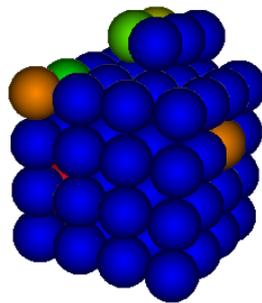


# Computersimulationen von mikroskopischen Nukleations-Phänomenen



Masterarbeit von  
Ralf Schmid

24/03/2015

Fachbereich Physik  
Universität Konstanz

**Referent: Prof. Dr. Peter Nielaba**  
**Korreferent: Prof. Dr. Christine Peter**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Klassische Nukleations-Theorie . . . . .	5
2.2	Fluktuations-Dissipations-Theorem . . . . .	8
2.3	Kristallwachstum . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Rechenmethoden</b>	<b>11</b>
3.1	Monte Carlo-Methode . . . . .	11
3.2	Transition path ensemble . . . . .	13
3.3	Transition path sampling . . . . .	15
3.4	Metadynamik . . . . .	19
3.5	Berechnung von Reaktionsraten . . . . .	21
<b>4</b>	<b>Modellierung der Systeme</b>	<b>24</b>
4.1	Ising-Modell . . . . .	24
4.2	Zwei-Komponenten-Potts-Modell . . . . .	26
<b>5</b>	<b>Simulationen und Ergebnisse</b>	<b>28</b>
5.1	Ising-Modell . . . . .	28
5.1.1	Transition path sampling mit dem Ising-Modell . . . . .	28
5.1.2	Metadynamik im Ising-Modell . . . . .	32
5.1.3	Nukleations-Rate im Ising-Modell . . . . .	35
5.2	Zwei-Komponenten-Potts-Modell . . . . .	37
5.2.1	Freie Energie bei der Kristallisation . . . . .	37
5.2.2	Dynamik im Zwei-Komponenten-Potts-Modell . . . . .	39
5.2.3	Wachstum von Kristallflächen . . . . .	41
5.2.4	Reaktionsraten bei der Nukleation im 2-Komponenten-Potts-Modell . . . . .	44
5.2.5	Einfluss der Diffusionskonstante auf das Wachstum . . . . .	46
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>47</b>

# 1 Einleitung

Die Computersimulationen von Gitter-Gas Modellen finden zunehmendes Interesse bei der Erforschung von Nukleations-Phänomenen. Trotz der starken Vereinfachung kann man so mit Teilchen, die einen festen Gitterpunkt im Raum besetzen, Effekte simulieren, die den Ergebnissen aus Experiment und Nukleations-Theorie stark ähneln. Es ist bekannt, dass Nukleations-Theorie, Experimente und Simulationen in quantitativen Analysen nur bedingt übereinstimmen [Kal13, S. 139]. Dennoch können gemeinsame Gesetzmäßigkeiten gefunden werden.

In dieser Arbeit werden das Ising-Modell und ein erweitertes Potts-Modell [DP09] für Systeme aus zwei Komponenten mit Metropolis Monte Carlo untersucht. Dabei kommen fortgeschrittene Methoden wie *transition path sampling* und Metadynamik zum Einsatz. Über das Fluktuations-Dissipations-Theorem werden die Aussagen der *transition state theory* hergeleitet, womit die Nukleationsraten bereits für Systeme mit Molekulardynamik berechnet werden konnten [tWF98]. Dazu wurden die beiden Methoden für die beiden Systeme implementiert.

Beim *transition path sampling* wurde sich strikt an die in [PC04] vorgeschlagene Implementation gehalten, wobei dort nur das Ising-Modell untersucht wurde. Um die Dynamik der Pfade im Zwei-Komponenten-Potts-Modell zu beschreiben, wurde die Rate des Teilchenaustausches, wie in [AP14] vorgeschlagen, an die Diffusionskonstante des Systems angepasst. Zur Simulation von Nukleation in Gittergasen mit Metadynamik wurde keine Referenz gefunden. Das Verfahren wurde implementiert und mit bestehenden Ergebnissen aus anderen Verfahren (*umbrella sampling*) verglichen.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Kristallisation aus der Lösung mit dem Zwei-Komponenten-Potts-Modell zu untersuchen. Das Ising-Modell dient dabei als vereinfachtes System, an dem die Rechenmethoden leichter getestet werden können. Des Weiteren sollen Reaktionsraten berechnet und nach Effekten des Kristallwachstums aus der Lösung gesucht werden.

In Kapitel 2 wird auf physikalische Grundlagen der klassischen Nukleations-Theorie und der Kristallisation eingegangen. Kapitel 3 beinhaltet die verwendeten Rechenmethoden und Kapitel 4 die Beschreibung der Modelle, die zur Simulation verwendet werden. In Kapitel 5 werden konkrete Informationen zu den durchgeführten Simulationen und die Ergebnisse präsentiert.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Klassische Nukleations-Theorie

Die Nukleations-Phänomene, die in dieser Arbeit simuliert werden, können anschließend auf Plausibilität geprüft werden, indem sie mit Effekten aus dem Experiment oder der Nukleations-Theorie verglichen werden. Da die Beschreibung aller Ansätze zur Nukleations-Theorie jeglichen Rahmen dieser Arbeit sprengen würde, werden hier nur die wichtigsten Grundzüge der klassischen Nukleations-Theorie erklärt und dem Leser bei tieferem Interesse die Referenz [Kal13] empfohlen.

Betrachtet wird ein System aus  $N$  Teilchen, in dem zwei Phasen mit Teilchenzahlen  $N_1$  und  $N_2$  auftreten. Das System wird stets ins thermodynamische Gleichgewicht streben, bis schließlich die Entropie  $S = S_1 + S_2$  maximiert wird, was unter anderem auch durch Teilchenaustausch zwischen den Phasen erreicht werden kann. Im Gleichgewicht gilt

$$\frac{\partial S_1}{\partial N_1} = 0 = \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \quad (1)$$

Aus der Grundrelation der Thermodynamik

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (2)$$

kann nun gefolgert werden, dass

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}, \quad (3)$$

was bedeutet, dass im Gleichgewicht  $\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}$  gelten muss. Da nach Definition die Temperaturen im Gleichgewicht  $T_1 = T_2$  erfüllen, folgt, dass Teilchen die Phase wechseln bis  $\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T)$  gilt. Die Untersuchung des Überganges zwischen den Phasen ist Gegenstand dieser Arbeit. In den Simulationen wird die Differenz der chemischen Potentiale konstant gehalten, wodurch ein Wachstum der energetisch günstigeren Phase auftritt. Dieses Wachstum ist jedoch nicht kontinuierlich. Es tritt eine thermodynamische Energiebarriere auf, die das Wachstum einer Phase einschränken kann. Um dies einzusehen, muss die Energie der Grenzfläche zwischen den Phasen mit eingebunden werden.

Besteht noch kein Cluster der neuen Phase in einem System mit  $N$  Teilchen, so ist das thermodynamische Potential  $G_1$  bei konstanter Temperatur  $T$  und konstantem Druck  $p$  gegeben durch das chemische Potential der Teilchen in der anfänglichen Phase  $\mu_1$  und der Anzahl der Teilchen  $N_1$ :

$$G_1 = N_1\mu_1 \quad (4)$$

Durch die Bildung eines ersten Clusters in der neuen Phase mit  $N_2$  Teilchen ergibt sich eine Änderung um das thermodynamische Potential des Clusters  $G(N_2)$

$$G_2 = (N_1 - N_2)\mu_1 + G(N_2) \quad (5)$$

Die Arbeit, die benötigt wird, um das Cluster zu bilden ist schließlich die Differenz der thermodynamischen Potentiale des Clusters und der gleichen Anzahl von Teilchen der

anfänglichen Phase.

$$\Delta G(N_2) = G_2 - G_1 = G(N_2) - N_2\mu_1 \quad (6)$$

Die klassische Nukleations-Theorie nimmt nun an, dass die sich bildenden Cluster der neuen Phase stets kugelförmig sind und eine vom Radius  $r$  unabhängige Oberflächenspannung haben, die dem Wachstum entgegengerichtet ist. Das thermodynamische Potential  $G$  des sich bildenden Keims mit  $N_2$  Teilchen in der neuen Phase und der Oberflächenspannung  $\gamma > 0$  ist

$$G(N_2) = N_2\mu_2 + 4\pi r^2\gamma \quad (7)$$

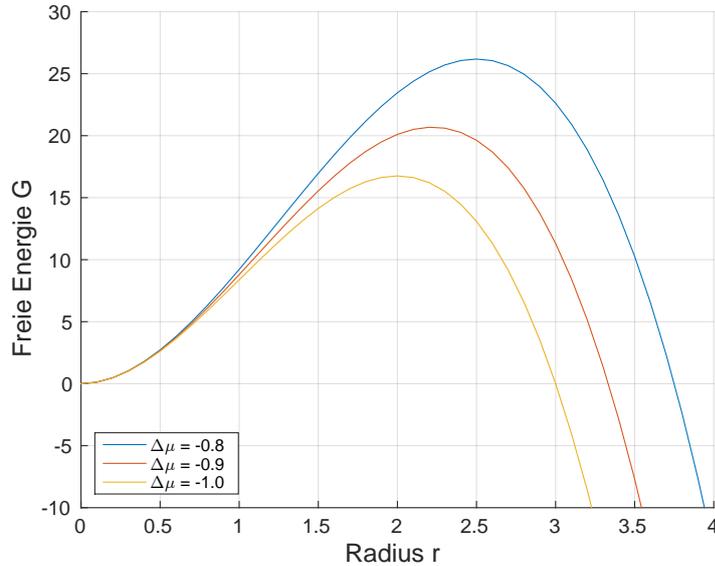
Eingesetzt in Gleichung (6) folgt nun

$$\Delta G(N_2) = N_2\Delta\mu + 4\pi r^2\gamma \quad (8)$$

Der Faktor  $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2$  wird auch als Übersättigung bezeichnet. Nun kann man die Gleichung noch in eine vom Radius des Clusters  $r$  abhängige Form bringen

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{v_2} \Delta\mu + 4\pi r^2\gamma, \quad (9)$$

wobei  $v_2$  das Volumen pro Teilchen in der neuen Phase ist. Es ergibt sich eine Barriere in der freien Energie, die für das Wachstum der energetisch günstigeren Phase überschritten werden muss (Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Freie Energie der Cluster-Bildung aus der klassischen Nukleations-Theorie für verschiedene Übersättigungen  $\Delta\mu$ .  $\gamma = v_1 = 1$ .

Das Überschreiten der Barriere ist ein zufälliger Prozess. Man spricht hier von Metastabilität, da das System sich in einem lokalen energetischen Minimum befindet, dieses jedoch getrieben von Fluktuationen verlassen kann. Die Höhe der Barriere  $\Delta G = \frac{4}{3}\pi r_{\text{crit}}^2\gamma$  ist dabei Maß für die Wahrscheinlichkeit und damit auch für die Rate,

mit der das Maximum der Barriere bei der kritischen Größe  $r_{\text{crit}} = \frac{2\gamma v_1}{\Delta\mu}$  des Nukleations-Keims erreicht wird. Eine Beschreibung eines solchen Überganges liefert die statistische Physik des Nichtgleichgewichts mit dem Fluktuations-Dissipations-Theorem.

## 2.2 Fluktuations-Dissipations-Theorem

Man betrachte ein thermodynamisches System, das sich nahe dem Gleichgewicht befindet. Nach der *Regressions-Hypothese* von Lars Onsager (1930) kann man aus dem zeitlichen Verlauf zurück ins Gleichgewicht nicht unterscheiden, ob es sich bei dem Nicht-Gleichgewichts-Zustand um eine zufällige selbstständige Fluktuation des Systems oder um eine durch externe Einflüsse entstandene kurze Störung des Systems handelt. Die Relaxation zurück ins Gleichgewicht folgt in beiden Fällen den selben mikroskopischen Gesetzmäßigkeiten.

Diese Hypothese ist eine Folge aus dem Fluktuations-Dissipations-Theorem, das die Brücke zwischen mikroskopischer und makroskopischer Betrachtung von Fluktuationen schlägt. Betrachtet man eine physikalische Größe  $A(t, \mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) = A(t)$  eines thermodynamischen Systems mit  $N$  Teilchen, das sich zeitlich nach den Gesetzen der Physik entwickelt, so kann die Relaxation einer Abweichung  $\Delta A(t)$  vom Mittelwert  $\langle A \rangle$  durch die Korrelationsfunktion  $C(t)$  beschrieben werden:

$$\frac{\Delta A(t)}{\Delta A(0)} = \frac{C(t)}{C(0)} \quad (10)$$

Dabei ist  $\Delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle$  die Abweichung vom Gleichgewicht und für die Korrelationsfunktion gilt

$$C(t) = \langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle = \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \delta A(0, \mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) \delta A(t, \mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t))$$

mit  $f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$  als Verteilungsfunktion des Systems auf  $N$  Freiheitsgrade für Impuls und Ort.

Eine Anwendung ist die Reaktionskinetik, bei der die makroskopischen Gleichungen für Konzentrationen  $c_A(t)$  und  $c_B(t)$  von verschiedenen Stoffgruppen (in dieser Arbeit verschiedene Phasen)  $A$  und  $B$  mit mikroskopischen Gleichungen in Verbindung gebracht werden soll. Die phänomenologischen Gleichungen, in denen bereits die Reaktionsraten  $k_{BA}$  von Stoffgruppe  $A$  nach Stoffgruppe  $B$  und umgekehrt  $k_{AB}$  auftreten, lauten

$$\frac{dc_A}{dt} = -k_{BA}c_A(t) + k_{AB}c_B(t) \quad (11)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = +k_{BA}c_A(t) - k_{AB}c_B(t) \quad (12)$$

Wegen Massenerhaltung muss für die Konzentrationen  $c_A(t) + c_B(t) = \text{konst.}$  gelten. Im Gleichgewicht muss die Gleichung

$$-k_{BA}\langle c_A \rangle + k_{AB}\langle c_B \rangle = 0 \quad (13)$$

erfüllt sein, woraus  $\frac{\langle c_B \rangle}{\langle c_A \rangle} = \frac{k_{BA}}{k_{AB}}$  folgt. Mit einer kleinen Fluktuation als Anfangsbedingung  $\Delta c_A(0) = c_A(0) - \langle c_A \rangle$  ist die Lösung der Gleichung (11) gegeben durch

$$\Delta c_A(t) = c_A(t) - \langle c_A \rangle = \Delta c_A(0) \exp \left[ \frac{-t}{\tau_{rxn}} \right] \quad (14)$$

mit der Relaxationszeit  $\tau_{rxn}^{-1} = k_{AB} + k_{BA}$ . Über das Fluktuations-Dissipations-Theorem kann nun eine Variable  $n_A(t)$ , die von allen Freiheitsgraden des Systems abhängt, mit

der makroskopischen Konzentration in Relation gesetzt werden, um so eine Relaxationszeit als Korrelationsfunktion der Fluktuationen  $\delta n_A(t)$  anzugeben.

$$\frac{\Delta c_A(t)}{\Delta c_A(0)} = \frac{\langle \delta n_A(0) \delta n_A(t) \rangle}{\langle (\delta n_A)^2 \rangle} = \exp \left[ \frac{-t}{\tau_{rxn}} \right] \quad (15)$$

Diese Gleichung bildet die Grundlage der verwendeten Algorithmen zur Berechnung der Nukleationsraten. Diese werden in Kapitel 3 hergeleitet [Cha87, S. 237 f.].

## 2.3 Kristallwachstum

Mit dem Potts-Modell wird in dieser Arbeit bei den verwendeten Parametern die Kristallisation aus der Lösung eines Zwei-Komponenten-Systems untersucht. Eines der Materialien nimmt die Rolle des Lösungsmittels ein, während der Wachstumsprozess der anderen Komponente untersucht wird. Für gewöhnlich sind hier Druck, Temperatur und Konzentrationen die relevanten Größen, jedoch hat der Druck geringe Auswirkungen auf den Phasenwechsel zwischen fest und flüssig, weshalb hier Temperatur und Konzentrationen der Materialien betrachtet werden. Es ergeben sich vom Material abhängige Wertepaare von Temperatur und Konzentration, bei denen keine, nur eine oder beide Komponenten fest bzw. flüssig sind. [Mul72, S. 104 f.]

Damit Kristallisation eintreten kann, muss zunächst eine Unterkühlung (unterschreiten des Gefrierpunkts des entsprechenden Materials) oder Übersättigung (Erhöhung der Konzentration über den Gefrierpunkt) auftreten. Beim Kristallwachstum wird dann zwischen zwei weiteren Schritten unterschieden. Zum einen die Bildung eines ersten Kristallkeimes (Nukleation) und zum anderen das weitere Wachstum des Kristalls, wobei die charakteristischen glatten Oberflächen auftreten.

Bei der Bildung des Kristallkeimes spricht man von primärer Nukleation. Das Stichwort homogene Nukleation wird verwendet, wenn kein Fremdkörper anwesend ist, der den Prozess beschleunigt. Der letztere Fall wird als heterogene Nukleation bezeichnet. Der Begriff sekundäre Nukleation wird verwendet, wenn der Nukleations-Prozess durch Anwesenheit eines bereits vorhandenen Kristalls der betrachteten Substanz beschleunigt wird.

