

Modellierung der Struktur von fluidem Methan
mit der
Reversen Monte Carlo-Methode

Diplomarbeit
zur Diplomhauptprüfung für Chemiker
von
Angelika Bassen

Stuttgart, August 1994

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben.

Stuttgart, den

.....

(Angelika Bassen)

Für meine Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde von Februar bis August 1994 am Institut für Physikalische Chemie II der Universität Stuttgart unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Bertagnolli angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H. Bertagnolli danke ich vielmals dafür, daß er es mir ermöglichte, ein meinen Interessen sehr entgegenkommendes Thema zu bearbeiten, sowie für seine Unterstützung und sein Interesse an meiner Arbeit. Das Gespräch mit ihm hat mir sehr geholfen, mit diesem für mich neuen Fachgebiet vertraut zu werden.

Mein besonderer Dank gilt Henriette Zweier, die mich mit viel Engagement in das Thema 'Reverse Monte Carlo' eingearbeitet hat und mir mit zahlreichen Gesprächen, Diskussionen und Ideen eine sehr wertvolle Hilfe gewesen ist.

Des weiteren danke ich Karlheinz Goller für seine Hilfsbereitschaft bei allen am Rechner anfallenden Problemen und nicht zuletzt für sein stetes Bemühen, meine Arbeitskraft mit geeigneten Nahrungsmitteln jederzeit aufrechtzuerhalten.

Gedankt sei schließlich allen meinen Kollegen, die durch die positive Arbeitsatmosphäre und die privaten Gespräche immer wieder für die gelegentlich notwendigen 'Denkpausen' sorgten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	13
2	Grundlagen	15
2.1	Beschreibung von Flüssigkeiten durch Gesamtverteilungsfunktionen . . .	15
2.2	Die Atomparkorrelationsfunktion	19
3	Die Reverse Monte Carlo-Technik	21
3.1	Methodische Grundlagen	22
3.2	Modifikation des Akzeptanz-Algorithmus	25
3.2.1	Bisher verwendete Algorithmen	26
3.2.2	Die Threshold Accepting-Methode	28
3.2.3	Die Sintflut-Methode	31
4	Test der modifizierten Reversen Monte Carlo-Technik am System fluides Schwefelhexafluorid	35
4.1	Das untersuchte System	35
4.2	Durchführung der Simulationen und Vergleich der Ergebnisse	37
4.3	Beurteilung der Threshold Accepting- und der Sintflut-Methode	42
5	Anwendung der Reversen Monte Carlo-Technik auf fluides Methan bei verschiedenen Dichten	43
5.1	Das untersuchte System	43
5.2	Durchführung der Simulationen	46
5.3	Diskussion der Ergebnisse	54

6 Zusammenfassung	55
Literatur	59
A Flußdiagramme	63
A.1 Flußdiagramm Threshold Accepting	64
A.2 Flußdiagramm Sintflut	66
B Verwendete Computerprogramme	67

1 Einleitung

In einer Flüssigkeit sind die Moleküle nicht so starr positioniert wie in einem Festkörper, sondern unterliegen ständigen translatorischen Bewegungen. Dennoch kann sich auch in flüssigen Systemen eine geordnete Struktur ausbilden, die insbesondere in einem Umkreis von wenigen Moleküldurchmessern um ein Molekülzentrum deutlich wird. Diese sog. Nahordnung einer Flüssigkeit wird durch mehrere Faktoren bestimmt. Grundsätzlich tendiert jedes System dazu, eine Struktur anzunehmen, die primär durch die Raumerfüllung der Moleküle bestimmt wird. Andererseits existieren zwischen den Molekülen sowohl attraktive als auch repulsive Wechselwirkungen, die in starkem Maße von Symmetrie und Polarität des einzelnen Moleküls abhängen und die intermolekulare Struktur entscheidend beeinflussen können. So können z.B. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken zur Ausbildung bevorzugter Molekülanordnungen führen, bei der die Raumerfüllung nur eine untergeordnete Rolle spielt. Oft findet man insbesondere bei hohen Dichten eine Struktur vor, die der des Festkörpers ähnlich ist. Dies ist jedoch keineswegs immer der Fall, zumal die exakte Gestalt der Nahordnung auch von thermodynamischen Bedingungen wie Dichte, Druck und Temperatur abhängt und somit nur schwer vorhersagbar ist. Die genaue Beschreibung dieser Nahordnung und ihrer Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen ist ein wichtiger Teilbereich der chemischen Grundlagenforschung, der sich auch auf die Untersuchung fluider Systeme wie z.B. unter Hochdruck verflüssigter Gase erstreckt.

Zur experimentellen Untersuchung der Nahordnung flüssiger und fluider Systeme eignen sich insbesondere solche Methoden, die strukturelle Informationen über die Lage der einzelnen Atome in dem System liefern können. Hier haben sich die Röntgen- und die Neutronenbeugungstechnik bewährt. So hat jedes System unter gegebenen thermodynamischen Bedingungen eine charakteristische Streustrahlung, aus der die Gesamtverteilungsfunktion aller Atome ermittelt werden kann. Detailliertere Strukturinformationen über die Anordnung der Atome *unterschiedlicher* Atomsorten liefern die Atomparkorrelationsfunktionen, deren gewichtete Summe die Gesamtverteilungsfunktion ist. Diese Paarfunktionen sind allerdings nur in den seltensten Fällen

direkt experimentell zugänglich, so daß man auf geeignete Methoden zur Interpretation der Gesamtverteilungsfunktion angewiesen ist. In diesem Zusammenhang spielen Computersimulationen eine sehr wichtige Rolle, so z.B. die in dieser Arbeit behandelte Reverse Monte Carlo-Technik. Sie basiert auf einem sphärischen Modellsystem, in dem die Moleküle zunächst statistisch verteilt sind. Durch zufällige Positionsänderungen der Moleküle wird versucht, eine Konfiguration aufzubauen, deren Gesamtverteilungsfunktion mit der experimentellen Funktion so gut wie möglich übereinstimmt, die also einen hohen Anpassungsgrad aufweist. Dazu wird nach jeder Positionsänderung anhand des aktuellen Anpassungsgrades entschieden, ob die neue Konfiguration akzeptiert wird oder nicht. Verbesserungen in der Anpassung werden immer zugelassen, während Verschlechterungen mit einer durch eine Normalverteilung bestimmten Wahrscheinlichkeit akzeptiert werden. Aus der bei Konvergenz des Anpassungsgrades erhaltenen Endkonfiguration lassen sich dann die gesuchten Atomparkorrelationsfunktionen sowie weitere wichtige Strukturparameter direkt ermitteln.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen zwei neue Verfahren für das Zulassen von Konfigurationen mit schlechterem Anpassungsgrad im Verlauf einer Reversen Monte Carlo-Simulation getestet werden, der Threshold Accepting- und der Sintflut-Algorithmus. Dabei ist die Frage zu beantworten, ob diese Algorithmen im Vergleich zu der Methode der normalverteilten Verschlechterungen zu einer im Endeffekt verbesserten Übereinstimmung zwischen berechneter und experimenteller Gesamtverteilungsfunktion führen und somit eine zuverlässigere Beschreibung des untersuchten Systems ermöglichen. Anschließend soll die mit dem geeignetsten Algorithmus modifizierte Reverse Monte Carlo-Methode zur Strukturaufklärung von fluidem Methan auf der Grundlage von Neutronenbeugungsmessungen verwendet werden.

2 Grundlagen

2.1 Beschreibung von Flüssigkeiten durch Gesamtverteilungsfunktionen

Um Aussagen über die Nahordnung in einer Flüssigkeit machen zu können, werden zunächst experimentelle Daten benötigt. Eine in diesem Zusammenhang wichtige Methode ist die Neutronenbeugung, die nach Auswertung der Meßdaten die Gesamtverteilungsfunktion des Systems liefert. Diese wiederum ist die Ausgangsbasis für die nachfolgende Interpretation. Die folgenden Zusammenhänge skizzieren den prinzipiellen Weg vom Experiment zur Gesamtverteilungsfunktion. Sie basieren im wesentlichen auf den Darstellungen in [1–3].

Ein Neutron, das mit dem Impuls \mathbf{k}_0 (mit $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$) auf einen Kern trifft, wird an diesem unter einem Winkel 2θ gestreut und erhält den Impuls \mathbf{k}_1 . Unter Annahme eines elastischen Streuprozesses ändert sich der Betrag des Neutronenimpulses nicht. Die Wellenlänge des einfallenden und des gestreuten Neutrons sind identisch; es handelt sich also um kohärente Streuung. Die Differenz der beiden Vektoren \mathbf{k}_0 und \mathbf{k}_1 bezeichnet man als Streuvektor $\boldsymbol{\kappa}$:

$$\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0 \quad \text{mit} \quad \kappa = |\boldsymbol{\kappa}| = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin \theta \quad (1)$$

In einem Streuexperiment wird auf die zu untersuchende Probe ein monochromatischer Neutronenstrahl gerichtet und die Intensität der Streustrahlung in Abhängigkeit von 2θ gemessen. Hieraus läßt sich die Streuintensität in das infinitesimale Winkelement $d\Omega$ im Raumwinkel Ω berechnen. Ω setzt sich aus den Winkeln Θ und Φ des Polarkoordinatensystems zusammen (s. Abb. 1):

$$\Omega = \sin \Theta d\Theta d\Phi \quad (2)$$

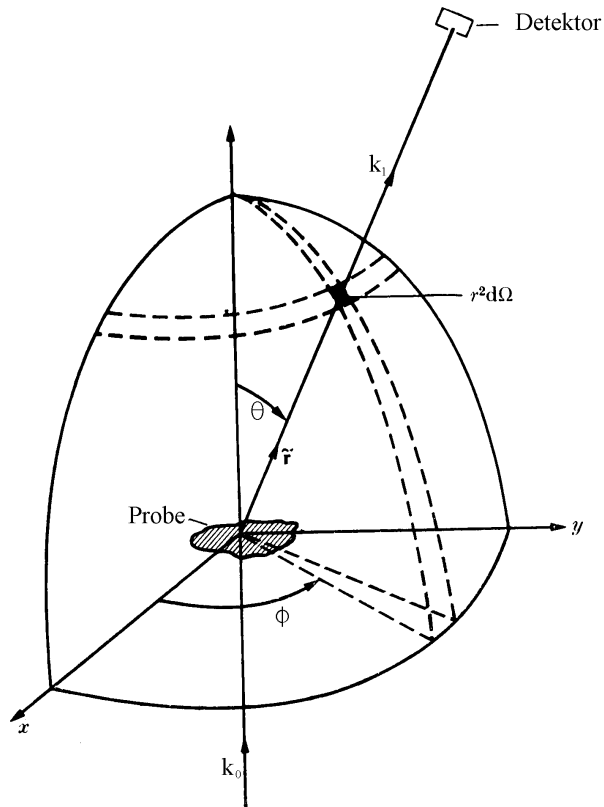


Abbildung 1:
Schematische Darstellung
eines Neutronenbeugungs-
experiments [1]

Die gemessene Intensität als Funktion von 2θ kann so in den differentiellen Streuquerschnitt $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)$ umgerechnet werden, der wie folgt definiert ist:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{\text{Anzahl der pro Zeiteinheit in } d\Omega \text{ bei } \Omega \text{ gestreuten Neutronen}}{\text{Anzahl der pro Zeit- und Flächeneinheit einfallenden Neutronen}} \quad (3)$$

Der infinitesimale Streuquerschnitt $d\sigma$ hat die Dimension einer Fläche, $d\Omega$ ist dimensionslos.

Ein theoretischer Ausdruck für $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)$ läßt sich quantenmechanisch ableiten [1]. Im Falle einer Flüssigkeit aus einer Komponente mit m Atomen pro Molekül und insgesamt N Molekülen ist der auf einen Kern normierte differentielle Streuquerschnitt (DSQ):

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \frac{1}{N} \cdot \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^m \sum_{j=1}^N \sum_{\beta=1}^m b_{\alpha i} b_{\beta j} e^{i\kappa(\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{r}_{\alpha i} - \mathbf{r}_{\beta j})} \right\rangle \quad (4)$$

- $b_{\alpha i}$ (bzw. $b_{\beta j}$) = Streulänge des Atoms α (bzw. β) im Molekül i (bzw. j),
 eine kernspezifische Größe mit der Dimension einer Länge
- \mathbf{R}_{ij} = Vektor vom Zentrum Molekül i zum Zentrum Molekül j
- $\mathbf{r}_{\alpha i}$ (bzw. $\mathbf{r}_{\beta j}$) = Vektor im Molekül i (bzw. j) vom Molekülzentrum
 zum Atom α (bzw. β).

Die Schreibweise $\langle \rangle$ bedeutet hier die Mittelung über ein Ensemble, d.h. über die Gesamtheit vieler hypothetischer Kopien des betrachteten Systems. Da in dem hier betrachteten Ensemble alle Systeme das gleiche Volumen und die gleiche Temperatur haben sollen, handelt es sich um ein großkanonisches Ensemble. Der zeitliche Mittelwert einer physikalischen Größe eines Systems wird so durch den oft viel leichter berechenbaren Ensemble-Mittelwert ersetzt [6].

Der DSQ einer molekularen Flüssigkeit läßt sich in folgende Terme aufspalten:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{ink} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{atom} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{dis} \quad (5)$$

$$\text{mit} \quad \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{dis} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{intra} + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{inter} \quad (6)$$

ink = inkohärent, koh = kohärent, dis = distinct

Die inkohärente Streustrahlung $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{ink}$ verursacht einen Teil der Untergrundstrahlung, während der kohärente Selbstanteil $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{atom}$ aus der nicht interferierenden Streustrahlung der freien Atome stammt. Beide Terme hängen nur von den Streulängen der Kerne und nicht von deren Lage ab, liefern also keine Strukturinformation. Diese enthält allein der distinct-Anteil mit Informationen über die Molekülgeometrie

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{intra} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^m \sum_{\substack{\beta=1 \\ \beta \neq \alpha}}^m \langle b_{\alpha i} \rangle \langle b_{\beta i} \rangle \left\langle e^{i\boldsymbol{\kappa}(\mathbf{r}_{\beta i} - \mathbf{r}_{\alpha i})} \right\rangle \quad (7)$$

und Informationen über die Nahordnung in der Flüssigkeit

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{inter} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \left\langle e^{i\boldsymbol{\kappa}\mathbf{R}_{ij}} \right\rangle \sum_{\alpha=1}^m \sum_{\beta=1}^m \langle b_{\alpha i} \rangle \langle b_{\beta j} \rangle \left\langle e^{i\boldsymbol{\kappa}(\mathbf{r}_{\beta j} - \mathbf{r}_{\alpha i})} \right\rangle. \quad (8)$$

Die Beschreibung dieser Nahordnung ist das Ziel des Neutronenbeugungsexperiments. Deshalb wird der experimentell bestimmte DSQ durch Abzug des aus den Streulängen berechenbaren inkohärenten Anteils und des Atom-Anteils sowie des bei bekannter Molekülgeometrie ebenfalls berechenbaren intramolekularen Anteils [4] auf den intermolekularen Kohärenzterm reduziert.

