

---

# Eine molekulardynamische Studie von amorphem $\text{SiO}_2$ im Bulk und unter geometrischen Einschränkungen

---

**A molecular dynamics study of amorphous  $\text{SiO}_2$  in bulk and confinement**

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von M.Sc. Julian Geske aus Bad Soden am Taunus

Tag der Einreichung: 19.01.2017, Tag der Prüfung: 15.02.2017

2017

Darmstadt – D 17

1. Gutachten: Prof. Dr. Barbara Drossel
2. Gutachten: Prof. Dr. Michael Vogel



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Institut für Festkörperphysik  
Fachbereich Physik

Eine molekulardynamische Studie von amorphem SiO<sub>2</sub> im Bulk und unter geometrischen Einschränkungen

A molecular dynamics study of amorphous SiO<sub>2</sub> in bulk and confinement

Genehmigte Dissertation von M.Sc. Julian Geske aus Bad Soden am Taunus

1. Gutachten: Prof. Dr. Barbara Drossel

2. Gutachten: Prof. Dr. Michael Vogel

Tag der Einreichung: 19.01.2017

Tag der Prüfung: 15.02.2017

2017

Darmstadt – D 17

---

# Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 20. Februar 2017

---

(M.Sc. Julian Geske)

---

---

"When you have excluded the impossible,  
whatever remains,  
however improbable,  
must be the truth."

*(Sherlock Holmes)*



---

## Zusammenfassung

---

Wasser und Silica sind beides Flüssigkeiten, die von hoher Relevanz sowohl in Anwendungen als auch in der Theorie sind. Lebewesen bestehen zu großen Teilen aus Wasser. Nicht nur dort kommt Wasser räumlich eingeschränkt vor, sondern ebenso in Gesteinen. Silica hingegen ist der bekannteste Glasbildner und hat daher vielfache Anwendungsmöglichkeiten in der Herstellung von (optischen) Gläsern. Ferner zeigen Silica und Wasser auf atomarer Ebene einen ähnlichen Aufbau. Beide Flüssigkeiten besitzen die gleiche Stöchiometrie, ein Dipolmoment und können tetraedale Netzwerke ausbilden. Daher kann die Frage untersucht werden, ob beide Flüssigkeiten dynamische und strukturelle Eigenschaften teilen. Diese Fragestellung wird weiterhin dadurch motiviert, dass Wasser eine sehr hohe Tendenz zur Kristallisation zeigt und somit Experimente an unterkühltem flüssigem Wasser problematisch sind. Hingegen zeigt Silica eine sehr niedrige Tendenz zur Kristallisation, sodass sich diese Flüssigkeit experimentell sehr gut in der unterkühlten und glasigen Phase untersuchen lässt. Eventuell lassen sich somit Ergebnisse für Silica einfacher gewinnen und auf Wasser übertragen.

In beiden Flüssigkeiten lassen sich Anomalien beobachten, wie beispielsweise in der Dichte oder der Wärmekapazität. Zur Erklärung dieser Anomalien wird in der Theorie häufig die Existenz eines Phasenübergangs zwischen zwei unterschiedlichen Flüssigkeiten in der unterkühlten Phase angeführt. Insbesondere für Wasser kann dieser thermodynamisch relevante Bereich in Experimenten nicht untersucht werden, da sich Eis bildet. Als Ausweg kann auf Wasser in geometrischen Einschränkungen wie Silicaporen zurückgegriffen werden, da diese die Bildung von Eis unterbinden. Ein anderer Ansatz besteht darin, Computersimulationen zu verwenden.

Molekulardynamik Simulationen bieten sich zum Untersuchen von Struktur und Dynamik im Längsbereich von nm und auf Zeitskalen von mehreren fs bis ns an, womit sie perfekt geeignet sind, um Prozesse auf Atom- oder Molekülebene zu detektieren. Des Weiteren wird als Ausgabe die Trajektorie eines jeden Teilchens erhalten, sodass Korrelationen und strukturelle Anordnungen berechnet werden können.

Ziel dieser Dissertation ist es, mittels Molekulardynamik Simulationen die strukturellen und dynamischen Eigenschaften von Silica näher zu untersuchen. Das Hauptaugenmerk der Analyse liegt auf dem Glasübergang sowie den daraus resultierenden Konsequenzen für Korrelationsfunktionen, Korrelationszeiten und Längenskalen. Ferner sollen die gewonnenen Ergebnisse mit denen für Wasser verglichen werden.

Es werden drei verschiedene Systeme untersucht, die allesamt auf Silica aufbauen. In Teil eins wird Silica im Bulkzustand studiert. Die Analyse der strukturellen Eigenschaften ergibt, dass ein Dichtemaximum vorliegt. Ferner existieren zwei unterschiedliche Flüssigkeiten mit hoher tetraedaler Ordnung bei tiefen Temperaturen und niedriger tetraedaler Ordnung bei hohen Temperaturen. Die Untersuchung der Dynamik ergibt, dass ein Übergang von fragilem zu starkem Verhalten bei etwa 3300 K vorliegt, wobei die maximalen Änderungen in Dichte und tetraedaler Entropie in etwa bei der gleichen Temperatur stattfinden. Oberhalb zeigt Silica fragiles Verhalten, während es für Temperaturen unter etwa 3300 K stark ist. Zudem wird der Einfluss des Drucks analysiert. Es zeigt sich, dass dieser über mehrere Größenordnungen hinweg keinen Einfluss auf Struktur und Dynamik hat. Erst ab Drücken von mehreren kbar steigt die Dichte, wobei gleichzeitig die tetraedale Ordnung und die Korrelationszeit sinken.

Der zweite Teil beschäftigt sich mit Silica unter neutralen geometrischen Einschränkungen. Dies bedeutet, dass ein Teil der Silicaatome festgehalten wird, während die anderen sich bewegen können. Der mobile Teil hat hierbei die Form eines Zylinders. Es zeigt sich, dass die Struktur des mobilen Teils bulkähnlich ist. Die Dynamik verlangsamt sich jedoch beim Annähern an die festgehaltenen Atome dramatisch. Die Korrelationszeiten steigen mit einem doppelt exponentiellen Gesetz an. Die Analyse der strukturellen und dynamischen Längenskalen ergibt, dass der zuvor im Bulk detektierte fragil-zu-stark Übergang keinen Einfluss auf letzere hat. Vielmehr zeigen die Längenskalen einen monotonen Anstieg

---

bei abnehmender Temperatur, was im Widerspruch zu gängigen Glastheorien wie der Random First Order Transition Theorie steht, weil im starken Bereich die Energiebarriere und folglich die typischen Längenskalen einer umordnenden Region konstant sind.

Im dritten Teil wird ein neues Vorgehen erläutert, um Silicananoporen für Molekulardynamik Simulationen herstellen zu können. Motivation hierfür ist, dass in Experimenten diese Silicaporen für verschiedene Anwendungsgebiete verwendet werden, wie beispielsweise die Interaktion von Wasser in solchen Poren zu charakterisieren. Im Anschluss daran wird für genau ein solches System Molekulardynamik Simulationen durchgeführt, um zwei verschiedene Kraftfelder zu vergleichen. Außerdem wird ein theoretischer Ansatz verwendet, bei dem die Oberflächenenergie minimiert wird, um die Anordnung von Wasser in teilgefüllten Poren bestimmen zu können. Zusammen mit den Resultaten aus den Molekulardynamik Simulationen lässt sich das Verhältnis der Oberflächenspannungen von Wasser-Silica zu Wasser-Vakuum bestimmen.

---

## Abstract

---

Water and silica are liquids which have a high relevance in both technology and theory. Especially in biological applications water plays a major role. These are far from the only cases where water can be found in confinement. Silica is a well-known glass that has multiple applications in optics. Moreover water and silica are similar in their structure on the atomic level. Both liquids have the same stoichiometry, a dipole moment and can build up tetrahedral networks. Hence the question arises, if both liquids also share dynamic and structural properties. Furthermore this question is motivated by the fact that water shows a high tendency to crystallize, which makes experiments of water in the supercooled regime very difficult. In contrast silica shows a low tendency to crystallize. Thus silica can be studied quite easily in the supercooled or glassy phase in experiments.

Both liquids show anomalies, for example in their density or heat capacity. As a theoretical explanation for these anomalies the existence of a phase transition between two different liquids in the supercooled regime is speculated about. Particularly for water this thermodynamic regime cannot be studied experimentally, because ice forms too quickly. As a consequence water is studied in confinements such as silica pores, which prohibits crystallization. A different approach is to use computer simulations.

Molecular dynamics simulations are suited for studies on structure and dynamics on the length scale of nm and on time scales of fs to ns. Thus they are perfect entities to study processes on the atomic and molecular level. Furthermore the output is the trajectory of every atom so that correlations and structural arrangements can be calculated.

The aim of this thesis is to study the structural and dynamic properties of silica with molecular dynamics simulations. The main focus lies on the glass transition and its consequences for correlation functions, times and length scales.

Three different systems are studied, that all have to do with silica. In part one bulk silica is investigated. The analysis of the structural properties reveals a density maximum. Moreover there are two different kinds of liquids with high order at low temperatures and vice versa. A transition from fragile-to-strong behavior occurs at roughly 3300 K. The maximum changes in density and tetrahedral order are in the same temperature regime. Above 3300 K silica shows fragile behavior, while below 3300 K it shows strong behavior. Moreover the influence of the pressure is studied. There are no changes in structure and dynamics over several magnitudes of pressure. Only under pressures of several kbar can an increase in density and a decrease in the correlation times as well as tetrahedral order be seen.

Part two deals with silica in neutral confinement. This means that a part of the silica atoms are fixed, while the rest can move. The mobile part has the form of a cylinder. It reveals that the structure of the mobile part is similar to bulk. However, when approaching the fixed atoms a strong slowdown of the dynamics can be seen, with the correlation times following a double exponential law. The analysis of structural and dynamic correlation lengths reveals that the fragile-to-strong transition in bulk has no influence on the length scales. Moreover the length scales show a monotonous increase with decreasing temperature, which is a contradiction to recent glass theories like the Random-First-Order-Transition theory, because in the strong regime the energy barrier and the length scales of rearranging groups remain constant.

In part three a new approach for creating silica nanopores for molecular dynamics simulations is presented. These silica pores are used for different applications, for example to study the interaction of water in such pores. Afterwards such a system is studied with molecular dynamics simulations and two different force fields are compared. Moreover a theoretical approach is used, which minimizes the surface energy, to predict the water configuration in partially filled pores. Together with the results from the molecular dynamics simulations it is possible to approximate the ratio of surface tensions of water-silica and water-vacuum.

---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Akronyme</b>   | <b>8</b>  |
| <b>1 Einführung</b>   | <b>9</b>  |
| <b>2 Molekulardynamik Simulationen</b>                        | <b>12</b> |
| 2.1 Grundlagen  | 12        |
| 2.2 Vor- und Nachteile von MD Simulationen                    | 14        |
| 2.3 Kraftfelder   | 16        |
| <b>3 Observablen</b>  | <b>20</b> |
| 3.1 Dichte  | 20        |
| 3.2 Radiale Paarverteilungsfunktion                           | 20        |
| 3.3 Tetraedale Ordnung  | 20        |
| 3.4 Intermediäre Streufunktion                                | 21        |
| 3.5 Overlap Funktion  | 21        |
| 3.6 Van-Hove Korrelationsfunktion                             | 21        |
| <b>4 Theoretischer Hintergrund</b>                            | <b>23</b> |
| 4.1 Unterkühlte Flüssigkeiten, Gläser                         | 23        |
| 4.2 Adam-Gibbs Theorie  | 27        |
| 4.3 Energielandschafts-Theorie                                | 29        |
| 4.4 Mosaiktheorie   | 30        |
| <b>5 Bulk Silica</b>  | <b>31</b> |
| 5.1 Struktur  | 31        |
| 5.1.1 Dichte  | 31        |
| 5.1.2 Tetraedale Struktur                                     | 32        |
| 5.1.3 Radiale Paarverteilungsfunktion                         | 34        |
| 5.2 Dynamik   | 35        |
| 5.2.1 ISF   | 35        |
| 5.2.2 OF  | 36        |
| 5.2.3 Van-Hove Korrelationsfunktion                           | 41        |
| 5.3 Struktur und Dynamik in Abhängigkeit vom Druck            | 46        |
| 5.4 Fazit   | 48        |
| <b>6 Silica unter neutralen geometrischen Einschränkungen</b> | <b>51</b> |
| 6.1 Struktur  | 52        |
| 6.1.1 Radiale Dichteverteilung                                | 52        |
| 6.1.2 Tetraedale Ordnung                                      | 52        |
| 6.2 Dynamik   | 54        |
| 6.2.1 ISF   | 54        |
| 6.2.2 OF  | 59        |
| 6.2.3 Van-Hove Korrelationsfunktion                           | 67        |
| 6.3 Fazit   | 69        |
| <b>7 Silicaporen</b>  | <b>72</b> |
| 7.1 Motivation und bisherige Ansätze                          | 72        |



|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 7.2      | Herstellungsprozess der Silicananopore . . . . .      | 73         |
| 7.2.1    | Kühlprozess . . . . .                                 | 73         |
| 7.2.2    | Erstellen der Porenkonfiguration . . . . .            | 74         |
| 7.2.3    | Equilibrieren . . . . .                               | 76         |
| 7.3      | Wasser in Silicananoporen . . . . .                   | 79         |
| 7.4      | Theoretische Auswertung des Phasendiagramms . . . . . | 82         |
| 7.5      | Fazit . . . . .                                       | 85         |
| <b>8</b> | <b>Fazit und Ausblick</b>                             | <b>86</b>  |
|          | <b>Abbildungsverzeichnis</b>                          | <b>89</b>  |
|          | <b>Tabellenverzeichnis</b>                            | <b>94</b>  |
|          | <b>Literatur</b>                                      | <b>95</b>  |
|          | <b>Publikationsliste</b>                              | <b>103</b> |
|          | <b>Curriculum Vitae</b>                               | <b>104</b> |
|          | <b>Danksagungen</b>                                   | <b>105</b> |

---

## Akronyme

---

MD Molekulardynamik

LJ Lennard-Jones

OF Overlap Funktion

ISF Intermediäre Streufunktion

VFT Vogel-Fulcher-Tammann

MSD Mean square displacement

BZ Bródka-Zerda

GT Gulmen-Thompsen

NBO Nonbridging oxygen

BO Bridging oxygen

VDW Van-der-Waals

WBB Wasserstoffbrückenbindungen

SER Stokes-Einstein Relation

RFOT Random First Order Transition

KWW Kohlrausch-Williams-Watts

---

## 1 Einführung

---

Netzwerkbildende Flüssigkeiten wie beispielsweise  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , Si, Ge, Sb, Bi und Ga[1] zeigen komplexe Strukturen und dynamische Merkmale. Ihre besonderen Eigenschaften sind auf die Tatsache zurückzuführen, dass sie nächste Nachbar-Bindungen ausbilden, die stark gerichtet sind und über spezifische Werte für Bindungslänge und Bindungswinkel verfügen. Die Anzahl von solchen Bindungen ist kleiner als die gewöhnliche Anzahl an Nachbarn in einer Flüssigkeit; beispielsweise hat sie einen Wert von vier in tetraedalen Netzwerken, wie sie von Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und Silica ( $\text{SiO}_2$ ) geformt werden.[2] Daher sinkt die Dichte der Flüssigkeit, wenn das Bindungsnetzwerk aufgebaut wird, und die Struktur erfährt eine höhere lokale Ordnung. Weil die Formation eines Netzwerks impliziert, dass die Entropie und potentielle Energie verringert wird, wird die Ausbildung eines niedrigdichten Netzwerkes bei tieferen Temperaturen und Drücken vorgezogen, was zu verschiedenen Anomalien führt. Die bekannteste von diesen Anomalien ist das Dichtemaximum von Wasser, welches seit hunderten von Jahren bekannt ist.[3]

Wasser zeigt zusätzliche Anomalien wie zum Beispiel in der isothermen Kompressibilität[4] und der Wärmekapazität.[5] Diese sind oft besonders ausgeprägt für unterkühlte Flüssigkeiten.[2, 6, 7] Zudem wurde ein fragil-zu-stark (FS) Übergang in Wasser im unterkühlten Bereich vorgeschlagen,[8] was bedeutet, dass sich die Temperaturabhängigkeit der strukturellen ( $\alpha$ ) Relaxation bei Abkühlung von einem Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) zu einem Arrhenius Verhalten ändert. Jedoch wird eine experimentelle Beobachtung dieses Phänomens von der hohen Tendenz zur Kristallisation behindert. All diese Eigenschaften von Wasser können mit einem einfachen Modell erklärt werden, welches drei nächste Nachbar-Zustände mit unterschiedlichen Energien und Entropien erlaubt.[9, 10]

Silica ähnelt Wasser in mehreren Aspekten.  $\text{SiO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  haben die gleiche Stöchiometrie mit zwei A Atomen und einem B Atom. Zusätzlich ist der A-B-A Bindungswinkel (O-Si-O oder H-O-H) in etwa der tetraedale Winkel, sodass zusammen mit der 2:1 Stöchiometrie die Bildung tetraedaler Netzwerke möglich ist. Schließlich ist Silica wie Wasser wegen substantieller Partialladungen von Silizium- und Sauerstoffatomen polar. Daher kann erwartet werden, dass Silica viele Eigenschaften von Wasser teilt.[11] Konsistent dazu wurde ein Dichtemaximum sowohl in Computersimulationen[12, 13] als auch in Experimenten[14, 15] in Silica beobachtet. Es tritt bei etwa 1800 K bei 1 atm auf.[15] In Simulationen wurden weitere Anomalien berichtet,[16] wie beispielsweise in der spezifischen Wärme.[12, 17] Im Vergleich zu Wasser besitzt Silica eine geringere Tendenz zur Kristallisation und ist daher ein besserer Glasbildner.

Silica wird für gewöhnlich als Paradigma eines starken Glasbildners betrachtet.[18, 19] Über einen weiten Bereich kann die Temperaturabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten und der strukturellen Relaxationszeit durch ein Arrheniusgesetz mit Aktivierungsenergien von etwa 5 eV beschrieben werden. Jedoch haben sowohl experimentelle[20, 21, 22] als auch rechnergestützte[23, 24, 25, 26, 27, 28, 29] Studien herausgefunden, dass das starke Verhalten sich in ein fragiles ändert, wenn Silica auf Temperaturen über 3000 K erhitzt wird. Vergleichbar mit der Situation für Wasser wird derzeit debattiert, ob dieser FS Übergang eine Konsequenz eines echten Phasenübergangs oder einer sanften Überleitung ist. Evidenzen für einen Übergang von einer hochdichten Flüssigkeit zu einer niedrigdichten Flüssigkeit in Silica[30, 31, 32] unterstützen die Idee, dass das System einen flüssig-flüssig Phasenübergang im viskosen Bereich durchführen könnte. Tatsächlich führt das bereits erwähnte einfache Drei-Zustände Modell[10] zu einem thermodynamischen Phasenübergang zwischen hochdichter Flüssigkeit und niedrigdichter Flüssigkeit, die Silica bildet. Jedoch wird mit veränderten Parametern der scharfe Phasenübergang durch eine Überleitung ersetzt. Folglich ist die Frage noch nicht endgültig geklärt. In Silica behindert Kristallisation die Untersuchungen im unterkühlten Bereich der Flüssigkeit nicht. Die relativ hohen Temperaturen von ca. 3000 K sind ein ernstzunehmender Nachteil für die Anwendung experimenteller Methoden. Jedoch ergeben ein FS Übergang bei hohen Temperaturen und schnelle Dynamik, insbesondere für strukturelle Relaxationen im Bereich von 1 ns, ideale Bedingungen für Ansätze mit Molekulardynamik (MD) Simulationen.[23, 24, 25, 26, 27, 28, 29]

---

Neben dem Ansatz reine Flüssigkeit, also den Bulk-Zustand, zu untersuchen, kann das Studium von räumlich eingeschränkten Flüssigkeiten, wie beispielsweise in Poren, neue Einblicke auf den Glasübergang geben.[33, 34, 35, 36] Dies verhindert gleichzeitig den Kristallisationsprozess und limitiert die Längenskalen, über welche Umordnungen der Atomkonfiguration stattfinden können. Während Erstes primär für Wasser interessant ist, kann Letzteres wichtige Einblicke in die Mechanismen hinter der Dynamik in Gläsern geben. Um den Effekt der Interaktion der Pore mit der Oberfläche von dem der räumlichen Einschränkung separieren zu können, wurden neutrale geometrische Einschränkungen in verschiedenen Studien verwendet.[37, 38, 39, 40, 41, 42] Diese Systeme sind in Experimenten nahezu unmöglich zu präparieren, da die Pore von einem Teil der Atome der unterkühlten Flüssigkeit gebildet wird, denen feste Positionen nach einer anfänglichen Equilibrierung gegeben werden. Solche Systeme jedoch sind für Computer Simulationen hervorragend geeignet, und insbesondere MD Simulationen, bei denen es sehr einfach ist, die Positionen eines Teils der Atome zu fixieren.

Der größte Teil der Untersuchungen an neutralen räumlichen Einschränkungen haben sich auf den idealisierten Fall einer einfachen Lennard-Jones (LJ) Flüssigkeit fokussiert.[39, 40, 41, 42] *Klameth et al.* untersuchten eine physikalisch realistischere unterkühlte Flüssigkeit, nämlich Wasser.[37, 38] Interessanterweise sind viele Resultate für Wasser mit denen für die LJ Flüssigkeiten identisch. Daher wird die Struktur der Flüssigkeit nicht von den Einschränkungen beeinflusst und ist ähnlich wie im Bulk.[37, 38] Dies ist natürlich zu erwarten, da keine Oberflächeneffekte oder Dichteänderungen zwischen der Flüssigkeit und der Pore vorhanden sind. Auf der anderen Seite verlangsamt sich die Dynamik beim Annähern an die Porenwand dramatisch. Diese Verlangsamung kann der statischen potentiellen Energielandschaft hervorgerufen durch die fixierten Wandatome zugeschrieben werden.[37, 38] Der Anstieg der Korrelationszeit  $\tau$  mit abnehmendem Abstand zur Wand folgt einem doppelt exponentiellen Gesetz sowohl für Wasser[37, 38] als auch für LJ Systeme.[39, 41, 42] Die Distanz, über welche diese Korrelationszeit abfällt, definiert eine temperaturabhängige dynamische Korrelationslänge. Eine strukturelle Längenskala kann erhalten werden, wenn beachtet wird, dass die Wandatome bevorzugte Positionen für die nahen Atome der Flüssigkeit erzeugen, und die Dichtekorrelationen in der Flüssigkeit als Funktion des Abstands von der Wand ausgewertet werden.

Diese beiden Längenskalen sind in der Glastheorie sehr wichtig. Die Random First Order Transition (RFOT) Theorie besagt, dass in endlich dimensionalen Systemen von unterkühlten Flüssigkeiten Oberflächen zwischen zwei unterschiedlichen Zuständen auftreten können.[43, 44] Diese Zustände können mit kooperativ umordnenden Regionen eingeführt von Adam und Gibbs identifiziert werden.[45] Eine (freie) Energiebarriere  $\Delta F$  ist direkt mit dieser Oberfläche verbunden, da es (freie) Energie kostet, eine Oberfläche auszubilden.[44]  $\Delta F$  ist abhängig von der Größe dieser Region. Es wird angenommen, dass diese mit einer strukturellen Längenskala skaliert. Im Gegensatz zu der Definition der dynamischen Längenskala ist dies kein geradliniger Ansatz. Vielmehr impliziert er, Teile des Systems einzufrieren. Dann kann die Abhängigkeit einer charakteristischen Relaxationszeit  $\tau$  von dem Abstand zum eingefrorenen Teilsystem eine dynamische Längenskala definieren, wie es von *Scheidler et al.* durchgeführt wurde.[42] Von Interesse wird es nun sein, solche Studien an Silica durchzuführen. Sofern sich Silica im Bulk ähnlich wie Wasser verhält, sollten unter neutralen räumlichen Einschränkungen ebenfalls ähnliche Resultate wie für Wasser erwartet werden. Ferner kann untersucht werden, welchen Einfluss das Kraftfeld auf die Längenskalen besitzt. Sowohl in Wasser als auch in Silica herrschen starke elektrostatische Kräfte, da die Atome partiell geladen sind. Hingegen fand in den oben bereits angesprochenen Studien zu LJ Flüssigkeiten keine elektrostatische Wechselwirkung statt.

Darüber hinaus liegt die Modenkopplungstemperatur für Silica in MD Simulationen bei  $T_M = 3300$  K,[23, 28] was ziemlich in der Mitte in dem hier betrachteten Temperaturbereich liegt. Diese Tatsache kann verwendet werden, um zu überprüfen, ob eine Entkopplung von struktureller und dynamischer Längenskala für  $T < T_M$  eine generische Eigenschaft von glasbildenden Flüssigkeiten ist.[41]



---

In dieser Dissertation wird Silica in verschiedenen geometrischen Konfigurationen mittels MD Simulationen untersucht, wobei das Hauptaugenmerk auf dem Glasübergang liegt. Im ersten Teil wird Silica im Bulkzustand betrachtet, was gleichzeitig das einfachste System darstellt. Es werden Struktur und Dynamik analysiert. Insbesondere der Fragestellung, ob ein FS Übergang in den Simulationen sichtbar ist, wird nachgegangen.

In Teil zwei wird Silica unter neutralen räumlichen Einschränkungen untersucht. Hierbei wird ein Teil der Atome festgehalten. Die geometrische Konfiguration ist so gewählt, dass es sich um eine zylindrische neutrale Silicapore handelt. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass die beweglichen Atome einen Zylinder bilden. Motivation hierfür sind die oben angesprochenen Theorien zum Glasübergang, insbesondere RFOT. Ziel wird es sein, statische und dynamische Korrelationslängen zu erhalten und deren Temperaturabhängigkeit zu studieren.

Da das räumliche Einsperren von Flüssigkeiten, Polymeren und Proteinen in Silicaporen interessante Einblicke in Struktur und Dynamik geben kann, wird im dritten Teil im Detail erläutert, wie eine solche Silicananopore für Computersimulationen hergestellt werden kann. Ziel wird es sein, experimentelle Daten mit theoretischen vergleichen zu können. Diese neu erstellte Silicapore wird im Anschluss daran mit Wasser (teilweise) gefüllt, um die Interaktion von Wasser und der Silicawand zu untersuchen. Die Resultate dessen werden abschließend mit einem theoretischen Ansatz verglichen, welcher auf Minimierung der Oberflächenenergie beruht. Ziel hierbei wird es sein, die Oberflächenspannung von Silica für zwei verschiedene Kraftfelder abschätzen zu können.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert. In Kapitel 2 werden die MD Simulationen und deren theoretischen Hintergründe sowie die in den Simulationen verwendeten Kraftfelder vorgestellt. In Kapitel 3 werden die Observablen definiert, die in den Simulationen ausgewertet werden. Die theoretischen Grundlagen zu unterkühlten Flüssigkeiten und Gläsern folgen in Kapitel 4. Die Simulationen, deren Resultate, Auswertungen und Interpretationen sind in Kapiteln 5-7 zu finden, wobei in Kapitel 5 Bulk Silica, in Kapitel 6 Silica unter neutralen geometrischen Einschränkungen und in Kapitel 7 Silicananoporen untersucht werden. Im letzten Kapitel 8 werden die Ergebnisse nochmals in kurzer Form zusammengetragen und das Fazit formuliert.

---

## 2 Molekulardynamik Simulationen

---

In diesem Kapitel werden Molekulardynamik Simulationen näher erläutert. MD Simulationen sind das Herzstück dieser Arbeit, da nahezu alle Daten aus Simulationen letzterer gewonnen wurden. Im ersten Teil werden die grundlegenden Ideen von MD Simulationen vorgestellt und wie diese in der Praxis angewendet werden können. Im Anschluss daran werden die Vor- und Nachteile von MD Simulationen diskutiert. Insbesondere werden MD Simulationen mit anderen Methoden verglichen, die über ähnliche Modellannahmen verfügen. Abschließend werden die in dieser Dissertation verwendeten Kraftfelder für die Simulationen an Silica und das Erstellen der Silicananopore vorgestellt.

Zum Durchführen der MD Simulationen wurde das Programm *NAMD* verwendet.[46] Im Folgenden werden einige Aspekte des *NAMD* Einführungspapers von *Phillips et al.* erläutert.[46] Im Falle anderer Quellen, sind diese explizit angegeben.

---

### 2.1 Grundlagen

---

Die Motivation hinter MD Simulationen besteht darin, die Zeitentwicklung eines Systems zu erhalten. Die ersten MD Simulationen wurden bereits 1957 von *Alder et al.* durchgeführt.[47]

Es wird ein klassischer Ansatz verwendet. Atome oder sogar Teile eines Moleküls werden als Punktteilchen oder auch Interaktionspunkt aufgefasst, welches eine Masse und Parameter besitzt, die die Wechselwirkung beschreiben. Zur Vereinfachung wird im Folgenden lediglich der Begriff „Atom“ verwendet. Ferner liegen diese Atome vollkommen lokalisiert vor, da dies ein klassischer Ansatz ist und somit quantenmechanische Effekte nur in die Bestimmung der Wechselwirkungsparameter mit einfließen. Folglich handelt es sich um ein Vielteilchenproblem aus der klassischen Mechanik. Bekanntlich sind die allermeisten dieser Systeme nicht analytisch lösbar, sodass ein numerisches Verfahren herangezogen werden muss.

Gemäß dem 2. Newton'schen Gesetz gilt für ein Atom  $i$  mit Masse  $m_i$  und Ortsvektor  $\vec{r}_i$

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i(\vec{r}_i) = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) . \quad (1)$$

Hierbei ist  $\vec{F}_i(\vec{r}_i)$  die Kraft, die auf Atom  $i$  am Ort  $\vec{r}_i$  wirkt.  $V$  ist das zugehörige Potential. Es setzt sich aus mehreren Summanden zusammen:

$$V = V_{\text{Bindung}} + V_{\text{Winkel}} + V_{\text{VDW}} + V_{\text{Coulomb}} + V_{\text{Ext}} + V_{\text{Sonstige}} . \quad (2)$$

Das Bindungspotential  $V_{\text{Bindung}}$  beschreibt die chemische Bindung zwischen Atom  $i$  und  $j$  im Abstand  $r = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ . Hierfür bieten sich harmonische Potentiale der Form

$$V_{\text{Bindung}}(r) = a \cdot (r_0 - r)^2 \quad (3)$$

an, wobei  $r_0$  der Gleichgewichtsabstand und  $a$  die doppelte Federkonstante ist. Winkelpotentiale  $V_{\text{Winkel}}$  können bei Molekülen mit mehr als drei Atomen auftreten, sofern der Winkel  $\theta$  zwischen den Atomen  $i$ ,  $j$  und  $k$  die Energie des Systems beeinflusst, was häufig gegeben ist. In diesem Fall lässt sich das Winkelpotential als

$$V_{\text{Winkel}}(\theta) = a \cdot (\theta_0 - \theta)^2 \quad (4)$$

beschreiben, wobei  $\theta_0$  der Gleichgewichtswinkel ist.

Darüber hinaus können weitere Winkelpotentiale auftreten, wie beispielsweise dihedrale Potentiale, in denen die Winkel zwischen zwei Ebenen relevant sind. Da diese Potentiale im Rahmen dieser Dissertation nicht verwendet wurden, werden diese Aspekte nicht weiter vertieft.

Die Van-der-Waals (VDW) Wechselwirkung  $V_{VDW}$  beschreibt die Dipolwechselwirkung der Elektronenhüllen der Atome. Hierfür bieten sich Lennard-Jones (LJ) oder Buckingham Potentiale an (siehe hierzu Abschnitt 2.3). Da beide Potentiale mit mindestens  $1/r^6$  abfallen, konvergieren diese schnell. Daher wird ein Cutoff verwendet, bei dem das VDW Potential abgeschnitten wird. Dieser liegt für gewöhnlich im Bereich 1–1.5 nm.

Ferner liegen elektrostatische Potentiale vor, da die Atome im Allgemeinen elektrisch geladen sind. Entgegen der Tatsache, dass Ladungen nur quantisiert als Ganzes Vielfache der Elementarladung  $e$  auftreten können, besitzen die Atome in den meisten Kraftfeldern Partiaalladungen. Dies spiegelt die Annahme wider, dass in vielen Molekülverbindungen die Bindungselektronen von einem Atom stärker angezogen werden, da dieses eine höhere Elektronegativität besitzt, diese aber nicht vollständig auf letzteres übergehen. Ein Beispiel hierfür wäre das Wassermolekül  $H_2O$ .

Das Coulombpotential für zwei Atome  $i$  und  $j$  im Abstand  $r$  ist definiert als

$$V_{\text{Coulomb}}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i \cdot q_j}{r} . \quad (5)$$

Hierbei ist  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante,  $q_i$  die Ladung von Atom  $i$  und  $q_j$  die Ladung von Atom  $j$ . In Gleichung 2 treten noch zwei weitere Terme auf.  $V_{\text{Ext}}$  beschreibt externe Potentiale, die verwendet werden können. Beispielsweise können externe Kräfte auf Atome angewendet werden, indem z.B. die Position fixiert oder eine Schwingung um eine Ausgangsposition erlaubt wird. In  $V_{\text{Sonstige}}$  lassen sich alle übrigen Wechselwirkungen zusammenfassen, die nicht unter die im vorigen besprochenen Potentiale fallen. Für die meisten Anwendungen kann jedoch  $V_{\text{Sonstige}} = 0$  gesetzt werden.

Zur Vermeidung von Oberflächeneffekten an den Rändern des simulierten Systems werden periodische Randbedingungen verwendet. Die Einheitsbox hat in allen durchgeführten Simulationen eine quaderförmige Struktur. Durch periodische Translationen wird diese Ausgangsbox unendlich oft repliziert. In allen Simulationen ist die Einheitsbox zentriert über dem Ursprung. Ein Atom, welches die Ausgangsbox nun auf einer Seite verlässt, wird durch eine Kopie ersetzt, welche von der anderen Seite in die Box gelangt. Dies führt jedoch unweigerlich zu Problemen bei der Berechnung der VDW und elektrostatischen Kraft, da bei diesen Kräften alle Atome miteinander wechselwirken. Im Falle der VDW Potentiale werden daher Cutoffs verwendet. Dies bedeutet, dass VDW Wechselwirkungen ab einem bestimmten Abstand  $r_{\text{Cutoff}}$  abgeschnitten werden. Es gilt

$$V_{VDW}(r) = 0 \quad \forall r > r_{\text{Cutoff}} . \quad (6)$$

Die physikalische Motivation hinter dieser Näherung ist, dass die VDW Potentiale (LJ und Buckingham) mit mindestens  $1/r^6$  abfallen. Folglich konvergiert die Summe dieser Potentiale über alle Atome für große  $r$  schnell gegen 0. Der Wert von  $r_{\text{Cutoff}}$  liegt üblicherweise zwischen 1 nm und 1.5 nm je nach Systemgröße und -art.

Auf der anderen Seite können diese Cutoffs für das elektrostatische Potential nicht angewendet werden. Dieses fällt mit  $1/r$  ab und die Summe über alle Atome konvergiert lediglich deshalb, weil es positive und negative Ladungen gibt, deren Beiträge sich in großer Distanz aufheben können. Es ist nicht ausreichend, nur die elektrostatischen Beiträge der  $N$  Atome in der Ausgangsbox zu berechnen. Vielmehr müssen die periodischen Spiegelbilder dieser Ausgangsbox ebenso berücksichtigt werden. Zur Berechnung des totalen Coulombpotentials  $V_{\text{Ewald}}$  wird für gewöhnlich<sup>1</sup> die Ewald Summe berechnet. Hierfür werden Summanden im reziproken Raum verwendet. Sie lautet

$$V_{\text{Ewald}} = V_{\text{dir}} + V_{\text{rec}} + V_{\text{self}} + V_{\text{surface}} . \quad (7)$$

Hierbei bezeichnet  $V_{\text{dir}}$  die direkte Summation aller Atome in der Ausgangsbox.  $V_{\text{rec}}$  ist der Beitrag, welcher sich aus der Berechnung des Einflusses im reziproken Raum ergibt.  $V_{\text{self}}$  ist eine Konstante und

<sup>1</sup> Ebenso in dieser Dissertation

kann vernachlässigt werden, weil nur Potentialdifferenzen physikalisch relevant sind.  $V_{\text{surface}}$  bezeichnet den Oberflächenterm. Falls jedoch das reziproke Gitter bestehend aus der Simulationsbox und deren Spiegelbilder unendlich groß gewählt wird, so ist dieser Term  $V_{\text{surface}} = 0$ .

Die numerische Integration von Gleichung 1 wird mit dem Verlet-Algorithmus durchgeführt. Sei  $v_n$  die Geschwindigkeit,  $x_n$  der Ort und  $F_n$  die Kraft in Schritt  $n$ , sowie  $m$  die Masse eines Teilchens, dann wird die Integration von Schritt  $n$  zu  $n + 1$  wie folgt berechnet, wobei  $\Delta t$  die Zeit zwischen zwei Schritten ist:

$$v_{n+\frac{1}{2}} = v_n + \frac{F_n}{m} \cdot \frac{\Delta t}{2} \quad (8)$$

$$r_{n+1} = r_n + v_{n+\frac{1}{2}} \cdot \Delta t \quad (9)$$

$$F_{n+1} = F(r_{n+1}) \quad (10)$$

$$v_{n+1} = v_{n+\frac{1}{2}} + \frac{F_{n+1}}{m} \cdot \frac{\Delta t}{2} \quad (11)$$

Der Verlet-Algorithmus ist zeitinvariant und erhält sowohl den Impuls als auch den Drehimpuls. Für eine gegebene Zeit  $t$ , die simuliert werden soll, ist der Fehler proportional zu  $\Delta t^2$ .

Es lassen sich verschiedene thermodynamische Ensembles simulieren. Das mikrokanonische  $NVE$  Ensemble beinhaltet, dass Teilchenzahl  $N$ , Volumen  $V$  und Energie  $E$  konstant sind. Gleichung 1 genügt diesen Anforderungen, da hierbei sowohl Volumen als auch die Energie erhalten bleiben.

In der Anwendung sind  $NVE$  Simulationen jedoch unpraktisch, da in Experimenten viel häufiger die Temperatur  $T$  und/oder der Druck  $p$  konstant gehalten werden. Um die Resultate aus den Simulationen mit denen aus Experimenten vergleichen zu können, bieten sich somit  $NVT$  und  $NpT$  Simulationen an. In allen Simulationen in dieser Dissertation wurde entweder das  $NVT$  oder  $NpT$  Ensemble verwendet.

Um sicherzustellen, dass die Temperatur  $T$  konstant ist, muss zu Gleichung 1 ein Zusatzterm hinzugefügt werden. In diesem Fall ergibt sich die Langevingleichung, die das kanonische  $NVT$  Ensemble beschreiben kann. Zur numerischen Integration von der Langevingleichung wird die Brünger-Brooks-Karplus Methode verwendet.[48] Im Vergleich zum Verlet Algorithmus werden in Schritt 2 Zusatzterme hinzugefügt, die die Temperatur konstant halten.

$NAMD$  verwendet den Nosé-Hoover Langevin Piston Barostat um den Druck  $p$  im  $NpT$  Ensemble konstant zu halten.[49] Dieser basiert auf einer Nosé-Hoover Methode für konstanten Druck wie von *Martyna et al.* beschrieben.[50] Die Hoover Methode wurde in früheren Arbeiten von Hoover selbst entwickelt.[51, 52] Die Implementierung der Fluktuationen des Piston wird in  $NAMD$  durch Langevindynamik wie in *Feller et al.* durchgeführt.[53] Vereinfacht ausgedrückt wird bei dem verwendeten Barostat dem System ein weiterer Freiheitsgrad gewährt, was in diesem Fall das Volumen der Einheitsbox ist. Davon ist die Bezeichnung Piston (zu Deutsch) „Kolben“ motiviert.

---

## 2.2 Vor- und Nachteile von MD Simulationen

---

Die MD Simulationen sind wie jedes physikalische Modell eine Approximation an die Natur. Daher ist es relevant die Fehler abzuschätzen, die durch die Vereinfachungen im Rahmen des Modell auftreten.

MD Simulationen verwenden die klassische Mechanik, um Systeme zu beschreiben, die eigentlich der Schrödingergleichung im Rahmen der Quantenmechanik gehorchen. Die Schrödingergleichung lautet

$$\mathcal{H}\psi = \hat{E}\psi \quad (12)$$

Hierbei ist  $\mathcal{H}$  der Hamiltonoperator,  $\psi$  die Wellenfunktion und  $\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$  der Energieoperator. Im Falle der stationären Schrödingergleichung wird aus dem Operator  $\hat{E} = E$  der Energieeigenwert.

Das System, welches klassisch aus  $N$  Atomen besteht, wird in der Quantenmechanik als System aus  $N_E$  Elektronen,  $N_p$  Protonen und  $N_N$  Neutronen aufgefasst. Die Interaktionen zwischen Protonen und Neu-

tronen sind Bestandteil der Kernphysik und die Struktur der Atomkerne wird als gegeben vorausgesetzt. Somit lässt sich der Hamiltonoperator schreiben als

$$\mathcal{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_K + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ke} + \hat{V}_{KK} \quad . \quad (13)$$

Hierbei bezeichnet  $\hat{T}_e$  den Anteil der kinetischen Energie der Elektronen sowie  $\hat{T}_K$  der Kerne. Potentiale existieren zwischen Elektron und Elektron ( $\hat{V}_{ee}$ ), Kern und Kern ( $\hat{V}_{KK}$ ) sowie Kern und Elektron ( $\hat{V}_{Ke}$ ).

Ferner findet die Born-Oppenheimer Näherung Anwendung.[54] Sie besagt, dass sich Atomkerne und Elektronen auf unterschiedlichen Zeitskalen bewegen, wobei Elektronen deutlich schneller als erstere sind. Somit kann die Bewegung von Elektronen und Atomkernen separiert werden, weil angenommen wird, dass Elektronen den Kernen instantan folgen können. Daher lässt sich der folgende Ansatz für die Wellenfunktion

$$\Psi = \chi \cdot \Phi \quad (14)$$

machen, wobei  $\chi$  die Wellenfunktion der Elektronen und  $\Phi$  der Kerne ist.[54]

Weiterhin werden in klassischen MD Simulationen zwischen Elektronen und Kernen nicht unterschieden, sondern es werden nur Atome betrachtet. Die Physik der Hüllenelektronen muss somit anderweitig implementiert werden. Dies geschieht über die Wechselwirkungspotentiale. Sofern diese geeignet parametrisiert werden, können diese die physikalischen Eigenschaften gut widerspiegeln. Beispielsweise ist die Beschreibung einer chemischen Bindung durch ein harmonisches Potential wie in Gleichung 3 intuitiv und sinnvoll. Häufig jedoch haben Kraftfelder nur einen geringen Temperatur- und Druckbereich, in welchem sie gute Resultate liefern. Es sei darauf hingewiesen, dass für Wasser mehrere Kraftfelder existieren, wobei SPC/E,[55] TIP3P, TIP4P,[56] und TIP4P/2005[57] die bekanntesten sind und alleamt unterschiedliche Eigenschaften widerspiegeln. Daher steht und fällt die Aussagekraft einer MD Simulation über die Natur mit dem Potential.

Auf der anderen Seite ist einer der großen Vorteile von MD Simulationen, dass eigene Szenarien entwickelt und getestet werden können. Sowohl die Startkonfiguration der Atome als auch die Wechselwirkungspotentiale können vom Nutzer beliebig gewählt werden. Daher lassen sich Systeme testen, die in der Natur so nicht vorkommen oder zu präparieren wären. Durch Simulationen mit und ohne Ladung lässt sich zum Beispiel der direkte Einfluss der Coulombkraft auf einen physikalischen Effekt charakterisieren. Hingegen ist es unmöglich in der Natur in einer Salzlösung die elektrostatische Wechselwirkung zwischen negativ geladenen Cl Ionen und dem polaren Wassermolekül auszuschalten. Weiterhin ist die Ausgabe von MD Simulationen eine klassische Trajektorie des gesamten Systems. Aufgrund des vollkommen klassischen Ansatzes sind Atome unterscheidbar, was in der Quantenmechanik nicht der Fall ist. Daher lässt sich die Dynamik einzelner Atome sehr genau analysieren.

Ferner existieren neben den MD Simulationen zwei weitere Arten von Computersimulationen auf molekularer Ebene. Erstens ab-Initio Simulationen und zweitens Monte-Carlo Simulationen. Während MD Simulationen ein vollkommen klassischer Ansatz sind, finden in den ab-Initio Simulationen quantenmechanische Rechnungen statt. In jedem Zeitschritt wird die Vielteilchen Schrödingergleichung gelöst. Mit diesem Verfahren lassen sich chemische Reaktionen simulieren, da Elektronen von einem Atom zu einem anderen übergehen können. Zur Verringerung der Rechenzeit werden häufig Kombinationen aus MD und ab-Initio Simulationen verwendet. Die Bewegung der Atomkerne wird beispielsweise mittels MD Simulationen berechnet, wobei für die Elektronen die Schrödingergleichung gelöst wird. Nichtsdestotrotz sind die Rechenkosten erheblich, sodass quantenmechanische MD Simulationen zum einen weniger Atome und zum anderen kürzere Zeiten simulieren können. Klassische MD Simulationen beherbergen mehrere 10 000 Atome und erreichen Zeiten von 100 ns. Die MD Simulationen in dieser Dissertation enthalten etwa 17 500 Atome und wurden für bis zu 700 ns simuliert. Quantenmechanische MD Simulationen hingegen simulieren 1 000 Atome im ps-Bereich.

Während sowohl klassische als auch ab-Initio Simulationen versuchen Differentialgleichungen numerisch zu lösen, besitzen Monte-Carlo Simulationen einen stochastischen Ansatz. Hierbei werden kleine

Verschiebungen von Atomen betrachtet. Sofern die Energie bzw. das thermodynamische Potential im gegebenen Ensemble durch die Bewegung verringert wird, findet diese direkt statt. Erhöht sich die Energie jedoch um  $\Delta E$ , so findet diese Verschiebung mit einer Wahrscheinlichkeit  $p$  statt, die sich durch die Boltzmann Statistik  $p = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$  berechnen lässt,[58] wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante ist. Zum Bestimmen, ob eine Verschiebung durchgeführt wird, werden Zufallszahlen gezogen und mit den berechneten Wahrscheinlichkeiten verglichen. Monte-Carlo Simulationen haben bei Phasenübergängen insbesondere im  $\mu VT$  Ensemble einen Vorteil gegenüber MD Simulationen.[58] Der Grund hierfür ist, dass MD Simulationen üblicherweise von einer konstanten Teilchenzahl  $N$  ausgehen. Dahingegen lassen sich in Monte-Carlo Simulationen ebenso für das Entfernen und Hinzufügen von Atomen Wahrscheinlichkeiten berechnen. Nachteilig an Monte-Carlo Simulationen ist, dass keine Aussage zu dynamischen Größen gemacht werden kann.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass MD Simulationen einige offensichtliche Schwächen besitzen, da sie sehr stark vom Interaktionspotential abhängig sind und Quanteneffekte nicht auftreten können. Auf der anderen Seite besitzen sie sehr viel Macht, da als Ausgabe die Trajektorie des gesamten Systems erhalten wird. Aus dieser lassen sich nahezu alle statischen, dynamischen und thermodynamischen Observablen berechnen.