Das Kristallwachstum (bis zu sichtbaren Größenordnungen) tritt ein, wenn die Nukleations-Barriere bei der Keimbildung überschritten wurde. Für dieses Wachstum gibt es mehrere theoretische Ansätze, die anhand ihrer betrachteten Größen in drei Gruppierungen unterteilt werden können.

**Oberflächenenergien:** Kristalle wachsen in einer Form, in der die Oberflächenenergie minimiert wird.

**Adsorptions-Schicht:** Kristallwachstum tritt nur schichtweise auf, d.h. die Schichten wachsen nacheinander.

**Diffusion:** Teilchen treffen mit einer Diffusionsrate, die proportional zum Konzentrationsgefälle zwischen der Kristallfläche und der Lösung ist, auf den Kristall.

Bei der Adsorptions-Schichten Theorie wird angenommen, dass, wenn ein neues Teilchen auf die flache Kristalloberfläche gelangt, dieses dort umherwandern oder den Kristall verlassen kann. Treffen mehrere solcher Teilchen aufeinander so muss die gebildete Insel mit einer Schichtdicke von einem Teilchen eine kritische Größe erreichen, bis der Kristall um eine Schicht weiter wachsen kann. Dies kann auch als ein zweidimensionaler Nukleations-Effekt beschrieben werden [Mul72, S. 136 f.]. Dieses Phänomen wird bei der Untersuchung des Potts-Modells auftauchen.

## 3 Rechenmethoden

### 3.1 Monte Carlo-Methode

Die standard Monte Carlo-Methode kommt unter anderem in der statistischen Physik zum Einsatz, wenn die Systemeigenschaften (Hamiltonfunktion  $H$ , Dimension, Randwertbedingungen etc.) eine analytische Lösung entweder unmöglich machen, oder numerische Verfahren aufgrund hoher Teilchenzahl  $N$  mit zu hohem Rechenaufwand verbunden wären. Im Folgenden wird die Methode allgemein für ein klassisches System aus  $N$  Teilchen mit jeweils drei Ort und Impulskoordinaten erklärt.

Die hochdimensionalen Integrale, die in der statistischen Physik gelöst werden müssen, haben die Form von Erwartungswerten physikalischer Observablen  $A$ :

$$\langle A \rangle = \frac{\int dp^{3N} dr^{3N} A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \exp[-\beta H(\mathbf{r}, \mathbf{p})]}{\int dp^{3N} dr^{3N} \exp[-\beta H(\mathbf{r}, \mathbf{p})]} \quad (16)$$

Hier ist  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  mit  $T$  als Temperatur,  $k_B$  als Boltzmann-Konstante und  $(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \in \mathbb{R}^{6N}$  ein Punkt im Phasenraum. In dieser Arbeit wird die Methode nach Metropolis [MAR<sup>+</sup>53] verwendet, die nun kurz erläutert wird.

Die Gleichung (16) ist gelöst, wenn das Verhältnis der beiden Integrale im Zähler und Nenner bekannt ist. Der Nenner heißt Zustandssumme

$$Z = \int dp^{3N} dr^{3N} \exp[-\beta H(\mathbf{r}, \mathbf{p})] \quad (17)$$

und die Wahrscheinlichkeitsdichte  $n(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ , das System in einer Konfiguration in einem infinitesimalen Volumenelement um  $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$  zu finden ist

$$n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\exp[-\beta H(\mathbf{r}, \mathbf{p})]}{Z}. \quad (18)$$

Die Grundidee der Monte Carlo Methode ist, Punkte im Phasenraum zu erzeugen, deren Dichte der Verteilungsfunktion des Systems entspricht. Dann kann der Erwartungswert aus Gleichung (16) bei  $L$  erzeugten Punkten über

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L A(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i), \quad (19)$$

berechnet werden. Man startet nun bei einem beliebigen Punkt im Phasenraum und erzeugt schrittweise neue Konfigurationen, die entweder anerkannt oder abgelehnt werden. Wird die Konfiguration abgelehnt, so wird vom vorherigen Punkt aus erneut versucht, eine neue Konfiguration zu finden. Wenn eine Konfiguration anerkannt wurde, so wird von dieser aus ein neuer Schritt vorgeschlagen. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein neuer Schritt anerkannt oder abgelehnt wird, muss nun so gewählt werden, dass die Verteilung der Punkte am Ende die gewünschten Eigenschaften aufweist.

Der Algorithmus, mit dem die Punkte erzeugt werden, muss die *detailed balance*-Bedingung erfüllen. Um die Notwendigkeit dieser Bedingung einzusehen, stelle man sich die fertige Wahrscheinlichkeitsverteilung bei einer ausreichend hohen Anzahl von erzeugten Punkten vor, die bereits der analytischen Lösung des Problems genügt.

Würde man von jedem dieser erzeugten Punkte aus mehrere neue Konfigurationen erzeugen, so müsste man Wahrscheinlichkeiten angeben, wie die neu erzeugten Konfigurationen aus dem jeweiligen Punkt hervorgehen, sodass sich die gesamte Wahrscheinlichkeitsverteilung (*equilibrium distribution*) nicht ändert. Dazu muss die Wahrscheinlichkeit  $n(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ , an der Stelle  $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  zu sein, multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, von  $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$  einen Schritt nach  $(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)$  zu machen,  $\pi((\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \rightarrow (\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j))$ , gleich dem umgekehrten Schritt sein:

$$n(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)\pi((\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \rightarrow (\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)) = n(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)\pi((\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j) \rightarrow (\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)) \quad (20)$$

Ein Algorithmus, der diese Gleichung erfüllt, wird bei ausreichender Rechenzeit gegen eine Gleichgewichtsverteilung konvergieren. Man kann die Wahrscheinlichkeit einen Schritt durchzuführen  $\pi((\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \rightarrow (\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j))$  aufteilen in das Produkt

$$\pi((\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \rightarrow (\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)) = \alpha((\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \rightarrow (\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)) \cdot \text{acc}((\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \rightarrow (\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)), \quad (21)$$

wobei  $\alpha((\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \rightarrow (\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j))$  die Wahrscheinlichkeit ist, von der Konfiguration  $i$  aus die Konfiguration  $j$  zu erzeugen und  $\text{acc}((\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \rightarrow (\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j))$  die Wahrscheinlichkeit, diesen Schritt zu akzeptieren.

Die Wahrscheinlichkeiten, Punkte zu erzeugen, werden im Schema nach Metropolis symmetrisch gewählt, d.h.

$$\alpha((\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \rightarrow (\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)) = \alpha((\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j) \rightarrow (\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i))$$

Damit kann man die Gleichung (20) wie folgt umschreiben:

$$n(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \cdot \text{acc}((\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \rightarrow (\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)) = n(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j) \cdot \text{acc}((\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j) \rightarrow (\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)) \quad (22)$$

$$\Rightarrow \frac{\text{acc}((\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \rightarrow (\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j))}{\text{acc}((\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j) \rightarrow (\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i))} = \frac{n(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)}{n(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)} = \exp[-\beta(H(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j) - H(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i))] \quad (23)$$

Will man diese Regel nun Anwenden, so geht man wie folgt vor:

1. Starte bei einer Konfiguration  $i$ .
2. Schlage eine zufällige neue Konfiguration  $j$  vor (Symmetrie von  $\alpha$ !).
3. Akzeptiere die neue Konfiguration mit der Wahrscheinlichkeit  $p = \exp[-\beta(H(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j) - H(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i))]$ , falls  $p < 1$  und sonst immer.
4. Starte bei 2. erneut. Wenn  $j$  akzeptiert wurde, wird die Konfiguration  $j$  zu  $i$ , sonst wird von der alten Konfiguration  $i$  aus ein neuer Schritt erzeugt.
5. Das Ende ist erreicht, wenn das Verfahren ausreichend konvergiert ist, d.h. wenn sich die Zustandsdichte bei weiterer Durchführung nicht mehr ändert.

In dieser Arbeit wird die Erzeugung der Schritte dynamisch interpretiert. Es ergibt sich die Bewegung eines *random walkers*, dessen Weg auch als Lösung der Langevin-Gleichung angesehen werden kann, wenn die Dämpfung des Systems sehr hoch ist. [NCK00]

Weitere Informationen zu Monte Carlo-Verfahren sind unter der verwendeten Referenz [FS02, S. 23 f.] zu finden.

### 3.2 Transition path ensemble

Mit üblichen Simulationenmethoden wie Monte Carlo oder Molekulardynamik scheint die Untersuchung von seltenen Ereignissen (*rare events*), wie dem Überschreiten einer hohen Barriere in der freien Energie, eine äußerst aufwendige Aufgabe zu sein. Es wird gewaltiger Rechenaufwand betrieben, bei dem sich das System groÙtenteils nur im metastabilen Zustand befindet. Dieser Umstand wird beim *transition path sampling* [DBG02, S. 1 ff.] umgangen.

Diese Methode kann auf Systeme mit einer Dynamik nach den Newtonschen Bewegungsgleichungen, Monte Carlo-Schrittdynamik oder Markov Prozesse angewandt werden. Ein Pfad  $x(\mathcal{T}) = \{x_0, x_{\Delta t}, x_{2\Delta t} \dots x_{\mathcal{T}}\}$  im Phasenraum mit der Dauer  $\mathcal{T}$ , der durch einen Zeitschritt der Dauer  $\Delta t$  in  $L = \mathcal{T}/\Delta t + 1$  Zwischenschritte unterteilt ist, tritt bei einer Simulation mit der Wahrscheinlichkeit

$$P[x(\mathcal{T})] = \rho(x_0) \prod_{i=0}^{\mathcal{T}/\Delta t - 1} p(x_{i\Delta t} \rightarrow x_{(i+1)\Delta t}) \quad (24)$$

auf. Dabei ist  $\rho(x_0)$  die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Startpunkte, die der Gleichgewichtsverteilung des Systems (bei kanonischem Ensemble  $\rho(x_0) \propto \exp[-\beta H(x_0)]$ ) entspricht, und  $p(x_{i\Delta t} \rightarrow x_{(i+1)\Delta t})$  die Wahrscheinlichkeit, dass das System wenn es zur Zeit  $i\Delta t$  am Ort  $x_{i\Delta t}$  ist, im Zeitintervall  $\Delta t$  zum Ort  $x_{(i+1)\Delta t}$  propagiert.

Stellt man sich nun ein eindimensionales Problem vor, bei dem eine hohe Barriere an freier Energie überschritten werden muss, und bei dem speziell der Ablauf eines solchen Übergangs untersucht werden soll, so benötigt man reaktive Pfade. Diese sollen also bei  $x_0$  auf der einen Seite der Barriere (Bereich  $A$ ) sein und mit dem Endpunkt  $x_{\mathcal{T}}$  auf der anderen Seite (Bereich  $B$ ). Diese Einschränkung wird durch Einführung der charakteristischen Funktionen der Bereiche  $A$  und  $B$  erreicht.

$$h_A(x) = \begin{cases} 1 & , x \in A \\ 0 & , x \notin A \end{cases}, \quad h_B(x) = \begin{cases} 1 & , x \in B \\ 0 & , x \notin B \end{cases} \quad (25)$$

Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines reaktiven Pfades (von  $A$  nach  $B$ ) ist

$$P_{AB}[x(\mathcal{T})] = \frac{h_A(x_0)P[x(\mathcal{T})]h_B(x_{\mathcal{T}})}{Z_{AB}(\mathcal{T})} \quad (26)$$

mit  $Z_{AB}[\mathcal{T}]$  als Normierung der reaktiven Pfade.

$$Z_{AB}[\mathcal{T}] = \int \mathcal{D}x(\mathcal{T}) h_A(x_0)P[x(\mathcal{T})]h_B(x_{\mathcal{T}}) \quad (27)$$

Bei der Notation für das Integral  $\int \mathcal{D}x(\mathcal{T})$  wird über alle Pfade  $x(\mathcal{T})$  integriert. Durch Gleichung (26) wird das in richtiger Weise gewichtete *transition path ensemble* definiert. Nur Pfade, die  $A$  und  $B$  verbinden, treten auf und haben eine relative Häufigkeit, die durch die in  $P[x(\mathcal{T})]$  enthaltenen Systemeigenschaften bestimmt ist.

Die geometrische Gestalt der Mengen  $A$  und  $B$  im Phasenraum des Systems ist noch zu definieren. Hier hat man einige Freiheiten, wobei es auch wichtige Regeln gibt, die zu beachten sind. Die Mengen müssen jeweils ein anderes lokales Minimum im Potential enthalten, und dieses weiträumig umschließen, sodass kleine Fluktuationen aus dem

Minimum heraus immer noch in der entsprechenden Menge liegen. Punkte, die in  $A$  liegen, dürfen durch die Dynamik des Systems als ihr wahrscheinlichstes Ziel nicht das Minimum in der Menge  $B$  haben. Sonst würden eventuell nicht-reaktive Trajektorien akzeptiert werden.

### 3.3 Transition path sampling

Das Verfahren, mit dem reaktive Pfade erzeugt werden, die der Verteilung von Pfaden (26) genügen, ist dem Monte Carlo-Algorithmus aus Kapitel 3.1 sehr ähnlich. Es wird ein *random walk* im Raum der Trajektorien durchgeführt, wobei hier auch jeder Schritt mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit akzeptiert wird oder nicht (*importance sampling*).

Gegeben sei eine alte (o=old) reaktive Trajektorie  $x^{(o)}[\mathcal{T}]$ . Aus dieser wird ein neuer (n=new) Pfad  $x^{(n)}(\mathcal{T})$  erzeugt. Dieser neue Pfad wird mit einer Wahrscheinlichkeit akzeptiert, die eine *detailed balance*-Bedingung im Raum der Trajektorien erfüllt. Die Begründung ist dieselbe wie bei Gleichung (20), nur mit Pfaden statt Punkten im jeweiligen Raum.

$$P_{AB}[x^{(o)}(\mathcal{T})]\pi[x^{(o)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(n)}(\mathcal{T})] = P_{AB}[x^{(n)}(\mathcal{T})]\pi[x^{(n)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(o)}(\mathcal{T})] \quad (28)$$

Hier ist  $\pi[x^{(o)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(n)}(\mathcal{T})]$  die Wahrscheinlichkeit, vom Pfad  $x^{(o)}$  zu starten, und im nächsten Schritt den Pfad  $x^{(n)}$  akzeptiert zu haben. Diese Wahrscheinlichkeit kann wieder als Produkt aus der Wahrscheinlichkeit  $P_{gen}[x^{(o)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(n)}(\mathcal{T})]$ , einen Pfad zu erzeugen, und der Wahrscheinlichkeit  $P_{acc}[x^{(o)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(n)}(\mathcal{T})]$ , diesen Schritt zum neuen Pfad zu akzeptieren, geschrieben werden.

$$\pi[x^{(o)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(n)}(\mathcal{T})] = P_{gen}[x^{(o)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(n)}(\mathcal{T})] \times P_{acc}[x^{(o)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(n)}(\mathcal{T})] \quad (29)$$

Die *detailed balance*-Bedingung liefert nun ein Verhältnis, das für die Akzeptanzwahrscheinlichkeiten gelten muss.

$$\frac{P_{acc}[x^{(o)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(n)}(\mathcal{T})]}{P_{acc}[x^{(n)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(o)}(\mathcal{T})]} = \frac{P_{AB}[x^{(n)}(\mathcal{T})]P_{gen}[x^{(n)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(o)}(\mathcal{T})]}{P_{AB}[x^{(o)}(\mathcal{T})]P_{gen}[x^{(o)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(n)}(\mathcal{T})]} \quad (30)$$

Und analog zur Monte Carlo-Methode kann mit der Metropolis-Regel eine Wahrscheinlichkeit für die Akzeptanz von dem alten zum neuen Pfad angegeben werden.

$$P_{acc}[x^{(o)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(n)}(\mathcal{T})] = \min \left( 1, \frac{P_{AB}[x^{(n)}(\mathcal{T})]P_{gen}[x^{(n)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(o)}(\mathcal{T})]}{P_{AB}[x^{(o)}(\mathcal{T})]P_{gen}[x^{(o)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(n)}(\mathcal{T})]} \right) \quad (31)$$

Der alte Pfad war bereits als reaktiv vorausgesetzt, d.h. er erfüllt  $h_A(x_0^{(o)}) = 1$  und  $h_B(x_{\mathcal{T}}^{(o)}) = 1$ . Damit kann die Bedingung (31) in Abhängigkeit von der Verteilung nicht-reaktiver Pfade angegeben werden.

$$P_{acc}[x^{(o)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(n)}(\mathcal{T})] = h_A(x_0^{(n)})h_B(x_{\mathcal{T}}^{(n)}) \times \min \left( 1, \frac{P[x^{(n)}(\mathcal{T})]P_{gen}[x^{(n)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(o)}(\mathcal{T})]}{P[x^{(o)}(\mathcal{T})]P_{gen}[x^{(o)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(n)}(\mathcal{T})]} \right) \quad (32)$$

Hier sind  $x_0^{(n)}$  und  $x_{\mathcal{T}}^{(n)}$  Anfangs- und Endpunkt der neuen Trajektorie. Wie in der Monte Carlo-Methode für den Zustandsraum können auch hier Barrieren im Raum der Trajektorien überschritten werden, da Pfade von geringerem statistischen Gewicht auch anerkannt werden können. Die Anwendung der Akzeptanzregel ist analog zu Kapitel 3.1, nur mit Pfaden statt Punkten.