An dieser Stelle ist die Einführung des intermolekularen Strukturfaktors $S_m^{inter}(\boldsymbol{\kappa})$ [5] sinnvoll, da diese Funktion von der Art des Beugungsexperiments unabhängig ist und deshalb auch aus den Ergebnissen von Röntgenbeugungsexperimenten am gleichen System abgeleitet werden kann. Er ist für die Neutronenbeugung definiert als

$$S_m^{inter} = \frac{\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{koh}^{inter}}{\left\langle \sum_{\alpha=1}^m b_{\alpha} \right\rangle^2} + 1 \quad . \quad (9)$$

Der intermolekulare Strukturfaktor ist durch Fouriertransformation in die Gesamtverteilungsfunktion $G(r)$ umwandelbar:

$$G(r) = 1 + \frac{1}{(2\pi)^3 \rho} \cdot \int_{\kappa=0}^{\infty} \left(S_m^{inter}(\boldsymbol{\kappa}) - 1 \right) \cdot \frac{\sin(\boldsymbol{\kappa}r)}{\boldsymbol{\kappa}r} \cdot 4\pi \boldsymbol{\kappa}^2 d\boldsymbol{\kappa} \quad (10)$$

2.2 Die Atompaarkorrelationsfunktion

In einem molekularen System mit N Teilchen existiert für jedes Atomsortenpaar kl (z.B. für AA, AB und BB im System aus Molekülen AB_3) eine intermolekulare Korrelationsfunktion

$$g_{kl}(r) = \frac{1}{N \cdot 4\pi r^2 \rho} \cdot \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{\alpha=1 \\ j \neq i}}^{m_k} \sum_{j=1}^N \sum_{\beta=1}^{m_l} \delta(r - r_{\alpha i \beta j}) \quad . \quad (11)$$

ρ = Moleküldichte

m_k (bzw. m_l) = Anzahl der Atome der Sorte k (bzw. l) in einem Molekül

α (bzw. β) = Laufvariable über alle Atome der Sorte k (bzw. l)
in einem Molekül

$r_{\alpha i \beta j}$ = Abstand vom Atom α im Molekül i
zum Atom β im Molekül j

Die Gesamtverteilungsfunktion ist die mit den Neutronenstreuflängen gewichtete Summe der Atompaarkorrelationsfunktionen

$$G(r) = \frac{\sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n m_k m_l b_k b_l \cdot g_{kl}(r)}{\left[\sum_{k=1}^n m_k b_k \right]^2} \quad . \quad (12)$$

n ist die Anzahl der Atomsorten in dem System. k und l sind hier als Laufvariablen über die Atomsorten zu verstehen.

Für die anschauliche Erklärung einer Atompaarkorrelationsfunktion ist die Vorstellung hilfreich, daß man ein beliebiges Atom der Sorte k auswählt und die Anzahl $N_k(l, r)$ der Atome der Sorte l ermittelt, die sich in einer Kugelschicht mit dem Innenradius r und der gegebenen Schichtdicke dr um dieses Atom befinden. Dann ist die Atompaarkorrelationsfunktion zu verstehen als

$$g_{kl}(r) = \left\langle \frac{N_k(l, r) \text{ in der realen Konfiguration}}{N_k(l, r) \text{ in einer ungeordneten (statistischen) Konfiguration}} \right\rangle . \quad (13)$$

Hier steht ‘ $\langle \rangle$ ’ für die Mittelung über alle Atome der Sorte k .

$g_{kl}(r_i) = 1$ bedeutet also, daß der Abstand r_i zwischen einem Atom der Sorte k und einem Atom der Sorte l genauso wahrscheinlich ist wie in einer statistischen Verteilung. Maxima von $g_{kl}(r)$ entsprechen bevorzugten Abständen.

Die Atomparkorrelationsfunktion läßt sich experimentell mit Neutronenbeugungsmessungen an isotopensubstituierten Systemen ermitteln, wobei das unterschiedliche Streuvermögen der Isotope ausgenutzt wird. Meist existieren jedoch für zuverlässige Bestimmungen nicht genügend Isotope. Deshalb werden zur Berechnung der Paarfunktionen aus der Gesamtverteilungsfunktion Computersimulationen durchgeführt.

Eine mit der Atomparkorrelationsfunktion verwandte Funktion ist die Winkelkorrelationsfunktion, die wichtige intermolekulare Strukturinformationen liefern kann:

$$g_{kl}(R, \Theta) = \frac{1}{N \cdot 4\pi r^2 \rho} \cdot \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \delta(R - R_{ij}) \cdot \delta(\Theta - \Theta_{ij}). \quad (14)$$

R_{ij} ist der Zentrenabstand von Molekül i zu Molekül j , Θ_{ij} gibt den Winkel zwischen einer ausgewählten Achse im Molekül i und der entsprechenden Achse im Molekül j an, wobei die Wahl der Achse von der Symmetrie und der Polarität des Moleküls abhängt.

Weiterhin läßt die auf die Gesamtverteilungsfunktion normierte Verteilungsfunktion der Winkel zwischen den Molekülzentren Rückschlüsse auf eine bevorzugte Orientierung bzw. auf eine evt. vorliegende Gitterstruktur zu.

3 Die Reverse Monte Carlo-Technik

Zur Interpretation von Gesamtverteilungsfunktionen mit dem Ziel der Berechnung der Atomparkorrelationsfunktionen gibt es mehrere Methoden, wie z.B. die Molecular Dynamic-Methode (MD), die die Bewegung der Teilchen in einer Flüssigkeit durch Lösen von gekoppelten Bewegungsgleichungen simuliert und für die gesuchten Größen zeitliche Mittelwerte liefert [7, 8], oder die aus der statistischen Thermodynamik entwickelte RISM¹-Methode [9].

Sehr bekannt ist die Monte Carlo-Technik (MC), die 1953 von Metropolis et al. [10] unter anderem als eine Methode zur Modellierung von chemischen Systemen entwickelt wurde. Die MC-Technik berechnet die Anordnung der Teilchen in einer Flüssigkeit, indem die Teilchen (Moleküle oder Atome) ausgehend von einer Startkonfiguration sukzessive verschoben und gedreht werden, bis die aus vorgegebenen Paarpotentialen berechnete Gesamtenergie des Systems minimal wird. Die Atomparkorrelationsfunktionen können dann direkt aus der Endkonfiguration ermittelt werden.

Bei allen drei genannten Verfahren ist zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Atomen die Vorgabe von Potentialparametern erforderlich, also von physikalischen Größen, die oft nur näherungsweise bekannt sind. Dieses Problem stellt sich nicht in einer vergleichsweise neuen Methode, der Reversen Monte Carlo-Technik (RMC), die 1973 von Rehtin et al. [11, 12] zur Strukturaufklärung von Halbleitern und Gläsern entwickelt wurde. R. L. McGreevy und L. Pusztai beschrieben 1988 mit einer ähnlichen Methode flüssiges Argon sowie später weitere Systeme [13–15].

Die Anwendung auf molekulare Flüssigkeiten und Mischungen gelang erstmals 1989 nach Modifikation der Methode durch M. Ostheimer [16]. Die Weiterentwicklung des Verfahrens durch H. Zweier [17, 18] ermöglichte die Strukturaufklärung diverser flüssiger Systeme einschließlich hochkonzentrierter Salzlösungen [19]. Die hierzu verwendete RMC-Technik wird im folgenden näher erläutert.

¹RISM = Reference-Interaction-Site-Model

3.1 Methodische Grundlagen

Während RMC-Rechnungen im allgemeinen mit einem kubischen Modellsystem durchgeführt werden, basiert die in dieser Arbeitsgruppe verwendete Variante auf einem sphärischen Modellsystem. Dieses besteht aus einer inneren Kugel und einer Kugelschale der Dicke r_{max} . Das Volumen der inneren Kugel richtet sich nach der vorgegebenen Teilchenzahl N und der Teilchendichte ρ .

Zu Beginn wird das gesamte Modellsystem auf zufällig gewählten Positionen mit insgesamt N_{ges} Teilchen (N in der inneren Kugel und $N_{ges} - N$ in der Kugelschale) besetzt. Aus dieser Startkonfiguration berechnet man die Gesamtverteilungsfunktion, indem zunächst für jedes mögliche Atomsortenpaar kl ein Abstandsraaster $mv(k, l, r)$ erstellt wird. Diese Tabelle enthält die Anzahl der entsprechenden Atompaaare, deren Abstand zwischen r und $r + dr$ liegt (i. allg. $dr = 0.05\text{\AA}$), wobei der größte zu berücksichtigende Abstand der Kugelschalendicke r_{max} entspricht. Die Atompaaarkorrelationsfunktion berechnet sich daraus nach

$$g(k, l, r) = \frac{mv(k, l, r)}{\frac{1}{N_{ges}} \cdot 4\pi r^2 dr \rho \cdot N_k \cdot N_l} \quad (15)$$

ρ = Teilchendichte

N_k (bzw. N_l) = Gesamtzahl der Atome der Sorte k (bzw. l)

$4\pi r^2 dr \rho$ = mittlere Teilchenzahl in dem Volumen einer Schale der Dicke dr um eine Kugel mit dem Radius r unter Annahme einer statistischen Verteilung

(vgl. Gl. 11).

Anschließend wird die Gesamtverteilungsfunktion nach Gleichung 10 als die gewichtete Summe aller Atompaaarkorrelationsfunktionen berechnet.

Im Verlauf der Simulation läßt man die Teilchen zufällig ausgewählte Verschiebungen und Drehungen ausführen. Die Anzahl der Simulationsschritte wird vorgegeben (im allgemeinen mehrere hundert), wobei *ein* Simulationsschritt einer Verschiebung *aller*

Teilchen entspricht. Nach jeder Positionsänderung werden Abstandsraaster und Gesamtverteilungsfunktion neu berechnet. Eine neue Konfiguration wird aber nur dann akzeptiert, wenn die Abweichung der berechneten Gesamtverteilungsfunktion von der experimentellen Funktion im Rahmen bestimmter Akzeptanzregeln zulässig ist. Die verschiedenen Möglichkeiten für solche Akzeptanzalgorithmen sind ein Thema dieser Arbeit und werden in Kapitel 3.2 ausführlich vorgestellt. Eine nicht akzeptierte Konfiguration wird verworfen, d.h. das verschobene Teilchen wird wieder zurückgesetzt und dann erneut zufällig verschoben, wobei man die Anzahl der Versuche auf maximal drei beschränkt und dann zum nächsten Teilchen übergeht.

Am Ende eines solchen ‘Anpassungslaufes’ erhält man so eine Endkonfiguration, deren Gesamtverteilungsfunktion im Idealfall sehr gut mit dem Experiment übereinstimmt. Allerdings sind für *eine* Verteilungsfunktion oft durchaus *mehrere*, verschiedene Konfigurationen (mit entsprechend abweichenden Atompaaarkorrelationsfunktionen) denkbar, da die Gesamtverteilungsfunktion als die gewichtete *Summe* der Atompaaarkorrelationsfunktionen definiert ist. Daher kann insbesondere bei komplizierten Systemen der Fall eintreten, daß die berechnete Konfiguration nur eine mögliche, aber nicht die wahrscheinlichste ist. Man kann aber davon ausgehen, die zutreffende Konfiguration gefunden zu haben, wenn die ausgehend von mehreren verschiedenen Startkonfigurationen erhaltenen Atompaaarkorrelationsfunktionen identisch sind.

RMC-Simulationen werden im allgemeinen mit einer Teilchenzahl von $N = 500$ bis 5000 Teilchen in der inneren Kugel durchgeführt. Die Gesamtrechenzeit weist eine Proportionalität zu $\sim N^2$ auf. Deshalb versucht man, mit möglichst wenig Teilchen zu rechnen. Dies hat aber einen entscheidenden Nachteil: Atomsortenpaare mit geringem Anteil (wie z.B. das Paar AA in einem einkomponentigen System AB_3) haben zum Teil sehr verrauschte Korrelationsfunktionen, da diese auf einer kleinen Grundgesamtheit (Statistik) beruhen.

Deshalb ist es oft notwendig, die Paarfunktionen und somit auch die Gesamtverteilungsfunktion über mehrere Konfigurationen zu mitteln. Während eines solchen ‘Mittelungslaufes’ werden die Teilchen wie beim Anpassungslauf verschoben. Der Anpassungsgrad kann dabei stagnieren oder sich weiter verbessern. Im Verlauf der Simulation wird in regelmäßigen Abständen eine Konfiguration in die Mittelung ein-

bezogen. Die am Ende erhaltenen gemittelten Funktionen basieren dann auf einer verbesserten Statistik (i. allg. mehrere hundert Konfigurationen) und sind daher weniger verrauscht.

Eine Alternative zu einem Anpassungslauf mit anschließendem Mittelungslauf besteht in der Durchführung mehrerer Anpassungssimulationen – ausgehend von verschiedenen Startkonfigurationen – und direkter Mittelung aller Endfunktionen. Bei dieser Methode sind für die Mittelung deutlich weniger Konfigurationen erforderlich, da hier die Abweichungen in der durch die geringe Statistik verursachten Feinstruktur der zu mittelnden Funktionen ausgeprägter sind. Diese Vorgehensweise bietet sich immer dann an, wenn ein einziger Anpassungslauf nur wenig Rechenzeit kostet.

Im Anschluß an eine Reverse Monte Carlo-Simulation besteht die Möglichkeit, aus der Endkonfiguration die Verteilung der Winkel zwischen den Molekülzentren sowie Winkelkorrelationsfunktionen (nach Gleichung 14) zu berechnen. Wenn für die Mittelung bei der RMC-Simulation die oben erwähnte zweite Methode verwendet wurde, ist nun auch die Mittelung über alle aus den einzelnen Endkonfigurationen berechneten Winkelkorrelationsfunktionen möglich.

3.2 Modifikation des Akzeptanz-Algorithmus

Ob die Positionsänderung eines Teilchens akzeptiert wird, hängt grundsätzlich von zwei Kriterien ab: Erstens müssen die Atome eines Moleküls bei ihrer Lageänderung bestimmte Mindestabstände zu anderen Atomen einhalten. Kürzere Abstände werden mit einer Wahrscheinlichkeit akzeptiert, die durch eine Normalverteilung mit dem Mindestabstand im Maximum und vorzugebender Halbwertsbreite bestimmt wird. Zweitens muß entschieden werden, ob die Konfigurationsänderung für das Erreichen des Simulationszieles (eine optimale Anpassung der berechneten Gesamtverteilungsfunktion $G_{ber}(r)$ an die experimentelle Funktion $G_{exp}(r)$) sinnvoll ist. Dazu wird zunächst mit dem χ^2 -Wert ein Maß für den Anpassungsgrad definiert:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{max} \frac{[G_{exp}(r) - G_{ber}(r)]^2}{\sigma_{exp}^2} \quad (16)$$

max = Anzahl der Stützstellen des Abstandsrasters

i = Laufvariable für die Stützstelle (Abstand $r = i \cdot 0.05\text{\AA}$)

σ_{exp} = experimenteller Fehler

Statt max kann auch ein kleinerer Wert gewählt werden, um die am äußeren Rand der Kugelschale auftretenden Abbrucheffekte nicht mit zu erfassen. Während zu Beginn einer Simulation der χ^2 -Wert sehr große Werte annimmt, sollte er am Ende einen möglichst kleinen Wert erreicht haben und für eine sehr gute Anpassung gegen Null konvergieren.