---

### 2.3 Kraftfelder

---

Das am meisten verwendete Kraftfeld für Simulationen von Silica ist ein Potential vorgeschlagen von van Best, Kramer und van Santen (BKS). In vorangegangenen Studien konnte das BKS Potential die physikalischen Eigenschaften von Silica gut reproduzieren.[23, 24, 30] Es setzt sich aus einer elektrostatischen Wechselwirkung der Atome und dem Buckingham Potential  $V_B$  zusammen, welches die VDW Wechselwirkung der Atome miteinander modelliert. Letzteres lässt sich darstellen als

$$V_B(r) = A_{ij} \cdot \exp(-b_{ij}r) - \frac{c_{ij}}{r^6} . \quad (15)$$

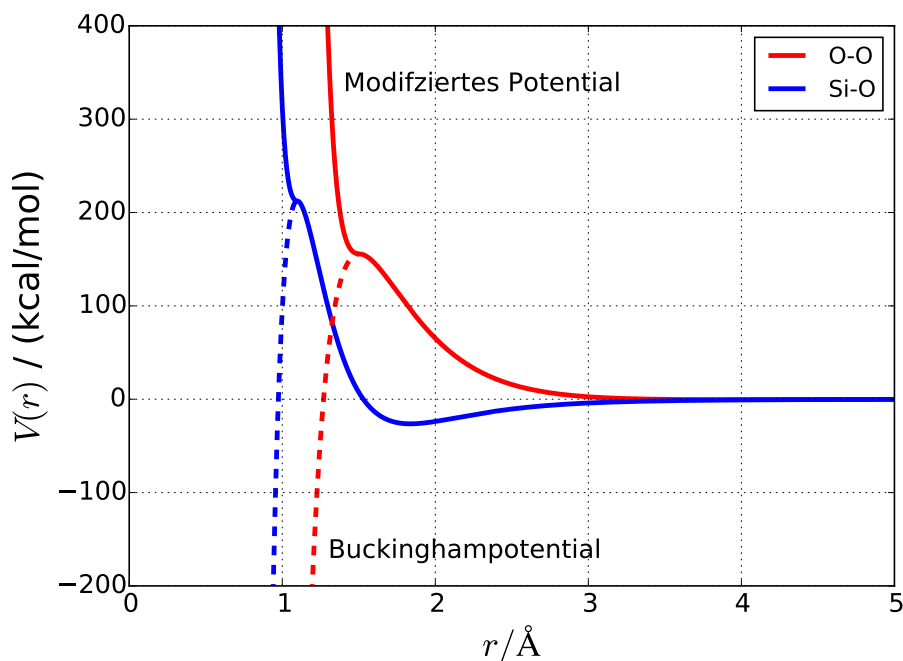
Die Parameterwerte für das Buckingham Potential sowie die verwendeten Partialladungen sind in Tabelle 1 aufgelistet. Der Verlauf des Buckingham Potentials ist in Abbildung 1 dargestellt. Zwei Aspekte sind von besonderem Interesse. Zum einen sind die Parameter für die Silizium-Silizium Wechselwirkung 0, sodass Siliziumatome in diesem Modell untereinander nur elektrostatisch wechselwirken. Zum anderen liegt zwischen Sauerstoff- und Siliziumatomen bei kleinen Abständen eine attraktive Kraft vor. Während das Coulombpotential für alle Abstände anziehend ist, gilt dies für das Buckingham Potential nur für Abstände kleiner als  $r_{\max} = 1.50 \text{ \AA}$ , bei dem ein Maximum vorliegt. Bei hohen Temperaturen können Atome dieses Maximum überwinden. Dies würde dazu führen, dass sich zwei Atome beliebig nahe kommen können, was zugleich unphysikalisch ist und die Simulation zum Absturz bringt. Daher ist es notwendig ein modifiziertes Potential zu verwenden. Im Besonderen wird ein stetiger und differenzierbarer Übergang zu einem LJ Potential gewählt. Letzteres hat die Form

$$V_{LJ}(r) = \frac{C_{ij}^{(12)}}{r^{12}} - \frac{C_{ij}^{(6)}}{r^6} . \quad (16)$$

Die Parameterwerte hierfür sind in Tabelle 2 aufgelistet. Das modifizierte Potential hat folgende Gestalt

$$V_{\text{mod}}(r) = \begin{cases} V_{LJ}(r) \cdot \left(\frac{r_{\max} - r}{r_{\max}}\right)^2 + V_B(r_{\max}) , & \text{für } r < r_{\max} \\ V_B(r) & , \text{für } r \geq r_{\max} . \end{cases} \quad (17)$$





**Abbildung 1:** Der Verlauf des Buckingham Potentials und modifizierten Potentials für die Silizium-Sauerstoff und Sauerstoff-Sauerstoff Wechselwirkung. Die durchgezogenen Linien beschreiben das modifizierte Potential. Das Buckingham Potential ist von kleinen Abständen  $r$  kommend bis zu seinem Maximum gestrichelt gezeichnet. Ab  $r \geq r_{\max}$  ist es mit ersterem identisch.

Hierbei bezeichnet  $r_{\max}$  das Maximum des Buckingham Potentials. Ferner ist das modifizierte Potential nicht nur für die Silizium-Sauerstoff, sondern auch für die Sauerstoff-Sauerstoff Wechselwirkung anzuwenden. Bei  $T = 10000$  K befinden sich über 99,5% aller Atome im Bereich  $r > r_{\max}$ . Dieser Wert steigt auf 99,93% bei  $T = 7000$  K, sodass (nahezu) kein Unterschied zwischen dem ursprünglichen BKS Kraftfeld und dem modifizierten Potential herrscht.

| Atom 1 | Atom 2 | $A_{ij}$ in kcal/mol | $b_{ij}$ in Å | $c_{ij}$ in Å <sup>6</sup> kcal/mol | (Partial-) Ladung      |
|--------|--------|----------------------|---------------|-------------------------------------|------------------------|
| O      | O      | 32025                | 2.76          | 4036                                | $q_{\text{O}} = -1.2e$ |
| Si     | O      | 415166               | 4.87          | 3079                                | $q_{\text{Si}} = 2.4e$ |
| Si     | Si     | 0                    | -             | 0                                   |                        |

**Tabelle 1:** Parameterwerte für das Buckingham Potential aus Gleichung 15.[59]

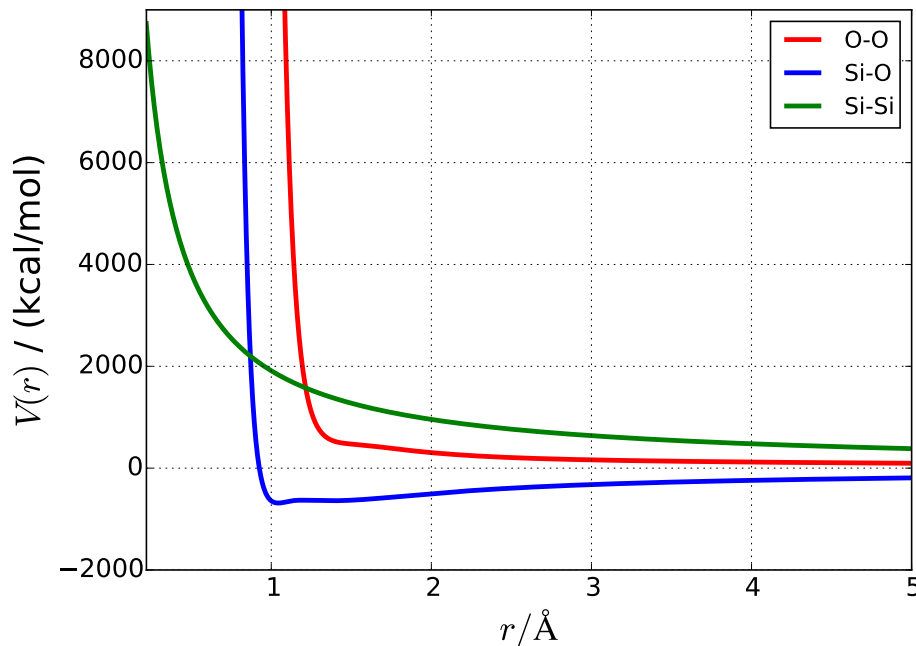
Das BKS Potential sieht keine Bindungen zwischen Silizium und Sauerstoffatomen vor. Vielmehr liegt eine (Ionen-) Schmelze vor. Somit existieren Bindungs- und Winkelpotentiale in Silica nicht.

Der Verlauf des gesamten Wechselwirkungspotentials bestehend aus der Summe aus Coulomb und modifiziertem Potential ist in Abbildung 2 zu sehen. Während die Si-Si und O-O Potentiale monoton fallend sind, besitzt das Si-O Potential ein Minimum bei etwa 1 Å. Dieses Minimum ist in positive  $r$ -Richtung nicht tief dafür aber breit.

In Abschnitt 7 wird im ersten Schritt eine Silicananopore erstellt und im zweiten Schritt dessen Wechselwirkung mit Wasser untersucht. Da diese Simulationen bei Zimmertemperatur ( $T \approx 300$  K) durchgeführt werden, ist eine separate Betrachtung von Bindungs- und Winkelpotentialen notwendig. Hierfür werden die harmonischen Potentiale aus Gleichungen 3 und 4 verwendet. Die Parameter für das Bindungspotential sind in Tabelle 3 und für die Winkelpotentiale in Tabelle 4 aufgelistet. Es handelt sich um Parameter von *Hill et al.*, die sie aus quantenchemischen Rechnungen erhalten haben.[61]

| Atom 1 | Atom 2 | $C_{ij}^{(6)}$ in kcal $\text{\AA}^6/\text{mol}$ | $C_{ij}^{(12)}$ in kcal $\text{\AA}^{12}/\text{mol}$ |
|--------|--------|--|--|
| Si     | O      | 1124.08  | 13776  |
| O      | O      | -2275.22   | 281743   |
| Si     | Si     | 0  | 0  |

**Tabelle 2:** Parameterwerte des LJ Potentials aus Gleichung 16 für Silica.[60]



**Abbildung 2:** Das gesamte Wechselwirkungspotential zwischen zwei Atomen im Abstand  $r$ . Es setzt sich aus Coulomb und modifiziertem Potential zusammen.

Die VDW Wechselwirkung wird durch das Bródka und Zerda (BZ) Potential beschrieben, welches für Wasser in Silicananoporen entwickelt wurde.[62] Es handelt sich hierbei um ein LJ Potential aus Gleichung 16. Die hierfür verwendeten Parameter sind in Tabelle 5 dargestellt. Die zugehörigen Partialladungen lassen sich in Tabelle 6 finden.

Die Massen von Wasserstoff-, Sauerstoff- und Siliziumatomen betragen in allen untersuchten Simulationen 1.0080 u, 15.9994 u und 28.0850 u.

| Atom 1 | Atom 2 | $a$ in kcal/(mol $\cdot\text{\AA}^2$ ) | $r_0$ in $\text{\AA}$ |
|--------|--------|--|-----------------------|
| Si     | NBO    | 442.6452                               | 1.6128                |
| NBO    | H      | 694.8248                               | 0.9464                |

**Tabelle 3:** Parameters des Bindungspotentials  $V_{\text{Bindung}}$  aus Gleichung 3 für Silanolgruppen.[61]



| Atom1 | Atom2 | Atom3 | $a$ in kcal/(mol·deg <sup>2</sup> ) | $\Theta_0$ in deg |
|-------|-------|-------|-------------------------------------|-------------------|
| Si    | NBO   | H     | 24.2581                             | 118.04            |
| NBO   | Si    | NBO   | 53.8484                             | 116.26            |
| NBO   | Si    | BO    | 96.8686                             | 111.09            |

**Tabelle 4:** Parameter des Winkelpotentials  $V_{\text{Winkel}}$  aus Gleichung 4 für Silanolgruppen.[61]

| Atom 1 | Atom 2 | $C_{ij}^{(6)}$ in kcal Å <sup>6</sup> /mol | $C_{ij}^{(12)}$ in kcal Å <sup>12</sup> /mol |
|--------|--------|--|--|
| BO     | BO     | 709.226                                    | 274784                                       |
| NBO    | NBO    | 1334.61                                    | 972929                                       |
| NBO    | BO     | 981.06                                     | 525733                                       |
| ( H    | H      | 149.65                                     | 2545   |
| H      | BO     | 398.45                                     | 39555  |
| H      | NBO    | 596.99                                     | 88794 )                                      |

**Tabelle 5:** LJ Parameter aus Gleichung 16 für das Equilibrieren der Silanolgruppen.[62] Es soll beachtet werden, dass Silizium keine LJ Wechselwirkung im BZ Potential besitzt. Nur in den Simulationen, in denen die fehlerhafte Anordnung von Hydroxylgruppen vorliegt und Wasserstoff einen LJ Parameter besitzen soll, werden die Werte in den Klammern benutzt. Ansonsten hat Wasserstoff keinen LJ Parameter.

| Atom | Ladung      |
|------|-------------|
| H    | 0.203975 e  |
| BO   | -0.635185 e |
| NBO  | -0.538241 e |
| Si   | 1.270385 e  |

**Tabelle 6:** Partialladungen für das Equilibrieren der Silanolgruppen.[62]

---

### 3 Observablen

---

Im Folgenden werden die Observablen definiert und erläutert, welche in den MD Simulationen ausgewertet werden. Es beginnt mit den Observablen der Struktur. Danach folgen die dynamischen Observablen.

---

#### 3.1 Dichte

---

Die Dichte  $\rho$  eines Systems ist definiert als

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{n_{\text{Si}} \cdot m_{\text{Si}} + n_{\text{O}} \cdot m_{\text{O}}}{L^3}, \quad (18)$$

wobei  $M$  die Masse und  $V$  das Volumen des Systems ist. Im hier vorliegenden Fall setzt sich die Gesamtmasse der Elementarbox aus den Massen aller  $n_{\text{Si}}$  Siliziumatome und  $n_{\text{O}}$  Sauerstoffatome zusammen. Die Masse eines Siliziumatoms ist  $m_{\text{Si}}$  und eines Sauerstoffatoms  $m_{\text{O}}$ .  $L$  sei die Kantenlänge der Elementarbox.

Analog lässt sich eine Teilchendichte

$$\rho_{\text{T}} = \frac{n}{V} \quad (19)$$

definieren, die die Anzahl der Atome einer Spezies pro Volumen angibt.

---

#### 3.2 Radiale Paarverteilungsfunktion

---

Die radiale Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  stellt den Abstand  $r_{ij}$  zweier Teilchen  $i$  und  $j$  in Beziehung zu einander. Sie ist definiert durch [44]

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 N \rho} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (20)$$

Hierbei ist  $N$  die Anzahl der Teilchen, über die die Summationen ausgeführt werden. Die Mittelung erfolgt über verschiedene Zeitpunkte  $t$ .

Die radiale Paarverteilungsfunktion ist der einfachste Ansatz, die Struktur eines Systems näher zu charakterisieren. Während  $g(r)$  für einen Kristall  $\delta$ -Peaks an den Kristallpositionen aufweist, zeigt jene ein ausgeprägteres Muster für amorphe Körper.

---

#### 3.3 Tetraedale Ordnung

---

Die Struktur auf atomarer Ebene zu charakterisieren gelingt mit dem tetraedalen Ordnungsparameter. Der tetraedale Ordnungsparameter  $q_i$  eines Siliziumatoms  $i$  ist definiert als [63, 64]

$$q_i = 1 - \frac{3}{8} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=j+1}^4 \left( \cos \Theta_{ijk} + \frac{1}{3} \right)^2, \quad (21)$$

wobei  $\Theta_{ijk}$  den Winkel eines Siliziumatoms  $i$  mit zwei seiner vier nächsten Siliziumatome  $j$  und  $k$  beschreibt. Mögliche Werte von  $q_i$  liegen zwischen -3 und 1.

Der tetraedale Ordnungsparameter  $Q$  des gesamten Systems ist definiert als der Mittelwert über den tetraedalen Ordnungsparameter aller Siliziumatome. Sei  $f(q_i)$  die Verteilungsfunktion der  $q_i$  des Systems, so lässt sich  $Q$  über das Integral

$$Q = \langle q_i \rangle = \int_{-3}^1 f(q_i) q_i dq_i \quad (22)$$

berechnen. Ein Wert von  $Q = 1$  bedeutet, dass alle Atome in einer perfekten tetraedalen Struktur angeordnet sind, während  $Q = 0$  im Falle eines idealen Gases gilt. Somit lassen sich ebenfalls die  $q_i$  interpretieren.

Die tetraedale Entropie ist ein Maß für die Verteilung des tetraedalen Ordnungsparameters  $q_i$ . Sie ist definiert als[65]

$$S_Q(T) = S_0 + \frac{3}{2} k_B \int_{-3}^1 \ln(1 - q_i) f(q_i, T) dq_i. \quad (23)$$

Hier ist  $S_0$  eine Konstante.

---

### 3.4 Intermediäre Streufunktion

---

Die strukturelle Relaxation des Systems kann mit der inkohärenten intermediären Streufunktion (ISF) untersucht werden. Im Falle isotroper Systeme kann sie durch

$$F_s(q, t) = \left\langle \frac{\sin (q \cdot |\vec{r}_i(t_0 + t) - \vec{r}_i(t_0)|)}{q \cdot |\vec{r}_i(t_0 + t) - \vec{r}_i(t_0)|} \right\rangle \quad (24)$$

berechnet werden. Hierbei ist  $\vec{r}_i(t_0 + t) - \vec{r}_i(t_0)$  die Teilchenbewegung während des Zeitintervalls  $t$ . Die Spitzklammer bedeutet, dass über alle Atome  $i$  einer Sorte und über verschiedene Startzeiten  $t_0$  gemittelt wird.<sup>2</sup> In dieser Arbeit wurde der Betrag des Streuvektors auf  $q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$  gesetzt, was dem nächsten Nachbar-Abstand zwischen Siliziumatomen entspricht, welcher etwa  $3.1 \text{ \AA}$  beträgt. Die strukturelle Relaxationszeit  $\tau$  wird als  $F_s(q, \tau) = 1/e$  definiert. Es ist somit die Zeit, in der die ISF von 1 auf  $1/e$  abgefallen ist.

---

### 3.5 Overlap Funktion

---

Die Overlap Funktion (OF)  $P(t)$  ist ein Maß für die statische Korrelation zwischen zwei Atomkonfigurationen zu zwei Zeitpunkten im Abstand  $t$ . Sie wird durch

$$P(t) = \frac{\sum_{i,j} \langle n_j(t + t_0) n_i(t_0) \rangle}{\sum_i \langle n_i(t_0) \rangle} \quad (25)$$

berechnet. Zur Zeit  $t = t_0$  wird eine sphärische Zelle mit dem Radius  $r_p = 1.0 \text{ \AA}$  über jedes Atom gelegt. Falls die Zelle mit einem Atom der selben Atomsorte besetzt ist, so ist  $n_j = 1$  ansonsten  $n_j = 0$ . Es ist offensichtlich, dass  $P(t)$  invariant unter Permutation der Atome einer Sorte ist.

Darüber hinaus lässt sich der Eigenteil der OF  $P_s$  berechnen. Hierbei wird nur betrachtet, ob Atom  $i$  nach der Zeit  $t + t_0$  seine sphärische Zelle verlassen hat. Es gilt

$$P_s(t) = \frac{\sum_i \langle n_i(t + t_0) n_i(t_0) \rangle}{\sum_i \langle n_i(t_0) \rangle}. \quad (26)$$

---

### 3.6 Van-Hove Korrelationsfunktion

---

Der Eigenteil der van-Hove Korrelationsfunktion  $G_s(\vec{r}, t)$  ist gut geeignet, um die Mechanismen der strukturellen Relaxation zu untersuchen. Er ist definiert als[66]

$$G_s(\vec{r}, t) = \langle \delta [\vec{r}_i(t + t_0) - \vec{r}_i(t_0) - \vec{r}] \rangle. \quad (27)$$

---

<sup>2</sup> Im weiteren Verlauf bedeuten Spitzklammern und das Auftauchen von  $t_0$ , dass über verschiedene Startzeiten  $t_0$  gemittelt wird.

---

Folglich misst die Größe  $4\pi r^2 G_s(r, t)$  für isotrope Systeme die Wahrscheinlichkeitsdichte, dass ein Atom die Strecke  $r = |\vec{r}|$  in der Zeit  $t$  zurückgelegt hat.

Aus der Verteilung  $G_s(r, t)$  lassen sich die Momente  $\langle u^n \rangle$  berechnen. Am verbreitetsten ist das 2. Moment, welches auch Mean-Square Displacement (MSD) genannt wird. Es ist definiert als

$$MSD(t) = \langle u^2 \rangle = \langle |\vec{r}_i(t + t_0) - \vec{r}_i(t_0)|^2 \rangle . \quad (28)$$

---

## 4 Theoretischer Hintergrund

---

In diesem Abschnitt werden die physikalischen Grundlagen und Konzepte besprochen, die für die Auswertung und Interpretation der Daten wichtig sind. Die MD Simulationen wurden bereits in Kapitel 2 und die Observablen in Kapitel 3 diskutiert.

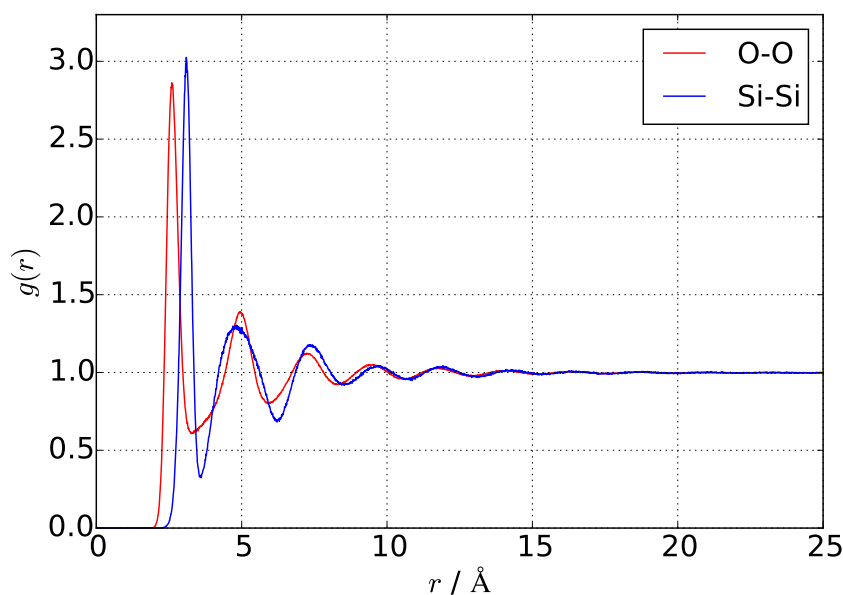
In den vier Abschnitten werden Konzepte zu Gläsern und Glastheorie vorgestellt. Ein Großteil der Rechnungen in diesen vier Abschnitten ist aus *Cavagna (2009)*[44] entnommen. Im Falle anderer Quellen sind diese explizit angegeben.

---

### 4.1 Unterkühlte Flüssigkeiten, Gläser

---

Flüssigkeiten zeichnen sich im Allgemeinen dadurch aus, dass eine Nahordnung jedoch keine Fernordnung vorliegt. Letztere lässt sich nur in einem Kristall finden. Das bekannteste Beispiel für eine Flüssigkeit ist sicherlich Wasser (bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck). Abbildung 3 zeigt die radiale Paarverteilungsfunktion für eine andere Flüssigkeit in diesem Fall  $\text{SiO}_2$ . Es lässt sich eine Nahordnung erkennen, da ein Maximum bei etwa  $3 \text{ \AA}$  vorliegt. Dies ist der nächste Nachbar-Abstand. Für größere  $r$  sinkt  $g(r)$ , steigt schließlich wieder an und bildet ein Nebenmaximum bei etwa  $5 \text{ \AA}$  aus. Dieses ist jedoch weniger ausgeprägt als das Hauptmaximum. Es lassen sich weitere lokale Maxima identifizieren. Dies wird mit ansteigendem  $r$  jedoch immer schwieriger, da die Amplitude der Extrema abnimmt, sodass  $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$  gilt.



**Abbildung 3:** Radiale Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  für Silica (bei  $T = 3000 \text{ K}$ ). Es lassen sich mehrere lokale Maxima sowohl für Sauerstoff als auch für Silizium erkennen. Für große  $r$  jedoch sind die Kurven von 1 nicht mehr zu unterscheiden. Dieser Verlauf ist charakteristisch für Flüssigkeiten.

Unterkühlte Flüssigkeiten sind Flüssigkeiten, deren Temperatur  $T$  unter der Schmelztemperatur  $T_S$  liegt. Jedoch besitzen die meisten Flüssigkeiten bei  $T < T_S$  den Kristall als energetisch günstigste thermodynamische Phase. Zum Beispiel kristallisiert Wasser bei Temperaturen unter  $0 \text{ C}^\circ$  ( $273.15 \text{ K}$ ) und einem Druck von  $p = 1 \text{ bar}$ .  $\text{SiO}_2$  kann bei Raumtemperatur und Normaldruck Kristallstrukturen ausbilden, wie beispielsweise  $\alpha$ -Quarz.

Folglich muss in unterkühlten Flüssigkeiten der Kristallisationsprozess unterbunden werden. Grundsätzlich werden zwei verschiedene Arten der Kristallbildung unterschieden: Bei der homogenen Nukleation

bildet sich der Kristall aufgrund von thermischen Fluktuationen der (Bulk-) Flüssigkeit.[67] Die heterogene Nukleation findet im Gegensatz dazu statt, wenn Unreinheiten oder Grenzflächen zur Verfügung stehen.[67] In diesem Fall existieren Kondensationskeime, an denen die Atome kondensieren können und die Kristallausbildung beginnt, bzw. fortschreitet.

Sofern die Probe rein (und  $\infty$  ausgedehnt) ist, kann mit schneller Abkühlung versucht werden, eine unterkühlte Flüssigkeit zu erhalten. Aufgrund der Reinheit scheidet die heterogene Nukleation aus. Durch die hohe Kühlrate sinkt die Temperatur schnell, ebenso wie die thermischen Fluktuationen, wodurch eine homogene Nukleation unwahrscheinlicher wird. In manchen Substanzen kann jedoch eine spinodale Temperatur  $T_S$  existieren, bei welcher sich ein Kristall unabhängig von der experimentell verwendeten Kühlrate ausbildet.

Die Abgrenzung von Gläsern und unterkühlten Flüssigkeiten ist nicht exakt. Beträgt die Relaxationszeit  $\tau$  des Systems  $10^2$ – $10^3$  s so übersteigt dies gängige experimentelle Wartezeiten und das System wird als Glas bezeichnet.[68] Bei der Glastemperatur  $T_G$  gilt

$$\tau(T_G) = 10^2 - 10^3 \text{ s} \quad (29)$$

Mit der Maxwell Gleichung für Flüssigkeiten

$$\eta = G_\infty \cdot \tau \quad (30)$$

ergibt sich die weitaus geläufigere Formulierung

$$\eta(T_G) = 10^{13} \text{ Poise} \quad (31)$$

zur Definition der Glasübergangstemperatur. Hierbei ist  $\eta$  die Viskosität und  $G_\infty$  das Schermodul für unendlich hohe Frequenzen, deren Wert auf  $G_\infty \approx 10^{10}$ – $10^{11} \text{ dyn}^2$  gesetzt werden kann. Am Schmelzpunkt liegt die Viskosität im Bereich von mPoise. Somit setzt die Definition eines Glases in Gleichung 31 eine Steigerung der Viskosität um etwa 15 Größenordnungen voraus. Experimentell lässt sich der Glasübergang mit Kalorimetrie bestimmen, indem die Wärmekapazität bei konstantem Druck  $c_p$  gemessen wird. Der Glasübergang findet an einer Unstetigkeitsstelle von  $c_p(T)$  statt.[69]

Es lassen sich zwei verschiedene Arten von Glasbildnern unterscheiden. Starke Gläser folgen einem Arrheniusgesetz. Das heißt ihre Relaxationszeiten  $\tau$  lassen sich durch

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (32)$$

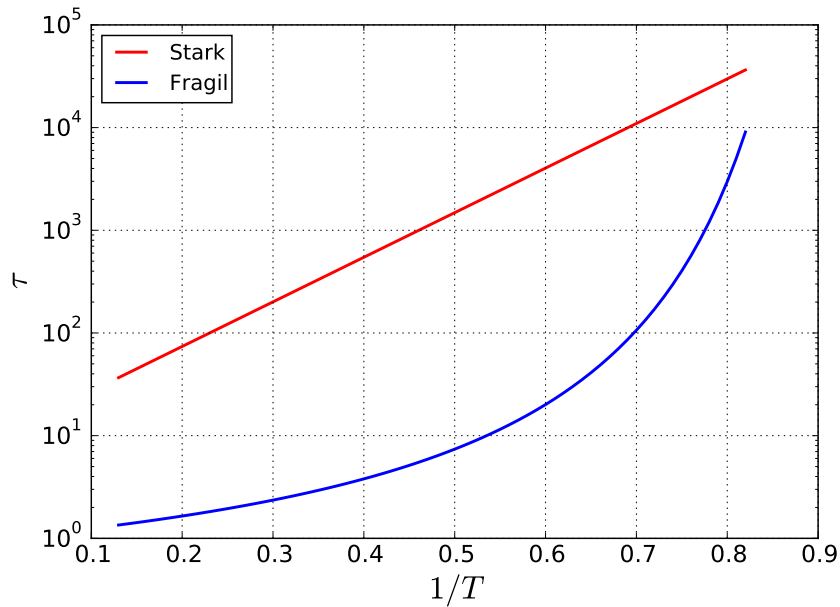
beschreiben. Hierbei ist  $\tau_0$  ein Vorfaktor und  $E_A$  die Aktivierungsenergie. Im Falle einer fragilen Flüssigkeit folgt die Temperaturabhängigkeit von  $\tau$  einem VFT Verhalten, definiert durch

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_{\text{VFT}}}{k_B \cdot (T - T_\infty)}\right), \quad (33)$$

was eine Divergenz der strukturellen Relaxationszeit bei der Temperatur  $T_\infty$  impliziert. In Abbildung 4 ist die Abhängigkeit der Relaxationszeit  $\tau$  von der inversen Temperatur  $1/T$  für starkes (rot) und fragiles (blau) Verhalten aufgetragen. Diese Art der Auftragung von  $\tau$  über  $T_G/T$  wird in der Literatur „Angell’s Plot“ genannt. Für starke Glasbildner ist die Höhe der zu überwindenden Energiebarriere konstant und beträgt stets  $E_A$ . Bei fragilen Gläsern jedoch steigt die zu überwindende Energiebarriere mit abnehmender Temperatur an.

Das im Rahmen dieser Dissertation später ausführlich untersuchte  $\text{SiO}_2$  ist das Paradebeispiel eines starken Glasbildners über einen weiten Temperaturbereich. Die Glastemperatur von  $\text{SiO}_2$  beträgt

$T_G \approx 1450 \text{ K}$ . [19]  $\text{GeO}_2$ , welches eine ähnliche Struktur wie  $\text{SiO}_2$  besitzt, ist ebenfalls ein wichtiger Vertreter der starken Gläser. Bekannte Vertreter für fragiles Verhalten sind o-Terphenyl [19] und Toluol.



**Abbildung 4:** Verlauf der Korrelationszeiten  $\tau$  über  $1/T$  für starke (rot) und fragile (blau) Glasbildner. Da es sich um eine schemenhafte Darstellung handelt, sind  $\tau$  und  $T$  einheitenlos.

Der Glasübergang lässt sich nur an der Dynamik der unterkühlten Flüssigkeit ausmachen. Es existieren keine strukturellen Observablen, wie radiale Paarverteilungsfunktion oder der Strukturfaktor, die sich beim Glasübergang ändern. [70, 71]

Der allgemeinste Ansatz für eine Korrelationsfunktion  $C(t_1, t_2)$  lautet

$$C(t_1, t_2) = \langle \phi_i(t_1) \phi_i(t_2) \rangle, \quad (34)$$

wobei  $\phi_i(t)$  eine Observable des Atoms  $i$  zur Zeit  $t$  ist. Befindet sich das System in einem equilibrierten Zustand, so gilt die Zeittranslationsinvarianz, das bedeutet

$$C(t_1, t_2) = C(t), \text{ mit } t = t_2 - t_1. \quad (35)$$

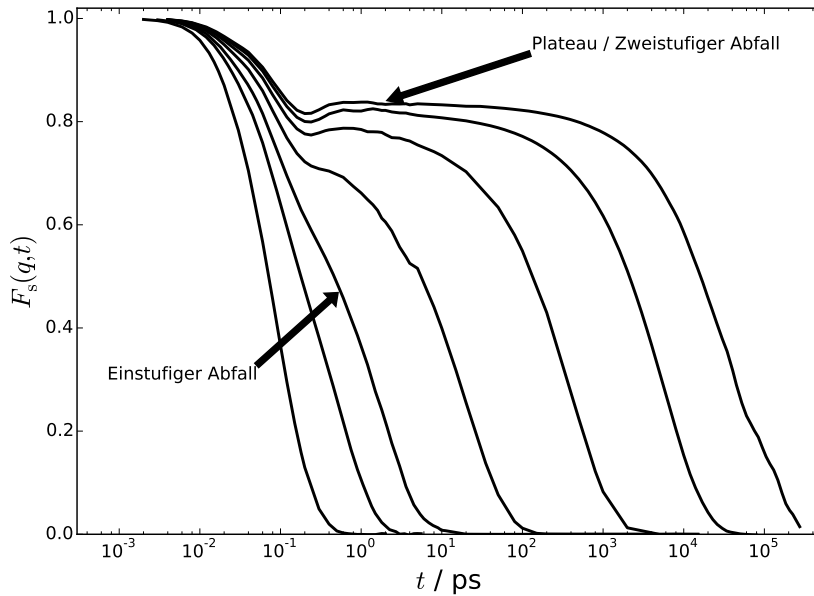
Somit hängt die Korrelationsfunktion  $C(t)$  lediglich von der Zeitdifferenz  $t = t_2 - t_1$  ab, nicht jedoch von der Startzeit  $t_1$ . Relation 35 ist die Begründung dafür, dass es erlaubt ist, die in Kapitel 3 vorgestellten Observablen über verschiedene Startzeitpunkte  $t_0$  zu mitteln.

Aus Korrelationsfunktionen lassen sich ablesen, wie lange Korrelationen zwischen einem Teilchen (2-Punkt Korrelationen) und mehreren Teilchen (4-Punkt Korrelationen) vorliegen. Für große Zeiten fallen sie auf den Plateauwert  $C_\infty$  ab. Zur Beschreibung des Abfalls haben sich Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) Funktionen [72, 73]

$$C(t) = C_0 \cdot \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{\text{kww}}}\right)^\beta\right) + C_\infty. \quad (36)$$

bewährt. Gleichung 36 stellt einen gestreckten exponentiellen Abfall dar, weil  $\beta < 1$  gilt.  $\tau_{\text{kww}}$  ist eine charakteristische Relaxationszeit. Für die meisten Korrelationsfunktionen ist  $C_\infty = 0$ . Eine Ausnahme bildet die OF

Während in einem Kristall die Ergodizität gebrochen ist, weil nur ein sehr geringes Volumen des Phasenraums zur Verfügung steht, sind auf der anderen Seite unterkühlte Flüssigkeiten sehr wohl ergodisch, da letztere einen großen Bereich des Phasenraums durchlaufen. Gläser hingegen verlieren die Eigenschaft der Ergodizität, da im Betrachtungszeitraum wie im Kristall nur ein geringes Phasenraumvolumen zur Verfügung steht. Auf sehr langen Zeitskalen jedoch kann das System equilibrieren und ist folglich kein Glas mehr.



**Abbildung 5:** ISF für Siliziumatome in Silica. Es bildet sich ab einer gewissen Temperatur ein Plateau aus und der Abfall der ISF wird zweistufig.

Bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur  $T_G$  zeigen einige Korrelationsfunktionen, wie beispielsweise die ISF keinen einstufigen Abfall mehr, wie durch Gleichung 36 suggeriert wird. Abbildung 5 zeigt dieses Verhalten beispielhaft an der ISF für Siliziumatome in Silica. Ab einer gewissen Temperatur bildet sich ein zweistufiger Abfall, wobei der schnellere  $\beta$ - und der langsamere  $\alpha$ -Prozess genannt wird. Sofern sich die beiden Prozesse wie in Abbildung 5 separieren lassen, deutet dies auf das Eintreten in den Glasbereich hin.

Durch Relaxationen kann das System in das Gleichgewicht gelangen oder, sofern es sich bereits in letzterem befindet, den Phasenraum durchlaufen. Es werden zwei verschiedene Arten der Relaxation unterschieden, die den gestreckten exponentiellen Abfall der Korrelationsfunktionen beschreiben können: Die heterogene Relaxation besagt, dass in der Probe verschiedene Regionen unterschiedliche Relaxationszeiten besitzen. Gemessen wird eine Mittelung über alle Regionen in der Probe, die folglich heterogen ist. Im Falle der homogenen Relaxation verhalten sich alle Regionen ähnlich. Es wird jedoch angenommen, dass der Relaxationsprozess an sich nichtexponentiell verläuft.

Um heterogene Dynamik zu testen, existieren verschiedene Ansätze. Einer davon lautet, die Relaxationszeit  $\tau$  aus der ISF und den Diffusionskoeffizienten  $D$  zu betrachten, der sich aus dem MSD für große Zeiten  $t$  durch

$$MSD(t) = \langle u(t)^2 \rangle = 2d \cdot D \cdot t \quad (37)$$

berechnen lässt.  $d$  ist die Anzahl der Dimensionen, in welcher die Bewegung nicht eingeschränkt ist (im Bulk gilt  $d = 3$ ). Während die langsamen Atome den Wert von  $\tau$  bestimmen, haben die schnellen Atome einen sehr großen Einfluss auf  $D$ .



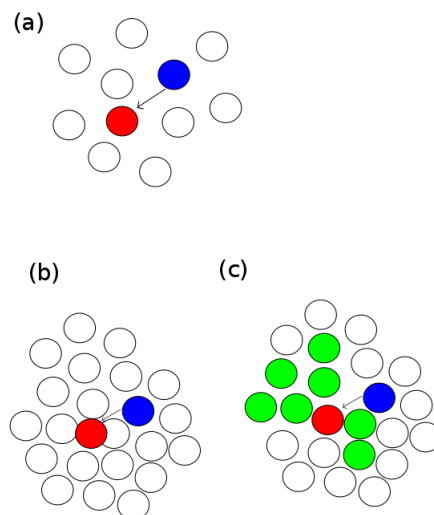
Die fraktionale Stokes-Einstein Relation (SER) für unterkühlte Flüssigkeiten lautet nun<sup>3</sup> [74, 75]

$$D \cdot \left(\frac{\tau}{T}\right)^\theta = \text{const} \quad . \quad (38)$$

Im Falle  $\theta = 1$  gilt die klassische SER. Falls  $\theta \neq 1$  der Fall ist, so gibt es einen Zusammenbruch der klassischen SER und die fraktionale SER liegt vor.[76]

## 4.2 Adam-Gibbs Theorie

Die Theorie von Adam und Gibbs (AG) besagt, dass die Relaxationsprozesse durch die Umordnung von sogenannten „Cooperative Rearranging Regions“ (CRR)<sup>4</sup> passieren.[45] Diese CRRs sind Regionen von korrelierten Atomen, die sich nur gemeinsam umordnen können. Im Allgemeinen ist ein CRR die kleinste Region, die sich unabhängig (von der Umgebung) umordnen kann. Mit abnehmender Temperatur werden die CRR größer. Das Bild, dass ein einzelnes Atom relaxiert, ist in der AG Theorie außer für sehr hohe Temperaturen falsch.



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung der Umordnung einer CRR. In (a) kann sich das blaue Atom ohne Probleme umordnen. Sein neuer Platz ist rot dargestellt. In (b) ist die Dichte jedoch höher, sodass eine Umordnung nicht mehr möglich ist. Vielmehr müssen sich eine ganze Gruppe von Atomen (grün) umordnen, die die CRR bilden. Nach Richard Jones, *Soft Condensed Matter* (2002).[69]

Abbildung 6 zeigt die Idee hinter der AG Theorie schematisch. Bei hohen Temperaturen wie in (a) können sich einzelne Atome umordnen (von blau zu rot). Bei tieferen Temperaturen sind die Dichten im Allgemeinen höher und somit stehen in (b) bei der Umordnung von blau zu rot Atome im Weg. Erst wenn sich mehrere Atome zu einem CRR zusammenschließen, wie in (c) abgebildet, kann die Umordnung stattfinden. Das Atom gelangt von blau zu rot, wobei andere Atome Platz machen (grün).

CRRs können sich lediglich in einer kleinen Anzahl an lokal stabilen Zuständen  $\Omega$  befinden. Sei  $N$  die Anzahl der Atome im System und  $n$  die typische Anzahl an Atomen in einem CRR. Da die CRRs von-

<sup>3</sup> In anderen Quellen[44] wird die SER ohne Division durch  $T$  definiert. Für die qualitative Interpretation der Dynamik spielt das jedoch eine untergeordnete Rolle.

<sup>4</sup> Zu Deutsch: Kooperativ umordnende Regionen

einander unabhängig sind, lässt sich die Anzahl  $\tilde{N}$  der Zustände im gesamten System abzählen und es gilt

$$\tilde{N} = \Omega^{\frac{N}{n}} . \quad (39)$$

Damit lässt sich eine Konfigurationsentropie  $S_C$  definieren:

$$S_C = \frac{1}{N} \log \tilde{N} = \frac{\log \Omega}{n} . \quad (40)$$

Da die Anzahl der Atome  $n$  in einem CRR mit dessen Länge  $\xi$  über  $n \sim \xi^d$  zusammenhängt, wobei  $d$  die Dimension der CRR ist, steigt die Korrelationslänge  $\xi$ , wenn die Konfigurationsentropie sinkt.

Gemäß AG skaliert die zu überwindende Energiebarriere  $\Delta E$  mit der Anzahl der Atome im CRR.[45] Somit gilt

$$\Delta E \sim n \sim \frac{1}{S_C} . \quad (41)$$

Mit diesem Resultat kann das Verhalten für die Relaxationszeit  $\tau$  mit Hilfe der Arrheniusgleichung 32 durch

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{a}{T S_C(T)}\right) \quad (42)$$

beschrieben werden, wobei  $a$  alle konstanten Vorfaktoren im Exponenten enthält. Die Entropie  $S_F$  der Flüssigkeit setzt sich in erster Näherung aus den Beiträgen von Vibrationen  $S_V$  und Konfiguration  $S_C$  zusammen.

$$S_F = S_V + S_C \quad (43)$$

Im Vergleich dazu besteht die Entropie des Kristall  $S_K$  nur aus Vibrationsentropie, da er sich im globalen Minimum der potentiellen Energie befindet. Für die Entropiedifferenz  $\Delta S(T)$  zwischen (unterkühlter) Flüssigkeit und Kristall ergibt sich somit

$$\Delta S(T) = S_F(T) - S_K(T) \approx S_C(T) . \quad (44)$$

Zur weiteren Umformung von Gleichung 42 wird die Ableitung der Konfigurationsentropie nach der Temperatur berechnet, für welche gilt

$$\frac{dS_C(T)}{dT} = \frac{d}{dT} (S_F(T) - S_K(T)) = c_p^F - c_p^K \equiv \Delta c_p . \quad (45)$$

Hierbei wurde Gleichung 44 verwendet und  $\Delta c_p$  ist die Differenz der spezifischen Wärmekapazitäten von (unterkühlter) Flüssigkeit und Kristall, welche gemäß AG temperaturunabhängig ist. Die Konfigurationsentropie lässt sich durch

$$S_C(T) = S_C(T) - S_C(T_K) = \int_{T_K}^T dT \frac{\Delta c_p}{T} = \Delta c_p \log\left(\frac{T}{T_K}\right) \approx \Delta c_p \frac{T - T_K}{T_K} \quad (46)$$

abschätzen, wobei  $T_K$  die Kauzmannntemperatur ist, bei der  $\Delta S(T_K) = 0$  gilt.[77] Im letzten Schritt wird der Logarithmus um  $T = T_K$  in erster Ordnung genähert. Einsetzen von Gleichung 46 in Gleichung 42 ergibt

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{a}{\Delta c_p (T - T_K)} \cdot \frac{T_K}{T}\right) . \quad (47)$$

Gilt  $T \approx T_K$  so kann der hintere Bruch in Gleichung 47 mit 1 genähert werden und es folgt

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{b}{T - T_K}\right), \quad (48)$$

wobei in  $b$  alle Konstanten zusammengefasst sind. Dieses Resultat ist identisch mit dem VFT Verhalten aus Gleichung 33. Ferner liefert die AG Theorie einen Zusammenhang zwischen der Konfigurationsentropie und der Größe der CRR. Darüber hinaus wird fragiles Verhalten mit einer fallenden Konfigurationsentropie in Verbindung gebracht.

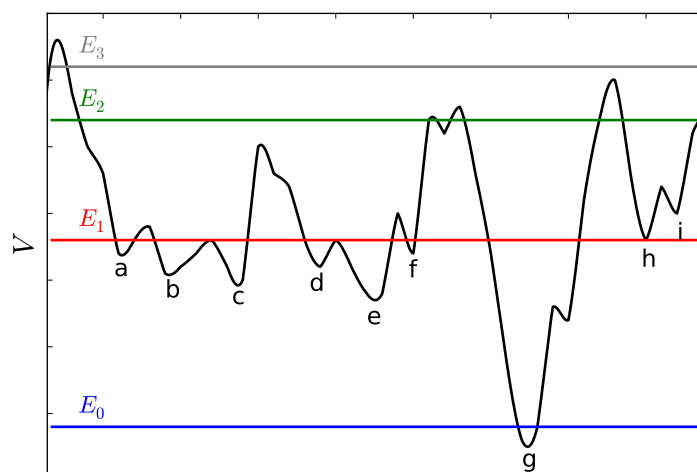
### 4.3 Energielandschafts-Theorie

Eine sehr populäre und einfach zugängliche Theorie über den Glasübergang verfasste Goldstein.[78] Es wird das System im Phasenraum der Freiheitsgrade betrachtet. Für jeden Punkt dieses Phasenraums kann die potentielle Energie berechnet werden. Die Oberfläche dieser Funktion wird als (potentielle) Energielandschaft bezeichnet. Das System bewegt sich nun durch den Phasenraum und besucht dabei verschiedene Zustände mit verschiedenen potentiellen Energie (ähnlich wie die Bewegung in einer Hügellandschaft).

Der Kristall ist das globale Minimum der potentiellen Energielandschaft. Darüber hinaus existieren viele lokale Minima, welche sich dadurch auszeichnen, dass auf kurzen Distanzen die Atome energetisch günstig angeordnet sind, eine langreichweitige Anordnung jedoch fehlt. Es handelt sich um amorphe oder glasige Strukturen.

Die Idee von Goldstein ist nun, dass das System in der Zeitentwicklung durch aktivierte Sprünge zwischen den Minima hin- und herspringt.[78] Die Minima werden durch Potentialbarrieren getrennt. Die Sprünge unternimmt das System nicht, um geringere potentielle Energien zu erreichen. Vielmehr besitzen alle besuchten Minima (in etwa) die gleiche potentielle Energie. Das System befindet sich im Gleichgewicht, sodass alle Regionen des Phasenraums im Laufe der Zeit besucht werden.

Der Sprung zwischen zwei Energieminima ist ein lokales Ereignis, bei welchem sich nur  $n$  Atome umordnen. Die Mehrzahl der Atome im System verharrt im gleichen Zustand. Folglich skaliert die zu überwindende Energiebarriere mit der Anzahl am Sprung beteiligten Atome  $n$ .



**Abbildung 7:** Skizzenhafte Darstellung einer Energielandschaft mit 8 lokalen Minima und einem globalen Minimum (g). Je nach thermischer Energie  $E_i$  (horizontale Linien) kann das System verschiedene Zustände annehmen.

In Abbildung 7 ist skizzenhaft solch eine potentielle Energielandschaft dargestellt. Es ist zu beachten, dass für echte Systeme diese hochdimensional ist. Im hier gezeigten Beispiel liegen mehrere lokale Minima sowie ein globales Minimum (Kristall) vor. Mit thermischer Energie  $E_0$  (blau) kann nur Minimum g, der Kristall, erreicht werden. Bei der thermischen Energie  $E_1$  kann das System beispielsweise in den Zuständen a-g vorliegen. Jedoch sind alle Sprünge zu anderen (lokalen) Minima durch Energiebarrieren getrennt. Bei der Energie  $E_2$  (grün) kann das System zwischen a-f und h-i springen. Im Falle  $E_3$  (grau) sind alle Zustände möglich und die Energiebarrieren, welche die Minima trennen, können überwunden werden.

#### 4.4 Mosaiktheorie

Die Mosaik oder auch Random First Order Transition (RFOT) Theorie wurde von Kirkpatrick, Thirumalai und Wolynes formuliert.[79] Die Idee ist, dass in einem System verschiedene Teilsysteme in unterschiedlichen amorphen Formationen vorliegen. Somit existiert eine Grenzfläche zwischen zwei solcher Teilsystemen, deren Aufbau Oberflächenenergie kostet. Sei  $\gamma$  die Oberflächenspannung. Wenn  $L$  die lineare Länge einer solchen Grenzfläche ist, so skaliert die Oberfläche mit  $L^\Theta$ , wobei  $\Theta$  die (fraktale) Dimension des Teilsystems ist, weil nicht unbedingt ersichtlich ist, dass  $\Theta = d - 1$  gelten muss, wobei  $d$  die Dimension des Systems ist. Somit folgt für die Kosten der freien Energie  $\Delta F_1$ , die benötigt wird, um die Oberfläche auszubilden:

$$\Delta F_1 = \gamma(T) L^\Theta, \quad \text{mit } \Theta \leq d - 1. \quad (49)$$

Aufgrund von thermischen Fluktuationen können sich solche Teilsysteme bilden, die den CRRs aus der AG Theorie sehr nahe kommen. Während jedoch in der AG Theorie die Größe einer CRR durch Abzählen der darin befindlichen Atome bestimmt wird, verwendet RFOT die Nukleationstheorie.[79, 80] Gleichung 49 beschreibt die Kosten der freien Energie. Diesem steht ein Gewinn entgegen, da dem Teilsystem mehr Zustände als in einem Kristall zur Verfügung stehen. Diese höhere Entropie schlägt sich durch

$$\Delta F_2 = -TS_c(T)L^d \quad (50)$$

in der freien Energie zu Buche. Hierbei bedeutet das negative Vorzeichen, dass es sich um einen Energiegewinn handelt.

Aus Gleichungen 49 und 50 kann somit eine kritische Länge  $\xi$  definiert werden, bei welcher  $\Delta F_1 + \Delta F_2 = 0$  gilt. Die Relation lautet

$$\xi = \left( \frac{\gamma(T)}{TS_c(T)} \right)^{\frac{1}{d-\Theta}}. \quad (51)$$

Gemäß RFOT ist  $\xi$  die typische Länge einer umordnenden Region.  $\xi$  steigt an, wenn die Konfigurationsentropie sinkt. Niedrigere Temperaturen führen zu kleineren Konfigurationsentropien. Bleibt  $\gamma(T)$  konstant, so führt eine Erniedrigung der Temperatur zu einem Anstieg der Längenskala  $\xi$ . Folglich hat die RFOT Theorie einige Gemeinsamkeiten mit der AG Theorie, da in beiden Fällen mit fallender Temperatur die Längenskalen, bzw. Energiebarrieren anwachsen, was auf fragiles Verhalten hinweist.

