Antwort bestimmt werden kann.

Diese Methode hat jedoch ihren Preis: konnte man im Falle der feldfreien Simulation die Korrelationsfunktionen der Polarisationsfluktuationen bestimmen und daraus die Antwortfunktion für das gesamte k -Spektrum erhalten, so muß man bei dieser Methode für jeden einzelnen k -Wert und jede Feldstärke separate Simulationen durchführen⁴. Um das gesamte k -Spektrum, das im feldfreien Fall bestimmt wurde, zu analysieren, müßte somit ein enormer Rechenaufwand betrieben werden. Daher konzentriert sich die folgende Untersuchung auf 5 ausgewählte k -Punkte, die charakteristisch für das feldfreie Spektrum sind. Durch die Periodizität sind diese Werte wiederum wieder mit der Bedingung $k_n = 2\pi/L$ verknüpft. Für die Simulationen wurden ausgewählt

⁴Im linearen Bereich könnte man ebenfalls ein Spektrum von k -Werten für ein festes elektrisches Feld simulieren und durch eine räumliche Fouriertransformation der mittleren Polarisationsdichte im System die dielektrische Antwort bestimmen. Das Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß der Übergang von der linearen zur nichtlinearen Antwort für jeden k -Wert nicht exakt getrennt werden kann, da im nichtlinearen Fall das Superpositionsprinzip keine Gültigkeit mehr besitzt. Ebenso kann in diesem Fall die Phasenverschiebung zwischen den k -Moden eine Rolle spielen und es müßten somit mehrere unabhängige Simulationsläufe durchgeführt werden was im Endeffekt zu keiner Einsparung an CPU-Zeit führen würde.

(siehe Abb. 5.1): $k_1 = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ (die kleinste Wellenzahl, die in der Simulation zugänglich ist), $k_5 = 1.73 \text{ \AA}^{-1}$, $k_9 = 3.11 \text{ \AA}^{-1}$ (die Position des Hauptmaximums der Antwortfunktion), $k_{14} = 4.84 \text{ \AA}^{-1}$ (die Position des zweiten, kleineren Maximums) und $k_{20} = 6.92 \text{ \AA}^{-1}$. Für jeden k -Punkt wurden zwischen 8 und 10 elektrische Feldstärken im Bereich $0.005 \text{ V/\AA} < E_0 < 5 \text{ V/\AA}$ simuliert. Dieses Feldstärkeintervall entspricht dabei einer Wechselwirkungsenergie zwischen dem Feld und einem molekularen Dipol von $W_{\mu E_0} \in [0.002; 2] \text{ eV}$, d.h. im Bereich von 0.08- bis 80-fachen der thermischen Energie. Aus den Simulationsdaten wurde dann die k -abhängige Polarisationsladungsdichte $\rho_b(k) = 1/\sqrt{N} \sum_{j,\alpha} q_{j,\alpha} \exp\{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{j,\alpha}\}$ (N ist die Anzahl der Moleküle) bestimmt, die mit der Polarisation über $\hat{\mathbf{k}}\mathbf{P}(\mathbf{k}) = \rho_b(\mathbf{k})/ik$ verknüpft ist. Abhängig von dem Konvergenzverhalten von $\rho_b(\mathbf{k})$ variierte die simulierte Trajektorienlänge zwischen 100 ps und 500 ps . An der Beziehung zwischen $\rho_b(\mathbf{k})$ und $\mathbf{P}(\mathbf{k})$ erkennt man, daß für kleine k -Werte die Polarisationsladungsdichte sehr klein ist und es schwer sein wird bei kleinen elektrischen Feldstärken ein signifikantes Signal über dem thermischen Rauschen zu erhalten.

5.2 Die k -Abhängigkeit der dielektrischen Sättigung

Um das Simulationsverfahren zu überprüfen, wurden zunächst für kleine Feldstärken, d.h. im Bereich der linearen Antwort, die Ergebnisse mit denen aus der linearen Korrelationsrechnung (s. Kapitel 4.3) verglichen. Die Übereinstimmung ist perfekt innerhalb der Fehlerbalken. Diese wurden ermittelt, indem die Abweichung von Null des Realteils der mittleren Polarisationsladungsdichte ermittelt wurde, sowie die statistischen Schwankungen im Imaginärteil berücksichtigt wurden⁵. Dies ist in Abb. 5.2 zu sehen, wo die Ergebnisse der linearen Korrelationsrechnung als Referenzlinie eingetragen sind. Bei großen Feldstärken ergeben sich für alle analysierten Wellenzahlen starke Abweichungen von diesem Wert. Allerdings ist es auffällig, daß die elektrische Feldstärke, von der ab signifikante Abweichungen vom linearen Ergebnis beobachtet werden eine Funktion der Wellenzahl ist. Hierbei ist der lineare Bereich am größten für die kleinste Wellenzahl, $k_1 = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$ ausgedehnt. Erst bei einer Feldstärke von $E_0 \approx 2 \text{ V/\AA}$ beobachtet man eine Reduzierung der dielektrischen Antwort. Auf der anderen Seite wird das früheste Auftreten der nichtlinearen Antwort bei $k_9 = 3.11 \text{ \AA}^{-1}$ beobachtet, wo eine starke Abnahme der Antwortfunktion bereits bei $E_0 \approx 0.05 \text{ V/\AA}$ einsetzt. Es zeigt sich, daß eine einheitliche Beschreibung der dielektrischen Antwort für alle k -Werte mit Hilfe einer Langevin-Funktion

$$\rho_b(k) = A_k \left(\coth(B_k E_0) - \frac{1}{B_k E_0} \right) \quad (5.4)$$

⁵Da gilt $\hat{\mathbf{k}}\mathbf{P} = 4\pi\rho_b(\mathbf{k})/ik = \chi(k)\hat{\mathbf{k}}\mathbf{E}_0(k)$, besitzt die Polarisationsladungsdichte eine Phasenverschiebung von 90° gegenüber dem elektrischen Feld. Daher wird für ein reelles Feld der Imaginärteil der Polarisationsladungsdichte berechnet, um die Antwortfunktion zu erhalten.

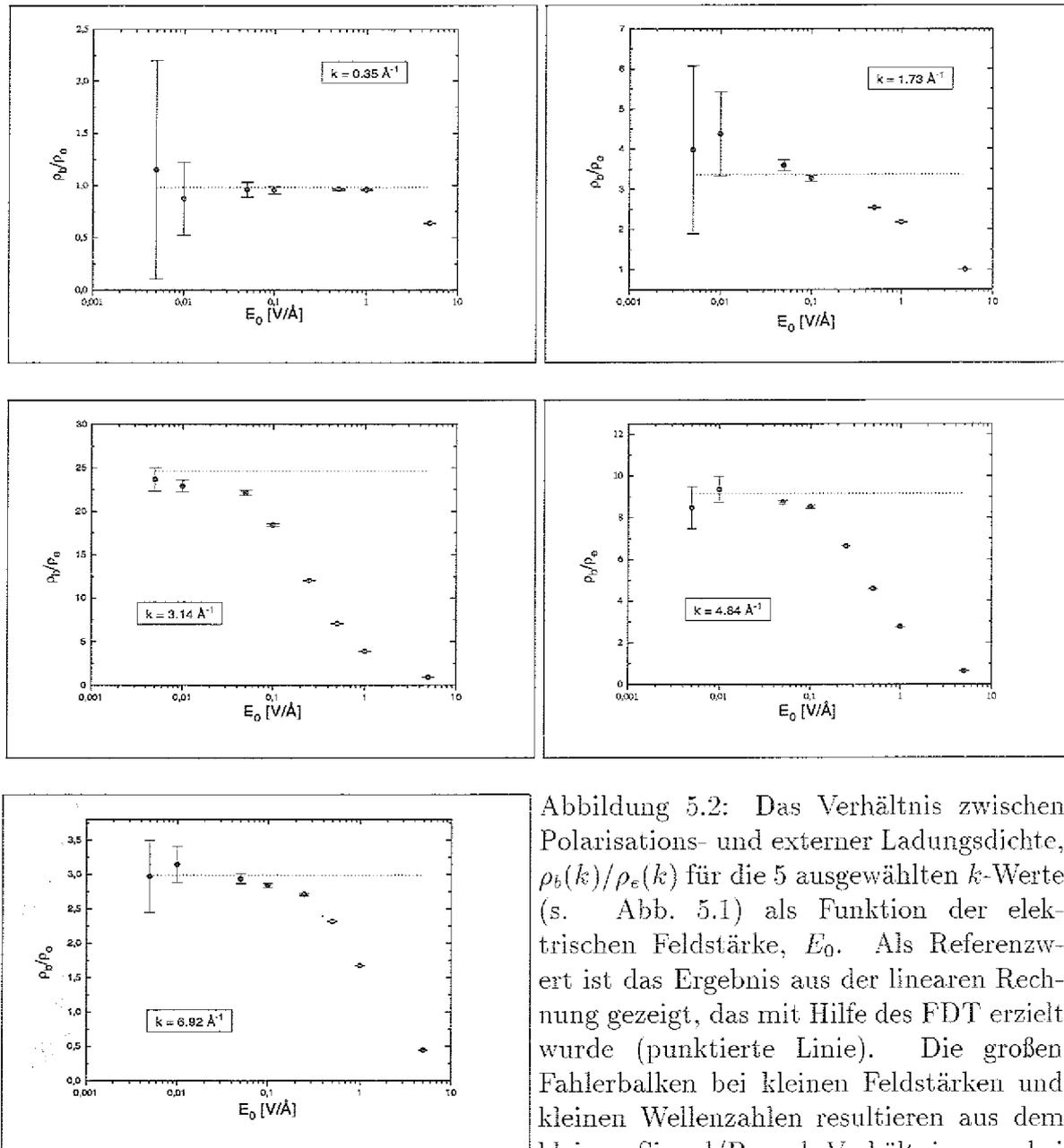


Abbildung 5.2: Das Verhältnis zwischen Polarisations- und externer Ladungsdichte, $\rho_b(k)/\rho_e(k)$ für die 5 ausgewählten k -Werte (s. Abb. 5.1) als Funktion der elektrischen Feldstärke, E_0 . Als Referenzwert ist das Ergebnis aus der linearen Rechnung gezeigt, das mit Hilfe des FDT erzielt wurde (punktierte Linie). Die großen Fehlerbalken bei kleinen Feldstärken und kleinen Wellenzahlen resultieren aus dem kleinen Signal/Rausch-Verhältnis, was bei kleinen k zu erwarten ist.

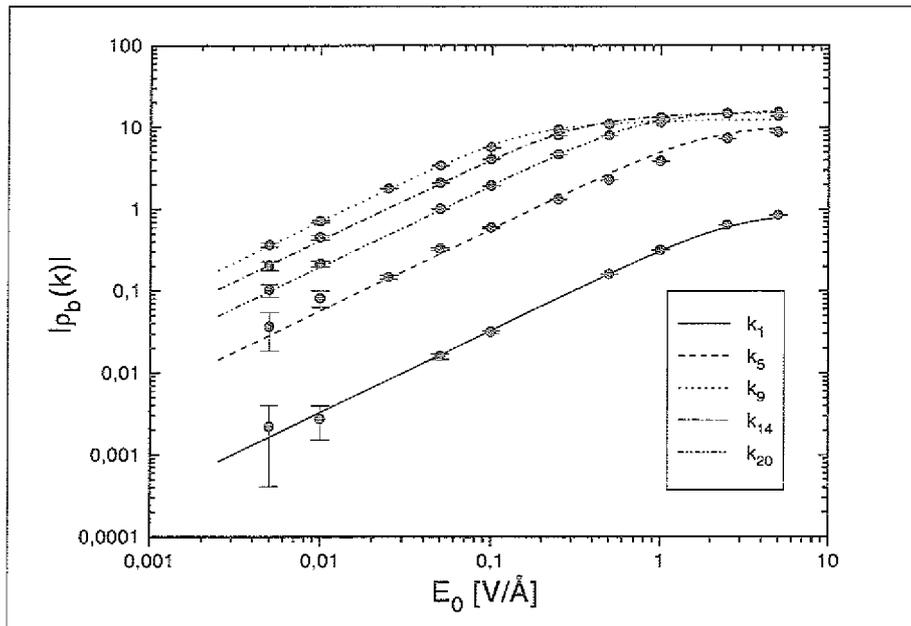


Abbildung 5.3: Abhängigkeit der Polarisationsladungsdichte, $\rho_b(k)$, von der externen Feldstärke, E_0 . Die Ergebnisse für die unterschiedlichen Wellenzahlen können dabei an Langevin Funktionen angepaßt werden. Deutlich zu erkennen ist, daß die Feldstärke für das Auftreten lichtlinearen Verhaltens eine Funktion der Wellenzahl ist.

geleistet werden kann, wobei A_k und B_k wellenzahlabhängige Konstanten der Parametrisierung darstellen [6] (siehe Tab. 5.1). Hierbei beschreibt A_k den Maximalwert des Betrages der Polarisationsladungsdichte und B_k charakterisiert die Abweichung vom linearen Verhalten. Für große B_k wird bereits für kleine elektrische Felder nichtlineares Verhalten beobachtet. In Tab. 5.1 sieht man, daß die B_k annähernd mit der Form der linearen dielektrischen Antwortfunktion korrespondieren. D.h. mit größerem Wert der dielektrischen Antwortfunktion tritt die dielektrische Sättigung bei kleineren Feldstärken auf. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit Resonanzen im frequenzabhängigen Bereich, bei denen am Ort der Resonanz die dielektrische Sättigung am stärksten beobachtet wird.

5.3 Einfluß der Randbedingungen

Es wurde in mehreren Arbeiten berichtet, daß die Randbedingungen, die in den Computersimulationen eingeführt werden müssen, um die langreichweitige Natur der dipolaren Wechselwirkungen zu berücksichtigen, zu erheblich unterschiedlichen Resultaten in der dielektrischen Antwort des Systems führen. Für den Fall der linearen Antwort und $k = 0$ wurde diese Problematik ausführlich in Refs.[109, 110, 111, 112, 113, 205,

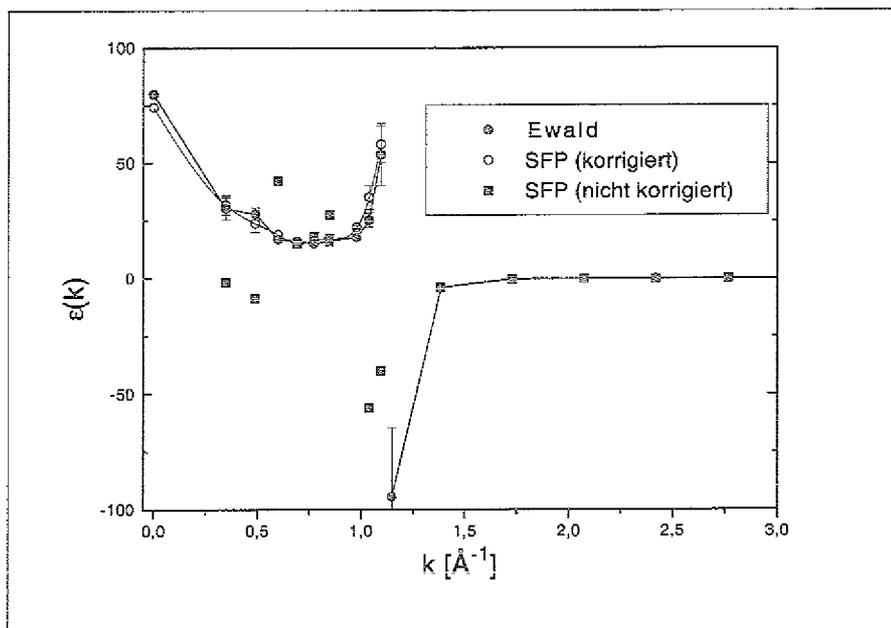


Abbildung 5.4: Vergleich der linearen Ergebnisse für $\epsilon(k)$ im kleinen k -Bereich, wie sie mit Hilfe der Ewald-Summation (ES) und der *shifted-force-potential* Methode (SFP) erhalten wurden. Um den Einfluß der Randbedingungen zu berücksichtigen, wurde Gl. 3.47 verwendet. Für SFP sind die korrigierten (mit $\mathcal{G}(k)$ aus Gl. 3.62) und die nichtkorrigierten ($\mathcal{G}(k) = 1/k^2$) Daten verglichen.

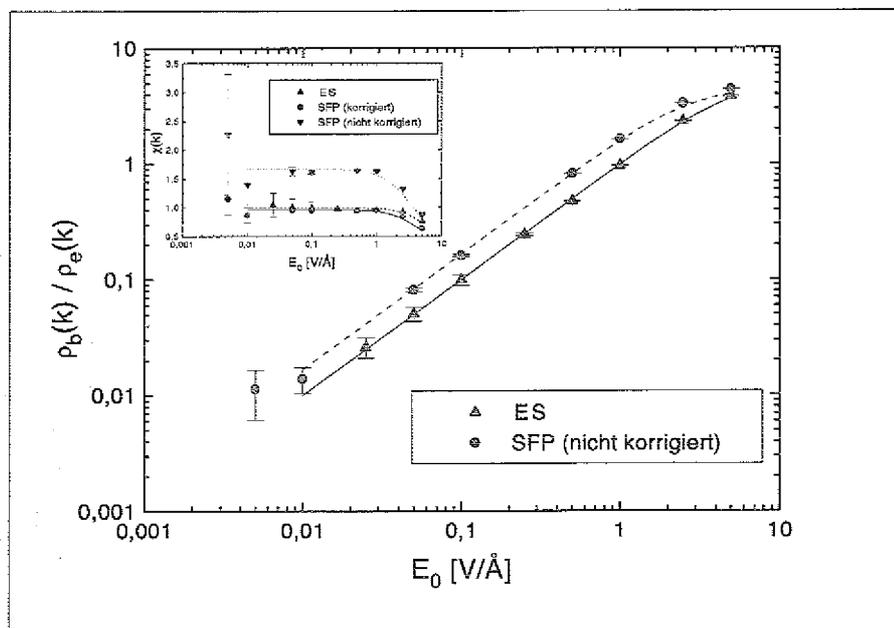


Abbildung 5.5: Das Verhältnis der Polarsations- zur externen Ladungsdichte als Funktion der externen Feldstärke, E_0 . Verglichen sind Ergebnisse aus Simulationen mit ES und SFP Randbedingungen, wobei die SFP Daten mit Hilfe von Gl. 3.34 korrigiert wurden. Der Übergang der linearen in die nichtlineare Antwort findet bei beiden Methoden annähernd im selben Feldstärkebereich statt. Aus Simulationen mit unterschiedlichen Randbedingungen können somit reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden.

	k [\AA^{-1}]	A_k	B_k
k_1	0.35	0.986	1.0
k_5	1.73	6.0	3.0
k_9	3.46	10.8	20.0
k_{14}	5.19	15.6	8.0
k_{20}	6.92	16.8	3.5

Tabelle 5.1: k -Abhängigkeit der Langevin Parameter A_k and B_k . Große Werte von B_k sind dabei mit einem frühen Auftreten von nichtlinearen Effekten verknüpft.

114, 115, 116, 117] diskutiert sowie für $k \neq 0$ in Ref.[44]⁶. Für den Fall, in dem ein elektrisches Feld dem simulierten System überlagert wurde, ist uns lediglich eine Arbeit bekannt [206]. Dort wurde in Monte Carlo Simulationen der Bereich der linearen Antwort auf homogene elektrische Felder ($k = 0$) von Wasser untersucht, wobei die Ewald Summation und eine Reaktionsfeldmethode miteinander verglichen wurden.

In den Computersimulationen der vorliegenden Arbeit, aus denen die lineare Antwort mit Hilfe der Korrelationsfunktionen der Polarisationsfluktuationen bestimmt wurde, fand die Ewald-Summation Anwendung, um die langreichweitigen Wechselwirkung der Wassermoleküle zu berücksichtigen. Für die nichtlinearen Rechnungen wurde die *shifted-force-potential* Methode angewandt. Für eine konsistente Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften von Wasser muß somit gezeigt werden, daß die Ergebnisse in beiden Fällen zu vergleichbaren Resultaten führen. Die Form der Randbedingungen sollten generell nur zu Abweichungen der Resultate im Falle $k = 0$ sowie für kleine k -Werte führen. Die Geometrie und die Fluktuationen in der lokalen Struktur sollten von den Randbedingungen unabhängig sein. In Abschn. 3.3.1 wurde für den linearen Bereich gezeigt, daß man das Fluktuations-Dissipations-Theorem (FDT) in der Form erweitern kann, so daß die Randbedingungen in den Computer Simulationen explizit berücksichtigt werden können. Für den Fall der Ewald-Summation (ES), wie sie in Abschn. 4.1 benutzt wurde, und für die *shifted-force-potential* (SFP) Methode (Abschn. 3.1.2) sind die Ergebnisse für $\epsilon(k)$ im kleinen k -Bereich in Abb. 5.4 miteinander verglichen. Hierbei sind sowohl die, auf die Randbedingungen, korrigierten und nicht korrigierten Ergebnisse der SFP-Methode dargestellt [10]. Die nicht korrigierten SFP Daten führen zu einem vollständig unterschiedlichen Verhalten im Vergleich zu den ES Daten. Berücksichtigt man die Randbedingungen jedoch, in dem man die korrigierte Form des FDT verwendet, so erhält man für die ES und SFP Methode innerhalb der Fehlerbalken dasselbe Resultat. Selbst der erste Divergenzpunkt, der ein sensibles Maß darstellt, wird in der Form von beiden Methoden identisch wiedergegeben. Ein reproduzierbares Verhalten im linearen Bereich, ist jedoch kein Maß dafür, daß das nichtlineare Verhalten ebenso reproduziert wird. Die Korrekturen, die die Randbedin-

⁶Wie in Abschn. 3.3.1 bereits bemerkt wurde, bezogen sich alle diese Arbeiten auf Modelle mit Punktdipolen.

gungen umfassen, können lediglich im Anschluß an eine Simulation angebracht werden. Sie korrigieren nicht die Polarisationsfluktuationen. Betrachtet man die dielektrische Antwortfunktion, wie sie für die nicht korrigierten SFP Daten erhalten wird, so findet man zu große Werte ($\chi(k) > 1$) im kleinen k -Bereich. In Abschn. 5.2 wurde gefunden, daß ein größerer Wert der Antwortfunktion zu einem früheren Auftreten nichtlinearer Effekte führt. Man sollte somit erwarten, daß für die ES Methode das nichtlineare Verhalten erst bei größeren elektrischen Feldstärken auftritt. Um diesen Effekt zu untersuchen wurden für den kleinsten k -Wert ($k_1 = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$) ebenfalls eine Reihe von Simulationen mit der ES Methode und externem elektrischen Feld durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.5 dargestellt, wobei die SFP Daten auf die Randbedingung korrigiert wurden [10]. Es zeigt sich, daß der Effekt sehr klein ist. Das Auftreten nichtlinearer Effekte ist für ES nicht zu signifikant größeren Feldstärken hin verschoben. Da für den untersuchten, kleinsten k -Wert die Modifikationen durch die Randbedingungen am stärksten sein sollten, führt dieses Resultat zu der Schlußfolgerung, daß die Ergebnisse aus Abschn. 5.1 keiner Modifikation bedürfen.

5.4 Die nichtlineare mittlere Feldnäherung

Wie in Abschn. 4.11.1 soll angenommen werden, daß die lokale Polarisation des Mediums durch 3 Beiträge beschrieben werden kann

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_1 + \mathbf{P}_2 + \mathbf{P}_\infty \quad (5.5)$$

wobei \mathbf{P}_∞ wiederum die Anteile der elektronischen Polarisation beschreiben soll, die als räumlich nicht korreliert betrachtet und als konstant angenommen werden. \mathbf{P}_1 und \mathbf{P}_2 repräsentieren wieder einen langsamen und einen schnellen Anteil der Polarisation, i.e. die Reorientierungspolarisation sowie der Anteil der molekularen Librationen an der Polarisation. \mathbf{P}_2 soll dabei wieder an den skalaren Ordnungsparameter η gekoppelt sein, der die lokalen Dichtefluktuationen repräsentiert. Um eine nichtlineare Abhängigkeit von dem externen elektrischen Feld, E_0 , zuzulassen, wird die Landau-Ginzburg-Hamiltonfunktion, die in Abschn. 4.11.1 eingeführt wurde, erweitert. Hierzu wird angenommen, daß der nichtlineare Anteil, der zu anharmonischen Fluktuationen führt, lediglich in der Polarisationskomponente \mathbf{P}_2 berücksichtigt zu werden braucht⁷. Diese Beschreibung sollte speziell für externe Felder brauchbar sein, deren Feldstärke in der Größenordnung liegt, daß die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Feld und dem molekularen Dipol, $W = -\mu E_0$, klein gegenüber der Wasserstoffbrückenbindungsenergie ist. Der so erweiterte Landau-Ginzburg-Hamiltonoperator lautet dann [8]

$$\mathcal{H} = \int (h_1 + h_2 + h_\infty) d\mathbf{r} \quad (5.6)$$

wobei die Bezeichnungen benutzt wurden

⁷Eine detaillierte Analyse zeigt, daß nichtlineare Effekte in \mathbf{P}_1 sehr viel kleiner sind als in \mathbf{P}_2 . Die vorliegende Einschränkung behandelt somit die charakteristischen Aspekte der Nichtlinearität.

$$h_1 = \frac{a_1}{2}(\mathbf{P}_1^2 + \lambda_1^2(\nabla\mathbf{P}_1)^2) - \mathbf{P}_1\mathbf{D} \quad (5.7)$$

$$h_2 = \frac{a_2}{2}(\mathbf{P}_2^2 + \lambda_2^2(\nabla\mathbf{P}_2)^2) + \frac{b}{2}(\eta^2 + l^2(\nabla\eta)^2) + \frac{\gamma}{2}\mathbf{P}_2\nabla\eta - \mathbf{P}_2\mathbf{D} + \sigma\mathbf{P}_2^4 \quad (5.8)$$

$$h_\infty = -\mathbf{P}_\infty\mathbf{D} \quad (5.9)$$

Die Parameter $a_i, b, \gamma, \lambda_i, l$ haben dieselbe Bedeutung wie in Abschn. 4.11.1. Der neu eingeführte Parameter σ beschreibt hierbei die Abweichung von den harmonischen Fluktuationen der Polarisation. Um das Energieminimum der Systemkonfiguration zu finden, löst man die Euler-Lagrange Gleichungen des Funktionals, Gl. 5.6, welche lauten

$$\frac{\delta\mathcal{H}}{\delta\eta} = b(\eta - l^2\nabla^2\eta) - \gamma\nabla\mathbf{P}_2 = 0 \quad (5.10)$$

$$\frac{\delta\mathcal{H}}{\delta\mathbf{P}_1} = a_1(\mathbf{P}_1 - \lambda_1^2\nabla^2\mathbf{P}_1) - \mathbf{D} = 0 \quad (5.11)$$

$$\frac{\delta\mathcal{H}}{\delta\mathbf{P}_2} = a_2(\mathbf{P}_2 - \lambda_2^2\nabla^2\mathbf{P}_2) + 4\sigma\mathbf{P}_2^3 + \gamma\nabla\eta - \mathbf{D} = 0 \quad (5.12)$$

Mit Hilfe einer Fouriertransformation kann die wellenzahlabhängige Antwortfunktion der ersten Polarisationskomponente, \mathbf{P}_1 , analog zu Abschn. 4.11.2 direkt bestimmt werden. Sie lautet

$$\chi_1(k) = \left(\frac{1}{\epsilon_*} - \frac{1}{\epsilon}\right) \frac{1}{1 + \lambda_1^2 k^2} \quad (5.13)$$

Um eine Lösung für \mathbf{P}_2 in Abhängigkeit des externen Feldes zu finden, differenziert man Gl. 5.8 nach der Ortsvariablen und substituiert aus Gl. 5.12 die Lösung für $\nabla\eta$. Die resultierende Gleichung lautet dann

$$\mathbf{P}_2 - A^2\nabla^2\mathbf{P}_2 + B^4\nabla^2(\nabla^2\mathbf{P}_2) + \frac{4\sigma}{a_2}(\mathbf{P}_2^3 - l^2\nabla^2(\mathbf{P}_2^3)) = \frac{1}{a_2}(\mathbf{D} - l^2\nabla^2\mathbf{D}) \quad (5.14)$$

wobei die Abkürzungen $A = \sqrt{\lambda^2 + l^2 - L^2}$, $B = \sqrt{\lambda l}$ und $L^2 = \gamma^2/a_2 b$ gebraucht wurden. Aus der Lösung erhält man somit die Antwortfunktion für die schnelle Komponente der Polarisation. Gl. 5.14 enthält einige neue Aspekte: (i) der anharmonische Term erscheint nicht als einzelner kubischer Term, sondern ebenfalls mit einer höheren Ableitung, d.h. er besitzt einen nichtlokalen Charakter; (ii) das externe Feld erscheint ebenfalls mit einer höheren Ableitung. Da dieses aber als bekannt vorausgesetzt wird, kann die Ableitung analytisch ausgeführt werden; (iii) die Korrelationslänge l erscheint in den Komponenten der höheren Ableitungen sowohl in dem anharmonischen Anteil wie auch des externen Feldes. Diese Merkmale erscheinen als eine Konsequenz der Kopplung zwischen η und \mathbf{P}_2 , d.h. sie verschwinden für $\gamma = 0$. Aufgrund des kubischen Terms läßt sich für Gl. 5.14 keine geschlossen analytische Lösung angeben. Allerdings kann man Gl. 5.14 im Rahmen einer Störungsrechnung behandeln. Für kleine externe

Felder wird die Polarisierung des Systems ebenfalls klein sein. In diesem Falle sollte der Term vierter Ordnung nur einen kleinen Beitrag zur freien Energie liefern. Wenn man also annimmt, daß E_0 klein ist, so kann man den Term $\sigma \mathbf{P}_2^4$ als eine Störung des quadratischen Hamiltonoperators betrachten und eine Lösung für \mathbf{P}_2 in Form einer Reihenentwicklung nach Potenzen des externen Feldes, E_0 , erhalten.

5.5 Lösung der Störungsrechnung

Es wird angenommen, daß für sehr kleine externe Felder, E_0 , die dielektrische Antwort linear ist. Eine Lösung von \mathbf{P}_2 sollte daher folgende Form besitzen

$$\mathbf{P}_2(\mathbf{r}) = \mathbf{P}_2^{(0)}(\mathbf{r}, E_0) + \mathbf{P}_2^{(2)}(\mathbf{r}, E_0^3) + \mathbf{P}_2^{(4)}(\mathbf{r}, E_0^5) + \dots \quad (5.15)$$

Hierbei wurde die Eigenschaft benutzt, daß in einem homogenen Medium, die Polarisierung eine asymmetrische Funktion des externen Feldes sein muß, $\mathbf{P}[\mathbf{E}^{(0)}] = -\mathbf{P}[-\mathbf{E}^{(0)}]$, und daher nur ungerade Potenzen von E_0 in der Lösung auftauchen. Mit Hilfe von Gl. 5.15 ist es nun möglich, Gl. 5.14 iterativ zu lösen. Hierzu soll vom Prinzip her das gleiche Verfahren angewendet werden wie in der Computersimulation. D.h. es wird die dielektrische Antwort des Systems auf die einzelnen Fourierkomponenten, $\mathbf{E}^0(\mathbf{k}) = \hat{\mathbf{k}} E_0 \cos \mathbf{k}\mathbf{r}$, eines externen elektrischen Feldes bestimmt. Hierdurch läßt sich ebenfalls wieder der lineare Bereich jeder k -Komponente bestimmen. Es sollen hier lediglich die Lösungen der ersten 3 Terme, also bis zu fünfter Ordnung in E_0 angeben, um die qualitativen Aspekte der Lösung zu charakterisieren. Die Bestimmung von höheren Ordnungen muß lediglich durchgeführt werden, um die Konvergenz der Reihe, Gl. 5.15, zu zeigen (siehe Abschn. 5.6).

