

Physikalische Chemie

**Erforschung der Dynamik
fester Ionenleiter
mittels Computersimulationen
am Beispiel von Lithiumsilikatgläsern**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
MAGNUS KUNOW
geboren in Filderstadt

-2004-

Dekan: Prof. Dr. JENS LEKER
Erster Gutachter: Prof. Dr. ANDREAS HEUER
Zweiter Gutachter: HD Dr. DIRK WILMER
Tag der Mündlichen Prüfungen: 07., 12., 15.10.2004
Tag der Promotion: 15.10.2004

Die Abbildungen 3.2, 3.4, 3.6, 3.8, 3.9, 3.11, 3.12, 3.13, 3.14, 3.15, 3.18 und 3.19 wurden bereits in leicht veränderter Form in [45] veröffentlicht. Reproduced by permission of the PCCP Owner Societies.

Die Abbildungen 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 und 4.9 wurden bereits in leicht veränderter Form in [46] veröffentlicht. Reprinted figures by permission from [46]. Copyright 2002 by the American Physical Society.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Theoretische Grundlagen und Umsetzung	9
2.1	Computersimulationen	9
2.2	Grundlagen und Realisation der MD-Technik	9
2.3	Periodische Randbedingungen	11
2.4	Potentialtrunkierung	12
2.5	Nachbarschaftslisten - das <i>link cell</i> Verfahren	12
2.6	EWALD-Summe	13
2.7	Ensembles	14
2.7.1	Skalierung der Geschwindigkeiten	15
2.7.2	NOSÉ-HOOVER-Thermostat	15
2.8	Elektrische Felder	16
3	Charakterisierung der komplexen Ionendynamik	17
3.1	Einführung	17
3.2	Struktur	19
3.3	Dynamik	21
3.3.1	Mittleres Verschiebungsquadrat und Diffusionskoeffizienten	21
3.3.2	Inkohärente Streufunktion	23
3.3.3	Kooperativität	23
3.3.4	Ortsaufgelöste Betrachtung der Ionendynamik I	25
3.3.5	Ortsaufgelöste Betrachtung der Ionendynamik II	27
3.3.6	Diskussion der Funktion $w(t)$	28
3.4	Ergebnisdiskussion	30
4	Rückkorrelationen und Heterogenitäten	33
4.1	Einführung	33
4.2	Dreizeitenkorrelationen	34
4.2.1	Definition von Dreizeitenkorrelationen	34
4.2.2	Momente	35
4.2.3	Das erste Moment im Limes $t_{01} \rightarrow 0$	35
4.3	Modellrechnungen	36
4.3.1	Harmonischer Oszillator	36
4.3.2	Periodisches Potential	37

4.3.3	Potential mit alternierenden Barrieren - <i>alternate barrier</i> Modell . . .	38
4.3.4	<i>Random trap</i> Modell	39
4.4	Ergebnisse der MD-Simulationen	40
4.4.1	Bisherige Erkenntnisse	40
4.4.2	Hin- und Rückdynamik	40
4.4.3	Dynamische Heterogenitäten	42
4.5	Ergebnisdiskussion	43
5	Mikroskopische Untersuchung der Sprungdynamik	47
5.1	Einführung	47
5.2	Simulationen mit immobilisiertem Silikatnetzwerk	48
5.2.1	Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten .	49
5.2.2	Vergleich von Rückkorrelationen	49
5.3	Lithium und seine Umgebung während des Sprungs	50
5.3.1	Definition von Lithiumsprüngen	50
5.3.2	Relevante Bezugssysteme	52
5.3.3	Bestimmung der Parameter τ und s_{\min}	53
5.3.4	Räumliche Verteilung der Lithiumsprünge	53
5.3.5	Untersuchte Größen	55
5.3.6	Lithiumdynamik während eines Sprungs	55
5.3.7	Partielle Lithium-BO- und Lithium-NBO-Korrelationsfunktion . . .	58
5.3.8	Sauerstoffdynamik am Sattelpunkt eines Lithiumsprungs	59
5.3.9	Sauerstoffdynamik am Ausgangsplatz eines Lithiumsprungs	63
5.4	Ergebnisdiskussion	65
6	Nichtlineare Antwort der Ionendynamik	69
6.1	Einführung	69
6.2	Ergebnisse der Simulationen	72
6.3	Ergebnisdiskussion	74
7	Zusammenfassung und Ausblick	75
	Literaturverzeichnis	79
A	Danksagung	83
B	Tabellarischer Lebenslauf	85

Kapitel 1

Einleitung

Das Wissen und die Fähigkeit, Materialien als solche zu erkennen, sie zu verbessern und einzusetzen, mögen diese beispielsweise Stein, Eisen, Papier oder Silizium sein, hat grundlegend zur Entwicklung der menschlichen Gesellschaft beigetragen. Viele Beispiele der Geschichte zeigen, daß die Stärke und Durchsetzungsfähigkeit verschiedener Kulturen häufig verbunden ist mit dem Zugang zu Materialien und der Technologie, diese einzusetzen. Der überwiegende Anteil heute bekannter Materialien ist in der Vergangenheit nach dem Prinzip von Versuch und Irrtum entwickelt worden. Heutzutage verfügen Naturwissenschaftler darüberhinaus über ein tiefgreifendes Verständnis der Grundprinzipien des Aufbaus und der Funktionsweise von Materialien auf molekularer und atomarer Ebene. Dieses Wissen, gepaart mit dem enormen Fortschritt der Computertechnik, hat in der jüngeren Vergangenheit die Tür geöffnet, um mit Hilfe von Computersimulationen strukturelle und dynamische Materialeigenschaften zu charakterisieren und auf mikroskopischer Ebene zu erforschen, Materialien und ihre Herstellung weiterzuentwickeln sowie Vorhersagen über ihr Verhalten im Alltagseinsatz zu treffen. Dieser Fortschritt der Materialwissenschaften kommt einer wissenschaftlichen und entwicklungstechnischen Revolution gleich, deren Ende noch bei weitem nicht abzusehen ist.

Der ionische Ladungstransport spielt eine zentrale Rolle in vielen modernen Materialien für Hochtechnologie-Anwendungen, wie etwa der elektrochemischen Energieumwandlung in Festkörperbatterien und Brennstoffzellen, der chemischen Sensorik oder der Elektrochromie. Vor diesem Hintergrund ist in den vergangenen Jahren eine Fülle von kristallinen, glasförmigen und polymeren Ionenleitern unterschiedlichster chemischer Zusammensetzung und mit den verschiedensten Eigenschaften entwickelt worden. All diese verschiedenen Materialien haben miteinander die Eigenschaft gemein, daß in ihnen bewegliche Ionen beständig Platzwechsel- oder Umlagerungsvorgänge vollführen und ihnen auf diese Weise ihren Charakter als Festkörperelektrolyte verleihen, der sich makroskopisch als gekoppelter Transport von Stoff und Ladung beobachten läßt. Die weitere Entwicklung und Optimierung ionenleitender Materialien bedarf daher nicht nur der Bestimmung makroskopischer Transportgrößen, sondern erfordert insbesondere ein detailliertes Verständnis der ionischen Strukturen, Wechselwirkungen und Bewegungsabläufe. Allgemeiner gesprochen, ist ein verbessertes Verständnis des komplizierten Vielteilchenproblems der Ionendynamik wünschenswert, das sowohl Wechselwirkungen der Ionen untereinander als auch mit der Matrix umfaßt, die sie umgibt. Die theoretische Beschreibung solcher Vielteilchensysteme

ist eine anspruchsvolle und bis heute nicht vollständig gelöste Aufgabe. Neben experimentellen Untersuchungen können hier Computersimulationen sowohl realistischer Systeme wie auch schematischer Modelle einen wichtigen Beitrag zum theoretischen Verständnis der mikroskopischen und makroskopischen Vorgänge in ionenleitenden Materialien leisten.

Ein glasförmiger Vertreter ionenleitender Materialien ist das Lithiumsilikatsystem, das in dieser Arbeit anhand von Molekulardynamiksimulationen untersucht wird. Es steht beispielhaft für viele ionenleitende Gläser, so daß sich viele Ergebnisse dieser Arbeit auf qualitativer Ebene auf eine Vielzahl ähnlicher Materialien übertragen lassen.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt strukturiert: In Kapitel 2 werden zunächst die grundlegenden Techniken erläutert, die bei der Erzeugung der Simulationsdaten angewandt wurden. Es schließt sich Kapitel 3 an, in dem die komplexe Ionendynamik charakterisiert wird. Hierbei werden viele Größen untersucht, die auch experimentell zugänglich sind. Insbesondere wird dargelegt, wie die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Größen mit der frequenzabhängigen elektrischen Leitfähigkeit korrespondieren. Von besonderem Interesse ist das dispersive Verhalten der Ionendynamik, das sich bei tiefen Temperaturen für Frequenzen $\nu < 10^{11}$ Hz in einer abnehmenden Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit äußert, die schließlich bei kleinen Frequenzen in ein Gleichstromplateau übergeht. Der Weg zu einem besseren Verständnis dieses Verhaltens führt unweigerlich über die Untersuchung von Rückkorrelationen und dynamischen Heterogenitäten. Diese werden in Kapitel 4 systematisch anhand von Dreizeitenkorrelationsfunktionen analysiert. Durch die mikroskopische Untersuchung der Sprungdynamik in Kapitel 5 läßt sich ebenfalls viel über Rückkorrelationen und dynamische Heterogenitäten lernen. Insbesondere werden hier Erkenntnisse über den Einfluß der Pfadstruktur und der Netzwerkdynamik auf das Verhalten der Ionen gewonnen. Experimentell sind Informationen über die Pfadstruktur fester Ionenleiter über nichtlineare Leitfähigkeitsspektroskopie zugänglich. Allerdings verfügt man für derart komplexe Systeme bislang nur über ein wenig ausgebildetes Verständnis des nichtlinearen Verhaltens der Ionendynamik. In der Hoffnung diesbezüglich Fortschritte zu erzielen, werden in Kapitel 6 Simulationen von Systemen unter dem Einfluß starker elektrischer Felder ausgewertet. Abschließend sind die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit in Kapitel 7 zusammengefaßt, das zusätzlich einen Ausblick gibt.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen und technische Umsetzung

2.1 Computersimulationen

Viele technologisch relevante Materialien verdanken ihren besonderen Nutzen ihren strukturellen wie dynamischen mikroskopischen Eigenschaften. Für ein grundlegendes Verständnis ist daher das Studium solcher Materialien auf mikroskopischer Ebene von großem Nutzen. Leider erlauben Experimente hier häufig nur einen unzureichenden Einblick. Diesen können jedoch Computersimulationen ermöglichen. Einhergehend mit gut kontrollierbaren Bedingungen sind bei dieser Methode sowohl mikroskopische als auch makroskopische Informationen über das simulierte System leicht zugänglich.

Durch den anhaltenden technischen Fortschritt auf dem Gebiet der Mikroelektronik stehen heutzutage bezahlbare Parallelrechner zur Verfügung, mit deren Hilfe es möglich ist, sowohl große Systeme mit hohen Teilchenzahlen zu simulieren, als auch lange Simulationsdauern zu realisieren.

Diese Arbeit greift auf die Methode der Molekulardynamik(MD)-Simulation zurück.

2.2 Grundlagen und Realisation der MD-Technik

Das zentrale Prinzip von MD-Simulationen besteht im Lösen der NEWTON'schen Bewegungsgleichungen für Atome und/oder Moleküle [1]. Durch die Wechselwirkung mit den anderen Teilchen in der Simulationszelle wirkt auf das *ite* Teilchen die Kraft:

$$\mathbf{F}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla \sum_{j \neq i} \phi_{ij}. \quad (2.1)$$

Analog kann eine Gleichung zur Beschreibung des Drehmoments formuliert werden. Da jedoch im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Simulationen an Systemen durchgeführt wurden, die nur Atome (d.h. Punktmassen) enthalten, kann auf die Besprechung der Rotationsbewegung verzichtet werden.

Das in dieser Arbeit verwandte Potential ϕ_{ij} beschreibt die Wechselwirkung zwischen

den Atomen i und j als Summe aus BUCKINGHAM- und COULOMB-Potential:

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + A_{ij} \exp(-B_{ij} r_{ij}). \quad (2.2)$$

Hierbei bedeutet r_{ij} den Abstand zwischen dem i ten und dem j ten Teilchen. Die Potentialparameter A_{ij} , B_{ij} , C_{ij} und die Teilchenladungen q_i , q_j sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Sie entstammen *ab initio* Rechnungen von HABASAKI *et al.* [28, 29], wurden jedoch um die Beiträge der VAN DER WAALS'schen Wechselwirkung zwischen den Lithiumionen bzw. zwischen Lithium und Silizium ergänzt [6].

Aus Gl. (2.2) erhält man $\lim_{r \rightarrow 0} \phi_{ij}(r) = -\infty$. Um bei der Initialisierung einer Simulation mit zufälliger Ausgangskonfiguration unrealistische kurzreichweitige Anziehungseffekte auszuschließen, wurde die Potentialfunktion (2.2) um eine harmonische Korrektur für sehr kleine Teilchenabstände ergänzt [6]:

$$\phi_{ij}(r_{ij} < D_{ij}) = \phi_{ij}(D_{ij}) + G_{ij}(r_{ij} - D_{ij})^2. \quad (2.3)$$

Die genauen Werte von D_{ij} und G_{ij} sind nur von rein technischer Bedeutung und für das Simulationsergebnis irrelevant, da nach initialer Equilibrierung einer Simulation bei hohen Temperaturen keine Abstände $r_{ij} < D_{ij}$ mehr auftreten.

Zur numerischen Integration der Bewegungsgleichung (2.1) wurde das Programm „Moldy“ von REFSON in der Version 2.16e eingesetzt [73, 74]. Hierbei findet ein *predictor-corrector*-Algorithmus Verwendung:

$$\begin{aligned} \text{i} \quad & \mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \delta t \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\delta t^2}{6} [4\ddot{\mathbf{r}}_i(t) - \ddot{\mathbf{r}}_i(t - \delta t)] \\ \text{ii} \quad & \dot{\mathbf{r}}_i^{(p)}(t + \delta t) = \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\delta t}{2} [3\ddot{\mathbf{r}}_i(t) - \ddot{\mathbf{r}}_i(t - \delta t)] \\ \text{iii} \quad & \ddot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t) = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} + f(\dot{\mathbf{r}}_j^{(p)}(t + \delta t), j = 1 \dots i \dots N) \\ \text{iv} \quad & \dot{\mathbf{r}}_i^{(c)}(t + \delta t) = \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{\delta t}{6} [2\ddot{\mathbf{r}}_i(t + \delta t) + 5\ddot{\mathbf{r}}_i(t) - \ddot{\mathbf{r}}_i(t - \delta t)] \\ \text{v} \quad & \text{Ersetze } \dot{\mathbf{r}}_i^{(p)} \text{ durch } \dot{\mathbf{r}}_i^{(c)} \text{ und wiederhole Schritt iii bis v} \\ & \text{bis zur Konvergenz.} \end{aligned} \quad (2.4)$$

i	j	q_i/e	A_{ij}/eV	$B_{ij} \cdot \text{\AA}$	$C_{ij}/(\text{eV} \cdot \text{\AA}^6)$
O		$-1,38^{1)}$			
		$-1,22842^{2)}$			
	O		1759	2,8464	215,0
	Si		10734	4,7959	70,82
	Li		2391	4,0182	33,21
Si		2,40			
	Si		$8,734 \cdot 10^8$	15,2207	23,33
	Li		239343	9,4286	10,93
Li	Li	0,87	67203	6,8297	5,13

q_O wird je nach Zusammensetzung des Systems $x \text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x) \text{SiO}_2$ so gewählt, daß das Gesamtsystem elektroneutral ist. 1) $x = 0,5$; 2) $x = 0,1$.

Tabelle 2.1: Potentialparameter nach [6, 28, 29].

Für alle Simulationen in dieser Arbeit wurde ein Elementarzeitschritt von $\delta t = 2$ fs gewählt. Die Funktion f in Schritt iii des Algorithmus (2.4) steht für Beiträge zur Beschleunigung, die abhängig von den Teilchengeschwindigkeiten sind, wie sie z.B. bei Verwendung von Thermostaten oder Barostaten auftreten. Man beachte, daß in Schritt iii nur f für jede Wiederholung der Iteration neu berechnet werden muß, nicht jedoch die aufwendig zu berechnende Kraft \mathbf{F}_i .

2.3 Periodische Randbedingungen

Computersimulationen werden üblicherweise mit Teilchenzahlen $10 \leq N \leq 10000$ durchgeführt, die verglichen mit den Teilchenzahlen $N \approx 10^{23}$ in der Natur oder im Experiment sehr klein sind. Die Systemgröße wird durch den benötigten Arbeitsspeicher und vor allem durch die Rechenzeit limitiert. Die kleine Teilchenzahl bedingt, daß die Simulationszelle verglichen mit makroskopischen Proben eine relativ große Oberfläche im Verhältnis zum Volumen besitzt. Da die Kräfte, die ein Teilchen in der Nähe der Oberfläche erfährt, sich sehr stark von denen im Inneren einer Probe unterscheiden, dies aber überproportional häufig ist, wäre es ohne entsprechende Vorkehrungen unmöglich, Simulationen durchzuführen, die relevante Aussagen zu den Vorgängen im Probeninneren zulassen.

Das Problem der Oberflächeneffekte kann durch Anwendung periodischer Randbedin-

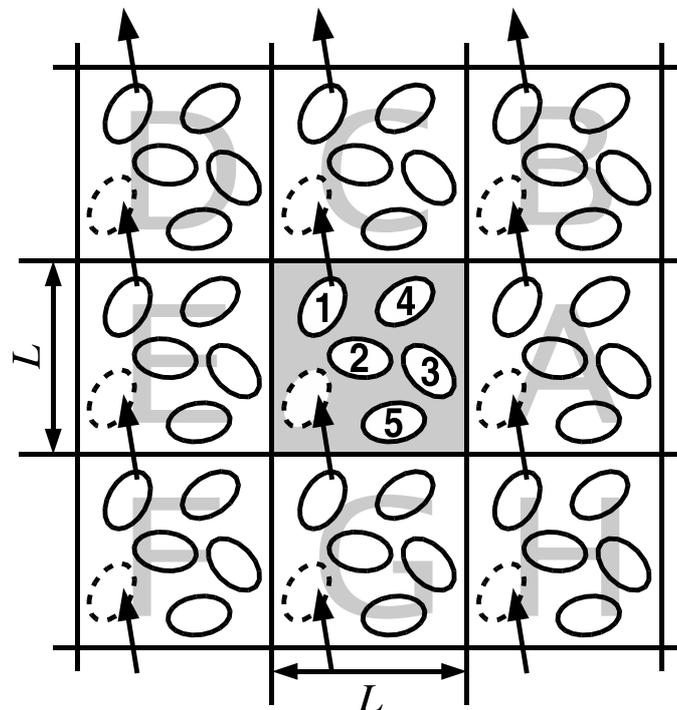


Abbildung 2.1: Zweidimensionales periodisches System. Teilchen können über jede der vier Kanten jeder Zelle in diese eindringen oder sie verlassen. In einem dreidimensionalen System wäre dieser Übergang über die sechs Flächen einer würfelförmigen Zelle möglich.

gungen überwunden werden [1]. Hierbei wiederholt sich die Simulationszelle mit Kantenlänge L periodisch im Raum und bildet ein unendliches Gitter. Verläßt ein Teilchen die ursprüngliche Simulationszelle und tritt in das darüberliegende Abbild der Zelle ein, so tritt in gleicher Weise ein Abbild dieses Teilchens von unten in die Simulationszelle ein. Abb. 2.1 stellt einen solchen Vorgang in zwei Dimensionen dar. Die ursprüngliche Simulationszelle ist hier grau unterlegt dargestellt. Ihre Abbilder sind mit A, B, C, etc. markiert. Überquert Teilchen 1 eine Zellgrenze, so überqueren auch dessen Abbilder $1_A, 1_B, 1_C$, usw. die entsprechende Grenze. So bleibt die Anzahldichte in der ursprünglichen Zelle wie auch im unendlich fortgesetzten System konstant. Man beachte, daß es nicht notwendig (und unmöglich) ist, die Koordinaten aller Teilchenabbilder in den periodisch fortgesetzten Zellen zu speichern, sondern es lediglich der Speicherung der Teilchen in der ursprünglichen Simulationszelle bedarf.

Wählt man Teilchenzahl und Zellvolumen ausreichend groß, so spürt das einzelne Teilchen nicht, daß die Simulationszelle periodisch fortgesetzt ist, sondern verhält sich so, als wäre das umgebende Volumen unendlich groß [1].

2.4 Potentialtrunkierung

Durch die Einführung periodischer Randbedingungen ergibt sich ein neues Problem. Da ein Teilchen jetzt nicht mehr nur mit den anderen Teilchen in der Simulationszelle wechselwirkt sondern auch mit allen Teilchenabbildern in allen Abbildern der Simulationszelle, müßten nun zur Bestimmung der auf das Teilchen wirkenden Kraft unendlich viele Beiträge berechnet werden. Da dies nicht möglich ist, bedarf es Techniken, die Anzahl der zu berechnenden Beiträge zu reduzieren. Bei kurzreichweitigen Wechselwirkungen, die stärker abfallen als r^{-3} , wird dies durch Trunkierung des Potentials erreicht. Die Wechselwirkungsbeiträge werden nur bis zu einem kritischen Teilchenabstand r_c berücksichtigt und darüberhinaus vernachlässigt.

2.5 Nachbarschaftslisten - das *link cell* Verfahren

Die meisten einfachen MD-Programme durchlaufen eine Schleife über alle Teilchenpaare, bestimmen den zugehörigen Teilchenabstand r und berechnen die entsprechenden Wechselwirkungsbeiträge falls $r < r_c$. Dabei wird die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen jeweils nur einmal berücksichtigt (*minimum-image* Konvention), so daß r_c beschränkt ist auf $r_c \leq \frac{1}{2}L$. Ein weiterer schwerwiegender Nachteil dieser Methode ist, daß sich der Zeitaufwand dieser Methode für N Teilchen verhält wie $O(N^2)$.

Im Programmpaket „Moldy“ ist mit dem *link cell* Verfahren ein insbesondere für große Teilchenzahlen N besser geeigneter Algorithmus implementiert. Hierbei wird die Simulationszelle in eine gegebene Anzahl kleinerer Zellen unterteilt. Während jedes Zeitschritts wird für jede Unterzelle eine Liste mit den darin enthaltenen Teilchen erstellt. Für die Berechnung der Wechselwirkungsbeiträge kommen nur Paare von Teilchen in Frage, die sich in Unterzellen befinden, deren Abstand zueinander kleiner als r_c ist. Damit kann zu Beginn der Simulation für jede Unterzelle eine feste Liste von Unterzellen bestimmt werden, die während jedes Zeitschritts abgearbeitet werden muß. Sowohl der Rechenaufwand für die

Bestimmung der Teilchenlisten für die einzelnen Unterzellen als auch die Anzahl der zu berechnenden Wechselwirkungsbeiträge verhält sich wie $O(N)$ [1, 73, 74].

2.6 EWALD-Summe

Langreichweitige Wechselwirkungen, die mit r^{-3} oder schwächer abfallen, konvergieren nicht innerhalb einer endlichen Entfernung r . Sie können daher nicht trunziert werden. In diesem Fall benötigt man andere Methoden, um den Rechenaufwand zu reduzieren.

Die relevante langreichweitige Wechselwirkung für das Studium der Ionendynamik ist das durch den Term $(q_i q_j) / r_{ij}$ in Gl. (2.2) repräsentierte COULOMB-Potential. Es ist entscheidend, diesen Term so zu zerlegen, daß man nur noch rasch konvergierende Terme erhält. Genau dies erfolgt bei der EWALD-Summation. Hierfür betrachte man die Fehlerfunktion:

$$\begin{aligned} \operatorname{erf}(x) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x d\xi \exp(-\xi^2), \\ \text{bzw. } \operatorname{erfc}(x) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty d\xi \exp(-\xi^2) \\ &= 1 - \operatorname{erf}(x). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Mit Gl. (2.5) läßt sich schreiben:

$$\frac{1}{r} = \frac{\operatorname{erfc}(\alpha r)}{r} + \frac{\operatorname{erf}(\alpha r)}{r}. \quad (2.6)$$

Der Term $\operatorname{erfc}(\alpha r)/r$ konvergiert rasch im realen Raum. $\operatorname{erf}(\alpha r)/r$ ist dagegen eine stetige Funktion, deren FOURIER-Transformierte rasch konvergiert. Dies wird bei der EWALD-Summe ausgenutzt, und die COULOMB-Energie des Systems ergibt sich zu [1, 74]:

$$\begin{aligned} U &= \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{n}}' \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N q_i q_j \frac{\operatorname{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}}_{\text{Realraum-Term}^1} \\ &+ \underbrace{\frac{1}{\epsilon_0 V} \sum_{\mathbf{k}>0} \frac{1}{k^2} \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha^2}\right) \left[\left| \sum_{i=1}^N q_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right|^2 + \left| \sum_{i=1}^N q_i \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right|^2 \right]}_{\text{k-Raum-Term}} \\ &- \underbrace{\frac{\alpha}{4\pi^{\frac{3}{2}} \epsilon_0} \sum_{i=1}^N q_i^2}_{\text{Selbst-Term}}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

Hierbei bedeuten \mathbf{n} den Gittervektor auf eines der Abbilder der periodisch fortgesetzten Simulationszelle, $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/L$ den reziproken Gittervektor und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante. Mit dem Parameter α kann eingestellt werden, wie die Berechnung der COULOMB-Energie auf den realen und den reziproken Raum verteilt wird.

Anschaulich werden bei der EWALD-Summation die Punktladungen in der direkten Summe ergänzt durch GAUSS-Funktionen mit umgekehrtem Vorzeichen, so daß sich die

¹Die Summe $\sum_{\mathbf{n}}'$ ist gleichbedeutend mit $\sum_{\mathbf{n}}$, wenn wie hier keine mehratomigen Moleküle definiert sind.

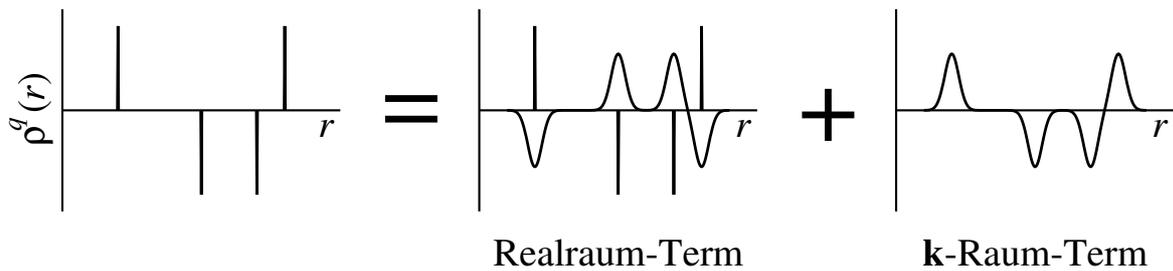


Abbildung 2.2: EWALD-Summe: Die Ladungsdichte $\rho^q(r)$ wird auf realen und reziproken Raum aufgeteilt.

integrierte Ladungsdichte aufhebt. Durch Addition der hinzugefügten Ladungsdichte mit gleichem Vorzeichen wie die ursprünglichen Punktladungen im reziproken Raum wird die zusätzliche Ladungsdichte im Realraum wieder kompensiert (siehe Abb. 2.2). Da man hierbei auch die Wechselwirkungsenergie der hinzugefügten Ladungsdichte mit sich selbst berechnet, wird diese in Gl. (2.7) von der Summe der Terme für den realen und den reziproken Raum wieder abgezogen.

2.7 Ensembles

Während klassischer MD-Simulationen werden die Bewegungsgleichungen einer festen Anzahl N Teilchen in einer Simulationszelle mit festem Volumen V gelöst. Hierbei bleibt die Gesamtenergie E des Systems konstant. Mit dieser Methode werden also mikrokanonische Ensembles oder NVE -Ensembles erzeugt. Es gibt jedoch gute Gründe, sich für Ensembles anderer Erhaltungsgrößen zu interessieren. Häufig möchte man z.B. eine möglichst gute Vergleichbarkeit mit experimentellen Daten erlangen, die in den allermeisten Fällen bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gemessen werden. Aus zwei Gründen war es für diese Arbeit besonders interessant, über Techniken zu verfügen, die die Temperatur und damit statt der Gesamtenergie die kinetische Energie konstant halten können:

1. Üblicherweise wird eine MD-Simulation bei einer sehr hohen Temperatur initialisiert. Um eine gewünschte tiefere Temperatur einstellen zu können, benötigt man ein wirksames Instrument, mit dem man während der Equilibrierungsphase überschüssige kinetische Energie aus dem System entfernen kann.
2. Diese Arbeit behandelt ionenleitende Gläser. Der überwiegende Teil der Simulationen wurde unterhalb der Glasübergangstemperatur durchgeführt, so daß das Silikatgerüst innerhalb eines simulierbaren Zeitrahmens nur noch lokale Bewegungen vollführt. Daher kann das Silikatgerüst nicht vollständig equilibriert werden, und wird im Vergleich zur Gleichgewichtsstruktur mit einer zu hohen potentiellen Energie eingefroren. Während der Simulation eines NVE -Ensemble würde dadurch langsam die Temperatur steigen und wäre somit insbesondere für lange Simulationen schwer zu kontrollieren. Es ist daher wünschenswert, ein kanonisches (NVT -)Ensemble zu simulieren.

2.7.1 Skalierung der Geschwindigkeiten

Die mittlere kinetische Energie $\langle E_{\text{kin}} \rangle_f$ ist für jeden Freiheitsgrad f des Systems durch den Gleichverteilungssatz gegeben:

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle_f = \frac{1}{2} k_B T. \quad (2.8)$$

Hierbei bedeuten T die Temperatur und k_B die BOLTZMANN-Konstante. Die effektive Temperatur eines Systems mit g Freiheitsgraden ist bestimmt durch das Ensembledittel seiner kinetischen Energie:

$$T = \frac{2}{gk_B} \left\langle \sum_{f=1}^g E_{\text{kin},f} \right\rangle. \quad (2.9)$$

Für ein dreidimensionales System mit N Teilchen ohne Rotationsfreiheitsgrade (z.B. Atome im Realraum) erhält man:

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2 \right\rangle, \quad (2.10)$$

wobei m_i die Masse und \mathbf{v}_i die Geschwindigkeit des i ten Teilchens bedeutet.

Die einfachste Art, die Temperatur zu kontrollieren, besteht darin, in regelmäßigen Zeitintervallen die Teilchengeschwindigkeiten mit einem Faktor s zu skalieren. Es gilt:

$$s = \sqrt{\frac{gk_B T}{2E_{\text{kin}}}}, \quad (2.11)$$

wobei T die angestrebte Temperatur bedeutet [74]. Während der Equilibrierung des Systems wird durch wiederholtes Einstellen der instantanen Temperatur auf den gewünschten Wert die kinetische Energie ihrem Bestimmungswert angenähert.

Da die instantane kinetische Energie im Nenner von Gl. (2.11) bei endlichen Temperaturen fluktuiert, findet üblicherweise eine modifizierte Form von Gl. (2.11) Verwendung. Strenggenommen sollte zur Skalierung die mittlere kinetische Energie $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ wie in Gl. (2.9) verwandt werden. Da diese Größe aber erst nach Beendigung der Simulation zur Verfügung steht, wird ein partieller Mittelwert $\langle E_{\text{kin}} \rangle'$ über eine bestimmte Anzahl (5000 in dieser Arbeit) aufeinanderfolgender Zeitschritte verwendet, um die Temperatur mit größerer Genauigkeit einzustellen [74]. Dies führt zu:

$$s = \sqrt{\frac{gk_B T}{2 \langle E_{\text{kin}} \rangle'}}. \quad (2.12)$$

2.7.2 NOSÉ-HOOVER-Thermostat

Eine anspruchsvollere Möglichkeit zur Kontrolle der Temperatur ist die Kopplung des Systems an ein Wärmereservoir. Hierfür hat NOSÉ eine HAMILTON-Funktion für ein erweitertes System vorgeschlagen, die auch die Freiheitsgrade des Wärmereservoirs berücksichtigt

[65]. Damit erzeugte Trajektorien gehören zum kanonischen Ensemble. NOSÉs Ansatz wurde von HOOVER aufgegriffen und in einfacherer und besser anwendbarer Weise neu formuliert [1,47]. In dieser Form kommt der NOSÉ-HOOVER-Thermostat auch im Programmpaket „Moldy“ zur Anwendung [74]. Statt der Bewegungsgleichung (2.1) appliziert REFSON:

$$\begin{aligned}\ddot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \zeta \dot{\mathbf{r}}_i, \\ \dot{\zeta} &= \frac{g}{Q} k_B (\mathcal{T} - T).\end{aligned}\quad (2.13)$$

ζ ist die dynamische Variable des Wärmereservoirs, und Q ist ein fiktiver Masseparameter, der mit dem Wärmereservoir assoziiert ist. Die instantane Temperatur \mathcal{T} ergibt sich zu:

$$\mathcal{T} = \frac{1}{gk_B} \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2. \quad (2.14)$$

2.8 Elektrische Felder

Um Simulationen unter dem Einfluß elektrischer Felder durchführen zu können, wurde die Bewegungsgleichung (2.1) um einen Term für die COULOMB-Kraft erweitert²:

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{1}{m_i} (\mathbf{F}_i + q_i \mathbf{E}). \quad (2.15)$$

Entsprechend wurde die Bewegungsgleichung (2.13) für den NOSÉ-HOOVER-Thermostaten ergänzt. Bei der Durchführung von Simulationen mit angelegten äußeren Feldern im kanonischen Ensemble ist jedoch darauf zu achten, daß im System zusätzliche gerichtete Bewegungen auftreten, deren Beiträge zur kinetischen Energie nicht als Beiträge zur Temperatur zu verstehen sind. Für diese Fälle wurde Gl. (2.14) erweitert zu:

$$\mathcal{T} = \frac{1}{gk_B} \sum_i m_i (\dot{\mathbf{r}}_i - \langle \dot{\mathbf{r}} \rangle_{spec(i)})^2. \quad (2.16)$$

Hierbei bezeichnet $\langle \dot{\mathbf{r}} \rangle_{spec(i)}$ den mittleren Geschwindigkeitsvektor aller Teilchen, die derselben Spezies angehören wie das *ite* Teilchen.

²Hierbei ist zu beachten, daß „Moldy“ intern für die Ladungen q_i die Einheit $\sqrt{(\text{a.m.u. } \text{Å}^3) / (\text{ps}^2 4\pi\epsilon_0)}$ verwendet.

Kapitel 3

Charakterisierung der komplexen Ionendynamik

3.1 Einführung

Die Ionendynamik amorpher Materialien ist sehr komplex. Dies ist beispielsweise abzulesen an der starken Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit [23, 24, 69, 70]. Diese Frequenzabhängigkeit spiegelt direkt das Vorhandensein von Hin- und Rücksprüngen der einzelnen Ionen wider. Die Komplexität der Ionendynamik rührt aus dem Zusammenwirken der zeitabhängigen COULOMB-Wechselwirkung der Ionen untereinander und der zeitunabhängigen Wechselwirkung der Ionen mit dem räumlich ungeordneten und auf lokalisierte Dynamik beschränkten Netzwerk. Interessanterweise ähnelt sich das frequenzabhängige Verhalten verschiedener Materialien stark [24]. Sogar Simulationen ungeordneter Sprungmodelle zeigen eine ähnliche Frequenzabhängigkeit [23, 55, 60].

Typischerweise zeigt die frequenzabhängige Leitfähigkeit verschiedene charakteristische Regime. Für ein Natriumsilikatsystem findet man beispielsweise ein mikroskopisches Regime für Frequenzen $\nu > 10^{13}$ Hz, ein Regime im Frequenzbereich 10^{13} Hz $> \nu > 10^{11}$ Hz, in dem sich im Idealfall die Leitfähigkeit wie $\sigma(\nu) \propto \nu^2$ verhält, und für Frequenzen $\nu < 10^{11}$ Hz ein Regime mit einem mit abnehmender Frequenz ν kontinuierlichen Abfall der Leitfähigkeit $\sigma(\nu)$ [84]. In doppelt logarithmischer Darstellung fällt der Skalierungsexponent bei tiefen Temperaturen im letztgenannten Bereich von eins auf null ab, bis das Gleichstromplateau $\sigma(\nu) = \sigma_{dc}$ erreicht ist. Abbildung 3.1 verdeutlicht dieses Verhalten anhand von Messungen von CRAMER *et. al* an amorphem $0,5 \text{ Ag}_2\text{S} \cdot 0,5 \text{ GeS}_2$ [15]. Eine mögliche Interpretation dieses Verhaltens ordnet diesen drei Regimen lokale Vibratio-

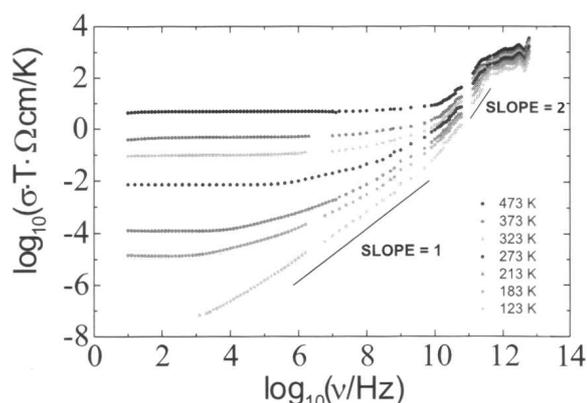


Abbildung 3.1: Typische Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit $\sigma(\nu)$ am Beispiel von amorphem $0,5 \text{ Ag}_2\text{S} \cdot 0,5 \text{ GeS}_2$ nach Messungen von CRAMER *et. al* [15].

nen, lokalisierte stochastische Dynamik sowie Sprungdynamik zu [15]. Eine für die frequenzabhängige Leitfähigkeit wichtige Beobachtung ist die Gültigkeit des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips. Für die meisten Materialien drückt sich dies in der SUMMERFIELD-Skalierung aus, d.h. $\sigma(\nu)/\sigma_{\text{dc}}$ ist nur von $\nu/(T\sigma_{\text{dc}})$ abhängig [79].