Liegen sehr viele Teilsysteme vor, die in unterschiedlichen Konfigurationen zu finden sind, so sieht das System wie ein Mosaik aus den vielen kleinen, unterschiedlichen Bestandteilen aus. Daher hat die RFOT Theorie den Beinamen Mosaiktheorie.

---

## 5 Bulk Silica

---

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln sowohl die theoretischen als auch simulationsspezifischen Grundlagen dargelegt wurden, werden in diesem und den folgenden Kapiteln die Resultate der Simulationen gezeigt und interpretiert.

Einige der Grafiken in diesen Kapiteln sind aus den Papern entnommen, bzw. leicht modifiziert, die in der Publikationsliste aufgelistet sind.

Insgesamt wurden drei verschiedene Systeme untersucht. In diesem Kapitel wird Silica im Bulkzustand simuliert. Dies bedeutet, dass lediglich Silizium- und Sauerstoffatome vorliegen. Alle Atome können sich frei bewegen. Im darauf folgenden Kapitel 6 werden die Bulksimulationen als Startpunkt verwendet. Es wird ein Teil der Atome festgehalten, sodass die freien Atome eine geometrische Einschränkung spüren. Die mobilen Atome haben die Form eines Zylinders. Es handelt sich somit um Silica in einer Silicamatrix. Im Kapitel 7 geht es darum eine Silicananopore für Computersimulationen herzustellen. Hierfür muss die Oberfläche im Gegensatz zur neutralen geometrischen Einschränkung mit Hydroxylgruppen abgesättigt werden. Daher wird eine Methode vorgestellt, um eine möglichst realitätsnahe Silicananopore für Computersimulationen erstellen zu können. Diese Silicananoporen werden verwendet, um das Verhalten von Flüssigkeiten, Mischungen sowie komplexe Biomoleküle unter geometrischen Einschränkungen zu untersuchen. In einer Kooperation mit Elvira Pafong wurde Wasser in einer Silicapore untersucht, um insbesondere die Wechselwirkung von Wasser mit den Silanolgruppen zu charakterisieren. Die Simulationen und Auswertungen von Wasser in der Silicapore wurden von Elvira Pafong durchgeführt. Diese Resultate werden im Rahmen dieser Dissertation soweit besprochen als diese notwendig sind, um mit dem Phasendiagramm verglichen werden zu können, welches wiederum vom Autor dieser Dissertation erstellt wurde.

Für die Bulk Silica Simulationen wurde das  $NpT$  Ensemble gewählt. Das System bestand aus 17 496 Atomen (5832 Silizium- und 11664 Sauerstoffatomen). Der Druck betrug in allen Simulationen  $p = 1$  bar (außer in Abschnitt 5.3). Es wurden folgende Temperaturen simuliert: zwischen 2200 K und 3500 K in 100 K Schritten sowie zusätzlich 3800 K, 4100 K, 4400 K, 4700 K, 5000 K, 5500 K, 6000 K, 6500 K, 7000 K, 8000 K, 9000 K und 10000 K.

Bei allen Temperaturen wurde das System zunächst equilibriert, wobei die Equilibrierungszeit mindestens der Relaxationszeit bei dieser Temperatur entsprach. Insgesamt wurden Simulationen für bis zu 285 ns bei tiefen Temperaturen durchgeführt.

---

### 5.1 Struktur

---

Zunächst werden die strukturellen Eigenschaften von Silica im Bulkzustand untersucht. Hierunter fallen die Dichte, die tetraedale Struktur sowie die radiale Paarverteilungsfunktion.

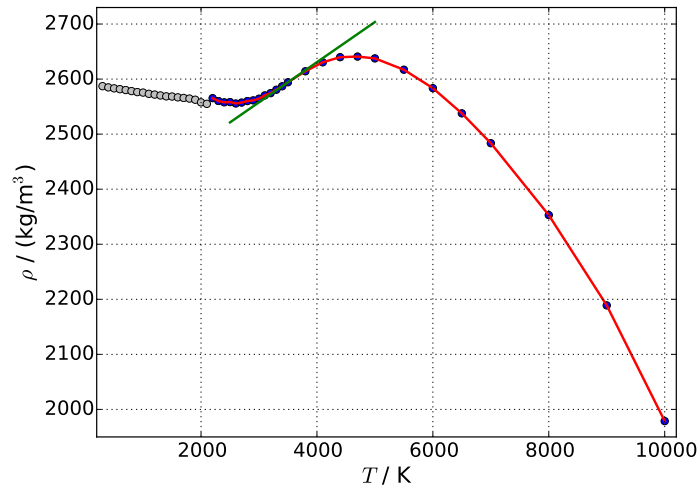
---

#### 5.1.1 Dichte

---

Die temperaturabhängige Dichte von der untersuchten Silicaschmelze ist in Abbildung 8 gezeigt. Im Gegensatz zu den meisten anderen Flüssigkeiten, bei denen die Dichte monoton mit ansteigender Temperatur aufgrund der zunehmenden kinetischen Energie abnimmt, zeigt BKS Silica ein lokales Dichteminimum bei etwa 3000 K gefolgt von einem lokalen Dichtemaximum bei ungefähr 4700 K. Der größte Anstieg in der Dichte, was einem Wendepunkt gleicht, liegt bei  $T \approx 3400$  K.

Diese Dichteanomalie von Silica wurde sowohl in Simulationen[12, 13] als auch in Experimenten[14, 15] bereits untersucht. Die experimentellen Arbeiten von *Angell et al.* berichten von einem Dichtemaximum bei 1800 K für gewöhnlichen Druck.[15] Dies ist etwa 3000 K tiefer als im hier simulierten System. Dieser Unterschied zeigt deutlich die Tatsache, dass die Kraftfelder in MD Simulationen immer für bestimmte physikalische, meist jedoch thermodynamische, Observablen optimiert werden. Offensichtlich



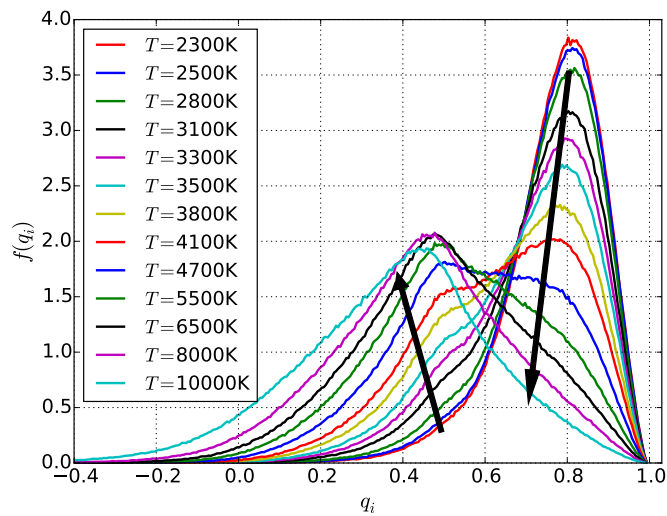
**Abbildung 8:** Dichte von flüssigem Silica bei einem Druck von 1 bar über einem weiten Temperaturbereich. Bedeutend sind die Extrema der Dichte: ein Minimum bei  $T \approx 3000$  K und ein Maximum bei  $T \approx 4700$  K. Der Wendepunkt liegt bei  $T \approx 3400$  K. Die Tangente für diese Temperatur ist als durchgezogene Linie gezeigt. Für alle Temperaturen unter 2200 K sind die Relaxationszeiten des Systems so lang, dass eine vollständige Equilibrierung des Systems nicht gewährleistet ist. Daher sollten die entsprechenden Werte für die Dichte, welche grau markiert sind, mit Vorsicht genossen werden.

ist das Dichtemaximum von Silica kein Referenzwert für die Parametrisierung des BKS Potentials gewesen. Nichtsdestotrotz kann das Model das qualitative Verhalten richtig wiedergeben.

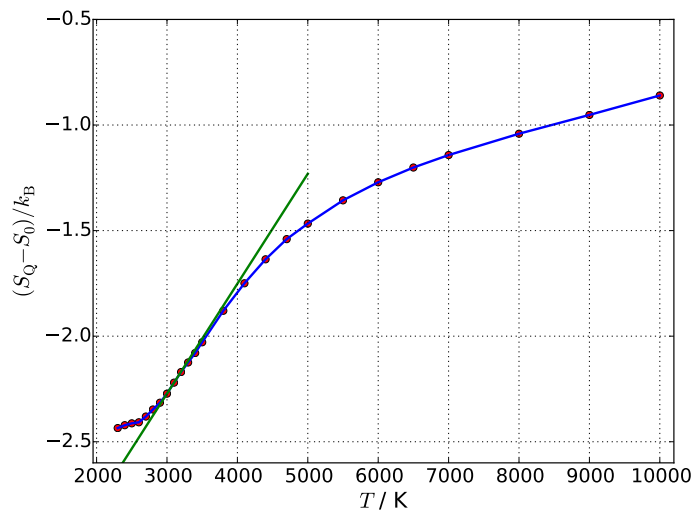
### 5.1.2 Tetraedale Struktur

Die Änderung in der Struktur, welche die Dichteanomalie hervorruft, kann im tetraedalen Ordnungsparameter  $q_i$  der Siliziumatome gesehen werden. Abbildung 9 zeigt die Verteilung  $f(q_i)$  bei verschiedenen Temperaturen. Im Falle tiefer Temperaturen hat die Verteilung ein scharfes Maximum bei  $q_i \approx 0.80$ . Mit ansteigender Temperatur bildet  $f(q_i)$  eine Schulter bei niedrigeren  $q_i$  Werten aus. Diese entwickelt sich zu einem neuen Maximum bei  $q_i \approx 0.43$ . Bei 4400–5000 K wird aus diesem neuen Maximum das Hauptmaximum der Verteilung. Diese Resultate legen nahe, dass sich der Grad der lokalen Ordnung mit der Temperatur wesentlich ändert. Bei niedrigen Temperaturen ist die Struktur im Grunde tetraedisch, ähnlich zu unterkühltem Wasser, welches in etwa den gleichen Wert des tetraedalen Ordnungsparameters besitzt.[37] Bei höheren Temperaturen ist die lokale Struktur signifikant weniger geordnet. Diese Ergebnisse bestätigen und erweitern frühere Untersuchungen von *Shell et al.*,[13] die ein kleineres System bestehend aus 450 Atomen über einen engeren Temperaturbereich bei konstanter Dichte anstatt konstantem Druck simulierten.

Die strukturellen Änderungen sind gleichwohl sichtbar in der tetraedalen Entropie  $S_Q(T)$ . Die Größe  $\frac{S_Q - S_0}{k_B}$  ist in Abbildung 10 dargestellt. Die tetraedale Entropie wächst im Temperaturbereich 3000–5000 K stark an und hat einen Wendepunkt bei  $T \approx 3100$  K. Die Temperaturabhängigkeit ist bei höheren und niedrigeren Temperaturen schwächer. Der beobachtete Anstieg von  $\frac{S_Q - S_0}{k_B}$  im mittleren Temperaturbereich ist ein Indiz dafür, dass das tetraedale Netzwerk beim Erhitzen aufgebrochen wird. Interessanterweise findet dieser Verlust an tetraedaler Ordnung in einem Temperaturbereich statt, in dem die Dichte sehr stark anwächst. Dies legt nahe, dass diese strukturelle Änderung mit der Dichteanomalie in enger Verbindung stehen.



**Abbildung 9:** Verteilung des tetraedalen Ordnungsparameters für verschiedene Temperaturen. Die Pfeile markieren die Entwicklung der Verteilung mit ansteigender Temperatur.

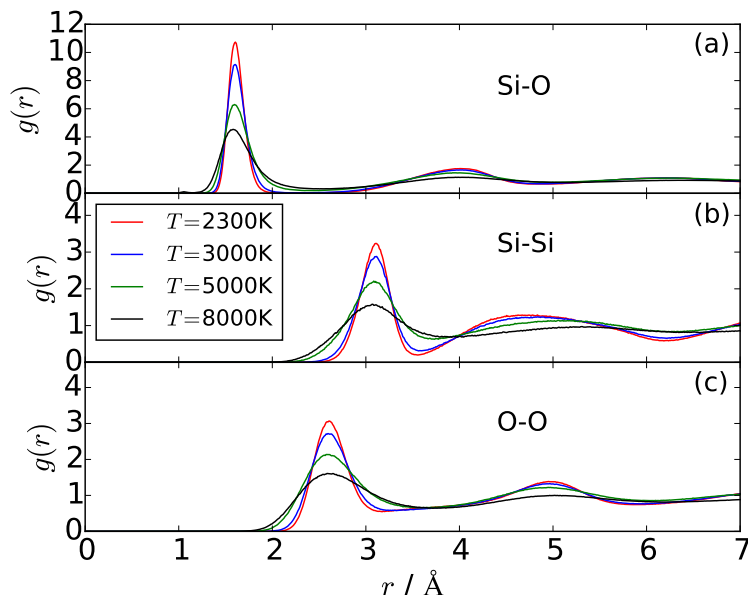


**Abbildung 10:** Tetraedale Entropieänderungen  $(S_Q - S_0)/k_B$  über der Temperatur  $T$ . Die durchgezogene Linie ist die Tangente bei der Temperatur  $T \approx 3100$  K, bei der die Ableitung ein Maximum besitzt.

### 5.1.3 Radiale Paarverteilungsfunktion

In Abbildung 11 ist die radiale Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  für 4 verschiedene Temperaturen  $T$  aufgetragen. In (a) ist  $g(r)$  für Silizium-Sauerstoff dargestellt. Es zeigt sich, dass bei  $r \approx 1.6 \text{ \AA}$  ein scharfes Maximum vorliegt. Dies ist der nächste Nachbar-Abstand von Silizium und Sauerstoff in der unterkühlten Flüssigkeit. Bei tieferen Temperaturen ist sowohl die Höhe größer als auch die Breite des Maximums schmaler. Dies bedeutet, dass das Maximum bei niedrigen Temperaturen schärfer ist. Bei größeren Abständen fällt die Funktion zunächst ab gefolgt von einem kleinerem und breiterem Maximum. Die Kurven für Silizium-Silizium in (b) und Sauerstoff-Sauerstoff in (c) sind qualitativ ähnlich. Im Abstand von etwa  $2.5\text{--}3.3 \text{ \AA}$  liegt ein Maximum vor, sodass dies der erste Nachbar-Abstand ist. Weitere Struktur bei größerem  $r$  lässt sich zwar erkennen, wie beispielsweise der zweite Nachbarabstand bei  $r \approx 5.0 \text{ \AA}$  für Sauerstoff-Sauerstoff. Jedoch sind diese nicht sonderlich ausgeprägt.

Es zeigt sich in allen drei Unterabbildungen (a)–(c), dass mit ansteigender Temperatur die Struktur der Silica Flüssigkeit weniger geordnet ist, da die charakteristischen Maxima schwächer ausgeprägt sind. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Resultaten für die tetraedale Ordnung.



**Abbildung 11:** Die radiale Paarverteilungsfunktion für Silizium-Sauerstoff in (a), Silizium-Silizium in (b) und Sauerstoff-Sauerstoff in (c). Kurven sind für 4 verschiedene Temperaturen gezeigt.



---

## 5.2 Dynamik

---

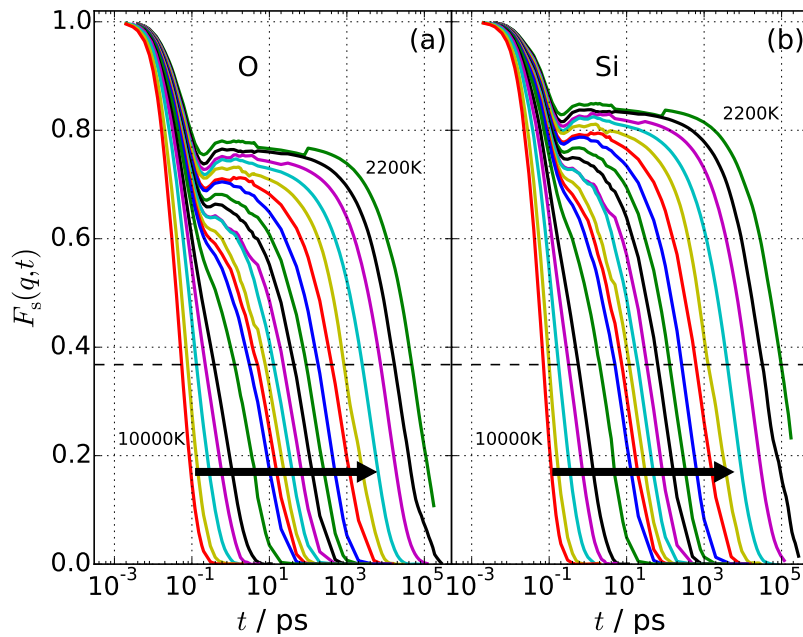
Nachdem im vorangegangenen Abschnitt ein Dichtemaximum und zwei unterschiedlich geordnete Flüssigkeiten in Silica beobachtet werden konnten, werden im Folgenden die dynamischen Eigenschaften von Bulk Silica untersucht.

---

### 5.2.1 ISF

---

Um die Dynamik der Atome im Bulk Silica zu charakterisieren, bietet sich zunächst die Auswertung der ISF an. Abbildung 12 zeigt  $F_s(q, t)$  für einen großen Temperaturbereich (2200 K-10000 K) für Sauerstoffatome in (a) und für Siliziumatome in (b). Die ISF beider Atomsorten sehen qualitativ ähnlich aus, was konsistent mit bisherigen Studien an BKS Silica ist. [24, 28]

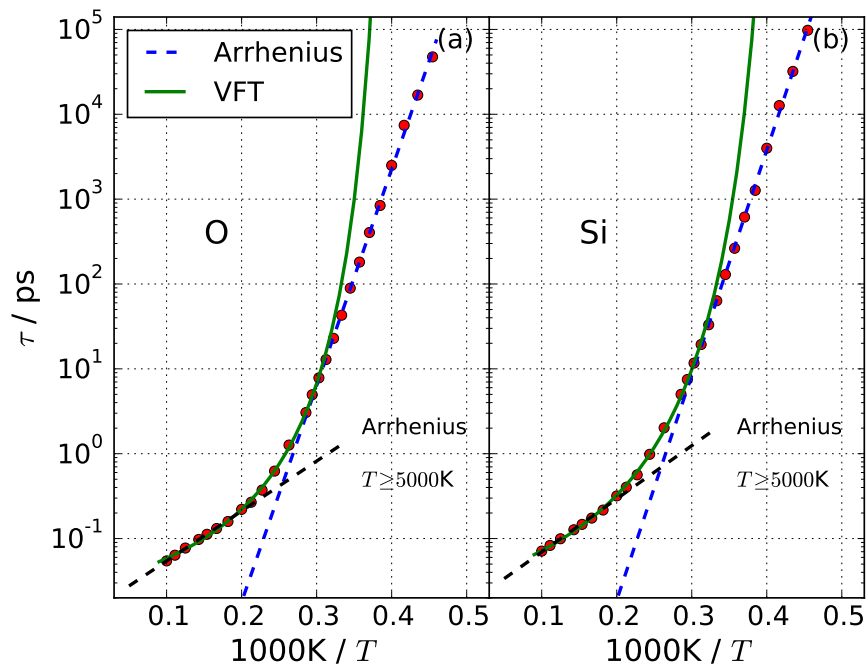


**Abbildung 12:** ISF  $F_s(q, t)$  für Silizium in (a) und Sauerstoff in (b) über einem weiten Temperaturbereich. Die horizontale gestrichelte Linie markiert den Wert  $\frac{1}{e}$ , der für die Bestimmung der Korrelationszeit mit Hilfe von  $F_s(q, \tau) = \frac{1}{e}$  benutzt wird. Der Pfeil zeigt in Richtung fallender Temperatur. Es lassen sich die zweistufigen Abfälle der ISF bei tiefen Temperaturen gut beobachten.

Es lässt sich der charakteristische zweistufige Abfall der ISF für glasbildende Flüssigkeiten erkennen. [44] Auf einen kurzzeitigen Abfall aufgrund von Vibrationen folgt ein Abfall auf längeren Zeitskalen aufgrund von struktureller Relaxation, welcher sich beim Abkühlen stark verlangsamt. Daraus resultiert bei genügend tiefen Temperaturen ein mittlerer Plateaubereich, der sich über eine große Zeitskala erstreckt. Beim Übergang vom Vibrations- zum Plateaubereich, welcher in etwa bei  $10^{-1} - 10^0$  ps auftritt, finden Oszillationen der ISF statt. Dieses Verhalten wird von einigen Wissenschaftler mit dem Bosonpeak in Verbindung gebracht. [81]

In Abbildung 13 sind die Korrelationszeiten  $\tau$  für Sauerstoff- und Siliziumatome als Funktion der inversen Temperatur gezeigt. Für beide Atomarten kann ein Übergang in der Temperaturabhängigkeit bei  $T_C = 3200 - 3300$  K beobachtet werden. Während die Daten gut von einem VFT Fit für  $T \geq T_C$  beschrieben werden können, gehorchen sie einem Arrheniusgesetz bei tieferen Temperaturen.

Zur genauen Bestimmung von  $T_C$  wurde die Summe der quadratischen Residuen minimiert, die durch den VFT Fit für  $T \geq T_C$  und den Arrhenius Fit für  $T \leq T_C$  erhalten werden.



**Abbildung 13:** Korrelationszeiten  $\tau$  über der inversen Temperatur für (a) Sauerstoff- und (b) Siliziumatome zusammen mit den gefitteten Arrhenius (gestrichelt) und VFT (durchgezogen) Kurven.

Tabelle 7 zeigt die Fitparameter. Der VFT Fit suggeriert eine Divergenz der Korrelationszeit in der Nähe von  $T_\infty \approx 2180$  K für Silizium- und  $T_\infty \approx 2340$  K für Sauerstoffatome. Im Hochtemperaturbereich wurde bisher als Alternative eine Divergenz mit einem Potenzgesetz von der Modenkopplungs Theorie vorhergesagt, um die Verlangsamung der Dynamik zu erklären.[24, 28] Auf jeden Fall zeigen MD Simulationen einheitlich, dass BKS Silica nicht als starker Glasbildner bei  $T > T_C$  betrachtet werden kann. Der hier verwendete Arrhenius Fit ergibt Aktivierungsenergien  $E_A$  von 5.3 und 5.1 eV für Silizium- und Sauerstoffatome. Diese Werte sind vergleichbar mit den Aktivierungsenergien aus vorherigen experimentellen[82, 83] und theoretischen[23, 24, 28, 29] Ansätzen. Es ist interessant zu beobachten, dass für Temperaturen  $T \geq 5000$  K die Korrelationszeiten wieder einem Arrheniusgesetz gehorchen (siehe gestrichelte schwarze Linie in Abbildung 13). In diesem Bereich betragen die Aktivierungsenergien 1.2 eV, was deutlich niedriger als im unterkühlten Bereich ist.

Der hier detektierte Übergang des Verhaltens von VFT zu Arrhenius bei  $T_C = 3200 - 3300$  K wurde bereits in früheren MD Simulationen an BKS Silica berichtet.[23, 24, 25, 26, 27, 28, 29] Dies liefert weitere Hinweise auf einen FS Übergang in diesem Modell. Vorige Studien erklärten diesen Effekt mit einem Übergang zwischen zwei flüssigen Phasen in Silica[25] oder der Existenz eines Cutoffs der potentiellen Energielandschaft.[29] Die hier vorgestellten Simulationsdaten umfassen zum ersten Mal einen ausgedehnten Temperatur- und Dynamikbereich, sodass klares Arrheniusverhalten bei tiefen Temperaturen und klares VFT Verhalten bei höheren Temperaturen vorliegt.

## 5.2.2 OF

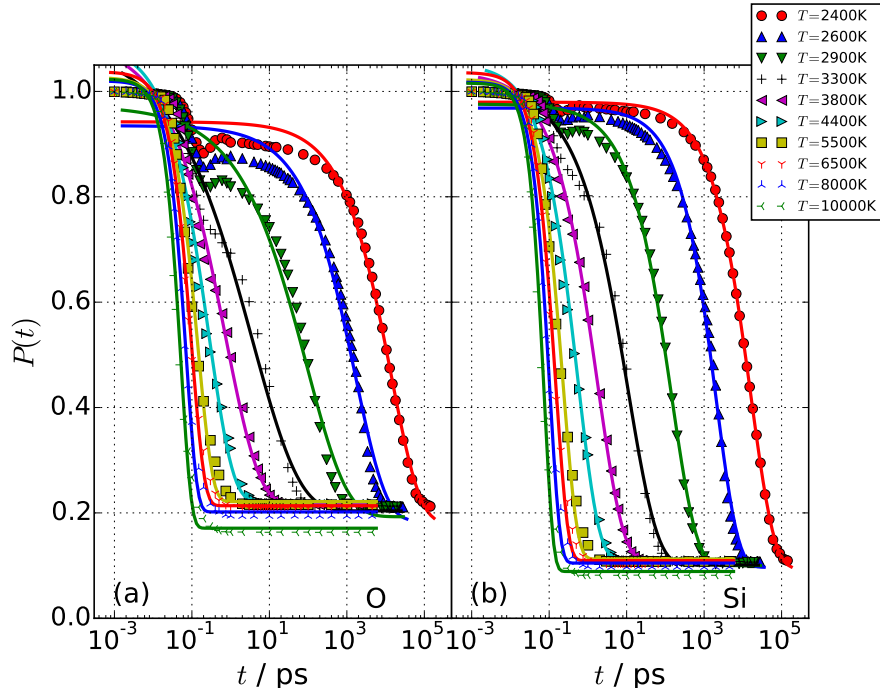
Mit Hilfe der OF lassen sich weitere Aspekte der Dynamik des Silicaglasses untersuchen. Während die ISF die Dynamik einzelner Atome detektiert, kann die OF die Korrelation zwischen der Struktur zu zwei unterschiedlichen Zeiten auswerten, da sie invariant unter Atomaustausch ist. Dies bedeutet, dass wenn Atome  $i$  und  $j$  derselben Spezies die Plätze tauschen, die OF unverändert bleibt.

Abbildung 14 zeigt die OF. Der Verlauf ähnelt dem der ISF aus Abbildung 12. Die Kurven fallen für höhere Temperaturen schneller ab. Ferner liegt ein zweistufiger Abfall bei niedrigen Temperaturen vor,

der wie schon erwähnt auf einen Glasbildner hinweist. Die durchgezogenen Linien sind ein KWW-Fit gemäß Gleichung 36, um das Plateau  $P_\infty$  eindeutig bestimmen zu können. Es ist offensichtlich, dass die KWW Funktionen den zweistufigen Abfall der Korrelationsfunktion nicht wiedergeben können. Jedoch zeigen sich für große Zeiten gute Übereinstimmungen.  $T = 2400\text{ K}$  ist die tiefste Temperatur, bei der ein Abfall auf das Plateau im Rahmen der simulierten Zeit beobachtet werden kann. Unterschiedlich zur ISF ist, dass die OF nicht auf 0, sondern auf ein Plateau  $P_\infty$  abfällt. Dieses Plateau ist eine rein geometrische Größe. Sie ist das Verhältnis aus dem Volumen der Kugel mit Radius  $r_p$  und dem freien Volumen eines Teilchens. Für den theoretischen Wert des Plateaus  $P_{\text{geo}}$ , der sich aus geometrischen Überlegungen ergibt, sollte gelten

$$P_{\text{geo}} = \frac{4}{3}\pi r_p^3 \rho_T \quad , \quad (52)$$

wobei  $\rho_T$  die Atomdichte ist. Da doppelt so viele Sauerstoffatome vorliegen, ist die Atomdichte ebenfalls doppelt so groß, sodass das Plateau für Sauerstoff in etwa doppelt so groß wie für Silizium ist. Grafik 15 verdeutlicht dies, in welcher der Quotient  $P_\infty/P_{\text{geo}}$  über der Temperatur geplottet ist. Weil die Werte nahezu 1 sind, bestätigt dies die Hypothese, dass der Wert des Plateaus sich nur dadurch ändert, da die Dichte temperaturabhängig ist (siehe Abbildung 8).

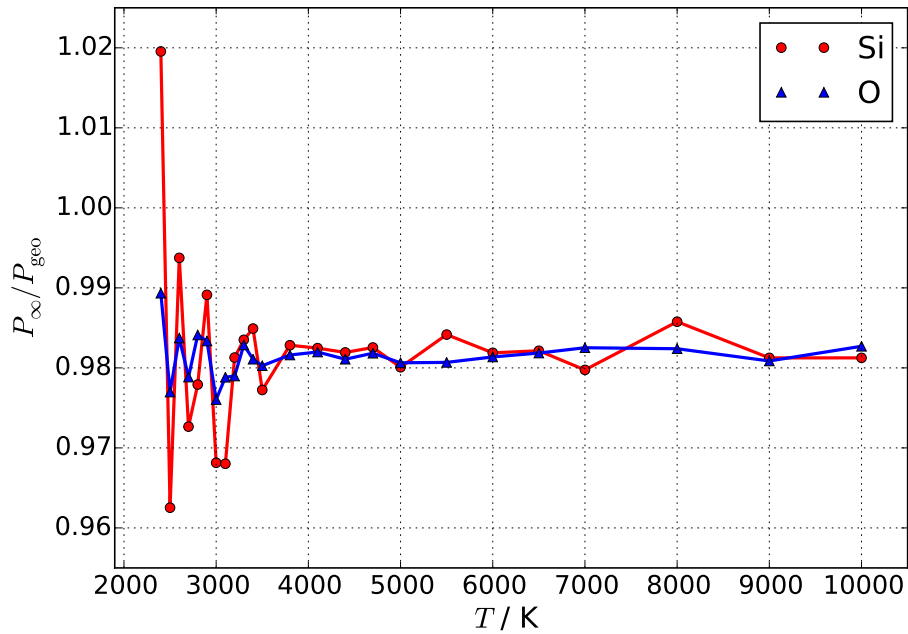


**Abbildung 14:** OF  $P(t)$  für Sauerstoffatome in (a) und Siliziumatome in (b). Die durchgezogenen Kurven sind ein KWW-Fit gemäß Gleichung 36.

Analog zur ISF wird die Korrelationszeit  $\tau_{\text{OF}}$  definiert als die Zeit, die benötigt wird, um  $\frac{1}{e}$  des Abfalls von 1 auf das Plateau  $P_\infty$  zu erreichen. Folglich gilt

$$P(\tau_{\text{OF}}) = \frac{1 - P_\infty}{e} + P_\infty \Rightarrow \tau_{\text{OF}} = \tau_{\text{KWW}} \cdot \left( \ln \left( \frac{C_0}{1 - P_\infty} \right) + 1 \right)^{\frac{1}{\beta}} \quad . \quad (53)$$

Werden die Korrelationszeiten  $\tau_{\text{OF}}$  wie in Abbildung 16 über der inversen Temperatur aufgetragen, so lässt sich ebenfalls ein FS Übergang finden. Die Parameter der Fits sind in Tabelle 7 aufgelistet. Es zeigt sich im Vergleich zu den Korrelationszeiten  $\tau$  aus der ISF, dass die Fitwerte in der gleichen Größenordnung liegen.



**Abbildung 15:** Normiertes Plateau aus der OF über der Temperatur. Es lässt sich erkennen, dass das Plateau  $P_\infty$  eine rein geometrische Größe ist.

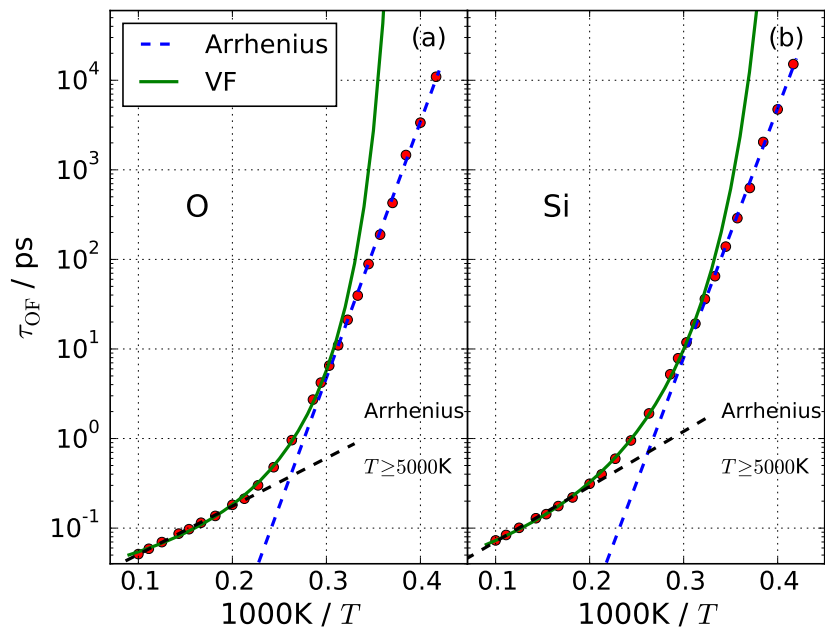
Interessant ist nun zu prüfen, ob der FS Übergang ebenfalls auftritt, wenn der Eigenteil der OF untersucht wird. Abbildung 17 zeigt  $P_s$  für Sauerstoffatome in (a) und Siliziumatome in (b). Das Verhalten ist qualitativ ähnlich wie für die ISF. Die Kurven fallen für große Zeiten auf 0 ab, bilden somit kein Plateau. Des Weiteren liegt ein zweistufiger Abfall vor. Darüber hinaus zeigt sich, dass der Eigenteil der OF zeitlich langsamer abfällt. Beispielsweise lässt sich für  $T = 2200$  K kein hinreichender Abfall während der Simulationszeit beobachten.

Die Korrelationszeiten  $\tau_{OF_s}$  werden durch die Relation  $P_s(q, \tau_{OF_s}) = \frac{1}{\epsilon}$  bestimmt und sind in Abbildung 18 über der inversen Temperatur aufgetragen. Es zeigt sich ebenfalls der bereits diskutierte FS Übergang. Die Fitparameter sind in Tabelle 7 aufgelistet.

| Observable   | Atomsorte | $T_C$ | $E_A$  | $E_{VFT}$ | $T_\infty$ | $E_A (T \geq 5000 \text{ K})$ |
|--------------|-----------|-------|--------|-----------|------------|-------------------------------|
| ISF          | O         | 3300K | 5.1 eV | 0.47 eV   | 2340 K     | 1.2 eV                        |
|              | Si        | 3200K | 5.3 eV | 0.57 eV   | 2180 K     | 1.2 eV                        |
| OF           | O         | 3300K | 5.7 eV | 0.40 eV   | 2450 K     | 1.1 eV                        |
|              | Si        | 3200K | 5.5 eV | 0.57 eV   | 2190 K     | 1.2 eV                        |
| OF Eigenteil | O         | 3300K | 5.0 eV | 0.56 eV   | 2230 K     | 1.3 eV                        |
|              | Si        | 3200K | 5.3 eV | 0.57 eV   | 2120 K     | 1.3 eV                        |

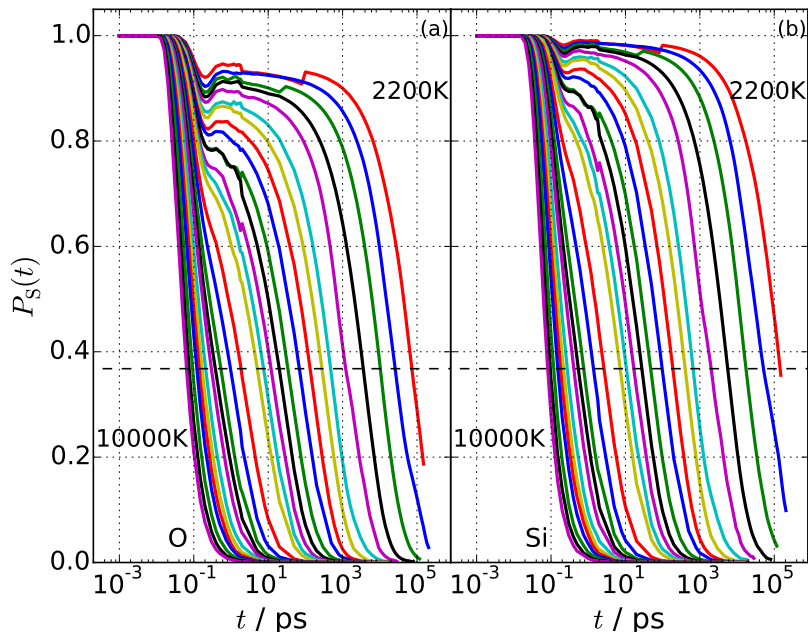
**Tabelle 7:** Fitwerte für Arrhenius und VFT Funktionen aus Abbildung 13, 16 und 18.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass der FS Übergang in drei verschiedenen dynamischen Größen auftritt: Korrelationszeiten entnommen aus der ISF, der OF und dem Eigenteil der OF. Die kritische Temperatur  $T_C$ , an der der Übergang stattfindet, ist in allen drei Observablen sowie für beide Atomsorten nahezu gleich (siehe Tabelle 7). Es gilt  $T_C = 3200 - 3300$  K. Die Aktivierungsenergien befinden sich ebenso wie  $T_\infty$  in der gleichen Größenordnung und unterschieden sich um weniger als 20%. Dies zeigt auf, dass dieser Übergang von arrheniusartigem Verhalten unter 3300 K zu VFT Verhalten über 3300 K ein generischer Effekt von Silica ist und nicht einer bestimmten Observablen. Während die ISF von Bulk Silica in der Literatur bereits untersucht wurde, sind die hier präsentierten Resultate für die OF neu.

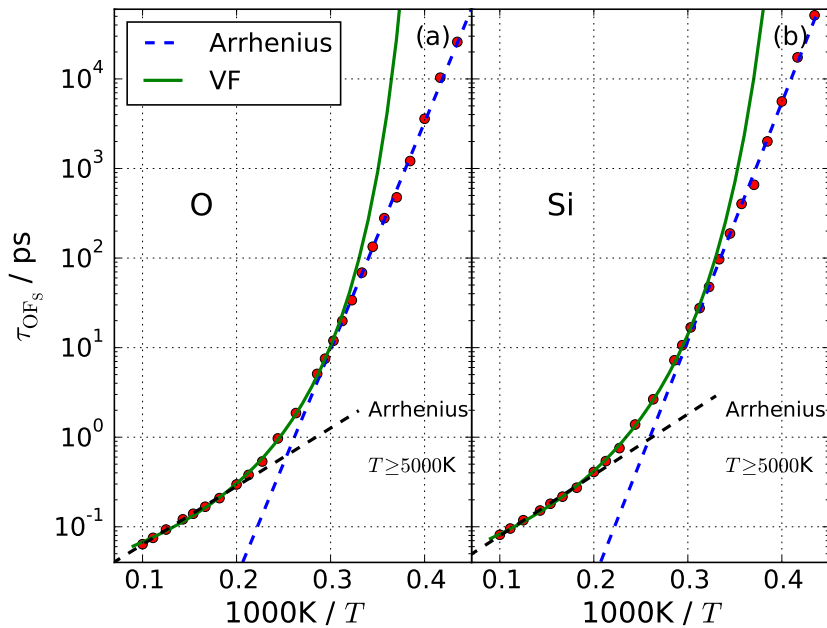


**Abbildung 16:** Korrelationszeiten  $\tau_{\text{OF}}$  über der inversen Temperatur für (a) Sauerstoff- und (b) Siliziumatome zusammen mit den gefitteten Arrhenius (gestrichelt) und VFT (durchgezogen) Kurven.

Auf der anderen Seite jedoch geben diese keine weiteren Einblicke in das System, sondern bestärken vielmehr den beobachteten FS Übergang.



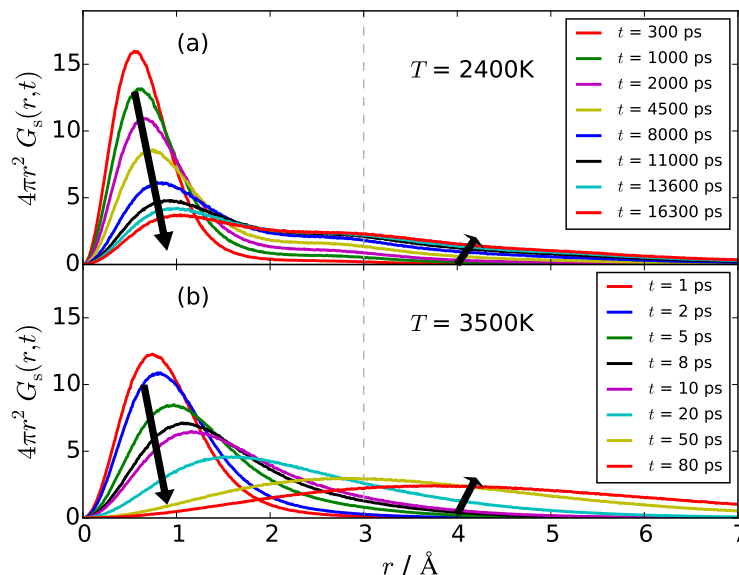
**Abbildung 17:** Eigenteil der OF für Sauerstoffatome in (a) und Siliziumatome in (b). Die horizontale gestrichelte Linie markiert den Wert  $\frac{1}{e}$ , der für die Bestimmung der Korrelationszeit mit Hilfe von  $P_s(q, \tau_{OF_s}) = \frac{1}{e}$  benutzt wird. Es lassen sich die zweistufigen Abfälle des Eigenteils der OF bei tiefen Temperaturen gut beobachten.



**Abbildung 18:** Korrelationszeiten  $\tau_{OF_s}$  über der inversen Temperatur für (a) Sauerstoff- und (b) Siliziumatome zusammen mit den gefitteten Arrhenius (gestrichelt) und VFT (durchgezogen) Kurven.

### 5.2.3 Van-Hove Korrelationsfunktion

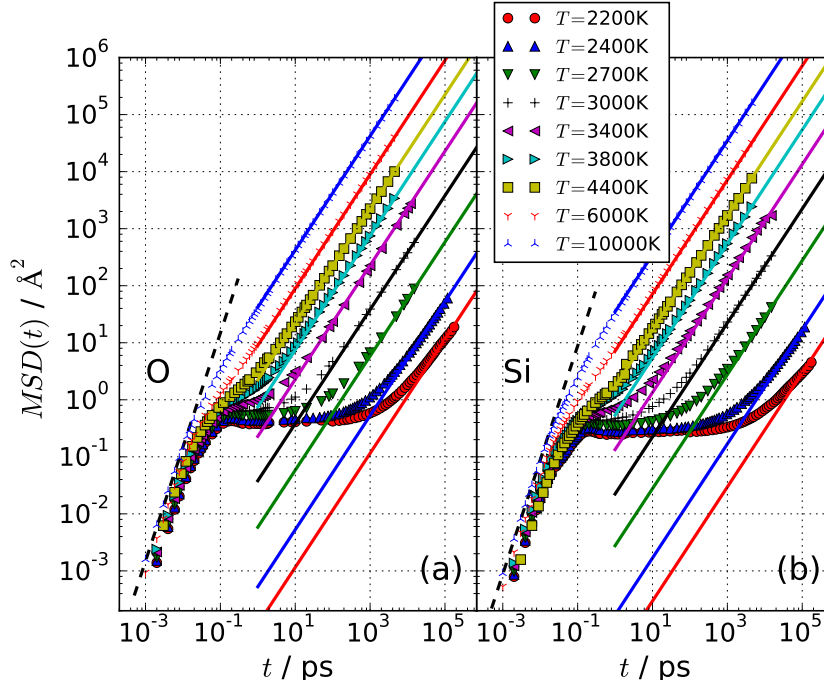
Um die Mechanismen der strukturellen Relaxation genauer zu untersuchen, kann der Eigenteil der van-Hove Korrelationsfunktion untersucht werden. Abbildung 19 zeigt die Zeitentwicklung von  $4\pi r^2 G_s(r, t)$  für Sauerstoffatome bei 2400 K und 3500 K. Im Falle kurzer Zeitintervalle  $t$  wird die Verteilung von einem scharfen Maximum bei etwa  $1 \text{ \AA}$  dominiert, welches durch Vibrationsbewegungen innerhalb des lokalen von Nachbaratomen geformten Käfigs hervorgerufen wird. Mit ansteigendem Zeitintervall wird das Maximum breiter. Während bei 3500 K die Signatur eines einzigen Maximums erhalten bleibt, entwickelt sich auf Kosten des ersten Maximums ein zweites bei 2400 K. Dieses zweite Maximum liegt bei  $r \approx 3 \text{ \AA}$ , was dem Sauerstoff-Sauerstoff Abstand entspricht (siehe Abbildung 11). Diese Beobachtungen legen nahe, dass eine Hüpfbewegung der Sauerstoffatome einsetzt, sobald die Temperatur erniedrigt und die Übergangsregion bei  $T_C = 3200 - 3300 \text{ K}$  unterschritten wird. Im Gegensatz dazu konnte keine Hüpfbewegung für Siliziumatome festgestellt werden. Diese Resultate stimmen mit der Literatur gut überein.[23] Die Tatsache, dass nur Sauerstoffatome Hüpfen zeigen, kann dadurch erklärt werden, dass Sauerstoffatome weniger Masse haben, zweifach so häufig vorkommen und nur mit halb so vielen Nachbarn im Vergleich zu Siliziumatomen in der tetraedalen Struktur interagieren.



**Abbildung 19:** Van-Hove Korrelationsfunktion für Sauerstoffatome zu verschiedenen Zeiten  $t$ . In (a) sind die Kurven für  $T = 2400 \text{ K}$  und in (b) für  $T = 3500 \text{ K}$  gezeigt. Bei beiden Temperaturen sind die betrachteten Zeitintervalle von derselben Größenordnung wie die Korrelationszeit  $\tau$ . Die vertikale gestrichelte Linie markiert die Position des zweiten Maximums bei etwa  $3.0 \text{ \AA}$ . Die Pfeile zeigen in Richtung ansteigender Zeit  $t$ .

Während die van-Hove Korrelationsfunktion Informationen über die Art der Bewegung innerhalb einer Flüssigkeit gibt, kann die mittlere Verschiebung helfen, diffusive und ballistische Bereiche zu unterscheiden. In Abbildung 20 ist das MSD für verschiedene Temperaturen  $T$  gezeigt. Das qualitative Verhalten für Sauerstoff in (a) und Silizium in (b) ist ähnlich. Für sehr kurze Zeitskalen unter  $0.1 \text{ ps}$  besitzen die Kurven eine Steigung von 2 aufgrund der ballistischen Bewegung. Bei längeren Zeiten setzt diffusive Bewegung ein. Zwischen diesen beiden Bereichen kann ein Plateau für Temperaturen unter ca.  $3400 \text{ K}$  beobachtet werden. Der Wert des Plateaus kann als die maximale quadratische Distanz interpretiert werden, die sich ein Atom innerhalb seines Käfigs bewegen kann. Bewegung über weitere Distanzen setzen voraus, dass eine Umordnung von mehreren benachbarten Atomen stattfindet.





**Abbildung 20:** Das MSD für Sauerstoff- in (a) und Siliziumatome in (b) über der Zeit aufgetragen. Die ballistische Bewegung hat eine Steigung von 2 für kleinere Zeiten (gestrichelte Linie). Die diffusive Bewegung mit Steigung 1 für längere Zeiten ist durch durchgezogene Linien markiert.

Basierend auf den Daten aus Abbildung 20 kann der Diffusionskoeffizient berechnet werden, indem der Ausdruck  $6Dt$  an das MSD für große Zeiten gefittet wird (durchgezogene Linien in Abbildung 20). Die daraus erhaltenen Diffusionskoeffizienten  $D$  sind in Abbildung 21 als Funktion der Korrelationszeit  $\tau$  dividiert durch die Temperatur  $T$  zu sehen. Über einen weiten Temperaturbereich können die Daten durch  $D \propto \left(\frac{\tau}{T}\right)^{-\theta}$  mit  $\theta = 0.83$  für Sauerstoff in (a) bzw.  $\theta = 0.89$  für Silizium in (b) anstatt  $\theta = 1$  gut beschrieben werden. Der entsprechende Temperaturbereich ist 2200 K–10000 K. In vorherigen Studien mit einem kleineren Bereich an Temperaturen  $T$  konnte dieser Zusammenbruch der klassischen SER in BKS Silica nicht beobachtet werden.[76] Eine weitere Erklärung könnte darin liegen, dass *Henritzi et al.*  $NpT$  anstatt  $NpT$  Simulationen verwendet haben.