Die Methoden zur Erzeugung der Pfade können in zwei Gruppen unterteilt werden. Beim *shifting* werden Anfangs- und Endzeitpunkt in der Zeit verschoben und das System entsprechend in der Zeit weiter entwickelt und beim *shooting* werden von einem zufälligen Zeitschritt entlang des alten Pfades aus eine neue Trajektorie erzeugt (bei deterministischer Dynamik ändert man auch die Impulse in entsprechendem Maß).

Da in dieser Arbeit nur *shooting moves* verwendet werden, und die Dynamik des Systems stets der *random walk* einer Monte Carlo-Simulation ist, wird hier nur dieser spezielle Fall geschildert. Eine genaue Beschreibung der anderen Methoden, z.B. bei deterministischer Dynamik, ist jedoch in [DBG02, S. 15 f.] zu finden.

Ein *shooting move* beinhaltet die Auswahl eines Punktes  $x_{t'}^{(o)}$  auf der gegebenen Trajektorie  $x^{(o)}(\mathcal{T})$ . Durch die Eigenschaften des *random walkers* muss dieser Punkt im Phasenraum nicht geändert werden, um eine neue Trajektorie  $x^{(n)}(\mathcal{T})$  zu erhalten, wenn das System von  $t'$  aus in der Zeit nach vorne zu  $t = \mathcal{T}$  und nach hinten zu  $t = 0$  propagiert. Daher kann man  $x_{t'}^{(n)} = x_{t'}^{(o)}$  setzen.

Die Wahrscheinlichkeit den neuen Pfad zu erzeugen ist das Produkt der Wahrscheinlichkeiten für jeden Zeitschritt vorwärts und rückwärts.

$$P_{gen}[x^{(o)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(n)}(\mathcal{T})] = \prod_{i=t'/\Delta t}^{\mathcal{T}/\Delta t - 1} p[x_{i\Delta t}^{(n)} \rightarrow x_{(i+1)\Delta t}^{(n)}] \times \prod_{i=1}^{t'/\Delta t} p[x_{i\Delta t}^{(n)} \rightarrow x_{(i-1)\Delta t}^{(n)}] \quad (33)$$

Für die *detailed balance*-Bedingung wird auch die umgekehrte Wahrscheinlichkeit benötigt. Aus dem neuen Pfad erzeugt man den alten Pfad mit der Wahrscheinlichkeit

$$P_{gen}[x^{(n)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(o)}(\mathcal{T})] = \prod_{i=t'/\Delta t}^{\mathcal{T}/\Delta t - 1} p[x_{i\Delta t}^{(o)} \rightarrow x_{(i+1)\Delta t}^{(o)}] \times \prod_{i=1}^{t'/\Delta t} p[x_{i\Delta t}^{(o)} \rightarrow x_{(i-1)\Delta t}^{(o)}]. \quad (34)$$

Dies wird in Gleichung (32) eingesetzt, und schrittweise die Akzeptanzwahrscheinlichkeit für einen *shooting move* in einem System, bei dem die Pfade selbst auch durch Monte Carlo-Dynamik entwickelt werden, berechnet.

$$\begin{aligned} & \frac{P[x^{(n)}(\mathcal{T})]P_{gen}[x^{(n)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(o)}(\mathcal{T})]}{P[x^{(o)}(\mathcal{T})]P_{gen}[x^{(o)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(n)}(\mathcal{T})]} = \\ & \frac{\rho(x_0^{(n)})}{\rho(x_0^{(o)})} \prod_{i=0}^{\mathcal{T}/\Delta t - 1} \frac{p[x_{i\Delta t}^{(n)} \rightarrow x_{(i+1)\Delta t}^{(n)}]}{p[x_{i\Delta t}^{(o)} \rightarrow x_{(i+1)\Delta t}^{(o)}]} \prod_{i=t'/\Delta t}^{\mathcal{T}/\Delta t - 1} \frac{p[x_{i\Delta t}^{(o)} \rightarrow x_{(i+1)\Delta t}^{(o)}]}{p[x_{i\Delta t}^{(n)} \rightarrow x_{(i+1)\Delta t}^{(n)}]} \prod_{i=1}^{t'/\Delta t} \frac{p[x_{i\Delta t}^{(o)} \rightarrow x_{(i-1)\Delta t}^{(o)}]}{p[x_{i\Delta t}^{(n)} \rightarrow x_{(i-1)\Delta t}^{(n)}]} = \\ & \frac{\rho(x_0^{(n)})}{\rho(x_0^{(o)})} \prod_{i=0}^{t'/\Delta t - 1} \frac{p[x_{i\Delta t}^{(n)} \rightarrow x_{(i+1)\Delta t}^{(n)}]p[x_{(i+1)\Delta t}^{(o)} \rightarrow x_{i\Delta t}^{(o)}]}{p[x_{(i+1)\Delta t}^{(n)} \rightarrow x_{i\Delta t}^{(n)}]p[x_{i\Delta t}^{(o)} \rightarrow x_{(i+1)\Delta t}^{(o)}}} \end{aligned} \quad (35)$$

Da  $\rho(x)$  eine Gleichgewichts-Verteilung ist, und diese bei der Monte Carlo-Dynamik erhalten bleibt, können die Verhältnisse der Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen verschiedenen Zeitpunkten entlang des Pfades über Mikroreversibilität in Verbindung gebracht werden. Unter dieser Annahme gilt

$$\frac{p[x_0^{(n)} \rightarrow x_{t'/\Delta t}^{(n)}]}{p[x_{t'/\Delta t}^{(n)} \rightarrow x_0^{(n)}]} = \frac{\rho(x_{t'/\Delta t}^{(n)})}{\rho(x_0^{(n)})}, \quad \frac{p[x_{t'/\Delta t}^{(o)} \rightarrow x_0^{(o)}]}{p[x_0^{(o)} \rightarrow x_{t'/\Delta t}^{(o)}]} = \frac{\rho(x_0^{(o)})}{\rho(x_{t'/\Delta t}^{(o)})}, \quad (36)$$

wodurch sich die Akzeptanzwahrscheinlichkeit (32) mit der bereits vorausgesetzten Annahme, dass sich die Pfade bei  $t'/\Delta t$  schneiden, erheblich vereinfacht. Die Minimumsfunktion  $\min(\dots)$  kürzt sich vollständig heraus und es bleibt

$$P_{acc}[x^{(o)}(\mathcal{T}) \rightarrow x^{(n)}(\mathcal{T})] = h_A(x_0^{(n)})h_B(x_{\mathcal{T}}^{(n)}) . \quad (37)$$

Wird als Dynamik des Systems der *random walker* einer Monte Carlo-Simulation angenommen, so kann bei der Erzeugung des jeweils neuen Pfades ein zufälliger Punkt auf dem alten Pfad bestimmt werden, und von diesem aus der neue Pfad entwickelt werden. Das Entwickeln beinhaltet schließlich die Monte Carlo-Simulation zweimal für die entsprechende Anzahl von Schritten auszuführen. Liegen Anfangs- und Endpunkt in den Bereichen  $A$  und  $B$ , so wird der neue Pfad akzeptiert und von diesem ein neuer Punkt bestimmt. Beim zeitlichen entwickeln der Pfade muss dabei nicht zwischen vorwärts und rückwärts unterschieden werden, da die Monte Carlo-Simulation ohnehin keine Zeitrichtung hat.

Die so erzeugten Pfade folgen der Verteilungsfunktion für reaktive Pfade (26). Welchen reaktiven Pfad man nun als ersten Pfad in den oben beschriebenen Algorithmus einsetzt ist unwichtig, da das System eigenständig in das Gebiet des Trajektorienraums relaxiert, in dem sich Pfade mit verhältnismäßig hoher Wahrscheinlichkeit befinden [DBG02, S. 1 ff.].

### Reaktionskoordinaten

Systeme mit hoher Anzahl von Freiheitsgraden, was bei mikroskopischen Simulationen oftmals der Fall ist, können nicht in ihrer vollen Dimension veranschaulicht werden. Man benötigt Reaktionskoordinaten, die sich aus den mikroskopischen Zuständen eindeutig ergeben, und den untersuchten Sachverhalt ausreichend beschreiben.

Anhand dieser Größen können die Bereiche  $A$  und  $B$  beim *transition path sampling* festgelegt und die charakteristischen Funktionen (Gleichung (25)) bestimmt werden. Um zu entscheiden ob ein Pfad in  $A$  oder  $B$  ist, müssen die Reaktionskoordinaten entlang der Trajektorie berechnet werden. So können die Pfade durch den hochdimensionalen Phasenraum eines thermodynamischen Systems auf wenige Reaktionskoordinaten herunter projiziert und veranschaulicht werden. Durch weitere Untersuchung der Pfade erhofft man sich Erkenntnis über die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen.

### Committer function

Eine wichtige Größe, die beim *transition path sampling* untersucht wird, ist die *committer function*. Diese ist eine Funktion von den Reaktionskoordinaten und gibt an, wie hoch die Wahrscheinlichkeit ist, von einem gewissen Punkt im Reaktionsraum (aufgespannt von Reaktionskoordinaten) zu Bereich  $B$  zu gelangen. Besonders interessant sind Reaktionskoordinaten, bei denen die *committer function* den Wert  $p = 0.5$  annimmt. Diese Stellen sind meist auf lokalen Maxima in der freien Energie und schließlich der Punkt, bei dem das System entweder reagiert oder nicht, und deshalb von besonderem Interesse bei der Untersuchung von Reaktionen.

Die *committer function* kann aus den reaktiven Pfaden berechnet werden, indem von jedem Zwischenschritt eines Pfades aus eine große Anzahl von *shooting moves* durchgeführt wird und dabei gezählt wird, wie oft das System nach  $A$  oder  $B$  propagiert. Dies wiederholt man für alle reaktiven Pfade.

Man kann außerdem anhand der Form der *comitor function* bewerten, wie gut die Reaktionskoordinate gewählt war und ob entlang dieser Reaktionskoordinate eine Barriere in der freien Energie ist, oder nicht. Liegt keine freie Energiebarriere vor, so ist die Reaktionskoordinate irrelevant bei der Aktivierung der Reaktion, also dem Verlassen von Bereich *A* und Propagieren zu Bereich *B* [DBG02, S. 65 f.].

### 3.4 Metadynamik

In der Nukleations-Theorie (Kapitel 2.1) stellte sich bereits heraus, dass bei Nukleations-Phänomenen eine Barriere der freien Energie überschritten werden muss. Die Berechnung der freien Energie eines Systems, bei dem diese Barriere hoch ist, kann sich jedoch als äußerst rechenaufwändig herausstellen. In dieser Arbeit wurde die Metadynamik gewählt, um diesen Aufwand zu umgehen [LP06]. Es folgt eine kurze Beschreibung der Methode, die in Molekulardynamik und Monte Carlo-Simulationen angewendet werden kann, jedoch hier nur für die verwendete Monte Carlo-Simulation beschrieben wird.

Gegeben sei eine Hamilton-Funktion  $H(x)$ , nach der sich ein thermodynamisches System im Phasenraum bewegt. Gesucht ist die freie Energie des Systems  $F(s)$  in Abhängigkeit von  $d$  Reaktionskoordinaten  $s(x) \in \mathbb{R}^d$ , die sich aus den mikroskopischen Zuständen  $x$  berechnen lassen. Die Gleichgewichtsverteilung des Systems ist in diesem Fall gegeben durch

$$P(s) = \frac{\exp(-\beta F(s))}{\int ds \exp(-\beta F(s))} \quad (38)$$

und die freie Energie ist

$$F(s) = -\frac{1}{\beta} \ln \left( \int ds \exp(-\beta H(x)) \delta(s - s(x)) \right) \quad (39)$$

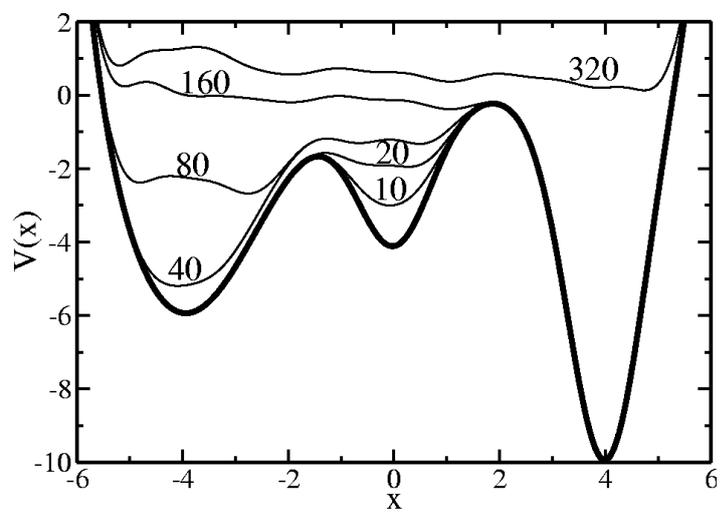
Eine Metropolis Monte Carlo-Simulation würde sehr lange in metastabilen Zuständen bleiben. Um den Weg über freie Energiebarrieren nun zu vereinfachen werden nach jedem Monte Carlo-Schritt die Reaktionskoordinaten  $s(x)$  der aktuellen Position  $x$  berechnet und dort ein kleines repulsives Potential addiert. Dadurch wird die Hamiltonfunktion  $H_{meta}(s(x, t))$  abhängig von Zeit und Vergangenheit des *random walkers*, wobei mit Zeit  $t \in \mathbb{N}$  die Anzahl der bereits durchgeführten Monte Carlo-Schritte gemeint ist.

$$H_{meta}(s(x, t)) = H_{meta}(s(x, t-1)) + w \sum_{t' < t} \exp \left( -\frac{|s - s(x, t')|^2}{\sigma} \right) \quad (40)$$

Der erste Wert dieser gestörten neuen Gesamtenergie ist der ungestörte Fall  $H_{meta}(s(x, 0)) = H(s(x))$ . Die Breite  $\propto 1/\sigma$  und die Höhe  $w$  der Gauß-Glocken werden klein gewählt, wodurch der Fehler verringert wird, aber auch die Rechenzeit steigt. Wird nun diese modifizierte Hamilton-Funktion für die einzelnen Schritte der Monte Carlo-Simulation bei dem Metropolis-Kriterium zur Akzeptanz von Schritten verwendet, so wird der *random walker* dadurch aus lokalen Minima gehoben. Die Landschaft der freien Energie wird dabei aufgefüllt wie eine Form bei der Gießtechnik, wobei der *random walker* stets an der Oberfläche schwimmt. Nach einigen Schritten haben die vielen Gauß-Glocken die gesamte Landschaft überdeckt. Dann ergibt sich die freie Energie bis auf eine additive Konstante aus der negativen Summe der über die Zeit addierten externen Potentiale.

$$F_{meta}(s) = -w \sum_{t <= t'} \exp \left( -\frac{|s - s(x, t)|^2}{\sigma} \right) \quad (41)$$

Eine Illustration ist in Abbildung 2 dargestellt. Das Verfahren kann einfach parallelisiert ablaufen, da die Systeme auf jedem der parallel rechnenden Kerne sich frei entwickeln können und nur die gemeinsame Vergangenheit der Wege aller *random walker* gespeichert und an jeden Rechnerkern geschickt werden muss.



**Abbildung 2:** Berechnung des unbekanntes Potentials  $V(x)$  mit Metadynamik. Die Zahlen stehen für die Anzahl der bereits durchgeführten Schritte. Das System spürt das modifizierte Potential, das stets durch die höchste gezeichnete Linie gegeben ist. Aus [LP06, S. 288].

### 3.5 Berechnung von Reaktionsraten

Nukleation ist ein aktivierter Prozess. Sobald die Energiebarriere überschritten ist, tritt Wachstum bis zum Gleichgewicht ein. Deshalb wurde zur Berechnung der Reaktionsraten die *transition state theory* und das *transition interface sampling* gewählt. Die Einheit der Reaktionsraten ist die mittlere Anzahl von Clustern, die die Barriere überschreiten, pro Zeit und Gesamtanzahl von Teilchen in der Simulation. Die Zeit wird in Monte Carlo-Schritten gemessen, wobei die Übertragung auf echte Zeiteinheiten nur durch Anpassung an das Experiment möglich ist. Es folgt eine Herleitung der Reaktionsrate nach der *transition state theory* aus dem Fluktuations-Dissipations-Theorem. Dabei wird nicht jeder Schritt explizit ausgeführt, weshalb dem interessierten Leser die Quelle [Cha87, S. 242 f.] zu empfehlen ist.