Für das Verständnis der komplexen Ionendynamik ist es von Bedeutung, die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit $\sigma(\nu)$ mit der Realraumdynamik der Ionen in Verbindung zu setzen. Auf diese Weise können interessante Erkenntnisse über die Natur der Ionendynamik erlangt werden. Dies kann erreicht werden, indem man versucht, die Leitfähigkeit $\sigma(\nu)$ durch das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ auszudrücken. Jedoch unterscheiden sich diese beiden Observablen konzeptionell hinsichtlich eines Aspekts: Während die Leitfähigkeit auch Effekte durch Vielteilchenkorrelationen berücksichtigt, ist das mittlere Verschiebungsquadrat eine Einteilchengröße. Experimentell werden die Vielteilchenkorrelationen durch das HAVEN-Verhältnis H_R ausgedrückt [42, 52]. Dieses kann im allgemeinen auch frequenzabhängig sein ($H_R(\nu)$), wird aber experimentell meistens durch nur einen Wert angenähert. Häufig findet man für feste Ionenleiter mit ungeordneten Strukturen Werte von H_R nahe eins. $1/H_R$ ist ein Maß für die Anzahl Ionen, die signifikant miteinander korreliert sind. Damit kann man $\sigma(\nu)$ und $\langle r^2(t) \rangle$ mit Hilfe der Theorie der linearen Antwort miteinander verbinden [24, 56]:

$$\sigma(\nu) = \frac{\rho q^2}{6H_R k_B T} \int_0^\infty dt \frac{d}{dt} w(t) \cos(2\pi\nu t). \quad (3.1)$$

Hierbei bedeuten q die Ladung der Ionen und ρ die Ionendichte. $w(t)$ ist die zeitliche Ableitung des mittleren Verschiebungsquadrats:

$$w(t) = \frac{d}{dt} \langle r^2(t) \rangle. \quad (3.2)$$

Die räumliche Analyse dynamischer Prozesse ist eine der Stärken von Computersimulationen, da hier detaillierte mikroskopische Informationen vorliegen. In diesem Kapitel soll insbesondere die Größe $w(t)$ studiert werden. Es wurde bereits auf der Grundlage von Gl. (3.1) gezeigt, daß für eine signifikante Dispersion der Leitfähigkeit die Frequenzabhängigkeit von $\sigma(\nu)$ und die Zeitabhängigkeit von $w(t)$ sich nahezu spiegelbildlich zueinander verhalten, wenn man die Zeit t mit $1/(\pi^2\nu)$ identifiziert [24]. Daher ist die Funktion $w(t)$ von größter Bedeutung für die direkte Verbindung zu Leitfähigkeitsexperimenten, da man hoffen kann, die drei charakteristischen Regime der frequenzabhängigen Leitfähigkeit $\sigma(\nu)$ auch im Verlauf von $w(t)$ wiederzufinden. Nach Gl. (3.1) entspricht ein Skalierungsverhalten $w(t) \propto t^{-\alpha}$ in der Frequenzdomäne $\sigma(\nu) \propto \nu^\alpha$.

Zur Charakterisierung der komplexen Ionendynamik wurden hauptsächlich Simulationen des Lithiumsilikatsystems $0,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ SiO}_2$ durchgeführt und ausgewertet (vgl. auch [6, 30, 32, 67]). Ferner wurden Simulationen des Systems $0,1 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,9 \text{ SiO}_2$ durchgeführt, für die der Vollständigkeit halber ebenfalls einige Daten angegeben sind. Für dieses System wurden allerdings strukturelle Unterschiede zu experimentellen Daten beobachtet (siehe Abschnitt 3.2), weswegen sich der Großteil der Untersuchungen auf das lithiumreiche System bezieht. Die Simulationen des Systems $x \text{ Li}_2\text{O} \cdot (1-x) \text{ SiO}_2$ sind mit $N = 1152$ ($x = 0,5$) bzw. $N = 1200$ ($x = 0,1$) Teilchen und der experimentell bei Raumtemperatur gemessenen Massendichte von $2,34 \text{ g cm}^{-3}$ bzw. $2,24 \text{ g cm}^{-3}$ durchgeführt worden [22].

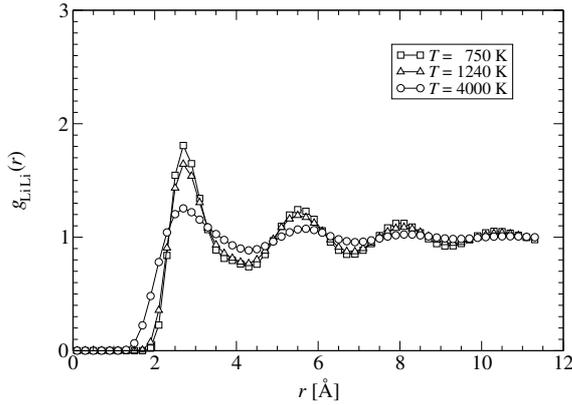


Abbildung 3.2: Lithium-Lithium-Korrelationsfunktion für $0,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ SiO}_2$.

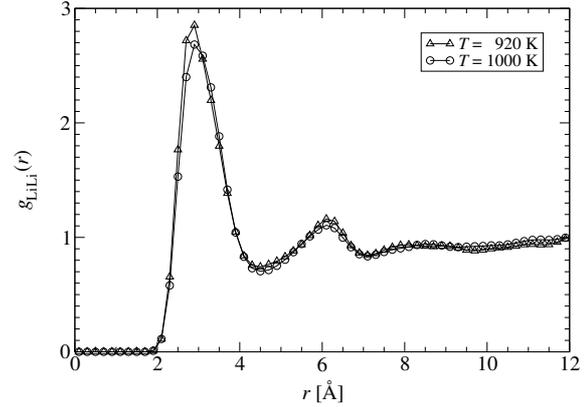


Abbildung 3.3: Lithium-Lithium-Korrelationsfunktion für $0,1 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,9 \text{ SiO}_2$.

3.2 Struktur

Die Wahrscheinlichkeit, im Abstand r von einem Teilchen der Spezies k ein Teilchen der Spezies l zu finden, wird beschrieben durch die partielle Zweiteilchen-Korrelationsfunktion:

$$g_{kl}(r) = \frac{1}{N_k} \left\langle \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{j=1}^{N_l} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (3.3)$$

Es bedeuten N_k bzw. N_l die Teilchenanzahl der Spezies k bzw. l und $r_{ij} = |\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_j^l|$ den Abstand zwischen dem i ten Teilchen der Spezies k und dem j ten Teilchen der Spezies l . Für die δ -Funktion gilt:

$$\begin{aligned} \delta(x) &= 0 \quad \text{für } x \neq 0, \text{ und} \\ \int_V d^3x \delta^3(x) &= 1. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Abb. 3.2 zeigt die Lithium-Lithium-Korrelationsfunktion bei verschiedenen Temperaturen für ein System der Zusammensetzung $0,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ SiO}_2$. Es läßt sich ein scharfes Maximum für die nächste Nachbarposition bei $r_{\text{nn}} \approx 2,6 \text{ \AA}$ erkennen. Die Maxima der zweiten, dritten und vierten Nachbarschaftsschale sind ebenfalls zu erkennen, werden jedoch zunehmend schwächer. Auffällig ist, daß nur für die sehr hohe Temperatur $T = 4000 \text{ K}$ eine deutliche Verbreiterung des nächsten Nachbar-Maximums zu beobachten ist, wohingegen es zwischen $T = 750 \text{ K}$ und $T = 1240 \text{ K}$ kaum zu einer Verbreiterung kommt. Das läßt darauf schließen, daß die Tieftemperaturbreite des nächsten Nachbar-Maximums der Lithium-Lithium-Korrelationsfunktion hauptsächlich auf die Netzwerkunordnung und nicht auf thermische Fluktuationen zurückzuführen ist.

In Abb. 3.3 ist die Lithium-Lithium-Korrelationsfunktion eines Systems der Zusammensetzung $0,1 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,9 \text{ SiO}_2$ bei zwei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Auch hier erkennt man ein scharfes Maximum für die nächste Nachbarposition bei $r_{\text{nn}} \approx 2,9 \text{ \AA}$ sowie ein weiteres Maximum für die zweite Nachbarschaftsschale. Weitere Maxima sind kaum ausgeprägt.

Um zu überprüfen, ob es zu räumlichen Korrelationen von Lithiumionen kommt, wurde

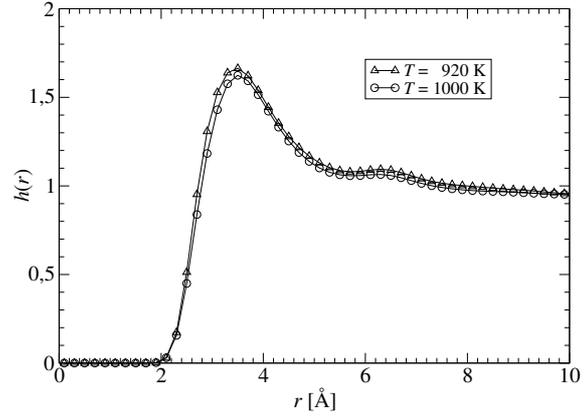
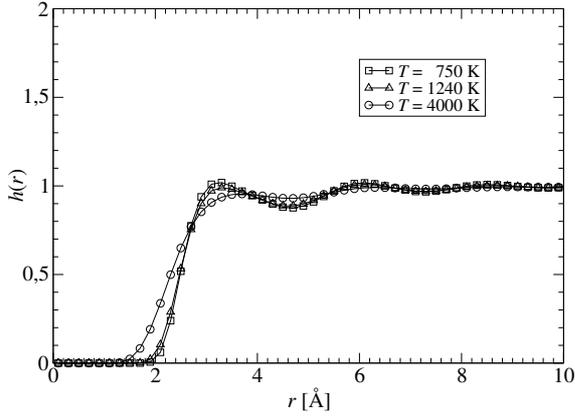


Abbildung 3.4: $h(r)$ für $0,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ SiO}_2$. Abbildung 3.5: $h(r)$ für $0,1 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,9 \text{ SiO}_2$.

die Funktion $h(r)$ berechnet:

$$h(r) = \frac{\int_0^r ds g_{\text{LiLi}}(s) 4\pi s^2}{\frac{4}{3}\pi r^3}. \quad (3.5)$$

Die Funktion $h(r)$ gibt die Anzahl der Lithiumionen in einer Kugel mit dem Radius r um ein zentrales Lithiumion relativ zu der Anzahl an, die aus einer zufälligen Lithiumverteilung resultieren würde. Sie ist ein direktes Maß dafür, ob ein Lithiumion im Abstand r von mehr ($h(r) > 1$) oder weniger ($h(r) < 1$) Lithiumionen umgeben ist, als bei einer zufälligen Verteilung zu erwarten wäre.

Die erste Nachbarschaftsschale reicht bis zum ersten Minimum r_{\min} der Lithium-Lithium-Korrelationsfunktion, d.h. $r_{\min} \approx 4,4 \text{ \AA}$ für das System $0,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ SiO}_2$, und $r_{\min} \approx 4,6 \text{ \AA}$ für das System $0,1 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,9 \text{ SiO}_2$. Der Wert $h(r = r_{\min})$ gibt Auskunft darüber, ob sich in der ersten Nachbarschaftsschale eines Lithiumions mehr oder weniger andere Lithiumionen befinden als bei einer statistischen Verteilung. In Abb. 3.4 ist $h(r)$ für $0,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ SiO}_2$ bzw. in Abb. 3.5 für $0,1 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,9 \text{ SiO}_2$ dargestellt.

Für die hohe Lithiumkonzentration und tiefe Temperaturen erhält man $h(r = r_{\min}) \approx 0,9$. Dieser Wert ist auf die gegenseitige Abstoßung der Ionen untereinander zurückzuführen. Für $T = 4000 \text{ K}$ erhält man eine nahezu statistische Verteilung, da diese bei hohen Temperaturen entropisch dominiert wird.

Aus Experimenten ist bekannt, daß bei geringeren Konzentrationen des Alkalimetalls Alkali-Cluster gebildet werden [25, 27, 83]. Qualitativ ist dies ebenfalls in Abb. 3.5 zu beobachten. Man findet $h(r = r_{\min}) \approx 1,3$. Angesichts der Ergebnisse aktueller NMR-Untersuchungen von VOIGT ist dieser Wert allerdings noch deutlich zu niedrig. Diese zeigen für ein Glas der Zusammensetzung $x \text{ Li}_2\text{O} \cdot (1-x) \text{ SiO}_2$, daß sich das Lithium für $x \leq 0,25$ in einer nahezu unveränderten Umgebung befindet [83]. Möglicherweise verhindern die extrem hohen Abkühlungsgeschwindigkeiten in der Simulation eine stärker ausgeprägte Bildung von Alkali-Clustern.

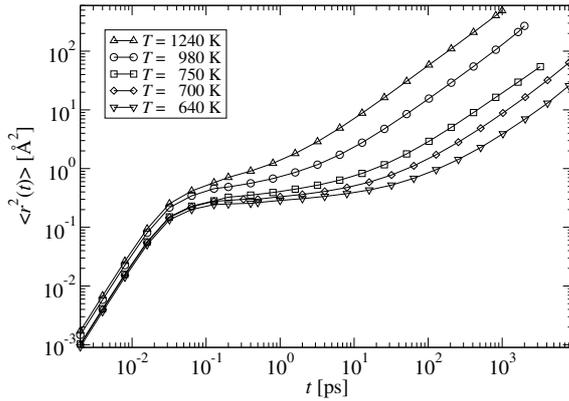


Abbildung 3.6: Mittleres Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ von Li in $0,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ SiO}_2$.

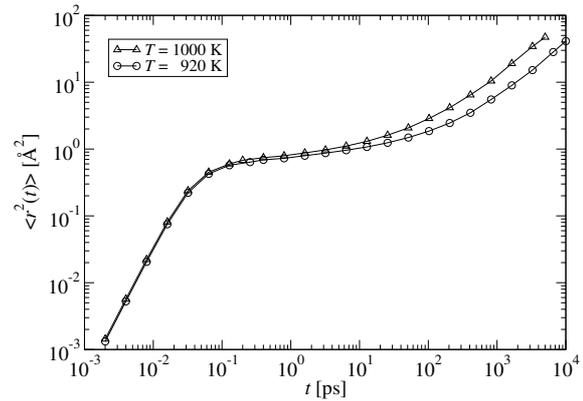


Abbildung 3.7: Mittleres Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ von Li in $0,1 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,9 \text{ SiO}_2$.

3.3 Dynamik

3.3.1 Mittleres Verschiebungsquadrat und Diffusionskoeffizienten

Die Abbildungen 3.6 und 3.7 zeigen das mittlere Verschiebungsquadrat:

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N_{\text{Li}}} \left\langle \sum_{i=1}^{N_{\text{Li}}} (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \right\rangle, \quad (3.6)$$

der Lithiumionen im System $x \text{ Li}_2\text{O} \cdot (1-x) \text{ SiO}_2$ mit $x = 0,5$ bzw. $x = 0,1$ bei verschiedenen Temperaturen. Für beide Zusammensetzungen und alle dargestellten Temperaturen läßt sich ein deutliches subdiffusives Regime ausmachen, d.h. ein Bereich, in dem sich das mittlere Verschiebungsquadrat verhält wie $\langle r^2(t) \rangle \propto t^\alpha$ mit $1 > \alpha \geq 0$. Dieses Regime ist für tiefe Temperaturen zunehmend stärker ausgeprägt. Es sei angemerkt, daß bei deutlich höheren Temperaturen das subdiffusive Regime verschwindet und dann das ballistische Regime mit $\langle r^2(t) \rangle \propto t^2$ direkt in das diffuse Regime mit $\langle r^2(t) \rangle \propto t$ übergeht [6].

Die Diffusionskoeffizienten können aus den Daten für das mittlere Verschiebungsquadrat mittels der EINSTEIN-Beziehung:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{6t}, \quad (3.7)$$

erhalten werden. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten ist in Abb. 3.8 in einer ARRHENIUS-Auftragung dargestellt. Die Ionendynamik jedes der beiden Systeme wird jeweils durch nur eine Aktivierungsenergie E_a charakterisiert. Für $x = 0,5$ erhält man $E_a = 0,58 \text{ eV}$ zwischen $T = 6000 \text{ K}$ und $T = 640 \text{ K}$, für $x = 0,1$ ergibt sich $E_a = 0,87 \text{ eV}$ zwischen $T = 6000 \text{ K}$ und $T = 920 \text{ K}$. Mit den entsprechenden Daten für die Diffusion der Netzwerkkomponenten aus [6] läßt sich die jeweilige Computer-Glasübergangstemperatur abschätzen zu $T_g \approx 1100 \text{ K}$ ($x = 0,5$) bzw. $T_g \approx 1600 \text{ K}$ ($x = 0,1$). Diese sind in Abb. 3.8 nicht als Veränderung in der Temperaturabhängigkeit der Lithiumdiffusion auszumachen. Dies läßt vermuten, daß die Lithiumdynamik bereits bei höheren Temperaturen von

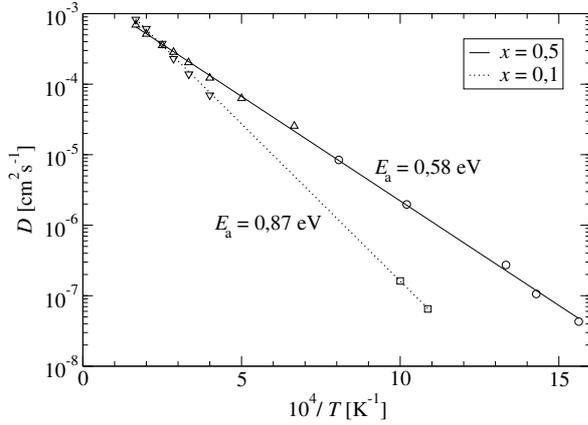


Abbildung 3.8: Temperaturabhängigkeit des Lithiumdiffusionskoeffizienten im System $x \text{ Li}_2\text{O} \cdot (1 - x) \text{ SiO}_2$. Die durch Dreiecke gekennzeichneten Daten entstammen [6].

0,08 eV entspricht, also etwa $E_a = 0,66 \text{ eV}$. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert von $E_a = 0,59 \text{ eV}$ aus Leitfähigkeitsexperimenten [11]. Unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g ist mit dem Netzwerk auch das Volumen nahezu eingefroren, weswegen man bei Systemen mit konstantem Druck eine Unstetigkeit des Diffusionskoeffizienten $D(T)$ bei T_g erhält.

In den Abbildungen 3.9 und 3.10 sieht man, daß die Kurven des mittleren Verschiebungsquadrats für die verschiedenen Temperaturen zusammenfallen, wenn man die Zeit t ersetzt durch $t^* = (D(T)/D_0)t$. Für D_0 wurde jeweils der zur tiefsten Temperatur gehörige Diffusionskoeffizient gewählt. Dies deutet darauf hin, daß für das subdiffusive Regime das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip gilt.

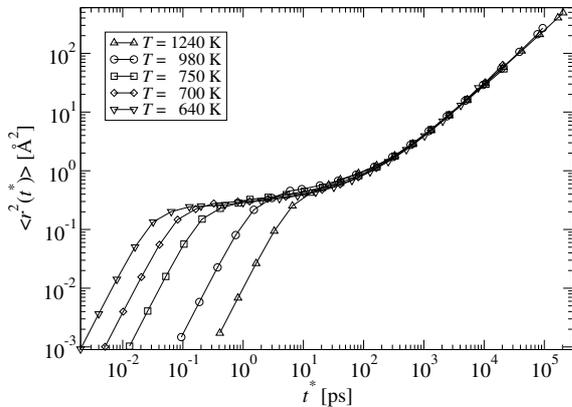


Abbildung 3.9: $\langle r^2(t^*) \rangle$ von Li in $0,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ SiO}_2$ mit $t^* = \frac{D(T)}{D_0}t$ und $D_0 = D(T = 640 \text{ K})$.

der Netzwerkdynamik entkoppelt ist.

Bereits in Abschnitt 2.7 wurde darauf hingewiesen, daß experimentelle Daten üblicherweise unter konstantem Druck gewonnen werden, MD-Simulationen dagegen meist auf eine Simulationszelle mit konstantem Volumen begrenzt sind. Um die aus den Simulationen erhaltenen Aktivierungsenergien besser mit experimentellen Daten vergleichen zu können, wurde die Simulation des Systems mit $x = 0,5$ bei $T = 6000 \text{ K}$ mit dem Druck der Simulation bei $T = 1500 \text{ K}$ wiederholt. Aus dieser Simulation erhält man einen um den Faktor 1,6 höheren Diffusionskoeffizienten, was einer Erhöhung der Aktivierungsenergie um

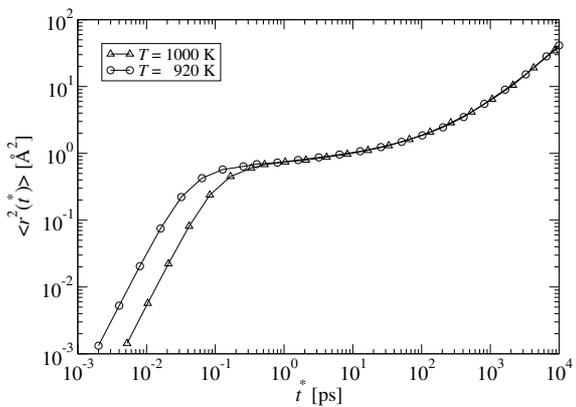


Abbildung 3.10: $\langle r^2(t^*) \rangle$ von Li in $0,1 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,9 \text{ SiO}_2$ mit $t^* = \frac{D(T)}{D_0}t$ und $D_0 = D(T = 920 \text{ K})$.

3.3.2 Inkohärente Streufunktion

Vom theoretischen Standpunkt ist die partielle inkohärente Streufunktion $S(q, t)$ des Lithiums eine wichtige Observable zur Charakterisierung der Ionendynamik. Sie ist definiert als:

$$S(q, t) = \langle \cos(\mathbf{q}[\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]) \rangle. \quad (3.8)$$

Für isotrope Systeme ist sie nur abhängig vom Absolutwert q des Wellenvektors \mathbf{q} . Insbesondere für $q = q_{\max} = 2\pi/r_{\text{nn}}$ ($q_{\max} = 2,4 \text{ \AA}^{-1}$ für $x = 0,5$, bzw. $q_{\max} = 2,2 \text{ \AA}^{-1}$ für $x = 0,1$) erhält man Informationen über die dynamischen Prozesse auf der Längenskala des nächsten Nachbarabstands des Lithiums. Die Abb. 3.11 zeigt die inkohärente Streufunktion $S(q_{\max}, t)$ des Lithiums für $x = 0,5$. Die Zeitspanne, in der sie abfällt, ist ein geeignetes Maß für die Zeitskala, auf der die Ionen sich von einem Platz zum nächsten bewegen.

Für glasbildende Flüssigkeiten erwartet man, daß $S(q, t)$ im Langzeit-Regime das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip erfüllt [26]. Offenbar gilt dies auch für die hier betrachtete Lithiumdynamik. In Abb. 3.11 wurde den $S(q_{\max}, t)$ -Kurven jeweils eine KOHLRAUSCH-WILLIAMS-WATTS-Funktion (KWW-Funktion) $A \exp(t/\tau)^\beta$ mit $\beta = 0,45$ angepaßt (repräsentiert durch die gepunkteten Linien). Es zeigt sich, daß die Temperaturabhängigkeit von τ ebenfalls ein aktivierter Prozeß ist. Man erhält eine Aktivierungsenergie von $E_a = 0,70 \text{ eV}$.

3.3.3 Kooperativität

Ist das HAVEN-Verhältnis H_R konstant, so sind mittleres Verschiebungsquadrat und Leitfähigkeit direkt miteinander verbunden. Dies ist insbesondere der Fall, wenn $H_R \approx 1$, d.h. wenn nur geringe dynamische Korrelationen zwischen den Ionen bestehen. Ein Maß für die Kooperativität der Ionen untereinander auf der Zeitskala t ist die Größe $N_{\text{coop}}(t)$:

$$N_{\text{coop}}(t) = \frac{\sum_{ij} X_i(t) X_j(t)}{\sum_i X_i^2(t)}, \quad (3.9)$$

wobei $X_i(t)$ eine dynamische Größe des Ions i bedeutet, die im Mittel null ist, d.h. $\sum_i X_i(t) = 0$ [20]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für $X_i(t)$ die Abweichung des Verschiebungsquadrats des i ten Ions vom mittleren Verschiebungsquadrat aller Ionen gewählt:

$$X_i(t) \equiv (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 - \langle r^2(t) \rangle. \quad (3.10)$$

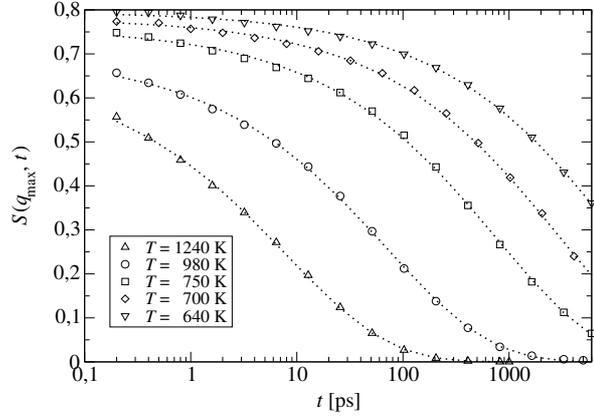


Abbildung 3.11: $S(q_{\max}, t)$ mit $q_{\max} = 2,4 \text{ \AA}^{-1}$. Es wurde jeweils eine KWW-Funktion angepaßt (gepunktete Linie).

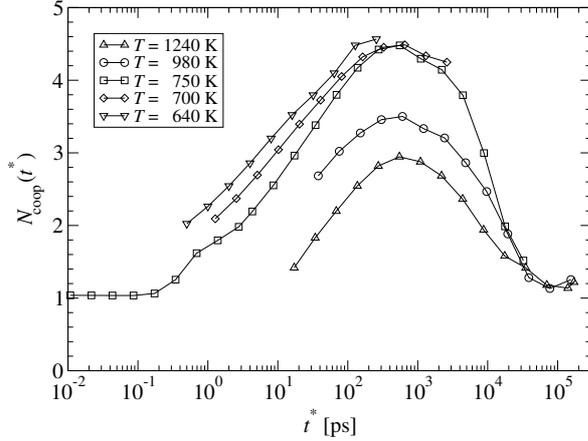


Abbildung 3.12: Kooperativität der Lithiumdynamik bei verschiedenen Temperaturen, charakterisiert durch $N_{\text{coop}}(t^*)$.

spricht dem Übergang vom subdiffusiven ins diffusive Regime. Für die tiefen Temperaturen sind etwa bis zu fünf Teilchen dynamisch korreliert. Im Gegensatz zu glasbildenden Systemen beobachtet man eine vergleichsweise geringe Temperaturabhängigkeit von N_{coop} . Ein weiterer Unterschied zu glasbildenden Flüssigkeiten besteht darin, daß diese in der Nähe des Glasübergangs Maximalwerte für N_{coop} von über 20 aufweisen können [20]. Verglichen damit sind die hier dargestellten Werte von N_{coop} klein.

Um zu verstehen, wie N_{coop} und das HAVEN-Verhältnis H_R zusammenhängen, bedenke man, daß auf einer qualitativen Ebene beide Größen die dynamische Kooperativität der Ionen beschreiben. Im einfachsten Fall verhalten sich genau $M \ll N$ Teilchen identisch, aber alle Subsysteme von jeweils M Teilchen verhalten sich unkorreliert. Für diesen Fall gilt:

$$N_{\text{coop}} = \frac{1}{H_R} = M. \quad (3.11)$$

Um einen quantitativen Zusammenhang zwischen N_{coop} und H_R herzustellen, betrachte man H_R im Grenzfall niedriger Frequenzen:

$$H_R = \frac{\sum_i \int_0^\infty dt \langle v_i(0)v_i(t) \rangle}{\sum_{ij} \int_0^\infty dt \langle v_i(0)v_j(t) \rangle}. \quad (3.12)$$

Es gilt $\langle v_i(0)v_j(t) \rangle = \langle v_i(0)v_j(-t) \rangle$, da die Molekulardynamik gegenüber Zeitumkehr invariant ist. Es sei t_m eine Zeit weit im diffusiven Langzeitregime, d.h. wesentlich länger als die Zeit t_d , in der die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion $\langle v_i(0)v_j(t) \rangle$ auf null abfällt. Dann gilt:

$$\int_0^\infty dt \langle v_i(0)v_j(t) \rangle = \frac{1}{2} \int_{-t_m}^{t_m} dt \langle v_i(0)v_j(t) \rangle. \quad (3.13)$$

Für $-t_m + t_d < \tau < t_m - t_d$ kann man $v_i(0)$ durch $v_i(\tau)$ ersetzen, und erhält für $t_m \rightarrow \infty$:

$$\int_{-t_m}^{t_m} dt \langle v_i(0)v_j(t) \rangle = \frac{1}{2t_m} \int_{-t_m}^{t_m} d\tau \int_{-t_m}^{t_m} dt \langle v_i(\tau)v_j(t) \rangle. \quad (3.14)$$

¹Man beachte, daß dieser Wert kein Absolutwert ist, da er sich auf die skalierte Zeitskala t^* bezieht.

Für die praktische Umsetzung ist es wichtig, daß $N_{\text{coop}}(t)$ von Subsystemen bestimmt wird, da hierdurch die Statistik entscheidend verbessert werden kann [20]. In diesem Fall wird ein Subsystem jeweils durch einen Abstand von $8,5 \text{ \AA}$ um ein Zentralteilchen i begrenzt.

Die Ergebnisse sind in Abb. 3.12 dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Ergebnisse gegen t^* aufgetragen. Erwartungsgemäß wird $N_{\text{coop}}(t^*) = 1$ für sehr kleine und sehr große Werte von t^* erreicht, für die die Ionen sich unabhängig voneinander verhalten. Für alle Temperaturen erkennt man eine maximale Kooperativität bei $t^* \approx 500 \text{ ps}^1$. Dieser Zeitpunkt ent-

Für stationäre Prozesse kann für die Integrationsgrenzen null bzw. $2t_m$ eingesetzt werden. Setzt man diese Beziehungen in Gl. (3.9) ein und ersetzt $\int_0^{2t_m} dt v_i(t)$ durch $r_i(2t_m) - r_i(0)$, so erhält man:

$$\begin{aligned} H_R &= 1/N_{\text{coop}}(t \rightarrow \infty) \\ \text{für } X_i(t) &= \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0), \end{aligned} \quad (3.15)$$

wodurch Gl. (3.11) auch über das einfache Bild unabhängiger Subsysteme mit $M \ll N$ gekoppelten Ionen hinaus an Bedeutung gewinnt.

Leider sind bei Verwendung der vorliegenden Daten die statistischen Ungenauigkeiten sehr groß, wenn man $X_i(t)$ so wählt wie in Gl. (3.15), wohingegen man eine wesentlich bessere Statistik für die Wahl von $X_i(t)$ entsprechend Gl. (3.10) erhält. Es hat sich in [20] jedoch für ein System harter Kugeln gezeigt, daß das Maximum eines auf Grundlage der Absolutwerte der Verschiebungsvektoren berechnetes $N_{\text{coop}}(t)$ (wie hier präsentiert) in sehr guter Näherung übereinstimmt mit dem Langzeitgrenzwert von $N_{\text{coop}}(t)$ mit $X_i(t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)$. Also ist der Maximalwert von $N_{\text{coop}}(t)$ in Abb. 3.12 tatsächlich ein gutes Maß für das inverse HAVEN-Verhältnis im Grenzfall der Frequenz null. Der resultierende Tieftemperaturwert von $H_R \approx \frac{1}{4}$ ist in Übereinstimmung mit typischen experimentellen Werten [52]. Trotz dieses eher moderaten Wertes wird im Zusammenhang mit der Langzeitdiffusion darüber diskutiert, ob der damit verbundenen Kooperativität hier eine Schlüsselrolle zufällt [34].

3.3.4 Ortsaufgelöste Betrachtung der Ionendynamik I

Für eine weitergehende Diskussion von $w(t)$ (und letztlich $\sigma(v)$) wäre es hilfreich, weitergehende Informationen über die Realraumdynamik zu erlangen. Zu diesem Zweck wurde die VAN-HOVE-Selbstkorrelationsfunktion $G_s(r, t)$ der Lithiumionen bestimmt [40]:

$$G_s(r, t) \equiv \langle \delta(r - |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|) \rangle. \quad (3.16)$$

Sie beschreibt die Wahrscheinlichkeit, daß ein Lithiumion in der Zeit t die Strecke r überwindet. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.13 dargestellt. Man erkennt deutlich, daß die Ionendynamik für kurze Zeiten auf eine kleine Distanz begrenzt ist. Für längere Zeiten ist es den Ionen selbstverständlich möglich, zunehmend größere Regionen des Systems zu explorieren. Das erste Maximum jenseits der lokal begrenzten Kurzzeitdynamik bei $d_0 \approx 2,6 \text{ \AA}$ zeigt, daß Hüpfprozesse mit einer bestimmten Sprunglänge d_0 ein relevanter Bestandteil der Lithiumdynamik sind. In guter Näherung stimmt d_0 mit dem nächsten Nachbarabstand r_{nn} überein, den man aus der partiellen Zweiteilchen-Korrelationsfunktion g_{LiLi} des Lithiums erhält. Die weiteren Maxima in der Funktion g_{LiLi} lassen sich ebenfalls im Verlauf von $G_s(r, t)$ wiederfinden. Das legt die Vermutung nahe, daß das Silikatnetzwerk den Lithiumionen wohldefinierte Plätze zur Verfügung stellt, die durch Energiebarrieren voneinander getrennt sind, die höher als $k_B T$ sind. Hauptsächlich vollführen die Ionen Sprünge zwischen den benachbarten Plätzen. Diese Vorstellung impliziert, daß die Zeit zur Überquerung eines Sattelpunkts zwischen zwei Plätzen in der Energielandschaft deutlich kürzer ist, als die Zeit, in der die Ionen sich auf ihren Plätzen befinden, wo sie nur lokale Bewegungen vollführen. Diese Schlußfolgerung stimmt qualitativ mit früheren Simulationsergebnissen überein [5, 13, 31, 67, 78], sowie mit dem Bild, den ein Blick auf ausgewählte Trajektorien vermittelt [45].

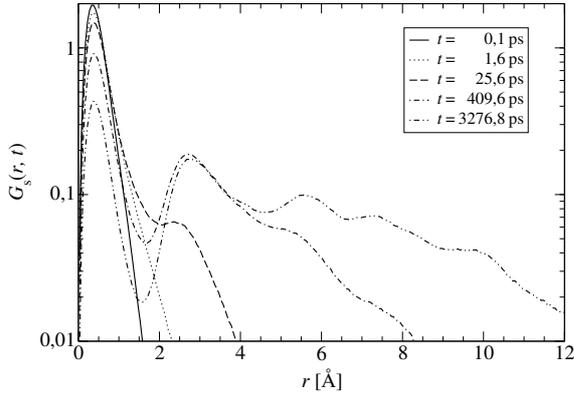


Abbildung 3.13: VAN-HOVE-Selbstkorrelationsfunktion $G_s(r, t)$ von Lithium.

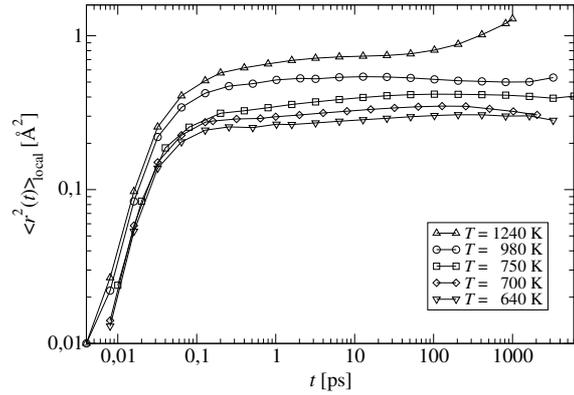


Abbildung 3.14: Mittleres Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle_{\text{local}}$ der Lithiumionen, die sich zur Zeit t weniger als $r_{\text{min}} = 1,5 \text{ \AA}$ bewegt haben.

Das erste Minimum der VAN-HOVE-Selbstkorrelationsfunktion $G_s(r, t)$ bei $r_{\text{min}} \approx 1,5 \text{ \AA}$ kann herangezogen werden, um die lokale Vibrationsdynamik ($|\delta r(t)| < 1,5 \text{ \AA}$) gegenüber langreichweitiger Dynamik ($|\delta r(t)| > 1,5 \text{ \AA}$) abzugrenzen. Es kann natürlich nicht ausgeschlossen werden, daß vereinzelte Ionen lokalen Fluktuationen auf einer größeren Längenskala als $1,5 \text{ \AA}$ unterliegen, jedoch hat sich dieser Wert als signifikant im Sinne der oben beschriebenen Abgrenzung herausgestellt. Das Szenario von Sprüngen zwischen wohldefinierten Potentialsenken impliziert, daß die Ionen relativ lange ihren lokalen Platz explorieren, bevor sie diesen auf einer Zeitskala verlassen, die näherungsweise durch die Zeit gegeben ist, in der die Funktion $S(q_{\text{max}}, t)$ abfällt. Um die lokale Dynamik auf den Lithiumplätzen zu analysieren, wurde das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle_{\text{local}}$ der Lithiumionen bestimmt, die sich zur Zeit t weniger als $1,5 \text{ \AA}$ bewegt haben. Die entsprechenden Kurven zeigt Abb. 3.14. Bereits für $t > 0,2 \text{ ps}$ wird $\langle r^2(t) \rangle_{\text{local}}$ konstant, d.h. schon nach so kurzer Zeit hat ein Lithiumion seine lokale Potentialsenke größtenteils vollständig exploriert.