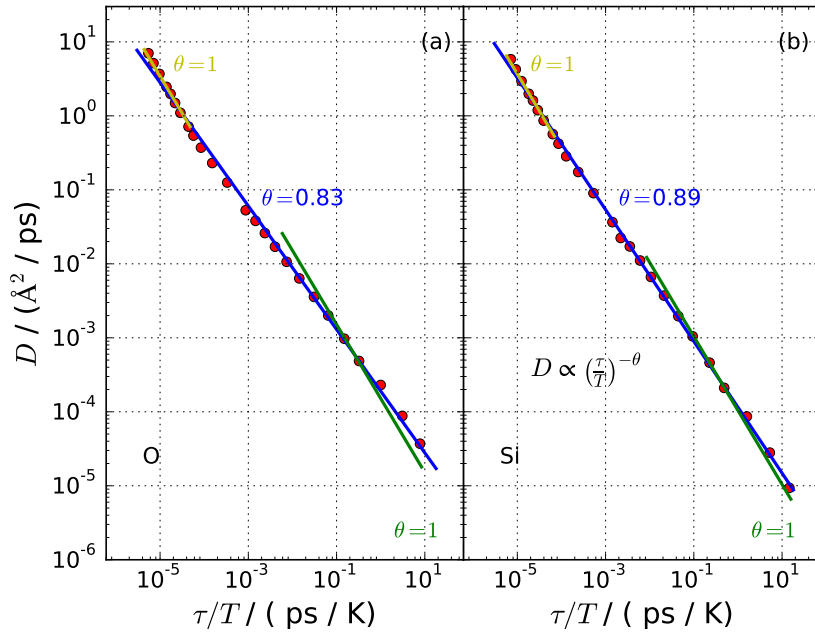
Eine tiefere Analyse der Daten aus Abbildung 21 ergibt jedoch, dass die SER für tiefe und in besonderem Maße für hohe Temperaturen gilt. Die durchgezogenen Linien mit einer Steigung von 1 können die Daten gut erklären, obwohl es für Sauerstoff bei tiefem  $T$  leichte Abweichungen gibt. Dies bedeutet, dass der Zusammenbruch der SER im gleichen Temperaturbereich wie das Nicht-Arrhenius Verhalten auftritt.

Die Verteilung der Momente  $\langle u(t)^n \rangle$  kann weitere Einsichten in den Relaxationsprozess geben. Es lässt sich der Nichtgaußizitätsparameter  $\alpha$  definieren:[84, 85]

$$\alpha(t) = \frac{3 \langle u(t)^4 \rangle}{5 \langle u(t)^2 \rangle^2} - 1 \quad . \quad (54)$$

Je größer der Wert von  $\alpha(t)$  desto heterogener wird die Dynamik.[28] Der Verlauf von  $\alpha(t)$  ist in Abbildung 22 zusehen. Sowohl für Sauerstoff in (a) als auch für Silizium in (b) zeigt sich, dass das Maximum für tiefere Temperaturen zu größeren Zeiten  $t$  wandert. Zudem steigt die Höhe des Maximums bei fallender Temperatur an. Im Vergleich besitzen die Kurven für Sauerstoff höhere Werte als für Silizium. Dies bedeutet, dass bei gegebener Temperatur  $T$  die Heterogenität der Sauerstoffatome viel stärker ausge-





**Abbildung 21:** Diffusionskoeffizient  $D$  über  $\frac{\tau}{T}$  für Sauerstoff in (a) und Silizium in (b). Der Exponent  $\theta \neq 1$  deutet auf einen milden Zusammenbruch der SER hin. Die durchgängige blaue Linie ist ein Fit nach Gleichung 38 über alle Datenpunkte. Die grüne und gelbe Linie haben eine Steigung von -1, was gleichbedeutend mit  $\theta = 1$  ist. Folglich gilt die SER für tiefe (grün) und hohe (gelb) Temperaturen, aber nicht im gesamten Temperaturverlauf.

prägt ist als für Siliziumatome. Weiterhin ist das System bei tiefen Temperaturen viel stärker heterogen als bei hohen Temperaturen. Dies bedeutet, dass es bei tieferen Temperaturen schnelle und langsame Regionen in der Flüssigkeit gibt. Dies würde die Hypothese bestärken, dass nahe am Glasübergang die Dynamik einer unterkühlten Flüssigkeit heterogen ist, was durch Studien an numerischen[86, 87, 88, 89] und experimentellen[90, 91] Systemen untermauert ist.

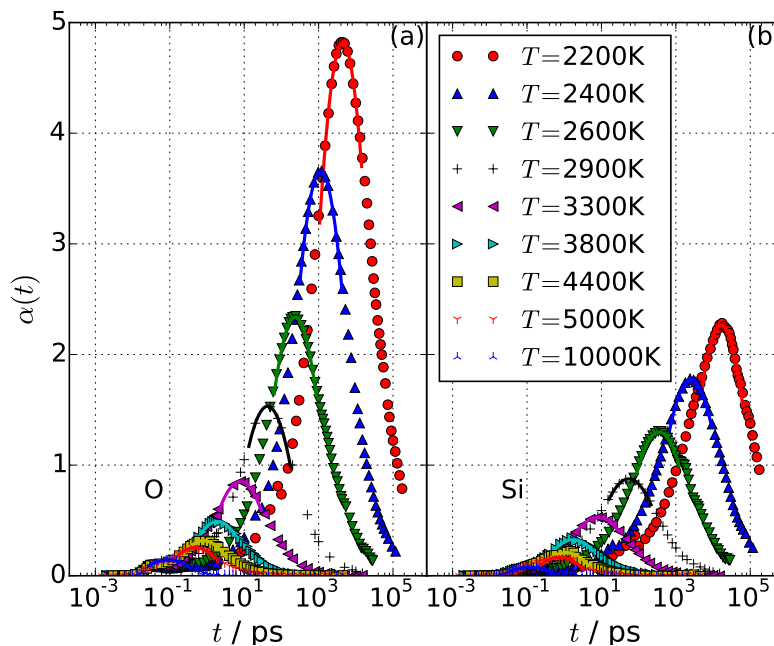
Aus dem Verlauf von  $\alpha(t)$  lässt sich eine Korrelationszeit  $\tau_2$  definieren, die die Zeit  $t$  ist, bei der  $\alpha(t)$  ein Maximum besitzt. Formal lautet die Definition

$$0 \stackrel{!}{=} \left. \frac{d\alpha(t)}{dt} \right|_{t=\tau_2} \quad (55)$$

Zur genauen Bestimmung von  $\tau_2$  wurden quadratische Polynome an die Daten  $(\ln(t), \alpha(t))$  gefittet. Diese Fitfunktionen sind als durchgezogenen Linien in Abbildung 22 zu sehen. Die Verwendung des Logarithmus für die Zeiten  $t$  ist hierbei gerechtfertigt, da zum einen der Logarithmus monoton ist und somit Maxima auf Maxima abgebildet werden. Zum anderen ist die Abszisse in Abbildung 22 logarithmisch aufgetragen.

Die so erhaltenen Werte von  $\tau_2$  sind über der Korrelationszeit  $\tau$  aus der ISF in Abbildung 23 aufgetragen. Um die Effekte der  $\beta$  Relaxation ausschließen zu können, werden in Abbildung 23 nur Korrelationszeiten  $\geq 1$  ps betrachtet, was gleichbedeutend mit  $T \leq 3800$  K ist. Die blaue Linie ist ein Fit nach  $a \cdot \tau^b = \tau_2$ . Es zeigt sich, dass für den Exponenten im Falle Sauerstoff in (a)  $b = 0.73$  und für Silizium in (b)  $b = 0.84$  gilt. Der Fit kann die Datenpunkte gut beschreiben.

Die Ergebnisse können dahingehend interpretiert werden, dass die Korrelationszeiten  $\tau$  und  $\tau_2$  nicht linear voneinander abhängen, da  $b \neq 1$  ist. Dieser Effekt ist für Sauerstoff stärker ausgeprägt, was

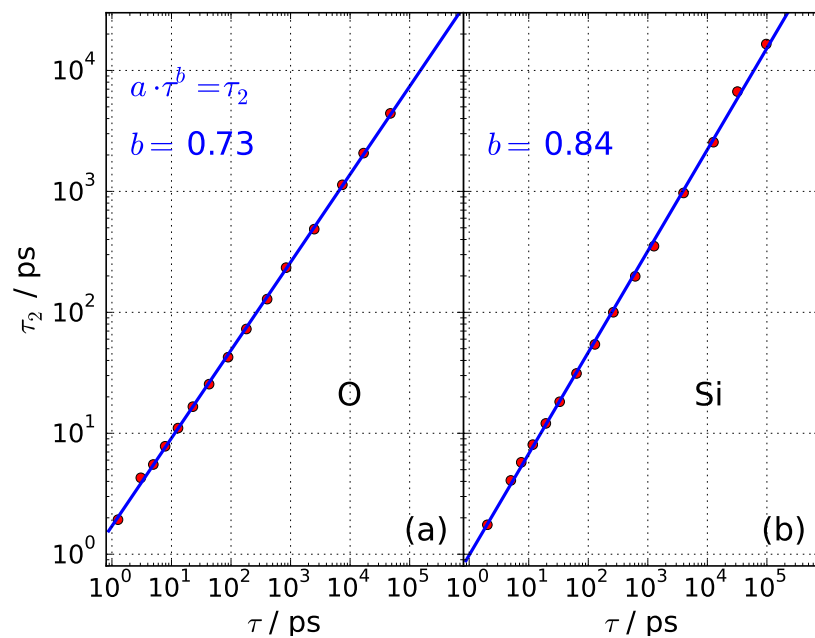


**Abbildung 22:** Nichtgaußizitätsparameter  $\alpha$  über der Zeit  $t$  für Sauerstoff- in (a) und Siliziumatome in (b) sowie verschiedene Temperaturen  $T$ . Die Maxima der Verteilung sind für niedrigere Temperaturen zum einen bei größeren  $t$  als auch zum anderen höher.

konsistent mit der Beobachtung ist, dass die Werte von  $\alpha$  in Abbildung 22 viel größer als für Silizium sind.

Vorige Studien von *Henritzi et al.* konnten in MD Simulationen einen Exponenten von  $3/4$  für verschiedene Flüssigkeiten, darunter auch  $\text{SiO}_2$  finden.[76] Die hier vorgestellten Daten erweitern die Arbeiten von *Henritzi et al.* an Silica erheblich, da die Daten von *Henritzi et al.* nur Korrelationszeiten bis etwa 1 ns für Silica enthielten, während in den hier vorgestellten Daten Korrelationszeiten bis etwa 100 ns enthalten sind. Es zeigt sich, dass für Sauerstoffatome der Exponent  $3/4$  reproduziert werden kann, während für Silizium die Abweichungen etwa 12% betragen. Zur Einordnung dieser leichten Abweichung muss beachtet werden, dass der Fit in Abbildung 23 sowohl über den fragilen als auch über den starken Bereich von Silica geht.

Somit kann geschlussfolgert werden, dass die hier vorliegenden Daten den  $3/4$  Exponenten eher unterstützen als entkräften.



**Abbildung 23:** Korrelationszeiten  $\tau_2$  aus dem Verlauf des Nichtgaußizitätsparameter  $\alpha$  über Korrelationszeiten  $\tau$  aus der ISF. Die blaue Linie ist ein Fit von  $a \cdot \tau^b = \tau_2$ .

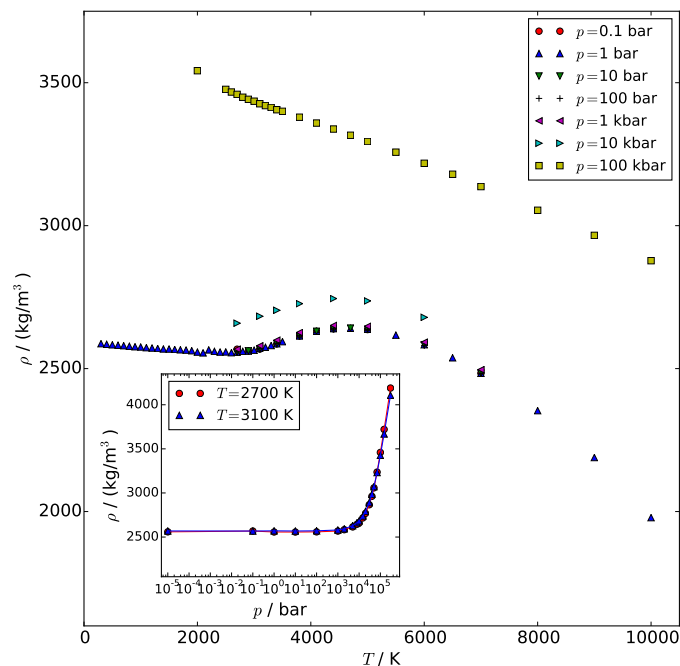
### 5.3 Struktur und Dynamik in Abhängigkeit vom Druck

In den beiden vorangegangenen Abschnitten wurde Bulk Silica unter Normaldruck untersucht und Hinweise auf einen FS Übergang bei etwa  $T_c = 3300$  K gefunden.

Von Interesse ist, ob und inwiefern dieser Übergang vom Druck  $p$  abhängt. Es ist zu erwarten, dass mit steigendem Druck, der Übergang schärfer wird. Daher wurden  $NpT$  Simulationen für verschiedene Drücke  $p$  durchgeführt, wobei alle anderen Systemparameter identisch blieben.

In Abbildung 24 ist die Dichte  $\rho$  über der Temperatur  $T$  für verschiedene Drücke  $p$  gezeigt. Es lässt sich erkennen, dass die Dichte im Bereich 100 mbar–1 kbar bei gegebener Temperatur nahezu konstant ist, da die Datenpunkte sich überlappen. Erst bei  $p = 10$  kbar ergeben sich signifikant andere Dichten. Die Struktur der Kurve  $\rho(T)$  ist aber weiterhin erhalten, da ein Dichtemaximum vorliegt. Dieses verschwindet jedoch bei einem Druck von  $p = 100$  kbar. In diesem Fall ist die Dichte  $\rho$  nahezu linear abhängig von der Temperatur  $T$ . In der Unterabbildung ist die Dichte  $\rho$  für zwei verschiedene Temperaturen  $T$  über dem Druck  $p$  aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Dichte im Bereich zwischen  $10 \mu\text{bar}$  und 2 kbar nahezu unverändert ist. Dies ist erstaunlich, da es sich immerhin um 8 Größenordnungen handelt. Erst für Drücke im Bereich mehrerer 10 kbar zeigt sich ein starker Anstieg der Dichte.

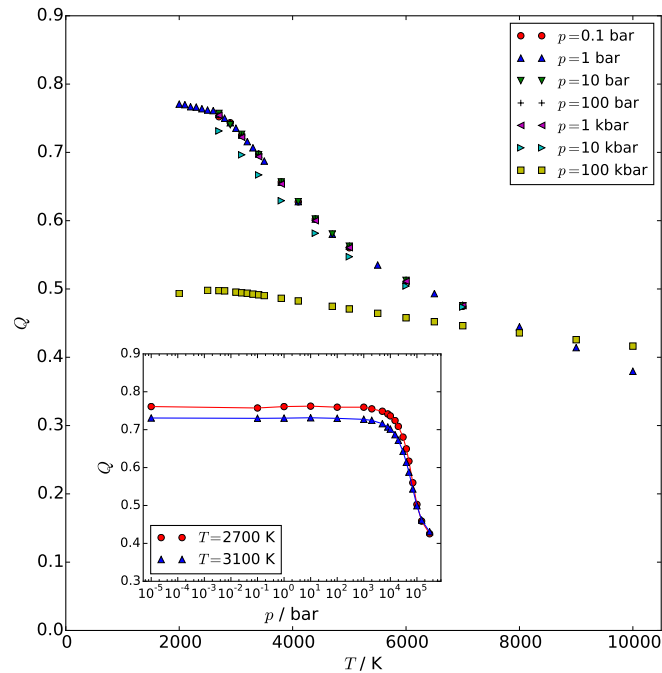
Diese Resultate können dahingehend interpretiert werden, dass zunächst die Kompressibilität  $\kappa = 0$  ist, da die Dichte und somit das Volumen auf Druckänderungen nicht reagieren. Eine Erhöhung des Drucks führt zu keiner strukturellen Änderung. Erst bei  $p \geq 2$  kbar ist der Druck stark genug, um die Dichte zu ändern. Da jedoch das System eine starke tetraedale Struktur insbesondere bei tiefen Temperaturen aufweist, müsste die Erhöhung des Drucks dieses Netzwerk aufbrechen.



**Abbildung 24:** Dichte  $\rho$  über der Temperatur  $T$  für verschiedene Drücke  $p$ . Erst ab  $p = 10$  kbar steigt die Dichte. In der Unterabbildung ist die Dichte  $\rho$  über dem Druck  $p$  aufgetragen. Das Verhalten für  $T = 2700$  K (rot) und  $T = 3100$  K (blau) ist qualitativ ähnlich und deckt sich mit den Beobachtungen aus der Hauptabbildung.

Genau dieser Effekt lässt sich in Abbildung 25 beobachten. In der Hauptabbildung ist der tetraedale Ordnungsparameter  $Q$  über der Temperatur  $T$  für verschiedene Drücke  $p$  aufgetragen. Die Ergebnisse

decken sich relativ gut mit denen für die Dichte. Erst ab einem Druck von  $p = 10$  kbar zeigen sich erste Abweichungen in  $Q$ . Der qualitative Verlauf der Kurve bleibt jedoch erhalten. Im Falle  $p = 100$  kbar ist  $Q$  eine mit der Temperatur  $T$  nahezu linear abfallende Observable. Für niedrige Temperaturen ist die tetraedale Ordnung deutlich geringer. Dies bedeutet, dass der hohe Druck die Netzwerkstruktur von Silica zerstört.



**Abbildung 25:** Tetraedaler Ordnungsparameter  $Q$  über der Temperatur  $T$  für verschiedene Drücke  $p$ . In der Unterabbildung ist  $Q$  über dem Druck  $p$  für zwei verschiedene Temperaturen  $T$  aufgetragen.

In Grafik 26 sind die Korrelationszeiten  $\tau$  gewonnen aus der ISF über der inversen Temperatur für verschiedene Drücke aufgetragen. Während die Daten im Druckbereich zwischen 0.1 bar und 1 kbar wieder nahezu identisch sind, zeigen sich erst ab  $p = 10$  kbar erste Abweichungen, wobei der FS Übergang weiterhin sichtbar ist. Dieser Übergang verschwindet bei  $p = 100$  kbar. Vielmehr kann ein VFT Gesetz die Datenpunkte erklären (gelbe Linie). Die hierbei erhaltenen Werte betragen  $E_{\text{VFT}} \approx 0.72\text{--}0.74$  eV für Sauerstoff, bzw. Silizium. Dieser Wert ist deutlich größer als in der fragilen Phase bei  $p = 1$  bar (vergleiche Tabelle 7). Für  $T_{\infty}$  ergeben sich Werte von ca. 1050 K, was etwa der Hälfte der Werte aus Tabelle 7 entspricht. Diese Diskrepanz ist nicht verwunderlich, wenn beachtet wird, dass im Falle des FS Übergangs im VFT Bereich lediglich Temperaturen  $T \geq T_C$  betrachtet werden. Der VFT Fit in Abbildung 26 geht im Vergleich dazu über einen sehr breiten Temperaturbereich. Darüber hinaus liegen zwei unterschiedlich geordnete Flüssigkeiten vor, sodass ein direkter Vergleich der Werte nicht möglich ist.

Die Korrelationszeit  $\tau$  aufgetragen über der Dichte  $p$  für zwei verschiedene Temperaturen  $T$  ist in Abbildung 27 zu sehen. Hieraus lässt sich erkennen, dass die Korrelationszeiten  $\tau$  ein Minimum bei etwa  $p = 100$  kbar besitzen.

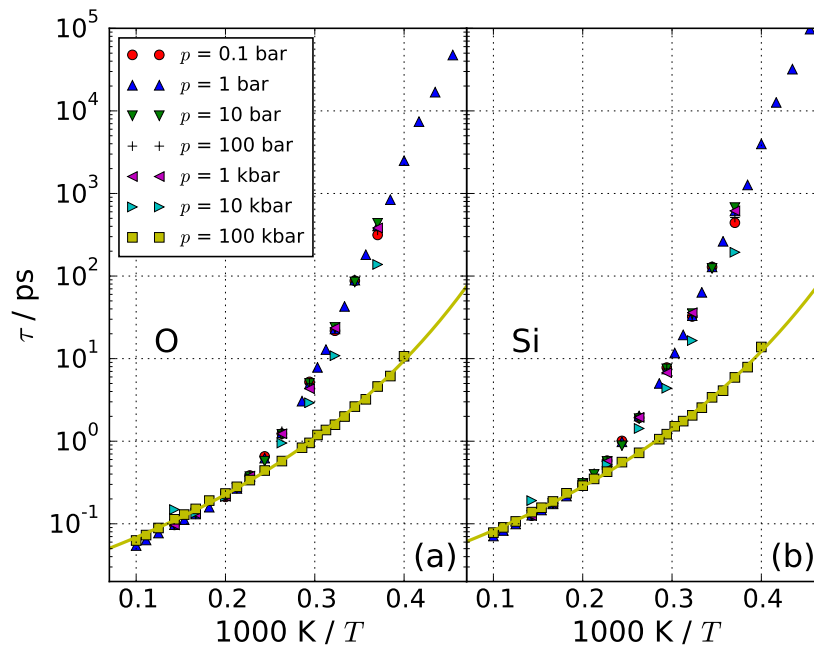
Wenn die Resultate aus der Dichte, der tetraedalen Ordnung sowie den Korrelationszeiten zusammengetragen werden, so zeigt sich, dass im Bereich zwischen  $10\mu\text{bar}$  und 1 kbar kein Einfluss des Drucks  $p$  beobachtet werden kann. Erst bei Drücken von mehreren kbar werden Veränderungen sichtbar. Dies kann damit erklärt werden, dass derart hohe Drücke benötigt werden, um die tetraedale Ordnung zu zerstören. Dieser Prozess zerstört die Ordnung, wodurch sich die Entropie erhöht. Auf der anderen Seite

erhöht sich die Dichte  $\rho$ , wodurch sich das Volumen  $V$  erniedrigt. Sofern diese beiden Anteile die innere Energie  $E$  in der Gibbs Energie

$$G = E + pV - TS \quad (56)$$

übersteigen, ist das Aufbrechen der tetraedalen Ordnung vorteilhaft. Damit lässt sich das Verhalten von  $\tau$  aus Abbildung 27 erklären. Ohne tetraedales Netzwerk liegen die Atome ungeordnet vor. Somit müssen sich gemäß dem Bild der CRR von AG nur wenige Atome für Relaxationsprozesse umordnen. Dies beschleunigt offensichtlich die Dynamik, da Umordnungen nun wahrscheinlicher sind. Mit genügend hohem Druck sind die Atome zwar weiterhin ungeordnet, jedoch gleichzeitig stark aneinander gepresst. Dies erschwert dann die Bewegung, wodurch sich die Korrelationszeiten wiederum verlangsamen.

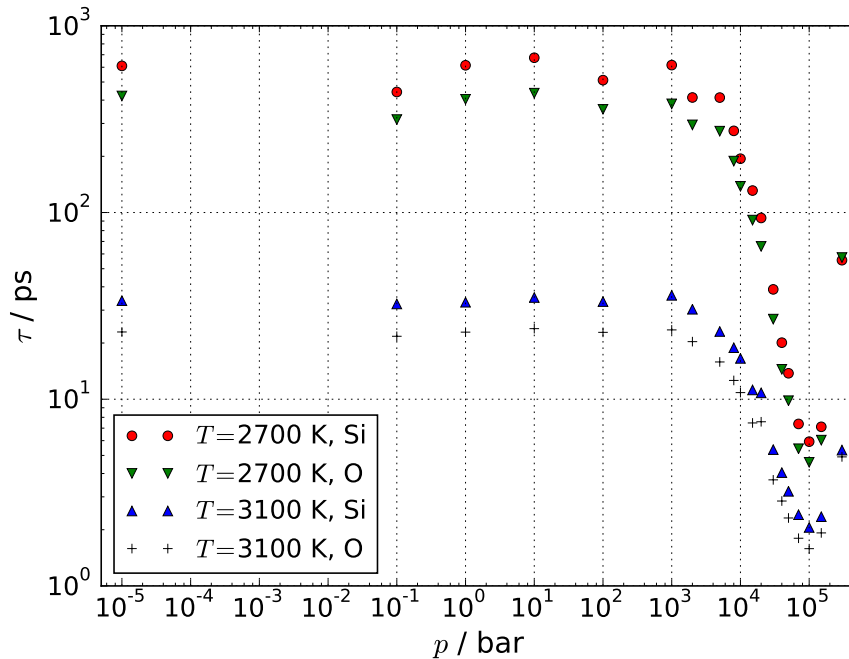
Diese Ergebnisse decken sich mit den theoretischen Arbeiten von *Heckmann et al.* an Wasser.[9, 10] Zum einen wird der Phasenübergang bei höherem Druck schärfer, da ein höherer Druck das System im Falle von Silica in den fragilen Bereich drängt. Zum anderen muss der Druck um mehrere Größenordnungen erhöht werden, um Dichteänderungen detektieren zu können.



**Abbildung 26:** Die Korrelationszeiten  $\tau$  sind über der inversen Temperatur für verschiedene Drücke aufgetragen. Das qualitative Verhalten für Sauerstoff (a) und Silizium (b) ist identisch. Während im Falle  $p \leq 10$  kbar der FS Übergang auftritt, liegt für  $p = 100$  kbar VFT Verhalten vor.

## 5.4 Fazit

In diesem Kapitel wurden die strukturellen und dynamischen Eigenschaften von Bulk Silica untersucht. Im ersten Teil wurde die Flüssigkeit bei Normaldruck ( $p = 1$  bar) betrachtet. Es konnten zusammenhängende Evidenzen für einen Übergang zwischen zwei qualitativ unterschiedlichen Flüssigkeiten im Bereich von 3300 K gefunden werden. Die strukturellen Eigenschaften zeigen ein anomales Verhalten in der Dichte, welche bei Temperaturen zwischen 3000 K und 5000 K ansteigt, wobei das Maximum der Steigung bei etwa 3400 K liegt. Bei dieser Temperatur ändert sich der tetraedale Ordnungsparameter von einem hohen Wert ( $Q = 0.8$ ) zu einem wesentlich kleineren Wert ( $Q = 0.4$ ). Die Temperatur, bei der sich die tetraedale Entropie am schnellsten ändert, ist etwa 3100 K. Diese strukturellen Änderungen



**Abbildung 27:** Die Korrelationszeiten  $\tau$  sind über dem Druck für zwei verschiedene Temperaturen aufgetragen. Für beide Temperaturen und Atomsorten liegt ein Minimum von  $\tau$  bei etwa  $p = 100$  kbar vor.

werden ebenso von einer Änderung der Dynamik begleitet. Die Korrelationszeiten zeigen eine qualitative Änderung von einem Arrhenius Verhalten, bzw. von einem starken Glas bei tiefen Temperaturen (unter 3300 K) zu einem VFT Verhalten, bzw. einem fragilen Glas bei hohen Temperaturen. Im Falle sehr hoher Temperaturen ( $T \geq 5000$  K) zeigt die Dynamik wieder Arrhenius Verhalten, was bedeutet, dass Silica zu einer einfachen Flüssigkeit bei genügend hohen Temperaturen wird. Im Temperaturbereich, in dem das Arrhenius Verhalten zusammenbricht, findet ebenso ein Zusammenbruch der SER statt und die Flüssigkeit zeigt eine anomale Diffusion mit einem Exponenten von  $\theta \simeq 0.86$  für das MSD.

Für Drücke  $p \leq 1$  kbar ist dieses Verhalten sichtbar. Erst ab Drücken von 10 kbar und mehr zeigen sich Änderungen. Die Dichte steigt an, die tetraedale Ordnung sinkt und die strukturelle Relaxation wird schneller. Da im Falle  $p = 100$  kbar das System für  $T \geq 2000$  K im fragilen Bereich ist, kann daraus gefolgert werden, dass sich der Übergang von fragilem zu starkem Verhalten zu tieferen Temperaturen bewegt. Dies ist zu erwarten, da die Phase mit höherer Dichte bei höheren Drücken thermodynamisch bevorzugt wird.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die hier präsentierten Resultate frühere Evidenzen eines FS Übergangs in Silica beträchtlich erweitern. Solch ein Übergang wurde in Experimenten[20, 21, 22] und Simulationen[25, 26, 28] beobachtet. *Saika-Voivod et al.* fanden einen FS Übergang in der potentiellen Energieoberfläche[26] und in der Energielandschaft.[25] *Vogel et al.* entdeckten einen FS Übergang im Transportkoeffizienten.[28] *Horbach et al.* [24] werteten die Korrelationszeiten aus, konnten jedoch lediglich den Beginn eines Übergangs von VFT zu Arrhenius Verhalten beobachten, weil sie einen viel kleineren Bereich an Temperaturen und Zeitskalen untersuchten. Der Zusammenbruch der SER in Silica wurde bisher noch nicht berichtet, ebenso wie der Übergang zu einem einfachen dynamischen Verhalten bei sehr hohen Temperaturen und der Auswertung der OF.

Das Finden eines FS Übergangs in Simulationen von kleinen Systemen kann auf mehrere Arten interpretiert werden. Die verschiedenen thermodynamischen Szenarien, welche kompatibel mit den beobachteten Anomalien sind, wurden von *Debenedetti et al.* für flüssiges Wasser diskutiert.[92] *Heckmann et al.* zeigten, dass diese Szenarien für jede Flüssigkeit mit der gleichen Struktur wie Wasser zu erwart-

---

ten sind.[9, 10] Welches der möglichen Szenarien schließlich realisiert wird, hängt von den Parametern ab, die die Interaktion zwischen den Molekülen charakterisieren, und von der Entropie der verschiedenen möglichen nächsten Nachbar-Konfigurationen. Erstens kann ein echter thermodynamischer Phasenübergang zwischen zwei Flüssigkeiten mit unterschiedlicher Dichte und Maß der Ordnung vorliegen. In einem kleinem System wäre dieser Phasenübergang als eine glatte Überleitung zwischen den beiden Phasen sichtbar, und die Übergangstemperatur kann in dem Bereich erwartet werden, in dem die Änderungen am schnellsten sind, das heißt um etwa 3300 K. Zweitens kann das System einen echten Phasenübergang haben, aber der untersuchte Bereich der Temperatur und des Drucks ist außerhalb des kritischen Endpunktes der Übergangslinie. Die Linie, wo die Änderungen am schnellsten sind, ist die sogenannte Widom-Line. Sie ist die Erweiterung der Phasenübergangslinie über den kritischen Punkt hinaus. Drittens kann der kritische Punkt bei einer Temperatur von 0 K vorliegen, sodass das System keinen echten Phasenübergang zeigt. Jedoch existieren durch den kritischen Punkt verursachte Anomalien. Die hier präsentierten Daten sind mit jeder der drei Situationen kompatibel. Zukünftige Simulationen oder Experimente werden hoffentlich in der Lage sein, die interessante Frage zu beantworten, ob Silica oder andere netzwerkbildende Flüssigkeiten einen echten thermodynamischen Phasenübergang in der flüssigen Phase zeigen. Falls der beobachtete FS Übergang ein echter Phasenübergang im thermodynamischen Limes ist, sollte der Übergang mit anwachsender Systemgröße schärfer werden. Im Gegensatz zu Wasser hat Silica den Vorteil, dass es experimentell in der unterkühlten Phase untersucht werden kann, weil es nicht so leicht kristallisiert. Der Grund hierfür ist, dass die Ionenbindungen in Silica eine höhere Energie als die Wasserstoffbrückenbindungen in Wasser haben. Somit werden die zu überwindenden Energiebarrieren zum Bilden des Kristalls größer. Für die experimentellen Studien bedeutet dies, dass kein Nanoconfinement notwendig ist, um Kristallisation zu verhindern.



## 6 Silica unter neutralen geometrischen Einschränkungen

Nachdem im vorangegangenen Kapitel Silica im Bulkzustand untersucht wurde, konzentriert sich dieses Kapitel auf Silica unter neutralen geometrischen Einschränkungen, auch bekannt als Silica in Silica.

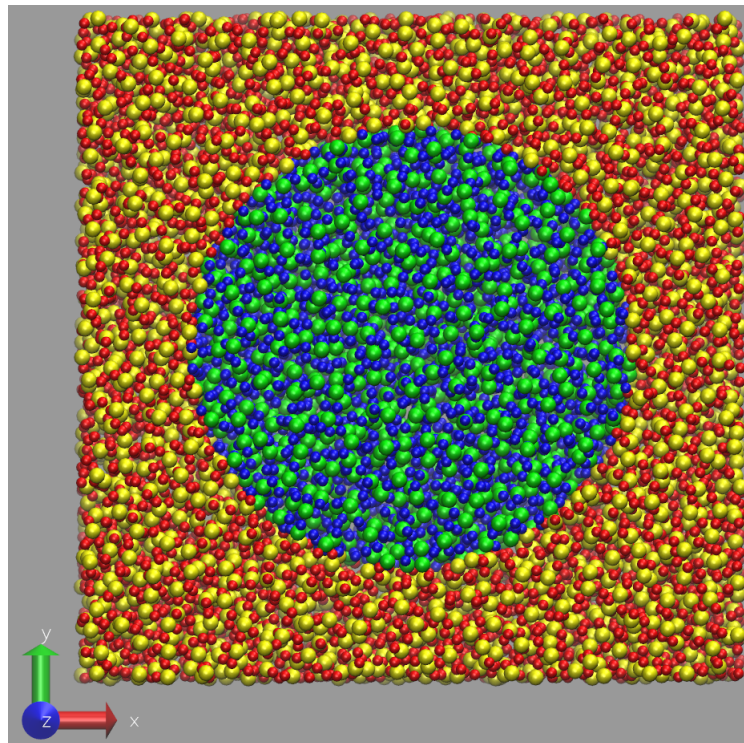
Zunächst wird die Präparierung des Systems erläutert. Im ersten Schritt werden Simulationen von Silica im Bulk durchgeführt, um sicherzustellen, dass das System equilibriert ist. Hierfür konnten die Simulationen aus Kapitel 5 verwendet werden.

Im nächsten Schritt wird ein Wert von  $R_0 \approx 20 \text{ \AA}$  gewählt, sodass die Anzahl der Sauerstoffatome mit Abstand  $R$  zur  $z$ -Achse

$$\sqrt{x^2 + y^2} = R < R_0 \quad (57)$$

genau doppelt so groß ist wie für Silizium. Motivation dahinter ist, dass sich theoretisch  $\text{SiO}_2$  Moleküle bilden könnten, ohne dass Atome übrig bleiben. Daher ist ersichtlich, dass die Werte von  $R_0$  für alle Temperaturen nicht konstant sind. Über alle simulierten Temperaturen gemittelt ergibt sich ein Wert von  $R_0 = (20.1 \pm 0.1) \text{ \AA}$ .

Nachdem  $R_0$  für eine Temperatur ermittelt wurde, wurden alle Atome mit  $R < R_0$  in den mobilen Teil eingruppiert, wobei die Atome mit  $R \geq R_0$  die einschränkende Matrix bilden. Während erstere sich frei bewegen können, werden letztere festgehalten.



**Abbildung 28:** Ansicht von oben auf Silica unter neutralen geometrischen Einschränkungen. Die festgehaltenen Atome sind rot (Sauerstoff) und gelb (Silizium). Die mobilen Atome sind blau (Sauerstoff) und grün (Silizium) dargestellt. Es lässt sich die zylindrische Struktur der Pore erkennen.

Die geometrische Struktur des mobilen Teils ähnelt einem Zylinder, sodass es sich um eine zylindrische Pore handelt, die in Abbildung 28 exemplarisch abgebildet ist.

Vor Datenaufnahme fand eine Equilibrierung statt, die bis zu 10 ns bei den tiefsten Temperaturen betrug. Insgesamt wurden Trajektorien für bis zu 700 ns bei der tiefsten Temperatur erzeugt. Es wurden folgende Temperaturen simuliert: zwischen 2700 K und 3500 K in 100 K Schritten sowie zusätzlich 3800 K, 4100 K, 4400 K, 4700 K, 5000 K, 5500 K, 6000 K, 6500 K und 7000 K.

---

## 6.1 Struktur

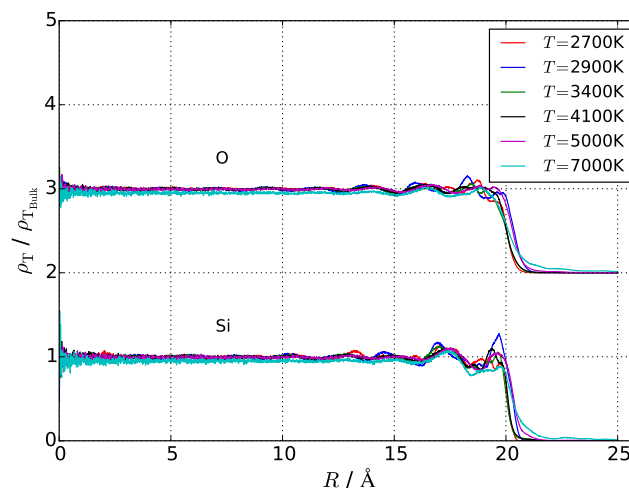
---

Zunächst werden die strukturellen Eigenschaften untersucht. Von besonderem Interesse wird sein, ob sich die mobilen Silicaatome in statischen Observablen von Bulk Silica unterscheiden.

### 6.1.1 Radiale Dichteverteilung

---

Abbildung 29 zeigt die normierte Dichteverteilung der Sauerstoff- und Siliziumatome in der Pore als Funktion des Abstands von der Porenachse  $R$ . Die Kurven sind in erster Näherung flach. Dies ist bei hohen Temperaturen stärker ausgeprägt, was bedeutet, dass keine Dichteveränderungen in der Pore vorliegen. Die Dichte in der Mitte der Pore und am Rand sind gleich. Die kleinen Amplituden der Schwankungen,



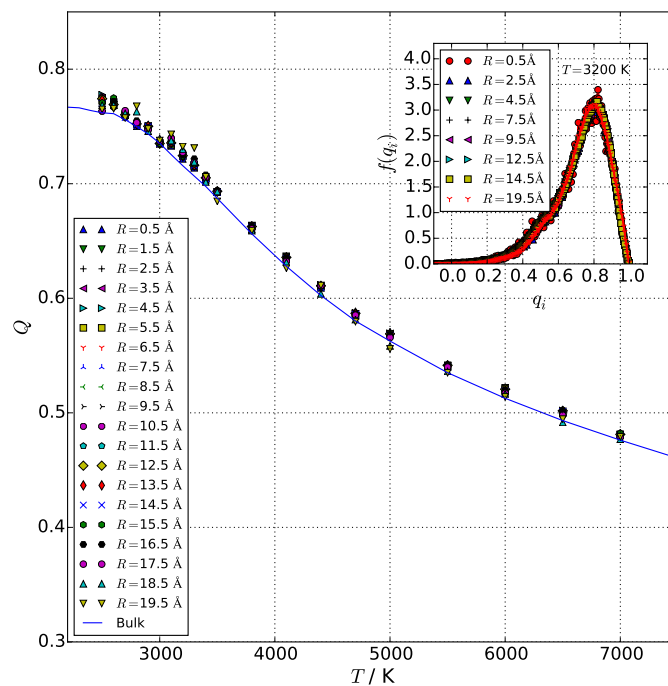
**Abbildung 29:** Dichte der mobilen Silizium- und Sauerstoffatome als Funktion des Abstands von der Porenmitte für verschiedene Temperaturen. Die Dichte ist normiert auf die Bulkdichte. Die Kurven für Sauerstoff sind um +2 in y-Richtung zur besseren Visualisierung verschoben.

welche für  $R > 15$  Å sichtbar sind, resultieren von der statischen Energielandschaft, die von den festgehaltenen Atome der Pore erzeugt wird.[37] Jene werden mit tieferen Temperaturen ausgeprägter, weil die Atome dazu tendieren, in den Minima der potentiellen Energielandschaft stärker lokalisiert zu sein.

### 6.1.2 Tetraedale Ordnung

---

Grafik 30 zeigt den tetraedalen Ordnungsparameter  $Q$  in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  für verschiedene Abstände  $R$  von der Porenmitte. Die blaue durchgezogene Linie sind die Bulkwerte (vergleiche Abschnitt 5.1.2). Es zeigt sich, dass der tetraedale Ordnungsparameter nicht von der Position in der Pore abhängt. Die Unterabbildung zeigt die Verteilung des tetraedalen Ordnungsparameters  $f(q_i)$ , welche ebenfalls nicht von  $R$  abhängt. Dies bedeutet, dass die Struktur der Flüssigkeit unabhängig von der Position in der Pore ist und mit der Struktur des Bulks übereinstimmt. Diese Resultate bestätigen bisherige Arbeiten an Wasser unter neutralen geometrischen Einschränkungen.[37, 38]



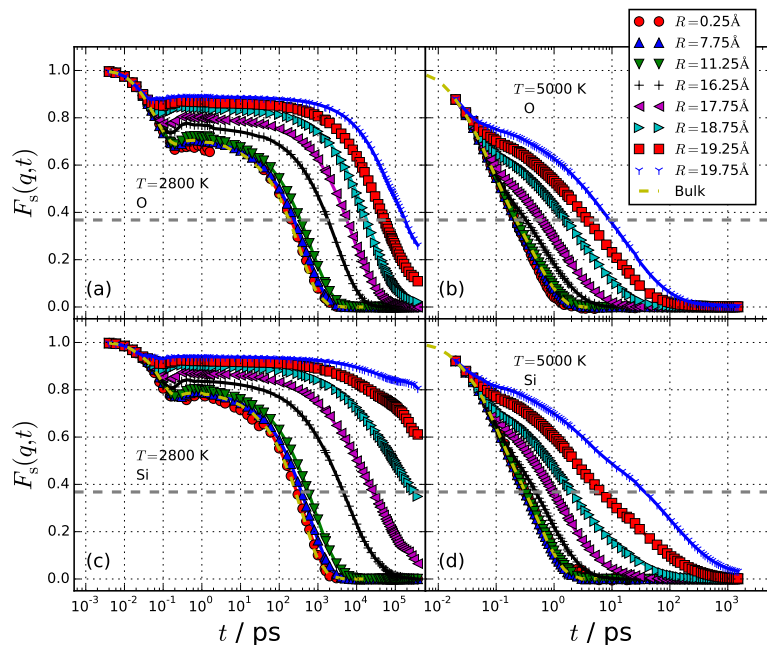
**Abbildung 30:** Tetraedaler Ordnungsparameter  $Q$  über der Temperatur  $T$  für verschiedene Abstände zur Porenmitte. Unterabbildung: Die Verteilung des tetraedalen Ordnungsparameter für  $T = 3200$  K für verschiedene Abstände zur Porenmitte. Da die Kurven für verschiedene Radien allesamt übereinander liegen, ist die Struktur nicht abhängig von der Position in der Pore.

## 6.2 Dynamik

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse für die Dynamik von Silica unter neutralen geometrischen Einschränkungen gezeigt.

### 6.2.1 ISF

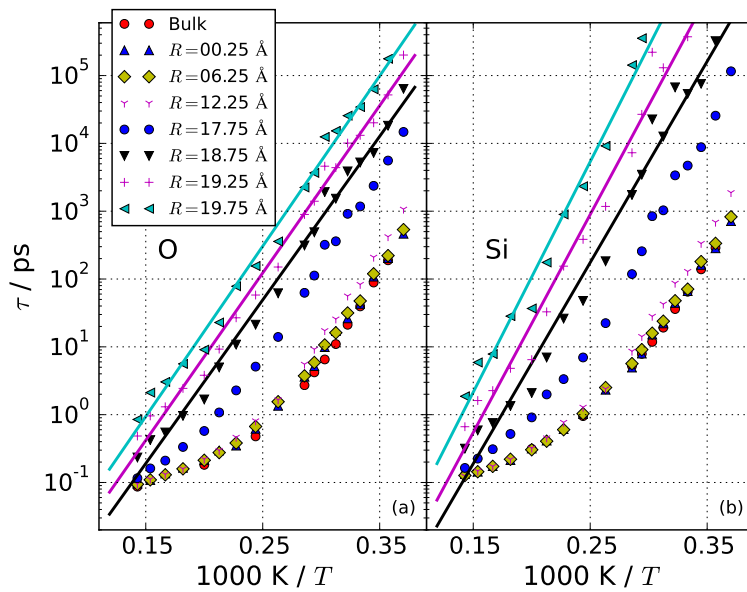
Abbildung 31 zeigt die ISF  $F_s(q, t)$  für verschiedene Abstände zur Porenmitte  $R$  für  $T = 2800$  K und  $T = 5000$  K für Sauerstoff- und Siliziumatome. Die Kurven für Silizium und Sauerstoff sehen qualitativ sehr ähnlich aus. Der Abfall der ISF ist für größere Werte von  $R$  stark verlangsamt, was auf die statische potentielle Energielandschaft - hervorgerufen von den festgehaltenen Wandatomen - zurückzuführen ist. Diese fängt mobile Atome, die sich in der Nähe der Wand befinden, in Minima der potentiellen Energie. Jene gefangenen Atome erzeugen in Folge dessen weniger tiefe potentielle Energieminima, die von der nächsten Schicht an Atomen erfahren wird, etc. Daher ist die Dynamik an der Wand am langsamsten und sie nähert sich dem Bulkverhalten (gelbe gestrichelte Linie) in der Porenmitte an.



**Abbildung 31:** Die ISF  $F_s(q, t)$  für Sauerstoff- und Siliziumatome bei  $T = 2800$  K und  $T = 5000$  K. Die gelbe gestrichelte Linie sind die Bulkdaten. Die horizontale graue gestrichelte Linie markiert den Wert  $\frac{1}{e}$ , der benutzt wird, um die Korrelationszeiten über die Relation  $F_s(q, \tau) = \frac{1}{e}$  zu bestimmen.

Die ISF bei  $T = 5000$  K beginnt den für Glasbildner charakteristischen zweistufigen Abfall bei Annäherung an die Wand auszubilden. Hingegen beginnt das Ausbilden dieser Signatur im Bulk erst bei  $T \approx 3800$  K (vergleiche Abschnitt 5.2.1). Das Plateau des zweistufigen Abfalls ist in (a) und (c) bei  $T = 2800$  K sehr deutlich zu sehen. Es erstreckt sich über mehrere ns für Atome nahe der Wand.

In Abbildung 32 sind die Korrelationszeiten  $\tau$  über der inversen Temperatur für verschiedene Abstände zur Porenmitte  $R$  aufgetragen. Die zwei Teilgrafiken für Sauerstoff- und Siliziumatome sind sehr ähnlich. Für Atome in der Mitte der Pore ist  $\tau$  vergleichbar mit dem Bulkwert (rote Punkte) und steigt mit anwachsendem  $R$  an. Dies stimmt mit den Beobachtungen des langsamer werdenden Abfalls der ISF sichtbar in Abbildung 31 überein. Bei der niedrigsten Temperatur ist die Korrelationszeit beim größten Wert von  $R$  zwei Größenordnungen größer als im Bulk.

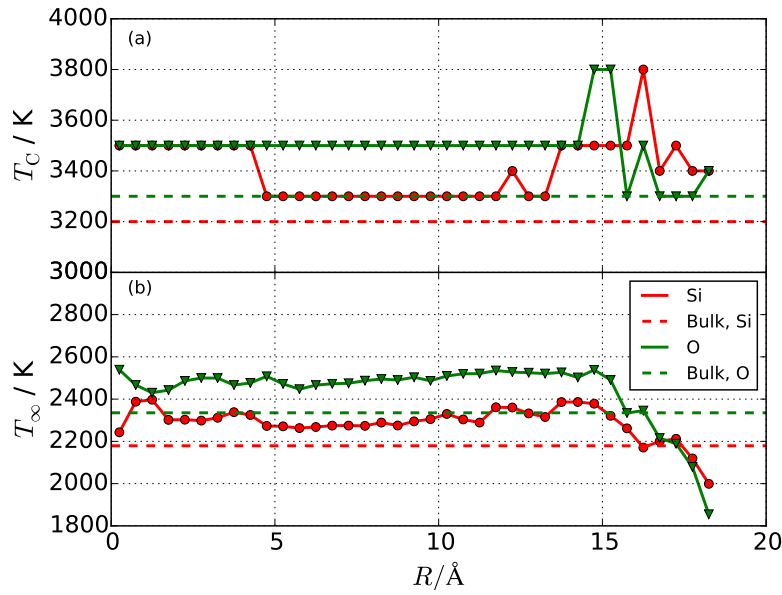


**Abbildung 32:** Korrelationszeit  $\tau$  über der inversen Temperatur für in (a) Sauerstoff- und in (b) Siliziumatome für verschiedene Abstände zur Porenmitte  $R$ . Zum Vergleich sind die Bulkdaten aufgetragen. Die durchgezogenen Linien für  $R \geq 18.75$  Å sind ein Arrhenius Fit nach Gleichung 32.