In der *transition state theory* wird angenommen, dass das System sich entsprechend der statistischen Verteilungsfunktion verhält. Außerdem wird vorausgesetzt, dass jedes Cluster, das das Maximum der Energiebarriere erreicht, kontinuierlich weiter wächst. Beim Fluktuations-Dissipations-Theorem in Gleichung (15) wird daher als Reaktionskoordinate die Clustergröße  $n(t)$  (Anzahl der Teilchen) und als mikroskopische Variable  $n_A(t)$  bzw.  $n_B(t)$  die charakteristischen Funktionen

$$n_A(t) = \theta(n^* - n(t)) \quad \text{und} \quad n_B(t) = \theta(n(t) - n^*), \quad (42)$$

durch die mit der kritischen Clustergröße  $n^*$  entschieden wird, auf welcher Seite der Barriere sich das Cluster zur Zeit  $t$  befindet ( $\theta$  ist die Heaviside-Funktion). Die makroskopische Variable, zu der über das Fluktuations-Dissipations-Theorem eine Verbindung hergestellt wird, ist die Wahrscheinlichkeit  $P_A$ , das System im metastabilen Zustand  $n(t) < n^*$  zu finden. Die Abweichung vom Gleichgewicht  $\Delta P_A(t)$  soll die phänomenologische Gleichung

$$\Delta P_A(t) = \Delta P_A(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (43)$$

erfüllen. Nach dem Fluktuations-Dissipations-Theorem gilt dann

$$\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = \frac{\langle \Delta n_A(0) \Delta n_A(t) \rangle}{\langle \Delta n_A(0)^2 \rangle} = \frac{\langle \theta(n^* - n(0)) \theta(n^* - n(t)) \rangle - \langle \theta(n^* - n) \rangle^2}{\langle \theta(n^* - n) \rangle \langle \theta(n - n^*) \rangle}. \quad (44)$$

Bei den Gleichgewichtsmittelungen, bei denen die Zeit  $t$  keine Rolle spielt, kann das Argument der Clustergröße  $\langle n(t) \rangle = \langle n \rangle$  vernachlässigt werden. Diese Gleichung wird nun nach der Zeit abgeleitet, wodurch die Relaxationszeit  $\tau$  den Wechsel zur Einheit einer Rate bewirkt.

$$-\frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = \frac{\langle \theta(n^* - n(0)) \dot{\theta}(n^* - n(t)) \rangle}{\langle \theta(n^* - n) \rangle \langle \theta(n - n^*) \rangle} \quad (45)$$

Hier kann man die Zeitableitung auf die andere Heaviside-Funktion übertragen.

$$\langle \theta(n^* - n(0)) \dot{\theta}(n^* - n(t)) \rangle = - \langle \dot{\theta}(n^* - n(0)) \theta(n^* - n(t)) \rangle \quad (46)$$

Für die Zeitableitung der Theta-Funktion wird die Delta-Funktion verwendet.

$$\dot{\theta}(n^* - n(0)) = -\dot{n}(0) \delta(n(0) - n^*) \quad (47)$$

Nutzt man nun noch aus, dass die charakteristischen Funktionen direkt aneinander anschließen, d.h.  $\theta(n(t) - n^*) = 1 - \theta(n^* - n(t))$ , und dass die Geschwindigkeit  $\dot{n}(t)$  eine ungerade Funktion ist, woraus  $\langle \dot{n}(0) \delta(n(0) - n^*) \cdot 1 \rangle = 0$  folgt, da die Verteilung der Geschwindigkeit eine gerade Funktion und unkorreliert mit den Konfigurationen ist, so erhält man

$$\frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = \frac{\langle \dot{n}(0) \delta(n(0) - n^*) \theta(n(t) - n^*) \rangle}{\langle \theta(n^* - n) \rangle \langle \theta(n - n^*) \rangle}. \quad (48)$$

Nachdem sich das Vorzeichen nun drei mal geändert hat, sind beide Seiten der Gleichung positiv. Diese Gleichung ist jedoch nicht für alle Zeiten korrekt. Auf der rechten Seite steht ein durchschnittlicher Fluss durch die Fläche  $n = n^*$  von Trajektorien, die in Bereich  $B$  enden. Für sehr große Zeiten wird erwartet, dass sich das System wie die Exponentialfunktion auf der linken Seite verhält. Das phänomenologische Gesetz auf der linken Seite umfasst jedoch keine kurzzeitigen Relaxationseffekte, die auf molekularen Zeitskalen auftreten und unter die auch der Nukleationsprozess fällt.

Für den Zeitbereich  $\Delta t$  zwischen mikroskopischer und makroskopischer Relaxation wird  $\exp(-\Delta t/\tau) \approx 1$  angenommen und es folgt

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\langle \dot{n}(0) \delta(n(0) - n^*) \theta(n(\Delta t) - n^*) \rangle}{\langle \theta(n^* - n) \rangle \langle \theta(n - n^*) \rangle} \quad (49)$$

und da  $\frac{1}{\tau} = k_{A \rightarrow B} + k_{B \rightarrow A}$  gilt, folgt nun für die Rate in eine Richtung

$$k_{A \rightarrow B}(\Delta t) = \frac{\langle \dot{n}(0) \delta(n(0) - n^*) \theta(n(\Delta t) - n^*) \rangle}{\langle \theta(n^* - n) \rangle}. \quad (50)$$

Den Übergang zur in der *transition state theory* verwendeten Reaktionsrate  $k_{A \rightarrow B}^{TST}$  erhält man nun durch Bildung des Limes für  $\Delta t \rightarrow 0^+$ .

$$k_{A \rightarrow B}^{TST} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0^+} k_{A \rightarrow B}(\Delta t) = \frac{\langle |\dot{n}^*| \rangle \langle \delta(n - n^*) \rangle}{2 \langle \theta(n^* - n) \rangle} \quad (51)$$

Der erste Faktor ist die durchschnittliche Geschwindigkeit beim Maximum der Barriere, die aus dem *transition path ensemble* berechnet werden kann, und der zweite Faktor die Wahrscheinlichkeit, die Spitze der Barriere aus dem metastabilen Zustand im Bereich  $n < n^*$  heraus zu erreichen.

Liegt die freie Energie  $F(n)$  in abhängigkeit der passenden Reaktionskoordinate vor, so ergibt sich die Wahrscheinlichkeit im zweiten Faktor durch

$$\frac{\langle \delta(n - n^*) \rangle}{\langle \theta(n^* - n) \rangle} = \frac{\exp(-\beta F(n^*))}{\sum_{n=0}^{n^*} \exp(-\beta F(n))} \quad (52)$$

Die freie Energie wird in dieser Arbeit aus der Metadynamik berechnet. Die in Gleichung (51) angegebene Reaktionsrate überschätzt jedoch die korrekte Reaktionsrate, wenn ein System vorliegt, bei dem Trajektorien die Grenzfläche  $n = n^*$  mehrfach durchqueren können. Hier führt man eine dynamische Korrektur durch, indem der Transmissionskoeffizient  $\kappa \in (0, 1)$  eingeführt wird.

$$k_{A \rightarrow B} = \kappa \cdot k_{A \rightarrow B}^{TST} \quad (53)$$

Die Auswahl der Grenzfläche  $n = n^*$  (sowie der Reaktionskoordinate selbst) hat ebenfalls Einfluss auf die Werte von  $\kappa$  und  $k_{A \rightarrow B}^{TST}$ . Im Idealfall ist  $\kappa$  sehr nah bei 1 und die *transition state theory* nahezu korrekt. Die Variation der Grenzfläche bildet die Grundlage der *variational transition state theory*, die hier jedoch nicht durchgeführt wird.

Der Transmissionskoeffizient  $\kappa$  soll beschreiben, wie schnell das System die Grenzfläche in Richtung  $B$  verlässt und wird über

$$\kappa(t) = \frac{\langle \dot{n}(0)\theta(n(t) - n^*) \rangle}{\langle \dot{n}(0)\theta(\dot{n}(0)) \rangle} \quad (54)$$

berechnet. In einer Simulation erhält man diese Mittelwerte, indem man über Pfade mittelt, die bei  $t = 0$  von der Grenzfläche aus starten. Im zeitlichen Verlauf von  $\kappa(t)$  wird sich nach einer mikroskopischen Relaxationszeit ein Plateau ausbilden, das als die dynamische Korrektur der *transition state theory* verwendet wird. [PC04]

Ein weiterer Ansatz, mit dem Reaktionsraten berechnet werden können, ist das *transition interface sampling* [vEMB03]. Hierbei wird der relevante Wertebereich in den Reaktionskoordinaten von  $m$  Flächen zerteilt. Im eindimensionalen Fall der Clustergröße  $n$  sei eine Zerteilung des Gebietes über die Barriere hinweg bei den Werten  $n = n_0 < n_1 < \dots < n_m$  gegeben. Von jeder Fläche aus werden viele Trajektorien gestartet, und die bedingte Wahrscheinlichkeit  $p(n_i \rightarrow n_{i+1} | n_i)$  berechnet, eine Schicht weiter zu gelangen. Nach diesem Ansatz ist die Reaktionsrate

$$k_{A \rightarrow B}^{TIS} = \frac{\langle \phi_{n_0} \rangle}{\langle \theta(n_0 - n) \rangle} \prod_{i=0}^{m-1} p(n_{i+1} \rightarrow n_i | n_i), \quad (55)$$

wobei der durchschnittliche Wahrscheinlichkeitsfluss  $\langle \phi_{n_0} \rangle$  durch die erste Fläche direkt aus dem *transition path ensemble* berechnet werden kann, indem die Geschwindigkeiten der Pfade bei der Grenzfläche  $n = n_0$  gemittelt werden.

Das Produkt gibt schließlich die Wahrscheinlichkeit an, von einer gewissen Clustergröße  $n_i$  aus weiter zu wachsen. Diese Wahrscheinlichkeit ist jedoch durch die *committor function*  $p_B(n)$  aus dem *transition path sampling* bereits berechnet worden. Denn es gilt, falls für jede Clustergröße  $n$  eine Grenzfläche aufgestellt wird und Bereich  $B$  bei Grenzfläche  $n_m$  beginnt,

$$p_B(n) = \prod_{i=n}^{m-1} p(n_{i+1} \rightarrow n_i | n_i). \quad (56)$$

Daher wird in dieser Arbeit dieser Wert statt des Produkts verwendet. Die genaue Durchführung wird in Kapitel 5 beschrieben.

## 4 Modellierung der Systeme

In dieser Arbeit werden zwei Modellsysteme simuliert. Zum einen wird die Nukleation beim Phasenübergang Gas→Flüssigkeit mit dem Ising-Modell untersucht, wie es bereits in [PC04] durchgeführt wurde. Zusätzlich werden hier die Reaktionsraten nach der *transition state theory* berechnet. Außerdem werden die Entmischung und die Kristallisation aus der Lösung untersucht, indem ein erweitertes Potts-Gittergas-Modell für Zwei-Komponenten-Systeme [DP09] implementiert wird. Die beiden Systeme werden in diesem Kapitel erklärt, wobei die Grunddynamik sowohl beim *transition path sampling* als auch bei der Metadynamik in der hier beschriebenen Form als Kern der Simulation verwendet wird.

### 4.1 Ising-Modell

Das Ising Modell, bei dem die in einem hier kubischen Gitter angeordneten Spins die Werte  $\sigma_i = -1, 1$  annehmen können, hat die Gesamtenergie

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - h \sum_{i=1}^N \sigma_i . \quad (57)$$

Dabei ist die erste Summe über nächste Nachbarn  $\langle i, j \rangle$  im Gitter,  $J_{i,j}$  die Kopplungskonstante zwischen den beiden Nachbarn und  $h$  ein externes Magnetfeld, das in die Spin  $\sigma = 1$  Richtung zeigt. Die Randbedingungen wurden stets periodisch implementiert. Für  $h = 0$  und  $J_{ij} = 1$  weist dieses System bei der Temperatur  $T_c \approx 4.515$  einen Phasenübergang auf, mit dem die Übergangstemperatur zwischen Para- und Ferromagnetismus berechnet werden kann.

In den aufgesetzten Monte Carlo-Simulationen wird zufällig ein Spin ausgewählt und vorgeschlagen, diesen umzudrehen. Die Energiedifferenz, mit der dann über das Metropolis-Kriterium die Akzeptanzwahrscheinlichkeit des Schrittes berechnet wird, kann jedoch lokal berechnet werden, sodass nicht nach jedem Spinflip die vollständige Hamilton-Funktion berechnet werden muss, was Rechenaufwand spart. Für zeitabhängige Phänomene wird die Zeiteinheit *sweep* eingeführt. Ein *sweep* ist die Anzahl von Spinflips, bei der im Durchschnitt jeder Spin einmal für einen Flip ausgewählt wurde. Bei einer Simulationsbox von  $16 \times 16 \times 16$  Gitterpunkten entspricht ein *sweep* 4096 Spinflips, da die Wahrscheinlichkeit einen Spin auszuwählen räumlich gleichverteilt ist.

Wurde nun mit dem Metropolis-Kriterium (23) die Wahrscheinlichkeit  $P$  berechnet, mit der ein Spinflip akzeptiert werden soll, so wird eine Zufallszahl  $a$  homogen verteilt auf das Intervall  $[0,1]$  erzeugt. Ist  $a < P$  wird der Schritt akzeptiert und sonst nicht.

Man kann die Spins jedoch auch als Teilchen interpretieren, und die Zustände  $\sigma_i = -1$  und  $\sigma_i = +1$  als Zuordnung des Teilchens in unterschiedliche Phasen betrachten. Das Magnetfeld  $h$  nimmt die Rolle des chemischen Potentials  $|\Delta\mu| = 2h$  zwischen den beiden Phasen ein und die Kopplungskonstante verursacht eine von Oberflächen der Cluster abhängige Energie, die als Oberflächenspannung  $\gamma = 2J$  interpretiert werden kann.

Nukleation wird studiert, indem alle Spins auf  $\sigma = -1$  gesetzt werden und das Magnetfeld  $h > 0$  und in Richtung von der Konfiguration  $\sigma = +1$  zeigend gewählt wird.

Liegt die Temperatur unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$ , so wird der Phasenübergang zur energetisch günstigeren Phase, was aufgrund des Magnetfeldes die Ausrichtung aller Spins auf  $\sigma = +1$  ist, bei einer Monte Carlo Simulation nicht sofortig auftreten sondern mit einer endlichen Rate. Es wird beobachtet, dass die Wege ins Gleichgewicht (fast) ausschließlich die Bildung von Clustern beinhalten. Für diesen Umstand müssen die Systemparameter entsprechend gewählt werden.

Als Reaktionskoordinaten wurden Anzahl  $N$  der Teilchen im größten Cluster und die Oberfläche des Clusters gewählt. Zur Erkennung der Cluster wurde der *flood fill*-Algorithmus verwendet. Dabei werden mittels einer rekursiven Funktion, die sich selbst für alle Raumrichtungen erneut aufruft, benachbarte Teilchen auf ihren Spin untersucht. Nächste Nachbarn, die Spin  $\sigma = 1$  haben, werden als Cluster der neuen Phase akzeptiert. Dass nur das größte Cluster betrachtet wird und nicht die mittlere Clustergröße, erklärt man mit der Annahme, dass es bei der Größe der Simulationsbox und der Höhe der Barriere in der freien Energie extrem unwahrscheinlich ist, zwei Cluster von relevanter Größe zu beobachten.

## 4.2 Zwei-Komponenten-Potts-Modell

Um die Kristallisation aus der Lösung zu modellieren werden jedem Gitterpunkt  $p = (i, j, k)$  eines dreidimensionalen kubischen Gitters zwei Werte  $m(p) = 1, 2$  und  $s(p) = 1, \dots, 24$  zugeordnet. Der Wert von  $m(p)$  beschreibt, welche Substanz am Gitterpunkt  $p$  vertreten ist, und  $s(p)$ , welche Orientierung das Teilchen hat. Es wird die Zahl 24 gewählt, da in einem Kubischen Gitter die einzelnen Teilwürfel maximal 24 Orientierungsmöglichkeiten haben [DP09].

Sind an zwei benachbarten Gitterpunkten Teilchen der gleichen Sorte  $m(p) = m(p')$ , so soll das energetisch günstig sein, um so die Löslichkeit der beiden Stoffe mit einzu-beziehen. Zusätzlich soll es energetisch noch günstiger sein, wenn die beiden Teilchen aneinander haften bleiben und so zum mikroskopischen Kristall werden, was passieren soll sobald sie die gleiche Ausrichtung  $s(p)$  haben. Die Gesamtenergie wird mit der Hamilton-Funktion

$$H = - \sum_{k=1}^2 \sum_{\langle p, p' \rangle} \delta_{m(p),k} \delta_{m(p'),k} (G_k + \delta_{s(p),s(p')} A_k) \quad (58)$$

beschrieben. Hier ist  $\delta_{i,j}$  das Kronecker-Delta. Die Parameter  $G_k$  und  $A_k$  sind Kopp-lungsenergien.  $G_k$  kontrolliert die Löslichkeit der beiden Substanzen und  $A_k$  ist die Energie, um die der Wechsel der Phasen flüssig→fest günstiger sein soll. Es wird mit periodischen Randbedingungen gearbeitet.