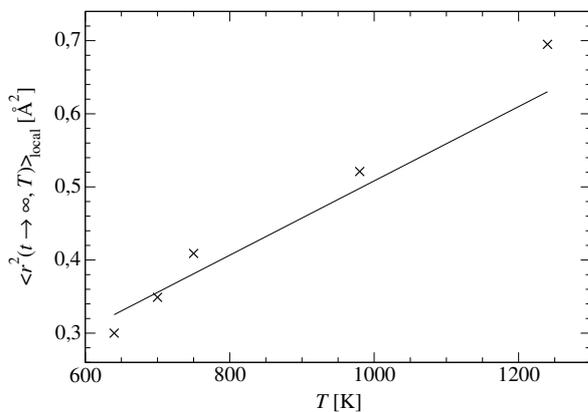


Abbildung 3.15: Temperaturabhängigkeit von $\langle r^2(t \rightarrow \infty) \rangle_{\text{local}}$. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine angepaßte Ursprungsgerade.

Der Anstieg von $\langle r^2(t) \rangle_{\text{local}}$ für lange Zeiten bei der Temperatur $T = 1240 \text{ K}$ rührt daher, daß man sich hier oberhalb der Glasübergangstemperatur befindet und das Netzwerk zu relaxieren beginnt. Man beachte, daß die Temperaturabhängigkeit der lokalen Explorationszeit sehr gering ist. Eine genauere Betrachtung ergibt, daß $\langle r^2(t) \rangle_{\text{local}}$ für die drei tiefen Temperaturen weiterhin schwach ansteigt bis $t \approx 10 \text{ ps}$ ($T = 750 \text{ K}$) bzw. $t \approx 100 \text{ ps}$ ($T = 640 \text{ K}$). Dies indiziert das Vorhandensein einer Substruktur der verschiedenen Lithiumplätze. Bei tiefen Temperaturen könnte die vollständige Exploration des lokalen Potentialminimums mit der Überquerung einiger

niedriger Energiebarrieren verbunden sein, was den langsamen Anstieg bis zum Plateauwert verglichen mit dem Verhalten in einem ebenmäßigen lokalen Potential erklären würde.

Für lange Zeiten erreichen alle Kurven einen konstanten Wert $\langle r^2(t \rightarrow \infty) \rangle_{\text{local}}$. Eine Ausnahme bildet die Kurve für $T = 1240$ K, bei der der Wert bei $t = 10$ ps verwendet wurde. In Abb. 3.15 sind die Plateauwerte als Funktion der Temperatur dargestellt. Am Vergleich zur Ursprungsgeraden, die an die Datenpunkte angepaßt wurde, erkennt man, daß sich $\langle r^2(t \rightarrow \infty) \rangle_{\text{local}}$ näherungsweise proportional zur Temperatur verhält. Dies entspricht der Erwartung für die Dynamik in einem harmonischen Potential. Daher kann die lokale Ionendynamik durch ein harmonisches Potential charakterisiert werden, und die lokalen Fluktuationen sind mit dem DEBYE-WALLER-Faktor verbunden [4].

3.3.5 Ortsaufgelöste Betrachtung der Ionendynamik II

So wie das erste Minimum $r_{\text{min}} = r_{\text{min},0}$ der VAN-HOVE-Selbstkorrelationsfunktion $G_s(r, t)$ den initialen Lithiumplatz von der ersten Nachbarschaftsschale trennt, so kann man anhand des zweiten Minimums $r_{\text{min},1}$ die erste von der zweiten Nachbarschaftsschale unterscheiden, die zweite und dritte Nachbarschaftsschale sind durch das dritte Minimum $r_{\text{min},2}$ voneinander getrennt, usw. Dies ist in Abb. 3.16 illustriert. Anhand der Simulationsdaten wurde die Wahrscheinlichkeit $p_i(t)$ berechnet, ein Teilchen zum Zeitpunkt $t_0 + t$ a) innerhalb seiner initialen Potentialmulde ($i = 0$; $|\mathbf{r}(t_0 + t) - \mathbf{r}(t_0)| < r_{\text{min},0}$), b) innerhalb der ersten Nachbarschaftsschale ($i = 1$; $r_{\text{min},0} \leq |\mathbf{r}(t_0 + t) - \mathbf{r}(t_0)| < r_{\text{min},1}$), c) innerhalb der zweiten Nachbarschaftsschale ($i = 2$; $r_{\text{min},1} \leq |\mathbf{r}(t_0 + t) - \mathbf{r}(t_0)| < r_{\text{min},2}$) oder d) in noch größerem Abstand zur Ausgangsposition ($i = 3$; $|\mathbf{r}(t_0 + t) - \mathbf{r}(t_0)| \geq r_{\text{min},2}$) zu finden. Hierfür wurden die ersten drei Minima $r_{\text{min},0} = 1,7 \text{ \AA}$, $r_{\text{min},1} = 3,8 \text{ \AA}$ und $r_{\text{min},2} = 6,8 \text{ \AA}$ der VAN-HOVE-Selbstkorrelationsfunktion $G_s(r, t = 10 \text{ ns})$ bei der tiefsten Temperatur $T = 640$ K gewählt. Außerdem wurde jeweils das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle_i$ dieser vier Subensembles bestimmt. Das Produkt $p_i(t) \langle r^2(t) \rangle_i$ beschreibt den Beitrag des jeweiligen Subensembles zum mittleren Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ aller Lithiumionen. Somit gilt:

$$\langle r^2(t) \rangle = \sum_{i=0}^3 p_i(t) \langle r^2(t) \rangle_i. \quad (3.17)$$

Die einzelnen Beiträge sind für fünf verschiedene Temperaturen zwischen $T = 640$ K und $T = 1240$ K als Funktion der skalierten Zeit $t^* = tD(T)/D(T = 640 \text{ K})$ in Abb. 3.17 dargestellt. Die deutlichen Maxima der Beiträge für Sprünge in die nächste ($i = 1$) und übernächste ($i = 2$) Nachbarschaftsschale zeigen, daß es für jedes Subensemble eine charakteristische Zeit t^* gibt, zu der dessen Beitrag zur Dynamik von besonderer Relevanz ist. Interessanterweise zeigen die Einzelbeiträge jedoch im Gegensatz zur Summe aller Beiträge (siehe

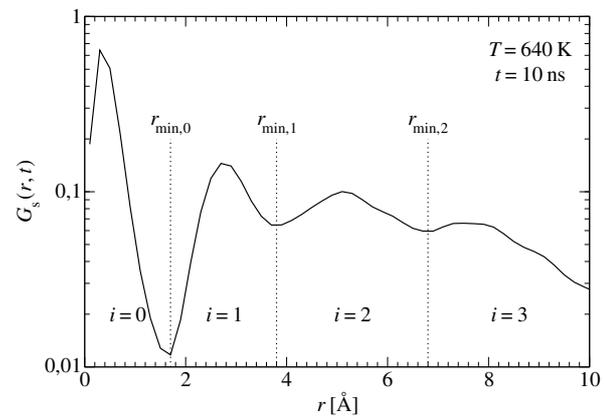


Abbildung 3.16: Definition der verschiedenen Nachbarschaftsschalen anhand der VAN-HOVE-Selbstkorrelationsfunktion $G_s(r, t = 10 \text{ ns})$ bei $T = 640$ K.

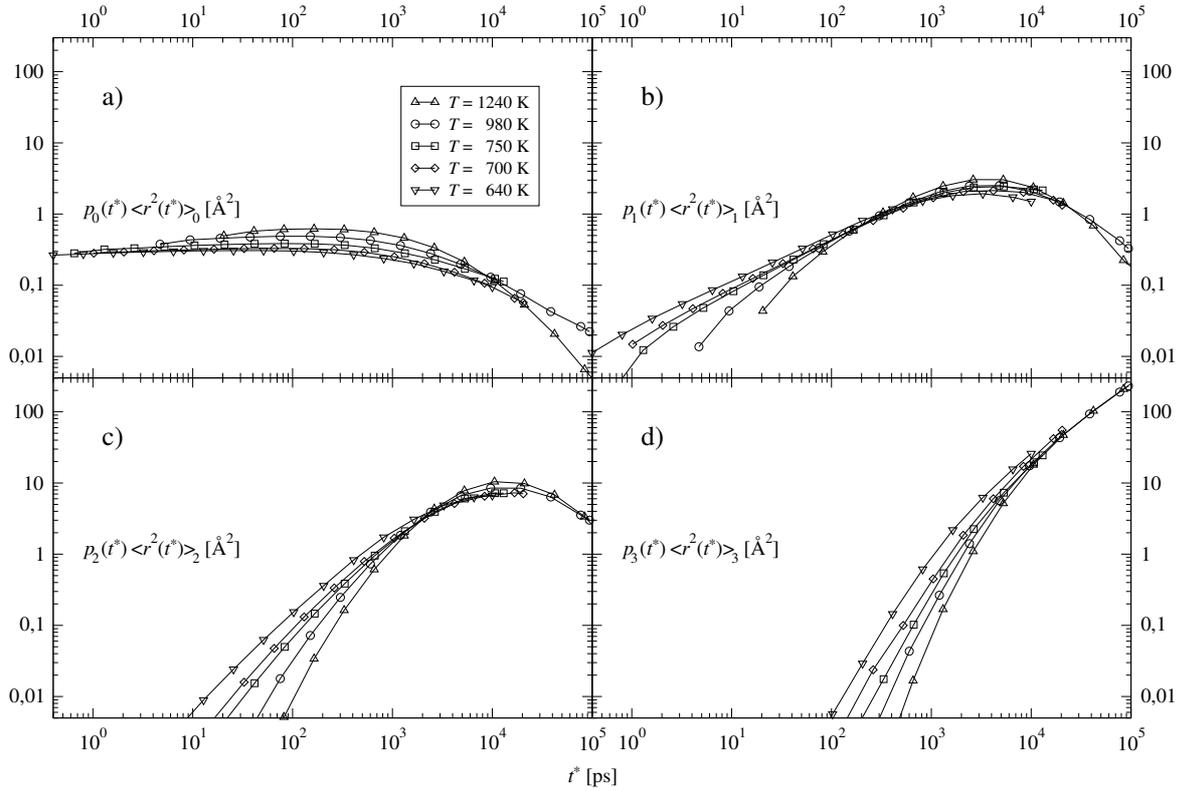


Abbildung 3.17: Die einzelnen Beiträge $p_i(t^*) \langle r^2(t^*) \rangle_i$ zum mittleren Verschiebungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen der Teilchen, die sich innerhalb der Zeit t^* a) noch auf ihrem Ausgangsplatz befinden ($i = 0$), b) bis in die erste Nachbarschaftsschale bewegt haben ($i = 1$), c) bis in die zweite Nachbarschaftsschale bewegt haben ($i = 2$), oder d) bis in die dritte Nachbarschaftsschale oder darüberhinaus bewegt haben ($i = 3$).

Abb. 3.9) keine Zeit-Temperatur-Superposition. Stattdessen sind die Kurven für tiefere Temperaturen zunehmend zu kleineren und größeren Zeiten t^* verbreitert und die Maxima weniger stark ausgeprägt. Man erhält also bei tiefen Temperaturen eine deutlich breitere Verteilung der Diffusionsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen. D.h., bei tiefen Temperaturen treten vermehrt dynamische Heterogenitäten auf.

3.3.6 Diskussion der Funktion $w(t)$

Nun ist es möglich, $w(t)$ zu diskutieren. Die Längenskala von $r_{\min} = 1,5 \text{ \AA}$, die man aus der VAN-HOVE-Selbstkorrelationsfunktion bei $T = 750 \text{ K}$ erhält, erlaubt, zwischen lokalen und langreichweitigen Bewegungen zu unterscheiden, und dient als Basis für das Studium der Größe $\langle r^2(t) \rangle_{\text{local}}$. Analog zu $w(t)$ kann man definieren:

$$w_{\text{local}}(t) \equiv \frac{d}{dt} \langle r^2(t) \rangle_{\text{local}} \quad (3.18)$$

Diese Funktion ist in Abb. 3.18 dargestellt. Ihre Temperaturabhängigkeit ist eher schwach ausgeprägt. Für $t > 20 \text{ fs}$ skaliert $w_{\text{local}}(t)$ ungefähr mit t^{-2} .

Abb. 3.19 zeigt die Kurven für die Funktion $w(t)$. Man kann drei verschiedene Zeitregime unterscheiden:

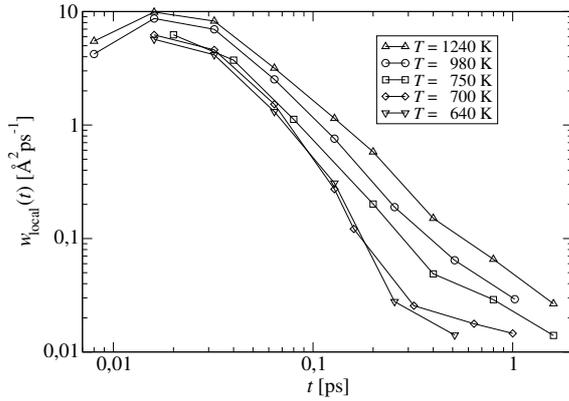


Abbildung 3.18: $w_{\text{local}}(t) = \left(\frac{d}{dt}\right) \langle r^2(t) \rangle_{\text{local}}$ bei verschiedenen Temperaturen.

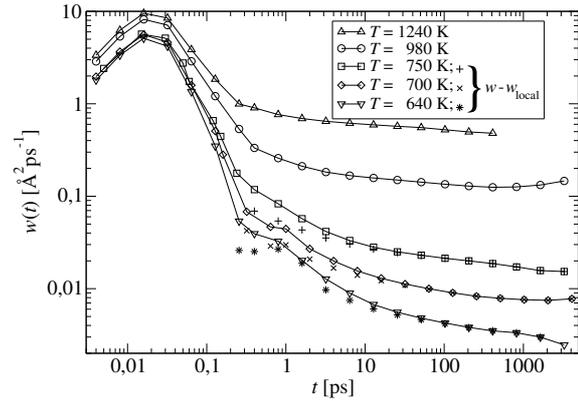


Abbildung 3.19: $w(t)$ bei verschiedenen Temperaturen. Für die drei tiefsten Temperaturen ist auch die Differenz $w(t) - w_{\text{local}}(t)$ dargestellt.

1. Für $t < 20$ fs erkennt man das ballistische Regime, d.h. $w(t) \propto t$.
2. Für $20 \text{ fs} < t < 1 \text{ ps}$ läßt sich ein starker Abfall von $w(t)$ erkennen.
3. Für $t > 1 \text{ ps}$ fällt $w(t)$ deutlich schwächer ab, bis es für lange Zeiten konstant wird.

Während für die beiden hohen Temperaturen $T = 1240 \text{ K}$ und $T = 980 \text{ K}$ der Langzeitabfall von $w(t)$ sehr schwach ist, wird dieser für tiefere Temperaturen signifikant stärker. Für die tiefste Temperatur $T = 640 \text{ K}$ überspannt er schließlich sogar mehr als eine Dekade.

Dieses Verhalten der Funktion $w(t)$ soll nun mit dem typischer experimenteller Daten für die frequenzabhängige Leitfähigkeit $\sigma(\nu)$ verglichen werden (siehe Abschnitt 3.1). Die dort diskutierten Frequenzregime korrespondieren eins zu eins mit den charakteristischen Zeitregimen der Funktion $w(t)$:

1. Die Schwingungsmoden für $\nu > 10^{13} \text{ Hz}$ entsprechen dem ballistischen Regime in der Zeitdomäne. Der Wert von $1/(\pi^2\nu) \approx 10 \text{ fs}$ ist in guter Übereinstimmung mit dem entsprechenden Zeitregime von $w(t)$.
2. Wie bereits erwähnt wurde, kann das Verhalten $\sigma(\nu) \propto \nu^2$ im Bereich $10^{13} \text{ Hz} > \nu > 10^{11} \text{ Hz}$ einer stochastischen Dynamik im harmonischen Potential zugeordnet werden [15]. Für die Zeitabhängigkeit von $w(t)$ einer gedämpften Schwingung erwartet man $w(t) \propto \exp(-kt)$ mit einer Zerfallskonstanten k [17]. Bei einem komplizierten System wie einem festen Ionenleiter sollte eine Verteilung von Zerfallskonstanten vorliegen, die in einer veränderten Zerfallscharakteristik resultiert, aber nach wie vor $\sigma(\nu) \propto \nu^2$ für $\nu < 1/k_{\text{max}}$ ergibt, wie man es durch FOURIER-Transformation erhält. k_{max} bedeutet hierbei die obere Grenze in der Verteilung der Zerfallskonstanten. Auf jeden Fall erwartet man einen starken Abfall in Übereinstimmung mit dem Verhalten von $w(t)$ im Zeitregime $20 \text{ fs} < t < 1 \text{ ps}$.
3. Die schwächere Abnahme von $\sigma(\nu)$ für $\nu < 10^{11} \text{ Hz}$ wird ebenfalls durch die $w(t)$ -Kurven bei den drei tiefen Temperaturen wiedergegeben. Für $T \geq 980 \text{ K}$ ist $w(t)$ für

$t > 1$ ps nahezu konstant. Vom Natriumsilikatsystem ist zum Vergleich eine Dispersion der Leitfähigkeit $\sigma(\nu)$, ausgedrückt durch $\sigma(\nu \approx 10^{11} \text{ Hz})/\sigma_{\text{dc}}$, von etwa 10^7 bei Raumtemperatur bekannt. Sie nimmt mit steigender Temperatur ab und verschwindet bei $T \approx 900$ K.

Basierend auf Leitfähigkeitsspektren wird ein Übergang von vibratorischer zu langreichweitiger Dynamik bei etwa $\nu \approx 10^{11}$ Hz postuliert. Dies entspricht der physikalischen Intuition, entbehrt aber einer strikten Herleitung. Hier können Computersimulationen zusätzliche Informationen liefern, da hier mikroskopische Kenntnisse der Ionendynamik zugänglich sind. Es wurde insbesondere der aus lokaler Schwingungsdynamik resultierende Beitrag $w_{\text{local}}(t)$ identifiziert (siehe Abb. 3.18). Erwartungsgemäß dominiert dieser Beitrag die Funktion $w(t)$ für kurze Zeiten. Der Beitrag der langreichweitigen Dynamik kann abgeschätzt werden aus der Differenz $w(t) - w_{\text{local}}(t)$. Dieser ist für die drei tiefen Temperaturen ebenfalls in Abb. 3.19 aufgetragen. Für diese Temperaturen sieht man, daß die Dispersion für $t > 1$ ps hauptsächlich auf langreichweitige Bewegungen zurückzuführen ist. Für $T = 640$ K beträgt die Dispersion, d.h. das Verhältnis $w(t = 1 \text{ ps})/w(t \rightarrow \infty)$, in etwa 20.

3.4 Ergebnisdiskussion

Die in diesem Kapitel präsentierte Analyse erlaubt ein verbessertes Verständnis der frequenzabhängigen Leitfähigkeit. Hierfür ist es hilfreich, daß die Zeitabhängigkeit von $w(t)$ (der zeitlichen Ableitung des mittleren Verschiebungsquadrats) eng verbunden ist mit dem Frequenzverhalten von $\sigma(\nu)$. Viele der aus den Simulationen erhaltenen Größen wie etwa die Aktivierungsenergie und das HAVEN-Verhältnis sind in guter Übereinstimmung mit entsprechenden experimentellen Daten. Insbesondere hat sich gezeigt, daß das System nur für Temperaturen unterhalb von 900 K ein deutlich dispersives dynamisches Verhalten als Resultat langreichweitiger Bewegungen aufweist. Es ist daher auch nur Simulationen im Bereich von Nanosekunden möglich, den Effekt von Hin- und Rücksprüngen wiederzugeben, wie sie in Experimenten beobachtet werden. Auf den ersten Blick scheint dieses Ergebnis der Tatsache zu widersprechen, daß selbst bei $T = 1240$ K ein subdiffusives Regime im mittleren Verschiebungsquadrat (siehe Abb. 3.6) zu erkennen ist. Die gezeigte Analyse von $w(t)$ hat jedoch ergeben, daß das subdiffusive Regime bei hohen Temperaturen lokaler Schwingungsdynamik zuzuordnen ist. Daher trägt es nur zum Hochfrequenzregime von $\sigma(\nu)$ bei, das vibratorische Eigenschaften widerspiegelt.

Langreichweitige Dynamik herrscht für $t > 1$ ps, bzw. $\nu < 10^{11}$ Hz vor. Diese Beobachtung scheint im Gegensatz zur Schlußfolgerung in [59] zu stehen, wonach das *nearly-constant-loss*-Verhalten und somit die Dynamik für Frequenzen deutlich unterhalb von 10^{11} Hz eher auf anharmonische Schwingungen als auf Hüpfdynamik zurückzuführen ist. Es ist jedoch *a priori* nicht klar, ob im Übergangsbereich von lokaler zu langreichweitiger Dynamik ausschließlich Hüpfbewegungen zu dieser beitragen.

Wie in Abb. 3.19 zu sehen ist, erhält man nach Abzug des Beitrags $w_{\text{local}}(t)$ von $w(t)$ für kurze Zeiten einen Plateaubereich. Dieses Ergebnis befindet sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aktueller Arbeiten an amorphem $0,5 \text{ Ag}_2\text{S} \cdot 0,5 \text{ GeS}_2$ [15]. Selbstverständlich ist es nicht möglich, aus experimentellen Daten den Schwingungsbeitrag zu isolieren, jedoch kann dieser für einige Materialien abgeschätzt werden [15]. Die Interpre-

tation von $w(t) - w_{\text{local}}(t)$ als den aus Sprüngen zwischen diskreten Plätzen resultierenden Beitrag zur Ionendynamik ist für lange Zeiten gerechtfertigt. Generell ist dies so lange der Fall, wie Schwingungs- und Sprungdynamik nicht miteinander korreliert sind. Daß dies zutrifft, erwartet man intuitiv für Zeitskalen, die signifikant länger sind als die Zeit, die ein Ion benötigt, um von einem Platz zu einem angrenzenden anderen Platz zu gelangen. Es bleibt bislang unbeantwortet, zu welchem Zeitpunkt es zur Überschneidung von Schwingungs- und Sprungdynamik kommt, und welche Bedeutung $w(t) - w_{\text{local}}(t)$ für kleinere Zeiten als besagtem Zeitpunkt zukommt.

Ein anderer wichtiger Aspekt ist mit dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip verbunden. Die Skalierung, wie sie in den Abbildungen 3.9 und 3.10 zu sehen ist, entspricht der SUMMERFIELD-Skalierung, wie leicht anhand von Gl. (3.1) überprüft werden kann. Wie aus Gl. (3.1) hervorgeht, ist es zur Bestimmung der Absolutwerte des mittleren Verschiebungsquadrats nicht ausreichend allein $\sigma(v)$ zu messen. Jedoch ist es anhand von Messungen der Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstanten $\epsilon'(\infty)$ möglich, Informationen über die Absolutwerte des Skalierungsfaktors $c(T)$ von $\langle r^2(t) \rangle$ für kurze Zeiten bzw. hohe Frequenzen zu erhalten, wo ausschließlich lokale Fluktuationen beitragen [41, 69, 70]. In Übereinstimmung mit den hier dargestellten Ergebnissen (siehe Abb. 3.15) erhält man näherungsweise $c(T) \propto T$ [41]. Für einen weitergehenden Vergleich des Skalierungsverhaltens mit experimentellen Daten sind Simulationen bei noch tieferen Temperaturen vonnöten. Bekanntermaßen ist es ein typisches Problem von Computersimulationen, die dafür notwendigen Simulationsdauern bei akzeptabler Rechenzeit zu realisieren. Angesichts der aktuellen und der in Kürze zu erwartenden Computergenerationen, sollten jedoch Fortschritte in dieser Richtung in naher Zukunft möglich sein.

Schließlich soll die Tatsache nicht unkommentiert bleiben, daß verschiedene Aktivierungsenergien für die Diffusion bzw. Leitfähigkeit sowie die inkohärente Streufunktion gefunden wurden. In glasbildenden Systemen beobachtet man bei tiefen Temperaturen einen ähnlichen Effekt, wenn man die Rotationskorrelationsfunktion (die sich im wesentlichen wie eine translatorische inkohärente Streufunktion verhält) mit der Diffusionskonstanten vergleicht. In [16] wird erklärt, daß ein solches Verhalten mit einer Verbreiterung der Wartezeitverteilung verbunden sein kann. Die Diffusionskonstante wird hauptsächlich durch die schnellen Ionen bestimmt. Im Gegensatz dazu ist es für den Abfall der inkohärenten Streufunktion (auf der Zeitskala τ) wesentlich, daß sich auch die langsamen Ionen bewegt haben. Daher würde eine Zunahme der Heterogenität das Produkt aus Diffusionskonstante und Relaxationszeit τ erhöhen. Qualitativ ist dies auch ein Ergebnis der besprochenen Simulationsresultate. Obwohl die Heterogenitäten tatsächlich mit sinkender Temperatur zunehmen, kann jedoch nicht eindeutig gesagt werden, ob dies die einzige Erklärung für die verschiedenen Aktivierungsenergien ist. Auf jeden Fall ist diese Fragestellung aber experimentell zugänglich, da mittels mehrdimensionaler NMR-Spektroskopie Observablen gemessen werden können, von denen angenommen wird, daß sich diese wie die inkohärente Streufunktion verhalten [82].

Die Zunahme der Heterogenität, wie sie indirekt anhand der verschiedenen Aktivierungsenergien zu sehen ist, impliziert streng genommen, daß die Tieftemperaturdynamik nicht nur eine in der Zeit skalierte Version der Dynamik bei höheren Temperaturen ist. Zum gleichen Ergebnis kommt man, wenn man die einzelnen Beiträge zum mittleren Verschiebungsquadrat der lokalen Dynamik sowie von Sprüngen in die nächste, übernächste

und weitere Nachbarschaftsschalen bei verschiedenen Temperaturen vergleicht (siehe Abb. 3.17). Diese zeigen keine Zeit-Temperatur-Superposition. Umso erstaunlicher ist es, daß die Summe all dieser Beiträge, das mittlere Verschiebungsquadrat, das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip befolgt. Daher muß man schließen, daß das mittlere Verschiebungsquadrat und die inkohärente Streufunktion nicht sensitiv sind für diese Abweichungen vom Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip. Tatsächlich wurde bereits über ein ähnliches Phänomen in einem glasbildenden System harter Kugeln berichtet, welches stark dichteabhängige Abweichungen vom GAUSS'schen Verhalten aufweist, obwohl das mittlere Verschiebungsquadrat Zeit-Temperatur-Superposition zeigt [19].

Kapitel 4

Rückkorrelationen und dynamische Heterogenitäten

4.1 Einführung

In Abschnitt 3.1 wurde bereits angesprochen, daß die Ionendynamik in ungeordneten Systemen aufgrund der überlagerten Wechselwirkungen der Ionen untereinander über COULOMB-Kräfte sowie mit dem ungeordneten Netzwerk äußerst komplex ist. Man könnte daher annehmen, daß sowohl eine Erhöhung der statischen als auch der dynamischen Unordnung in diesen Systemen zu einem Anstieg der Zahl korrelierter Vor- und Rücksprünge führt (vgl. hierzu [75]). Allerdings wurden in Simulationen von Natriumsilikat bei $T = 2000$ K keine solchen Korrelationen beobachtet [54]. Darüberhinaus könnte das Vorhandensein verschiedener Netzwerkumgebungen dazu führen, daß in einem gegebenen Zeitintervall einige Ionen eine höhere Mobilität aufweisen als andere, d.h. es existieren dynamische Heterogenitäten. Unglücklicherweise können aus Leitfähigkeitsexperimenten oder, was gleichbedeutend ist, aus der Zeitabhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats keine direkten Informationen über dynamische Heterogenitäten gewonnen werden. Ein gewisser Fortschritt in dieser Richtung wurde jedoch bereits auf Basis von Computersimulationen erreicht. Vergleicht man das mittlere Verschiebungsquadrat einzelner Ionen innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls miteinander, so erhält man eine breite Verteilung [37]. Dies entspricht im wesentlichen einem ausgeprägten nicht-GAUSS'schen Verhalten, wie es für dynamische Heterogenitäten bekannt ist [19]. Andere Gruppen haben interessante räumliche Strukturen der mobilen Regionen gefunden [48, 53].

Ein anderes System mit intrinsisch komplexer Dynamik ist eine glasbildende Flüssigkeit. Ein bestimmtes Teilchen in einem Glasbildner erfährt mit sinkender Temperatur eine dramatische Mobilitätsabnahme [4]. Dies ist in hohem Ausmaß mit dem Käfigeffekt verbunden, da bei tiefen Temperaturen ein Zentralteilchen von den benachbarten Teilchen stark eingeschränkt wird [26]. Dies führt zu einer stark subdiffusiven Dynamik, d.h. zu korrelierter Hin- und Rückdynamik. Darüberhinaus zeigen glasbildende Systeme dynamische Heterogenitäten [10, 12, 43, 76]. Diese Eigenschaft wurde durch geeignete Dreizeitenkorrelationsfunktionen quantifiziert, welche Informationen über die Dynamik während zweier aufeinanderfolgender Zeitintervalle enthalten [18, 44, 68].

Durch Anwendung dieser Dreizeitenkorrelationsfunktionen könnten ebenfalls viele grundlegende Fragen zur Komplexität der Ionendynamik beantwortet werden. Wie wichtig sind Rückkorrelationen? Sind Hin- und Rückkorrelationen auf nächste Nachbarplätze der Ionen beschränkt? Wie hängt die Tendenz zu Hin- und Rückkorrelationen von der untersuchten Zeitskala ab? Sind dynamische Heterogenitäten temperaturabhängig und widersprechen somit dem Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip, das für viele andere Größen, wie etwa die Leitfähigkeit beobachtet wird? Diese und weitere Aspekte werden in diesem Kapitel durch den Einsatz geeigneter Dreizeitenkorrelationsfunktionen analysiert. Untersucht werden die Trajektorien des bereits bekannten Systems $0,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ SiO}_2$. Es wurden auch bereits erste Messungen von Dreizeitenkorrelationsfunktionen mittels mehrdimensionaler NMR-Spektroskopie durchgeführt. Die Resultate zeigen klar, daß dynamische Heterogenitäten in ungeordneten Ionenleitern allgegenwärtig sind [82].

4.2 Dreizeitenkorrelationen

4.2.1 Definition von Dreizeitenkorrelationen

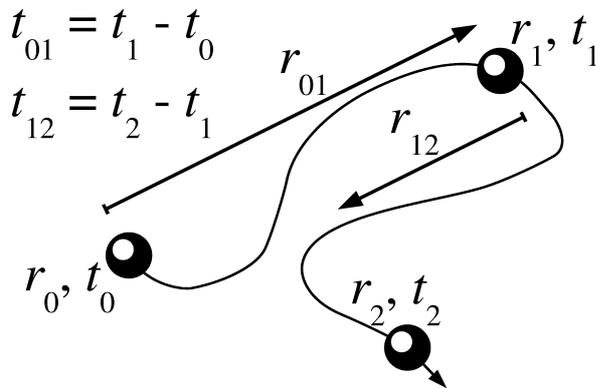


Abbildung 4.1: Definition von Dreizeitenkorrelationen.

Wie bereits erwähnt, ist das dispersive Verhalten der Leitfähigkeit bzw. das subdiffusive Verhalten des mittleren Verschiebungsquadrats verbunden mit korrelierter Hin- und Rückdynamik. Es soll nun ein Formalismus eingeführt werden, der es erlaubt die Eigenschaften der Hin- und Rückdynamik detailliert aufzuklären. Es sei daran erinnert, daß Standardobservablen zur Charakterisierung dynamischer Eigenschaften wie das mittlere Verschiebungsquadrat die jeweiligen Positionen der einzelnen Ionen zu zwei verschiedenen Zeitpunkten t_0 und t_1 miteinander korrelieren. Zur Berechnung von $\langle r^2(t) \rangle$ mittelt man über alle Konfigurationen zu allen Zeiten t_0 und t_1 , für die gilt $t_1 - t_0 = t$. Die Hin- und Rückdynamik ist hingegen spezifisch für die Teilcheneigenschaften während zweier aufeinanderfolgender Zeitintervalle. Formal kann dies als Dreizeitenkorrelation beschrieben werden, indem man eine dritte Zeit $t_2 > t_1$ einführt. Diese Idee ist in Abb. 4.1 dargestellt. $r_{01} = |\mathbf{r}_{01}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0|$ ist die Distanz, die ein Teilchen im ersten Zeitintervall $t_{01} = t_1 - t_0$ zurücklegt. $r_{12} = (\mathbf{r}_{01} \cdot \mathbf{r}_{12})/r_{01}$ ist die Distanz, die ein Teilchen parallel zu \mathbf{r}_{01} im zweiten Zeitintervall $t_{12} = t_2 - t_1$ zurücklegt. Im Falle eines Rücksprungs, wie z.B. in Abb. 4.1, ist r_{12} negativ. Die zusätzliche Information, die man aus der Dynamik während zweier verschiedener Zeitintervalle gegenüber der Dynamik nur eines Zeitintervalls erhält, ist in der bedingten Wahrscheinlichkeit $p(r_{12}|r_{01})$ enthalten. Diese gibt die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Wertes von r_{12} unter der Bedingung an, daß das entsprechende Teilchen im ersten Zeitintervall die Strecke r_{01} zurückgelegt hat.

4.2.2 Momente

Statt die vollständige Wahrscheinlichkeitsfunktion zu untersuchen, sollen hier das erste Moment $\bar{r}(r_{01}) \equiv \langle r_{12}(r_{01}) \rangle$ und das zweite Moment $v(r_{01}) \equiv \langle [r_{12}(r_{01}) - \bar{r}(r_{01})]^2 \rangle$ analysiert werden. Die Interpretation beider Funktionen ist recht anschaulich. $\bar{r}(r_{01})$ enthält Informationen über die Relevanz von Hin- und Rückdynamik. Ist die Richtung der Dynamik in beiden Zeitintervallen unkorreliert, so erwartet man $\bar{r}(r_{01}) = 0$. Ein negativer Wert von $\bar{r}(r_{01})$ ist dagegen ein direkter Nachweis für das Vorhandensein von Hin- und Rückdynamik.

Das zweite Moment $v(r_{01})$ enthält Informationen über das Vorhandensein dynamischer Heterogenitäten. Sind alle Teilchen gleichermaßen mobil, so ist die im zweiten Zeitintervall zurückgelegte Strecke unabhängig von der im ersten Zeitintervall überbrückten Distanz. Daher würde in diesem Fall $v(r_{01})$ nicht von r_{01} abhängen. Eine Abhängigkeit von r_{01} würde dagegen die Existenz schneller und langsamer Ionen bedeuten. Das Subensemble der Ionen mit kleinem r_{01} wird vor allem langsame Ionen enthalten. Für die Ionen mit großem r_{01} verhält es sich entsprechend umgekehrt. Daher werden Ionen mit kleinem r_{01} sich auch im zweiten Zeitintervall t_{12} weniger weit bewegen als die Ionen mit großem r_{01} . Dies führt zu einer monotonen Zunahme von $v(r_{01})$ mit r_{01} .

4.2.3 Das erste Moment im Limes $t_{01} \rightarrow 0$

Für $t_{01} \rightarrow 0$ läßt sich ein direkter Zusammenhang zwischen dem mittleren Verschiebungsquadrat und dem ersten Moment $\bar{r}(r_{01})$ herstellen. Der Einfachheit halber stelle man sich ein eindimensionales Modell mit Abstand d_0 zwischen zwei verschiedenen Plätzen vor. Für stationäre Prozesse gilt:

$$\langle r^2(t_{01} + t_{12}) \rangle = \langle r^2(t_{01}) \rangle + 2 \langle r(t_{01})r(t_{12}) \rangle + \langle r^2(t_{12}) \rangle. \quad (4.1)$$

Die linke Seite kann um $t_{01} = 0$ linear entwickelt werden. Auf der rechten Seite läßt sich ausnutzen, daß der Term $\langle r^2(t_{01}) \rangle$ für sehr kleine t_{01} auch durch $\Gamma_{\text{eff}} d_0^2 t_{01}$ beschrieben werden kann (entsprechend der Kurzzeitdiffusion in reinen Hüpfmodellen mit einer effektiven Sprungrate Γ_{eff}). Da für sehr kurze Zeiten nur Sprünge auf den nächsten Nachbarplatz möglich sind, kann $\langle r(t_{01})r(t_{12}) \rangle$ als $\Gamma_{\text{eff}} d_0 t_{01} \bar{r}(d_0)$ ausgedrückt werden. Setzt man diese Beziehungen in Gl. (4.1) ein, so erhält man schließlich:

$$\frac{\bar{r}(d_0)}{d_0} = \frac{1}{2} \left[\frac{w(t_{12})}{w(0)} - 1 \right]. \quad (4.2)$$

Diese Beziehung zeigt direkt, daß man im Fall rein diffusiver Dynamik, d.h. $w(t) = \text{const.}$, $\bar{r}(d_0) = 0$ erhält, es also keine korrelierte Hin- und Rückdynamik gibt. Für subdiffusives Verhalten erhält man (jenseits eines eventuellen Schwingungsregimes) $0 < w(t) < w(0)$ und somit $-1/2 < \bar{r}(d_0)/d_0 < 0$. Subdiffusives Verhalten ist also gleichbedeutend mit dem Vorhandensein von korrelierten Hin- und Rücksprüngen. Darüberhinaus weist das erste Moment $\bar{r}(d_0)$ nach Gl. (4.2) eine untere Grenze bei $-(1/2)d_0$ auf. Diese wird für $w(t) = 0$ erreicht, d.h. im Grenzfall langer Zeiten der lokalen Dynamik, wenn auf jede Hin- eine Rückbewegung folgt. Schließlich kann eine Verbindung hergestellt werden zwischen dem Maß an Dispersion, also $w(t \rightarrow \infty)/w(0)$, und dem ersten Moment $\bar{r}(d_0)$ im Grenzfall $t_{01} \rightarrow 0$ und $t_{12} \rightarrow \infty$.