Die Frage ist nun, nach welchen Regeln neue Konfigurationen mit ihren zugehörigen χ^2 -Werten akzeptiert werden, um mit möglichst geringem Zeitaufwand eine möglichst gute Anpassung zu erreichen. Dabei können die entsprechenden Bedingungen auf den Verlauf einer Simulation großen Einfluß nehmen.

In diesem Kapitel werden zunächst vier bislang verwendete Verfahren erläutert. Anschließend werden zwei neue Verfahren vorgestellt, der Threshold Accepting- und der Sintflut-Algorithmus, die in dieser Arbeit erstmals auf die Reverse Monte Carlo-Technik angewendet werden.

3.2.1 Bisher verwendete Algorithmen

Die einfachste Möglichkeit für ein Akzeptanzkriterium ist offensichtlich: eine Konfiguration wird genau dann akzeptiert, wenn ihr χ^2 -Wert kleiner ist als der der vorhergehenden Konfiguration. Nach einer ausreichend großen Zahl von Simulationsschritten kommt es zur Konvergenz. Die Methode funktioniert, hat jedoch einen großen Nachteil: Das System hat keine Möglichkeit, sich aus einem lokalen Minimum für den χ^2 -Wert zu befreien. Aus einem solchen Minimum heraus sind nennenswerte Verbesserungen auch bei langen Simulationsläufen nicht mehr zu erzielen. Die Lösung des Problems liegt im Zulassen von Verschlechterungen. Bislang wurden drei Methoden erprobt [17]:

Bei der ersten Methode wird nach einer vorgegebenen Anzahl von Verschiebungsschritten eine Verschlechterung zugelassen. Sie wird nur dann akzeptiert, wenn der resultierende χ^2 -Wert kleiner ist als derjenige, der sich durch die zuletzt zugelassene Verschlechterung ergab (s. Abb. 2).

Die zweite Methode ist sehr ähnlich: nach Zulassen einer Verschlechterung werden solange nur Verbesserungen akzeptiert, bis der χ^2 -Wert das *vor* der letzten Verschlechterung erreichte Niveau unterschreitet. Jetzt darf im nächsten Schritt wieder eine Verschlechterung zugelassen werden, und zwar ohne Einschränkung bezüglich des χ^2 -Wertes (s. Abb. 3). Beide Methoden haben zwar gegenüber der reinen Verbesserungs-

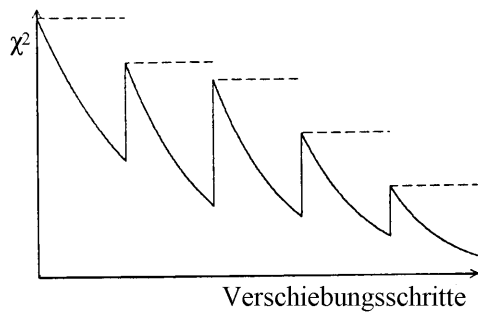


Abbildung 2: Schematischer Verlauf des χ^2 -Wertes bei Methode 1 [17]

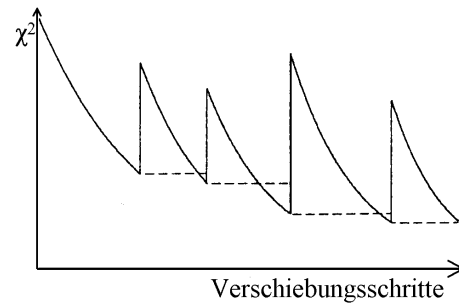


Abbildung 3: Schematischer Verlauf des χ^2 -Wertes bei Methode 2 [17]

Methode den Vorteil, schneller die Konvergenz zu erreichen, aber eine deutlich verbesserte Anpassung kann nicht erzielt werden [17].

Die Überwindung lokaler Minima gelang dann aber schließlich doch mit der Einführung der 1983 allgemein für Optimierungen entwickelten Methode des Simulated Annealing² (SA) [20] in die RMC-Technik [17]. Sie beruht auf sehr einfachen Regeln: Verbesserungen im χ^2 -Wert werden immer akzeptiert, während die Akzeptanz einer Verschlechterung von einem Zufallsexperiment entschieden wird. Die Akzeptanzwahrscheinlichkeit W läßt man dabei mittels einer Gaußverteilung vom Verschlechterungsgrad abhängen:

$$W = e^{-\frac{[\chi_{neu}^2 - \chi_{alt}^2]^2}{\sigma^2}} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \chi_{alt}^2 &= \chi^2\text{-Wert der alten Konfiguration} \\ \chi_{neu}^2 &= \chi^2\text{-Wert der neuen Konfiguration} \\ \sigma &= \text{Halbwertsbreite der Gaußverteilung} \end{aligned}$$

Dies führt dazu, daß kleine Verschlechterungen mit einer höheren Wahrscheinlichkeit akzeptiert werden als große. Über den Wert der Halbwertbreite σ läßt sich die Akzeptanzrate der Verschlechterungen regeln. Die Einführung des Zufalls hat sich hier, wie bei anderen mathematischen Optimierungsproblemen auch [21], als erfolgreich erwiesen, da der Anpassungsgrad der Verteilungsfunktionen deutlich verbessert werden konnte [18].

Für die auf einen Anpassungslauf folgende Mittelung wird der Akzeptanzalgorithmus der SA-Methode etwas variiert: Als Maß für die Akzeptanzwahrscheinlichkeit ist nicht mehr die Differenz zum genau vorangegangenen χ^2 -Wert entscheidend, sondern die Differenz zum bislang besten im Laufe der Simulation erreichten χ^2 -Wert. Dies erschwert zwar das Überwinden lokaler Minima, führt aber in der Regel noch einmal zu einer verbesserten Anpassung.

²Der Name der Methode des ‘*simulierten Ausglühens*’ stammt aus der Metallurgie: Beim Ausglühen von Metallen nehmen während der Abkühlung die Bewegungsfreiheitsgrade der Atome ab. Analog dazu sinken die Verschlechterungsmöglichkeiten des χ^2 -Wertes während der Anpassung

3.2.2 Die Threshold Accepting-Methode

Dieses allgemeine Verfahren zur Lösung von mathematischen Optimierungsproblemen wurde erstmals 1990 von G. Dueck und T. Scheuer vorgestellt und u.a. am bekannten ‘Problem des Handlungsreisenden’ (*‘traveling salesman problem’*)³ erfolgreich erprobt [21,23]. Zur Veranschaulichung dieses komplexeren Akzeptanzalgorithmus verwendeten die Autoren folgende Analogie:

Auf irgendeinem beliebigen Punkt einer Landschaft befindet sich ein Wanderer, der sich auf den Weg macht, um den höchsten Gipfel in dieser Landschaft zu ersteigen. Allerdings kann er sein Ziel nicht sehen, kann sich also nur Schritt für Schritt herantasten und jedesmal anhand des Höhengewinns bzw. -verlustes erneut entscheiden, ob der Schritt sinnvoll war oder nicht. Dabei will er von kleineren Hügeln, auf denen er unvermeidlich landet, wieder herunterkommen können, so daß auch Schritte nach unten erlaubt sein müssen. Die Parallelen zur RMC-Methode sind klar: Die kleinen Hügel entsprechen den lokalen Minima, und der höchste Gipfel ist identisch mit der vollständigen Anpassung.

Der Threshold Accepting Algorithmus (TA) funktioniert nun wie folgt: Zu Beginn wählt der Wanderer eine bestimmte Toleranzschwelle (*threshold*), genannt *DIFF*. Dies ist die maximale Höhendifferenz, um die sich der Bergsteiger bei *einem* Schritt nach unten bewegen (verschlechtern) darf. Jeder neue Schritt wird akzeptiert, wenn er bergauf führt oder um nicht mehr als *DIFF* bergab. Nach einiger Zeit wird sich der Bergsteiger um ein bestimmtes Niveau herum bewegen, weil er genausoviele Bewegungsmöglichkeiten nach oben wie nach unten hat. Die erreichte Höhe muß aber noch keineswegs der höchste Gipfel sein; es handelt sich also um eine ‘vorläufige Konvergenz’. Deshalb wird in einer Situation, in der über längere Zeit kein Höhengewinn zu verzeichnen ist, die Toleranzschwelle *DIFF* erniedrigt. Sollte allerdings über einen längeren Zeitraum hinweg keine Konvergenz auftreten, so wird bei Erreichen einer maximalen Schrittzahl *DEF* schließlich dennoch *DIFF* abgesenkt. Das Absenken von *DIFF* schränkt die Verschlechterungsmöglichkeiten des Bergsteigers ein und treibt ihn

³Ein Vertreter soll eine Reihe von Kunden in verschiedenen Städten in beliebiger Reihenfolge aufsuchen und dabei die kürzestmögliche Gesamtstrecke wählen [22].

nach oben, bis wieder aufgrund vorläufiger Konvergenz oder zuviel verstrichener Zeit eine Absenkung erfolgt. Während so *DIFF* langsam gegen Null geht, erklimmt der Wanderer zwar wahrscheinlich nicht den höchsten, in der Regel aber einen durchaus akzeptablen Gipfel.

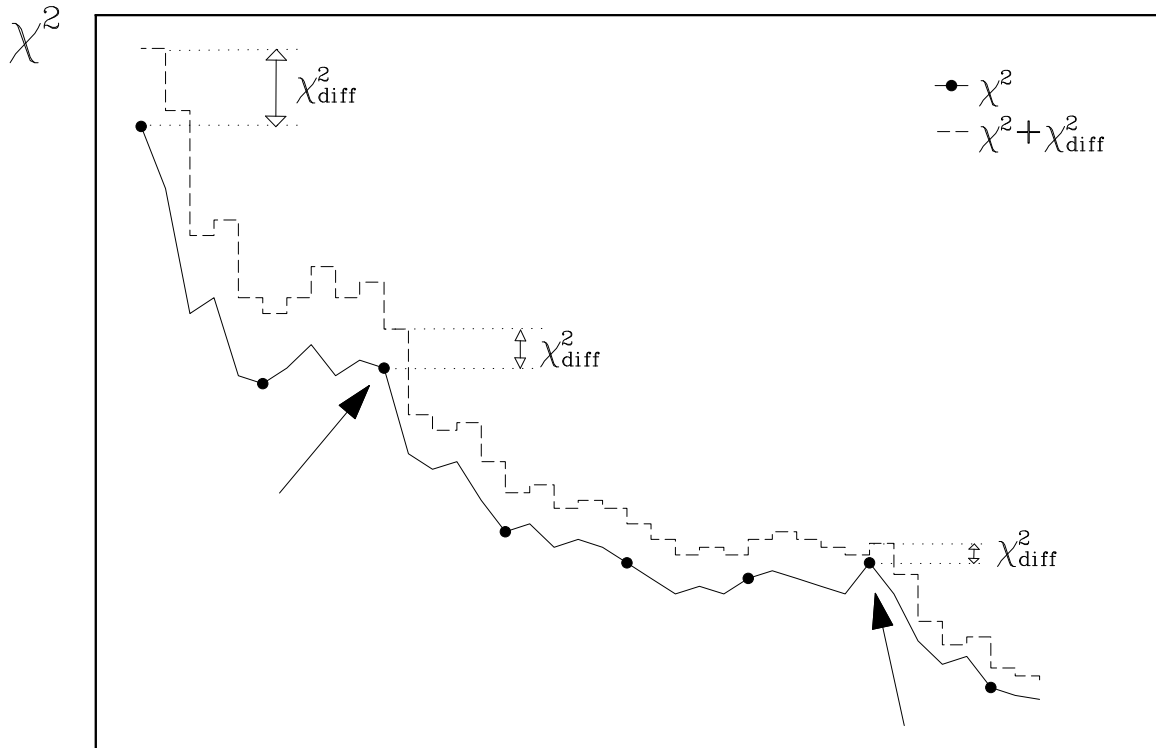
Dieser Algorithmus beinhaltet insgesamt vier Parameter, die zu Beginn einer Simulation festgelegt werden:

- Die Toleranzschwelle *DIFF* am Anfang.
- Der Parameter für das Ausmaß der Absenkung (entweder eine Konstante für eine betragsmäßig konstante Absenkung, oder eine Prozentangabe ta_{min} für kleiner werdende Absenkungsbeträge).
- Die Anzahl der Schritte *EVT*, nach denen regelmäßig auf das Vorliegen einer vorläufigen Konvergenz geprüft und dann ‘eventuell’ *DIFF* abgesenkt wird.
- Die Anzahl der Schritte *DEF*, nach denen spätestens eine neue Absenkung von *DIFF* ‘definitiv’ erfolgen muß. Es muß $DEF > EVT$ gelten.

Bei der Implementierung dieses Verfahrens in das bestehende RMC-Programm wurde für die Absenkung ein prozentueller Parameter ta_{min} festgelegt. *EVT* wird als N_{evt} % der Gesamtteilchenzahl berechnet; als Parameter wird also N_{evt} verwendet. Ebenso wird *DEF* als N_{def} % der Gesamtteilchenzahl vorgegeben. Die exakte Umsetzung ist in Anhang B.1 schematisch dargestellt.

Abb. 4 zeigt eine typische Entwicklung des χ^2 -Wertes im Laufe einer Simulation mit der TA-Methode. Die untere Kurve repräsentiert den χ^2 -Wert, während die obere Kurve die oberste Grenze für den jeweils nächsten χ^2 -Wert darstellt. Die Differenz der beiden Kurven entspricht der Toleranzschwelle χ_{diff}^2 . Aus Verständnisgründen wird hier der Parameter $DEF \gg EVT$ gesetzt. Er wirkt sich also in Abb. 4 noch nicht aus, da nach je *EVT* Schritten (durch Punkte gekennzeichnet) zwar meistens keine, gelegentlich aber doch eine Absenkung von χ_{diff}^2 (durch Pfeile gekennzeichnet) vorgenommen wird. Es ist zu erkennen, daß bei der Überprüfung nach je *EVT* Schritten der Wert von χ_{diff}^2 nur dann erniedrigt wird, wenn der χ^2 -Wert über dem (genau *EVT*

Schritte zurückliegenden) Vergleichswert liegt. Wenn allerdings die Überprüfung bei *EVT* über längere Zeit zu keiner Absenkung führt, weil sich der χ^2 -Wert bei konstantem χ_{diff}^2 ständig tendentiell verbessert, wird diese nach *DEF* Schritten schließlich erzwungen werden.



Verschiebungsschritte

Abbildung 4: Schematischer Verlauf des χ^2 -Wertes mit dem TA-Algorithmus

Für einen Mittelungslauf sind zwei Verfahren denkbar:

Zum einen kann man den oben stehenden Algorithmus komplett übernehmen und während der weiteren Anpassungsschritte in regelmäßigen Abständen Mittelungen vornehmen. Dies kann (wie auch bei der im SA-Algorithmus verwendeten Mittelungsmethode) noch einmal zu einer etwas verbesserten Anpassung führen.

Zum anderen kann man die Variable χ_{diff}^2 während des Mittelungslaufes auf ihrem zuletzt erreichten Wert belassen, so daß keine weitere Anpassung erfolgt.

