

Entwicklung und Test von Wechselwirkungspotenzialen in Quasikristallen

Diplomarbeit von
Peter Brommer

Hauptberichter Prof. Dr. H.-R. Trebin
Mitberichter PD Dr. Dr. R. Hilfer

Universität Stuttgart
Institut für Theoretische und Angewandte Physik
September 2003

FAUST:

Dass ich nicht mehr mit saurem Schweiß
Zu sagen brauche, was ich nicht weiß;
Dass ich erkenne, was die Welt
Im Innersten zusammenhält,
Schau alle Wirkenskraft und Samen,
Und tu nicht mehr in Worten kramen.

J.W. VON GOETHE, Faust: Der Tragödie erster Teil.

Meinen Eltern.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Theorie	3
1.1 Quasikristalle	3
1.1.1 Erzeugung quasiperiodischer Strukturen	6
1.1.2 Eigenschaften von Quasikristallen	7
1.2 Ab-Initio-Methoden	10
1.2.1 Born-Oppenheimer-Näherung	10
1.2.2 Dichtefunktionaltheorie	11
1.2.3 Periodische Randbedingungen – Ebene Wellen	14
1.2.4 Pseudopotenziale und Projector Augmented Waves	17
1.2.5 Verbesserte Lösungsverfahren	20
1.2.6 Berechnung der Kräfte	23
1.3 Effektive Potenziale	24
1.3.1 Paarpotenziale	25
1.3.2 EAM-Potenziale	29
1.3.3 Weitere Potenzialtypen	33
1.4 Molekulardynamik	34
1.4.1 Klassische Molekulardynamik	35
1.4.2 Ab-Initio-Molekulardynamik	37
1.4.3 Kombinierte Methoden	38
1.5 Optimierungsverfahren	38
1.5.1 Least Squares – Methode der kleinsten Fehlerquadrate	40
1.5.2 Direkte Minimierungsverfahren	40
1.5.3 Iterative Minimierungsverfahren – Vorbemerkungen	41
1.5.4 Steepest Descent – Methode des steilsten Abstiegs	42
1.5.5 Konjugierte Gradienten	43
1.5.6 Minimierung einer Summe von Quadraten	44
1.5.7 Verfahren ohne Ableitungen nach POWELL	45
1.5.8 Simulated Annealing – Monte Carlo Minimierung	48
1.5.9 Zusammenfassung	52
1.6 Force Matching	52

2 Implementierung	59
2.1 Ab-Initio-Rechnungen mit VASP	59
2.2 Molekulardynamik mit IMD	61
2.3 Force Matching mit potfit	62
2.3.1 Darstellung der Potenziale	63
2.3.2 Kraftberechnung	64
2.3.3 Powell-Minimierung	65
2.3.4 Simulated Annealing	66
2.3.5 Dummy Constraints in potfit	67
3 Rechnungen und Ergebnisse	71
3.1 Berechnung der Solldaten	71
3.1.1 Erzeugung der Approximanten	72
3.1.2 Erzeugung der Referenzstrukturen	75
3.1.3 Berechnung der Ab-Initio-Referenzkräfte	76
3.1.4 Volumenoptimierung mit Ab-Initio-Daten	77
3.2 Paarpotenziale	78
3.2.1 Test der Kraftberechnung	78
3.2.2 Rekonstruktion bekannter Potenziale	79
3.2.3 Paarpotenziale aus Ab-Initio-Kräften	82
3.3 EAM-Potenziale	84
3.3.1 Test der Kraftberechnung	85
3.3.2 Rekonstruktion eines bekannten Potentials	85
3.3.3 EAM-Potenziale aus Ab-Initio-Kräften	86
3.4 Test des Potentials	89
3.4.1 Stabilität von Approximanten	90
3.4.2 Schmelztemperatur	93
3.4.3 Elastische Konstanten	95
3.4.4 Atombewegungen (qualitativ)	96
Zusammenfassung	101
A Nebenrechnungen	105
A.1 Lösung des Linearen Ausgleichsproblems	105
A.2 Nachweis der Invarianz des Glue-Potentials	105
B Ergänzungen	107
B.1 Eindimensionale Minimierung nach Brent	107
B.2 Hilfsprogramme	107
Abbildungsverzeichnis	109
Literaturverzeichnis	111

Einleitung

Quasikristalle sind relativ neue Darsteller auf der physikalischen Bühne. Vor noch nicht einmal 20 Jahren wurden von SHECHTMAN *et al.* bei Elektronenstreuung Strukturen mit weit reichender Ordnung, aber ohne Translationsymmetrie beobachtet [66]. Eine aus der Schmelze schnell abgekühlte Aluminium-Übergangsmetall¹-Legierung wies scharfe Bragg-reflexe auf, deren Anordnung auf eine ikosaedrische Struktur schließen ließen. Die deutlich beobachteten sechs fünffachen, zehn dreifachen und 15 zweifachen Achsen sind charakteristisch für die ikosaedrische Symmetrie.

Allerdings kann man aus ikosaedrischen Bausteinen keinen Kristall zusammenbauen – die fünffachen Achsen sind unvereinbar mit der translatorischen Ordnung einer periodischen Struktur. Mit der Zeit stellte sich heraus, dass SHECHTMAN *et al.* den ersten Repräsentanten einer neuen Materialklasse gefunden haben, die sie zwischen Kristall und amorphem Festkörper ansiedelten.

LEVINE und STEINHARDT [45] prägten noch im selben Jahr den Begriff *Quasikristalle* für diese Strukturen. Wie Kristalle haben Quasikristalle eine weit reichende Ordnung, nur ist die Translationsordnung eben nicht periodisch, sondern nur quasiperiodisch. Damit verbunden sind einige bemerkenswerte Eigenschaften wie beispielsweise ein Übergang von Sprödigkeit zu Plastizität bei höheren Temperaturen.

Etwa um dieselbe Zeit führte die dramatische Steigerung der Leistungsfähigkeit von elektronischen Rechenanlagen dazu, dass immer größere Systeme in Computersimulationen untersucht werden konnten – so genannte numerische Experimente lieferten neue Einblicke in die Dynamik physikalischer Systeme. Betrachtet man ein solches System auf dem atomaren Niveau (im Gegensatz zu beispielsweise finiten Elementen) und löst die Newtonschen Bewegungsgleichungen für jedes einzelne Atom, so spricht man von Molekulardynamik. Da man so die Bewegung aller Teilchen verfolgen kann, eröffnet die Molekulardynamik Erkenntnisse über beispielsweise Diffusion, Versetzungsbewegung oder Bruch, die man mit experimentellen Methoden nicht gewinnen kann.

Numerische Experimente sind aber nur dann relevant, wenn die Simulation die Wirklichkeit tatsächlich korrekt wiedergibt. Dies ist dann der Fall, wenn die richtigen Wechselwirkungen zwischen den Atomen angenommen werden. Im Normalfall werden solche Wechselwirkungen durch effektive Potenziale beschrieben. Dabei ist zu bedenken, dass

¹Mn, Fe, Cr

nicht für alle Substanzen realistische effektive Wechselwirkungspotenziale bekannt sind – es existieren nur wenige Verfahren, Potenziale analytisch aus der Quantenmechanik zu bestimmen, und diese funktionieren auch nicht für alle Stoffklassen. Bis also realistische Potenziale für die untersuchten Stoffe vorliegen, werden oftmals einfache Standardpotenziale wie z.B. Lennard-Jones-Potenziale verwendet, die an experimentell bekannte Größen angepasst werden.

Auch Quasikristalle wurden schon bald molekulardynamisch untersucht. Von besonderem Interesse ist dabei bis heute, ob sich die quasiperiodische Struktur aus den Potenzialen ableiten lässt. Allerdings herrscht bei diesen Systemen noch ein großer Mangel an quantenmechanisch gerechtfertigten Potenzialen.

Wesentlich später, erst im letzten Jahrzehnt des vergangenen Jahrhunderts, gelang es, Systeme mit Hunderten von Atomen nicht nur mit einer effektiven Wechselwirkung, sondern vollständig quantenmechanisch zu untersuchen. Aus diesen Rechnungen erhält man ebenfalls die Kräfte auf die Atomkerne und kann so Molekulardynamik betreiben. Leider reicht die Zahl der behandelbaren Atome bei weitem nicht an das heran, was mit effektiven Potenzialen möglich ist – und auch nicht an das, was man für die Simulation von Quasikristallen benötigt, da diese nicht durch periodische Wiederholung einer kleinen Einheitszelle ausgedrückt werden können.

Ein Ausweg, der im Rahmen dieser Arbeit besprochen wurde, ist das so genannte *Force Matching*. Die zunehmende Verbreitung von Algorithmen, die die Kräfte auf Atome quantenmechanisch berechnen, erlaubt es, wesentlich mehr Referenzdaten zur Anpassung von Potenzialen zu verwenden, als nur ein paar empirische Größen. Diese Methode schlägt also eine Brücke von der Quantenmechanik zur Molekulardynamik und erlaubt die Erzeugung effektiver Potenziale auch für Systeme, für die bislang keine vorhanden waren.

Die hier vorliegende Arbeit ist in drei Kapitel gegliedert: In Kapitel 1 *Theorie* werden die theoretischen Fundamente beschrieben, auf denen diese Diplomarbeit errichtet ist. Kapitel 2 *Implementierung* beschreibt, wie die zuvor erarbeiteten Grundlagen in Programme umgesetzt worden sind. Die *Rechnungen und Ergebnisse*, die mit den zuvor beschriebenen Programmen durchgeführt und ermittelt wurden, finden sich in Kapitel 3. Jedem Kapitel ist eine kurze Überblick über die behandelten Themen vorangestellt.

Kapitel 1

Theorie

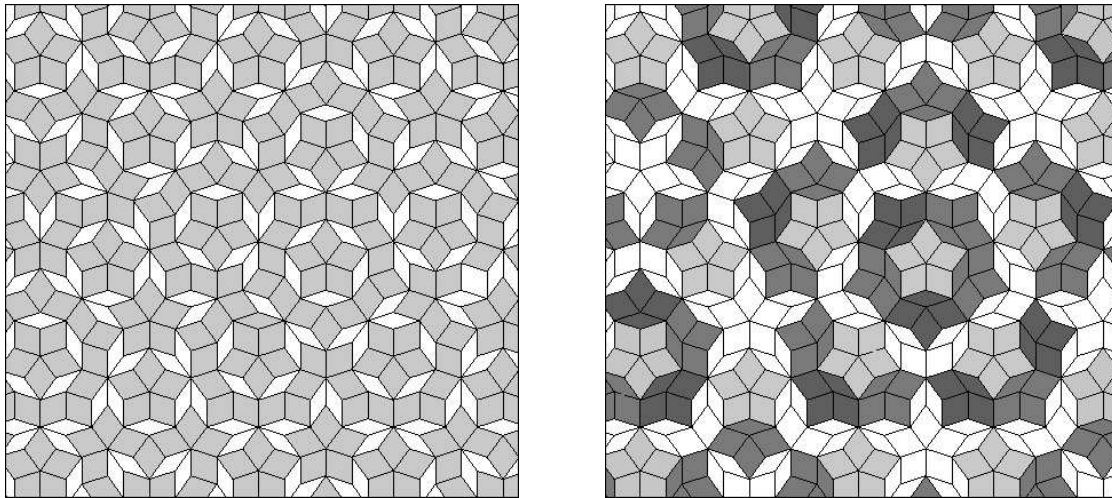
Force Matching kombiniert verschiedenste Teilgebiete der am Computer betriebenen Physik – dies spiegelt sich auch im Inhalt von Kapitel 1 wieder. Nach einer kurzen Einführung über Erzeugung und Eigenschaften von *Quasikristallen* (Abschnitt 1.1) folgt in Abschnitt 1.2 eine Beschreibung der *Ab-Initio-Methoden*, die eine genäherte Lösung der Schrödinger-Gleichung „von den Anfängen an“, also ohne weitere Annahmen außer Atomposition und Elektronenzahl, auch für Hunderte Atome möglich machen. Klassische *Molekulardynamik*, wie sie in Abschnitt 1.4 beschrieben ist, kann wesentlich mehr Atome behandeln, benötigt aber *effektive Potenziale* (Abschnitt 1.3). Um diese effektiven Potenziale aus den Ab-Initio-Daten bestimmen zu können, muss man ein Potenzial *optimieren*, Algorithmen und Verfahren dafür finden sich in Abschnitt 1.5. Abschließend werden alle diese Bausteine im Abschnitt 1.6 *Force Matching* zusammengeführt. Dort wird eine Methode beschrieben, wie man aus Ab-Initio-Daten durch Optimierung ein effektives Potenzial zur molekulardynamischen Behandlung von Quasikristallen bestimmen kann.

1.1 Quasikristalle

Kristalle besitzen eine streng periodische Ordnung, das heißt, sie bestehen aus der periodischen Wiederholung eines immer gleichen Grundbausteins. Die so entstehende Struktur kann Rotationssymmetrien aufweisen – allerdings nicht jede beliebige: Zulässig sind nur zwei-, drei-, vier- und sechszählige Achsen, andere Zähligkeiten sind nicht mit der periodischen Ordnung vereinbar¹.

Im Röntgen-Beugungsbild zeigen Kristalle bei richtiger Orientierung dann auch diese Symmetrie: Die aus diskreten, scharfen Reflexen bestehenden Bilder haben die gleiche Rotationssymmetrie wie der Kristall. Ungeordnete Materialien erzeugen keine scharfen

¹Man kann auch keine geschlossenen Parkettierungen erzeugen, wenn man sich auf regelmäßige Fünf-, Sieben- oder Achtecke als Fliesen beschränkt, wohl aber mit Drei-, Vier- oder Sechsecken – ein verwandtes Problem.



(a) Penrose-Rhomben-Tiling

(b) Hexagon-Boot-Stern-Tiling

Abbildung 1.1: Zwei äquivalente PENROSE-Tilings: Links ist das Penrose-Rhomben-Tiling dargestellt, das aus Rhomben mit einem spitzen Winkel von 72° (hellgrau) und 36° (weiß) besteht. Rechts das gleiche Muster als Hexagon-Boot-Stern-Tiling mit weißen Hexagonen, hellgrauen Sternen und dunkelgrauen Booten (die Boote sind aus Darstellungsgründen leicht unterschiedlich gefärbt).

Reflexe, sondern nur diffuse Bilder. Daher erwartete man bis in die achtziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts, nur scharfe Beugungsbilder mit den oben genannten Symmetrien zu finden. Um so überraschender kam 1984 der Bericht von SHECHTMAN *et al.* [66], der an einer AlMn-Legierung unter anderem eine fünfzählige Symmetrie beobachtet hatte. Die vollständige Symmetrie des Beugungsmusters war diejenige der Ikosaedergruppe, was unvereinbar mit einer periodischen Struktur ist. Dennoch waren die Reflexe so scharf wie üblicherweise bei einem Kristall.

Sehr schnell wurde die Verwandtschaft zwischen diesen neuen Materialien und quasi-periodischen Parkettierungen des Raumes erkannt. Solche Parkettierungen, wie z.B. das PENROSE-Tiling [51] in zwei Dimensionen (s. Abb 1.1), haben die gleichen Eigenschaften: Weit reichende nicht-periodische Translations- und Orientierungsordnung mit einer Rotationsymmetrie, die mit einer periodischen Translationsordnung unvereinbar ist.

Bereits im gleichen Jahr prägten daher LEVINE und STEINHARDT [45] den Begriff *Quasikristalle* für solche Strukturen ohne Translationsymmetrie, aber mit weit reichender Orientierungsordnung und quasiperiodischer Translationsordnung. Sie erwähnten ebenfalls dass es neben dem zweidimensionalen, fünfzähligen PENROSE-Tiling unendlich viele weitere zwei- und dreidimensionale Parkettierungen gibt, die die Selbstähnlichkeit und Richtungsordnung eines Kristalls aufweisen, aber eben nur quasiperiodisch statt periodisch unter Translationen im Raum sind.

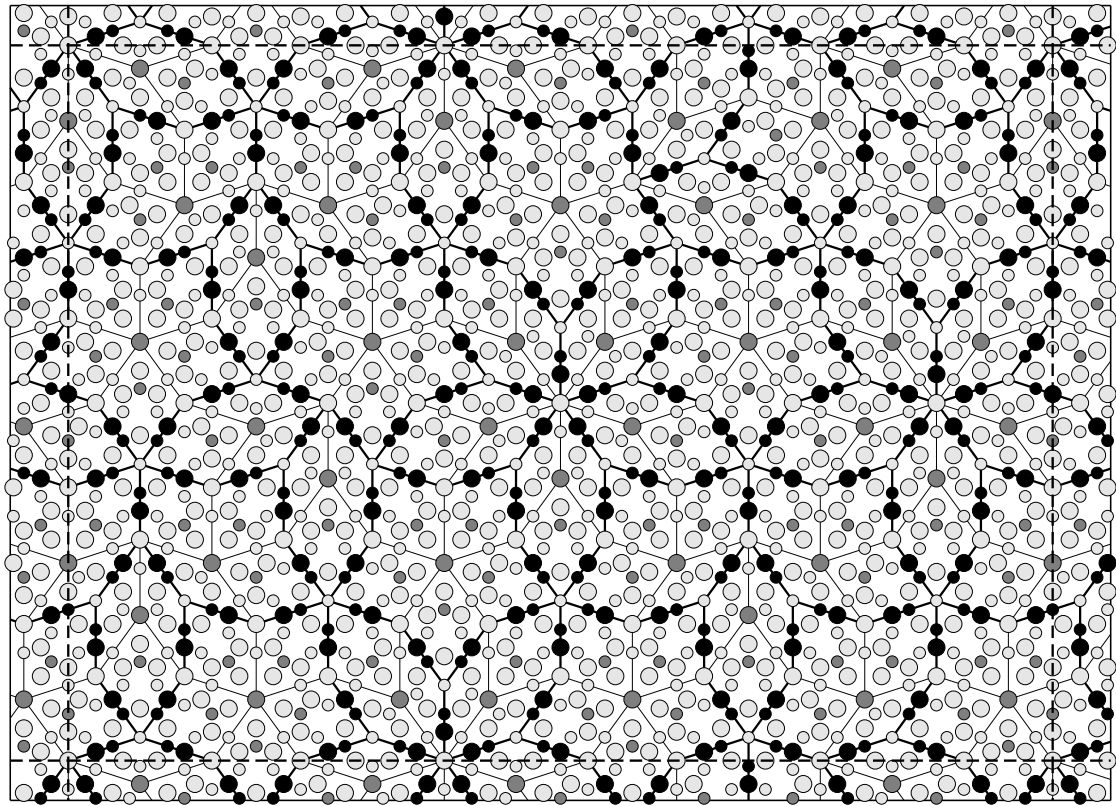


Abbildung 1.2: Eine mögliche Dekoration des PENROSE-Musters. Der dargestellte Approximant eines d -AlNiCo-Quasikristalls besteht aus dicken und dünnen Rhomben, die nach bestimmten Regeln mit Atomen versehen werden. Hellgraue Kreise stehen für Aluminium, dunkelgraue für Kobalt, schwarze für Nickel. Die Atome liegen in zwei Ebenen, was durch unterschiedliche Kreisradien dargestellt wird. Dekoration nach [47].

Neben den von SHECHTMAN beobachteten ikosaedrischen Quasikristallen, gibt es auch noch dekagonale Quasikristalle. Diese sind in einer Raumrichtung periodisch, in der Ebene senkrecht darauf aber quasiperiodisch. Es existiert also in Analogie zur Einheitszelle eine „Einheitsebene“, aus der durch Translation um ganzzahlige Vielfache eines Vektors \mathbf{t} senkrecht zur Ebene der komplette Quasikristall aufgebaut werden kann. Aluminium-Nickel-Kobalt-Legierungen können solche dekagonale oder d -Phasen bilden [61].

Bei dekagonalen wie ikosaedrischen Quasikristallen gibt es Strukturen, die sich als *Dekoration* einer Parkettierung interpretieren lassen. Unter Dekoration versteht man Vorschriften, wie die einzelnen Fliesen² einer Parkettierung mit Atomen zu versehen sind. Ein

²Im zwei- wie im dreidimensionalen spricht man von Fliesen – oder man verwendet gleich den englischen Begriff: Tile.

Beispiel einer Dekoration eines PENROSE-Musters findet sich in Abbildung 1.2 auf der vorherigen Seite. Dort ist auch das zum Penrose-Rhomben-Tiling äquivalente Hexagon-Boot-Stern-Tiling mit dickeren Linien markiert. Die Hexagone bestehen dabei aus einer dicken und zwei dünnen Rauten, die Boote aus zwei dicken und einer dünnen und die Sterne aus fünf dicken Rhomben.

Erwähnenswert an dieser Stelle ist, dass die Dekoration eines quasiperiodischen Musters zur Bildung eines Quasikristalls oftmals nicht bekannt ist. Bei Beugungsexperimenten lassen sich oft Atomspezies mit ähnlicher Kernladungszahl nicht unterscheiden. Molekulardynamische Rechnungen können helfen, bestimmte Dekorationsregeln zu untermauern oder zu widerlegen.

Anders als bei Kristallen kann man bei Quasikristallen keine endliche Einheitszelle angeben, aus der man durch Verschiebung um ganzzahlige Vielfache der Einheitsvektoren die komplette Struktur aufbauen kann. Für die numerische Behandlung in Molekulardynamiksimulationen ist dies eher hinderlich: Bei Untersuchungen von Effekten im Volumen greift man gerne auf periodische Randbedingungen zurück – ein Quasikristall lässt sich so aber nicht darstellen.

Stattdessen verwendet man so genannte *Approximanten*, die zwar lokal wie ein Quasikristall aussehen, die aber aus periodischer Fortsetzung einer Einheitszelle entstehen. Abbildung 1.2 zeigt einen solchen Approximanten.

1.1.1 Erzeugung quasiperiodischer Strukturen

Quasiperiodizität lässt sich auf sehr verschiedene Arten und Weisen erzeugen. Bei Parkettierungen benötigt man in der Regel mindestens zwei verschiedene Basis-Bausteine – das reicht aber noch nicht aus. Aus den PENROSE-Rauten kann man ohne Probleme auch periodische Systeme aufbauen. Durch einfache Regeln kann man allerdings Quasiperiodizität erzwingen: Dies sind die so genannten *Matching Rules* oder *Anpassungsregeln*. Das Bemerkenswerte dabei ist, dass mit rein lokalen Regeln eine weit reichende Ordnung durchgesetzt wird.

Allerdings sind die Anpassungsregeln keine Wachstumsregeln: Auch wenn man den Matching Rules immer Folge geleistet hat, kann es dennoch sein, dass das Muster an einer Stelle nicht fortgesetzt werden kann, weil man zu einem früheren Zeitpunkt eine mit der quasiperiodischen Ordnung nicht vereinbare Positionierung einer Fliese gemacht hat. In diesem Fall muss man entweder einen Verstoß gegen die Matching Rules in Kauf nehmen (und damit die perfekte Quasiperiodizität aufgeben), oder man baut wieder einen Teil ab und versucht es nochmal. Da ein Quasikristall wie alle anderen Kristalle auch bei der Entstehung Atom für Atom aufgebaut wird, kann es beim Kristallwachstum zu solchen unlösbaren Situationen kommen, die dann zu „Baufehlern“, so genannten *Phasonenfehlern* (s. auch unten, Abschnitt 1.1.2) kommen.

Quasiperiodische Strukturen entstehen auch bei Projektion eines höherdimensionalen, periodischen Gebildes in den physikalischen Raum niederer Dimensionalität, z.B. mit Hilfe

des Streifenprojektionsformalismus. Der physikalische oder Parallelraum \mathbb{E}_{\parallel} steht dabei „schief“ im Einbettungsraum – die Vektoren, die den Parallelraum aufspannen, sind nicht-rationale Linearkombinationen der Einheitsvektoren der periodischen Hyperstruktur. Den Raum, der zusammen mit dem Parallelraum den Einbettungsraum ergibt, bezeichnet man als Orthogonalraum \mathbb{E}_{\perp} . Das Penrosemuster entsteht beispielsweise durch Projektion eines fünfdimensionalen Einbettungsraums in die Ebene.³

Ein Beispiel einer solchen Streifenprojektion ist in Abbildung 1.3 auf der nächsten Seite dargestellt. Der Name rührt von der Tatsache, dass nicht alle Punkte des Hypergitters in den physikalischen Raum projiziert werden, sondern nur diejenigen, die in einem bestimmten Auswahlbereich um \mathbb{E}_{\parallel} liegen. Der Auswahlbereich entspricht dem Streifen, der bei Verschiebung einer Einheitszelle des Hypergitters entlang des Parallelraums überstrichen wird. Die Steigung des Parallelraumes im Einbettungsraum ist irrational.⁴ Bei einer rationalen Steigung geht \mathbb{E}_{\parallel} durch weitere Hypergitterpunkte, die Sequenz wiederholt sich periodisch und man erhält einen Approximanten. Je weniger sich die Steigung des Approximanten von der gesuchten irrationalen Steigung unterscheidet, desto größer wird der Approximant.

Zahllose weitere Verfahren können zur Erzeugung quasiperiodischer Strukturen verwendet werden, wie der Grid-Formalismus [11] oder fortgesetzte Inflation [27], zu deren detaillierter Beschreibung der Autor an die angegebenen Literaturstellen verweist.

1.1.2 Eigenschaften von Quasikristallen

Quasikristalle unterscheiden sich aufgrund ihres atomaren Aufbaus von periodischen oder ungeordneten Systemen. Sie haben zusätzliche Freiheitsgrade, die so genannten *Phasonen*, zeigen Eigenheiten bei Transportprozessen und unter mechanischer Beanspruchung. Einige der interessanteren Eigenschaften seien im folgenden kurz geschildert.

Phasonen Verzerrungen des Hypergitters, aus dem die quasiperiodische Struktur durch Projektion erzeugt wird, führen zu Phononen und Phasonen. Phononische Verzerrungen sind Verzerrungen in Richtung des Parallelraums. Aus dem Streifenprojektionsformalismus erkennt man anschaulich, dass dabei die Länge der Abstände, nicht aber deren Abfolge geändert wird. Phononen sind also bei Quasikristallen genau das gleiche wie bei Kristallen: Verzerrungen des Kristallgitters.

Anders ist es bei Verzerrungen entlang des Orthogonalraumes: Dadurch kann es passieren, dass ein Hypergitterpunkt aus dem Auswahlstreifen rutscht, ein anderer dafür neu aufgenommen wird. Daraus resultiert nun keine Längenänderung der einzelnen Segmente, sondern ein Tausch in der Abfolge. Im Eindimensionalen wird z.B. aus einem langen

³Eigentlich reicht ein vierdimensionaler Einbettungsraum – das erkannte man allerdings erst später.

⁴Wählt man als Steigung $\frac{1}{\tau}$, wobei τ der *Goldene Schnitt* ist, so erhält man eine Fibonaccisequenz langer und kurzer Abschnitte.

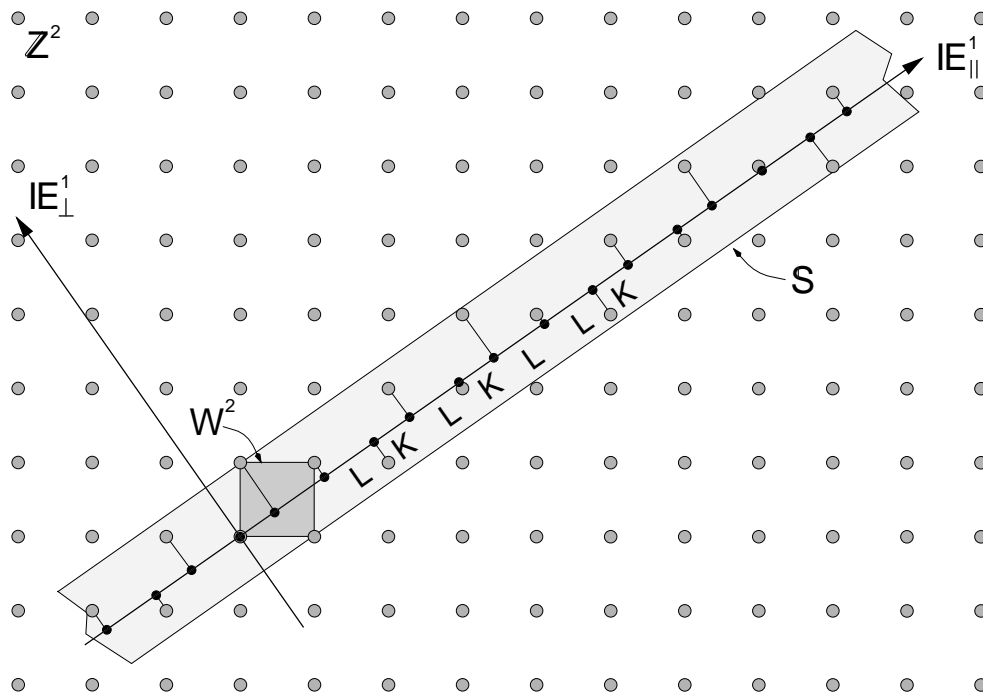


Abbildung 1.3: Erzeugung einer eindimensionalen quasiperiodischen Sequenz durch Streifenprojektion aus dem zweidimensionalen Hyperraum. Der Akzeptanzbereich W^2 wird entlang der Parallelraumachse \mathbb{E}_{\parallel} verschoben. Die Punkte des \mathbb{Z}^2 , die im überstrichenen Streifen S liegen, werden auf \mathbb{E}_{\parallel} projiziert und ergeben dort bei einer irrationalen Steigung von \mathbb{E}_{\parallel} eine quasiperiodische Sequenz aus langen Strecken L und kurzen Strecken K (Bild aus [19]).

Abstand nach einem kurzen (KL , s. auch Abb. 1.3) ein kurzer Zwischenraum nach einem langen (LK). Dieser Freiheitsgrad wird als so genanntes Phason bezeichnet, der Sprungprozess als Phasonenflip. Die Quasiperiodizität wird durch einen solchen Flip allerdings gestört.

Phasonen entstehen auch als „Baufehler“ beim Kristallwachstum oder im Schlepptau einer durch den Quasikristall wandernden Versetzung. Dass diese Sprünge nicht nur theoretische Konstrukte sind, weisen EDAGAWA *et al.* nach, die Phasonenflips mit Elektronenmikroskopie beobachtet haben [21]. Weitere Informationen zu Phasonen finden sich im Paper von SOCOLAR *et al.* [68].

Mechanisch stark beanspruchte Quasikristalle Das Verhalten von Quasikristallen unter mechanischer Belastung zeigt auch ein paar Besonderheiten: Bei Zimmertemperatur sind sie spröde und hart [73], während sie bei etwa 80% der Schmelztemperatur duktil werden und dann ohne Härtung um bis zu 30% verformt werden können [72]. Dieses Verhalten hängt mit dem quasiperiodischen Aufbau der Proben zusammen.

Quasikristalle, die zu hohen Spannungen ausgesetzt werden, können brechen – wie normale Kristalle auch. Zwar gibt es bei Quasikristallen analog zu den Kristallebenen periodischer Strukturen in quasiperiodischen Richtungen Quasi-Kristallebenen, die zu einer glatten Bruchfläche führen könnten. Die von EBERT *et al.* an einem ikosaedrischen Quasikristall beobachteten Bruchflächen sind aber uneben und rau [20].

Diese Rauigkeit könnte daher rühren, dass der Riss ausgedehnte, fester gebundene Gebiete, so genannte *Cluster*, umläuft und so deren Trennung vermeidet. Mit molekulardynamischen Simulationen lässt sich diese Theorie überprüfen. MIKULLA *et al.* gelang es, an einem dekadagonalen Modellsystem entsprechende Beobachtungen numerisch zu reproduzieren [48], während RÖSCH in seiner Diplomarbeit die Rauigkeit bestimmter Bruchebenen zwar beobachtet hat, aber auch feststellen musste, dass der Riss die Cluster nicht unangestastet lässt [63].

Transportprozesse in Quasikristallen Beim absoluten Temperatur-Nullpunkt sitzen die Atome eines (Quasi-)Kristalls fest an ihren Plätzen,⁵ bei steigender Temperatur aber kommt Bewegung in die Teilchen: Mehr und mehr können sie sich von ihrer Ruhelage entfernen. Manchen Atomen gelingt es dabei sogar, von ihrem Ausgangspunkt zu entfernen und diffundieren dann durch den Kristall. Allerdings trifft das nicht für alle Atome in gleichem Maß zu, noch nicht einmal für alle Atome der gleiche Sorte.

So können sich in dekadagonalem AlNiCo manche Aluminiumatome sowohl in der periodischen Richtung wie auch in bestimmten Bereichen der quasiperiodischen Ebene frei bewegen. Andere Aluminiumatome wackeln bei der selben Temperatur nur wenig um die Ruhelage. Diese dramatischen Unterschiede hängen mit den quasikristall-typischen starken Variationen der Umgebungen der Aluminiumatome zusammen.

Zum tieferen Verständnis der bei Quasikristallen auftretenden Phänomene reichen oftmals rein experimentelle Zugangsweisen nicht aus. Die Aluminiumdiffusion beispielsweise kann kaum im Experiment untersucht werden. Daher ist die *Molekulardynamik* (s. Abschnitt 1.4) ein wichtiges Werkzeug zur Untersuchung von quasikristallinen Strukturen.

Molekulardynamik an hinreichend großen Proben, wie sie für Bruchsimulationen notwendig sind, ist nur mit der Verwendung von *effektiven Potenzialen* (s. Abschnitt 1.3) praktikabel – Rechenzeit und Speicheraufwand machen Ab-Initio-Betrachtungen in Systemen dieser Größe unmöglich. Allerdings stehen nur für wenige Quasikristalle effektive Potenziale bereit, die über Modell- oder Spielzeugcharakter hinausgehen.

Hier setzt jetzt diese Diplomarbeit an: Über *Force Matching* (Abschnitt 1.6) soll sie einen Weg beschreiben, wie man sich für beliebige Materialien und Strukturen praktikable und realistische effektive Potenziale beschaffen kann.

⁵Wenn man von der quantenmechanischen Nullpunktsschwingung einmal absieht.