Der lineare Term (E_0): die Polarisierung antwortet nur in der *Grundwelle* mit Wellenvektor \mathbf{k} auf das externe Feld (lineare Antwort), d.h. $\mathbf{P}_2^{(0)} = \hat{\mathbf{k}} \mathcal{P}_{01} \cos \mathbf{k}\mathbf{r}$, mit

$$\mathcal{P}_{01} = \chi_2(k) E_0 \quad (5.16)$$

Der kubische Term (E_0^3): der nächst höhere harmonische Koeffizient taucht in der Lösung auf, d.h. $\mathbf{P}_2^{(2)} = \hat{\mathbf{k}} \mathcal{P}_{21} \cos \mathbf{k}\mathbf{r} + \hat{\mathbf{k}} \mathcal{P}_{23} \cos 3\mathbf{k}\mathbf{r}$, mit

$$\mathcal{P}_{21} = -3\chi_2(k)^4 E_0^3 \quad (5.17)$$

$$\mathcal{P}_{23} = -\chi_2(k)^3 \chi_2(3k) E_0^3 \quad (5.18)$$

Der Term fünfter Ordnung (E_0^5): der nächst höhere harmonische Koeffizient erscheint, d.h. $\mathbf{P}_2^{(4)} = \hat{\mathbf{k}} \mathcal{P}_{41} \cos \mathbf{k}\mathbf{r} + \hat{\mathbf{k}} \mathcal{P}_{43} \cos 3\mathbf{k}\mathbf{r} + \hat{\mathbf{k}} \mathcal{P}_{45} \cos 5\mathbf{k}\mathbf{r}$, wobei

$$\mathcal{P}_{41} = 3\chi_2(k)^6[9\chi_2(k) + \chi_2(3k)]E_0^5 \quad (5.19)$$

$$\mathcal{P}_{43} = 3\chi_2(k)^5\chi_2(3k)[3\chi_2(k) + 2\chi_2(3k)]E_0^5 \quad (5.20)$$

$$\mathcal{P}_{45} = 3\chi_2(k)^5\chi_2(3k)\chi_2(5k)E_0^5 \quad (5.21)$$

In den Gln. 5.16-5.21 konnten die Ausdrücke für die Fourieramplituden der Polarisation als Funktion der linearen Antwortfunktion (exakte Lösung für $\sigma = 0$) ausgedrückt werden, die lautet

$$\chi_2(k) = \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_*} \right) \frac{1 + l^2 k^2}{(1 + \lambda_2^2 k^2)(1 + l^2 k^2) - L^2 k^2} \quad (5.22)$$

Aus den Gln. 5.16-5.21 wird deutlich, daß mit jeder Lösung für höhere Potenzen in E_0 , höhere harmonische Polarisationswellen auftreten, die offensichtlich die Eigenschaft haben mit Wellenvektor aufzutreten, der ein ungeradzahliges Vielfaches der Grundwelle besitzt. Dieses ist eine direkte Konsequenz der Form des Hamiltonoperators, Gl. 5.6-5.9. Allein, wenn man eine ungeradzahlige Potenz von \mathbf{P}_2 in Gl. 5.8 zulassen würde, bekäme man auch höhere Harmonische mit geradzahligem Vielfachen zur Grundwelle. Das Auftreten eines kubischen Terms in Gl. 5.8 würde allerdings eine nichtverschwindende Polarisation in Abwesenheit des externen Feldes bedeuten, und somit nur zur Beschreibung von Ferroelektrika und Elektreten geeignet sein. Für den Fall, daß die Antwortfunktion ein starkes Maximum bei einer bestimmten Wellenzahl k besitzt (wie es bei Wasser der Fall ist), erkennt man in Gln. 5.16-5.21, daß der größte Beitrag jeweils von den Termen zu erwarten ist, die die höchste Potenz der Antwortfunktion zur Grundwelle k enthalten. Diese sind die \mathcal{P}_{i1} -Terme. Für die Antwortfunktion von Wasser findet man, daß die höheren harmonischen Terme, \mathcal{P}_{ij} ($j > 1$), vernachlässigbar sind. Für eine Antwortfunktion, die die Form einer Lorentzfunktion besitzt ($L = 0$), ist dieser Effekt nicht so stark. Die höheren harmonischen Terme führen aber auch in diesem Fall nur zu kleinen Korrekturen.

5.6 Konvergenz der Störungs-Entwicklung

Um die Störungsrechnung, innerhalb derer Gl. 5.14 gelöst wurde, zu rechtfertigen, muß ein Kriterium angegeben werden, das die Größe des externen Feldes E_0 charakterisiert, für die die Entwicklung nach Potenzen von E_0 , Gl. 5.15, konvergiert. D.h. ein notwendiges Kriterium ist, daß $\mathbf{P}_2^{(i)} < \mathbf{P}_2^{(i+1)}$, $\forall i$. Aus der Lösung für die $\mathbf{P}_2^{(i)}$ erkennt man, daß die Lösung mit jedem Iterationsschritt i an Komplexität zunimmt. Die \mathcal{P}_{ij} bestehen aus der Grundwelle und höheren Harmonischen, wobei die größte auftretende Wellenzahl $k_{max} = jk$ ist. D.h. eine vollständige Analyse des Konvergenzverhaltens wäre eine sehr umfangreiche Aufgabe. Da aber gefunden wurde, daß die höheren harmonischen Terme im wesentlichen vernachlässigbar sind, kann man sich auf die Terme,

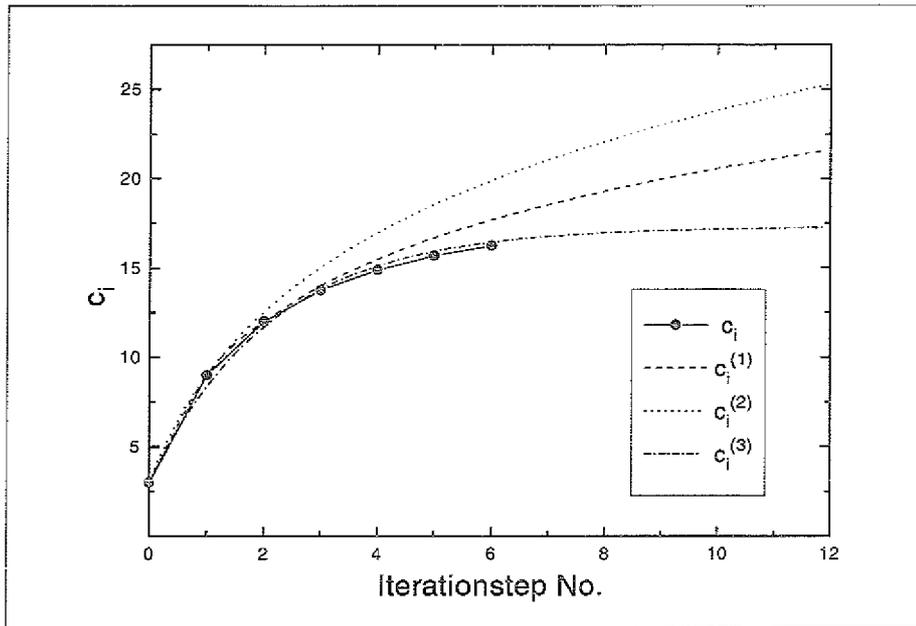


Abbildung 5.6: Der Konvergenz Parameter c_i für die Potenzreihenentwicklung der Polarisierung, Gl. 5.15, in Abhängigkeit des Iterationsschrittes i (Punkte). Verglichen werden die Daten aus der Störungsrechnung mit Parametrisierungen durch (i) eine harmonische Reihe, (ii) eine Logarithmusfunktion und (iii) eine Exponentialfunktion.

die die Antwortfunktion zur Grundwelle in der höchsten Potenz enthalten, d.h. die \mathcal{P}_{i1} Terme, konzentrieren [8]. Weiterhin sollen die Bestandteile der \mathcal{P}_{i1} vernachlässigt werden, die die Antwortfunktion zu höheren Harmonischen enthalten. Mit diesen Vereinfachungen stellt sich heraus, daß die Lösung nach jeder Iteration mit dem Faktor $f_i = c_i \sigma \chi(k)^3 E_0(k)^2$ wächst, wobei c_i eine Zahl ist, die in jeder Iteration variiert. Für einen festgehaltenen Wert von σ besteht die Aufgabe also darin einen maximalen Wert für das elektrische Feld, E_0^{max} , anzugeben, für das $f_i < 1$ ist in allen Iterationsschritten i . Das Kriterium für Konvergenz kann also geschrieben werden als

$$E_0^{max} < \frac{1}{\sqrt{c^{max} \sigma [\chi_2^{max}(k)]^3}} \quad (5.23)$$

$$= \sqrt{\frac{a_2^3 [l^2 - (L - \lambda_2)^2]^3}{c^{max} \sigma l^6}} \quad (5.24)$$

wobei $\chi_2^{max}(k)$ das Maximum der linearen Antwortfunktion, $\chi_2(k)$, ist, das als Funktion der Parameter a_2, l, L, λ_2 ausgedrückt werden kann. c^{max} ist der Grenzwert (falls er existiert) der Folge $[c_i]_1^\infty$. Aus Gl. 5.23 wird deutlich, daß das Konvergenzkriterium für Gl. 5.15 äquivalent ist zu der Konvergenz von $[c_i]_1^\infty$. Ist $[c_i]_1^\infty$ divergent so folgt $\lim_{i \rightarrow \infty} E_0^{max} = 0$, was bedeutet, daß die Störungsrechnung nicht anwendbar ist. Um

Iter.Step	c_i	$\delta c_i^{(1)}$	$\delta c_i^{(2)}$	$\delta c_i^{(3)}$
1	3.00	0.00	0	0.00
2	9.00	0.00	0.02	-0.64
3	12.00	0.00	0.54	-0.29
4	13.75	0.25	1.29	0.06
5	14.89	0.61	2.09	0.23
6	15.69	1.01	2.87	0.25
7	16.26	1.44	3.64	0.19

Tabelle 5.2: Der Konvergenz Parameter c_i für die Potenzreihenentwicklung der Polarisation, Gl. 5.15, in Abhängigkeit des Iterationsschrittes i . Gezeigt sind ebenfalls die Abweichungen $\delta c_i^{(j)} = c_i - c_i^{(j)}$ der Parametrisierungen von den tatsächlichen Werten c_i . Dabei bezieht sich j auf die Parametrisierungen durch ($j = 1$) eine harmonische Reihe, ($j = 2$) eine Logarithmusfunktion ($j = 3$) eine Exponentialfunktion. Anzumerken ist, daß die divergente harmonische Reihe eine exakte Übereinstimmung liefert mit den c_i bis $i = 3$.

das Verhalten von $[c_i]_1^\infty$ zu untersuchen, wurden die ersten 7 Iterationsschritte berechnet, d.h. Lösungen bis zu einer Ordnung von E_0^{15} bestimmt. Die Werte der c_i 's sind in Tab. 5.2 zusammengestellt, woraus deutlich wird, daß die Differenzen $\delta c = c_{i+1} - c_i$ kontinuierlich abnehmen. Dies ist allerdings noch kein hinreichendes Kriterium für die Konvergenz. Um die Entwicklung der Folge für große c_i extrapolieren zu können, wurden die c_i an 3 verschiedene Funktionstypen angepaßt: (i) eine harmonische Serie ($c_i^{(1)} = c_1 + \sum_{n=1}^i 6/n$); (ii) eine logarithmische Funktion ($c_i^{(2)} = c_1 + a \log(bi)$); (iii) eine Exponentialfunktion ($c_i^{(3)} = c_1 + a(1 - \exp(b(i-1)))$). Hierbei sind die Folgen $c_i^{(1)}$ und $c_i^{(2)}$ divergent und $c_i^{(3)}$ ist konvergent. $c_i^{(1)}$ wurde gewählt, da die ersten drei Folgeelemente exakt mit den c_i übereinstimmen, die sich aus der Störungsrechnung ergeben. In Abb. 5.6 sind die drei Folgen mit den c_i aus der Störungsrechnung verglichen, woraus deutlich wird, daß die beste Näherung durch die konvergente Exponentialfunktion, mit den Parameterwerten $a = 14.3$ und $b = 0.47$, geliefert wird. Dies führt zu der Schlußfolgerung, daß der störungstheoretische Ansatz zur Lösung von Gl. 5.14 gerechtfertigt ist und die c_i konvergent sind mit $c^{max} = \lim_{i \rightarrow \infty} c_i \approx 17.5$.

5.7 Vergleich mit der Computersimulation

Aus den Computersimulationen mit überlagerten wellenzahlabhängigen elektrischen Feldern wurde gefunden, daß die Feldstärke, bei nichtlineares dielektrische Verhalten sichtbar wird, bei dem k -Wert, bei dem das Maximum der Antwortfunktion liegt, $k_9 = 3.11 \text{ \AA}^{-1}$, am kleinsten ist. Eine signifikante nichtlineare dielektrische Antwort setzt dort bereits bei Feldstärken von $E_0 \approx 0.05 \text{ V/\AA}$ ein. Auf der anderen Seite bleibt die Linearität der dielektrischen Antwort bei kleinen k ($k_1 = 0.34 \text{ \AA}^{-1}$) bis $E_0 \approx 1 \text{ V/\AA}$

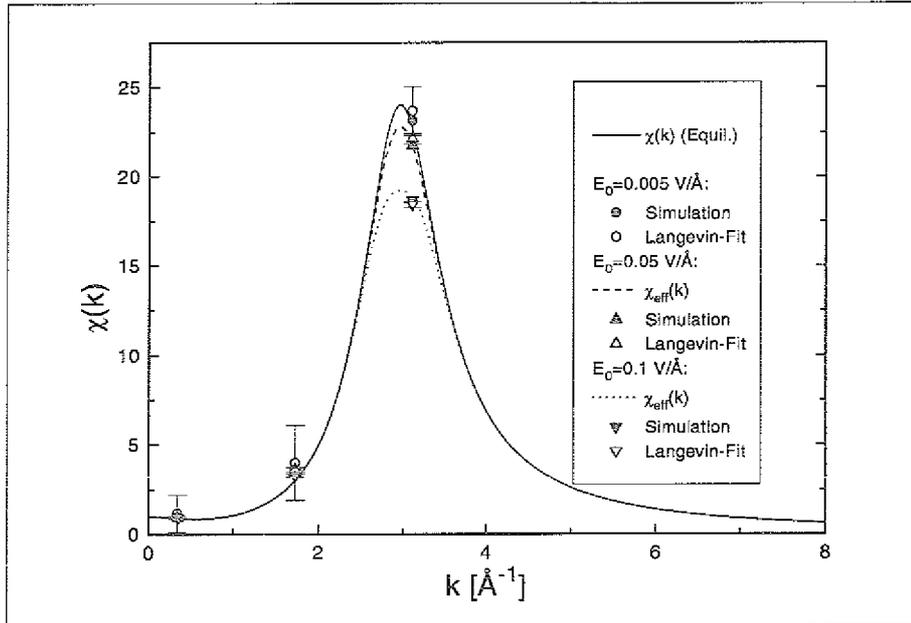


Abbildung 5.7: Vergleich der Ergebnisse für die nichtlineare dielektrische Antwortfunktion $\chi(k, E_0)$ aus der Computersimulation (Symbole) und der Störungsrechnung für einen Parameter $\sigma = 5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^3/eV$.

erhalten. Es ist klar, daß das störungstheoretische Verfahren nur in der Lage ist, das nichtlineare Verhalten in einem kleinen Bereich korrekt zu beschreiben. Da die Nichtlinearität nur in der zweiten Polarisationskomponente, \mathbf{P}_2 , berücksichtigt wurde, aus der das Maximum bei $k = 3.11 \text{ \AA}^{-1}$ hervorgeht, sollte die dielektrische Antwort bei den kleinen k -Werten unverändert bleiben. In Abb. 5.7 sind die Ergebnisse aus der Computer Simulation und die Ergebnisse aus der Störungsrechnung miteinander verglichen. Hierbei wurde $\sigma = 5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^3/eV$ als Anharmonizitätsparameter gewählt. Die Übereinstimmung zwischen Simulation und Theorie ist innerhalb der Fehlerbalken perfekt im gesamten Gültigkeitsbereich der Störungsrechnung, d.h. bis zu einer Feldstärke von $E_0 = 0.1 \text{ V/\AA}$ [8]. Für größere Feldstärken würde die Reihenentwicklung, Gl. 5.15, nicht mehr konvergieren.

Bis hierhin wurden die Simulationsergebnissen mit theoretischen Vorhersagen verglichen, wie sie konsistent aus der Hamiltonfunktion, Gl. 5.6, hervorgehen. Um die dielektrische Antwortfunktion im gesamten Intervall der elektrischen Feldstärken zu beschreiben wie sie in der Simulation angewandt wurden, kann man einen alternativen Weg beschreiben. Hierbei kann man versuchen, durch eine geeignete Wahl von Parametern, Gln. 4.68–4.70 an die Simulationsergebnisse anzupassen. Da der stärkste nichtlineare Effekt im Bereich $k > 1 \text{ \AA}^{-1}$ gefunden wurde, kann man sich auf eine Parametervariation in Gl. 4.70 beschränken. Erstaunlicherweise findet man, daß man die nichtlineare dielektrische Antwortfunktion im gesamten Intervall der externen Feldstärken beschreiben kann, indem man nur den Parameter L variiert, der die Kopp-

lung zwischen Polarisations- und Dichtefluktuationen beschreibt. Kleine Abweichungen werden dabei nur für die größten Feldstärken ($E_0 > 1 \text{ V/\AA}$) beobachtet. Weiterhin findet man, daß L im gesamten Feldstärkebereich, in dem die dielektrische Antwort nichtlinear ist ($E_0 > 0.05 \text{ V/\AA}$) linear von E_0 abhängt, d.h.

$$L(E_0) = (1 - \theta(E_0 - E_{0,l}))L + \theta(E_0 - E_{0,l})(L - 0.035(E_0 - E_{0,l})) \quad (5.25)$$

wobei $\theta(x) = 1$ für positive und $\theta(x) = 0$ für negative Argumente x . $E_{0,l} = 0.05 \text{ V/\AA}$ ist die Grenzfeldstärke für den linearen Bereich. In Abb. 5.8 sind die Daten aus der Simulation verglichen mit der parametrisierten, nichtlinearen Antwortfunktion

$$\begin{aligned} \chi(k, E_0) &= \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{1}{1 + \lambda_1^2 k^2} \\ &+ \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_*} \right) \frac{1 + l^2 k^2}{(1 + \lambda_2^2 k^2)(1 + l^2 k^2) - L(E_0)^2 k^2} \end{aligned} \quad (5.26)$$

Der Ausschnitt in Abb. 5.8 zeigt die Feldabhängigkeit des Kopplungsparameters L . Diese Beschreibung der nichtlinearen dielektrischen Antwort hat selbstverständlich keine theoretische Rechtfertigung, solange die L -Abhängigkeit nicht fundiert abzuleiten ist. Allerdings hat diese empirische Beschreibungsweise den Vorteil, daß sie eine geschlossene Beschreibung der dielektrischen Antwort in analytischer Form für den gesamten Feldstärkebereich liefert, was sich als nützlich bei der Beschreibung nichtlinearer Phänomene erweisen wird.

5.8 Anwendungen

5.8.1 Das elektrostatische Potential von hydratisierten Ionen und der Einfluß des Formfaktors

Die Beschreibung des elektrostatischen Potentials von Ionen in Lösung kann am einfachsten durch die Abschirmfunktion

$$S(r) = \Phi(r)\epsilon r \quad (5.27)$$

geleistet werden, die die Abweichung von dem Coulomb Gesetz beschreibt. $\Phi(r)$ stellt dabei das elektrostatische Potential eines Ions dar, das sich im Koordinatenursprung befindet und ϵ ist die makroskopische dielektrische Konstante. Für die Bestimmung des Potentials kann man die Relation

$$\Phi(r) = \Phi_\epsilon(r) + 4\pi \int dr' \frac{\nabla \mathbf{P}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (5.28)$$

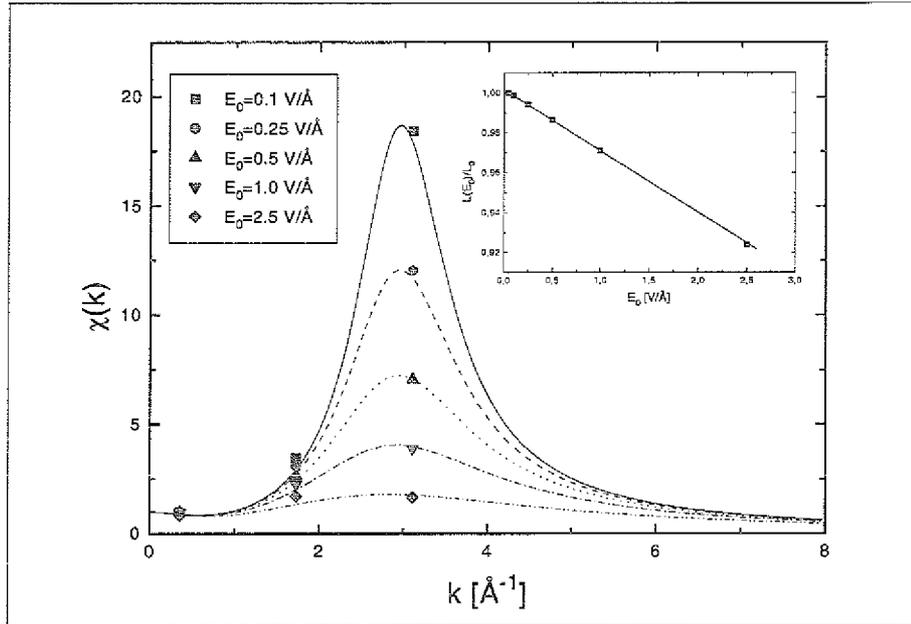


Abbildung 5.8: Vergleich zwischen Ergebnissen aus der Computersimulation und der parametrisierten nichtlinearen dielektrischen Funktion, Gl. 5.26. Die Reduktion der Antwortfunktion im Bereich des Hauptmaximums wird dabei alleine durch eine lineare Abhängigkeit des Kopplungsparameters beschrieben (Bildausschnitt).

anwenden, wobei Φ_e das elektrostatische Potential einer externen Ladungsverteilung ist, daß durch $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = -\nabla\Phi_e(\mathbf{r})$ bestimmt ist. Der Integralausdruck in Gl. 5.28 bestimmt sich über das Polarisationsfeld im Medium, das nichtlinear mit E_0 verknüpft sein kann. Die Ergebnisse aus Abschn. 5.5 haben gezeigt, daß die Terme, die höhere harmonische Partialwellen zur Grundwelle mit Wellenzahl k enthalten, vernachlässigbare Beiträge zur Polarisation liefern. Diese Terme werden daher in den Gln. 5.18-5.21 vernachlässigt und nur die dielektrische Antwort zur Grundwelle k berücksichtigen. Hierbei wird weiterhin das Superpositionsprinzip von Partialwellen mit unterschiedlichen Wellenzahlen angewandt. Dieses Verfahren entspricht einer *quasi-linearen* Näherung. Die Polarisation läßt sich dann schreiben als

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + \delta\mathbf{P}[\mathbf{E}_0] \quad (5.29)$$

wo \mathbf{P}_0 den Anteil der Polarisation beschreibt in dem Fall für den das Medium vollständig linear reagieren würde und $\delta\mathbf{P}$ ist eine Korrektur, die die nichtlineare Antwort des Mediums berücksichtigt. Um $\Phi(r)$ zu bestimmen ist es von Vorteil die *rhs* von Gl. 5.28 in ihrer Fourierdarstellung zu schreiben

$$\Phi(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{k^2} [\rho_e(k) + \rho_b^{(0)}(k) + \delta\rho_b(k)] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (5.30)$$

$$= \frac{2}{\pi} \int dk [1 - \chi_{eff}(k, E_0)] \rho_\epsilon(k) \frac{\sin(kr)}{kr} \quad (5.31)$$

Dabei wurde in Gl. 5.30 die Lösung der Poisson Gleichung für das externe Potential ($\Delta\Phi_\epsilon(r) = 4\pi\rho_\epsilon(r)$) benutzt. Weiterhin wurde die *Störungsladungsdichte*, $\delta\rho_b$, eingeführt, die mit der Polarisationskorrektur verknüpft ist, $\nabla\delta\mathbf{P}[\mathbf{E}_0] = -\delta\rho_b(r)$. In Gl. 5.31 wurde die effektive Antwortfunktion, $\chi_{eff}(k, E_0) = P(k)/E_0(k)$, eingeführt, die nichtlineare Korrekturen im Vergleich zu $\chi(k)$ enthält. In der quasi-linearen Näherung liefert Gl. 5.31 die Möglichkeit die nichtlineare Antwort auf verschiedene Ladungsdichte Verteilungen, $\rho_\epsilon(k)$, zu untersuchen. Es sollen hierbei wiederum die ideale Born Sphäre (BS-Modell) sowie räumlich verschmierte Ladungsverteilungen (SBS-Modell) betrachtet werden. Da die stärksten nichtlinearen Effekte im k -Raum deutlich um das Maximum von $\chi(k)$ lokalisiert sind, kann man erwarten, daß die Abweichungen des elektrostatischen Potentials stark von dem ionischen Formfaktor, $\rho_\epsilon(k)$, abhängen werden. Für den Fall, daß $\rho_\epsilon(k)$ große Werte annimmt bei der Wellenzahl des Maximums in $\chi(k)$, wird der nichtlineare Effekt groß sein. Auf der anderen Seite, wenn $\rho_\epsilon(k)$ sehr schnell gegen Null strebt, werden nichtlineare Effekte schwach, bzw. vernachlässigbar sein. Als Beispiel sind die Formfaktoren der BS- und SBS-Modelle in Abb. 5.9 miteinander verglichen. Das BS-Modell mit einem Radius von $a = 1 \text{ \AA}$ wechselt das Vorzeichen an der Maximumsposition, während dasselbe Modell mit einem Radius $a = 1.5 \text{ \AA}$ ein negatives, lokales Minimum besitzt. Die korrespondierenden SBS-Modelle mit einem Parameter $\eta = 0.2 \text{ \AA}$ folgen dem oszillatorischen Verhalten der BS-Modelle, zeigen aber die generelle Tendenz, die Beiträge bei hohen k zu reduzieren.

Zunächst sollen qualitativ die Auswirkungen der nichtlinearen Antwort auf $\Phi(r)$ betrachtet werden. Hierzu wird $\chi_{eff}(k, E_0)$ in Gl. 5.31 durch die nichtlineare Antwortfunktion approximiert, die dem größten elektrischen Feld entspricht, das aus der Störungsrechnung erlaubt ist ($E_0 = 0.1 \text{ V/\AA}$ für einen Anharmonizitätsparameter $\sigma = 5 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^3/eV$). Hiermit wird die Abschirmfunktionen $S(r)$ bestimmt, die in Gl. 5.27 definiert ist. Abb. 5.10 zeigt $S(r)$ für das BS- und SBS-Modell. Ein gemeinsames Merkmal der Abschirmfunktionen sind die gedämpften Oszillationen um die Nulllinie, was ein Zeichen des *overscreening-effects* ist. Mit einer Vergrößerung des ionischen Radius, nehmen die Oszillationsamplituden ab. Dies liegt zum Einen daran, daß mit wachsendem Radius die großen Beiträge des Formfaktors zu kleineren Werten verschoben werden. D.h. sie rücken von der Maximumsposition von $\chi(k)$ weg. Auf der anderen Seite beobachtet man den nichttrivialen Effekt, der bereits angedeutet wurde. Für ein Ion mit Radius $a = 1 \text{ \AA}$ ist der Unterschied sehr klein zwischen dem $S(r)$, das mit der linearen Antwortfunktion und dem welches mit $\chi_{eff}(k, E_0)$ bestimmt wurde. Ein deutlicherer Unterschied ist für das Ion mit Radius $a = 1.5 \text{ \AA}$ zu beobachten. Die Ergebnisse der nichtlinearen Näherung zeigen kleinere und stärker gedämpfte Oszillationen als die aus der linearen Rechnung. Dies ist die direkte Konsequenz aus der unterschiedlich starken Überlappung im k -Raum zwischen dem Formfaktor des Ions und der Antwortfunktion. Da nur das Maximum von $\chi_{eff}(k, E_0)$ deutlich reduziert ist im Vergleich zu $\chi(k)$, ist der nichtlineare Effekt stärker für das 1.5 \AA -Ion als für das 1 \AA -Ion. Für ein Ion mit Radius $a = 2 \text{ \AA}$ wird der Effekt wiederum schwächer sein, als für das 1.5 \AA -Ion. Der Einfluß einer Verschmierung der ionischen Ladungsvertei-

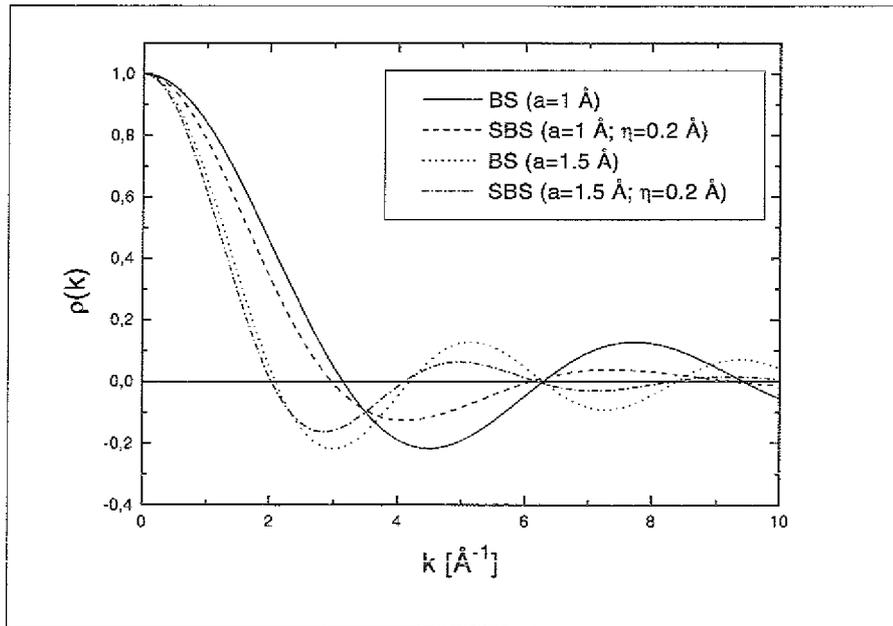


Abbildung 5.9: Die Fourier Darstellung der BS und SBS Modelle, verglichen für Radien $a = 1 \text{ \AA}$ und $a = 1.5 \text{ \AA}$. Der Beitrag von ρ_{BS} und ρ_{SBS} am Ort des Maximums der dielektrischen Antwortfunktion variiert stark mit dem Radius, was zu einer unterschiedlichen Überlappung der externen Ladungsverteilung mit der Lösungsmittelstruktur führt.

lung (SBS-Modell) reduziert die Amplituden der Oszillationen von $S(r)$ im Vergleich zu dem BS-Modell. Dies hängt direkt mit der Reduzierung der hohen k -Komponenten des Formfaktors zusammen, der den Überlapp zwischen $\rho_e(k)$ und $\chi(k)$ bzw. $\chi_{eff}(k, E_0)$ herabsetzt. Der Einfluß der Nichtlinearität auf $S(r)$ zeigt somit dieselben Merkmale wie für das BS-Modell. Das wichtige Resultat dieser qualitativen Studie ist somit, daß nichtlineare Effekte nicht notwendigerweise in monotoner Weise mit der Zunahme des ionischen Radiusess abnehmen.

Es soll nun der allgemeinere Fall diskutiert werden, wo das elektrische Feld des Ions eine Funktion des Abstandes ist [8]. Für realistische Ionen, wie z.B. Cl^- , das einen Radius $a = 1.64 \text{ \AA}$ besitzt [159], beträgt die elektrische Feldstärke an der *Oberfläche* $E_0 \approx 5 \text{ V/\AA}$. Bei diesen hohen Feldstärken muß angenommen werden, daß nichtlineare Effekte zumindest in der ersten Solvatschale eine große Rolle spielen werden. Da die störungstheoretische Rechnung nicht in der Lage ist, eine Antwortfunktion für solch große Feldstärken zu liefern, kann man für eine theoretische Beschreibung die parametrisierte Antwortfunktion, $\chi(k, E_0)$ als Näherung verwenden, wobei L als Funktion der Feldstärke variiert wird. Dies ist selbstverständlich eine grobe Näherung für die nichtlokale dielektrische Funktion. Im nichtlinearen Fall hängt χ nicht nur von dem relativen Abstand der Koordinaten \mathbf{r} und \mathbf{r}' ab, sondern ebenfalls von ihren Absolutkoordinaten, was geschrieben werden als $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', (\mathbf{r} + \mathbf{r}')/2) \neq \chi_{\alpha\beta}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$. Eine Fourier Transformation des zweiten Terms liefert $\chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, (\mathbf{r} + \mathbf{r}')/2)$.

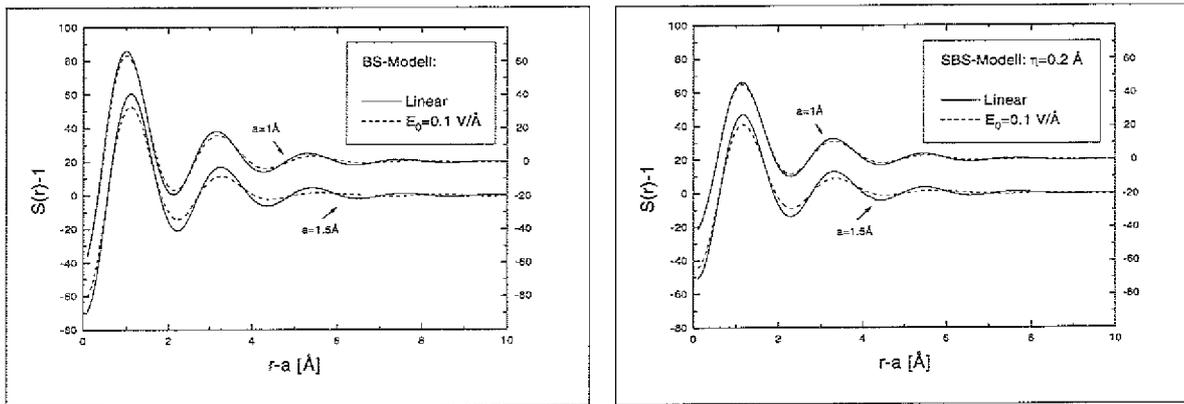


Abbildung 5.10: Vergleich der Abschirmfunktionen, $S(r) - 1$, wie sie mit Hilfe der linearen Antworttheorie (durchgezogene Linie) und der nichtlinearen Antwortfunktion (gestrichelte Linie) aus der Störungsrechnung für das größte erlaubte Feld ($E_0 = 0.1 \text{ V/\AA}$) erhalten wurden. Verglichen sind Ergebnisse für das BS und SBS Modell mit Radien $a = 1 \text{ \AA}$ und $a = 1.5 \text{ \AA}$. (Zur besseren Lesbarkeit sind die Ergebnisse gegeneinander verschoben. Die rechte Ordinate entspricht dem 1 \AA -, die linke dem 1.5 \AA -Ion.