Bei der Monte Carlo-Simulation wurde analog zum Ising-Modell zunächst ein zufäl-liger Punkt  $p$  ausgewählt. Dann wurde zwischen zwei verschiedenen Arten von Spinflips unterschieden.

**Orientierungsänderung:** Dabei wird zwischen den 24 möglichen Orientierungen  $s(p)$  zufällig eine neue gewählt und vorgeschlagen. Anhand der Energieänderung ent-scheidet das Metropolis Kriterium (23) ob der Flip anerkannt wird.

**Materialaustausch:** Der Wert für die Substanz  $m(p)$  wird geändert, wobei hier ein erweitertes Akzeptanzkriterium eingeführt wird. Durch einen neuen Parameter, dem Fugazitätsverhältnis  $f_1/f_2$ , soll die Übersättigung kontrolliert werden. Bei einem Wechsel von  $m(p) = 1$  nach  $m(p) = 2$  lautet das erweiterte Metropolis-Kriterium

$$P_{acc}((m(p) = 1) \rightarrow (m(p) = 2)) = \min \left( 1, \frac{f_2}{f_1} \exp(-\beta \Delta H) \right), \quad (59)$$

wobei  $\Delta H$  wie gewöhnlich die Differenz zwischen neuer und alter Gesamtenergie des Systems ist.

Um die Dynamik des Systems korrekt wiederzugeben, müssen die Häufigkeiten, in denen die beiden Spinflips angewendet werden, physikalisch sinnvoll bestimmt werden. In [AP14] wurde ein Verfahren angegeben, nach dem die Frequenz, mit der der Material-austausch durchgeführt werden sollte, an das diffusive Verhalten des Systems angepasst wird. Die Materialkoordinate darf sich im mittel nur so häufig ändern, wie auch ein fremdes Teilchen von außerhalb der Simulationsbox quer durch die Box diffundieren kann. Die Diffusionskonstante wird dabei durch Korrelationen der Teilchentrajektorien

berechnet, wenn nur die Orientierungsänderung *und* eine weitere Art von Spinflip, dem Nächste-Nachbarn-Tausch durchgeführt werden. Beim Nächste-Nachbarn-Tausch tauschen zwei benachbarte Gitterpunkte ihr Material  $m$  und ihre Ausrichtung  $s$ . Weiteres zur Umsetzung wird in Kapitel 5 beschrieben.

Die Reaktionskoordinaten, die in diesem Modell untersucht werden, sind die Anzahl der Teilchen  $N_m$  in Clustern, in denen alle nächsten Nachbarn die gleiche Stoffgruppe  $m$  haben, und innerhalb dieser Cluster die Kristallkeime mit  $N_s$  Teilchen, die aus nächsten Nachbarn mit gleicher Ausrichtung  $s$  bestehen. Der Grad der Kristallisation eines Clusters wird mit  $\chi = N_s/N_m$  berechnet. Für beide Arten von Clustern wird zur Erkennung der *flood fill*-Algorithmus verwendet. Die freie Energie weist bei gewählten Parametern eine hohe Barriere auf, sodass davon ausgegangen werden kann, nur ein Cluster zu finden.  $N_m$  und  $N_s$  stehen daher jeweils für die Teilchenzahlen der größten Cluster.

## 5 Simulationen und Ergebnisse

Hier werden die genaue Herangehensweise sowie die verwendeten Parameter erklärt und zugehörige Ergebnisse präsentiert. Das Ising-Modell und das Potts-Gittergas für Zwei-Komponenten-Systeme werden getrennt behandelt.

### 5.1 Ising-Modell

Die Parameter  $J = 1$ ,  $h = 0.55$  und  $k_B T = 2.709$  wurden aus [PC04] übernommen, um die freie Energie und den Transmissionskoeffizienten  $\kappa$  mit einer bestehenden Arbeit zu vergleichen. Dann wird die Reaktionsrate berechnet, die dort nicht mit dem Fluktuations-Dissipations-Theorem untersucht wurde.

#### 5.1.1 Transition path sampling mit dem Ising-Modell

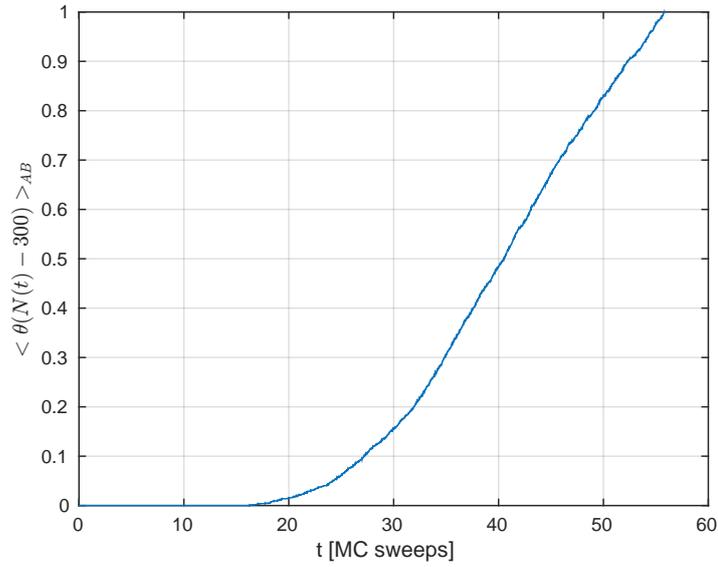
Um einen ersten Pfad zu erhalten, wurden alle Spins im dreidimensionalen Gitter auf  $\sigma = -1$  gesetzt. Ein Gitterpunkt mittig in der Simulationsbox wurde gewählt, um den herum eine Kugel gebildet wird, in der jeder enthaltene Gitterpunkt den Spin  $\sigma = +1$  erhält. Der Radius dieser Kugel wird so gewählt, dass die Anzahl der enthaltenen Spins  $N$  einer geschätzten kritischen Clustergröße entspricht.

Von dieser Startkonfiguration werden nun so oft Trajektorien mit der Metropolis Monte Carlo-Dynamik gestartet, bis die Clustergrößen den Bereich  $A$  mit  $N < N_{min} = 20$  und Bereich  $B$  mit  $N > N_{max} = 300$  jeweils einmal erreichen. Zwischen diesen Schranken wird eine hohe Energiebarriere erwartet, sodass der reaktante Zustand mit Clustergröße  $N < N_{min}$  und der Produktzustand mit  $N > N_{max}$  klar voneinander getrennt sind.

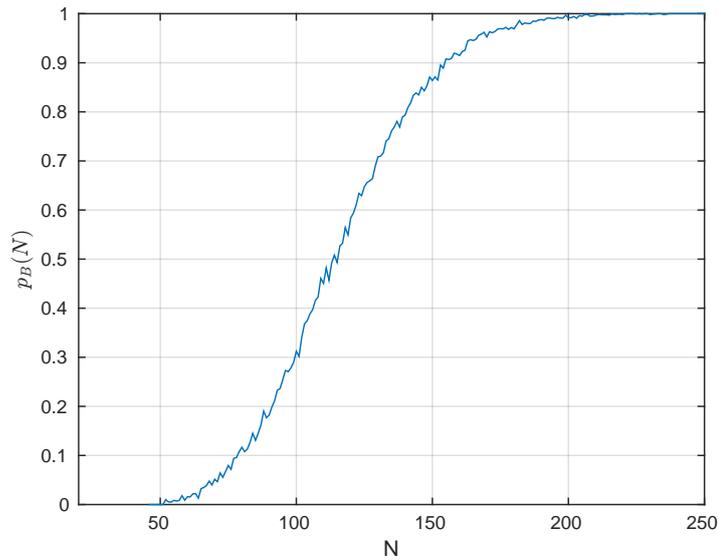
Entlang dem ersten Pfad wird zufällig ein Punkt ausgewählt und von diesem zweimal erneut gestartet. Endet einer der Teilpfade nach entsprechend vielen Spinflips im Bereich  $N < N_{min}$  und der andere in  $N > N_{max}$  wird der neue Pfad akzeptiert. Wird der Pfad nicht akzeptiert, wird ein neuer Punkt auf dem vorigen Pfad gewählt bis schließlich ein Pfad akzeptiert wird und sich das Verfahren wiederholt solange die gewünschte Anzahl von Pfaden noch nicht erreicht ist. Die Pfade wurden als Trajektorien im Koordinatensystem aus Clustergröße  $N$  und Oberfläche  $S$  gespeichert.

Um Rechenaufwand zu sparen wurde die Erkennung der Cluster über den flood-fill-Algorithmus nicht nach jedem Spinflip durchgeführt. Bei insgesamt  $16 \times 16 \times 16 = 4096$  Spins und einer mittleren Clustergröße von 150 wird ohnehin nur alle  $\approx 30$  Schritte ein Flip vorgeschlagen, bei dem sich die Clustergröße ändern könnte. Ob die Länge der Pfade korrekt gewählt wurde, zeigt sich in der Berechnung der Funktion  $\langle \theta(N(t) - 300) \rangle_{AB}$ , also der mittleren Anzahl von reaktiven Pfaden, die in  $A$  starten und nach  $t$  sweeps den Bereich  $B$  erreicht haben. Die Pfade sind lang genug, wenn diese Funktion linear wird, da dann die mittlere Rate der ankommenden Pfade als konstant angenommen werden kann (Abbildung 3).

Soll zusätzlich die *committer function*  $p_B(N, S)$  berechnet werden, so werden, nachdem ein neuer Pfad gefunden wurde, von jedem Zwischenpunkt aus viele neue Trajektorien mit Laufzeit bis zum Erreichen von  $A$  oder  $B$  gestartet, und gezählt wie oft das System die Grenzflächen  $N_{min}$  und  $N_{max}$  erreicht. Die Wahrscheinlichkeit  $p_B(N, S)$



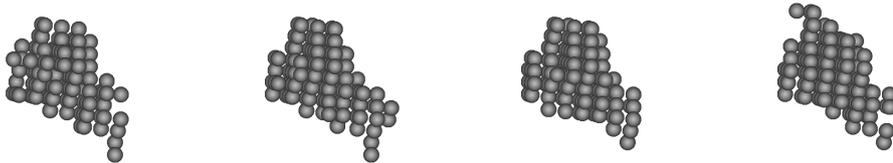
**Abbildung 3:** Durchschnittliche Anzahl von reaktiven Pfaden  $\langle \theta(N(t) - 300) \rangle_{AB}$ , die nach der Zeit  $t$  den Bereich  $B$  mit  $N \geq 300$  Teilchen erreichen. Hier wurden 3080 reaktive Trajektorien verwendet.



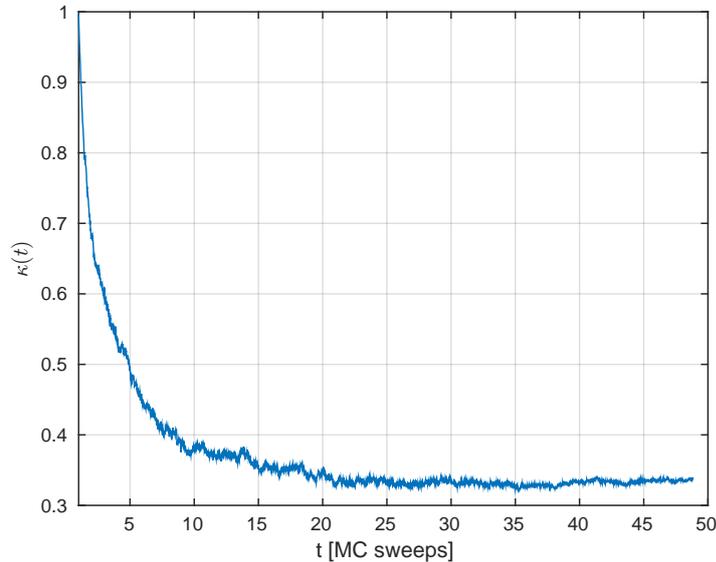
**Abbildung 4:** *Committer function*  $p_B(N)$  für das Ising-Modell in Abhängigkeit der Clustergröße  $N$ .

ergibt sich schließlich aus dem Anteil aller bei  $(N, S)$  gestarteten Pfade, die in Bereich  $B$  enden. In Abbildung 4 ist  $p_B(N)$  dargestellt, wobei über die Abhängigkeit von der Oberfläche  $S$  und die verschiedenen Wahrscheinlichkeiten zur gleichen Clustergröße  $N$  gemittelt wurde. Anhand des Verlaufs von  $p_B(N)$  erkennt man, dass eine

freie Energiebarriere im betrachteten Bereich vorliegt, und daher stellt sich heraus, dass die Clustergröße  $N$  als Reaktionskoordinate geeignet ist. Es gibt eine mit  $N$  monoton wachsende Wahrscheinlichkeit zur Reaktion. Die Clustergröße mit der Wahrscheinlichkeit  $p_B(N) = 0.5$  liegt bei  $N^* = 115$ . Dort ist auch das Maximum in der freien Energie zu finden. Das gleiche Ergebnis wurde in [PC04] gefunden. Einige typische Cluster mit  $p_B(N) \approx 0.5$  sind in Abbildung 5 dargestellt.



**Abbildung 5:** Typische Cluster aus dem *transition state ensemble* mit  $0.45 < p_B(N) < 0.55$  im Ising-Modell.



**Abbildung 6:** Transmissionskoeffizient  $\kappa(t)$ . Startpunkte sind alle Schnittstellen von reaktiven Trajektorien mit der Ebene  $N = N^* = 115$ . Von jedem Startpunkt aus wurden 10 Trajektorien erzeugt. Insgesamt wurde  $\kappa$  aus 5410 Pfaden mit Startwert  $N = N^*$  berechnet.

Zur Berechnung des Transmissionskoeffizienten  $\kappa$  wurde analog zu [PC04] das Maximum der freien Energie bei  $N^* = 115$  als Grenzfläche gewählt und Punkte reaktiver Trajektorien mit dieser Clustergröße als Startkonfigurationen verwendet. Die Mittelwerte in Gleichung (54) wurden über diese Pfade durchgeführt, wobei die Anfangsgeschwindigkeiten als die Differenz

$$\dot{N}(0) = N(t = 1 \text{ sweeps}) - N(t = 0 \text{ sweeps})$$

gesetzt wurden. Da aufgrund der stochastischen Dynamik hier keine Einschränkung besteht wurden die gleichen Startpunkte für die Erzeugung von je 10 Trajektorien verwendet.

Der Zeitliche Verlauf von  $\kappa(t)$  ist in Abbildung 6 dargestellt und entspricht dem Ergebnis von [PC04]. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich nach einer kurzen Relaxationszeit von  $\approx 20$  sweeps ein Plateau mit dem Wert  $\kappa(t) = \kappa \approx 0.34$  herausbildet, das als Transmissionskoeffizient zur dynamischen Korrektur der Reaktionsrate aus der *transition state theory* verwendet wird.

### 5.1.2 Metadynamik im Ising-Modell

Wenn der Algorithmus aus Kapitel 3.4 auf das Nukleationsproblem angewendet werden soll, muss beachtet werden, dass die Clustergröße  $N$  und die Oberfläche  $S$  eines Clusters nicht beeinflusst werden, wenn ein Spinflip weit außerhalb des Clusters vorgeschlagen wird. Würde man in diesem Fall auch einen Energiebeitrag wie in Gleichung (40) addieren, so würde man zusätzlich die Wahrscheinlichkeit abbilden, das Cluster mit dem Spinflip zu erwischen.

Da jedoch nur die Energielandschaft der Clusterbildung unabhängig von der Systemgröße berechnet werden soll, wird in der Simulation nur dann ein Energiebeitrag addiert, wenn ein Spinflip vorgeschlagen wird, der eine der Reaktionskoordinaten beeinflusst. Dies hat zur Folge, dass bei jedem Spinflip die Clustererkennung angewandt werden muss, was in der Parallelisierung mit OpenMP die Hauptarbeit der Rechnerkerne darstellt.

Damit während der Simulation kein kontinuierliches Wachstum eines Clusters eintritt, wurden zusätzlich keine Spinflips anerkannt, bei denen das System die maximale Clustergröße  $N_{max}$  überschreitet. Die Breite der Gauß-Glocken in Gleichung (40) wurde so klein gewählt, dass benachbarte Werte von  $N$  und  $S$  unbeeinflusst blieben und effektiv nur an der aktuellen Stelle im Raum der Reaktionskoordinaten ein fester Energiebeitrag  $\Delta E_{meta}$  addiert wurde.