Die Daten in der Mitte der Pore zeigen den FS Übergang, der ebenso im Bulk beobachtet wurde und bei  $T_C = 3200\text{--}3300$  K auftritt. Das fragile Verhalten kann dadurch erkannt werden, dass sich die Steigung der Kurve mit der Temperatur ändert. Im Gegensatz dazu zeigt sich, dass sich die Kurven am Porenrand sehr gut mit einem Arrhenius Verhalten (Gleichung 32) beschreiben lassen, weil die durchgezogenen Linien in Abbildung 32 ein Fit nach der Arrheniusgleichung 32 sind. Dies bedeutet, dass sich die Flüssigkeit wie ein starker Glasbildner in der Nähe der Porenwand verhält. Die Aktivierungsenergien  $E_A$  für  $R > 18.5$  Å sind im Bereich von 4.8 eV für Sauerstoff und 6.2 eV für Silizium. Der erste Wert ist vergleichbar mit dem Bulkwert im starken Bereich, während letzterer etwas größer als  $E_A \approx 5.1$  eV ist, was für Silica im starken Bereich beobachtet werden konnte. [23, 24, 28, 29, 82, 83]

Dieses Ergebnis von verschiedenen Aktivierungsenergien für die Sauerstoff- und Siliziumatome suggeriert eine dynamische Entkopplung von den Atomarten beim Abkühlen in der Grenzflächenregion. Jedoch sollte diese Schlussfolgerung mit Vorsicht genossen werden, da in räumlich aufgelösten Studien die Statistik deutlich schlechter als im Bulk ist.

Ähnlich wie in Kapitel 5 für Silica im Bulk kann ein FS Übergang für jede Zylinderschale  $R$  bestimmt werden. In Abbildung 33 sind in (a) die FS Übergangstemperatur  $T_C$  und in (b)  $T_\infty$  über  $R$  aufgetragen. Wie aus Abbildung 32 ersichtlich ist das Verhalten für große  $R$  ausschließlich stark, sodass bei diesen Werten auf einen FS Fit verzichtet wurde. In Grafik 33(a) lässt sich erkennen, dass die Übergangstemperatur  $T_C$  nur wenig schwankt und zudem nur geringfügig über dem Bulkwert liegt. Letzteres kann daran liegen, dass im Vergleich zum Bulk lediglich Temperaturen bis 2700 K betrachtet wurden. Folglich liegen im starken Bereich von Silica weniger Datenpunkte vor. Konsistent dazu ist der Verlauf von  $T_\infty$  in Abbildung 33(b). Die Werte liegen meist leicht über den Bulkwerten, jedoch für große  $R$  sogar darunter. Die aus dem FS Fit erhaltenen Energiebarrieren sind in Abbildung 34 über  $R$  aufgetragen. Die Aktivierungsenergien  $E_A$  in (a) zeigen zunächst einen Anstieg mit  $R$ . Je näher sich die Atome an der Wand befinden, desto mehr spüren diese die zeitlich konstante potentielle Energielandschaft der festgehaltenen Atome und die Energiebarriere steigt. Die Daten für Sauerstoff bei  $R > 16$  Å zeigen ein anderes Bild, da  $E_A$  abrupt abfällt. Dieser Effekt geht mit einer Erniedrigung von  $T_C$  einher (vergleiche Abbildung 33). Wenn jedoch  $T_C$  sinkt, so wird der Arrhenius Fit mit weniger Datenpunkten durchgeführt, was zu we-



**Abbildung 33:**  $T_C$  in (a) und  $T_\infty$  in (b) über  $R$ . Die Bulkwerte sind gestrichelt gezeichnet.

niger aussagekräftigen Resultaten führt. Im Gegensatz dazu zeigen die  $E_{\text{VFT}}$  einen klaren Anstieg für größere  $R$ .

Abbildung 35 zeigt die Korrelationszeiten  $\tau$  über der Distanz zur Porenmitte  $R$  für verschiedene Temperaturen  $T$ . Die Kurven für Sauerstoff- sind in (a) und für Siliziumatome in (b) dargestellt. Es lässt sich ein steiler Anstieg der Korrelationszeiten an der Wand erkennen. Dieser lässt sich durch die Funktion

$$\ln\left(\frac{\tau}{\tau_\infty}\right) = a \cdot \exp\left(\frac{R}{\xi_D}\right) \quad (58)$$

beschreiben. Gleichung 58 bedeutet, dass ein doppelt exponentieller Anstieg der Korrelationszeiten  $\tau$  beim Annähern an die Porenwand vorliegt. Grafik 36 zeigt dieses Verhalten nochmals anschaulich. Es ist  $\ln(\ln(\tau/\tau_\infty))$  über  $R$  aufgetragen. Da die Datenpunkte für eine Temperatur  $T$  annähernd eine Gerade bilden, scheint die Wahl der Fitfunktion 58 in Abbildung 35 gerechtfertigt.

Die Längenskala  $\xi_D$  aus Gleichung 58 kann als dynamische Korrelationslänge interpretiert werden. Die Zeit  $\tau_\infty$  ist für eine Pore mit unendlich großem Radius identisch zu der Korrelationszeit im Bulk. Selbst für die verwendete Pore zeigen sich gute Übereinstimmungen wie in Abbildung 37 zu sehen ist. Die Abweichungen bei der niedrigsten betrachteten Temperatur liegen zwischen 20% und 40%, was bedeutet, dass die Korrelationszeiten sich in der gleichen Größenordnung befinden. Jedoch kann gefolgert werden, dass bei diesen niedrigen Temperaturen die Finite-Size Effekte der Porenwand weiterhin vorhanden sind. Es wird erwartet, dass das Verhältnis auf 1 geht, sofern die Pore vergrößert wird.

Dieser doppelt exponentielle Anstieg der Korrelationszeiten  $\tau$  in der Nähe einer neutralen Wand wurde zuerst für LJ Flüssigkeiten von *Scheidler et al.* beobachtet.[42] Jedoch wurde er in der Zwischenzeit für andere Flüssigkeiten[39, 41] inklusive Wasser[37, 38] berichtet.



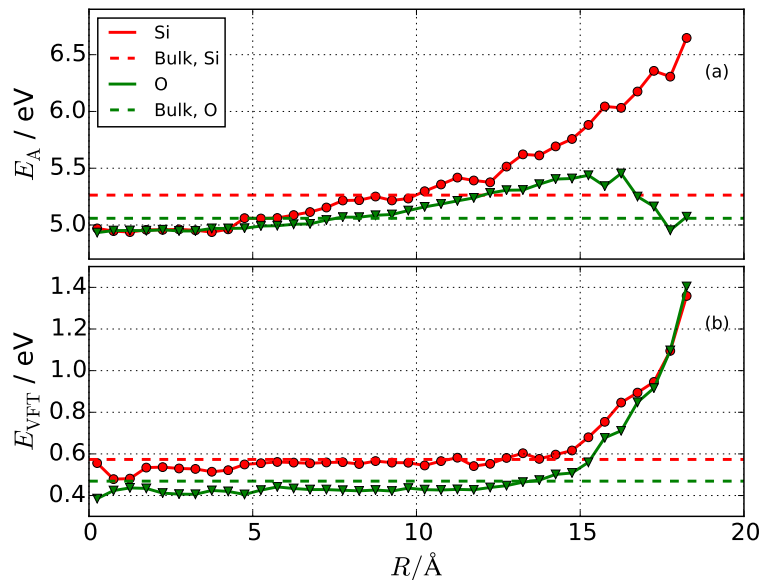


Abbildung 34:  $E_A$  in (a) und  $E_{VFT}$  in (b) über  $R$ . Die Bulkwerte sind gestrichelt gezeichnet.

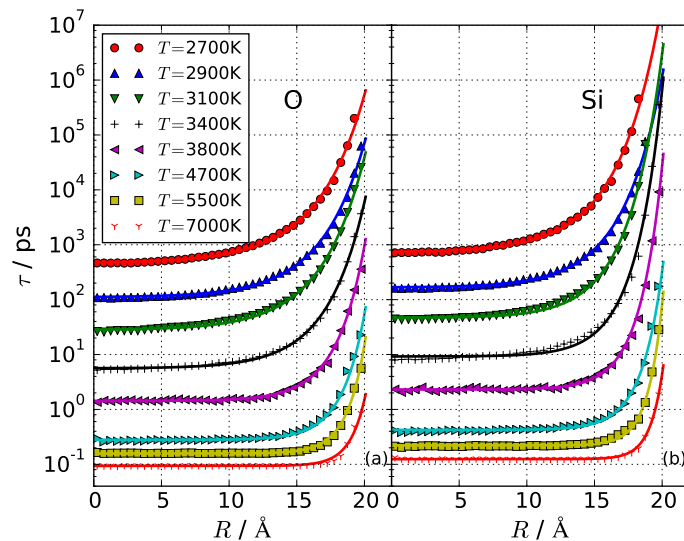
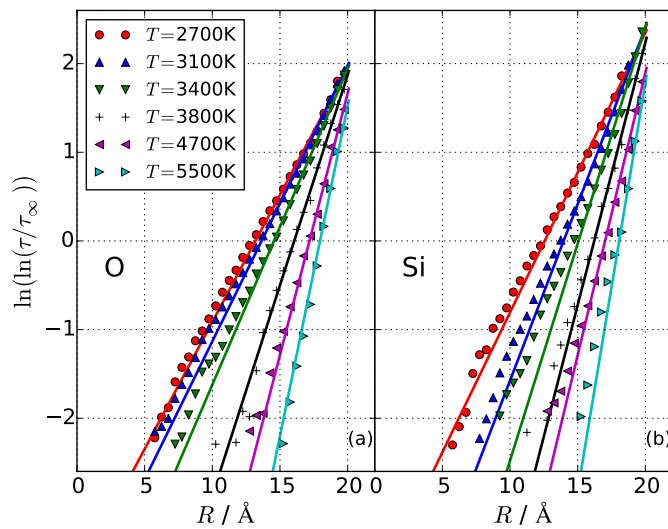
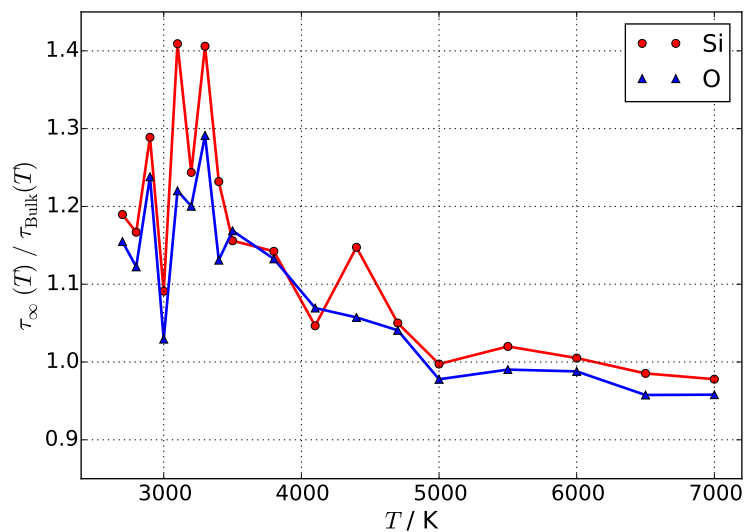


Abbildung 35: Korrelationszeiten  $\tau$  über der Distanz zur Porenmitte  $R$  für Sauerstoff in (a) und Silizium in (b). Die Linien sind ein Fit gemäß Gleichung 58.



**Abbildung 36:**  $\ln(\ln(\tau/\tau_\infty))$  über  $R$  für verschiedene Temperaturen  $T$  und Sauerstoff- in (a) und Siliziumatome in (b). Der doppelt exponentielle Abfall von  $\tau$  wird in diesem Plot deutlich, da die Datenpunkte annähernd Geraden bilden.

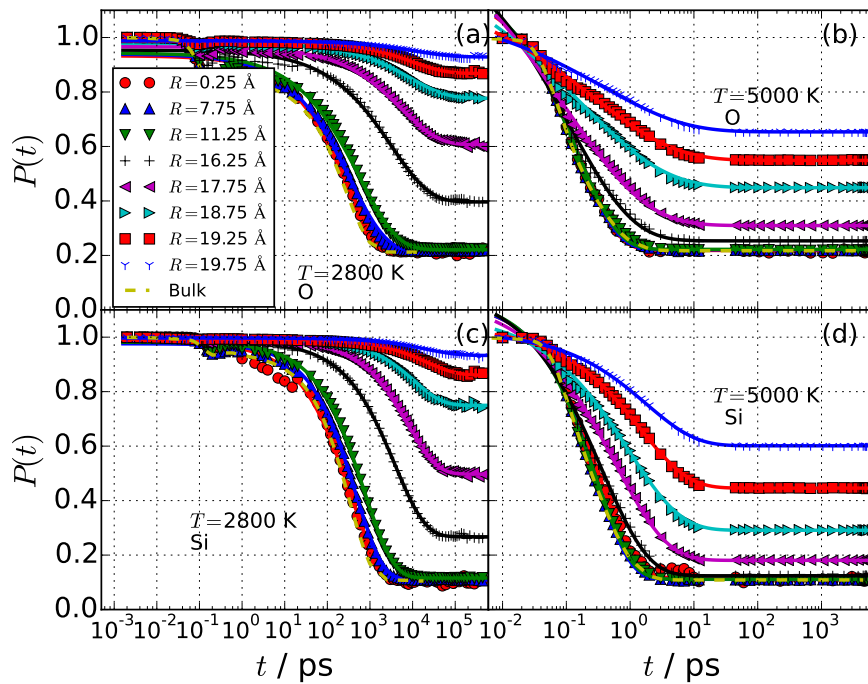


**Abbildung 37:**  $\tau_\infty(T)/\tau_{\text{bulk}}(T)$  über der Temperatur  $T$  für Silizium (rot) und Sauerstoff (blau). Bei hohen Temperaturen ist das Verhältnis nahe 1 und erhöht sich auf etwa 1.2 bei tiefen  $T$ .



## 6.2.2 OF

Im nächsten Schritt wird die strukturelle Längenskala bestimmt. Hierfür wird die OF berechnet. Abbildung 38 zeigt diese bei  $T = 2800\text{ K}$  und  $T = 5000\text{ K}$  für verschiedene Abstände zur Porenmitte  $R$ . Die Kurven für Silizium- und Sauerstoffatome sind bis auf die Tatsache ähnlich, dass das Plateau bei Sauerstoff höher ist, weil doppelt so viele Sauerstoffatome vorliegen. Die durchgezogenen Linien sind ein KWW Fit gemäß Gleichung 36. Während der Fit die Daten für große  $t$  gut erklären kann, ist es unmöglich, den zweistufigen Abfall und die Oszillationen in (a) und (c) bei kurzen Zeiten zu beschreiben. Dies ist jedoch nicht nötig, sofern lediglich der Wert des Plateaus und der Abfall auf jenes im weiteren Verlauf betrachtet wird.



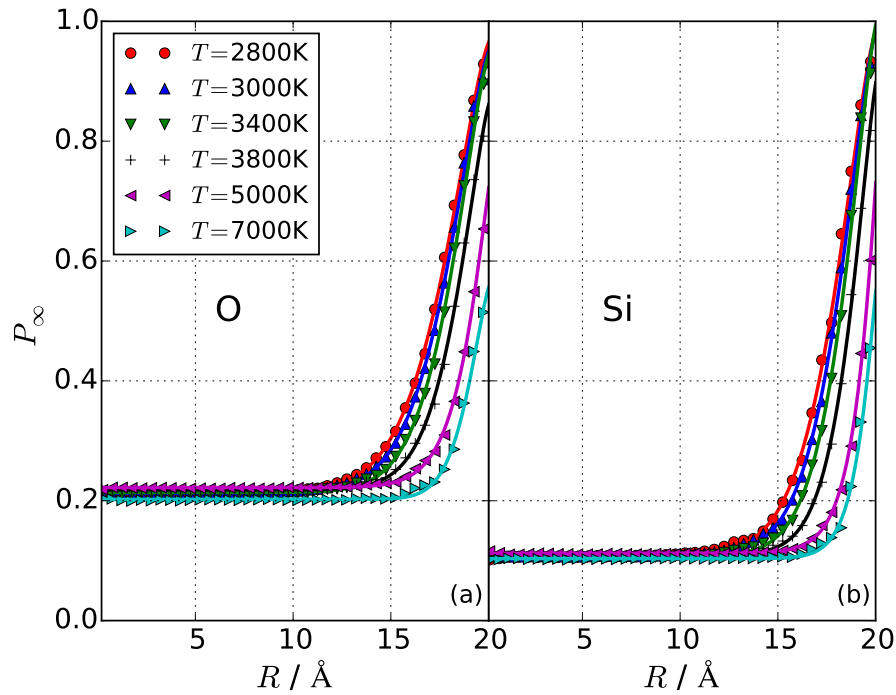
**Abbildung 38:** OF  $P(t)$  bei  $T = 2800\text{ K}$  und  $T = 5000\text{ K}$  für beide Atomsorten. Das Plateau für große  $t$  steigt mit dem Abstand zur der Porenmitte  $R$  an. Die Linien sind ein Fit nach Gleichung 36. Die gelbe Linie sind die Bulkwerte.

Für Atome im Zentrum der Pore ist  $P(t)$  ähnlich wie die gelb gestrichelt dargestellte Bulkkurve. Der Wert des Plateaus  $P_\infty$  steigt mit größer werdendem  $R$  an. Es gibt bevorzugte Plätze in der Nähe der Wand aufgrund der zeitlich konstanten potentiellen Energielandschaft hervorgerufen von den festgehaltenen Wandatomen, wodurch das Plateau ansteigt. Dieser Effekt ist in Einklang mit früheren Studien von LJ Flüssigkeiten in Schlitzsystemen[39, 40, 41] und Wasser in zylindrischen Systemen.[38] Zudem wird dieser Effekt stärker, je näher das Wasser der Porenwand kommt.

Die Änderungen des Wertes des Plateaus  $P_\infty$  mit dem Abstand von der Porenmitte  $R$  ist in Abbildung 39 gezeigt. Aus diesen Kurven kann eine strukturelle Längenskala  $\xi_s$  berechnet werden, indem ein Fit durchgeführt wird, der das räumliche Gegenstück zur KWW Funktion aus Gleichung 36 ist. Die Fitfunktion in Abbildung 39 lautet

$$P_\infty(R) = p_0 + b \cdot \exp\left(\left(\frac{R_0 - R}{\xi_s}\right)^\beta\right) . \quad (59)$$

$R_0$  ist der Radius der Pore. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 39 sind der Fit nach Gleichung 59. Es lässt sich erkennen, dass der Fit die Daten gut beschreiben kann.



**Abbildung 39:**  $P_\infty$  über  $R$  für Sauerstoff in (a) und Silizium in (b) für verschiedene Temperaturen. Die Linien sind ein Fit nach Gleichung 59.

Die Fitparameter sind in Tabellen 8 und 9 für Sauerstoff und Silizium abgebildet. Wie erwartet ist der Parameter  $p_0$  konstant, da dieser ähnlich dem  $\tau_\infty$  für  $\infty$ -große Poren dem Bulkwert des Plateaus entspricht. Die Summe  $p_0 + b$  ist in etwa die Höhe des letzten Datenpunktes bei  $R \approx 20 \text{ \AA}$ , weil in diesem Fall das Argument der Exponentialfunktion 0 ist.

Im Vergleich mit der Literatur zeigt sich, dass manche Forscher einen vollständig exponentiellen Abfall mit  $\beta = 1$  gefittet haben,[39, 40] während andere einen gestreckten exponentiellen Abfall mit Werten von  $\beta$  zwischen 2.8 und 4 verwendet haben.[93] In den hier vorliegenden Daten liegen die Werte für  $\beta$  zwischen 1 und 1.6. Für tiefe Temperaturen ist  $\beta$  größer als für hohe  $T$ , was konsistent mit der Literatur ist.[39, 40] Während KWW Funktionen im Normalfall ein  $\beta < 1$  besitzen, treten hier  $\beta > 1$  auf. Dies bedeutet, dass die Änderungen von hohem zu geringem Überlapp stärker ausgeprägt sind.[93]

Gemäß Gleichung 53 kann aus dem KWW Fit für die OF in Abbildung 38 eine Korrelationszeit  $\tau_{OF}$  berechnet werden. In Abbildungen 40(a) und (b) ist diese Korrelationszeit für verschiedene Temperaturen  $T$  über dem Radius  $R$  aufgetragen. Die Linien sind ein Fit nach Gleichung 58. Es zeigt sich, dass die Fitfunktionen bei tiefen Temperaturen und hohen  $R$  Werten von den Datenpunkten leicht abweichen. Insbesondere bleibt für die niedrigste betrachtete Temperatur  $T = 2700 \text{ K}$   $\tau_{OF}$  ab etwa  $R \approx 18 \text{ \AA}$  konstant und fällt sogar für Sauerstoff mit steigendem  $R$  ab. Ein ähnliches Verhalten lässt sich in Grafiken 40(c) und (d) erkennen, in denen  $\ln(\ln(\tau_{OF}/\tau_\infty))$  über  $R$  aufgetragen ist. Während sich im Falle der ISF in Abbildung 36 die Datenpunkte sehr gut durch Geraden beschreiben lassen, ist dies für die OF nicht in diesem Maße der Fall. Für hohe  $T$  und große  $R$  können die Daten gut durch eine Gerade beschrieben werden, während für niedrige Temperaturen und kleine Werte von  $R$  leichte Abweichungen vom Fit in den Datenpunkten beobachtet werden können.

Es gibt zwei mögliche Erklärungen, warum die Korrelationszeiten in Abbildungen 40(a) und (b) bei tiefen Temperaturen beim Annähern an die Wand nicht so stark ansteigen wie im Falle der Korrelationszeit  $\tau$  aus der ISF. Erstens kann es an der Definition von  $\tau_{OF}$  aus Gleichung 53 liegen. Da  $P_\infty$  für steigende  $R$  anwächst, muss die OF von 1 nur geringfügig fallen. Gilt beispielsweise  $P_\infty \approx 0.9$ , was für  $R > 19 \text{ \AA}$

| $T$ in K | $p_0$ | $b$   | $\xi_s$ in Å | $\beta$ |
|----------|-------|-------|--------------|---------|
| 2700     | 0.211 | 0.779 | 3.495        | 1.597   |
| 2800     | 0.212 | 0.757 | 3.074        | 1.473   |
| 2900     | 0.208 | 0.760 | 2.858        | 1.400   |
| 3000     | 0.212 | 0.742 | 2.887        | 1.481   |
| 3100     | 0.210 | 0.759 | 2.993        | 1.564   |
| 3200     | 0.211 | 0.753 | 2.687        | 1.471   |
| 3300     | 0.212 | 0.770 | 2.857        | 1.584   |
| 3400     | 0.214 | 0.737 | 2.571        | 1.469   |
| 3500     | 0.216 | 0.717 | 2.500        | 1.490   |
| 3800     | 0.218 | 0.650 | 2.229        | 1.424   |
| 4100     | 0.219 | 0.657 | 2.026        | 1.355   |
| 4400     | 0.222 | 0.628 | 1.951        | 1.372   |
| 4700     | 0.223 | 0.556 | 1.824        | 1.355   |
| 5000     | 0.222 | 0.517 | 1.543        | 1.208   |
| 5500     | 0.222 | 0.498 | 1.594        | 1.309   |
| 6000     | 0.218 | 0.475 | 1.509        | 1.256   |
| 6500     | 0.209 | 0.454 | 1.574        | 1.392   |
| 7000     | 0.202 | 0.360 | 1.523        | 1.446   |

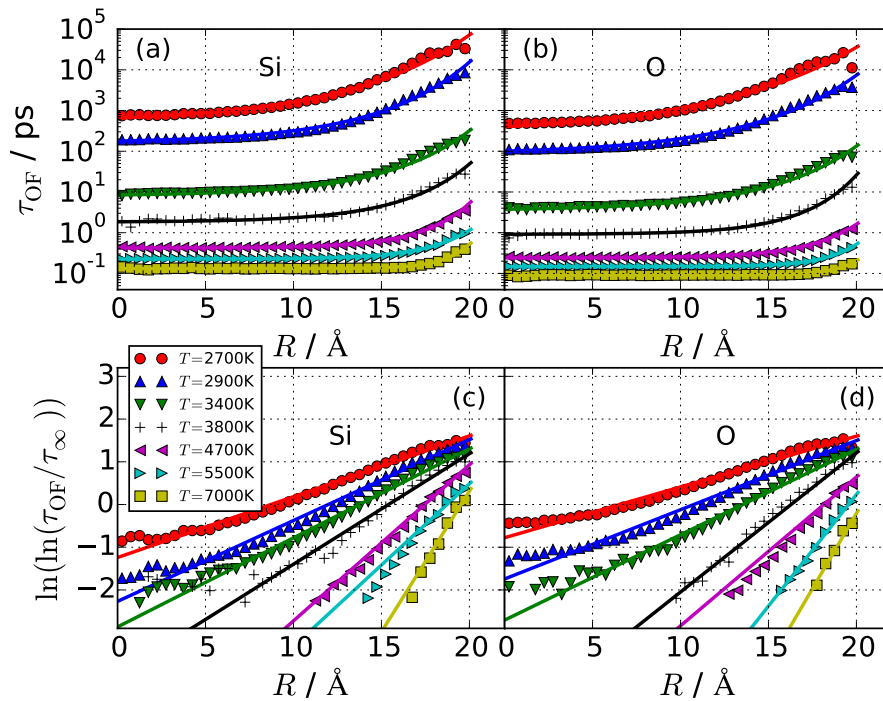
**Tabelle 8:** Werte des Fits von Gleichung 59 für Sauerstoffatome wie in Abbildung 39 zu sehen ist.

bei tiefen Temperaturen der Fall ist, so fällt die OF in der Zeit  $\tau_{\text{OF}}$  lediglich auf den Wert 0.937 ab (vergleiche Abbildung 38). Im Vergleich dazu muss  $P(\tau_{\text{OF}})$  auf etwa 0.62 abfallen, sofern  $P_\infty = 0.4$  gilt. Zweitens wird zur eindeutigen Bestimmung von  $\tau_{\text{OF}}$  der Wert des Plateaus  $P_\infty$  benötigt. Ob  $P(t)$  für große  $t$  bereits auf ein Plateau gelaufen ist, ist insbesondere dann schwer festzustellen, wenn der Abfall wie beispielsweise am Rand relativ gering ist. Ferner müssen  $10\tau_{\text{OF}}$ , besser  $100\tau_{\text{OF}}$ , simuliert werden, um eine gute Statistik für die OF  $P(t)$  zu erhalten und gleichzeitig sichere Aussagen über das Plateau treffen zu können. Ob Letzteres bei  $T \leq 2800$  K der Fall ist, lässt sich nicht abschließend beurteilen, da die hierfür notwendigen Simulationszeiten von mehreren  $\mu\text{s}$  die Rechenkapazitäten übersteigen.

Zusätzlich sollte angemerkt werden, dass eine Auftragung von  $\tau_{\text{OF}}$  über der inversen Temperatur  $1/T$  für einen gegebenen Radius  $R$  über die bereits vorgestellten Ergebnisse für  $\tau$  aus der ISF hinaus keine weiteren Erkenntnisse liefert, weshalb an dieser Stelle darauf verzichtet wird.

| $T$ in K | $p_0$ | $b$   | $\xi_s$ in Å | $\beta$ |
|----------|-------|-------|--------------|---------|
| 2700     | 0.108 | 0.927 | 3.145        | 1.550   |
| 2800     | 0.108 | 0.881 | 2.798        | 1.500   |
| 2900     | 0.107 | 0.870 | 2.568        | 1.382   |
| 3000     | 0.108 | 0.884 | 2.542        | 1.477   |
| 3100     | 0.107 | 0.883 | 2.731        | 1.587   |
| 3200     | 0.107 | 0.887 | 2.366        | 1.449   |
| 3300     | 0.107 | 0.927 | 2.506        | 1.519   |
| 3400     | 0.107 | 0.896 | 2.224        | 1.428   |
| 3500     | 0.108 | 0.889 | 2.105        | 1.420   |
| 3800     | 0.110 | 0.801 | 1.835        | 1.373   |
| 4100     | 0.110 | 0.805 | 1.706        | 1.360   |
| 4400     | 0.112 | 0.752 | 1.706        | 1.492   |
| 4700     | 0.112 | 0.721 | 1.389        | 1.264   |
| 5000     | 0.112 | 0.660 | 1.106        | 1.093   |
| 5500     | 0.113 | 0.622 | 1.250        | 1.277   |
| 6000     | 0.111 | 0.501 | 1.341        | 1.407   |
| 6500     | 0.107 | 0.515 | 1.276        | 1.431   |
| 7000     | 0.103 | 0.473 | 1.034        | 1.169   |

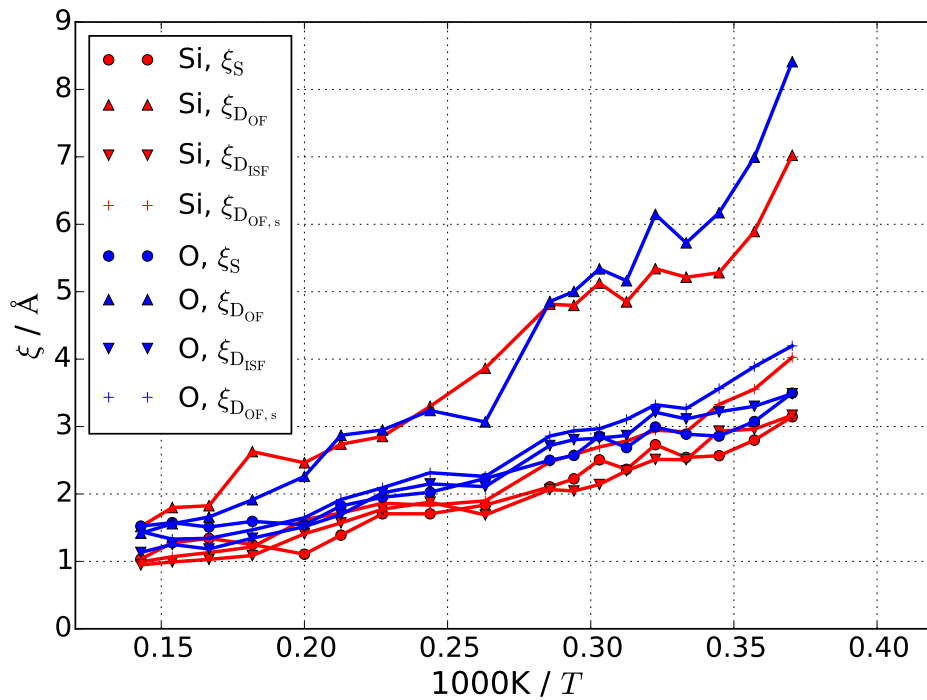
**Tabelle 9:** Werte des Fits von Gleichung 59 für Siliziumatome wie in Abbildung 39 zu sehen ist.



**Abbildung 40:** Korrelationszeiten  $\tau$  über der Distanz zur Porenmitte  $R$  für Sauerstoff in (a) und Silizium in (b). Die Linien sind ein Fit gemäß Gleichung 58. In(c) und (d) ist  $\ln(\ln(\tau_{OF}/\tau_{\infty}))$  über  $R$  für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Die Linien sind ein Fit gemäß Gleichung 58.

## Eigenteil der OF

Für den Eigenteil der OF lassen sich ähnlich wie für die beiden vorangegangenen Observablen, der ISF und der OF, die Korrelationszeiten für eine Temperatur in einem Zylinderschalensegment bestimmen. Bei Auftragung von  $\tau_{\text{OF}_S}$  über dem Radius  $R$  lässt sich wiederum ein doppelt exponentieller Anstieg der Korrelationszeiten bei ansteigendem  $R$  erkennen und eine Korrelationslänge  $\xi_{\text{D}_{\text{OF},S}}$  erhalten. Da  $P_s(t)$  auf einen Wert nahe 0 abfällt,<sup>5</sup> ergeben sich die soeben besprochenen Problematiken zur Bestimmung der Korrelationszeit nicht.



**Abbildung 41:** Die vier Korrelationslängen  $\xi$  sind über der inversen Temperatur für Sauerstoff (blau) und Silizium (rot) aufgetragen. Die Datenpunkte der strukturellen Korrelationslänge sind als Punkte gekennzeichnet, während im Falle der dynamischen Korrelationslänge Dreieck nach oben für die OF, Dreieck nach unten für die ISF und das Pluszeichen für den Eigenteil der OF gilt. Es zeigt sich, dass sich  $\xi_{\text{D}_{\text{OF}}}$  von den anderen entkoppelt und viel stärker mit fallender Temperatur ansteigt.

Die 4 verschiedenen in Kapitel 6 bisher erhaltenen Korrelationslängen  $\xi$  sind in Abbildung 41 über der inversen Temperatur aufgetragen. Es zeigt sich, dass die strukturelle Korrelationslänge  $\xi_S$  sowie die beiden dynamischen Korrelationslängen  $\xi_{\text{D}_{\text{ISF}}}$  und  $\xi_{\text{D}_{\text{OF},S}}$  für beide Atomsorten nahezu einheitlich verlaufen. Mit sinkender Temperatur steigen die Korrelationszeiten von etwa  $1 \text{ \AA}$  bei  $T = 7000 \text{ K}$  auf bis zu  $3.5 \text{ \AA}$  bei  $T = 2700 \text{ K}$  an, was in etwa dem Sauerstoff-Sauerstoff und Silizium-Silizium Abstand im Bulk entspricht. Im Gegensatz dazu zeigt die dynamische Längenskala  $\xi_{\text{D}_{\text{OF}}}$  einen deutlich steileren Anstieg bei sinkender Temperatur  $T$ . Die Korrelationslängen  $\xi_{\text{D}_{\text{OF}}}$  betragen etwa das Doppelte. Ferner ergibt sich, dass die Längenskalen für Sauerstoffatome (blau) leicht größer als für Siliziumatome (rot) sind.

Die Studien an LJ Systemen zeigten eine Entkopplung von dynamischer und struktureller Längenskala. Sofern  $\xi_S$  und  $\xi_{\text{D}_{\text{OF}}}$  betrachtet werden, kann in diesem Fall ebenso von einer Entkopplung gesprochen

<sup>5</sup> Genauer gesagt auf den Wert, der durch das Verhältnis von Kugel mit Radius  $r_p$  zu freiem Volumen der Atome in der Pore gegeben ist und welcher etwa  $5 \cdot 10^{-5}$  beträgt.

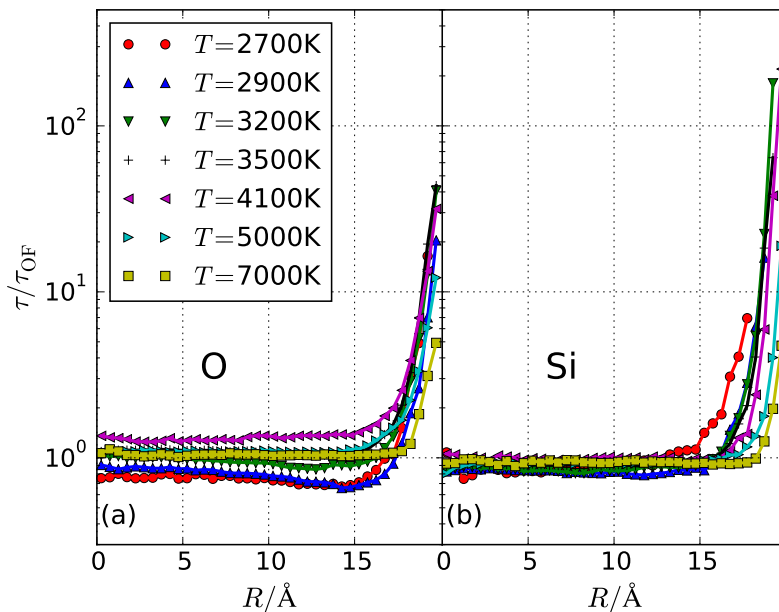
werden. Auf der anderen Seite zeigen die beiden anderen dynamischen Längenskalen  $\xi_{\text{D}_{\text{ISF}}}$  und  $\xi_{\text{D}_{\text{OF},\text{S}}}$  keinerlei Entkopplung von der strukturellen Längenskala.

Um Entkopplung bestimmen zu können, wurden von Forschern verschiedene Ansätze verwendet. *Bertier et al.* fanden, dass die dynamische Längenskala viel größer als die strukturelle ist. Zudem hat die dynamische Längenskala ein Maximum bei einer Temperatur etwas über der Modenkopplungstemperatur  $T_{\text{M}}$ . [39] Im Gegensatz dazu konnten *Kob et al.* klare Abweichungen vom Bulkverhalten für die Dynamik erkennen, während dies für die statischen Eigenschaften nicht der Fall war. [41] Jedoch kann keine dieser Beobachtungen auf Silica angewendet werden.

Es scheint, dass die Längenskalen weder vom FS Übergang in Bulk Silica bei  $T_{\text{C}} \approx 3300\text{K}$  noch von der Modenkopplungstemperatur  $T_{\text{M}} \approx 3300\text{K}$  [23, 28], die bei der gleichen Temperatur liegt, tangiert werden. Dies ist erstaunlich, weil im starken Bereich zu erwarten gewesen wäre, dass Längenskalen konstant sind, da sich die Aktivierungsenergie  $E_{\text{A}}$  nicht ändert. Daher sollte die Längenskala einer CRR unabhängig von der Temperatur sein. Anscheinend sind die Ausmaße der Pore nicht groß genug, um genügend große Regionen zu erlauben, in denen die Dynamik in keinsten Weise von der Einschränkung beeinträchtigt wird.

Für den Vergleich der Daten mit den LJ Systemen sollte beachtet werden, dass in den LJ Systemen keine (langreichweitige) Coulombkräfte wie in Silica oder auch Wasser vorliegen. Dies ist insofern relevant, als dass der Effekt der Wand dadurch viel stärker mit dem Abstand abfällt. Das LJ Potential fällt mit  $1/r^6$  ab, während das elektrostatische Potential nur mit  $1/r$  abfällt.

Um das unterschiedliche Verhalten von  $\xi_{\text{D}_{\text{OF}}}$  und  $\xi_{\text{D}_{\text{ISF}}}$  näher zu untersuchen, ist in Abbildung 42 das Verhältnis  $\tau/\tau_{\text{OF}}$  für verschiedene Temperaturen über dem Radius  $R$  aufgetragen. In der Mitte der Pore ist sowohl für Sauerstoffatome in (a) als auch für Siliziumatome in (b) das Verhältnis in etwa 1. Jedoch findet für  $R > 15\text{Å}$  ein starker Anstieg statt. Im Falle von Sauerstoff sind die Korrelationszeiten entnommen von der ISF etwa 40 mal größer als aus der OF. Für Silizium erreicht das Verhältnis sogar Werte von 200.



**Abbildung 42:**  $\tau/\tau_{\text{OF}}$  über dem Radius  $R$  für verschiedene Temperaturen. Während für kleine  $R$  das Verhältnis nahe 1 ist, steigt es beim Annähern an die Wand auf bis zu 200 für Silizium in (b) an.

Dieses Verhältnis erklärt, warum die dynamische Korrelationslänge für die OF viel größer als die der ISF ist. Da die Korrelationszeiten  $\tau$  der ISF in der Nähe der Wand stärker als die der OF ansteigen, wird

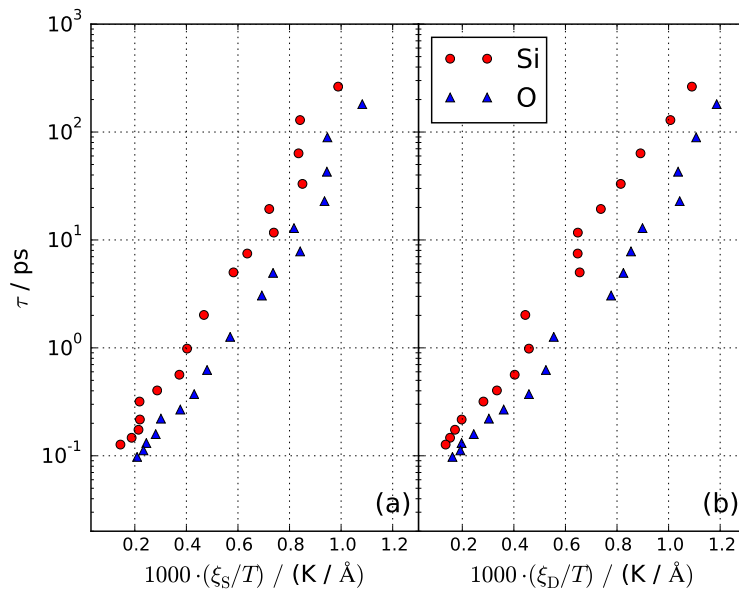
lediglich ein kleines  $\Delta R$  benötigt, sodass der Logarithmus der Korrelationszeit um den Faktor  $e$  steigt. Auf der anderen Seite ist dieses  $\Delta R$  für die OF größer, da die Werte nicht so stark anwachsen. Letztendlich lässt sich  $\Delta R$  als  $\xi$  identifizieren, da dies die Definition von  $\xi$  aus Gleichung 58 ist.

Warum sich jetzt aber die beiden Observablen so unterschiedlich verhalten, kann mitunter darauf zurückgeführt werden, dass die ISF inkohärent ausgewertet wird, wobei die OF kohärent ist. Die Definition aus Gleichung 24 für die ISF ist eine 2-Punkt Korrelation. Es wird ein Atom zu zwei unterschiedlichen Zeiten betrachtet. Dahingegen ist die OF definiert in Gleichung 25 eine 4-Punkt Korrelation, da die Korrelation von einem Atom zu allen anderen betrachtet wird. Der Eigenteil der OF wiederum ist eine 2-Punkt Korrelation und verhält sich ähnlich wie die ISF (vergleiche Abbildung 41).

Es wurde bereits diskutiert, dass die Korrelationszeiten  $\tau_{\text{OF}}$  bei tiefen Temperaturen einer gewissen Unsicherheit unterliegen, da das Plateau nicht eindeutig erkennbar ist. Dies betrifft jedoch nur Temperaturen  $T \leq 2800 \text{ K}$  und somit die letzten beiden Datenpunkte aus Abbildung 41. Werden diese beiden vernachlässigt, so zeigt sich trotzdem, dass die dynamische Längenskala der OF  $\xi_{\text{DOF}}$  in etwa doppelt so groß wie die anderen Längenskalen im resultierenden Temperaturbereich sind.

Somit lässt sich zusammenfassen, dass inkohärente Observablen sich ähnlich verhalten und deren dynamische Längenskala sich von der strukturellen nicht unterscheidet. Die kohärente Observable hingegen zeigt einen deutlich stärkeren Anstieg der dynamischen Längenskala mit abnehmender Temperatur.

In Abbildung 43 ist die Korrelationszeit aus dem Bulk  $\tau$  über dem Verhältnis aus struktureller Längenskala  $\xi_{\text{S}}$  und Temperatur  $T$  in (a) und dynamischer Längenskala  $\xi_{\text{D}_{\text{ISF}}}$  und Temperatur  $T$  in (b) aufgetragen. Zur besseren Visualisierung ist die  $x$ -Achse mit einem Wert von 1000 multipliziert. An den



**Abbildung 43:** Korrelationszeiten  $\tau$  für Bulk Silica über dem Verhältnis aus struktureller Längenskala  $\xi_{\text{S}}$  und Temperatur  $T$  in (a) und dynamischer Längenskala  $\xi_{\text{D}_{\text{ISF}}}$  und Temperatur  $T$  in (b). Die  $x$ -Achse ist zur besseren Darstellung mit dem Faktor 1000 multipliziert.

Daten wurde folgender Fit gemäß Gleichung 60 durchgeführt.

$$\ln(\tau) = a \cdot \frac{\xi(T)^\gamma}{T} + b \quad (60)$$

Die Resultate sind in Tabelle 10 zu finden. Es zeigt sich, dass  $\gamma \approx 1$  für Silizium gilt. Für Sauerstoff jedoch



| Atomart | $\xi$               | $\gamma$        |
|---------|---------------------|-----------------|
| O       | $\xi_{\text{DISF}}$ | $1.86 \pm 0.30$ |
| Si      | $\xi_{\text{DISF}}$ | $0.99 \pm 0.19$ |
| O       | $\xi_{\text{S}}$    | $1.46 \pm 0.38$ |
| Si      | $\xi_{\text{S}}$    | $0.92 \pm 0.26$ |

**Tabelle 10:** Werte für den Exponenten  $\gamma$  aus Gleichung 60

kann der Wert von  $\gamma$  im Falle der dynamischen Längenskala aus der ISF mit etwa 2 genähert werden, wohingegen im Falle der strukturellen Längenskala  $\gamma \approx 1.5$  gilt. Silizium zeigt sowohl für die strukturelle als auch für die dynamische Längenskala einen Wert von  $\gamma \approx 1$ . Physikalisch kann  $\gamma$  als Exponent  $\Theta$  aus der RFOT Theorie interpretiert werden, sodass dieser die fraktale Dimension der CRR angibt. Der Fall  $\gamma = 2$  bedeutet, dass sich sphärische Tropfen bilden können, was anscheinend für Sauerstoff und  $\xi_{\text{DISF}}$  der Fall ist. Für ein VFT Verhalten ist  $\gamma = d/3 = 1.5$  zu erwarten, [79] welches im Falle von Sauerstoff und  $\xi_{\text{S}}$  gut passt.  $\gamma \approx 1$  liegt für Silizium vor. Dies würde anschaulich bedeuten, dass sich eine eindimensionale Kette zu einer CRR bildet.

Letztendlich lässt sich aufgrund der vorliegenden Daten keine genaue Aussage über den Exponenten  $\Theta$  aus der RFOT Theorie machen, weil zum einen die Werte von  $\gamma$  für die verschiedenen Atomarten und Längenskalen variieren und zudem die Unsicherheit von  $\gamma$  aus dem Fit recht groß ist.

Auf der anderen Seite ist diese Erkenntnis konsistent mit den bisherigen Resultaten, da die Längenskalen in Silica keinen relevanten Einfluss auf Energiebarrieren und die Glasdynamik haben.

Im bisherigen Verlauf wurde die Dynamik isotrop betrachtet. Es war irrelevant, in welcher Raumrichtung Bewegung stattfand. Während dieser Ansatz im Bulk gerechtfertigt ist, da es keine Vorzugsrichtung gibt, sieht dies im Falle der neutralen geometrischen Einschränkung anders aus. Mobile Atome direkt an der Porenwand können sich effektiv nur in einem 3-dimensionalen Halbraum bewegen, da die Porenwand ein Hindernis darstellt. In Zylinderkoordinaten  $(\rho, \phi, z)$  ausgedrückt kann Bewegung beispielsweise an der Wand nur in  $-\vec{e}_\rho$  Richtung geschehen, da in  $+\vec{e}_\rho$  Richtung die Wand ist. Daher ist zu erwarten, dass die Dynamik in allen drei Raumrichtungen unterschiedlich ist.

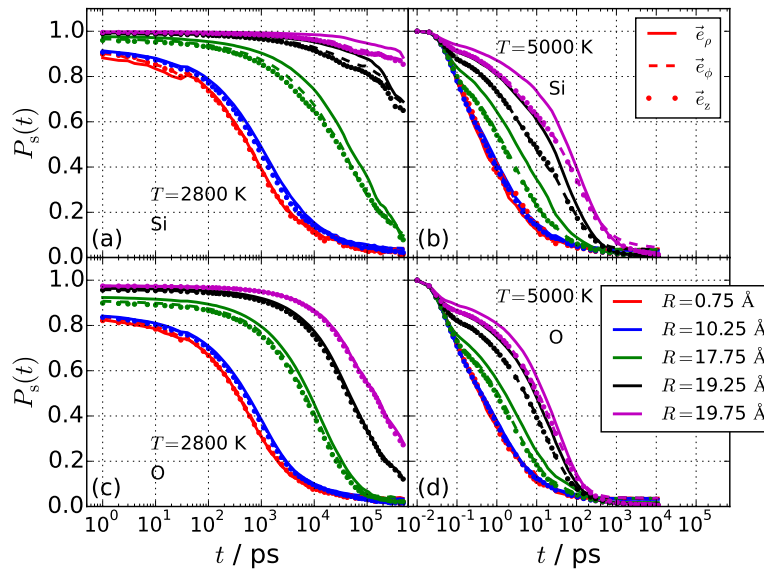
Abbildung 44 zeigt den in Zylinderkoordinaten  $(\rho, \phi, z)$  richtungsaufgelösten Eigenteil der OF. Während im isotropen Fall unterschieden wird, ob ein Atom in der Zeit  $t$  eine Kugel mit Radius  $r_p$  verlassen hat, wird im richtungsaufgelösten Fall der Betrag der Projektion der zurückgelegten Strecke auf einen Einheitsvektor mit  $\hat{r}_p = r_p/\sqrt{3} = 0.577 \text{ \AA}$  verglichen.<sup>6</sup> Die roten Kurven für Atome im Inneren der Pore mit  $R = 0.75 \text{ \AA}$  liegen allesamt aufeinander, sodass hier keine Entkopplung der richtungsaufgelösten Dynamik stattfindet. Dies ist zu erwarten, da die Effekte der Porenwand hier keine Rolle spielen. Die blauen Kurven,  $R = 10.25 \text{ \AA}$ , bei  $T = 2800 \text{ K}$  in (a) und (c) zeigen, dass die Dynamik entlang  $\vec{e}_\rho$  etwas langsamer ist. Direkt an der Wand für  $R = 19.75 \text{ \AA}$  ist dieser Effekt besonders stark ausgeprägt. Die Bewegung in  $\vec{e}_z$  und  $\vec{e}_\phi$  Richtung ist in etwa gleich schnell.