In der Näherung wird der Tensor somit auf seinen longitudinalen Anteil, $k_\alpha k_\beta / k^2 \chi_{\alpha\beta}$, reduziert⁸. Weiterhin wird eine lineare Beziehung zwischen dem Abstand r und dem elektrischen Feld angenommen und es wird nicht unterschieden zwischen Korrelationen zwischen Molekülen deren Verbindungsvektor unterschiedliche Orientierungen besitzt bezüglich $(\mathbf{r} + \mathbf{r}')/2$. Die ionischen Formfaktoren des BS- und SBS-Modells werden in geringem Abstand vom Ion unterschiedliche Felder produzieren⁹ was zu unterschiedlichen dielektrischen Antworten des Mediums führen wird. Als Konsequenz werden die effektiven Antwortfunktionen für verschiedene Formfaktoren unterschiedlich aussehen.

Wenn innerhalb dieser Näherungen Gl. 5.28 ausgewertet wird, findet man erhebliche Unterschiede im Vergleich zu Rechnungen, die eine lineare Antwortfunktion, $\chi(k)$, zugrunde legt (siehe Abb. 5.11). Das erstaunlichste Merkmal ist, daß der *overscreening effect* vollständig unterdrückt wird. Die Oszillationen von $S(r)$ verlaufen sämtlich im positiven Bereich und ihre Amplituden sind stark reduziert verglichen mit dem linearen Fall. Diese Dämpfung ist offensichtlich die Folge der starken, relativen Verbreiterung der Antwortfunktion im Bereich ihres Maximums aufgrund der Verkleinerung des Kopplungsparameters L in Gl. 5.26. Faßt man die Antwortfunktion als *räumliche Resonanz* auf, so bedeutet eine scharfe Verteilung im k -Raum eine schwache Dämpfung der Oszillationen im Ortsraum. Eine Erniedrigung des Maximums bedeutet eine Vergrößerung der *Halbwertsbreite der Resonanz*, was zu einer stärkeren Dämpfung der räumlichen Oszillationen führt. Die Position des Maximums in $\chi(k, E_0)$ bleibt un-

⁸Diese Annahme war bereits explizit in der störungstheoretischen Rechnung gemacht worden.

⁹In großen Abständen vom Ion besitzen die elektrischen Felder des BS- wie auch des SBS-Modells dem Coulombgesetz, $E_0 \propto r^{-2}$

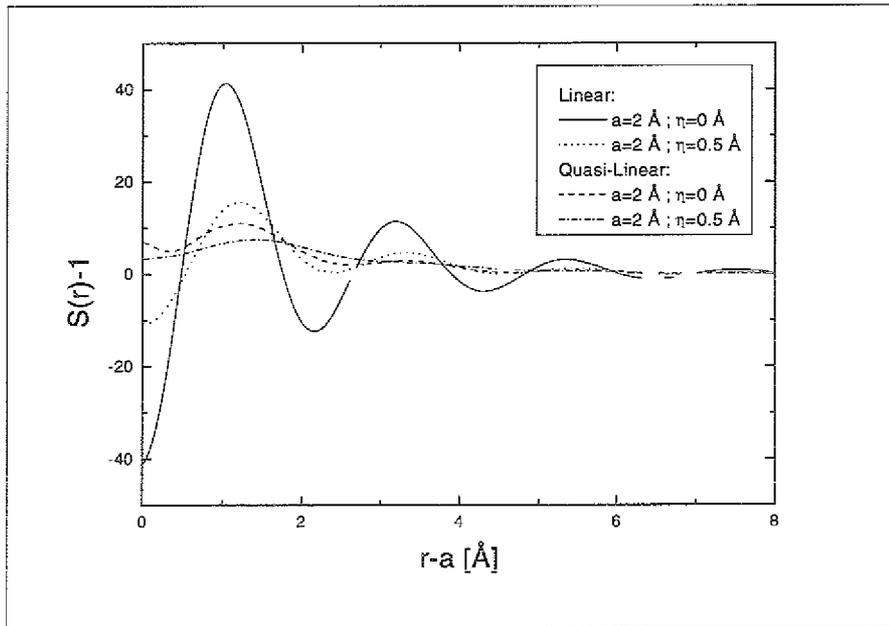


Abbildung 5.11: Vergleich der Abschirmfunktionen, $S(r) - 1$, zwischen Ergebnissen aus der linearen Antwort und der *quasi-linearen* Näherung, Gl. 5.26, die die Ortsabhängigkeit der ionischen elektrischen Feldstärke mit einbezieht.

verändert als Funktion von L , was zu einer unveränderten räumlichen Oszillation von $S(r)$ führt. Die Dämpfung der Oszillationen ist so stark, daß man von $r > 3 \text{ \AA}$ von einer nahezu exponentiellen Dämpfung sprechen kann, die aus dem Lorentzanteil von $\chi(k, E_0)$ resultiert. Es ist interessant anzumerken, daß in einem Abstand $r \approx 5 \text{ \AA}$ noch immer deutliche Abweichungen zu dem linearen Ergebnis zu beobachten sind. Dies bedeutet, daß selbst in der zweiten Hydratschale die Korrelationen der Polarisationsfluktuationen noch beträchtlich durch das Ion beeinflusst werden. Es muß jedoch betont werden, daß dieses Ergebnis, aufgrund der gemachten Annahmen, nur einen mehr qualitativen Charakter besitzt. Trotzdem können die Resultate als deutlicher Hinweis betrachtet werden, daß durch nichtlineare Effekte die Resultate, die auf der Basis der linearen Antwortfunktion gewonnen wurden, stark modifiziert werden.

5.8.2 Die freie Enthalpie der Hydratation

Berücksichtigt man die räumliche Dispersion sowie die Nichtlinearität der dielektrischen Antwort, so kann man den elektrostatischen Teil der Hydratationsenergie aus Gl. 2.54 schreiben als

$$\Delta W_{el} = \int_0^1 d\zeta \zeta \int_0^\infty dr 4\pi r^2 \tilde{\rho}_e(r) \quad (5.32)$$

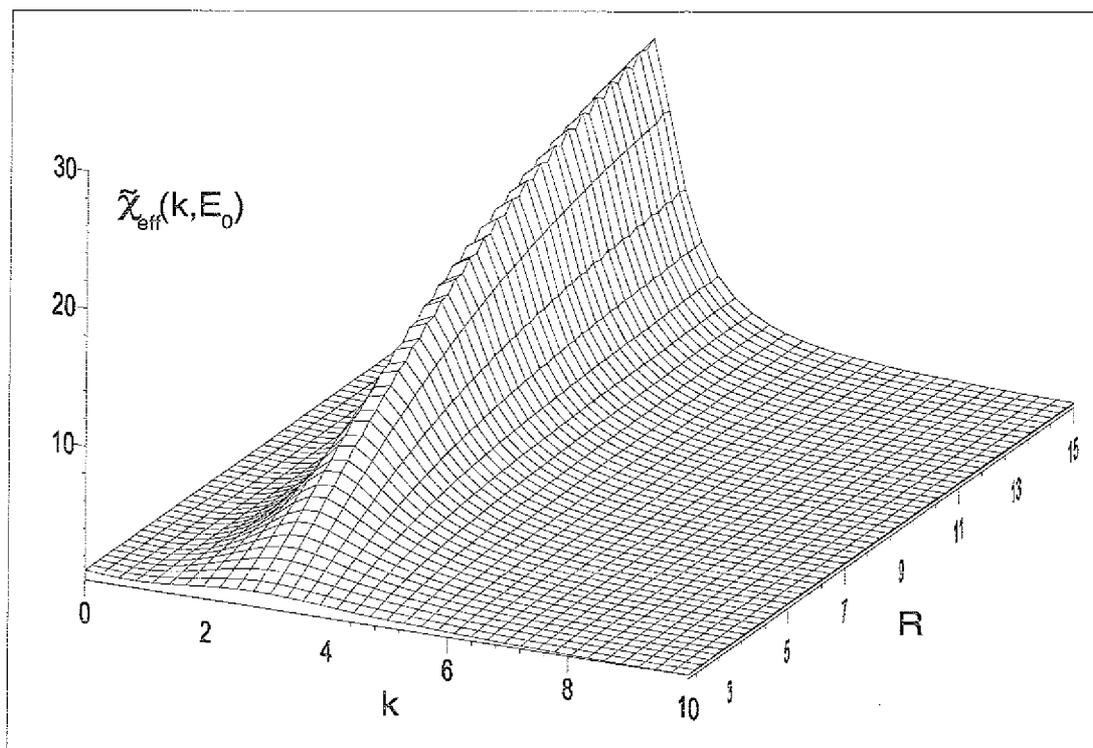


Abbildung 5.12: Die effektive dielektrische Antwortfunktion, $\tilde{\chi}_{eff}(k, E_0)$, Gl. 5.34, die in die Bestimmung der Hydratationsenergie eingeht. $\tilde{\chi}_{eff}(k, E_0)$ variiert dabei in Abhängigkeit der ionischen Feldstärke als Funktion des Abstandes von der Ionenoberfläche. Die Form der linearen Antwortfunktion wird in einem Abstand $r \approx 15\text{\AA}$ angenommen.

$$\times \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} dk \chi_{eff}(k, \zeta E_0) \tilde{\rho}_e(k) \frac{\sin kr}{kr}$$

Hierbei beinhaltet $\tilde{\rho}_e(r)$ eine Korrektur der Ladungsverteilung, die das endliche Volumen des Ions mit einbezieht¹⁰. $\chi_{eff}(k, \zeta E_0)$ ist die effektive dielektrische Antwortfunktion. Da während des Ladungszyklus (vergl. Abschn. 2.3.2) das elektrische Feld des Ions verändert wird, muß sie in der Ladungsintegration berücksichtigt werden. Für

¹⁰Hierbei wird das Verfahren angewandt, daß in Abschn. 2.2.3 vorgestellt wurde (COA). Der Effekt, der hierdurch auftritt kann für den linearen Fall quantitativ abgeschätzt werden. In Abschn. 2.2.3 wurde gezeigt, daß für zentralsymmetrisch verschmierte Ladungsverteilungen die Korrektur eine Ladungsverteilung erzeugt, die außerhalb des Cut-Out-Volumens mit Radius a , nicht variiert wird. Die Ladungsmenge q_i , die innerhalb von a liegt wird durch diese Korrektur auf eine Bornsphäre mit Radius a und Ladung q_i transformiert. Die Korrektur der Hydratationsenergie kann somit angenähert geschrieben werden als

$$\Delta W_{el} \approx \frac{q_o}{q} \Delta W_{el}^{(SBS)} + \frac{q_i}{q} \Delta W_{el}^{(BS)}$$

wobei $\Delta W_{el}^{(SBS)}$ und $\Delta W_{el}^{(BS)}$ die Hydratationsenergien sind, die ohne Korrektur für das SBS- bzw. BS-Modell erhalten werden. q_o ist die Ladungsmenge außerhalb des Cut-Out-Volumens.

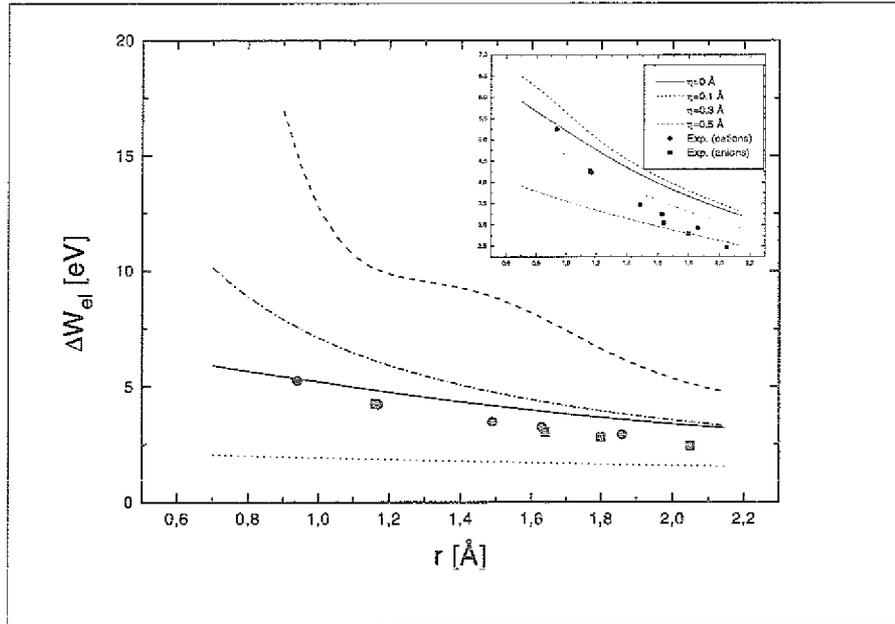


Abbildung 5.13: Der elektrostatische Anteil der freien Hydratationsenergie für einfach geladene Ionen. Die Ergebnisse aus der nichtlinearen Rechnung, Gl.5.33, sind verglichen mit (i) experimentellen Daten für positive und negative Ionen (Symbole) [158], (ii) Ergebnissen aus einer linearen Antwort Rechnung d.h. $L = const$ in Gl. 5.26 (Strich-Linie), (iii) einer linearen Antwort Rechnung, die $\chi(k)$ durch eine Lorentzfunktion mit $\lambda = 3\text{\AA}$ approximiert (Punktlinie) und (iv) dem dispersionslosen Limes, der Born Formel Gl. 2.56. In dem Bildausschnitt sind Ergebnisse aus einer nichtlinearen Rechnung, Gl. 5.32, für das SBS Modell gezeigt und mit experimentellen Daten verglichen.

den speziellen Fall des BS-Modells, für das gilt $\tilde{\rho}_e(r) = \rho_e(r) = q\delta(r - a)/4\pi a^2$, kann die Integration über die Ortsraumvariable ausgeführt werden und Gl. 5.32 läßt sich schreiben als [8]

$$\Delta W_{el} = \frac{q^2}{\pi} \int_0^\infty dk \tilde{\chi}_{eff}(k, E_0) \frac{\sin^2 ka}{k^2 a^2} \quad (5.33)$$

was eine Verallgemeinerung der Dogonadze-Kornyshev-Gleichung [26]. Hierbei ist

$$\tilde{\chi}_{eff}(k, E_0) = 2 \int_0^1 d\zeta \zeta \chi_{eff}(k, \zeta E_0) \quad (5.34)$$

Zur Veranschaulichung ist die feldabhängige dielektrische Antwortfunktion, Gl. 5.34, für ein Ion mit Radius $a = 1.5 \text{\AA}$ in Abb. 5.12 dargestellt. Die Ergebnisse, die aufgrund von Gl. 5.32 für das SBS-Modell und Gl. 5.33 für das BS-Modell erhalten wurden, sind in Abb. 5.13 dargestellt. Sie werden dabei mit experimentellen Ergebnissen

für einfach geladene Alkali- und Halogenid-Ionen verglichen [207]. Ebenso werden sie verglichen mit Ergebnissen, die in der Bestimmung von ΔW_{el} (i) die lineare Antwortfunktion zugrunde legten ($L = const$ in Gl. 5.26), (ii) eine Lorentzfunktion gebrauchten $\epsilon_* = \epsilon_\infty = 1$ und $\lambda_1 = 3\text{\AA}$ in Gl. 5.26, (iii) eine lokale elektrostatische Näherung, d.h. die Born-Formel, benutzten. Wie bereits in Abschn. 4.12.2 gefunden wurde führt die lineare Antwortfunktion zu einer sehr großen Überbewertung von ΔW_{el} . Für kleine Ionen liegen die Werte einen Faktor ~ 3 höher, als ihn die klassische Born-Formel liefert, die wiederum ein Faktor ~ 3 größere Werte ergibt, als sie im Experiment gefunden werden. Im Gegensatz dazu führt die Lorentzfunktion mit einer Korrelationslänge von $\lambda = 3\text{\AA}$ für kleine Ionen auf Werte von ΔW_{el} , die einen Faktor ~ 3 zu klein sind. Da die Lorentzfunktion die dielektrische Funktion zwischen Vakuum- und Bulkwert exponentiell interpoliert, ist zu erwarten, daß für diese Form von $\chi(k)$ die Hydratationsenergien stets kleiner sind als von der Born Formel beschrieben. Interessanterweise zeigt sich, daß die Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung am besten ist für die Berechnung mit Hilfe der nichtlinearen dielektrischen Antwortfunktion, $\tilde{\chi}_{eff}(k, E_0)$. Aufgrund des starken elektrischen Feldes in der Nähe des Ions, ist das Maximum der Antwortfunktion bei $k = 3\text{\AA}^{-1}$ drastisch erniedrigt und ähnelt stark einer Lorentzfunktion. Dies führt dazu, daß der Überlapp zwischen ionischem Formfaktor und der Antwortfunktion nicht zu so großen Werten führt, wie es für das lineare $\chi(k)$ der Fall ist und somit ΔW_{el} stark reduziert wird. Wie man allerdings sieht, führt die nichtlineare Rechnung immer noch zu überhöhten Werten von ΔW_{el} im Vergleich zum Experiment. Dies könnte eine Konsequenz der nichtelektrostatischen Terme W_{cav} und W_{disp} sein, die in den experimentellen Werten enthalten sind und deren Berücksichtigung die berechneten Werte erniedrigen würde. Allerdings zeigen Abschätzungen dieser Terme, die auf der Hydratation von Edelgasen beruhen [161], daß lediglich eine Korrektur von $\sim 0.3\text{ eV}$ zu erwarten ist, was zu klein ist, um die beobachtete Diskrepanz zu erklären. Berücksichtigt man jedoch die räumliche Ladungsvermischung der Ionen, so läßt sich die Hydratationsenergie in den Bereich der experimentellen Werte reduzieren. Nimmt man einen Parameter η im Bereich $\approx 0.3\text{\AA} - 0.5\text{\AA}$ an, so werden die Hydratationsenergien der Ionen sehr gut reproduziert. In Abb. 5.13 erkennt man, daß mit der Delokalisierung der Ladungsverteilung ΔW_{el} für kleine Werte von η zunächst leicht anwächst und erst für größere Vermischungen abnimmt. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß sich zwei entgegengesetzte Effekte ausbalancieren müssen. Auf der einen Seite führt die Ladungsvermischung zu einer Reduzierung des Überlapps zwischen Antwortfunktion und Formfaktor im Bereich des Maximums von $\chi(k, E_0)$, was zu einer Reduzierung von ΔW_{el} führt. Auf der anderen Seite wird durch die Ladungsvermischung das elektrische Feld in der nächsten Nähe des Ions im Vergleich zu dem BS-Modell reduziert, was zu einer Erhöhung des Maximums in der effektiven nichtlinearen Antwortfunktion, Gl. 5.26, führt und somit die Tendenz besitzt ΔW_{el} zu erhöhen. Diese Effekte führen zu dem nicht-monotonen Verhalten von ΔW_{el} in Abhängigkeit des Vermischungsparameters η .

5.9 Der makroskopische Limes: $k = 0$.

Um die nichtlineare dielektrische Antwort im makroskopischen Limes zu betrachten, ist es zunächst naheliegend, die Wellenzahl gegen Null streben zu lassen und ein homogenes externes elektrisches Feld, E_0 , anzunehmen. Dabei bestimmt man in der Simulation die vom Feld induzierte Polarisationsdichte, $\langle M \rangle_{E_0}$, in Richtung des externen Feldes [9]. Wenn man die Randbedingungen, die man in der Computersimulation verwenden muß, um die langreichweitigen Wechselwirkungen der molekularen Dipole zu berücksichtigen, mit einbezieht, so erhält man im Fall der Ewald Summationsmethode für die Beziehung zwischen der DK und der induzierten Polarisation [112, 114, 115, 116, 117]

$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{\langle M \rangle_{E_0}}{E_0} \quad (5.35)$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit der makroskopischen Gleichung, $1 - 1/\epsilon = 4\pi P/D$, wobei P und D die Beträge der makroskopischen Polarisation sowie die Induktion bezeichnen, so wird deutlich, daß die dielektrische Antwort auf das externe Feld um einen Faktor ϵ überhöht ist. Dies zeigt, daß in diesem Fall das externe Feld nicht mit Induktion identifiziert werden kann¹¹. In Ref.[57] wurde gezeigt, daß immer dann, wenn die Äquipotentialflächen der externen Ladungsverteilung mit der Symmetrie des Mediums übereinstimmen, das externe Feld gleich der dem Induktionsfeld ist, $E_0 = D$. In einem kubischen System, daß periodischen Randbedingungen unterworfen ist, kann diese Forderung für ein homogenes Feld nicht erfüllt werden. Die Äquipotentialflächen sind dabei stets senkrecht bzw. parallel zu den Systemumrandungen. Betrachtet man auf der anderen Seite ein sphärisches Ion, in einem unendlich ausgedehnten Medium (bzw. sehr groß gegenüber allen charakteristischen Längen), so kann man die Equipotentialflächen des ionischen Feldes als kommensurabel mit der System Symmetrie betrachten. In diesem Falle sollte also entsprechend $E_0 = D$ gelten. Bezogen auf das von einem Ion erzeugte Feld, sollte die induzierte Polarisation in etwa einen Faktor 80 kleiner sein, als $\langle M \rangle_{E_0}$, das durch Gl. 5.35 beschrieben wird. Trotzdem wird durch Gl. 5.35 die Möglichkeit gegeben, die makroskopische DK in Anwesenheit des äußeren Feldes zu bestimmen.

Um den Bereich von externen Feldern zu bestimmen, in dem die Polarisation linear auf das äußere Feld reagiert, wurden 11 Computer Simulationsläufe durchgeführt, in denen das Feld in einem Bereich zwischen $E_0 = 0.001 \text{ V/\AA}$ und $E_0 = 4 \text{ V/\AA}$ variiert wurde [9]. Dieses Intervall von externen Feldern entspricht einem Bereich von Wechselwirkungsenergien zwischen einem Wasserdipol und dem Feld von $4 \cdot 10^{-4} \text{ eV}$ und 1.6 eV und vari-

¹¹In Ref.[205] wurde gezeigt, daß im makroskopischen Fall $k = 0$ die Beziehung zwischen dem externen Feld und ϵ stark von den Randbedingungen abhängt, die man anwendet. So ergibt sich bspw. für die Reaktionsfeldmethode der Ausdruck

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \left[1 - \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{2(\epsilon_{RF} - 1)}{2\epsilon_{RF} + 1} \right]^{-1} = \frac{4\pi}{3} \frac{\langle M \rangle_{E_0}}{E_0},$$

wobei ϵ_{RF} die DK des umgebenden Mediums ist.

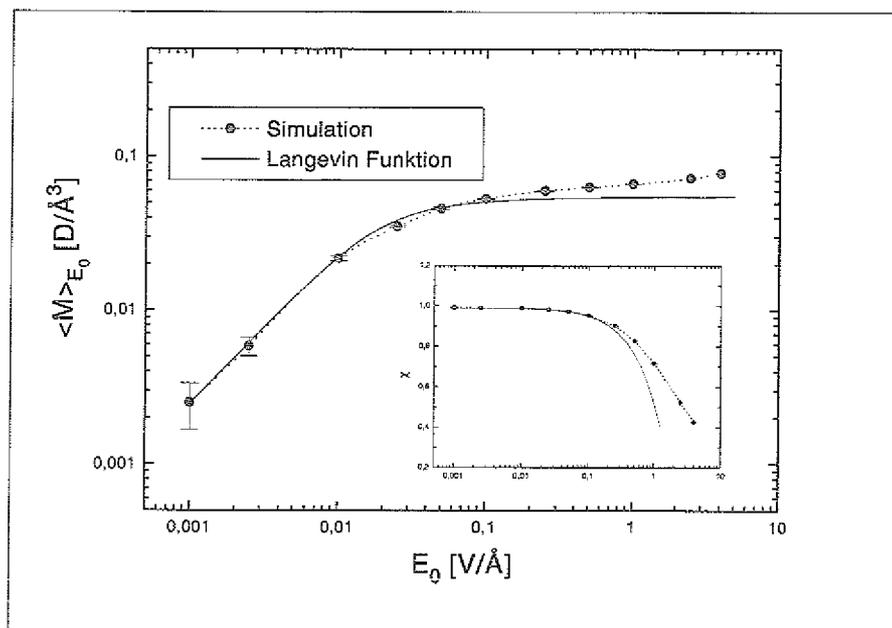


Abbildung 5.14: Die Dichte des totalen Dipolmomentes des Systems als Funktion der externen Feldstärke. Im Bereich kleiner Feldstärken folgt $\langle M \rangle_{E_0}$ einer Langevin Funktion $L(E_0) = A(\coth(BE_0) - 1/(BE_0))$ mit den Parametern $A = 2D/\text{\AA}$ und $B = 130\text{\AA}/V$. In starken Feldern weicht das Ergebnis von $L(E_0)$ ab, da sich das molekulare Dipolmoment ändert (aufgrund der sich ändernden Molekülgeometrie). Der Bildausschnitt zeigt die dielektrische Antwortfunktion, $\chi = 1 - 1/\epsilon$. Hierbei werden starke Abweichungen von dem linearen Fall erst für Feldstärken $E_0 > 0.1V/\text{\AA}$ beobachtet.

iert damit zwischen dem $\sim 1/100$ - und dem ~ 60 -fachen der thermischen Energie. Die Ergebnisse der Simulationen sind in Abb. 5.14 gezeigt, in dem die mittlere Dipoldichte als Funktion des externen Feldes dargestellt ist. Die Abweichung von dem linearen Verhalten beginnt dabei schon bei externen Feldstärken von $E_0 \approx 0.025 V/\text{\AA}$. Von diesen Feldstärken an reduziert sich die Steigung von $\langle M \rangle_{E_0}$ drastisch. Interessanterweise erreicht die Polarisationsdichte aber keinen Sättigungswert, sondern behält eine leicht positive Steigung. Dies ist offensichtlich ein Charakteristikum der Flexibilität der Moleküle. In starken elektrischen Feldern richten sich die Wassermoleküle mit ihren Dipolen in Richtung des Feldes aus, um die Dipol-Feld-Wechselwirkungsenergie ($W = -\mu E_0$) zu minimieren. Ein flexibles Molekül hat eine weitere Möglichkeit, die Wechselwirkungsenergie zu reduzieren, indem es das Dipolmoment erhöht durch eine Vergrößerung des intramolekularen $O-H$ -Abstandes und/oder durch Reduzierung des (H-O-H)-Winkels. In Tab. 5.3 sind die mittleren Dipolmomente in Abhängigkeit der Feldstärke aufgelistet. Für Felder $E_0 > 0.05 V/\text{\AA}$ erhöht sich das Dipolmoment kontinuierlich von seinem freien Wert $\mu = 1.97 D$ auf $\mu = 2.36 D$. Diese Erhöhung ist verbunden mit einer Vergrößerung der Bindungslänge d_{OH} von 0.975\AA auf 1.023\AA sowie

E_0 [V/Å]	ϵ	$\cos(\hat{\mu}\hat{\mathbf{E}}_0)$	$\langle\mu\rangle_{E_0}$ [D]
0.	80.0 (± 5)	≈ 0	1.97
0.001	95.3 (± 31)	0.04	1.97
0.01	82.7 (± 3.1)	0.35	1.97
0.05	35.6 (± 0.6)	0.67	1.98
0.1	21.1 (± 0.2)	0.81	1.98
0.5	5.7	0.94	2.02
1.0	3.5	0.96	2.07
2.5	2.1	0.98	2.21
4.0	1.7	0.99	2.36

Tabelle 5.3: Die makroskopische Dielektrizitätskonstante ϵ aus Gl. 5.35, die Orientierung des molekularen Dipolmoment Vektors μ , sowie der Mittelwert des molekularen Dipolmoments als eine Funktion der externen Feldstärke E_0 . Zum Vergleich ist ebenfalls der feldfreie Wert gezeigt, der mit Hilfe des FDT bestimmt wurde (s. Abschn. 4.5).

einer Verringerung des Winkels $\alpha = \angle(HOH)$ von $\alpha = 100.8^\circ$ auf $\alpha = 86.3^\circ$. Dieser Prozeß verläuft parallel mit stärkerer Orientierung der Dipole in Feldrichtung. In dem stärksten Feld ist die Orientierung der Dipole nahezu vollständig, i.e. $\cos(\mu\mathbf{E}_0) = 0.99$. Dies bedeutet, daß der einzige Freiheitsgrad auf den das Feld noch wirken kann, die interne molekulare Geometrie ist. Wenn man das Feld noch stärker erhöhen würde, könnte dies theoretisch zu einer Dissoziation des Moleküls führen. Die Dissoziationsenergie ($W_{diss} = 5.1$ eV [11]) liegt allerdings einen Faktor ~ 3.2 höher als die, im vorliegenden Fall, stärkste Wechselwirkungsenergie zwischen Dipolen und externem Feld. Hierbei muß man allerdings bemerken, daß in diesen starken Feldern sowohl das inter- als auch das intramolekulare Potential fehlerhaft werden, da elektronische Polarisierungseffekte eine wichtige Rolle spielen werden [208].

Es mag erstaunlich sein, daß dielektrische Sättigungseffekte bereits bei Feldern von $E_0 \approx 0.025$ V/Å auftreten. Bei diesen Feldstärken ist die thermische Energie noch um einen Faktor 5 größer als die korrespondierende Dipol-Feld-Energie, d.h. letztere ist einen Faktor ≈ 40 kleiner als die Wasserstoffbrückenbindungsenergie, die maßgeblich ist für die intermolekulare Struktur von Wasser. Dieses Ergebnis ist allerdings die Konsequenz, die sich aus Gl. 5.35 ergibt und die mit der überhöhten dielektrischen Antwort auf das externe Feld verknüpft ist. Vergleicht man dieses Resultat mit der dielektrischen Antwort im Falle $k \neq 0$, so sieht man, daß der Bereich der externen Feldstärke im Falle $k = 0$, in dem die Polarisierung linear ist, um einen Faktor von ≈ 80 reduziert ist. Dieses Ergebnis legt es nahe, daß für den Fall, in dem $E_0 = D$ gilt (bspw. sphärische Ionen), der lineare Bereich für $k = 0$ reskaliert werden kann.

Experimentell [11] wurde gefunden, daß in elektrischen Feldern $E \sim 0.001 \text{ V/Å}$ ¹² nichtlineare Effekte bereits erkennbar sind. Der beobachtete Effekt ist allerdings sehr klein, $-\Delta\epsilon/\epsilon \approx 1.5 \cdot 10^{-3}$. Da in den Computer Simulationen bei den kleinsten Feldern aufgrund der thermischen Schwankungen noch sehr große Fehlerbalken in der mittleren Polarisation vorhanden sind, macht sich ein so kleiner Effekt in den Resultaten noch nicht bemerkbar.

In einer Computer Simulation des SPC Wasser Modells [196] wurde eine externe Feldstärke von $E_0 \approx 0.04 \text{ V/Å}$ gefunden, bis zu der die Polarisation linear auf das externe Feld reagiert. Der kleine Unterschied kann daran liegen, daß SPC Wasser eine kleinere DK besitzt als BJH Wasser. Das bedeutet, daß die Polarisation des SPC Modells in Abhängigkeit des externen Feldes stets kleiner ist als für das BJH Modell und daher der lineare Bereich verschoben sein kann. Zum anderen wurde in Ref.[196] ein Reaktionsfeld, im Unterschied zur Ewald Summationsmethode im vorliegenden Fall, als Randbedingung benutzt, was ebenfalls einen Einfluß haben kann. Da das SPC Modell ein starres Wassermolekül darstellt, wurde für sehr starke Felder ein konstanter Wert der Polarisation eingenommen, was auf vollständige Ausrichtung der Moleküle in Richtung des Feldes schließen läßt.

5.10 Feldinduzierte Phasenübergänge

Es soll nun ein interessantes Phänomen betrachtet werden, daß bei den stärksten externen elektrischen Feldern aufgetreten ist: den Phasenübergang von flüssigem Wasser in eine eisartige Struktur [9]. Die Untersuchung dieses Phänomens beschränkt sich dabei auf homogene elektrische Felder, d.h. den Fall mit $k = 0$. Es soll aber bemerkt werden, daß das Phasenübergänge auch für $k \neq 0$ beobachtet worden sind. Mit der Steigerung der elektrischen Feldstärke richten sich die Moleküle immer stärker in Richtung des Feldes aus. Dies führt zu einer räumlichen Anisotropie, die verknüpft ist mit einer unterschiedlichen Beweglichkeit der Moleküle in die verschiedenen Richtungen. Dieser Sachverhalt spiegelt sich wieder in einer anisotropen Aufspaltung des Diffusionskoeffizienten D in einen zum Feld parallelen, D_{\parallel} , und einen senkrechten, D_{\perp} , Teil, wobei D_{\parallel} mit steigender Feldstärke kleiner wird als D_{\perp} . Interessanterweise entsteht aber keine amorphe Struktur, in der die Beweglichkeit der Moleküle immer stärker reduziert wird und somit *einfriert*, sondern es bilden sich senkrecht zum Feld parallel liegende Schichten von Wassermolekülen aus. Die Entwicklung dieser Schichten mit steigender Feldstärke kann in Abb. 5.15 betrachtet werden, wo die normierte Anzahldichte der Sauerstoff-Sites in Richtung des externen Feldes für mehrere Feldstärken dargestellt ist. Bis zu einer Feldstärke von $E_0 \approx 1 \text{ V/Å}$ ändert sich die mittlere Dichte, relativ zum feldfreien Fall, praktisch nicht. Die resultierenden Schwankungen sind eher statistischer Natur und sind ebenfalls für kleinere Feldstärken zu beobachten. Bei $E_0 = 2.5 \text{ V/Å}$ treten erste signifikante Oszillationen auf, die auf eine Strukturbildung deuten und bei der stärksten Feldstärke ($E_0 = 4 \text{ V/Å}$) sind die Oszillationen so

¹² $E = D - 4\pi P$ entspricht formell dem externen Feld in Gl. 5.35.