Da der Reaktionskoordinatenraum nur diskrete Werte in  $N$  und  $S$  annehmen kann, konnte hier eine Matrix  $E_{meta}(N, S)$  angelegt werden, in der die einzelnen Beiträge aufaddiert wurden. Befindet sich das System beim aktuellen Monte Carlo-Schritt  $t$  bei den Reaktionskoordinaten  $(N(t), S(t))$ , und wurde für den Schritt  $t + 1$  ein Spinflip vorgeschlagen, sodass die Energiedifferenz des Ising-Modells  $\Delta H$  entsteht, lautet das erweiterte Metropolis-Kriterium

$$P_{acc} = \min(1, \exp[-\beta(\Delta H + E_{meta}(N(t+1), S(t+1)) - E_{meta}(N(t), S(t)))]). \quad (60)$$

Falls das Cluster bei dem vorgeschlagenen Spinflip unbeeinflusst bleibt, ist  $E_{meta}(N(t+1), S(t+1)) - E_{meta}(N(t), S(t)) = 0$  und das System entwickelt sich frei von externen Störungen. Ändert sich jedoch eine der Reaktionskoordinaten, so fällt die Matrix  $E_{meta}(N, S)$  ins Gewicht.

Zu Beginn ist  $E_{meta}(N, S)$  in jedem Eintrag Null. Jedes mal, wenn ein Spinflip vorgeschlagen wurde, bei dem sich eine der Reaktionskoordinaten ändert, wird

$$E_{meta}(N(t), S(t)) \rightarrow E_{meta}(N(t), S(t)) + \Delta E_{meta}$$

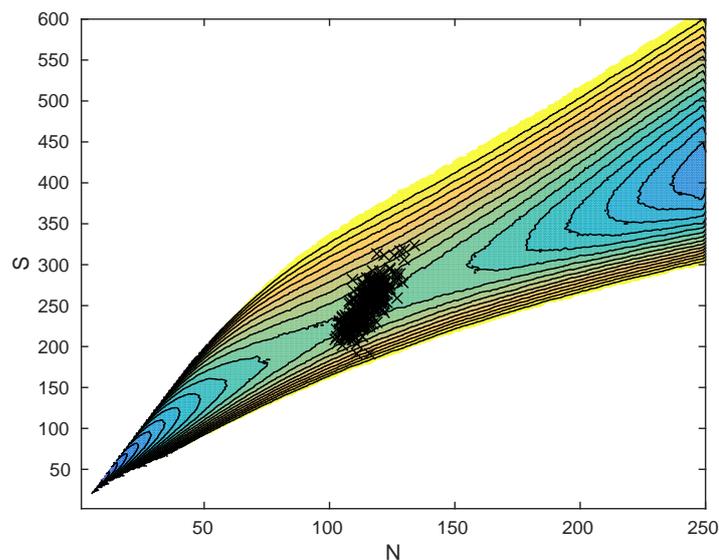
gesetzt, wobei  $(N(t), S(t))$  die Reaktionskoordinaten des Systems sind, nachdem die Metropolis-Entscheidung fiel.

Es kann nun abgeschätzt werden, wie viele Schritte in einer Simulation durchgeführt werden müssen, um ein bestimmtes Volumen auf die Freie Energielandschaft zu addieren. Wird  $\Delta E_{meta} = 0.01$  gewählt und soll ein Bereich in den Reaktionskoordinaten von  $1 < N < 250$  und  $0 < S < 600$  abgedeckt werden, so kann bei einer geschätzten Höhe der freien Energiedifferenzen von  $\Delta F = 50$  vorhergesagt werden, dass mit 20 Rechenkernen rund  $250 \cdot (600/2) \cdot \Delta F \cdot (1/\Delta E_{meta}) \cdot (1/20) = 18750000$  mal der Betrag  $\Delta E_{meta}$  addiert werden muss. Im Faktor  $600/2$  für die Oberflächen muss beachtet werden, dass

im betrachteten Modell nur gerade Werte von Oberflächen existieren. Dass genau dieser Betrag addiert wird, kann erreicht werden, indem ein Pseudoschritt eingeführt wird, der den zeitlichen Verlauf der Clusteränderungsvorschläge in Schritten zählt, und die Simulation beendet wird, wenn das gewünschte addierte Volumen erreicht wurde. Um eine zusätzliche Glättung der freien Energie und damit eine Verringerung des Rechenfehlers zu erzielen wird im Anschluss der addierte Betrag  $\Delta E_{meta}$  verringert und eine weitere Simulation angeschlossen. Dadurch werden restliche Unebenheiten, wie auch in Abbildung 2 zu sehen ist, abgeflacht.

Die freie Energie der Nukleation im Ising-Modell ist in Abbildung 7 dargestellt. Man erkennt einen Flaschenhals, den die Cluster bei der Nukleation durchqueren müssen. Die Abhängigkeit von der Oberfläche  $S$  weist darauf hin, dass zu große Oberflächen zwar unwahrscheinlich sind, jedoch die kleinst möglichen Oberflächen nicht die größte Häufigkeit haben und energetisch ungünstiger sind als erwartet. Denn die klassische Nukleationstheorie erwartet die kleinst mögliche Oberfläche, die bei einer bei jedem Wert von  $N$  gebildet kann. Natürlich ist die Kugelform bei einem kubischen Gitter nicht erreichbar und daher zeigt sich hier ein erster Hinweis auf Abweichungen von der klassischen Theorie.

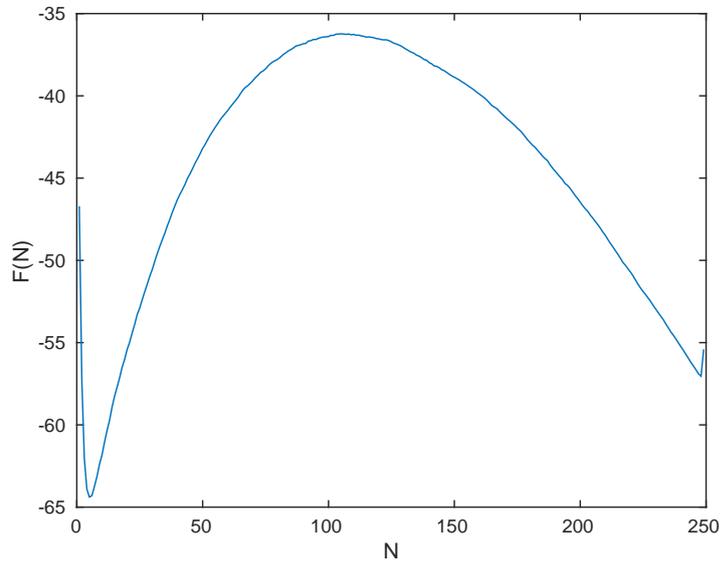
Es wurden Außerdem die Stellen eingezeichnet, bei denen die *comittor function*  $p_B(N, S)$  einen Wert zwischen 0.45 und 0.55 annimmt (schwarze Kreuze), um die *transition states* zu markieren. Diese bilden eine Fläche, die nicht exakt senkrecht zum Pfad mit minimaler Energie liegt.



**Abbildung 7:** Freie Energie aus der Metadynamik in Abhängigkeit der Reaktionskoordinaten  $N$  und  $S$  (contour plot); Werte, an denen für die *comittor function*  $0.45 < p_B(N, S) < 0.55$  gilt (schwarze Kreuze).

Um die so berechnete freie Energie mit der klassischen Nukleations-Theorie vergleichen zu können, wurde sie noch auf die Clustergröße  $N$  projiziert (Abbildung 8).

$$F_{meta}(N) = -k_B T \ln\left(\sum_S \exp(-\beta F_{meta}(N, S))\right) \quad (61)$$



**Abbildung 8:** Freie Energie  $F(N)$  aus der Metadynamik.

Hier ist für kleine Clustergrößen  $N < 8$  eine deutliche Abweichung von der freien Energie nach der klassischen Nukleations-Theorie zu erkennen. Im Ising-Modell scheinen bei gewählten Parametern spontan gebildete Cluster aufzutauchen, die erst ab einer Größe von  $N = 8$  Teilchen am Wachstum gehindert werden. Eine mögliche Erklärung könnte die geringe Anzahl von Konfigurationen für geringe Clustergrößen sein. Wie auch Abbildung 7 vermuten lässt, gibt es für kleine Anzahlen von Teilchen im Cluster auch nur sehr wenige mögliche Oberflächen und damit auch weniger Konfigurationen als bei großen Clustern.

### 5.1.3 Nukleations-Rate im Ising-Modell

Um die Nukleations-Rate zu berechnen, wurde Gleichung (51) leicht abgeändert. Der Betrag in den Geschwindigkeiten  $\langle |\dot{n}^*| \rangle$  beim Maximum der Barriere kann bei kinetischen Systemen wie Molekulardynamik verwendet werden, da die Geschwindigkeit ein gerichteter Wert ist und das System eine Trägheit aufweist, weshalb die Geschwindigkeiten vorwärts und rückwärts gleich sein sollten.

Der *random walker* einer Monte Carlo-Simulation hat jedoch keine Trägheit (high friction limit im Langevin-Prozess), weshalb der Betrag und der Faktor  $1/2$  vernachlässigt und die Geschwindigkeiten über

$$\frac{\langle |\dot{n}^*| \rangle}{2} \xrightarrow{\text{random walker}} \frac{\langle n(t^* + \Delta t) - n(t^*) + n(t^*) - n(t^* - \Delta t) \rangle}{2\Delta t} \quad (62)$$

berechnet wurden. Der Faktor  $1/2$  auf der rechten Seite wird aufgrund der Mittelung zwischen den Geschwindigkeiten vor und nach dem Zeitpunkt  $t^*$ , bei dem der jeweilige Pfad das Maximum der Barriere erreicht, benötigt.  $\Delta t$  ist der Zeitschritt, in dem die Pfade vorliegen.

Da das *transition path ensemble* per Definition insgesamt vorwärts läuft, stellt sich trotz des fehlenden Betrages eine positive durchschnittliche Geschwindigkeit des *random walkers* ein. Aus einem Ensemble von 3080 Pfaden wurde der Wert

$$\frac{\langle n(t^* + \Delta t) - n(t^*) + n(t^*) - n(t^* - \Delta t) \rangle}{2\Delta t} = 2.0533 \frac{1}{\text{sweep}} \quad (63)$$

gefunden. Aus der mit Metadynamik berechneten freien Energie erhält man mit  $n^* = 115$

$$\frac{\langle \delta(n - n^*) \rangle}{\langle \theta(n^* - n) \rangle} = \frac{\exp(-\beta F_{\text{meta}}(n^*))}{\sum_{n=0}^{n^*} \exp(-\beta F_{\text{meta}}(n))} = 4.1658 \cdot 10^{-6}, \quad (64)$$

was im Produkt einen Wert von

$$k_{A \rightarrow B}^{TST} = 8.5539 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{sweep}} \quad (65)$$

ergibt. Mit der dynamischen Korrektur  $\kappa = 0.34$  ergibt sich eine Nukleations-Rate von

$$\boxed{k_{A \rightarrow B} = \kappa k_{A \rightarrow B}^{TST} = 2.9083 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{sweep}}}. \quad (66)$$

Dies soll nun mit dem Ergebnis aus dem *transition interface sampling* (55) verglichen werden. Dazu wird in der *committor function* (Abbildung 4) der kleinste von Null verschiedene Wert  $p_B(N = 53) = 0.0054$  gewählt. Dann wurde der Fluss durch die Fläche  $N = 53$  mit Gleichung (51) berechnet. Die Teilfaktoren sind:

$$\frac{\langle n(t_{n=53} + \Delta t) - n(t_{n=53}) + n(t_{n=53}) - n(t_{n=53} - \Delta t) \rangle}{2\Delta t} = 10.7953 \frac{1}{\text{sweep}}, \quad (67)$$

$$\frac{\langle \delta(n - 53) \rangle}{\langle \theta(53 - n) \rangle} = \frac{\exp(-\beta F_{\text{meta}}(53))}{\sum_{n=0}^{53} \exp(-\beta F_{\text{meta}}(n))} = 4.0967 \cdot 10^{-5}, \quad (68)$$

$$k_{A \rightarrow B}^{TIS} = 2.4123 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{sweep}}. \quad (69)$$

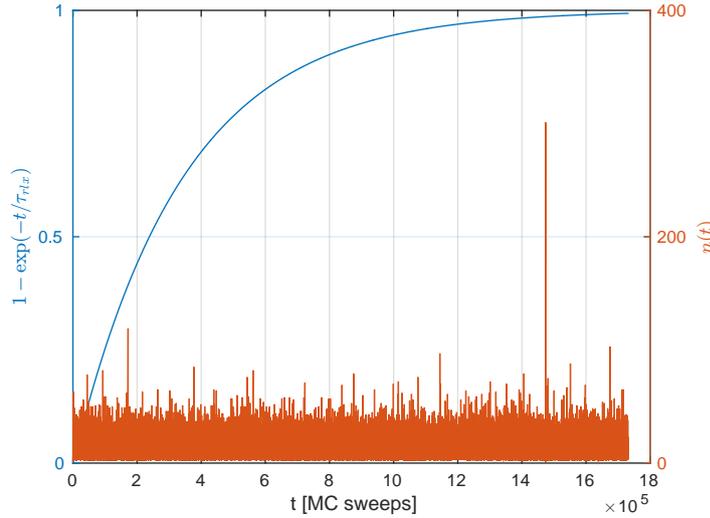
Die dynamische Korrektur  $\kappa$  erübrigt sich hier, da sie teils in  $p_B$ (53) enthalten ist und nur bei lokalen Maxima der freien Energie Sinn ergibt. Die Ergebnisse unterscheiden sich, was auch wohl zu erwarten war, da es einige Fehlerquellen gibt:

- restliche Wölbungen in  $F_{meta}(n)$
- Ungenauigkeit in  $p_B(n)$
- statistischer Fehler in  $\langle \dot{n} \rangle$

In wie weit die Rate  $k_{A \rightarrow B}$  aus der korrigierten *transition state theory* (Gleichung(66)) korrekt ist, wird nun überprüft. Dazu wird die gesamte Box auf Spin  $\sigma = -1$  gesetzt und so lange mit normaler Monte Carlo-Dynamik simuliert, bis ein Cluster der Größe 300 entstanden ist, d.h. weit über die Barriere propagierte. Die Dauer bis dieses Ereignis stattfindet kann nun mit dem Verlauf der mittleren Dauer  $\tau_{rlx} = \frac{1}{k_{A \rightarrow B}}$  anhand der Funktion

$$p_B(t) = 1 - \exp(-t/\tau_{rlx}) \quad (70)$$

verglichen werden. Beide Zeitverläufe sind in Abbildung 9 dargestellt.



**Abbildung 9:** Vergleich der zeitlichen Verläufe einer der Clustergröße  $n(t)$  einer freien Monte Carlo-Simulation aus dem metastabilen Zustand *und* der Rate  $\tau_{rlx}$ , mit der Nukleation stattfinden sollte. Der Zeitverlauf der Clustergröße wurde abgeschnitten wenn die Clustergröße  $n = 300$  erreicht wurde.

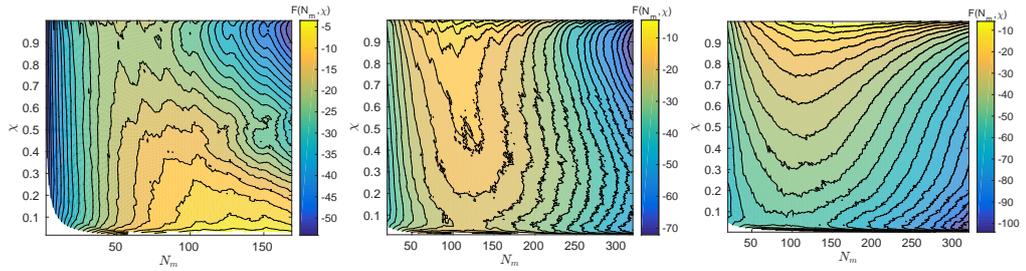
Die Nukleations-Rate ist so niedrig, dass sie bei diesen Parametern aus einfachen Monte Carlo-Simulationen nicht genau bestimmt werden kann. Das Auftreten eines Ereignisses nach  $\approx 1.47 \cdot 10^6$  sweeps kann als starkes Indiz betrachtet werden, dass die hier berechneten Nukleations-Raten zumindest die richtige Größenordnung haben.

## 5.2 Zwei-Komponenten-Potts-Modell

Beim untersuchten Modell in Gleichung (58) wurde in [DP09] für die Parameter  $G_1 = G_2 = 1$ ,  $A_1 = 1$  und  $A_2 = 0$  festgestellt, dass so Kristallisation untersucht werden kann. Diese Parameter werden hier auch verwendet. Um einen ersten Eindruck von den Eigenschaften des Systems zu erhalten, wird die freie Energie mit Metadynamik berechnet. Das Verhältnis der Fugazitäten wird auf  $f_1/f_2 = 2.25$  gesetzt.