3.2.3 Die Sintflut-Methode

Die Entwickler der Threahold Accepting-Methode stellten 3 Jahre später (1993) einen weiteren, sehr viel einfacheren Optimierungsalgorithmus vor, die sog. Sintflut-Methode (GD, ‘Great Deluge’) [21,24]. Mit ihrer Namensgebung haben die Autoren dieses Verfahren untrennbar mit dem in Kapitel 3.2.2. beschriebenen Bergsteiger-Analogon verknüpft, das hier eine in der Tat sehr anschauliche Beschreibung ermöglicht:

Der Wanderer, der wiederum an einem beliebigen Ort in einer Landschaft plaziert ist und nicht in der Lage ist, den höchsten Gipfel direkt zu sehen, beginnt zunächst ziellos umherzuwandern. Währenddessen beginnt es zu regnen, was ihn anfangs wenig stört, da er die Pfützen einfach umgehen kann. Der steigende Wasserstand treibt ihn jedoch in zunehmende Höhen, weil er jede Berührung mit dem Wasser zu vermeiden sucht. Seine Suche endet dann, wenn er schließlich vollständig vom Wasser eingeschlossen ist.

Bei dem Einsatz dieses Algorithmus in Computersimulationen ersetzt man das kontinuierliche Ansteigen des Wasserpegels durch eine stufenweise Erhöhung nach jedem einzelnen Simulationsschritt. Es werden also insgesamt nur zwei Parameter benötigt:

- Der Wasserpegel *PEGEL* am Anfang der Simulation
- Der Parameter für die Regenstärke, also für das Ausmaß der Erhöhung des Wasserstandes nach jedem Schritt. Dies kann entweder eine Konstante für ein gleichmäßiges Ansteigen sein – diese stellt aber nur einen Maximalwert dar, denn eine Anhebung von *PEGEL* über die aktuelle Höhe des Wanderers hinaus wird nicht erlaubt. Oder man verwendet einen prozentualen Parameter gd_{min} , der den Grad des Pegelanstiegs von der Differenz zwischen *PEGEL* und der aktuellen Höhe abhängen läßt.

Die Entwickler hatten anfangs selbst Zweifel am Erfolg ihrer Methode, denn es ist natürlich leicht vorstellbar, daß sich der Bergsteiger relativ schnell auf einer flachen Insel eingeschlossen sieht, und er somit von jeder besseren Lösung abgeschnitten ist.

Doch Testrechnungen an diversen mathematischen Optimierungsproblemen lieferten deutlich bessere Ergebnisse als entsprechende mit Hilfe der SA-Methode durchgeführte Simulationen [24].

Die Anwendung auf die RMC-Technik sieht wie folgt aus: Der Wasserstand *PEGEL* entspricht einem anfangs festzulegendem maximalen χ^2 -Wert, genannt χ_{max}^2 , der nach einer Teilchen-Verschiebung vom χ^2 -Wert keinesfalls überschritten sein darf. Nach jeder Verschiebung wird χ_{max}^2 gesenkt, und zwar um genau gd_{min} % der Differenz zwischen χ_{max}^2 und χ^2 . Während der ganzen Simulation gilt also $\chi_{max}^2 > \chi^2$; die Differenz wird aber sehr klein, wenn χ^2 die Konvergenz erreicht.



Abbildung 5: Schematischer Verlauf des χ^2 -Wertes mit dem Sintflut-Algorithmus

Ein möglicher Verlauf des χ^2 -Wertes während einer Simulation ist in Abb. 5 dargestellt. χ_{max}^2 kann mal stärker, mal weniger stark sinken, je nach Abstand zum χ^2 -Wert. In keinem Falle kann der χ_{max}^2 -Wert wieder steigen. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zum Threshold Accepting-Algorithmus, bei dem die oberste Grenze für den χ^2 -Wert flexibler ist (vgl. Abb. 4).

Ist nach der Anpassungssimulation eine Mittelung über mehrere Konfigurationen erforderlich, so sind wie bei der TA-Methode auch hier zwei Varianten für die Regelung der Akzeptanz möglich: Entweder eine Mittelung mit weiterer Anpassung nach den oben beschriebenen Regeln oder eine Mittelung ohne Anpassung, also mit konstantem (am Ende der Anpassungssimulation erreichten) Wert für χ_{max}^2 .

4 Test der modifizierten Reversen Monte Carlo-Technik am System fluides Schwefelhexafluorid

Die Reverse Monte Carlo-Technik (RMC) basiert in ihrer aktuellen Version auf dem Simulated-Annealing-Algorithmus (SA). Da die Threshold Accepting- (TA) und die Sintflut-Methode (GD) im Vergleich zur SA-Methode bei vielen mathematischen Optimierungsproblemen das Auffinden besserer Lösungen ermöglichen, war die Anwendung der neuen Algorithmen auch in der RMC-Technik naheliegend. Mit den entsprechend modifizierten Programmen wurde eine Reihe von Testrechnungen vorgenommen. Als Testsystem diente fluides Schwefelhexafluorid, da dieses System bereits vollständig mit Hilfe der RMC-Methode beschrieben worden ist [25] und deshalb keine grundsätzlichen Probleme zu erwarten waren.

4.1 Das untersuchte System

Schwefelhexafluorid ist bei Raumtemperatur ein farbloses, ungiftiges und chemisch inertes Gas. Die wichtigsten physikalisch-chemischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Molmasse [g/mol]	146.05	[26]
Gefrierpunkt [°C]	-50.5	[26]
Siedepunkt [°C]	-63.8	[26]
Dichte (29.66°C, 1.0396 bar) [g/l]	6.098	[27]
Kritische Temperatur[°C]	45.547	[28]
Kritischer Druck [bar]	37.595	[28]
Kritische Dichte [g/cm ³]	0.730	[28]
Kritischer Koeffizient	3.540	[28]

Tabelle 1: *Physikalisch-chemische Daten von Schwefelhexafluorid*

Festes SF₆ ist hinsichtlich seiner Struktur bereits mehrfach untersucht worden [29]. Es liegt u.a. in einer ‘plastisch kristallinen’ Phase vor, d.h. die Molekülschwerpunkte sind auf den Gitterpunkten einer kubisch raumzentrierten Elementarzelle angeordnet, wobei aber die Molekülachsen untereinander keine bevorzugte Orientierung einnehmen.

Für die Struktur von fluidem SF₆ wurde eine dem bcc-Gitter ähnliche Anordnung gefunden, die zu höheren Dichten hin ausgeprägter wird [25]. Eine bevorzugte Orientierung der Molekülachsen zueinander ist hier ebenfalls nicht erkennbar. Die Flüssigkeitsstruktur ist also insbesondere bei hohen Dichten der ‘plastisch kristallinen’ Phase des festen SF₆ sehr ähnlich.

4.2 Durchführung der Simulationen und Vergleich der Ergebnisse

Für die Testsimulationen lagen die aus Neutronenbeugungsdaten ermittelten Gesamtverteilungsfunktionen von fluidem Schwefelhexafluorid bei einer Temperatur von 398 K und drei verschiedenen Dichten vor [25]. Für die Molekülgeometrie des SF₆ wurde ein regelmäßiger Oktaeder mit einem S-F-Bindungsabstand von 1.564 Å angenommen. Die für alle Simulationen geltenden Simulationsparameter sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Für den experimentellen Fehler σ_{exp} wurde ein Wert von

Dichte [g/cm ³]	0.85	1.40	1.85
Teilchendichte [Å ⁻³]	0.003505	0.005773	0.007628
Teilchen der inneren Kugel	500	500	500
Gesamtteilchenzahl	1666	1983	2204
Radius der inneren Kugel [Å]	32.41	27.45	25.01
Dicke der Kugelschale [Å]	16	16	16

Tabelle 2: Allgemeine Simulationsparameter für Schwefelhexafluorid

0.03 angenommen. Die Bewegungsmöglichkeiten bei der Positionsänderung eines Moleküls wurden für die Verschiebung auf maximal 0.5 Å, für die Drehung in alle drei Raumrichtungen auf 15° beschränkt. Die Mindestabstände für die Startkonfiguration und die Gaußmaxima sowie die Halbwertsbreiten der Gaußverteilungen für das Unterschreiten dieser Abstände im Laufe der Simulation sind zusammen mit den Wichtungsfaktoren zur Berechnung der Gesamtverteilungsfunktion in Tabelle 3 aufgelistet. Das Abstandsraaster und die Atompaaarkorrelationsfunktionen wurden bis zu einem Abstand von 16 Å berechnet. Der Vergleich der Gesamtverteilungsfunktionen erfolgte dagegen nur bis 12 Å, um den Einfluß von Abrucheffekten auf die Simulation zu vermeiden. Bei der Erstellung der Startkonfigurationen für die drei Dichten wurde ein kubisches Gitter zugrundegelegt. Um eine statistische Verteilung zu erhalten, mußte anschließend ein Simulationslauf von 100 Schritten ohne Anpassung durchgeführt werden.

Atomsorten	Wichtungsfaktor	Mindestabstand für die Startkonfiguration [Å]	Gaußmaximum [Å]	Halbwertsbreite [Å]
S-S	0.006	4.2	3.5	0.2
S-F	0.143	3.1	3.3	0.2
F-F	0.851	2.4	2.7	0.2

Tabelle 3: *Simulationsparameter für die Atompaare des SF₆: Wichtungsfaktoren, Mindestabstände für die Startkonfiguration, Gaußmaxima und Halbwertsbreiten während der Simulation*

Da die im folgenden beschriebenen Simulationen nicht die Strukturaufklärung von fluidem SF₆, sondern die Beurteilung der Akzeptanzalgorithmen zum Ziel hatten, wird auf die graphische Darstellung und Interpretation der Ergebnisse verzichtet.

Anpassung

Die Anzahl der Anpassungsschritte wurde auf 200 festgesetzt. Ziel der Testrechnungen war es, für jede Methode einen möglichst guten Anpassungsgrad zu erreichen. Dazu wurden folgende Simulationen vorgenommen:

- Simulation ohne Zulassen von Verschlechterungen
- Simulationen mit der SA-Methode unter Variation des Parameters σ
- Simulationen mit der TA-Methode zur Optimierung der Parameter χ_{diff}^2 , ta_{min} , N_{evt} und N_{def} . Es stellte sich bald heraus, daß der Parameter N_{def} auf den Verlauf der Simulation einen negativen Einfluß hat, da er zu einem Absenken von χ_{diff}^2 noch *vor* Erreichen einer vorläufigen Konvergenz führt und dem System somit die Freiheiten nimmt, die es zum Überwinden lokaler Minima benötigt. Daher wurde $N_{def} = 0$ festgelegt und nur die drei anderen Parameter variiert.
- Simulationen mit der GD-Methode unter Variation von χ_{max}^2 und gd_{min} . Ein betragsmäßig konstante Absenkung wurde erprobt und verworfen, da die Absenkung von χ_{max}^2 anfangs viel zu gering und gegen Ende viel zu groß ist, so daß man dann eine Anpassung ohne Verschlechterungen erhalten würde.

Die jeweils besten Ergebnisse sind in den Tabellen 4 bis 6 zusammengefaßt.

Methode	o. Verschlecht.	SA	TA	GD
Parameter	—	$\sigma = 0.05$	$\chi_{diff}^2 = 2.00$ $ta_{min} = 0.30$ $N_{evt} = 4.00$	$\chi_{max}^2 = 20000$ $gd_{min} = 0.75$
Akzeptanzrate [%]	28	63	56	59
χ^2 -Wert	22.10	12.80	2.58	2.50

Tabelle 4: Ergebnisse der Anpassungs-Simulationen für $\rho = 0.85 \text{ g/cm}^3$

Methode	o. Verschlecht.	SA	TA	GD
Parameter	—	$\sigma = 0.03$	$\chi_{diff}^2 = 2.00$ $ta_{min} = 0.30$ $N_{evt} = 4.00$	$\chi_{max}^2 = 20000$ $gd_{min} = 0.70$
Akzeptanzrate [%]	27	58	56	56
χ^2 -Wert	13.50	9.67	2.69	3.07

Tabelle 5: Ergebnisse der Anpassungs-Simulationen für $\rho = 1.40 \text{ g/cm}^3$

Methode	o. Verschlecht.	SA	TA	GD
Parameter	—	$\sigma = 0.02$	$\chi_{diff}^2 = 2.00$ $ta_{min} = 0.30$ $N_{evt} = 4.00$	$\chi_{max}^2 = 20000$ $gd_{min} = 1.00$
Akzeptanzrate [%]	25	47	50	50
χ^2 -Wert	28.70	22.63	10.69	10.56

Tabelle 6: Ergebnisse der Anpassungs-Simulationen für $\rho = 1.85 \text{ g/cm}^3$

Der Vergleich der χ^2 -Werte belegt, daß mit der TA- und der GD-Methode eine deutlich bessere Anpassung als mit der SA-Methode erzielt werden kann. Für eine abschließende Beurteilung müssen jedoch weitere Aspekte berücksichtigt werden. Dies betrifft insbesondere den Aufwand zum Auffinden der optimalen Parameter. Während bei der SA-Methode nur ein Parameter variiert werden muß, sind es zwei bei der GD- und drei bei der TA-Methode.

Bei dem Sintflut-Verfahren konnte die Zahl der Parameter jedoch auf einen reduziert werden, da anhand von vergleichenden Testrechnungen eine weitgehende Unabhängigkeit des Simulationsverlaufs vom Startwert für χ_{max}^2 nachgewiesen werden konnte. Der Grund dafür ist die sehr hohe Akzeptanzrate zu Beginn der Simulation und die Wahl einer *prozentualen* Absenkung. Bereits nach wenigen Simulationsschritten sind die χ_{max}^2 -Werte verschiedener Testläufe auf vergleichbare Werte gesunken; entsprechend ähnlich ist der weitere Verlauf. Dieser hängt daher nahezu ausschließlich von gd_{min} ab.

Die Parametervariation für den TA-Algorithmus gestaltete sich zunächst erheblich aufwendiger. Aber auch hier konnten Vereinfachungen vorgenommen werden. Die Parameter N_{evt} und ta_{diff} sind voneinander abhängig; je größer N_{evt} ist, umso kleiner muß ta_{min} gewählt werden. Daher wurden die weiteren Rechnungen mit $N_{evt} = 4\%$ (kleinere Werte führen zur Absenkung von χ_{diff}^2 vor Erreichen der vorläufigen Konvergenz) durchgeführt und der Wert für ta_{min} entsprechend angepaßt. Außerdem zeigte sich, daß der Wert für χ_{diff}^2 relativ frei wählbar ist, was auch hier durch eine rasche Absenkung zu Beginn begründet ist. Bei (fast freier) Festlegung von N_{evt} und χ_{diff}^2 braucht also nur noch ta_{min} variiert werden. Der Zeitaufwand für die Parameteroptimierung ist aber in jedem Fall höher als bei den anderen Verfahren.

Als weiteres Kriterium wurde der Zeitaufwand für die Durchführung der einzelnen Simulationsläufe herangezogen. Danach führen im Vergleich zum SA-Verfahren sowohl die GD-Methode als auch die TA-Methode zu ca. 5 bis 10% längeren Rechenzeiten.