Diese formale Behandlung basiert auf einem Sprungmodell mit einzelnen Plätzen. Es wäre zu überlegen, ob dies auch ein geeignetes Modell für realistischere Systeme ist, bei denen die Teilchen um die einzelnen Plätze fluktuieren. Dies ist insbesondere der Fall für Ionenleiter, wie sie in dieser Arbeit studiert werden. Im Gegensatz dazu ist die Sprungdynamik für glasbildende Systeme nicht so wichtig, weswegen man für diese keine so einfache Beziehung zwischen der zeitlichen Ableitung $w(t)$ des mittleren Verschiebungsquadrats und dem ersten Moment $\bar{r}(r_{01})$ formulieren kann.

Gl. (4.2) besagt auch, daß das erste Moment $\bar{r}(r_{01})$ für $t_{01} \rightarrow 0$ verglichen mit dem mittleren Verschiebungsquadrat keine zusätzlichen Informationen enthält. Für endliche Werte von t_{01} kann $\bar{r}(r_{01})$ allerdings nicht länger durch $w(t)$ vorhergesagt werden. Dadurch wird die gegenüber dem mittleren Verschiebungsquadrat neue Information über die Natur der korrelierten Hin- und Rückdynamik zugänglich. Von besonderem Interesse ist hierbei die Abhängigkeit des ersten Moments $\bar{r}(r_{01})$ von r_{01} . Beispielsweise kann man hieraus Erkenntnisse darüber erlangen, ob langreichweitige Rückkorrelationen vorhanden sind, wie diese z.B. Perkulationsansätze zur Ionendynamik beinhalten, oder ob nach Vollendung eines Sprungs auf einen nächsten Nachbarplatz die Erinnerung an den vorangegangenen Platz ausgelöscht ist.

4.3 Modellrechnungen

Das erste Moment $\bar{r}(r_{01})$ und das zweite Moment $v(r_{01})$ sind von HEUER für einige einfache eindimensionale Modelle berechnet worden [46]. Diese Analyse umfaßt die Vorhersage des Grenzverhaltens anhand mathematischer Überlegungen und die numerische Berechnung der Funktionen mittels Monte-Carlo-Simulationen. Die wichtigsten Ergebnisse sind hier noch einmal zusammengefaßt, um zu verdeutlichen, welche Informationen die Größen $\bar{r}(r_{01})$ und $v(r_{01})$ beinhalten.

4.3.1 Harmonischer Oszillator

Dieses Modell ist wichtig, um die Hin- und Rückdynamik innerhalb der einzelnen Potentialmulden zu beschreiben. Das Minimum des harmonischen Oszillators sei bei $r = 0$. Beide Zeiten t_{01} und t_{12} seien länger als die Equilibrationszeit des Oszillators, d.h. das mittlere Verschiebungsquadrat ist bereits konstant.

Im Mittel findet man das System nach dem ersten Zeitintervall am Ort:

$$\langle r_1 \rangle = \frac{1}{2} r_{01}. \quad (4.3)$$

Für große t_{12} erreicht das System im Mittel $\langle r_2 \rangle = 0$, und man erhält:

$$\bar{r}(r_{01}) = \langle r_2 \rangle - \langle r_1 \rangle = -\frac{1}{2} r_{01}. \quad (4.4)$$

Der rückziehende Effekt im zweiten Zeitintervall ist also proportional zur zurückgelegten Distanz im ersten Zeitintervall.

4.3.2 Periodisches Potential

Im nächsten Schritt wird ein Potential analysiert, das sowohl lokale Schwingungen als auch Sprungdynamik enthält. Dieses sei ein periodisches Potential $E_{\text{pot}}(r)$ mit Minima bei ganzzahligen Werten von r :

$$E_{\text{pot}}(r) = E_0 [1 - \cos(2\pi r)]. \quad (4.5)$$

In Abb. 4.2 ist die Funktion $\bar{r}(r_{01})$ als Ergebnis einer kinetischen Monte-Carlo-Simulation bei der Temperatur $T = 0,4 E_0$ dargestellt. Die qualitativen Eigenschaften des Systems hängen nicht vom genauen Wert der Temperatur ab. Das Zeitintervall t_{01} wurde so gewählt, daß das Teilchen auf dieser Zeitskala das initiale Minimum mit einer Wahrscheinlichkeit von etwa 50 % verläßt. Weiterhin wurde das zweite Zeitintervall $t_{12} = 10 t_{01}$ gewählt. Die r_{01} -Abhängigkeit von $\bar{r}(r_{01})$ läßt sich einfach verstehen:

1. Für $r_{01} \ll 1$ beobachtet man im wesentlichen das Verhalten eines harmonischen Oszillators.
2. Für $r_{01} = 0,5$ hat sich das Teilchen typischerweise in die Nähe eines Maximums (in einem mehrdimensionalen System entsprechend in die Nähe eines Sattelpunkts) zwischen zwei Potentialminima bewegt. Für ein unendlich großes t_{01} ist aus Gründen der Symmetrie $\langle r_1 \rangle$ genau auf dem Maximum (Sattel). Da ein Teilchen auf dem Maximum (Sattelpunkt) keine effektive Kraft zu einer der beiden Seiten erfährt, erhält man $\bar{r}(0,5) = 0$. Für endliche Werte von t_{01} bleibt ein Teilchen nach einer Bewegung um $r_{01} = 0,5$ im Mittel innerhalb der initialen Potentialsenke¹. Daher hat $\bar{r}(r_{01})$ in Abb. 4.2 eine Nullstelle bei etwas größeren Werten von r_{01} als 0,5.
3. Nähert sich r_{01} darüberhinaus weiter dem Wert eins, hat das Teilchen definitiv ein Maximum (einen Sattel) überquert. Daher hat nun die effektive Kraft dieselbe Richtung wie die ursprüngliche Sprungrichtung. Dies ergibt einen positiven Wert von $\bar{r}(r_{01})$.
4. Für $r_{01} = 1$ erhält man wieder dasselbe Ergebnis wie für $r_{01} = 0$, also $\bar{r}(r_{01}) = 0$.

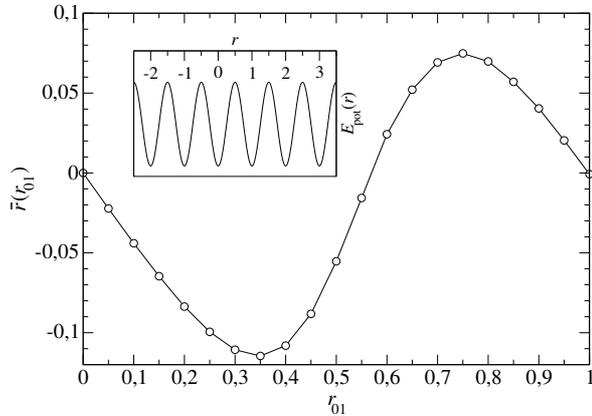


Abbildung 4.2: $\bar{r}(r_{01})$ einer Monte-Carlo-Simulation eines einfachen periodischen Cosinus-Potentials. Das Potential ist in dem kleinen Ausschnitt skizziert.

¹Für sehr kurze t_{01} ist die einzig vorstellbare Möglichkeit für ein Teilchen, sich um $r_{01} = 0,5$ zu bewegen, bei $-0,5$ zu starten und dann ins Minimum hinunterzurollen, d.h. $r_1 = 0$.

4.3.3 Potential mit alternierenden Barrieren - *alternate barrier* Modell

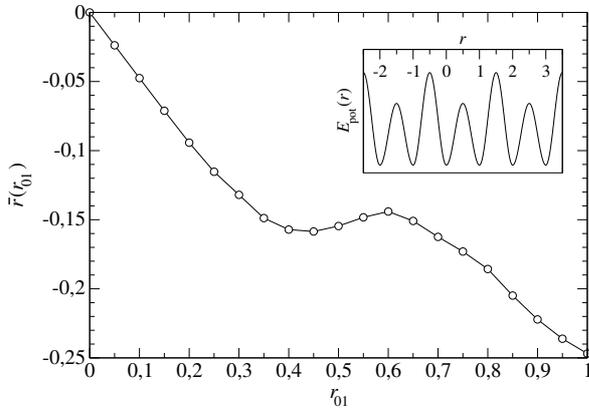


Abbildung 4.3: $\bar{r}(r_{01})$ einer Monte-Carlo-Simulation eines Potentials mit alternierenden Barrieren. Das Potential ist in dem kleinen Ausschnitt skizziert.

$t_{01}\Gamma_2 \gg 1$, ähnelt die Dynamik der eines *random walk*, so daß Hin- und Rückkorrelationen unwichtig sein sollten, d.h. $\bar{r}(1) \approx 0$. Daher kann man sich auf den Fall $t_{01}\Gamma_2 \ll 1$ beschränken. Die Rechnung ist in [46] durchgeführt worden. Man erhält:

$$\bar{r}(1) = -\frac{1}{2} \left(1 - 2\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}\right)^2 [1 - \exp(-2\Gamma_1 t_{12})] \quad \text{für } t_{01}\Gamma_1 \ll 1, \quad (4.6)$$

$$\bar{r}(1) = -\frac{1}{2} \left(1 - 2\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1}\right) (1 - \Gamma_1 t_{12}) [1 - \exp(-2\Gamma_1 t_{12})] \quad \text{für } t_{01}\Gamma_1 \gg 1. \quad (4.7)$$

Somit gibt es einen Grenzwert für $t_{01} \rightarrow 0$, der bei $t_{01} \approx 1/\Gamma_1$ erreicht wird, also auf der Zeitskala des schnellsten Sprungprozesses. Für größere Werte von t_{01} nehmen die zurückziehenden Effekte mit der Zeit ab, wie man in Gl. (4.7) daran erkennt, daß $\bar{r}(1)$ für t_{01} der Größenordnung $1/\Gamma_2$ null wird. Die physikalische Begründung hierfür ist, daß für lange Zeiten t_{01} auch die hohe Barriere im ersten Zeitintervall überquert werden kann. Dies reduziert den rückziehenden Effekt im darauffolgenden Zeitintervall erheblich. Daher enthält die Abhängigkeit von t_{01} wertvolle Informationen über die für die Dynamik relevanten Zeitskalen und indiziert, auf welcher Zeitskala (hier $t_{01} \approx 1/\Gamma_2$) das System durch einen einfachen *random walk* beschrieben wird.

Für $t_{12} \rightarrow 0$ erhält man trivialerweise $\bar{r} \rightarrow 0$, da dann im zweiten Zeitintervall keine Dynamik stattfindet. Im Gegensatz dazu ist der Rücksprungeffekt für $t_{12} \rightarrow \infty$ am größten. Daher ist dies der zur Beurteilung des Rücksprungverhaltens relevante Grenzwert, weswegen sich die restliche Diskussion dieses Modellsystems auf diesen Fall beschränkt.

Um die vollständige Abhängigkeit des ersten Moments $\bar{r}(r_{01})$ von r_{01} zu erfassen, ist wiederum eine Monte-Carlo-Simulation notwendig. Das Cosinus-Potential aus Gl. (4.5) ist in den Intervallen $\dots, [-1; 0], [1; 2], [3; 4], \dots$ mit einem Faktor von 1,5 multipliziert worden. Die Temperatur beträgt $T = 0,5 E_0$. t_{01} wurde so gewählt, daß die Kurzzeitbedingung $t_{01} < 1/\Gamma_1$ erfüllt ist. Entsprechend wurde t_{12} gemäß der Langzeitbedingung $t_{12} \gg 1/\Gamma_2$ gewählt. Die Übergangsrate ist proportional zur Versuchsfrequenz im Minimum, die mit

Bislang wurde nur die Rückdynamik innerhalb einer Potentialmulde diskutiert. Im Falle von Ionenleitern erwartet man Hin- und Rückkorrelationen sowohl durch statische als auch durch dynamische Unordnung. Es soll nun ein einfaches Modell besprochen werden, das nicht triviale Hin- und Rückdynamik enthält. Das Potential ist in dem kleinen Ausschnitt in Abb. 4.3 gezeigt. Durch die alternierenden Barrierenhöhen vollführt ein Teilchen viele Hin- und Rücksprünge bis es den lokalen Potentialkäfig verlassen kann. Die beiden verschiedenen Übergangsraten seien Γ_1 und Γ_2 mit $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$. Das Ziel ist es, $\bar{r}(r_{01} = 1)$ zu berechnen. Für sehr lange Zeiten t_{01} , d.h.

der Quadratwurzel der Kraftkonstanten sowie dem BOLTZMANN-Faktor skaliert. Man erwartet daher $\Gamma_2/\Gamma_1 \approx \sqrt{1,5} \exp[(2-3)/0,5] \approx 0,17$. Damit und mit Gl. (4.6) erhält man $\bar{r}(1) \approx -0,22$.

Die Ergebnisse für $\bar{r}(r_{01})$ sind in Abb. 4.3 wiedergegeben. Sie ähneln denen des periodischen Potentials bis auf einen systematischen Abwärtstrend. Es handelt sich daher um eine Überlagerung der Korrelationseffekte periodisch angeordneter Potentialsenken und -barrieren mit denen, die auf unterschiedliche Barrierenhöhen zurückzuführen sind. Der abgeschätzte Wert von $\bar{r}(1)$ stimmt in vernünftigen Maße mit dem numerischen Wert von $-0,25$ überein.

4.3.4 Random trap Modell

Schließlich sei noch ein einfaches Modell besprochen, das es ermöglicht, die Hauptmerkmale des zweiten Moments $v(r_{01})$ zu verstehen. Gegeben ist eine (eventuell hochdimensionale) Anordnung von Potentialsenken verschiedener Tiefe. Solche Modelle wurden im Zusammenhang mit unterkühlten Flüssigkeiten umfangreich untersucht [21, 64, 66]. Verschiedene Raten Γ_i sind zufällig den verschiedenen Potentialsenken zugeordnet. Für ein solches einfaches Modell ist die Dynamik rein diffusiv. Das besondere Interesse gilt hier dem Verhältnis $V(t) \equiv v(r_{01} = 1, t)/v(r_{01} = 0, t)$ für $t_{01} = t_{12} = t$. Gemäß dem in Abschnitt 4.2 Geschriebenen ist $V(t)$ ein Maß für die Bedeutung dynamischer Heterogenitäten.

In [46] wird folgende Beziehung hergeleitet:

$$V(t \rightarrow 0) = \langle \Gamma \rangle \left\langle \frac{1}{\Gamma} \right\rangle. \quad (4.8)$$

Ohne dynamische Heterogenitäten macht es keinen Unterschied, ob sich ein Teilchen im ersten Zeitintervall bewegt oder nicht, da dann $v(r_{01} = 1, t) = v(r_{01} = 0, t)$ gilt. Man hätte dann nur einen einzigen Wert für Γ , so daß trivialerweise $\langle \Gamma \rangle = 1/\langle 1/\Gamma \rangle$ und somit $V(t) = 1$ gelten würde. Für eine Verteilung von Sprungraten ist dagegen das Produkt $\langle \Gamma \rangle \langle 1/\Gamma \rangle$ größer als eins. Dies kann für eine bimodale Verteilung der Raten Γ_1 und Γ_2 , gewichtet mit a_1 bzw. a_2 , leicht nachvollzogen werden. Eine einfache Rechnung ergibt $V(t) = 1 + (a_1 a_2)(\Gamma_1 - \Gamma_2)/(\Gamma_1 \Gamma_2)$, was für eine bimodale Verteilung strikt größer als eins ist. Für stärker ausgeprägte dynamische Heterogenitäten, d.h. für eine breitere Verteilung der Raten Γ , steigt $V(t)$ weiter an. Somit ist $V(t \rightarrow 0)$ ein direktes Maß für dynamische Heterogenitäten.

Für den entgegengesetzten Grenzfall $t \rightarrow \infty$ ist ein Teilchen mit $r_{01} = 0$ möglicherweise zu seiner Ausgangsposition zurückgekehrt. Dies bedeutet, daß die Bedingung $r_{01} = 0$ kein besonderes Auswahlkriterium für langsame Teilchen mehr ist. Es ist daher $V(t \rightarrow \infty) = 1$

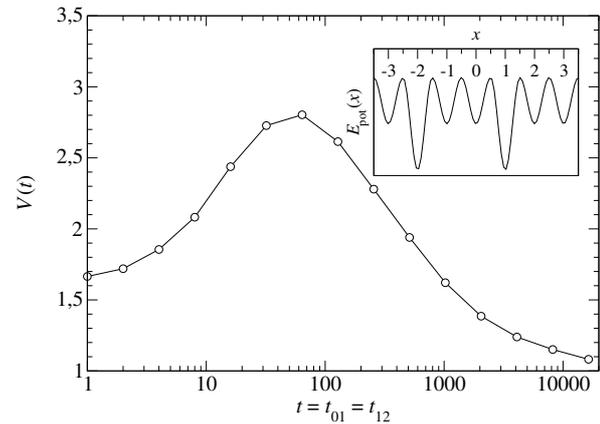


Abbildung 4.4: $V(t)$ einer Monte-Carlo-Simulation des *random trap* Modells. Das Potential ist in dem kleinen Ausschnitt skizziert.

zu erwarten. Zwar hängt das genaue zeitliche Verhalten der Größe $V(t)$ von vielen Details des Modells ab, wie etwa der Anzahl benachbarter Potentialmulden, jedoch gelten diese Grenzwerte generell.

Abb. 4.4 gibt die Ergebnisse für $V(t)$ einer Monte-Carlo-Simulation des *random trap* Modells wieder. Der Simulation liegen zwei Fluchtraten zugrunde, die durch $a_1 = 0,035$, $a_2 = 0,965$, $\Gamma_1 = 0,005$ und $\Gamma_2 = 0,1$ charakterisiert sind. Für diese spezielle Parameterwahl ist das Produkt $\langle \Gamma \rangle \langle 1/\Gamma \rangle = 1,61$. Wie man sieht, bestätigen die numerischen Daten die theoretischen Vorhersagen für das Grenzverhalten bei kurzen bzw. langen Zeiten. Interessanterweise zeigt $V(t)$ ein Maximum. Qualitativ bedeutet dies, daß auf der Zeitskala des Maximums die dynamischen Heterogenitäten am stärksten ausgeprägt sind. Eine genauere Diskussion dieses Verhaltens liegt jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

4.4 Ergebnisse der MD-Simulationen

4.4.1 Bisherige Erkenntnisse

Eine der Beobachtungen in Kapitel 3 sowie [45, 61, 78] ist, daß die Ionendynamik in Alkalisilikatgläsern sich unterteilen läßt in lokale Vibrationen und Sprünge zwischen benachbarten Plätzen. Die VAN-HOVE-Selbstkorrelationsfunktion des untersuchten Systems für Lithium zeigt ein stark ausgeprägtes Maximum bei $d_0 \approx 2,6 \text{ \AA}$, das durch ein Minimum bei etwa $1,5 \text{ \AA}$ vom Maximum am Ursprung abgetrennt ist. Dies läßt darauf schließen, daß in der Glasmatrix definierte Lithiumplätze im Abstand von $2,6 \text{ \AA}$ vorliegen, die jeweils durch einen Sattel voneinander getrennt sind.

Darüberhinaus wurde gezeigt, daß die zeitliche Ableitung $w(t)$ des mittleren Verschiebungswertes für $t > 1 \text{ ps}$ durch langreichweitige Dynamik dominiert wird, d.h. $|\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)| \geq 1,5 \text{ \AA}$. Die Funktion $w(t)$ zeigt bei tiefen Temperaturen auch für $t > 1 \text{ ps}$ noch eine ausgeprägte Zeitabhängigkeit. Dies zeigt, daß hier Hin- und Rückkorrelationen für die langreichweitige Dynamik bedeutend sind. Die Zeitskala, auf der die langreichweitigen dynamischen Prozesse ablaufen, ist diejenige, auf der die inkohärente Streufunktion $S(q_{\max}, t)$ abfällt (siehe Abb. 3.11).

4.4.2 Hin- und Rückdynamik

Eine quantitative Analyse der Hin- und Rückdynamik ist auf Basis des ersten Moments $\bar{r}(r_{01})$ möglich. In Abb. 4.5 sind die Ergebnisse für einen festen Wert $t_{01} = 102,4 \text{ ps}$ und verschiedene t_{12} für die Temperatur $T = 750 \text{ K}$ dargestellt. Für große Werte von r_{01} wird die Statistik dieser Kurven leider sehr schlecht, da hier nur wenige Teilchen beitragen. Dieses Problem nimmt für kurze t_{01} und/oder lange t_{12} zu. Daher beschränken sich die Abbildungen 4.5 bis 4.7 auf den Bereich mit vernünftigem Signal-Rausch-Verhältnis, soweit sich dies anhand des Kurvenverlaufs abschätzen läßt.

Qualitativ ähneln die Kurven denen in Abb. 4.3. Für kleine r_{01} entspricht das Verhalten dem in einem harmonischen Potential, wie sich an der guten Übereinstimmung mit der gepunkteten Linie für $\bar{r}(r_{01}) = -(1/2)r_{01}$ erkennen läßt. Das sich für größere r_{01} anschließende nichtmonotone Verhalten ist auf das Vorhandensein eines Sattelpunkts zwischen benachbarten Lithiumplätzen zurückzuführen. Abb. 4.5 zeigt deutlich, daß der Anteil

der Hin- und Rückdynamik mit t_{12} zunimmt. Dies entspricht den theoretischen Vorhersagen.

Es fällt auf, daß die Funktion $\bar{r}(r_{01})$ für die beiden größten Werte von t_{12} für $r_{01} > d_0 \approx 2,6 \text{ \AA}$ weiter abfällt. Dies bedeutet, daß die rückziehenden Effekte stärker werden, wenn im Zeitintervall t_{01} ein Sprung in die übernächste Nachbarschaftsschale erfolgt. Diese Beobachtung geht über ein Szenario hinaus, das nur auf Hin- und Rücksprüngen zwischen benachbarten Plätzen aufbaut.

Von besonderem Interesse ist die Abhängigkeit von der Länge des Zeitintervalls t_{01} , die bereits für das Potential mit alternierenden Barrieren diskutiert wurde. Da das Hauptaugenmerk auf der korrelierten Hin- und Rückdynamik zwischen Nachbarplätzen liegen soll, befindet sich die Größe $\bar{r}(d_0)$ im Fokus des Interesses, die die Dynamik eines Teilchens im Anschluß an einen Sprung über die nächste Nachbardistanz im ersten Zeitintervall charakterisiert. Für t_{12} wird ein großer konstanter Wert gewählt ($t_{12} = 4,1 \text{ ns}$ für $T = 640 \text{ K}$). Die Vergleichbarkeit verschiedener Temperaturen wird sichergestellt, indem der jeweilige Wert für t_{12} proportional zur reziproken Diffusionskonstanten gewählt wird. Auf diese Weise kommt man zu $t_{12} = 26 \text{ ps}$ für $T = 1240 \text{ K}$, $t_{12} = 102 \text{ ps}$ für $T = 980 \text{ K}$, $t_{12} = 0,8 \text{ ns}$ für $T = 750 \text{ K}$ und $t_{12} = 2,0 \text{ ns}$ für $T = 700 \text{ K}$. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.6 dargestellt. Für lange Zeiten t_{01} wird der rückziehende Effekt offensichtlich deutlich kleiner. Dies stimmt mit der theoretischen Vorhersage für das Potential mit alternierenden Barrieren überein. Der Kurzzeitgrenzwert von $\bar{r}(d_0) = -1,3 \text{ \AA}$ wird nur für die tiefste Temperatur $T = 640 \text{ K}$ näherungsweise erreicht.

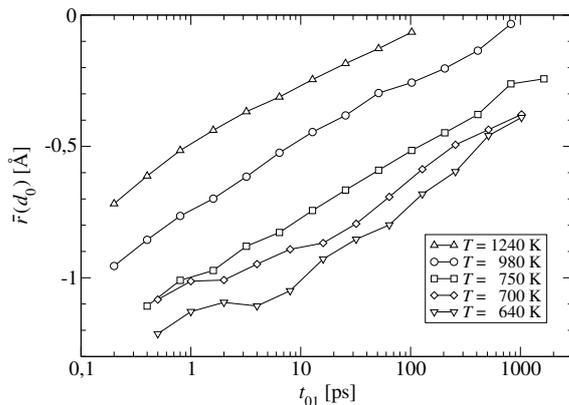


Abbildung 4.6: Das erste Moment $\bar{r}(d_0 = 2,6 \text{ \AA})$ in Abhängigkeit von t_{01} . Der Wert von t_{12} wurde für jede Temperatur proportional zur reziproken Diffusionskonstanten gewählt.

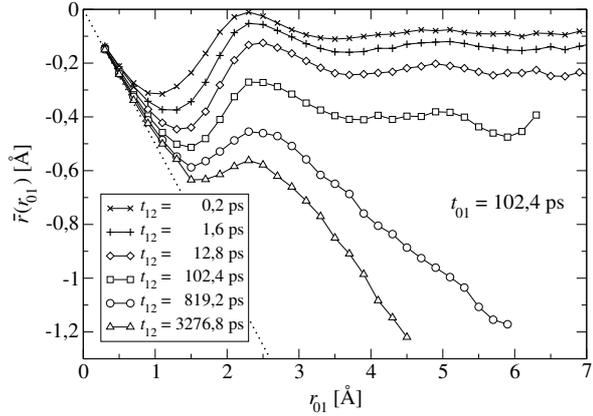


Abbildung 4.5: Das erste Moment $\bar{r}(r_{01})$ für $t_{01} = 102,4 \text{ ps}$ und verschiedene t_{12} bei $T = 750 \text{ K}$. Die gepunktete Linie markiert $\bar{r}(r_{01}) = -(1/2)r_{01}$.

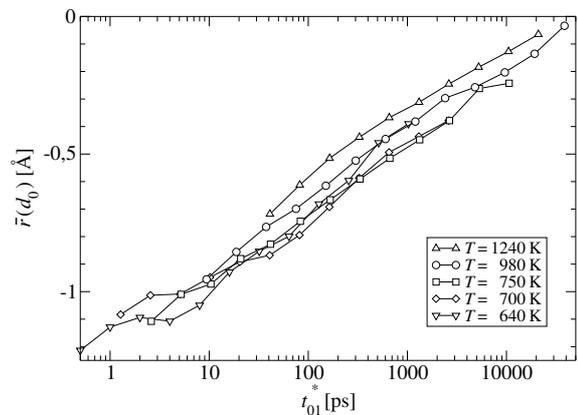


Abbildung 4.7: Das erste Moment $\bar{r}(d_0 = 2,6 \text{ \AA})$ in Abhängigkeit von t_{01}^* . Im Vergleich zu Abb. 4.6 wurde die Zeitachse skaliert: $t_{01}^* = (D(T)/D(T = 640 \text{ K}))t_{01}$.

Interessanterweise hält die Abhängigkeit der Funktion $\bar{r}(d_0)$ von t_{01} über mehrere Dekaden an. Dies zeigt, daß die Lithiumionen eine breite Barrierenverteilung wahrnehmen.

Für einen festen Wert t_{01} nimmt die Relevanz korrelierter Hin- und Rückdynamik mit sinkender Temperatur zu. Nach dem bisherigen Stand der Diskussion ist mit der Dispersion entsprechend Gl. (4.2) der Kurzzeitgrenzwert $t_{01} \approx 1$ ps verbunden. Da für $t_{01} > 1$ ps langreichweitige Prozesse relevant werden, sollte $t_{01} = 1$ ps als untere Grenze in Gl. (4.2) gewählt werden. Überprüft man dies beispielsweise für $T = 750$ K, so erhält man $\bar{r}(d_0) = -1 \text{ \AA}$, was nach Gl. (4.2) $w((t \rightarrow \infty)/w(1 \text{ ps})) = 0,23$ entspricht. Dies paßt zu dem in Abb. 3.19 abgelesenen Wert von 0,2. Da Gl. (4.2) einem strikten Hüpfmodell entspringt, kann man keine exakte Übereinstimmung der beiden Werte erwarten. Da von den hier gezeigten Temperaturen nur die mit $T \leq 750$ K in die Nähe des Grenzwertes von $\bar{r}(d_0) = -1,3 \text{ \AA}$ kommen, sind die zurückziehenden Effekte und die daraus resultierende Dispersion im mittleren Verschiebungsquadrat nur für diese tiefen Temperaturen relevant.

In Abb. 4.7 sind alle $\bar{r}(d_0)$ -Kurven als Funktion von t_{01}^* dargestellt, d.h. um einen Faktor $D(T)/D(T = 640 \text{ K})$ skaliert. Im Rahmen der statistischen Ungenauigkeiten läßt sich eine Übereinstimmung feststellen, insbesondere für die drei tiefsten Temperaturen. D.h. auch für so eine komplizierte Größe wie korrelierte Hin- und Rückdynamik beobachtet man Zeit-Temperatur-Superposition.

4.4.3 Dynamische Heterogenitäten

Schließlich sollen die Ergebnisse für das zweite Moment präsentiert werden. In Abb. 4.8 ist $v(r_{01})$ bei der Temperatur $T = 750$ K für verschiedene Zeiten $t_{01} = t_{12}$ dargestellt. Man kann klar zwischen zwei verschiedenen Bereichen unterscheiden, zwischen denen bei etwa $r_{01} \approx 2 \text{ \AA}$ zu trennen ist. Für $r_{01} \ll 2 \text{ \AA}$ ist das zweite Moment $v(r_{01})$ deutlich kleiner als für $r_{01} \geq 2 \text{ \AA}$. Wie bereits diskutiert wurde, ist dies ein deutliches Zeichen für dynamische Heterogenitäten. Nach einem Sprung über 2 \AA hat ein Ion im wesentlichen den Sattel überwunden und ist bereits auf dem nächsten Platz. Das bedeutet, ein Teilchen, das den lokalen Sattel überquert hat, ist im darauffolgenden Zeitintervall deutlich schneller. Ausgehend von $r_{01} = d_0$ nimmt das zweite Moment $v(r_{01})$ mit steigendem r_{01} weiter zu, al-

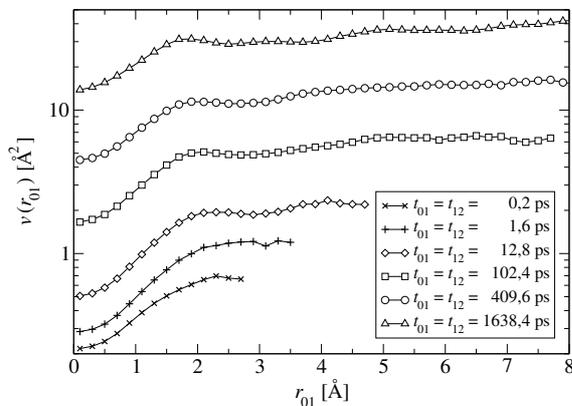


Abbildung 4.8: $v(r_{01})$ bei $T = 750$ K für verschiedene Zeiten $t_{01} = t_{12}$.

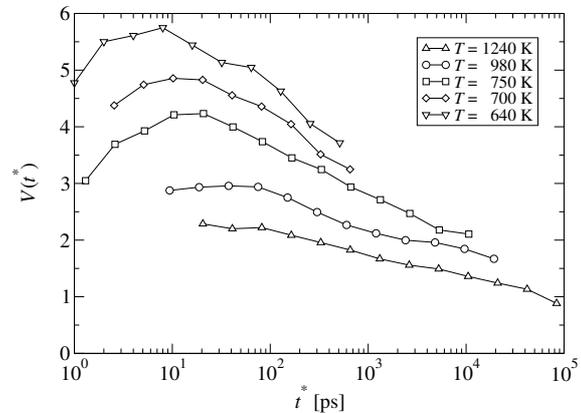


Abbildung 4.9: $V(t^*) = v(d_0)/v(0)$ bei verschiedenen Temperaturen unter Verwendung einer skalierten Zeitachse.

lerdings ist dieser weitere Anstieg deutlich schwächer. Diese Beobachtung würde zu einer lediglich schwachen räumlichen Korrelation der Ionenplätze mit vergleichbarer Mobilität passen. Insbesondere widerspricht sie einem Szenario kompakter Bereiche mit jeweils anderer Mobilität der Ionen. In diesem Fall würde ein Teilchen, das im ersten Zeitintervall zwei Sprünge absolviert hat, im Mittel zu einem schnelleren Bereich gehören als eines, das im ersten Zeitintervall nur einmal gesprungen ist. Dieser Unterschied wäre im mittleren Verschiebungsquadrat während des zweiten Zeitintervalls sichtbar, da sich Teilchen in schnelleren Regionen im Mittel auch im zweiten Zeitintervall weiter bewegen sollten. Dies würde zu einem starken Anstieg des zweiten Moments $v(r_{01})$ über den nächsten Nachbarabstand d_0 hinaus führen.

Um die Zeit- und die Temperaturabhängigkeit genauer zu untersuchen, wurde die Größe $V(t) = v(d_0)/v(0)$ in Abhängigkeit von $t = t_{01} = t_{12}$ für verschiedene Temperaturen berechnet. $V(t)$ ist ein direktes Maß für dynamische Heterogenitäten auf der Längenskala des nächsten Nachbarabstands. Um die verschiedenen Temperaturen besser vergleichen zu können, wurden erneut alle Zeiten mit dem Faktor $D(t)/D(T = 640 \text{ K})$ skaliert. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.9 dargestellt. Man sieht deutlich, wie sich das Ausmaß dynamischer Heterogenitäten mit sinkender Temperatur vergrößert. Das bedeutet, daß auf der Ebene dynamischer Heterogenitäten das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip nicht gilt. Bei der tiefsten Temperatur $T = 640 \text{ K}$ erhält man ein Maximum von $V(t) \approx 5,5$. Diese Zahl impliziert, daß das mittlere Verschiebungsquadrat eines Teilchens im zweiten Zeitintervall 5,5 Mal größer ist, wenn es im ersten Zeitintervall einen Sprung vollführt hat, verglichen mit einem Teilchen, das sich nach der Zeit t_{01} noch am initialen Platz befindet.

4.5 Ergebnisdiskussion

In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie mit Dreizeitenkorrelationsfunktionen modellfreie Informationen über das Wesen und die Natur der komplexen Ionendynamik erlangt werden können. Die Hin- und Rückdynamik wird durch das erste Moment der bedingten Dreizeitenwahrscheinlichkeitsfunktion charakterisiert, die dynamischen Heterogenitäten durch ihr zweites Moment. Die wichtigsten Ergebnisse sind:

1. Die langreichweitigen Rückkorrelationen über den nächsten Nachbarabstand hinaus,
2. der allmähliche Rückgang der Rückkorrelationen mit zunehmender Länge t_{01} des ersten Zeitintervalls,
3. das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip für die korrelierte Hin- und Rückdynamik,
4. die ausgeprägten dynamischen Heterogenitäten bei tiefen Temperaturen und
5. das Fehlen von Zeit-Temperatur-Superposition für dynamische Heterogenitäten.

Diese Ergebnisse sollen nun hier eingehend diskutiert werden.

In Ionenleitern bei tiefen Temperaturen liefert das näherungsweise unbewegliche Netzwerk den Ionen ein pseudoexternes Feld. Infolgedessen wurden einige Versuche unternommen die Ionendynamik mit Hilfe einfacher Gittermodelle zu modellieren, wie dem *random barrier* Modell oder dem *random energy* Modell [7, 23]. In diesen Modellen sind ebenfalls

langreichweitige Rückkorrelationen enthalten. Nur in einfachen Modellen wie dem *alternate barrier* Modell (siehe Abschnitt 4.3.3) sind Hin- und Rücksprünge auf den nächsten Nachbarabstand beschränkt. Der Grund für die weitreichenden Rückkorrelationen erschließt sich intuitiv: Die Ionen suchen nach einfach zugänglichen Pfaden. Insbesondere bei tiefen Temperaturen können sich die Ionen eher entlang dieser Pfade bewegen. Nur für lange Zeiten ist es möglich, solche Pfade zu verlassen. Diese Vorstellung ist konsistent mit Perkolationsansätzen, die erfolgreich zur Beschreibung der Ionendynamik im *random barrier* Modell sowie im *random energy* Modell herangezogen wurden [23, 77].