E_0 [V/Å]	$\langle n_{HB} \rangle$	$\langle U_{HB} \rangle$	$\langle U_{H_2O} \rangle$
0.	2.07	0.191	0.394
0.01	2.09	0.190	0.397
0.1	2.12	0.180	0.381
1.0	2.37	0.184	0.437
2.5	2.55	0.204	0.519
4.0	2.73	0.225	0.612

Tabelle 5.4: Die mittlere Anzahl der Wasserstoffbrücken pro Molekül, $\langle n_{HB} \rangle$, die mittlere Energie (in eV) einer Wasserstoffbrücke, $\langle U_{HB} \rangle$ sowie die mittlere potentielle Energie eines Wassermoleküls, $\langle U_{H_2O} \rangle$, als Funktion der externen Feldstärke E_0 .

E_0 [V/Å]	$\langle U_0 \rangle$ (p_0)	$\langle U_1 \rangle$ (p_1)	$\langle U_2 \rangle$ (p_2)	$\langle U_3 \rangle$ (p_3)	$\langle U_4 \rangle$ (p_4)	$\langle U_5 \rangle$ (p_5)
0.	0.0 (0.07)	0.193 (0.25)	0.191 (0.33)	0.190 (0.25)	0.189 (0.09)	0.180 (0.006)
0.01	0.0 (0.06)	0.191 (0.24)	0.190 (0.34)	0.190 (0.26)	0.188 (0.10)	0.179 (0.005)
0.1	0.0 (0.07)	0.181 (0.24)	0.180 (0.33)	0.179 (0.25)	0.177 (0.11)	0.166 (0.006)
1.0	0.0 (0.04)	0.184 (0.18)	0.184 (0.32)	0.184 (0.27)	0.185 (0.17)	0.167 (0.005)
2.5	0.0 (0.03)	0.204 (0.16)	0.204 (0.31)	0.203 (0.24)	0.205 (0.25)	0.186 (0.006)
4.0	0.0 (0.02)	0.226 (0.13)	0.225 (0.30)	0.225 (0.21)	0.224 (0.34)	0.204 (0.003)

Tabelle 5.5: Die Energie (in eV), die aufgebracht werden muß, um alle Wasserstoffbrücken aufzubrechen, in die ein Molekül involviert ist (Donor- und Akzeptorbindungen). Letztere ist gegeben durch $\langle U_{H_2O} \rangle = \sum p_i \langle U_i \rangle$, wobei p_i die Wahrscheinlichkeit ist, daß ein Molekül über i Wasserstoffbrücken zu seinen Nachbarn gebunden ist. $\langle U_i \rangle$ ist dabei die Wechselwirkungsenergie mit den i Nachbarn.

stark entwickelt, daß man von einer kompletten Separierung der einzelnen Schichten gegeneinander sprechen kann. Hierbei soll angemerkt werden, daß aufgrund von fehlenden Oberflächen und der Homogenität des externen Feldes die räumliche Position, an der sich die Schichten ausbilden, zufällig ist. Ähnliche Arten von Phasenübergängen wurden in anderen Systemen beobachtet [190, 197, 203], wobei eine kleinere kritische Feldstärke gefunden wurde. Diese lag zwischen 0.5 V/Å und 2 V/Å. Um auch einen langsam ablaufenden Phasenübergang beobachten zu können, wurden die Systeme mit den stärksten Feldern für eine Zeit von 500 ps simuliert. Die Dichtestruktur in Abb. 5.15 zeigt eine Mittelung über die letzten 50 ps. Daraus ist ersichtlich, daß bei Raumtemperatur die kritische Feldstärke für einen Phasenübergang in eine eisartige Struktur zwischen 2.5 V/Å und 4 V/Å liegt¹³. Es soll bemerkt werden, daß die

¹³Es sei angemerkt, daß diese Werte scheinbar unabhängig von dem unterschiedlichen Verhalten der dielektrischen Sättigung im Falle $k = 0$ und $k \neq 0$ sind, da für $k \neq 0$ bei vergleichbaren Feldstärken ebenfalls Phasenübergänge gefunden wurden.

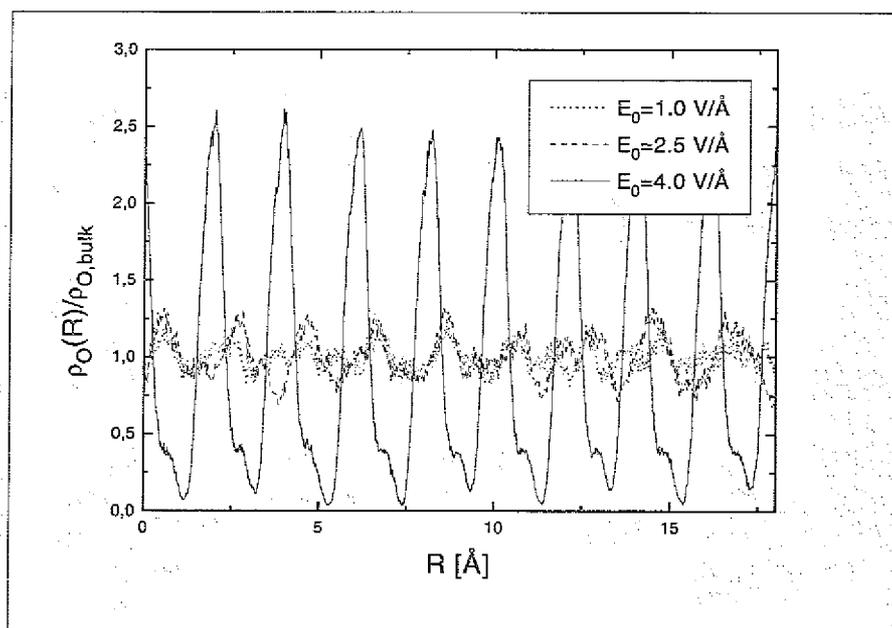


Abbildung 5.15: Die lokale Dichte der Sauerstoff-Sites, normiert auf den feldfreien Fall, gezeigt in Richtung des externen elektrischen Feldes, E_0 , für die 3 größten Feldstärken, die untersucht wurden.

Mittlung der Sauerstoffdichte im Laborsystem vorgenommen wurde. Da die Simulationen für ein periodisches System, ohne Oberflächen durchgeführt wurden, gibt es immer noch eine geringe Beweglichkeit der Moleküle in Richtung des Feldes, was einen nicht verschwindenden Diffusionskoeffizienten D_{\parallel} bedeutet. Allerdings ist D_{\parallel} einen Faktor ≈ 10 kleiner als der isotrope Diffusionskoeffizient im feldfreien Fall und auch sehr viel kleiner als D von unterkühltem Wasser [203]. Durch diese Art der Mittelung sind die Dichteoszillationen leicht *verschmiert*.

Um das kristallisierte System in seiner 3-dimensionalen Struktur zu betrachten, ist in den Figuren 5.16, 5.17 für das stärkste Feld eine 3-D Repräsentation der Simulationsbox gezeigt. In Abb. 5.16 ist eine Momentaufnahme, aus einer Sicht senkrecht zur Feldrichtung, nach 350 ps dargestellt. In dieser Darstellung ist die Schichtstruktur der benachbarten Molekülebenen mit parallel ausgerichteten Dipolmomenten sehr gut zu erkennen. Allerdings gibt es nicht nur in Richtung des elektrischen Feldes eine Ordnung der Moleküle, sondern ebenfalls senkrecht dazu, wie in Abb. 5.17 zu erkennen ist. Hier sind die vier benachbarten Schichten der linken Seite aus Abb. 5.16 nacheinander dargestellt. Auffällig sind die annähernd gleichen Abstände der Sauerstoff-Sites benachbarter Moleküle, sowie daß die Molekülebenen sämtlicher Moleküle in einer gemeinsamen Schicht in etwa parallel ausgerichtet sind. Die Ebenen der Moleküle in zwei benachbarten Schichten sind dagegen um 90° gegeneinander gedreht. Weiterhin liegen die Sauerstoff-Sites der zweiten Schicht zwischen den Sauerstoff-Sites der ersten Schicht in der dargestellten Projektion. Diese Art der Orientierung der Ebenen ändert sich annähernd periodisch. Es wird lediglich eine Ausnahme beobachtet, die

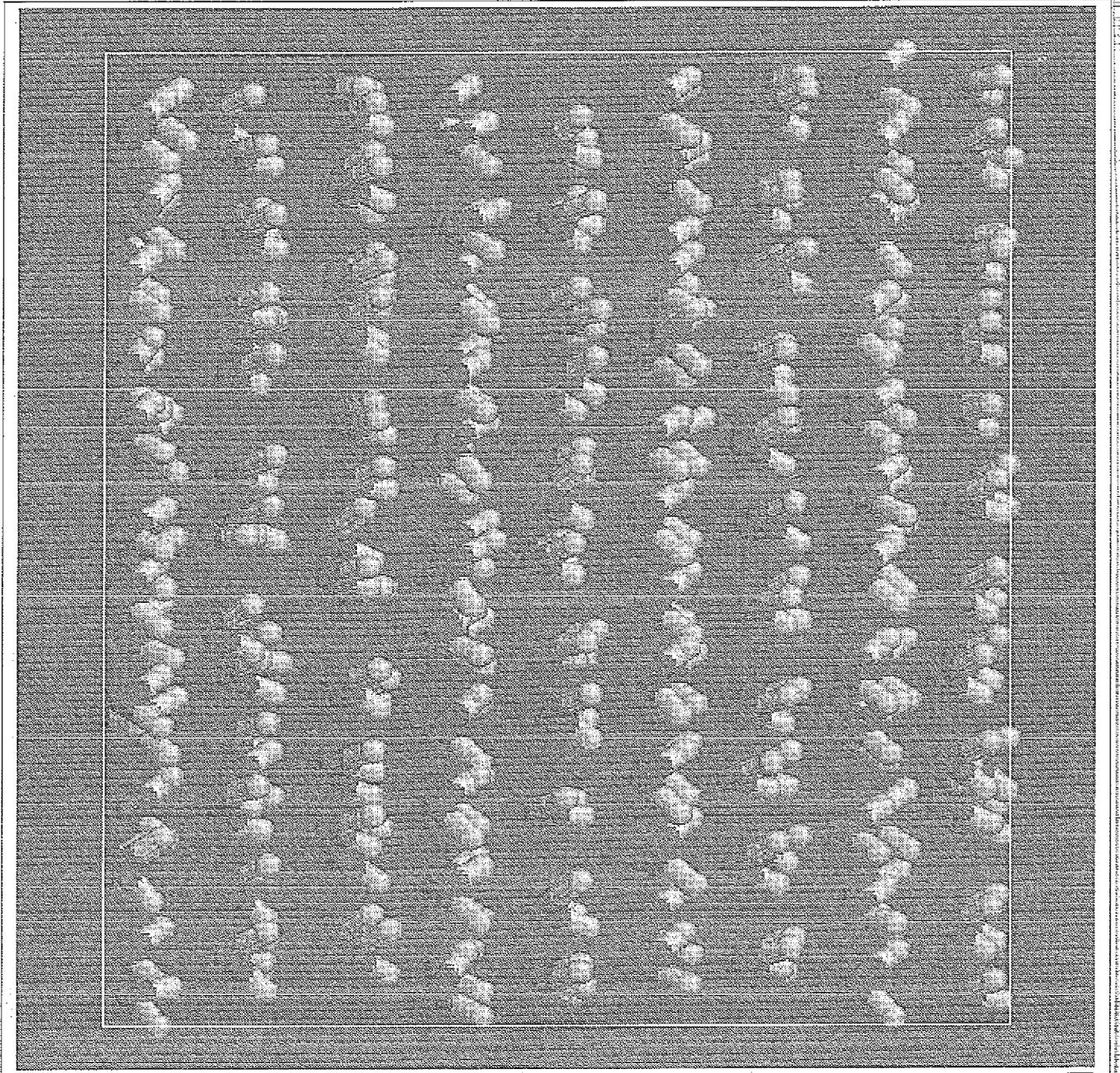
$E_0: \quad + \quad \longleftrightarrow \quad -$  $L_1 \quad L_2 \quad L_3 \quad L_4$

Abbildung 5.16: Momentaufnahme einer Konfiguration von Wassermolekülen, denen ein externes Feld $E_0 = 4V/\text{\AA}$ überlagert wurde. Der Blick ist senkrecht zum Feld. Bei dieser Feldstärke sind die Wassermoleküle vollständig in Richtung des Feldes ausgerichtet.

E_0 [V/Å]	d_{OH} [Å]	d_{HH} [Å]	$\alpha(HOH)$
0.	0.975	1.501	100.8
0.01	0.975	1.501	100.8
0.1	0.976	1.496	100.1
1.0	0.984	1.470	96.7
2.5	1.000	1.431	91.4
4.0	1.023	1.399	86.3

Tabelle 5.6: Die durchschnittlichen intramolekularen Abstände d_{OH} und d_{HH} sowie der mittlere Winkel $\angle(HOH)$ als Funktion der externen elektrischen Feldstärke E_0 .

ebenfalls in Abb. 5.17 zu sehen ist. Die molekularen Ebenen der zweiten und dritten Schicht (Fig. 5.17b,c) sind parallel zueinander. Dieser Effekt ist jedoch eindeutig auf die Geometrie der Simulationsbox zurückzuführen.

Wie aus Abb. 5.16 ersichtlich ist, läßt die Ausdehnung der Box eine Anzahl von 9 Schichten zu. Das bedeutet, daß es nicht möglich ist eine 2-Periodizität zu realisieren und somit zumindest zwei Schichten parallel zueinander oder gegenseitige Unordnung aufweisen müssen. Es scheint plausibel, daß zwei Schichten mit parallel zueinander orientierten Molekülebenen energetisch nicht so stabil sind, wie zwei gegeneinander um 90° verdrehte. In letzterer sind die Wasserstoff-Wasserstoff-Abstände benachbarter Moleküle maximiert, was die Wechselwirkungsenergie verringert. Es ist möglich, daß durch das Bestreben der Energieminimierung ein spontaner *Umklapp-Prozeß* der Molekülebenen um 90° eintreten kann. In einer Simulationsbox mit einer Seitenlänge, die eine 2-Periodizität erlaubt, würde man eine strenge Periodizität der Molekülschichten finden. Da das elektrische Feld die Moleküle in direkter Weise nur in der Richtung des Feldes beeinflussen kann, d.h. die molekularen Dipole ausrichtet, muß die Ordnung senkrecht zum Feld als ein sekundärer Effekt betrachtet werden. Dies kann nur durch eine Energieminimierung benachbarter, wasserstoffbrückengebundener Moleküle bewerkstelligt werden. Da die Beweglichkeit der Moleküle zwar reduziert, aber ungleich Null ist, können die Moleküle innerhalb der Schichten die energetisch optimale Konfiguration einnehmen. Diese besteht in der Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung unter gleichzeitiger Maximierung des Wasserstoff-Wasserstoff-Abstandes benachbarter Moleküle. Um den Einfluß der Wasserstoffbrücken auf die Strukturbildung zu untersuchen, wurden die Bindungsenergien sowie die Anzahl der Wasserstoffbrücken pro Molekül analysiert. Als Kriterium für die Existenz einer Wasserstoffbrücke wurde die geometrische Definition benutzt, die in Ref.[209] vorgeschlagen wurde. Eine Konfiguration wird demzufolge als wasserstoffbrückengebunden betrachtet, wenn der intermolekulare $O-O$ -Abstand größer ist als 3.35 \AA und der Winkel, der durch die intramolekularen $O-H$ - sowie intermolekularen $O-O$ -Vektoren gebildet wird, kleiner als 20° ist. Wie in Tab. 5.5 zu sehen ist, ist die Bindungsenergie, $\langle U_{HB} \rangle$,

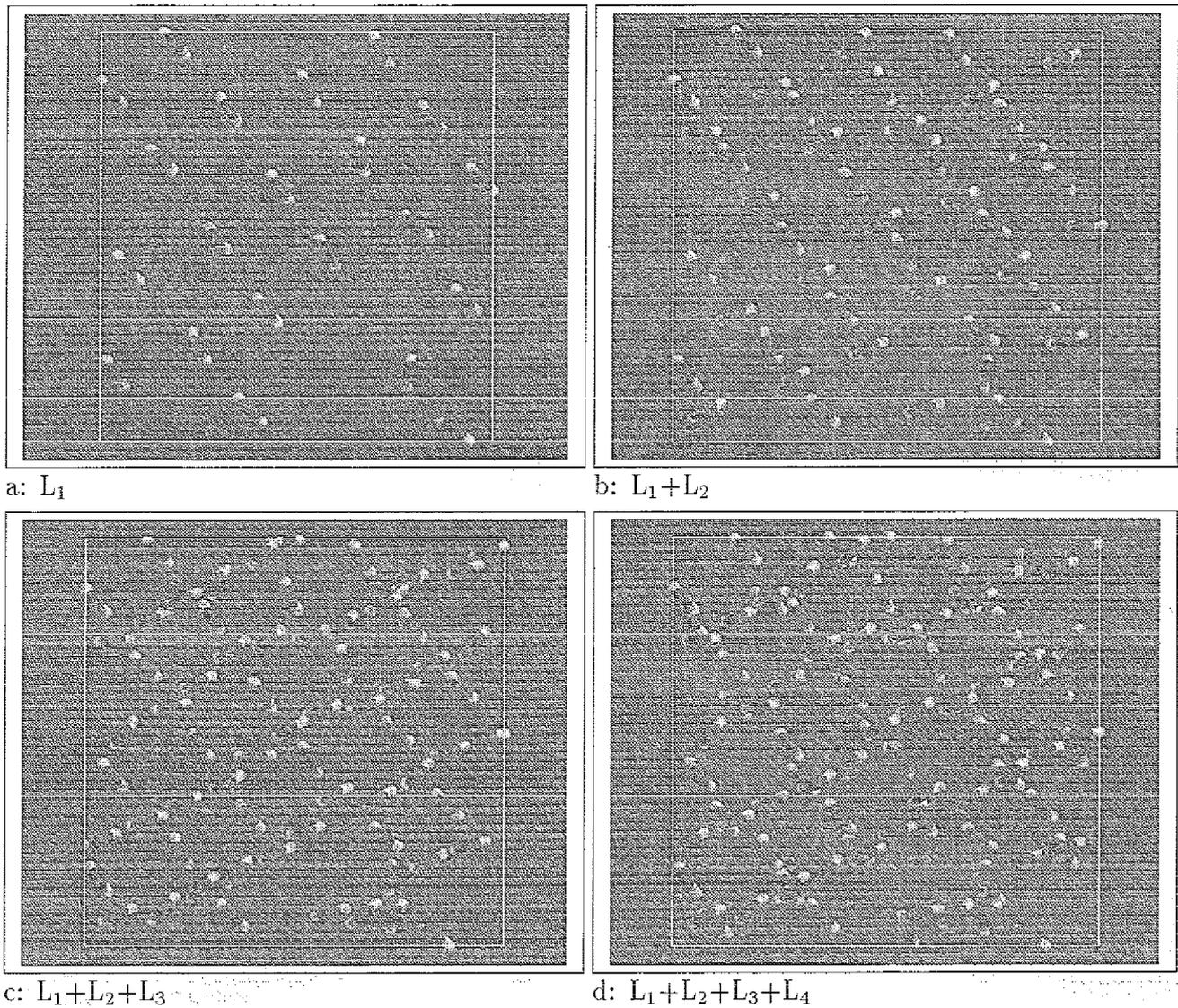


Abbildung 5.17: Die gleiche Konfiguration wie in Abb. 5.16, jedoch mit Sicht in Richtung des Feldes. Die Bilder a-d zeigen die Schichtstruktur der Lagen L_1-L_4 (vergl. Abb. 5.16) senkrecht zum Feld. Hierbei ist zu bemerken, daß die Moleküle der Lagen L_2 und L_3 dieselbe Orientierung der Normalenvektoren der molekularen Ebene besitzen, was auf einen Effekt der Simulationsboxgröße zurückzuführen ist (siehe Text).

einer einzelnen Wasserstoffbrücke in dem stärksten elektrischen Feld um $\approx 17\%$ stärker als in dem kleinsten Feld, in dem sie $\langle U_{HB} \rangle = 0.191 \text{ eV}$ beträgt. Es fällt auf, daß $\langle U_{HB} \rangle$ keine monoton ansteigende Funktion des externen Feldes ist. Bei einer Feldstärke von $E_0 = 0.1 \text{ V/\AA}$ besitzt $\langle U_{HB} \rangle$ ein Minimum. Der Prozeß der molekularen Umorientierung, bei dem die Dipole aus ihrer feldfreien Koordination, parallel zum Feld ausgerichtet werden, ist mit einem energetisch ungünstigen Zwischenzustand verbunden. Dieser Zwischenzustand ist dadurch charakterisiert, daß die Dipol-Dipol-Wechselwirkung dieselbe Größenordnung besitzt die Dipol-Feld-Wechselwirkung. Oberhalb dieser Energieschwelle kann das externe Feld die Dipole in eine parallele Geometrie zwingen und die geometrische Struktur wird mehr und mehr durch das externe Feld determiniert. Auf der intermolekularen Potentialfläche entspricht dies einem lokalen Maximum, nach dem die Moleküle wieder in einen energetisch günstigeren Zustand übergehen. Dieser ist gekennzeichnet neben einer erhöhten Wasserstoffbrücken Koordinationszahl, n_{HB} , gegenüber dem feldfreien Fall auch durch eine erhöhte Energie, $\langle U_{H_2O} \rangle$, um ein Wassermolekül aus allen Wasserstoffbrücken zu lösen, in die es involviert ist. Letztere wird bestimmt durch $\langle U_{H_2O} \rangle = \sum_i p_i \langle U_i \rangle$, wobei p_i die Wahrscheinlichkeit dafür ist, ein Molekül in einer Konfiguration zu finden, in der es in i Wasserstoffbrücken involviert ist und $\langle U_i \rangle$ ist die Bindungsenergie des Moleküls in dieser Koordinierung. Die p_i 's und $\langle U_i \rangle$ sind ebenfalls in Tab. 5.5 dargestellt. Dabei wird deutlich, daß die Wahrscheinlichkeit für ein Wassermolekül 4 Wasserstoffbrücken auszubilden stark erhöht wird. Auf der anderen Seite gibt es in dem stärksten Feld nur noch ca. 2 Moleküle, die nicht Wasserstoffbrücken gebunden sind ($p_0 = 0.01$). Für alle Konfigurationsenergien ($\langle U_i \rangle$) beobachtet man bei $E_0 = 0.1 \text{ V/\AA}$ ein energetisches Maximum. Da die Beweglichkeit der Moleküle senkrecht zum Feld weniger stark unterdrückt ist als parallel zum Feld, können sich die Moleküle innerhalb der Schichtstruktur in eine energetisch optimale Struktur ordnen, die hauptsächlich durch Wasserstoffbrücken stabilisiert wird.

5.11 Dynamisches Verhalten

5.11.1 Molekulare Translation

Die molekulare translatorische Bewegung kann charakterisiert werden durch die normierte Autokorrelationsfunktion der Komponenten der Schwerpunktschwindigkeiten im Laborsystem, die sich berechnen durch

$$C_\alpha(t) = \frac{1}{NN_t} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N_t} \frac{v_{i,\alpha}(t + \tau_i) v_{i,\alpha}(\tau_i)}{|v_{i,\alpha}(\tau_i)|^2} \quad (5.36)$$

Hierbei ist N_t die Anzahl der zeitlichen Mittelungen und τ_i ein beliebiger Zeitpunkt der Trajektorie. N ist die Anzahl der Moleküle und $\alpha = x, y, z$ sind die kartesischen Koordinaten. Die spektrale Darstellung wird dann durch eine Fouriertransformation gewonnen.

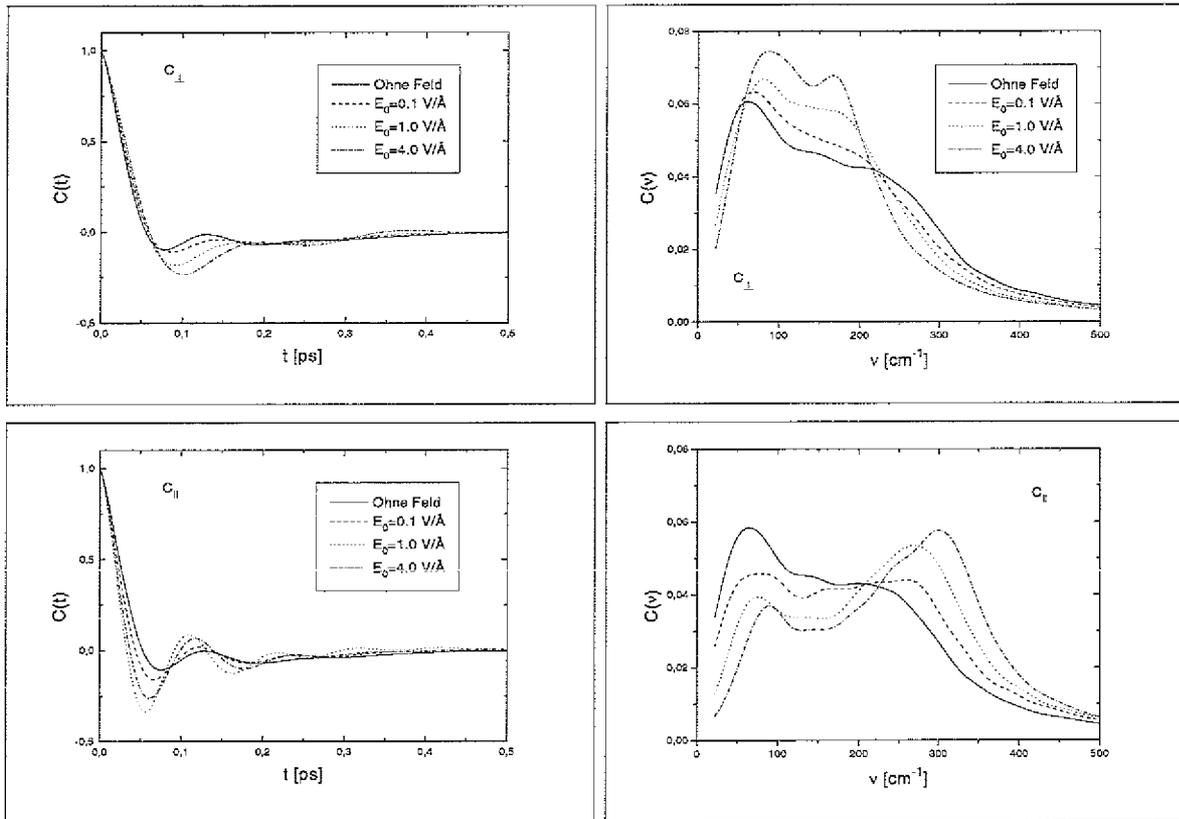


Abbildung 5.18: Die normierten Autokorrelationsfunktionen der Schwerpunktschwindigkeit (links) sowie deren Frequenzspektren (rechts), parallel (||) und senkrecht (\perp) zum externen Feld. Verglichen sind die Ergebnisse mit dem feldfreien Fall.

$$C_{\alpha}(\omega) = 2 \int_0^{\infty} dt C_{\alpha}(t) \cos \omega t \quad (5.37)$$

Bei Anwesenheit der elektrischen Felder ist es sinnvoll zwischen den Anteilen parallel (||) und senkrecht (\perp) zu dem Feld zu unterscheiden. Für den vorliegenden Fall, wo E_0 in x -Richtung liegt, ist $C_{||} = C_x$ und $C_{\perp} = (C_y + C_z)/2$. Diese beiden Anteile sind in Abb. 5.18 für den feldfreien Fall sowie für einige elektrische Felder dargestellt. In dem feldfreien Fall müssen die Ergebnisse übereinstimmen, da das System isotrop ist und sich die translatorischen Eigenschaften nicht unterscheiden sollten. In diesem Falle findet man ein Maximum bei $\nu \approx 50 \text{ cm}^{-1}$, welches den intermolekularen $O - O - O$ Schwingungen zugeschrieben wird [210]. Das breite Frequenzband bei $\nu \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ wird als Schwingung benachbarter $O - O$ -Sites interpretiert [210, 211]. Für elektrische Felder $E_0 > 0.1 \text{ V/\AA}$ weisen die translatorischen Bewegungen einen anisotropen Charakter auf. In Abschn. 5.9 wurde gefunden, daß diese Feldstärke einen Schwellenwert für die Umorientierung der molekularen Dipole in Feldrichtung darstellt. Ab dieser Feldstärke zeigt die parallele Komponente einen markanten Beitrag bei $\nu \approx 300 \text{ cm}^{-1}$, der mit wachsender Feldstärke zu höheren Frequenzen verschoben wird. Auf der an-

deren Seite wird der Beitrag bei $\nu = 50 \text{ cm}^{-1}$ stark reduziert. Für die größte Feldstärke beträgt er nur noch ca. 60% des feldfreien Wertes. Das Maximum dieses Anteils wird dabei ebenfalls zu höheren Frequenzen, auf $\nu \approx 90 \text{ cm}^{-1}$ verschoben. Eine hierzu gegensätzliche Entwicklung ist in der senkrechten Komponente, C_{\perp} , zu beobachten. Der Anteil bei hohen Frequenzen ($\nu = 200 \text{ cm}^{-1}$) wird stark reduziert. Auf der anderen Seite erhöht sich der Anteil bei kleinen Frequenzen, wobei in dem größten Feld zwei voneinander getrennte Maxima sich ausbilden; bei $\nu \approx 90 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu \approx 170 \text{ cm}^{-1}$.

Um diese Spektren zu verstehen, ist es sinnvoll, die anisotropen Translationsbewegungen der einzelnen Moleküle zu betrachten [9], d.h. die Geschwindigkeits-Korrelationsfunktionen der Schwerpunktsbewegung in Richtung der *lokalen* Molekülkoordinaten ξ, η, ζ , wobei ξ senkrecht auf der Molekülebene steht, ζ in Richtung des Dipols zeigt und η senkrecht zu ζ in der Molekülebene liegt. Die spektralen Darstellungen der Korrelationsfunktionen sind ebenfalls in Abb. 5.19 gezeigt.

Im feldfreien Fall besitzen alle drei Komponenten den niederfrequenten Anteil bei $\nu = 50 \text{ cm}^{-1}$, d.h. die Anwesenheit der $O - O - O$ -Vibrationen ist unabhängig von der molekularen Orientierung. Jedoch sind die Intensitäten in den verschiedenen Richtungen unterschiedlich. In der C_{ξ} -Komponente ist dieser Beitrag dominant. Die Komponente der $O - O$ -Vibrationen bei 200 cm^{-1} ist dabei stark reduziert im Vergleich zu der isotropen Funktion. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Sauerstoff-Sites der *Akzeptor Bindungen* (Wasserstoffbrücken-Bindungen von Wasserstoff-Sites benachbarter Moleküle zu dem Sauerstoff) schlecht lokalisiert sind. Dies wird sehr deutlich in einer dreidimensionalen Darstellung der lokalen Sauerstoffverteilung um ein Molekül, wie sie in Refs.[212, 213] gezeigt wurde.

Die C_{η} Komponente gleicht annähernd dem isotropen Fall, d.h. $C_{\parallel, \perp}$ im feldfreien Fall, hat aber etwas erhöhte Beiträge bei höheren Frequenzen. In der C_{ζ} -Komponente beobachtet man einen starken Beitrag bei relativ hohen Frequenzen, $\nu \approx 260 \text{ cm}^{-1}$. Die Eigenschaft von C_{η} und C_{ζ} , bei höheren Frequenzen stärkere Beiträge zu haben, als C_{ξ} , ist die Signatur davon, daß die *Donator Bindungen* (Wasserstoffbrücken-Bindungen der Sauerstoff-Sites benachbarter Moleküle zu dem Wasserstoff) sehr gut lokalisiert sind [212, 213] und daher im Mittel eine relativ stabile Potentialfläche¹⁴ bilden. Die Unterschiede, die zwischen C_{η} und C_{ζ} beobachtet werden sind demnach vermutlich auf die räumliche Anisotropie der Potentialfläche der Wasserstoffbrücken-Bindungen zurückzuführen. Betrachtet man die anisotropen Korrelationsfunktionen, $C_{\xi, \eta, \zeta}$, für die Fälle mit überlagertem externen Feld, so beobachtet man die Tendenz, daß sich die Maxima bei $\nu = 50 \text{ cm}^{-1}$ zu höheren Frequenzen verschieben. Dieselbe Tendenz ist für die hohen Frequenzanteile in C_{ζ} zu beobachten. In C_{ξ} und C_{η} wird der höhere Frequenzanteil kaum verschoben, sondern eher verstärkt. Vergleicht man diese Spektren mit denen von C_{\parallel} und C_{\perp} , so wird deutlich, daß die starken Änderungen damit zu erklären sind, daß sich die molekularen Dipole in Richtung des Feldes orientieren. In starken

¹⁴Die funktionelle Form der Wechselwirkungspotentiale wird während der Simulation nicht geändert. Der Begriff Potentialfläche wird hier in dem Sinne gebraucht, daß sich die mittlere gegenseitige Orientierung der Moleküle als Funktion des externen Feldes ändert, wodurch das mittlere Wechselwirkungspotential eines Moleküls mit seinen Nachbarn verschoben wird.

