

2: STRUCTURAL ANALYSIS AND SIMULATION

ZAMM · Z. angew. Math. Mech. 69 (1989) 4, T 55 – T 56

MAUSBACH, P.; GEIGER, A.

Fraktale Dimension von Wasserstoffbrücken-Netzwerkaggregaten in flüssigem Wasser

Einführung

Die Anomalien des Wassers (am bekanntesten ist das Dichtemaximum bei 4 °C) werden auf einen speziellen molekularen Wechselwirkungsmechanismus zurückgeführt: die Fähigkeit der Wassermoleküle, im Idealfall vier Wasserstoffbrücken(WB)-Bindungen und damit eine tetraedrische Nahordnung auszubilden. Die WB-Bindungseigenschaften beeinflussen über die Mikrostruktur und Mikrodynamik auch die gegenüber anderen Flüssigkeiten ungewöhnlichen makroskopischen Eigenschaften dieser Substanz. In einem heute allgemein akzeptierten Bild beschreibt man Wasser als ein raumfüllendes Netzwerk kontinuierlich variierender WB-Bindungen, welches permanent rasche Umstrukturierungen erfährt und eine verzerrte lokale tetraedrische Symmetrie besitzt. Abb. 2a zeigt eine Momentaufnahme des WB-Netzwerks, gewonnen aus der im nächsten Abschnitt beschriebenen Computersimulation.

Die Topologie dieses Netzwerkes konnte erfolgreich mit Hilfe der Perkolationstheorie beschrieben werden [1]: Für das hier zugrundeliegende Bindungsperkulationsproblem kann die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Bindungsaggregaten unterschiedlicher Größe angegeben werden, und zwar als Funktion des Bruchteils p der intakten von allen möglichen WB-Bindungen. p wird natürlich stark von der benutzten Definition einer „intakten“ WB-Bindung abhängen, bei fest vorgegebener Definition aber wird eine Temperaturerhöhung zum Aufbrechen von Bindungen führen, während Temperaturerniedrigung die Bindungswahrscheinlichkeit erhöht. Eine Folge der Erhöhung von p ist die Vergrößerung und Verschmelzung einzelner Netzwerke. Bei einem kritischen Wert p^* , der Perkolationsschwelle, bildet sich dann ein das ganze System umspannendes Netzwerk aus. Es gibt dann mindestens einen geschlossenen Pfad von WB-Bindungen zwischen den Systemgrenzen.

In der Nähe der Perkolationsschwelle p^* sind die Netzwerkaggregate stark verästelt und aufgefächert. Diese Eigenschaft kann durch einen Parameter beschrieben werden, welcher in letzter Zeit Eingang in die Theorie ungeordneter vernetzter Systeme gefunden hat, insbesondere bei der Beschreibung der Struktur und des Wachstums irregulärer Aggregate: die Fraktale Dimension d_f .

Während für „gewöhnliche“ Objekte gilt, daß deren Masse M mit ihrer Ausdehnung L wie

$$M \sim L^D$$

zunimmt, wobei D die euklidische Dimension ist, hat MANDELBROT [2] darauf hingewiesen, daß es in der Natur unzählige stark verzweigte Strukturen geben sollte, für welche gilt

$$M \sim L^{d_f},$$

wobei d_f nun nicht mehr ganzzahlig ist, und außerdem gilt $d_f < D$. Die Bestimmung dieser Größe für WB-Netzwerkaggregate in der Nähe der Perkolationsschwelle mit Hilfe von Computersimulationen ist Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

Fraktale Analyse der Netzwerkaggregate

Wir analysieren in dieser Arbeit einen molekulardynamischen Simulationslauf von 1728 Wassermolekülen, eingeschlossen in einer kubischen Box mit periodischen Randbedingungen. Die Wechselwirkung der Moleküle untereinander wird durch das sogenannte ST2-Paarpotential beschrieben. Die direkte Wechselwirkung wird auf einen Molekül-Abstand von $R = 7.8\text{Å}$ beschränkt, die weitere Umgebung durch ein Reaktionsfeld berücksichtigt.