1.2 Ab-Initio-Methoden

Wenige Theorien haben einen so weit reichenden Anwendungsbereich wie die Quantenmechanik: Weite Teile der niederenergetischen Physik, der Chemie und der Biologie können durch die Quantenmechanik von Elektronen und Ionen beschrieben werden. Dort, wo die Quantenmechanik angewendet wird, erlaubt sie Vorhersagen von faszinierender Präzision, wie z.B. bei der Bestimmung des gyromagnetischen Verhältnisses des Elektrons, das im Rahmen der Messgenauigkeit genau berechnet wurde – und das sind hier zehn geltende Ziffern! Großer Erfolg ist der Quantenmechanik auch bei der Berechnung von Energieniveaus in Atomen, der Beschreibung kovalenter Bindungen und der Unterscheidung zwischen Metall und Isolator beschieden. Bislang konnte noch kein Widerspruch zwischen der Quantentheorie und der Wirklichkeit gefunden werden. Daher besteht aller Grund zu der Annahme, dass die Auswertung der quantenmechanischen Gleichungen Licht in viele interessante Bereiche wirft.

Die Antwort auf viele quantenmechanische Fragestellungen hängt mit der Lösung der Schrödingergleichung

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1.1)$$

zusammen: Fast alle physikalischen Probleme können auf Energien oder Energiedifferenzen zurückgeführt werden. Die Gitterkonstante eines Kristalls im Gleichgewicht zum Beispiel ist diejenige, die die Gesamtenergie minimiert. Auch elastische Konstanten, Phononen, und piezoelektrische Konstanten konnten vorhergesagt werden.

Da die Schrödingergleichung keine weiteren Parameter benötigt außer Art (und ggf. Position) der beteiligten Atome, spricht man bei dieser Art der Problembehandlung von *Ab-Initio-Methoden*⁶. Ab-Initio-Untersuchungen können Experimente ergänzen oder ersetzen – doch meist nur, wenn mehr als nur ein paar wenige Atome untersucht werden können. Und das ist der Haken an der Sache: Gleichung (1.1) kann in dieser Form für nur wenige Teilchen gelöst werden.

Um die Nutzbarkeit von Ab-Initio-Verfahren auf größere Aufgaben zu erweitern, sind vielfältige Näherungen und verbesserte Rechenverfahren nötig. Die folgenden Abschnitte behandeln diese Methoden. PAYNE *et al.* liefern einen schönen Überblick über dieses Gebiet [50], in dem insbesondere die Näherungen sehr gut beschrieben werden. Die folgenden Abschnitte orientieren sich an diesem Artikel.

1.2.1 Born-Oppenheimer-Näherung

Der Hamilton-Operator \hat{H} eines nicht relativistischen Systems aus N Ionen mit den Koordinaten \mathbf{R}_i , Impulsen \mathbf{P}_i , Ladungen Z_i und Massen M_i und N_e Elektronen mit den

⁶ab initio: (lat.) vom Anfang an, hier auch: von den Grundlagen auf

Koordinaten \mathbf{r}_i , Impulsen \mathbf{p}_i und Masse m hat bereits eine recht unübersichtliche Gestalt:

$$\hat{H} = \sum_{I=1}^N \frac{\mathbf{P}_I^2}{2M_I} + \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (1.2a)$$

$$= T_N + T_e + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (1.2b)$$

Die Schrödingergleichung (1.1) wird damit

$$[T_N + T_e + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \Phi(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = E \Phi(\mathbf{x}, \mathbf{R}), \quad (1.3)$$

wobei $\mathbf{x} \equiv (\mathbf{r}, s)$ alle Elektronenorte und Spinfreiheitsgrade bezeichnet und \mathbf{R} alle Kernkoordinaten. Da die Ionen um mehr als drei Größenordnungen schwerer sind als die Elektronen, unterscheiden sich auch die Zeitskalen und man kann einen Separationsansatz machen:

$$\Phi(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \chi(\mathbf{R}). \quad (1.4)$$

Dabei ist $\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{R})$ die elektronische und $\chi(\mathbf{R})$ die Kernwellenfunktion. Letztere ist wesentlich stärker lokalisiert, das heißt $\nabla_I \chi(\mathbf{R}) \gg \nabla_I \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{R})$. Daraus folgt, dass die Schrödingergleichung in zwei Teilgleichungen, eine für die Elektronen, die andere für die Kerne entkoppelt:

$$[T_e + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{R}) = \epsilon_n(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{R}) \quad (1.5)$$

$$[T_N + V_{NN}(\mathbf{R}) + \epsilon(\mathbf{R})] \chi(\mathbf{R}) = E \chi(\mathbf{R}). \quad (1.6)$$

In Gleichung (1.5) ist \mathbf{R} nur ein Parameter, keine Variable. Folglich hängen die elektronischen Eigenwerte parametrisch von den Kernpositionen \mathbf{R} ab.

Dies erlaubt es, in *adiabatischer Näherung* zu rechnen: Auf der Zeitskala, auf der sich die Ionen bewegen, befinden sich die Elektronen immer im Grundzustand; die elektronischen Wellenfunktionen folgen den Ionen adiabatisch. Als weitere Näherung vernachlässigt man nun die Quanteneffekte in der Bewegung der Atomkerne und ersetzt die eigentlich notwendige zeitabhängige Schrödingergleichung durch NEWTONsche Bewegungsgleichungen:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{P}_I}{\partial t^2} = -\nabla_I E_0(\mathbf{R}) \quad (1.7)$$

$$\text{mit } E_0(\mathbf{R}) = \epsilon_0(\mathbf{R}) + V_{NN}(\mathbf{R}). \quad (1.8)$$

Trotz dieser Vereinfachung bleiben Ab-Initio-Rechnungen ein überwältigendes Problem, das ohne weitere Maßnahmen nur für wenige Atome gelöst werden kann.

1.2.2 Dichtefunktionaltheorie

Das Schwierigste an Gleichung (1.5) ist die Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Eine erste Näherung von HARTREE [29] war, die Gesamtwellenfunktion durch ein Produkt von Einteilchen-Wellenfunktionen zu ersetzen:

$$\Psi(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_{N_e}) = \psi_1(\mathbf{x}_1) \cdot \dots \cdot \psi_{N_e}(\mathbf{x}_{N_e}). \quad (1.9)$$

Jede der Wellenfunktionen ψ_i erfüllt eine Einteilchen-Schrödingergleichung mit einem Potenzial, das vom gemittelten Feld der anderen Elektronen herrührt. FOCK [25] ersetzte die Produktwellenfunktion durch eine Slater-Determinante, die die fermionische Natur der Elektronen reproduziert. Diese so genannte HARTREE-FOCK-Näherung führt zu einem zusätzlichen nichtlokalen Austauschterm in der Schrödingergleichung, das Einteilchenbild bleibt aber erhalten. Mit dieser Näherung kann man in der Molekülphysik schon vieles recht gut berechnen, ausgedehnte Systeme, wie z.B. Festkörper, bleiben aber nach wie vor unberechenbar. Auch ist die Näherung nicht übermäßig gut: Korrelationseffekte bleiben unberücksichtigt.

Deutliche Verbesserungen bringt erst die Dichtefunktionaltheorie. HOHENBERG und KOHN bewiesen, dass die Gesamtenergie eines Elektronengases einschließlich Austausch- und Korrelationseffekte ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte ist, sogar in einem externen elektrischen Feld. Der Minimalwert des Funktionals ist dann die Grundzustandsenergie des Systems, und die damit verbundene Elektronendichte ist die exakte Einteilchen-Grundzustandsdichte [33]. KOHN und SHAM zeigten dann, wie man das Vielelektronenproblem durch einen äquivalenten Satz selbstkonsistenter Eielektronengleichungen ersetzen kann [36]. Das KOHN-SHAM-Energiefunktional für eine Basis doppelt besetzter elektronischer Zustände ψ_i kann wie folgt geschrieben werden:

$$E[\{\psi_i\}] = 2 \sum_i \int \psi_i \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \psi_i d^3r + \int V_{Ne}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r \\ + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{XC}[n(\mathbf{r})] + V_{NN}(\{\mathbf{R}_I\}). \quad (1.10)$$

Dabei ist V_{NN} die Coulombenergie zwischen den Atomkernen an den Orten \mathbf{R}_I , V_{Ne} bezeichnet das Potenzial zwischen Elektronen und Ionen, $n(\mathbf{r})$ ist die Elektronendichte, die durch

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\mathbf{x})|^2 \quad (1.11)$$

gegeben ist⁷ und $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$ ist das so genannte *Exchange-Correlation-* oder *Austausch-Korrelations-Funktional*.

Nur das Minimum des Kohn-Sham-Energiefunktionals hat eine physikalische Relevanz: Der Minimalwert des Funktionals entspricht der Energie des elektronischen Grundzustandes mit den Ionen an den Orten \mathbf{R}_I . Außerhalb des Minimums kann dem Funktional keine Bedeutung zugesprochen werden.

Gesucht sind also die Wellenfunktionen ψ_i , die das Funktional (1.10) minimieren. Diese Wellenfunktionen sind die selbstkonsistenten⁸ Lösungen der KOHN-SHAM-Gleichungen [36]:

⁷Diese Elektronendichte kann auch spinabhängig als $n(\mathbf{x})$ definiert werden; aus Gründen der Übersichtlichkeit wird im Folgenden diese Abhängigkeit nicht berücksichtigt.

⁸Selbstkonsistent heißt, dass die besetzten Zustände die Ladungsdichteverteilung erzeugen, aus der das elektronische Potenzial hervorgeht, für die das Problem gelöst wurde.

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{x}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{x}). \quad (1.12)$$

Dabei sind ψ_i die Wellenfunktion des i ten elektronischen Zustandes und ϵ_i der zugehörige KOHN-SHAM-Eigenwert. V_H ist das HARTREE-Potenzial des Elektrons, das durch

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' \quad (1.13)$$

gegeben ist. Das Austausch-Korrelations-Potenzial V_{XC} ist formal als Funktionalableitung der Exchange-Correlation-Energie

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (1.14)$$

definiert.

Die KOHN-SHAM-Gleichungen (1.12) führen das Problem interagierender Elektronen auf die Lösung eines Systems nicht-wechselwirkender Elektronen zurück, die sich in einem von den anderen Elektronen hervorgerufenen effektiven Potenzial bewegen. Wäre das Austausch-Korrelationsfunktional genau bekannt, dann würde die Funktionalableitung (1.14) ein V_{XC} ergeben, das Austausch und Korrelation exakt reproduziert.

Gleichungen (1.12) bilden einen Satz von Eigenwertgleichungen, bei denen der Ausdruck in Klammern als Hamilton-Operator interpretiert werden kann. Der Hauptteil der Arbeit ist es, diese Eigenwertgleichungen zu lösen, sobald man eine Näherung für den Austausch-Korrelationsterm hat. Eine solche Näherung erhält man aus der *Local Density Approximation*⁹ (LDA). Die LDA wurde auch von KOHN und SHAM [36] entwickelt und wird bei Ab-Initio-Pseudopotenzialrechnungen fast überall verwendet. In dieser Näherung wird die Austausch-Korrelationsenergie pro Elektron an einem Ort \mathbf{r} im Elektronengas, $\epsilon_{XC}(\mathbf{r})$, mit der Austausch-Korrelationsenergie pro Elektron in einem homogenen Elektronengas mit der gleichen Dichte wie am Ort \mathbf{r} identifiziert. Es gilt also

$$E_{XC}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3r \quad (1.15)$$

$$\text{und} \quad \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\partial [n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})} \quad (1.16)$$

$$\text{mit} \quad \epsilon_{XC}(\mathbf{r}) = \epsilon_{XC}^{\text{hom}}[n(\mathbf{r})]. \quad (1.17)$$

Die Local Density Approximation nimmt also an, dass die Austausch-Korrelationsenergie rein lokal ist. Für die Exchange-Correlation-Energie eines homogenen Elektronengas gibt es verschiedene Parametrisierungen, die alle zu sehr ähnlichen Ergebnissen führen (z.B. PERDEW und ZUNGER [54]). Bei der Parametrisierung werden die exakten Werte für die Austausch-Korrelations-Energie dichter Elektronengase durch Interpolation mit Berechnungen für Gase mittlerer und niederer Dichte verknüpft. Eine Variation der Local Density

⁹(engl.) Näherung durch die lokale Dichte

Approximation ist die Local Spin Density Approximation. Hier wird die Ladungsdichte in einen Spin-Up- und einen Spin-Down-Anteil aufgeteilt.

Eine Alternative zur Local (Spin) Density Approximation ist die *Generalized Gradient Approximation* (GGA), bei der die Austausch-Korrelationsenergie zusätzlich noch vom Gradienten der Spin-Up- und Spin-Down-Ladungsdichten abhängt:

$$E_{XC}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3r f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}). \quad (1.18)$$

Die GGA bringt Verbesserungen insbesondere bei der Beschreibung von Systemen mit inhomogener Ladungsdichte. Die Funktion $f(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow})$ kann auf verschiedene Weisen implementiert werden, an dieser Stelle sei auf die Modelle von PERDEW und WANG (PW91) [52] und PERDEW, BURKE und ERNZERHOF (PBE) [53] verwiesen.

Weiterführende Informationen über Dichtefunktionaltheorie finden sich in zahllosen Review-Artikeln, wie z.B. [34].

1.2.3 Periodische Randbedingungen – Ebene Wellen

Mit der Dichtefunktionaltheorie gelingt es also, einige Observablen eines Systems wechselwirkender Elektronen auf Observablen in einem Einteilchen-System abzubilden. Das Problem bleibt immer noch beeindruckend: Für einen Festkörper müssen eine riesige Zahl nicht-wechselwirkender Elektronen, die sich im statischen Potenzial ähnlich vieler Kerne bewegen, berechnet werden. Dabei treten zwei Schwierigkeiten auf: Zum einen muss für jedes dieser zahllosen Elektronen die Wellenfunktion berechnet werden, zum anderen braucht man zur Darstellung der Wellenfunktionen eine entsprechend riesige Basis. Beide Probleme können durch Übergang zu einem periodischen System und Anwendung des BLOCHschen Theorems auf die elektronischen Wellenfunktionen überwunden werden.

Nach dem BLOCH-Theorem kann man in einem periodischen System jede elektronische Wellenfunktion in ein Produkt aus einer gitterperiodischen Funktion und einer Oszillation zerlegen (s. z.B. [6]):

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) f_i(\mathbf{r}) \quad (1.19)$$

$$\text{mit } f_i(\mathbf{r} + \mathbf{l}) = f_i(\mathbf{r}), \quad (1.20)$$

wobei \mathbf{l} ein beliebiger Gittervektor ist. Der gitterperiodische Anteil kann jetzt in einer Basis ebener Wellen, deren Wellenvektoren reziproke Gittervektoren sind, entwickelt werden:

$$f_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}). \quad (1.21)$$

\mathbf{G} ist dabei ein reziproker Gittervektor, d.h. es gilt dass $\mathbf{G} \cdot \mathbf{l} = 2\pi m$, $m \in \mathbb{Z}$, für alle Gittervektoren \mathbf{l} . Aus diesem Grund kann man die elektronischen Wellenfunktionen als Summe ebener Wellen darstellen:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (1.22)$$

Das Problem sieht jetzt etwas anders aus: Statt einer sehr großen Anzahl elektronischer Wellenfunktionen muss man jetzt eine endliche Anzahl Wellenfunktionen¹⁰ an sehr vielen \mathbf{k} -Punkten berechnen, deren Dichte proportional zum Volumen des Festkörpers ist. Allerdings erlaubt dieser Übergang eine weitere Näherung: Energiewerte an nahe beieinander liegenden Punkten im reziproken Raum werden sich nicht stark unterscheiden. Deshalb kann man die Wellenfunktionen in einem gewissen Bereich im reziproken Raum durch die Wellenfunktion eines einzelnen \mathbf{k} -Punktes nähern. Dann braucht man nur noch eine beschränkte Anzahl von Punkten, um das elektronische Potenzial und damit die Gesamtenergie des Festkörpers zu berechnen. Es existieren verschiedene Verfahren, um die repräsentativen \mathbf{k} -Punkte auszuwählen, so beispielsweise jenes nach MONKHORST und PACK [49]. Die Zahl der \mathbf{k} -Punkte kann dabei, je nach Problem, recht klein sein, ohne dass das Ergebnis allzu ungenau wird. Es empfiehlt sich aber immer, die \mathbf{k} -Konvergenz zu überprüfen, indem man ein System nochmals mit einem dichteren \mathbf{k} -Gitter rechnet. Generell gilt, dass Systeme mit einer größeren Einheitszelle weniger \mathbf{k} -Punkte benötigen, um die gleiche Punktdichte im reziproken Raum zu erzeugen: Verdoppelt man die Zellgröße im Realraum, dann halbiert sich die Brillouin-Zone, und die Hälfte an \mathbf{k} -Punkten reicht, um den reziproken Raum gleich dicht abzudecken.

Prinzipiell bräuchte man an jedem \mathbf{k} -Punkt eine unendlich große Basis, um die Wellenfunktionen zu entwickeln. Allerdings werden nur Koeffizienten $c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$, die zu ebenen Wellen mit kleiner kinetischer Energie $(\hbar^2/2m)|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$ gehören, nennenswert beitragen. Deshalb kann man die Basis bei einer bestimmten so genannten *Cutoff*-Energie abschneiden.¹¹ Mit dieser letzten Näherung wird das Problem um einiges handlicher: Man hat jetzt eine diskrete und beschränkte Basis aus ebenen Wellen, die nur noch an einer beschränkten Anzahl von Punkten ausgewertet werden muss.

Die Verwendung von ebenen Wellen als Basisfunktionen hat noch einen weiteren Vorteil: Die KOHN-SHAM-Gleichungen (1.12) gehen durch Einsetzen von (1.22) und Integration über \mathbf{r} in die Säkulargleichung

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{\text{ion}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{XC}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \quad (1.23)$$

für die Koeffizienten $c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ über; die Potenziale werden dann durch ihre Fouriertransformierten beschrieben.

Die Lösung von Gleichung (1.23) erfolgt durch Diagonalisierung einer Hamilton-Matrix, deren Elemente $H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'}$ durch die Terme in eckigen Klammern gegeben sind. Die Größe dieser Matrix hängt natürlich von der Cutoff-Energie $(\hbar^2/2m)|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$ ab – und wird leider für größere Systeme, die sowohl Kern- wie auch Valenzelektronen enthalten, unhandhabbar bleiben. Tief liegende Kernzustände benötigen eine so große Cutoffenergie, dass das Problem jetzt zwar kleiner, aber immer noch zu groß ist. Systeme, die mehr als nur wenige

¹⁰An jedem \mathbf{k} -Punkt ist nur eine begrenzte Anzahl Zustände besetzt.

¹¹Auch hierbei empfiehlt es sich, die Konvergenz zu überprüfen, indem man die Ergebnisse desselben Systems mit verschiedenen Cutoff-Energien vergleicht.

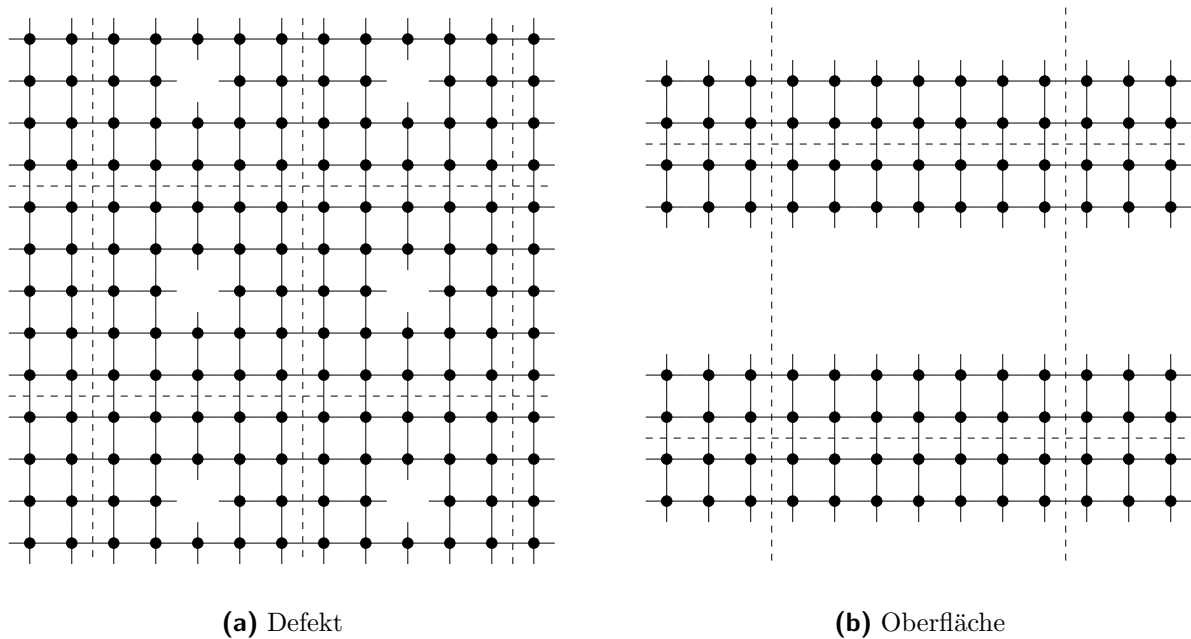


Abbildung 1.4: Die hier abgebildeten Superzellen zeigen schematisch, wie Defekte und freie Oberflächen in eine periodische Superstruktur eingebettet werden können. Man löst also nicht das Problem einer freien Oberfläche oder eines Defekts, sondern das einer periodische Abfolge freier Oberflächen oder Defekte. Dabei ist besonders auf eine ausreichende Separation der Defekte und Oberflächen zu achten, so dass die Wechselwirkung mit benachbarten Zellen vernachlässigt werden kann.

Atome enthalten, können erst mit *Pseudopotenzialen*, wie sie in Abschnitt 1.2.4 beschrieben sind, behandelt werden.

Die Lösbarkeit des quantenmechanischen Problems ist durch die Verwendung periodischer Randbedingungen einiges näher gerückt. Allerdings sind viele interessante Systeme alles andere als periodisch: Freie Oberflächen, Leerstellen und Moleküle weisen nicht in allen Raumrichtungen Periodizität auf, was für die Anwendung des oben beschriebenen Formalismus nötig wäre. Falls man solche Systeme mit Ab-Initio-Methoden behandeln möchte, muss man die Oberfläche oder das Defektzentrum in eine *Superzelle* einbinden, die dann wieder periodisch aneinander gesetzt wird. Genau genommen rechnet man also nicht einen einzelnen Defekt oder eine freie Oberfläche in oder an einem Kristall, sondern eine periodische Anordnung von Defekten und Oberflächen. Zwei Beispiele für die Realisierung von Superzellen sind in Abbildung 1.4 zu sehen. Bei der Konstruktion einer Superzelle ist darauf zu achten, dass die Oberflächen oder Defekte nicht miteinander wechselwirken und durch ausreichend Atomlagen und/oder Leerraum getrennt sind.

Ein weitere Klasse von Systemen, die nicht die nötige Periodizität aufweisen, sind Quasikristalle. Auch hier findet das Superzell-Verfahren seine Anwendung: Die Quasiperiodi-

zität des Systems wird aufgegeben, stattdessen verwendet man einen Approximanten (s. Abschnitt 1.1), der dann periodisch wiederholt wird.

1.2.4 Pseudopotenziale und Projector Augmented Waves

Eine Basis ebener Wellen ist im Allgemeinen eher ungeeignet, die elektronischen Wellenfunktionen zu entwickeln. Sowohl die aufgrund des harten¹² Potentials fest gebundenen Kernelektronen wie auch die schnellen Oszillationen der Wellenfunktionen der Valenzelektronen verlangen nach extrem vielen ebenen Wellen, das heißt also einer hohen Cutoff-Energie. Die benötigte Basis ist unhandlich groß und würde die Rechenzeit schon für nur wenige Atome ins Unermessliche steigern. Die *Pseudopotenzialmethode* ist ein möglicher Weg zur Lösung dieses Problems. Diese Methode wurde von PHILLIPS zum ersten Mal eingesetzt [55].

Die Eigenschaften von Materialien werden – zumindest im Bereich niedriger Energien – wesentlich mehr von deren Valenz- als von den Kernelektronen bestimmt. Die Pseudopotenzialmethode nutzt dieses aus: Die Kernelektronen und das harte Potential in Kernnähe wird durch ein weiches Pseudopotenzial ersetzt, das nunmehr nur noch auf die Pseudowellenfunktionen der Valenzelektronen wirkt, anstatt auf die normalen Wellenfunktionen aller Elektronen. Pseudopotenzial und -wellenfunktionen sind in Abbildung 1.5 schematisch dargestellt. Deutlich zu sehen sind die schnellen Oszillationen der realen Wellenfunktion der Valenzelektronen. Diese sind nötig, um die Orthogonalität zu den Kernwellenfunktionen zu gewährleisten.

Für ein Pseudopotenzial gelten verschiedene Voraussetzungen: Im Außenbereich, außerhalb einer Kugel mit dem Radius r_C , müssen Potential und Pseudopotenzial übereinstimmen. Innerhalb dieser Kugel muss das Pseudopotenzial so beschaffen sein, dass die Pseudowellenfunktion bei einer bestimmten Energie¹³ am Pseudopotenzial gleich streut, wie die Wellenfunktion am Kernpotential und den Kernelektronen. Gleichzeitig soll die Pseudowellenfunktion keine Knoten mehr besitzen. Die Ersetzung der Wellenfunktionen und Potentiale durch die entsprechenden Pseudo-Funktionen bezeichnet man auch als *Pseudisierung*.

Im Allgemeinen unterscheidet sich die Phasenverschiebung, die die Streuung am Atomrumpf erzeugt, für verschiedene Drehimpulse der Valenzwellenfunktion, weshalb das Pseudopotenzial ebenfalls drehimpulsabhängig sein muss. Die allgemeinstmögliche Form eines Pseudopotenzials ist daher

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm|. \quad (1.24)$$

Die $|lm\rangle$ sind dabei die Kugelflächenfunktionen, V_l das zum Drehimpuls l gehörende Pseudopotenzial. Pseudopotenziale, die das gleiche Potential für alle Drehimpulskomponenten

¹²Als „hart“ bezeichnet man Potentiale, die tief abfallen und daher fest gebundene Zustände besitzen.

¹³Typischerweise wählt man eine Energie in der Mitte des Valenzbands.

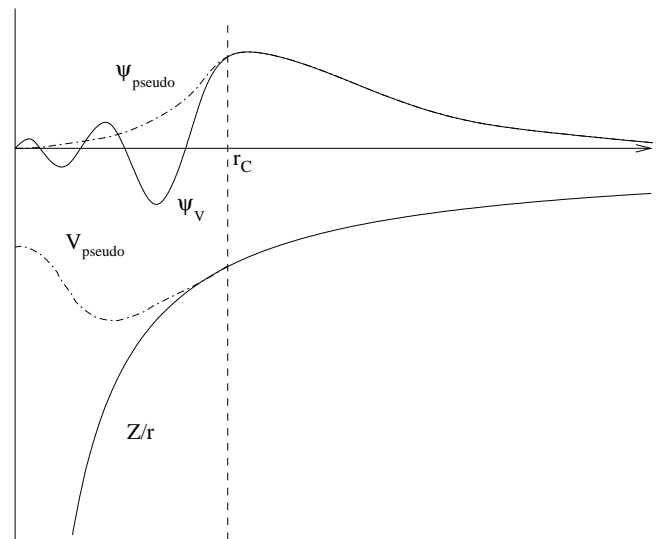


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der Pseudisierung von Potenzial und Wellenfunktion. Oben sind die stark oszillierende reale Wellenfunktion eines Valenzelektrons ψ_V (durchgezogen) und die knotenfreie Pseudowellenfunktion ψ_{pseudo} (gestrichelt) dargestellt, unten das harte Coulomb-Potenzial Z/r und das weichere Pseudopotenzial V_{pseudo} . Außerhalb eines Radius r_c stimmen Pseudo- und reale Funktionen überein.

verwenden, bezeichnet man als *lokal*. Lokale Pseudopotenziale hängen nur von der Entfernung vom Kern ab. Zwar kann man auch mit lokalen Pseudopotenzialen beliebige Phasenverschiebungen für jede Drehimpulskomponente erzeugen, dies geht aber auf Kosten der Glätte und Weichheit des erzeugten Pseudopotenzials.

Bei der Erzeugung eines Pseudopotenzials berechnet man zuerst den Grundzustand und ein paar angeregte Zustände eines einzelnen Atoms mit all seinen Elektronen. Das Pseudopotenzial wird parametrisiert (z.B. durch Besselfunktionen oder Kugelflächenfunktionen) und die Parameter so lange angepasst, bis die Pseudo-Rechnung eine Pseudowellenfunktion liefert, die im Außenbereich gleich ist wie die Valenzwellenfunktionen im realen Atom. Zusätzlich müssen auch die Pseudoeigenwerte mit den Valenzeigenwerten übereinstimmen.

Der Vorteil von Pseudopotenzialen liegt auf der Hand: Aufgrund des wesentlich weicheren Potentials und der Entfernung der elektronischen Kernzustände braucht man nur noch eine wesentlich kleinere Basis aus ebenen Wellen. Praktisch heißt das, dass man mit einer wesentlich niedrigeren Cutoff-Energie zum Ziel kommt. Die verkleinerte Basis wirkt sich natürlich direkt auf Rechenzeit und Speicheraufwand aus, so dass damit erst Rechnungen mit mehr als nur ein paar Atomen möglich werden.

Im Folgenden sind nun einige Formen von Pseudopotenzialen näher erläutert. Weiterführende Informationen über Pseudopotenziale finden sich z.B. bei COHEN und HEINE [13].

Normerhaltende Pseudopotenziale Auch bei Verwendung von Pseudopotenzialen sollte sich die Verteilung der Ladung zwischen den Kernregionen und dem Außenbereich im Vergleich zum vollelektronischen System nicht ändern. Denn nur dann ist gewährleistet, dass die Pseudopotenzialrechnung im Außenbereich die gleichen Ladungsdichten erzeugt wie die vollelektronische Rechnung – Pseudopotenzial und -wellenfunktion stimmen dort schließlich mit den „richtigen“ Funktionen überein. Folglich müssen die über den Kernbereich integrierten Ladungsdichten vor und nach der Pseudisierung übereinstimmen:

$$\int_0^{r_C} |\psi_V(r)|^2 4\pi r^2 dr = \int_0^{r_C} |\psi_{\text{pseudo}}(r)|^2 4\pi r^2 dr. \quad (1.25)$$

Zusätzlich stimmen die logarithmischen Ableitungen der reellen und der Pseudowellenfunktion für $r > r_C$ überein. Diese beiden Voraussetzungen bringen eine hohe Transferabilität mit sich; diese Pseudopotenziale können also in den verschiedensten chemischen Umgebungen eingesetzt werden. Nähere Informationen zu normerhaltenden Pseudopotenzialen finden sich im fundamentalen Artikel von HAMANN *et al.* [28].

Normerhaltende Pseudopotenziale liefern zwar sinnvolle Ergebnisse, brauchen im Vergleich zu den später erwähnten Pseudopotenzialtypen einen höheren Cutoff-Radius und daher mehr Rechenzeit und Speicherplatz bei gleicher Genauigkeit.

Ultraweiche Pseudopotenziale nach Vanderbilt Die Normerhaltung setzt den Potenzialen recht strenge Grenzen: Für wichtige Valenzorbitale, wie z.B. O $2p$, gelang es nicht, Pseudopotenziale zu generieren, die gleichzeitig die Gesamtladung im Kernbereich konstant halten und die Schwankungen der Wellenfunktion deutlich reduzieren.

VANDERBILT schlug daher vor, die Normerhaltung zu Gunsten von glatteren Wellenfunktionen aufzugeben [76]. Diese so genannten *Ultraweichen Pseudopotenziale* oder englisch Ultra-Soft Pseudopotenzials (US-PP) erlauben es, Orbitale, die im Kernbereich ein scharfes Maximum haben, wesentlich flacher darzustellen, weshalb eine wesentlich niedrigere Cutoff-Energie verwendet werden kann. Die im Innenbereich fehlende Ladung wird durch Zusatzladungen, die an den Atomorten sitzen, kompensiert; diese Ladungen müssen allerdings auch wieder pseudisiert werden, was zur Komplexität der Methode beiträgt.

Projector Augmented-Wave Methode (PAW) Ultraweiche Pseudopotenziale nach Vanderbilt brachten zwar starke Verbesserungen, die Konstruktion der Potenziale erfordert aber ausgiebige Tests, will man genaue und transferierbare Potenziale erzeugen. BLÖCHL umgeht einen Teil der Schwierigkeiten, indem er eine lineare Transformation von den vollelektronischen zu den Pseudowellenfunktionen einführt [9]. Diese Transformation wendet er auch auf das KOHN-SHAM-Funktional an und erhält so das PAW-Funktional.

Der Charakter von Wellenfunktionen ändert sich dramatisch in verschiedenen Raumbereichen. Zwischen den Atomen verlaufen die Wellenfunktionen relativ ruhig, während sie in Kernnähe wild oszillieren. Daher rühren auch die großen Probleme, will man die Wellenfunktionen im ganzen Raum in ebene Wellen entwickeln. Die Methode der erweiterten

ebenen Wellen (Augmented Plane Wave – APW) berücksichtigt dieses unterschiedliche Verhalten und zerlegt die Wellenfunktion in zwei Teile: In Kugeln um die Atomkerne werden Partialwellen verwendet, während im Außenbereich ebene Wellen zur Anwendung kommen, die dann stetig differenzierbar aneinander angepasst werden. ANDERSEN liefert einen Überblick über diese und andere lineare Methoden [5].

BLÖCHLS Ansatz war nun der folgende: Gesucht ist eine Transformation, die die voll-elektronischen Valenzwellenfunktionen in Pseudowellenfunktionen überführt. Im Außenbereich sollen diese mit den vollelektronischen Wellenfunktionen übereinstimmen und sich nur innerhalb der an den Atomorten sitzenden Kugeln unterscheiden. Eine solche Transformation ist

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle. \quad (1.26)$$

Dabei sind ϕ_i die Partialwellen, in die die Wellenfunktionen innerhalb der Atomkugeln entwickelt werden und $\langle \tilde{p}_i |$ ist ein Projektor mit $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$. Die Tilde kennzeichnet Pseudogrößen.