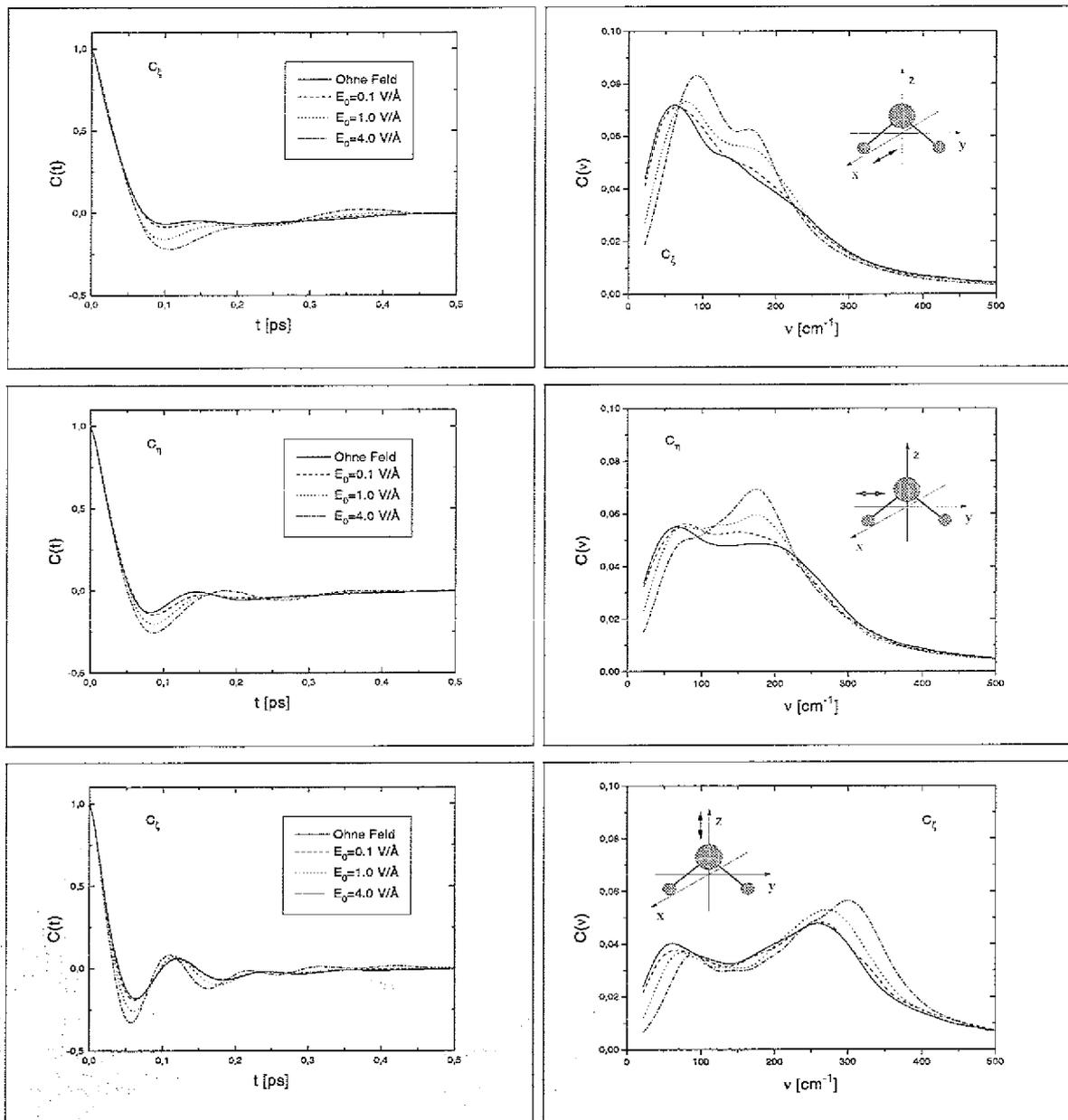


Abbildung 5.19: Die Autokorrelationsfunktionen der *anisotropen* Schwerpunktgeschwindigkeit (links) sowie deren Frequenzspektren (rechts), in Richtung der lokalen Koordinatenachsen des Moleküls. Verglichen sind die Ergebnisse mit dem feldfreien Fall.

externen Feldern spiegelt sich dabei in C_{\parallel} die C_{ζ} -Komponente wider, während sich C_{\parallel} aus C_{ξ} und C_{η} zusammensetzt.

5.11.2 Librationsbewegungen

Um die molekularen Librationsbewegungen zu beschreiben, soll hier ein Verfahren benutzt werden, daß in Ref.[214] vorgeschlagen wurde. Hierbei wird angenommen, daß die Librationen durch die großen Bewegungen der Wasserstoff-Sites leicht identifiziert werden können (was plausibel ist, da der Sauerstoff sehr nahe am molekularen Schwerpunkt liegt). Dabei werden die Beträge der Wasserstoff-Geschwindigkeiten in der Molekülebene senkrecht zu den $O - H_i$ -Verbindungsvektoren gebildet, $u_{i,\perp}^p$, sowie der Betrag der Geschwindigkeiten in Richtung des Normalenvektors der Molekülebene, u_i^n . Um die drei Librationsbewegungen R_{ξ} , R_{η} und R_{ζ} um die molekularen Axen ξ, η, ζ zu charakterisieren, werden die Größen

$$R_{\xi} = u_{1,\perp}^p - u_{2,\perp}^p \quad (5.38)$$

$$R_{\eta} = u_1^n + u_2^n \quad (5.39)$$

$$R_{\zeta} = u_1^n - u_2^n \quad (5.40)$$

berechnet und ihre Autokorrelationen, $\langle R_{\alpha}(t)R_{\alpha}(0) \rangle$, sowie ihre Spektraldarstellung bestimmt. In Abb. 5.20 sind die Ergebnisse für den feldfreien Fall sowie für überlagerte elektrische Felder dargestellt. Im feldfreien Fall liegen die Frequenzen der Maxima bei $\nu_{R_{\xi}} = 415 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{R_{\eta}} = 590 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{R_{\zeta}} = 440 \text{ cm}^{-1}$, welche etwas kleiner sind, als im Experiment gefunden wird [211]. Die Überlagerung eines externen Feldes führt zu einer Erhöhung der Peakfrequenzen in den R_{ξ} und R_{η} Komponenten. Hierbei zeigt die Frequenzverschiebung eine annähernd quadratische Abhängigkeit von der externen Feldstärke. Zudem wird die Frequenzverteilung schmaler und steiler, was darauf hinweist, daß die Zeitkorrelationsfunktionen schwächer gedämpft sind und somit die libratorischen Bewegungen stärker korreliert sind. Die beobachtete Blauverschiebung, $\Delta\nu$, in den Frequenzen ist beträchtlich: sie beträgt zwischen dem feldfreien Fall und der Feldstärke $E_0 = 4 \text{ V/\AA}$ $\Delta\nu_{R_{\xi}} = 305 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\nu_{R_{\eta}} = 370 \text{ cm}^{-1}$. In dem stärksten elektrischen Feld, in dem das Wasser in eine geordnete, kristalline Phase übergegangen ist, sind die Maxima Frequenzen von R_{ξ} und R_{η} vergleichbar mit denen, die man experimentell für Eis I beobachtet [215, 216].

Ein hiervon abweichendes Verhalten wird für die R_{ζ} Komponente beobachtet. In dieser Komponente sind die rotatorischen Oszillationen um den molekularen Dipol gerichtet, der sich in den stärksten Feldern in Richtung des Feldes ausrichtet. Die Peakfrequenz bleibt annähernd unverändert mit variierender Feldstärke. Eine genauere Betrachtung zeigt, daß die Frequenz zunächst leicht abnimmt und dann wieder ansteigt, wobei $\Delta\nu_{R_{\zeta}} = 40 \text{ cm}^{-1}$ verglichen mit den anderen Komponenten sehr klein ist. Das Minimum in der Frequenz befindet sich bei einer Feldstärke von $E_0 \approx 0.1 \text{ V/\AA}$ und

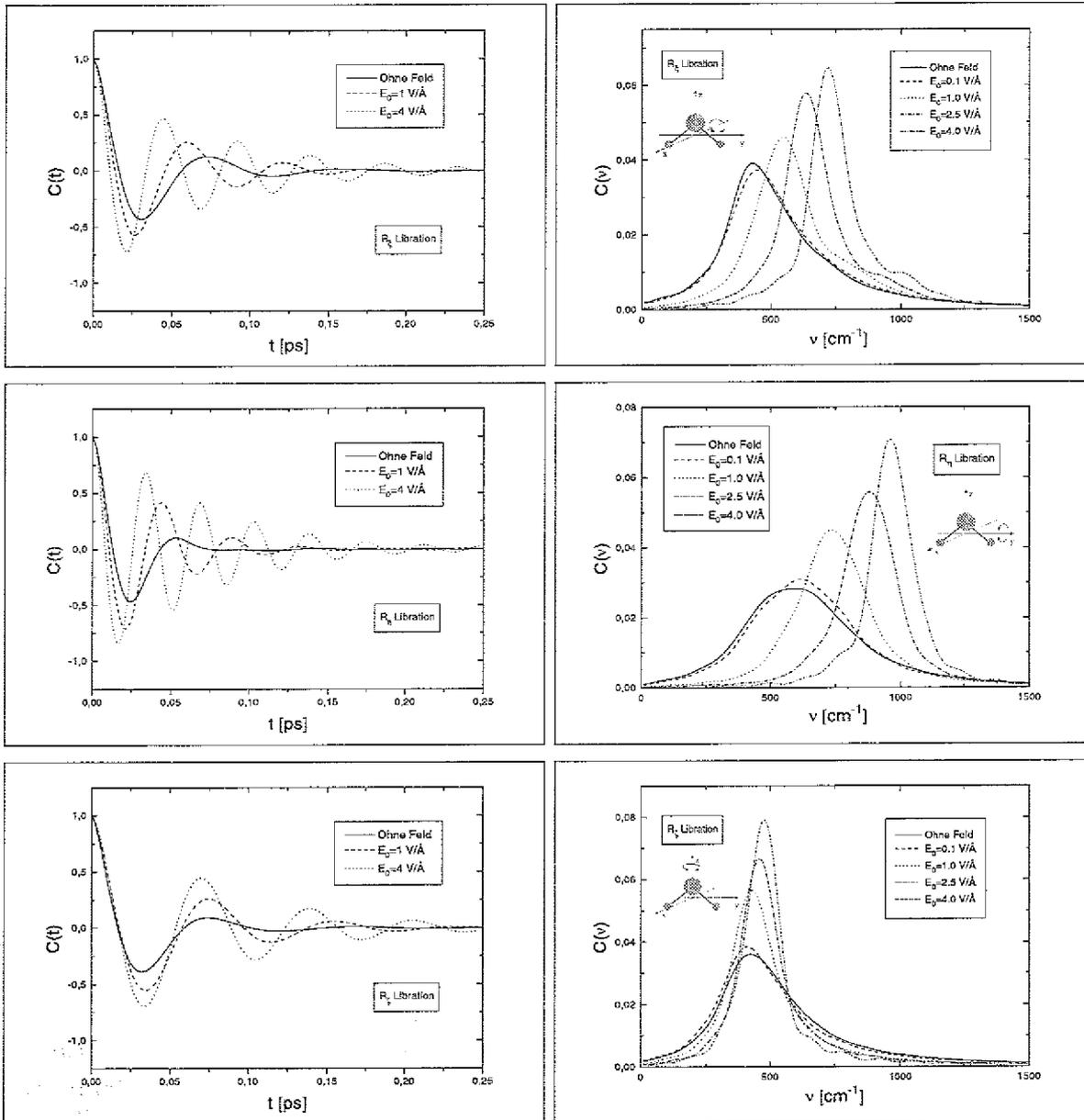


Abbildung 5.20: Die normierte Autokorrelationsfunktionen der molekularen Librationsbewegungen (links) sowie deren Frequenzspektren (rechts) verglichen für mehrere elektrische Feldstärken. Als Referenz sind ebenfalls Ergebnisse aus einer feldfreien Rechnung gezeigt.

kann somit mit der molekularen Umorientierung verbunden sein (vergl. Abschn. 5.10). Ebenfalls beobachtet man eine Aufteilung und Verschmälerung des Spektrums mit steigender Feldstärke, was wiederum auf stärker miteinander korrelierte Bewegungen hindeutet.

Es soll hier zunächst eine qualitative Erklärung für die Resultate gegeben werden. Das externe Feld versucht die Dipole parallel auszurichten. Auf die Librationsbewegungen, die die dipolare Achse aus der Feldrichtung herausbewegen, wirkt das externe Feld somit als zusätzliche Rückstellkraft, die mit steigender Feldstärke größer wird. Dies bedeutet, daß die Potentialfläche für die R_ξ und R_η Komponenten steiler wird und somit deren Frequenz erhöht wird. Dies ist unterschiedlich für die R_ζ Komponente, bei der die Orientierung des Dipolmomentes nicht verändert wird. Für den Fall, daß der Dipol parallel zu dem Feld steht, sind die R_ζ -Librationsbewegungen senkrecht zum Feld gerichtet und somit ist die Potentialfläche nicht verändert. Das trotzdem eine kleine Frequenzverschiebung beobachtet wird, kann das Resultat der lateralen Ordnung der Moleküle sein, die dadurch in eine stärkere Bindungskonfiguration eingehen. Durch die reduzierte Beweglichkeit der Moleküle werden die Potentialflächen der Librationsbewegungen nicht so schnell verändert wie im feldfreien Fall, was zu stabileren und somit stärker korrelierten Bewegungen führt. Eine kleine Frequenzerhöhung ist ebenfalls durch die Abnahme der intramolekularen $H-H$ -Abstände zu erklären (vergl. Tab. 5.6), was zu einer Verkleinerung des Trägheitsmomentes um die ζ -Achse führt.

5.11.3 Normalmoden

Um die intramolekularen Oszillationen zu analysieren, soll ein ähnliches Verfahren angewandt werden wie in Abschn. 5.11.2 [217]. Die Normalmoden des Wassermoleküls werden dabei wiederum nur durch Kombination der Wasserstoffbewegungen approximiert. Hierbei werden zusätzlich zu $u_{i,\perp}^p$ die Beträge der Wasserstoff Geschwindigkeiten in der Molekülebene in Richtung des $O-H_i$ -Verbindungsvektors bestimmt. Die Geschwindigkeitskomponenten der Normalmoden werden dabei durch die folgenden Größen charakterisiert

$$V_1 = u_{1,\parallel}^p + u_{2,\parallel}^p \quad (5.41)$$

$$V_2 = u_{1,\parallel}^p - u_{2,\parallel}^p \quad (5.42)$$

$$V_3 = u_{1,\perp}^p + u_{2,\perp}^p \quad (5.43)$$

Die Spektren der Normalmoden werden dann durch eine Fourier Transformation der Zeitkorrelationsfunktionen der V_i bestimmt. Hierbei sind die symmetrische Streck-schwingung (ss, *symmetric stretch*) durch $\langle V_1(t)V_1(0) \rangle$, die asymmetrische Streck-schwingung (as, *asymmetric stretch*) durch $\langle V_2(t)V_2(0) \rangle$ und die Biegeschwingung (b, *bending*)

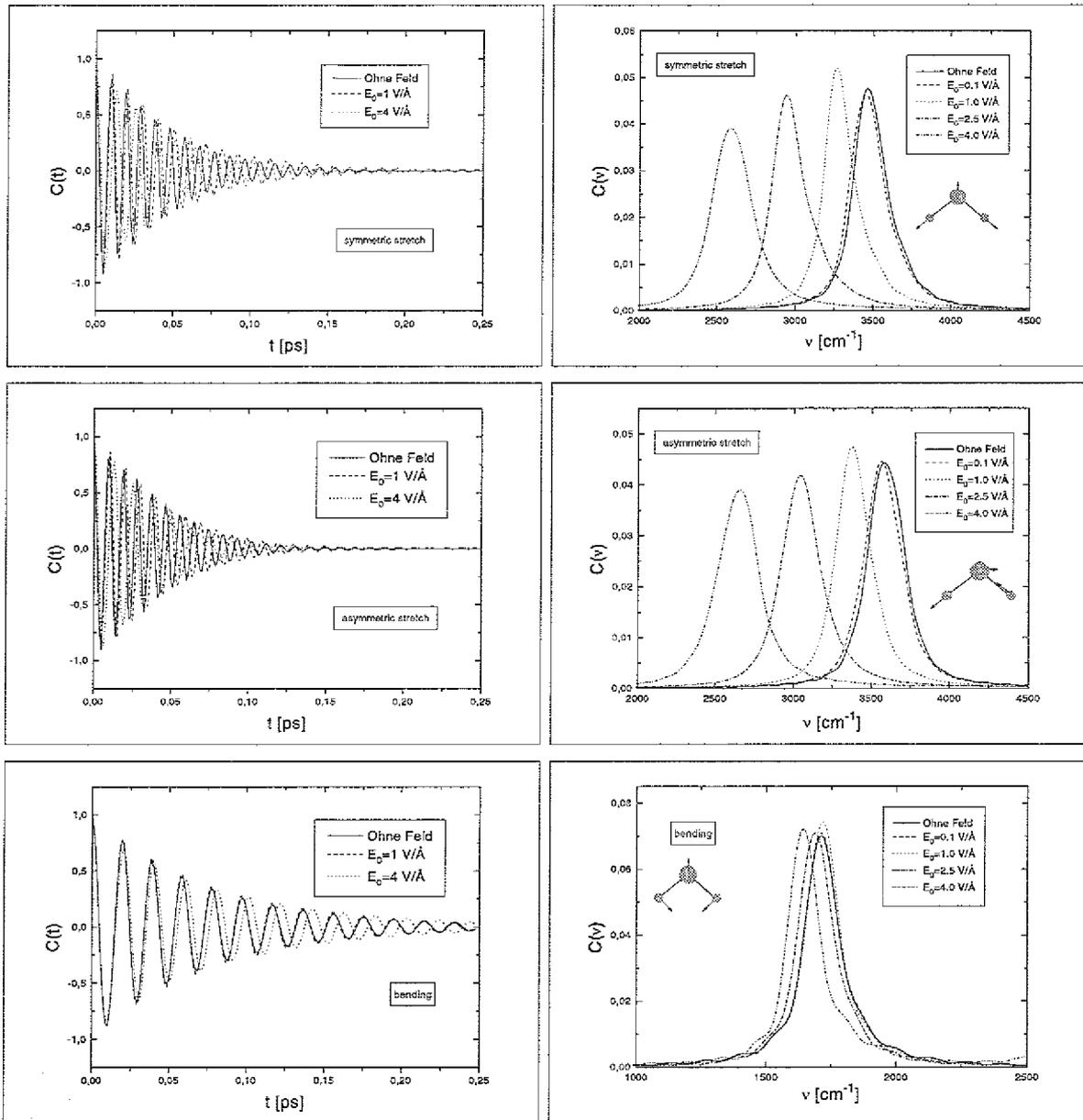


Abbildung 5.21: Die normierte Geschwindigkeits Autokorrelationsfunktionen (links) der Normalmoden Schwingungen (symmetrische und antisymmetrische Streckschwingung und Biegeschwingung) der Moleküle und deren Frequenzspektren (rechts), verglichen für mehrere Feldstärken. Als Referenzkurven sind ebenfalls Ergebnisse aus dem feldfreien Fall gezeigt.

mode) durch $\langle V_3(t)V_3(0) \rangle$ charakterisiert. In Abb. 5.21 sind die Spektren der Normalmoden für den feldfreien Fall und einige überlagerte Felder gezeigt [9]. Im Vergleich zu den Librationsmoden beobachtet man einen gegenteiligen Effekt. Mit wachsender Feldstärke verschiebt sich das Frequenzmaximum der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung zu kleineren Frequenzen, wobei die Peakfrequenz wiederum quadratisch von der elektrischen Feldstärke abhängt. Im feldfreien Fall befinden sich die Peakfrequenzen bei $\nu_{ss} = 3480 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as} = 3600 \text{ cm}^{-1}$ sowie $\nu_b = 1710 \text{ cm}^{-1}$, was sich in guter Übereinstimmung mit dem Experiment befindet [211]. Die Frequenzen der Streckschwingungen werden vom feldfreien Fall zum stärksten externen Feld, $E_0 = 4 \text{ V/\AA}$, stark *rotverschoben*, mit den Frequenzintervallen $\Delta\nu_{ss} \approx 890 \text{ cm}^{-1}$ sowie $\Delta\nu_{as} \approx 950 \text{ cm}^{-1}$, d.h. die intramolekularen Schwingungen werden beträchtlich verlangsamt. Die Breite der Frequenzverteilung bleibt dabei nahezu unverändert. Dies bedeutet, daß die Dekorrelationszeit der Bewegungen nicht geändert wird. Das beobachtete Verhalten kann als Ausdruck des anharmonischen intramolekularen Potentials verstanden werden.

Der Einfachheit halber kann man ein Morse-Potential [218] betrachten. Dies ist für kleine Abstände zweier Sites stark abstoßend und für große Site-Site-Abstände nimmt es einen konstanten Wert an. Die Wirkung des elektrischen Feldes auf das Wechselwirkungspotential, in dem sich zwei entgegengesetzt geladene Teilchen bewegen, besteht darin, die Potentialfläche für kleine gegenseitige Abstände aufzusteilen und für große Distanzen abzuflachen (siehe auch Abb. 5.22). Dies führt auf der einen Seite zu einer durchschnittlichen Vergrößerung der Site-Site-Abstände und zum anderen, da das Potential für große Distanzen *aufgeweicht* ist, zu einer Frequenzerniedrigung.

Betrachtet man die Biegeschwingung, so zeigt sich für das stärkste elektrische Feld lediglich eine Frequenzverschiebung relativ zum feldfreien Fall von $\Delta\nu_b \approx 50 \text{ cm}^{-1}$ hin zu kleineren Frequenzen. Dieses Verhalten kann verstanden werden, wenn man die Biegeschwingung als Bewegung der gleich geladenen Wasserstoff-Sites betrachtet. Dadurch, daß beide Sites dieselbe Partiaalladung tragen, wird die potentielle Wechselwirkungsenergie zwar angehoben, aber die Form der Potentialfläche wird nicht geändert, was keinen Anlaß zu einer Frequenzverschiebung bzw. Abstandsänderung gibt. Die Tatsache, daß eine kleine Frequenzverschiebung beobachtet wird, ist vermutlich auf das 3-Körper-Potential zurückzuführen, daß in dem Simulationsmodell verwendet wurde. Werden die $O - H$ -Bewegungen geändert, so hat das auch Auswirkungen auf die $H - H$ -Bewegungen. Da sich der $H - H$ -Abstand verändert mit wachsender Feldstärke, kann nicht direkt mit der $H - H$ -Wechselwirkung in Verbindung gebracht werden, sondern hängt eher damit zusammen, daß – bei ausgerichtetem Dipolvektor in Feldrichtung – durch das elektrische Feld, die $O - H$ -Vektoren des Moleküls in Feldrichtung bewegt werden. Dieser Effekt ist verbunden mit einer Erhöhung des molekularen Dipolmomentes.

Das aus der Simulation gefundene Ergebnis, daß die Frequenz der Streckschwingungen quadratisch von der elektrischen Feldstärke abhängt, ist in perfekter Übereinstimmung mit *ab initio* Rechnungen [219, 208] und ist ebenfalls in qualitativem Einklang mit experimentellen Ergebnissen für gebundene Wassermoleküle [220]. An dieser Stelle

E_0 [V/Å]	ν_{R_x} [cm^{-1}]	ν_{R_y} [cm^{-1}]	ν_{R_z} [cm^{-1}]	ν_{ss} [cm^{-1}]	ν_{as} [cm^{-1}]	ν_b [cm^{-1}]
0.	415	590	440	3480	3600	1710
0.01	430	600	420	3462	3582	1711
0.1	450	620	410	3452	3562	1711
1.0	550	730	430	3262	3372	1711
2.5	630	881	460	2942	3042	1691
4.0	720	960	480	2591	2651	1641

Tabelle 5.7: Die Peak-Frequenzen der symmetrischen (ss) und anti-symmetrischen (as) Streckschwingung, der Biegeschwingung (b) sowie der Librationsbewegungen (R_x, R_y, R_z) der Wassermoleküle als Funktion der externen Feldstärke E_0 .

mag es interessant sein, die Ergebnisse mit den experimentellen Resultaten von Ibach und Lehwald [221] zu vergleichen, die das Frequenzspektrum von Wassermolekülen gemessen haben, die bei einer Temperatur von 150 K auf eine Pt(100) Oberfläche adsorbiert waren. Sie finden für die Biegeschwingung eine Frequenz von $\nu_b = 1630 \text{ cm}^{-1}$. Weiterhin finden sie drei Beiträge bei $\nu = 2870 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 3380 \text{ cm}^{-1}$ sowie bei $\nu = 3670 \text{ cm}^{-1}$, die sie unterschiedlichen Typen von $O-H$ -Streckschwingungen zuordnen. Ebenso finden sie zwei Rotationsbanden bei $\nu = 560 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 920 \text{ cm}^{-1}$. Vergleicht man die Frequenz der Biegeschwingung, der kleinsten Frequenz der Streckschwingung und dem größeren Wert der Rotationsfrequenz mit den Zahlenwerten aus der Simulation (Tab. 5.7), so kann dies zu einer Analogie Anlaß geben. Die Rolle, die das elektrische Feld in der Simulation spielt, ist die, eine geordnete Wasserstruktur zu bilden und zu stabilisieren, d.h. die Dipole auszurichten und die Selbstdiffusion zu unterdrücken, was ein polarisiertes Netzwerk ermöglicht. Eine ähnliche Rolle könnte von der Pt-Oberfläche eingenommen werden. Aus theoretischen Untersuchungen [191] geht hervor, daß selbst bei einer ungeladenen Oberfläche sich eine dünne, eisartige Wasserstruktur ausbilden kann. D.h. die adsorbierten Wassermoleküle könnten durch die $O-H \dots Pt$ -Bindung (was von Ibach und Lehwald vorgeschlagen wurde) in ihrer Beweglichkeit reduziert werden, sowie eine bestimmte Dipolorientierung erhalten. Dieser Mechanismus wird jedoch bisher nicht durch Ergebnisse aus Computersimulationen von Wasser in Anwesenheit einer neutralen [222, 223] bzw. geladenen Pt-Oberfläche [200] bestätigt. In beiden Fällen werden die starken Blau- bzw. Rotverschiebungen der Librations- und Normalmoden der Moleküle nicht beobachtet, was evtl. auf das spezielle Wechselwirkungspotential $Pt-H_2O$ zurückzuführen ist.

5.11.4 Analytische Modelle

In den vorhergehenden Abschn. 5.11.2 und 5.11.3 wurde in den Frequenzspektren eine starke Rotverschiebung der intramolekularen Streckschwingungen und eine Blauverschiebung der Librationsmoden um die molekulare ξ - und η -Achse gefunden. Da

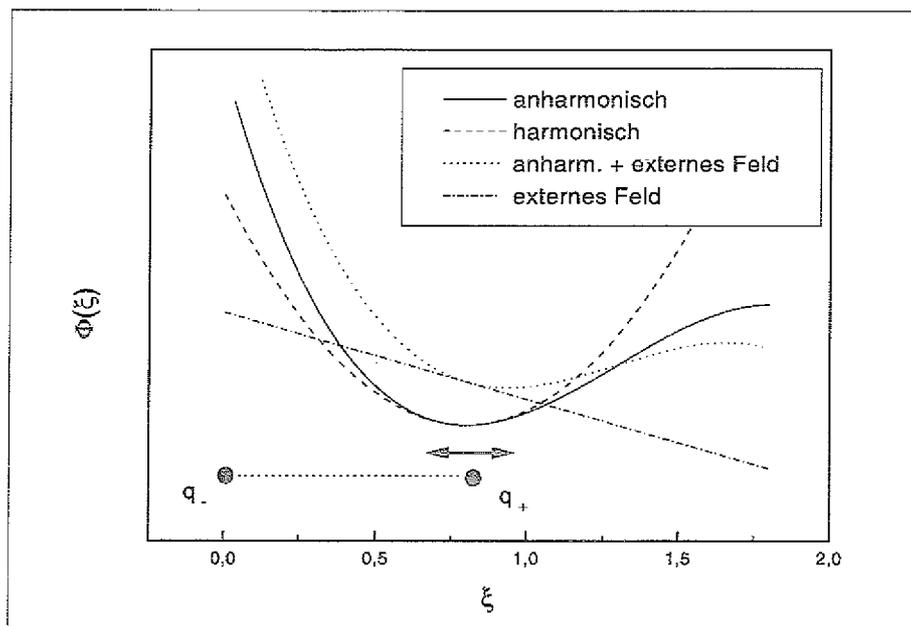


Abbildung 5.22: Vergleich der Potentialflächen, die in die Beschreibung der intramolekularen Streckerschwingung eingehen. Als einfachstes anharmonisches Potential, das die gewünschten Bedingungen im betrachteten Bereich erfüllt, wurde eine kubische Funktion gewählt. Zum Vergleich ist ein harmonisches Potential gezeigt. Durch Überlagerung des externen elektrischen Feldes verschiebt sich das Potentialminimum. Im anharmonischen Fall reduziert sich für größere Abstände die Steigung der Potentialfläche.

in großen elektrischen Feldern, die Moleküle in Richtung des elektrischen Feldes ausgerichtet sind, soll ein vereinfachtes Modell betrachtet werden, in dem die Molekülachsen sämtlich in Richtung des Feldes orientiert sind [9].

5.11.4.1 Normalmoden der Streckerschwingung

Um das beobachtete Verhalten der Streckerschwingungen zu beschreiben, wird ein vereinfachtes molekulares Modell betrachtet, das nur aus zwei entgegengesetzt geladenen Sites mit Ladung $q_+ = -q_- = q$ besteht, die sich in einem Abstand, d , befinden und somit ein Dipolmoment μ besitzt. Ein solches Modell besitzt nur eine Mode. Da das Verhalten der symmetrischen und antisymmetrischen Streckerschwingung in elektrischen Feldern sehr ähnlich ist, kann mit diesem Modell aber eine Beschreibung des beobachteten Verhaltens versucht werden. Der Dipolvektor μ zeigt in Richtung des externen elektrischen Feldes, E_0 . Es wird weiterhin angenommen, daß sich die Sites in einem anharmonischen Potential bewegen. Das Potential soll sehr stark abstoßend wirken, wenn sich die Sites nahe kommen und es soll für große Abstände eine Dissoziation des Moleküls erlaubt sein. Für die Beschreibung der molekularen Oszillationen

wird in das Schwerpunktsystem des Moleküls transformiert. Die Hamiltonfunktion des Systems lautet dann

$$\mathcal{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(|\mathbf{r}|) + q\Phi_0 \quad (5.44)$$

Hierbei wurden die Notationen $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ für die reduzierte Masse und $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ für den Relativabstand der beiden Sites eingeführt. $\mathbf{p} = m\dot{\mathbf{r}}$ ist der Systemimpuls. $V(|\mathbf{r}|)$ bedeutet das anharmonische Potential. Um die oben bereits erwähnten Charakteristika zu erfüllen, soll es durch ein kubisches Paarpotential angenähert werden (siehe Abb. 5.22)

$$V(r) = \frac{1}{2}k(r - d_0)^2 - \frac{1}{3}s(r - d_0)^3 \quad (5.45)$$

wobei d_0 einen Abstand darstellt, der weiter unten spezifiziert wird. Das elektrostatische Potential soll die Form besitzen, um ein homogenes externes elektrisches Feld, $\mathbf{E}_0 = -\nabla\Phi_0$, zu produzieren. Dieses kann allgemein in der Form $\Phi_0 = E_0(r - d_0) + \phi_{off}$ geschrieben werden, wobei E_0 der Betrag der elektrischen Feldstärke ist und ϕ_{off} das elektrostatische Potential am Ort $r = d$ darstellt. Wenn man auf die neue Koordinate $\xi = r - d_0$ transformiert, so lautet die Bewegungsgleichung

$$\ddot{\xi} + \kappa\xi - \sigma\xi^2 - \gamma = 0 \quad (5.46)$$

wobei für eine vereinfachte Schreibweise die Größen $\kappa = k/m$, $\sigma = s/m$ und $\gamma = qE_0/m$ eingeführt wurden. Um die nichtlineare Gl. 5.46 zu lösen, soll das Verfahren der harmonischen Balance angewandt werden [224, 225]. Diese Methode ist nicht nur darauf beschränkt, kleine Oszillationsamplituden zu beschreiben. Sie liefert aber umso bessere Näherungen desto harmonischer eine Bewegung verläuft. Es wird zunächst angenommen, daß $\xi(t)$ durch eine harmonische Bewegung angenähert werden kann

$$\xi(t) = A \cos(\omega t) + \xi_0 \quad (5.47)$$

wobei die Konstante ξ_0 die Abweichung von einer symmetrischen Bewegung darstellt, was durch das anharmonische Potential sowie das externe Feld bedingt ist. Weiterhin wird angenommen, daß die Wechselwirkungskraft, $\mathbf{F} = -\nabla V$, in eine Fourier Reihe entwickelt werden kann

$$f(\xi(t)) = f(A \cos(\omega t) + \xi_0) = a_0 + \sum_n a_n \cos n\omega t \quad (5.48)$$

in der nur der konstante und der erste harmonische Term berücksichtigt werden. Diese Vereinfachung führt auf

$$\ddot{\xi} + f(\xi(t)) - \gamma = 0 \quad (5.49)$$

wobei $f(\xi) = a_0 + a_1 \cos(\omega t) = \kappa\xi + \sigma\xi^2$ und die Konstanten a_0 und a_1 durch Fourier Integration zu gewinnen sind. Dies führt auf die Lösung

$$r(t) = A \cos(\omega_0 t) + d(A) + \frac{\gamma}{\kappa} \quad (5.50)$$

wobei $d = d_0 + \sigma A^2/2\kappa$ der mittlere Abstand der beiden Sites in Anwesenheit des externen elektrischen Feldes darstellt und d_0 entspricht dem Abstand der Sites in einem harmonischen Potential ($\sigma = 0$). Aufgrund der Anharmonizität des Wechselwirkungspotentials, ist $r(t)$ abhängig von der Vibrationsamplitude, die wiederum von dem elektrischen Feld abhängt. Der dritte Term in Gl. 5.50 beschreibt eine lineare Vergrößerung des mittleren Abstandes der Sites durch das elektrische Feld¹⁵. Für sehr große Feldstärken wird dies zur Dissoziation des Moleküls führen. Die Schwingungsfrequenz der Bewegung ergibt sich zu

$$\omega_0 = \sqrt{\kappa \left(1 - \frac{2\sigma^2}{\kappa^2} \left(\frac{A^2}{2} + \frac{\gamma}{\sigma} \right) \right)} \quad (5.51)$$

wobei die Frequenz mit wachsender Feldstärke reduziert wird, was die Resultate aus der Computersimulation reproduziert. An Gl. 5.51 erkennt man daß die Erniedrigung der Frequenz nur in einem anharmonischen Potential erreicht wird. Ein harmonisches Potential ändert zwar den relativen Abstand der Sites zueinander, nicht jedoch die Schwingungsfrequenz. In Abb. 5.23 sind die Ergebnisse aus der Computersimulation mit dem Ergebnis aus Gl. 5.51 verglichen, was zu einer nahezu perfekten Übereinstimmung führt. Da das Modell nur eine Normalmode besitzt, mußten für die symmetrische und die antisymmetrische Streckerschwingung unterschiedliche Parameterwerte benutzt werden. Die qualitative Wirkung des elektrischen Feldes auf die Schwingungsfrequenz wird allerdings transparent durch das Modell.