Mittelung

Es wurden jeweils 200 Mittelungsschritte vorgenommen. Bei der SA-Methode kam es mit dem aus dem Anpassungslauf übernommenen σ -Wert zu einer weiteren Anpassung während der Mittelung. Für die TA- und die GD-Methode wurden je ein Mittelungslauf mit und ohne weitere Anpassung durchgeführt. Die Ergebnisse für die höchste Dichte sind in Tabelle 7 dargestellt. Sie sind repräsentativ auch für die anderen Dichten.

Methode	SA	TA o. Anp.	TA mit Anp.	GD o. Anp.	GD mit Anp.
Parameter	$\sigma = 0.02$	$\chi_{diff}^2 = 0.0012$ $ta_{min} = 0.00$ $N_{evt} = 0.00$	$\chi_{diff}^2 = 0.0012$ $ta_{min} = 0.30$ $N_{evt} = 4.00$	$\chi_{max}^2 = 10.60$ $gd_{min} = 0.00$	$\chi_{max}^2 = 10.60$ $gd_{min} = 1.00$
Verschiebungs- Schritte zwischen zwei Mittelungen	500	500	500	500	500
gemittelte Konfig.	335	319	223	369	295
Akzeptanzrate	38	36	26	41	34
χ^2 vor Mittelung	22.6	10.7	10.7	10.5	10.5
χ^2 nach Mittelung	14.25	9.88	10.09	10.55	8.90

Tabelle 7: Ergebnisse der Mittelungs-Simulationen für $\rho = 1.85 \text{ g/cm}^3$

Während sich χ^2 mit der SA-Methode noch einmal deutlich verbessert, war dies bei der TA- und der GD-Methode kaum noch möglich. Weitere Anpassungsversuche erwiesen sich hier sogar eher als nachteilig, da die Akzeptanzrate sinkt, was zur Folge hat, daß die Mittelung auf einer schlechteren Statistik beruht. Wenn also feststeht daß am Ende der Anpassung die Konvergenz erreicht wurde, ist bei der TA- und der GD-Methode eine Mittelung ohne weitere Anpassungsversuche vorzuziehen.

4.3 Beurteilung der Threshold Accepting- und der Sintflut-Methode

Unter Berücksichtigung aller Ergebnisse sowie des Zeitaufwandes für die Parameteroptimierung und den Simulationslauf kann folgendes festgestellt werden:

Die neuen Akzeptanzalgorithmen führen im Vergleich zu der Simulated Annealing - Methode (SA) bei gleicher Anzahl von Simulationsschritten zu einer deutlich verbesserten Anpassung, wobei der hierfür benötigte zeitliche Mehraufwand in einem akzeptablen Bereich liegt. Der Zeitaufwand für die Parametervariation ist bei der SA- und der Sintflut-Methode (GD) vergleichbar, während er für die Threshold Accepting-Methode (TA) höher ist.

Da die Reverse Monte Carlo-Methode inzwischen auch auf wesentlich kompliziertere Systeme als das SF₆ angewendet wird, muß bezweifelt werden, ob die Bestimmung der optimalen Werte für die drei Parameter bei dem TA-Verfahren immer relativ problemlos sein wird. Dagegen ist der Sintflut-Algorithmus einfacher umzusetzen, basiert letztlich auf nur *einem* zu variierenden Parameter und liefert Ergebnisse, die qualitativ gleichwertig mit denen der TA-Methode sind.

Aus diesem Grund wird in der nun folgenden Anwendung der Reversen Monte Carlo-Technik die Sintflut-Methode eingesetzt.

5 Anwendung der Reversen Monte Carlo-Technik auf fluides Methan bei verschiedenen Dichten

5.1 Das untersuchte System

Methan, die einfachste organische Verbindung, ist bei Raumtemperatur ein farbloses, geruchloses und ungiftiges Gas. Es verbrennt mit bläulicher Flamme und kann im Gemisch mit Luft oder Sauerstoff explodieren. Einen Überblick über die wichtigsten physikalisch-chemischen Daten liefert Tabelle 8.

Molmasse [g/mol]	16.0426	[30]
Gefrierpunkt [K]	90.4	[28]
Siedepunkt [K]	111.66	[30]
Gaskonstante [J/kg·K]	518.271	[30]
Temperatur am Tripelpunkt [K]	90.68	[31]
Druck am Tripelpunkt [MPa]	0.01168	[31]
Kritischer Druck [MPa]	4.5955	[32]
Kritische Temperatur [K]	190.555	[32]
Kritische Dichte [mol/dm ³]	9.9475	[32]

Tabelle 8: *Physikalisch-chemische Daten für CH₄*

Methan stellt den Hauptbestandteil des Erdgases dar und kommt außerdem in vielen anderen natürlichen Gasquellen vor. In der Technik wird es u.a. durch katalytisches Cracken von Kohlenwasserstoffen gewonnen und dient als wichtiger Ausgangsstoff für die Herstellung zahlreicher organischer Verbindungen [33].

Da Methan der wichtigste Grundbaustein der organischen Chemie ist, haben sich bereits viele Arbeitsgruppen mit der Strukturaufklärung von festem und fluidem

CH₄ und CD₄ befaßt. Deshalb soll hier nur auf die Ergebnisse der bekanntesten Arbeiten kurz eingegangen werden.

Für CD₄ existieren drei feste Phasen mit Phasenübergängen bei 27 K und 22.1 K [34]. Nach frühen Röntgenbeugungsexperimenten wurde für alle drei Phasen ein fcc-Gitter für das Kohlenstoffgerüst angenommen [35, 36], was in späteren Untersuchungen von Greer und Meyer [37, 38] auch für die beiden festen Phasen von CH₄ (Umwandlungspunkt 20.4 K) vorgeschlagen wurde.

Eine Molekularfeld-Näherung von James und Keenan [39] lieferte auf rein theoretischem Weg detailliertere Strukturvorschläge für CD₄, die im wesentlichen durch Untersuchungen nach Neutronenbeugungsexperimenten an allen drei festen Phasen durch Press [40] bestätigt werden konnten. Danach ist die kubische Hochtemperaturphase bei 77 K mit der Gitterkonstanten $a_0 = 5.96 \text{ \AA}$ in bezug auf die Orientierung der CD₄-Tetraeder weitgehend ungeordnet. Zum Teil ist eine Ordnung nach der Raumgruppe Fm3m mit 4 Molekülen pro Einheitszelle zu erkennen. Dagegen sind bei 35 K die Lagen der Molekülachsen vollkommen statistisch verteilt. Für die mittlere Phase wurde bei 24.5 K ein kubisches Gitter mit einer Gitterkonstante von $a_0 = 11.64 \text{ \AA}$ und 32 Molekülen pro Einheitszelle in der Raumgruppe Fm3c gefunden, wobei hier ein Viertel der Moleküle in bezug auf die Orientierung der Molekülachsen ungeordnet ist.

Die Tieftemperaturphase wurde von Press [40] bei 17.5 K vermessen. Seiner Vermutung auf das Vorliegen eines kubisch primitiven Gitters stehen weitergehende Untersuchungen von Prokhvatilov [41] entgegen, der aus Röntgenbeugungsdaten bei 6 K eine tetragonale Struktur der Raumgruppe $P\bar{4}m2$ mit den Gitterkonstanten $a_0 = 11.537 \text{ \AA}$ und $c_0 = 11.723 \text{ \AA}$ mit 32 Molekülen pro Einheitszelle ermittelte.

Zur Strukturaufklärung von fluidem CH₄ führten Murad et al. [42] eine Molecular Dynamic-Simulation für eine Temperatur von 130 K bei einer Teilchendichte von 0.0148 \AA^{-3} auf der Basis des site-site-exponential-6-Potentials von Williams [43] durch, wobei sich ein C-C-Abstand von ca. 4 \AA ergab. Die daraus berechneten thermodynamischen Daten stimmten gut mit den experimentellen Angaben nach Goodwin [44] überein.

Nach Röntgenbeugungsexperimenten an CH_4 bei 92 K mit einer Teilchendichte von 0.01702 \AA^{-3} durch Habenschuss et al. [45] lagen erstmals experimentelle Daten für fluides Methan vor, die einen direkten Vergleich mit den Ergebnissen von Simulationsrechnungen ermöglichten. So konnten die von Habenschuss et al. auf der Grundlage eines site-site-Williams-Potentials durchgeführten RISM-Rechnungen die experimentellen Befunde gut reproduzieren. Die C-C-Korrelationsfunktion weist bei 4.0, 7.5 und 10.7 \AA Maxima auf, die der ersten, zweiten und dritten Koordinationsschale zugeordnet wurden. Die Zahl der Nachbarmoleküle beträgt 12 bis 5.6 \AA und 55 bis 9.2 \AA . Die Ähnlichkeit der C-C-Funktion mit der Verteilungsfunktion von fluidem Argon [46] ließ die Autoren zu dem Schluß kommen, daß sich fluides Methan wie eine nicht assoziierte Flüssigkeit verhält, die eine Struktur vergleichbar mit einer dichten Kugelpackung ausbildet. Weiterhin führten Habenschuss et al. eine RISM-Rechnung für die gleichen thermodynamischen Bedingungen durch, die Murad et al. für ihre MD-Rechnungen vorgegeben hatten. Auch hier wurde eine gute Übereinstimmung gefunden, was den indirekten Schluß zuläßt, daß die MD-Rechnung von Murad et al. eine zutreffende Beschreibung der Struktur von fluidem Methan bei 130 K darstellt.

Ebenfalls für die thermodynamischen Bedingungen der MD-Simulationen die Verteilungsfunktionen für CH_4 mit einer Monte Carlo-Simulation von Murad et al. berechneten Kincald und Scheraga [47] auf der Basis eines EPEN/2-Potentials. Im Vergleich der Ergebnisse mit den MD-Rechnungen sowie mit den thermodynamischen Daten von Goodwin [44] konnten auch hier gute Übereinstimmungen festgestellt werden.

Schließlich wurden von G. Strauß [48] Neutronenbeugungsmessungen an fluidem CD_4 bei 370 K und Teilchendichten von 0.0836, 0.00919 und 0.0102 \AA^{-3} durchgeführt und die erhaltenen Gesamtverteilungsfunktionen anhand RISM-Rechnungen mit Lennard-Jones-Potentialen interpretiert.

5.2 Durchführung der Simulationen

Für die Modellierung der Struktur von fluidem deuteriertem Methan mit Hilfe der Reversen Monte Carlo-Technik wurden die von G. Strauß [48] durchgeführten und ausgewerteten Neutronenbeugungsmessungen zugrunde gelegt. Damit standen die Gesamtverteilungsfunktionen für insgesamt drei Dichten bei einer Temperatur von 370 K zur Verfügung (s. Abb. 6a).

Für jede Dichte wurden 20 Simulationläufe – ausgehend von verschiedenen statistischen Startkonfigurationen – mit je 100 Anpassungsschritten durchgeführt. Die Ergebnisse wurden anschließend gemittelt.

Das Methan-Molekül wurde als regelmäßiger Tetraeder mit einer C-D-Bindungslänge von 1.1 Å vorgegeben. Die Dicke der Kugelschale betrug 16 Å. Die Berechnung des χ^2 -Wertes erfolgte bis 12 Å, wobei der experimentelle Fehler über den gesamten Bereich konstant zu 0.03 angenommen wurde. Für einen Verschiebungsschritt wurden die maximale Schrittweite und der maximale Drehwinkel auf 0.5 Å bzw. 15° begrenzt. Die Mindestabstände für die Startkonfiguration und die Gaußmaxima und Halbwertsbreiten für kleine Abstände während der Anpassungssimulation sowie die Wichtungsfaktoren zur Berechnung der Gesamtverteilungsfunktion sind Tabelle 9 zu entnehmen. Alle weiteren wichtigen Simulationsparameter und die gemittelten Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Atomsorten	Wichtungsfaktor	Mindestabstand für die Startkonfiguration [Å]	Gaußmaximum [Å]	Halbwertsbreite [Å]
C–C	0.039	3.2	3.400	0.200
C–D	0.320	2.4	2.600	0.200
D–D	0.641	2.2	2.400	0.075

Tabelle 9: *Simulationsparameter für die Atompaaire des CD_4 : Wichtungsfaktoren, Mindestabstände für die Startkonfiguration, Gaußmaxima und Halbwertsbreiten während der Simulation*

Dichte [g/cm^3]	0.27	0.31	0.34
Teilchendichte [\AA^{-3}]	0.00836	0.00919	0.01021
Teilchen der inneren Kugel	1000	1000	1000
Gesamtteilchenzahl	3536	3654	3793
Radius der inneren Kugel [\AA]	30.5658	29.6164	28.5953
Dicke der Kugelschale [\AA]	16	16	16
mittlere Akzeptanzrate [%]	61	63	55
mittlerer χ^2 -Wert	0.1537	0.0630	0.0769

Tabelle 10: Simulationsparameter und Ergebnisse für CD_4

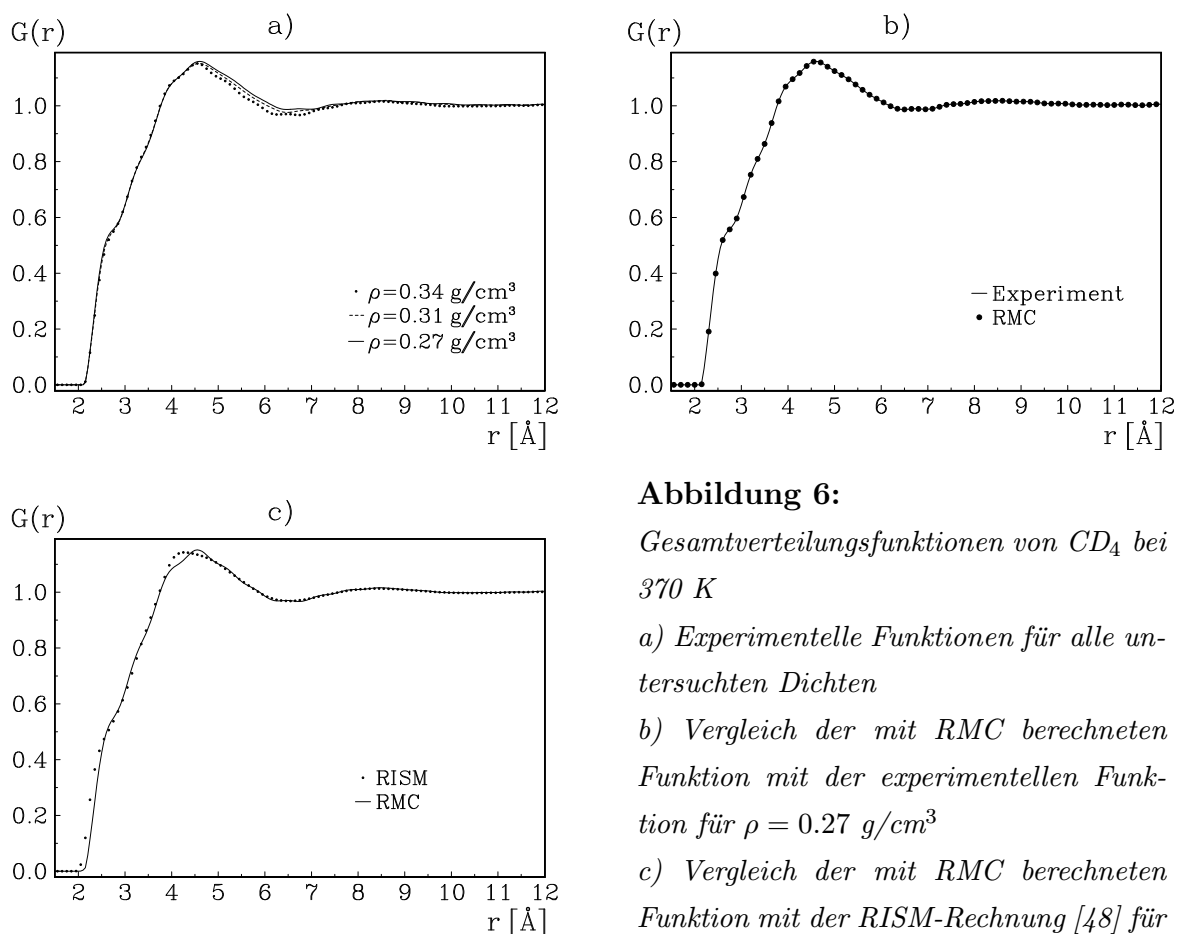


Abbildung 6:

Gesamtverteilungsfunktionen von CD_4 bei 370 K

a) Experimentelle Funktionen für alle untersuchten Dichten

b) Vergleich der mit RMC berechneten Funktion mit der experimentellen Funktion für $\rho = 0.27\text{ g}/\text{cm}^3$

c) Vergleich der mit RMC berechneten Funktion mit der RISM-Rechnung [48] für $\rho = 0.34\text{ g}/\text{cm}^3$

Bereits nach 100 Simulationsschritten konnte eine hervorragende Anpassung der Gesamtverteilungsfunktionen erzielt werden, wie am Beispiel der geringsten Dichte - mit der vergleichsweise schlechtesten Anpassung - in Abb. 6b gezeigt wird. In Abb. 6c ist die Gesamtverteilungsfunktion für die höchste Dichte im Vergleich zu einer RISM-Rechnung von G. Strauß [48] dargestellt.