Die „richtigen“ Wellenfunktionen (und auch alle anderen physikalischen Größen) erhält man also aus den Pseudowellenfunktionen, indem man von den Pseudowellenfunktionen einen Pseudo-Beitrag im Kernbereich abzieht und den entsprechenden vollelektronischen Teil wieder dazuzählt. Der Vorteil liegt darin, dass die Pseudowellenfunktionen auf einem regulären Gitter ausgewertet werden, während die beiden Beiträge im Kern auf einem radialen Gitter berechnet werden. Da keine Kreuzterme zwischen beiden Gittern existieren, separieren die Teile vollständig. Außerdem arbeitet die Methode mit den vollen elektronischen Wellenfunktionen, die Knotenstruktur der Valenzelektronen bleibt erhalten.

KRESSE und JOUBERT stellen in [41] eine formale Verbindung zwischen PAW und US-PP her und beschreiben, wie die PAW-Methode effizient in bereits existierende Pseudopotential-Programme implementiert werden kann. Die PAW-Methode ist der US-PP-Methode insbesondere bei der Beschreibung magnetischer Systeme, der Elemente der ersten Periode und bei Alkali- und Erdalkalimetallen überlegen, da diese nicht gut mit ultraweichen Pseudopotenzialen beschrieben werden können.

Welches Potenzialmodell man verwenden will, hängt natürlich vom betrachteten System ab. Ultraweiche Pseudopotenziale mögen in manchen Situationen schneller sein, mit Projector Augmented Waves ist man aber in der Regel besser bedient, da diese in mehr Systemklassen einsetzbar sind. So oder so: Erst mit diesem Hilfsmittel kann man sich an die Betrachtung von Superzellen mit mehr als nur einigen wenigen Atomen machen.

1.2.5 Verbesserte Lösungsverfahren

Mit Pseudopotenzialen, periodischen Randbedingungen, der Dichtefunktionaltheorie und der BORN-OPPENHEIMER-Näherung haben wir jetzt genügend Werkzeuge, um das Ab-Initio-Problem anzugehen. Der normale Vorgang wäre jetzt, eine selbst gewählte Elektronendichte iterativ bis zur Selbstkonsistenz zu verbessern: Aus der gewählten Elektronendichte werden die Hartree- und Austausch-Korrelations-Potenziale berechnet und dann die

aus den KOHN-SHAM-Gleichungen (1.12) abgeleitete Säkulargleichung (1.23) diagonalisiert. Die KOHN-SHAM-Eigenzustände werden in der Regel eine andere Ladungsdichte erzeugen als die, die man in die Potenziale hineingesteckt hat. Im nächsten Schritt berechnet man dann aus den neu erhaltenen Wellenfunktionen wieder die Potenziale, diagonalisiert und erhält wieder eine neue Ladungsdichte.¹⁴ Das ganze wiederholt man, bis man eine selbst-konsistente Lösung erlangt. Allerdings erreicht dieses Verfahren sehr schnell seine Grenzen. Für jedes Atom in der Einheitszelle braucht man etwa 100 ebene Wellen. Da der Rechenaufwand bei der Diagonalisierung mit der dritten Potenz der Basis und der Speicherbedarf quadratisch ansteigt, sind konventionelle Diagonalisierungsverfahren auf etwa 1000 ebene Wellen oder rund 10 Atome pro Einheitszelle beschränkt – weit weniger, als für verschiedene Fragestellungen nötig. Allerdings können Verfahren, die an die Problemstellung angepasst sind, noch einiges an Verbesserungen herausholen.

Prinzipiell kann man zwei Klassen von Verfahren unterscheiden:

1. Direkte Minimierungsverfahren, bei denen das Minimum des KOHN-SHAM-Energiefunktionals direkt aufgesucht wird.
2. Iterative Verfahren zur Diagonalisierung des KOHN-SHAM-Hamiltonoperators, die mit einer gleichfalls iterativen Verbesserung der Ladungsdichte verbunden sind. Diese Verfahren werden auch als Selbstkonsistenz-Kreislauf-Methoden (SC) bezeichnet.

Im folgenden seien beide Methoden kurz erläutert.

Direkte Minimierungsverfahren Bei diesen auf die Arbeit von CAR und PARINELLO zurückgehenden Verfahren [12] werden die Wellenfunktionen als dynamische Variablen betrachtet. Eine Wellenfunktion ψ kann in die Basis ebener Wellen entwickelt werden:

$$\psi = \sum_n c_n \phi_n. \quad (1.27)$$

Das KOHN-SHAM-Funktional kann nun in Abhängigkeit von diesen Parametern c_i dargestellt werden, ähnlich wie die Energie eines Systems klassischer Teilchen von deren Positionen \mathbf{R}_i abhängt. Um das Minimum des Funktionals zu finden, kann man nun die klassischen molekulardynamischen Methoden verwenden, die eingesetzt werden, um die Grundzustandskonfiguration eines Vielteilchensystems zu finden. Dazu definiert man eine Lagrange-Funktion

$$L = \sum_i \mu \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, \{\alpha_n\}], \quad (1.28)$$

bei der μ eine fiktive, mit den einzelnen Wellenfunktionen verbundene Masse ist. E ist das KOHN-SHAM-Funktional, das außer von den Wellenfunktionen ψ_i auch noch von den

¹⁴In der Praxis nimmt man eine Kombination aus alter und neuer Ladungsdichte – das beschleunigt die Konvergenz.

Atomkoordinaten \mathbf{R}_I und der Gestalt der Einheitszelle, die mit den Parametern α_n beschrieben wird, abhängt. Zusatzbedingungen wie Orthonormalität können durch Lagrange-Multiplikatoren Λ_{ij} berücksichtigt werden. Aus der Lagrangegleichung leitet man die Bewegungsgleichungen

$$\mu\ddot{\psi}_i = -H\psi_i + \sum_j \Lambda_{ij}\psi_j \quad (1.29)$$

ab, wobei H die KOHN-SHAM-Hamiltonfunktion ist. Zusätzlich wird noch eine Dämpfung implementiert, die dafür sorgt, dass das System „kinetische“ Energie verliert und langsam in sein Minimum übergeht. Das System gedämpfter Bewegungsgleichungen wird numerisch integriert, wobei nach jedem Zeitschritt das Potenzial an die aktuelle Ladungsdichte angepasst wird. So entwickelt sich die KOHN-SHAM-Hamiltonfunktion zur Selbstkonsistenz hin. Leider ist dieses Verfahren nur bei der Verwendung von lokalen Pseudopotenzialen wesentlich weniger rechenaufwändig als die Matrixinversion. In diesem Fall ist der Potenzierteil des Hamiltonoperators diagonal im Realraum, während der Teil mit der kinetischen Energie diagonal im reziproken Raum ist. Mehr Details zum CAR-PARINELLO-Verfahren findet sich im Übersichtsartikel von PAYNE [50].

Noch vielversprechender als das oben erwähnte Verfahren ist das der *konjugierten Gradienten* (CG, siehe dazu auch Abschnitt 1.5.5 auf Seite 43). Bei diesem wird das KOHN-SHAM-Energiefunktional in einer bestimmten Suchrichtung im Parameterraum direkt minimiert und dann in einer dazu konjugierten Richtung weitergesucht. Es ist allerdings nicht ganz trivial, dabei die Orthonormalität aufrecht zu erhalten. Für Halbleiter und Isolatoren haben TETER *et al.* ein brauchbares Verfahren entwickelt, bei dem ein Band nach dem anderen optimiert wird [75]. Dadurch sinkt der Speicherbedarf zwar stark ab, da aber zum einen nur wenige Optimierungsschritte an jedem Band durchgeführt werden können und zum anderen die Ladungsdichte und das Potenzial nach jedem Schritt neu berechnet werden muss, ist der Algorithmus nicht übermäßig schnell.

Selbstkonsistenz-Methoden (SC) Allen SC-Methoden gemein ist derselbe grobe Ablauf einer Selbstkonsistenzschleife: Ausgehend von einem Satz Probewellenfunktionen ϕ_n und der zugehörigen Ladungsdichte ρ_{in} werden zunächst die Hartree- und Austausch-Korrelationspotenziale berechnet. Dann werden die Versuchswellenfunktionen durch ein noch zu spezifizierendes iteratives Verfahren verbessert und aus den neuen Energieeigenwerten eine neue Fermienergie und partielle Besetzungen berechnet, woraus man auch die freie Energie des Systems bestimmen kann. Abschließend wird durch ein ebenfalls noch zu spezifizierendes Verfahren eine Mischung der alten und neuen Ladungsdichte ρ_{in} bzw. ρ_{out} die Dichte berechnet, die dann im nächsten Schritt wieder als ρ_{in} verwendet wird. Voraussetzung für die Selbstkonsistenz ist, dass der Residuumsvektor der Ladungsdichte

$$R[\rho_{\text{in}}] = \rho_{\text{out}} - \rho_{\text{in}} \quad (1.30)$$

verschwindet. Dieser Residuumsvektor $R[\rho_{\text{in}}]$, sowie gegebenenfalls Informationen aus früheren Schritten, erlaubt die Berechnung einer neuen Ladungsdichte.

Für die iterative Verbesserung der Versuchswellenfunktionen sollen hier zwei Verfahren erwähnt werden. Zum einen die Methode der Residuumsminimierung durch direkte Inversion eines iterativen Unterraums (residual minimization method by direct inversion in the iterative subspace, RMM-DIIS, oder kurz RMM) [59], zum anderen die blockweise¹⁵ Davidson-Methode (blocked Davidson, kurz DAV2) [15].

Beide Algorithmen verwenden einen so genannten Erweiterungssatz (*expansion set*) von N_a Wellenfunktionen $|b_i\rangle$. Dabei ist N_a deutlich kleiner als die Zahl der ebenen Wellen. In jedem Iterationsschritt wird dieser Satz um einen oder mehrere Vektoren erweitert. Dazu wird der Hamiltonoperator im von den Vektoren $|b_i\rangle$ aufgespannten Raum diagonalisiert. Die niedrigsten Paare aus Eigenwert und Eigenvektor sind die beste Näherung für die exakten Eigenwerte/Eigenvektoren im durch den Erweiterungssatz aufgespannten Unterraum. Nun sucht man eine Näherung für den Differenzvektor $|\delta\phi_n\rangle$ und fügt diesen dem Erweiterungssatz hinzu. Durch geschickte Näherungen und Rechenverfahren kann man mit beiden Methoden wesentlich schneller und ressourcenfreundlicher zu einem selbstkonsistenten Ergebnis gelangen, als bei der Diagonalisierung des Hamiltonoperators im von den ebenen Wellen aufgespannten Raum. Der interessierte Leser sei zur detaillierten Beschreibung dieser Verfahren, die den Rahmen dieser Arbeit deutlich sprengen würde, an den Artikel von KRESSE und FURTHMÜLLER [38] verwiesen.

1.2.6 Berechnung der Kräfte

Eine wichtige Fragestellung bei der elektronischen Minimierung eines Systems ist die der Kräfte auf die beteiligten Atomkerne. Erst mit dieser Information kann man molekulardynamische Simulationen auf Basis von Ab-Initio-Rechnungen anstellen.

Im Allgemeinen berechnet sich die Kraft \mathbf{F}_I auf ein Atom I am Ort \mathbf{R}_I als Ableitung der Energie nach den Atomkoordinaten:

$$\begin{aligned} -\mathbf{F}_I &= \nabla_I E_0(\mathbf{R}) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \langle \Psi_0(\mathbf{R}) | H(\mathbf{R}) | \Psi_0(\mathbf{R}) \rangle \\ &= \langle \nabla_I \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \nabla_I H | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | H | \nabla_I \Psi_0 \rangle \end{aligned} \quad (1.31)$$

Dank des HELLMAN-FEYNMAN-Theorems [24] vereinfacht sich dieser Ausdruck dramatisch: Aufgrund der Variationseigenschaften des elektronischen Grundzustandes verschwinden nämlich der erste und der letzte Term in Gleichung (1.31), übrig bleibt

$$-\mathbf{F}_I = \langle \Psi_0(\mathbf{R}) | \nabla_I H(\mathbf{R}) | \Psi_0(\mathbf{R}) \rangle. \quad (1.32)$$

Eine ähnliche Betrachtung kann man auch für den Spannungstensor machen, der die Spannung unter einer Verzerrung der Basisvektoren beschreibt. Dieser hängt auch nur von der Änderung des Hamiltonoperators unter einer Verzerrung ab, nicht aber von der Variation der Wellenfunktionen.

¹⁵Blockweise bedeutet, dass ein ganzer Satz von Orbitalen zugleich optimiert wird, im Gegensatz zu einem einzigen Orbital bei den nicht blockweisen Algorithmen.

Allerdings müssen für die Bestimmung der Kräfte und Spannungen der Grundzustand mit einer hohen Genauigkeit erreicht werden. Abweichungen der Wellenfunktionen vom Grundzustand wirken sich zwar nur in zweiter Ordnung auf die freie Energie, aber in erster Ordnung auf die mit Hilfe des HELLMAN-FEYNMAN-Theorems berechneten Kräfte aus.

Nun endlich stehen die Methoden zur Verfügung, die man benötigt, um Systeme mit tausenden Atomen zu rechnen. Erst dank der oben erläuterten Kette von Näherungen und algorithmischen Verbesserungen können Ab-Initio-Methoden zum Verständnis vom Aufbau der Materie beitragen.

1.3 Effektive Potenziale

Das im vorherigen Abschnitt 1.2 beschriebene Verfahren zur Simulation von Strukturen ausgehend von fundamentalen Prinzipien, die so genannte Ab-Initio-Methode, hat einen enormen Nachteil. Mit heutigen Computern kann man nur unbefriedigend kleine Proben mit wenigen tausend Atomen rechnen. Der Speicheraufwand für die elektronischen Wellenfunktionen und die Dauer der Rechnungen, die beide sehr ungünstig mit der Größe des Systems skalieren, verhindern bislang die Berechnung größerer Systeme.

Dabei interessieren in den meisten Fällen eben diese Wellenfunktionen nicht weiter: Mit molekulardynamischen Simulationen, wie sie im folgenden Kapitel 1.4 beschrieben werden, zielt man z.B. auf die Bewegung der Atome, die Energie einer Probe oder der Grundzustandskonfiguration einer Struktur ab. Sich bei diesen Fragestellungen auf unter tausend Atome beschränken zu müssen, würde den praktischen Nutzen von Simulationen dramatisch reduzieren.

Die Umgehung dieses Hindernisses liegt in der Verwendung effektiver Potenziale zur Beschreibung des Systems. Dabei werden alle Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Atomrümpfen durch Potenziale dargestellt, die nur mehr von wenigen Parametern, wie zum Beispiel dem Abstand zweier Atome, abhängen. Diese Potenziale sollen die Statik und Dynamik eines Systems korrekt reproduzieren, können meist aber nicht direkt aus der Physik des Systems hergeleitet werden, weshalb man sie als *effektive Potenziale* bezeichnet.

Da mit effektiven Potenzialen nicht mehr in jedem molekulardynamischen Zeitschritt zuerst der elektronische Grundzustand und daraus dann die Kräfte und Energien berechnet werden müssen, sondern alles Interessante mehr oder weniger direkt aus den Atompositionen ermittelt werden kann, sind effektive Potenziale um mehrere Größenordnungen schneller als Ab-Initio-Rechnungen. Auch ist der Speicheraufwand wesentlich geringer und wächst nur noch linear mit der Systemgröße. Damit lassen sich eine beinahe unvorstellbar große Anzahl von Atomen simulieren. Bereits im Jahr 1999 wurde am Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Universität Stuttgart der Weltrekord auf über 5,180 Milliarden Teilchen gesteigert [64], also rund sieben Größenordnungen über der damalig möglichen Anzahl Atomen in Ab-Initio-Simulationen.

Im folgenden werden nun die wichtigsten Formen effektiver Potenziale beschrieben und deren Anwendungsgebiete dargestellt. Abschnitt 1.3.1 behandelt Paarpotenziale, bei denen die Wechselwirkungen nur noch von den Abständen r_{ij} zwischen jeweils zwei Atomen i und j abhängen. EAM-Potenziale, wie sie in Abschnitt 1.3.2 auf Seite 29 beschrieben werden, lassen eine Abhängigkeit von einer noch zu definierenden Dichte ρ am Atomort zu. Weitere Potenzialtypen sind schließlich im Abschnitt 1.3.3 auf Seite 33 kurz erläutert.

1.3.1 Paarpotenziale

Im Allgemeinen lässt sich die potenzielle Energie eines Systems von n Teilchen in Terme aufteilen, die von den Koordinaten der einzelnen Atome, Atompaare, Tripeln, usw. abhängen:

$$V(\{\mathbf{r}\}) = \sum_i \phi_1(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \phi_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \frac{1}{6} \sum_{\substack{i,j,k \\ i \neq j \neq k \\ i \neq k}} \phi_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (1.33)$$

Der erste Term beschreibt externe Potenziale, die nur von den Koordinaten der einzelnen Atome abhängen. In Term zwei gehen alle Atompaare ein, die höheren Terme hängen entsprechend von immer mehr Teilchen ab. Betrachtet man nur den zweiten Term und beschränkt die Abhängigkeit von den Atomkoordinaten nur auf den Abstand $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$, so spricht man von Paarpotenzialen.

Paarpotenziale sind die wohl am einfachsten handhabbaren Potenziale. Die Wechselwirkung zweier Teilchen hängt wie erwähnt nur noch von ihrem Abstand r ab, wobei diese Funktion vom Typ der beteiligten Atome abhängen kann. Die gesamte potenzielle Energie eines durch Paarpotenziale beschriebenen Systems mit N Teilchen ist also

$$V(\{\mathbf{r}\}) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \phi_{k_i k_j}(r_{ij}), \quad i, j = 1, \dots, n, \quad (1.34)$$

wobei k den Typ bezeichnet, dem Atom i bzw. j angehört, $\{\mathbf{x}\}$ die Positionen der Atome und r_{ij} den Abstand zwischen Atom i und j . Die Summe läuft über alle Atompaare (i, j) mit $i \neq j$; der Faktor $\frac{1}{2}$ berücksichtigt, dass der von der Wechselwirkung zwischen Atomen i und j herrührende Energiebeitrag zwei Mal in die Summe eingeht.

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit ist bei Paarpotenzialen in (1.34) die Funktion ϕ_{ij} symmetrisch in ihren Indizes i und j , d.h. $\phi_{ij}(r) = \phi_{ji}(r)$. Wenn sich ϕ_{ij} und ϕ_{ji} unterscheiden, kann man beide ohne Änderung der Physik symmetrisieren:

$$\phi'_{ij} = \phi'_{ji} := \frac{1}{2}(\phi_{ji} + \phi_{ij}). \quad (1.35)$$

Die Kraft auf Atom i berechnet sich einfach als Gradient ∇_i der Energie bei Veränderung der Atomposition \mathbf{x}_i dieses Atoms. Nach der Kettenregel ergibt sich damit aus (1.34) für die p te Komponente der Kraft auf Atom i , F_{i_p}

$$F_{i_p} = - \sum_{j \neq i} \frac{\partial}{\partial x_{i_p}} \phi_{k_i k_j}(r_{ij}) = - \sum_{j \neq i} \left(\frac{(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i)_p}{r_{ij}} \cdot \phi'_{k_i k_j}(r_{ij}) \right). \quad (1.36)$$

Dabei ist $(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i)_p$ die p te Komponente des Abstandsvektors zwischen den Atomen i und j . Gestrichene Größen bezeichnen Ableitungen.

Da sich sowohl die Energien als auch die Kräfte so einfach aus den Potenzialen und Atomkoordinaten berechnen lassen, kann man eine molekulardynamische Simulation, wie sie weiter unten unter 1.4 auf Seite 34 beschrieben wird, ohne Probleme durchführen. Ein Paarpotenzial ist die einfachste Form eines effektiven Potenzials, dennoch lassen sich viele Systeme schon relativ gut mit Paarpotenzialen beschreiben. Im Folgenden werde ich nun Beispiele und Anwendungsgebiete von Paarpotenzialen beschreiben. Weiterführende Informationen über Paarpotenziale und deren Verwendung in der Simulation finden sich im Buch von ALLEN und TILDESLEY [4].

Harte Kugeln – das Hard-Sphere-Potenzial

Das Hard-Sphere-Potenzial beschreibt die Wechselwirkung von sich nicht durchdringenden harten Kugeln. Dabei ist die Nichtüberlappung die einzige Art der Wechselwirkung. Bei mehreren Atomtypen k mit Kugelradien R_k ist das Paarpotenzial $\phi_{k_i k_j}$

$$\phi_{k_i k_j}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, & \text{falls } r_{ij} < R_{k_i} + R_{k_j} \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \quad (1.37)$$

Mit diesem Potenzial lassen sich ausgedehnte, sonst nicht wechselwirkende Teilchen simulieren, die sich gegenseitig nicht durchdringen können. Der Mangel an Stetigkeit des Hard-Sphere-Potenzials muss bei der numerischen Behandlung berücksichtigt werden, so dass sich die algorithmische Implementierung von der anderer Potenziale unterscheidet. Aus diesem Grund wird hier auch nicht weiter auf das Hard-Sphere-Potenzial eingegangen, es sei nur wegen seiner Einfachheit erwähnt.

Lennard-Jones-Potenzial

Das Lennard-Jones-Potenzial [42, 43] ist sozusagen die weiße Maus der Molekulardynamik. Anders als das Hard-Sphere-Potenzial hat es einen anziehenden Bereich und ist überall stetig differenzierbar. Für große Entfernungen ist das Lennard-Jones-Potenzial attraktiv, wobei die Anziehung mit $\frac{1}{r^a}$ abnimmt. Dies entspricht der Anziehung zwischen zwei Elektronenwolken, wie sie von der Van-der-Waals-Kraft vermittelt wird.

Für kleine Abstände steigt das Potenzial steil an, da es zu einer nichtbindenden Überlappung der Elektronenwolken kommt. Der Anstieg ist proportional zu $\frac{1}{r^b}$, wobei $b > a$. Dies führt dazu, dass das Lennard-Jones-Potenzial für kleine Abstände stark abstoßend ist. Zwischen dem repulsiven Bereich für kurze Abstände und dem verschwindenden Potenzial

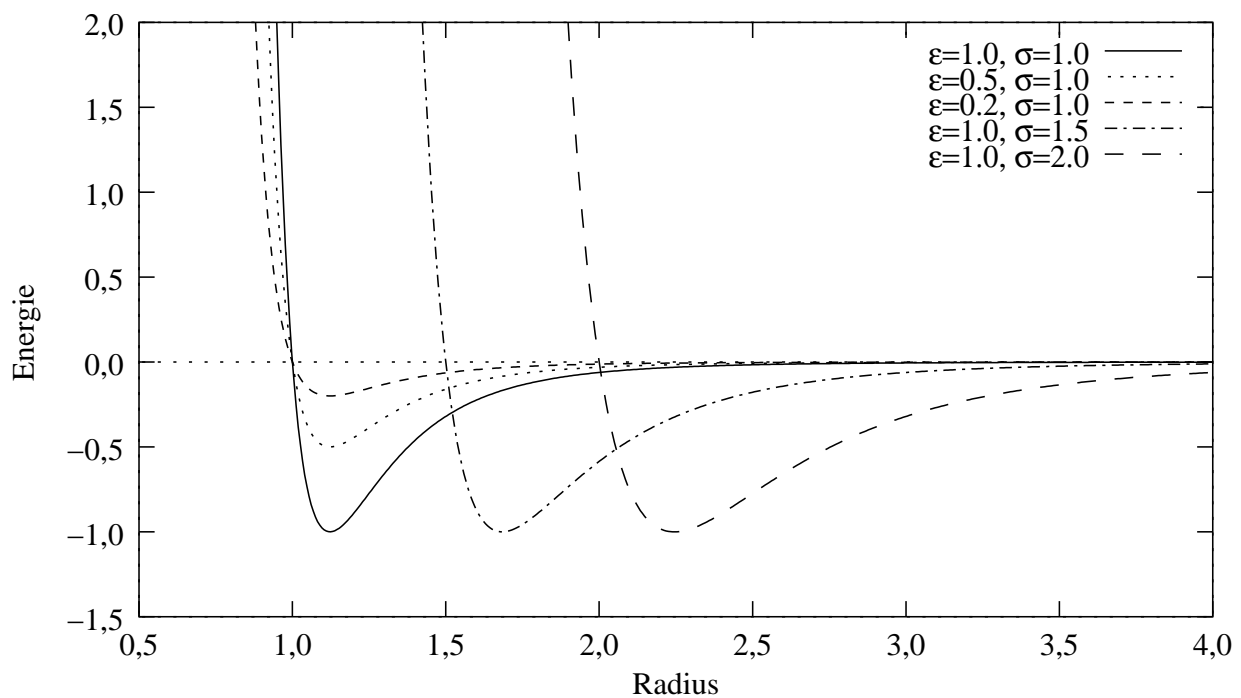


Abbildung 1.6: Das 12–6-Lennard-Jones-Potenzial hängt von zwei Parametern ab: ϵ kontrolliert die Tiefe des Potenzialtopfes, σ die Ausdehnung des abstoßenden Kerns.

für sehr große Abstände gibt es einen attraktiven Bereich. Das Lennard-Jones-Potenzial nimmt also folgende Form an:

$$\phi(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^b - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^a \right) \quad (1.38)$$

Dabei gibt ϵ bei $b = 2a$ die Tiefe des Potenzialtopfes an und σ die Entfernung der Nullstelle des Potenzials vom Ursprung und damit sozusagen die Ausdehnung des repulsiven Bereichs.

Typische Werte für a und b sind 6 bzw. 12. In diesem Fall spricht man von einem Lennard-Jones-12–6-Potenzial. Mit diesem lassen sich einfache Van-der-Waals-Festkörper, wie z.B. festes Argon, relativ gut beschreiben. Die Darstellungen verschiedener 12–6-Potenziale finden sich in [Abbildung 1.6](#).

Mit dem abstoßenden Kern und dem anziehenden Bereich weist das Lennard-Jones-Potenzial die Eigenschaften auf, die einen Festkörper stabilisieren können: Ohne den Kernbereich würde das System bei konstantem Druck in sich zusammenfallen, und ein rein repulsives Potenzial würde – ohne äußeren Druck – den Festkörper auseinanderdrücken. Daher eignen sich Potenziale vom Lennard-Jones-Typ als Modell-Paarpotenziale für viele Stoffe, bis ein besseres gefunden wird. Es darf aber nicht angenommen werden, dass sich beim Einsatz von Modellpotenzialen alle physikalischen Eigenschaften reproduzieren lassen.

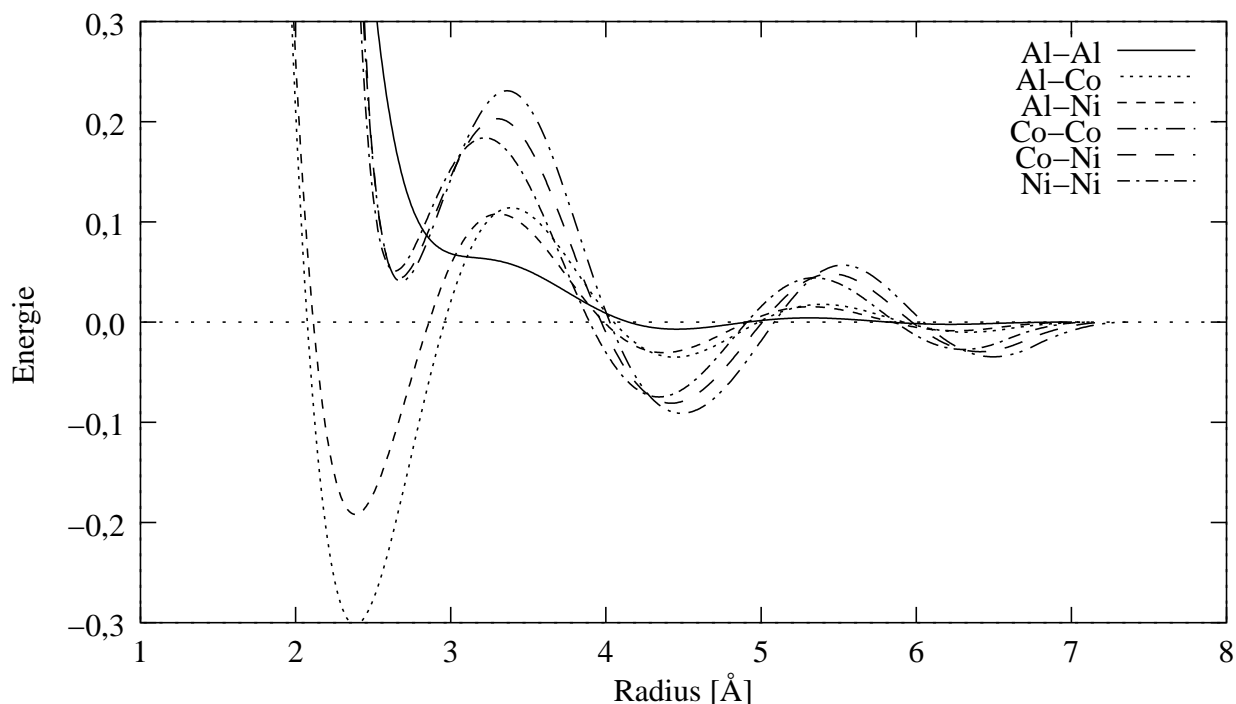


Abbildung 1.7: Effektive Paarpotenziale für dekagonales Aluminium-Nickel-Kobalt aus der verallgemeinerten Pseudopotenzialtheorie nach AL-LEHYANI [1]. Hierbei wurden die Übergangsmetall-Übergangsmetall-Potenziale gegen das Überbinden korrigiert.

AlNiCo-Potenziale aus der verallgemeinerten Pseudopotenzialtheorie

Lennard-Jones-Potenziale sind die Generalisten unter den Paarpotenzialen – für besondere Zwecke gibt es dann wieder Spezialisten. Für den in dieser Diplomarbeit untersuchten dekagonalen Aluminium-Nickel-Kobalt-Quasikristall (siehe Abschnitt 1.1 auf Seite 3) haben AL-LEHYANI *et al.* [1] aus der verallgemeinerten Pseudopotenzialtheorie mit Korrekturen gegen das Überbinden¹⁶ effektive Paarpotenziale für die beteiligten Atomsorten hergeleitet. Diese Paarpotenziale sind in Abbildung 1.7 dargestellt.

Bei der Verwendung dieser Potenziale ist zu bedenken, dass sie die absolute Kohäsionsenergie nicht korrekt wiedergeben – dazu müsste man noch einen dichteabhängigen Term, der nicht von der Struktur abhängt, mitnehmen. Da diese Potenziale sowieso nur in einem bestimmten Dichtebereich gelten, kann dieser vernachlässigt werden; es werden dann aber nur Kohäsionsenergieunterschiede korrekt reproduziert. Die mit dem hier beschriebenen Potenzial berechneten Kohäsionsenergien liegen etwa eine Größenordnung unter den mit Ab-Initio-Methoden berechneten ($-0,4$ eV/Atom zu -4 eV/Atom).

¹⁶Ein tiefes erstes Minimum im Paarterm wird durch die Mehrkörperterme kompensiert. Fallen diese Mehrkörperterme weg, ist die Bindung, die dann alleine aus dem Paarterm resultiert, zu stark.

Diese Al-Ni-Co-Potenziale wurden von GÄHLER und HOCKER zur Simulation atomarer Dynamik in dekadagonalen Quasikristallen eingesetzt [26]. Die damit berechnete Al-Diffusion deckt sich mit den Erkenntnissen aus Ab-Initio-Simulationen.

Zusammenfassung

Effektive Paarpotenziale sind die „Allzweckwaffe“ der Molekulardynamik. Bei Ausnutzung der Symmetrie der Potenziale muss jede „Bindung“ zwischen zwei Atomen nur ein Mal ausgewertet werden, um die Kraft auf ein Atom auszurechnen. Wenn sich in einem System mit N Atomen zwischen zwei Konfigurationen nur die Position eines Atoms verändert, reichen N Rechenschritte, um die veränderten Kräfte und Energien zu berechnen. Im Gegensatz dazu muss bei Ab-Initio-Berechnungen die neue Grundzustandswellenfunktion wieder für alle Teilchen berechnet werden, was in der Regel mit N^3 skaliert.

Zur kompletten Neuberechnung der Kräfte und Energien eines Systems mit Paarpotenzialen muss man die Funktionen ϕ und ihre Ableitungen $(N - 1)(N - 2)$ Mal auswerten, man hat also $O(N^2)$ Funktionsauswertungen, was zwar bedeutend besser ist als Ab-Initio-Methoden, aber für sehr große Systeme immer noch verheerend. Im Normalfall aber haben effektive Paarpotenziale nur eine endliche Reichweite (langreichweitige Paarpotenziale wie das Coulomb-Potenzial bedürfen spezieller Behandlung) bis zu einem Cutoff-Radius r_c . Es müssen nun nur die Atompaare betrachtet werden, deren Abstand kleiner als r_c ist. Die Zahl der Atome in dieser Cutoff-Kugel N_c ist unabhängig von der Systemgröße N . Damit skaliert nun auch die Neuberechnung eines kompletten Systems wie $N \cdot N_c$. Nur aus diesem Grund können auch sehr große Systeme mit Paarpotenzialen behandelt werden.

Nicht alle Systeme können mit Paarpotenzialen hinreichend gut beschrieben werden. Falls Paarpotenziale versagen, muss man auf numerisch aufwändigere Potenziale zurückgreifen.

1.3.2 EAM-Potenziale

Bei Paarpotenzialen hängt die Energie eines Atoms nur von den Abständen zu seinen Nachbarn ab; fügt man einen weiteren Nachbar hinzu, ändert sich die Energie einfach um den Beitrag, den die Paarwechselwirkung mit diesem neuen Nachbar liefert. Das heißt, dass bei Paarpotenzialen die Energie und die Kräfte sich aus den Beträgen von den einzelnen Nachbarn linear zusammensetzen.