In  $\vec{e}_z$  Richtung können die Atome sich parallel zur Wand bewegen und somit wird die Bewegung nur durch andere mobile Atome behindert.  $\vec{e}_\phi$  steht parallel zur Porenwand. Aufgrund der Krümmung der Porenwand schneidet  $\vec{e}_\phi$  diese jedoch früher oder später. Folglich kann ein Atom sich nur eine gewisse Distanz in  $\vec{e}_\phi$  Richtung ohne auf festgehaltene Atome zu treffen fortbewegen. Sobald dies der Fall ist, wird die Dynamik entlang dieser Richtung verlangsamt. Anscheinend ist dieser Aspekt hier irrelevant, da Bewegungen im Bereich von  $\hat{r}_p = 0.577 \text{ \AA}$  detektiert werden. Am langsamsten ist die Dynamik entlang  $\vec{e}_\rho$ , weil hier nur Bewegung in  $-\vec{e}_\rho$  Richtung für Atome an der Wand möglich ist.

Ähnliche Resultate ergeben sich, wenn die Korrelationszeiten  $\tau_{\text{OF}_s}$  über der inversen Temperatur wie in Abbildung 45 aufgetragen werden.

<sup>6</sup>  $\hat{r}_p$  wurde so gewählt, weil  $|(\hat{r}_p, \hat{r}_p, \hat{r}_p)| = r_p$  gilt.





**Abbildung 44:** Zerlegung des Eigenteils der OF  $P_s(t)$  für zwei Temperaturen  $T = 2800$  K und  $T = 5000$  K und verschiedene Radien  $R$ . Die Kurven in  $\vec{e}_\rho$  Richtung sind durchgezogen, in  $\vec{e}_\phi$  gestrichelt und in  $\vec{e}_z$  gepunktet dargestellt. Während in der Porenmitte die drei Richtungen gleich schnell abfallen, zeigen sich für große  $R$  Abweichungen. In  $\vec{e}_\rho$  Richtung ist der Abfall am langsamsten. Für die niedrigere Temperatur  $T = 2800$  K ist dieser Effekt stärker ausgeprägt.

In der Mitte der Pore bei  $R = 0.75 \text{ \AA}$  in Abbildungen 45(a) und (d) ist die Korrelationszeit für alle Richtungen identisch, ebenso für  $R = 10.25 \text{ \AA}$  in (b) und (e). Direkt an der Wand in (c) und (f) zeigen sich jedoch leichte Abweichungen und es lässt sich klar erkennen, dass die Bewegung in  $\vec{e}_\phi$  Richtung am schnellsten ist, gefolgt von  $\vec{e}_z$  und  $\vec{e}_\rho$ . Ferner sind die Abweichungen in der Korrelationszeit für verschiedene Richtungen gering. Häufig liegt der Unterschied bei einem Faktor kleiner 2.

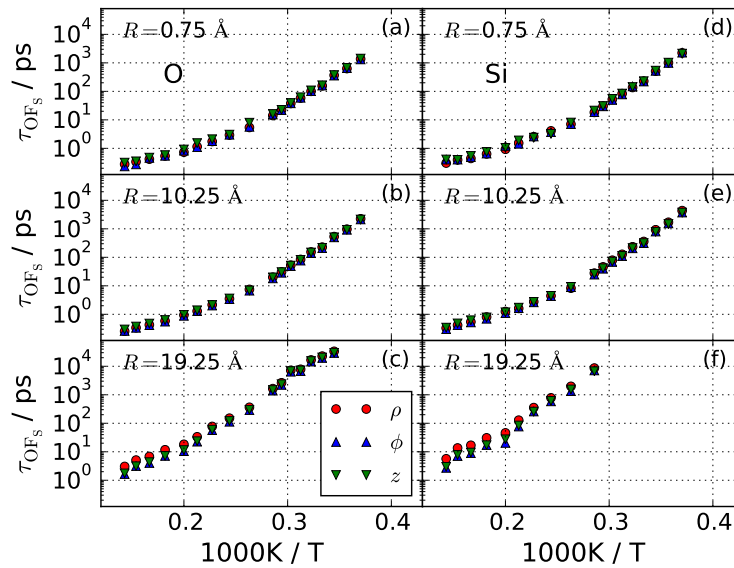
Dass die Dynamik an der Wand in  $\vec{e}_\rho$  Richtung am langsamsten ist, wurde bereits diskutiert. Die leicht schnellere Relaxation in  $\vec{e}_\phi$  Richtung als in  $\vec{e}_z$  Richtung lässt sich damit erklären, dass in  $\vec{e}_\phi$  Richtung die Pore gewölbt ist und somit mehr Struktur besitzt. Daher ist es wahrscheinlicher, dass entlang dieser Richtung weitere lokale Energieminima vorliegen, die eine schnellere Relaxation begünstigen.

### 6.2.3 Van-Hove Korrelationsfunktion

Zur weiteren Analyse der Mechanismen der strukturellen Relaxation wird der Eigenteil der van-Hove Korrelationsfunktion betrachtet. Abbildung 46 zeigt  $4\pi r^2 G_s(r, t)$  innerhalb Zylinderringe mit verschiedenen Radien für  $T = 5000$  K nach etwa 15 Korrelationszeiten in (a) und für  $T = 3200$  K nach etwa zwei Korrelationszeiten in (b). Es sollte beachtet werden, dass die Werte von  $t$  für die verschiedenen Ringe unterschiedlich sind, weil  $\tau$  sich unterscheidet. Die Kurven für Sauerstoff sind durchgezogen und für Silizium gestrichelt gezeichnet.

Das Hauptmaximum wird durch Diffusionsbewegung erzeugt und kann mit der Boltzmann Statistik erklärt werden. Jedoch kann ein zweites Maximum bei etwa  $r \approx 3 \text{ \AA}$  für einige Kurven insbesondere für Atome in der Nähe der Wand identifiziert werden. Dieses zweite Maximum befindet sich in etwa bei dem Sauerstoff-Sauerstoff und Silizium-Silizium Abstand (siehe Abbildung 11), was auf Hüpfbewegung hindeutet. Die Form des zweiten Maximums ist stärker ausgeprägt als im Bulk.[23] Es ist für Sauerstoffatome mit  $R > 15 \text{ \AA}$  in Teilabbildung (a) und für  $R > 18 \text{ \AA}$  in (b) zu sehen.

Im Gegensatz dazu zeigt Silizium keine Hüpfbewegungen bei  $T = 3200$  K. Dieses Verhalten lässt sich nur in Teilabbildung (a) für  $R > 18 \text{ \AA}$  erkennen. Zum einen werden Hüpfbewegungen von Siliziumatomen



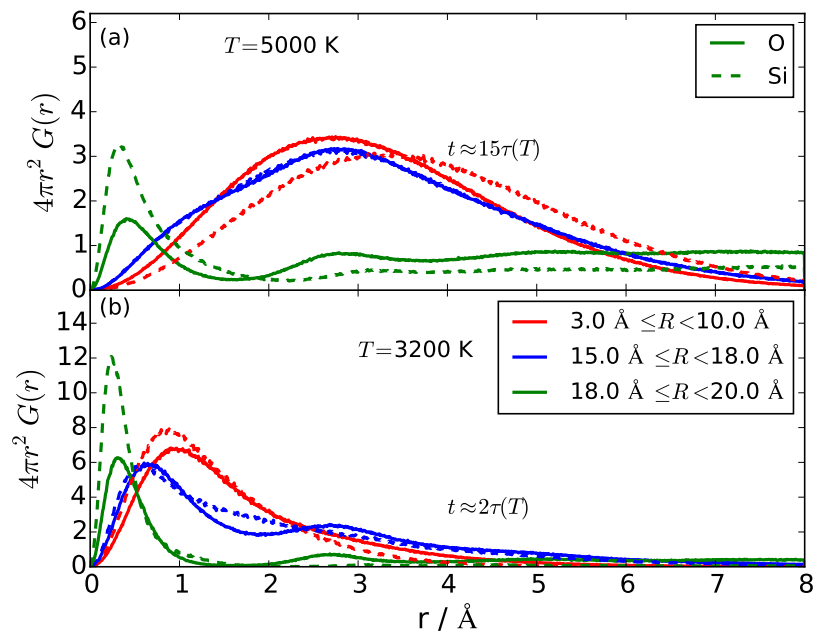
**Abbildung 45:**  $\tau_{\text{OF}_s}$  ist richtungsaufgelöst für verschiedene Radien  $R$  über der inversen Temperatur dargestellt. Lediglich für Atome in der Nähe der Wand zeigen sich in (c) und (f) unterschiedliche Korrelationszeiten für die drei Einheitsvektoren.

im Bulk nicht beobachtet.[23] Zum anderen suggeriert die Zeit  $t \approx 15\tau$  in Teilabbildung (a), dass fast alle Atome ihre Anfangspositionen verlassen haben. Nur die sehr langsamen Atome, die übrig bleiben, zeigen Hüpfbewegungen. Anscheinend sind diese Atome, welche Hüpfbewegungen zeigen, in sehr tiefen Minima der potentiellen Energie in der Nähe der Wand gefangen. Sie relaxieren, indem sie die Energiebarriere überwinden und auf das nächstgelegene Minimum der potentiellen Energie springen. Bei  $T = 3200$  K kann dieser Mechanismus wahrscheinlich ebenfalls beobachtet werden. Jedoch war es nicht möglich  $15\tau$  bei dieser Temperatur zu simulieren.

Die Resultate legen nahe, dass die dominierende Art der Bewegung für Atome in der Nähe der Wand unabhängig vom Atomtyp und Temperatur die Hüpfbewegung ist. Jedoch ist dieser Effekt bei tiefen Temperaturen und für Sauerstoffatome stärker ausgeprägt. Aufgrund der potentiellen Energielandschaft - hervorgerufen durch die fixierten Matrixatome - erfahren die mobilen Atome tiefe Minima der potentiellen Energie. Deshalb müssen die Atome eine gewisse Strecke zurücklegen, um dem Einflussbereich des Minimums zu entkommen, da sie andernfalls wieder zurückfallen.

Das MSD sowie dessen in Zylinderkoordinaten aufgelösten Komponenten sind in Abbildung 47 für zwei Temperaturen  $T = 2800$  K und  $T = 5000$  K für verschiedene Radien  $R$  zu sehen. Für große Zeiten  $t$  lässt sich erkennen, dass das MSD und seine Projektion in  $z$  Richtung für  $T = 5000$  K identisch sind, während die Projektionen in  $\phi$  und  $\rho$  Richtung auf ein Plateau laufen. Dies ist zu erwarten, da an jedem Punkt in der Pore die maximal zurücklegbare Distanz in  $\rho$  und  $\phi$  Richtung durch die Porenwand eingeschränkt ist. Deshalb sättigen diese beiden Richtungen, und zum MSD kann nur noch Bewegung in  $z$  Richtung beitragen.

Ferner zeigt sich, dass selbst für kurze Zeiten, das MSD in  $z$  Richtung größer als in den anderen beiden Richtungen insbesondere in  $\phi$  Richtung ist. Dies steht auf den ersten Blick im Widerspruch zu den Resultaten für den Eigenteil der OF, bei dem  $\tau_{\text{OF}_s}$  für die  $\phi$  Richtung am kleinsten war. Jedoch wird wie bereits erwähnt das MSD von den schnellsten Atomen geprägt, bzw. den Atomen, die die größte Strecke zurückgelegt haben. In  $\phi$  Richtung ist die Dynamik eingeschränkt, sodass sich schnelle Atome primär in  $z$  Richtung bewegen.



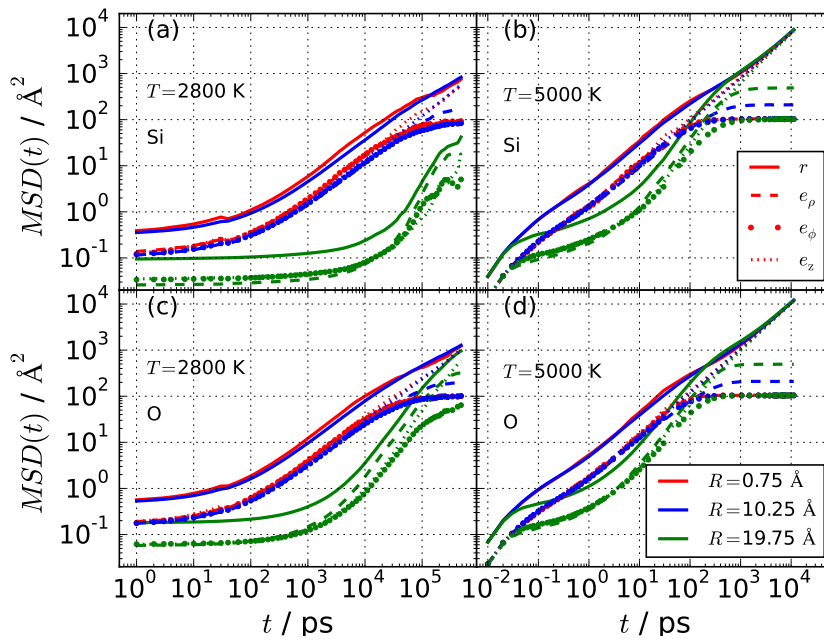
**Abbildung 46:** Van-Hove Korrelationsfunktion für  $T = 5000$  K nach  $t \approx 15\tau$  in (a) und für  $T = 3200$  K nach  $t \approx 2\tau$  in (b). Die Kurven für Sauerstoff sind durchgezogen und für Silizium gestrichelt gezeichnet. In beiden Grafiken lässt sich das Nebenmaxima bei  $r \approx 3$  Å für Regionen nahe der Porenwand gut erkennen. Dieser Effekt ist in (b) und für Sauerstoffatome stärker ausgeprägt.

### 6.3 Fazit

In diesem Kapitel wurde Silica unter neutralen geometrischen Einschränkungen untersucht, um die Effekte der räumlichen Einschränkungen auf die Bewegung ohne zusätzliche Effekte aufgrund von strukturellen Verzerrungen durch die festgehaltene Wand zu isolieren. Zu diesem Zweck wurde zunächst Bulk Silica equilibriert und dann die Positionen von allen Atomen über einem gegebenen Abstand von der zentralen Achse festgehalten, wodurch eine zylindrische Pore entstand.

Die Resultate zeigten, dass die Struktur der Flüssigkeit in der Pore sowohl nahe der Wand als auch in der Mitte der Pore die Gleiche wie im Bulk ist. Ein ähnlicher Effekt konnte für Wasser unter neutralen geometrischen Einschränkungen gefunden werden.[37, 38] Dieses Resultat war zu erwarten gewesen, da die festgehaltenen Atome weder eine andere Dichte noch modifizierte chemische Interaktionen besitzen. Die Untersuchung von Silica unter neutralen geometrischen Einschränkungen erlaubt es daher, den Effekt der räumlichen Einschränkungen auf die Dynamik zu isolieren.

Während die Dynamik in der Mitte der Pore, weit weg von der Porenwand, vergleichbar mit dem Bulk ist, zeigt sich ein doppelt exponentieller Anstieg der Korrelationszeiten beim Annähern an die Porenwand. Bei hohen Temperaturen ( $T = 7000$  K) ist die Dynamik der Atome direkt an der Wand um etwa eine Größenordnung größer als im Inneren der Pore. Dieser Wert steigt auf drei Größenordnungen bei  $T = 2800$  K. Diese Resultate sind mit denen für Wasser unter neutralen geometrischen Einschränkungen[37, 38] und für LJ Flüssigkeiten[39, 41, 42] vergleichbar. Daher scheint dies ein universales Phänomen zu sein. Ebenso zeigt der Wert des Plateaus der OF einen gestreckten exponentiellen Anstieg beim Annähern an die Wand. Dieser Anstieg und der doppelt exponentielle Anstieg der Korrelationszeiten können durch die statische potentielle Energielandschaft erklärt werden, welche durch die festgehaltenen Atome erzeugt wird. Mobile Atome werden in Energieminima gefangen und bewegen sich durch Hüpfbewegungen, wie die Evaluierung der van-Hove Korrelationsfunktion zeigte.



**Abbildung 47:** MSD sowie richtungsaufgelöstes MSD für verschiedene Radien und Temperaturen. Bei  $T = 2800$  K in (a) und (c) ist das MSD noch nicht vollkommen in den diffusiven Bereich gelangt. Dahingegen lässt sich in (b) und (d) bei  $T = 5000$  K erkennen, dass für große  $t$  das MSD und MSD in  $z$  Richtung identisch sind. Ferner laufen das MSD in  $\phi$  und  $\rho$  Richtung auf ein Plateau.

Durch Auswerten der ISF und der OF konnten strukturelle und dynamische Längenskalen erhalten werden, welche den Bereich angeben, auf den die Effekte der Porenwand auf die Präferenz von Atomen für bestimmte Positionen und Korrelationszeiten wirken.

Die strukturelle Längenskala und die dynamischen Längenskalen von der ISF und dem Eigenteil der OF verhalten sich ähnlich. Bei hohen Temperaturen betragen sie etwa  $1 \text{ \AA}$  und steigen auf etwa  $3.5 \text{ \AA}$  für tiefe Temperaturen. Hingegen zeigt die dynamische Längenskala der OF einen deutlich steileren Anstieg mit der inversen Temperatur. Die Tatsache, dass es sich bei der OF um eine kohärente Korrelationsfunktion handelt, kann als Begründung für das unterschiedliche Verhalten angesehen werden.

Vorige Studien an ungeordneten Spinsystemen[94] und einer harmonischen sphärischen Mischung[41] berichteten, dass die dynamischen und strukturellen Längenskalen in der Nähe der Modenkopplungstemperatur  $T_M$  anfangen zu entkoppeln und dieses Verhalten eine Konsequenz der RFOT Theorie sei. In dem hier untersuchten Silica System konnte kein Hinweis auf eine solche Entkopplung gefunden werden, obwohl der untersuchte Temperaturbereich deutlich tiefer als  $T_M$  ging. Daher kann gefolgert werden, dass die Entkopplung von  $\xi_S$  und  $\xi_D$  für  $T < T_M$  keine universale Eigenschaft eines strukturellen Glasbildners ist.

Ein linearer Anstieg der dynamischen und strukturellen Längenskala mit  $1/T$  wurde ebenso in anderen eingeschränkten Flüssigkeiten beobachtet.[38, 95] Jedoch gibt es einen wichtigen Unterschied. In diesen Ansätzen wurden fragile Flüssigkeiten betrachtet, für die die Aktivierungsenergien stetig mit Abkühlung anwachsen. Daher kann erwartet werden, dass die relevanten Längenskalen kontinuierlich im gesamten Temperaturbereich ansteigen. Im Gegensatz dazu ereignet sich in BKS Silica mitten im betrachteten Temperaturbereich ein FS Übergang. Deshalb kann argumentiert werden, dass jede Längenskala, die mit Aktivierungsenergien verknüpft ist, für  $T \approx T_C$  aufhört zu wachsen. Es konnte jedoch beobachtet werden, dass der FS Übergang keinen Einfluss auf  $\xi_S$  und  $\xi_D$  hat. Insbesondere setzt sich der Anstieg der

---

Längenskalen im Arrhenius Bereich fort. Diese Beobachtungen stellen die Verknüpfung von Längenskalen und Energiebarrieren sowie deren Relevanz für die Glasdynamik im Allgemeinen in Frage. Ferner konnte die richtungsaufgelöste Analyse den Einfluss der Wand auf die Dynamik auf Atomebene charakterisieren. Es zeigte sich, dass entlang der  $\rho$  Richtung die Dynamik an der Wand am langsamsten ist und zwar je nach Temperatur um einen Faktor von etwa 2. Dies ist ersichtlich, da Atome an der Wand sich lediglich in negative  $\rho$  Richtung bewegen können. Die Bewegung entlang  $\phi$  und  $z$  Richtung ist in etwa gleich schnell, weil beide parallel zur Porenwand verlaufen.

---

## 7 Silicaporen

---

Das im vorigen Kapitel untersuchte Szenario von Silica unter neutralen geometrischen Einschränkungen ist aus experimenteller Sicht nicht umsetzbar. Vielmehr werden Silicananoporen in Experimenten als geometrische Einschränkung für Flüssigkeiten, Mischungen und Polymere verwendet.

In Abschnitt 7.1 wird das Vorgehen zum Erstellen von Silicananoporen für MD Simulationen motiviert und bisherige Ansätze sowie deren Schwächen diskutiert. Im darauf folgenden Abschnitt 7.2 wird das neue Verfahren zur Herstellung von Silicananoporen vorgestellt, welches im Rahmen dieser Dissertation entwickelt wurde. Die neu erstellte Pore wurde direkt verwendet, um die Wechselwirkungen zwischen Wasser und der Silicawand zu untersuchen. Die Resultate hiervon sind in Abschnitt 7.3 gezeigt, wobei die Simulationen und Auswertungen von Elvira Pafong durchgeführt wurden. Im Abschnitt 7.4 wird ein theoretischer Ansatz vorgestellt, um die Anordnungen von Wasser in teilgefüllten Silicaporen zu bestimmen. Abschließend werden die Resultate im Fazit in Abschnitt 7.5 zusammengetragen.

---

### 7.1 Motivation und bisherige Ansätze

---

Mesoporöses Silica wird seit mehr als 20 Jahren in verschiedenen Anwendungen verwendet. Eine ursprüngliche Motivation solche Materialien herzustellen, war ihr Gebrauch als Molekülsiebe.[96] MCM-41 und SBA-15 sind die am häufigsten verwendeten mesoporösen Silicamaterialien.[97] MCM-41 steht für „Mobil Composition of Matter“ und geht auf die Mobile Corporation Laboratories zurück.[96, 97] SBA-15 wurde einige Jahre später in Santa Barbara produziert. Der Hauptunterschied besteht in größeren Porendurchmessern bis hin zu 100 Å, sowie einer hexagonalen Anordnung der einzelnen Kanäle.[98] *Kresge et al.* beschreiben die Synthese von Silicaporen als eine Kalzinierung von Gelen aus Aluminiumsilicaten zusammen mit Tensiden.[98]

Silicaporen wurden ausgiebig in Experimenten verwendet, um die Eigenschaften von geometrisch eingeschränkten Flüssigkeiten zu untersuchen.[33, 34, 35, 36] Beispielsweise erlaubt es Wasser in mesoporösem Silica, verschiedene geologische und technologische Umgebungen zu simulieren. Starke geometrische Einschränkungen unterdrücken die Kristallisation von Wasser, sodass der Bereich der unterkühlten Flüssigkeit erreicht werden kann.[99, 100] Mit Hilfe von solchen Untersuchungen von geometrisch eingeschränktem unterkühltem Wasser sollen Einblicke in die Herkunft der Anomalien im Wasser gewonnen werden.[6, 92, 101] Zudem wurden verschiedene Flüssigkeitsmischungen oder sogar Polymerschmelzen in Silica untersucht.[102, 103, 104, 105]

Nicht nur in Experimenten, sondern auch in Computersimulationen, insbesondere MD Simulationen, können interessante Einblicke in geometrisch eingeschränkte Flüssigkeiten gewonnen werden. Während die meisten experimentelle Studien SBA-15 oder MCM-41 Silica benutzt haben, welche amorpher Natur sind, lassen sich in Computersimulationen sowohl amorphe als auch kristalline Silicamatrizen generieren. Die Herstellung von geometrischen Einschränkungen aus  $\beta$ -Cristobalit erwies sich als geradlinig und wurde von einigen Forschern verwendet.[106, 107, 108, 109] In diesen geometrischen Einschränkungen sind die Silizium- und Sauerstoffatome wie in einem perfekten Kristall angeordnet. Jedoch sind amorphe geometrische Einschränkungen realistischer und kommen näher an die MCM-41 und SBA-15 Materialien, die in Experimenten benutzt werden.

Das Herstellen von Silicaporen für Computersimulationen beinhaltet, die Koordinaten von allen Silicaatomen festzulegen, sowie Informationen über Bindungen und Winkel zu geben. Obwohl Silicaporen bisher ausgiebig in Computersimulationen verwendet wurden, ist diese Aufgabe nicht trivial. Die meisten Forscher müssen sich zwischen bereits existierenden Poren mit gegebenen Geometrien oder eigene Poren selbst zu erstellen entscheiden.

Für Letzteres wurden in der Literatur verschiedene Ansätze gewählt. *Allolio et al.* produzierten Silicaporen mit ab-Initio MD Simulationen.[110] Aufgrund des hohen Berechnungsaufwand von ab-Initio Methoden sind die möglichen Silicaporen in ihrer Größe beschränkt. Im Besonderen wurde eine zylindrische Pore mit 4 nm Kantenlänge und 1 nm Höhe von *Allolio et al.* erstellt, was im Vergleich mit



---

den Resultaten aus klassischen MD Simulationen relativ klein ist. Die mit dem vorgestellten Verfahren hergestellte Pore hat eine Kantenlänge und Höhe von 6 nm.

*Rovere et al.* gaben eine kurze Zusammenfassung, wie sie Silicaporen für MD Simulationen erstellt haben.[111, 112] Obwohl der präsentierte Ansatz in gewisser Weise ähnlich ist, gibt es einen großen Unterschied. Gemäß dem Verfahren von *Rovere et al.* kann ein Siliziumatom mehr als zwei Hydroxylgruppen besitzen, während dies in dem vorgestellten Verfahren nicht der Fall ist. *Cheng et al.* behaupteten, dass  $\text{Si}(\text{OH})_3$  Gruppen sehr rar in Experimenten sind,[113, 114] was zeigt, dass der neue Ansatz eine Verbesserung sein sollte.

Beim Herstellen von geometrischen Einschränkungen aus amorphem Silica ist die Ladungsneutralität wichtig. Jene wird benötigt, um die Ewald Summation aus Gleichung 7 zum Berechnen der elektrostatischen Kräfte durchführen zu können. Ein zylindrisches Loch in einen amorphen Festkörper zu schneiden, wie es für gewöhnlich getan wird, um solche geometrische Einschränkungen zu erhalten, resultiert im Allgemeinen in einer von 0 verschiedenen Gesamtladung. Um diese Effekte zu kompensieren, wurden in einigen Untersuchungen Natriumkationen auf die Silicaoberfläche hinzugefügt.[115, 116] Jedoch interagieren diese Natriumionen mit der eingeschlossenen Flüssigkeit, was es schwierig macht, die Effekte von der reinen Flüssigkeit-Silica Wechselwirkung zu trennen.

Die Methode von *Bródka et al.* kommt am nächsten an den vorgestellten Ansatz heran.[62, 117] Nichtsdestotrotz leidet der Bródka Ansatz unter einigen Nachteilen. Erstens wird keine Erklärung darüber gegeben, wie der amorphe Silicablock hergestellt wird. Es ist wichtig zu wissen, bei welcher Temperatur die Silicaschmelze während des Abkühlens aus dem Gleichgewicht fällt, um die Eigenschaften der amorphen Struktur bewerten zu können. Zweitens betrachtet jene Studie ein System, welches nur aus einigen hundert Atomen besteht.[62] Dies ist problematisch, da *Horbach et al.* über erhebliche Finite-size Effekte für solch kleine Anzahl an Teilchen berichtet haben.[23] In dieser Dissertation wird ein System von mehr als 10 000 Atomen betrachtet, sodass diese Effekte vernachlässigbar sind.

---

## 7.2 Herstellungsprozess der Silicananopore

---

Im Folgenden wird der Herstellungsprozess einer Silicananopore für die Verwendung in Computersimulationen insbesondere MD Simulationen Schritt für Schritt erläutert.

---

### 7.2.1 Kühlprozess

---

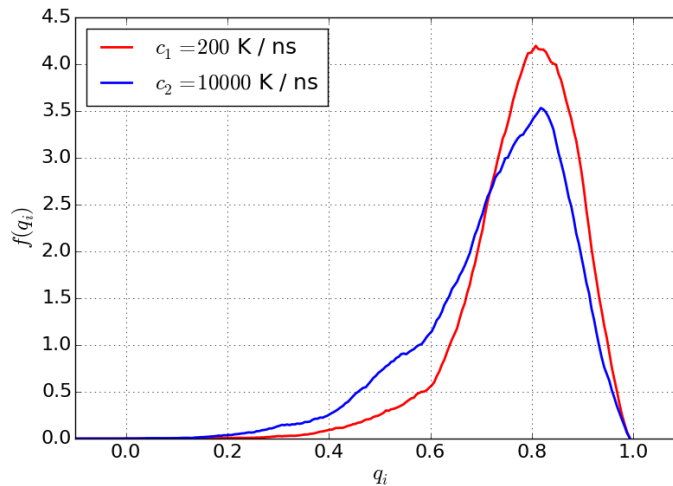
Zur Herstellung der Silicananopore wird als Ausgangspunkt ein equilibriertes System aus  $\text{SiO}_2$  bei hohen Temperaturen ( $T \approx 5000\text{K}$ ) benötigt. Jenes kann beispielsweise durch das Schmelzen eines  $\text{SiO}_2$ -Kristalls erreicht werden. Im hier vorliegenden Fall wurde das equilibrierte Bulk Silica bei  $T = 5000\text{K}$  und  $p = 1\text{ bar}$  aus Kapitel 5 verwendet. Es bestand somit aus 5832 Silizium- und 11664 Sauerstoffatomen mit einer Boxlänge von  $60.5\text{ \AA}$ .

Im nächsten Schritt muss das flüssige Silica auf Raumtemperatur ( $T = 300\text{K}$ ) bei konstantem Druck  $p = 1\text{ bar}$  heruntergekühlt werden. Genauer gesagt wurden  $NpT$  Simulationen durchgeführt und die Temperatur alle  $100\text{ ns}$  um  $100\text{K}$  erniedrigt. Dies entspricht einer Kühlrate von  $2 \cdot 10^{11} \frac{\text{K}}{\text{s}} = 200 \frac{\text{K}}{\text{ns}}$ . Nach dem Kühlvorgang betrug die Boxlänge  $60.5\text{ \AA}$ , was äquivalent mit dem Startwert ist. Jedoch darf daraus nicht geschlossen werden, dass sich die Boxlänge nicht ändert, da das System ein Dichtemaximum durchläuft (vergleiche Abbildung 8).

Wie in Abschnitt 5.2 gezeigt steigt die Korrelationszeit  $\tau$  mit sinkender Temperatur  $T$  an. Folglich findet eine Verlangsamung der strukturellen Relaxation während des Kühlvorgangs statt. Dies bedeutet, dass bei einer gewissen Temperatur das System nicht mehr in der Lage ist, seine Eigenschaften an die neuen thermodynamischen Bedingungen anzupassen. Folglich fällt das System aus dem Gleichgewicht. Daher ist es erstrebenswert, niedrige Kühlraten zu verwenden, um sich somit länger im thermodynamischen Gleichgewicht zu befinden und folglich eine realistische amorphe Struktur zu erhalten. Jedoch führen geringe Kühlraten zu einem längeren Kühlprozess und folglich längerer Simulationsdauer. Die verwendete Kühlrate von  $c_1 = 200 \frac{\text{K}}{\text{ns}}$  ist daher ein Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand.

Basierend auf einer Relaxationszeit des Systems von 600 ps bei 2700 K (siehe Abschnitt 5.2) kann davon ausgegangen werden, dass das System bei dieser Temperatur für die verwendete Kühlrate aus dem Gleichgewicht fällt.

Im Vergleich mit einer deutlich schnelleren Kühlrate von  $c_2 = 10\,000 \frac{\text{K}}{\text{ns}}$  zeigt sich, dass die erhaltene amorphe Struktur bei  $T = 300 \text{ K}$  eine leicht andere Gestalt hat. Wird die tetraedale Ordnung des Silica Glases betrachtet, wie in Abbildung 48 gezeigt, so lässt sich erkennen, dass die langsamere Kühlrate  $c_1$  eine deutlich höhere tetraedale Ordnung aufweist. Dies lässt sich damit erklären, dass bei der schnelleren Kühlrate das System bereits bei 3000 K aus dem Gleichgewicht fällt. Folglich bleibt die amorphe Struktur bei dieser Temperatur „eingefroren“.



**Abbildung 48:** Verteilung des tetraedalen Ordnungsparameters bei  $T = 300 \text{ K}$  für zwei unterschiedliche Kühlraten. Die langsamere Kühlrate führt zu einer höheren tetraedalen Ordnung.

Im Gegensatz dazu zeigt die radiale Paarverteilungsfunktion nahezu keinen Unterschied für die beiden Kühlraten, welche in Abbildung 49 zu sehen ist. Lediglich die Höhe der ersten Maxima sind für die langsamere Kühlrate größer. Folglich unterschieden sich unterschiedliche Kühlraten nur in der Gestalt der tetraedalen Ordnung.

Gemäß *Vollmayr et al.* sind die kleinsten Kühlraten in MD Simulationen immer noch größer als die größten experimentellen Kühlraten für Silica.[118] Daraus folgt direkt, dass die Konzentration von Defekten in tetraedaler Struktur und Bindungen im Computerglas höher als in realem Silicaglas ist. Nichtsdestotrotz können im Experiment vergleichbare Kühlraten erzielt werden. Beispielsweise können beim Abkühlen von amorphen Eisen Kühlraten in der Größenordnung von  $10 \cdot 10^{13} \frac{\text{K}}{\text{s}}$  erreicht werden.[119]

## 7.2.2 Erstellen der Porenkonfiguration

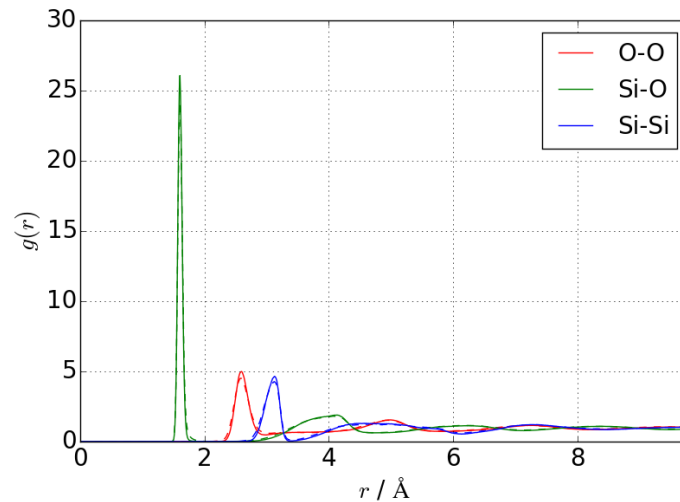
Das erhaltene Silicaglas wurde verwendet, um die gewünschte Porenkonfiguration herzustellen. Im Folgenden wird die Herstellung einer zylindrischen Pore mit Radius  $R_p = 20 \text{ \AA}$  und der  $z$ -Achse als Symmetrieachse beschrieben. Jedoch kann die gleiche Prozedur für andere Geometrien verwendet werden, wie beispielsweise im Falle von Schlitz- oder sphärischen Poren.

Um die gewünschte zylindrische Pore zu erstellen, wurden als erstes alle Atome innerhalb eines Abstandes  $R_p$  zur  $z$ -Achse entfernt, genauer gesagt, für deren Koordinaten

$$\sqrt{x^2 + y^2} < R_p \quad (61)$$

gilt.





**Abbildung 49:** Die radiale Paarverteilungsfunktion bei  $T = 300$  K für die beiden Kühlraten  $c_1$  (durchgezogen) und  $c_2$  (gestrichelt). Es lassen sich nur geringfügige Abweichungen für die beiden Kühlraten beobachten.

Im Folgenden wird zwischen BO (*bridging oxygen*) und NBO (*nonbridging oxygen*) unterschieden. BO sind Sauerstoffatome die eine Bindung zu zwei Siliziumatomen aufweisen, während NBO Sauerstoffatome sind, die nur zu einem Siliziumatom eine Bindung haben.[62]

Es ist offensichtlich, dass die tetraedale Struktur von Silica an der neu entstandenen inneren Oberfläche zerstört ist. Insbesondere das Entfernen von Sauerstoffatomen kann ungesättigte Siliziumatome an der Oberflächenregion hinterlassen. Ebenso kann an der inneren Oberfläche das Entfernen von Siliziumatomen BO in NBO verwandeln. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass ein kleiner Anteil an NBO auch in Bulk Silica existiert und daher innerhalb des Wandmaterials. Der folgende Ansatz wurde nicht auf diese von der inneren Oberfläche weit entfernten NBO angewendet.

Im Experiment führen chemische Reaktionen dazu, dass Siliziumatome mit weniger als vier Sauerstoffatomen als Nachbarn mit Hydroxylgruppen sättigen. Im Folgenden wird die Implementation dieses Mechanismus beschrieben. Es ist zu beachten, dass die Prozedur nur auf Atome angewendet wurde, die sich in einem Abstand  $R_p + \Delta R$  von der Porenmitte befinden. NBO im Inneren der Silicawand wurden nicht manipuliert. Es wurde  $\Delta R = 5 \text{ \AA}$  gewählt. Während auf eine explizite Betrachtung von Bindungen in den Bulk Simulationen verzichtet werden konnte, ist eine Identifizierung von Bindungen notwendig, falls Hydroxylgruppen hinzugefügt werden sollen. Es wird definiert, dass ein Siliziumatom  $i$  und ein Sauerstoffatom  $j$  eine Bindung besitzen, falls alle der folgenden Bedingungen erfüllt sind

- Sauerstoffatom  $j$  ist einer der vier nächsten Nachbarn vom Siliziumatom  $i$ .
- Siliziumatom  $i$  ist einer der zwei nächsten Nachbarn vom Sauerstoffatom  $j$ .
- Der Abstand zwischen beiden Atomen beträgt weniger als  $2.5 \text{ \AA}$ , was dem ersten lokalen Minimum der Si-O Paarkorrelationsfunktion entspricht (vergleiche Abbildung 49).

Silizium hat 4 Valenzelektronen. Daher muss jedes Siliziumatom mindestens an zwei Sauerstoffatome gebunden sein, weil die verbleibenden zwei Valenzelektronen mit Hydroxylgruppen abgesättigt werden können. Der folgende Algorithmus kann dann angewendet werden.

1. Entferne alle Sauerstoffatome, die keine Bindung zu einem Siliziumatom haben, und alle Siliziumatome, die weniger als zwei Bindungen zu Sauerstoffatomen haben.
2. a) Erneure die Bezeichnungen BO und NBO.

- b) Entferne alle Siliziumatome, welche eine Bindung zu weniger als zwei BO haben. Entferne alle Sauerstoffatome, die keine Bindung zu einem Siliziumatom haben.
- c) Iteriere Schritte a) und b), bis in Schritt b) kein Atom mehr entfernt werden muss.

3. Sättige NBO mit Wasserstoffatomen ab. Sättige Siliziumatome mit Hydroxylgruppen ab, falls notwendig.

Die Koordinaten der hinzugefügten Atome wurden erhalten, indem die Koordinaten des Bindungspartners um den Gleichgewichtsabstand  $r_0$  aus Tabelle 3 verschoben wurden. Die Richtung dieser Verschiebung zeigt zur Porenmitte hin, wodurch sichergestellt wird, dass Hydroxylgruppen nicht in das Porennere zeigen.

Um Ladungsneutralität zu erhalten, wurde

$$\alpha = \frac{\sum_i q_i}{\sum_i |q_i|} \quad , \quad (62)$$

definiert, wobei  $q_i$  die Partiaalladung von Atom  $i$  ist. Die neuen Ladungen  $q^*$  wurden über

$$q^* = q \cdot (1 - \alpha) \quad (63)$$

für positive ursprüngliche Ladungen  $q$  und

$$q^* = q \cdot (1 + \alpha) \quad (64)$$

für negative ursprüngliche Ladungen  $q$  berechnet. Die sich ergebende Änderung im absoluten Wert der Partiaalladungen war  $< 0.01 \cdot e$  für alle produzierten Poren.

Die verbleibende überschüssige Ladung  $Q_E = \sum_i q_i^*$ , welche aufgrund von Rundung auftreten kann, wurde neutralisiert, indem die Ladung des Siliziumatoms, welches am weitesten von der Porenmitte entfernt war, um  $-Q_E$  geändert wurde.

---

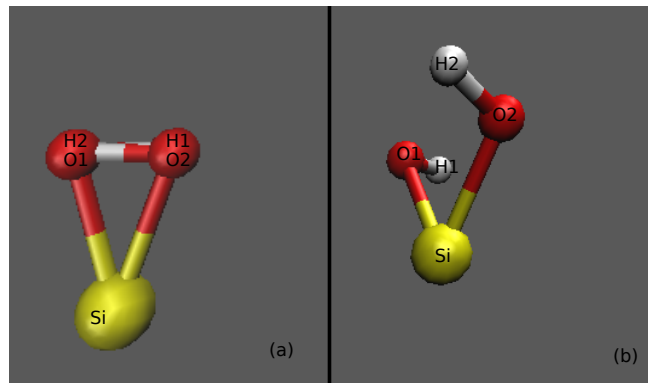
### 7.2.3 Equilibrieren

---

Nach dem im vorigen beschriebenen Entfernen und Hinzufügen von Atomen müssen die Hydroxylgruppen equilibriert werden. Dieser Prozess ist sehr wichtig, weil die Verteilung jener nicht mit den Erwartungen für das gegebene Wechselwirkungspotential übereinstimmt.

Für das Equilibrieren wurden Bindungs- und Winkelpotentiale von *Hill und Sauer*[61] und LJ Parameter von BZ[62] (Tabelle 5 und 6) verwendet. In dieser Simulation waren alle Atome in Hydroxylgruppen beweglich, während alle andere Atome festgehalten wurden. Die Equilibrierung begann mit einer Energieminimierung gefolgt von einem 100 ps Lauf mit konstantem Volumen und  $T = 300$  K.

In einigen Fällen konnte beobachtet werden, dass der beschriebene Ansatz ein Problem ähnlich wie in Abbildung 50 liefert. Die Struktur einer  $\text{Si}(\text{OH})_2$  Gruppe sollte wie in Abbildung 50(b) dargestellt sein. Jedoch ergibt sich aus den Simulationen gelegentlich eine Konfiguration, welche in Grafik 50(a) gezeigt ist. Diese ist unphysikalisch, weil der Abstand zwischen einem Sauerstoff- und Wasserstoffatom weniger als  $0.1 \text{ \AA}$  beträgt. Dieser Effekt kann durch die Gestalt des BZ Kraftfeldes erklärt werden, welches den Abstand zwischen einem Sauerstoff- und Wasserstoffatom innerhalb einer Hydroxylgruppe fixiert. Jedoch gilt dies nicht für Sauerstoff- und Wasserstoffatome unterschiedlicher Hydroxylgruppen. Diese beiden Atome wechselwirken lediglich über die anziehende elektrostatische Kraft, aber über keine abstoßende Kraft, da gemäß dem BZ Kraftfeld Wasserstoffatome von der LJ Wechselwirkung ausgeschlossen werden. Daher mussten zusätzliche Schritte unternommen werden, um dieses Problem zu lösen. In der folgenden Simulation wurden alle Atome außer den Hydroxylgruppen mit unphysikalischer Struktur festgehalten. Dies erlaubt, realistische Konfigurationen für die problematischen Hydroxylgruppen zu erzielen,



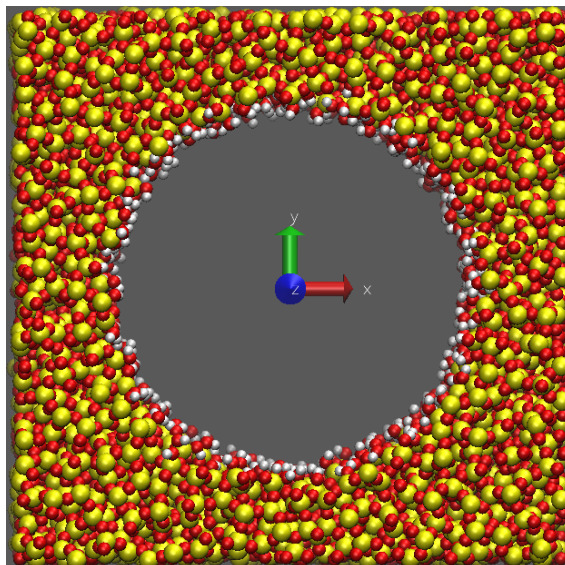
**Abbildung 50:** (a) Unphysikalische Struktur einer  $\text{Si}(\text{OH})_2$  Gruppe. Das Wasserstoffatom der einen Hydroxylgruppe hat weniger als  $0.1 \text{ \AA}$  Abstand zum Wasserstoffatom der anderen Hydroxylgruppe. In (b) ist die Konfiguration nach dem zusätzlichen Schritt gezeigt. Andere Atome sind ausgeblendet.

während die Struktur der restlichen Pore unverändert bleibt. In diesen Simulationen wird den Wasserstoffatomen ein LJ Parameter übergeben, was dazu führt, dass eine abstoßende Kraft zwischen jedem Sauerstoff- und Wasserstoffatom bei kurzen Abständen herrscht, weil die Coulombkraft nur proportional zu  $1/r^2$  ist. Darüber hinaus wird das Winkelpotential BO-Si-NBO ausgeschaltet, da die NBO der Hydroxylgruppen durch die vier Winkelpotentiale in ein tiefes Potentialminimum gedrückt werden. Das Ausschalten letzterer führt dazu, dass die NBO ihre Position ändern können. Eine kurze Equilibrierung von einigen ps war ausreichend, um die fehlerhafte Konfiguration zu beheben. Danach haben sich die Sauerstoff- und Wasserstoffatome voneinander weg bewegt, wie in Abbildung 50(b) zu sehen ist. Die finale Porenkonfiguration ist in Grafik 51 zu sehen.

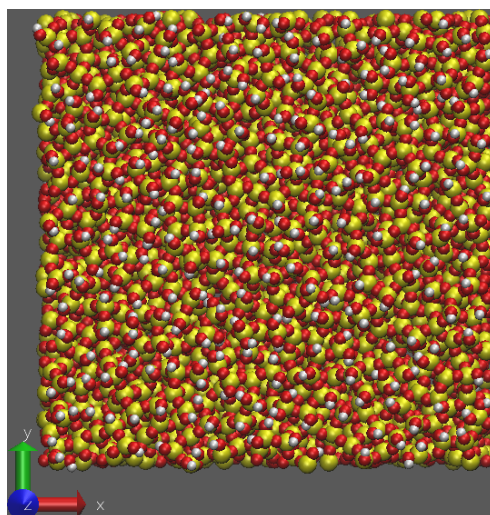
Es sollte angemerkt werden, dass dieser Ansatz für andere Potentiale getestet wurde. Insbesondere wurde ein Wechselwirkungspotential vorgeschlagen von Gulmen und Thompson (GT) verwendet.[120] Es zeigt sich, dass sich die Struktur der produzierten Silicapore einmal mit dem BZ und einmal mit dem GT Potentials nur leicht unterscheidet. Nichtsdestotrotz ist das Auftreten von fehlerhaften  $\text{Si}(\text{OH})_2$  Konfigurationen in letzterem weniger stark ausgeprägt als in ersterem. Allgemein kann empfohlen werden, das gleiche Wechselwirkungspotential für das Erstellen der Pore zu verwenden, welches in den folgenden Simulation des gesamten Gast-Wirt Systems verwendet wird.

Es ist offensichtlich, dass der obige genannte Ansatz auch verwendet werden kann, um Silicaporen mit anderen Geometrien herzustellen. Beispielsweise war es möglich, mehrere Schlitzporen zu erzeugen, die sich in der Dicke des Silicablockes unterscheiden. Eine dieser Schlitzporen ist in Abbildungen 52 und 53 zu sehen.

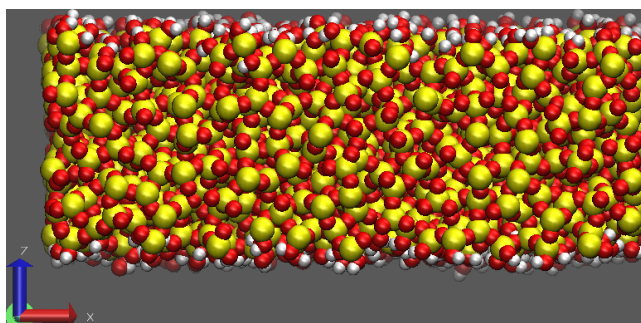
Die Silanoldichte auf der inneren Grenzfläche beträgt für die erhaltenen geometrischen Einschränkungen  $8.1 \text{ nm}^{-2}$  für die zylindrische Pore und zwischen  $7.2 \text{ nm}^{-2}$  und  $7.5 \text{ nm}^{-2}$  für die Schlitzporen. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit vorherigen Studien von *Bródka et al.*, die aussagten, dass ein Wert von  $7.5 \text{ nm}^{-2}$  einer stark hydrierten Silica MCM-41 Oberfläche ähnelt.[62]



**Abbildung 51:** Finale Konfiguration der erstellten zylindrischen Pore mit einem Radius von 20 Å. Silizium-  
atome sind gelb dargestellt, Sauerstoff- rot und Wasserstoffatome weiß.



**Abbildung 52:** Ansicht von oben auf die Schlitzpore mit einer quadratischen Oberfläche der Kantenlänge  
60 Å in  $x$  und  $y$  Richtung. Siliziumatome sind gelb, Sauerstoffatome rot und Wasserstoff-  
atome weiß dargestellt.



**Abbildung 53:** Ansicht von der Seite auf die Schlitzpore mit einer Dicke von 20 Å in  $z$  Richtung. Silizium-  
atome sind gelb, Sauerstoffatome rot und Wasserstoffatome weiß dargestellt.