Es könnte interessant sein, dieses Szenario mit dem unterkühlter Flüssigkeiten zu vergleichen. Dort bewegen sich alle Teilchen auf derselben Zeitskala. Ein pseudoexternes Feld existiert nicht. Die Komplexität der Dynamik rührt von der Notwendigkeit einer kooperativen Dynamik der stark miteinander interagierenden Teilchen her. Ein einfaches Bild hiervon wäre, sich ein einzelnes Teilchen lokalisiert in einem Käfig vorzustellen, der durch die umgebenden Teilchen gebildet wird. Dem lokalen Käfig zu entkommen und im nächsten Käfig wieder eingefangen zu werden, ist der in diesem Szenario relevante Relaxationsprozess. In diesem Fall ist das erste Moment $\bar{r}(r_{01})$ für größere Werte von r_{01} als dem typischen nächsten Nachbarabstand konstant [18], da nach Verlassen des Ausgangskäfigs keine signifikante Erinnerung mehr an diesen besteht. Die Abhängigkeit von r_{01} des ersten Moments $\bar{r}(r_{01})$ für $r_{01} > d_0$ zeigt, daß dieses einfache Bild eines Käfigs für die Ionendynamik nicht anwendbar ist. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt könnte in der statisch ungeordneten Energielandschaft fester Ionenleiter liegen, die zu einer deutlichen Reduktion der Vielteilchenkorrelationen führt, so daß Käfigen, die durch Ionen in der Umgebung gebildet werden, weniger Bedeutung zufällt. Alternativ könnte man argumentieren, daß das Vorhandensein langreichweitiger COULOMB-Kräfte zu langreichweitigen Rückkorrelationen führt. Dieser Aspekt bedarf weiterhin der Klärung.

Beim *alternate barrier* Modell spiegelt die Abhängigkeit von t_{01} des ersten Moments $\bar{r}(r_{01})$ die Höhe der tiefsten und der höchsten relevanten Barriere im System wider. Auf der Zeitskala, auf der die höchste relevante Barriere überquert wird, sollte keine Hin- und Rückdynamik sichtbar sein. Tatsächlich läßt sich in Abb. 4.6 für $T = 750$ K erkennen, daß die Rückkorrelationen für $t_{01} \approx 1$ ns klein werden. Die Relaxationszeit, d.h. die Zeit, in der die inkohärente Streufunktion $S(q_{\max}, t)$ abfällt, ist von gleicher Größenordnung. Im *alternate barrier* Modell erwartet man im Gegensatz zu den numerischen Daten im Bereich $1/\Gamma_2 < t_{01} < 1/\Gamma_1$ einen linearen Zusammenhang zwischen $\bar{r}(d_0)$ und t_{01} . Dies zeigt, daß das hier behandelte Lithiumsilikatsystem im Gegensatz zum *alternate barrier* Modell über eine breite Verteilung relevanter Barrieren verfügt. Darüberhinaus ist in Abb. 4.6 kein Grenzwert für kurze Zeiten auszumachen. Stattdessen fällt $\bar{r}(d_0)$ auch für die kürzesten analysierten Zeiten weiter ab. Daraus läßt sich das Vorhandensein von Übergängen mit sehr niedrigen Sätteln oder möglicherweise auf breite anharmonische Potentiale schließen, die schon auf der Zeitskala einiger hundert Femtosekunden relevant sind.

Das *alternate barrier* Modell unterscheidet sich noch in einem weiteren Punkt vom Lithiumsilikatsystem. Beim *alternate barrier* Modell ist die typische Sprungzeit von der Größenordnung $1/\Gamma_1$. Man kann zeigen, daß zum einen der Abfall von $w(t)$ auf dieser Zeitskala am stärksten ist, und daß zum anderen $S(q = 2\pi, t \approx 1/\Gamma_1)$ bereits deutlich kleiner als eins ist. Dagegen ist im Lithiumsilikatsystem beispielsweise bei $T = 640$ K der Abfall von $w(t)$, der auf langreichweitige Prozesse zurückzuführen ist, am stärksten im Bereich von Pi-

kosekunden, wo allerdings $S(q_{\max}, t)$ noch sehr nah am Wert des Kurzzeitplateaus ist. Diese Diskrepanz könnte durch die Einführung einer zusätzlichen Streuung der Platzenergien gelindert werden. Dadurch würde der Abfall der inkohärenten Streufunktion $S(q_{\max}, t)$ zu Zeiten der Größenordnung $1/\Gamma_2$ verschoben. Qualitativ bedeutet dies, daß die Kurzzeitdynamik in asymmetrischen Doppelmuldenpotentialen stattfindet. Es bleibt die Frage, ob dieses Szenario auch für das Lithiumsilikat in Frage kommt, ob also schnelle Hin- und Rücksprünge in asymmetrischen Doppelmuldenpotentialen möglich sind. Ein anderes Szenario, um die beschriebene Diskrepanz auszuräumen, wird weiter unten besprochen.

In [53] wurden für Natriumsilikat bei $T = 2000$ K keine Rückkorrelationen beobachtet. Dies paßt zu den experimentellen Daten für Natriumsilikatgläser, wonach die Dispersion erst bei $T \approx 1000$ K einsetzt [84]. Für das hier besprochene Lithiumsilikatsystem verschwindet die Dispersion bei einer ähnlichen Temperatur. Dies zeigt sich in einer sehr kleinen Zeitabhängigkeit von $w(t > 1 \text{ ps})$ bei $T = 980$ K (siehe Abb. 3.19). Trotzdem ist bereits diese schwache Rückkorrelation in Abb. 4.6 deutlich sichtbar. Es wird weiter unten noch diskutiert werden, daß diese Rückkorrelationen auf einige wenige Ionen zurückzuführen sind. Es ist daher möglich, daß einer weniger detaillierten Analyse diese Rückkorrelationen entgehen.

Die zumindest näherungsweise Erfüllung des Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzips in Abb. 4.6 bedeutet, daß die zurückziehenden Effekte unverändert bleiben, wenn man die verschiedenen Temperaturen auf entsprechend justierten Zeitskalen betrachtet. Man beachte, daß diese Aussage über die bisherigen Erkenntnisse bezüglich der Zeit-Temperatur-Superposition des mittleren Verschiebungsquadrats hinausgeht. Wie bereits gesagt wurde, ist letztere Größe nur mit dem Grenzwert für $t_{01} \rightarrow 0$ mit $\bar{r}(r_{01})$ verbunden. Die Zeit-Temperatur-Superposition in Abb. 4.6 könnte zur Unterscheidung zwischen verschiedenen Modellen der Ionendynamik beitragen.

Die deutlichen Heterogenitäten, charakterisiert durch das zweite Moment, sind in Einklang mit der oben angesprochenen breiten Verteilung relevanter Barrieren. Tatsächlich kompliziert eine solche Verteilung die Interpretation der Dispersion $w(t \rightarrow \infty)/w(0)$ im Hinblick auf korrelierte Hin- und Rücksprünge. Dies sei veranschaulicht am einfachen Fall zweier zeitweise benachbarter unterschiedlich schneller Ionensorten mit Sprungraten $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$, die mit den Wahrscheinlichkeiten p_1 bzw. p_2 auftreten. Denkt man an eine logarithmische GAUSS-Verteilung der Sprungraten, sollte $p_1 > p_2$ gewählt werden. Damit sowie mit Gl. (4.2) erhält man:

$$\frac{w(t \rightarrow \infty)}{w(t \rightarrow 0)} = \frac{1}{2} + \frac{1}{d_0} \frac{p_1 \Gamma_1 \bar{r}_1 + p_2 \Gamma_2 \bar{r}_2}{p_1 \Gamma_1 + p_2 \Gamma_2}. \quad (4.9)$$

Die Sprungwahrscheinlichkeit eines Teilchens der Spezies i während des kurzen Zeitintervalls t_{01} ist proportional zu seiner Sprungrate und zur Wahrscheinlichkeit seines Auftretens, was durch die Terme $p_i \Gamma_i$ berücksichtigt wird. Innerhalb der angesprochenen Grenzen und unter der Annahme, daß $|\bar{r}_1|$ nicht viel kleiner oder größer als $|\bar{r}_2|$ ist, kann man folgende Näherung für Gl. (4.9) machen:

$$\frac{w(t \rightarrow \infty)}{w(t \rightarrow 0)} \approx \frac{1}{2} + \frac{|\bar{r}_1|}{d_0}. \quad (4.10)$$

Dieses Ergebnis besagt, daß die Dispersion in hohem Maße durch die Rücksprüngeigenschaften der schnellen Spezies bestimmt wird. Man kann daher nicht ohne weiteres von der

Dispersion des mittleren Verschiebungsquadrats auf die mittleren Rücksprungeigenschaften aller Ionen (hier ausgedrückt durch $[p_1\bar{r}_1 + p_2\bar{r}_2]/d_0$) schließen.

Diese Erkenntnis eröffnet eine andere Erklärung für die sehr verschiedenen Zeitskalen, auf denen der Abfall der Funktion $w(t)$ maximal ist (Pikosekunden), bzw. die inkohärente Streufunktion $S(q_{\max}, t)$ abfällt (Nanosekunden). Einige wenige schnelle Ionen mit signifikanter Hin- und Rückkorrelation können die Zeitabhängigkeit der Größe $w(t)$ dominieren, tragen aber kaum zur inkohärenten Streufunktion $S(q_{\max}, t)$ bei. Tatsächlich beobachtet man für das *random energy* Modell, daß die Hin- und Rückkorrelationen für die schnellsten Teilchen am stärksten sind. Ob dieses Szenario oder die zuvor diskutierte energetische Unordnung den Effekt der unterschiedlichen Zeitabhängigkeiten von $w(t)$ und $S(q_{\max}, t)$ dominiert, bedarf weiterer Klärung.

Es wurde gezeigt, daß das Ausmaß an Heterogenitäten temperaturabhängig ist. Im Gegensatz dazu erfüllt die inkohärente Streufunktion $S(q_{\max}, t)$ das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip. Die gleichen Beobachtungen wurden auch für glasbildende Flüssigkeiten gemacht [19]. Für solche Systeme spiegelt sich im nichtexponentiellen Verhalten von $S(q_{\max}, t)$ die breite Verteilung der Relaxationszeiten wider. Daher könnte man annehmen, daß der KWW-Exponent β mit einem zunehmenden Maß an Heterogenität abnimmt. Die Erklärung, warum dies nicht der Fall ist, steht noch aus.

Es ist interessant, den hier gezeigten Ansatz mit dem von HABASAKI und HIWATARI zu vergleichen [37]. Diese haben für das gleiche System bei $T = 700$ K die Verteilung der Verschiebungsquadrate aller Teilchen während einer Nanosekunde berechnet. Sie beobachten eine große Varianz, was eine Verteilung der Relaxationszeiten nahelegt. Dieses Ergebnis stimmt qualitativ mit den hier gezeigten Resultaten überein. Ein Vorteil des hier dargestellten Ansatzes ist, daß durch die Untersuchung der Abhängigkeit von r_{01} auch Informationen über die vorliegenden Längenskalen zugänglich sind. Darüberhinaus besitzt der Wert von $V(t \rightarrow 0)$ eine direkte Bedeutung bezüglich der Ratenverteilung.

Nachdem nun viele verschiedene Größen der komplexen Ionendynamik bestimmt und quantitativ untersucht wurden, wäre es von Interesse, diese mit mikroskopischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Sauerstoffverteilung um die Lithiumionen in Bezug zu setzen, um zu untersuchen, ob vor allem die Wechselwirkung der Ionen untereinander oder die Wechselwirkung mit dem umgebenden Netzwerk der Grund für die bisherigen Beobachtungen ist.

Kapitel 5

Mikroskopische Untersuchung der Sprungdynamik

5.1 Einführung

In den vorangegangenen Kapiteln wurde mehrfach angesprochen, daß die untersuchten Lithiumsilikatgläser unterhalb der Glasübergangstemperatur keine langreichweitige Sauerstoff- oder Siliziumdynamik aufweisen. Die Struktur des Silikatgerüsts ist eingefroren. Innerhalb dieser festen Struktur vollführen die Sauerstoff- und Siliziumatome Schwingungen um ihre Ruhelage. Obwohl diese Schwingungsdynamik lokal begrenzt ist, ist nicht auszuschließen, daß sie einen nicht zu unterschätzenden Einfluß auf die Lithiumdynamik hat.

Zur Berechnung der Aktivierungsenergie der Kationenbewegung in Alkalisilikatgläsern interpretierten ANDERSON und STUART diese als Summe des Energiebeitrags E_b zur Überwindung der elektrostatischen Kräfte auf dem Ausgangsplatz und des Energiebeitrags E_s zum Öffnen eines Weges durch das Silikatgerüst zu einem benachbarten freien Platz [2]. Hieraus ist das bekannte Bild der Ionenbewegung von MARTIN und ANGELL entstanden [50, 62], das in leicht veränderter Form in Abb. 5.1 dargestellt ist. Da beide Vorgänge eine Interaktion der Alkalispezies mit Sauerstoff beinhalten, würde es nicht verwundern, wenn die lokale Sauerstoffdynamik einen deutlichen Einfluß auf diese beiden Beiträge zur Aktivierungsenergie der Sprungdynamik der Kationen ausüben würde.

Daß die Schwingungsdynamik des Sauerstoffs die Dynamik der Alkalikationen erheblich beeinflusst, ist ebenfalls aus MD-Simulationen von ANGELL *et al.* ersichtlich. Diese haben bei einem Natriumsilikatsystem die Sauerstoffmasse verzehnfacht, um dessen Schwingungsfrequenz zu verringern [3]. Das Resultat ist ein deutlicher Rückgang des mittleren

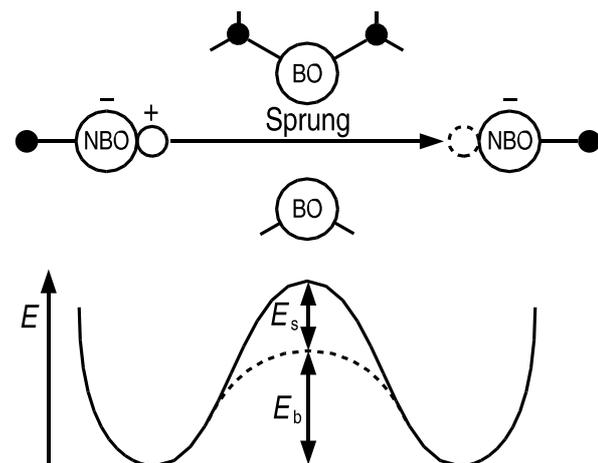


Abbildung 5.1: Visualisierung des ANDERSON-STUART-Modells [2, 50, 62].

Verschiebungsquadrats der Natriumionen. Eine starke Verlangsamung der Ionendynamik beobachten auch HABASAKI *et al.*, die ein Lithiumsilikatsystem mit immobilisiertem Sauerstoff simulieren [39]. Ähnlich sind auch SUNYER *et al.* bei der Simulation eines Natriumsilikatsystems vorgegangen [80]. Dabei haben sie die Sauerstoff- und Siliziummasse mit einem Faktor μ skaliert. Für $\mu \rightarrow \infty$ ist dies gleichbedeutend mit der Immobilisation des Netzwerks. Sie beobachten bei einer Zunahme des Faktors μ für gleiche Zeiten eine Abnahme des mittleren Verschiebungsquadrats der Natriumionen. Darüberhinaus begründen sie die abnehmende Mobilität der Ionen damit, daß bei steigendem μ die Überlappung der vibratorischen Zustandsdichte zwischen Natrium- und Netzwerkdynamik abnimmt.

Neben den Fragen, ob ein Alkaliion die anziehenden Kräfte an seinem Ausgangsplatz überwinden kann und ob es sich einen Weg durch das Silikatnetzwerk zu einem anderen Platz bahnen kann, ist für das Zustandekommen eines Sprungs natürlich überaus wichtig, ob sich überhaupt ein freier Platz in Reichweite des Alkaliions befindet. Diese Frage gewinnt insbesondere dann an Bedeutung, wenn die Anzahldichten der Ionen und der Ionenplätze annähernd gleich groß und daher die meisten Plätze besetzt sind. Die in einem Lithiumsilikatsystem vorhandenen Plätze wurden von LAMMERT sowie HABASAKI *et al.* mit unterschiedlichen Verfahren identifiziert [38, 58]. Sie finden, daß etwa 97 % [58] bzw. 92 % [38] der vorhandenen Lithiumplätze besetzt sind. Es ist daher davon auszugehen, daß sich in der Nähe der meisten Lithiumionen kein freier Platz befindet. Diese Ionen sind darauf angewiesen, daß zunächst ein benachbartes Ion einen Sprung vollführt, bevor sie auf den dann freigewordenen Platz springen können. Für einen makroskopischen Ladungstransport ist daher ein kooperativer Sprungmechanismus notwendig, bei dem die Sprünge aufeinander folgen. Solche korreliert aufeinanderfolgenden Sprünge sind von CORMACK *et al.* in einem Natriumsilikatsystem beobachtet worden [14]. Für verschiedene Lithiumsilikatsysteme finden HABASAKI *et al.* korreliert aufeinanderfolgende Sprünge insbesondere für Ionen mit hoher Mobilität [32–35]. Sie begründen dies damit, daß ein auf einen initialen Sprung folgender Sprung den freiwerdenden Ionenplatz schnell wieder besetzt und somit einen korrelierten Rücksprung des initial gesprungenen Ions unterbindet. Es handelt sich somit um einen essentiellen Mechanismus, um die starken Rückkorrelationen der Ionen im Glasnetzwerk zu überwinden und langreichweitige Diffusion der Ionen zu ermöglichen.

Wie schon erwähnt, ist das vornehmliche Ziel dieses Kapitels, mögliche Zusammenhänge zwischen Netzwerk- und Ionendynamik zu untersuchen. Allerdings ist in diesem Zusammenhang der Einfluß der Netzwerkstruktur nicht zu vernachlässigen. Für das Auftreten korreliert aufeinanderfolgender Sprünge ist entscheidend, daß das Glasnetzwerk hierfür hochdimensionale Sprungpfade zur Verfügung stellt [35]. Um besser zu verstehen, wie die Ionendynamik durch das Netzwerk beeinflusst wird, kann es daher hilfreich sein, auch diesen Aspekt zu berücksichtigen.

5.2 Simulationen mit einem künstlich immobilisierten Silikatnetzwerk

Um den Einfluß der Netzwerkdynamik auf die Lithiumdynamik sichtbar zu machen, wurden MD-Simulationen mit einer modifizierten Version des Programms „Moldy“ durchgeführt. Diese appliziert den Algorithmus (2.4) nur für eine oder mehrere ausgesuchte Teilchenspe-

zies und hält die Positionen der anderen Teilchen konstant. So ist es beispielsweise möglich, die Lithiumdynamik in einem künstlich immobilisierten Glasnetzwerk zu simulieren. Ebenso kann die Lithiumdynamik studiert werden, wenn nur Silizium oder nur Sauerstoff unbeweglich ist.

5.2.1 Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten

Für all diese Fälle wurden bei verschiedenen Temperaturen Lithiumtrajektorien erstellt. Hieraus wurde jeweils das mittlere Verschiebungsquadrat und mit Hilfe von Gl. (3.7) der Diffusionskoeffizient bestimmt. Abb. 5.2 zeigt die resultierenden Daten in einer ARRHENIUS-Darstellung. Die Aktivierungsenergie wird von $E_a = 0,58$ eV beim vollständig mobilen Netzwerk über das Netzwerk mit immobilisiertem Silizium bzw. immobilisiertem Sauerstoff bis zu $E_a = 0,98$ eV beim vollkommen immobilisierten Netzwerk sukzessive erhöht. Bemerkenswert ist, daß unterhalb der Glasübergangstemperatur der Lithiumdiffusionskoeffizient für das Szenario mit immobilisiertem Sauerstoff fast bis auf den Wert für das vollständig unbewegliche Netzwerk abfällt. In jedem Fall scheint es so, daß der Sauerstoff gegenüber dem Silizium den eindeutig größeren Einfluß auf die Lithiumdynamik ausübt. Da es insbesondere der Sauerstoff ist, der in direkten Kontakt mit dem Lithium tritt, verwundert dies nicht.

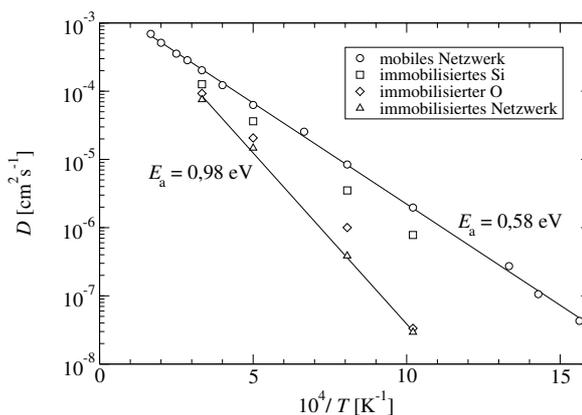


Abbildung 5.2: Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Lithiumdiffusionskoeffizienten D verschiedener Szenarien künstlich immobilisierter Spezies im Glasnetzwerk.

5.2.2 Vergleich von Rückkorrelationen

In Abschnitt 4.2.2 wurde das erste Moment $\bar{r}(r_{01})$ der bedingten Wahrscheinlichkeit $p(r_{12}|r_{01})$ erläutert, daß sich ein Ion, nachdem es im ersten Zeitintervall die Strecke r_{01} zurückgelegt hat, im darauffolgenden zweiten Zeitintervall um r_{12} parallel dazu weiterbewegt. Ein negativer Wert ist ein direktes Maß für die Relevanz von Rückkorrelationen. Die Funktion $\bar{r}(r_{01})$ wurde sowohl für den Fall des immobilisierten Netzwerks wie auch für das bewegliche Netzwerk bei der Temperatur $T = 980$ K für verschiedene Zeitintervalle t_{12} bestimmt. Das erste Zeitintervall $t_{01} = 2,56$ ps wurde so kurz gewählt, daß innerhalb dieser Zeit möglichst kein Sprung in die zweite Nachbarschaftsschale stattfinden oder auf einen Sprung in die nächste Nachbarschaftsschale ein Rücksprung folgen kann. Der Vergleich zwischen beiden Szenarien ist in Abb. 5.3 zu sehen. Innerhalb des Systems mit immobilisiertem Netzwerk weist die Ionendynamik wesentlich ausgeprägtere Rückkorrelationen auf. Die gepunkteten Linien kennzeichnen den für die stochastische Dynamik eines harmonischen Oszillators zu erwartenden Verlauf von $\bar{r}(r_{01}) = -(1/2)r_{01}$. Wie man sieht, treten für

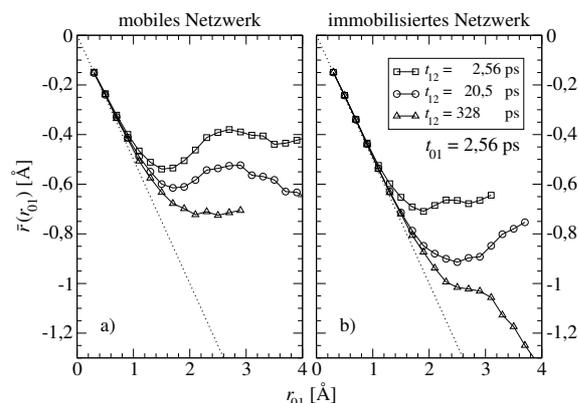


Abbildung 5.3: Vergleich des ersten Moments $\bar{r}(r_{01})$ für a) das mobile und b) das immobilisierte Netzwerk. Die gepunkteten Linien markieren $\bar{r}(r_{01}) = -(1/2)r_{01}$.

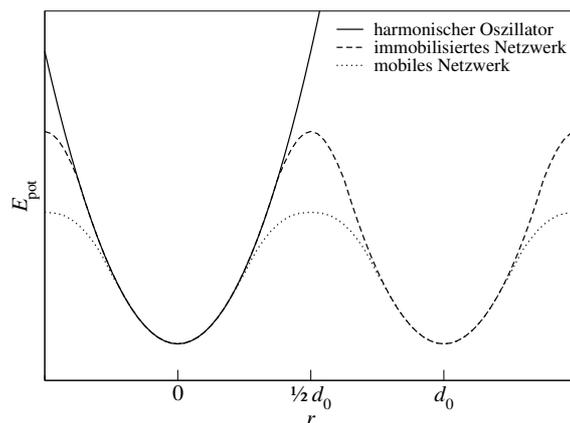


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der potentiellen Energie E_{pot} der Lithiumionen als Funktion des Abstands r vom lokalen Potentialminimum im immobilisierten und im beweglichen Netzwerk im Vergleich zum harmonischen Oszillator.

die Simulation mit immobilisiertem Netzwerk die Abweichungen vom Verhalten des harmonischen Oszillators erst für deutlich größere Werte von r_{01} auf. Beispielsweise weicht bei der Simulation mit beweglichem Netzwerk für das längste Zeitintervall $t_{12} = 328$ ps der Wert von $\bar{r}(r_{01}) \approx 0,8 \text{ \AA}$ um etwa 5 % von $\bar{r}(r_{01}) = -(1/2)r_{01}$ ab, wohingegen bei immobilisiertem Netzwerk erst der Wert $\bar{r}(r_{01}) \approx 1,5 \text{ \AA}$ eine entsprechende Abweichung aufweist. Offensichtlich bewirken die Schwingungsbewegungen des Netzwerks eine Absenkung der bei einem Sprung vom Lithium zu überwindenden Barriere. Dies geht mit einer Abweichung vom harmonischen Potential bei geringeren Abständen vom lokalen Potentialminimum einher, als dies für das immobilisierte Netzwerk der Fall ist. Eine schematische Darstellung des resultierenden Potentials ist in Abb. 5.4 zu sehen.

5.3 Zeitlich und räumlich aufgelöste Untersuchung von Lithium und seiner Umgebung während des Sprungs

Um den Einfluß der Netzwerkdynamik auf die Ionendynamik genauer zu untersuchen, wurden die Lithiumtrajektorien auf Sprünge untersucht. Damit ist man nunmehr in der Lage, während des betreffenden Zeitintervalls gezielt über dynamische Größen von solchen Teilchen zu mitteln, die unmittelbar an Lithiumsprüngen beteiligt sind.

5.3.1 Definition von Lithiumsprüngen

Allgemein verbindet man mit einem Sprung, daß innerhalb relativ kurzer Zeit eine relativ große Strecke zurückgelegt wird. Ein Kriterium für den Sprung eines Lithiumions ist also, daß dieses während der Sprungdauer τ eine bestimmte Mindeststrecke s_{min} zurücklegt. Da in diesem Fall Sprünge zwischen benachbarten Lithiumplätzen von Interesse sind, sollten τ und s_{min} entsprechend gewählt werden. Aus der VAN-HOVE-Selbstkorrelationsfunktion

ist das erste Minimum $r_{\min} \approx 1,5 \text{ \AA}$, das die lokale Potentialmulde von der ersten Nachbarschaftsschale abgrenzt, sowie die mittlere Sprunglänge $d_0 \approx 2,6 \text{ \AA}$ bekannt (siehe Abb. 3.13). Ein sinnvoller Wert für besagte Mindeststrecke sollte im Bereich $r_{\min} \leq s_{\min} \leq d_0$ liegen. Durch die Identifikation der Lithiumplätze war es LAMMERT möglich, die mittlere Verweildauer der Lithiumionen außerhalb eines Platzes mit 500 fs anzugeben [58]. Da zu einem Sprung allerdings nicht nur die Verweilzeit zwischen den Lithiumplätzen gehört, sondern zusätzlich berücksichtigt werden muß, daß sich ein Ion von der Gleichgewichts-lage seines Ausgangsplatzes aus diesem heraus und nach Eintritt in die neue Potentialmulde zu seiner zukünftigen Gleichgewichtsposition bewegen muß, ist die gesamte Sprungdauer τ etwas länger. Andererseits sollte τ nicht zu groß gewählt werden, damit ein Teilchen, das in diesem Zeitintervall einmal gesprungen ist, keinen Rücksprung oder einen weiteren Sprung vollführt. Die genauen Daten für τ und s_{\min} sind vor diesem Hintergrund empirisch zu bestimmen (siehe Abschnitt 5.3.3).

Es sei t_0 der Zeitpunkt, zu dem sich ein Lithiumion gerade auf dem energetischen Sattelpunkt zwischen zwei benachbarten Plätzen befindet. Da die Positionen der Lithiumionen stark fluktuieren, hat es sich als sinnvoll erwiesen, zur Bestimmung des Ortes \mathbf{r}_{sl} des Sattelpunkts bzw. des Ausgangs- und des Endplatzes \mathbf{r}_{init} und \mathbf{r}_{end} des Lithiumions, dessen Positionen über einen kurzen Zeitraum zu mitteln. Zur Bestimmung des Sattelpunkts beträgt die Länge dieses Zeitintervalls 200 fs, zur Bestimmung der Lithiumplätze ist dies 1 ps. Somit erhält man für die drei gesuchten Orte:

$$\mathbf{r}_{\text{sl}} = \left(\frac{200 \text{ fs}}{t_{\text{slice}}} + 1 \right)^{-1} \sum_{\Delta t = -100 \text{ fs}}^{100 \text{ fs}} \mathbf{r}(t = t_0 + \Delta t), \quad (5.1)$$

$$\mathbf{r}_{\text{init}} = \left(\frac{1 \text{ ps}}{t_{\text{slice}}} + 1 \right)^{-1} \sum_{\Delta t = -500 \text{ fs}}^{500 \text{ fs}} \mathbf{r}(t = t_0 - \tau/2 + \Delta t), \quad (5.2)$$

$$\mathbf{r}_{\text{end}} = \left(\frac{1 \text{ ps}}{t_{\text{slice}}} + 1 \right)^{-1} \sum_{\Delta t = -500 \text{ fs}}^{500 \text{ fs}} \mathbf{r}(t = t_0 + \tau/2 + \Delta t). \quad (5.3)$$

$t_{\text{slice}} = 20 \text{ fs}$ ist das Zeitintervall zwischen zwei während der Simulation gespeicherten Koordinatensätzen. Um einen Sprung zu finden, wird für jedes Lithiumion jeder gespeicherte Zeitpunkt der Trajektorie testweise als t_0 in die Gleichungen (5.1) bis (5.3) eingesetzt. Für einen Sprung muß gelten:

$$|\mathbf{r}_{\text{end}} - \mathbf{r}_{\text{init}}| \geq s_{\text{max}}. \quad (5.4)$$

Für einen Sprung wird man typischerweise eine ganze Reihe aufeinanderfolgender Zeitpunkte finden, die diese Bedingung erfüllen. Der Sattelpunkt soll sich am Ort \mathbf{r}_{sl} befinden. Daher erwartet man diesen in der Mitte zwischen dem Ausgangs- und dem Endplatz, d.h.:

$$|\mathbf{r}_{\text{end}} - \mathbf{r}_{\text{sl}}| - |\mathbf{r}_{\text{sl}} - \mathbf{r}_{\text{init}}| \rightarrow 0. \quad (5.5)$$

Von allen aufeinanderfolgenden möglichen Zeitpunkten, die Gl. (5.4) erfüllen würden, wird derjenige als charakteristischer Zeitpunkt t_0 für diesen einen Sprung ausgewählt, für den die linke Seite von Gl. (5.5) minimal ist.

5.3.2 Relevante Bezugssysteme

Für die gefundenen Lithiumsprünge sollen die Dichten von Lithium und Sauerstoff als Funktion von Ort und Zeit aufgezeichnet werden. Um diese Größen sinnvoll mitteln zu können, muß dies in einem Bezugssystem geschehen, das für die charakteristischen Veränderungen während eines Sprungs die nötige Sensitivität bietet. Es werden daher alle Lithiumsprünge auf einer Zeitachse t_S relativ zum jeweiligen Zeitpunkt t_0 betrachtet, zu dem das Ion sich auf dem Sattelpunkt befindet. Es gilt:

$$t_S = t - t_0. \quad (5.6)$$

Will man Informationen über die Vorgänge in der Nähe des Sattelpunkts erlangen, so interessieren statt der Ortsvektoren \mathbf{r} die Abstandsvektoren \mathbf{r}_S vom Sattelpunkt \mathbf{r}_{sl} :

$$\mathbf{r}_S = \mathbf{r} - \mathbf{r}_{sl}. \quad (5.7)$$

Sollen hingegen Informationen über die Geschehnisse in unmittelbarer Umgebung der Lithiumplätze gesammelt werden, so ist die relevante Größe der Abstandsvektor \mathbf{r}_I vom Ausgangsplatz \mathbf{r}_{init} :

$$\mathbf{r}_I = \mathbf{r} - \mathbf{r}_{init}. \quad (5.8)$$

Besonders aufschlußreich ist es, diese beiden Vektoren in Polarkoordinaten zu betrachten:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_S &= \begin{pmatrix} r_S \\ \theta_S \\ \phi_S \end{pmatrix}, \\ \text{bzw. } \mathbf{r}_I &= \begin{pmatrix} r_I \\ \theta_I \\ \phi_I \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Hierbei bedeuten θ_S bzw. θ_I den Winkel, den die jeweiligen Vektoren mit dem Sprungvektor $\mathbf{r}_{end} - \mathbf{r}_{init}$ einschließen. Entsprechend bedeuten ϕ_S bzw. ϕ_I den Winkel in der Ebene senkrecht zum Sprungvektor. Allerdings sind in diesem Fall nur Funktionen von r_S und θ_S bzw. r_I und θ_I relevant.

Analog zu \mathbf{r}_I könnte man auch einen Abstandsvektor \mathbf{r}_E zum Lithiumplatz \mathbf{r}_{end} nach dem Sprung definieren. Allerdings erhält man aufgrund der Zeitumkehrinvarianz für die Dichte ρ_i der Teilchenspezies i :

$$\begin{aligned} \rho_i(r_E, \theta_E, t_S) &= \rho_i(r_I, \theta_I, -t_S) \\ \text{mit } r_E &= r_I \\ \text{und } \theta_E &= \theta_I, \end{aligned} \quad (5.10)$$

und somit keine neuen Informationen. Aus dem gleichen Grund gilt:

$$\rho_i(r_S, \theta_S, t_S) = \rho_i(-r_S, \theta_S, -t_S), \quad (5.11)$$

so daß es für die Betrachtung der Dynamik am Sattelpunkt ausreichend ist, Zeiten $t_S \leq 0$ zu untersuchen. Im übrigen gilt:

$$\begin{pmatrix} -r_S \\ \theta_S \\ \phi_S \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_S \\ \pi - \theta_S \\ \phi_S \end{pmatrix}. \quad (5.12)$$

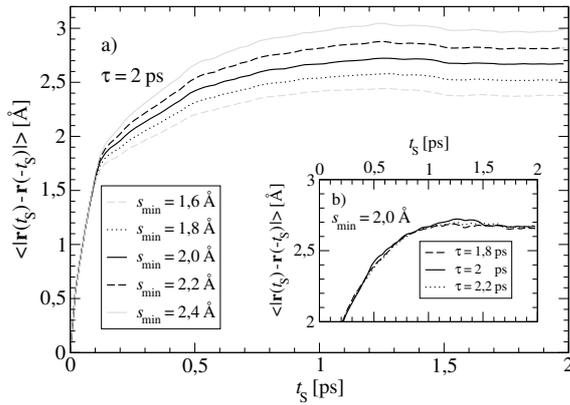


Abbildung 5.5: $\langle |\mathbf{r}(t_S) - \mathbf{r}(-t_S)| \rangle$ für a) verschiedene Werte von s_{\min} und b) verschiedene Werte von τ .

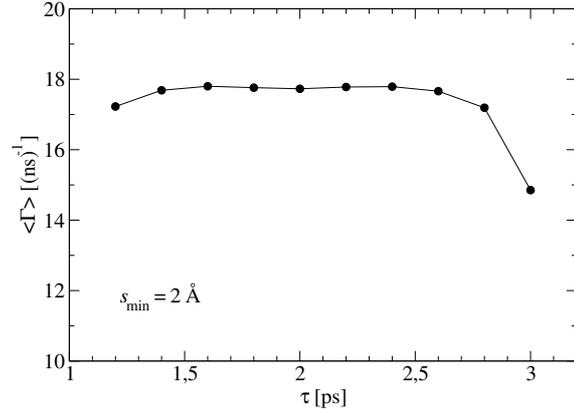


Abbildung 5.6: Mittlere Sprungrate $\langle \Gamma \rangle$ in Abhängigkeit von der Länge des Zeitintervalls τ .

5.3.3 Bestimmung der Parameter τ und s_{\min}

Das beschriebene Verfahren wurde mit verschiedenen Werten von τ und s_{\min} an Lithiumtrajektorien bei der Temperatur $T = 980$ K ausprobiert. Zunächst ist darauf zu achten, daß die mittlere Sprunglänge $d_0 \approx 2,6$ Å reproduziert wird. Um dies zu überprüfen, wurde der mittlere Abstand $\langle |\mathbf{r}(t_S) - \mathbf{r}(-t_S)| \rangle$ eines springenden Lithiumions zum Zeitpunkt t_S zu seiner Position zum Zeitpunkt $-t_S$ bestimmt. Dieser nähert sich für $t_S > 1$ ps einem konstanten Wert an, welcher der mittleren Sprunglänge entspricht. Die Funktion $\langle |\mathbf{r}(t_S) - \mathbf{r}(-t_S)| \rangle$ ist in Abb. 5.5a) für $\tau = 2$ ps und verschiedene Werte von s_{\min} dargestellt. Wie man sieht, wird für größere Werte von s_{\min} auch die mittlere Sprunglänge der gefundenen Lithiumsprünge größer. Eine akzeptable Übereinstimmung mit $d_0 \approx 2,6$ Å erhält man für $s_{\min} = 2$ Å. In Abb. 5.5b) ist für diesen Wert der Wert von τ variiert worden. Im hier gezeigten Rahmen ergibt sich daraus jedoch keine signifikante Änderung der mittleren Sprunglänge.