Bei EAM-Potenzialen kann nun die Energie eines Atoms nichtlinear von seiner „Umgebung“ abhängen.¹⁷ Die Umgebung des Atoms i ist hier ein Skalar n_i , zu dem jedes Nachbaratom j im Abstand r_{ij} einen Beitrag $\rho(r_{ij})$ liefert. Im Allgemeinen interpretiert man diesen Übertrag als Beitrag des Atoms j zur Elektronendichte am Ort des Atoms i . Am

¹⁷Eine lineare Abhängigkeit ist natürlich auch mit EAM-Potenzialen darstellbar; wie unten gezeigt wird, kann eine rein lineare Abhängigkeit allerdings auch durch Paarpotenziale alleine dargestellt werden.

Ort des betrachteten Atoms werden nun die Beiträge von allen Nachbarn aufsummiert und dem Atom eine Energie in Abhängigkeit von dieser aufsummierten Dichte zugesprochen. Das Atom wird sozusagen in seine Umgebung eingebettet. Daher hat dieses Potenzialmodell auch seinen Namen: EAM steht für *Embedded Atom Method*. Der Name wurde von DAW und BASKES eingeführt [16], die die Methode zur Beschreibung von Versprödung von Metallen durch Wasserstoff einsetzten.

Die Wurzeln der EA-Methode liegen in der Dichtefunktionaltheorie. HOHENBERG und KOHN [33] wiesen nach, dass die Energie ein Funktional der gesamten Elektronendichte ist. Dies wurde von STOTT und ZAREMBA [71] dahingehend ergänzt, dass die Einbettungsenergie eines Fremdatoms von der Elektronendichte abhängt, die vor Hinzufügen des Fremdatoms herrschte. Wenn man nun jedes Atom als Fremdatom betrachtet, das in den aus den anderen Atomen bestehenden Wirtskristall eingesetzt wird, erhält man genau die Physik der EA-Methode.

Bei EAM-Potenzialen hängt die potenzielle Energie eines Atoms von der aufsummierten Übertragungsdichte ρ über eine Einbettungsfunktion U ab:

$$V = \sum_i U_{k_i} \left(\sum_{j \neq i} \rho_{k_j}(r_{ij}) \right), \quad i, j = 1, \dots, N. \quad (1.39)$$

Dabei hängt die Übertragungsfunktion ρ vom Typ k_j des abgebenden Atoms j und die Einbettungsfunktion U vom Typ k_i des eingebetteten Atoms i ab.

In den meisten Fällen wird man (1.39) mit einem Paarpotenzial (1.34) zu einem so genannten *Glue-Potenzial*¹⁸ kombinieren wollen. Die resultierende potenzielle Energie lautet dann

$$V = \sum_{i,j < i} \phi_{k_i k_j}(r_{ij}) + \sum_i U_{k_i} \left(\sum_{j \neq i} \rho_{k_j}(r_{ij}) \right), \quad i, j = 1, \dots, N. \quad (1.40)$$

Glue-Potenziale können dort angewendet werden, wo Paarpotenziale versagen, wie z.B. Übergangsmetalloberflächen und Wechselwirkungen von Übergangsmetallen mit Wasserstoff [17]. Generell finden EAM-Modelle bei der Beschreibung von Metallen ihre Anwendung. Weniger geeignet sind sie aber bei Bindungen mit einem hohen kovalenten Anteil, da die durch EAM-Potenziale beschriebenen Wechselwirkungen (wie bei Paarpotenzialen auch) isotrop und damit ungerichtet sind. Mehr über die Anwendungen und Vorteile von Glue-Potenzialen findet sich weiter unten.

Eine Identifikation der Einbettungsenergie mit der Kohäsionsenergie und den Paarpotenzialen mit einer repulsiven Kern-Kern-Wechselwirkung mag zwar naheliegend sein, ist aber dank einer bemerkenswerten Eigenschaft des Gluepotenzials nicht so ohne weiteres möglich. Bei einer Atomsorte bleibt das Glue-Potenzial unter der Transformation

$$\begin{aligned} \phi(r) &\rightarrow \phi(r) + 2\lambda\rho(r) \\ U(n) &\rightarrow U(n) - \lambda n \end{aligned} \quad (1.41)$$

¹⁸Die Einbettungsfunktion U liefert den Glue oder Klebstoff, um die Atome beisammen zu halten.

unverändert, wobei

$$n = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}) \quad (1.42)$$

die aufsummierte Elektronendichte und λ eine beliebige reelle Zahl ist [23]. Eine triviale Konsequenz dieser Invarianz ist, dass eine lineare Einbettungsfunktion U auch durch Paarpotenziale ausgedrückt werden kann. Schwerer wiegt aber, dass ϕ und U nicht eindeutig bestimmt werden können, da man immer einen Beitrag, der in n linear ist, von der einen zur anderen Funktion verschieben kann. Deshalb kann man keiner dieser Funktionen irgendeine physikalische Bedeutung zumessen, wenn man sie ohne die andere betrachtet. Auch können nur die Größen physikalisch relevant sein, die unter (1.41) invariant sind.

Für mehrere Atomsorten wird (1.41) etwas komplizierter. Es gibt nun so viele Eichfreiheitsparameter λ_i wie Atomsorten:

$$\begin{aligned} \phi_{ij}(r) &\rightarrow \phi_{ij}(r) + \lambda_i \rho_j(r) + \lambda_j \rho_i(r) \\ U_i(n) &\rightarrow U_i(n) - \lambda_i n. \end{aligned} \quad (1.43)$$

(1.41) geht als Spezialfall aus (1.43) hervor. Die detaillierte Herleitung von Gleichung (1.43) findet sich in Anhang A.2 auf Seite 105.

Eine weitere, offensichtlichere Invarianz ist diejenige unter der Transformation

$$\begin{aligned} \rho(r) &\rightarrow \kappa \rho(r) \\ U(n) &\rightarrow U\left(\frac{n}{\kappa}\right). \end{aligned} \quad (1.44)$$

Daraus folgt, dass die Elektronendichte beliebig skaliert werden kann. Bei mehreren Atomsorten ist zu beachten, dass nur *alle* Transferfunktionen gleichzeitig auf diese Art und Weise reskaliert werden können, da das Verhältnis der Transferfunktionen konstant bleiben muss.

Bei einem System mit k unterschiedlichen Atomsorten treten bei Glue-Potenzialen also $k + 1$ Eichfreiheitsgrade auf. Bei dem Versuch der Potenzialrekonstruktion über Force Matching (s. Abschnitt 1.6 auf Seite 52) müssen diese Eichfreiheitsgrade fixiert werden, indem man beispielsweise an einem r_0 für k der Paarpotenziale $\phi_{ij}(r_0) = \phi_{ij}^0$ und außerdem für eine der Transferfunktionen $\rho_i(r_0) = \rho_i^0$ verlangt. Alternativ zu den ϕ_{ij} kann man auch die Steigungen der $U_i(n)$ für ein n_0 festsetzen.

Weitere Invarianzen treten auf, wenn man die Kohäsionsenergie von Strukturen als Energiedifferenz zwischen der Struktur und unendlich weit voneinander entfernten Einzelatomen betrachtet. Da $U(0) = 0$ nicht vorausgesetzt werden muss, muss man von (1.40) noch $\sum_i U_{k_i}(0)$ abziehen. Dann aber ist

$$U(n) \rightarrow U(n) + \gamma \quad (1.45)$$

eine zusätzliche Invarianz, die durch Festlegung $U(n_0) = U_0$ fixiert werden kann.

Glue-Potenziale sind etwas aufwändiger in der molekulardynamischen Simulation als Paarpotenziale. Die Kräfte, die vom EAM-Term herrühren, berechnen sich wiederum aus der Ableitung der Energie:

$$F_{i_p} = - \sum_{j \neq i} (U'_i(n_i)\rho'_j(r_{ij}) + U'_j(n_j)\rho'_i(r_{ij})) \frac{(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i)_p}{r_{ij}} \quad (1.46)$$

F_{i_p} bezeichnet die p te Komponente der Kraft auf Atom i .

Die EA-Methode ist alleine schon deshalb langsamer, da jedes Atompaar zwei Mal betrachtet werden muss. Im ersten Durchgang werden für alle Atome die Einbettungsdichten n_i berechnet, um im zweiten Durchgang daraus die Kräfte und Energien zu bestimmen. Alles in allem sind EAM-Berechnungen um einen Faktor 2,5–3 langsamer als Simulationen mit Paarpotenzialen. Das ist aber ein fairer Preis: Der Kreis der Systeme, die sich mit molekulardynamischen Simulationen realistisch behandeln lassen, wächst dank EAM-Potenzialen stark an.

Warum EAM-Potenziale? Wenn EAM-Potenziale keine bessere Beschreibung lieferten als Paarpotenziale, wäre der numerische Mehraufwand kaum zu rechtfertigen. Paarpotenziale in der Form (1.34) beschreiben alle Bindungen unabhängig voneinander. Dass dies in Wirklichkeit nicht sein kann, sieht man an einem einfachen Beispiel. Eine Reihe von Kristallstrukturen unterscheidet sich nur durch die Koordinierung Z eines Atoms. Die Bindungsenergie im Paarpotenzialmodell ist, wie man leicht sieht, proportional zu dieser Koordinationszahl ($E_{\text{coh}} \propto -Z$). Tatsächlich sollte die Energie eher mit $-Z^{1/2}$ skalieren [30]. Die Stärke einer zusätzlichen Bindung ist also nicht konstant, sondern nimmt mit zunehmendem Z ab.

Koordinationsabhängige oder Mehrkörpereffekte wirken sich auch auf die fundamentalen Eigenschaften von Festkörpern aus [23]. In einem alleine durch Paarwechselwirkungen simulierten Festkörper gilt die Cauchy-Beziehung $C_{12} = C_{44}$, was bei festen Edelgasen recht gut erfüllt ist. In Edelmetallen aber kann das Verhältnis der beiden Konstanten $\frac{C_{12}}{C_{44}}$ Werte von bis zu 3,7 annehmen.

Ähnlich sieht es bei der Bildung von Leerstellen aus. Im Paarpotenzialfestkörper muss die dafür notwendige Energie gleich der Bindungsenergie sein, bei Gold ist sie aber weniger als ein Viertel der Bindungsenergie, in anderen Metallen zwischen 25 und 40 Prozent. Abweichungen gibt es ebenso beim Verhältnis der Schmelztemperatur zur Kohäsionsenergie [18], das bei Paarpotenzialen unrealistisch niedrig ist.

Auf Oberflächen bieten Zweikörperwechselwirkungen auch ein oft fehlerhaftes Bild: Bei einer Relaxation der obersten Atomlage bewegt sich diese nach außen, anstatt nach innen, und die relativ niedrig geratene Bindungsenergie führt zu einer unrealistisch hohen Abdampftrate an der Oberfläche.

Das lässt nur einen Schluss zu: Die Wechselwirkung in Metallen (insbesondere den Edelmetallen Gold und Platin, weniger in Nickel, Kupfer, Palladium und Silber) ist ganz eindeutig keine reine Paarwechselwirkung, sondern muss einen Mehrkörper-Anteil besitzen. Aus diesem Grund können Systeme mit Edel- und anderen Nebengruppenmetallen nicht mit Paarwechselwirkungen beschrieben werden. Hier erzielen Embedded-Atom-Methoden wesentlich bessere Ergebnisse und rechtfertigen daher den höheren numerischen Aufwand.

Weitere Informationen über die Embedded-Atom-Methode finden sich im Übersichtsartikel von DAW, FOILES und BASKES [18]. Die Autoren zählen dort auch die Themenbereiche auf, bei denen die EA-Methode erfolgreich eingesetzt wurde, wie beispielsweise Phononen, Korngrenzen, Oberflächen, Legierungen und mechanische Eigenschaften.

1.3.3 Weitere Potenzialtypen

EAM- und Paarpotenziale versagen bei Materialien mit einem hohen kovalenten Bindungsanteil, wie z.B. den Elementen der vierten Hauptgruppe. Für diese Stoffe reichen isotrope Potenziale nicht mehr aus. Zwei Möglichkeiten, winkelabhängige effektive Potenziale einzuführen, sind im folgenden kurz erläutert. In dieser Diplomarbeit kamen sie nicht zum Einsatz,¹⁹ sie seien aber der Vollständigkeit halber (und auch als Ausblick auf weitere Forschungsmöglichkeiten) erwähnt.

Modifizierte Embedded-Atom Methode

Bei der Beschreibung von Silizium mit EA-Methoden kann die Scherelastizität nicht korrekt beschrieben werden. BASKES stellte allerdings fest, dass mit einer kleinen Modifikation diese Diskrepanz zwischen Modell und Experiment beseitigt werden kann [7]. Wie bei EAM ist die Energie durch Gleichung (1.40)

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi(r_{ij}) + \sum_i U(n_i) \quad (1.47)$$

gegeben. Der Unterschied liegt in der Definition der Dichte n . Anders als in (1.42) ist n nicht nur die Summe über die Beiträge der Nachbarn zur Dichte am Ort des einzubettenden Atoms, sondern es kommt noch ein winkelabhängiger Term dazu:

$$n_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}) - a \sum_{\substack{j \neq i \\ k \neq i}} (1 - 3 \cos^2 \theta_{jik}) \rho(r_{ij}) \rho(r_{ik}). \quad (1.48)$$

Dabei ist θ_{jik} der zwischen j , i und k eingeschlossene Winkel und a eine aus dem Vergleich mit Schermoduln zu bestimmende Größe. BASKES begründet den winkelabhängigen Korrekturterm in erster Linie empirisch. Weitere Modifikationen werden von BASKES in [8] vorgeschlagen.

Mehrkörperpotenziale

Mehrkörperpotenziale werden insbesondere zur Beschreibung stark kovalent bindender Elemente, wie z.B. denen der vierten Hauptgruppe des Periodensystems, verwendet. An dieser Stelle seien zwei Beispiele kurz erwähnt.

¹⁹Dabei sind winkelabhängige Terme auch für die Beschreibung von teilgefüllten d-Übergangsmetallen hilfreich.

TERSOFF entwickelte ein analytisch definiertes Potenzial zur Beschreibung von Multi-komponentensystemen aus Elementen der vierten Hauptgruppe [74]. Dabei geht er von an Einkomponentensysteme angepassten Potenzialen aus und fügt nur noch einen weiteren Parameter pro Atomsortenpaar hinzu, um Mischungen der Elemente zu beschreiben. Seine Potenziale können beispielsweise die Punktdefektenergien in SiC und SiGe relativ gut reproduzieren.

STILLINGER und WEBER leiteten ein Dreikörperpotenzial her, das die Siliziumstruktur bei niedrigen Drucken stabilisiert [70] – Paarpotenziale versagen dabei komplett. Der Dreikörperterm bevorzugt den Tetraederwinkel (ca. 109°) als Bindungswinkel. Auch dieses Potenzial ist analytisch, das heißt in geschlossener Form mit einigen Parametern, gegeben.

Erst mit solchen Dreikörperpotenzialen kann man kovalent gebundene Systeme beschreiben, da erst der Dreikörperterm anisotrope Wechselwirkungen reproduzieren kann. Der numerische Aufwand ist natürlich höher: Statt über alle Paare muss nun über alle Atomtripel summiert werden.

Egal, welche Atomsorten auch immer modelliert werden sollen: Ohne vernünftige effektive Potenziale ist eine realistische Simulation nicht möglich – und auch dann sollte sich der Anwender immer über den Gültigkeitsbereich und die Eigenschaften der verwendeten Potenzialformen im Klaren sein.

1.4 Molekulardynamik

Um die Dynamik von Materialien auf molekularer und atomarer Ebene korrekt zu beschreiben, wäre es eigentlich nötig, die Vielteilchen-Schrödingergleichung aller Atomkerne und Elektronen zeitabhängig zu lösen. Dies ist schon für extrem wenige Atome nicht mehr exakt möglich, und selbst numerische Lösungen der Schrödingergleichung helfen nicht sehr viel weiter.

Die Untersuchung der Bewegung der Atome war dennoch eine der ersten Aufgaben, mit denen die neu erfundenen elektronischen Rechenanlagen in den fünfziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts betraut wurden. Die erste Simulation einer Flüssigkeit führten 1953 METROPOLIS *et al.* durch [46]. Mit dieser so genannten *Monte-Carlo-Methode (MC)*, die die Grundlage für verschiedene andere Simulationstechniken wie z.B. Simuliertes Auskühlen (s. auch Abschnitt 1.5.8 auf Seite 48) ist, lassen sich dynamische Vielteilchenprozesse allerdings nicht untersuchen.

Hierzu wurde nur wenig später die so genannte *Molekulardynamik* eingeführt. ALDER und WAINWRIGHT [2], [3] beschrieben als erste eine Simulation eines Systems harter Kugeln. Dazu lösten sie die Newtonschen Bewegungsgleichungen simultan für alle Teilchen exakt. Wenn man zu komplizierteren Wechselwirkungspotenzialen (wie z.B. Lennard-Jones-Potenzialen) übergeht, ist die genaue Lösbarkeit nicht mehr gegeben. Stattdessen geht man zu einem diskreten Zeitschritt-Algorithmus über: Die Bewegungsgleichungen liefern

die Kräfte auf die Teilchen, mit diesen Kräften werden die Geschwindigkeiten geändert und aus den neuen Geschwindigkeiten die neuen Positionen nach einem Zeitschritt Δt berechnet.

Daher dauerte es auch bis 1964, als RAHMAN Korrelationen in den Bewegungen von flüssigem Argon beschrieb [60]. Sein Ziel war damals, Licht auf die Gültigkeit von Theorien zu Paarkorrelationen, die für die inelastische Streuung langsamer Neutronen verantwortlich sind, zu werfen und so einen Beitrag zum Verständnis der Dynamik zu liefern – ein Verständnis, das aus noch so guten experimentellen Daten nicht gewonnen werden kann.

Dies ist wohl die wichtigste Motivation zur Durchführung von molekulardynamischen Simulationen: Ort und Impuls eines jeden Teilchens sind zu jeder Zeit bekannt – was weit mehr ist, als man aus Experimenten bestimmen kann. Da solche Berechnungen aber auch keine analytischen Lösungen liefern, spricht man auch von „numerischen Experimenten.“

Allerdings setzt die Physik auch solchen Verfahren Grenzen: Zum einen lassen sich nur sehr überschaubare, keinesfalls makroskopische Mengen von Atomen untersuchen, und dank des Zeitschrittes in der Größenordnung von Femtosekunden kann die Molekulardynamik nur Vorgänge bis in die Nanosekundenskala erhellen. Dazu kommt noch, dass – will man nicht jedes Atom mit seinen Elektronen voll quantenmechanisch betrachten – man Annahmen über die Wechselwirkungen der Atome untereinander machen muss. Dies geschieht im Allgemeinen über effektive Potenziale, wie sie in Abschnitt 1.3 auf Seite 24 beschrieben sind.

Für die Relevanz von Erkenntnissen aus der Molekulardynamik ist es essenziell, dass die verwendeten Potenziale den Stoff hinreichend gut beschreiben. Die Erzeugung eben solcher Wechselwirkungspotenziale und die anschließende Verifikation ist das Ziel dieser Diplomarbeit.

Im folgenden werde ich auf die beiden wichtigen Zweige der Molekulardynamik eingehen. Zunächst folgt Abschnitt 1.4.1, in dem die klassische Molekulardynamik kurz umrissen wird. Anschließend findet sich eine Beschreibung der Molekulardynamik ausgehend von ersten Prinzipien in Abschnitt 1.4.2 auf Seite 37. Den Abschluss des Kapitels bildet der Abschnitt 1.4.3, wo ein Ausblick auf Methoden erfolgt, die die Vorteile der beiden zuvor beschriebenen Verfahren vereinigen.

1.4.1 Klassische Molekulardynamik

Das Prinzip klassischer Molekulardynamik ist denkbar einfach: Es werden zu jedem Zeitschritt über die Wechselwirkungspotenziale die Kräfte auf alle Teilchen berechnet, daraus dann die Geschwindigkeitsänderung und aus der Geschwindigkeit schließlich eine Positionsänderung. Dies wird in jedem Zeitschritt für alle Atome durchgeführt. Ein solcher Zeitschritt ist symbolisch in Abbildung 1.8 dargestellt.

Dennoch wird diese Methode erst seit etwa 40 Jahren zur numerischen Simulation verwendet. Die Ursache dafür liegt in der enormen Rechenleistung, die auch zur Berechnung

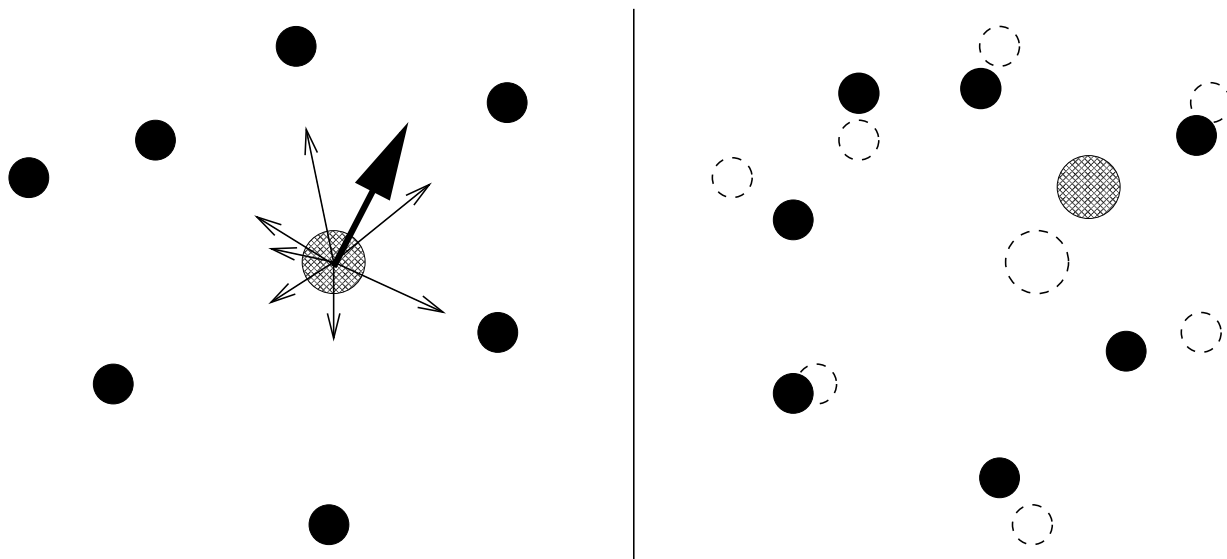


Abbildung 1.8: In der Molekulardynamik werden für die aktuellen Atompositionen die Kräfte auf die einzelnen Atome berechnet (hier dargestellt für das schraffierte). Die dünnen Pfeile sind die einzelnen Kräfte, der dicke Pfeil gibt die resultierende Kraft an. Rechts sieht man dann das Ergebnis des Zeitschrittes: Alle Atome wurden geringfügig verschoben.

von Systemen mit nur wenigen Atomen nötig ist und eben erst mit Erfindung der elektronischen Rechner zur Verfügung steht. Davor war die oben beschriebene schrittweise Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichungen für viele Atome einfach nicht durchführbar.

Um die Zahl der zu berechnenden Kräfte nicht allzu groß werden zu lassen, muss man in der Regel die Reichweite der Wechselwirkungen beschränken, was wiederum dazu führt, dass weit reichende Kräfte, wie z.B. die Coulomb-Wechselwirkung gesondert behandelt werden müssen. Das Abschneiden der Potentiale beim Cutoff-Radius r_c erlaubt es erst, eine große Zahl von Atomen molekulardynamisch zu behandeln.

Dann nämlich kann die Simulation parallelisiert werden: Jedes Atom kann nur mit den Atomen in einer Cutoff-Kugel mit Radius r_c wechselwirken. Nun zerlegt man das System in Zellen, so dass ein Atom nur mit anderen Atomen in der selben Zelle oder den direkten Nachbarn der eigenen Zelle wechselwirkt. Diese Zellen kann man nun geschickt auf mehrere Prozessoren verteilen und so die Aufgabe in lösbarer Brocken aufspalten. Ein mögliches Verfahren ist in [69] beschrieben.

Die numerische Integration der Bewegungsgleichungen kann mit vielen allgemein bekannten Integratoren wie den Algorithmen von Gauß, Verlet und Runge-Kutta durchgeführt werden – hier auf die Vorzüge und Nachteile der verschiedenen Integratoren einzugehen, würde den Rahmen dieser Diplomarbeit sprengen. Beschreibungen der Verfahren finden sich in z.B. in [65], Implementationen in [58]. Weitere Variationsmöglichkeiten bieten die Wahl der Randbedingungen. Periodische Randbedingungen können das betrachtete

System in eine oder mehrere Richtungen unendlich lang machen, mit Randbedingungen kann man Kräfte und Momente auf die Probe aufbringen (und so z.B. Risse simulieren [48]).

Auch kann man zwischen verschiedenen thermodynamischen Ensembles wählen. Das „natürlichste“ ist das mikrokanonische, in dem sowohl Volumen wie auch Energie und Teilchenzahl konstant bleiben. Mit geeigneten Maßnahmen ist auch die Ankopplung an Wärmebäder möglich, ebenso kann der Druck statt dem Volumen erhalten bleiben. Durch entsprechende Dämpfung der atomaren Dynamik kann man auch einen (meta-)stabilen Grundzustand auffinden.

Für zahlreiche Anwendungen gibt es fertige Molekulardynamik-Programme – zwei seien hier erwähnt. Das ITAP Molecular Dynamics Programm [69], das auch im Rahmen dieser Diplomarbeit eingesetzt wurde, beherrscht zahlreiche Wechselwirkungen und Ensembles und ist in Abschnitt 2.2 auf Seite 61 näher beschrieben. Etwas spezieller ist das Paket TINKER zur Simulation insbesondere von Biomolekülen²⁰, für das SHIRTS und PANDE [67] eine spektakuläre Anwendung beschreiben: Sie untersuchen Faltungsprobleme von Proteinen, für die ein einzelner Prozessor 30 Jahre beschäftigt wäre, durch Verteilung auf ein inhomogenes Grid tausender Computer über das Folding@home-Programm²¹. Eine umfassende Beschreibung sowohl von Molekulardynamik wie auch Monte-Carlo-Methoden zur Simulation findet sich im Buch von ALLEN und TILDESLEY [4].

Der Erfolg von klassischen molekulardynamischen Simulationen hängt entscheidend von der Qualität der verwendeten effektiven Potenziale ab. Während für einige Systeme, wie z.B. die festen schweren Edelgase, Potenziale bekannt sind, die das Verhalten äußerst gut beschreiben, fehlen diese Informationen für andere Strukturen. In diesem Fall ist man auf die Verwendung von Modellpotenzialen angewiesen.

Das Problem mit den effektiven Potenzialen umgeht man elegant, wenn man die Kräfte aus ersten Prinzipien, also der quantenmechanischen Wechselwirkung aller beteiligten Teilchen, berechnet. Dieses Verfahren ist im folgenden Abschnitt beschrieben.

1.4.2 Ab-Initio-Molekulardynamik

Ganz ohne effektive Potenziale kommt man bei der Ab-Initio-Molekulardynamik aus. Hier berechnet man die Kräfte aus dem elektronischen Grundzustand des Systems und bewegt dann die Atomkerne entsprechend. In der neuen Konfiguration wird dann wieder die Elektronenkonfiguration und daraus dann wieder die Kräfte berechnet.

Bei der Ab-Initio-Molekulardynamik ist zu beachten, dass die elektronischen Freiheitsgrade von denen der Atome zeitlich entkoppelt sind. Die Elektronen folgen den Atomkernen adiabatisch, d.h. nach jeder Bewegung der Atome wird die Grundzustandswellenfunktion aufgesucht und aus dieser die Kräfte auf die Atome berechnet. Für die numerische Effizienz ist dabei hilfreich, dass sich die Wellenfunktionen dann nur geringfügig unterscheiden,

²⁰Erhältlich von <http://dasher.wustl.edu/tinker/>

²¹s. auch unter <http://folding.stanford.edu>

wenn sich die Positionen der Atomrümpfe nur wenig zwischen zwei Zeitschritten ändern. Wenn man also von der Wellenfunktion der vorherigen Konfiguration ausgeht, ist man nicht allzuweit vom Minimum der aktuellen entfernt und sollte dieses schneller erreichen als bei einem kompletten Neustart.

Doch diese Ersparnis ist nur ein Tropfen auf den heißen Stein: Ab-Initio-Molekulardynamik ist um Größenordnungen langsamer als klassische Simulationen, und auch die Systemgröße ist stark beschränkt. Beides skaliert sehr unvorteilhaft mit der dritten Potenz der Teilchenzahl.

Auch für Ab-Initio-Molekulardynamik gibt es schon fertige Programmpakete. Das Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP) beispielsweise ist im Kapitel *Implementierung 2.1* beschrieben. Das näherungsweise exponentielle Wachstum der Leistungsfähigkeit von Computern führt dazu, dass die Zahl der mit Ab-Initio-Methoden molekulardynamisch behandelten Probleme stark ansteigt. Als Beispiel sei hier die Aluminium-Diffusion in de-kagonalen Quasikristallen [32] genannt.

Dennoch wird die Ab-Initio-Molekulardynamik die klassischen Rechnungen auf absehbare Zeit nicht ersetzen können – die Systemgröße setzt der ersteren zu enge Grenzen. Ein in näherer Zukunft realisierbarer Weg aus dem Dilemma könnte die Kombination beider Methoden sein, die im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

1.4.3 Kombinierte Methoden

Klassische Molekulardynamik kann schnell große Systeme behandeln, ist aber auf gute effektive Potenziale angewiesen; Ab-Initio-Methoden brauchen keine solchen Potenziale, scheitern aber an der Systemgröße und Rechenzeit. Gesucht ist also ein Verfahren, das die Vorteile beider Methoden vereinigt.

Leider ist das nicht ganz trivial und harrt daher immer noch einer Lösung. Ein mögliches Verfahren könnte wie folgt aussehen: Ein großes System wird im wesentlichen mit klassischer Molekulardynamik behandelt. Nur die Stellen, an denen die interessanten Vorgänge ablaufen (z.B. die Risspitze bei Rissimulationen), werden quantenmechanisch untersucht.

Dies ist jedoch einfacher gesagt als implementiert: Die Einbindung des Ab-Initio-Bereichs in die klassische Simulation muss ebenso geklärt werden, wie die Auswahl der quantenmechanisch zu behandelnden Gebiete.

Bis diese Probleme geklärt sind, ist es auf jeden Fall einfacher, klassische Molekulardynamik mit sinnvollen effektiven Potenzialen zu betreiben. Eine Möglichkeit, eben solche zu gewinnen, ist Thema dieser Diplomarbeit.

1.5 Optimierungsverfahren

In wohl allen empirischen Wissenschaften trifft man auf Optimierungsprobleme, bei denen die bestmögliche Lösung einer Fragestellung gesucht ist. In der Chemie beispielsweise

könnten die optimalen Bedingungen einer Reaktion gesucht sein, so dass die Kosten und die Produktionsdauer eines Erzeugnisses minimal werden. Ein weiteres Beispiel ist die Gestaltung einer Leiterplatte: Wie werden Materialverbrauch und damit Herstellungskosten minimiert bei gleichzeitiger Verbesserung von Geschwindigkeit und Leistung? Ein häufiges Optimierungsproblem aus der Physik ist die Anpassung einer Ausgleichsgerade an eine Schar von Messpunkten. Aus diesem Zusammenhang ist auch das Synonym „Ausgleichs-probleme“ für Optimierungsprobleme verständlich: Die bestmögliche Lösung einer solchen Aufgabe muss einen Ausgleich zwischen verschiedenen, unter Umständen auch gegenläufigen Effekten darstellen.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit soll (wie im Abschnitt 1.6 *Force Matching* beschrieben) ein Potenzial so angepasst werden, dass es die Kräfte auf Atome in bestimmten Referenzkonfigurationen bestmöglich reproduziert – das Paradebeispiel eines Ausgleichsproblems. Dieser Abschnitt schildert die Grundlagen der Lösung von Optimierungsproblemen und beschreibt anschließend die in dieser Diplomarbeit angewendeten Algorithmen näher.

Zur quantitativen Behandlung all dieser Probleme muss eine Größe definiert sein, an deren Wert zu sehen ist, wie „gut“ eine bestimmte Konfiguration (Reaktionsbedingungen, Anordnungen von Leiterbahnen, Funktionsparameter) ist. Diese so genannte *Gütefunktion* Z ist eine Funktion der Parameter ξ_i des Problems:

$$Z = Z(\{\xi_i\}), \quad i = 0, 1, \dots, n - 1. \quad (1.49)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit sei ein Optimierungsproblem immer dann bestmöglich gelöst, wenn die Gütefunktion einen minimalen Wert annimmt. Damit ist das Auffinden einer optimalen Konfiguration zurückgeführt auf die Minimierung einer Funktion mehrerer Variabler – eine Fragestellung, für die zahlreiche Lösungsverfahren bekannt sind.

Die Lösung eines Optimierungsproblems zerfällt also in zwei Teile:

Aufstellen der Gütefunktion: Dies könnte z.B. die Kosten pro Einheit bei einem Produktionsprozess, oder die aufsummierte mittlere quadratische Abweichung der Messpunkte von einer Fitkurve sein. Durch unterschiedliche Gewichtung verschiedener Teileinflüsse kann man die „Prioritäten“ verschieben.

Minimierung der Gütefunktion: Für die wenigsten Gütefunktionen gibt es direkte Lösungsverfahren – das Auffinden einer Regressionsgerade ist eine seltene Ausnahme. Im Normalfall liegt jedoch eine so komplexe Abhängigkeit der Gütefunktion von den Parametern vor, dass nur iterative Verfahren zum Erfolg führen. Eine Übersicht über verschiedene Verfahren wird unten gegeben.

Bei vielen Fitproblemen nimmt die Gütefunktion eine sehr spezielle Form an. Die Qualität eines solchen Fits einer Kurve an Messpunkte lässt sich durch die aufsummierte quadratische Abweichung der Messpunkte von der Kurve erfassen. Diese so genannte Methode der kleinsten Fehlerquadrate ist in 1.5.1 auf der nächsten Seite näher beschrieben.

Einige mögliche Minimierungsmethoden sind in den Abschnitten 1.5.2ff dargestellt.