Atompaarkorrelationsfunktionen

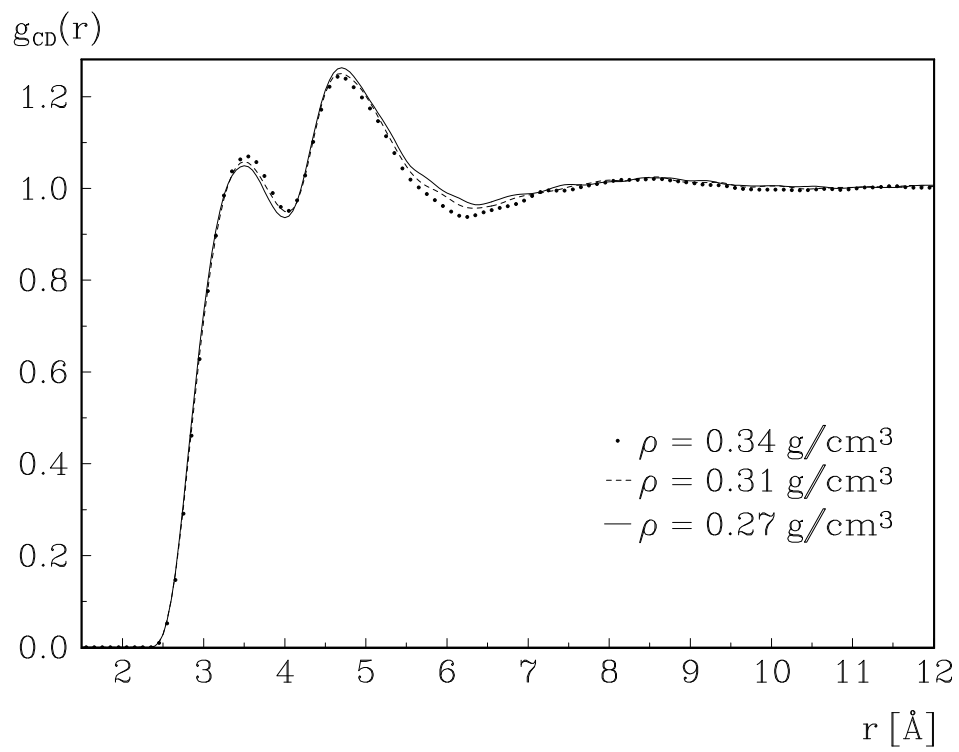
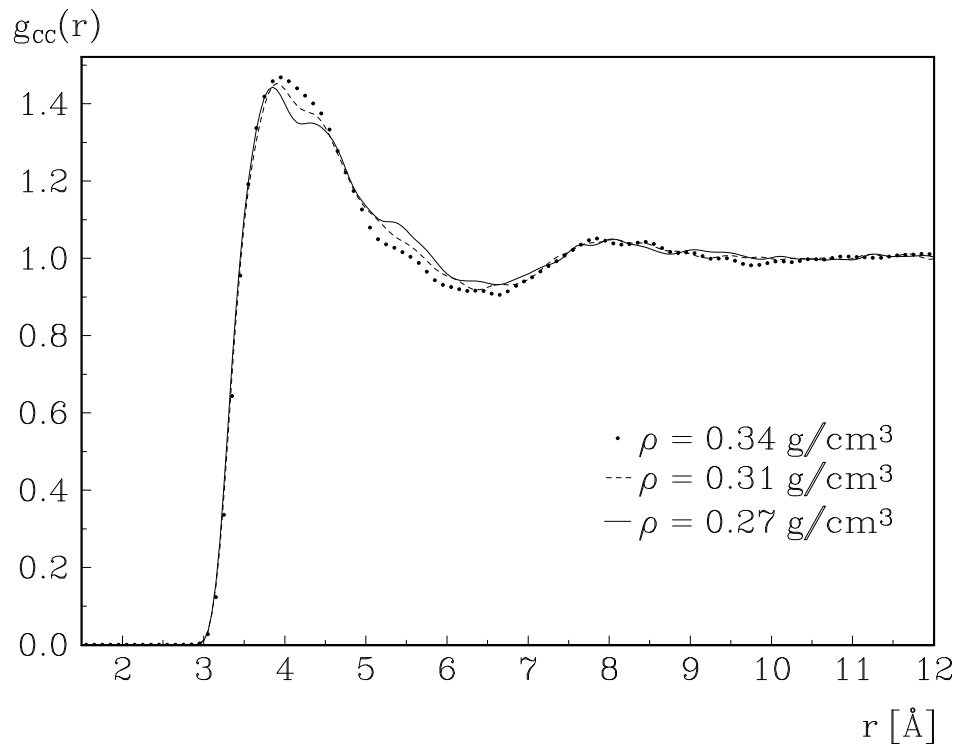
Die aus den RMC-Simulationen resultierenden Atompaarkorrelationsfunktionen sind in Abb.7 für alle untersuchten Dichten dargestellt. Die Funktionen sind über jeweils 20 Endkonfigurationen gemittelt und werden hier in leicht geglätteter Form gezeigt. Aus den Darstellungen ist sehr gut erkennbar, daß in dem untersuchten thermodynamischen Bereich Dichteeffekte nur schwach ausgeprägt sind, was möglicherweise auf die geringen Dichteunterschiede (jeweils ca. 10 %) der vermessenen Proben zurückzuführen ist. Tabelle 11 gibt eine Übersicht über die Maxima und Minima der Funktionen für die höchste Dichte.

	Maxima [Å]		Minima [Å]	
CC*	4.0	8.0	6.6	
CD	3.6	4.7	4.0	6.3
DD	2.7	4.2	3.0	6.8

*Schultern bei 4.5 und 5.5 Å

Tabelle 11: *Maxima und Minima der Atompaarkorrelationsfunktionen von CD₄ bei 370 K für $\rho = 0.34 \text{ g/cm}^3$*

Die Unterschiede zwischen den Dichten sind bei den C-C-Verteilungsfunktionen deutlich zu erkennen. Das Maximum bei 4.0 Å verliert zu geringeren Dichten hin geringfügig an Intensität und verschiebt sich bis nach 3.9 Å. Dagegen werden die bei 4.5 und 5.5 Å sehr schwach ausgeprägten Schultern mit abnehmender Dichte deutlicher (bei 4.5 Å mit abnehmender und bei 5.5 Å mit zunehmender Intensität). Zur Berechnung der Koordinationszahlen wurden die C-C-Funktionen bis 6.3 Å integriert. Danach beträgt die Anzahl der Nachbarmoleküle für die höchste Dichte ca. 10.2, für



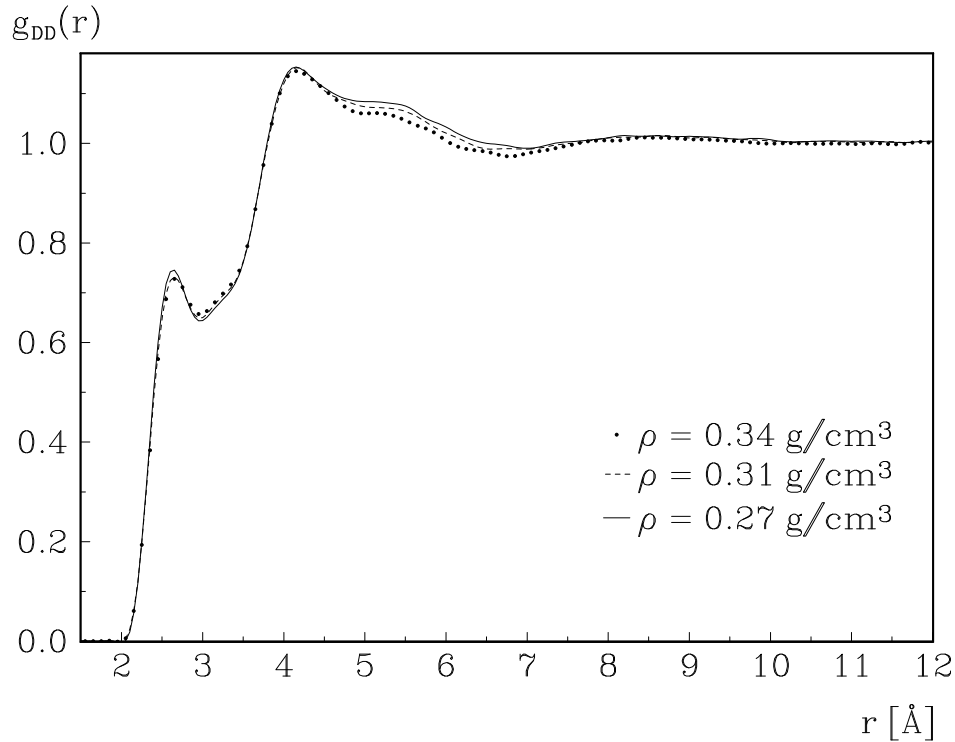
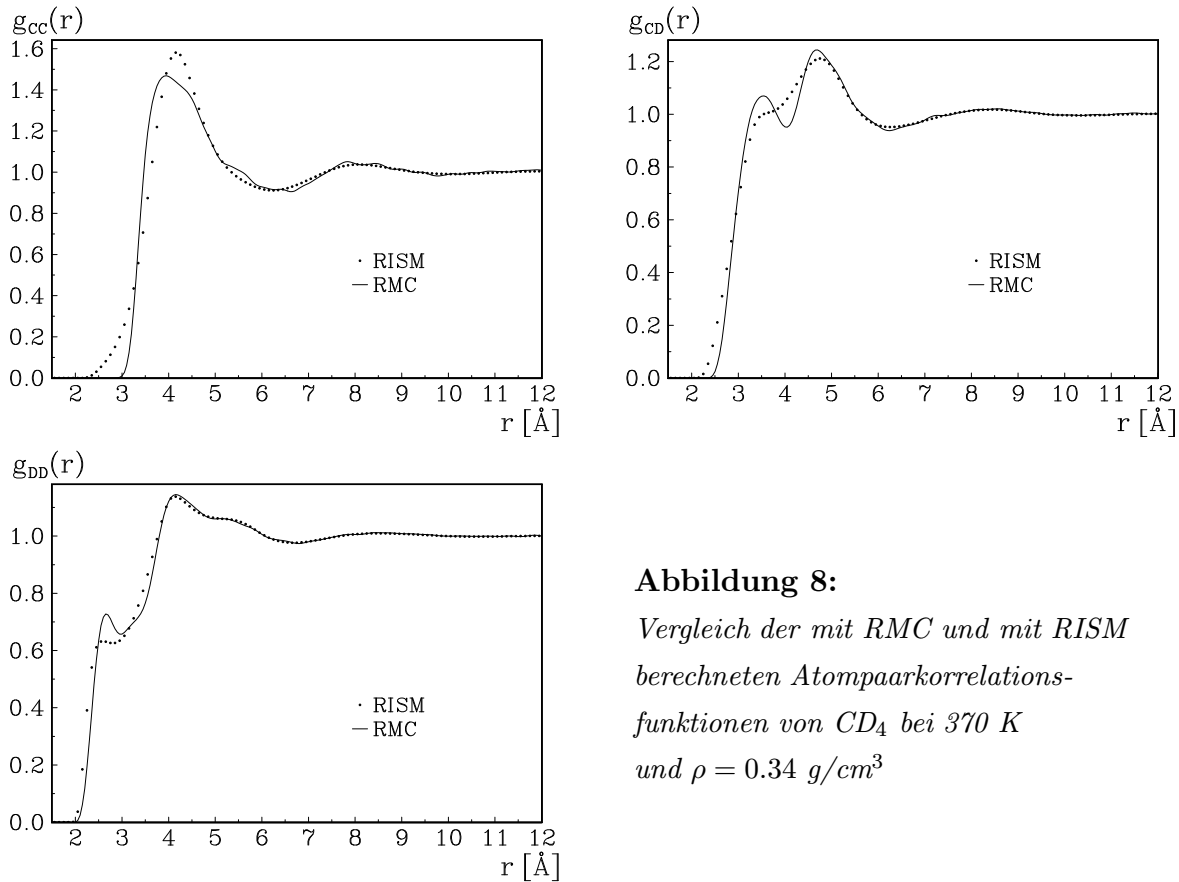


Abbildung 7: Mit RMC berechnete Atomparkorrelationsfunktionen von CD_4 bei 370 K für alle untersuchten Dichten

die mittlere Dichte ca. 9.3 und für die geringste Dichte ca. 8.5. Die Abnahme der Koordinationszahl entspricht also der Abnahme der Dichten um jeweils ca. 10%.

Bei den C-D- und den D-D-Verteilungsfunktionen sind Unterschiede zwischen den Verteilungen für die verschiedenen Dichten kaum feststellbar.

In Abbildung 8 sind die Atomparkorrelationsfunktionen für die höchste Dichte im Vergleich zu den von G. Strauß [48] durch RISM-Rechnungen ermittelten Funktionen dargestellt. In allen drei Fällen zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit nur leichten Abweichungen in der Lage und Intensität der Maxima. Insbesondere die am stärksten in die Gesamtverteilungsfunktion eingehende D-D-Verteilungsfunktion liegt mit der RISM-Rechnung in gutem Einklang.