Die Lithiumionen benötigen eine endliche Zeit, um von einem Platz zu einem benachbarten Platz zu springen. Daher lassen sich innerhalb eines zu kleinen Zeitintervalls τ nur Sprünge sehr schneller Ionen finden. Wählt man hingegen den Wert von τ zu groß, so besteht für sehr schnelle Lithiumionen die Möglichkeit, daß sie entweder innerhalb dieses Zeitintervalls wieder auf den Ausgangsplatz zurückspringen, oder sie vollführen in dieser Zeit mehr als nur einen Sprung. In jedem dieser Fälle wird die Anzahl N_{hop} der gefundenen Sprünge nicht maximal sein. Werden die Trajektorien eines Systems mit N_{Li} Lithiumionen während des Zeitintervalls $t_2 - t_1$ ausgewertet, so ist also der Wert von τ optimal, für den die mittlere Sprungrate $\langle \Gamma \rangle = N_{\text{hop}}/N_{\text{Li}}/(t_2 - t_1)$ eine Maximum aufweist. In Abb. 5.6 ist $\langle \Gamma \rangle$ gegen τ aufgetragen. Man erhält einen Plateauwert von $\langle \Gamma \rangle \approx 17,7$ (ns) $^{-1}$ im Bereich $1,6$ ps $\leq \tau \leq 2,4$ ps. Wählt man daß Zeitintervall τ kleiner oder größer, so fällt $\langle \Gamma \rangle$ erkennbar ab. Für die folgende Analyse wurde daher $\tau = 2$ ps gewählt.

5.3.4 Räumliche Verteilung der Lithiumsprünge

Wie in Kapitel 4 gezeigt werden konnte, gehören zu den wichtigen Eigenschaften fester Ionenleiter dynamische Heterogenitäten, d.h. zu einem gegebenen Zeitpunkt existieren sowohl schnelle als auch langsame Ionen. Das Vorhandensein von Ionenplätzen läßt vermuten, daß

dieses Verhalten durch die Materialstruktur bestimmt wird. Es ist daher nicht von intrinsisch schnellen respektive langsamen Ionen auszugehen, sondern eher von räumlichen Bereichen, in denen sich die Ionen schnell oder langsam fortbewegen können. Zwecks Charakterisierung dieser Bereiche wurde die Simulationszelle in kubische Unterzellen vom Volumen 1 \AA^3 eingeteilt. Für jede dieser Unterzellen wird gezählt, wie häufig man einen Lithiumsprung findet, dessen Sattelpunkt sich darin befindet. Für den Fall starker dynamischer Heterogenitäten erwartet man, einige wenige Unterzellen mit einer großen Anzahl von Sprungereignissen sowie deutliche Abweichungen von einer diesbezüglichen POISSON-Verteilung zu finden.

Diese Abweichungen lassen sich leicht quantifizieren. Während einer Simulationsdauer von 1 ns wurde aufgezeichnet, wie groß der Anteil der Unterzellen mit n Sprungereignissen ist. Dies führt zur Verteilung q_n . Diese wird über zwanzig aufeinanderfolgende Zeitintervalle von 1 ns gemittelt. Verhielte sich die so bestimmte Verteilung wie eine POISSON-Verteilung, würde man erwarten:

$$q_n \propto p_n = \frac{\lambda^n}{n!} \exp(-\lambda). \quad (5.13)$$

Definitionsgemäß umfassen alle Unterzellen, die zu $n > 1$ beitragen, einen Sattelpunkt. Im Gegensatz hierzu muß im Falle der zu $n = 0$ beitragenden Unterzellen unterschieden werden zwischen jenen, die keinen Sattelpunkt enthalten, und solchen, die zwar einen Sattelpunkt enthalten, welcher aber während des Zeitintervalls von 1 ns nicht von einem Ion überquert wird. Von vornherein läßt sich nicht sagen, wieviele Unterzellen zur jeweiligen Gruppe gehören. Da für diese Auswertung nur solche Unterzellen von Interesse sind, die einen Sattelpunkt enthalten, ist der Wert von q_0 , den man aus den Simulationsdaten erhält, hier nicht von Nutzen.

Von einer POISSON'schen Statistik ausgehend ist in drei Schritten verfahren worden:

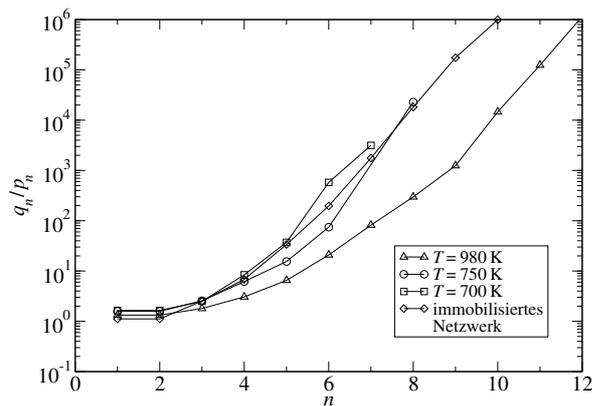


Abbildung 5.7: Verhältnis q_n/p_n der räumlichen Verteilung der Sprünge auf die Simulationszelle zu einer POISSON-Verteilung.

1. Berechnung des Wertes von λ mittels der Beziehung $q_1/q_2 = \lambda/2$.
2. Abschätzung des Wertes von q_0 mittels der Beziehung $q_0/q_1 = \lambda$.
3. Normierung der q -Verteilung auf eins.

Die resultierende q -Verteilung kann direkt mit der p - oder POISSON-Verteilung verglichen werden. Abweichungen sind ein unmittelbares Maß für die Relevanz dynamischer Heterogenitäten, d.h. für eine breitere Verteilung der Sprungereignisindizes n als man für eine POISSON'sche Statistik erwarten würde.

In Abb. 5.7 ist das Verhältnis q_n/p_n gegen n für Simulationen mit mobilem Netzwerk bei den drei verschiedenen Temperaturen $T = 700$ K, $T = 750$ K und $T = 980$ K sowie eine Simulation mit immobilisiertem Netzwerk bei $T = 980$ K dargestellt. Abweichungen von der POISSON'schen Statistik sind direkt anhand des Verhaltens $q_n/p_n \neq 1$ zu erkennen. Alle vier Kurven zeigen dramatische Abweichungen von eins. Im Fall des mobilen Netzwerks nehmen die Abweichungen mit sinkender Temperatur zu, d.h. bei Abkühlung gewinnen die dynamischen Heterogenitäten an Bedeutung. Besonders interessant ist, daß für das System mit immobilisiertem Netzwerk die dynamischen Heterogenitäten bei $T = 980$ K etwa so ausgeprägt sind wie für das System mit mobilem Netzwerk bei $T = 700$ K. Die Immobilisation des Netzwerks scheint also einen starken Einfluß auf die dynamischen Heterogenitäten zu haben, wie er sonst nur durch Abkühlung erreicht wird.

5.3.5 Untersuchte Größen

Die mittlere Dichte $P_i(r_S, \theta_S, t_S)$ der Spezies i im Abstand r_S vom Sattelpunkt eines Lithiumsprungs im Winkel θ_S zum Sprungvektor zum Zeitpunkt t_S ist wie folgt definiert:

$$P_i(r_S, \theta_S, t_S) = \frac{\langle \rho_i(r_S, \theta_S, t_S) \rangle}{\bar{\rho}_i}. \quad (5.14)$$

Hierbei bedeutet $\langle \rho_i(r_S, \theta_S, t_S) \rangle$ die über alle gefundenen Sprünge gemittelte Anzahldichte der Spezies i an allen Orten $\mathbf{r}_S = (r_S, \theta_S, 0 \leq \phi_S < 2\pi)$ zur Zeit t_S . Die mittlere Anzahldichte der Spezies i in der Simulationszelle mit Kantenlänge L ist durch $\bar{\rho}_i = N_i/L^3$ gegeben. Die mittlere relative Sauerstoffdichte kann zudem noch unterteilt werden in den Anteil P_{BO} verbrückender Sauerstoffatome (*bridging oxygen*, BO) sowie den Anteil P_{NBO} nicht verbrückender Sauerstoffatome (*non-bridging oxygen*, NBO):

$$\begin{aligned} P_{BO}(r_S, \theta_S, t_S) &= \langle \rho_{BO}(r_S, \theta_S, t_S) \rangle / \bar{\rho}_O, \\ \text{bzw. } P_{NBO}(r_S, \theta_S, t_S) &= \langle \rho_{NBO}(r_S, \theta_S, t_S) \rangle / \bar{\rho}_O. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Dahingegen kann man bei der mittleren relativen Lithiumdichte unterscheiden zwischen dem Anteil P_{HLi} des Lithiumions, dessen Sprung gerade beobachtet wird, sowie dem Anteil P_{ALi} der anderen Lithiumionen:

$$\begin{aligned} P_{HLi}(r_S, \theta_S, t_S) &= \langle \rho_{HLi}(r_S, \theta_S, t_S) \rangle / \bar{\rho}_{Li}, \\ \text{bzw. } P_{ALi}(r_S, \theta_S, t_S) &= \langle \rho_{ALi}(r_S, \theta_S, t_S) \rangle / \bar{\rho}_{Li}. \end{aligned} \quad (5.16)$$

5.3.6 Lithiumdynamik während eines Sprungs

Die in Gl. (5.16) definierten Größen P_{HLi} und P_{ALi} sind in Abb. 5.8 als Funktion des Abstands r_S vom Sattelpunkt und des Winkels θ_S für fünf verschiedene Zeiten t_S zwischen $t_S = -2$ ps und $t_S = 0$ mit Hilfe einer logarithmischen Farbkodierung dargestellt. Die Daten beziehen sich auf ein System bei der Temperatur $T = 980$ K, für das Trajektorien mit einer Simulationsdauer von 20 ns vorliegen.

Zum Zeitpunkt $t_S = -2$ ps hat die mittlere relative Dichte P_{HLi} springender Lithiumionen ein ausgeprägtes Maximum am Ort des Ausgangsplatzes bei $r_S \approx -1,2$ Å. Ein Ausläufer

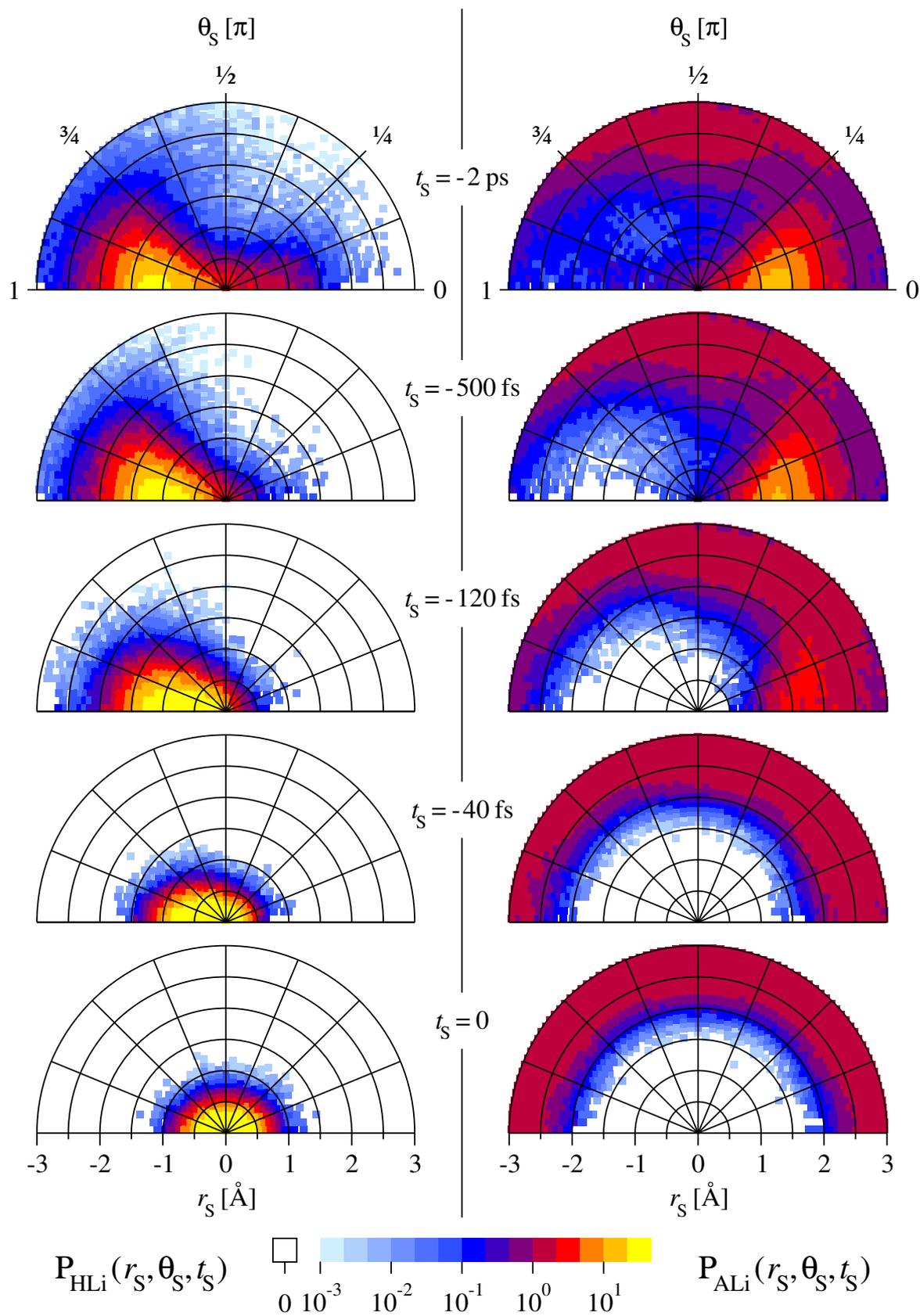


Abbildung 5.8: Mittlere orts- und zeitabhängige relative Dichte $P_{\text{HLi}}(r_S, \theta_S, t_S)$ des Lithiums während eines Sprungs (links) bzw. $P_{\text{ALi}}(r_S, \theta_S, t_S)$ des übrigen Lithiums.

mittlerer Dichte erstreckt sich über den Sattelpunkt bis etwa $r_S \approx 1 \text{ \AA}$ in den zukünftigen Lithiumplatz hinein. Dies ist auf Hin- und Rücksprünge zurückzuführen. Darüberhinaus ist beinahe das gesamte Diagramm ein Bereich niedriger oder sehr niedriger Dichte. Diese weiten Ausläufer geringer Dichte sind wenigen sehr schnellen Ionen zuzuordnen, die erst noch auf den Ausgangsplatz springen müssen, bevor sie von dort weiterspringen. Bei $t_S = -500 \text{ fs}$ konzentriert sich die Dichte zunehmend auf den Ausgangsplatz. Das Maximum hat sich leicht auf den Sattelpunkt zubewegt und befindet sich nun bei $r_S \approx -1 \text{ \AA}$. Zum Zeitpunkt $t_S = -120 \text{ fs}$ erstreckt sich ein Dichtemaximum zwischen Ausgangsplatz und Sattelpunkt mit Schwerpunkt bei $r_S \approx 0,7 \text{ \AA}$. Die Konzentration der gesamten Dichte auf einen zunehmend kleineren Bereich ist fortgeschritten und setzt sich auch zum Zeitpunkt $t_S = -40 \text{ fs}$ fort. Fast die gesamte Lithiumdichte P_{HLi} befindet sich nun innerhalb eines Radius von etwa $1,1 \text{ \AA}$ um $r_S \approx -0,4 \text{ \AA}$. Etwa ein Viertel der Gesamtdichte befindet sich bereits jenseits des Sattelpunkts. Bei $t_S = 0$ sind die springenden Lithiumionen schließlich nahezu radial-symmetrisch um den Sattelpunkt verteilt. Die Intensität ist innerhalb eines Radius von etwa $0,5 \text{ \AA}$ maximal und fällt mit größerer Entfernung vom Sattelpunkt stark ab.

Wie bereits in Abschnitt 5.1 erwähnt wurde, sind fast alle Lithiumplätze besetzt. Als Konsequenz dessen sieht man in Abb. 5.8, daß zum Zeitpunkt $t_S = -2 \text{ ps}$ am zukünftigen Platz des Lithiumions, das einen Sprung vollführt, die mittlere relative Dichte P_{ALi} anderer Lithiumionen noch sehr hoch ist. Mit fortschreitender Zeit verringert sich die Dichte anderer Lithiumionen auf dem zukünftigen Platz, bis schließlich bei $t_S = 0$ in einem Radius von etwa $1,5 \text{ \AA}$ um den Sattelpunkt die Dichte anderer Lithiumionen fast überall null ist. Insgesamt findet man bei etwa 83 % der gefundenen Sprünge im Zeitintervall $-2 \text{ ps} \leq t_S \leq 0$ ein anderes Ion auf dem zukünftigen Platz des springenden Ions.

Die in Abb. 5.8 dargestellte zeitliche Entwicklung der relativen mittleren Dichte P_{ALi} anderer Lithiumionen auf dem zukünftigen Platz bedeutet nicht nur, daß sich kurz vor dem Sprung eines Lithiumions mit hoher Wahrscheinlichkeit auf dem Platz, den der Sprung als Ziel hat, noch ein anderes Ion befindet. Aufgrund der Zeitumkehrinvarianz ist dies gleichbedeutend damit, daß mit ebenso hoher Wahrscheinlichkeit der Platz, den ein Lithiumion durch einen Sprung verlassen hat, nach kurzer Zeit durch ein anderes Ion wieder besetzt wird. Dies soll nun näher untersucht werden.

Laut LAMMERT beträgt der effektive Radius eines Lithiumplatzes etwa $0,6 \text{ \AA}$ [58]. Ein Platz, den ein Lithiumion zum Zeitpunkt $t_S = 0$ verlassen hat, sei zunächst frei. Nähert sich zu einem späteren Zeitpunkt $t_S > 0$ ein anderes Lithiumion der Position \mathbf{r}_{mit} des Ausgangsplatzes auf weniger als besagte $0,6 \text{ \AA}$, so kann der Ausgangsplatz als wieder besetzt angesehen werden. Die Wahrscheinlichkeit $p_v(t_S)$, daß ein zum Zeitpunkt $t_S = 0$ durch einen Sprung verlassener Lithiumplatz zu einem späteren Zeitpunkt $t_S > 0$ immer noch frei ist, ist in Abb. 5.9 für drei verschiedene Temperaturen zwischen $T = 640 \text{ K}$ und $T = 980 \text{ K}$

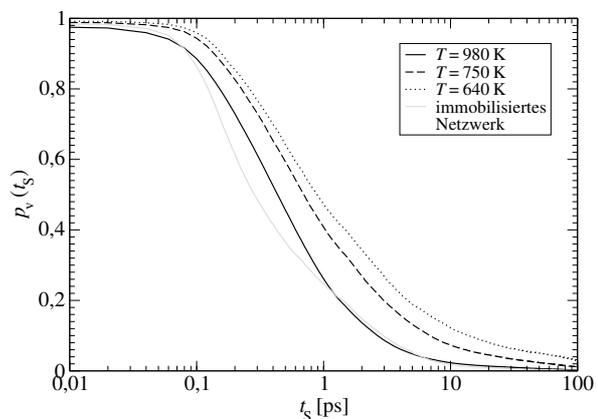


Abbildung 5.9: Wahrscheinlichkeit $p_v(t_S)$, daß der Ausgangsplatz eines Lithiumsprungs zur Zeit t_S noch nicht durch ein anderes Lithiumion besetzt ist.

sowie für das System mit immobilisiertem Netzwerk bei $T = 980$ K dargestellt. Man beachte, daß die Wahrscheinlichkeit eines korrelierten Folgesprungs durch $1 - p_v(t_S)$ gegeben ist. Alle Graphen fallen zwischen $t_S \approx 0,1$ ps und $t_S \approx 5$ ps sehr stark ab. Darüberhinaus münden sie in ein Plateau, bzw. fallen nur noch äußerst schwach ab. Für die drei dargestellten Kurven mit mobilem Netzwerk scheint der Abfall von $p_v(t_S)$ umso schneller vorstatten zu gehen, je höher die Temperatur ist, wobei selbst für die tiefste Temperatur $T = 640$ K bereits $p_v(t_S = 1 \text{ ps}) < 0,5$ ist. Interessanterweise zerfällt $p_v(t_S)$ für das System mit immobilisiertem Netzwerk bei $T = 980$ K zwischen $t_S \approx 0,1$ ps und $t_S \approx 1$ ps noch schneller als die entsprechende Funktion des Systems mit mobilem Netzwerk, weist für größere Werte von t_S aber einen sehr ähnlichen Verlauf auf. Für eine Erklärung dieses Verhaltens muß zunächst noch der Einfluß der Netzwerkdynamik auf die Lithiumdynamik genauer untersucht werden.

5.3.7 Partielle Lithium-BO- und Lithium-NBO-Korrelationsfunktion

Um nachfolgend die Dichteverteilung verbrückenden und nicht verbrückenden Sauerstoffs um charakteristische Punkte der Sprungdynamik des Lithiums besser diskutieren zu können, sollen an dieser Stelle zunächst die in Abb. 5.10 dargestellten partiellen Korrelationsfunktionen des Lithiums mit verbrückendem und nicht verbrückendem Sauerstoff besprochen werden. Die Definition für die partielle Zweiteilchen-Korrelationsfunktion $g_{ij}(r)$ ist in Gl. (3.3) gegeben.

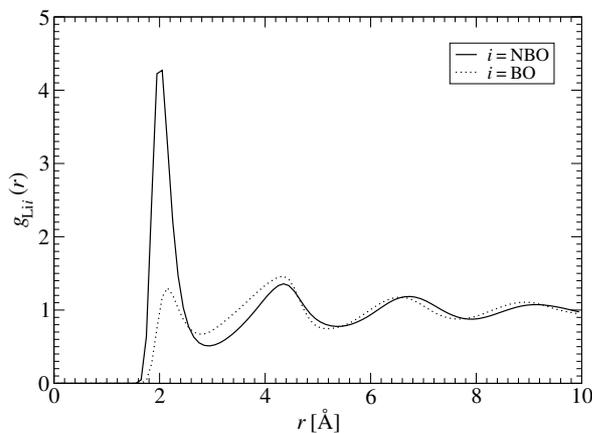


Abbildung 5.10: Partielle Korrelationsfunktion $g_{\text{LiBO}}(r)$ für Lithium mit verbrückendem Sauerstoff bzw. $g_{\text{LiNBO}}(r)$ für Lithium mit nicht verbrückendem Sauerstoff.

trennt. Zu größeren Abständen r folgen weitere Maxima mit abnehmender Intensität, die gegenüber denen der Funktion $g_{\text{LiNBO}}(r)$ jeweils zu etwas geringeren Werten von r verschoben sind. Für kleinere Abstände als $r \approx 1,7$ Å ist $g_{\text{LiBO}}(r) = 0$.

Diese Daten können nun mit den entsprechenden charakteristischen Werten verglichen werden, die die zeitabhängige mittlere relative Dichte verbrückenden sowie nicht verbrückenden Sauerstoffs als Funktion des Abstands r_S zum Sattelpunkt eines Lithiumsprungs bzw. r_I zum initialen Lithiumplatz liefert.

Die Funktion $g_{\text{LiNBO}}(r)$ nimmt ab dem Abstand $r \approx 1,6$ Å endliche Werte an. Für kleinere Abstände r ist sie strikt null. Das Maximum für die erste Sauerstoffschale ist sehr ausgeprägt und liegt bei $r \approx 2,0$ Å. Es wird durch ein Minimum bei $r \approx 2,9$ Å vom zweiten, deutlich weniger ausgeprägten Maximum bei $r \approx 4,4$ Å getrennt. Zu größeren Abständen folgen weitere Maxima mit abnehmender Intensität.

Ein erstes Maximum deutlich geringerer Intensität zeigt die partielle Li-BO-Korrelationsfunktion $g_{\text{LiBO}}(r)$ bei $r \approx 2,2$ Å. Selbst das Maximum der zweiten Sauerstoffschale bei $r \approx 4,3$ Å zeigt eine signifikant höhere Intensität. Die beiden ersten Maxima werden durch ein Minimum bei $r \approx 2,8$ Å ge-

5.3.8 Sauerstoffdynamik am Sattelpunkt eines Lithiumsprungs

Betrachtet man die mittlere relative Dichte P_{BO} des verbrückenden Sauerstoffs in Abb. 5.11, so fällt zunächst auf, daß diese in der Nähe des Sattelpunkts des Lithiumsprungs generell sehr gering ist. Dies widerspricht jenem Teilaspekt des Bildes von MARTIN und ANGELL (siehe Abb. 5.1), wonach es in der Nähe des Sattelpunkts vor allem die verbrückenden Sauerstoffatome sind, zwischen denen sich ein Lithiumion einen Weg hindurch bahnen müßte. Die Dichte verbrückenden Sauerstoffs fällt in Richtung beider Lithiumplätze auf null ab. Von besonderem Interesse ist die zeitliche Entwicklung in der Ebene parallel zur Raumrichtung $\theta_S = \pi/2$, die den Sprungvektor senkrecht am Sattelpunkt schneidet. Bei $t_S = -2$ ps ist noch kein klares Maximum zu erkennen, und die Dichte fällt in dieser Richtung ungefähr bei $r_S \approx 1$ Å auf null ab. Mit fortschreitender Zeit vergrößert sich der Abstand, ab dem die Sauerstoffdichte von null verschieden ist, bis schließlich bei $t_S = 0$ innerhalb eines Abstands von $r_S \approx 1,7$ Å fast keine Dichte verbrückenden Sauerstoffs mehr zu erkennen ist. Gleichzeitig bildet sich ein Maximum bei $r_S \approx 2,1$ Å heraus.

Eine ähnliche, aber viel deutlichere Entwicklung beobachtet man in Abb. 5.11 bei der mittleren relativen Dichte P_{NBO} der nicht verbrückenden Sauerstoffatome. Bei $t_S = -2$ ps ist im gesamten Diagramm außerhalb der beiden Lithiumplätze eine endliche Sauerstoffdichte zu finden. Auch hier liegt das besondere Augenmerk auf der Sattelpunktebene bei $\theta_S = \pi/2$. Ein sehr breites Maximum befindet sich bei $r_S \approx 1,8$ Å. Die Dichte fällt bei $r_S \approx 0,6$ Å auf null ab. Während die Zeit fortschreitet, weicht diese deutlich zurück. Das Dichtemaximum wird gleichzeitig senkrecht zum Sattelpunkt schärfer und intensiver, radial dazu etwas breiter. Zum Zeitpunkt $t_S = 0$ ist die Funktion im gesamten Bereich bis $r_S \approx 1,5$ Å nahezu überall null. Das Dichtemaximum ist leicht verschoben zu $r_S \approx 1,9$ Å.

Die zeitliche Entwicklung der Funktionen P_{BO} und P_{NBO} in der Sattelpunktebene zeigt ein deutliches Zurückweichen des Sauerstoffs vom Sattelpunkt, während sich das Lithium diesem nähert, um ihn zu überqueren. Der Mechanismus ähnelt einer Schiebetür um den Sattelpunkt, die durch Sauerstoffatome gebildet wird. Während eines Lithiumsprungs muß sich diese öffnen, damit das Lithiumion passieren kann.

Um diesen Effekt besser sichtbar zu machen, wurde die mittlere relative Dichte P_{NBO} der nicht verbrückenden Sauerstoffatome sowie die mittlere relative Dichte P_{BO} der verbrückenden Sauerstoffatome innerhalb einer $0,5$ Å dicken Schicht um die Sattelpunktebene bestimmt. Diese sind in den Abbildungen 5.12 und 5.13 jeweils für verschiedene Zeiten t_S als Funktion des Abstands r_S vom Sattelpunkt dargestellt. Zum Vergleich ist jeweils noch die entsprechende Funktion eines Systems mit immobilisiertem Netzwerk dargestellt.

In Abb. 5.12 zeigen alle Kurven der Funktion P_{NBO} ein deutliches erstes Maximum, das sich mit fortschreitender Zeit von $r_S \approx 1,8$ Å bei $t_S = -2$ ps zu $r_S \approx 1,9$ Å bei $t_S = 0$ verschiebt. Zu kleinen Werten von r_S fällt die Dichte auf null ab. Zu größeren Abständen r_S vom Sattelpunkt durchlaufen die Kurven ein erstes Minimum bei $r_S \approx 2,9$ Å ($t_S = -2$ ps) bzw. $r_S \approx 3,0$ Å ($t_S = 0$). Es folgen weitere Maxima. Zum Zeitpunkt $t_S = -2$ ps ist P_{NBO} bei $r_S = 1,5$ Å bis auf $P_{NBO} \approx 1,8$ abgefallen. Mit fortschreitender Zeit wird das Maximum zunehmend schmaler. Insbesondere in Richtung zum Sattelpunkt des Lithiumsprungs ist eine deutliche Verringerung der Dichte nicht verbrückenden Sauerstoffs zu erkennen. Bei $t_S = 0$ beträgt sie an der Stelle $r_S = 1,5$ Å nur noch $P_{NBO} \approx 0,2$. Auch das zweite Maximum wird mit fortschreitender Zeit geringfügig zu höheren Werten von r_S verschoben. Für noch

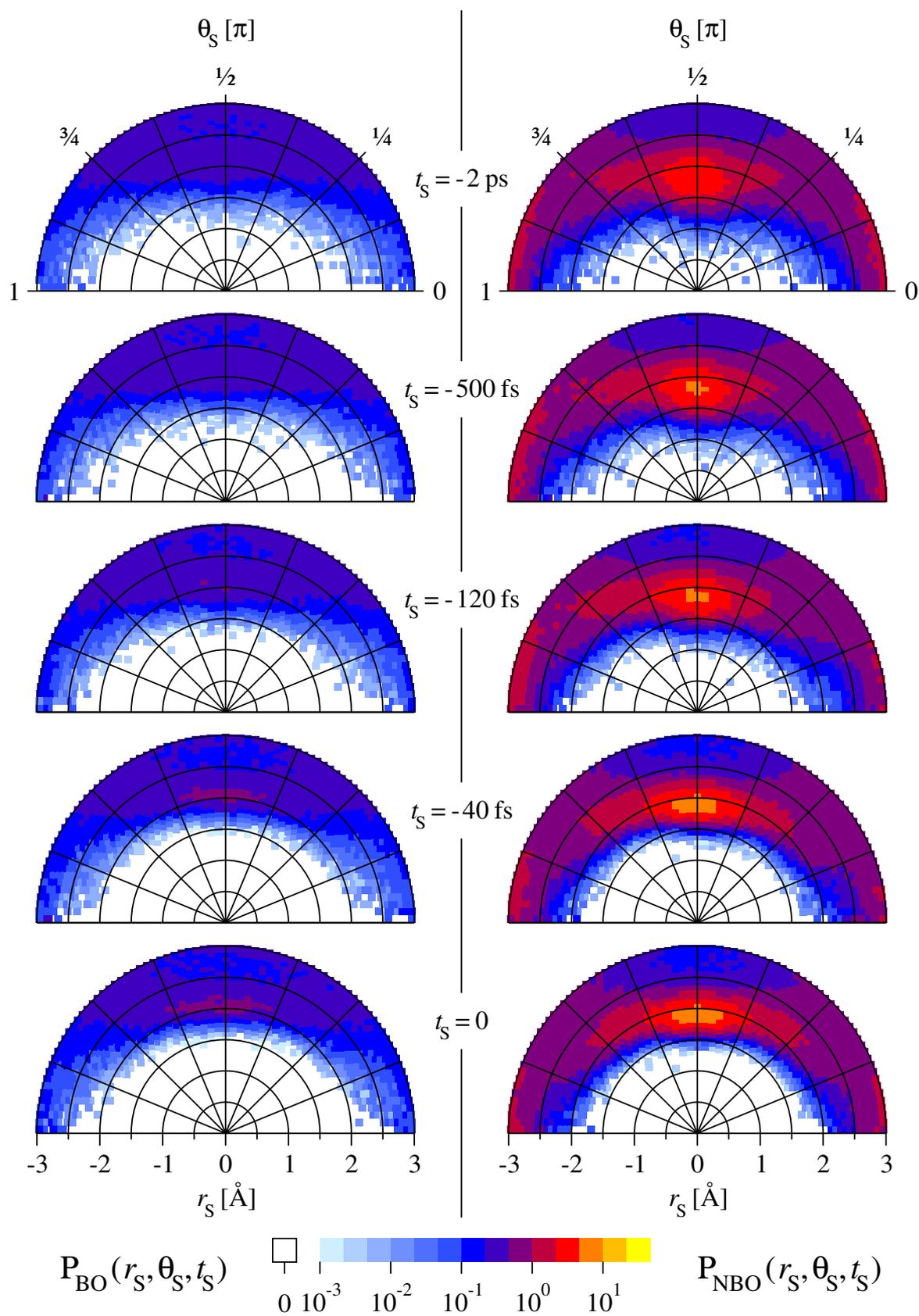


Abbildung 5.11: Mittlere orts- und zeitabhängige relative Dichte $P_{BO}(r_S, \theta_S, t_S)$ des verbrückenden (links) bzw. $P_{NBO}(r_S, \theta_S, t_S)$ des nicht verbrückenden (rechts) Sauerstoffs während eines Lithiumsprungs.

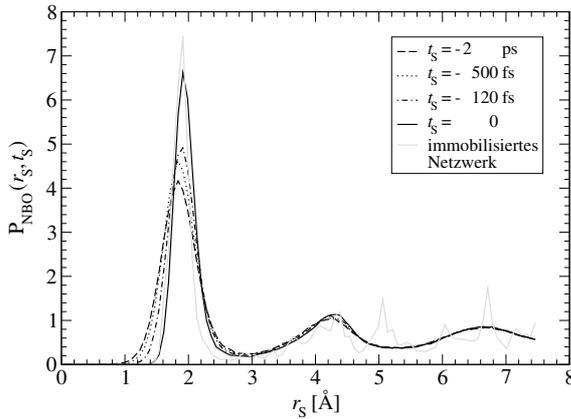


Abbildung 5.12: Mittlere relative Dichte $P_{\text{NBO}}(r_S, t_S)$ nicht verbrückenden Sauerstoffs innerhalb einer $0,5 \text{ \AA}$ dicken Schicht in der Sattelpunktsebene.

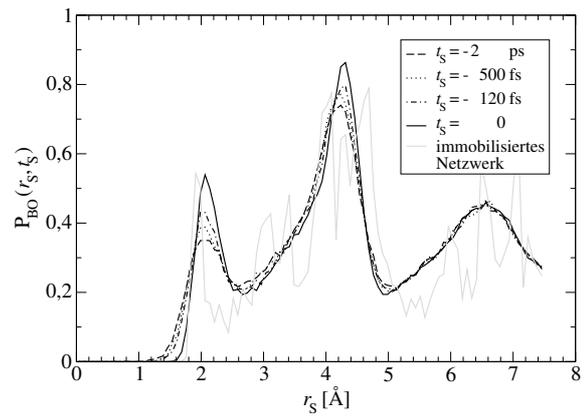


Abbildung 5.13: Mittlere relative Dichte $P_{\text{BO}}(r_S, t_S)$ verbrückenden Sauerstoffs innerhalb einer $0,5 \text{ \AA}$ dicken Schicht in der Sattelpunktsebene.

größere Abstände r_S ist keine zeitliche Veränderung von P_{NBO} erkennbar. Das erste Maximum bei $r_S \approx 1,9 \text{ \AA}$ der Funktion P_{NBO} des Systems mit immobilisiertem Netzwerk ist der entsprechenden Kurve des Systems mit mobilem Netzwerk bei $t_S = 0$ sehr ähnlich, beinhaltet allerdings im Bereich $1,5 \text{ \AA} \leq r_S \leq 1,9 \text{ \AA}$ eine etwas höhere Dichte. Dies wird allerdings zu höheren Werten von r_S deutlich überkompensiert, so daß innerhalb eines $0,5 \text{ \AA}$ dicken Zylinders um den Sattelpunkt, dessen Radius durch das erste Minimum bei $r_S \approx 3,0 \text{ \AA}$ gegeben ist, die Gesamtdichte nicht verbrückender Sauerstoffatome im System mit immobilisiertem Netzwerk etwa 10 % geringer ist als im System mit beweglichem Netzwerk zum Zeitpunkt $t_S = 0$. Jenseits von $r_S \approx 3,0 \text{ \AA}$ ist die Statistik der Funktion P_{NBO} des Systems mit immobilisiertem Netzwerk leider zu schlecht, um eine fundierte Aussage zu machen.

In Abb. 5.13 sind die entsprechenden Kurven der Funktion P_{BO} dargestellt. Die Intensität des ersten Maximums beträgt für alle Kurven nur etwa 8 % der entsprechenden Intensität nicht verbrückenden Sauerstoffs. Dies ist sogar noch geringer, als man aufgrund des Vergleichs der entsprechenden partiellen Zweiteilchen-Korrelationsfunktionen in Abb. 5.10 erwarten würde. Dagegen weisen die weiteren Maxima gegenüber dem nicht verbrückenden Sauerstoff eine kaum geringere Intensität auf. Das erste Maximum liegt zum Zeitpunkt $t_S = -2 \text{ ps}$ bei $r_S \approx 2,0 \text{ \AA}$ und verschiebt sich zu $r_S \approx 2,1 \text{ \AA}$ bei $t_S = 0$. Ein ähnlicher Trend ist für das zweite Maximum bei $r_S \approx 4,2 \text{ \AA}$ ($t_S = -2 \text{ ps}$) bzw. $r_S \approx 4,3 \text{ \AA}$ ($t_S = 0$) sichtbar, während im Rahmen der gegebenen Statistik für das dritte Maximum keine zeitliche Veränderung zu beobachten ist. Das erste Minimum verschiebt sich von $r_S \approx 2,6 \text{ \AA}$ zum Zeitpunkt $t_S = -2 \text{ ps}$ zu $r_S \approx 2,7 \text{ \AA}$ zum Zeitpunkt $t_S = 0$. Am deutlichsten ist das mit der Zeit voranschreitende Zurückweichen der Dichte P_{BO} verbrückenden Sauerstoffs zu größeren Abständen r_S vom Sattelpunkt jedoch bei kleinen Werten r_S , wo die Kurven mit fortschreitender Zeit bei immer größeren Werten von r_S auf null abfallen. So beobachtet man bei $t_S = -2 \text{ ps}$ an der Stelle $r_S = 1,7 \text{ \AA}$ den Wert $P_{\text{BO}} \approx 0,2$, wohingegen dieser Wert zum Zeitpunkt $t_S = 0$ auf $P_{\text{BO}} \approx 0,03$ abgefallen ist. Leider ist die entsprechende Kurve für das System mit immobilisiertem Netzwerk mit einer sehr schlechten Statistik behaftet. Aber auch für diese Funktion ist zu erkennen, daß sie bei $r_S \approx 1,7 \text{ \AA}$ bereits fast vollständig abgefallen ist. Ihr erstes Maximum liegt allerdings bei $r_S \approx 1,9 \text{ \AA}$, und somit näher am Sat-

telpunkt als jenes des Systems mit mobilem Netzwerk zu allen dargestellten Zeitpunkten. Die Lage weiterer Maxima zu diskutieren ist aufgrund des starken Rauschens nicht möglich.