1.5.1 Least Squares – Methode der kleinsten Fehlerquadrate

In vielen Wissenschaften – so auch in der Physik – trifft man immer wieder auf die Aufgabenstellung, die Parameter ξ_i , $i = 0, \dots, n - 1$ einer Funktion $F_{\{\xi_i\}}(\mathbf{x})$, deren Form aus der Theorie oder Modellannahmen bekannt ist, aus einer Reihe von m Messungen zu bestimmen.

Dies führt zu einem in der Regel stark überbestimmten Gleichungssystem mit m Gleichungen für n Variable, $m \gg n$:

$$F_{\{\xi_i\}}(x_j) = y_j, \quad j = 0, \dots, m - 1. \quad (1.50)$$

Dieses System ist im allgemeinen nicht exakt lösbar – schließlich ist jede Messung mit einem gewissen Messfehler behaftet. Gesucht ist also die bestmögliche Lösung, so dass die Abweichungen der einzelnen Messungen von der Theorie minimal werden.

Dabei ist die Definition von „Abweichungen“ nicht trivial. Bei statistisch verteilten Messfehlern hat allerdings nur die Methode der kleinsten Quadrate nach C.F. GAUSS ihre Rechtfertigung.

Bei Bedarf besteht die Möglichkeit, den Messwerten unterschiedliche Bedeutung zuzumessen und mit Gewichten w_j zu versehen. Die zu minimierende Gütefunktion ist also

$$Z(\{\xi_i\}) = \sum_{j=0}^{m-1} w_j (F_{\{\xi_i\}}(x_j) - y_j)^2, \quad i = 0, 1, \dots, n - 1. \quad (1.51)$$

1.5.2 Direkte Minimierungsverfahren

Nur wenige Minimierungsprobleme lassen sich direkt, d.h. in einem Schritt, lösen. Dies ist dann möglich, wenn die Funktion $F_{\{\xi_i\}}(x_j)$ aus Gleichung (1.50) von ihren Parametern ξ_i ausschließlich linear abhängt:

$$F_{\{\xi_i\}}(\mathbf{x}) = \sum_{i=0}^{n-1} c_i(\mathbf{x})\xi_i. \quad (1.52)$$

Man spricht in diesem Fall von einem *linearen Ausgleichsproblem*, dessen eindeutige Lösung auf die Lösung eines linearen Gleichungssystems zurückgeführt werden kann.

Die Abweichung eines Messwerts y_j von $F_{\{\xi_i\}}(x_j)$ sei das so genannte *Residuum* r_j . Man kann damit ein überbestimmtes System von m linearen Gleichungen in n Variablen ξ_i definieren:

$$\sum_{i=0}^{n-1} c_{ji}\xi_i - y_j = r_j, \quad j = 0, 1, \dots, m - 1. \quad (1.53)$$

In Matrixschreibweise lautet das Gleichungssystem der so genannten *Fehlergleichungen*

$$\mathbf{C} \boldsymbol{\xi} - \mathbf{y} = \mathbf{r}, \quad \mathbf{C} \in \mathbb{R}^{m \times n}, \boldsymbol{\xi} \in \mathbb{R}^n, \mathbf{y}, \mathbf{r} \in \mathbb{R}^m. \quad (1.54)$$

Ziel ist nun, die ξ_i so zu bestimmen, dass die Summe der Quadrate der Residuen r_j minimal wird. Dies ist nichts anderes als das Quadrat der euklidischen Norm des Vektors \mathbf{r} :

$$|\mathbf{r}|^2 = \mathbf{r}^T \mathbf{r}. \quad (1.55)$$

Wie in Anhang A.1 gezeigt wird, lässt sich diese Minimierung auf die Lösung des linearen Gleichungssystems

$$\mathbf{A} \boldsymbol{\xi} + \mathbf{b} = 0, \quad \text{mit } \mathbf{A} := \mathbf{C}^T \mathbf{C} \in \mathbb{R}^{n \times n}, \mathbf{b} := -\mathbf{C}^T \mathbf{y} \in \mathbb{R}^n \quad (1.56)$$

zurückführen.

Das Gleichungssystem (1.56) besteht aus den so genannten *Normalgleichungen* zu den Fehlergleichungen (1.54) und kann mit den allgemein bekannten Verfahren zur Lösung linearer Gleichungssysteme gelöst werden. An dieser Stelle sei z.B. auf das Lehrbuch von SCHWARZ [65] verwiesen.

In diesem speziellen Fall der linearen Ausgleichsprobleme lassen sich also die Lösungen direkt berechnen. Leider ist das im Rahmen dieser Diplomarbeit verwendete Problem des Force Matchings in hohem Maße nichtlinear, so dass kein direkter Weg zum Minimum führt.

1.5.3 Iterative Minimierungsverfahren – Vorbemerkungen

Wenn ein Minimum nicht mehr mit einem einzigen Rechenschritt auffindbar ist, bietet es sich an, schrittweise dem Extrempunkt näher zu kommen. Dabei kann man zwei Klassen von Methoden unterscheiden:

1. Deterministische Verfahren, wie z.B. die unten erwähnte Methode des steilsten Abstiegs oder die der Konjugierten Gradienten. Dabei bringt jeder Iterationsschritt eine Verbesserung gegenüber dem Wert des vorherigen Schrittes. Algorithmen dieser Klasse haben also nicht die Möglichkeit, ein bereits aufgefundenes lokales Minimum zugunsten eines besseren zu verlassen.
2. Monte-Carlo-Verfahren, die den Konfigurationsraum per Zufall erkunden. Ein Beispiel, die Simulated Annealing Methode, ist unten detailliert beschrieben. Diese Methoden enden nicht zwangsweise in dem lokalen Minimum, in dessen Einzugsbereich der Startwert liegt und können so auch tiefere Extrema aufspüren.

Im Folgenden werde ich die oben erwähnten Methoden näher beschreiben.

1.5.4 Steepest Descent – Methode des steilsten Abstiegs

Die Methode des steilsten Abstiegs ist heute ohne praktische Bedeutung. Sie eignet sich aber hervorragend, iterative Herangehensweisen an Minimierungsprobleme zu beschreiben und findet daher hier Erwähnung.

Die Vorgehensweise ist denkbar einfach: Ausgehend von einem Startwert ξ_0 bestimmt man den Gradienten von Z in ξ_0 . Der negative Gradientenvektor \mathbf{g} weist in die Richtung des steilsten Abstiegs,

$$\mathbf{g}_0 = -\nabla Z(\xi) \big|_{\xi=\xi_0}. \quad (1.57)$$

Die nächstbessere Annäherung ans Minimum ξ_1 erreicht man, indem man das Minimum von Z entlang der durch den Vektor \mathbf{g}_0 gegebenen Richtung aufspürt.

$$\xi_1 = \xi_0 + a\mathbf{g}_0, \text{ wobei } a \text{ so gewählt wird, dass } Z(\xi_0 + a\mathbf{g}_0) = \min! \quad (1.58)$$

Im Punkt ξ_1 wird dann erneut der Gradient berechnet und der nächste Iterationsschritt beginnt.

So einfach dieses Verfahren in der Beschreibung auch ist, so ineffizient ist es doch in der Praxis. Eine ungünstige Geometrie des Konfigurationsraums kann dazu führen, dass außergewöhnlich viele Schritte nötig sind, um das Minimum zu erreichen. Ein Beispiel ist in Abbildung 1.9 auf der nächsten Seite dargestellt.

Beim Verfahren des steilsten Abstiegs stehen aufeinanderfolgende Gradienten \mathbf{g}_i , \mathbf{g}_{i+1} immer senkrecht aufeinander, schließlich muss

$$\mathbf{g}_i \cdot \nabla Z(\xi) \big|_{\xi_i + a\mathbf{g}_i} = 0 \quad (1.59)$$

sein, sonst wäre ξ_{i+1} nicht am Minimum von Z entlang \mathbf{g}_i .

Die Schwierigkeit rührt nun daher, dass der nächste Schritt vollkommen unabhängig vom vorherigen erfolgt. Dies führt nun dazu, dass die Minimierung in der Richtung \mathbf{g}_i bei der Minimierung entlang \mathbf{g}_{i+1} wieder aufgehoben wird. Ein Verfahren, bei dem jeder nachfolgende Schritt die erfolgreiche Minimierungen aus den vorhergehenden Schritten beibehält, ist das unten beschriebene Verfahren der Konjugierten Gradienten.

Auch muss an jedem Punkt ξ_i der Gradient vollständig berechnet werden. Bei vielen Minimierungsproblemen wird dieser nicht in geschlossener Form vorliegen und muss so näherungsweise numerisch bestimmt werden, wozu jedes Mal n Auswertungen der Funktion $Z(\xi)$ nötig sind, um die Gradienten in die n Richtungen des Konfigurationsraums zu bestimmen. POWELL beschrieb bereits 1965 ein Verfahren [57], das es erlaubt, eine Summe nichtlinearer Quadrate zu minimieren, und dabei mit einer deutlich geringeren Zahl von Berechnungen von Differenzenquotienten auszukommen. Dieser Algorithmus wird ebenso unten näher erläutert.

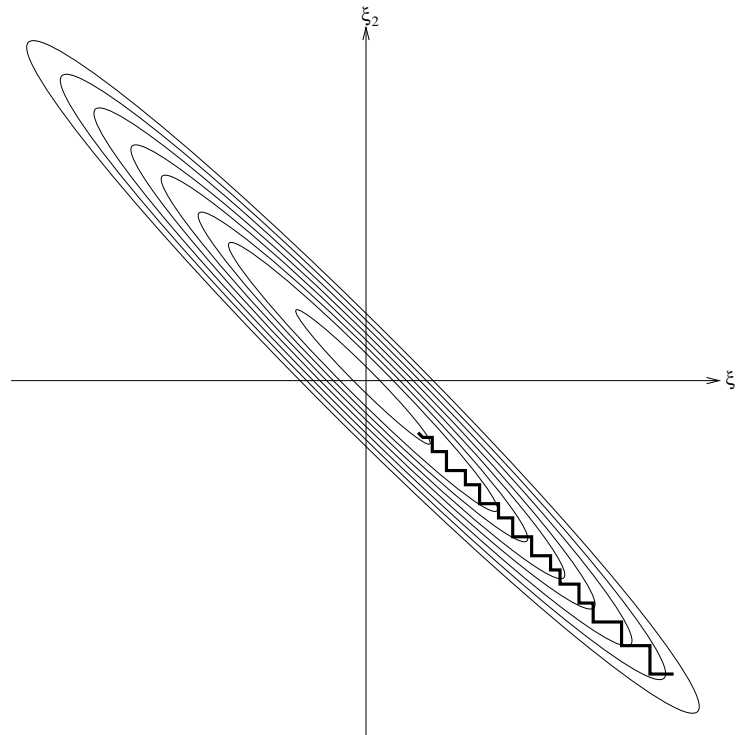


Abbildung 1.9: Der steilste Abstieg ist hier nicht der direkte Weg: Im Inneren eines langen, schmalen Tales braucht die Methode des steilsten Abstiegs unnötig viele Iterationsschritte.

1.5.5 Konjugierte Gradienten

Das Problem der Methode des steilsten Abstiegs ist seine Kompromisslosigkeit bei der Wahl der neuen Richtung: Sie steht immer senkrecht auf der vorhergehenden und nimmt auf bereits Erreichtes keine Rücksicht. So erhält der Gradient wieder eine Komponente entlang \mathbf{g}_i , sobald man sich in der neuen Richtung \mathbf{g}_{i+1} bewegt.

Besser wäre es, eine Richtung \mathbf{g}'_{i+1} so zu wählen, dass der Gradient in Richtung \mathbf{g}_i , also $\mathbf{g}_i \cdot \nabla Z$, bei der Bewegung entlang \mathbf{g}'_{i+1} gleich Null bleibt. Solche sich nicht gegenseitig „störenden“ Richtungen nennt man *konjugiert*.

Wie kann man das mathematisch formulieren? Angenommen, nach der Minimierung entlang einer Richtung \mathbf{g}_{i-1} erreichten wir den Punkt $\boldsymbol{\xi}_i$. Wie bereits mehrfach betont, ist dort $\mathbf{g}_{i-1} \cdot \nabla Z(\boldsymbol{\xi})|_{\boldsymbol{\xi}_i} = 0$. Die Funktion Z kann man jetzt um $\boldsymbol{\xi}_i$ nach Taylor entwickeln:

$$Z(\mathbf{x}) = Z(\boldsymbol{\xi}_i) + \sum_l \frac{\partial Z}{\partial x_l} x_l + \frac{1}{2} \sum_{l,m} \frac{\partial^2 Z}{\partial x_l \partial x_m} x_l x_m + \dots \quad \text{mit } \mathbf{x} = \boldsymbol{\xi} - \boldsymbol{\xi}_i, \quad (1.60)$$

$$\approx c - \mathbf{b} \cdot \mathbf{x} + \frac{1}{2} \mathbf{x}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{x}, \quad (1.61)$$

wobei

$$c \equiv Z(\boldsymbol{\xi}_i), \quad \mathbf{b} \equiv -\nabla Z|_{\boldsymbol{\xi}_i}, \quad [\mathbf{A}]_{lm} \equiv \left. \frac{\partial^2 Z}{\partial x_l \partial x_m} \right|_{\boldsymbol{\xi}_i}. \quad (1.62)$$

Die Matrix \mathbf{A} ist die Hessematrix von Z in $\boldsymbol{\xi}_i$. Ihre Matrixelemente sind die zweiten partiellen Ableitungen von Z nach den Koordinatenrichtungen.

In der Näherung (1.61) lässt sich der Gradient als

$$\nabla Z = \mathbf{A} \cdot \mathbf{x} - \mathbf{b} \quad (1.63)$$

berechnen. Bei einer Bewegung um $\delta \mathbf{x}$ ändert sich der Gradient um

$$\delta(\nabla Z) = \mathbf{A} \cdot (\delta \mathbf{x}). \quad (1.64)$$

Der Punkt $\boldsymbol{\xi}_i$ ist ja am Minimum der Funktion entlang der Bewegung in Richtung \mathbf{g}_{i-1} . Die Bedingung, dass die nächste Minimierungsrichtung \mathbf{g}_i diese Minimierung nicht stört, entspricht der Forderung, dass der Gradient bei der Bewegung in Richtung \mathbf{g}_i weiterhin senkrecht auf \mathbf{g}_{i-1} bleibe, d.h. also dass auch die *Änderung* des Gradienten senkrecht zu \mathbf{g}_{i-1} sei. Nach (1.64) ist also

$$0 = \mathbf{g}_{i-1} \cdot \delta(\nabla Z) = \mathbf{g}_{i-1} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{g}_i. \quad (1.65)$$

Richtungen, für die (1.65) gilt, bezeichnet man als zueinander *konjugiert*. n Vektoren, die paarweise zueinander konjugiert sind, und den \mathbb{R}^n aufspannen, bilden eine konjugierte Basis. Wenn die Näherung (1.61) exakt gilt, die Taylorreihe der Funktion also nach dem zweiten Glied abbricht²², findet man das Minimum von Z nach n Schritten entlang der Richtungen der konjugierten Basis.

Sollte die Näherung nicht genau gelten, wird man das Minimum nach n Schritten noch nicht exakt erreicht haben, sondern sich im Minimum der genäherten quadratischen Form befinden. Eine wiederholte Anwendung führt allerdings zur quadratischen Konvergenz zum Minimum von Z . Mehrere mögliche Implementationen dieses Verfahrens finden sich in [58].

Allerdings nehmen die dort beschriebenen Verfahren keine Rücksicht darauf, dass der Gradient beim in dieser Diplomarbeit bearbeiteten Problem sehr aufwändig berechnet werden muss. Ebenso lassen sie die genaue Form der zu minimierenden Funktion (eine Summe von Quadraten) unberücksichtigt. Der Algorithmus nach POWELL, der im folgenden beschrieben ist, bringt in dieser Hinsicht einiges an Verbesserungen.

1.5.6 Minimierung einer Summe von Quadraten

Alle bisher erwähnten Verfahren lassen die Form der Gütefunktion außer Acht. Eine Gütefunktion der Form (1.51) kann man auch als

$$Z(\boldsymbol{\xi}) = \sum_{k=0}^{m-1} [f^{(k)}(\boldsymbol{\xi})]^2 \quad (1.66)$$

²²In diesem Fall ist Z eine quadratische Form.

schreiben, wobei die k die verschiedenen Funktionen kennzeichnen, deren Quadrate zu der Summe beitragen. Der Vektor $\boldsymbol{\xi}$, dessen Einträge die Parameter ξ_i sind, hat die Länge n . Für die ersten und zweiten Ableitungen werden im weiteren folgende Schreibweisen²³ verwendet:

$$g_i^{(k)}(\boldsymbol{\xi}) = \frac{\partial}{\partial \xi_i} f^{(k)}(\boldsymbol{\xi}) \quad (1.67)$$

$$\text{und} \quad G_{ij}^{(k)}(\boldsymbol{\xi}) = \frac{\partial^2}{\partial \xi_i \partial \xi_j} f^{(k)}(\boldsymbol{\xi}). \quad (1.68)$$

Sei \mathbf{x} nun eine Näherung für das Minimum, das sich bei $\mathbf{x} + \boldsymbol{\delta}$ befindet. Die Ableitung von (1.66) verschwindet am Minimum:

$$\sum_{k=0}^{m-1} g_i^{(k)}(\mathbf{x} + \boldsymbol{\delta}) \cdot f^{(k)}(\mathbf{x} + \boldsymbol{\delta}) = 0 \quad i = 0, \dots, n-1. \quad (1.69)$$

Die ersten zwei Terme der Taylorentwicklung von (1.69) nach $\boldsymbol{\delta}$ um \mathbf{x} liefern

$$\sum_{k=0}^{m-1} \left[g_i^{(k)}(\mathbf{x}) \cdot f^{(k)}(\mathbf{x}) + \sum_{j=0}^{n-1} \{G_{ij}^{(k)}(\mathbf{x}) f^{(k)}(\mathbf{x}) + g_i^{(k)}(\mathbf{x}) \cdot g_j^{(k)}(\mathbf{x})\} \delta_j \right] \approx 0. \quad (1.70)$$

Die hier beschriebene Methode baut nun auf die weitergehende Näherung, dass der Term $G_{ij}^{(k)}(\mathbf{x}) f^{(k)}(\mathbf{x})$ vernachlässigt werden kann. Die Korrektur $\boldsymbol{\delta}$ zur Näherung \mathbf{x} ergibt sich dann aus der Lösung des linearen Gleichungssystems

$$\sum_{j=0}^{n-1} \left\{ \sum_{k=0}^{m-1} g_i^{(k)}(\mathbf{x}) g_j^{(k)}(\mathbf{x}) \right\} \delta_j = - \sum_{k=0}^{m-1} g_i^{(k)}(\mathbf{x}) f^{(k)}(\mathbf{x}); \quad i = 0, \dots, n-1. \quad (1.71)$$

Die nächstbessere Näherung ans Minimum ist jetzt natürlich $\mathbf{x} + \lambda_{\min} \boldsymbol{\delta}$, wobei λ_{\min} der Wert des Parameters λ ist, der die Funktion $Z(\mathbf{x} + \lambda \boldsymbol{\delta})$ minimiert.

Da die Matrix des linearen Gleichungssystems (1.71) in der Regel positiv definit ist, ist $\frac{\partial}{\partial \lambda} Z(\mathbf{x} + \lambda \boldsymbol{\delta})|_{\lambda=0} < 0$. Falls \mathbf{x} kein stationärer Punkt ist und alle Ableitungen von $Z(\boldsymbol{\xi})$ dort verschwinden, ist die Konvergenz theoretisch gesichert.

1.5.7 Verfahren ohne Ableitungen nach Powell

Falls in Gleichung (1.70) die zweiten Ableitungen $G_{ij}^{(k)}(\mathbf{x})$ nicht verschwinden, kann die verallgemeinerte Methode der kleinsten Quadrate dennoch quadratisch konvergieren, wenn die Funktionen $f^{(k)}(\mathbf{x})$ in der Größenordnung des Korrekturvektors $\boldsymbol{\delta}$ liegen. In diesem

²³Die Schreibweisen sind analog zu denen von POWELL in [57]

Fall reichen numerische Näherungen der Ableitungen $g_j^{(k)}(\mathbf{x})$ mit einer Genauigkeit δ aus. Wenn die zweiten Ableitungen aber verschwinden, dann sind die numerischen Ableitungen genau. Aus diesen Gründen kann der von POWELL in [57] beschriebene und hier ausgeführte Algorithmus eine vergleichbare Konvergenz wie die obige verallgemeinerte Methode der kleinsten Fehlerquadrate erreichen.

Zur Anwendung der neuen Methode benötigt man n linear unabhängige Richtungen im Konfigurationsraum $\mathbf{d}(0), \dots, \mathbf{d}(n-1)$ und zusätzlich Näherungen der Ableitungen der $f^{(k)}$ in diesen Richtungen. Die Ableitung der k ten Funktion in Richtung $\mathbf{d}(i)$ sei

$$\gamma_i^{(k)} \approx \sum_{j=0}^{n-1} g_j^{(k)}(\boldsymbol{\xi}) \cdot d_j(i) \quad i = 0, \dots, n-1; \quad k = 0, \dots, m-1. \quad (1.72)$$

Eine Abhängigkeit der $\gamma_i^{(k)}$ von $\boldsymbol{\xi}$ wird explizit ausgeschlossen. Die genäherten Richtungsableitungen werden bei der Wahl der Richtungen $\mathbf{d}(i)$ berechnet. Wenn sich $\boldsymbol{\xi}$ um $\boldsymbol{\delta}$ ändert, führt das zu einem Fehler in $\gamma_i^{(k)}$ von der Ordnung von $\boldsymbol{\delta}$ mal einer zweiten Ableitung – ein Fehler mit dem man, wie oben erläutert, leben kann.

Für die erste Iteration verwendet man die Koordinatenrichtungen als $\mathbf{d}(i)$. Dann lassen sich nämlich einfach gute Näherungen für die $\gamma^{(k)}(i)$ berechnen:

$$\gamma^{(k)}(i) = \frac{f^{(k)}(x_1, x_2, \dots, x_{i-1}, x_i + \epsilon_i, x_{i+1}, \dots, x_n) - f^{(k)}(\mathbf{x})}{\epsilon_i}. \quad (1.73)$$

Dabei ist \mathbf{x} der Ausgangspunkt der Minimierung.

Von diesem Startwert \mathbf{x} kann man dann eine Korrektur $\boldsymbol{\delta}$ als Lösung eines linearen Gleichungssystems berechnen. Dazu werden in (1.71) die genäherten Ableitungen eingesetzt.

$$\sum_{j=0}^{n-1} \left\{ \sum_{k=0}^{m-1} \gamma^{(k)}(i) \gamma^{(k)}(j) \right\} q(j) = p(i); \quad i = 0, \dots, n-1, \quad (1.74)$$

$$\text{wobei } \boldsymbol{\delta} = \sum_{i=0}^{n-1} q(i) \cdot \mathbf{d}(i) \quad (1.75)$$

$$\text{und } p(i) = - \sum_{k=0}^{m-1} \gamma^{(k)}(i) f^{(k)}(\mathbf{x}). \quad (1.76)$$

Aus numerischen Gründen empfiehlt es sich, die Richtungsvektoren $\mathbf{d}(i)$ so zu skalieren, dass gilt

$$\sum_{k=0}^{m-1} [\gamma^{(k)}(i)]^2 = 1, \quad i = 0, \dots, n-1. \quad (1.77)$$

Analog zur verallgemeinerten Methode der kleinsten Fehlerquadrate wird als nächstes das λ_{\min} gesucht, das $Z(\mathbf{x} + \lambda \boldsymbol{\delta})$ minimiert. Dieses λ_{\min} ist jetzt allerdings wegen der in

(1.72) gemachten Näherung nicht notwendigerweise positiv. POWELL schlägt vor, ein von ihm 1964 veröffentlichtes Verfahren [56] zur Bestimmung von λ_{\min} zu verwenden, es eignet sich aber auch jedes andere Verfahren zur Minimierung entlang einer Geraden, wie z.B. die von PRESS *et al.* [58] erläuterte Kombination aus einem Einklammerungsverfahren und dem Algorithmus nach BRENT²⁴.

Mit den beiden besten im Laufe der Minimierung entlang $\boldsymbol{\delta}$ gewonnenen Werten für λ , λ_1 und λ_2 und den ebenfalls berechneten Funktionswerten $f^{(k)}(\mathbf{x} + \lambda_i \boldsymbol{\delta})$, $k = 0, \dots, m-1$ kann man den Differenzenquotienten als Näherung der Ableitung berechnen:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} f^{(k)}(\mathbf{x} + \lambda \boldsymbol{\delta}) \approx \frac{f^{(k)}(\mathbf{x} + \lambda_1 \boldsymbol{\delta}) - f^{(k)}(\mathbf{x} + \lambda_2 \boldsymbol{\delta})}{\lambda_1 - \lambda_2} = u^{(k)}(\boldsymbol{\delta}). \quad (1.78)$$

Diese Näherung lässt sich noch verbessern, wenn man ausnutzt, dass die Ableitung von $Z(\boldsymbol{\xi})$ entlang $\boldsymbol{\delta}$ im Punkt $\mathbf{x} + \lambda_{\min} \boldsymbol{\delta}$ verschwindet. Dazu definiert man ein $v^{(k)}(\boldsymbol{\delta})$ mit

$$v^{(k)}(\boldsymbol{\delta}) = u^{(k)}(\boldsymbol{\delta}) - \mu f^{(k)}(\mathbf{x} + \lambda_{\min} \boldsymbol{\delta}) \quad (1.79)$$

$$\text{mit } \mu = \frac{1}{Z(\mathbf{x} + \lambda_{\min} \boldsymbol{\delta})} \sum_{k=0}^{m-1} [u^{(k)}(\boldsymbol{\delta}) \cdot f^{(k)}(\mathbf{x} + \lambda_{\min} \boldsymbol{\delta})]. \quad (1.80)$$

Abschließend wird noch $v^{(k)}(\boldsymbol{\delta})$ so skaliert, dass Gleichung (1.77) auf der vorherigen Seite erfüllt bleibt, wenn man eines der $\gamma^{(k)}(i)$ durch $v^{(k)}(\boldsymbol{\delta})$ ersetzt.

Denn genau das ist der entscheidende Schritt der Iteration: $\boldsymbol{\delta}$ ersetzt eine der Richtungen $\mathbf{d}(i)$. Es wird dabei die Richtung $\mathbf{d}(t)$ mit dem Index t ersetzt, für den gilt:

$$|p(t) \cdot q(t)| = \max_{0 \leq i \leq n-1} |p(i) \cdot q(i)|. \quad (1.81)$$

$\mathbf{x} + \lambda_{\min} \boldsymbol{\delta}$ ist dann der Punkt, von dem aus der nächste Iterationsschritt (mit $\mathbf{d}(t) = \boldsymbol{\delta}$ und $\gamma^{(k)}(t) = v^{(k)}(\boldsymbol{\delta})$) gestartet wird.

Eigenschaften

POWELLS Methode hat verschiedene vorteilhafte Eigenschaften. So stellt zum Beispiel Gleichung (1.79) sicher, dass

$$\mathbf{f}(\mathbf{x} + \lambda_{\min} \boldsymbol{\delta}) \cdot \mathbf{v}(\boldsymbol{\delta}) = 0 \quad (1.82)$$

gilt. Hierbei ist \mathbf{f} der m -dimensionale Vektor mit den Komponenten $f^{(0)}, \dots, f^{(m-1)}$. \mathbf{v} hat entsprechend die Einträge $v^{(0)}, \dots, v^{(m-1)}$. Entsprechendes gilt auch für $\gamma(i)$.

Eine notwendige Bedingung dafür, dass der Punkt \mathbf{x} näherungsweise ein Minimum von $Z(\boldsymbol{\xi})$ ist, ist

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}) \cdot \boldsymbol{\gamma}(i) \approx 0, \quad i = 0, \dots, n-1. \quad (1.83)$$

²⁴Dieser Algorithmus ist in Anhang B.1 auf Seite 107 kurz erläutert.

Aus (1.82) folgt, dass nach einer Iteration zumindest

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}) \cdot \boldsymbol{\gamma}(t) = 0 \quad (1.84)$$

gewährleistet ist und damit eine der Gleichungen (1.83) erfüllt ist. Daraus folgt, dass im nächsten Schritt $p(t)$ Null ist und die eben definierte Richtung nicht ersetzt werden kann. Gleichung (1.81) stellt darüber hinaus noch sicher, dass $q(t)$ nicht verschwindet und deshalb die Richtungen $\mathbf{d}(i)$ linear unabhängig bleiben.

POWELL weist in [57] ebenfalls darauf hin, dass bei der Anwendung des hier beschriebenen Verfahrens die nacheinander berechneten Vektoren $\boldsymbol{\delta}$ dazu tendieren, paarweise zueinander konjugiert zu sein über die Matrix

$$\Gamma_{ij} = \sum_{k=0}^{m-1} g_i^{(k)}(\mathbf{x}) g_j^{(k)}(\mathbf{x}). \quad (1.85)$$

Das bedeutet, dass das Minimum in n Schritten erreicht werden würde, wenn $Z(\boldsymbol{\xi})$ eine quadratische Form wäre und die numerischen Ableitungen exakt galten.

Der Vorteil der Methode von POWELL liegt eindeutig in der geringen Zahl an numerischen Ableitungen (und damit auch der Funktionsauswertungen), die man berechnen muss. Beim Start des Algorithmus benötigt man n Differenzenquotienten, was in der Regel $O(n)$ Funktionsauswertungen nach sich zieht. Danach benötigt man keine weiteren Ableitungsberechnungen mehr, die einzigen Funktionsauswertungen werden zur Minimierung entlang einer Geraden nach BRENT durchgeführt. Die hierbei berechneten $f^{(k)}(\mathbf{x})$ werden dann bei der Berechnung des neuen $\boldsymbol{\gamma}(t)$ „wiederverwertet“. Die Konvergenz dieser Methode ist immer noch vergleichbar mit der des in Abschnitt 1.5.6 beschriebenen allgemeinen Verfahrens, die deutlich geringere Zahl an numerisch zu berechnenden Ableitungen macht POWELLS Algorithmus dann interessant, wenn die Ableitungen nicht analytisch vorliegen und Funktionsauswertungen von $Z(\boldsymbol{\xi})$ numerisch aufwändig sind.

Die Implementierung dieses Verfahrens ist in Abschnitt 2.3.3 auf Seite 65 beschrieben.

1.5.8 Simulated Annealing – Monte Carlo Minimierung

Alle bislang aufgeführten Methoden, das Minimum einer Funktion aufzufinden, hatten eines gemeinsam: Sie stürzen sich ins erstbeste Minimum – nämlich das, in dessen Einzugsbereich der Startwert liegt. Bei einer Funktion mit mehreren lokalen Minima ist dies nicht notwendigerweise²⁵ das beste, also das globale Minimum.

Das Problem ist, dass alle aufgeführten Methoden zu monoton fallenden Werten von $Z(\boldsymbol{\xi})$ führen und daher nicht mehr aus einem lokalen Minimum entkommen können. Gesucht ist also ein Algorithmus, der den Konfigurationsraum nach einem tieferen Minimum absuchen kann und so nicht auf das nächstbeste lokale Minimum beschränkt ist.

²⁵Es wird offensichtlich immer unwahrscheinlicher, im Einzugsbereich des globalen Minimums zu liegen, je zahlreicher die lokalen Minima sind

Ein solches Verfahren ist das so genannte *Simulated Annealing*²⁶. Es ist von KIRKPATRICK *et al.* in [35] detailliert beschrieben und geht auf die von METROPOLIS *et al.* bereits 1953 veröffentlichte Arbeit [46] zurück.

Die Idee von METROPOLIS *et al.* ist denkbar einfach: Bei der Simulation einer Konfiguration von Atomen wird eine zufällige kleine Veränderung angenommen, wenn die daraus resultierende Energieänderung $\Delta E \leq 0$. Für $\Delta E > 0$ wird die Änderung mit einer Wahrscheinlichkeit $P(\Delta E) = \exp(-\Delta E/k_B T)$ angenommen, andernfalls verworfen. Wiederholt man diesen Schritt sehr oft, entspricht dies einer Simulation der Atomkonfiguration in einem Wärmebad der Temperatur T .

Da mit der Wahrscheinlichkeitsauswertung der Zufall Einzug in die Simulation hält, werden Verfahren, die darauf basieren, auch als *Monte-Carlo-Verfahren* bezeichnet, als Anspielung auf das Casino, das die Stadt im Fürstentum Monaco weithin bekannt gemacht hat.

KIRKPATRICK *et al.* stellen nun den Zusammenhang zwischen statistischer Mechanik und der Minimierung einer Zielfunktion her und wenden das Verfahren von METROPOLIS *et al.* auf das letztere Problem an. Dabei wird ausgehend von einem Zustand \mathbf{x} eine Änderung um $\delta \mathbf{x}$ akzeptiert, wenn die Zielfunktion $Z(\boldsymbol{\xi})$ dadurch reduziert wird. Zusätzlich wird mit einer Wahrscheinlichkeit $P(\Delta Z) = \exp(-\Delta Z/T)$ auch eine Verschlechterung akzeptiert, wobei $\Delta Z = Z(\mathbf{x} + \delta \mathbf{x}) - Z(\mathbf{x})$. T stellt in diesem Zusammenhang jetzt keine physikalische Temperatur mehr dar, sondern eine effektive Temperatur in den Einheiten der Zielfunktion.

Beim Simulated Annealing wird zur Minimierung der Zielfunktion das System zuerst bei einer hohen effektiven Temperatur „aufgeschmolzen“. Anschließend reduziert man die effektive Temperatur langsam, bis das System wieder „erstarrt“. Das Entscheidende ist hier der Verlauf der Abkühlung: Während zu schnelles Herunterfahren der Temperatur, so genanntes *Quenching*, dazu führt, dass das System (also hier die Zielfunktion) in einem lokalen Minimum – das physikalische Äquivalent ist ein metastabiler Zustand – gefangen bleibt, kann es bei entsprechend langsamer Temperaturreduktion mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ins globale Minimum übergehen.