**Abbildung 8:**

Vergleich der mit RMC und mit RISM berechneten Atomparkorrelationsfunktionen von CD_4 bei 370 K und $\rho = 0.34\text{ g/cm}^3$

Winkelkorrelationsfunktionen

Um weitere Informationen über die Nahordnung in fluidem Methan zu erhalten, wurde für jede Endkonfiguration die Anzahl der Winkel zwischen den Molekülzentren mit einer Schrittweite von 1° berechnet und anschließend für jede Dichte gemittelt. Als maximaler Zentrenabstand wurde $S_{max} = 6.3\text{ \AA}$ bzw. 12 \AA vorgegeben. Die resultierenden Funktionen sind in Abb. 9 dargestellt. Bei allen Dichten sind bis $S_{max} = 6.3\text{ \AA}$ zwei sehr schwach ausgeprägte breite Maxima bei 55° und 95° sowie ein ebenso schwaches Minimum bei 75° zu erkennen. Dagegen haben die Verteilungen über alle Winkel bis 12 \AA ein Maximum bei 90° und eine nur leicht angedeutete Schulter bei ca. 30° . Daß in den Abbildungen für jede Dichte die Höhe der Kurven verschieden ist, ist darauf zurückzuführen, daß in dem entsprechenden Radius jeweils die absolute Anzahl der Winkel erfaßt wurde und die Gesamtzahl der berücksichtigten Winkel mit der Dichte abnimmt.

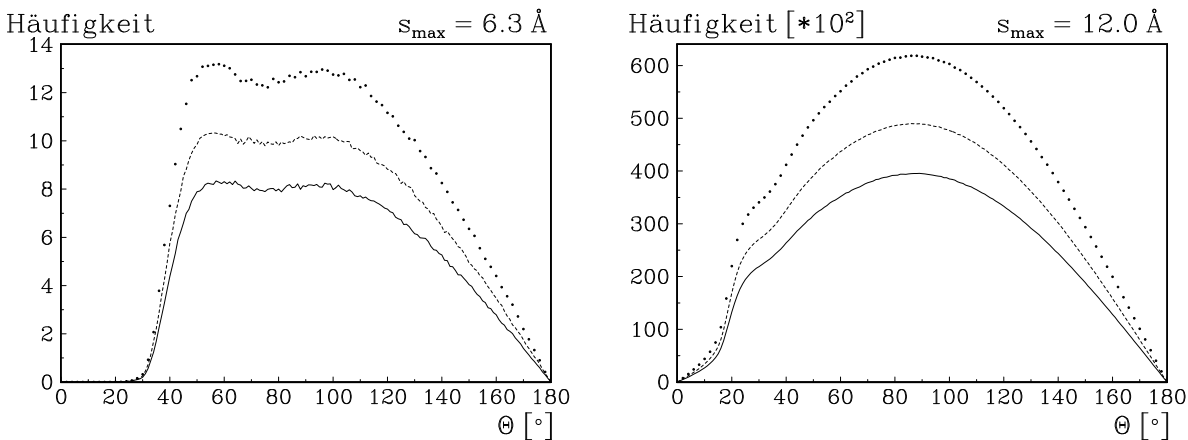


Abbildung 9: Verteilung der Winkel zwischen den Molekülzentren von CD_4 bei 370 K für $S_{max} = 6.3 \text{ \AA}$ bzw. 12 \AA für alle untersuchten Dichten

··· $\rho = 0.34 \text{ g/cm}^3$ - - - $\rho = 0.31 \text{ g/cm}^3$ — $\rho = 0.27 \text{ g/cm}^3$

Weiterhin wurden aus jeder Endkonfiguration die Winkelkorrelationsfunktionen für die C-D-Achsen in Abhängigkeit vom Zentrenabstand (Schrittweiten 30° und 0.05 \AA) berechnet und anschließend gemittelt. Die in Abb. 10 leicht geglättet dargestellten Funktionen sind auf die C-C-Korrelationsfunktion normiert, da nur aus einer von der Abstandsstatistik unabhängigen Winkelverteilung Schlußfolgerungen über bevorzugte Winkel gezogen werden können. Aus den Abbildungen geht deutlich hervor, daß die Dichte keinen Einfluß auf die Orientierung der Molekülachsen hat. Außerdem wurden die Funktionen mit den aus statistischen Konfiguration berechneten Winkelverteilungen verglichen. Es konnte eine gute Übereinstimmung festgestellt werden. Die Winkel zwischen den C-D-Achsen sind also für alle untersuchten Dichten statistisch verteilt.

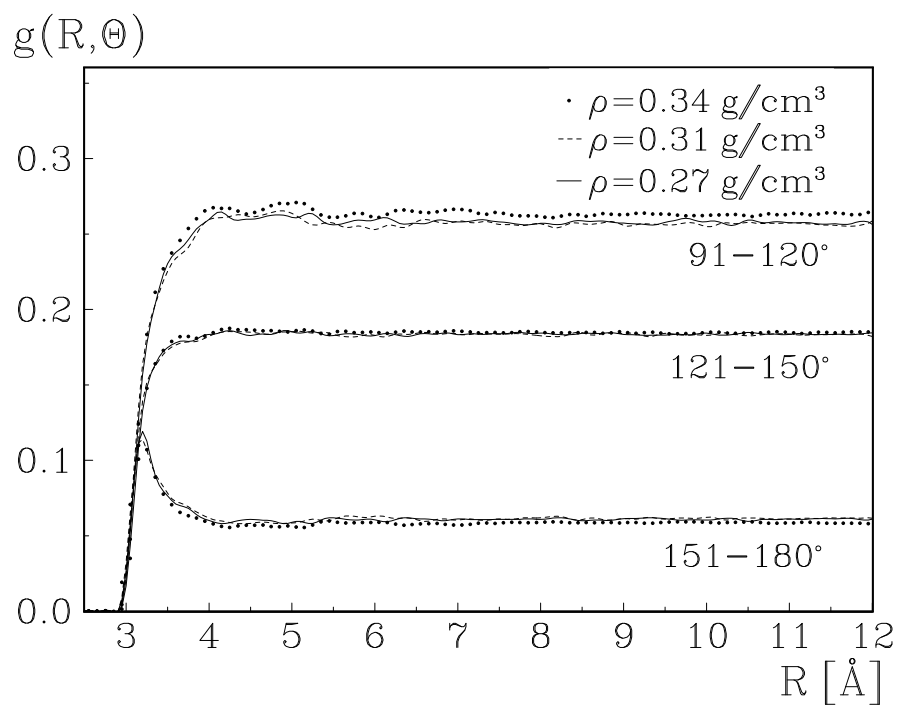
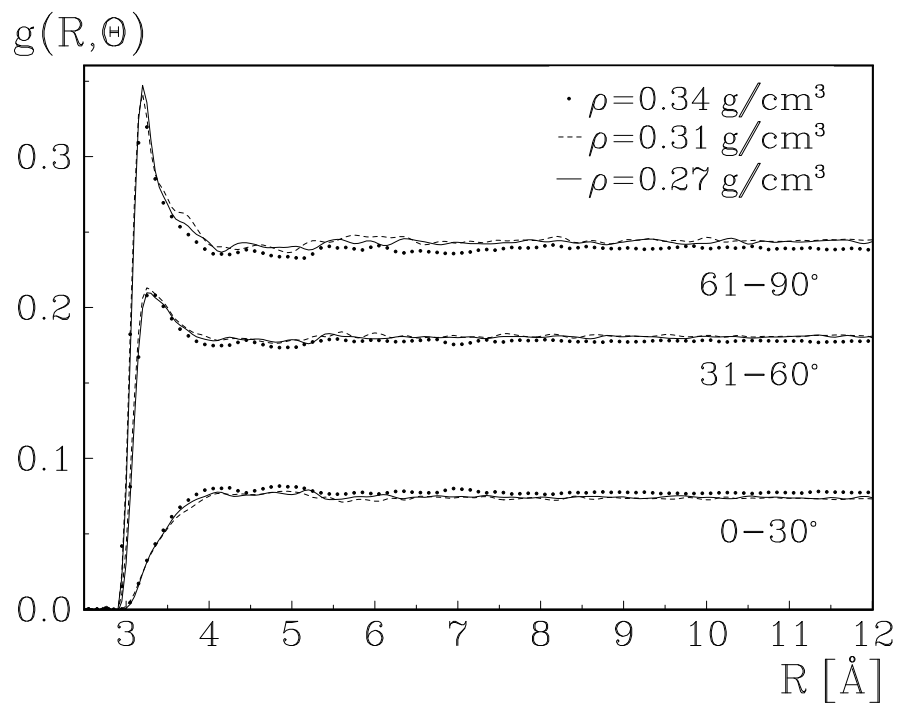


Abbildung 10: Verteilung der Winkel zwischen den C-D-Achsen in Abhängigkeit vom Zentrenabstand in CD_4 bei 370 K für alle untersuchten Dichten (normiert auf die C-C-Verteilung)

5.3 Diskussion der Ergebnisse

Die ausgezeichnete Anpassung der berechneten an die experimentellen Gesamtverteilungsfunktionen sowie die gute Übereinstimmung der Atomparkorrelationsfunktionen mit den RISM-Rechnungen legen den Schluß nahe, daß die berechneten Konfigurationen eine gute Beschreibung für fluides deuteriertes Methan bei den untersuchten thermodynamischen Bedingungen darstellen.

Aus einem Vergleich der Atomparkorrelationsfunktionen geht klar hervor, daß die Verteilungen der Atomabstände nur geringfügig von der Dichte abhängen. Der deutlichste Effekt ist bei der C-C-Verteilungsfunktion durch Ausbildung von Schultern bei geringeren Dichten zu erkennen. Bemerkenswert ist jedoch die fast unveränderte der Lage des ersten Maximums von C-C-Funktion bei allen Dichten. Bei 4 Å liegt also ein dichteunabhängiger bevorzugter Zentrenabstand vor. Dies wird auch durch die Resultate von Murad et al. [42] und Habenschuss et al. [45] unterstützt, wo MD- bzw. RISM-Rechnungen an CH₄ bei höheren Teilchendichten ebenfalls ein Maximum von C-C-Funktion bei 4 Å lieferten.

Auch aus den Korrelationsfunktionen für die Verteilung der Winkel zwischen den C-D-Achsen ist ersichtlich, daß die Dichte auf die Struktur nur sehr geringen Einfluß hat. Außerdem konnte durch direkten Vergleich mit statistischen Konfigurationen nachgewiesen werden, daß die Molekülachsen keine intermolekulare Orientierung aufweisen, was auch auf die Moleküle in der Hochtemperaturphase des festen CD₄ zutrifft [45]. Die bevorzugten Winkel zwischen den Molekülzentren bis zur ersten Koordinationssphäre (55° und 95°) lassen sich weder einem bcc-Gitter noch einem aufgrund der Festkörperstrukturen naheliegenden fcc-Gitter zuordnen, zumal die Maxima nur sehr schwach und verbreitert ausgebildet sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß fluides deuteriertes Methan in dem untersuchten thermodynamischen Bereich bei nur sehr geringen Dichteeffekten und statistischer Verteilung der Molekülachsen in keiner eindeutig definierten Struktur vorliegt. Dies unterstützt die von Habenschuss et al. [45] vorgeschlagene These, daß sich fluides Methan wie eine nicht assoziierte Flüssigkeit verhält.

6 Zusammenfassung

Zur experimentellen Untersuchung der Struktur flüssiger Systeme wird oft die Neutronenbeugungstechnik eingesetzt. Aus den gemessenen Beugungsintensitäten läßt sich die Gesamtverteilungsfunktion des Systems ermitteln, die die Verteilung der Atome in Abhängigkeit von ihren intermolekularen Abständen wiedergibt. Diese Information allein läßt jedoch noch keine detaillierten Aussagen über Molekülabstände oder sogar die Existenz bestimmter Strukturen zu.

An dieser Stelle werden Computersimulationen eingesetzt. In dieser Arbeit wird die Reverse Monte Carlo-Methode verwendet, die gegenüber den Konkurrenzmethoden wie Molecular Dynamic, RISM oder der reinen Monte Carlo-Methode den Vorteil hat, daß auf die Vorgabe von oft aufwendig zu ermittelnden Wechselwirkungspotentialen verzichtet werden kann. Die Reverse Monte Carlo-Technik ist eine Computersimulationsmethode zur Modellierung einer möglichst realitätsnahen Konfiguration der untersuchten Flüssigkeit. Diese Konfiguration ermöglicht dann die Berechnung der Atompaarkorrelationsfunktionen, deren gewichtete Summe die Gesamtverteilungsfunktion des Systems ist. Das Ziel der Simulation ist es, eine Konfiguration zu finden, deren Gesamtverteilungsfunktion möglichst gut mit der experimentell bestimmten Gesamtverteilungsfunktion übereinstimmt. Dazu werden ausgehend von einer statistischen Startkonfiguration die Moleküle sukzessive verschoben. Währenddessen wird laufend der Anpassungsgrad der berechneten an die experimentelle Funktion überprüft, bis schließlich Konvergenz erreicht ist.

In ihrer ursprünglichen Form lag der Methode das Prinzip zugrunde, daß eine neue Konfiguration nur dann akzeptiert wird, wenn der Anpassungsgrad besser ist als der der direkt vorhergehenden Konfiguration [16]. Bald wurde erkannt, daß das gelegentliche Zulassen von Verschlechterungen mit einer vom Verschlechterungsgrad abhängenden Normalverteilung im Endergebnis zu einer deutlich verbesserten Übereinstimmung von Simulation und Experiment führt [17].

Ziel dieser Arbeit war es, durch Einführung neuer Regeln für das Zulassen von Verschlechterungen den Anpassungsgrad weiter zu verbessern. Dazu wurden zwei relativ

neue Akzeptanzalgorithmen, der Threshold Accepting- und der Sintflut-Algorithmus [21] eingesetzt. Beide neue Methoden beruhen auf dem Prinzip, daß eine Verschlechterung dann, wenn sie einen bestimmten Maximalwert nicht überschreitet, in jedem Falle zugelassen wird. Während bei dem Sintflut-Algorithmus dieser Maximalwert im Verlauf einer Simulation langsam abgesenkt wird, beinhaltet der Threshold Accepting-Algorithmus kompliziertere Regeln und wird daher auch durch mehr Parameter gesteuert. Diese Algorithmen wurden im Vergleich zu der Methode ohne Zulassen von Verschlechterungen sowie der Methode der normalverteilten Verschlechterungen getestet. Als Testsystem wurde fluides Schwefelhexafluorid gewählt, da dieses bereits vollständig mit Hilfe der Reversen Monte Carlo-Methode beschrieben worden war [25]. Die Ergebnisse waren für beide neuen Methoden in gleichem Maße sehr überzeugend. Gegenüber den Vorgänger-Methoden konnte eine erheblich verbesserte Anpassung erzielt werden. Da sich herausstellte, daß bei der Threshold-Accepting-Methode der Aufwand für die Optimierung der Parameter deutlich höher war, wurde für die nachfolgende Anwendung der Reversen Monte Carlo-Technik die Sintflut-Methode eingesetzt.