Wie schon Abb. 5.11 zeigen auch die Abbildungen 5.12 und 5.13 deutlich den bereits angesprochenen „Schiebetür“-Mechanismus. Dieser ist mit einem kritischen Abstand zum Sattelpunkt von $r_S \approx 1,5 \text{ \AA}$ bzw. $r_S \approx 1,7 \text{ \AA}$ für nicht verbrückende bzw. verbrückende Sauerstoffe verbunden, innerhalb dem sich möglichst kein Sauerstoffatom befinden sollte, während das Lithiumion den Sattelpunkt passiert. Dies entspricht in etwa den Werten von $r \approx 1,6 \text{ \AA}$ bzw. $r \approx 1,7 \text{ \AA}$, bei denen die partielle Zweiteilchen-Korrelationsfunktion von Lithium mit nicht verbrückendem bzw. verbrückendem Sauerstoff auf null abfällt. Die geringfügige Differenz zwischen den Werten für den nicht verbrückenden Sauerstoff muß nicht heißen, daß der optimale Abstand zwischen diesem und dem Lithiumion nicht erreicht wird, da dieses die Sattelpunktebene nicht zwingend bei $r_S = 0$ passiert. Der „Schiebetür“-Mechanismus setzt sich bis in die zweite Sauerstoffschale um den Sattelpunkt des Lithiumsprungs fort, wie anhand der Veränderung der zweiten Maxima zu erkennen ist. In der ersten Sauerstoffschale dominieren deutlich die nicht verbrückenden Sauerstoffatome. Da diese an nur ein Siliziumatom gebunden sind, ist davon auszugehen, daß sie beweglicher und somit für den „Schiebetür“-Mechanismus funktionell vorteilig sind.

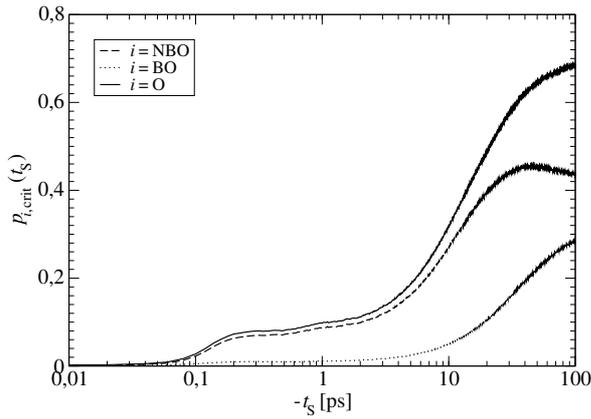


Abbildung 5.14: Wahrscheinlichkeit $p_{i,crit}(t_S)$ ein Teilchen der Spezies i ($i = \text{NBO}; \text{BO}; \text{O}$) zum Zeitpunkt $t_S < 0$ mit unterkritischem Abstand zum Sattelpunkt eines Lithiumsprungs zu finden. Der kritische Abstand beträgt $r_S = 1,5 \text{ \AA}$ (NBO) bzw. $r_S = 1,7 \text{ \AA}$ (BO).

Sattelpunkt zum Zeitpunkt t_S durch das eine oder das andere Ereignis blockiert ist, ist mit $p_{O,crit}(t_S)$ bezeichnet.

Es ist gut zu erkennen, daß zum Zeitpunkt $t_S = -1$ ps etwa 10 % der Sprungpfade des Lithiums durch Sauerstoff versperrt sind. Dies geschieht hauptsächlich durch nicht verbrückende Sauerstoffatome. Ein starker Abfall der Funktion $p_{O,crit}(t_S)$ bis fast auf null infolge des „Schiebetür“-Mechanismus ist zwischen $t_S \approx -200$ fs und $t_S \approx -50$ fs zu beobachten. Richtet man das Augenmerk auf längere Zeiträume, so fällt auf, daß alle drei Funktionen für $t_S \lesssim -5$ ps stark ansteigen. So beträgt $p_{O,crit}(t_S = -100 \text{ ps}) \approx 0,7$, d.h. etwa 70 % der Sattelpunkte sind 100 ps vor der Überquerung durch ein Lithiumion durch Sauerstoff ver-

Aus den Abbildungen 5.11, 5.12 und 5.13 ist ersichtlich, daß zum Zeitpunkt $t_S = 0$ ein bestimmter kritischer Abstand des Sauerstoffs zum Sattelpunkt möglichst nicht unterschritten wird. Umgekehrt läßt sich ebenso formulieren, daß dieser Pfad für die Lithiumdiffusion versperrt ist, solange sich innerhalb des kritischen Radius ein Sauerstoffatom befindet. In Abb. 5.14 ist die Wahrscheinlichkeit $p_{i,crit}(t_S)$ dargestellt, zu einem Zeitpunkt $t_S < 0$ vor dem Sprung ein Teilchen der Spezies i innerhalb des jeweiligen kritischen Abstands zum Sattelpunkt zu finden. Hierbei bedeuten $p_{\text{NBO},crit}(t_S)$ bzw. $p_{\text{BO},crit}(t_S)$ die Wahrscheinlichkeit, zum Zeitpunkt t_S ein nicht verbrückendes Sauerstoffatom bei $r_S < 1,5 \text{ \AA}$ bzw. ein verbrückendes Sauerstoffatom bei $r_S < 1,7 \text{ \AA}$ zu finden. Die Wahrscheinlichkeit, daß der

sperrt. Dies zeigt, daß die Netzwerkdynamik außer durch den „Schiebetür“-Mechanismus, der in etwa auf der Zeitskala des Lithiumsprungs stattfindet, auch noch auf längeren Zeitskalen Einfluß auf die Ionendynamik nimmt. Bei der in diesem Fall beobachteten Temperatur $T = 980$ K werden binnen einiger zehn bis hundert Pikosekunden durch das Öffnen und Schließen der Verbindungswege zwischen Lithiumplätzen durch Sauerstoff Diffusionspfade geknüpft oder Verknüpfungen aufgehoben. Es ist anzunehmen, daß sich hierdurch im Laufe der Zeit für die Ionen eine größere Anzahl Möglichkeiten eröffnet, ihren Platz mittels eines Sprungs zu verlassen. Bei der Immobilisation des Netzwerks bleiben dagegen initial versperrte Pfade dauerhaft geschlossen, und die Ionendynamik bleibt auf die einmal vorhandenen Diffusionspfade beschränkt.

5.3.9 Sauerstoffdynamik am Ausgangsplatz eines Lithiumsprungs

Ebenso wie die Sauerstoffdynamik am Sattelpunkt ist auch die Sauerstoffdynamik am Lithiumplatz von Interesse. Daher wurde die mittlere relative Dichte $P_{BO}(r_I, t_S)$ bzw. $P_{NBO}(r_I, t_S)$ des verbrückenden bzw. nicht verbrückenden Sauerstoffs als Funktion der Zeit t_S und des Abstands r_I vom initialen Lithiumplatz innerhalb des dem Sprungvektor abgewandten Halbraums bestimmt, d.h. im Bereich $\pi/2 \leq \theta_I \leq \pi$.

Die Funktion $P_{NBO}(r_I, t_S)$ ist für $t_S \leq 0$ sowie das System mit immobilisiertem Netzwerk in Abb. 5.15 bzw. für $t_S \geq 0$ in Abb. 5.16 dargestellt. Zum Zeitpunkt $t_S = -1$ ps erkennt man ein schmales, intensives erstes Maximum bei $r_I \approx 2,1$ Å. Es folgen ein Minimum bei $r_I \approx 3,1$ Å, ein zweites Maximum bei $r_I \approx 4,3$ Å sowie weitere weniger ausgeprägte Maxima. Zu kleinen Werten von r_I fällt die Funktion $P_{NBO}(r_I, t_S)$ auf null ab. Zwischen $t_S = -1$ ps und $t_S = 0$ nimmt die Intensität des ersten Maximums von $P_{NBO} \approx 1,9$ auf $P_{NBO} \approx 1,3$ ab. Gleichzeitig wird das Maximum breiter. So beobachtet man an der Stelle $r_I = 1,5$ Å einen Anstieg von $P_{NBO} \approx 0,04$ auf $P_{NBO} \approx 0,2$. Zwischenzeitlich ist das erste Maximum bei $t_S = -120$ fs und $t_S = -40$ fs zu $r_S \approx 2,0$ Å verschoben, liegt zum Zeitpunkt $t_S = 0$ aber wieder bei $r_S \approx 2,1$ Å. Das zweite Maximum verliert von $t_S = -1$ ps bis $t_S = 0$ ebenfalls geringfügig an Intensität und scheint sich minimal zu kleineren Abständen r_I vom Ausgangsplatz des Lithiumions zu bewegen. Für $t_S > 0$ nimmt das erste Maximum wieder an Intensität zu, bis es bei $t_S = 1$ ps $P_{NBO} \approx 1,5$ erreicht. Gleichzeitig wird es wieder etwas schmaler. Ebenso setzt beim zweiten Maximum eine leichte Rückentwicklung zum Ausgangszustand ein. Das erste Maximum des Systems mit immobilisiertem Netzwerk liegt ebenfalls bei $r_I \approx 2,1$ Å, ist aber deutlich schmaler als im Fall des mobilen Netzwerks. Darüberhinaus lassen sich aufgrund der schlechten Statistik keine weiteren Maxima oder Minima ausmachen.

In Abb. 5.17 bzw. Abb. 5.18 ist die mittlere relative Dichte $P_{BO}(r_I, t_S)$ verbrückenden Sauerstoffs für $t_S \leq 0$ sowie das System mit immobilisiertem Netzwerk bzw. für $t_S \geq 0$ dargestellt. Wie schon bei der entsprechenden Zweiteilchen-Korrelationsfunktion in Abb. 5.10 weist auch hier jeweils das erste Maximum eine niedrigere Intensität auf als das zweite. Im Zeitintervall -1 ps $\leq t_S \leq 0$ findet man das erste Maximum bei $r_I \approx 2,3$ Å. Mit fortschreitender Zeit verliert es an Intensität und wird etwas breiter. So beobachtet man beispielsweise an der Stelle $r_I = 1,6$ Å zum Zeitpunkt $t_S = -1$ ps $P_{BO} \approx 0,002$, bei $t_S = 0$ hingegen $P_{BO} \approx 0,02$. Insgesamt ist dieser Effekt jedoch weniger deutlich ausgeprägt als für nicht verbrückenden Sauerstoff. Im Zeitintervall $0 < t_S \leq 1$ ps verschiebt sich das erste Maximum zu $r_I \approx 2,4$ Å. Es wird dabei wieder etwas schmaler und gewinnt an Intensität. Das zweite

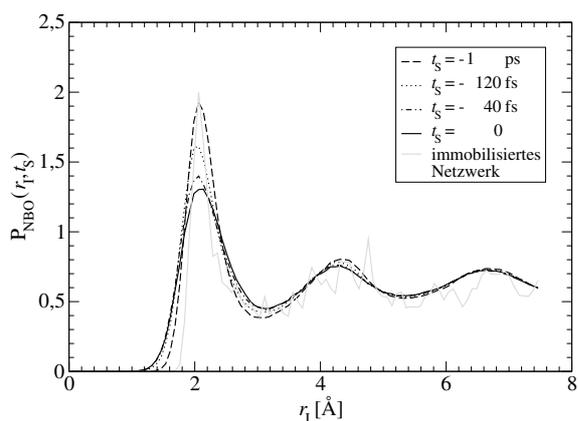


Abbildung 5.15: Mittlere relative Dichte $P_{\text{NBO}}(r_I, t_S)$ nicht verbrückenden Sauerstoffs als Funktion des Abstands r_I vom initialen Lithiumplatz im vom Sprungvektor abgewandten Halbraum für $t_S \leq 0$ sowie das System mit immobilisiertem Netzwerk.

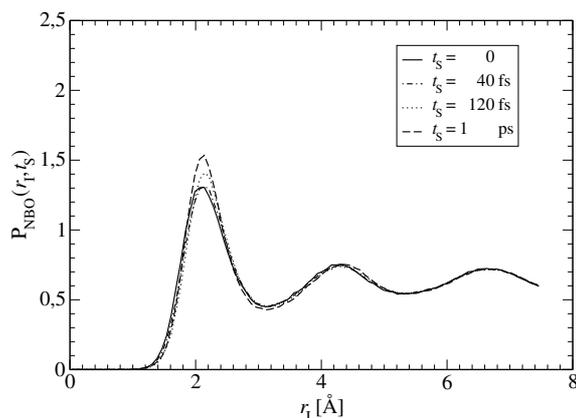


Abbildung 5.16: Mittlere relative Dichte $P_{\text{NBO}}(r_I, t_S)$ nicht verbrückenden Sauerstoffs als Funktion des Abstands r_I vom initialen Lithiumplatz im vom Sprungvektor abgewandten Halbraum für $t_S \geq 0$.

Maximum befindet sich zum Zeitpunkt $t_S = -1 \text{ ps}$ bei $r_I \approx 4,3 \text{ \AA}$. Es verschiebt sich bis $t_S = 0$ auf $r_I \approx 4,2 \text{ \AA}$, um sich anschließend wieder zurück zu $r_I \approx 4,3 \text{ \AA}$ zu bewegen. Die ersten beiden Maxima werden durch ein Minimum bei $r_I \approx 2,9 \text{ \AA}$ getrennt. Das System mit immobilisiertem Netzwerk liefert leider nur eine Funktion $P_{\text{BO}}(r_I)$ mit starkem Rauschen, die ein erstes Maximum bei $r_I \approx 2,3 \text{ \AA}$ aufzuweisen scheint. Dieses ist allerdings intensiver und schmaler als jene der Kurven für das System mit mobilem Netzwerk.

Im Gegensatz zur Sauerstoffdynamik am Sattelpunkt des Lithiumsprungs stellt sich diese am Lithiumplatz deutlich komplizierter dar. Dies liegt zum einen daran, daß in den hier gezeigten Diagrammen am Lithiumplatz kein eindeutig dominierender Effekt wie der „Schiebetür“-Mechanismus am Sattelpunkt existiert. Stattdessen überlagern sich hier zum einen elektrostatische und sterische Effekte, zum anderen wechselwirken die Sauerstoffatome in der Nähe des Lithiumplatzes nicht nur mit dem Lithiumion, das den Platz verläßt, sondern unter Umständen auch mit demjenigen, das diesen Platz anschließend einnimmt. Zunächst läßt sich jedoch anhand der Diagramme feststellen, daß während des Lithiumsprungs deutliche Veränderungen sowohl in der ersten als auch in der zweiten Sauerstoffschale vonstatten gehen. Selbst darüberhinaus sind noch minimale zeitliche Änderungen sichtbar. Daß das erste und das zweite Maximum der Funktion P_{NBO} bei $t_S = -120 \text{ fs}$ sowie $t_S = -40 \text{ fs}$ um $0,1 \text{ \AA}$ zu kleineren Werten von r_I verschoben sind, könnte daher rühren, daß die Sauerstoffatome durch die COULOMB-Anziehung des sich entfernenden Lithiumions diesem nachgezogen werden. Zum Zeitpunkt $t_S = 0$ verläßt das Lithiumion den Platz, das nun zum lokalen Ladungsausgleich fehlt. Infolgedessen vergrößern sowohl verbrückende als auch nicht verbrückende Sauerstoffatome ihren Abstand r_I zum Lithiumplatz wieder. Infolge des Zurückweichens des Lithiumions vom Platz könnten sich für benachbarte Sauerstoffatome neue Räume und somit mehr Fluktuationmöglichkeiten bieten. Dies ist eine mögliche Erklärung für die Verbreiterung der ersten Maxima im Zeitintervall $-1 \text{ ps} \leq t_S \leq 0$. Die anschließende leichte Verschmälerung der ersten Maxima wäre dann durch eine erneute Einengung des Platzes durch einige wenige schnelle Folgesprünge anderer Lithiumionen zu

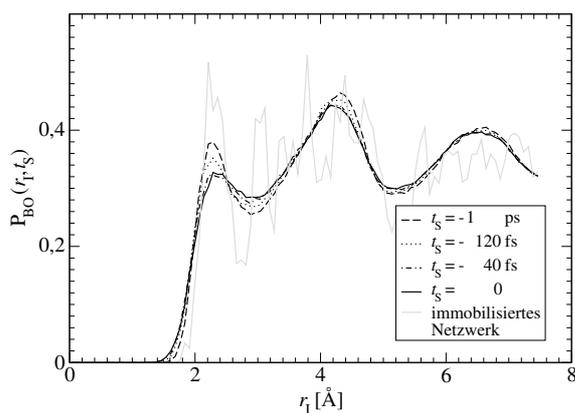


Abbildung 5.17: Mittlere relative Dichte $P_{BO}(r_I, t_S)$ verbrückenden Sauerstoffs als Funktion des Abstands r_I vom initialen Lithiumplatz im vom Sprungvektor abgewandten Halbraum für $t_S \leq 0$ sowie das System mit immobilisiertem Netzwerk.

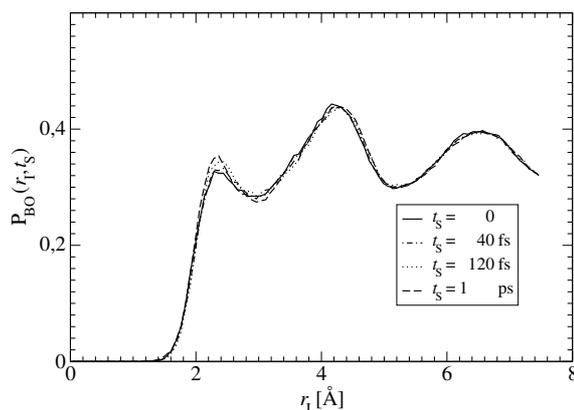


Abbildung 5.18: Mittlere relative Dichte $P_{BO}(r_I, t_S)$ verbrückenden Sauerstoffs als Funktion des Abstands r_I vom initialen Lithiumplatz im vom Sprungvektor abgewandten Halbraum für $t_S \geq 0$.

erklären. Dies können jedoch nur Ansätze zu einem Verständnis der relevanten Effekte am Lithiumplatz sein, für das es weiterer Forschung bedarf.

5.4 Ergebnisdiskussion

Durch die Immobilisation des Netzwerks konnte gezeigt werden, daß die lokalen Bewegungen des Netzwerks von äußerster Relevanz für die Lithiumdynamik sind. Vergleicht man die Temperaturabhängigkeit der Lithiumdiffusionskoeffizienten, so beobachtet man im System mit unbeweglichem Netzwerk einen dramatischen Rückgang der Diffusionsgeschwindigkeit einhergehend mit einem entsprechenden Anstieg der Aktivierungsenergie. Partielle Immobilisation einzelner Netzwerkspezies zeigt, daß den größten Anteil an diesem Effekt die Immobilisation des Sauerstoffs hat. Dieses Resultat steht im Einklang mit früheren Ergebnissen aus MD-Simulationen von Natrium- und Lithiumsilikatsystemen mit künstlich verringerter Mobilität der Netzwerkspezies [3, 39, 80]. Der Vergleich des ersten Moments $\bar{r}(r_{01})$ der Systeme mit beweglichem und immobilisiertem Netzwerk zeigt signifikant stärker ausgeprägte Rückkorrelationen der Ionendynamik im zweiten System, und führt zu dem Schluß, daß die Sattelpunkte zwischen zwei Lithiumplätzen im System mit immobilisiertem Netzwerk energetisch deutlich höher liegen.

In diesem Kapitel wurde ein wirkungsvolles Instrumentarium vorgestellt, um Zeitpunkt und Ort von Ionensprüngen zu bestimmen. Damit ist es möglich, sowohl die Ionendynamik während des Sprungs als auch die Dynamik des umliegenden Netzwerks zu studieren. Durch die zeitlich und räumlich aufgelöste Untersuchung der Dichteverteilung von Lithiumionen während des Sprungs sowie von verbrückenden und nicht verbrückenden Sauerstoffatomen und anderen Lithiumionen in der unmittelbaren Umgebung ist ein aufschlußreiches Bild der mikroskopischen Sprungdynamik entstanden. Es konnte gezeigt werden, daß der Platz, den ein Lithiumsprung zum Ziel hat, mit hoher Wahrscheinlichkeit noch unmittelbar vor diesem Sprung durch ein anderes Lithiumion besetzt ist. Ebenso wird mit hoher Wahrscheinlich-

keit der durch einen Lithiumsprung frei gewordene Platz in kürzester Zeit durch ein anderes Lithiumion besetzt. Dies deckt sich mit den Beobachtungen im Natriumsilikatsystem von CORMACK *et al.* [14]. Ebenso entspricht es der Vorstellung von HABASAKI *et al.*, wonach für einen makroskopischen Ladungstransport ein Mechanismus von korrelierten Folgesprüngen notwendig ist, um die starken Rückkorrelationen innerhalb des Glasnetzwerks zu überwinden [32–35].

Es wurde beschrieben, wie sich die Sauerstoffatome in der Nähe des Sattelpunkts von diesem entfernen, während sich ein Lithiumion nähert, um diesen zu überspringen. Die Bewegung des Sauerstoffs während eines Lithiumsprungs in der Nähe des Sattelpunkts erinnert an eine Schiebetür, die sich öffnet, um das Lithiumion passieren zu lassen. Verbrückende wie nicht verbrückende Sauerstoffatome nehmen hierbei einen Mindestabstand zum Sattelpunkt ein, der in etwa dem Abstand entspricht, bei dem die jeweilige Zweiteilchen-Korrelationsfunktion mit Lithium auf null abfällt. Sauerstoffatome in der ersten und in der zweiten Sauerstoffschale um den Sattelpunkt weichen dabei zurück. Die Dichte verbrückenden Sauerstoffs ist in der ersten Sauerstoffschale um den Sattelpunkt deutlich geringer, als man aufgrund der Li-BO-Korrelationsfunktion erwarten würde. Es ist naheliegend, daß die eingeschränkte Beweglichkeit der verbrückenden Sauerstoffatome für den „Schiebetür“-Mechanismus unvorteilhaft ist.

Es konnte ebenfalls gezeigt werden, daß mit dem Lithiumsprung deutliche Veränderungen der räumlichen Verteilung der Sauerstoffdichte am Lithiumplatz einhergehen. Leider ist es hier nicht wie beim „Schiebetür“-Mechanismus möglich, die Veränderungen einem bestimmten Effekt zuzuordnen. Man muß vielmehr davon ausgehen, daß es sich um eine Überlagerung verschiedener Effekte handelt, deren Aufschlüsselung in Zukunft noch weiterer Forschung bedarf.

Der Vergleich der räumlichen Verteilung der Sprungereignisse auf die Simulationszelle mit einer POISSON-Verteilung zeigt für alle untersuchten Systeme ausgeprägte dynamische Heterogenitäten. Dieses Verhalten wird umso deutlicher, je tiefer die Temperatur des untersuchten Systems ist. Die Immobilisation des Netzwerks führt zu einer Zunahme der dynamischen Heterogenitäten, wie sie sonst nur infolge starker Abkühlung zu beobachten ist. Aus den stark unterschiedlichen Verteilungen der Sprungdynamik auf das Volumen der Simulationszelle läßt sich schließen, daß dem Lithium durch die Netzwerkdynamik und insbesondere durch den „Schiebetür“-Mechanismus im mobilen Netzwerk ein sehr viel stärker verknüpftes und verästeltes Netz von Diffusionspfaden zur Verfügung steht. Beim System mit immobilisiertem Netzwerk kann hingegen davon ausgegangen werden, daß sich die langreichweitige Ionendynamik auf Pfade beschränkt, bei denen jeweils die „Schiebetür“ aus Sauerstoffatomen im geöffneten Zustand eingefroren wurde. Dies erhöht einerseits die Anzahl der Sprungereignisse in den betroffenen Volumenelementen, andere Pfade bleiben hingegen dauerhaft verschlossen. Eine mögliche Erklärung für die erhöhte Wahrscheinlichkeit der Neubesetzung eines verlassenen Platzes durch ein anderes Ion im Zeitraum zwischen 0,1 ps und 1 ps nach einem erfolgten Sprung könnte sein, daß die wenigen durch das unbewegliche Netzwerk zur Verfügung gestellten Pfade aufgrund der in geöffnetem Zustand eingefrorenen „Schiebetüren“ eine höhere Durchlässigkeit für Lithiumionen aufweisen.

Im Zusammenhang mit dem Verknüpfungsgrad der Lithiumdiffusionspfade ist auch die Wahrscheinlichkeit von Bedeutung, daß sich zu einem gegebenen Zeitpunkt vor einem Sprung ein Sauerstoffatom innerhalb des kritischen Abstands zum Sattelpunkt befindet. Es sind

zwar unmittelbar vor einem Sprung nur etwa 10 % der Sattelpunkte durch vornehmlich nicht verbrückende Sauerstoffatome versperrt, die dann den besprochenen „Schiebetür“-Mechanismus zeigen. Betrachtet man jedoch längere Zeitskalen, so beobachtet man, daß bis zu 70 % der Sprungpfade zwischen zwei Lithiumplätzen zuvor durch Sauerstoff blockiert sind. Durch die Dynamik des Netzwerks werden also fortwährend Verknüpfungen von Diffusionspfaden gelöst und neu geknüpft. Es ist anzunehmen, daß durch die Netzwerkfluktuationen strukturelle Unterschiede der Glasmatrix teilweise verschmiert werden. Geht man davon aus, daß dieser Prozeß bei tieferen Temperaturen als der in diesem Kapitel hauptsächlich betrachteten Temperatur $T = 980$ K langsamer vonstatten geht, so würde dies sicherlich zu einer Zunahme dynamisch heterogenen Verhaltens beitragen.

HABASAKI *et al.* haben auch in MD-Simulationen von Mischalkalisilikaten kooperative Sprünge der jeweiligen Alkaliionen gefunden [33]. Die Kooperativität beschränkt sich allerdings auf Folgesprünge derselben Alkalispezies. Im Zusammenhang mit dem Mischalkaliefekt wird diskutiert, ob durch die Unterbrechung von Diffusionspfaden einer Spezies durch die Plätze der jeweils anderen Spezies insbesondere die Diffusion durch kooperative Sprünge verlangsamt wird. Tatsächlich zeigen Monte-Carlo-Simulationen von HABASAKI *et al.*, daß durch die Blockade einzelner Diffusionspfade insbesondere die Diffusionskoeffizienten von Systemen mit kooperativen Sprungmechanismen verringert werden [36]. Im hier untersuchten Lithiumsilikatsystem sind sowohl für ein bewegliches wie für ein immobilisiertes Netzwerk in hohem Maße korrelierte Folgesprünge zu beobachten. Eventuell kann auch die starke Verringerung der Diffusionskoeffizienten dieses Systems durch die Immobilisation des Netzwerks anhand der damit einhergehenden dauerhaften Blockade von Diffusionspfaden erklärt werden.

Kapitel 6

Nichtlineare Antwort der Ionendynamik auf starke elektrische Felder

6.1 Einführung

Ein Standardinstrument zur Charakterisierung der Ionendynamik in Gläsern und anderen ungeordneten ionenleitenden Materialien ist die Leitfähigkeitsspektroskopie. Dabei kommen üblicherweise niedrige Feldstärken zum Einsatz, bei denen sich die Stromdichte proportional zur Stärke des angelegten Feldes verhält. In diesem Fall ist die frequenzabhängige Leitfähigkeit mit dem mittleren Verschiebungsquadrat der mobilen Ladungsträger über die Theorie der linearen Antwort verbunden. Näheres hierzu findet sich in Abschnitt 3.1. Bei sehr hohen Feldstärken beobachtet man hingegen nichtlineare Abhängigkeiten der Stromdichte vom elektrischen Feld. Diese nichtlinearen Effekte treten bei Gleichfeldmessungen an ionenleitenden Gläsern oberhalb von etwa $5 \cdot 10^6$ V/m auf [9, 49, 57, 63, 81, 85].

Die nichtlineare Abhängigkeit der Stromdichte $j(E)$ vom elektrischen Feld E ließe sich leicht berechnen, wenn die beweglichen Ionen jeweils einen *random walk* in einer homogenen Potentiallandschaft durchführen würden. Korrelationen zwischen aufeinanderfolgenden Sprungprozessen wären dann ausgeschlossen. Für diesen Fall gilt:

$$j(E) = \frac{1}{3} \rho q a \Gamma \sinh\left(\frac{qaE}{2k_B T}\right). \quad (6.1)$$

Hierbei bedeuten ρ die Anzahldichte, Γ die mittlere Sprungrate und a die Sprunglänge der beweglichen Ladungsträger. Im übrigen ist Gl. (6.1) unabhängig von der Frequenz des angelegten Feldes. Bei kleinen Feldstärken kann man den Sinus Hyperbolicus durch sein Argument ersetzen und erhält das OHM'sche Gesetz:

$$j(E) = j_\Omega(E) = \sigma_1 E. \quad (6.2)$$

Hierbei ist der lineare Leitfähigkeitskoeffizient σ_1 durch die NERNST-EINSTEIN-Beziehung gegeben:

$$\sigma_1 = \frac{\rho q^2 D}{k_B T}, \quad (6.3)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten:

$$D = \frac{1}{6} a^2 \Gamma. \quad (6.4)$$

Üblicherweise bewegen sich die Ionen allerdings sowohl bezüglich vorangegangener Sprungereignisse als auch bezüglich anderer Ionen in ihrer näheren Umgebung korreliert. Die Stromdichte ist dann eine komplexe frequenzabhängige Funktion des elektrischen Feldes. Darüberhinaus ist sie eine ungerade Funktion. Eine Entwicklung der Stromdichte in einer Potenzreihe enthält daher nur ungerade Terme:

$$\hat{j}(\nu) = \hat{\sigma}_1(\nu)\hat{E}(\nu) + \hat{\sigma}_3(\nu) (\hat{E}(\nu))^3 + \hat{\sigma}_5(\nu) (\hat{E}(\nu))^5 + \dots \quad (6.5)$$

Hierbei ist $\hat{\sigma}_1(\nu)$ der lineare Leitfähigkeitskoeffizient bei der Frequenz ν , der bei niedrigen elektrischen Feldstärken bestimmt wird. Entsprechend bezeichnen $\hat{\sigma}_3(\nu)$, $\hat{\sigma}_5(\nu)$, usw. Leitfähigkeitskoeffizienten höherer Ordnung. ROLING konnte an einfachen Zufallsbarrieren-Modellen zeigen, daß diese deutlich sensibler für die Struktur der Ionenplätze und der Diffusionspfade sind [71, 72]. Daher können nichtlineare Leitfähigkeitsuntersuchungen hier wichtige Erkenntnisse liefern.

Obwohl die Dynamik der Ionen durch unabhängige Zufallsbewegungen in homogenen Potentiallandschaften nur unzureichend beschrieben wird, versucht man bei Gleichfeldmessungen häufig, die Feldstärkeabhängigkeit der Stromdichte $j(E)$ durch Sinus-Hyperbolicus-Funktionen auszudrücken. Die Sprunglänge a fungiert hierbei als Anpassungsparameter. Tatsächlich gelingt diese Anpassung im Bereich kleiner Abweichungen vom linearen Verhalten recht gut. Auf diese Weise sind für die Größe a experimentelle Werte im Bereich $20 \text{ \AA} \lesssim a < 30 \text{ \AA}$ gefunden worden [8, 9, 49, 57, 63, 85]. Dies ist ein vielfaches der Elementarsprunglänge d_0 , die etwa dem nächsten Nachbarabstand r_{nn} der beweglichen Kationen entspricht. Beispielsweise wurde in Kapitel 3 gezeigt, daß für ein System der Zusammensetzung $0,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ SiO}_2$ $d_0 \approx r_{\text{nn}} \approx 2,6 \text{ \AA}$ beträgt. In der Vergangenheit wurden mehrere Versuche unternommen, die Diskrepanz zwischen den Größen d_0 und a zu erklären.

MAURER gibt zu bedenken, daß sich die Stärke E_{eff} des effektiv auf ein Ion wirkenden elektrischen Feldes verändert, während sich dieses von einem Platz am Ort $x = 0$ zu einem Nachbarplatz bei $x = d_0$ bewegt [63]. Die effektive Feldstärke E_{eff} ist hierbei mit der Stärke E des angelegten Feldes über die Beziehung $\int_0^{d_0} dx E_{\text{eff}} = E d_0$ verbunden. Unter der Annahme einer zufälligen Verteilung nicht überlappender, durch das Feld induzierter Dipole ist es ihm damit möglich, die Sprunglänge von Natriumionen in einem Natronkalkglas mit $d_0 \approx 5,5 \text{ \AA}$ anzugeben. Allerdings bedarf diese Auswertung einer Abschätzung des frequenzabhängigen Dielektrizitätskoeffizienten $\epsilon(\nu \rightarrow 0)$ für den Gleichstromfall, was faktisch der Einführung eines zweiten Anpassungsparameters im Argument des Sinus Hyperbolicus entspricht.

Eine andere mögliche Erklärung wäre, daß aus kooperativen Bewegungen mehrerer Ionen effektive Ladungsverschiebungen über eine Strecke $a \gg d_0$ resultieren. Dies ist von LACHARME und ISARD durch den Vergleich der Ergebnisse von Hochfeldmessungen an Mischalkaligläsern mit denen an Einalkaligläsern ausgeschlossen worden [57]. Trotz der am höheren HAVEN-Verhältnis festzumachenden deutlich geringeren Kooperativität der Ionendynamik zeigen die Mischalkaligläser vergleichbare Werte für a .

Beim Versuch, die Theorie schwacher Elektrolyte auf Gläser auszuweiten, liefern INGRAM *et al.* verschiedene Erklärungsansätze für die Leitfähigkeit von ionenleitenden Gläsern bei elektrischen Feldern im Bereich der nichtlinearen Antwort [49]. Sie gehen hierbei davon aus, daß nur solche Ionen mobil sind, die sich statt auf regulären auf interstitiellen Plätzen befinden. Ein Ansatz basiert beispielsweise auf der Annahme, daß sich unter

dem Einfluß des angelegten elektrischen Feldes das Gleichgewicht zwischen Ionen auf regulären und solchen auf interstitiellen Plätzen zugunsten letzterer verschiebt. Neben weiteren Schwierigkeiten, die diese Vorgehensweise mit sich bringt, ist allerdings die Annahme von interstitiellen Plätzen in amorphen Festkörpern als Analogon zu Zwischengitterplätzen in Kristallen äußerst problematisch.

ISARD verweist schließlich auf die breite Verteilung von Barrierenhöhen zwischen den Ionenplätzen [51]. Er betrachtet die Diffusionspfade der Ionen als ein Netz von OHM'schen und kapazitiven Widerständen, welche die Potentialbarrieren repräsentieren. Nach den KIRCHHOFF'schen Gesetzen ist der Spannungsabfall an einem OHM'schen Widerstand proportional zu seinem Nennwert. Laut ISARD wird die Gleichstromleitfähigkeit einer Glasprobe durch eine relativ kleine Anzahl sehr hoher Barrieren bestimmt, an denen die angelegte Spannung hauptsächlich abfällt. Somit könnten an solchen Barrieren lokal deutlich höhere Feldstärken vorliegen als die des angelegten Feldes. Daher soll es schon bei kleineren äußeren Feldern zu signifikanten Abweichungen vom linearen Verhalten kommen, als dies anhand von Gl. (6.1) zu erwarten wäre, woraus die hohen Werte für den Anpassungsparameter $a \gg d_0$ resultieren. Dies setzt allerdings voraus, daß die niedrigeren Barrieren dem Strom keinen nennenswerten Widerstand entgegenbringen. Es werden experimentell jedoch bereits Abweichungen vom linearen Verhalten bei Feldstärken festgestellt, bei denen der durch das äußere Feld erzeugte Potentialunterschied benachbarter Plätze im Bereich einiger Tausendstel Elektronenvolt liegt. Dem stehen Sattelpunktenergien von einigen Zehntel Elektronenvolt gegenüber [33].

Bei Feldstärken oberhalb von $E = 10^7$ V/m weisen die experimentellen Daten für die Stromdichte $j(E)$ vielfach große Abweichungen vom linearen Verhalten auf, die nicht mehr durch einen Sinus Hyperbolicus ausgedrückt werden können [9, 57]. Einige Autoren haben daher in der Vergangenheit die Ionendynamik bei hohen Feldstärken durch ein POOLE-FRENKEL-Verhalten charakterisiert [8, 9, 57]. Dies sollte ursprünglich die durch ein elektrisches Feld unterstützte thermische Anregung von Elektronen in ein Leitungsband charakterisieren, in welchem ihre Mobilität als feldunabhängig angenommen wird [8]. Die Stromdichte ist in diesem Fall ein Produkt eines Geschwindigkeitsterms, der linear mit der Feldstärke E ansteigt, und eines Terms für die Konzentration freier Ladungsträger, der sich exponentiell zu \sqrt{E} verhält. Bei hohen Feldstärken wird die Stromdichte $j(E)$ daher durch die Funktion $\exp\sqrt{E}$ dominiert. Tatsächlich läßt sich eine solche Funktion auch an die Meßwerte der Stromdichte $j(E)$ bei hohen Feldstärken E anpassen [8, 9, 57]. Allerdings sind für ionenleitende Gläser die theoretischen Voraussetzungen nicht gegeben, die dem POOLE-FRENKEL-Verhalten zugrundeliegen. Darüberhinaus liefert auch die Anpassung einer POOLE-FRENKEL-Funktion einen Längenparameter der deutlich größer ist als die Elementarsprunglänge der Ionen.