Das Verfahren wurde zuerst auf diskrete oder kombinatorische Probleme angewandt (Handlungsreisender, Computerverdrahtung [35]). Dort ist der „elementare Schritt“, nach dem überprüft wird, ob er angenommen wird, klar definiert (z.B. Vertauschung zweier Stationen im Handlungsreisenden-Problem). Anders verhält es sich bei einem System mit kontinuierlichen Freiheitsgraden, wie es bei der Minimierung einer Funktion auftritt: Der elementare Schritt muss hier erst definiert werden. CORANA *et al.* beschreibt in [14] ein Verfahren, wie die Schritte an die Situation angepasst werden können.

Hierzu definiert man zunächst einen Schrittvektor $\mathbf{v} \in \mathbb{R}^n$ mit den Komponenten $v_0 \dots v_{n-1}$, der angibt, wie lang die typische Schrittlänge in jeder Koordinatenrichtung des Konfigurationsraums sein soll. Von einem Ausgangspunkt \mathbf{x} generiert man dann nacheinander für jede Koordinatenrichtung $h = 0, \dots, n - 1$ einen Punkt

$$\mathbf{x}' = \mathbf{x} + r v_h \mathbf{e}_h, \quad (1.86)$$

²⁶engl.: Simuliertes Auskühlen

wobei r eine Zufallszahl²⁷ im Bereich $[-1, 1]$ und \mathbf{e}_h der h te Einheitsvektor ist. Auf den neuen Punkt \mathbf{x}' wird nun das Metropolis-Kriterium angewendet: Falls $Z(\mathbf{x}') \leq Z(\mathbf{x})$ ist, wird der neue Punkt auf jeden Fall akzeptiert und $\mathbf{x} := \mathbf{x}'$. Eine Verschlechterung wird nur mit einer Wahrscheinlichkeit $p = \exp(\frac{Z(\mathbf{x}) - Z(\mathbf{x}')}{T})$ hingenommen. In der Praxis wird dazu eine Pseudo-Zufallszahl $p' \in [0, 1]$ generiert und \mathbf{x}' für $p' < p$ akzeptiert.

Dieser Schritt wird für jede Koordinatenrichtung N_s mal durchgeführt und die Zahl der erfolgreichen Versuche in jeder Koordinatenrichtung n_h notiert. Mit dieser Information kann man dann die Schrittweite \mathbf{v} anpassen. Der Algorithmus arbeitet dann am effizientesten, wenn etwa die Hälfte der Schritte akzeptiert wird. Werden nur sehr wenige elementare Veränderungen verworfen, ist die Schrittweite zu klein und man braucht zu viele Schritte um den Konfigurationsraum abzutasten. Im anderen Extrem werden fast alle Änderungsvorschläge abgelehnt, weil die Schrittweite für den noch zugänglichen Konfigurationsraum zu groß ist.

CORANA *et al.* schlagen folgende Änderungen für \mathbf{v} vor:

$$v_h := v_h \left(1 + 2 \frac{n_h/N_s - 0,6}{0,4} \right) \quad \text{wenn } n_h > 0,6N_s, \quad (1.87a)$$

$$v_h := \frac{v_h}{1 + 2 \frac{0,4 - n_h/N_s}{0,4}} \quad \text{wenn } n_h < 0,4N_s, \quad (1.87b)$$

$$v_h := v_h \quad \text{sonst.} \quad (1.87c)$$

Dies führt bei einer geringen Annahmerate zu einer Verkleinerung der Schrittweite um maximal 67% und bei einer hohen Annahmerate im Extremfall zu einer Verdreifachung der Schrittweite. Der Verlauf der Skalierungsfunktion ist in Abbildung 1.10 auf der nächsten Seite wiedergegeben.

Mit den neuen Schrittweiten werden erneut Veränderungen an \mathbf{x} vorgenommen und wieder nach N_s Versuchen pro Variable die v_h angepasst. Das ganze wiederholt man N_T Mal, so dass das System Gelegenheit hatte, den ganzen ihm zugänglichen Konfigurationsraum abzutasten. Die eingenommenen Zustände bilden dann eine Boltzmann-Verteilung, das System ist im Gleichgewicht für die Temperatur T .

Nach N_T Schrittweitenverbesserungen kann man dann die Temperatur um einen Faktor reduzieren (z.B. $T' = 0,85 T$) und mit der neuen, geringeren Temperatur so lange weiterrechnen, bis bei dieser das System ins Gleichgewicht kommt, um dann erneut die Temperatur zu reduzieren. Auf diese Weise wird das System schön langsam abgekühlt. Sinnvolle Abbruchkriterien sind folgende:

1. Die Funktionswerte $Z(\mathbf{x})$ bei jeweils aufeinanderfolgenden Temperaturniedrigungen liegen nur noch wenig auseinander. Dies heißt, dass das System in einem Minimum gefangen ist.

²⁷Im Normalfall aus einem Pseudo-Zufallszahlengenerator.

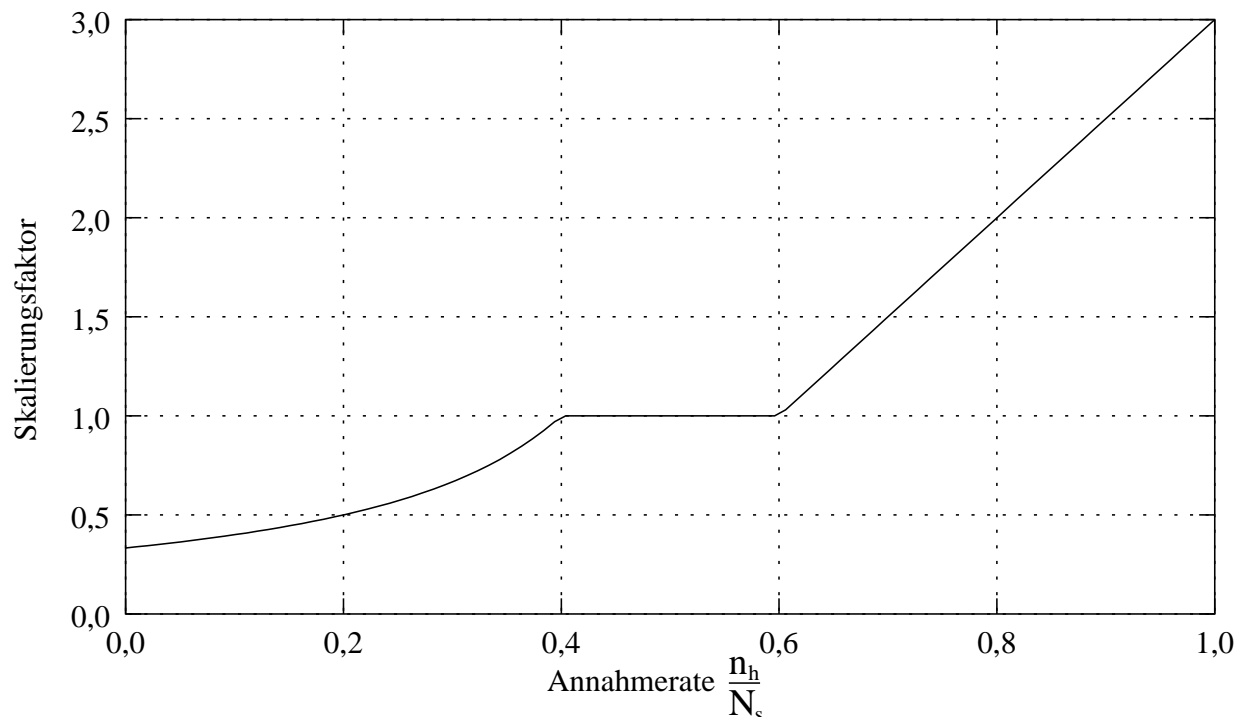


Abbildung 1.10: Die Änderung der Schrittweite hängt vom Anteil der angenommenen Änderungen n_h bei N_s Versuchen ab: Zu häufige Annahme und zu häufige Ablehnung sind beide ungünstig.

2. Der aktuelle Funktionswert liegt nur wenig vom besten bislang aufgetretenen Wert $Z(\mathbf{x}_{\text{opt}})$ entfernt.

Sind beide Kriterien erfüllt, so wird der Algorithmus abgebrochen und der beste bislang erreichte Wert für \mathbf{x}_{opt} wird als Ergebnis zurückgegeben. Ist nur das erste Kriterium erfüllt, hängt das System in einem lokalen Minimum fest und hatte davor schon einmal in ein tieferes hineingeschnuppert. In diesem Fall setzt man $\mathbf{x} := \mathbf{x}_{\text{opt}}$ und fährt von diesem Punkt an noch einmal fort.

Der „Simulated Annealing“-Algorithmus ist sehr rechenintensiv im Vergleich zu monoton absteigenden Verfahren wie den oben beschriebenen. Er ist ihnen aber in einem Punkt überlegen: Er landet nicht zwangsweise in dem lokalen Minimum, in dessen Einzugsbereich der Startwert liegt und ist daher auch für eine globale Optimierung geeignet. CORANA *et al.* vergleichen in [14] ihren Algorithmus mit anderen globalen Optimierungsverfahren. Dabei ist festzustellen, dass Simuliertes Abkühlen zwar viele Funktionsauswertungen benötigt, aber dafür am sichersten das globale Minimum aufspürt.

Ein Teil der Eleganz der Methode des Simulierten Abkühlens liegt in ihrer Verbindung zur statistischen Physik. KIRKPATRICK *et al.* beschreiben in [35] Anwendungen für Begriffe wie spezifische Wärmekapazität und Entropie bei der Kontrolle des Abkühlvorgangs.

1.5.9 Zusammenfassung

Die bestmögliche Lösung eines Problems unter bestimmten Bedingungen aufzufinden, ist eine sehr fundamentale Fragestellung – kein Wunder also, dass sich Menschen schon viele Jahrhunderte mit der Suche nach Verfahren, diese besten Lösungen schnell zu finden, beschäftigen. GAUSS stellte mit seinen Fehlerquadraten das Problem auf ein mathematisches Fundament. Mit der Verfügbarkeit davor fast unvorstellbarer Rechenleistung durch Computer ab Mitte des vorherigen Jahrhunderts entwickelten sich auch die Verfahren weiter.

Jedes der oben erwähnten Verfahren hat seine Vor- und Nachteile – und auch seinen speziellen Anwendungsbereich. Mit Simulated Annealing kann man beispielsweise globale Minima auffinden, allerdings auf Kosten der Rechenzeit. POWELLS Verfahren kommt mit relativ wenigen numerischen Ableitungen aus und braucht daher nicht ganz so viele Funktionsauswertungen, findet aber nur lokale Minima.

Eine Kombination aus diesen beiden Algorithmen ist daher eine gute Wahl für das Problem des *Force Matching* (s. Abschnitt 1.6): Beide arbeiten auch mit über hundert Parameter und vielen tausend Referenzkräften noch zuverlässig und helfen so, die Potenziale zu finden, die eine Kraft bestmöglich repräsentieren.

1.6 Force Matching

Wie aus den vorhergehenden Kapiteln zu effektiven Potenzialen (1.3) und Molekulardynamik (1.4) klar geworden sein dürfte, ist zum einen die Verwendung effektiver Potenziale zur Simulation großer Systeme unerlässlich, zum anderen aber hängt die Aussagekraft der Simulationsergebnisse von der Qualität der verwendeten Potenziale ab.

Bleibt die Frage zu beantworten, wann ein effektives Potenzial gut ist. Als sinnvoll kann man ein Potenzial erachten, wenn es Gleichgewicht und Dynamik richtig reproduziert. Dazu wird ein mehr oder weniger kompliziert parametrisiertes Potenzial an experimentell bestimmbare Größen (Schmelz-, Siedepunkt, Elastische Konstanten,...) angepasst. Oftmals muss man dazu recht willkürliche Annahmen über die Funktionen, aus denen sich das Potenzial zusammensetzt, machen – ein möglicher Grund dafür, warum Potenziale, die bei $T = 0$ ganz gut funktionieren, bei endlicher Temperatur versagen.

Kommen wir zurück zu der Frage, wann Gleichgewicht und Dynamik korrekt dargestellt werden. Dies ist dann der Fall, wenn Energien und Kräfte, die sich aus dem verwendeten Potenzial berechnen, gleich den tatsächlichen Energien und Kräften sind. Nun sind die tatsächlichen Kräfte auf Atome experimentell unmöglich zu bestimmen, wohl aber die Kräfte, die sich aus der quantenmechanischen Simulation eines kleinen Systems ergeben.

Durch die starken Fortschritte bei Computern und Ab-Initio-Methoden ist es nun möglich, alle Kräfte in Systemen von rund 100 Atomen in weniger als zwei CPU-Stunden

zu berechnen. So kann man in kürzester Zeit zahllose Größen bestimmen, die von einem realistischen Potenzial korrekt wiedergegeben werden müssen.

ERCOLESSI und ADAMS schlagen nun genau dieses vor [22]: Aus einer großen Menge Daten aus Ab-Initio-Rechnungen wird durch numerische Optimierung ein realistisches effektives Potenzial bestimmt. Während es denkbar einfach ist, aus einem Potenzial Kräfte und Energien zu berechnen, ist das umgekehrte Problem alles andere als trivial. Allerdings kann man dabei auf bekannte Algorithmen zurückgreifen: Eine Selektion verschiedener Optimierungsverfahren ist in Abschnitt 1.5 erläutert. Um diese Verfahren anwenden zu können, braucht man eine Zielfunktion, deren Extremum das gesuchte optimale Potenzial liefert.

Potenziale sind im Allgemeinen aus Funktionen einer Variablen zusammengesetzt. Das Glue-Potenzial beispielsweise (1.40),

$$V = \sum_{i,j} \phi(r_{ij}) + \sum_i U_{k_i} \left(\sum_j \rho(r_{ij}) \right), \quad (1.88)$$

besteht aus einem Paarpotenzial $\phi(r)$, einer Übertragungsfunktion $\rho(r)$ und einer Einbettungsfunktion $U(n)$. Andere Potenziale können von Bindungswinkeln o.ä. abhängen.

Um nun eine Zielfunktion definieren zu können, muss man diese Funktionen durch einen Satz von n Parametern ξ_i darstellen. Dies können beispielsweise Parameter einer analytisch gegebenen Funktion oder Stützstellen einer Interpolation sein. Der bestmögliche Satz ξ^* ergibt sich dann aus einer Anpassung an die Kräfte F aus einer großen Zahl von Ab-Initio-Simulationen.²⁸ Diese Anpassung erfolgt – natürlich – über die Minimierung der quadratischen Abweichungen. Die Zielfunktion ist also

$$Z(\xi) = Z_F(\xi) + Z_C(\xi), \quad (1.89)$$

mit

$$Z_F(\xi) = \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{j=1}^3 (F_{ki,j}(\xi) - F_{ki,j}^0)^2, \quad (1.90)$$

$$Z_C(\xi) = \sum_{r=1}^{N_c} w_r (A_r(\xi) - A_r^0)^2. \quad (1.91)$$

Dabei läuft der Index k in Z_F über die M berechneten Konfigurationen, N_k ist die Zahl der Atome in Konfiguration k . $F_{ki,j}(\xi)$ ist die j te Komponente der Kraft auf das i te Atom in Konfiguration k , die sich aus dem durch die Parameter ξ festgelegten Potenzial ergeben, $F_{ki,j}^0$ die entsprechende Referenzkraft aus Ab-Initio-Rechnungen. In Z_C sind weitere Minimierungskriterien zusammengefasst. Dies können beispielsweise die Kohäsionsenergien der unterschiedlichen Konfigurationen, experimentell bestimmte Größen oder sonstige

²⁸Daher bezieht dieses Verfahren auch seinen Namen: *Force Matching* heißt nichts anderes als „Kraftabgleich“

Nebenbedingungen sein. $A_r(\boldsymbol{\xi})$ sind wiederum die aus dem Parametersatz $\boldsymbol{\xi}$ berechneten Werte und A_r^0 die entsprechenden Referenzgrößen. w_r sind Gewichte, mit denen sich die Bedeutung der Größen bei der Minimierung steuern lassen.

Invarianzen der Hamiltonfunktion, wie sie z.B. bei Glue-Potenzialen vorliegen (s.a. Abschnitt 1.3.2), müssen durch zusätzliche Nebenbedingungen in Gleichung (1.91) fixiert werden. Eine solche Fixierung kann beispielsweise dadurch geschehen, dass die Abweichung des Funktionswert von einem Sollwert an einer Stelle als zusätzlicher Term aufgenommen wird. Bei einem Glue-Potenzial wäre dies beispielsweise ein ρ_i und (bei k Atomsorten) k unterschiedliche ϕ_{ij} . Diese Terme sollten im Minimum exakt verschwinden.

Für die anderen Beiträge zur Summe der Quadrate (1.89) gilt das nicht notwendigerweise: Ein effektives Potenzial wird im Normalfall die Physik nicht perfekt reproduzieren können – insbesondere dann nicht, wenn die Funktionen, die das Potenzial darstellen, nur durch Stützstellen, zwischen denen interpoliert wird, gegeben sind.

Auf die Zielfunktion Z können nun die oben erwähnten Optimierungsverfahren angewendet werden. Dabei ist zu beachten, dass die Zahl der Parameter ξ_i schnell sehr groß werden kann: In einem ternären System braucht man zwölf Funktionen, um ein Glue-Potenzial darstellen zu können. Wenn jede dieser Funktionen durch nur neun Stützstellen definiert ist, hat man schon eine dreistellige Anzahl Parameter. Die Qualität des Fits hängt wiederum von der Zahl der Konfigurationen ab, die in die Minimierung eingehen. Bei rund 100 Atomen pro Konfiguration²⁹ erreicht die Zahl der Kräfte sehr schnell den vierstelligen Bereich.

Die Berechnung der Zielfunktion ist sehr teuer in der Rechenzeit, und es existiert keine geschlossene Form für die Ableitung. Deshalb werden zur Minimierung Algorithmen benötigt, die mit einer minimalen Anzahl an Funktionsaufrufen auskommen. LENOSKY *et al.* [44] schlagen daher POWELLS [57] Algorithmus vor, der in Abschnitt 1.5.7 auf Seite 45 beschrieben ist.

Mit dem Simulated Annealing-Algorithmus (s. Abschnitt 1.5.8 auf Seite 48) hat man zusätzlich noch ein Verfahren, das ein lokales Minimum zugunsten eines besseren wieder verlassen kann. Wie diese beiden Algorithmen am effektivsten kombiniert werden können, ist im Kapitel *Implementierung* in 2.3 auf Seite 62ff. detailliert erläutert.

Bemerkungen zum Force Matching

Maßgeschneiderte Potenziale Durch eine geeignete Auswahl an Referenzkonfigurationen kann man Potenziale an den Verwendungszweck anpassen. Müssen freie Oberflächen gut beschrieben werden, dann verwendet man eben solche freien Oberflächen als Referenzkonfigurationen. Ähnliches gilt für Leerstellen, Hochtemperatur- und Hochdruckphasen. Diese Wahlmöglichkeit ist aber auch eine Verpflichtung: Es darf nicht davon ausgegangen werden, dass durch Kraftabgleich generierte effektive Potenziale Situationen korrekt

²⁹So viele Atome benötigt man, damit bei durchschnittlicher Dichte und Potenzialreichweite ein Atom bei periodischer Randbedingungen nicht mit seinen „Klonen“ wechselwirkt.

beschreiben können, die weit von den Konfigurationen entfernt sind, mit denen der Kraftabgleich gefüttert wurde.

Der Vorteil ist aber nicht von der Hand zu weisen: Aufgrund der schnellen Verfügbarkeit von Ab-Initio-Ergebnissen kann man benötigte Konfigurationen schnell zu den Referenzkonfigurationen hinzufügen und so ein maßgefertigtes Potenzial erstellen. Legt man dagegen auf Allgemeingültigkeit wert, ist Sorge zu tragen, dass alle möglichen Umgebungen auch tatsächlich in den Referenzkonfigurationen enthalten sind.

Definitionsbereich der Potenziale Wenn man aus den Potenzialen Energien und Kräfte berechnet, benötigt man dazu nur die Werte der Funktionen und ihrer Ableitungen bei den Abständen und Dichten, die auch tatsächlich auftreten. Das heißt z.B., wenn der minimal vorkommende Abstand r_{\min} ist, dann ist der Verlauf der Funktionen $\phi(r)$ und $\rho(r)$ für $r < r_{\min}$ für die Bestimmung der Kräfte und Energien irrelevant.

Das gilt natürlich auch umgekehrt: Wenn in den Referenzkonfigurationen keine Paarabstände kleiner als r_{\min} vorkommen, dann kann man daraus auch keine Information über den Potenzialverlauf in diesem nicht abgedeckten Bereich gewinnen. Ähnliches gilt natürlich auch, falls in der Paarverteilungsfunktion bestimmte Abstände nicht auftreten.

Die Konsequenz ist, dass – will man ein Potenzial, das alle möglichen Paarabstände abdeckt – auch alle Abstände in den Referenzkonfigurationen auftauchen sollten. Ebenso müssen Nebenbedingungen zur Einschränkung von Eichinvarianzen bei Entfernungen und Elektronendichten gegeben werden, die auch tatsächlich auftreten: Es ist z.B. ungünstig ein Paarpotenzial über die Bedingung $\phi(r < r_{\min}) = \phi_0$ zu fixieren, da aus den Referenzkonfigurationen nichts über ϕ an dieser Stelle bekannt ist.

Für die Einbettungsfunktion sind die Auswirkungen etwas diffiziler: Aufgrund der Eichfreiheit nach (1.44) kann man die Übertragungsfunktionen ρ so skalieren, dass die resultierenden Einbettungsdichten wie gewünscht liegen. Allerdings kann es durch Änderung der Übertragungsfunktionen im Verlauf der Minimierung geschehen, dass Dichten außerhalb der Stützstellen von U auftreten. In diesem Fall muss eine Extrapolation von U möglich sein.

Eine Alternative zur Extrapolation ist das Verhindern von Werten für die Transferdichte außerhalb der Stützstellen von U , indem man zusätzliche Terme in der Zielfunktion einführt, die den Algorithmus „bestrafen“, wenn es zu solchen Werten kommt. Eine solche Bestrafung fixiert den Eichfreiheitsgrad der Übertragungsfunktion (1.44).

Auswahl des Potenzialmodells Eine Vorleistung, die erbracht werden muss, bevor über Force Matching Potenziale generiert werden können, ist die Auswahl der *Art* des Potenzials. Dies ist natürlich vom Material abhängig, das beschrieben werden soll. Edelgase wird man recht gut mit Paarpotenzialen beschreiben können, während Hauptgruppenelemente mit einem hohen kovalenten Bindungsanteil eine Potenzialform benötigen, die winkelabhängige Terme enthält.

Zusätzlich ist noch wichtig, was korrekt wiedergegeben werden soll: Ist beispielsweise die absolute Kohäsionsenergie unerheblich, da nur Unterschiede interessieren, dann kann das Potenzial entsprechend angepasst werden. Die in Abschnitt 1.3.1 beschriebenen AlNiCo-Potenziale nach AL-LEHYANI sind ein gutes Beispiel dafür: So lange man nicht zu weit von den Gleichgewichtspositionen der Atome entfernt ist und keine freien Oberflächen auftreten, kann man sich bei der Simulation auf den Paar-Anteil beschränken. Will man solche Potenziale mit Force Matching generieren, muss man natürlich dann auf die absolute Kohäsionsenergie beim Minimieren verzichten und gegebenenfalls durch eine andere Größe ersetzen.

Hat man sich dann für ein Potenzialmodell entschieden, muss man sich als nächstes Gedanken über die Darstellung der Funktionen, aus denen das Potenzial aufgebaut ist, machen.

Darstellung der Funktionen Wie oben erwähnt muss man die Funktionen, aus denen sich das Potenzial zusammensetzt, durch eine beschränkte Anzahl Parameter ξ_i darstellen. Dafür gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten, die beliebig kombinierbar sind:

1. Die Funktionen sind analytisch gegeben mit den Parametern ξ_i .
2. Die Funktionen nehmen an Stützstellen die Werte ξ_i an und werden dazwischen interpoliert.

Dabei ist die letztere Methode die wesentlich wichtigere: Nur wenige Potenziale haben eine analytische Darstellung.

Bei der Interpolation ist zu bedenken, dass eine höhere Anzahl Stützstellen zwar zu einer besseren Darstellung der Funktion führt und daher in der Regel besser minimiert werden kann. Andererseits sollten die Stützstellen nicht dichter als nötig liegen, da zu viele ξ_i die Minimierung erschweren und verlängern. Typischerweise benötigt man zwischen fünf und zwanzig Stützstellen pro Funktion.

Da bei tabellierten Funktionen für die Molekulardynamik die Zahl der Stützstellen irrelevant ist, kann man die Stützstellen dicht genug legen, um dazwischen mit Parabeln oder kubischen Polynomen zu interpolieren. Diese Interpolationsverfahren führen allerdings zu Unstetigkeiten in der ersten Ableitung der Funktionen an den Stützstellen, was bei eng liegenden Stützstellen vernachlässigbar sein mag, bei größeren Abständen aber aufgrund der Diskontinuitäten nicht akzeptabel ist.

Daher empfehlen sich die numerisch etwas aufwändigeren Spline-Polynome³⁰ zur Interpolation: Diese sind an den Stützstellen mindestens ein Mal stetig differenzierbar. Zusätzlich sind bei Spline-Polynomen entweder die Steigung oder die Krümmung an den Randstützstellen frei wählbar. Ist die Krümmung Null, spricht man von natürlichen Splines,

³⁰Spline: (engl.) Latte, da die Polynome die Biegelinie einer in den Stützstellen drehbar gelagerten dünnen Latte darstellen.

andernfalls von allgemeinen Splines. Mehr Informationen zu Splines finden sich z.B. in [65] und [58]. Die Beschreibung, wie Spline-Polynome in diesem Problem implementiert wurden, findet sich im Kapitel *Implementierung*.

Unter bestimmten Bedingungen kann es dennoch sinnvoll sein, auf Interpolationspolynome zweiten oder dritten Grades zurückzukommen: Bei ersten Annäherungen ans Minimum, solange über die auftretenden Elektronendichten nur wenig bekannt ist, kann es sinnvoll sein, eine Einbettungsfunktion zu haben, die für alle Werte der Dichte n definiert ist. Bei nur drei Stützstellen kann man durch diese eine Parabel legen, die dann für alle $n \in \mathbb{R}$ definiert ist und somit auch eine Extrapolation einfach möglich macht.

Zusammenfassung Force Matching schlägt eine Brücke zwischen der Welt der Ab-Initio-Rechnungen mit Hunderten Atomen und großformatigen (klassischen) Molekulardynamik-Simulationen mit Millionen Teilchen. Mit dieser Methode können quantenmechanisch gewonnene Erkenntnisse elegant in eine leicht nutzbare Form destilliert werden.

Ohne effektive Potenziale sind heute keine größeren molekulardynamischen Untersuchungen möglich – mit Force Matching kann man aber an das Problem angepasste Potenziale erzeugen. Dies ist insbesondere dort nützlich, wo keine Potenziale aus anderen Quellen existieren und so Modellpotenziale weit außerhalb ihres Gültigkeitsbereichs angewendet werden müssten.

Kapitel 2

Implementierung

Dieses Kapitel behandelt in erster Linie, wie die im Kapitel 1 *Theorie* vorgestellten Verfahren und Algorithmen in Computersprache umgesetzt wurden, um die im folgenden Kapitel 3 *Rechnungen und Ergebnisse* dargestellten Erkenntnisse zu gewinnen. Ein Teil davon sind Programme, die entweder von außen zugekauft wurden (VASP, Abschnitt 2.1) oder am Institut für Theoretische und Angewandte Physik entwickelt wurden (IMD, Abschnitt 2.2). Das Kernstück der Arbeit ist allerdings das Programm `potfit`, das für die eigentliche Minimierung verantwortlich ist. Dieses wurde in weiten Zügen vom Autor implementiert und ist in Abschnitt 2.3 erläutert.

Zusätzlich finden sich im Anhang noch ein paar kleine Hilfsprogramme (s. Abschn. B.2).

2.1 Ab-Initio-Rechnungen mit VASP

Effiziente Ab-Initio-Berechnungen von Systemen mit rund einhundert Atomen in der Einheitszelle sind alles andere als trivial, will man auch mit heutigen Computern schon zu Ergebnissen kommen. Ein solches Programm im Rahmen einer Diplomarbeit zu erstellen ist schlechthin unmöglich. Glücklicherweise gibt es bereits mehrere Programmpakete, die über die gewünschte Fähigkeit verfügen und in einem System mit etwa 10^2 Atomen für gegebene Atompositionen die Kräfte auf die Atome berechnen können.

Ein solches Programmpaket ist das *Vienna Ab-Initio Simulation Package* (VASP), das von KRESSE *et al.* [40,39,38,37] entwickelt wurde und nun vom Institut für Materialphysik an der Universität Wien betreut wird.¹

VASP ist ein sehr ausgereiftes Programmpaket, das Ab-Initio-Rechnungen mit Pseudopotenzialen oder der PAW-Methode (s. Abschnitt 1.2.4 auf Seite 17) in einer Basis aus ebenen Wellen ausführt. Dabei kommen hocheffiziente iterative Matrixdiagonalisierungsverfahren (Abschnitt 1.2.5) zum Einsatz. Wie jedes Programm, das mit ebenen Wellen

¹Die Homepage von VASP ist unter <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/> im Internet erreichbar.

arbeitet, gibt es auch in VASP Programmteile, deren Rechenaufwand mit der dritten Potenz der Teilchenzahl skaliert. Diese Anteile sind aber so klein, dass das Programm bis etwa 4000 Valenzelektronen sinnvoll verwendet werden kann.

Im Lieferumfang von VASP ist auch eine reichhaltige Pseudopotenzial- und PAW-Datenbank enthalten. Die Verwendung von Pseudopotenzialen erlaubt eine drastische Verkleinerung der Basis: Typischerweise reichen 50–100 ebene Wellen pro Atom in der Einheitszelle.

Mit VASP kann auch Molekulardynamik betrieben werden. Dazu wird in jedem molekulardynamischen Schritt der elektronische Grundzustand berechnet, daraus die Kräfte bestimmt und schließlich die Atome entsprechend beschleunigt und versetzt. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde VASP allerdings nur dazu verwendet, die Kräfte auf die Atome in statischen Aluminium-Nickel-Kobalt-Systemen mit rund 80–100 Atomen zu berechnen. Die Positionen der Atome in diesen Systemen entsprechen denen von Schnappschüssen aus der Zeitentwicklung von Approximanten von dekadagonalen AlNiCo-Quasikristallen. Die Zeitentwicklung entspricht einer mikrokanonischen IMD-Simulation bei verschiedenen Anfangstemperaturen (Abschnitt 2.2). Details über die Rechnungen finden sich im Abschnitt 3.1.

VASP ist in Fortran 90 programmiert und wird als Quellcode vertrieben. Es arbeitet problemlos unter Linux oder Unix auf üblichen Workstations (Compaq, DEC, Itanium) und PCs (Pentium, Athlon). Es wurde mit Hilfe des Message Passing Interfaces (MPI) parallelisiert und kann so Mehrprozessormaschinen und Cluster nutzen; die Größe der hier untersuchten Systeme erlaubte es aber, die Rechnungen auf einem oder zwei Prozessoren durchzuführen. Die elektronische Optimierung eines solchen Systems bei den gewählten Einstellungen dauert dann zwischen 30 Minuten und wenigen Stunden.

Die Steuerung von VASP läuft komplett über vier Eingabedateien, deren Namen festgelegt sind. In der Datei `INCAR` finden sich alle Informationen zur Rechnung selbst: Welche Genauigkeit, welcher Cutoff-Radius, welcher Selbstkonsistenz-Algorithmus verwendet werden soll, kann der Benutzer dort angeben. Die Datei `KPOINTS` enthält eine Liste derjenigen \mathbf{k} -Punkte, an denen die Bandstruktur bestimmt werden soll. Die Atompositionen und ggf. Anfangsgeschwindigkeiten kann der Benutzer in `POSCAR` hinterlegen, während die zu verwendenden Pseudopotenziale bzw. Projector Augmented Waves in `POTCAR` stehen. VASP ist ein monolithisches Programm, alle Optionen können bei der Ausführung eingestellt werden, so dass man nur eine Binärdatei für alle Anwendungen braucht.

Die Genauigkeit von VASP kann über einen Parameter in der Datei `INCAR` gesteuert werden. Da für Force Matching die Kräfte von besonderem Interesse sind, sich ungenaue Wellenfunktionen aber auf die Kräfte sehr unvorteilhaft auswirken (s. Abschnitt 1.2.6), wurden alle Berechnungen mit der Genauigkeitsstufe `Accurate` durchgeführt, was dazu führt, dass beispielsweise Fouriertransformationen auf einem dichteren Gitter durchgeführt werden, um Abschneidefehler zu vermeiden.

Zur elektronischen Minimierung wurde die Einstellung `FAST` verwendet. Dabei werden zunächst fünf Schritte des geblockten Davidson-Algorithmus `DAV2` durchgeführt, danach

mit RMM-DIIS weitergerechnet (zu den verwendeten Algorithmen s. Abschnitt 1.2.5). RMM ist zwar rund doppelt so schnell wie DAV2, es besteht aber die Möglichkeit, dass sie Zustände übersieht. Durch Vorschalten der Davidson-Schritte ist diese Gefahr allerdings gebannt. In der Standardeinstellung wird die anfängliche Elektronendichte für die ersten vier Schritte, in denen man noch fern vom Minimum des Energiefunktionalis ist, konstant gehalten, erst danach geht VASP dazu über, die Elektronendichte aufzufrischen.

Bei den mitgelieferten Potenzialen hat der Benutzer die Wahl zwischen zwei verschiedenen Potenzialmodellen: Ultraweichen Pseudopotenzialen nach VANDERBILT [76] und der Projector Augmented Wave-Methode [41] (zu den Unterschieden sei der Leser wieder auf das entsprechende Theoriekapitel 1.2.4 verwiesen). Auch die Auswahl, ob in der lokalen (Spin-)Dichtenäherung [36] oder der Näherung der verallgemeinerten Gradienten entweder nach PW91 [52] oder PBE [53] gerechnet werden soll (s. auch Abschnitt 1.2.2), trifft der Benutzer durch die Verwendung der entsprechenden Potenzial- oder PAW-Dateien. Diese werden für alle beteiligten Elemente einfach aneinandergehängt. Für manche Elemente gibt es mehrere Potenziale zur Auswahl, die sich dann in der Zahl der Elektronen, die als Valenzelektronen behandelt werden, unterscheiden.