### 5.2.1 Freie Energie bei der Kristallisation

Wie im Ising-Modell wird auch hier nur ein Energiebetrag zur Hamilton-Funktion addiert, wenn sich durch einen vorgeschlagenen Monte Carlo-Schritt die Clustergröße ändern würde. Die Reaktionskoordinaten sind jedoch die Teilchenzahl des größten Clusters aus dem gleichen Material  $N_m$  und innerhalb von diesem Cluster die Teilchenzahl  $N_s$  des größten Clusters mit gleichem Material  $m = 1$  und gleicher Ausrichtung  $s$ . Daraus kann der Kristallisationsgrad  $\chi = N_s/N_m$  berechnet werden, mit dem die Nukleationsbarrieren eindeutig dargestellt werden können. In Abbildung 10 werden die so berechneten freien Energien für die Temperaturen  $k_B T = 0.6, 0.7, 0.8$  dargestellt. Die Ähnlichkeit zu den Ergebnissen in [DP09] lässt schließen, dass die Metadynamik auch bei diesem System funktioniert.

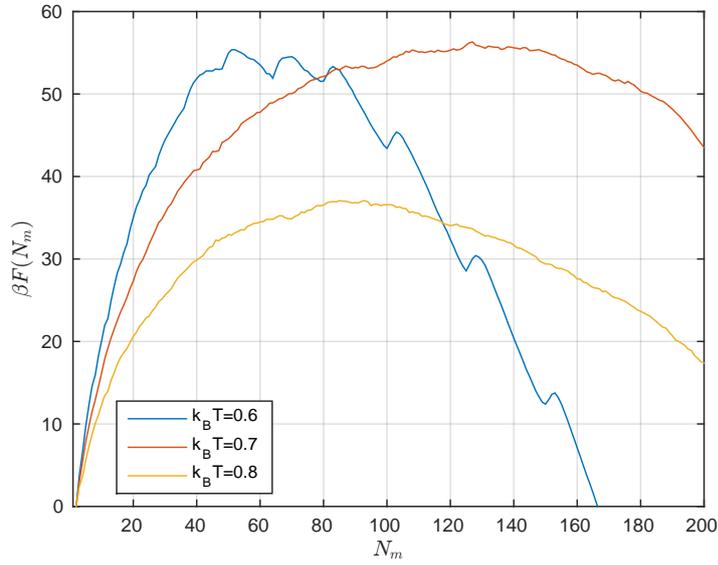


**Abbildung 10:** Freie Energien  $F(N_m, \chi)$  des Zwei-Komponenten-Potts-Modells mit  $N_m$  Clustergröße und  $\chi$  Kristallisationsgrad. Die Temperaturen sind  $k_B T = 0.6$  (links),  $k_B T = 0.7$  (mitte) und  $k_B T = 0.8$  (rechts).

In diesem Bereich geschieht ein Umbruch im Verhalten bei der Nukleation. Bei  $k_B T = 0.8$  existiert zwar eine Energiebarriere, jedoch trennen sich lediglich die Stoffsorten  $m$  räumlich voneinander ab und Material 1, bei dem mit  $A_1 = 1$  auch ein Cluster in  $s$  erwartet wird bleibt ungeordnet in der Ausrichtung der Teilchen. Bei  $k_B T = 0.6$  ist Nukleation dagegen bei hohem Kristallisationsgrad  $\chi$  wahrscheinlicher als bei niedrigem. Hier ist es für die Cluster energetisch günstiger, sich beim Wachstum von  $N_m$  zuerst in  $s$  gleich auszurichten, um zusätzliche Stabilität zu erlangen, und dann in  $m$  weiter zu wachsen.

Eine weitere interessante Eigenschaft des Systems wird sichtbar, wenn die freie Energie auf die Reaktionskoordinate  $F(N_m)$  projiziert wird (Abbildung 11). Bei  $k_B T = 0.7, 0.8$  erhält man eine Energiebarriere ähnlich zum Ising-Modell. Für die Temperatur  $k_B T = 0.6$  tauchen Subbarrieren auf, deren lokale Minima genau bei den Teilchenzahlen  $N_m$  liegen, bei denen ein Quader aus ganzzahligen Faktoren ( $4 \times 4 \times 4 = 64$ ,  $4 \times 4 \times 5 = 80$ ,  $4 \times 5 \times 5 = 100 \dots$ ) gebildet wird. Es gibt auch einzelne Formen von Quadern, bei denen kein

sichtbares lokales Minimum existiert, z.B. bei  $N_m = 4 \times 5 \times 6 = 120$ . Dies lässt schließen, dass die Cluster die Würfelform stark bevorzugen und Schicht für Schicht wachsen.



**Abbildung 11:** Freie Energie  $F_{meta}(N_m)$  für Temperaturen  $k_B T = 0.6, 0.7, 0.8$ .

Im Folgenden wird der Wachstumsprozess über das *transition path sampling* genauer untersucht, wobei die *committor function*  $p_B(N_m)$  eine wichtige Rolle spielen wird.

## 5.2.2 Dynamik im Zwei-Komponenten-Potts-Modell

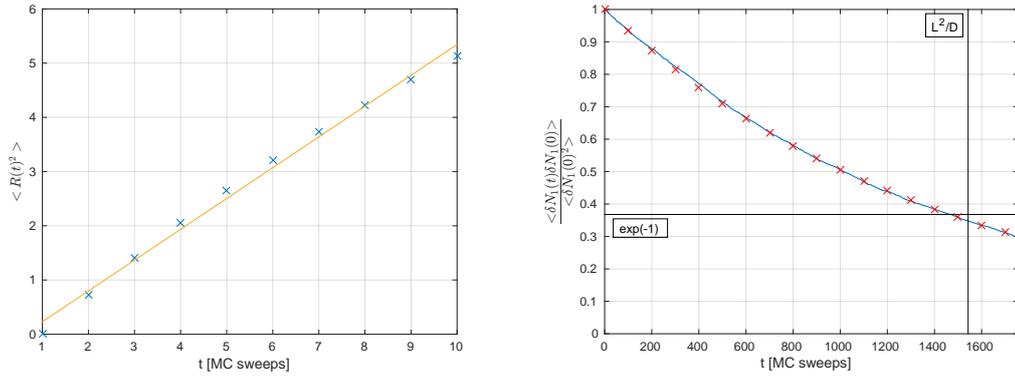
Wie bereits erwähnt, werden hier zwei unterschiedliche Arten von Spinflips angewandt: Materialwechsel ( $m$ ) und Ausrichtungsänderung ( $s$ ). Um die relative Häufigkeit dieser beiden Spinflips zu kalibrieren, wurde in [AP14] ein Verfahren vorgeschlagen, das hier nun auch durchgeführt wird.

Zunächst wird eine separate Simulation mit Ausrichtungsänderungen und Nächste-Nachbarn-Austausch bei gleicher Häufigkeit der beiden Flips gestartet. Aus den Trajektorien der Teilchen wird das mittlere Verschiebungsquadrat  $\langle R^2(t) \rangle$  berechnet und über dessen Steigung eine Diffusionskonstante  $D$  bestimmt (Abbildung 12, links).

$$\langle R^2(t) \rangle = 6Dt$$

Es stellt sich leicht subdiffusives Verhalten ein, was auf die endliche Boxgröße  $L$  zurückzuführen ist. Anhand von  $D$  kann nun die Zeit  $\tau_{diffu}$  bestimmt werden, die ein Teilchen benötigen würde, um von außen in die Simulationsbox hinein zu diffundieren.

$$\tau_{diffu} = \frac{L^2}{D}$$



**Abbildung 12:** links: Mittleres Verschiebungsquadrat der Teilchen (bzw. Gitterpunkte) zur Bestimmung der Diffusionskonstante  $D$  bei der Temperatur  $k_B T = 0.6$ ; rechts: blau: Relaxation der Fluktuationen von  $N_1$  bei einer Frequenz des Materialaustausches von  $1.2088 \frac{\text{flips}}{\text{sweep}}$ ; rot: Fit einer Exponentialfunktion; schwarzes Kreuz: markiert die Zeit  $t = \tau_{diffu}$ , nach der  $\exp(-1)$  erreicht werden muss.

Nun wird eine separate Monte Carlo-Simulation gestartet mit Ausrichtungsänderungen und Materialänderungen und die Relaxation der Fluktuationen von  $N_1$  (Teilchenzahl der Teilchensorte 1) über das Fluktuations-Dissipationstheorem berechnet. Hier soll gelten:

$$\frac{\langle \delta N_1(t) \delta N_1(0) \rangle}{\langle \delta N_1(0)^2 \rangle} = \exp(-t/\tau_{diffu}) \quad (71)$$

Die mittlere Frequenz, mit der der Teilchenaustausch pro sweep durchgeführt wird, wird nun variiert, bis Gleichung (71) erfüllt ist. In Abbildung 12 rechts ist die beste gefundene Relaxation eingezeichnet. Im Idealfall würden sich die blaue und die beiden

schwarzen Linien im gleichen Punkt schneiden. Die so bestimmte Frequenz des Material-Austausch-Flips liegt bei  $1.2088 \frac{\text{flips}}{\text{sweep}}$ .

Das so kalibrierte System kann nun als Subsystem eines größeren betrachtet werden (Semi-Großkanonisches Ensemble), bei dem Teilchen von außen hinein diffundieren und trotzdem periodische Randbedingungen vorliegen. Durch die geringe Rate des Materialaustausches erhöhen sich die Längen der reaktiven Pfade erheblich, da der Materialaustausch selten durchgeführt wird. Dies ist physikalisch sinnvoll, da die Rate, mit der Nukleation auftritt, von dem diffusiven Verhalten des Systems abhängig ist.

### 5.2.3 Wachstum von Kristallflächen

Um grundlegende Effekte des Wachstums der Kristallflächen zu analysieren wurden reaktive Pfade zwischen den in Abbildung 11 bei  $k_B T = 0.6$  auftretenden lokalen Minima gesammelt. Der erste Pfad wurde wie auch beim Ising-Modell durch Vorgabe eines Clusters mit  $\chi = 1$  erzeugt, von dem so lange Trajektorien gestartet wurden, bis die entsprechenden Bereiche  $A$  und  $B$  verbunden wurden.

Entlang dieser Pfade wurde die *committor function*  $p_B(N_m)$  berechnet. Zusätzlich wurden die Konfigurationen mit  $p_B(N_m) = 0.5 \pm 0.05$  zur Veranschaulichung gespeichert. Zwei typische Beispiele dieser Cluster sind in Abbildung 13 zu finden.

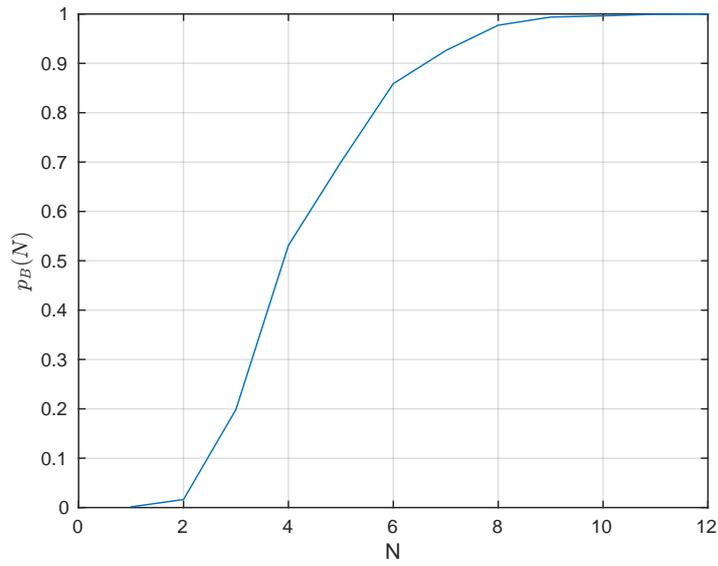


**Abbildung 13:** Typische Beispiele der *transition states* mit  $p_B(N_m) = 0.5 \pm 0.05$  aus dem *transition path sampling* im Zwei-Komponenten-Potts-Modell zwischen den Grenzflächen  $64 < N_m < 80$ . Die Farbe steht für die unterschiedlichen Ausrichtungen  $s$ .

Die kritischen Cluster haben einige Gemeinsamkeiten. Neben den insgesamt sehr flachen Oberflächen tragen sie auf einer Fläche die meisten neuen Teilchen. Diese Teilchen sind stets dicht gepackt und bilden eine Schicht mit der Dicke von nur einem Teilchen, was an den in Kapitel 2.3 behandelten Fall der zweidimensionalen Nukleation in den Adsorptions-Schichten Theorien erinnert.

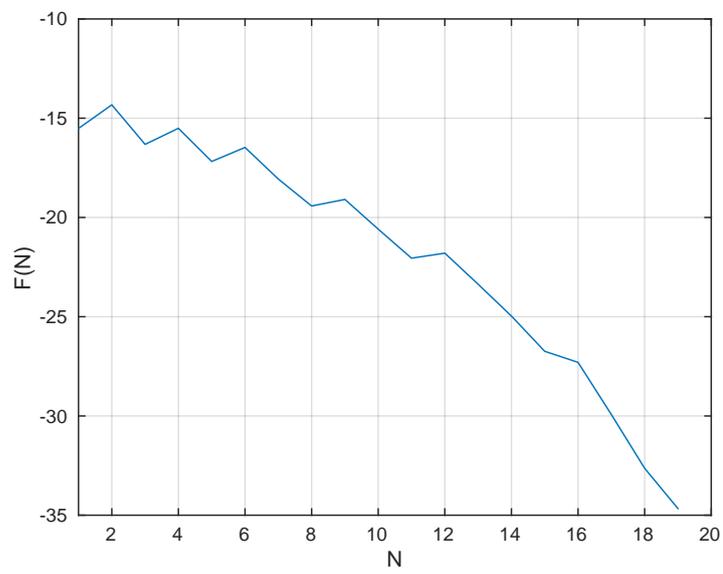
Um zu überprüfen, ob hier tatsächlich ein zweidimensionaler Nukleations-Effekt vorliegt, wurde das Ising-Modell in zwei Dimensionen angesetzt. Hier soll das Magnetfeld  $h = 1$  die Kopplung an den Kristall ersetzen und die Kopplung der Spins  $J = 1$  die Kopplung der Teilchen in der hinzukommenden Schicht im Potts-Modell, wenn sowohl Material als auch Ausrichtung übereinstimmen. Dadurch soll der Fall des direkten Wachstums mit Kristallisationsgrad  $\chi = 1$  angenähert werden. Bei der Temperatur  $k_B T = 0.6$  wurde *transition path sampling* angewandt, um hier die kritische Clustergröße zu berechnen. Die so entstandene *committor function* ist in Abbildung 14 dargestellt.

Die kritischen Cluster, die über die Berechnung der *committor function* mit der Anforderung  $p_B(n) = 0.5 \pm 0.05$  gefunden wurden, haben ausnahmslos die gleiche Gestalt. Es sind exakt  $N = 4$  Teilchen, die als Quadrat angeordnet sind. Die über Metadynamik berechnete freie Energie  $F(N)$  weist keine direkte Barriere auf (Abbildung 15). Entweder sind die Parameter nicht passend gewählt, um das Potts-Modell zu approximieren, oder die kritische Clustergröße von 4 entsteht durch die Kombination aus Erzeugungswahrscheinlichkeit der einzelnen Schritte und der Akzeptanzwahrscheinlichkeit. Die Erzeugungswahrscheinlichkeit der einzelnen Schritte wird schließlich im implementierten Verfahren nicht in die freie Energie mit einbezogen. Eine Verzögerung des zweidimen-



**Abbildung 14:** *Committor function* des 2D Ising-Modells mit  $J = 1$ ,  $h = 1$  und  $k_B T = 0.6$ .

sionalen Nukleations-Prozesses könne auch durch die Oszillationen der freien Energie mit der Clustergröße  $N$  begründet werden. An dieser Stelle bieten sich weitere Studien an.



**Abbildung 15:** Freie Energie  $F(N)$  des zweidimensionalen Ising-Modells aus der Metadynamik Simulation.  $J = h = 1$ ,  $k_B T = 0.6$ .

### 5.2.4 Reaktionsraten bei der Nukleation im 2-Komponenten-Potts-Modell

Hier wird versucht die Rate, mit der die Nukleation eintritt, bei der scheinbar die flachen Oberflächen noch nicht bevorzugt auftreten, zu berechnen. Dazu werden mit der *transition path sampling* Methode zunächst Pfade gesammelt. Die Einschränkungen dieser Pfade werden auf  $35 < N_m < 90$  gesetzt, sodass die Barriere, die überwunden werden soll symmetrisch umschlossen wird und Rechenzeit gespart wird, da für die Raten ohnehin nur die Geschwindigkeit an der Spitze der Barriere von Relevanz ist. Die Temperatur wird auf  $k_B T = 0.6$  gesetzt. Aufgrund der langsamen Dynamik von 1.2088 Materialänderungen pro sweep, werden die Pfade trotzdem sehr lang. Dafür kann jedoch auch die Schrittzahl zwischen Clustererkennungen erhöht werden. Diese wird auf  $\Delta t = 200000$  flips gesetzt.