Trotz einiger Ansätze in der Vergangenheit, die Ionendynamik in amorphen Festkörpern unter dem Einfluß großer elektrischer Felder zu charakterisieren, konnte auf diesem Gebiet bislang kein zufriedenstellendes theoretisches Verständnis erlangt werden. Es ist weder klar, welche genaue Bedeutung dem Anpassungsparameter a zukommt, noch warum dieser für so viele unterschiedliche Materialien einen ähnlichen Wert liefert. Als ein hilfreiches Mittel, um das diesbezügliche Verständnis zu verbessern, könnten sich MD-Simulationen mit angelegten elektrischen Feldern herausstellen. Durch sie ist es möglich, den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Ionendynamik auf mikroskopischer Ebene zu studieren.

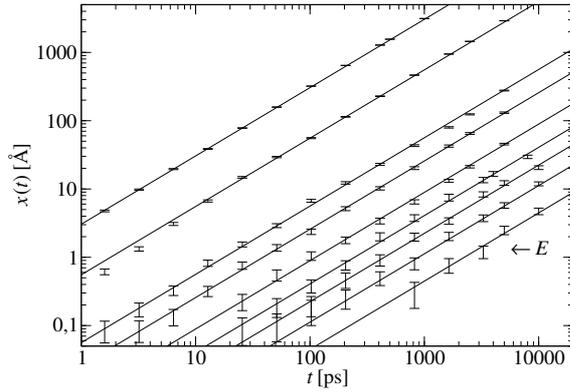


Abbildung 6.1: Mittlere zeitabhängige Verschiebung $\langle x(t) \rangle$ der Lithiumionen in Richtung des elektrischen Feldes bei der Temperatur $T = 750$ K. Den Simulationsergebnissen (Fehlerbalken) wurden Ursprungsgeraden (durchgehend) angepaßt. Von links nach rechts sind dargestellt: $E/(\text{V/m}) = 5 \cdot 10^9$; $2,3 \cdot 10^9$; $1,1 \cdot 10^9$; $7,3 \cdot 10^8$; $5 \cdot 10^8$; $3,4 \cdot 10^8$; $2,3 \cdot 10^8$; $1,1 \cdot 10^8$; $5 \cdot 10^7$.

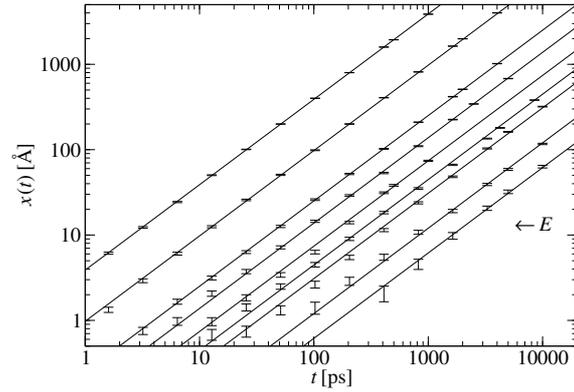


Abbildung 6.2: Mittlere zeitabhängige Verschiebung $\langle x(t) \rangle$ der Lithiumionen in Richtung des elektrischen Feldes bei der Temperatur $T = 1240$ K. Den Simulationsergebnissen (Fehlerbalken) wurden Ursprungsgeraden (durchgehend) angepaßt. Von links nach rechts sind dargestellt: $E/(\text{V/m}) = 5 \cdot 10^9$; $2,3 \cdot 10^9$; $1,1 \cdot 10^9$; $7,3 \cdot 10^8$; $5 \cdot 10^8$; $3,4 \cdot 10^8$; $2,3 \cdot 10^8$; $1,1 \cdot 10^8$; $5 \cdot 10^7$.

6.2 Ergebnisse der Simulationen

Es wurden bei den zwei Temperaturen $T = 750$ K und $T = 1240$ K Simulationen des Systems $0,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ SiO}_2$ bei jeweils neun verschiedenen Feldstärken zwischen $E = 5 \cdot 10^7$ V/m und $E = 5 \cdot 10^9$ V/m mit Simulationsdauern zwischen 2 ns und 12 ns durchgeführt. Um Einschalteneffekte ausschließen zu können, wurden die ersten 1 – 2 ns der erzeugten Trajektorien nicht zur Auswertung herangezogen. Anhand der restlichen Daten wurde die mittlere Verschiebung $\langle x(t) \rangle$ der Lithiumionen in Feldrichtung bestimmt. Hierfür gilt:

$$\langle x(t) \rangle = \frac{1}{N_{\text{Li}}} \left\langle \sum_{i=1}^{N_{\text{Li}}} \mathbf{E} \cdot (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)) / E \right\rangle, \quad (6.6)$$

wobei \mathbf{E} den elektrischen Feldvektor kennzeichnet. Die Daten sind in den Abbildungen 6.1 und 6.2 dargestellt. Es wurde jeweils versucht, den Datenpunkten eine Ursprungsgerade anzupassen. Die Stromdichte j ist mit deren Steigung verbunden:

$$j = q\rho \frac{d\langle x(t) \rangle}{dt}. \quad (6.7)$$

Die so erhaltene Abhängigkeit der Stromdichte $j(E)$ von der elektrischen Feldstärke E ist in Abb. 6.3 dargestellt. Es wurde jeweils an die ersten Punkte bei kleinen Feldstärken eine Ursprungsgerade angepaßt. Abweichungen von mehr als 10 % vom linearen Verhalten sind bei beiden Temperaturen bei $E \approx 2,5 \cdot 10^8$ V/m zu beobachten. Zum Vergleich: In der Literatur werden experimentell Abweichungen dieser Größenordnung bei verschiedenen Gläsern für $T \approx 300$ K im Bereich $1 \cdot 10^7$ V/m $\leq E \lesssim 2 \cdot 10^7$ V/m gefunden [49, 57, 63, 81, 85].

Für unabhängige Teilchen, deren Dynamik sich auf zufallsgesteuerte Platzwechselprozesse beschränkt, ist die lineare Abhängigkeit der Flußdichte $j_{\Omega}(E)$ von der elektrischen

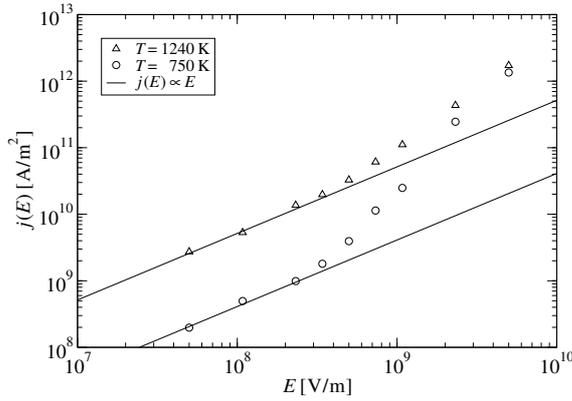


Abbildung 6.3: Feldstärkeabhängige Stromdichte $j(E)$ bei verschiedenen Temperaturen. Das lineare Verhalten $j(E) \propto E$ ist durch die durchgezogenen Linien gekennzeichnet.

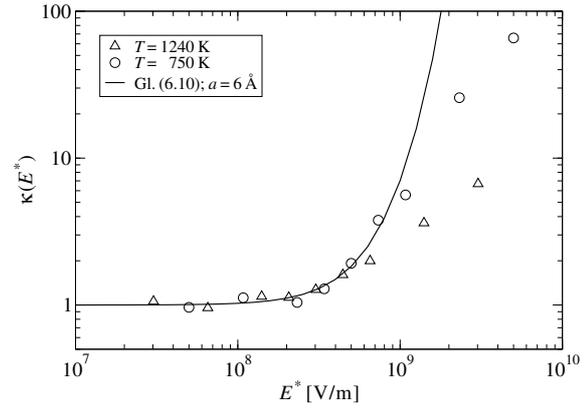


Abbildung 6.4: Nichtlinearitätsfaktor $\kappa(E^*)$ als Funktion der skalierten Feldstärke $E^* = \frac{T_0}{T}E$ bei verschiedenen Temperaturen. Die durchgezogene Linie entspricht einer Anpassung gemäß Gl. (6.10).

Feldstärke E durch die Gleichungen (6.2) und (6.3) gegeben. Kooperative Effekte werden durch das HAVEN-Verhältnis H_R berücksichtigt. Die in Abb. 6.3 an die Daten angepaßten Ursprungsgeraden entsprechen einem Verhalten gemäß:

$$j(E) = \frac{1}{H_R} j_{\Omega}(E). \quad (6.8)$$

Durch die Geradenanpassung erhält man für das HAVEN-Verhältnis die Werte $H_R \approx 0,4$ bei $T = 750$ K bzw. $H_R \approx 0,6$ bei $T = 1240$ K, womit man sich in guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten befindet [52].

Abweichungen vom linearen Verhalten lassen sich somit durch einen feldstärkeabhängigen Nichtlinearitätsfaktor $\kappa(E)$ ausdrücken:

$$\kappa(E) = H_R \frac{j(E)}{j_{\Omega}(E)}. \quad (6.9)$$

Der Nichtlinearitätsfaktor κ ist in Abb. 6.4 als Funktion der skalierten Feldstärke $E^* = \frac{T_0}{T}E$ mit $T_0 = 750$ K dargestellt, um eine eventuelle Temperaturabhängigkeit wie in Gl. (6.1) auszublenden und die Daten für die beiden verschiedenen Temperaturen besser vergleichen zu können.

Würden die Ionen jeweils einen *random walk* in einer homogenen Potentiallandschaft vollführen, wäre $H_R = 1$, und man könnte den Zähler in Gl. (6.9) durch Gl. (6.1) ausdrücken. Setzt man außerdem noch Gl. (6.2) ein, so erhält man für den Nichtlinearitätsfaktor als Funktion der skalierten Feldstärke:

$$\kappa(E^*) = \frac{\sinh \left[\frac{(qaE^*)}{(2k_B T_0)} \right]}{\frac{(qaE^*)}{(2k_B T_0)}}. \quad (6.10)$$

In Abb. 6.4 wurde versucht, Gl. (6.10) an die Daten anzupassen. Dies gelingt wie bei vielen experimentellen Daten nur für kleine Abweichungen vom linearen Verhalten [9, 57],

nämlich für $\kappa(E^*) < 2$ ($T = 1240$ K) bzw. $\kappa(E^*) < 4$ ($T = 750$ K). Diese Werte korrespondieren für beide Temperaturen mit derselben unskalierten Feldstärke $E \approx 8 \cdot 10^8$ V/m. In dem Bereich, der sich mittels Gl. (6.10) anpassen läßt, scheint $\kappa(E^*)$ temperaturunabhängig zu sein, wohingegen $\kappa(E^*)$ bei höheren Feldstärken für die tiefere der beiden Temperaturen eine deutlich stärkere Abhängigkeit von E^* zeigt. Aus der Anpassung erhält man $a \approx 6$ Å. In Abschnitt 6.1 wurde bereits angesprochen, daß experimentell gefundene Werte im Bereich $20 \text{ Å} \lesssim a < 30 \text{ Å}$ liegen. Die hier bestimmten Werte sind also deutlich kleiner. Dabei muß aber auch beachtet werden, daß die experimentellen Daten bei $T \approx 300$ K ermittelt wurden. Davon zeigen einige bei steigender Temperatur eine leichte Abnahme des Parameters a [9]. Es ist daher nicht auszuschließen, daß Hochfeldmessungen der Gleichstromleitfähigkeit bei vergleichbaren Temperaturen ähnliche Werte für a liefern würden, zumal hier tendenziell eine ähnliche Temperaturabhängigkeit vorliegt, wenn auch nur für hohe Feldstärken, bei denen sich $\kappa(E^*)$ nicht mehr durch Gl. (6.10) anpassen läßt.

6.3 Ergebnisdiskussion

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, das Programmpaket „Moldy“ so zu modifizieren, daß MD-Simulationen mit äußeren elektrischen Feldern möglich sind (siehe hierzu Abschnitt 2.8). Damit sind bei den beiden Temperaturen $T = 750$ K und $T = 1240$ K MD-Simulationen bei verschiedenen äußeren Feldern im Bereich $5 \cdot 10^7 \text{ V/m} \leq E \leq 5 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ durchgeführt worden. Anhand der erhaltenen Lithiumtrajektorien ist die feldstärkeabhängige Stromdichte $j(E)$ bestimmt worden. In Abb. 6.3 läßt sich gut erkennen, daß sich die Stromdichte $j(E)$ zunächst proportional zur Feldstärke E verhält. Oberhalb von $E \approx 2,5 \cdot 10^8$ V/m weicht sie hingegen zunehmend vom linearen Verhalten ab.

Diese Abweichungen lassen sich durch den Nichtlinearitätsfaktor $\kappa(E)$ quantifizieren. Dieser läßt sich für Feldstärken $E < 8 \cdot 10^8$ V/m als Quotient eines Sinus Hyperbolicus mit seinem Argument anpassen, wie man es theoretisch für unabhängige Teilchen in homogenen Potentiallandschaften erwarten würde. Die Skalierung der elektrischen Feldstärke $E^* = \frac{T_0}{T} E$ zeigt, daß $\kappa(E^*)$ und somit der Anpassungsparameter $a \approx 6$ Å im Bereich der Anpassung temperaturunabhängig sind. Experimentelle Daten bei Raumtemperatur liefern zwar vier- bis fünffach höhere Werte, haben mit den hier gefundenen Werten aber gemein, daß sie ebenfalls deutlich größer sind als die Elementarsprunglänge, die für das untersuchte System $d_0 \approx 2,6$ Å beträgt.

Die Tatsache, daß die nichtlineare Feldstärkeabhängigkeit der Stromdichte $j(E)$, die in diesem Fall bei elektrischen Feldern $E \gtrsim 2,5 \cdot 10^8$ V/m auftritt, sich lediglich für Feldstärken $E < 8 \cdot 10^8$ V/m durch einen Sinus Hyperbolicus darstellen läßt, legt die Vermutung nahe, daß das vorliegende Lithiumsilikatsystem nur wenig gemein hat mit einem Modellsystem unabhängiger *random walker* in homogenen Potentiallandschaften, für das Gl. (6.1) gilt.

Im Rahmen dieser Arbeit bleiben nach wie vor viele Fragen zum nichtlinearen Verhalten der Ionendynamik unter dem Einfluß starker elektrischer Felder unbeantwortet. Durch die MD-Simulation dieses Szenarios ist allerdings ein erster Schritt getan worden, um solche Phänomene zukünftig anhand von Computersimulationen genauer erforschen zu können.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit sind MD-Simulationen eines glasförmigen Lithiumsilikatsystems durchgeführt und ausgewertet worden, das beispielhaft für eine Vielzahl ionenleitender Materialien mit ungeordneter Struktur ist. Hierbei ist schwerpunktmäßig ein System der Zusammensetzung $0,5 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0,5 \text{ SiO}_2$ untersucht worden, das viele aus Experimenten bekannte strukturelle und dynamische Größen gut reproduziert.

Die zentrale Größe zur Charakterisierung der Ionendynamik ist die frequenzabhängige Leitfähigkeit $\sigma(\nu)$. Ihr Frequenzverhalten ist eng verbunden mit der Zeitabhängigkeit der Funktion $w(t)$, der zeitlichen Ableitung des mittleren Verschiebungsquadrats. Diese Arbeit präsentiert eine Vielzahl von Untersuchungen, die direkt oder indirekt zu einem besseren Verständnis der Zeitabhängigkeit der Funktion $w(t)$ führen. Von besonderem Interesse ist hierbei das dispersive Verhalten der langreichweitigen Dynamik, das sich bei Temperaturen unterhalb von 900 K in dem deutlichen Abfall der Funktion $w(t)$ für lange Zeiten $t > 1$ ps widerspiegelt. Man beachte hierbei, daß auch bei höheren Temperaturen subdiffusives Verhalten zu beobachten ist. Dieses ist überwiegend Resultat lokaler Schwingungsdynamik. Durch die Bestimmung des Anteils $w_{\text{local}}(t)$ der lokalen Dynamik ist es jedoch gelungen, die Beiträge zu $w(t)$ für Schwingungs- und Sprungdynamik für lange Zeiten zu unterscheiden.

Das dispersive Verhalten ist eine Folge von Rückkorrelationen der langreichweitigen Dynamik. Im Rahmen dieser Arbeit ist die Relevanz von Rückkorrelationen mit Hilfe des ersten Moments der bedingten Dreizeitenwahrscheinlichkeitsfunktion $p(r_{12}|r_{01})$ untersucht worden. Es konnte gezeigt werden, daß die Rückkorrelationen deutlich über den nächsten Nachbarabstand der Ionen hinausreichen. Dies läßt sich damit erklären, daß sich die Ionen innerhalb der Glasmatrix bevorzugt auf leicht zugänglichen Pfaden bewegen. Ob dies aufgrund langreichweitiger COULOMB-Wechselwirkungen geschieht oder Folge der durch eine statisch ungeordnete Potentiallandschaft reduzierten Vielteilchenkorrelation ist, ist Gegenstand gegenwärtiger wissenschaftlicher Diskussion. Die deutliche Verlangsamung der Ionendynamik und die Zunahme von Rückkorrelationen innerhalb eines künstlich immobilisierten Netzwerks können hierbei als Argument für die zweite Variante herangezogen werden.

Die Rückkorrelationen nehmen mit zunehmender Länge des ersten Zeitintervalls der bedingten Dreizeitenwahrscheinlichkeitsfunktion ab und verschwinden auf der Zeitskala, auf der die höchste relevante Barriere überquert wird, d.h. auf der die partielle inkohärente

Streuungsfunktion $S(q_{\max}, t)$ für Lithium auf null abfällt. Für alle kürzeren Zeiten beobachtet man eine nichtlineare Abhängigkeit der Rückkorrelationen von der Länge des ersten Zeitintervalls, die auf eine breite Verteilung der Barrierenhöhen schließen läßt, die auch extrem niedrige Sättel und/oder breite anharmonische Potentiale beinhaltet.

Die Rückkorrelationen sind temperaturunabhängig. Dies äußert sich in der Zeit-Temperatur-Superposition, die die Rückkorrelationen ebenso wie das mittlere Verschiebungsquadrat zeigen. Die zweite dieser beiden Größen ist allerdings nur im Grenzfall eines verschwindenden ersten Zeitintervalls mit dem ersten Moment der bedingten Dreizeitenwahrscheinlichkeitsfunktion verbunden, weswegen allein aus der Zeit-Temperatur-Superposition des mittleren Verschiebungsquadrats nicht zwingend auf eine Temperaturunabhängigkeit der Rückkorrelationen geschlossen werden kann.

Eine andere Größe, die ebenfalls das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip erfüllt, ist die inkohärente Streufunktion $S(q_{\max}, t)$. Diese liefert allerdings eine signifikant höhere Aktivierungsenergie als die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, die man aus dem mittleren Verschiebungsquadrat erhält. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre eine Zunahme dynamischer Heterogenitäten bei tiefen Temperaturen. Eine solche beobachtet man nach Aufschlüsselung der Beiträge verschieden schneller Ionen zum mittleren Verschiebungsquadrat. Dies zeigt auch, daß weder die inkohärente Streufunktion noch das mittlere Verschiebungsquadrat und somit $w(t)$ direkte Rückschlüsse auf das Ausmaß dynamischer Heterogenitäten zulassen. Ebenso bedeutet diese Erkenntnis, daß anhand der Dispersion der Funktion $w(t)$ keine Informationen über die Rückkorrelationen aller Ionen zugänglich sind. Durch modellhafte Überlegungen konnte gezeigt werden, daß es vor allem die schnellen Ionen sind, die die Dispersion von $w(t)$ dominieren. Somit scheint es wahrscheinlich, daß $w(t)$ durch einige wenige schnelle Ionen mit ausgeprägtem Rücksprungverhalten bestimmt wird, die aber kaum zur inkohärenten Streufunktion $S(q_{\max}, t)$ beitragen. Eine andere denkbare Erklärung für die Diskrepanz der gefundenen Aktivierungsenergien könnte allerdings auch sein, daß die Kurzzeitdynamik aufgrund einer breiten Verteilung von Platzenergien innerhalb asymmetrischer Doppelmuldenpotentiale stattfindet.

Dynamische Heterogenitäten sind im Rahmen dieser Arbeit anhand des zweiten Moments der bedingten Dreizeitenwahrscheinlichkeitsfunktion $p(r_{12}|r_{01})$ eingehend untersucht worden. So war es möglich zu zeigen, daß das Auftreten dynamischer Heterogenitäten temperaturabhängig und ihr Ausmaß bei tiefen Temperaturen besonders ausgeprägt ist. Gegenüber früheren Untersuchungen bietet das hier vorgestellte Verfahren den Vorteil, daß es auch Informationen bezüglich der vorliegenden Längenskalen und Ratenverteilungen zugänglich macht. Außerdem wurde die räumliche Verteilung der Ionendynamik untersucht und festgestellt, daß diese im Vergleich zu einer POISSON-Verteilung stark heterogen ist. Diese Heterogenitäten sind für tiefere Temperaturen stärker ausgeprägt. Immobilisation des Glasnetzwerks erhöht ebenfalls das Ausmaß der Heterogenitäten. Dies läßt vermuten, daß durch die Glasmatrix verschiedene Bereiche bereitgestellt werden, in denen sich die Ionen schnell oder langsam verhalten.

Durch die Immobilisation des Glasnetzwerks konnte auch gezeigt werden, daß die Lithiumdynamik in großem Maße durch die Dynamik der Netzwerkspezies beeinflusst wird, obwohl sie nur lokale Schwingungsbewegungen vollführen. Werden diese unterdrückt, beobachtet man eine Zunahme der Rückkorrelationen und eine Verlangsamung der Ionendynamik. Offensichtlich ist ein bewegliches Netzwerk in der Lage, den Ionen eine weniger sta-

tische Pfadstruktur zur Verfügung zu stellen. Exemplarisch hierfür steht der in dieser Arbeit vorgestellte „Schiebetür“-Mechanismus, bei dem durch ein Zurückweichen des Sauerstoffs während der Sprungbewegung eines Ions die Potentialbarriere abgesenkt wird.

In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß zur Überwindung der starken Rückkorrelationen ein kooperativer Sprungmechanismus mit korrelierten Folgesprüngen vorteilhaft ist, um einen makroskopischen Ladungstransport zu gewährleisten. Ein solcher Mechanismus wird auch für das untersuchte System beobachtet. Für dessen Erfolg ist das Vorhandensein einer fein verästelten Pfadstruktur notwendig. Dies ist durch die lokalen Schwingungsbewegungen des Netzwerks gewährleistet, die zu einer Fluktuation der Potentialbarrierenhöhen führen, so daß effektiv ein engmaschigeres Netz von Pfaden zur Verfügung steht.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, MD-Simulationen mit elektrischen Feldern im Bereich der nichtlinearen Antwort durchzuführen. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet könnten in naher Zukunft zu einem besseren Verständnis des nichtlinearen Verhaltens der Ionendynamik bei hohen Feldstärken beitragen. Die Leitfähigkeitskoeffizienten höherer Ordnung sind sehr sensitiv auf die Pfadstruktur, so daß hierüber eventuell Informationen zugänglich sind, welche zur Überprüfung und Ergänzung der Aussagen dieser Arbeit bezüglich der Pfadstruktur dienen könnten. Um den Einfluß der Fluktuationen des Netzwerks auf die Lithiumdynamik besser zu verstehen, wäre es auch interessant, zukünftig die zeitliche Veränderung von Platz- und Sattelpunktenergien genauer zu untersuchen. So wäre es auch möglich, diesen Effekt zu quantifizieren.

Die tiefste Temperatur, die im Rahmen dieser Arbeit simuliert wurde, beträgt 640 K. Viele Auswertungen mußten aus Gründen der besseren Statistik sogar bei noch höheren Temperaturen wie 750 K oder 980 K durchgeführt werden. Selbstverständlich wäre es wünschenswert, Simulationen bei Temperaturen möglichst nahe den experimentellen Temperaturen bzw. den Einsatztemperaturen der untersuchten Materialien durchführen zu können, um die bestmögliche Vergleichbarkeit der Resultate zu gewährleisten. Wie bereits mehrfach angesprochen wurde, ist die damit einhergehende Zunahme der Rechenzeit infolge der Verlangsamung dynamischer Prozesse ein generelles Problem von Computersimulationen. Andererseits hat sich die Rechenleistung bezahlbarer Computersysteme während der Bearbeitungszeit dieser Arbeit in etwa verfünffacht. Somit ist zukünftig eine kontinuierliche Verringerung des Temperaturunterschieds zwischen Simulation und Experiment bzw. Anwendung zu erwarten.

Literaturverzeichnis

- [1] M.P. ALLEN, D.J. TILDESLEY, *Computer Simulations of Liquids* (Clarendon press, Oxford, 1987).
- [2] O.L. ANDERSON, D.A. STUART, *J. Am. Ceram. Soc.* **37**, 573 (1954).
- [3] C.A. ANGELL, L. BOEHM, P.A. CHEESEMAN, S. TAMADDON, *Solid State Ionics* **5**, 659 (1981).
- [4] C.A. ANGELL, *Solid State Ionics* **105**, 15 (1998).
- [5] S. BALASUBRAMANIAN, K.J. RAO, *J. Phys. Chem.* **98**, 10871 (1994).
- [6] R.D. BANHATTI, A. HEUER, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 5104 (2001).
- [7] S.D. BARANOVSKII, H. CORDES, *J. Chem. Phys.* **111**, 7546 (1999).
- [8] J.L. BARTON, *J. Non-Cryst. Solids* **4**, 220 (1970).
- [9] J.L. BARTON, *J. Non-Cryst. Solids* **203**, 280 (1996).
- [10] R. BOEHMER, G. HINZE, G. DIEZEMANN, B. GEIL, H. SILLESCU, *Europhys. Lett.* **36**, 55 (1996).
- [11] A. BUNDE, M.D. INGRAM, P. MAASS, *J. Non-Cryst. Solids* **172-174**, 1222 (1994).
- [12] M.T. CICERONE, M.D. EDIGER, *J. Chem. Phys.* **103**, 5684 (1995).
- [13] A.N. CORMACK, Y. CAO, *Mol. Eng.* **6**, 183 (1996).
- [14] A.N. CORMACK, J. DU, T.R. ZEITLER, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 3193 (2002).
- [15] C. CRAMER, S. BRÜCKNER, Y. GAO, K. FUNKE, R. BELIN, G. TAILLADES, A. PRADEL, *J. Non-Cryst. Solids* **307-310**, 905 (2002).
- [16] G. DIEZEMANN, H. SILLESCU, G. HINZE, R. BÖHMER, *Phys. Rev. E* **57**, 4398 (1998).
- [17] M. DOI, S.F. EDWARDS, *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford University Press, Oxford, 1986).
- [18] B. DOLIWA, A. HEUER, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4915 (1998).

- [19] B. DOLIWA, A. HEUER, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, A277 (1999).
- [20] B. DOLIWA, A. HEUER, *Phys. Rev. E* **61**, 6898 (2000).
- [21] B. DOLIWA, A. HEUER, *Phys. Rev. E* **67**, 030501 (2003).
- [22] H. DOWEIDAR, *J. Non-Cryst. Solids* **194**, 155 (1996).
- [23] J.C. DYRE, T.B. SCHRODER, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 873 (2000).
- [24] K. FUNKE, R.D. BANHATTI, S. BRÜCKNER, C. CRAMER, C. KRIEGER, A. MANDANICI, C. MARTINY, I. ROSS, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 3155 (2002).
- [25] B. GEE, H. ECKERT, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **5**, 113 (1995).
- [26] W. GÖTZE, L. SJÖGREN, *Rep. Prog. Phys.* **55**, 241 (1992).
- [27] G.N. GREAVES, Y. VAILLS, S. SEN, R. WINTER, *J. of Optoelec. and Adv. Mat.* **2**, 299 (2000).
- [28] J. HABASAKI, *Mol. Phys.* **70**, 513 (1990).
- [29] J. HABASAKI, I. OKADA, *Mol. Simul.* **9**, 319 (1992).
- [30] J. HABASAKI, I. OKADA, Y. HIWATARI, *Mol. Simul.* **10**, 19 (1993).
- [31] J. HABASAKI, I. OKADA, Y. HIWATARI, *J. Non-Cryst. Solids* **183**, 12 (1995).
- [32] J. HABASAKI, I. OKADA, Y. HIWATARI, *Phys. Rev. E* **52**, 2681 (1995).
- [33] J. HABASAKI, I. OKADA, Y. HIWATARI, *J. Non-Cryst. Solids* **208**, 181 (1996).
- [34] J. HABASAKI, I. OKADA, Y. HIWATARI, *Phys. Rev. B* **55**, 6309 (1997).
- [35] J. HABASAKI, Y. HIWATARI, *Phys. Rev. E* **59**, 6962 (1999).
- [36] J. HABASAKI, Y. HIWATARI, *Phys. Rev. E* **62**, 8790 (2000).
- [37] J. HABASAKI, Y. HIWATARI, *Phys. Rev. E* **65**, 021604 (2002).
- [38] J. HABASAKI, Y. HIWATARI, *Phys. Rev. B* **69**, 144207 (2004).
- [39] J. HABASAKI, K.L. NGAI, Y. HIWATARI, *J. Chem. Phys.* **120**, 8195 (2004).
- [40] J.P. HANSEN, I.R. MCDONALD, *Theory of Simple Liquids*, (Academic Press, London, 1986).
- [41] A. HAPPE, Dissertation (Münster, 1997).
- [42] Y. HAVEN, B. VERKERK, *Phys. Chem. Glasses* **6**, 38 (1965).
- [43] A. HEUER, M. WILHELM, H. ZIMMERMANN, H.W. SPIESS, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2851 (1995).

- [44] A. HEUER, K. OKUN, *J. Chem. Phys.* **106** 6176 (1997).
- [45] A. HEUER, M. KUNOW, M. VOGEL, R.D. BANHATTI, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 3185 (2002).
- [46] A. HEUER, M. KUNOW, M. VOGEL, R.D. BANHATTI, *Phys. Rev. B* **66**, 244201 (2002).
- [47] W.G. HOOVER, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- [48] J. HORBACH, W. KOB, K. BINDER, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 125502 (2002).
- [49] M.D. INGRAM, C.T. MOYNIHAN, A.V. LESIKAR, *J. Non-Cryst. Solids* **38-39**, 371 (1980).
- [50] M.D. INGRAM, *Phys. Chem. Glasses* **28**, 215 (1987).
- [51] J.O. ISARD, *J. Non-Cryst. Solids* **202**, 137 (1996).
- [52] J.O. ISARD, *J. Non-Cryst. Solids* **246**, 16 (1999).
- [53] P. JUND, W. KOB, R. JULLIEN, *Phys. Rev. B* **64**, 134303 (2001).
- [54] P. JUND, W. KOB, R. JULLIEN, *Philos. Mag. B* **82**, 597 (2002).
- [55] D. KNÖDLER, P. PENDZIG, W. DIETERICH, *Solid State Ionics* **86-88**, 29 (1996).
- [56] R. KUBO, *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 570 (1957).
- [57] J.P. LACHARME, J.O. ISARD, *J. Non-Cryst. Solids* **27**, 381 (1978).
- [58] H. LAMMERT, M. KUNOW, A. HEUER, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 215901 (2003).
- [59] C. LEON, A. RIVERA, A. VAREZ, J. SANZ, J. SANATAMARIA, K.L. NGAI, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1279 (2001).
- [60] P. MAASS, M. MEYER, A. BUNDE, W. DIETERICH, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1528 (1991).
- [61] M.A. MANALANG, D.B. BERGSTROM, D.E. KRAMER, J. KIEFFER, *J. Non-Cryst. Solids* **169**, 72 (1994).
- [62] S.W. MARTIN, C.A. ANGELL, *Solid State Ionics* **23**, 185 (1986).
- [63] R.J. MAURER, *J. Chem. Phys.* **9**, 579 (1941).
- [64] C. MONTHUS, J.P. BOUCHAUD, *J. Phys. A* **29**, 3847 (1996).
- [65] S. NOSÉ, *Mol. Phys.* **52**, 255 (1984).
- [66] T. ODAGAKI, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3701 (1995).
- [67] B. PARK, A.N. CORMACK, *J. Non-Cryst. Solids* **255**, 112 (1999).

- [68] J. QIAN, R. HENTSCHEKE, A. HEUER, *J. Chem. Phys.* **110**, 4514 (1999).
- [69] B. ROLING, C. MARTINY, K. FUNKE, *J. Non-Cryst. Solids* **249**, 201 (1999).
- [70] B. ROLING, C. MARTINY, S. BRÜCKNER, *Phys. Rev. B* **63**, 214203 (2001).
- [71] B. ROLING, *Platzwechseldynamik beweglicher Ionen in Gläsern und anderen amorphen Materialien* (Habilitationsschrift, Münster, 2001).
- [72] B. ROLING, *J. Chem. Phys.* **117**, 1320 (2002).
- [73] K. REFSON, *Comput. Phys. Commun.* **126**, 310 (2000).
- [74] K. REFSON, *Moldy user's manual*,
<http://www.jiscmail.ac.uk/files/MOLDY/moldy-manual.pdf> (2001).
- [75] J. REINISCH, A. HEUER, *Phys. Rev. B* **66**, 06431 (2002).
- [76] K. SCHMIDT-ROHR, H.W. SPIESS, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3020 (1991).
- [77] B.I. SHKLOVSKII, A.L. EFROS, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer, Heidelberg, 1984).
- [78] W. SMITH, G.N. GREAVES, M.J. GILLAN, *J. Chem. Phys.* **103**, 3091 (1995).
- [79] S. SUMMERFIELD, *Philos. Mag. B* **52**, 9 (1985).
- [80] E. SUNYER, P. JUND, R. JULLIEN, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, L431 (2003).
- [81] J. VERMEER, *Physica* **22**, 1257 (1956).
- [82] M. VOGEL, C. BRINKMANN, H. ECKERT, A. HEUER, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 3237 (2002).
- [83] U. VOIGT, persönliche Mitteilung.
- [84] T. WONG, C.A. ANGELL, *Glass Structure by Spectroscopy* (Marcel Dekker, New York, 1976).
- [85] L. ŽAGAR, E. PAPANIKOLAU, *Glastechn. Ber.* **42**, 37 (1969).

Anhang A

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. ANDREAS HEUER für die Betreuung dieser Arbeit und die damit verbundenen zahlreichen Diskussionen und Hilfestellungen.

Ebenso bin ich Frau Dr. RADHA D. BANHATTI zu Dank verpflichtet, die mir freundlicherweise ihre „Moldy“-Modifikationen sowie Ausgangskonfigurationen für die MD-Simulationen zur Verfügung gestellt hat.

Herrn PD Dr. BERNHARD ROLING und Herrn Dr. SEVI MURUGAVEL möchte ich außer für viele nützliche Gespräche auch dafür danken, daß sie mir ihre gesammelte Literatur zur nichtlinearen Leitfähigkeit zur Verfügung gestellt haben.

Zahlreichen weiteren Personen gebührt mein Dank für viele hilfreiche wissenschaftliche Diskussionen, darunter Herr Dipl.-Chemiker HEIKO LAMMERT, Herr Dipl.-Chemiker JENS REINISCH, Frau Dipl.-Chemikerin UTE VOIGT, Herr Dr. MICHAEL VOGEL, Herr Prof. Dr. JEPPE C. DYRE und Herr Prof. Dr. MALCOLM D. INGRAM.

Schließlich möchte ich Herrn HD Dr. DIRK WILMER danken, daß er sich als zweiter Gutachter dieser Arbeit zur Verfügung gestellt hat.

Ich danke meinen Eltern für ihre finanzielle Unterstützung während des Studiums und darüberhinaus.

Ein besonderer Dank gebührt Frau INA L. DE VRIES für ihre liebevolle Unterstützung nicht nur in orthographischen Fragen.

Anhang B

MAGNUS KUNOW

Persönliche Daten

* 12.03.1976 in Filderstadt

Familienstand:

ledig

Vater:

MICHAEL TENHAEF, geb. KUNOW

Mutter:

FRIEDEGUNDE KUNOW, geb. BOOM

Schulbildung

Grundschule:

1982 bis 1986, Grundschule Harlinger Weg in Jever

Orientierungsstufe:

1986 bis 1988, Hauptschule mit Orientierungsstufe in Jever

Gymnasium:

1988 bis 1995, Mariengymnasium in Jever

Hochschulreife:

16.05.1995 in Jever

Zivildienst

1995 bis 1996, Rettungsdienst Friesland in Jever

Studium

WiSe 1996/97 bis SoSe 2001

Hochschule:

Westfälische Wilhelms-Universität (WWU) Münster

Studiengang:

Chemie auf Diplom

Prüfungen:

02.05.2001, Diplom im Fach Chemie, WWU Münster

Berufliche Tätigkeiten

Studentische Hilfskraft:

11.2000 bis 05.2001, Institut für Physikalische Chemie

Wissenschaftlicher Mitarbeiter:

seit 06.2001, Institut für Physikalische Chemie

Beginn der Dissertation:

06.2001, Institut für Physikalische Chemie

Betreuer:

Prof. Dr. ANDREAS HEUER