5.11.4.2 Librationen

Die Librationsbewegungen werden durch das elektrische Feld hauptsächlich in den R_ξ und R_η Komponenten beeinflusst, d.h. in den Komponenten, in denen die Orientierung des Dipolmoments des Moleküls geändert wird. Man kann daher versuchen, den *Librator* durch ein Pendel zu beschreiben, dessen Symmetrieachse in Richtung des elektrischen Feldes zeigt (s. Abb. 5.24). Es soll wieder ein 2-Zentren Modell angenommen werden, bei dem die Sites entgegengesetzte Ladung tragen und das resultierende Dipolmoment in Richtung des Feldes zeigt, welches in y -Richtung liegt. Die Rotationsachse soll im negativ geladenen Site liegen, das als ruhend betrachtet wird. Um

¹⁵Trotz der Einfachheit des gewählten, anharmonischen Potentials wird die Vergrößerung des $O-H$ -Abstandes bis zu einer Feldstärke von $E_0 = 2.5 \text{ V/\AA}$ befriedigend durch ein lineares Gesetz interpoliert. Eine genauere Parametrisierung wird jedoch durch eine quadratische Abhängigkeit von der Feldstärke geliefert: $d_{OH}(E_0) = d_{OH,0} + aE_0 + bE_0^2$, mit $d_{OH,0} = 0.975 \text{ \AA}$, $a = 0.0075 \text{ \AA/V}$ und $b = 0.0011 \text{ \AA}^2/\text{V}^2$. Diese Abweichung von dem linearen Gesetz ist auf das kompliziertere 3-Körper Wechselwirkungspotential des BJH Modells zurückzuführen.

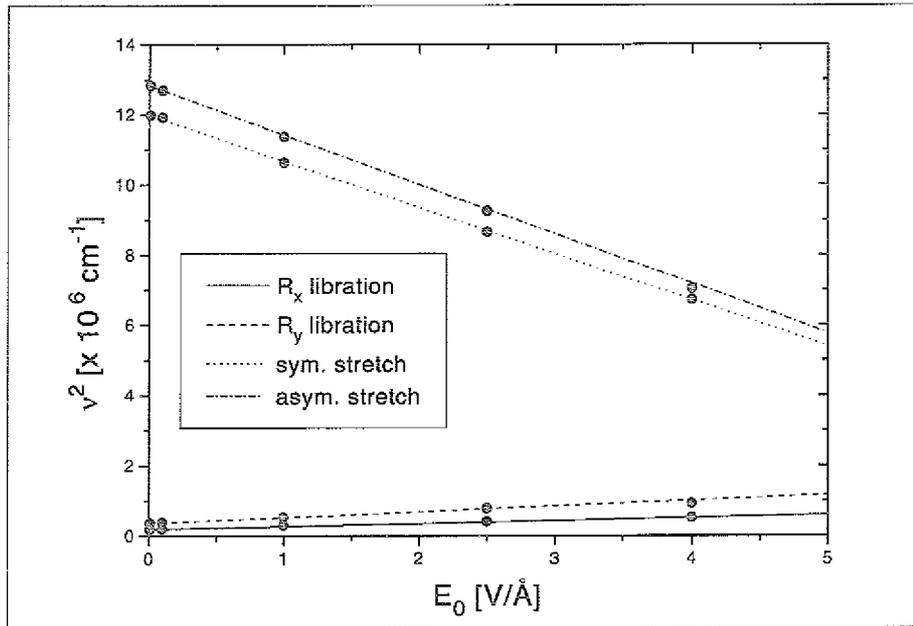


Abbildung 5.23: Vergleich der Frequenzverschiebungen der symmetrischen und asymmetrischen Stretschwingungen und der R_x - und R_y -Librationen aus der Computersimulation mit Ergebnissen aus dem analytischen Modell, Gl. 5.51 und Gl. 5.55.

das Modell einfach zu halten, wird angenommen, daß der Abstand, d , zwischen den beiden Sites konstant ist. Weiterhin soll die Rückstellkraft, die von der abstoßenden Wechselwirkung mit den Nachbarmolekülen bzw. durch Wasserstoffbrückenkopplung assoziierter Moleküle resultiert, als harmonisch angenähert werden, und sie soll nur in x -Richtung wirken. Die Hamiltonfunktion dieses Modells lautet dann

$$\mathcal{H} = \frac{p_\varphi^2}{2M} + \frac{1}{2}Kd^2 \sin^2 \varphi + d(1 - \cos \varphi)qE_0 \quad (5.52)$$

wobei φ den zeitabhängigen Winkel zwischen Dipolachse und elektrischem Feld und $p_\varphi = Md\dot{\varphi}$ den generalisierten Impuls darstellt. M ist die effektive Masse des Pendels und wird weiter unten diskutiert. Die Bewegungsgleichung des System ergibt sich dann zu

$$\ddot{\varphi} + \Lambda \left(\cos \varphi + \frac{\Gamma}{\Lambda d} \right) \sin \varphi = 0 \quad (5.53)$$

wobei die reduzierten Größen $\Gamma = qE_0/M$ und $\Lambda = K/M$ eingeführt wurden. Für den Fall, daß die Auslenkungen des Pendels nur klein sind, kann Gl. 5.53 linearisiert werden, was auf

$$\ddot{\varphi} + \Lambda \left(1 + \frac{\Gamma}{\Lambda d} \right) \varphi = 0 \quad (5.54)$$

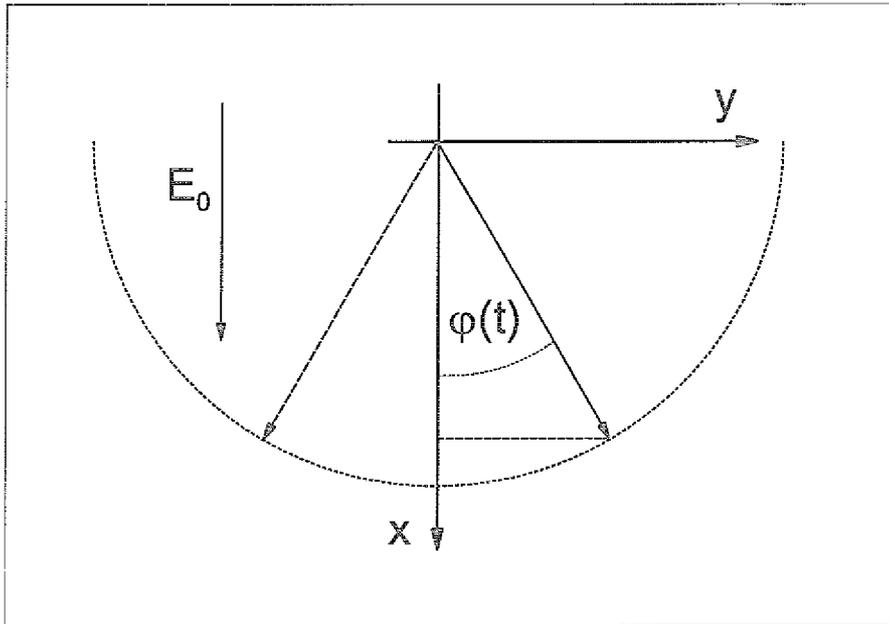


Abbildung 5.24: Einfaches Modell, um die Bewegung eines Librators in einem starken elektrischen Feld zu beschreiben. Das Molekül pendelt dabei reibungsfrei um die Richtung des externen Feldes.

führt. Diese Gleichung besitzt die harmonische Lösung $\varphi(t) = \varphi_0 \cos(\omega t)$, in der die Schwingungsfrequenz gegeben ist durch

$$\omega = \sqrt{\Lambda \left(1 + \frac{\Gamma}{\Lambda d}\right)} \quad (5.55)$$

An dieser Lösung sieht man, daß die Frequenz quadratisch anwächst mit einer Erhöhung der elektrischen Feldstärke, d.h. die Resultate aus der Simulation für die R_ξ und R_η Librationen werden qualitativ durch ein solch einfaches Modell wiedergegeben. In Abb. 5.23 sind die Ergebnisse aus der Simulation mit Ergebnissen aus Gl. 5.55 verglichen. Hierbei wurden die Parameter so gewählt, daß das schwingende Site die positive Partiaalladung des Sauerstoffs, $q = 0.66e$, besitzen soll und M wurde gewählt, um das Trägheitsmoment des Moleküls um die ξ und η Achse zu bewahren, i.e. $M \approx I_x/r_{OH}^2$ für R_ξ und $M \approx I_y/r_\perp^2$, wobei I das Trägheitsmoment, r_{OH} der intramolekulare $O - H$ -Abstand und r_\perp der minimale Abstand zwischen O und der $H - H$ -Verbindungsline. Hieraus ergeben sich die Werte $d = 1.15 \text{ \AA}$ für die R_ξ -Libration und $d = 0.57 \text{ \AA}$ für die R_η -Libration. Die Diskrepanz dieser beiden Werte zueinander und zu den wirklichen Abständen im Wassermolekül ist auf die harmonische Näherung zurückzuführen, die für die intermolekularen Wechselwirkungen angenommen wurde. Eine bessere Beschreibung sollte durch ein anharmonisches Potential erzielt werden, daß eine räumlich anisotrope Potentialfläche besitzt, wie es bei einem annähernd tetraedrisch koordinierten Wassermoleküle der Fall ist.

© 2004 Pearson Education, Inc. All rights reserved. This publication is protected by copyright. Any unauthorized distribution, reproduction, or use of this work is prohibited. For more information, contact Pearson Education, Inc., 501 Boylston Street, Boston, MA 02116.

Kapitel 6

Schlußbetrachtung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde mit Hilfe von molekulardynamischen Computersimulationen und einem theoretischen Modell die nichtlokale dielektrische Antwort von Wasser bestimmt. Bezogen auf frühere Arbeiten konnten für die lineare Antwort einige neue Aspekte aufgezeigt bzw. geklärt werden. Hierzu gehören

1. der anfängliche Abfall der dielektrischen Funktion, $\epsilon(k)$, bei kleinen Wellenzahlen von dem makroskopischen Wert $\epsilon(k=0) = 80$ auf den Wert $\epsilon(k) \approx 15$ bei $k = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$. Durch eine detaillierte Analyse der Multipol-Korrelationsfunktionen konnte gezeigt werden, daß dieser Effekt durch höhere Momente als dem Dipolmoment entsteht.
2. der Vergleich mit experimentellen Daten, der für $\epsilon(k)$ und $\chi(k)$ im gesamten mittleren und hohen Wellenzahlenbereich eine fast perfekte Übereinstimmung zeigt.
3. die Analyse der Hochfrequenzdispersion der libratorischen Bewegungen. Hierbei konnte gezeigt werden, daß Wassermoleküle benachbarter Regionen ein kollektives Verhalten besitzen und eine stark gedämpfte, aber propagierende Polarisationsmode, das Libron, existiert. Bei dieser Bewegung sind überwiegend die R_y -Librationen der Wassermoleküle beteiligt.
4. die Untersuchung des Einflusses von Quantenkorrekturen auf die Ergebnisse der linearen Antwort. Da das Spektrum der linearen Antwortfunktion deutliche Beiträge im Frequenzbereich $\omega > k_B T / \hbar$ besitzt, kann man strenggenommen Quantenkorrekturen nicht vernachlässigen. Die angebrachten Korrekturen zeigten dabei einen deutlichen Einfluß auf das Verhalten der dielektrischen Funktion, $\epsilon(k)$, im kleinen k -Bereich.

Mit Hilfe des Formalismus der nichtlokalen Elektrostatik wurden Ergebnisse für Abschirmfunktionen, Wechselwirkungsenergien hydratisierter Ionen, Hydratationsenergien,

Reorganisationsenergien und Aktivitätskoeffizienten für den Fall der statischen dielektrischen Antwort bestimmt. Ein erstaunliches Ergebnis hierbei ist der *overscreening effect*, d.h. das elektrostatische Potential einer Ladungsverteilung zeigt, als Funktion des Abstandes, ein oszillierendes Verhalten um den Nullpunkt. Dieses Verhalten zeigt jedoch eine starke Abhängigkeit von der Form der externen Ladungsverteilung $\rho_e(k)$. Je stärker der Überlapp ist von $\rho_e(k)$ mit der dielektrischen Antwortfunktion, $\chi(k)$, am Ort von deren Maximum bei $k \approx 3.1 \text{ \AA}^{-1}$, desto stärker wird der *overscreening effect* beobachtet. Bei dem stärksten Überlapp im Falle der Punktladung ($\rho_e(k) = 1$), führt dies sogar zu unphysikalischen Resultaten. Die Ergebnisse für Hydratations- und Reorganisationsenergien zeigen dabei für Ladungsverteilungen, die mit einem ausgeprägten *overscreening effect* verbunden sind, stark überhöhte Werte im Vergleich mit experimentellen Resultaten. Dies kann entweder bedeuten, daß reelle ionische Formfaktoren nur wenig mit dem Maximum von $\chi(k)$ überlappen oder das die lineare Antwort eine zu starke Näherung für das Verhalten von Wasser darstellt.

Um die Grenzen der linearen Antwort zu untersuchen wurden daher Computersimulationen durchgeführt, bei denen das Wassersystem externen, räumlich oszillierenden elektrischen Feldern ausgesetzt wurde. Hierdurch konnte für jede Wellenzahl separat der Bereich der linearen Antwort abgetastet werden. Dabei wurde eine starke k -Abhängigkeit des linearen Bereichs als Funktion der Feldstärke gefunden. Das nichtlineare Verhalten ist dabei am ausgeprägtesten an der Stelle des Hauptmaximums von $\chi(k)$. Innerhalb einer störungstheoretischen Rechnung konnte dieses Verhalten sehr gut für kleine Feldstärken reproduziert werden. Mit Hilfe eines semi-empirischen Ausdrucks, konnte das nichtlineare Verhalten im kleinen und mittleren k -Intervall für externe Feldstärken bis $E_0 \approx 3 \text{ V/\AA}$ parametrisiert werden. Mit Hilfe eines verallgemeinerten Ausdrucks für die Hydratationsenergie wurden die nichtlinearen Effekte berücksichtigt. Hierbei wurde gezeigt, daß die Übereinstimmung aus diesen Rechnungen mit dem Experiment sehr viel besser ist als aus Rechnungen, die die lineare Antwortfunktion zugrunde legen. Die nichtlinearen Ergebnisse können jedoch nur als vorläufig betrachtet werden. Eine eingehendere Beurteilung, welche Rolle nichtlineare Effekte spielen, wird stets den Formfaktor der hydratisierten Ladungsverteilung miteinbeziehen müssen.

Von diesem Gesichtspunkt aus gesehen kann aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit kein abschließendes Urteil darüber abgeleitet werden, in wieweit die lineare Näherung auf Wasser anwendbar ist oder nicht. Vielmehr konnte gezeigt werden, daß das Wechselspiel des Formfaktors der externen Ladungsverteilung mit der Struktur des Lösungsmittels nichtlineare Effekte bedeutsam werden lassen kann. Es kann jedoch gesagt werden, daß in den Fällen, in denen der k -Bereich, in dem das Hauptmaximum von $\chi(k)$ liegt, bedeutsame Beiträge zu den Integralen der elektrostatischen Größen liefert, mit nichtlinearen Effekten zu rechnen ist.

Zu berücksichtigen ist, daß sich in der vorliegenden Arbeit auf eine bestimmte Systemgröße (200 Moleküle in kubischer Box mit Seitenlänge $L = 18.1 \text{ \AA}$) beschränkt wurde. Wie stark sich eine Vergrößerung des Systems auf die Resultate auswirkt, ist von vornherein nicht zu sagen. Implizit geht man davon aus, daß die gewählten

Abmessungen größer sind als die existierenden Korrelationslängen. Betrachtet man Systeme mit Boxlängen von $L \approx 100 \text{ \AA}$, so könnten neue Effekte beobachtbar sein, wie z.B. die Korrelation von Molekül-Clustern, wie sie teilweise vermutet werden [122]. Solche Simulationen sind jedoch sehr aufwendig und können heutzutage vermutlich nur auf den leistungsstärksten Computern ausgeführt werden.

Eine Erweiterung der vorliegenden Arbeit wird ebenfalls sein, die dielektrische Funktion für Systeme bei verschiedenen thermodynamischen Bedingungen (Temperatur, Dichte) zu untersuchen. Besonders der Bereich der unterkühlten und der superkritischen Flüssigkeiten wird in letzter Zeit häufig diskutiert.

Um realistische Systeme zu charakterisieren bzw. die ICA-Näherung zu untersuchen kann die Arbeit in folgenden Punkten erweitert werden:

1. Um den Einfluß von eingebetteten Ladungsverteilungen (ICA) auf die Gleichgewichtsfluktuationen der Polarisierung zu untersuchen, kann man fixierte Modellladungen in der Flüssigkeit simulieren, wobei systematisch die Größe, sowie die Ladung variiert werden kann. Da diese Art der Behandlung die Homogenität und Isotropie des Systems zerstört, wird der dielektrische Tensor eine kompliziertere Struktur besitzen, $\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$. Dabei ist die Frage, wie stark dieser Tensor von der longitudinalen Funktion $\chi(k)$ abweichen wird, d.h. wie bedeutsam die Nicht-Diagonalelemente von $\chi_{\alpha\beta}$ sind.
2. Bedeutsam für die praktische Anwendung ist ebenso der dielektrische Tensor in Anwesenheit von Oberflächen. Insbesondere von Bedeutung sind dabei der Einfluß der Polarisationsfluktuationen auf Elektrodenprozesse sowie auf Prozesse an biologischen Membranen.
3. Bisher wurden keine elektronischen Freiheitsgrade mit in die Bestimmung der Antwortfunktion einbezogen. Es ist nicht klar, wie stark die elektronische Polarisierung die erzielten Ergebnisse ändern wird. Eng verbunden hiermit ist die Frage nach den Formfaktoren der Ladungsverteilung des Lösungsmittels. In einer klassischen Computersimulation werden die Moleküle durch verteilte Punktladungen beschrieben. Eine interessante Frage ist somit, wie stark sich die dielektrische Antwortfunktion ändert, wenn man die innere Struktur der Moleküle explizit in die Bestimmung der Korrelationsfunktionen der Polarisationsfluktuationen miteinbeziehen würde/könnte.
4. Um den Einfluß von Quanteneffekten mit einzubeziehen, wäre es interessant, Quantensimulationen für Wasser durchzuführen. Hierzu sind in letzter Zeit Methoden entwickelt worden, die entweder eine Hybridisierung zwischen Quanten- und klassischen Simulationen darstellen [226, 227], oder *ab initio* Verfahren zur Lösung der Schrödingergleichung verwenden [228, 229, 230]. Hierbei sind die *ab initio* Verfahren sicherlich *freier* von Näherungen, haben aber den Nachteil,

daß sie im Moment noch so aufwendig durchzuführen sind, daß lediglich kleine Systeme zu simulieren sind ¹.

Auch wenn die vorliegende Arbeit einen kleinen Beitrag leisten konnte, die Eigenschaften von Wasser zu verstehen, gibt dieses kleine, geometrisch relativ einfache Molekül immer noch viele Fragen auf.

¹In der ersten Arbeit, in der eine *ab initio* Simulation von Wasser vorgestellt wurde [229], wurde ein System von 32 D₂O Molekülen verwendet. Bei einem Integrationszeitschritt von $\delta t = 0.169 fs$ benötigte die Simulation auf einer IBM/RISC6000 für eine Trajektorienlänge von $T = 1 ps$ einen Monat.

Anhang A

A.1 Das Fluktuations-Dissipations-Theorem

Den Ausgangspunkt für die Herleitung einer Beziehung auf mikroskopischer Ebene zwischen den Gleichgewichtsfuktuationen einer dynamischen Variabel und der Antwort des Systems in dieser Variabel auf eine mechanische Störung, bildet die Schrödinger Gleichung für die Zustandsdichte

$$i\hbar\partial_t\rho = [\mathcal{H}, \rho] \quad (\text{A.1})$$

wobei der Hamilton Operator des Systems aufgespalten wird in $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'$. \mathcal{H}_0 ist dabei der Hamilton Operator des Systems im Gleichgewicht und \mathcal{H}' beinhaltet eine zeitabhängige Störung des Systems. Es soll hier der Fall betrachtet werden, wo das System durch ein äußeres elektrisches Feld, \mathcal{E}_0 , gestört wird

$$\mathcal{H}' = - \int d\mathbf{r} \Pi(\mathbf{r}) \mathcal{E}_0(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A.2})$$

Dabei ist Π ein Heisenberg Operator der Polarisations Fluktuationen. Gl. A.1 kann in selbstkonsistenter Weise gelöst werden und das Ergebnis kann als unendliche Reihe von Zeitintegralen geschrieben werden

$$\rho(t) = \rho_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' e^{-i\mathcal{H}_0(t-t')/\hbar} \left[\mathcal{H}', \rho_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t'} dt'' e^{-i\mathcal{H}_0(t'-t'')/\hbar} \left[\mathcal{H}', \rho_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{t''} dt''' \dots \right] \right] e^{i\mathcal{H}_0(t-t')/\hbar} \quad (\text{A.3})$$

In erster Näherung der Störungsrechnung reduziert sich Gl. A.3 auf

$$\rho(t) = \rho_0 + \delta\rho(t) \quad (\text{A.4})$$

$$= \rho_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t e^{-i\mathcal{H}_0(t-t')/\hbar} [\mathcal{H}', \rho_0] e^{i\mathcal{H}_0(t-t')/\hbar} \quad (\text{A.5})$$

$$= \rho_0 - \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{r} e^{-i\mathcal{H}_0(t-t')/\hbar} [\Pi(\mathbf{r}, t) \mathcal{E}_0(\mathbf{r}, t), \rho_0] e^{i\mathcal{H}_0(t-t')/\hbar} \quad (\text{A.6})$$

Durch Gl. A.6 wird ein Ausdruck für die Abweichung der Zustandsdichte vom Gleichgewichtsverhalten geliefert. Mit Hilfe von $\delta\rho(t)$ kann der Mittelwert in der Polarisierung als Antwort auf die äußere Störung bestimmt werden, da im Gleichgewichtswert $\langle \Pi(\mathbf{r}) \rangle_0 = Tr\{\Pi(\mathbf{r})\rho_0\} = 0$ ist. Daher folgt

$$\langle \Pi(\mathbf{r}, t) \rangle = Tr\{\Pi(\mathbf{r}, t)\delta\rho(t)\} \quad (\text{A.7})$$

was nach Umformung von Gl. A.6 geschrieben werden kann als

$$\langle \Pi(\mathbf{r}, t) \rangle = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \int d\mathbf{r}' \langle [\Pi(\mathbf{r}, t), \Pi(\mathbf{r}', t')] \rangle \mathcal{E}_0(\mathbf{r}', t') \quad (\text{A.8})$$

Aus allgemeinen Argumenten, die das Kausalprinzip einschließen, kann gezeigt werden, daß der Kommutator in dem Integranden von Gl. A.8 proportional¹ dem Imaginärteil der dielektrischen Antwortfunktion $Im\{\chi(r, r', t - t')\}$ ist [61]. Aus der Definition der Korrelationsfunktion erhält für die Vertauschung der Argumente

$$\langle \Pi(\mathbf{r}, t)\Pi(\mathbf{r}', t') \rangle = \langle \Pi(\mathbf{r}', t' - i\beta/\hbar)\Pi(\mathbf{r}, t) \rangle \quad (\text{A.9})$$

wodurch der Kommutator vereinfacht geschrieben werden kann, wodurch man für die Antwortfunktion erhält

$$Im\{\chi(r, r', t - t')\} = \frac{2\pi}{\hbar} (1 - e^{-i\beta\delta t}) \langle \Pi(\mathbf{r}, t)\Pi(\mathbf{r}', t') \rangle \quad (\text{A.10})$$

Hierbei wurde die Identität $e^{c\delta t} f(t) = f(t + c)$ ausgenutzt. Für ein translatorisch invariantes System kann man eine Fourier Transformation von Gl. A.10 durchführen wodurch sich die quantenmechanische Form des FDT ergibt

$$Im\{\chi(k, \omega)\} = \frac{2\pi}{\hbar} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) S(k, \omega) \quad (\text{A.11})$$

wobei $S(k, \omega) = \langle \Pi(k, \omega)\Pi(k, \omega)^* \rangle$ der polare dynamische Strukturfaktor ist.

¹Der Proportionalitätsfaktor ist dabei $2\pi/\hbar$

Anhang B

B.1 Die Faktoren des MTS-Algorithmus

In diesem Anhang sollen die expliziten Ausdrücke der Faktoren der Taylor-Reihenentwicklung, Gln. 3.18-3.20, aus dem MTS-Algorithmus angegeben werden. Diese lauten

$$A = -\frac{1}{r} \frac{d\Phi}{dr} \quad (\text{B.1})$$

$$B = \frac{1}{r} \frac{dA}{dr} \quad (\text{B.2})$$

$$= \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{r} \frac{d\Phi}{dr} - \frac{d^2\Phi}{dr^2} \right] \quad (\text{B.3})$$

$$C = \frac{1}{r} \frac{dB}{dr} \quad (\text{B.4})$$

$$= -\frac{1}{r^3} \left[\frac{3}{r^2} \frac{d\Phi}{dr} - \frac{3}{r} \frac{d^2\Phi}{dr^2} + \frac{d^3\Phi}{dr^3} \right] \quad (\text{B.5})$$

Hierbei sind die Paar-Potentiale Φ_{OO} , Φ_{OH} und Φ_{HH} und deren Ableitungen (in Einheiten von eV) gegeben durch

$$\Phi_{OO}(r) = \frac{6.266}{r} + \frac{1160}{r^{8.86}} - 0.011 (e^{-A_{OO}} + e^{-B_{OO}}) \quad (\text{B.6})$$

$$\frac{d\Phi_{OO}}{dr} = -\frac{6.266}{r^2} + \frac{10277}{r^{9.86}} \quad (\text{B.7})$$

$$+ 0.011 \left[(8r - 27.2) e^{-A_{OO}} + (3r - 13.5) e^{-B_{OO}} \right]$$

$$\frac{d^2\Phi_{OO}}{dr^2} = \frac{12.53}{r^3} + \frac{101337}{r^{10.86}} \quad (\text{B.8})$$

$$\begin{aligned} & -(7.926 - 4.713 r + 0.693 r^2) e^{-A_{00}} \\ & -(1.941 - 0.877 r + 0.097 r^2) e^{-B_{00}} \\ \frac{d^3 \Phi_{00}}{dr^3} = & -\frac{37.59}{r^4} - \frac{1.101 \cdot 10^6}{r^{11.86}} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

$$\begin{aligned} & -(211.869 - 190.22 r + 56.559 r^2 - 5.545 r^3) e^{-A_{00}} \\ & -(25.33 - 17.471 r + 3.948 r^2 - 0.292 r^3) e^{-B_{00}} \\ \Phi_{OH}(r) = & -\frac{3.133}{r} + \frac{0.27}{r^{9.2}} - \frac{0.433}{1 + e^{A_{OH}}} - \frac{0.174}{1 + e^{B_{OH}}} \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_{OH}}{dr} = & \frac{3.133}{r^2} - \frac{2.486}{r^{10.2}} \\ & - \frac{17.324 e^{A_{OH}}}{[1 + e^{A_{OH}}]^2} - \frac{0.953 e^{B_{OH}}}{[1 + e^{B_{OH}}]^2} \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \Phi_{OH}}{dr^2} = & -\frac{6.266}{r^3} + \frac{25.356}{r^{11.2}} \\ & + 692.96 \frac{[e^{A_{OH}} - e^{2A_{OH}}]}{[1 + e^{A_{OH}}]^3} + 5.235 \frac{[e^{B_{OH}} - e^{2B_{OH}}]}{[1 + e^{B_{OH}}]^3} \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

$$\begin{aligned} \frac{d^3 \Phi_{OH}}{dr^3} = & -\frac{18.798}{r^4} - \frac{283.982}{r^{12.2}} \\ & + 2.772 \cdot 10^4 \frac{[e^{A_{OH}} - 4e^{2A_{OH}} + e^{3A_{OH}}]}{[1 + e^{A_{OH}}]^4} \\ & + 28.756 \frac{[e^{B_{OH}} - 4e^{2B_{OH}} + e^{3B_{OH}}]}{[1 + e^{B_{OH}}]^4} \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

$$\Phi_{HH} = \frac{1.567}{r} + \frac{4.34}{1 + e^{A_{HH}}} \quad (\text{B.14})$$

$$\frac{d\Phi_{HH}}{dr} = -\frac{1.567}{r^2} - \frac{129.796 e^{A_{HH}}}{[1 + e^{A_{HH}}]^2} \quad (\text{B.15})$$

$$\frac{d^2 \Phi_{HH}}{dr^2} = \frac{3.134}{r^3} - 3.881 \cdot 10^3 \frac{[e^{A_{HH}} - e^{2A_{HH}}]}{[1 + e^{A_{HH}}]^3} \quad (\text{B.16})$$

$$\frac{d^3 \Phi_{HH}}{dr^3} = -\frac{9.402}{r^4} - 1.16 \cdot 10^5 \frac{[e^{A_{HH}} - 4e^{2A_{HH}} + e^{3A_{HH}}]}{[1 + e^{A_{HH}}]^4} \quad (\text{B.17})$$

mit

$$A_{OO} = 4 (r - 3.4)^2 \quad (\text{B.18})$$

$$B_{OO} = 1.5 (r - 4.5)^2 \quad (\text{B.19})$$

$$A_{OH} = 40 (r - 1.05) \quad (\text{B.20})$$

$$B_{OH} = 5.493 (r - 2.2) \quad (\text{B.21})$$

$$A_{HH} = 29.9 (r - 1.986) \quad (\text{B.22})$$

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

Anhang C

C.1 Das SGn-Ladungsdichtemodell

In diesem Anhang sollen explizite Ausdrücke für die gestreckte Gaußverteilung der Ordnung $n = 1, \dots, 5$ (SGn-Modell) angegeben werden. Im Ortsraum lauten diese

$$\rho_{SG1}(r) = \frac{2q}{3\sqrt{\pi^3}a^5} r^2 e^{-r^2/a^2} \quad (\text{C.1})$$

$$\rho_{SG2}(r) = \frac{\sqrt{2^{11}}q}{15\sqrt{\pi^3}a^7} r^4 e^{-2r^2/a^2} \quad (\text{C.2})$$

$$\rho_{SG3}(r) = \frac{8\sqrt{3^9}q}{105\sqrt{\pi^3}a^9} r^6 e^{-3r^2/a^2} \quad (\text{C.3})$$

$$\rho_{SG4}(r) = \frac{2^{15}q}{945\sqrt{\pi^3}a^{11}} r^8 e^{-4r^2/a^2} \quad (\text{C.4})$$

$$\rho_{SG5}(r) = \frac{32\sqrt{5^{13}}q}{10395\sqrt{\pi^3}a^{13}} r^{10} e^{-5r^2/a^2} \quad (\text{C.5})$$

Die entsprechenden Ausdrücke im Fourier k -Raum bestimmen sich durch Gl. 2.30 und lauten

$$\rho_{SG1}(k) = \left(1 - \frac{1}{6}k^2a^2\right) e^{-k^2a^2/4} \quad (\text{C.6})$$

$$\rho_{SG2}(k) = \left(1 - \frac{1}{6}k^2a^2 + \frac{1}{240}k^4a^4\right) e^{-k^2a^2/8} \quad (\text{C.7})$$

$$\rho_{SG3}(k) = \left(1 - \frac{1}{6}k^2a^2 + \frac{1}{180}k^4a^4 - \frac{1}{2.27 \cdot 10^4}k^6a^6\right) e^{-k^2a^2/12} \quad (\text{C.8})$$

$$\rho_{SG4}(k) = \left(1 - \frac{1}{6}k^2a^2 + \frac{1}{160}k^4a^4 - \frac{1}{1.34 \cdot 10^4}k^6a^6\right) \quad (\text{C.9})$$

$$+ \frac{1}{3.87 \cdot 10^8}k^8a^8) e^{-k^2a^2/16}$$

$$\begin{aligned} \rho_{SG5}(k) = & \left(1 - \frac{1}{6}k^2a^2 + \frac{1}{150}k^4a^4 - \frac{1}{1.05 \cdot 10^4}k^6a^6 \right. \\ & \left. + \frac{1}{1.89 \cdot 10^6}k^8a^8 - \frac{1}{1.04 \cdot 10^9}k^{10}a^{10} \right) e^{-k^2a^2/20} \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

Anhang D

D.1 Analytische Ergebnisse für die Integrale I_{BS} und I_L

Für die Abschirmfunktionen, Wechselwirkungs- und Reorganisationsenergien für die Modelle der externen Ladungsverteilung des BS- (Gl. 2.27) und L-Modells (Gl. 2.31) treten Integrale des Typs auf

$$I_{BS}(a, b, R) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{dk}{\epsilon(k)} \frac{\sin kR}{kR} \frac{\sin ka}{ka} \frac{\sin kb}{kb} \quad (\text{D.1})$$

$$I_L(a, b, R) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{dk}{\epsilon(k)} \frac{\sin kR}{kR} \frac{1}{1+a^2k^2} \frac{1}{1+b^2k^2} \quad (\text{D.2})$$

wobei die inverse dielektrische Funktion mit Hilfe von Gl. 4.81 geschrieben werden kann als

$$\frac{1}{\epsilon(k)} = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left[\frac{1-c}{1+\lambda^2k^2} + \frac{c(1+l^2k^2)}{(1+A^2k^2)(1+B^2k^2)} \right] \quad (\text{D.3})$$

Die Konstanten A und B sind dabei durch die Polstellen definiert

$$A = -\frac{1}{k_1 - k_2} \quad B = \frac{1}{k_1 + k_2} \quad \Gamma^2 < \Delta^2 \quad (\text{D.4})$$

$$A = \frac{i}{k_1 + ik_2} \quad B = -\frac{i}{k_1 - ik_2} \quad \Gamma^2 > \Delta^2 \quad (\text{D.5})$$

wobei k_1 und k_2 durch Gln. 4.90, 4.91 bestimmt sind.