Die Integration der Bewegungsgleichungen erfolgt mit Hilfe des Verlet-Algorithmus mit Zwangskräften. Als Zeitschritt verwendeten wir $\Delta t = 1,22 \cdot 10^{-15}$ s. Die Rechnungen wurden auf einer VAX 11/780 mit angeschlossenen Array Processor FPS 164 durchgeführt. Die Temperatur war $T = 282$ K und die Dichte $\rho = 1$ g/cm³.

Entsprechend den oben angeführten Überlegungen sollte die Massenverteilung in den perkolierenden Netzwerken derart sein, daß die Zahl der Teilchen N , welche in Kugeln mit wachsendem Radius r angetroffen werden, wie

$$N(r) \sim r^{d_f}$$

anwachsen. Die Perkolationstheorie ergibt für sehr große Bindungsnetzwerke, welche in der Nähe des Perkulationspunktes auftreten, einen d_f -Wert, der gemäß einer Hyperskalierungshypothese [3] mit den von uns in [4] bestimmten kritischen Exponenten β und ν wie folgt zusammenhängt:

$$d_f = D - \beta/\nu.$$

Der kritische Exponent ν beschreibt die Spannweite ξ („spanning length“) eines Netzwerkes in der Nähe des Perkulationspunktes

$$\xi(p) \sim |p - p^*|^{-\nu}.$$

Die Spannweite ξ wird definiert als mittlere Länge der Projektion des Netzes in einer bestimmten Koordinatenrichtung. Als Ordnungsparameter wird der Molenbruch P_∞ eingeführt, der den Bruchteil derjenigen Moleküle angibt, welche das „unendliche“ Netzwerk bilden. Diese Größe wird in der Nähe des Perkolationspunktes mittels des Exponenten β beschrieben:

$$P_\infty(p) \sim |p - p^*|^\beta.$$

Um d_f zu bestimmen, betrachten wir Netzwerke, welche bei einer WB-Definition gefunden wurden, bei der die mittlere WB-Zahl $\langle n_{HB} \rangle = 4p = 1,29$ ist. Der Perkolationspunkt liegt bei $\langle n_{HB} \rangle = 1,53$ [5]. Dann gehen wir wie bei der Berechnung von Paarverteilungsfunktionen vor: Wir wählen statistisch ein Aufteilchen und ermitteln die Zahl der Wassermoleküle $C(r)$, welche zum gleichen Netzwerk gehören und einen Abstand zwischen r und $r + \Delta r$ besitzen ($\Delta r = 0,05 \text{ \AA}$). Dann muß gelten

$$C(r) \sim r^{d_f-1}.$$

Es wurden Netzwerke der Größen $N = 301$ bis 900 untersucht, welche zur Mittelung von $C(r)$ in 12 Größenklassen unterteilt wurden (von $N = 301$ bis 350 , 351 bis 400 , usw.). In Abb. 1 sind die entsprechenden Resultate doppelt logarithmisch aufgetragen. Aus der Steigung von $\ln(C(r))$ bei großen Abständen r läßt sich die Größe $d_f - 1$ bestimmen. Selbst bei dem hier betrachteten großen System ist der Abstandsbereich, innerhalb dessen sich ein linearer Verlauf ausbilden kann, sehr begrenzt: nach unten durch die ausgeprägte Nahordnung des Wassers, nach oben durch die Größe der Netzwerke.

Die so ermittelten fraktalen Dimensionen d_f sind in Abb. 2b. über N^{-1} aufgetragen, so daß die Kurve asymptotisch für $N^{-1} \rightarrow 0$ (unendlich großes Netzwerk) gegen den durch die Hyperskalierungshypothese gegebenen Wert laufen sollte. Die kritischen Exponenten ermittelten wir in [4] zu $\beta \cong 0,38$ und $\nu \cong 0,75$. Hieraus ergibt sich $d_f = 2,49$ in Übereinstimmung mit der in Abb. 2b vorgenommenen Extrapolation.