---

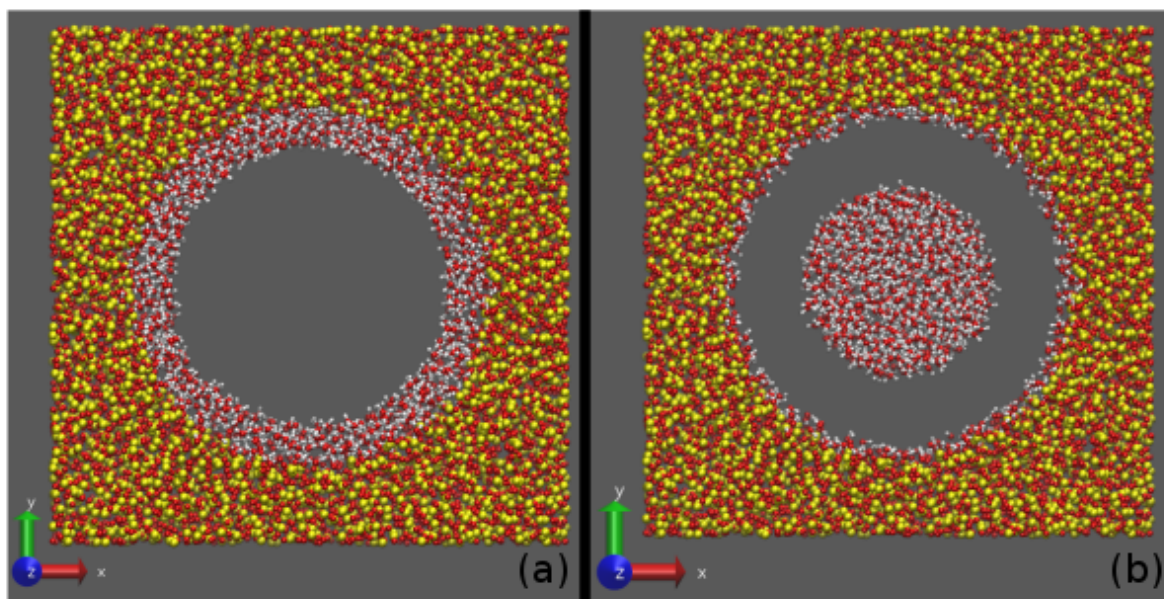
### 7.3 Wasser in Silicananoporen

---

Mit der im vorigen Abschnitt erstellten zylindrischen Silicananopore kann die Wechselwirkung von Wasser mit der Silicawand nun näher untersucht werden. Hierfür wurde mit Elvira Pafong kollaboriert. Die Resultate hiervon sind im Paper „On the influence of the intermolecular potential on the wetting properties of water on silica surfaces“ von Elvira Pafong, Julian Geske und Barbara Drossel im Jahr 2016 im Journal of Chemical Physics 145 erschienen. Die Abbildungen 54, 55, 56 und 57 sind die Simulationsdaten von Elvira Pafong.

Es wurden *NVT* Simulationen von SPC/E Wasser[55] in teilgefüllten Silicananoporen durchgeführt. Die Temperatur betrug  $T = 298$  K. Trajektorien wurden für mindestens 20 ns berechnet. Hauptaugenmerk der Studie waren die Unterschiede in den Resultaten für die beiden unterschiedlichen Wechselwirkungspotentiale (BZ[62] und GT[120]) sowie für verschiedene Anfangsbedingungen und Füllgrade. Der Füllgrad wurde zwischen 30% - 97% verändert. Die Prozentangaben basieren auf der geschätzten Anzahl an Molekülen für ein 100% Füllungsverhältnis, welche 2700 beträgt.[121] Vor Erhebung von Daten fand eine Equilibrierung statt.

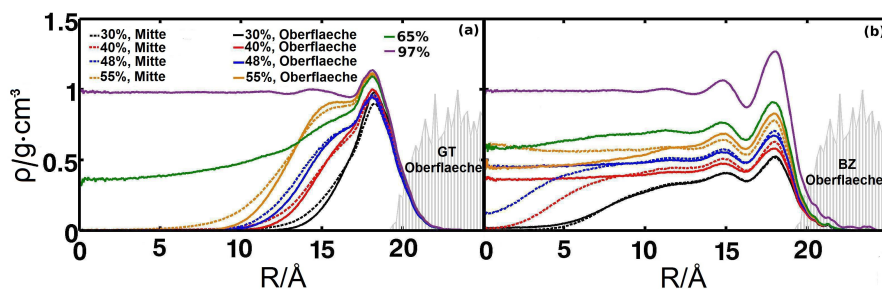
Um zu sehen, ob metastabile Konfigurationen von Wasser in der Pore auftreten, wurden die Simulationen für zwei verschiedene Anfangsbedingungen durchgeführt. Diese beiden sind in Abbildung 54 gezeigt. In (a) ist das Wasser an der Porenoberfläche konzentriert und in (b) um die Zylinderachse angeordnet. Folglich liegt zwischen dem Wasser und der Silicaoberfläche in der zweiten Konfiguration eine Vakuole vor, bzw. eine Vakuole in der Porenmitte im Falle der ersten Konfiguration.



**Abbildung 54:** Ansicht von oben auf die beiden verwendeten Startkonfigurationen für die Simulationen von Wasser in der Silicapore. In (a) konzentriert sich das Wasser am Porenrand, während in (b) das Wasser sich in der Zylindermitte befindet. Startkonfiguration (a) wird im Folgenden daher auch Oberfläche und (b) Mitte genannt. Silizium- sind gelb dargestellt, Sauerstoff- rot und Wasserstoffatome weiß.

Grafik 55 zeigt das radiale Dichteprofil von Wassermolekülen in der Pore als Funktion des Abstands zur Porenmitte  $R$ . Es zeigt sich, dass Wasser näher an der GT Oberfläche ist. Für einen Füllgrad von 30% liegt beim GT Dichteprofil nur ein Maximum vor. Dies bedeutet, dass alle Wassermoleküle in Kontakt mit der Porenoberfläche sind. Erst nachdem die erste Schicht vollständig aufgebaut ist, wird eine zweite Schicht gebildet, wie es in den Kurven zu den Füllgraden 40% und 55% erkennbar ist. Bei einem Füllgrad von

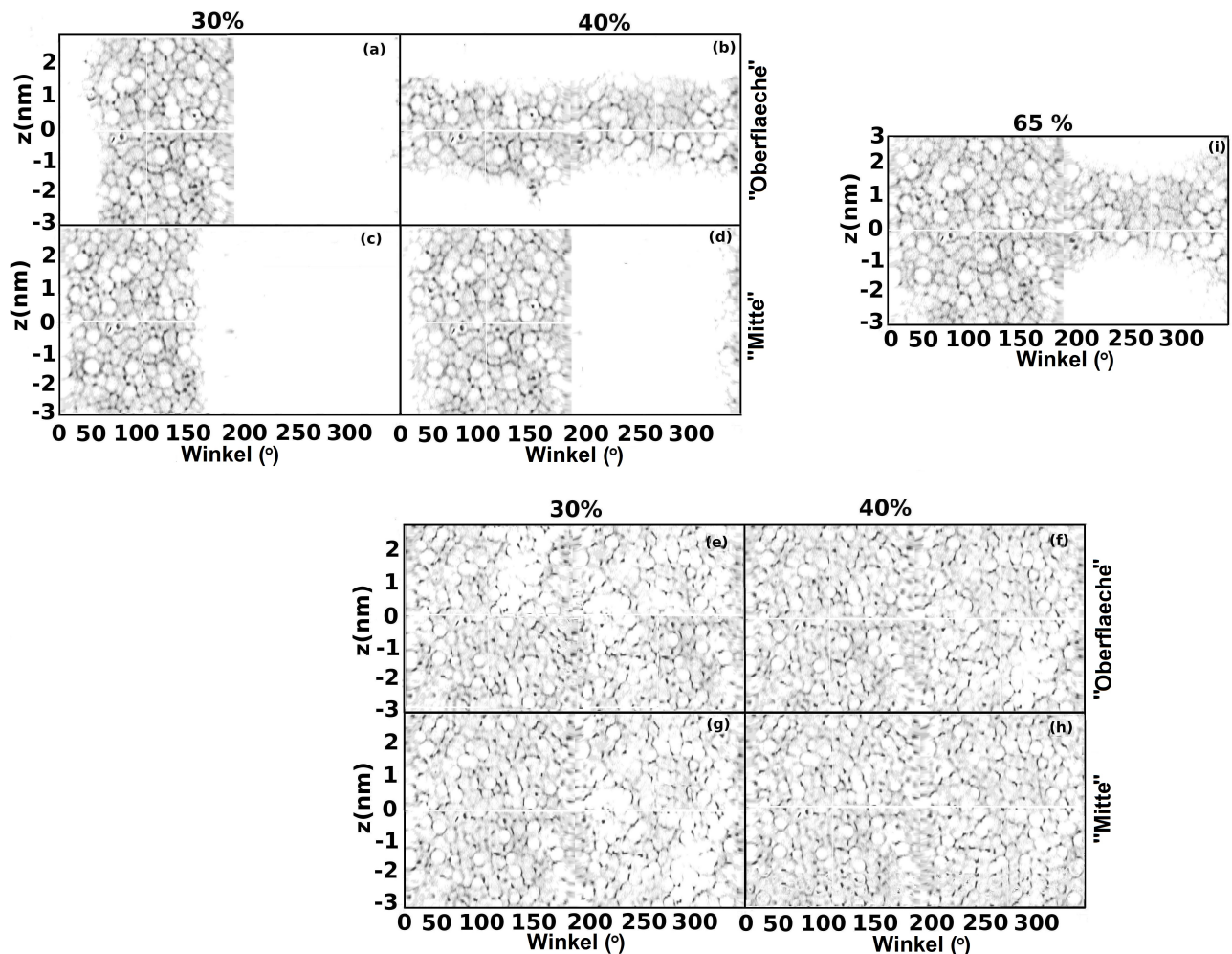
65% können die Wassermoleküle auch in der Mitte der Pore vorliegen, was auf eine Konfiguration mit vollständiger Benetzung der Wand und einem Wassertropfen in der Mitte der Pore hindeutet. Im Gegensatz dazu zeigt das Dichteprofil der BZ Oberfläche mehrere Schichten von Wasser. Die Höhe der Maxima hängt vom Füllgrad ab. Überdies liegt ein Zusammenhang zwischen Dichteprofil und Startkonfiguration für mittlere Füllgrade vor. Eine Startkonfiguration an der Oberfläche führt zu einem eher flachen Dichteprofil. Dies legt nahe, dass im Falle einer Startkonfiguration an der Grenzfläche der Wassertropfen einen „Stöpsel“ im Inneren der Pore bildet, während das Wasser für die Startkonfiguration in der Mitte eine Art Tröpfchen an der Oberfläche zur Wand hin bildet. Da die Porenoberfläche rau ist, können einige Wassermoleküle auch in der Silicapore aufgefunden werden.



**Abbildung 55:** Radiales Dichteprofil für Wasser in der Silicapore für verschiedene Füllgrade und Startkonfigurationen. In (a) sind die Daten für die BZ und in (b) für die GT Oberfläche gezeigt. Der Radius der Pore ist etwa 20 Å. Der graue Bereich zeigt die Silicapore und ist zur besseren Übersicht skaliert.

Um die Intuition zu testen, welche aus den Dichteprofilen für die Wasserkonfigurationen erhalten wurde, kann die Verteilung der Wassermoleküle in einem Abstand von 3 Å von der Porenoberfläche untersucht werden. Abbildung 56 zeigt die resultierenden Oberflächendichteprofile für zylindrische Koordinaten. Diese Abbildung bestätigt, dass für die GT Oberfläche der Wassertropfen zuerst die Oberfläche komplett benetzt, bevor das Innere aufgefüllt wird. Im Falle der BZ Oberfläche ist die Porenoberfläche nur teilweise mit Wasser benetzt. Die Endkonfiguration hängt zudem im Falle mittlere Füllgrade von der Startkonfiguration ab. Beispielsweise sind für einen Füllgrad von 40% und der inneren Startkonfiguration die Wassermoleküle in einem Winkelsegment auf der Oberfläche angeordnet, während für die äußere Startkonfiguration jene nur einen Teil in z-Richtung einnimmt, dafür aber alle Winkel. Diese Endkonfigurationen für mittlere Füllgrade sind sehr plausibel, wenn versucht wird, nachzuvollziehen, wie die Anfangskonfiguration mit der Zeit evolvieren kann, falls die Wechselwirkung zwischen Wasser und Oberfläche nicht stark genug ist, dass die gesamte Oberfläche benetzt wird. Wenn die Anfangskonfiguration ein Zylinder in der Porenmittte ist, so wird der gesamte Zylinder von den Silicaatomen unter Einfluss der elektrostatischen und VDW Wechselwirkung angezogen. Er bewegt sich als Ganzes in Richtung Porenoberfläche und benetzt ein spezifisches Winkelsegment der Oberfläche. Falls die Anfangskonfiguration bereits an der Porenoberfläche sitzt, so kann der Wasserfilm entlang der z-Achse brechen und das Wasser wird sich zu einem Stöpsel zusammenziehen. Selbst falls eine der beiden Endkonfigurationen eine niedrigere freie Energie besitzt, so wird die Differenz in der freien Energie nicht groß sein. Beim Übergang zwischen diesen beiden Konfigurationen muss eine Barriere überwunden werden, die so groß ist, dass sie während der Simulationsdauer nicht überwunden wird. Wenn der Füllgrad klein ist (wie beispielsweise für 30%), kann der Stöpsel für keine der Startkonfigurationen beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass es nur eine stabile Konfiguration gibt. Für größere Füllgrade vereinen sich die beiden Endkonfigurationen ebenfalls, wie für 65% zu sehen ist. Hier nimmt die Vakuole links vom Wassertropfen die Gestalt eines Tropfens an, der an der Porenoberfläche sitzt.

Letztendlich kann die mittlere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen (WBB) untersucht werden, die zwischen Wassermolekülen untereinander sowie zwischen Wassermolekülen und Silanolgruppen gebildet werden. Diese Größe zeigt, zu welchem Grad die stärkere Hydroaffinität des GT Modells die Bildung

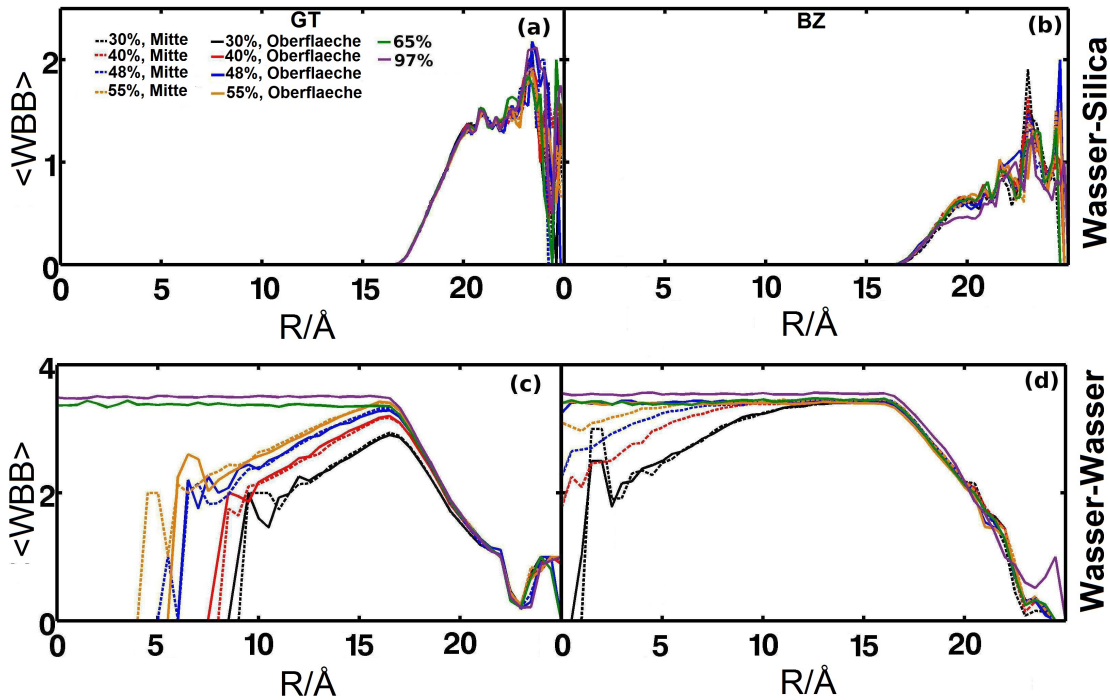


**Abbildung 56:** Die Verteilung der Wassermoleküle, die maximal  $3 \text{ \AA}$  von der Oberfläche entfernt sind, an der Porenoberfläche. Im Falle der GT Oberfläche (e)-(h) sind nur Füllgrade von 30% und 40% gezeigt, da für größere Füllgrade die Oberfläche vollständig benetzt ist. Die oberen Grafiken (a) und (b) für die BZ Oberfläche entsprechen der Startkonfiguration Oberfläche, während die unteren Plots (c)-(d) der Startkonfiguration Mitte entsprechen. (i) zeigt das Profil bei einem Füllgrad von 65%.

von molekularen Bindungen beeinflusst. Zwei Sauerstoffatome werden als durch eine WBB verbunden betrachtet, falls der Winkel zwischen dem O-H Vektor und dem intermolekularen  $\text{O} \cdots \text{O}$  Vektor geringer als  $30^\circ$  ist. Zudem muss der Abstand  $\text{O} \cdots \text{O}$  geringer als  $3.35 \text{ \AA}$  sein. Die Ergebnisse sind in Abbildung 57 gezeigt. Für die BZ Oberfläche erreicht die Anzahl an WBB zwischen Wassermolekülen im Inneren der Pore für Füllgrade  $> 40\%$  bei der Startkonfiguration „Oberfläche“ den Bulkwert. Ebenso für die Startkonfiguration „Mitte“ wird der Bulkwert im Inneren des Wassertropfens erreicht. An der GT Oberfläche wird der Bulkwert nur für Füllgrade größer als 60% erreicht. Dies illustriert die Tatsache, dass die BZ Oberfläche die Wasserstruktur mehr stört als die GT Oberfläche. Analog ist die Anzahl an WBB zwischen der Silicaoberfläche und den Wassermolekülen für die GT Oberfläche größer.

In beiden Modellen wird die maximale Anzahl an WBB zwischen Wasser und Silica bereits bei 40% Füllgrad erreicht. Dies bestätigt, dass eineinhalb Schichten von Wassermolekülen ausreichend sind, die GT Silicaoberfläche vollständig zu benetzen. Es mag zunächst überraschend sein, dass für die BZ Oberfläche die Anzahl an WBB zwischen Wasser und Silica für Füllgrade größer als 40% nicht weiter ansteigt. Vielmehr bleibt der Wert deutlich unter dem der GT Oberfläche. Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass das Wasser unterschiedliche Orientierungen in der Nähe der Oberfläche in den beiden Modellen





**Abbildung 57:** Die mittlere Anzahl der WBB pro Wassermolekül für Wasser-Silica in (a)-(b) und für Wasser-Wasser in (c)-(d) sowie für verschiedene Anfangskonfigurationen und Füllgrade (siehe Legende). Die Ergebnisse für die GT Oberfläche sind links und für die BZ Oberfläche rechts zu sehen.

besitzt. Elvira Pafong konnte zeigen, dass für die BZ Oberfläche die O-H Bindungen sich vermehrt in  $z$ -Richtung anordnen und somit parallel zur Porenoberfläche. Eine solche Vorzugsrichtung ist im Falle der GT Oberfläche nicht zu erkennen. Dies bedeutet, dass in der Nähe eines BZ Silicamoleküls nur ein Teil der Wassermoleküle als WBB Donor oder Akzeptor agieren kann, während in der Nähe einer GT Oberfläche alle Wassermoleküle WBB mit den Wasserstoffatomen der Oberfläche bilden können.

#### 7.4 Theoretische Auswertung des Phasendiagramms

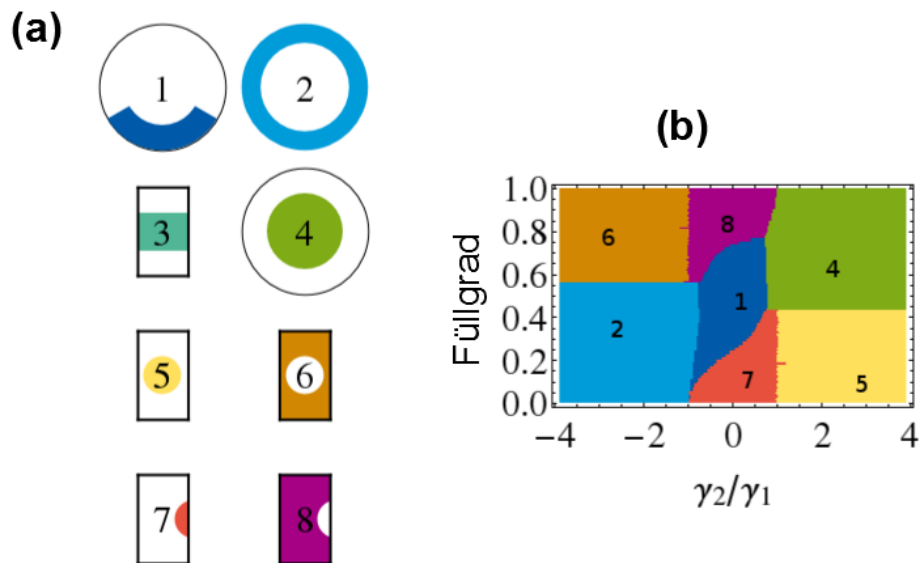
Für ein besseres Verständnis der Abhängigkeit der Konfiguration des Wassertropfens in der Pore von dem Füllgrad und den Wechselwirkungsenergien wurde eine theoretische Analyse durchgeführt, welche darauf basiert, dass die Oberflächenenergie minimiert wird. Die Oberfläche zwischen dem Wassertropfen und dem Vakuum wird mit  $A_1$  und zwischen dem Wassertropfen und dem Porenmaterial mit  $A_2$  bezeichnet.  $\gamma_1$  ist die Oberflächenspannung zwischen Wasser und Vakuum und  $\gamma_2$  die Differenz der Oberflächenspannungen von Silica zu Wasser mit der von Silica zu Vakuum. Die gesamte Oberflächenenergie des Tropfens kann geschrieben werden als

$$E_S = \gamma_1 \cdot A_1 + \gamma_2 \cdot A_2. \quad (65)$$

Falls angenommen wird, dass sich die Entropie nur geringfügig zwischen den verschiedenen Phasen unterscheidet, kann die Konfiguration des Wassertropfens in der Pore durch Minimierung von  $E_S$  für einen gegebenen Füllgrad erhalten werden. Um die Berechnungen möglichst analytisch durchführen zu können, werden die verschiedenen möglichen Phasen durch einfache geometrische Formen genähert. Das Verhältnis von Porenradius zu Porenlänge wird auf den Wert  $R_p/L = 2/6.1$  fixiert, welcher sich aus den Simulationen ergibt. Das Phasendiagramm wurde in Abhängigkeit von dem Füllgrad und dem



Verhältnis der beiden Oberflächenspannungen erstellt. Es können sowohl hydrophile ( $\gamma_2 < 0$ ) als auch hydrophobe Oberflächen ( $\gamma_2 > 0$ ) vorliegen. Die Oberflächenspannung  $\gamma_1$  ist eine positive Größe. Abbildung 58 zeigt die acht Phasen und das erhaltene Phasendiagramm durch Minimierung von  $E_S$ .



**Abbildung 58:** In (a) sind die acht unterschiedlichen Phasen gezeigt, die für die Minimierung der Energie benutzt wurden. Das Phasendiagramm in Abhängigkeit vom Verhältnis der Oberflächenspannungen von Wasser zu Vakuum und Wasser zu Silica sowie dem Füllgrad ist in (b) zu sehen. Das Verhältnis von  $R_p/L = 2/6.1$  entspricht den geometrischen Abmessungen der in den Simulationen untersuchten Silicananopore.

Die Phasen 1, 2 und 4 sind invariant unter Translation entlang der zylindrischen Achse und repräsentieren die Fälle von teilweiser, vollständiger und keiner Benetzung der Silicaoberfläche. Phase 3 steht für den Stöpsel in der Form eines Zylinders, der kürzer als die Pore ist. Die Phasen 5-8 beschreiben die Fälle, in denen das Wasser oder das Vakuum einen sphärischen Tropfen bilden, welcher sich teilweise im Inneren des Porenmaterials befindet oder die Porenoberfläche lediglich tangiert.

Die Berechnung der Oberflächenenergien für die Phasen 1-6 ist eine einfache analytische Rechnung. Für Phase 1 musste *Mathematica* verwendet werden, um den finalen Ausdruck zu erhalten. Um die Phasen 7 und 8 zu berechnen, musste auf eine numerische Berechnung zurückgegriffen werden. Zunächst wurde eine Datenbank erstellt, in welcher numerisch das Volumen und die Oberflächen des geschnittenen Tropfens für über  $1 \cdot 10^6$  verschiedene Kombinationen vom Radius der Kugel und dem Abstand des Kugelmittelpunktes von der Zylinderachse berechnet wurden. Anschließend wurden mit Hilfe dieser Datenbank die Werte gesucht, die für einen gegebenen Füllgrad  $E_S$  minimieren.

Das Phasendiagramm zeigt deutlich drei qualitativ verschiedene Regionen, die vom Verhältnis  $\gamma_2/\gamma_1$  abhängen. Im Falle  $\gamma_2/\gamma_1 \lesssim -1$  wird die Energie minimiert, indem die Oberfläche zur Pore maximiert wird. Wasser benetzt die Pore vollständig. Dementsprechend treten die Phasen 2 und 6 auf. Mit ansteigendem Füllgrad wird das Volumen des Vakuums kleiner und schließlich passt ein freies Volumen, welches die Oberfläche der Pore nicht berührt in die Pore. Für genügend große Füllgrade hat Phase 6 eine deutlich geringere Oberfläche mit dem Vakuum und folglich eine niedrigere Energie.

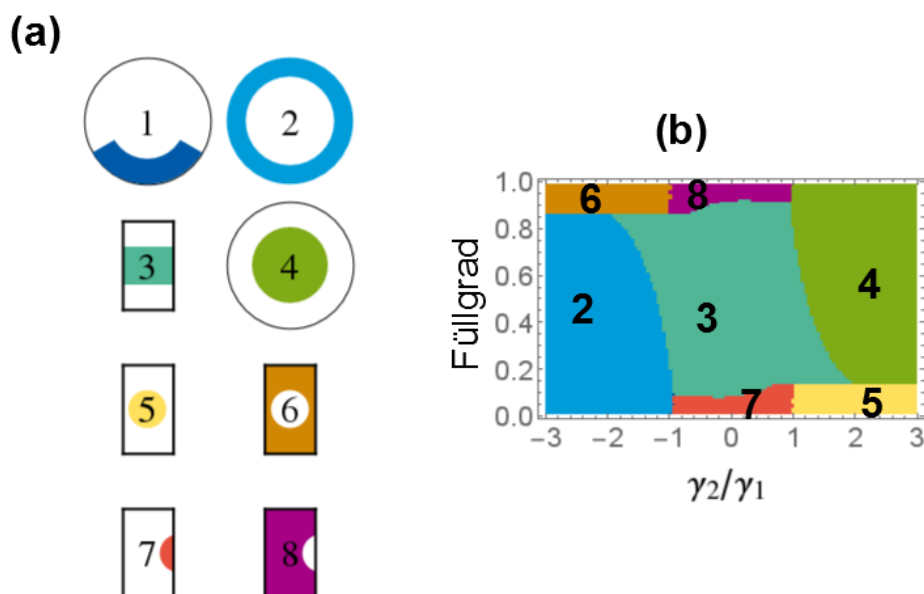
Im Falle  $\gamma_2/\gamma_1 \gtrsim 1$  ist das Porenmaterial stark hydrophob und die Phasen 4 und 5, welche beide keinen Kontakt von Wasser und Silica vorsehen, haben die niedrigsten Energien, abhängig vom Füllgrad.

Im Bereich dazwischen  $-1 \lesssim \gamma_2/\gamma_1 \lesssim 1$  können die Phasen 7, 1 und 8 mit steigendem Füllgrad beobachtet werden. Diese Phasen haben eine Oberfläche zu Pore und Vakuum. Da der absolute Wert der Energie der Oberfläche von Wasser zu Vakuum größer als der von Wasser zu Silica ist, sind diese Phasen

zu großen Teilen davon betroffen, dass die Oberfläche von Wasser zu Vakuum möglichst gering sein soll. Der Übergang von Phase 7 zu Phase 1 geschieht für geringere Werte von  $\gamma_2/\gamma_1$  bei kleineren Füllgraden als für größere  $\gamma_2/\gamma_1$ , weil eine größere Oberfläche zu der Pore für negative  $\gamma_2$  energetisch günstiger ist. Aus dem gleichen Grund gewinnt Phase 8 über Phase 1 für hohe Füllgrade und ein negatives  $\gamma_2$ , da Phase 8 mehr Oberfläche zwischen Wasser und der Pore besitzt.

Phase 3 tritt im Phasendiagramm nicht auf. Es wird sicherlich auftreten, wenn das Verhältnis von Radius und Länge der Pore kleiner wird, weil diese dann eine kleinere Oberfläche besitzt als Phase 1. Als Bestätigung dieser Hypothese wurde ein erneutes Phasendiagramm mit dem Verhältnis  $R_p/L = 0.1$  erstellt. Dieses ist in Abbildung 59 zu sehen. Es lässt sich nun Phase 3 deutlich erkennen.

In den Simulationen mit dem BZ Potential konnte Phase 3 für mittlere Füllgrade beobachtet werden, wo sie mit Phase 1 koexistierte. Phase 3 kann somit metastabil sein. Andererseits kann Phase 3 sogar die stabile Phase sein. Das Phasendiagramm hat entropische Effekte nämlich nicht berücksichtigt. Da in dem kanonischen  $NVT$  Ensemble die freie Energie  $F = E - TS$  minimiert werden muss, werden Phasen mit großer Entropie favorisiert, wenn die Entropie ins Gewicht fällt. Dies verschiebt die Phasengrenzen. Zum Beispiel ist die Entropie pro Molekül in Phase 2 geringer als in Bulk Wasser, sofern nur eine zweilagige Benetzung der Wand stattfindet. Ähnlich ist die Entropie pro Molekül in Phase 3 größer als in Phase 1, weil das Wasser in Phase 3 bulkähnlicher ist.



**Abbildung 59:** In (a) sind die acht unterschiedlichen Phasen gezeigt, die für die Minimierung der Energie benutzt wurden. Das Phasendiagramm in Abhängigkeit vom Verhältnis der Oberflächenspannungen von Wasser zu Vakuum und Wasser zu Silica sowie dem Füllgrad ist in (b) zu sehen. Ein geringes Verhältnis von  $R_p/L = 0.1$  sorgt dafür, dass Phase 3 im Phasendiagramm zu sehen ist (vergleiche Abbildung 58).

Mit den Einblicken gewonnen aus dieser analytischen Berechnung können die Resultate aus den MD Simulationen interpretiert werden: Im Falle der BZ Oberfläche benetzt das Wasser die Silicaoberfläche nur teilweise für alle simulierten Füllgrade. Es konnten die Phasen 1, 3 und 8 abhängig vom Füllgrad beobachtet werden. Dies bedeutet, dass das Verhältnis der Oberflächenspannungen im Intervall  $\gamma_2/\gamma_1 \in (-1, 0)$  liegen muss. Da die Oberfläche hydrophil ist, gilt  $\gamma_2 < 0$ . Für die GT Oberfläche konnte eine vollständige Benetzung der Silicaoberfläche (Phasen 2 und 6) für alle simulierten Füllgrade festgestellt werden. Dies bedeutet, dass  $\gamma_2/\gamma_1 < -1$  gilt. Dies ist ein realistischeres Szenario, da es mit experimentellen Daten gut übereinstimmt.[122]

---

## 7.5 Fazit

---

In dem hier vorgestellten Ansatz zum Erstellen von Silicananoporen können Siliziumatome nicht mehr als zwei Hydroxylgruppen besitzen. Im Gegensatz dazu kann die Methode von *Rovere et al.* dazu führen, dass Siliziumatome mehr als zwei Hydroxylgruppen haben, weil die einzige Bedingung ist, dass Siliziumatome an vier Sauerstoffatome gebunden sind.[111] Jedoch können drei davon zu Hydroxylgruppen gehören, sodass eine  $\text{Si}(\text{OH})_3$  Gruppe entsteht. Diese sind gemäß *Cheng et al.* selten.[113]

Des Weiteren verwendeten *Rovere et al.* einen Cutoff Radius von 9 Å für alle Paarwechselwirkungen.[111] Dies bedeutet, dass die langreichweitige elektrostatische Wechselwirkung bei Abständen größer als 9 Å vernachlässigt wird.

Die Pore erstellt von *Bródka et al.* hat eine Boxlänge von etwa 1.44 nm und enthält 192 Atome.[62] Daher sind Finite-size Effekte sehr wahrscheinlich.[123] *Bródka et al.* führen nicht aus, ob die Ewald Summierung verwendet wird, um die elektrostatische Wechselwirkung zu berechnen. Falls dies nicht der Fall ist, so muss die langreichweitige Coulombkraft einen Cutoff bei etwa 1.4 nm erfahren. Falls sie verwendet wurde, so ist der Einfluss der Spiegelbilder nicht vernachlässigbar, weil das Spiegelbild lediglich einen Abstand von 1.44 nm besitzt. Folglich kann der Ansatz von *Bródka et al.* kritisiert werden. Zusammengefasst verbessert die vorgestellte Methode die bereits existierenden Ansätze geometrische Einschränkungen aus amorphem Silica herzustellen. Zusätzlich ist die Beschreibung dieser Methode ausführlicher, was es einfacher macht, sie zu replizieren, sodass in Zukunft andere Wissenschaftler sich ihre eigenen Silicaporen erstellen können.

Mit dieser neu erstellten Silicananopore wurden die Benetzungseigenschaften von Wasser in teilgefüllten Silicaporen untersucht, wobei MD Simulationen mit zwei verschiedenen Potentialen durchgeführt wurden. Die Studie wurde durch experimentelle Resultate motiviert, dass Wasser in teilgefüllten Silicaporen die Oberfläche vollständig benetzt.[103, 122] Dieses Resultat konnte in den Simulationen mit dem BZ Potential nicht bestätigt werden. Die Analyse zeigte, dass die GT Silicaoberfläche hydrophiler als das Standardmodell von BZ ist. Dies muss an den verschiedenen Partialladungen liegen, die den Silicaatomen in den beiden Modellen gegeben werden.

Auf Basis der Auswertung der radialen und winkelabhängigen Dichteverteilung benetzt das Wasser die Silicaoberfläche im GT Modell selbst bei niedrigen Füllgraden (30%-40%) vollständig. Benetzung erfolgt hierbei mit etwa eineinhalb Schichten von Wassermolekülen. Hingegen zeigte sich für das BZ Modell, dass die Anordnung des Wassers in der Pore sowohl von der Anfangskonfiguration als auch von dem Füllgrad abhängt.

Die in den MD Simulationen auftretenden Phasen konnten nicht vollständig mit dem Phasendiagramm beschrieben werden, welches lediglich auf der Oberflächenenergie basierte. Das Auftreten der kompakten Stöpsel Phase in den MD Simulationen kann auf Entropieeffekte zurückgeführt werden. Dieses Ergebnis wird von früheren MD Simulationen mit dem BZ Potential bestätigt,[124, 125, 126, 127] dass für Füllgrade  $\geq 56\%$  Wassermoleküle innerhalb der ersten zwei Schichten an einem Substrat selbst bei Raumtemperatur in einem glasigen Zustand sind, was bedeutet, dass sie wenig zur Entropie beitragen. Ferner konnte mit dem Vergleich von den Resultaten aus den MD Simulationen und dem Phasendiagramm das Verhältnis der Oberflächenspannungen  $\gamma_2/\gamma_1$  bestimmt werden. Die erhaltenen Werte hierfür bestätigen die Intuition aus den MD Simulationen, dass die GT Oberfläche viel hydrophiler als die BZ Oberfläche ist.

---

## 8 Fazit und Ausblick

---

In dieser Dissertation wurden MD Simulationen an drei verschiedenen Systeme durchgeführt, die alle auf Silica aufbauen. Teil eins beschäftigte sich mit Silica im Bulkzustand. Teil zwei enthielt Silica unter neutralen geometrischen Einschränkungen. Vereinfacht gesagt handelt es sich um eine zylindrische  $\text{SiO}_2$  Pore in dessen Mitte sich bewegliches  $\text{SiO}_2$  befindet. In Teil drei findet sich eine Anleitung zum Erstellen von Silicananoporen für MD Simulationen. Im Vergleich zu Teil zwei sind diese Poren dafür kreiert, um Flüssigkeiten, Mischungen und Polymere zu beinhalten, weshalb die Oberfläche der Pore mit Hydroxylgruppen abgesättigt ist.

In Teil eins wurde Silica im Bulkzustand untersucht. Hierbei konnte ein Übergang bei  $T_C \approx 3300$  K beobachtet werden, bei dem zwei unterschiedliche Flüssigkeiten unterschieden werden.

Zum einen ist die Temperaturabhängigkeit der Dichte bei 3400 K am stärksten. Weiterhin zeigt sich, dass Flüssigkeiten niedriger tetraedaler Ordnung bei hohen Temperaturen vorliegen, während bei tiefen Temperaturen Silica eine hohe tetraedale Ordnung aufweist. Insbesondere in den Korrelationszeiten  $\tau$  ist der Übergang von fragilem zu starkem Verhalten sehr prägnant. Dabei spielt es keine Rolle, welche Observable zu Grunde gelegt wird. Korrelationszeiten sowohl von der ISF als auch der OF und dem Eigenteil der OF zeigen den FS Übergang bei etwa 3300 K, was bedeutet, dass dieser Übergang ein generischer Effekt von Silica ist. Des Weiteren treten unter  $T_C$  Hüpfbewegungen der Sauerstoffatome auf. Die SER erfährt einen milden Zusammenbruch über den gesamten Temperaturverlauf. Jedoch gilt sie separat sowohl im Hochtemperatur- als auch Tieftemperaturbereich.

Im zweiten Teil wurde Silica unter neutralen geometrischen Einschränkungen untersucht. Strukturelle Effekte konnten nicht beobachtet werden. Sowohl die Atomdichte als auch die tetraedale Ordnung ist für alle Bereiche der Pore identisch. Dies ist in Übereinstimmung mit bisherigen Simulationen von Wasser unter neutralen geometrischen Einschränkungen.[37, 38]

Im Gegensatz dazu zeigen sich jedoch starke Änderungen der Dynamik am Rand der Pore im Vergleich zum Poreninneren. Während im Letzteren die Dynamik bulkähnlich ist, verlangsamt sie sich für Ersterer um mehrere Größenordnung an der Wand. Die physikalische Begründung dafür ist, dass die festen Atome der Porenwand eine zeitlich konstante potentielle Energielandschaft erzeugen, in welcher tiefe Potentialminima existieren. Die Korrelationszeit  $\tau$  steigt mit einem doppelt exponentiellen Verhalten beim Annähern an die Wand an.

Die Analyse der OF ergab, dass die Werte des Plateaus mit ansteigendem Abstand von der Porenmitte  $R$  anwachsen. Dies bedeutet, dass es bevorzugte Anordnungen der Atome am Porenrand gibt, weil die festgehaltenen Atome der Porenwand eine zeitlich konstante potentielle Energielandschaft erzeugen. Die Analyse der Korrelationslängen  $\xi$  ergab, dass sie mit fallender Temperatur ansteigen. Der FS Übergang, welcher im Bulk auftritt, hat keinen Einfluss auf die Korrelationslängen. Während die strukturelle Korrelationslänge und die dynamischen Korrelationslängen der ISF und dem Eigenteil der OF sich ähnlich verhalten, besitzt die dynamische Korrelationslänge für die OF in etwa doppelt so große Werte. Dieser Effekt kann zum einen damit erklärt werden, dass es sich hierbei um eine kohärente Observable handelt, während die ISF und der Eigenteil der OF inkohärent sind. Ferner ist das Bestimmen der Dynamik aus der OF deutlich aufwendiger, da das Plateau eindeutig identifiziert werden muss. Um dies zu bewerkstelligen müssen mindestens 10  $\tau_{\text{OF}}$  simuliert werden, was jedoch an die Rechenkapazität stößt.

Im letzten Teil konnte eine zylindrische Silicananopore für MD Simulationen erstellt werden. Das Verfahren hierfür wurde detailliert erläutert. Es konnte argumentiert werden, dass das hier vorgestellte Verfahren eine Verbesserung gegenüber bisher existierenden Methoden ist. Ferner wurde die neu erstellte zylindrische Silicapore in einer weiteren Studie verwendet, um deren Wechselwirkung mit Wasser zu untersuchen. Das Resultat letzterer lautet, dass das GT Kraftfeld hydrophiler ist und die physikalischen Eigenschaften von Silica besser reproduzieren kann als die BZ Oberfläche. Überdies konnte das

---

Verhältnis der Oberflächenspannungen von Wasser zu Vakuum und Wasser zu Silica für beide Kraftfelder abgeschätzt werden. Im Falle des BZ Potentials gilt  $\gamma_2/\gamma_1 \in (-1, 0)$  und für das GT Potential lässt sich lediglich eine obere Schranke angeben, da  $\gamma_2/\gamma_1 > -1$  gilt.

In Hinblick auf den Vergleich Wasser zu Silica zeigte sich, dass zum einen Silica ebenfalls eine Dichtemaximum sowie zwei unterschiedlich geordnete Flüssigkeiten besitzt. Ferner konnte in Silica ein klarer FS Übergang gesehen werden, wohingegen dieser in Wasser weiterhin diskutiert wird. Unter räumlichen Einschränkungen zeigt Silica ähnliches Verhalten wie Wasser: Die Struktur ist überall in der Pore bulk-ähnlich. Die Korrelationszeiten steigen mit einem doppelt exponentiellen Gesetz beim Annähern an die Wand an. Zusammengefasst lässt sich somit sagen, dass sich die Hypothese, dass ähnlicher Aufbau zu ähnlichem Verhalten führt, im Rahmen dieser Dissertation bestätigt hat.

Die Hauptresultate dieser Dissertation sind somit erstens, dass es in Bulk Silica einen FS Übergang bei etwa 3300 K gibt, bei dem zwei Flüssigkeiten mit unterschiedlicher Struktur und Dynamik vorliegen. Zweitens hat dieser FS Übergang keinen Einfluss auf die Längenskalen unter neutralen geometrischen Einschränkungen. Vielmehr zeigen diese einen Anstieg mit inverser Temperatur im starken Bereich, was ein Widerspruch zur RFOT Theorie darstellt. Basierend auf den Ergebnissen dieser Dissertation kann der Zusammenhang zwischen Längenskalen und relevanten Energiebarrieren sowie deren Einfluss auf die Glasdynamik im Allgemeinen angezweifelt werden. Drittens konnte ein Verfahren entwickelt und detailliert erläutert werden, mit dem Silicananoporen für Computersimulationen hergestellt werden können. Eine mit Hilfe von diesem Verfahren erstellte Silicapore konnte erfolgreich verwendet werden, um die Interaktion von Wasser mit der Silicaoberfläche zu charakterisieren. Hierbei zeigte sich, dass das GT Potential hydrophiler als das BZ Potential ist und somit die experimentellen Daten besser widerspiegelt.

Es wurden umfangreiche Studien an verschiedenen Silicasystemen durchgeführt. Dennoch sind die Simulationen und Auswertungen nicht erschöpfend, da weiterhin offene Fragen bleiben. Im Bulksystem von Silica kann der Einfluss des Druckes  $p$  näher untersucht werden. Insbesondere im Bereich von hohen Drücken und niedrigen Temperaturen können weitere Datenpunkte hilfreich sein, um beispielsweise zu klären, ob bei  $p = 100$  kbar das Verhalten für  $T < 2000$  K weiterhin fragil bleibt oder stark wird. Im Falle Letzteres würde sich die FS Übergangstemperatur  $T_C$  zu tieferen Temperaturen verschieben. Ein weiterer Ansatz könnte darin liegen, die Ladung der Silicaatome bei Normaldruck zu skalieren, um deren Einfluss auf Dynamik und Struktur zu untersuchen. Erste Studien von Elvira Pafong konnten zeigen, dass mit abnehmender Ladung das Dichtemaximum zu tieferen Temperaturen verschoben ist.

Das System Silica unter neutralen geometrischen Einschränkungen wurde im Rahmen dieser Dissertation erstmalig angegangen, sodass es natürlich ist, dass einige Aspekte weiterhin offen bleiben. Ein denkbarer Ansatz wäre, mehr Simulationsdaten zu generieren. Dies gilt sowohl für die simulierte Zeit  $t$  als auch für die Temperatur  $T$ . Insbesondere bei niedrigeren Temperaturen wird eine längere Simulationszeit benötigt. Diese kann ermöglichen, das Plateau der OF besser zu bestimmen. Ferner kann bei tieferen Temperaturen der Bereich untersucht werden, der im Bulk stark ist, was mitunter weitere Erkenntnisse insbesondere über die Korrelationslängen gibt. Überdies kann angedacht werden, die Geometrie der räumlichen Einschränkung zu ändern. Anstatt einer zylindrischen Pore kann für das freie Volumen eine Kugel gewählt werden. Somit ist die Dynamik in allen Raumrichtungen begrenzt. Es wird erwartet, dass ab einem gewissen Durchmesser der Kugel die Dynamik sehr stark verlangsamt wird, weil die Größe einer CRR bei dieser Temperatur unterschritten wird. Folglich kann somit beispielsweise die typische Größe einer CRR abgeschätzt werden.

Es wird sich zeigen, ob die vorgeschlagene Methode zur Herstellung von Silicananoporen für Computersimulationen, zum einen von der Forschergemeinschaft auf diesem Gebiet angewandt wird und zum anderen bessere Resultate liefert als bestehende Verfahren. Während Ersteres ein externer Faktor ist,

---

kann zumindest für Letzteren das Argument gebracht werden, dass im System Wasser-Silica gute Ergebnisse erzielt werden konnte. Von Interesse wird nun sein, wie es sich bei Mischungen, Proteinen oder anderen komplexen Biomolekülen verhält.