Um den Zusammenhang mit der Abschirmfunktion $S(R)$ zu verdeutlichen, sollen die Integrale in den Gln. D.1 und D.2 in der Form

$$I_X(a, b, R) = \frac{1}{\epsilon R} S_X(a, b, R) \quad (\text{D.6})$$

geschrieben werden ($X = I, BS$). In dieser Formulierung kann die Abschirmfunktion eines gelösten Ions mit Radius a , $S_a(R)$ (Gl. 2.49), der elektrostatische Anteil der Hydratationsenergie, ΔW_{el} (Gl. 2.55), sowie das Paarpotential von hydratisierten Ionen mit Radien a und b , $\Phi_{a,b}(R)$ (Gl. 2.53), deren Abschirmfunktion, $S_{ab}(R)$ (Gl. 4.100), sowie die Reorganisationsenergie des Ladungstransfers von einem Donor zu einem Akzeptor, E_r (Gl. 2.61), geschrieben werden als

$$S_a(R) = S_X(a, 0, R) \quad (\text{D.7})$$

$$\Delta W_{el} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{a} - I_X(a, a, 0) \right) \quad (\text{D.8})$$

$$\Phi_{ab}(R) = I_X(a, b, R) \quad (\text{D.9})$$

$$S_{ab}(R) = S_X(a, b, R) \quad (\text{D.10})$$

$$E_r = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} - \frac{2}{R} \right) - \left(I_X(a, a, 0) + I_X(b, b, 0) - 2I_X(a, b, R) \right) \right] \quad (\text{D.11})$$

wobei in Gln. D.7-D.11 die Funktionen der *rhs* zu verstehen sind als

$$S_X(x, 0, z) = \lim_{y \rightarrow 0} S_X(x, y, z) \quad (\text{D.12})$$

$$I_X(x, x, 0) = \lim_{y \rightarrow 0} \lim_{z \rightarrow 0} I_X(x, y, z) \quad (\text{D.13})$$

Im folgenden sollen die Lösungen für $I_L(a, b, R)$ und $I_{BS}(a, b, R)$ angegeben werden.

1. Lösung für I_L :

$$I_L(a, b, R) = \frac{1}{\epsilon R} S_L(a, b, R) \quad (\text{D.14})$$

mit

$$\begin{aligned} S_L(a, b, R) = & 1 - \left[\frac{\epsilon}{\epsilon_\infty} f_1(a, b) - \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_\infty} - 1 \right) [(1-c)f_2(a, b, \lambda) - c\mathcal{A}_1] \right] e^{-R/\lambda} \quad (\text{D.15}) \\ & - \left[\frac{\epsilon}{\epsilon_\infty} f_1(b, a) - \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_\infty} - 1 \right) [(1-c)f_2(b, a, \lambda) + c\mathcal{A}_2] \right] e^{-R/b} \\ & + \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_\infty} - 1 \right) (1-c) f_2(\lambda, a, b) e^{-R/\lambda} \\ & - \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_\infty} - 1 \right) c (\mathcal{A}_3 \cos k_1 R + \mathcal{A}_4 \sin k_1 R) e^{-k_2 R} \end{aligned}$$

Hierbei wurden die folgenden Funktionen eingeführt

$$f_1(x, y) = \frac{x^2}{x^2 - y^2} \quad (D.16)$$

$$f_2(x, y, z) = \frac{x^4}{(x^2 - y^2)(x^2 - z^2)} \quad (D.17)$$

Die Parameter \mathcal{A}_i lauten

$$\mathcal{A}_1 = \frac{a^4(l^2 - a^2)(k_1^2 + k_2^2)}{(a^2 - b^2)(1 - 2a^2(k_2^2 - k_1^2) + a^4(k_1^2 + k_2^2)^2)} \quad (D.18)$$

$$\mathcal{A}_2 = -\frac{b^4(l^2 - b^2)(k_1^2 + k_2^2)}{(a^2 - b^2)(1 - 2b^2(k_2^2 - k_1^2) + b^4(k_1^2 + k_2^2)^2)} \quad (D.19)$$

$$\mathcal{A}_3 = \frac{1}{\mathcal{Q}} \left[[(k_2^2 - k_1^2)^2 - 4k_1^2 k_2^2] [(k_1^2 + k_2^2)^2 l^2 - (k_2^2 - k_1^2)] \right. \\ \left. + 8k_1^2 k_2^2 (k_2^2 - k_1^2) \right] \quad (D.20)$$

$$\mathcal{A}_4 = \frac{1}{\mathcal{Q}} \left[4k_1 k_2 (k_2^2 - k_1^2) [l^2 (k_1^2 + k_2^2)^2 - (k_2^2 - k_1^2)] \right. \\ \left. - 2k_1 k_2 [(k_2^2 - k_1^2)^2 - 4k_1^2 k_2^2] \right] \quad (D.21)$$

mit

$$\mathcal{Q} = \frac{8k_1^2 k_2^2}{(k_1^2 + k_2^2)^6} \left[-2a^4 b^4 [(a^2 + b^2)(k_2^2 - k_1^2)(k_1^2 + k_2^2)^6] \right. \\ + a^4 b^4 [(k_1^2 + k_2^2)^4 [(k_1^2 + k_2^2)^4 + (k_2^2 - k_1^2)^2 - 4k_1^2 k_2^2]] \\ + (a^2 + b^2)^2 [(k_2^2 - k_1^2)^2 (k_1^2 + k_2^2) + 4k_1^2 k_2^2 (k_1^2 + k_2^2)^4] \\ - (a^2 + b^2) [16k_1^2 k_2^2 (k_2^2 - k_1^2)(k_1^2 + k_2^2)^2 \\ + (k_2^2 - k_1^2)(k_1^2 + k_2^2) [(k_2^2 - k_1^2)^2 - 4k_1^2 k_2^2]] \\ \left. + 8k_1^2 k_2^2 [(k_2^2 - k_1^2)^2 + 2] + (k_2^2 - k_1^2)^4 \right] \quad (D.22)$$

2. Lösung für I_{BS} :

$$I_{BS}(a, b, R) = \frac{1}{\epsilon R} S_{BS}(a, b, R) \quad (D.23)$$

mit

$$S_{BS}(a, b, R) = 1 + \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_\infty} - 1 \right) \left[(1 - c) \mathcal{B}_1 e^{-R/\lambda} + c (\mathcal{B}_2 - \mathcal{B}_3) e^{-k_2 R} \right] \quad (D.24)$$

Die Parameter \mathcal{B}_i stehen dabei für:

$$\mathcal{B}_1 = \frac{\lambda^2}{2ab} \left[\cosh \left(\frac{a+b}{\lambda} \right) - \cosh \left(\frac{a-b}{\lambda} \right) \right] \quad (D.25)$$

$$\mathcal{B}_2 = \frac{1}{4ab} \left(2 \frac{k_1^2 + k_2^2}{(k_1^2 - k_2^2)^2} - l^2 \right) e^{-k_2 R} \quad (D.26)$$

$$\begin{aligned} & \times \left[\begin{array}{l} \cosh [k_1(R+a+b)] e^{-k_2(a+b)} - \cosh [k_1(R+a-b)] e^{-k_2(a-b)} \\ - \cosh [k_1(R-a+b)] e^{k_2(a-b)} + \cosh [k_1(R-a-b)] e^{k_2(a+b)} \end{array} \right] \\ \mathcal{B}_3 &= \frac{1}{8ab} \left(\frac{(k_1^2 + k_2^2)^2 + 4k_1^2 k_2^2}{k_1 k_2 (k_1^2 - k_2^2)^2} - \frac{(k_1^2 + k_2^2) l^2}{k_1 k_2} \right) e^{-k_2 R} \quad (D.27) \\ & \times \left[\begin{array}{l} \sinh [k_1(R+a+b)] e^{-k_2(a+b)} - \sinh [k_1(R+a-b)] e^{-k_2(a-b)} \\ - \sinh [k_1(R-a+b)] e^{k_2(a-b)} + \sinh [k_1(R-a-b)] e^{k_2(a+b)} \end{array} \right] \end{aligned}$$

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung eines gelösten Teilchens in einer polaren Flüssigkeit.	12
2.2	Modelle für externe Ladungsverteilungen $\rho_\varepsilon(r)$ und $\rho_\varepsilon(k)$	15
2.3	Korrektur der externen Ladungsdichteverteilung in der COA Näherung.	18
2.4	Die Flächen der freien Energie, F , des Systems Solvent-Solut im Anfangs- (i) und Endzustand (f) der Ladungstransferreaktion zwischen zwei Ionen.	22
3.1	Darstellung der hierarchischen Struktur der Wechselwirkungsbereiche im MTS Algorithmus.	33
3.2	Vergleich der Paarpotential-Terme des BJH Modells.	35
3.3	Aufspaltung der Greensfunktion $\mathcal{G}^{ES}(k)$ der Ewald-Summation in die beiden Anteile $\mathcal{G}_1^{ES}(k)$ und $\mathcal{G}_2^{ES}(k)$	43
3.4	Greens Funktion der <i>shifted-force-potential</i> Methode.	43
4.1	Die statische nichtlokale dielektrische Funktion $\epsilon(k)$	46
4.2	Die nichtlokale dielektrische Antwortfunktion, $\chi(k)$	48
4.3	Vergleich der intermolekularen Paarkorrelationsfunktionen $h_{ij}(k)$ aus der Computersimulation mit Daten aus Neutronenstreuexperimenten.	50
4.4	Vergleich zwischen Ergebnissen für $\chi(k)$ und $\epsilon(k)$ aus Computer Simulation und Experiment.	52
4.5	Die zeitliche Entwicklung des Mittelwertes für die makroskopische Dielektrizitätskonstante ϵ	53
4.6	Vergleich der dielektrischen Antwortfunktion aus Ladung-Ladung und Dipol-Dipol Korrelationsfunktionen.	55
4.7	Detaillierte Darstellung der Beiträge höherer Multipolmomente zur dielektrischen Antwortfunktion $\chi_{\rho\rho}(k)$	57
4.8	Die normierte Zeitkorrelationsfunktion, $\Phi(k, t)$, der Fluktuationen der Polarisationsladungsdichte, sowie das Frequenzspektrum des Imaginärteils der dielektrischen Antwortfunktion.	60

4.9	Die Dispersionsrelation, $\omega(k)$, für die optisch-artige Mode (das Libron).	63
4.10	Illustration zur Konstruktion der lokalen Koordinatenachsen auf den molekularen Sites.	65
4.11	Vergleich der Korrelationsfunktionen der Polarisationsstromdichte Fluktuationen.	67
4.12	Darstellung der Infrastruktur von $S_{\zeta\zeta}$.	67
4.13	Quantenkorrektur des Imaginärteils der dielektrischen Antwortfunktion, $Im\{\chi(k, \omega)\}$.	73
4.14	Quantenkorrekturen zur statischen dielektrischen Funktion, $\epsilon(k)$.	74
4.15	Der transversale Anteil der statischen dielektrischen Funktion, $\epsilon_{\perp}(k)$.	77
4.16	Der Imaginärteil der frequenzabhängigen transversalen Antwortfunktion, $Im\{\epsilon_{\perp}(k, \omega)\}$.	77
4.17	Dielektrische Antwortfunktion, $\chi(k)$, aus dem phänomenologischen Modell.	82
4.18	Dielektrische Funktion, $\epsilon(k)$, aus dem phänomenologischen Modell.	84
4.19	Vergleich zwischen Ergebnissen für $\chi(k)$ aus der Computer Simulation, experimentellen Daten und Ergebnissen aus dem theoretischen Modell.	88
4.20	Abschirmfunktionen des BS-Modells.	89
4.21	Abschirmfunktion für das SBS-Modell im Vergleich zum BS-Modell.	90
4.22	Vergleich der Abschirmfunktion des SBS-Modells und des SGn-Modells.	90
4.23	Abschirmfunktion für das Lorentzmodell für verschiedene Ausdehnungsparameter a .	91
4.24	Abschirmfunktion für das BS-Modell dargestellt für verschiedene Typen der dielektrischen Funktion $\epsilon(k)$:	91
4.25	Die Hydratationsenergien für einfach geladene Ionen.	94
4.26	Vergleich der Hydratationsenergien, berechnet mit der dielektrischen Antwortfunktion aus der Computersimulation, für das SBS-Modell.	94
4.27	Vergleich experimenteller Daten der Hydratationsenergien mit Ergebnissen aus den Rechnungen.	95
4.28	Reorganisationsenergien als Funktion des Abstandes zwischen den Ionen.	96
4.29	Reorganisationsenergie als Funktion des Ionenradius a für zwei Ionen in Kontakt.	97
4.30	Abschirmfunktion in Elektrolytlösungen.	100
4.31	Der Parameter L des phänomenologischen Ansatzes als Funktion des Ionenradius a .	101

4.32	Der Parameter L der Cluster-Entwicklung als Funktion des kleinsten Abstandes zweier Ionen.	101
4.33	Die Abschirmfunktion, $S_{ab}(R) - 1$, der Wechselwirkungsenergie zweier gleichartiger hydratisierter Ionen.	103
4.34	Schematische Darstellung eines Fluoreszenz Experiments.	105
4.35	Die Energie-Zeitkorrelationsfunktion $C(t)$ des Fluoreszenz Experiments.	106
5.1	Die Wellenzahlen im linearen dielektrischen Antwortspektrum, für die Computersimulationen mit überlagertem elektrischen Feld durchgeführt wurden.	112
5.2	Das Verhältnis zwischen Polarisations- und externer Ladungsdichte, $\rho_b(k)/\rho_e(k)$ als Funktion der elektrischen Feldstärke, E_0	114
5.3	Abhängigkeit der Polarisationsladungsdichte, $\rho_b(k)$, von der externen Feldstärke, E_0	115
5.4	Vergleich der linearen Ergebnisse für $\epsilon(k)$ im kleinen k -Bereich, wie sie mit Hilfe der Ewald-Summation (ES) und der <i>shifted-force-potential</i> Methode (SFP) erhalten wurden.	116
5.5	Das Verhältnis der Polarisations- zur externen Ladungsdichte als Funktion der externen Feldstärke, E_0	116
5.6	Der Konvergenz Parameter c_i für die Potenzreihenentwicklung der Polarisationsfunktion.	122
5.7	Vergleich der Ergebnisse für die nichtlineare dielektrische Antwortfunktion $\chi(k, E_0)$ aus der Computersimulation (Symbole) und der Störungsrechnung.	124
5.8	Vergleich zwischen Ergebnissen aus der Computersimulation und der parametrisierten nichtlinearen dielektrischen Funktion.	126
5.9	Die Fourier Darstellung der BS und SBS Modelle.	128
5.10	Vergleich der Abschirmfunktionen aus der linearen Antworttheorie und der Störungsrechnung.	129
5.11	Vergleich der Abschirmfunktionen, $S(r) - 1$, zwischen Ergebnissen aus der linearen Antwort und der <i>quasi-linearen</i> Näherung.	130
5.12	Die effektive dielektrische Antwortfunktion, $\tilde{\chi}_{eff}(k, E_0)$	131
5.13	Der elektrostatische Anteil der freien Hydratationsenergie für einfach geladene Ionen.	132
5.14	Die Dichte des totalen Dipolmomentes des Systems als Funktion der externen Feldstärke.	135
5.15	Die lokale Dichte der Sauerstoff-Sites, normiert auf den feldfreien Fall, gezeigt in Richtung des externen elektrischen Feldes.	138

5.16	Momentaufnahme einer Konfiguration von Wassermolekülen im externen Feld $E_0 = 4V/\text{Å}$	140
5.17	Schichtdarstellungen der eisartigen Wasserstruktur.	141
5.18	Die normierten Autokorrelationsfunktionen der Schwerpunktschwindigkeit und deren Frequenzspektren, parallel und senkrecht zum externen Feld.	144
5.19	Die Autokorrelationsfunktionen der <i>anisotropen</i> Schwerpunktschwindigkeit und deren Frequenzspektren in Richtung der lokalen Koordinatenachsen des Moleküls.	145
5.20	Die normierte Autokorrelationsfunktionen der molekularen Librationsbewegungen und deren Frequenzspektren.	148
5.21	Die normierte Geschwindigkeits Autokorrelationsfunktionen der Normalmoden Schwingungen der Moleküle und deren Frequenzspektren.	150
5.22	Vergleich der Potentialflächen, die in die Beschreibung der intramolekularen Streckerschwingung eingehen.	153
5.23	Vergleich der Frequenzverschiebungen der symmetrischen und asymmetrischen Streckerschwingungen und der R_x - und R_y -Librationen aus der Computersimulation mit Ergebnissen aus dem analytischen Modell.	156
5.24	Modell, um die Bewegung eines Librators in einem starken elektrischen Feld zu beschreiben.	157

Tabellenverzeichnis

3.1	Anzahl ($\#^p$) der zu bestimmenden Wechselwirkungen im MTS Algorithmus.	36
3.2	Die Parameter des intramolekularen 3-Körper Wechselwirkungspotentials des BJH Wassermodells.	38
4.1	Parameterwerte des phänomenologischen Modells.	89
5.1	k -Abhängigkeit der Langevin Parameter A_k and B_k	119
5.2	Der Konvergenz Parameter c_i für die Potenzreihenentwicklung der Polarisation.	125
5.3	Die makroskopische Dielektrizitätskonstante ϵ , die Orientierung des molekularen Dipolmoment Vektors μ , sowie der Mittelwert des molekularen Dipolmoments als eine Funktion der externen Feldstärke E_0	138
5.4	Die mittlere Anzahl der Wasserstoffbrücken pro Molekül, $\langle n_{HB} \rangle$, die mittlere Energie (in eV) einer Wasserstoffbrücke, $\langle U_{HB} \rangle$, sowie die mittlere potentielle Energie eines Wassermoleküls, $\langle U_{H_2O} \rangle$, als Funktion der externen Feldstärke E_0	139
5.5	Die Energie, die aufgebracht werden muß, um alle Wasserstoffbrücken eines Moleküls aufzubrechen.	139
5.6	Die durchschnittlichen intramolekularen Abstände d_{OH} und d_{HH} und der mittlere Winkel $\angle(HOH)$ als Funktion der externen elektrischen Feldstärke E_0	141
5.7	Die Peak-Frequenzen der symmetrischen (ss) und antisymmetrischen (as) Streckschwingung, der Biegeschwingung (b) sowie der Librationsbewegungen (R_x, R_y, R_z) der Wassermoleküle als Funktion der externen Feldstärke E_0	153

1. Tabelle	1
2. Tabelle	2
3. Tabelle	3
4. Tabelle	4
5. Tabelle	5
6. Tabelle	6
7. Tabelle	7
8. Tabelle	8
9. Tabelle	9
10. Tabelle	10
11. Tabelle	11
12. Tabelle	12
13. Tabelle	13
14. Tabelle	14
15. Tabelle	15
16. Tabelle	16
17. Tabelle	17
18. Tabelle	18
19. Tabelle	19
20. Tabelle	20
21. Tabelle	21
22. Tabelle	22
23. Tabelle	23
24. Tabelle	24
25. Tabelle	25
26. Tabelle	26
27. Tabelle	27
28. Tabelle	28
29. Tabelle	29
30. Tabelle	30
31. Tabelle	31
32. Tabelle	32
33. Tabelle	33
34. Tabelle	34
35. Tabelle	35
36. Tabelle	36
37. Tabelle	37
38. Tabelle	38
39. Tabelle	39
40. Tabelle	40
41. Tabelle	41
42. Tabelle	42
43. Tabelle	43
44. Tabelle	44
45. Tabelle	45
46. Tabelle	46
47. Tabelle	47
48. Tabelle	48
49. Tabelle	49
50. Tabelle	50
51. Tabelle	51
52. Tabelle	52
53. Tabelle	53
54. Tabelle	54
55. Tabelle	55
56. Tabelle	56
57. Tabelle	57
58. Tabelle	58
59. Tabelle	59
60. Tabelle	60
61. Tabelle	61
62. Tabelle	62
63. Tabelle	63
64. Tabelle	64
65. Tabelle	65
66. Tabelle	66
67. Tabelle	67
68. Tabelle	68
69. Tabelle	69
70. Tabelle	70
71. Tabelle	71
72. Tabelle	72
73. Tabelle	73
74. Tabelle	74
75. Tabelle	75
76. Tabelle	76
77. Tabelle	77
78. Tabelle	78
79. Tabelle	79
80. Tabelle	80
81. Tabelle	81
82. Tabelle	82
83. Tabelle	83
84. Tabelle	84
85. Tabelle	85
86. Tabelle	86
87. Tabelle	87
88. Tabelle	88
89. Tabelle	89
90. Tabelle	90
91. Tabelle	91
92. Tabelle	92
93. Tabelle	93
94. Tabelle	94
95. Tabelle	95
96. Tabelle	96
97. Tabelle	97
98. Tabelle	98
99. Tabelle	99
100. Tabelle	100

Literaturverzeichnis

- [1] A. A. Kornyshev and G. Sutmann. The Shape of the Nonlocal Dielectric Function of Polar Liquids and the Implications for Thermodynamic Properties of Electrolytes: a comparative study. *J. Chem. Phys.*, 104:1524, 1996.
- [2] Ph. A. Bopp, A. A. Kornyshev and G. Sutmann. Static Nonlocal Dielectric Function of Liquid Water. *Phys. Rev. Lett.*, 76:1280, 1996.
- [3] A. A. Kornyshev, S. Leikin and G. Sutmann. Overscreening in a Polar Liquid as a Result of Coupling between Polarization and Density Fluctuations. *Electrochim. Acta* 42:849, 1997.
- [4] A. A. Kornyshev and G. Sutmann. Nonlocal Dielectric Response of Water and Reorganization Energies for Outer Sphere Electron Transfer Reactions. *Electrochim. Acta*, 42:2801, 1997.
- [5] A. A. Kornyshev and G. Sutmann. Static and Dynamic Nonlocal Dielectric Response of Water. In A. A. Kornyshev, M. Tosi and J. Ulstrup, Editors, *Electron and Ion Transfer in Condensed Media*, page 73, Singapore, 1997. World Scientific.
- [6] A. A. Kornyshev and G. Sutmann. Nonlocal Dielectric Saturation in Liquid Water. *Phys. Rev. Lett.* 79:3435, 1997.
- [7] Ph. A. Bopp, A. A. Kornyshev and G. Sutmann. Frequency- and Wavevector Dependent Dielectric Function of Water. *Collective Excitations and Relaxation Spectra. J. Chem. Phys.* 109:1939, 1998.
- [8] A. A. Kornyshev and G. Sutmann. Static Nonlocal Nonlinear Dielectric Response of Polar Liquids. *J. Electroanalyt. Chem.* 450:143, 1998.
- [9] G. Sutmann. Structure Formation and Dynamics of Water in Strong External Electric Fields. *J. Electroanalyt. Chem.* 450:289, 1998.
- [10] G. Sutmann. Computer Simulation of the Nonlocal Dielectric Function of Polar Liquids: Boundary Conditions Revisited. *Molec. Phys.* (im Druck).
- [11] D. Eisenberg and W. Kauzmann. *The Structure and Properties of Water*. Oxford University Press, London, 1969.

- [12] H. Gränicher. Review on problems of the physics of ice. In N. Riehl, B. Bullemer, and H. Engelhardt, editors, *Physics of Ice*, page 1, New York, 1969. Plenum Press.
- [13] F. Franks. Introduction - water, the unique chemical. In F. Franks, editor, *Water, A Comprehensive Treatise*, volume 1, page 1, New York, 1972. Plenum Press.
- [14] F. H. Stillinger. Water revisited. *Science*, 209:451, 1980.
- [15] E. Whalley. Structure problems of ice. In N. Riehl, B. Bullemer, and H. Engelhardt, editors, *Physics of Ice*, page 19, New York, 1969. Plenum Press.
- [16] J. B. Hasted. *Aqueous Dielectrics*. Chapman and Hall, London, 1973.
- [17] A. Geiger, F. H. Stillinger, and A. Rahman. Aspects of the percolation process for hydrogen-bond networks in water. *J. Chem. Phys.*, 70:4185, 1979.
- [18] R. A. Marcus and N. Sutin. Electron transfers in chemistry and biology. *Biochim. Biophys. Acta*, 811:265, 1985.
- [19] A. M. Kuznetsov. *Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology*. Gordon and Breach, Amsterdam, 1995.
- [20] O. V. Dolgov and E. G. Maksimov. The dielectric function of crystalline systems. In L. V. Keldysh, D. A. Kirzhnits, and A. A. Maradudin, editors, *The Dielectric Function of Condensed Systems*, page 221, Amsterdam, 1989. North Holland.
- [21] Y. E. Lozovik and A. V. Klyuchnik. The dielectric function and collective oscillations in inhomogeneous matter. In L. V. Keldysh, D. A. Kirzhnits, and A. A. Maradudin, editors, *The Dielectric Function of Condensed Systems*, page 299, Amsterdam, 1989. North Holland.
- [22] P. M. Platzman and P. A. Wolff. *Waves and Interactions in Solid State Plasmas*. Academic Press, New York, 1973.
- [23] V. D. Gorobchenko and E. G. Maksimov. The dielectric constant of an interacting electron gas. *Usp. Fiz. Nauk*, 130:65, 1980.
- [24] V. D. Gorobchenko, V. N. Kohn, and E. G. Maksimov. The dielectric function of the homogeneous electron gas. In L. V. Keldysh, D. A. Kirzhnits, and A. A. Maradudin, editors, *The Dielectric Function of Condensed Systems*, page 87, Amsterdam, 1989. North Holland.
- [25] R. R. Dogonadze and A. A. Kornyshev. In *Ionic Interaction in polar liquids*, volume 207, No.4, page 896. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1972.
- [26] R. R. Dogonadze, A. A. Kornyshev, and A. M. Kuznetsov. Phenomenological description of polar media on the basis of an effective hamiltonian. *Teor. Mat. Fiz.*, 15:127, 1973.

- [27] R. R. Dogonadze and A. A. Kornyshev. Polar solvent structure in the theory of ionic solvation. *JCS Faraday II*, 72:361, 1974.
- [28] A. A. Kornyshev. Nonlocal electrostatics. In R. R. Dogonadze, E. Kalman, A. A. Kornyshev, and J. Ulstrup, editors, *The chemical physics of solvation*, volume C, page 355, Amsterdam, 1985. Elsevier Science Publishers B.V.
- [29] D. G. Knox and J. J. Kozak. Effect of relaxing the continuum dielectric approximation on Poisson-Boltzmann thermodynamics. *Molec. Phys.*, 33:811, 1977.
- [30] M. Belaya, M. Feigelman, and V. G. Levadny. Hydration forces as a result of nonlocal water polarizability. *Chem. Phys. Lett.*, 126:361, 1986.
- [31] G. A. Rezvani and R. J. Friauf. Dielectric function of a model insulator. *Phys. Rev.*, B47:9215, 1993.
- [32] J. C. Inkson. Many-body effects at metal-semiconductor junctions: I. Surface plasmons and the electron-electron screened interaction. *J. Phys.*, C5:2599, 1972.
- [33] K. R. Schultze and K. Unger. The dielectric response of a semiconductor: A new analytic form for the dielectric function. *Phys. Stat. Sol.*, B66:491, 1974.
- [34] P. W. Anderson. In J. T. Devreese, editor, *Elementary Excitations in Solids, Molecules and Atoms*, volume A, page 1, London, 1974. Plenum Press.
- [35] G. Cappellini, R. Del Sole, L. Reining, and F. Bechstedt. Model dielectric function for semiconductors. *Phys. Rev.*, B47:9892, 1993.
- [36] A. A. Kornyshev and A. G. Volkov. On the evaluation of standard gibbs energies of ion transfer between two solvents. *J. Electroanal. Chem.*, 180:363, 1984.
- [37] K. Holub and A. A. Kornyshev. Polar solvent structure in the Debye-Hückel theory of strong electrolytes. *Z. Naturforsch.*, A31:1601, 1976.
- [38] A. A. Kornyshev and J. Ulstrup. Polar solvent structural parameters from protonation equilibria of aliphatic and alicyclic diamines and from adsorption bands of mixed-valence transition metal complexes. *Chem. Phys. Lett.*, 126:74, 1986.
- [39] E. L. Pollock and B. J. Alder. Erratum: Static dielectric properties of Stockmayer fluids. *Physica*, 105A:363, 1981.
- [40] E. L. Pollock and B. J. Alder. Static dielectric properties of Stockmayer fluids. *Physica*, 102A:1, 1980.
- [41] A. Fasolino, M. Parrinello, and M. P. Tosi. Static dielectric behavior of charged fluids near freezing. *Phys. Lett.*, 66A:119, 1978.