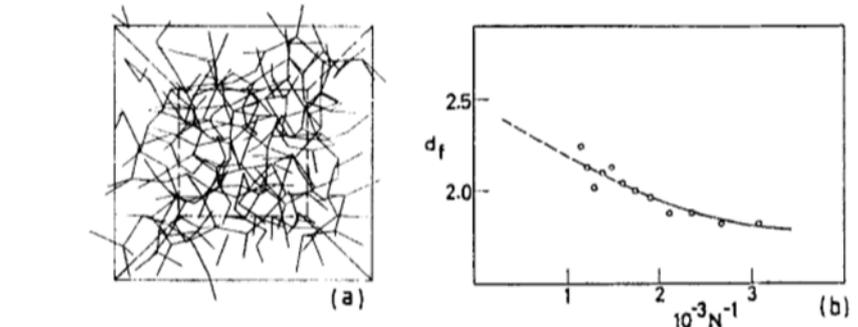
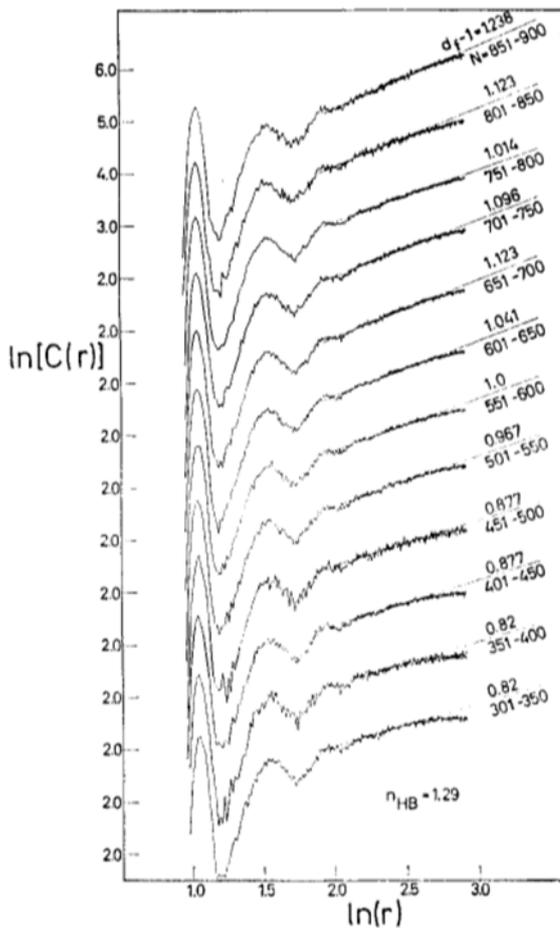


Abb. 2. Momentaufnahme des perkolierenden WB-Netzwerks (a) und Fraktale Dimension (b) der verschiedenen Netzwerke der Größe N (für ein unendlich großes Netzwerk am Perkolationspunkt wird $d_f = 2,49$ erwartet).

Abb. 1. Abstandskorrelationsfunktion $C(r)$ für Moleküle, die zu Netzwerken der Größe 301 bis 900 gehören.

Literatur

- 1 STANLEY, H. E.: A polychromatic correlated-site percolation problem with possible relevance to the unusual behaviour of supercooled H_2O and D_2O . *J. Phys. Ser. A: Math. Gen.* **12** (1979), L 329. STANLEY, H. E.; TEIXEIRA, J.: Interpretation of the unusual behaviour of H_2O and D_2O at low temperatures. *J. Chem. Phys.* **73** (1980), 3404.
- 2 MANDELBRÖT, B. B.: *The fractal geometry of nature*. Freeman, San Francisco 1982.
- 3 STAUFFER, D.: Scaling theory of percolation clusters. *Physics Reports* **54** (1979), 1.
- 4 GEIGER, A.; STANLEY, H. E.: Tests of universality of percolation exponents for a three-dimensional continuum system. *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982), 1895.
- 5 BLUMBERG, R. L.; STANLEY, H. E.; GEIGER, A.; MAUSBACH, P.: Connectivity of hydrogen bonds in liquid water. *J. Chem. Phys.* **80** (1984), 5230.

Anschriften: Dr. Ing. P. MAUSBACH, Eckard Design GmbH, Robert-Bosch-Str. 10, D-5000 Köln 71 und RWTH Aachen, Inst. f. Physikal. Chemie, Templergraben 59, D-5100 Aachen, BRD
Prof. Dr. A. GEIGER, Lehrstuhl f. Physikalische Chemie IIa, Universität Dortmund, Otto-Hahn-Straße, D-4600 Dortmund 50, BRD