Die Anwendung erfolgte am System fluides deuteriertes Methan auf der Grundlage von Neutronenbeugungsexperimenten [48]. Bereits nach 100 Verschiebungsschritten pro Molekül konnte Konvergenz mit einer hervorragende Anpassung erreicht werden. Die aus den Endkonfigurationen berechneten Atompaaorkorrelationsfunktionen und Winkelfunktionen für die Molekülzentren bzw. für die C-D-Achsen lassen kaum Dichteeffekte erkennen. Nur die C-C-Verteilungsfunktion weist neben einem nahezu konstantem Maximum bei 4 Å zwei deutlich dichteabhängige Schultern um 4.5 und 5.5 Å auf. Die Zentren-Winkel-Verteilungsfunktion enthält nur schwache und verbreiterte Maxima und läßt sich nicht auf eine Gitterstruktur zurückführen. Des weiteren kann eine bevorzugte Orientierung der Molekülachsen untereinander ausgeschlossen werden, was ebenfalls für die Hochtemperaturphase des festen Methan bekannt ist [40]. Die Ergebnisse unterstützen die Vermutung von Habenschuss et al. [45], daß fluides Methan in keiner eindeutigen strukturellen Ordnung vorliegt und als eine nicht assoziierte Flüssigkeit bezeichnet werden kann.

Die Reverse Monte Carlo-Technik hat sich hier als ein sehr geeignetes Instrument zur Aufklärung der Nahordnung von Flüssigkeiten erwiesen. Durch Einführung des Sintflut-Akzeptanz-Algorithmus konnte die Effizienz der Methode bei der Anwendung auf molekulare Flüssigkeiten weiter verbessert werden. Es bleibt die Frage offen, ob sich dieser Algorithmus auch bei Anwendung auf kompliziertere Systeme wie Mischungen und hochkonzentrierte Salzlösungen bewähren wird.

Literatur

- [1] W. Marshall, S. W. Lovesley, *Theory of Thermal Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford 1984
- [2] Thomas Bausenwein, Dissertation, Universität Würzburg 1992
- [3] Irmtraut Hummel, Dissertation, Universität Würzburg 1991
- [4] P. Chieux, *Topics in Current Physics: Neutron Diffraction*, Bd. A, Hrsg. H. Dachs, Springer-Verlag, Berlin 1978
- [5] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 2. Aufl., Academic Press, London 1990
- [6] Peter W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 1. Auflage, VCH-Verlag 1988
- [7] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulations Of Liquids*, Clarendon Press, Oxford 1989
- [8] F. Vesely, *Computereperimente an Flüssigkeitsmodellen*, Physik Verlag, Weinheim 1978
- [9] P. J. Rossky, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **36**, 321 (1985)
- [10] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953)
- [11] M. D. Rehtin, A. L. Renninger, B. L. Averbach, *J. Non-Cryst. Solids* **16**, 1 (1974)
- [12] M. D. Rehtin, A. L. Renninger, B. L. Averbach, *J. Non-Cryst. Solids* **15**, 74 (1974)
- [13] R. L. McGreevy, L. Pusztai, *Mol. Sim.* **1**, 359 (1988)
- [14] D. A. Keen, R. L. McGreevy, *Nature* **344**, 423 (1990)
- [15] L. Pusztai, R. L. McGreevy, *J. Non-Cryst. Solids* **117/118**, 627 (1990)
- [16] M. Ostheimer, Dissertation, Würzburg 1989
- [17] H. Zweier, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1991
- [18] H. Zweier, Dissertation, in Vorbereitung
- [19] H. Bertagnolli, T. Mager, H. Zweier, in Vorbereitung
- [20] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi, *Science* **220**, 671 (1983)
- [21] G. Dueck, T. Scheuer, H.-M. Wallmeier, *Spektrum der Wissenschaft* **3**, 42 (1993)

- [22] E. L. Lawler, J. K. Lenstra, A. H. G. Rinnooy Kan, D. B. Shmoys, *The Traveling Salesman Problem*, Wiley-Interscience (1985)
- [23] G. Dueck, T. Scheuer, *J. Comput. Phys.* **90**, 161 (1990)
- [24] G. Dueck, *J. Comput. Phys.* **104**, 86 (1993)
- [25] H. Bertagnolli, P. Chieux, G. Strauß, K. Tödheide, H. Zweier, *J. Chem. Phys.* **101**, 672 (1994)
- [26] R. C. West, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida 1984
- [27] J. Kestin and S. T. Ro and W. A. Wakeham, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 2308 (1971)
- [28] K. Schäfer, G. Beggerow, *Landolt-Börnstein*, Band II, 6. Auflage, (H. Borchers, H. Hausen, K.-H. Hellwege, K. Schäfer, E. Schmidt Ed.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1971
- [29] J. K. Cockcroft, *Zeitschrift für Kristallographie* **184**, 123 (1988)
- [30] V. V. Sychev, T. B. Selover, *Thermodynamic Properties of Methane*, Hrsg. Hemisphere Publishing Corporation, Springer Verlag, Berlin 1987
- [31] A. J. Kidnay, K. L. Lewis, J. C. G. Calado, L. A. K. Staveley, *J. Chem. Thermodyn.* **7**, 847 (1975)
- [32] H. Gielen, V. Jansoone, O. Verbeke, *J. Chem. Phys.* **59**, 5763 (1973)
- [33] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 3. Auflage, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988
- [34] J. H. Colwell, E. K. Gill, J. A. Morrison, *J. Chem.* **39**, 635 (1963)
- [35] H. H. Mooney, *Nature* **127**, 707 (1931)
- [36] A. Schallamach, *Nature* **143**, 375 (1939)
- [37] S. Greer, L. Meyer, *J. Chem. Phys.* **52**, 468 (1970)
- [38] S. Greer, L. Meyer, *Z. Angew. Phys.* **27**, 198 (1969)
- [39] H. M. James, T. A. Keenan, *J. Chem. Phys.* **31**, 12 (1959)
- [40] W. Press, *J. Chem. Phys.* **56**, 2597 (1972)
- [41] A. I. Prokhvatilov, A. P. Isakina, *Acta Cryst. B* **36**, 1576 (1980)
- [42] S. Murad, D. J. Evans, K. E. Gubbins, W. B. Streett, D. J. Tildesley, *Molec. Phys.* **37**, 725 (1979)
- [43] D. E. Williams, *J. Chem. Phys.* **47**, 4680 (1967)

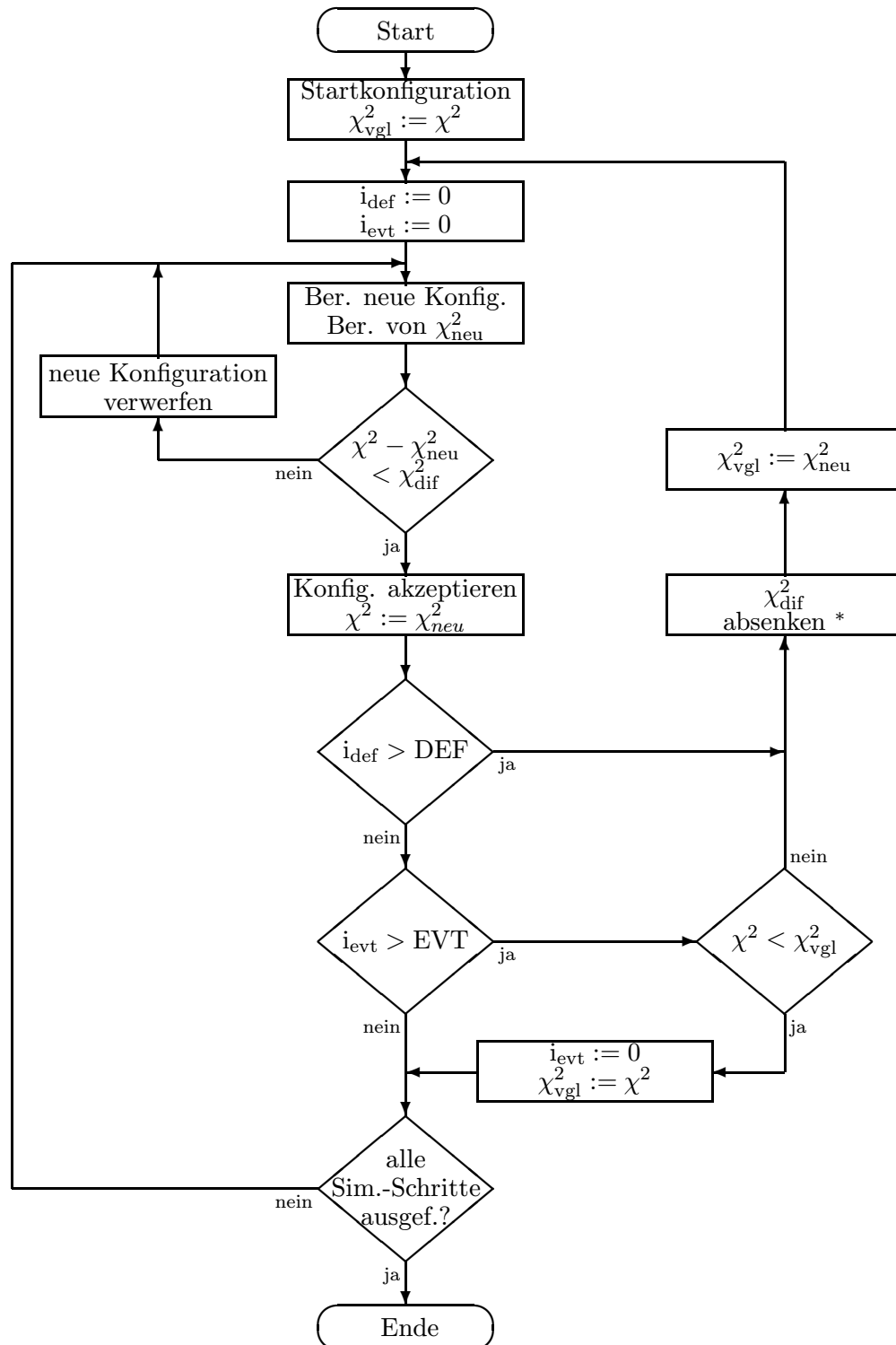
- [44] R. D. Goodwin, J. Res. Nat. Bur. Stand. (U.S.) **74A**, 15 (1971)
- [45] A. Habenschuss, E. Johnson, A. H. Narten, J. Chem. Phys. **74**, 5234 (1981)
- [46] J. L. Yarnell, M. J. Katz, R. G. Wenzel, S. H. Koenig, Phys. Rev. A **7**, 2130 (1973)
- [47] R. H. Kincald, H. A. Scheraga, J. Phys. Chem. **86**, 838 (1982)
- [48] Gerhard Strauß, Dissertation, in Vorbereitung

A Flußdiagramme

A.1: Flußdiagramm Threshold Accepting

A.2: Flußdiagramm Sintflut

A.1 Flußdiagramm Threshold Accepting

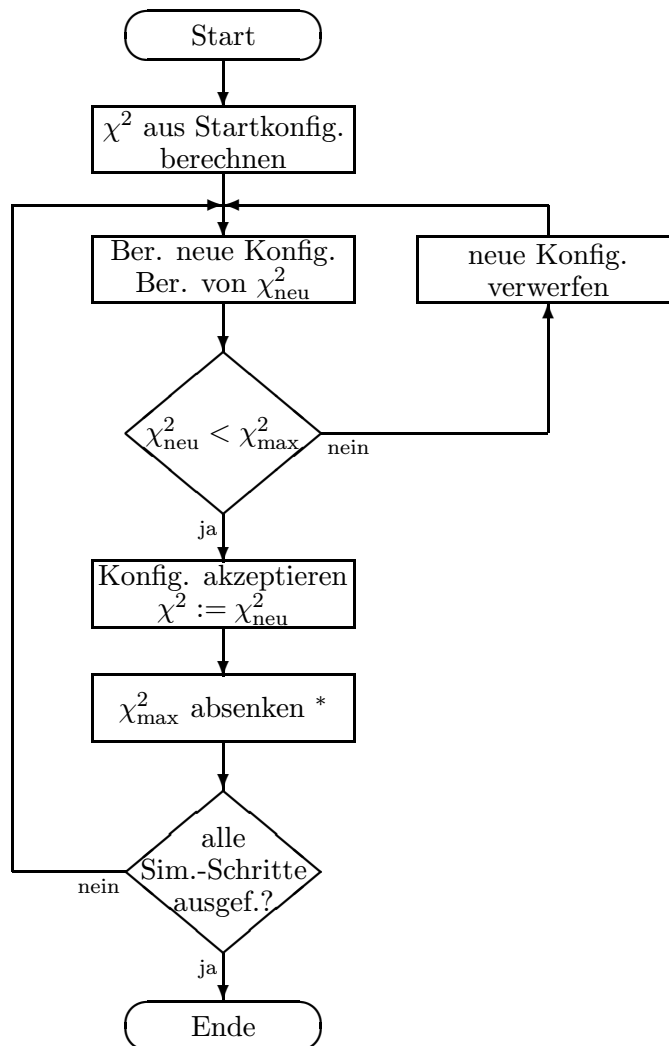


Zu Beginn der TA-Simulation festgelegte Parameter:

- χ_{diff}^2 = Toleranzschwelle am Anfang
- EVT = Zahl der Verschiebungsschritte, nach denen auf
Konvergenz geprüft wird
(wird als N_{evt} % der Gesamtteilchenzahl vorgegeben)
- DEF = Zahl der Verschiebungsschritte, nach denen
 χ_{diff}^2 spätestens abgesenkt wird
(wird als N_{def} % der Gesamtteilchenzahl vorgegeben)
- ta_{min} = Prozentualer Parameter zur Absenkung von χ_{diff}^2

$$* \chi_{diff}^2 = \chi^2 - \frac{\chi_{diff}^2}{100} \cdot ta_{min}$$

A.2 Flußdiagramm Sintflut



Zu Beginn der GD-Simulation festgelegte Parameter:

χ_{max}^2 = obere Grenze für den χ^2 -Wert

gd_{min} = prozentualer Parameter zur Absenkung von χ_{max}^2

$$* \chi_{max}^2 = \chi_{max}^2 - \frac{(\chi_{max}^2 - \chi^2)}{100} \cdot gd_{min}$$

B Verwendete Computerprogramme

- RMC:** Reverse Monte Carlo-Programm
- V1: RMCSA: Verschlechterungen werden über eine Normalverteilung akzeptiert
- V2: RMCTA: Verschlechterungen werden mit dem Threshold Accepting-Algorithmus akzeptiert
- V3: RMCGD: Verschlechterungen werden mit dem Sintflut-Algorithmus akzeptiert
-
- WICD4:** Berechnung der Winkel zwischen den C–D–Achsen verschiedener CD₄-Moleküle bis zu einem maximalen Zentrenabstand
-
- WIZZZ:** Berechnung der Winkel zwischen den Molekülzentren eines Systems bis zu einer maximalen Schenkellänge
-
- COPE:** Allgemeine arithmetische Operationen mit einem oder mehreren Files
-
- EXGLAT21:** Glätten von Funktionen
-
- XVGR:** Graphische Darstellung von Funktionen
-
- AXUM:** Graphische Darstellung und Bearbeitung von Funktionen