Auch die Ausgabe von VASP erfolgt in Dateien, deren Name der Benutzer nicht beeinflussen kann. Von besonderem Interesse sind die Dateien `OSZICAR` und `OUTCAR`. In der ersteren wird die Annäherung ans Minimum des Energiefunktionalis dokumentiert, während in `OUTCAR` fast jede Information abgelegt wird. So finden sich dort die Werte aller Parameter, eine Liste der Atome und \mathbf{k} -Punkte, den Verlauf der Iteration, die Bandstruktur und -Besetzung und schließlich die freie Energie und die Kräfte auf die Ionen. Diese Kräfte sind dann die Referenzkräfte für das Force Matching.

2.2 Molekulardynamik mit IMD

Das ITAP Molekulardynamik-Programm (IMD) wurde – wie der Name impliziert – am Institut für Theoretische und Angewandte Physik im Rahmen des Sonderforschungsbereichs SFB 382, Teilprojekt C14, entwickelt [69]. Es zeichnet sich durch eine große Anzahl unterstützter Potenzialtypen und Integratoren sowie einer effizienten Parallelisierung aus.² Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde IMD eingesetzt, um zum einen Schnappschüsse von Quasikristallapproximanten bei verschiedenen Temperaturen zu generieren (die so genannten Referenzkonfigurationen), zum anderen, um die durch Force Matching erhaltenen Potenziale dann auch wieder zu testen.

IMD ist ein in C programmiertes modulares Programm: Wichtige Optionen müssen bereits beim Kompilieren des Programms gewählt werden. Das macht dann zwar häufiges Neukompilieren notwendig, erlaubt aber kleinere und schnellere Programmdateien. Zu den Optionen, die bereits beim Erstellen der Binärdatei festgelegt werden müssen, zählt unter

²Informationen über IMD einschließlich eines Handbuches finden sich auf den Seiten des ITAP unter <http://www.itap.physik.uni-stuttgart.de/~imd/index.html>.

anderem die Wahl des Integrators und des Potenzialmodells. Wenn der Anwender bestimmte Informationen aus der Simulation braucht, wie z.B. die Kräfte auf die einzelnen Atome, dann muss er das auch zum Zeitpunkt des Kompilierens angeben. Andere Einstellungen können über eine Optionsdatei, deren Name an das Programm beim Ausführen übergeben wird, vorgenommen werden, so zum Beispiel die Zahl der Zeitschritte, die Temperatur oder die Namen von Eingabedateien für Potenziale und Atompositionen.

IMD beherrscht mehrere thermodynamische Ensembles, die über die Wahl des Integrators eingestellt werden. Neben der Simulation mit konstanter Energie und Teilchenzahl und konstantem Volumen (NVE) im mikrokanonischen Ensemble können auch Temperatur und ggf. auch Druck konstant³ gehalten werden (NVT/NPT). Im mikrokanonischen Fall werden die Atome, wenn keine Anfangsgeschwindigkeit vorgegeben ist, auf eine Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung initialisiert, die der Anfangstemperatur (gegeben über Optionsdatei) entspricht. Zusätzlich gibt es noch Integratoren, die eine Struktur relaxieren.

Ebenso reichhaltig ist die Auswahl an Potenzialmodellen: IMD beherrscht neben Paar- und EAM-Potenzialen auch noch einige kovalente Potenziale und das langreichweitige Coulomb-Potenzial. Einige dieser Potenziale sind analytisch gegeben und können über Parameter beim Programmstart kontrolliert werden, die meisten jedoch werden tabelliert in einer eigenen Datei mit angegeben. Potenziale, die vom Paarabstand r abhängen, werden aus Effizienzgründen typischerweise über r^2 tabelliert. Zwischen diesen Stützstellen wird mit quadratischen oder kubischen Polynomen interpoliert.

IMD ist mit Hilfe des Message Passing Interfaces (MPI) parallelisiert und erlaubt daher die Simulation großer Proben (mehr als 10^9 Atome!). Die Atome werden in mehrere Bereiche aufgeteilt, die dann auf die Prozessoren verteilt werden. Details dieses Verfahrens sind in [69] beschrieben. Allerdings beherrscht IMD auch sehr kleine Proben: Es muss nur gewährleistet sein, dass die Reichweite der Wechselwirkungen kleiner als die Größe der Einheitszelle ist, damit ein Atom nicht mit seinem periodisch wiederholten Ebenbild interagiert. So konnten auch Quasikristallapproximanten mit 80 Atomen berechnet werden.

2.3 Force Matching mit potfit

Ziel dieser Diplomarbeit war es unter anderem, ein Force Matching-Programm zu implementieren, das aus einem Satz von Daten (Kräfte und Energien) das Potenzial generiert, das die Referenzdaten bestmöglich reproduziert. Im folgenden wird das in C erstellte Programm `potfit`, das genau dieses leistet, näher erläutert.

Das Programm besitzt drei Arbeitsmodi, die über die Parameterdatei angesteuert werden können:

1. Das Programm berechnet nur die Kräfte aus dem nicht optimierten Inputpotenzial, generiert Dateien zum Plotten des Potenzials und zur Verwendung in IMD und gibt

³Es ist sogar noch besser: Temperatur und Druck werden kontrolliert und können daher im Verlauf der Simulation geregelt werden.

Informationen über die Einbettungsdichte, sowie über berechnete und Referenzkräfte aus.

2. Das Inputpotenzial wird mit Hilfe des Powell-Algorithmus optimiert, vom Endpotenzial werden dann Plot- und IMD-Dateien erzeugt und die oben genannten Informationen ausgegeben.
3. Der POWELL-Optimierung wird eine Simulated-Annealing-Optimierung von einer Starttemperatur T an vorgeschaltet.

In Abschnitt 2.3.1 ist beschrieben, wie in `potfit` die Potenziale dargestellt sind. Die Auswirkungen dieser Potenziale müssen natürlich berechnet werden, was in Abschnitt 2.3.2 erläutert ist. Das Programm `potfit` hat prinzipiell zwei Möglichkeiten, sich an ein optimales Potenzial heranzutasten. Zum einen kann es den Konfigurationsraum mit einem Monte-Carlo-Verfahren absuchen, zum anderen auch direkt in ein lokales Minimum absteigen. Die Implementierung beider Verfahren ist in den Abschnitten 2.3.3f. beschrieben. Abschnitt 2.3.5 behandelt, wie Eichfreiheitsgrade des Gluepotenzials in `potfit` behandelt werden.

2.3.1 Darstellung der Potenziale

In der aktuellen Version beherrscht `potfit` den Umgang mit Paar- und EAM-Potenzialen. Bei beiden Potenzialen ist eine analytische Form nicht vorhanden, so dass beide als Interpolationspolynome durch eine variable Anzahl Stützstellen gegeben sind. Dabei entspricht der Funktionswert an jeder Stützstelle einem Fitparameter der Zielfunktion. Randbedingungen, wie z.B. das Verschwinden von Funktionswert und erster Ableitung am Cutoff-Radius, werden durch festgehaltene Parameter realisiert, d.h. der Funktionswert an der Stützstelle ist fest und folglich *kein* freier Parameter.

Da die Zahl der Stützstellen nicht beliebig groß werden kann, müssen die Potenziale anders dargestellt werden als in IMD. So sind weder in r^2 äquidistante Stützstellen noch eine einfache kubische Interpolation durch vier benachbarte Stützstellen sinnvoll. Das letztere führt zu Unstetigkeiten in der ersten Ableitung an den Stützstellen, und die Auftragung über r^2 führt dazu, dass die Stützstellen für große r , bei denen sich die Funktion kaum mehr ändert, dichter liegen, während im stärker schwankenden Bereich kleiner r die Punkte weiter auseinander sind.

Optimal wären zwar Stützstellen, deren Lage frei gewählt werden kann, die aktuelle Implementierung unterstützt allerdings nur die Verwendung von äquidistanten Punkten entlang der r -Achse. Für diese äquidistanten Punkte lässt sich leicht ein Spline-Polynom angeben, das zwischen allen Punkten glatt interpoliert. Bei diesen Splines kann entweder die Krümmung oder die Steigung an den Randpunkten frei gewählt werden. Bei Potenzialen mit Cutoff-Radius wird die Steigung dort natürlich auf Null gesetzt. Etwas diffiziler sind die Punkte am linken Rand: Dort wird versucht, die ersten beiden Werte durch eine Potenzfunktion zu interpolieren und dann deren Steigung am linken Rand verwendet.

Sollte dies nicht möglich sein (z.B. wegen eines Vorzeichenwechsels zwischen den Stützstellen), wird die Steigung frei gelassen und stattdessen ein natürliches Splinepolynom mit Krümmung Null am linken Rand angenommen.

Für die Einbettungsfunktion erlaubt `potfit` zusätzlich noch die Verwendung einer Interpolationsparabel durch drei Punkte. Das ist von Vorteil, wenn die Elektronendichte auch Werte außerhalb der Stützstellen annimmt und man daher auch Extrapolation zulassen will. Dieses Verhalten wird durch die Präprozessor-Option `PARABEL` bei der Kompilierung aktiviert.

Die Potenzialdateien enthalten eine Kopfzeile mit der Zahl der Atomtypen und der Zahl der Potenzialfunktionen. Danach kommt für jede Funktion der x -Wert⁴ der ersten Stützstelle, der x -Wert der letzten Stützstelle und die Zahl der Stützstellen. Den Hauptteil bilden dann die durch Leerzeilen getrennte Liste der Stützstellen für jede Funktion.

Im Programm bildet das Potenzial dann eine Datenstruktur, in der alle Funktionswerte an den Stützstellen in einem einzigen Vektor angeordnet sind; fixierte Stützstellen werden dabei besonders behandelt. Die Struktur enthält auch die nötigen Informationen über die Zuordnung der Punkte zu den einzelnen Funktionen, die Schrittweite und die x -Koordinaten von linkem und rechtem Rand der Potenziale. Die Betrachtung aller Stützstellenwerte als Vektor verstärkt den Charakter dieser Werte: Sie sind nichts anderes als die Parameter der Zielfunktion, die minimiert werden muss.

Es liegt in der Natur der Minimierungsverfahren, dass nur die Parameter, die sich auf die Zielfunktion auswirken, auch sinnvoll minimiert werden können. Diese Offensichtlichkeit hat dramatische Konsequenzen: Aufgrund der Lokalität der Kraftberechnung erhält man nur für die Abstände und Elektronendichten Informationen über den Verlauf der Funktionen, die auch tatsächlich im betrachteten System auftreten. Wenn zum Beispiel der minimal auftretende Paarabstand $2,3 \text{ \AA}$ ist, dann kann über den Verlauf der Paarpotenziale bei $1,5 \text{ \AA}$ aus den Kräften nichts ausgesagt werden. Daher können die Funktionen an den Stützstellen, in deren Nähe keine Informationen aus den Kräften gewonnen werden kann, ihre Werte beinahe beliebig ändern. Nach der Minimierung muss daher insbesondere bei der Einbettungsfunktion eines Gluepotenzials darauf geachtet werden, welche Werte für die Elektronendichte auftreten. Liegen viele Stützstellen außerhalb dieses Bereichs, sind die Funktionswerte an dieser Stellen bestenfalls zufällig und daher unbrauchbar.⁵

2.3.2 Kraftberechnung

Selbstverständlich muss `potfit` auch die Möglichkeit haben, die Auswirkungen einer Änderung der Parameter zu überprüfen – und dazu muss es aus einem Potenzial die Kräfte und Energien der Referenzkonfigurationen berechnen können. Die Routinen dazu wurden

⁴ x kann hier zum Beispiel Abstand r oder Elektronendichte n sein.

⁵Dies zeigt sich z.B. daran, dass Funktionen, die sonst Werte zwischen 0 und 10 annehmen, ab einer bestimmten Stützstelle scharf abknicken und auf über 1000 steigen.

einfach IMD entnommen und an `potfit` angepasst (Splineinterpolation, Lage der Stützstellen, ...). Die so berechneten Kräfte werden mit den Referenzkräften verglichen und die quadrierte Abweichung aufsummiert.

Die Atompositionen, Energien und Kräfte der Referenzkonfigurationen sind in eigenen Dateien abgespeichert. Diese enthalten für jede Konfiguration die Zahl der Atome, die Vektoren der Einheitszelle und die Kohäsionsenergie pro Atom im Kopf der Datei. Anschließend folgt für jedes Atom die Angabe der Sorte, der Position und der Kraft. Mehrere Referenzkonfigurationen können einfach aneinandergehängt werden, das Programm liest so lange Daten ein, bis die Datei zu Ende ist.

Die Kraftberechnungsroutine wurde mit OpenMP parallelisiert und kann so mehrere Prozessoren mit gemeinsamem Speicher (shared memory) benutzen. Die Parallelisierung erfolgt dabei über die verschiedenen Konfigurationen, die komplett unabhängig voneinander betrachtet werden können. Auf diese Weise sind Zugriffsfehler auf von mehreren Threads gemeinsam benutzte Variable ausgeschlossen.

2.3.3 Powell-Minimierung

Kernstück eines jeden Force-Matching-Programms ist der Minimierungsalgorithmus. Das hier beschriebene Programm `potfit` hat gleich zwei dieser Algorithmen, die sich gegenseitig ergänzen: Der eine ist die in Abschnitt 1.5.7 vorgestellte Optimierung nach POWELL, die effizient und ohne Ableitungen das Minimum einer von zahlreichen Parametern abhängenden Summe von Quadraten findet. Der zweite Algorithmus, der im folgenden Abschnitt beschrieben ist, verwendet das Monte-Carlo-Verfahren der Simulierten Auskühlung.

Als „Vorarbeit“ für den POWELL-Algorithmus muss man zunächst ein paar Matrizen und Vektoren berechnen, unter anderem die aus den numerischen Ableitungen in Richtung der Koordinatenachsen bestehende Matrix $\gamma^{(k)}(i)$ (1.73). Dies ist die einzige Stelle, an der zur Berechnung von Differenzenquotienten zusätzliche Funktionsauswertungen der Zielfunktion nötig sind.

Hat man diese Initialisierungen erledigt, ist der erste Schritt im Verfahren nach POWELL die Lösung des linearen Gleichungssystems (1.74). Dies erfolgt mit der aus den *Numerical Recipes in C* [58] entnommenen Routinen zur LU-Zerlegung von Matrizen und anschließender Rücksubstitution. Die so erhaltene Lösung wird zur Erhöhung der Genauigkeit noch einmal iterativ verbessert. Aus der Lösung des Gleichungssystems kann dann der Vektor δ , der die Richtung des aktuellen Iterationsschrittes angibt, berechnet werden.

Anschließend wird die Zielfunktion entlang der durch den Ausgangspunkt des Iterationsschrittes \mathbf{x} und δ gegebenen Geraden minimiert. Dazu wird ein Minimum erst mit Hilfe einer ebenfalls aus [58] entnommenen Routine eingeklammert und dann mit dem Brent-Algorithmus genau bestimmt. Abschließend werden noch die benötigten Matrizen nach den Vorschriften von POWELL aktualisiert.

Es kann durchaus passieren, dass die aktualisierten Matrizen nach einigen Schritten singulär sind. In diesem Fall kann natürlich das lineare Gleichungssystem nicht mehr gelöst

werden. Daher bricht man dann den Algorithmus ab, und startet noch einmal von vorne mit der Berechnung der numerischen Ableitungen. Wenn danach immer noch Singularitäten auftreten, hängt die Zielfunktion nicht mehr vom Wert eines oder mehrerer Parameter ab (z.B. weil keine Informationen darüber aus den Kräften gewonnen werden kann). Unter diesen Umständen ist keine Minimierung möglich und der Algorithmus bricht mit einem Fehler ab. Der Benutzer muss dann sein Potenzial anpassen (beispielsweise durch einen anderen Definitionsbereich der Funktionen, mehr oder weniger Stützstellen o.ä.).

Der POWELL-Algorithmus wird auch neu gestartet, wenn der letzte Schritt entweder so groß war, dass die Näherung einer von der Position im Konfigurationsraum unabhängigen Matrix $\gamma^{(k)}(i)$ nicht mehr haltbar ist, oder keine entscheidende Verbesserung mehr brachte, spätestens aber nach einer von der Dimension des Konfigurationsraums abhängigen Anzahl von Schritten, um zu verhindern, dass „fast“ linear abhängige Richtungsvektoren $\mathbf{d}(i)$ die Suche in die wenig repräsentierten Richtungen dauerhaft behindern – ein Neustart initialisiert den Satz von Richtungsvektoren auf die Raumrichtungen. Bringt dann der Neustart des Algorithmus keine messbare Verbesserung, wird angenommen, dass zumindest ein lokales Minimum erreicht wurde und die Minimierung mit dem letzten, besten Wert beendet.

Eine Untersuchung des Rechenaufwandes der einzelnen Schritte hat ergeben, dass die meiste Rechenzeit für die Berechnung der Kräfte verwendet wird und nur Sekundenbruchteile auf die hier erwähnten Programmteile, daher lohnt sich eine Optimierung der Matrixzerlegung o.ä. nicht. An zwei Punkten kann man dennoch Rechenzeit einsparen: Zum einen rentiert sich bei der Aktualisierung der Matrizen und Vektoren des linearen Gleichungssystems die Parallelisierung. Als viel effizienter erwies es sich aber, Kraftauswertungen zu vermeiden. Dabei konnten durch Heraufsetzen der Konvergenzschwelle der Brent-Routine deutliche Verbesserungen erzielt werden.

2.3.4 Simulated Annealing

Nicht immer führt die Anwendung des POWELL-Algorithmus zum gewünschten Erfolg: Das oben erwähnte Verfahren bleibt immer in dem lokalen Minimum stecken, in dessen Einzugsbereich der Startpunkt liegt. Bei einer stark zerklüfteten Potenziallandschaft muss dies nicht das gesuchte globale Minimum sein. Aus diesem Grund benötigt man für die Potenzialanpassung noch zusätzlich einen Algorithmus, der ein lokales Minimum zugunsten eines besseren verlassen kann. Die Simulated-Annealing-Methode, wie sie in Abschnitt 1.5.8 beschrieben ist, liefert ein relativ robustes Verfahren, genau dieses zu tun.

Während bei kombinatorischen Problemen die Definition eines „Schrittes“, über dessen Annahme danach ein Zufallsgenerator den Prinzipien des Simulated Annealing folgend entscheidet, meist offensichtlich ist, muss man sich bei kontinuierlichen Fragestellungen über die Gestaltung eines solchen elementaren Schrittes erst Gedanken machen. Dabei darf man auch nicht außer Acht lassen, was die Parameter repräsentieren: Es sind Stützstellen für glatte Funktionen. Die einfachste Wahl für einen elementaren Schritt wäre sicherlich, einfach einen einzelnen Parameter um einen bestimmten Betrag zu ändern. Aufgrund der

Splineinterpolation kann eine solche einzelne Verschiebung zu unerwünschten Konsequenzen wie Überschwingen der Funktion jenseits der Nachbarstützstellen führen. Sinnvoller ist es daher, die benachbarten Funktionswerte ein Stückchen mitzuziehen, indem man eine Gaußfunktion zu der Kurve dazuaddiert.

Ein wichtiges Element des Simulated-Annealing-Algorithmus nach CORANA *et al.* [14] ist die Schrittweitenregulierung (s. Abschnitt 1.5.8 auf Seite 48). Die Höhe des zur Potenzialfunktion hinzuaddierten Gaußhügels entspricht nun einer normalverteilten Zufallszahl, wobei die Breite der Normalverteilung der Schrittweite für diesen Punkt entspricht. Die Breite des Gaußhügels ist ebenfalls normalverteilt mit einer Verteilungsbreite, die dem Abstand zwischen zwei Stützstellen entspricht. Dabei wird sichergestellt, dass Nachbarpunkte nur dann verschoben werden, wenn sie auch zur gleichen Funktion gehören. Mit der derart abgeänderten Potenzialfunktion werden Kräfte und Energien der Referenzstrukturen berechnet und gemäß den Simulated-Annealing-Vorschriften akzeptiert oder verworfen. Dies wird für jede Stützstelle N_s mal durchgeführt, anschließend werden die Schrittweiten gemäß Gleichung (1.87) angepasst. Ein vernünftiger Wert für N_s ist 20.

Um mit Simulated Annealing zu einem vernünftigen Ergebnis zu kommen, muss die Abkühlung sehr langsam sein, man muss also viele Schritte bei einer konstanten Temperatur machen, bevor man zur nächstniederen Temperatur übergeht, damit der Algorithmus auch die Möglichkeit hat, den ihm zur Verfügung stehenden Konfigurationsraum umfassend zu erkunden. Die Zahl der Schritte pro Temperaturstufe hängt von der Dimensionalität n des Raumes ab und sollte zwischen $60n$ und $100n$ Durchläufen durch alle Parameter liegen, d.h. also bei $N_s = 20$ muss man $3n-5n$ Schrittweitanpassungen bei jeder Temperaturstufe vornehmen. Es verbietet sich auch, die Temperatur in einem Schritt zu stark zu erniedrigen; vernünftig ist eine Reduktion um 15 Prozent.

Das simulierte Auskühlen wird abgebrochen, wenn sich die Funktionswerte der Zielfunktion nicht um mehr als ΔZ bei den letzten vier Temperaturen unterscheiden *und* der aktuelle Wert um nicht mehr als ΔZ über dem besten bislang gefundenen Wert liegt. Sollte nur die erste Bedingung erfüllt sein, so ist der Algorithmus in einem lokalen Minimum hängen geblieben, was zwar unwahrscheinlich, aber nicht unmöglich ist. In diesem Fall sollte man das Verfahren vom aktuellen Bestwert aus fortsetzen. Es ist in der Regel nicht nötig, „bis zum bitteren Ende“ abzukühlen, da – einmal im Einzugsbereich des globalen Minimums – der POWELL-Algorithmus schneller ans Ziel kommt als fortgesetztes Abkühlen.

2.3.5 Dummy Constraints in potfit

Eichfreiheitsgrade, wie sie bei Glue- und EAM-Potenzialen auftreten (s. Abschnitt 1.3.2), müssen durch Nebenbedingungen eingeschränkt werden, da sonst keine eindeutige Lösung erreicht wird. Das äußert sich darin, dass die Potenzialfunktionen unhandlich große oder kleine Werte annehmen. Außerdem können Ergebnisse verschiedener Minimierungen nicht verglichen werden.

Zur Einschränkung des Eichfreiheitsgrades (1.44) reicht es, den Funktionswert *einer* Übertragungsfunktion $\rho(r)$ (unabhängig von der Zahl der Atomsorten) für einen Wert von r festzulegen, d.h. $\rho(r_0) = \rho_0$. Dies geschieht dadurch, dass zur Zielfunktion ein Term

$$w_\rho(\rho(r_0) - \rho_0)^2 \quad (2.1)$$

hinzuaddiert wird. Dabei ist w_ρ ein Gewicht, das mit dieser Abweichung verbunden ist. Dieser als *Dummy Constraint* bezeichnete Term verschwindet im Minimum von Z exakt, da die Funktionen so verschoben werden können, dass diese Bedingung erfüllt wird. Allerdings sind mit diesem Freiheitsgrad auch Schwierigkeiten verbunden: Liegt nämlich r_0 in der Nähe einer Nullstelle von $\rho(r)$, dann führen kleine Änderungen von ρ_0 zu großen Ausschlägen der Übertragungsfunktion. Zusätzlich ergibt sich dann das Problem, dass aufgrund der Verwendung von Spline-Polynomen eine Extrapolation der Funktionen jenseits der Randwerte x_{\min} und x_{\max} nicht möglich ist. Während man bei den von r abhängenden Funktionen sehr leicht die minimal auftretenden r -Werte feststellen kann, ist es bei den Einbettungsfunktionen nicht möglich, die auftretenden Werte für n im Voraus zu bestimmen.

Durch die von der Zwangsbedingung (2.1) verursachten Änderungen von ρ und U und durch den allgemeinen Verlauf der Minimierung kann es zu starken Schwankungen der auftretenden Elektronendichten kommen, die dann nicht mehr im Definitionsbereich der Einbettungsfunktion liegen. Daher hat es sich als günstig herausgestellt, fern des Minimums das Gewicht w_ρ auf Null zu setzen und stattdessen den Eichfreiheitsgrad auf eine andere Art einzuschränken. Als praktikabel hat es sich erwiesen, das Auftreten von Elektronendichten außerhalb des Definitionsbereichs von $U(n)$ zu „bestrafen“, also einen Term zur Zielfunktion hinzuzuaddieren, wenn in einer Konfiguration eine unzulässige Elektronendichte auftritt. Dieser Zusatzterm muss von der Schwere der Verfehlung abhängen und sollte für sehr kleine Abweichungen glatt gegen Null gehen. Daher hat sich die Form

$$w_i \sum_{j=1}^{N_i} d_{ji}^2, \quad i = 1, \dots, N_{\text{conf}} \quad (2.2)$$

$$\text{mit} \quad d_{ji} = \begin{cases} (n_{ji} - n_{\min})^2 & \text{für } n_{ji} < n_{\min} \\ (n_{ji} - n_{\max})^2 & \text{für } n_{ji} > n_{\max} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.3)$$

bewährt. Dabei läuft der Index i über die Konfigurationen (es gibt also einen solchen Strafterm für jede Referenzkonfiguration) und j über die Atome in der Konfiguration. Mit einem entsprechend hohen Gewicht w_i kann man Werte von n außerhalb des Definitionsbereichs effektiv verhindern. Dies fixiert den Eichfreiheitsgrad zwar nicht vollkommen; durch eine Umeichung des Potentials kann man aber jederzeit eine beliebige Eichung erreichen.

Die beiden anderen Eichfreiheitsgrade sind einfacher zu regulieren: Zum einen setzt man für jede Atomsorte i $U_i(n_i) = U_{i,0}$, um so die in Gleichung (1.45) beschriebene Invarianz zu kontrollieren, zum anderen fixiert man die Paarpotenziale, indem man (wieder für jede

Atomsorte i) die $\phi_{ii}(r_i) = \phi_{i,0}$ für ein r_i festhält. Dabei wählt man die n_i bzw. r_i in einem Bereich, der auch tatsächlich auftritt, ansonsten hat man mit den in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Problemen zu kämpfen: Wenn der Funktionswert sowieso nicht aus den Referenzkräften abgeleitet werden kann, dann hilft es auch nicht, ihn festzuhalten. Wie schon für den Freiheitsgrad in der Übertragungsfunktion fügt man für jede Atomsorte i einen entsprechenden Term zur Zielfunktion hinzu:

$$w_\phi(\phi_{ii}(r_i) - \phi_{i,0})^2, \quad (2.4)$$

$$w_U(U_i(n_i) - U_{i,0})^2. \quad (2.5)$$

Auch diese Terme sollten am Minimum exakt verschwinden.

Unter Umständen möchte man bei einem Potenzial, das man als Ergebnis einer Minimierung erhält, die Eichungen ändern. Theoretisch würde es ausreichen, dazu einfach das erzeugte Potenzial mit den anderen Eichungen erneut minimieren zu lassen. Dies ist aber höchst ineffektiv, da die hohen Beiträge der Dummy Constraints erst einmal auf Kosten der Genauigkeit der Kräfte reduziert werden, bevor dann alle Beiträge zur Quadratsumme langsam reduziert werden. Schneller geht es mit der Anwendung `potscale` (s. unter Abschnitt B.2), die die Eichung eines EAM-Potenzials ausgibt und ggf. auf eine andere Eichung umeicht.

Kapitel 3

Rechnungen und Ergebnisse

Nachdem in den vorhergehenden Kapiteln die im Rahmen dieser Diplomarbeit eingesetzten Methoden erläutert (Kapitel 1) und deren Umsetzung am Computer beschrieben (Kapitel 2) wurden, enthält dieses Kapitel Informationen über die durchgeführten Rechnungen und die daraus gewonnenen Erkenntnisse.

Für das Force Matching benötigt man zunächst einmal Daten, an die ein Potenzial angepasst werden kann. Die Erzeugung dieser Solldaten ist in Abschnitt 3.1 beschrieben. Die darauf folgenden Abschnitte behandeln dann das tatsächliche Force Matching; in den Abschnitten 3.2 für Paarpotenziale und 3.3 für EAM-Potenziale ist parallel beschrieben, wie mit dem Force-Matching-Verfahren zunächst die korrekte Implementierung getestet, dann bekannte Potenziale rekonstruiert und schließlich neue Potenziale aus Ab-Initio-Daten generiert wurden. Abschließend sind in Abschnitt 3.4 die Ergebnisse von Test-Simulationen mit den so generierten Potenzialen dargestellt.

3.1 Berechnung der Solldaten

Die mit Force Matching erzeugten Potenziale sind nur so gut wie die Auswahl an Referenzkonfigurationen, aus deren Kräften sie generiert wurden. Potenziale werden nur in den Umgebungen gut funktionieren können, die auch in den Referenzkonfigurationen auftraten. So werden Potenziale, die alleine mit volumenfüllenden Strukturen als Referenz generiert wurden, offensichtlich freie Oberflächen nicht korrekt beschreiben (s. dazu auch Abschnitt 1.6 auf Seite 52). Ein wenig subtiler ist die Abhängigkeit von den auftretenden Paarabständen: Treten zwei bestimmte Atomarten in den Referenzkonfigurationen nie als Nachbarn auf, dann „weiß“ das Potenzial auch nichts über deren Wechselwirkung auf kurzer Entfernung.

Aus diesen Gründen müssen zum einen die Referenzkonfigurationen sorgfältig ausgewählt werden, damit die Potenziale später alle im Laufe einer Simulation auftretenden Umgebungen und Abstände behandeln können. Zum anderen aber muss sich der Anwender dieser Potenziale immer über den Gültigkeitsbereich im Klaren sein.

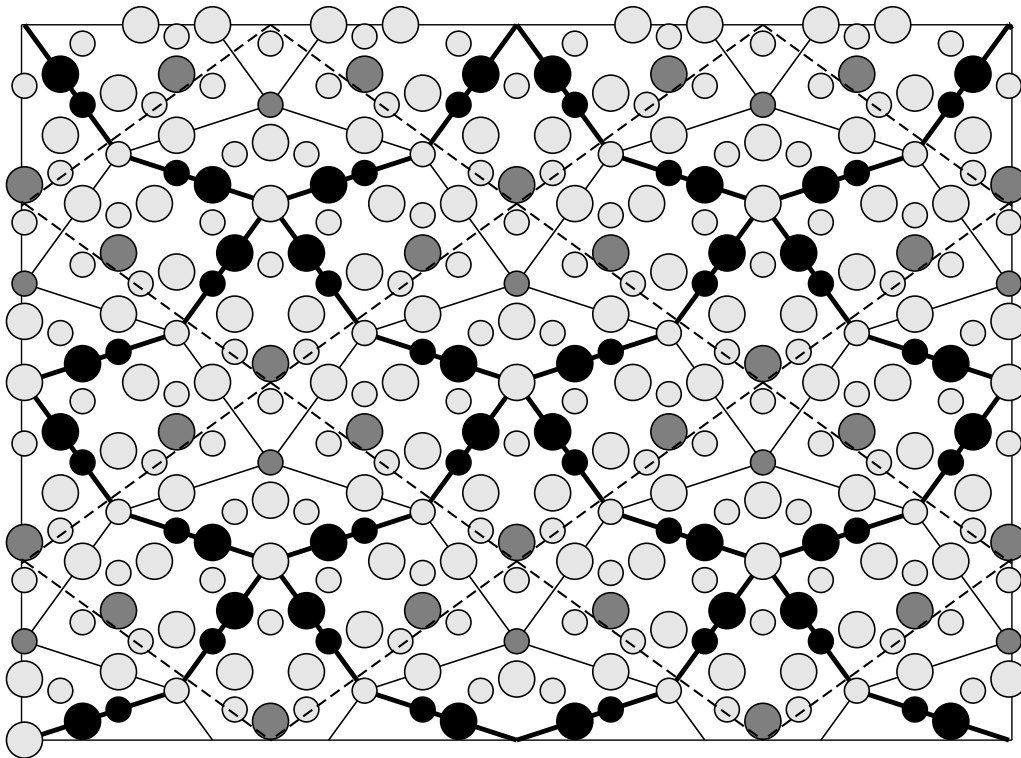


Abbildung 3.1: B1-Approximant eines d -AlNiCo-Quasikristalls, bestehend aus einem einzelnen Boot des Hexagon-Boot-Stern-Tilings mit 40 Atomen in zwei Ebenen (ausgedrückt durch Kreisgröße). Hellgraue Kreise entsprechen Aluminium, dunkelgraue Kobalt und schwarze Nickel. Die gestrichelte Linie markiert die Grenze der Einheitszellen. Die Kantenlänge eines PENROSE-Rhombus beträgt hier und in allen folgenden Bildern $6,427 \text{ \AA}$.