---

## Abbildungsverzeichnis

---

|    |  |    |
|----|--|----|
| 1  | Der Verlauf des Buckingham Potentials und modifizierten Potentials für die Silizium-Sauerstoff und Sauerstoff-Sauerstoff Wechselwirkung. Die durchgezogenen Linien beschreiben das modifizierte Potential. Das Buckingham Potential ist von kleinen Abständen $r$ kommend bis zu seinem Maximum gestrichelt gezeichnet. Ab $r \geq r_{\max}$ ist es mit ersterem identisch. . . . .  | 17 |
| 2  | Das gesamte Wechselwirkungspotential zwischen zwei Atomen im Abstand $r$ . Es setzt sich aus Coulomb und modifiziertem Potential zusammen. . . . .   | 18 |
| 3  | Radiale Paarverteilungsfunktion $g(r)$ für Silica (bei $T = 3000$ K). Es lassen sich mehrere lokale Maxima sowohl für Sauerstoff als auch für Silizium erkennen. Für große $r$ jedoch sind die Kurven von 1 nicht mehr zu unterscheiden. Dieser Verlauf ist charakteristisch für Flüssigkeiten. . . . .  | 23 |
| 4  | Verlauf der Korrelationszeiten $\tau$ über $1/T$ für starke (rot) und fragile (blau) Glasbildner. Da es sich um eine schemenhafte Darstellung handelt, sind $\tau$ und $T$ einheitenlos. . . . .   | 25 |
| 5  | ISF für Siliziumatome in Silica. Es bildet sich ab einer gewissen Temperatur ein Plateau aus und der Abfall der ISF wird zweistufig. . . . .   | 26 |
| 6  | Schematische Darstellung der Umordnung einer CRR. In (a) kann sich das blaue Atom ohne Probleme umordnen. Sein neuer Platz ist rot dargestellt. In (b) ist die Dichte jedoch höher, sodass eine Umordnung nicht mehr möglich ist. Vielmehr müssen sich eine ganze Gruppe von Atomen (grün) umordnen, die die CRR bilden. Nach Richard Jones, Soft Condensed Matter (2002).[69] . . . . .   | 27 |
| 7  | Skizzenhafte Darstellung einer Energielandschaft mit 8 lokalen Minima und einem globalen Minimum ( $g$ ). Je nach thermischer Energie $E_i$ (horizontale Linien) kann das System verschiedene Zustände annehmen. . . . .   | 29 |
| 8  | Dichte von flüssigem Silica bei einem Druck von 1 bar über einem weiten Temperaturbereich. Bedeutend sind die Extrema der Dichte: ein Minimum bei $T \approx 3000$ K und ein Maximum bei $T \approx 4700$ K. Der Wendepunkt liegt bei $T \approx 3400$ K. Die Tangente für diese Temperatur ist als durchgezogene Linie gezeigt. Für alle Temperaturen unter 2200 K sind die Relaxationszeiten des Systems so lang, dass eine vollständige Equilibrierung des Systems nicht gewährleistet ist. Daher sollten die entsprechenden Werte für die Dichte, welche grau markiert sind, mit Vorsicht genossen werden. . . . . | 32 |
| 9  | Verteilung des tetraedalen Ordnungsparameters für verschiedene Temperaturen. Die Pfeile markieren die Entwicklung der Verteilung mit ansteigender Temperatur. . . . .  | 33 |
| 10 | Tetraedale Entropieänderungen $(S_Q - S_0)/k_B$ über der Temperatur $T$ . Die durchgezogene Linie ist die Tangente bei der Temperatur $T \approx 3100$ K, bei der die Ableitung ein Maximum besitzt. . . . .   | 33 |
| 11 | Die radiale Paarverteilungsfunktion für Silizium-Sauerstoff in (a), Silizium-Silizium in (b) und Sauerstoff-Sauerstoff in (c). Kurven sind für 4 verschiedene Temperaturen gezeigt. . . . .  | 34 |
| 12 | ISF $F_s(q, t)$ für Silizium in (a) und Sauerstoff in (b) über einem weiten Temperaturbereich. Die horizontale gestrichelte Linie markiert den Wert $\frac{1}{\epsilon}$ , der für die Bestimmung der Korrelationszeit mit Hilfe von $F_s(q, \tau) = \frac{1}{\epsilon}$ benutzt wird. Der Pfeil zeigt in Richtung fallender Temperatur. Es lassen sich die zweistufigen Abfälle der ISF bei tiefen Temperaturen gut beobachten. . . . .   | 35 |
| 13 | Korrelationszeiten $\tau$ über der inversen Temperatur für (a) Sauerstoff- und (b) Siliziumatome zusammen mit den gefitteten Arrhenius (gestrichelt) und VFT (durchgezogen) Kurven. . . . .  | 36 |
| 14 | OF $P(t)$ für Sauerstoffatome in (a) und Siliziumatome in (b). Die durchgezogenen Kurven sind ein KWW-Fit gemäß Gleichung 36. . . . .  | 37 |

|    |   |    |
|----|---|----|
| 15 | Normiertes Plateau aus der OF über der Temperatur. Es lässt sich erkennen, dass das Plateau $P_\infty$ eine rein geometrische Größe ist. . . . .  | 38 |
| 16 | Korrelationszeiten $\tau_{\text{OF}}$ über der inversen Temperatur für (a) Sauerstoff- und (b) Siliziumatome zusammen mit den gefitteten Arrhenius (gestrichelt) und VFT (durchgezogen) Kurven. . . . .   | 39 |
| 17 | Eigenteil der OF für Sauerstoffatome in (a) und Siliziumatome in (b). Die horizontale gestrichelte Linie markiert den Wert $\frac{1}{e}$ , der für die Bestimmung der Korrelationszeit mit Hilfe von $P_s(q, \tau_{\text{OF}_s}) = \frac{1}{e}$ benutzt wird. Es lassen sich die zweistufigen Abfälle des Eigenteils der OF bei tiefen Temperaturen gut beobachten. . . . .   | 40 |
| 18 | Korrelationszeiten $\tau_{\text{OF}_s}$ über der inversen Temperatur für (a) Sauerstoff- und (b) Siliziumatome zusammen mit den gefitteten Arrhenius (gestrichelt) und VFT (durchgezogen) Kurven. . . . .   | 40 |
| 19 | Van-Hove Korrelationsfunktion für Sauerstoffatome zu verschiedenen Zeiten $t$ . In (a) sind die Kurven für $T = 2400$ K und in (b) für $T = 3500$ K gezeigt. Bei beiden Temperaturen sind die betrachteten Zeitintervalle von derselben Größenordnung wie die Korrelationszeit $\tau$ . Die vertikale gestrichelte Linie markiert die Position des zweiten Maximums bei etwa $3.0 \text{ \AA}$ . Die Pfeile zeigen in Richtung ansteigender Zeit $t$ . . . . .                      | 41 |
| 20 | Das MSD für Sauerstoff- in (a) und Siliziumatome in (b) über der Zeit aufgetragen. Die ballistische Bewegung hat eine Steigung von 2 für kleinere Zeiten (gestrichelte Linie). Die diffusive Bewegung mit Steigung 1 für längere Zeiten ist durch durchgezogene Linien markiert. . . . .  | 42 |
| 21 | Diffusionskoeffizient $D$ über $\frac{\tau}{T}$ für Sauerstoff in (a) und Silizium in (b). Der Exponent $\theta \neq 1$ deutet auf einen milden Zusammenbruch der SER hin. Die durchgängige blaue Linie ist ein Fit nach Gleichung 38 über alle Datenpunkte. Die grüne und gelbe Linie haben eine Steigung von -1, was gleichbedeutend mit $\theta = 1$ ist. Folglich gilt die SER für tiefe (grün) und hohe (gelb) Temperaturen, aber nicht im gesamten Temperaturverlauf. . . . . | 43 |
| 22 | Nichtgaußizitätsparameter $\alpha$ über der Zeit $t$ für Sauerstoff- in (a) und Siliziumatome in (b) sowie verschiedene Temperaturen $T$ . Die Maxima der Verteilung sind für niedrigere Temperaturen zum einen bei größeren $t$ als auch zum anderen höher. . . . .  | 44 |
| 23 | Korrelationszeiten $\tau_2$ aus dem Verlauf des Nichtgaußizitätsparameter $\alpha$ über Korrelationszeiten $\tau$ aus der ISF. Die blaue Linie ist ein Fit von $a \cdot \tau^b = \tau_2$ . . . . .  | 45 |
| 24 | Dichte $\rho$ über der Temperatur $T$ für verschiedene Drücke $p$ . Erst ab $p = 10$ kbar steigt die Dichte. In der Unterabbildung ist die Dichte $\rho$ über dem Druck $p$ aufgetragen. Das Verhalten für $T = 2700$ K (rot) und $T = 3100$ K (blau) ist qualitativ ähnlich und deckt sich mit den Beobachtungen aus der Hauptabbildung. . . . .   | 46 |
| 25 | Tetraedaler Ordnungsparameter $Q$ über der Temperatur $T$ für verschiedene Drücke $p$ . In der Unterabbildung ist $Q$ über dem Druck $p$ für zwei verschiedene Temperaturen $T$ aufgetragen. . . . .  | 47 |
| 26 | Die Korrelationszeiten $\tau$ sind über der inversen Temperatur für verschiedene Drücke aufgetragen. Das qualitative Verhalten für Sauerstoff (a) und Silizium (b) ist identisch. Während im Falle $p \leq 10$ kbar der FS Übergang auftritt, liegt für $p = 100$ kbar VFT Verhalten vor. . . . .   | 48 |
| 27 | Die Korrelationszeiten $\tau$ sind über dem Druck für zwei verschiedene Temperaturen aufgetragen. Für beide Temperaturen und Atomsorten liegt ein Minimum von $\tau$ bei etwa $p = 100$ kbar vor. . . . .   | 49 |
| 28 | Ansicht von oben auf Silica unter neutralen geometrischen Einschränkungen. Die festgehaltenen Atome sind rot (Sauerstoff) und gelb (Silizium). Die mobilen Atome sind blau (Sauerstoff) und grün (Silizium) dargestellt. Es lässt sich die zylindrische Struktur der Pore erkennen. . . . .   | 51 |



|    |   |    |
|----|---|----|
| 29 | Dichte der mobilen Silizium- und Sauerstoffatome als Funktion des Abstands von der Porenmitte für verschiedene Temperaturen. Die Dichte ist normiert auf die Bulkdicke. Die Kurven für Sauerstoff sind um +2 in $y$ -Richtung zur besseren Visualisierung verschoben. . . . .   | 52 |
| 30 | Tetraedaler Ordnungsparameter $Q$ über der Temperatur $T$ für verschiedene Abstände zur Porenmitte. Unterabbildung: Die Verteilung des tetraedalen Ordnungsparameter für $T = 3200$ K für verschiedene Abstände zur Porenmitte. Da die Kurven für verschiedene Radien allesamt übereinander liegen, ist die Struktur nicht abhängig von der Position in der Pore. . . . .   | 53 |
| 31 | Die ISF $F_s(q, t)$ für Sauerstoff- und Siliziumatome bei $T = 2800$ K und $T = 5000$ K. Die gelbe gestrichelte Linie sind die Bulkdaten. Die horizontale graue gestrichelte Linie markiert den Wert $\frac{1}{e}$ , der benutzt wird, um die Korrelationszeiten über die Relation $F_s(q, \tau) = \frac{1}{e}$ zu bestimmen. . . . .   | 54 |
| 32 | Korrelationszeit $\tau$ über der inversen Temperatur für in (a) Sauerstoff- und in (b) Siliziumatome für verschiedene Abstände zur Porenmitte $R$ . Zum Vergleich sind die Bulkdaten aufgetragen. Die durchgezogenen Linien für $R \geq 18.75$ Å sind ein Arrhenius Fit nach Gleichung 32. . . . .  | 55 |
| 33 | $T_C$ in (a) und $T_\infty$ in (b) über $R$ . Die Bulkwerte sind gestrichelt gezeichnet. . . . .  | 56 |
| 34 | $E_A$ in (a) und $E_{VFT}$ in (b) über $R$ . Die Bulkwerte sind gestrichelt gezeichnet. . . . .   | 57 |
| 35 | Korrelationszeiten $\tau$ über der Distanz zur Porenmitte $R$ für Sauerstoff in (a) und Silizium in (b). Die Linien sind ein Fit gemäß Gleichung 58. . . . .  | 57 |
| 36 | $\ln(\ln(\tau/\tau_\infty))$ über $R$ für verschiedene Temperaturen $T$ und Sauerstoff- in (a) und Siliziumatome in (b). Der doppelt exponentielle Abfall von $\tau$ wird in diesem Plot deutlich, da die Datenpunkte annähernd Geraden bilden. . . . .   | 58 |
| 37 | $\tau_\infty(T)/\tau_{\text{bulk}}(T)$ über der Temperatur $T$ für Silizium (rot) und Sauerstoff (blau). Bei hohen Temperaturen ist das Verhältnis nahe 1 und erhöht sich auf etwa 1.2 bei tiefen $T$ . . . . .   | 58 |
| 38 | OF $P(t)$ bei $T = 2800$ K und $T = 5000$ K für beide Atomsorten. Das Plateau für große $t$ steigt mit dem Abstand zur der Porenmitte $R$ an. Die Linien sind ein Fit nach Gleichung 36. Die gelbe Linie sind die Bulkwerte. . . . .  | 59 |
| 39 | $P_\infty$ über $R$ für Sauerstoff in (a) und Silizium in (b) für verschiedene Temperaturen. Die Linien sind ein Fit nach Gleichung 59. . . . .   | 60 |
| 40 | Korrelationszeiten $\tau$ über der Distanz zur Porenmitte $R$ für Sauerstoff in (a) und Silizium in (b). Die Linien sind ein Fit gemäß Gleichung 58. In(c) und (d) ist $\ln(\ln(\tau_{\text{OF}}/\tau_\infty))$ über $R$ für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Die Linien sind ein Fit gemäß Gleichung 58. . . . .   | 62 |
| 41 | Die vier Korrelationslängen $\xi$ sind über der inversen Temperatur für Sauerstoff (blau) und Silizium (rot) aufgetragen. Die Datenpunkte der strukturellen Korrelationslänge sind als Punkte gekennzeichnet, während im Falle der dynamischen Korrelationslänge Dreieck nach oben für die OF, Dreieck nach unten für die ISF und das Pluszeichen für den Eigenteil der OF gilt. Es zeigt sich, dass sich $\xi_{\text{Dof}}$ von den anderen entkoppelt und viel stärker mit fallender Temperatur ansteigt. . . . . | 63 |
| 42 | $\tau/\tau_{\text{OF}}$ über dem Radius $R$ für verschiedene Temperaturen. Während für kleine $R$ das Verhältnis nahe 1 ist, steigt es beim Annähern an die Wand auf bis zu 200 für Silizium in (b) an. . . . .   | 64 |
| 43 | Korrelationszeiten $\tau$ für Bulk Silica über dem Verhältnis aus struktureller Längenskala $\xi_S$ und Temperatur $T$ in (a) und dynamischer Längenskala $\xi_{\text{D,ISF}}$ und Temperatur $T$ in (b). Die $x$ -Achse ist zur besseren Darstellung mit dem Faktor 1000 multipliziert. . . . .  | 65 |

|    |   |    |
|----|---|----|
| 44 | Zerlegung des Eigenteils der OF $P_s(t)$ für zwei Temperaturen $T = 2800$ K und $T = 5000$ K und verschiedene Radien $R$ . Die Kurven in $\vec{e}_\rho$ Richtung sind durchgezogen, in $\vec{e}_\phi$ gestrichelt und in $\vec{e}_z$ gepunktet dargestellt. Während in der Porenmitte die drei Richtungen gleich schnell abfallen, zeigen sich für große $R$ Abweichungen. In $\vec{e}_\rho$ Richtung ist der Abfall am langsamsten. Für die niedrigere Temperatur $T = 2800$ K ist dieser Effekt stärker ausgeprägt. . . . . | 67 |
| 45 | $\tau_{\text{OF}_s}$ ist richtungsaufgelöst für verschiedene Radien $R$ über der inversen Temperatur dargestellt. Lediglich für Atome in der Nähe der Wand zeigen sich in (c) und (f) unterschiedliche Korrelationszeiten für die drei Einheitsvektoren. . . . .  | 68 |
| 46 | Van-Hove Korrelationsfunktion für $T = 5000$ K nach $t \approx 15\tau$ in (a) und für $T = 3200$ K nach $t \approx 2\tau$ in (b). Die Kurven für Sauerstoff sind durchgezogen und für Silizium gestrichelt gezeichnet. In beiden Grafiken lässt sich das Nebenmaxima bei $r \approx 3 \text{ \AA}$ für Regionen nahe der Porenwand gut erkennen. Dieser Effekt ist in (b) und für Sauerstoffatome stärker ausgeprägt. . . . .   | 69 |
| 47 | MSD sowie richtungsaufgelöstes MSD für verschiedene Radien und Temperaturen. Bei $T = 2800$ K in (a) und (c) ist das MSD noch nicht vollkommen in den diffusiven Bereich gelangt. Dahingegen lässt sich in (b) und (d) bei $T = 5000$ K erkennen, dass für große $t$ das MSD und MSD in $z$ Richtung identisch sind. Ferner laufen das MSD in $\phi$ und $\rho$ Richtung auf ein Plateau. . . . .   | 70 |
| 48 | Verteilung des tetraedalen Ordnungsparameters bei $T = 300$ K für zwei unterschiedliche Kühlraten. Die langsamere Kühlrate führt zu einer höheren tetraedalen Ordnung. . . . .  | 74 |
| 49 | Die radiale Paarverteilungsfunktion bei $T = 300$ K für die beiden Kühlraten $c_1$ (durchgezogen) und $c_2$ (gestrichelt). Es lassen sich nur geringfügige Abweichungen für die beiden Kühlraten beobachten. . . . .  | 75 |
| 50 | (a) Unphysikalische Struktur einer $\text{Si}(\text{OH})_2$ Gruppe. Das Wasserstoffatom der einen Hydroxylgruppe hat weniger als $0.1 \text{ \AA}$ Abstand zum Wasserstoffatom der anderen Hydroxylgruppe. In (b) ist die Konfiguration nach dem zusätzlichen Schritt gezeigt. Andere Atome sind ausgeblendet. . . . .  | 77 |
| 51 | Finale Konfiguration der erstellten zylindrischen Pore mit einem Radius von $20 \text{ \AA}$ . Silizium- sind gelb dargestellt, Sauerstoff- rot und Wasserstoffatome weiß. . . . .  | 78 |
| 52 | Ansicht von oben auf die Schlitzpore mit einer quadratischen Oberfläche der Kantenlänge $60 \text{ \AA}$ in $x$ und $y$ Richtung. Siliziumatome sind gelb, Sauerstoffatome rot und Wasserstoffatome weiß dargestellt. . . . .   | 78 |
| 53 | Ansicht von der Seite auf die Schlitzpore mit einer Dicke von $20 \text{ \AA}$ in $z$ Richtung. Siliziumatome sind gelb, Sauerstoffatome rot und Wasserstoffatome weiß dargestellt. . . . .   | 78 |
| 54 | Ansicht von oben auf die beiden verwendeten Startkonfigurationen für die Simulationen von Wasser in der Silicapore. In (a) konzentriert sich das Wasser am Porenrand, während in (b) das Wasser sich in der Zylindermitte befindet. Startkonfiguration (a) wird im Folgenden daher auch Oberfläche und (b) Mitte genannt. Silizium- sind gelb dargestellt, Sauerstoff- rot und Wasserstoffatome weiß. . . . .   | 79 |
| 55 | Radiales Dichteprofil für Wasser in der Silicapore für verschiedene Füllgrade und Startkonfigurationen. In (a) sind die Daten für die BZ und in (b) für die GT Oberfläche gezeigt. Der Radius der Pore ist etwa $20 \text{ \AA}$ . Der graue Bereich zeigt die Silicapore und ist zur besseren Übersicht skaliert. . . . .  | 80 |
| 56 | Die Verteilung der Wassermoleküle, die maximal $3 \text{ \AA}$ von der Oberfläche entfernt sind, an der Porenoberfläche. Im Falle der GT Oberfläche (e)-(h) sind nur Füllgrade von 30% und 40% gezeigt, da für größere Füllgrade die Oberfläche vollständig benetzt ist. Die oberen Grafiken (a) und (b) für die BZ Oberfläche entsprechen der Startkonfiguration Oberfläche, während die unteren Plots (c)-(d) der Startkonfiguration Mitte entsprechen. (i) zeigt das Profil bei einem Füllgrad von 65%. . . . .            | 81 |

---

|    |   |    |
|----|---|----|
| 57 | Die mittlere Anzahl der WBB pro Wassermolekül für Wasser-Silica in (a)-(b) und für Wasser-Wasser in (c)-(d) sowie für verschiedene Anfangskonfigurationen und Füllgrade (siehe Legende). Die Ergebnisse für die GT Oberfläche sind links und für die BZ Oberfläche rechts zu sehen. . . . .   | 82 |
| 58 | In (a) sind die acht unterschiedlichen Phasen gezeigt, die für die Minimierung der Energie benutzt wurden. Das Phasendiagramm in Abhängigkeit vom Verhältnis der Oberflächenspannungen von Wasser zu Vakuum und Wasser zu Silica sowie dem Füllgrad ist in (b) zu sehen. Das Verhältnis von $R_p/L = 2/6.1$ entspricht den geometrischen Abmessungen der in den Simulationen untersuchten Silicananopore. . . . . | 83 |
| 59 | In (a) sind die acht unterschiedlichen Phasen gezeigt, die für die Minimierung der Energie benutzt wurden. Das Phasendiagramm in Abhängigkeit vom Verhältnis der Oberflächenspannungen von Wasser zu Vakuum und Wasser zu Silica sowie dem Füllgrad ist in (b) zu sehen. Ein geringes Verhältnis von $R_p/L = 0.1$ sorgt dafür, dass Phase 3 im Phasendiagramm zu sehen ist (vergleiche Abbildung 58). . . . .    | 84 |

---

## Tabellenverzeichnis

---

|    |   |    |
|----|---|----|
| 1  | Parameterwerte für das Buckingham Potential aus Gleichung 15.[59] . . . . .   | 17 |
| 2  | Parameterwerte des LJ Potentials aus Gleichung 16 für Silica.[60] . . . . .   | 18 |
| 3  | Parameters des Bindungspotentials $V_{\text{Bindung}}$ aus Gleichung 3 für Silanolgruppen.[61] . . .  | 18 |
| 4  | Parameter des Winkelpotentials $V_{\text{Winkel}}$ aus Gleichung 4 für Silanolgruppen.[61] . . . . .  | 19 |
| 5  | LJ Parameter aus Gleichung 16 für das Equilibrieren der Silanolgruppen.[62] Es soll beachtet werden, dass Silizium keine LJ Wechselwirkung im BZ Potential besitzt. Nur in den Simulationen, in denen die fehlerhafte Anordnung von Hydroxylgruppen vorliegt und Wasserstoff einen LJ Parameter besitzen soll, werden die Werte in den Klammern benutzt. Ansonsten hat Wasserstoff keinen LJ Parameter. . . . . | 19 |
| 6  | Partiellladungen für das Equilibrieren der Silanolgruppen.[62] . . . . .  | 19 |
| 7  | Fitwerte für Arrhenius und VFT Funktionen aus Abbildung 13, 16 und 18. . . . .  | 38 |
| 8  | Werte des Fits von Gleichung 59 für Sauerstoffatome wie in Abbildung 39 zu sehen ist. .   | 61 |
| 9  | Werte des Fits von Gleichung 59 für Siliziumatome wie in Abbildung 39 zu sehen ist. . .   | 62 |
| 10 | Werte für den Exponenten $\gamma$ aus Gleichung 60 . . . . .  | 66 |

---

## Literatur

---

- [1] H. Tanaka, "Simple view of waterlike anomalies of atomic liquids with directional bonding," *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 064202, Aug 2002.
- [2] C. A. Angell, R. D. Bressel, M. Hemmati, E. J. Sare, and J. C. Tucker, "Water and its anomalies in perspective: tetrahedral liquids with and without liquid-liquid phase transitions. invited lecture," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 2, pp. 1559–1566, 2000.
- [3] D. G. Fahrenheit, "Experimenta & observationes de congelatione aquae in vacuo factae a d. g. fahrenheit, r. s. s." *Philosophical Transactions (1683-1775)*, vol. 33, pp. 78–84, 1724.
- [4] R. Speedy and C. Angell, "Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at - 45 c," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 65, no. 3, pp. 851–858, 1976.
- [5] C. A. Angell, "Supercooled water," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 34, no. 1, pp. 593–630, 1983.
- [6] O. Mishima and H. E. Stanley, "The relationship between liquid, supercooled and glassy water," *Nature*, vol. 396, no. 6709, pp. 329–335, 1998.
- [7] F. X. Prielmeier, E. W. Lang, R. J. Speedy, and H.-D. Lüdemann, "Diffusion in supercooled water to 300 mpa," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, pp. 1128–1131, Sep 1987.
- [8] K. Ito, C. T. Moynihan, and C. A. Angell, "Thermodynamic determination of fragility in liquids and a fragile-to-strong liquid transition in water," *Nature*, vol. 398, no. 6727, pp. 492–495, 1999.
- [9] L. Heckmann and B. Drossel, "A one-dimensional model with water-like anomalies and two phase transitions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 6, pp. –, 2012.
- [10] —, "Common features of simple water models," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, no. 23, pp. –, 2013.
- [11] P. Debenedetti, *Metastable Liquids: Concepts and Principles*, ser. Physical chemistry : science and engineering. Princeton University Press, 1996. [Online]. Available: <https://books.google.de/books?id=tzvvsItE6Y8C>
- [12] P. H. Poole, M. Hemmati, and C. A. Angell, "Comparison of thermodynamic properties of simulated liquid silica and water," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, pp. 2281–2284, Sep 1997.
- [13] M. S. Shell, P. G. Debenedetti, and A. Z. Panagiotopoulos, "Molecular structural order and anomalies in liquid silica," *Phys. Rev. E*, vol. 66, p. 011202, Jul 2002.
- [14] R. Brückner, "Properties and structure of vitreous silica. i," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 5, no. 2, pp. 123 – 175, 1970.
- [15] A. C. Angell and H. Kanno, "Density maxima in high-pressure supercooled water and liquid silicon dioxide," *Science*, vol. 193, p. 1121, 1976.
- [16] I. Saika-Voivod, F. Sciortino, T. Grande, and P. H. Poole, "Phase diagram of silica from computer simulation," *Phys. Rev. E*, vol. 70, p. 061507, Dec 2004.
- [17] R. Sharma, A. Mudi, and C. Chakravarty, "Diffusional anomaly and network dynamics in liquid silica," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 4, pp. –, 2006.

- 
- [18] P. Richet, “Viscosity and configurational entropy of silicate melts,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 48, no. 3, pp. 471 – 483, 1984.
- [19] C. Angell, “Proceedings of the international discussion meeting on relaxations in complex systems relaxation in liquids, polymers and plastic crystals — strong/fragile patterns and problems,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 131, pp. 13 – 31, 1991.
- [20] E. Rössler, K.-U. Hess, and V. Novikov, “Universal representation of viscosity in glass forming liquids,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 223, no. 3, pp. 207 – 222, 1998.
- [21] K.-U. Hess, D. Dingwell, and E. Rössler, “Parametrization of viscosity-temperature relations of aluminosilicate melts,” *Chemical Geology*, vol. 128, no. 1–4, pp. 155 – 163, 1996, 5TH Silicate Melt Workshop.
- [22] C. Sonnevile, T. Deschamps, C. Martinet, D. de Ligny, A. Mermet, and B. Champagnon, “Polyamorphic transitions in silica glass,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 382, pp. 133 – 136, 2013.
- [23] J. Horbach and W. Kob, “Static and dynamic properties of a viscous silica melt,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 3169–3181, Aug 1999.
- [24] —, “Relaxation dynamics of a viscous silica melt: The intermediate scattering functions,” *Physical Review E*, vol. 64, no. 4, p. 041503, 2001.
- [25] I. Saika-Voivod, P. H. Poole, and F. Sciortino, “Fragile-to-strong transition and polyamorphism in the energy landscape of liquid silica,” *Nature*, vol. 412, p. 514, 2001.
- [26] I. Saika-Voivod, F. Sciortino, and P. H. Poole, “Free energy and configurational entropy of liquid silica: Fragile-to-strong crossover and polyamorphism,” *Phys. Rev. E*, vol. 69, p. 041503, Apr 2004.
- [27] M. Vogel and S. C. Glotzer, “Spatially heterogeneous dynamics and dynamic facilitation in a model of viscous silica,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 255901, Jun 2004.
- [28] —, “Temperature dependence of spatially heterogeneous dynamics in a model of viscous silica,” *Phys. Rev. E*, vol. 70, p. 061504, Dec 2004.
- [29] A. Saksengwitt, J. Reinisch, and A. Heuer, “Origin of the fragile-to-strong crossover in liquid silica as expressed by its potential-energy landscape,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 235701, Dec 2004.
- [30] I. Saika-Voivod, F. Sciortino, and P. H. Poole, “Computer simulations of liquid silica: Equation of state and liquid–liquid phase transition,” *Phys. Rev. E*, vol. 63, p. 011202, Dec 2000.
- [31] E. Lascaris, M. Hemmati, S. V. Buldyrev, H. E. Stanley, and C. A. Angell, “Diffusivity and short-time dynamics in two models of silica,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 142, no. 10, pp. –, 2015.
- [32] S. Sastry and C. Austen Angell, “Liquid-liquid phase transition in supercooled silicon,” *Nat Mater*, vol. 2, p. 739, 2003.
- [33] R. Richert, “Dynamics of nanoconfined supercooled liquids,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 62, no. 1, pp. 65–84, 2011, PMID: 21090966.
- [34] C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinska-Bartkowiak, “Effects of confinement on freezing and melting,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, no. 6, p. R15, 2006.

- 
- [35] M. Vogel, “Nmr studies on simple liquids in confinement,” *The European Physical Journal Special Topics*, vol. 189, no. 1, pp. 47–64, 2010.
- [36] M. Alcoutlabi and G. B. McKenna, “Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, no. 15, p. R461, 2005.
- [37] F. Klameth and M. Vogel, “Structure and dynamics of supercooled water in neutral confinements,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, no. 13, pp. –, 2013.
- [38] F. Klameth, P. Henritzi, and M. Vogel, “Static and dynamic length scales in supercooled liquids: Insights from molecular dynamics simulations of water and tri-propylene oxide,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 140, no. 14, 2014.
- [39] L. Berthier and W. Kob, “Static point-to-set correlations in glass-forming liquids,” *Phys. Rev. E*, vol. 85, p. 011102, Jan 2012.
- [40] A. Cavagna, T. S. Grigera, and P. Verrocchio, “Mosaic multistate scenario versus one-state description of supercooled liquids,” *Physical review letters*, vol. 98, no. 18, p. 187801, 2007.
- [41] W. Kob, S. Roldán-Vargas, and L. Berthier, “Non-monotonic temperature evolution of dynamic correlations in glass-forming liquids,” *Nature Physics*, vol. 8, no. 2, pp. 164–167, 2012.
- [42] P. Scheidler, W. Kob, and K. Binder, “The relaxation dynamics of a supercooled liquid confined by rough walls,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 21, pp. 6673–6686, 2004.
- [43] T. Kirkpatrick and P. Wolynes, “Connections between some kinetic and equilibrium theories of the glass transition,” *Physical Review A*, vol. 35, no. 7, p. 3072, 1987.
- [44] A. Cavagna, “Supercooled liquids for pedestrians,” *Physics Reports*, vol. 476, no. 4–6, pp. 51 – 124, 2009.
- [45] G. Adam and J. H. Gibbs, “On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids,” *The journal of chemical physics*, vol. 43, no. 1, pp. 139–146, 1965.
- [46] J. C. Phillips, R. Braun, W. Wang, J. Gumbart, E. Tajkhorshid, E. Villa, C. Chipot, R. D. Skeel, L. Kalé, and K. Schulten, “Scalable molecular dynamics with namd,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 26, no. 16, pp. 1781–1802, 2005.
- [47] B. Alder and T. Wainwright, “Phase transition for a hard sphere system,” *The Journal of chemical physics*, vol. 27, no. 5, p. 1208, 1957.
- [48] A. Brünger, C. L. Brooks, and M. Karplus, “Stochastic boundary conditions for molecular dynamics simulations of st2 water,” *Chemical physics letters*, vol. 105, no. 5, pp. 495–500, 1984.
- [49] M. Bhandarkar, R. Brunner, C. Chipot, A. Dalke, S. Dixit, P. Grayson, J. Gullingsrud, A. Gursoy, D. Hardy, W. Humphrey *et al.*, “Namd user’s guide,” *Urbana*, vol. 51, p. 61801, 2003.
- [50] G. J. Martyna, D. J. Tobias, and M. L. Klein, “Constant pressure molecular dynamics algorithms,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 101, no. 5, pp. 4177–4189, 1994.
- [51] W. G. Hoover, “Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions,” *Physical review A*, vol. 31, no. 3, p. 1695, 1985.
- [52] —, “Constant-pressure equations of motion,” *Physical Review A*, vol. 34, no. 3, p. 2499, 1986.
- [53] S. E. Feller, Y. Zhang, R. W. Pastor, and B. R. Brooks, “Constant pressure molecular dynamics simulation: the langevin piston method,” *The Journal of chemical physics*, vol. 103, no. 11, pp. 4613–4621, 1995.



- 
- [54] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [55] H. J. Berendsen, J. v. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. Haak, "Molecular dynamics with coupling to an external bath," *The Journal of chemical physics*, vol. 81, no. 8, pp. 3684–3690, 1984.
- [56] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, "Comparison of simple potential functions for simulating liquid water," *The Journal of chemical physics*, vol. 79, no. 2, pp. 926–935, 1983.
- [57] J. L. Abascal and C. Vega, "A general purpose model for the condensed phases of water: Tip4p/2005," *The Journal of chemical physics*, vol. 123, no. 23, p. 234505, 2005.
- [58] M. Rovere and U. d. S. R. Tre, "Lecture notes on monte carlo and molecular dynamics simulations," *School of Neutron Scattering"FP Ricci", Santa Margherita di Pula, 22 Sep.-3 Oct, 2008.*
- [59] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, and R. A. van Santen, "Force fields for silicas and aluminophosphates based on *ab initio* calculations," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 64, pp. 1955–1958, Apr 1990.
- [60] A. Bormuth, "Untersuchung der polymerdynamik in abhängigkeit von kettenlänge, temperatur und druck mit hilfe von molekulardynamik simulationen," Ph.D. dissertation, TU Darmstadt, November 2012. [Online]. Available: <http://tubiblio.ulb.tu-darmstadt.de/61002/>
- [61] J. R. Hill and J. Sauer, "Molecular mechanics potential for silica and zeolite catalysts based on *ab initio* calculations. 1. dense and microporous silica," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, no. 4, pp. 1238–1244, 1994.
- [62] A. Bródka and T. W. Zerda, "Properties of liquid acetone in silica pores: Molecular dynamics simulation," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, no. 16, pp. 6319–6326, 1996.
- [63] P.-L. Chau and A. J. Hardwick, "A new order parameter for tetrahedral configurations," *Molecular Physics*, vol. 93, no. 3, pp. 511–518, 1998.
- [64] J. R. Errington and P. G. Debenedetti, "Relationship between structural order and the anomalies of liquid water," *Nature*, vol. 409, p. 318, 2001.
- [65] P. Kumar, S. V. Buldyrev, and E. Stanley, "A tetrahedral entropy for water," *PNAS*, vol. 106, p. 22130, 2009.
- [66] J.-P. Hansen and I. R. McDonald, "Chapter 7 - time-dependent correlation and response functions," in *Theory of Simple Liquids (First Edition)*, J.-P. Hansen and I. R. McDonald, Eds. Burlington: Academic Press, 1986, pp. 178 – 218. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123705358500094>
- [67] D. Turnbull, "Under what conditions can a glass be formed?" *Contemporary physics*, vol. 10, no. 5, pp. 473–488, 1969.
- [68] W. Laughlin and D. R. Uhlmann, "Viscous flow in simple organic liquids," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 76, no. 16, pp. 2317–2325, 1972.
- [69] R. A. Jones, *Soft condensed matter*. Oxford University Press, 2002, vol. 6.
- [70] A. Van Blaaderen, P. Wiltzius *et al.*, "Real-space structure of colloidal hard-sphere glasses," *SCIENCE-NEW YORK THEN WASHINGTON-*, pp. 1177–1177, 1995.



- 
- [71] R. M. Ernst, S. R. Nagel, and G. S. Grest, "Search for a correlation length in a simulation of the glass transition," *Physical Review B*, vol. 43, no. 10, p. 8070, 1991.
- [72] R. Kohlrausch, "Nachtrag über die elastische nachwirkung beim cocon und glasladen," *Ann. Phys. (Leipzig)*, vol. 72, p. 393, 1847.
- [73] G. Williams and D. C. Watts, "Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 66, pp. 80–85, 1970.
- [74] I. Chang, F. Fujara, B. Geil, G. Heuberger, T. Mangel, and H. Sillescu, "Translational and rotational molecular motion in supercooled liquids studied by {NMR} and forced rayleigh scattering," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 172–174, Part 1, pp. 248 – 255, 1994, relaxations in Complex Systems.
- [75] E. Rössler, "Indications for a change of diffusion mechanism in supercooled liquids," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, pp. 1595–1598, Sep 1990.
- [76] P. Henritzi, A. Bormuth, F. Klameth, and M. Vogel, "A molecular dynamics simulations study on the relations between dynamical heterogeneity, structural relaxation, and self-diffusion in viscous liquids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 143, no. 16, 2015.
- [77] W. Kauzmann, "The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures." *Chemical Reviews*, vol. 43, no. 2, pp. 219–256, 1948.
- [78] M. Goldstein, "Viscous liquids and the glass transition: a potential energy barrier picture," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 51, no. 9, pp. 3728–3739, 1969.
- [79] T. Kirkpatrick, D. Thirumalai, and P. G. Wolynes, "Scaling concepts for the dynamics of viscous liquids near an ideal glassy state," *Physical Review A*, vol. 40, no. 2, p. 1045, 1989.
- [80] T. Kirkpatrick and P. Wolynes, "Stable and metastable states in mean-field potts and structural glasses," *Physical Review B*, vol. 36, no. 16, p. 8552, 1987.
- [81] J. Horbach, W. Kob, and K. Binder, "High frequency sound and the boson peak in amorphous silica," *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 19, no. 4, pp. 531–543, 2001.
- [82] G. Brebec, R. Seguin, C. Sella, J. Bevenot, and J. Martin, "Diffusion du silicium dans la silice amorphe," *Acta Metallurgica*, vol. 28, no. 3, pp. 327 – 333, 1980.
- [83] J. Mikkelsen Jr, "Self-diffusivity of network oxygen in vitreous sio<sub>2</sub>," *Applied Physics Letters*, vol. 45, no. 11, pp. 1187–1189, 1984.
- [84] A. Rahman, "Correlations in the motion of atoms in liquid argon," *Physical Review*, vol. 136, no. 2A, p. A405, 1964.
- [85] C. Donati, S. C. Glotzer, P. H. Poole, W. Kob, and S. J. Plimpton, "Spatial correlations of mobility and immobility in a glass-forming lennard-jones liquid," *Physical Review E*, vol. 60, no. 3, p. 3107, 1999.
- [86] D. N. Perera and P. Harrowell, "Consequences of kinetic inhomogeneities in glasses," *Physical Review E*, vol. 54, no. 2, p. 1652, 1996.
- [87] W. Kob, C. Donati, S. J. Plimpton, P. H. Poole, and S. C. Glotzer, "Dynamical heterogeneities in a supercooled lennard-jones liquid," *Physical review letters*, vol. 79, no. 15, p. 2827, 1997.

- 
- [88] B. Doliwa and A. Heuer, "Cage effect, local anisotropies, and dynamic heterogeneities at the glass transition: A computer study of hard spheres," *Physical review letters*, vol. 80, no. 22, p. 4915, 1998.
- [89] C. Donati, J. F. Douglas, W. Kob, S. J. Plimpton, P. H. Poole, and S. C. Glotzer, "Stringlike cooperative motion in a supercooled liquid," *Physical review letters*, vol. 80, no. 11, p. 2338, 1998.
- [90] E. V. Russell and N. Israeloff, "Direct observation of molecular cooperativity near the glass transition," *Nature*, vol. 408, no. 6813, pp. 695–698, 2000.
- [91] W. K. Kegel and A. van Blaaderen, "Direct observation of dynamical heterogeneities in colloidal hard-sphere suspensions," *Science*, vol. 287, no. 5451, pp. 290–293, 2000.
- [92] P. G. Debenedetti, "Supercooled and glassy water," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, no. 45, p. R1669, 2003.
- [93] G. Biroli, J.-P. Bouchaud, A. Cavagna, T. S. Grigera, and P. Verrocchio, "Thermodynamic signature of growing amorphous order in glass-forming liquids," *Nature Physics*, vol. 4, no. 10, pp. 771–775, 2008.
- [94] S. Franz and A. Montanari, "Analytic determination of dynamical and mosaic length scales in a kac glass model," *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, vol. 40, no. 11, p. F251, 2007.
- [95] G. M. Hocky, T. E. Markland, and D. R. Reichman, "Growing point-to-set length scale correlates with growing relaxation times in model supercooled liquids," *Physical review letters*, vol. 108, no. 22, p. 225506, 2012.
- [96] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, no. 27, pp. 10 834–10 843, 1992.
- [97] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores," *Science*, vol. 279, no. 5350, pp. 548–552, 1998.
- [98] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism," *Nature*, vol. 359, pp. 710–712, 1992.
- [99] M. Rosenstihl, K. Kämpf, F. Klameth, M. Sattig, and M. Vogel, "Dynamics of interfacial water," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 407, pp. 449 – 458, 2015, 7th IDMRCS: Relaxation in Complex Systems.
- [100] S. Cervený, F. Mallamace, J. Swenson, M. Vogel, and L. Xu, "Confined water as model of supercooled water," *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 13, pp. 7608–7625, 2016, PMID: 26940794.
- [101] C. A. Angell, "Supercooled water: Two phases?" *Nature materials*, vol. 13, no. 7, pp. 673–675, 2014.
- [102] G. Dosseh, Y. Xia, and C. Alba-Simionesco, "Cyclohexane and benzene confined in mcm-41 and sba-15: Confinement effects on freezing and melting," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 26, pp. 6445–6453, 2003.

- 
- [103] A. Vyalikh, T. Emmler, E. Gedat, I. Shenderovich, G. Findenegg, H.-H. Limbach, and G. Buntkowsky, "Evidence of microphase separation in controlled pore glasses," *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 28, no. 2–4, pp. 117 – 124, 2005, special issue in honor of Prof. Jerzy Blicharski-Special issue in honor of Prof. Jerzy Blicharski.
- [104] S. Kittaka, M. Kuranishi, S. Ishimaru, and O. Umahara, "Phase separation of acetonitrile-water mixtures and minimizing of ice crystallites from there in confinement of mcm-41." *The Journal of chemical physics*, vol. 126, no. 9, pp. 091 103–091 103, 2007.
- [105] K. Elamin, H. Jansson, and J. Swenson, "Dynamics of aqueous binary glass-formers confined in mcm-41," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 12 978–12 987, 2015.
- [106] P. Bonnaud, B. Coasne, and R. J. Pellenq, "Molecular simulation of water confined in nanoporous silica," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, no. 28, p. 284110, 2010.
- [107] N. Giovambattista, P. J. Rossky, and P. G. Debenedetti, "Effect of pressure on the phase behavior and structure of water confined between nanoscale hydrophobic and hydrophilic plates," *Phys. Rev. E*, vol. 73, p. 041604, Apr 2006.
- [108] N. Giovambattista, P. G. Debenedetti, , and P. J. Rossky, "Effect of surface polarity on water contact angle and interfacial hydration structure," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, no. 32, pp. 9581–9587, 2007, pMID: 17658789.
- [109] N. Giovambattista, P. G. Debenedetti, and P. J. Rossky, "Enhanced surface hydrophobicity by coupling of surface polarity and topography," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106, no. 36, pp. 15 181–15 185, 2009.
- [110] C. Allolio, F. Klameth, M. Vogel, and D. Sebastiani, "Ab initio h2o in realistic hydrophilic confinement," *ChemPhysChem*, vol. 15, no. 18, pp. 3955–3962, 2014.
- [111] M. Rovere, M. A. Ricci, D. Vellati, and F. Bruni, "A molecular dynamics simulation of water confined in a cylindrical sio2 pore," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 108, no. 23, pp. 9859–9867, 1998.
- [112] P. Gallo, M. Rovere, and S.-H. Chen, "Dynamic crossover in supercooled confined water: Understanding bulk properties through confinement," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, no. 4, pp. 729–733, 2010.
- [113] C.-F. Cheng, W. Zhou, D. H. Park, J. Klinowski, M. Hargreaves, and L. F. Gladden, "Controlling the channel diameter of the mesoporous molecular sieve mcm-41," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 93, no. 2, pp. 359–363, 1997.
- [114] I. G. Shenderovich, G. Buntkowsky, A. Schreiber, E. Gedat, S. Sharif, J. Albrecht, N. S. Golubev, G. H. Findenegg, and H.-H. Limbach, "Pyridine-15n a mobile nmr sensor for surface acidity and surface defects of mesoporous silica," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 43, pp. 11 924–11 939, 2003.
- [115] R. Renou, A. Szymczyk, and A. Ghoufi, "Water confinement in nanoporous silica materials," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 140, no. 4, 2014.
- [116] F. S. Emami, V. Puddu, R. J. Berry, V. Varshney, S. V. Patwardhan, C. C. Perry, and H. Heinz, "Force field and a surface model database for silica to simulate interfacial properties in atomic resolution," *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 8, pp. 2647–2658, 2014.
- [117] A. Brodka and T. W. Zerda, "Molecular dynamics of sf6 in porous silica," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 95, no. 5, pp. 3710–3718, 1991.

- 
- [118] K. Vollmayr, W. Kob, and K. Binder, "Cooling-rate effects in amorphous silica: A computer-simulation study," *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 15 808–15 827, Dec 1996.
- [119] K. S. Suslick, S.-B. Choe, A. A. Cichowlas, and M. W. Grinstaff, "Sonochemical synthesis of amorphous iron," *Nature*, vol. 353, pp. 414–416, 1991.
- [120] T. S. Gulmen and W. H. Thompson, "Testing a two-state model of nanoconfined liquids: Conformational equilibrium of ethylene glycol in amorphous silica pores," *Langmuir*, vol. 22, no. 26, pp. 10 919–10 923, 2006.
- [121] E. Spohr, C. Hartnig, P. Gallo, and M. Rovere, "Water in porous glasses. a computer simulation study," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 80, no. 2, pp. 165–178, 1999.
- [122] B. Grünberg, T. Emmler, E. Gedat, I. Shenderovich, G. H. Findenegg, H.-H. Limbach, and G. Buntkowsky, "Hydrogen bonding of water confined in mesoporous silica mcm-41 and sba-15 studied by 1h solid-state nmr," *Chemistry—A European Journal*, vol. 10, no. 22, pp. 5689–5696, 2004.
- [123] J. Horbach, W. Kob, K. Binder, and C. A. Angell, "Finite size effects in simulations of glass dynamics," *Phys. Rev. E*, vol. 54, pp. R5897–R5900, Dec 1996.
- [124] P. Gallo, M. Rovere, M. Ricci, C. Hartnig, and E. Spohr, "Evidence of glassy behaviour of water molecules in confined states," *Philosophical Magazine B*, vol. 79, no. 11-12, pp. 1923–1930, 1999.
- [125] P. Gallo, M. Rovere, and E. Spohr, "Glass transition and layering effects in confined water: a computer simulation study," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 24, pp. 11 324–11 335, 2000.
- [126] P. Gallo, M. Rovere, M. Ricci, C. Hartnig, and E. Spohr, "Non-exponential kinetic behaviour of confined water," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 49, no. 2, p. 183, 2000.
- [127] P. Gallo, M. Rovere, and S. Chen, "Anomalous dynamics of water confined in mcm-41 at different hydrations," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, no. 28, p. 284102, 2010.

---

---

## Publikationsliste

---

1. Geske, J., Drossel, B., and Vogel, M. Structure and dynamics of a silica melt in neutral confinement, *The Journal of Chemical Physics*, 2017 (submitted)
2. Geske, J., and Vogel, M. Creating realistic silica nanopores for molecular dynamics simulations, *Molecular Simulation*, 2016, DOI: 10.1080/08927022.2016.1221072
3. Pafong, E., Geske, J. and Drossel, B. On the influence of the intermolecular potential on the wetting properties of water on silica surfaces, *The Journal of Chemical Physics*, 2016, 145.11, 114901. DOI: 10.1063/1.4962516
4. Geske, J., Drossel, B., and Vogel, M. Erratum: Fragile-to-strong transition in liquid silica, *AIP Advances* 6, 2016, 035131. DOI: 10.1063/1.4950774
5. Geske, J., Drossel, B., and Vogel, M. Fragile-to-strong transition in liquid silica, *AIP Advances* 6, 2016, 035131. DOI: 10.1063/1.4945445

---



---

## Curriculum vitae

---

Wurde aus Datenschutzgründen entfernt.

---

## Danksagungen

---

Abschließend möchte ich mich noch bei einigen Personen bedanken, die mich während meiner Doktorarbeit unterstützt und mir geholfen haben.

An erster Stelle möchte ich Prof. Barbara Drossel in sehr großem Maße danken. Sie gab mir Gelegenheit, meine Promotion in ihrer Arbeitsgruppe durchzuführen. Bei Fragen und Problemen konnte man jederzeit unproblematisch zu ihr gehen. Ferner gab sie mir während der gesamten Zeit sehr großen Freiraum. Ich konnte nebenbei mein Studium der Wirtschaftswissenschaften beenden, sowie unproblematisch erste Berufserfahrung in der Industrie sammeln. Weiterhin war es mir möglich die die Richtung des Themas maßgeblich mitzubestimmen. Vielen Dank!

Ein großer Dank für unzählige Diskussionen und Ideen ist an Prof. Michael Vogel gerichtet, der sich zudem bereit erklärte, das Zweitgutachten für diese Dissertation zu übernehmen. Insbesondere während des Forschungssemesters von Prof. Barbara Drossel im SoSe 2016 leistete er große Hilfe als direkte Ansprechperson vor Ort.

Bei Dr. Michael Harrach möchte ich mich für die Einführung in die MD Simulationen während meiner Masterarbeit bedanken, die mir ebenso in der Promotion gute Dienste geleistet hat.

Zudem möchte ich Elvira Pafong ein Dank aussprechen, mit der ich zusammenarbeitete und das Paper zu Wasser in Silicaporen schrieb. Sie führte die MD Simulationen und Auswertung zu Wasser in Silicaporen durch. Mit ihr konnte ich über Forschungsergebnisse und insbesondere Probleme bei Simulationen und Auswertung diskutieren.

Ebenso gebührt der DFG für die Förderung des FOR 1583 ein Dank, über welchen meine Forschung finanziert wurde. Weiterhin möchte ich mich bei Markus Rosenstihl bedanken, der sich um den Vogel-Cluster kümmerte und somit dafür sorgte, dass wir unsere Simulationen durchführen konnten. Außerdem möchte ich mich noch bei den Admins der Drosselgruppe, Johannes Falk und Philipp Gramlich, bedanken, die dafür Sorge trugen, dass alle Rechner einwandfrei liefen und wir uns somit in Ruhe auf die Forschung konzentrieren konnten.

Weiterhin möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe Drossel bedanken, die für eine angenehme Arbeitsatmosphäre und nette Spielabende gesorgt haben. Insbesondere bei meinen Bürokollegen Andreas Brechtel, Philipp Gramlich, Dr. Michael Harrach und Elvira Pafong, die allesamt meine Dissertation Korrektur gelesen haben.

Abschließend möchte ich einen besonderen Dank an meine Eltern richten, die mich mein ganzes Leben lang und folglich auch während meiner Promotion unterstützt sowie mit Rat beiseite gestanden haben. Zudem möchte mich auch für die Korrekturen und Anmerkungen ihrerseits an dieser Arbeit bedanken.