- [42] M. P. Tosi. Screening in dense ionic fluids. In M.P.Tosi and A.A.Kornyshev, editors, *Condensed Matter Physics Aspects of Electrochemistry*, page 68, Singapore, 1991. World Scientific.
- [43] M. F. Holovko and I. R. Yukhnovskij. Approaches to the many-body theory of dense ion dipole plasma. application to ionic solvation. In R. R. Dogonadze, E. Kalman, A. A. Kornyshev, and J. Ulstrup, editors, *The chemical physics of solvation*, volume A, page 207, Amsterdam, 1985. Elsevier Science Publishers B.V.
- [44] M. Neumann. Computer simulation and the dielectric constant at finite wavelength. *Molec. Phys.*, 57:97, 1986.
- [45] A. Chandra and B. Bagchi. Microscopic expressions for the frequency and wave vector dependent dielectric constant of a dipolar liquid. *J. Chem. Phys.*, 90:1832, 1989.
- [46] A. Chandra and B. Bagchi. Exotic dielectric behavior of polar liquids. *J. Chem. Phys.*, 91:3056, 1989.
- [47] P. Attard, D. Wei, and G. N. Patey. Critical comments on the nonlocal dielectric function employed in recent theories of hydration force. *Chem. Phys. Lett.*, 172:69, 1990.
- [48] F. O. Raineri, Y. Zhou, H. L. Friedman, and G. Stell. Ion solvation dynamics in an interaction-site model solvent. *Chem. Phys.*, 152:201, 1991.
- [49] F. O. Raineri, H. Resat, and H. L. Friedman. Static longitudinal dielectric function of model molecular fluids. *J. Chem. Phys.*, 96:3068, 1992.
- [50] A. A. Kornyshev, D. A. Kossakowski, and M. A. Vorotyntsev. On the analytical properties of the static dielectric function of water. In M. P. Tosi and A. A. Kornyshev, editors, *Condensed Matter Physics Aspects of Electrochemistry*, page 92, Singapore, 1991. World Scientific.
- [51] T. Fonseca and B. M. Ladanyi. Wave vector dependent static dielectric properties of associated liquids: Methanol. *J. Chem. Phys.*, 93:8148, 1990.
- [52] T. Fonseca and B. M. Ladanyi. A molecular picture for $\epsilon(k)$ and its consequences for the energetics of ionic solvation. In M. P. Tosi and A. A. Kornyshev, editors, *Condensed Matter Physics Aspects of Electrochemistry*, page 79, Singapore, 1991. World Scientific.
- [53] D. E. Smith and A. D. J. Haymet. Structure and dynamics of water and aqueous solutions: the role of flexibility. *J. Chem. Phys.*, 96:8450, 1992.
- [54] R. A. Kuharski and P. J. Rossky. The contribution of intramolecular vibrations to the observed structure of liquid water. *J. Chem. Phys.*, 82:5289, 1985.

- [55] J. D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. Walter de Gruyter, Berlin, 1983.
- [56] M. A. Vorotyntsev and A. A. Kornyshev. *Electrostatics of Media with Spatial Dispersion*. Nauka, Moscow, 1993.
- [57] Y. I. Kharkatz, A. A. Kornyshev, and M. A. Vorotyntsev. Electrostatic models in the theory of solutions. *JCS Faraday II*, 72:361, 1976.
- [58] A. A. Kornyshev, W. Schmickler, and M. A. Vorotyntsev. Nonlocal electrostatic approach to the problem of the double layer at a metal/electrolyte interface. *Phys. Rev.*, B25:5244, 1982.
- [59] M. A. Vorotyntsev. Solvation and interionic interactions at the metal/electrolyte interface. In R. R. Dogonadze, E. Kalman, A. A. Kornyshev, and J. Ulstrup, editors, *The chemical physics of solvation*, volume C, page 401, Amsterdam, 1985. Elsevier Science Publishers B.V.
- [60] D. N. Zubarev. *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*. Plenum Press, New York, 1974.
- [61] L. E. Reichl. *A Modern Course in Statistical Physics*. Edward Arnold Ltd, Texas, 1980.
- [62] A. F. Alexandrov, L. S. Bogdankevich, and A. A. Rukhadze. *Principles of Plasma Electrodynamics*. Springer, Berlin, 1984.
- [63] O. V. Dolgov, D. A. Kirzhnits, and E. G. Maksimov. On an admissible sign of the static dielectric function of matter. *Rev. Mod. Phys.*, 53:81, 1981.
- [64] D. A. Kirzhnits. General properties of electromagnetic response functions. In L. V. Keldysh, D. A. Kirzhnits, and A. A. Maradudin, editors, *The Dielectric Function of Condensed Systems*, page 41, Amsterdam, 1989. North Holland.
- [65] M. Born. Volumen und Hydratationswärme der Ionen. *Z. Phys.*, 1:45, 1920.
- [66] B. Bagchi and A. Chandra. Solvation of an ion and of a dipole in a dipolar liquid: How different are the dynamics? *Chem. Phys. Lett.*, 155:533, 1989.
- [67] L. E. Fried and S. Mukamel. Solvation structure and the time-resolved Stokes shift in non-Debye solvents. *J. Chem. Phys.*, 93:932, 1990.
- [68] H. S. Harned and B. B. Owen. *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions*. Reinhold, New York, 1950.
- [69] S. I. Pekar. *Untersuchungen über die Elektronentheorie der Kristalle*. Akademie Verlag, Berlin, 1954.
- [70] R. A. Marcus. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. i. *J. Chem. Phys.*, 24:966, 1956.

- [71] A. A. Kornyshev. Nonlocal screening of ions in a structured polar liquid - new aspects of solvent description in electrolyte theory. *Electrochim. Acta*, 26:1, 1981.
- [72] P. Debye and E. Hückel. Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigungen und verwandte Erscheinungen. *Phys. Z. (Leipzig)*, 24:185, 1923.
- [73] P. Debye and E. Hückel. Zur Theorie der Elektrolyte. II. *Phys. Z. (Leipzig)*, 24:305, 1923.
- [74] H. L. Friedman. *Ionic Solution Theory: based on Cluster expansion methods*. Interscience, New York, 1962.
- [75] W. Ebeling and H. Krienke. Solvation effects in the excess properties of equilibrium and nonequilibrium ionic solutions. In R. R. Dogonadze, E. Kalman, A. A. Kornyshev, and J. Ulstrup, editors, *The chemical physics of solvation*, volume C, page 113, Amsterdam, 1986. Elsevier Science Publishers B.V.
- [76] H. Falkenhagen and W. Ebeling. Equilibrium properties of ionized dilute electrolytes. In S. Petrucci, editor, *Ionic Interactions*, volume 1, page 1, New York, 1971. Academic Press.
- [77] A. A. Kornyshev. Nonlocal dielectric response of a polar solvent and the second order limiting law for the ionic solution activity coefficients. *Chemica Scripta*, 25:63, 1985.
- [78] W. G. McMillan and J. E. Mayer. The statistical thermodynamics of multicomponent systems, 1945.
- [79] J. E. Mayer. *Equilibrium Statistical Mechanics*. Pergamon Press, London, 1968.
- [80] E. Güntelberg. Untersuchungen über Ioneninteraktion. *Z. Phys. Chem.*, 123:199, 1926.
- [81] H. Müller. Die Aktivitätskoeffizienten kleiner Ionen. *Phys. Z.*, 28:324, 1927.
- [82] T. H. Gronwall, V. K. La Mer, and K. Sandved. Über den Einfluß der sogenannten höheren Glieder in der Debye-Hückelschen Theorie der Lösungen. *Phys. Z.*, 29:358, 1929.
- [83] E. A. Guggenheim. *Applications of Statistical Mechanics*. Oxford University Press, Oxford, 1966.
- [84] R. M. Mazo and C. Y. Mou. Introduction to the statistical mechanics of solutions. In R. M. Pytkowicz, editor, *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, volume 1, page 29, Florida, 1979. CRC Press.
- [85] N. Bjerrum. Untersuchungen über Ionenassoziation. *Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd.*, 7:1, 1926.

- [86] H. L. Friedman and C. V. Krishnan. Thermodynamics of ion hydration. In F. Franks, editor, *Water - A Comprehensive Treatise*, volume 3, page 1, New York and London, 1972. Plenum Press.
- [87] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21:1087, 1953.
- [88] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Studies in molecular dynamics. I. General method. *J. Chem. Phys.*, 31:459, 1959.
- [89] R. L. McGreevy and L. Pusztai. Reverse monte carlo simulation: a new technique for the determination of disordered structures. *Molec. Simul.*, 1:359, 1988.
- [90] P. Jedlovszky, I. Bako, G. Palinkas, T. Radnai, and A. Soper. Investigation of the uniqueness of the reverse monte carlo method: Studies on liquid water. *J. Chem. Phys.*, 105:245, 1996.
- [91] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford Science Publications, Oxford, 1987.
- [92] J. P. Boon and S. Yip. *Molecular Hydrodynamics*. Dover Publications, New York, 1980.
- [93] J. A. Barker, R. A. Fisher, and R. O. Watts. Liquid argon: Monte carlo and molecular dynamics calculations. *Molec. Phys.*, 21:657, 1971.
- [94] P. A. Monson, M. Rigby, and W. A. Steele. Non-additive energy effects in molecular liquids. *Molec. Phys.*, 49:893, 1983.
- [95] H. Goldstein. *Klassische Mechanik*. Aula-Verlag, Wiesbaden, 1985.
- [96] M. Tuckerman, B. J. Berne, and G. J. Martyna. Reversible multiple time scale molecular dynamics. *J. Chem. Phys.*, 97:1990, 1992.
- [97] G. J. Martyna and M. E. Tuckerman. Symplectic reversible integrators: Predictor-corrector methods. *J. Chem. Phys.*, 102:8071, 1995.
- [98] J. R. Rice. *Numerical Methods, Software and Analysis*. McGraw Hill International, New York, 1983.
- [99] I. Jacques and C. Judd. *Numerical Analysis*. Chapman and Hall, London, 1987.
- [100] S. M. Kast, K. Nicklas, H. J. Bär, and J. Brickmann. Constant temperature molecular dynamics simulations by means of a stochastic collision model. I. Non-interacting particles. *J. Chem. Phys.*, 100:566, 1994.
- [101] P. Ewald. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Ann. Phys.*, 64:253, 1921.

- [102] W. B. Street, D. J. Tildesley, and G. Saville. Multiple time-step methods in molecular dynamics. *Molec. Phys.*, 35:639, 1978.
- [103] P. A. Bopp. Lokale Wechselwirkungspotentiale zur Simulation von Wasser und wässrigen Lösungen. In J. Gasteiger, editor, *Software-Entwicklung in der Chemie*, page 69, Berlin-Heidelberg, 1987. Springer.
- [104] F. H. Stillinger and A. Rahman. Revised central force potentials for water. *J. Chem. Phys.*, 68:666, 1978.
- [105] Ph. A. Bopp, G. Jancsó, and K. Heinzinger. An improved potential for non-rigid water molecules in the liquid phase. *Chem. Phys. Lett.*, 98:129, 1983.
- [106] G. Jancsó, Ph. A. Bopp, and K. Heinzinger. Molecular dynamics study of high-density liquid water using a modified central force potential. *Chem. Phys.*, 85:377, 1984.
- [107] M. Neumann. Dielectric relaxation in water. Computer simulations with the TIP4P potential. *J. Chem. Phys.*, 85:1567, 1986.
- [108] P. Madden and D. Kivelson. A consistent molecular treatment of dielectric phenomena. *Adv. Chem. Phys.*, 56:467, 1984.
- [109] M. Neumann and O. Steinhauser. The influence of boundary conditions used in machine simulations on the structure of polar systems. *Molec. Phys.*, 39:437, 1980.
- [110] O. Steinhauser. Reaction field simulation of water. *Molec. Phys.*, 45:335, 1982.
- [111] O. Steinhauser. On the dielectric theory and computer simulation of water. *Chem. Phys.*, 79:465, 1983.
- [112] M. Neumann. On the calculation of the dielectric constant using the Ewald-Kornfeld tensor. *Chem. Phys. Lett.*, 95:417, 1983.
- [113] M. Neumann and O. Steinhauser. On the calculation of the frequency-dependent dielectric constant in computer simulations. *Chem. Phys. Lett.*, 102:508, 1983.
- [114] M. Neumann, O. Steinhauser, and G. S. Pawley. Consistent calculation of the static and frequency-dependent dielectric constant in computer simulations. *Molec. Phys.*, 52:97, 1984.
- [115] S. W. de Leeuw, J. M. Perram, and E. R. Smith. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. I. Lattice sums and dielectric constants. *Proc. R. Soc. London*, A373:27, 1980.
- [116] S. W. de Leeuw, J. M. Perram, and E. R. Smith. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. II. Equivalence of boundary conditions. *Proc. R. Soc. London*, A373:57, 1980.

- [117] S. W. de Leeuw, J. M. Perram, and E. R. Smith. Computer simulation of the static dielectric constant of systems with permanent electric dipoles. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 37:245, 1986.
- [118] J. B. Hasted. Liquid water: Dielectric properties. In F. Franks, editor, *Water, A Comprehensive Treatise*, volume 1, page 255, New York, 1972. Plenum Press.
- [119] A. A. Kornyshev. Nonlocal electrostatics of solvation. In R. R. Dogonadze, E. Kalman, A. A. Kornyshev, and J. Ulstrup, editors, *The chemical physics of solvation*, volume A, page 77, Amsterdam, 1985. Elsevier Science Publishers B.V.
- [120] D. Bertolini and A. Tani. The frequency and wavelength dependent dielectric permittivity of water. *Molec. Phys.*, 75:1065, 1992.
- [121] A. D. Trokhymchuk, M. F. Holovko, and K. Heinzinger. Static dielectric properties of a flexible water model. *J. Chem. Phys.*, 99:2964, 1993.
- [122] A. D. Trokhymchuk, M. F. Holovko, and K. Heinzinger. On the structure factor for water at small wavenumbers. *Z. Naturforsch.*, 50:18, 1995.
- [123] A. K. Soper and J. Turner. Impact of neutron scattering on the study of water and aqueous solutions. *Int. J. Mod. Phys.*, B7:3049, 1993.
- [124] A. K. Soper. Orientational correlation function for molecular liquids: the case of liquid water. *J. Chem. Phys.*, 101:6888, 1994.
- [125] R. R. Dogonadze and A. A. Kornyshev. Scattering of slow electrons in a polar medium. *Elektrokhimiya*, 9:1321, 1973.
- [126] R. R. Dogonadze and A. A. Kornyshev. The magnetic scattering of neutral particles in polar media and the study of the permittivity dispersion in space and time. *Phys. Stat. Sol.*, B49:453, 1972.
- [127] W. E. Thiessen and A. H. Narten. Neutron diffraction study of light and heavy water mixtures at 25°C. *J. Chem. Phys.*, 77:2656, 1982.
- [128] A. K. Soper and M. G. Phillips. A new determination of the structure of water at 25°C. *Chem. Phys.*, 107:47, 1986.
- [129] A. K. Soper, F. Bruni, and M. A. Ricci. Site-site pair correlation functions of water from 25° to 400° C: Revised analysis of new and old diffraction data. *J. Chem. Phys.*, 106:247, 1997.
- [130] A. D. Trokhymchuk, M. F. Holovko, and K. Heinzinger. Density and charge correlations in water. *Molec. Phys.*, 86:797, 1995.
- [131] U. Balucani and M. Zoppi. *Dynamics of the Liquid State*. Clarendon Press, Oxford, 1994.

- [132] M. A. Ricci, D. Rocca, G. Ruocco, and R. Vallauri. Collective dynamical properties of liquid water. *Phys. Rev. Lett.*, 61:1958, 1988.
- [133] M. A. Ricci, D. Rocca, G. Ruocco, and R. Vallauri. Theoretical and computer simulation study of the density fluctuations in liquid water. *Phys. Rev.*, A40:7226, 1989.
- [134] H. Resat, F. O. Raineri, and H. L. Friedman. A dielectric theory of the optical-like high-frequency mode in liquid water. *J. Chem. Phys.*, 97:2618, 1992.
- [135] H. Resat, F. O. Raineri, and H. L. Friedman. Studies of the optical-like high frequency dispersion mode in liquid water. *J. Chem. Phys.*, 98:7277, 1993.
- [136] A. D. Trokhymchuk and M. F. Holovko. Frequency- and wave-vector-dependent susceptibility of water. *J. Phys. Chem.*, 100:1411, 1996.
- [137] F. G. Mertens, W. Biem, and H. Hahn. Theory of angular momentum waves in solid ortho-hydrogen. *Z. f. Phys.*, 213:33, 1968.
- [138] M. Suzuki and O. Schnepp. Intermolecular potential and lattice dynamics of the CO₂ crystal. *J. Chem. Phys.*, 55:5349, 1971.
- [139] O. Schnepp and N. Jacobi. The lattice vibrations of molecular solids. *Adv. Chem. Phys.*, 22:205, 1972.
- [140] N. Jacobi and O. Schnepp. Quantum mechanical treatment of librations (and librons) in molecular solids. *Chem. Phys. Lett.*, 13:344, 1972.
- [141] O. Schnepp and N. Jacobi. Lattice dynamics of molecular solids. In G. K. Horton and A. A. Maradudin, editors, *Dynamical Properties of Solids*, volume 2, page 151. North Holland, 1975.
- [142] E. Wigner. On the quantum correction for the thermodynamic equilibrium. *Phys. Rev.*, 40:749, 1932.
- [143] J. G. Kirkwood. Quantum statistics of almost classical assemblies. *Phys. Rev.*, 44:31, 1933.
- [144] F. H. Stillinger. Theory and molecular models for water. *Adv. Chem. Phys.*, 31:1, 1975.
- [145] B. J. Berne and G. D. Harp. On the calculation of time correlation functions. *Adv. Chem. Phys.*, 17:63, 1970.
- [146] R. A. Kuharski and P. J. Rossky. A quantum mechanical study of structure in liquid H₂O and D₂O. *J. Chem. Phys.*, 82:5164, 1985.
- [147] B. Guillot. A molecular dynamics study of the far infrared spectrum of liquid water. *J. Chem. Phys.*, 95:1543, 1991.

- [148] W. B. Bosma, L. E. Fried, and S. Mukamel. Simulation of the intermolecular vibrational spectra of liquid water and water clusters. *J. Chem. Phys.*, 98:4413, 1993.
- [149] P. A. Egelstaff. *An Introduction to the Liquid State*. Academic Press, New York, 1967.
- [150] P. A. Egelstaff. The theory of the thermal neutron scattering law. In *Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids*, page 25, Wien, 1961. IAEA.
- [151] P. Schofield. Space-time correlation function formalism for slow neutron scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 4:239, 1960.
- [152] B. M. Ladanyi and M. S. Skaf. Wave-vector dependent dielectric relaxation of methanol-water mixtures. *J. Phys. Chem.*, 100:1368, 1996.
- [153] F. O. Raineri and H. L. Friedman. Static transverse dielectric function of model molecular fluids. *J. Chem. Phys.*, 98:8910, 1993.
- [154] S. K. Ma. *Modern Theory of Critical Phenomena*. Benjamin, London, 1977.
- [155] R. A. Conway. Structural phase transitions. I. Landau theory. *Adv. Phys.*, 29:1, 1980.
- [156] P. P. Schmidt and J. M. McKinley. Continuous charge distribution models of ions in polar media. part 1. *JCS Faraday II*, 72:143, 1976.
- [157] P. P. Schmidt. Continuous charge distribution models of ions in polar media. part 2: Self and interaction energies for soft charged ring systems dissolved in a polar medium. *JCS Faraday II*, 72:171, 1976.
- [158] J. E. B. Randles. The real hydration energies of ions. *Trans. Farad. Soc.*, 52:1573, 1956.
- [159] B. S. Gourary and F. J. Adrian. Wave functions for electron-excess color centers in alkali halide crystals. *Sol. Stat. Phys.*, 10:127, 1960.
- [160] M. Salomon. The thermodynamics of ion solvation in water and propylene carbonate. *J. Phys. Chem.*, 74:2519, 1970.
- [161] M. H. Abraham and J. Liszi. Calculations on ionic solvation. I. Free energies of solvation of gaseous univalent ions using a one-layer continuum model. *JCS Faraday Trans. I*, 74:1604, 1977.
- [162] L. V. Keldysh. Introduction. In L. V. Keldysh, D. A. Kirzhnits, and A. A. Maradudin, editors, *The Dielectric Function of Condensed Systems*, page 1, Amsterdam, 1989. North Holland.
- [163] G.R.Fleming. Subpicosecond spectroscopy. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 37:81, 1986.

- [164] M. Maroncelli and G. R. Fleming. Picosecond solvation dynamics of coumarin 153: The importance of molecular aspects of solvation. *J. Chem. Phys.*, 86:6221, 1987.
- [165] W. Jarzeba, G. C. Walker, A. E. Johnson, M. A. Kahlow, and P. F. Barbara. Femtosecond microscopic solvation dynamics of aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, 92:7039, 1988.
- [166] M. A. Kahlow, T. J. Kang, and P. F. Barbara. Transient solvation of polar dye molecules in polar aprotic solvents. *J. Chem. Phys.*, 88:2372, 1988.
- [167] M. Maroncelli, J. McInnis, and G. R. Fleming. Polar solvent dynamics and electron-transfer reactions. *Science*, 243:1674, 1989.
- [168] R. Jimenez, G. R. Fleming, P. V. Kumar, and M. Maroncelli. Femtosecond solvation dynamics of water. *Nature*, 369:471, 1994.
- [169] M. Maroncelli and G. R. Fleming. Comparison of time-resolved fluorescence Stokes shift measurements to a molecular theory of solvation dynamics. *J. Chem. Phys.*, 89:875, 1988.
- [170] S. Ravichandran and B. Bagchi. Rank dependence of orientational relaxation in dipolar systems. *J. Chem. Phys.*, 99:9938, 1994.
- [171] N. Nandi, S. Roy, and B. Bagchi. Ultrafast solvation dynamics in water: Isotope effects and comparison with experimental results. *J. Chem. Phys.*, 102:1390, 1995.
- [172] D. C. Grahame. Effects of dielectric saturation upon the diffuse double layer and the free energy of hydration of ions. *J. Chem. Phys.*, 7:903, 1950.
- [173] E. Glueckauf. Heats and entropies of ions in aqueous solution. *Trans. Faraday Soc.*, 60:572, 1963.
- [174] H. Block and S. M. Walker. A modification of the Onsager theory for a dielectric. *Chem. Phys. Lett.*, 19:363, 1973.
- [175] M. H. Abraham, János Liszi, and Lajos Mészáros. Calculations on ionic solvation. III. The electrostatic free energy of solvation of ions, using a multilayered continuum model. *J. Chem. Phys.*, 70:2491, 1979.
- [176] J. Liszi and I. Ruff. Semi-macroscopic models of ionic solvation. In R. R. Dogonadze, E. Kalman, A. A. Kornyshev, and J. Ulstrup, editors, *The chemical physics of solvation*, volume A, page 119, Amsterdam, 1985. Elsevier Science Publishers B.V.
- [177] E. W. Castner, G. R. Fleming, B. Bagchi, and M. Maroncelli. The dynamics of polar solvation: Inhomogeneous dielectric continuum models. *J. Chem. Phys.*, 89:3519, 1988.

- [178] F. Booth. The dielectric constant of water and the saturation effect. *J. Chem. Phys.*, 4:391, 1951.
- [179] R. M. Noyes. Thermodynamics of ion hydration as a measure of effective dielectric properties of water. *J. Am. Chem. Soc.*, 84:513, 1961.
- [180] K. J. Laidler and J. S. Muirhead-Gould. Continuous dielectric model for hydration of monatomic ions. *Trans. Faraday Soc.*, 63:953, 1967.
- [181] J. S. Muirhead-Gould and K. J. Laidler. Continuous dielectric model for hydration of dipolar molecules. *Trans. Faraday Soc.*, 63:958, 1967.
- [182] J. Liszi, L. Meszaros, and I. Ruff. The field dependence of the Kirkwood factor and the nonlinear dielectric behavior of some liquids. *J. Chem. Phys.*, 74:6896, 1981.
- [183] Y. A. Il'inskii and L. V. Keldysh. *Electromagnetic Response of Material Media*. Plenum Press, New York, 1994.
- [184] M. Rouilleau. The influence of an electric field of the freezing of water. In N. Riehl, B. Bullemer, and H. Engelhardt, editors, *Physics of Ice*, page 631, New York, 1969. Plenum Press.
- [185] M. Gavish, J. L. Wang, M. Eisenstein, M. Lahav, and L. Leiserovitz. The role crystal polarity in alpha-amino acid crystals for induced nucleation of ice. *Science*, 256:815, 1992.
- [186] M. F. Toney, J. N. Howard, J. Richer, G. L. Borges, J. G. Gordon, O. R. Melroy, D. G. Wiesler, D. Yee, and L. B. Sorensen. Voltage-dependent ordering of water molecules at an electrode-electrolyte interface. *Nature*, 368:444, 1994.
- [187] M. F. Toney, J. N. Howard, J. Richer, G. L. Borges, J. G. Gordon, O. R. Melroy, D. G. Wiesler, D. Yee, and L. B. Sorensen. Distribution of water molecules at ag(111)/electrolyte interface as studied with surface X-ray scattering. *Surf. Sci.*, 335:326, 1994.
- [188] G. M. Torrie, P. G. Kusalik, and G. N. Patey. Molecular solvent model for an electrical double-layer: Reference hypernetted chain (RHNC) results for solvent structure at a charged wall. *J. Chem. Phys.*, 88:7826, 1988.
- [189] A. M. Brodsky, M. Watanabe, and W. P. Reinhardt. Anisotropic structures in water double layers. *Electrochim. Acta*, 36:1695, 1991.
- [190] M. Watanabe, A. M. Brodsky, and W. P. Reinhardt. Dielectric properties and phase transitions of water between conducting plates. *J. Phys. Chem.*, 95:4593, 1991.
- [191] M. Vossen and F. Forstmann. The structure of water at a planar wall: An integral equation approach with the central force model. *J. Chem. Phys.*, 101:2379, 1994.

- [192] E. Diaz-Herrera and F. Forstmann. The density and polarization of an ion-dipole-electrolyte near a charged wall. *J. Chem. Phys.*, 102:9005, 1995.
- [193] M. J. Booth, D. M. Duh, and A. D. J. Haymet. Water near a planar interface: Atom-based integral equation theory. *J. Chem. Phys.*, 101:7925, 1994.
- [194] M. J. Booth, A. C. Eaton, and A. D. J. Haymet. Electrolytes at charged interfaces: Integral equation theory for 2-2 and 1-1 model electrolytes. *J. Chem. Phys.*, 103:417, 1995.
- [195] H. E. Alper and R. M. Levy. Computer simulations of the dielectric properties of water: studies of the simple point charge and transferrable intermolecular potential models. *J. Chem. Phys.*, 91:1242, 1989.
- [196] H. E. Alper and R. M. Levy. Field strength dependence of dielectric saturation in liquid water. *J. Phys. Chem.*, 94:8401, 1990.
- [197] X. Xia and M. L. Berkowitz. Electric-field induced restructuring of water at a platinum-water interface: a molecular dynamics computer simulation. *Phys. Rev. Lett.*, 74:3193, 1994.
- [198] X. Xia, L. Perera, U. Essmann, and M. L. Berkowitz. The structure of water at platinum/water interfaces. molecular dynamics computer simulations. *Surf. Sci.*, 335:401, 1995.
- [199] P. G. Kusalik. Computer simulation study of a highly polar fluid under the influence of static electric fields. *Molec. Phys.*, 81:199, 1994.
- [200] G. Nagy and K. Heinzinger. A molecular dynamics simulation of electrified platinum/water interfaces. *J. Electroanal. Chem.*, 296:549, 1990.
- [201] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.*, 91:6269, 1987.
- [202] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, and J. Hermans. In B. Pullmann, editor, *Intermolecular Forces*, page 331, Dordrecht, 1981. Reidel.
- [203] I. M. Svishchev and P. G. Kusalik. Crystallization of liquid water in a molecular dynamics simulation. *Phys. Rev. Lett.*, 73:975, 1994.
- [204] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *J. Chem. Phys.*, 79:926, 1983.
- [205] M. Neumann. Dipole moment fluctuation formulas in computer simulations of polar systems. *Molec. Phys.*, 50:842, 1983.
- [206] R. O. Watts. Electric polarization of water: Monte Carlo studies. *Chem. Phys.*, 57:185, 1981.

- [207] R. M. Noyes. Assignment of individual ionic contributions to properties of aqueous ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 86:971, 1964.
- [208] K. Hermansson. O-h bonds in electric fields: electron densities and vibrational frequency shifts. *Chem. Phys. Lett.*, 233:376, 1995.
- [209] K. Heinzinger. Molecular dynamics of water at interfaces. In J. Lipkowski and P. N. Ross, editors, *Structure of Electrified Interfaces*, page 239, Weinheim, 1993. VCH.
- [210] M. G. Sceats and S. A. Rice. The water-water pair potential near the hydrogen bonded equilibrium configuration. *J. Chem. Phys.*, 72:3236, 1980.
- [211] G. E. Walrafen. Raman and infrared spectral investigations of water structure. In F. Franks, editor, *Water, A Comprehensive Treatise*, volume 1, page 151, New York, 1972. Plenum Press.
- [212] I. M. Svishchev and P. G. Kusalik. Structure in liquid water: A study of spatial distribution functions. *J. Chem. Phys.*, 99:3049, 1993.
- [213] P. G. Kusalik and I. M. Svishchev. The spatial structure in liquid water. *Science*, 265:1219, 1994.
- [214] G. Pálinkás, I. Bako, K. Heinzinger, and Ph. A. Bopp. Molecular dynamics investigation of the inter- and intramolecular motions in liquid methanol and methanol-water mixtures. *Molec. Phys.*, 73:897, 1991.
- [215] J. E. Bertie and E. Whalley. Infrared spectra of ices I_h and I_c in the range 4000 to 350 cm^{-1} . *J. Chem. Phys.*, 40:1637, 1964.
- [216] J. R. Scherer and R. G. Snyder. Raman intensities of single crystal ice I_h . *J. Chem. Phys.*, 67:4794, 1977.
- [217] Ph. A. Bopp. A study of the vibrational motions of water in an aqueous CaCl_2 solution. *Chem. Phys.*, 106:205, 1986.
- [218] R. A. Alberty. *Physical Chemistry*. John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [219] K. Hermansson. Electric field effects on the oh vibrational frequency and infrared absorptin intensity for water. *J. Chem. Phys.*, 99:3578, 1993.
- [220] M. H. Brooker. Raman spectroscopic measurements of ion hydration. In R. R. Dogonadze, E. Kalman, A. A. Kornyshev, and J. Ulstrup, editors, *The chemical physics of solvation*, volume B, page 119, Amsterdam, 1986. Elsevier Science Publishers B.V.
- [221] H. Ibach and S. Lehwald. The bonding of water molecules to platinum surfaces. *Surf. Sci.*, 91:187, 1980.

- [222] E. Spohr. Computer simulation of the water/platinum interface. *J. Phys. Chem.*, 93:6171, 1989.
- [223] E. Spohr. Computer simulation of the water/platinum interface. dynamical results. *Chem. Phys.*, 141:87, 1990.
- [224] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Mechanics*. Pergamon Press, Oxford, 1960.
- [225] F. Kuypers. *Klassische Mechanik*. VCH, Weinheim, 1993.
- [226] F. A. Bornemann, P. Nettesheim, and C. Schütte. Quantum-classical molecular dynamics as an approximation to full quantum dynamics. *J. Chem. Phys.*, 105:1074, 1996.
- [227] J. Wang, R. J. Boyd, and A. Laaksonen. A hybrid quantum mechanical force field molecular dynamics simulation of liquid methanol: Vibrational frequency shifts as a probe of the quantum mechanical/molecular mechanical coupling. *J. Chem. Phys.*, 104:7261, 1996.
- [228] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2471, 1985.
- [229] K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, and R. Car. "ab initio" liquid water. *J. Chem. Phys.*, 99:9080, 1993.
- [230] 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.*, 105:1142, 1996.

Danksagungen

Die vorliegende Arbeit wurde durchgeführt am Institut für Energieverfahrenstechnik im Forschungszentrum Jülich in der Zeit von April 1994 bis Oktober 1997 unter der Leitung von Prof. Dr. U. Stimming und unter der Betreuung von Prof. A. A. Kornyshev. Die molekulardynamischen Computersimulationen wurden durchgeführt am Zentralinstitut für angewandte Mathematik des Forschungszentrum Jülich und am Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline der Universität Bordeaux.

Herrn Prof. Dr. U. Stimming danke ich für die Vergabe des Dissertationsthemas und die freiheitliche Arbeitsweise, die ich am Institut für Energieverfahrenswesen in Jülich genießen durfte.

Herrn Prof. A. A. Kornyshev danke ich in besonderer Weise für die vielen Anregungen, die ich von ihm zum Thema dieser Arbeit erhalten habe und die vielen Diskussionen, die Klarheit in dunkle Punkte brachten. Weiterhin danke ich ihm für die vielfältige Unterstützung, die ich von ihm während meiner Zeit in Jülich und darüber hinaus erhalten habe.

Herrn Prof. Ph. A. Bopp danke ich für die wertvollen Diskussionen über die Arbeitsweise der molekulardynamischen Simulationen und über das dynamische Verhalten von Wasser.

Herrn Prof. A. M. Kuznetsov danke ich für Diskussionen über zeitabhängige Solvationsexperimente und Reorganisationsenergien.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei den Mathematisch-Technischen Assistenten des Instituts für Energieverfahrenstechnik, Herrn A. Bauer, Herrn D. Froning und Herrn P. Jöcken, die mir in Rat und Tat bei Problemen mit den PC's zur Seite standen.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Zentralinstituts für angewandte Mathematik des Forschungszentrums Jülich für ihr Entgegenkommen und ihre Hilfe bei Problemen mit dem Workstation Cluster oder den Großrechnern.

Den Mitarbeitern des Instituts für Energieverfahrenstechnik danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben und mir stets einen wertvollen Rückhalt gegeben haben. Ebenso möchte ich mich bei meiner Frau Gabriele bedanken für die große Geduld, die sie in vielen Situationen aufgebracht hat und die innere Unterstützung, die ich von ihr erfahren habe.

Diese Arbeit wurde angefertigt innerhalb des DFG Schwerpunkts *Schnelle molekulare Prozesse in Flüssigkeiten* unter den Projektnummern *Sti 74/3-1, 74-3-2*. Für die finanzielle Unterstützung der DFG für Aufenthalte an der Universität Bordeaux sowie für Konferenzreisen möchte ich mich bedanken.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3627
Januar 1999
ISSN 0944-2952