Als *transition state* wird der höchste Punkt auf der Barriere in der freien Energie (Abbildung 11,  $k_B T = 0.6$ ) bei  $N_m^* = 54$  gewählt. Aus den reaktiven Pfaden kann nun der Geschwindigkeitsterm in der Reaktionsrate der *transition state theory* berechnet werden.

$$\frac{\langle N_m(t^* + \Delta t) - N_m(t^*) + N_m(t^*) - N_m(t^* - \Delta t) \rangle}{2\Delta t} = 2.6038 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{sweep}} \quad (72)$$

Für die Mittelwerte der Reaktionswahrscheinlichkeit wird die in der Metadynamik berechnete freie Energie  $F_{meta}(N_m)$  verwendet. Die Barriere der freien Energie ist in diesem Fall sehr hoch.

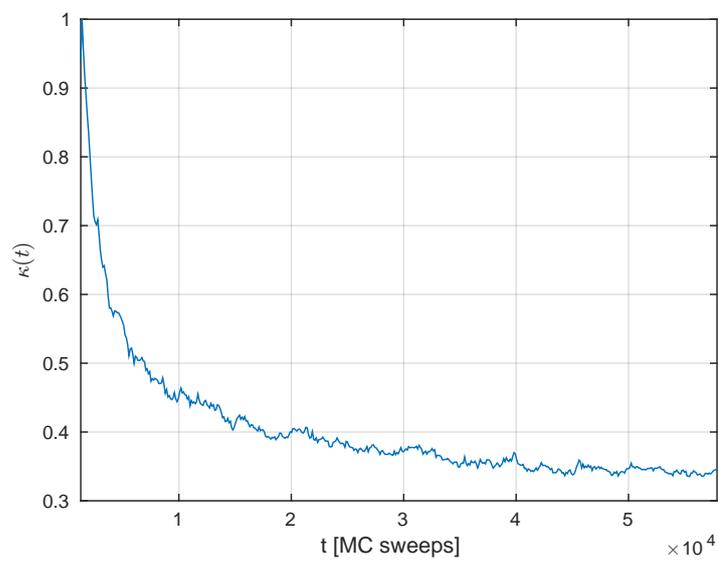
$$\frac{\langle \delta(N_m - N_m^*) \rangle}{\langle \theta(N_m^* - N_m) \rangle} = \frac{\exp(-\beta F_{meta}(N_m^*))}{\sum_{N_m=0}^{N_m^*} \exp(-\beta F_{meta}(N_m))} = 1.2520 \cdot 10^{-24} \quad (73)$$

Im Produkt ergibt sich schließlich

$$k_{A \rightarrow B}^{TST} = 3.2601 \cdot 10^{-28} \frac{1}{\text{sweep}}. \quad (74)$$

Dieser Wert kann nun noch mit dem Transmissionskoeffizienten  $\kappa$  multipliziert werden. Um diesen zu berechnen wurden Punkte entlang der reaktiven Pfade gesammelt, die die Clustergröße  $N_m = 54$  haben. Von diesen Konfigurationen aus wurden mehrere Trajektorien gestartet und die Korrelationsfunktionen in Gleichung (54) mit der Variablen  $N_m(t)$  berechnet. Dabei wurde für die Geschwindigkeit  $\dot{N}_m(0) = N_m(t_m = 1) - N_m(0)$  die erweiterte Zeiteinheit m-sweep  $t_m$  eingeführt, wobei sich während einem m-sweep durchschnittlich jede Teilchensorte im System einmal geändert haben kann. Dies ist bei einer Box mit 12x12x12 Gitterpunkten und einer Spinflip-Frequenz von 1.2088 Materialänderungen pro normalem sweep ein Zeitschritt von  $2.4702 \cdot 10^6$  flips pro m-sweep. Der zeitliche Verlauf  $\kappa(t)$  ist in Abbildung 16 dargestellt. Das Plateau von  $\kappa = 0.34$  entspricht interessanterweise dem aus dem Ising-Modell. Als Ergebnis für die Reaktionsrate bei der Nukleation im erweiterten Potts-Modell ergibt sich

$$\boxed{k_{A \rightarrow B} = \kappa k_{A \rightarrow B}^{TST} = 1.1084 \cdot 10^{-28} \frac{1}{\text{sweep}}.} \quad (75)$$



**Abbildung 16:** Transmissionskoeffizient des Zwei-Komponenten-Potts-Modells mit kalibrierter Frequenz des Materialaustausches und Temperatur  $k_B T = 0.6$ . Es stellt sich ein Plateau von  $\kappa \approx 0.34$  ein.

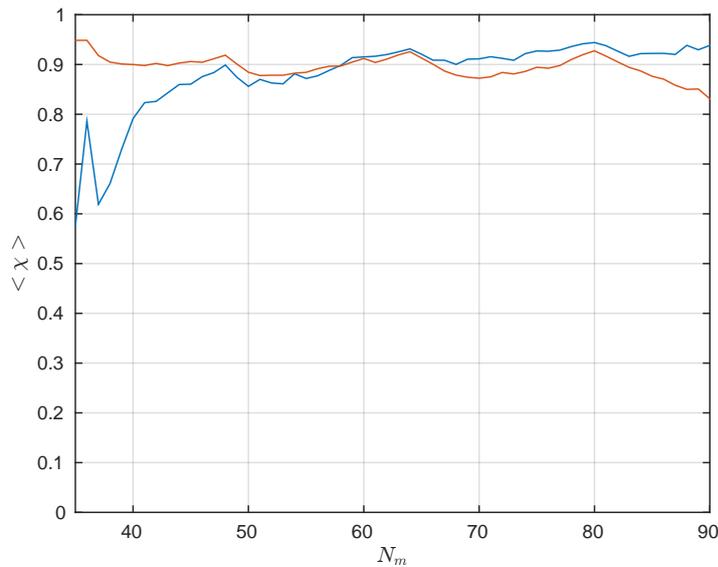
### 5.2.5 Einfluss der Diffusionskonstante auf das Wachstum

Für Clustergrößen vor der Barriere der freien Energie ( $N_m < 50$ ) ist in Abbildung 10 keine Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad  $\chi$  zu erkennen. Hier stellt sich nun die Frage, welchen Weg die Cluster beim Wachstum in diesem Bereich nehmen, da Nukleation bei  $k_B T = 0.6$  fast ausschließlich im hoch kristallinen Fall eintritt.

Zusätzlich kann der mittlere Kristallisationsgrad  $\langle \chi \rangle$ , der sich entlang der Pfade einstellt stark von der Diffusionskonstante des Systems  $D$  abhängen, d.h. von der Rate, mit der der Materialaustausch durchgeführt wird.

Um dies zu überprüfen wurden die Pfade aus dem *transition path sampling* entlang ihres Kristallisationsgrades gemittelt. Zusätzlich wurde eine Simulation durchgeführt, bei der eine sehr hohe Diffusionskonstante angenommen wurde, und die Spinflips mit gleicher Frequenz durchgeführt wurden. In Abbildung 17 sind die beiden über  $\chi$  gemittelten Pfade dargestellt.

Eine niedrigere Diffusionskonstante bewirkt im Bereich vor der Barriere, dass die Pfade mit geringerem Kristallisationsgrad häufiger auftreten, da dem Cluster mehr Zeit bleibt zu kristallisieren, bevor ein neues Teilchen hinzukommt oder sich das Cluster wieder auflöst. Auf der Barriere ( $60 < N_m < 80$ ) liegt eine Abhängigkeit der freien Energie von  $\chi$  vor, die bewirkt, dass hier unabhängig von der Diffusionskonstante nahezu die gleichen Werte von  $\langle \chi \rangle$  angenommen werden.



**Abbildung 17:** Mittlerer Kristallisationsgrad aus *transition paths* mit der kalibrierten Frequenz von Materialänderungen  $1.2088 \frac{1}{\text{sweep}}$  und mit gleicher Frequenz der beiden Spinflips (unkalibriert).

Hier bieten sich noch weitere Studien zur zusätzlichen Abhängigkeit von der Übersättigung an.

## 6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit ist es gelungen, die modernen Verfahren *transition path sampling* und Metadynamik mit einer Metropolis Monte Carlo-Simulation als Grunddynamik aufzusetzen. Beim Ising-Modell wurde die Funktion der Methoden erfolgreich überprüft und mit bestehenden Arbeiten verglichen. Im Zwei-Komponenten-Potts-Modell erwiesen sich die Verfahren ebenfalls als untereinander konsistent und mit der Metadynamik konnten freie Energien berechnet werden, die mit den Ergebnissen aus anderen Arbeiten (*umbrella sampling*) übereinstimmen. Die *transition state theory* wurde mit dynamischen Korrekturen angewandt, um aus der Kombination der beiden Simulationsmethoden die Reaktionsraten zu berechnen.

Das Ising-Modell zeigt bei den gewählten Parametern asymmetrische Formen von Clustern bei den kritischen Teilchenzahlen. Löst man die freie Energie und die kritischen Cluster im Reaktionskoordinatensystem von Teilchenzahl und Oberfläche auf, so liegen die kritischen Cluster in einer Linie, die leicht geneigt zu der aus der freien Energie erwarteten Linie liegt.

Das Zwei-Komponenten-Potts-Modell weist in den Reaktionskoordinaten Teilchenzahl und Kristallisationsgrad einen Übergang des Verhaltens bei der Nukleation auf, wenn eine bestimmte Temperatur überschritten wird. Bei höheren Temperaturen findet Nukleation statt, jedoch keine Kristallisation, was zur Folge hat, dass sich die zwei Komponenten lediglich voneinander abtrennen. Liegt die Temperatur unter dem Übergangspunkt, so ändert sich die Form der Barriere in der freien Energie derart, dass Cluster mit hohem Kristallisationsgrad die Barriere leichter passieren können.

Der Weg, den Cluster beim Wachstum über die Barriere einschlagen, wurde mit *transition path sampling* untersucht und festgestellt, dass der Wert der Diffusionskonstante die Clusterbildung beeinflusst. Mit steigender Diffusionskonstante verschiebt sich der mittlere Pfad, den Cluster bei der Nukleation einschlagen, zu höheren Kristallisationsgraden.

Das Wachstum der Kristallflächen wurde erfolgreich über die Berechnung der *committor function* überprüft. Hierbei stellte sich heraus, dass einzelne Schichten des Kristalls nacheinander wachsen und dabei ein zweidimensionaler Nukleations-Effekt auftritt. Die Cluster bevorzugen dabei stets die Form eines Würfels. Das vorgestellte Zwei-Komponenten-Potts-Modell weist also Eigenschaften auf, die vielen Vorhersagen aus den klassischen Theorien zu Nukleation und Kristallwachstum entsprechen.

## Literatur

- [AP14] V. Agarwal and B. Peters. Nucleation near the eutectic point in a potts-lattice gas model. *J. Chem. Phys.*, 140:084111, 2014.
- [Cha87] D. Chandler. *Introduction to modern statistical mechanics*. Oxford University Press, 1987.
- [DBG02] C. Dellago, P. Bolhuis, and P. L. Geissler. *Transition Path Sampling*, volume 123 of *Advances in Chemical Physics*, page 1. John Wiley and Sons, Inc., 2002.
- [DP09] N. Duff and B. Peters. Nucleation in a potts lattice gas model of crystallization from solution. *J. Chem. Phys.*, 131:184101, 2009.
- [FS02] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation - From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2002.
- [Kal13] V. I. Kalikmanov. *Nucleation Theory*, volume 860 of *Lecture Notes in Physics*. Springer Netherlands, 2013.
- [LP06] A. Laio and M. Parrinello. *Computing Free Energies and Accelerating Rare Events with Metadynamics*, volume 703 of *Lecture Notes in Physics*, pages 315–347. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [MAR<sup>+</sup>53] N. Metropolis, A.W.Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.N. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21:1087–1092, 1953.
- [Mul72] J. W. Mullin. *Crystallisation*. Butterworth London, 2 edition, 1972.
- [NCK00] U. Nowak, R. W. Chantrell, and E. C. Kennedy. Monte Carlo simulation with time step quantification in terms of langevin dynamics. *Phys. Rev. Let.*, 84(1):163, 2000.
- [PC04] A. C. Pan and D. Chandler. Dynamics of nucleation in the ising model. *J. Phys. Chem.*, B 108:19681–19686, 2004.
- [tWF98] P. R. ten Wolde and D. Frenkel. Computer simulation study of gas-liquid nucleation in a Lennard-Jones system. *J. Chem. Phys.*, 109(22):9901, 1998.
- [vEMB03] T. S. van Erp, D. Moroni, and P. G. Bolhuis. A novel path sampling method for the calculation of rate constants. *J. Chem. Phys.*, 118:7762, 2003.

## Abbildungsverzeichnis

- 1 Freie Energie der Cluster-Bildung aus der klassischen Nukleations-Theorie für verschiedene Übersättigungen  $\Delta\mu$ .  $\gamma = v_1 = 1$ . . . . . 6

2	Berechnung des unbekanntes Potentials $V(x)$ mit Metadynamik. Die Zahlen stehen für die Anzahl der bereits durchgeführten Schritte. Das System spürt das modifizierte Potential, das stets durch die höchste gezeichnete Linie gegeben ist. Aus [LP06, S. 288]. . . . .	20
3	Durchschnittliche Anzahl von reaktiven Pfaden $\langle \theta(N(t) - 300) \rangle_{AB}$ , die nach der Zeit $t$ den Bereich $B$ mit $N \geq 300$ Teilchen erreichen. Hier wurden 3080 reaktive Trajektorien verwendet. . . . .	29
4	<i>Committer function</i> $p_B(N)$ für das Ising-Modell in Abhängigkeit der Clustergröße $N$ . . . . .	29
5	Typische Cluster aus dem <i>transition state ensemble</i> mit $0.45 < p_B(N) < 0.55$ im Ising-Modell. . . . .	30
6	Transmissionskoeffizient $\kappa(t)$ . Startpunkte sind alle Schnittstellen von reaktiven Trajektorien mit der Ebene $N = N^* = 115$ . Von jedem Startpunkt aus wurden 10 Trajektorien erzeugt. Insgesamt wurde $\kappa$ aus 5410 Pfaden mit Startwert $N = N^*$ berechnet. . . . .	30
7	Freie Energie aus der Metadynamik in Abhängigkeit der Reaktionskoordinaten $N$ und $S$ (contour plot); Werte, an denen für die <i>committer function</i> $0.45 < p_B(N, S) < 0.55$ gilt (schwarze Kreuze). . . . .	33
8	Freie Energie $F(N)$ aus der Metadynamik. . . . .	34
9	Vergleich der zeitlichen Verläufe einer der Clustergröße $n(t)$ einer freien Monte Carlo-Simulation aus dem metastabilen Zustand <i>und</i> der Rate $\tau_{rlx}$ , mit der Nukleation stattfinden sollte. Der Zeitverlauf der Clustergröße wurde abgeschnitten wenn die Clustergröße $n = 300$ erreicht wurde. . . . .	36
10	Freie Energien $F(N_m, \chi)$ des Zwei-Komponenten-Potts-Modells mit $N_m$ Clustergröße und $\chi$ Kristallisationsgrad. Die Temperaturen sind $k_B T = 0.6$ (links), $k_B T = 0.7$ (mitte) und $k_B T = 0.8$ (rechts). . . . .	37
11	Freie Energie $F_{meta}(N_m)$ für Temperaturen $k_B T = 0.6, 0.7, 0.8$ . . . . .	38
12	links: Mittleres Verschiebungsquadrat der Teilchen (bzw. Gitterpunkte) zur Bestimmung der Diffusionskonstante $D$ bei der Temperatur $k_B T = 0.6$ ; rechts: blau: Relaxation der Fluktuationen von $N_1$ bei einer Frequenz des Materialaustausches von $1.2088 \frac{\text{flips}}{\text{sweep}}$ ; rot: Fit einer Exponentialfunktion; schwarzes Kreuz: markiert die Zeit $t = \tau_{diffu}$ , nach der $\exp(-1)$ erreicht werden muss. . . . .	39
13	Typische Beispiele der <i>transition states</i> mit $p_B(N_m) = 0.5 \pm 0.05$ aus dem <i>transition path sampling</i> im Zwei-Komponenten-Potts-Modell zwischen den Grenzflächen $64 < N_m < 80$ . Die Farbe steht für die unterschiedlichen Ausrichtungen $s$ . . . . .	41
14	<i>Committer function</i> des 2D Ising-Modells mit $J = 1, h = 1$ und $k_B T = 0.6$ . . . . .	42
15	Freie Energie $F(N)$ des zweidimensionalen Ising-Modells aus der Metadynamik Simulation. $J = h = 1, k_B T = 0.6$ . . . . .	43
16	Transmissionskoeffizient des Zwei-Komponenten-Potts-Modells mit kalibrierter Frequenz des Materialaustausches und Temperatur $k_B T = 0.6$ . Es stellt sich ein Plateau von $\kappa \approx 0.34$ ein. . . . .	45
17	Mittlerer Kristallisationsgrad aus <i>transition paths</i> mit der kalibrierten Frequenz von Materialänderungen $1.2088 \frac{1}{\text{sweep}}$ und mit gleicher Frequenz der beiden Spinflips (unkalibriert). . . . .	46