Dieser Abschnitt behandelt die Erzeugung und Auswahl von Referenzkonfigurationen und die Berechnung von Kohäsionsenergie und Kräften auf die Atome in diesen Systemen. Abschnitt 3.1.1 beschreibt, wie die Approximanten, die den Referenzkonfigurationen zu Grunde liegen, erzeugt und dekoriert wurden. Im darauf folgende Abschnitt 3.1.2 wird der Weg vom regelmäßigen Approximanten zur Referenzstruktur beschrieben. Die Kräfte auf diese Strukturen wurden schließlich mit VASP berechnet (Abschnitt 3.1.3). Außerdem wurden mehrere Strukturen größer und kleiner skaliert, um so das optimale Volumen herauszufinden (Abschnitt 3.1.4)

3.1.1 Erzeugung der Approximanten

Ziel dieser Diplomarbeit war es, Wechselwirkungspotenziale in Quasikristallen durch Kraftanpassung zu erzeugen. Eigentlich wäre es das Beste, die fürs Force Matching benötigten Kräfte mit Ab-Initio-Simulation eines Quasikristalls zu berechnen. Nur fehlt leider diesem

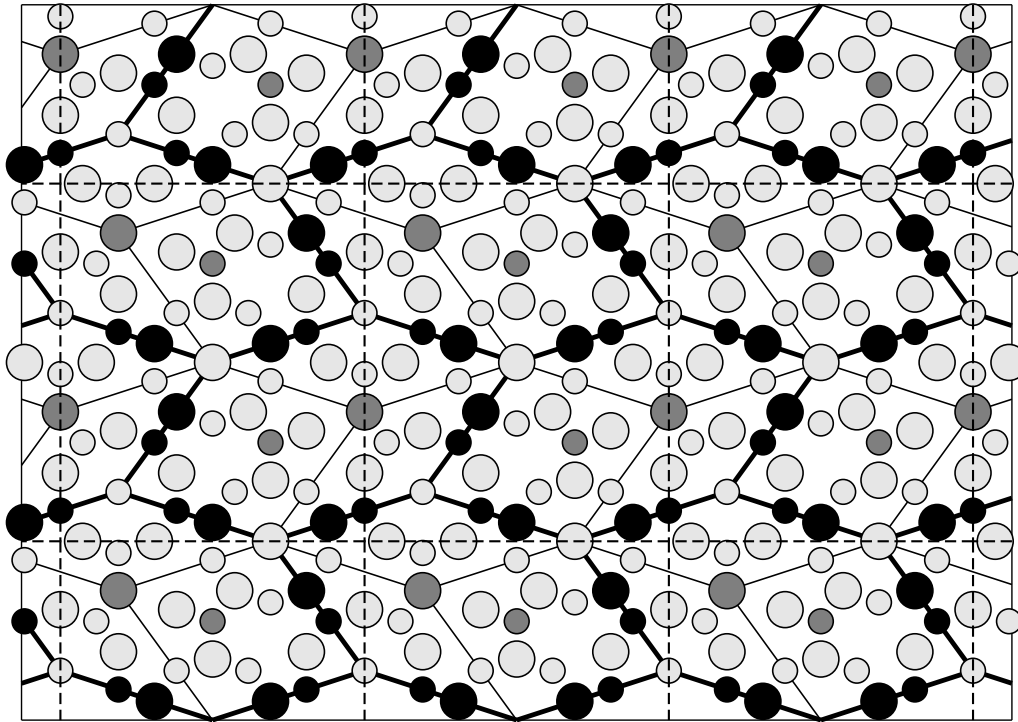


Abbildung 3.2: H2-Approximant eines *d*-AlNiCo-Quasikristalls: Zwei schräg zueinander liegende Hexagone mit jeweils 25 Atomen in zwei Ebenen (ausgedrückt durch Kreisgröße). Hellgrau: Al, dunkelgrau: Co, schwarz: Ni. Die gestrichelte Linie markiert die Grenze der Einheitszellen.

Quasikristall die Periodizität – und damit die Einheitszelle, deren periodische Wiederholung die Anwendung vieler Vereinfachungen (s. auch Abschnitt 1.2.3 zu ebenen Wellen) erst möglich macht. Stattdessen muss man auf periodische Strukturen ausweichen, die den Quasikristallen möglichst nahe kommen. Die verwendeten Approximanten (s. Abschnitt 1.1) enthalten dann nur noch zwischen 80 und 100 Atome und sind damit ohne Probleme mit Ab-Initio-Methoden behandelbar.

Es wurden drei Approximanten, die sich als Dekoration des Penrose-Rhomben- oder Hexagon-Boot-Stern-Tilings ergeben, für die Berechnung ausgewählt. Typ 1 ist ein periodisch wiederholtes einzelnes Boot (B1) mit 28 Aluminium-, acht Nickel- und vier Kobalt-Atomen (s. Abbildung 3.1 auf der vorherigen Seite). Diese ordnen sich orthogonal zur quasiperiodischen Ebene in zwei Ebenen an, die sich dann periodisch wiederholen. Da die Potenzialreichweite mit mehr als 7 Å größer ist als der doppelte Ebenenabstand, wurden zwei übereinandergestapelte Boote mit insgesamt 80 Atomen als Einheitszelle gewählt. Diese Boote wurden mit Hilfe des Programms DecaDeco (s. Abschnitt B.2) entsprechend den Regeln von MIHALKOVIČ mit Atomen [47] dekoriert. Dasselbe Programm gab auch

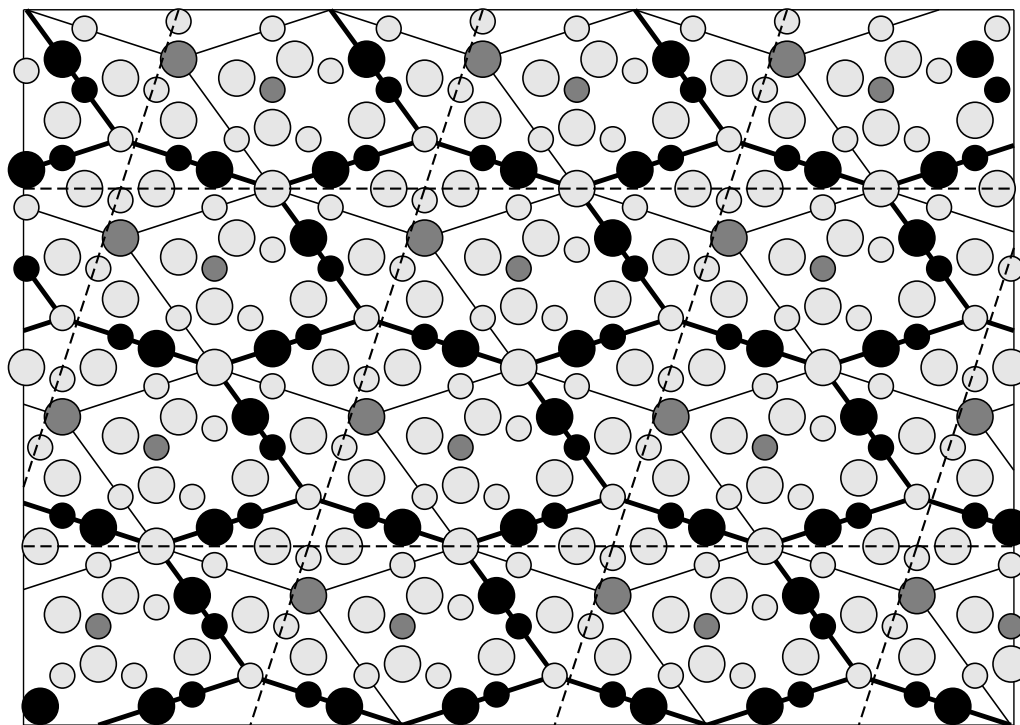


Abbildung 3.3: Verdoppelter H1-Approximant eines d -AlNiCo-Quasikristalls: Ein einzelnes, periodisch angeordnetes Hexagon. Die mit gestrichelten Linien markierte Einheitszelle umfasst aus numerischen Gründen zwei Hexagone mit jeweils 25 Atomen in zwei Ebenen (ausgedrückt durch Kreisgröße). Hellgrau: Al, dunkelgrau: Co, schwarz: Ni.

die Strukturen als Atom-Positions-Dateien zur Verwendung mit IMD aus und erzeugte die in diesem Abschnitt verwendeten Grafiken.

Typ 2 besteht aus zwei im Winkel von 36° zueinander stehenden Hexagonen (H2) mit jeweils 17 Aluminium-, sechs Nickel- und 2 Kobaltatomen (Abbildung 3.2 auf der vorherigen Seite). Typ 3 hat die gleiche Zusammensetzung, nur liegen hier die Hexagone parallel (H1x2, Abbildung 3.3). Da auch hier insgesamt vier Atomlagen aufgrund der Potenzialreichweite verwendet wurden, besitzen diese beiden Approximanten insgesamt 100 Atome.

Da in all diesen Strukturen Kobaltatome nur Aluminiumatome als nächste Nachbarn haben, kann man aus ihnen nichts über die Potenziale zwischen Kobalt und Kobalt bzw. Kobalt und Nickel bei kurzen Entfernungen erfahren. Um dieses Defizit auszugleichen, wurden zusätzlich noch Approximanten erzeugt, in denen Kobalt und Nickel komplett ausgetauscht werden. Auf den Grenzen der Hexagone und Boote treten dann nicht mehr Nickel-Nickel (Ni-Ni), sondern Kobalt-Kobalt (Co-Co) in nächster Nachbarschaft auf. Zusätzlich fand noch eine Struktur Verwendung, bei denen nur ein Teil der Nickel- und Kobaltatome

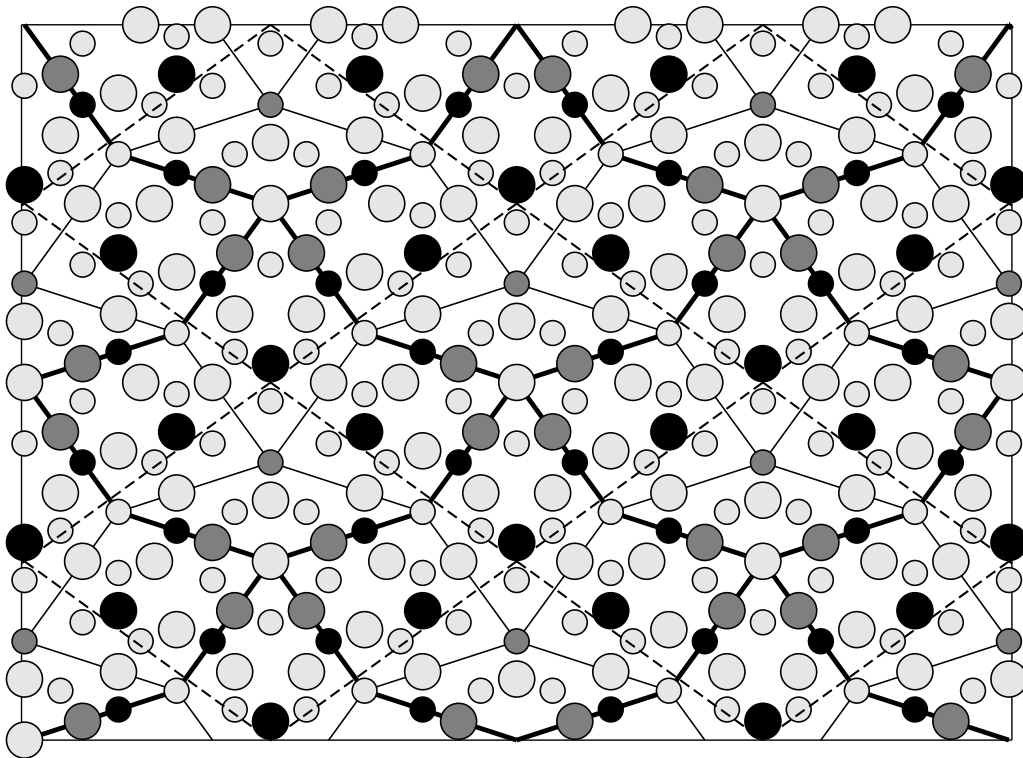


Abbildung 3.4: Modifizierte Struktur mit Ni-Co-Bindung. Hier wurden im Vergleich zum B1-Approximanten von Abbildung 3.1 eines der Ni-Atome auf den Kanten des Bootes durch Kobalt und umgekehrt das Co-Atom in der Mitte der dicken Rhomben durch Nickel ersetzt. Hellgrau: Al, dunkelgrau: Co, schwarz: Ni.

ausgetauscht wurden, so dass auf den Grenzen der Hexagone und Boote Nickel und Kobalt in nächster Nachbarschaft sich befinden (Ni-Co). Das B1-Beispiel dieser Struktur findet sich in Abbildung 3.4. Diese zusätzlichen Strukturen sind notwendig, um Informationen über die Wechselwirkungen der Übergangsmetalle bei kleinen Abständen zu bekommen. Damit stehen jetzt insgesamt neun Approximanten (jede Kombination aus [B1, H2, H1x2] und [Ni-Ni, Ni-Co, Co-Co]) zur Verfügung.

3.1.2 Erzeugung der Referenzstrukturen

Die mit DecaDeco erzeugten Approximanten sind aber noch viel zu regelmäßig; die Paarverteilungsfunktion besteht nur aus einer Reihe von scharfen Peaks mit großem Abstand. Für das Force Matching möchte man aber eher Referenzstrukturen mit verschmierter Paarverteilungsfunktion verwenden, da erst dann Informationen über das Potenzial über einen breiten Bereich von Paarabständen gewonnen werden kann und nicht nur bei wenigen diskreten Punkten. Dazu müssen die Atome etwas „durcheinandergeschüttelt“ werden. Dem

entspricht numerisch die Simulation der zeitlichen Entwicklung der Approximanten bei endlicher Temperatur mit Hilfe von IMD.

Die Simulationen wurden bei verschiedenen Temperaturen im NVE-Ensemble durchgeführt. Dabei werden bei fester Teilchenzahl und Volumen die Atome zu Anfang mit einer kinetischen Energie versehen, die der gewünschten Temperatur entspricht. Der Rest der Simulation folgt dann einfach newtonscher Dynamik mit Energieerhaltung. Für die Verwendung von IMD muss eine Wechselwirkung zwischen diesen Atomen angenommen werden. In diesem Fall waren das die in Abschnitt 1.3.1 beschriebenen Paarpotenziale nach AL-LEHYANI *et al.*. Es sei an dieser Stelle betont, dass es auf die genaue Form der Potenziale *nicht* ankommt: Der Zweck dieser Simulation war nur, die Paarverteilung etwas zu verschmieren.

Die Simulationen erstreckten sich über 500.000 Zeitschritte zu je 10^{-15} s, wobei alle 100.000 Schritte die Positionen der Atome, die Kräfte darauf und die Kohäsionsenergie ausgegeben wurden. Die Berechnungen wurden bei Temperaturen von 550 K, 1100 K, 5500 K und 27500 K durchgeführt. Damit erhält man aus den neun Approximanten insgesamt 180 Referenzkonfigurationen. Aus diesen Konfigurationen wurden dann Strukturen zum Force Matching nach folgenden Kriterien ausgewählt:

1. Die Strukturen zeichnen sich durch besonders kleine minimale Abstände für ein Atompaar aus.
2. Die Paarverteilungsfunktion ist möglichst breit verschmiert.
3. Die Struktur erinnert noch an den ursprünglichen Approximanten, d.h. insbesondere die Übergangsmetallatome befinden sich noch in der Nähe ihrer ursprünglichen Positionen.

Dabei ist anzumerken, dass die Schmelztemperatur etwa bei 1300 K liegt. Die Strukturen ändern nur deshalb ihre Anordnung nicht allzusehr, da aufgrund des konstanten Volumens der Druck sehr hoch wird und so ein Schmelzen verhindert wird.

Die so erhaltenen Strukturen werden nun auf zweierlei Arten verwendet: Zum einen werden die Referenzdaten für das Force Matching mit ihnen berechnet, zum anderen werden die aus den AL-LEHYANI-Potenzialen berechneten Kräfte verwendet, um ebendiese Potenziale als Test für das Force-Matching-Programm `potfit` wieder zu rekonstruieren.

3.1.3 Berechnung der Ab-Initio-Referenzkräfte

Die Berechnung der Daten für die Potenzialanpassung erfolgte mit dem in Abschnitt 2.1 beschriebenen Programmpaket VASP. Zum Einsatz kamen die VASP Programmversion 4.5.4 auf AMD-Athlon- und Compaq XP1000+-Maschinen sowie Programmversion 4.5.5 auf einem Intel Itanium-Cluster. Die Kernelektronen wurden dabei mit der PAW-Methode behandelt.

Zur Erhöhung der Genauigkeit wurden die Berechnungen mit dem Parameter `ACCURATE` durchgeführt, als Algorithmus wurde eine Kombination aus Blocked Davidson (DAV2) und RMM-DIIS verwendet (dies entspricht der VASP-Einstellung `FAST`). Die Genauigkeit der Kräfte konnte mit der Option `ADDGRID`, die für bestimmte Berechnungen ein dichteres Gitter verwendet, weiter gesteigert werden.

Als \mathbf{k} -Punkt-Gitter wurde zunächst ein $2 \times 2 \times 3$ -Monkhorst-Pack-Gitter [49] mit sechs unabhängigen \mathbf{k} -Punkten verwendet. Es stellte sich aber heraus, dass aufgrund der Größe der Superzelle (ca. $12 \times 12 \times 8$ Å) ein einzelner unabhängiger \mathbf{k} -Punkt (bei $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ in reziproken Gittervektoren) mit einem Sechstel des Rechenaufwands eine hinreichende Genauigkeit liefert.

Die von VASP berechneten Kräfte konnten ohne eine weitere Nachbehandlung sofort zum Force Matching verwendet werden, wohingegen von der freien Energie noch die freie Energie der einzelnen Atome im Vakuum abgezogen werden musste, um die Kohäsionsenergie zu erhalten. Die freie Energie der einzelnen Atome wurde berechnet, indem ein einzelnes Atom in den Ursprung einer triklinen Zelle (zur Unterdrückung von aus Symmetrien herrührenden Effekten) von rund 20 Å Kantenlänge simuliert wurde. Die Energien der einzelnen Atome im Vakuum finden sich in Tabelle 3.1. Diese Energien werden bei der Berechnung der Kohäsionsenergie pro Atom natürlich berücksichtigt.

3.1.4 Volumenoptimierung mit Ab-Initio-Daten

Es war bei der Erzeugung der Approximanten mit `DecaDeco` nicht von vorneherein klar, ob das System die optimale Dichte hat, also die Kantenlänge der Penrose-Rhomben richtig gewählt wurde. Mit VASP ist dies allerdings sehr leicht zu überprüfen, da die Datei `POSCAR`, in der die Atomkoordinaten abgelegt sind, einen Skalierungsparameter enthält, mit dem alle angegebenen Längen skaliert werden.

Dieser Parameter wurde im Bereich zwischen 0,98 und 1,00 variiert, und die in den jeweiligen Konfigurationen berechnete freie Energie über dem Skalierungsparameter aufgetragen. Durch die so erhaltenen Punkte konnte eine Parabel gelegt werden, an deren Minimum die Konfiguration die optimale Dichte hat. Diese Berechnungen wurden bei drei Ni-Ni-Konfigurationen durchgeführt, es ergaben sich optimale Streckfaktoren zwischen 0,987 und 0,994, die Kantenlänge der Rhomben müsste also von 6,427 Å auf minimal 6,343 Å verkürzt werden.

Die Berechnung von Strukturen mit geändertem Volumen hat noch einen weiteren Vorteil: Durch Hinzunahme dieser Strukturen zu den Referenzkonfigurationen fügt man auch

Atom	Al	Co	Ni
Freie Energie in eV	-0,000219	-0,993872	-0,855835

Tabelle 3.1: Freie Energie eines einzelnen Atoms im Vakuum

Strukturen mit leicht geänderten Paarabständen hinzu. Dies trägt zur Verschmierung der kollektiven Paarverteilungsfunktion aller Referenzkonfigurationen bei. Dadurch wiederum enthalten die Referenzdaten Informationen über ein breiteres Spektrum an Paarabständen.

3.2 Paarpotenziale

Die erste und einfachste Potenzialform, die in `potfit` implementiert wurde, sind Paarpotenziale (s. Abschnitt 1.3.1). Diese sind bei k Atomsorten durch die $\frac{1}{2}k(k+1)$ Funktionen ϕ_{ij} , $i = 1, \dots, k$ mit $\phi_{ij} = \phi_{ji}$ gegeben, bei einem ternären System wie AlNiCo-Quasikristallen also sechs Funktionen. Jede dieser Funktionen ist wiederum durch eine gewisse Anzahl Stützstellen definiert, wobei die letzte am Cutoff-Radius r_C immer konstant Null sein muss. Dieser Abschnitt behandelt, wie das Programm `potfit` mit Paarpotenzialen umgeht.

Die erste Aufgabe war, die Korrektheit der Kraftberechnungsroutine zu verifizieren (Abschnitt 3.2.1). In Abschnitt 3.2.2 wird die Funktionsfähigkeit der Minimierungsroutinen und die Validität des Force Matching-Ansatzes überprüft, indem bekannte Paarpotenziale aus den Kräften und Energien rekonstruiert werden. Schließlich wird versucht, ein Potenzial an Ab-Initio-Daten anzupassen (Abschnitt 3.2.3).

3.2.1 Test der Kraftberechnung

Diese fast schon triviale Aufgabe ist der erste Test für das `potfit`-Programm: Sollte es nicht auf die gleichen Werte für Kräfte und Energien bei gleichem Potenzial kommen wie IMD, dann wäre wohl ein Fehler bei der Berechnung der Kraft einprogrammiert worden, und die beste Minimierung könnte kein optimales Potenzial finden.

Zu diesem Zweck wird mit Hilfe des Modus ohne Optimierung (s. Abschnitt 2.3) aus einem in `potfit`-Form vorliegenden Potenzial (wenige Stützstellen mit Interpolation dazwischen) ein IMD-Potenzial mit 10.000 Stützstellen generiert, mit diesem dann mit IMD eine Struktur molekulardynamisch simuliert und mehrere „Schnappschüsse“ aus dieser Simulation mit Atompositionen und Kräften aufgezeichnet. Diese Schnappschüsse werden dann zusammen mit dem Potenzial, aus dem das IMD-Potenzial generiert wurde, wieder an `potfit` übergeben. Die von `potfit` ohne Optimierung aus dem Potenzial berechneten Kräfte sollten exakt mit denen von IMD übereinstimmen.

Als Referenzsysteme wurde ein flächenzentriert kubischer (fcc) Kristall mit einem LENNARD-JONES-Potenzial und die nach Abschnitt 3.1.2 berechneten ternären AlNiCo-Approximanten mit dem Wechselwirkungspotenzial nach AL-LEHYANI verwendet. Dabei stellte sich heraus, dass nicht jedes Interpolationsverfahren zwischen den Stützstellen zu gleich guten Ergebnissen führt: Bei der Verwendung kubischer Interpolationspolynome durch jeweils vier Stützstellen kommt es zu Unstetigkeiten der Ableitung des Potenzials an den Stützstellen. Diese Unstetigkeiten wiederum ziehen bei einzelnen Atomen, bei denen der

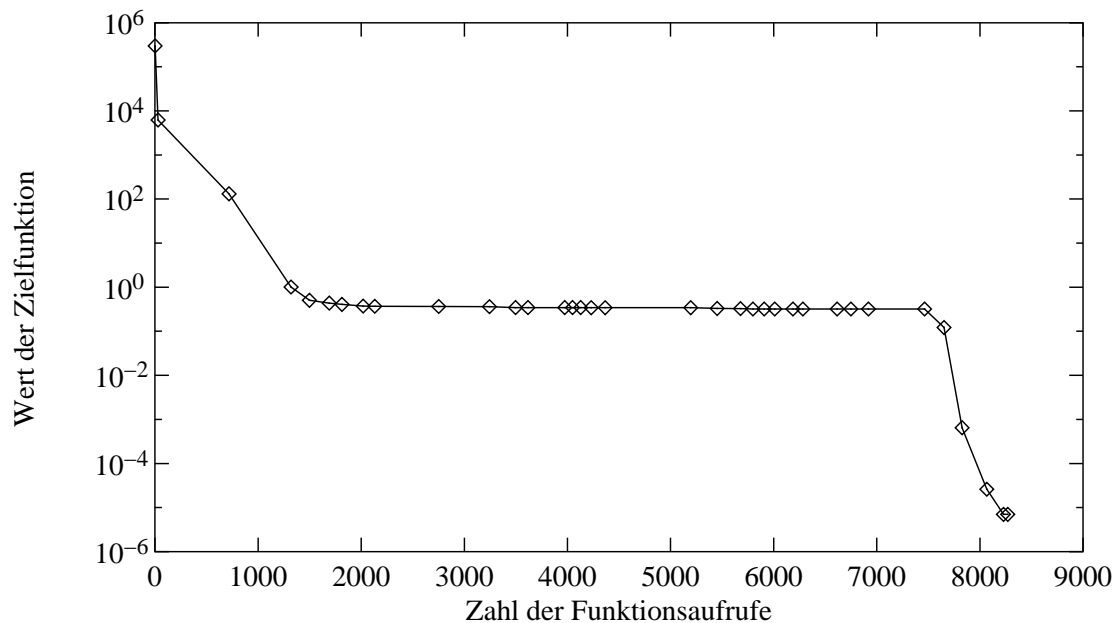


Abbildung 3.5: Verlauf der Rekonstruktion eines LENNARD-JONES-Potenzials mit 21 Stützstellen (20 Freiheitsgraden) anhand von 25 Referenzkonfigurationen ausgehend von $\phi(r) \equiv 0$. Markierungen bezeichnen den Neustart des POWELL-Algorithmus.

Abstand zu einem Nachbar genau der Position einer solchen Unstetigkeit entspricht, zum Teil deutliche Abweichungen bei den Kräften nach sich. Spline-Polynome, die überall stetig und stetig differenzierbar sind, besitzen diese Unstetigkeiten nicht. Daher werden die Referenzkräfte im Rahmen der Maschinengenauigkeit perfekt reproduziert.

3.2.2 Rekonstruktion bekannter Potenziale

Nachdem nun die Korrektheit der Kraftberechnung gewährleistet ist, steht als nächste Aufgabe die Überprüfung der Minimierungsalgorithmen an. Dabei wird versucht, das im vorherigen Abschnitt zum Testen der Kraftberechnungsroutine verwendete Potenzial aus den von IMD berechneten Kräften und Energien zu rekonstruieren.

Zunächst wurde aus 25 Konfigurationen mit jeweils 32 Atomen (Schnappschüsse aus IMD-Simulationen bei fünf verschiedenen Temperaturen) das LENNARD-JONES-Potenzial rekonstruiert, mit dem die IMD-Simulationen durchgeführt worden waren. Das Potenzial ist an 21 äquidistanten Stützstellen zwischen $r = 1a$ und $r = 3,1a$ (in Einheiten der fcc-Gitterkonstante a) definiert, wobei $\phi(3,1a) = 0$ fest ist. Ausgangspotenzial war das Nullpotenzial, das für alle Paarabstände r konstant Null ist. Mit rund 8200 Funktionsaufrufen, also Auswertungen der Zielfunktion (1.89), deren Funktionswert der Summe von Abweichungsquadraten der aus dem Potenzial berechneten Kräfte von den Referenzkräften entspricht, konnte das Potenzial mit Hilfe des POWELL-Algorithmus so perfekt rekonstru-

iert werden, dass selbst in großer Vergrößerung kein Unterschied erkennbar ist und die Zielfunktion kleiner als 10^{-5} ist, die insgesamt 2425 Kräfte und Kohäsionsenergien im Mittel also um weniger als 10^{-4} voneinander abweichen. Die Minimierung dauerte rund 30 Sekunden auf einem Dual Athlon 1900+. Der zeitliche Verlauf ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Die Zielfunktion startet von einem sehr hohen Wert (das Ausgangspotenzial sieht dem Zielpotenzial nicht im geringsten ähnlich) und geht nach rund 1000 Funktionsaufrufen in eine Plateauphase über, während der der Algorithmus nur wenig vorankommt. Dem entspricht unter Umständen ein sehr „flaches“ Gebiet im Konfigurationsraum. Ist dann nach etwa 7500 Funktionsaufrufen ein Ausweg gefunden, wird das Minimum schnell erreicht. Jede Markierung in Abbildung 3.5 entspricht einem Neustart des Powell-Algorithmus. Insgesamt sind 34 Neustarts des Algorithmus nötig, bevor sich der Wert der Zielfunktion zwischen Neustarts nicht mehr wesentlich ändert.

Hätte der Algorithmus das absolute Minimum nicht gefunden, da es durch eine kleine Schwelle abgetrennt und daher für den POWELL-Algorithmus unerreichbar hätte sein können, dann könnte nur der Simulated-Annealing-Algorithmus das Potenzial vollständig rekonstruieren. Dies war bei diesem ersten Beispiel aber nicht notwendig.

Als nächstschwieriger Test wurde versucht, die AlNiCo-Paarpotenziale nach AL-LEH-YANI *et al.* aus den Kräften und Kohäsionsenergien zu rekonstruieren. Als Referenzkonfigurationen konnten die Strukturen verwendet werden, die (wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben) von IMD zur späteren Ab-Initio-Berechnung simuliert worden waren. Die sechs Potenziale ϕ_{ij} , die für das ternäre AlNiCo benötigt werden, wurden dabei durch die Funktionswerte an 25 (Al-Al und Al-ÜM¹) bzw. 30 (ÜM-ÜM) Stützstellen (davon wieder die letzte fest Null) dargestellt. Daher gibt es 159 freie Parameter – die Minimierung dauert folglich etwas länger. Als Referenzkonfigurationen wurden 20 der nach Abschnitt 3.1.2 von IMD simulierten Schnappschüsse verwendet, zwölf davon mit Ni-Ni als nächste Nachbarn auf den Tilegrenzen und jeweils vier mit Ni-Co und Co-Co.

Wiederum ausgehend von einem Potenzial mit $\phi_{ij}(r) = 0$ für alle i, j und r wurde mit POWELLS Algorithmus versucht, das in IMD verwendete Potenzial zu rekonstruieren. Nach rund 57.000 Funktionsaufrufen der Zielfunktion war der Algorithmus konvergiert – allerdings nur in einem lokalen Minimum. Dieses liegt bei nur 10^{-6} (das globale Minimum ist Null, der Ausgangswert rund 10^5), ist aber trotzdem deutlich zu unterscheiden: Bei zwei der sechs Potenzialkurven liegen die Werte an den innersten Stützstellen deutlich unter den Werten des zu rekonstruierenden Potenzials, so dass das Potenzial für sehr kleine r anziehend ist. Dies hat natürlich damit zu tun, dass so kleine Abstände in der Paarverteilung der Referenzkonfigurationen nicht auftreten und daher keine direkte Information über Funktionswert und Ableitung der Potenzialfunktionen für so kleine r verfügbar ist. Aufgrund der Spline-Interpolation wirken sich die Werte an diesen Stützstellen aber auch noch für etwas größere Funktionswerte aus, aber nicht in vorhersagbarer Weise. Daher kann es in den ersten Schritten der Minimierung passieren, dass die Potenziale an den innersten Stützstellen ins Negative rutschen und von dort später nicht mehr wegkommen. Der Verlauf

¹ÜM: Übergangsmetall, hier Nickel oder Kobalt.

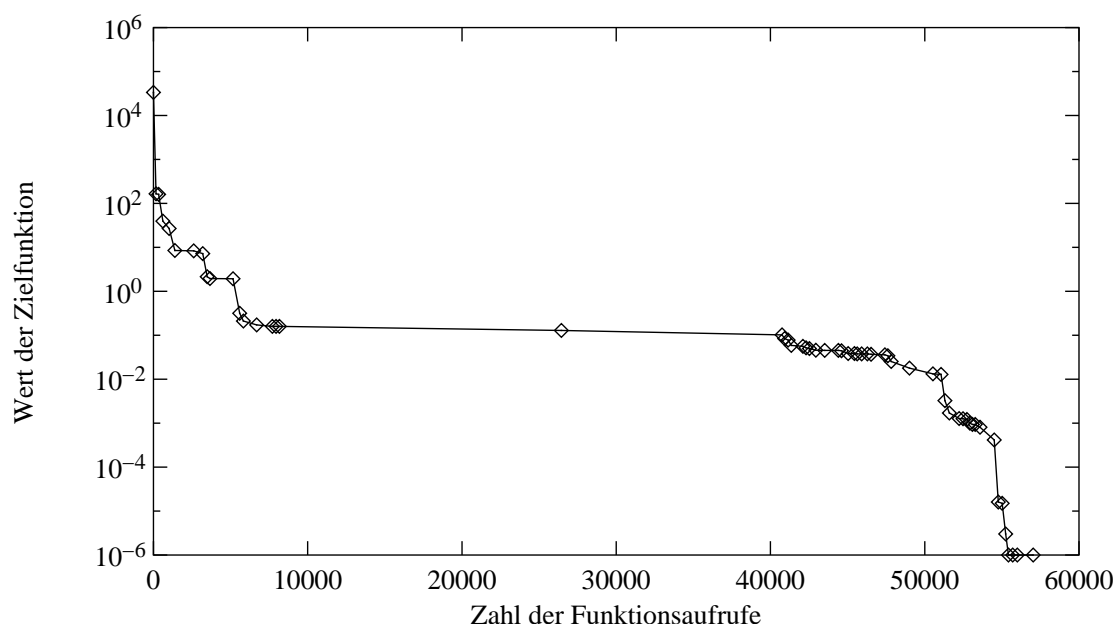


Abbildung 3.6: Verlauf der Rekonstruktion von AlNiCo-Paarpotenzialen mit insgesamt 165 Stützstellen (159 Freiheitsgraden) anhand von 20 Referenzkonfigurationen ausgehend von $\phi(r) \equiv 0$. Markierungen bezeichnen den Neustart des POWELL-Algorithmus.

der Minimierung ist in [Abbildung 3.6](#) dargestellt. Wieder verbringt der Algorithmus einige Zeit auf einem Plateau, bevor er den Abstieg zur fast perfekten Rekonstruktion schafft.

Man kann aber der Minimierung relativ leicht auf die Sprünge helfen: Ein Paarpotenzial, das für sehr kleine r attraktiv ist, ist unrealistisch – schließlich würde es dazu führen, dass sich die Ionen beliebig nahe kommen würden. Folglich kann man guten Gewissens die Minimierung wieder auf den Pfad der Tugend zurückführen und die Potenziale für kleine r manuell repulsiv machen. Die so modifizierten Potenziale gibt man dann wieder an den POWELL-Algorithmus und minimiert erneut. Da die Konvergenzschwelle des Algorithmus bei einer Änderung der Zielfunktion um 10^{-7} und damit unweit des aktuell erreichten Wertes liegt, stimmen die so gewonnenen Potenzialfunktionen für sehr kleine r immer noch nicht exakt mit den Ausgangspotenzialen überein. Für tatsächlich auftretende Werte von r stimmt das rekonstruierte Potenzial so gut mit dem Ausgangspotenzial überein, dass selbst unter starker Vergrößerung keine Änderung im Verlauf erkennbar ist.

Deshalb kann festgehalten werden, dass mit Hilfe des Programms `potfit` aus den Ergebnissen molekulardynamischer Rechnungen die verwendeten Potenziale im Rahmen der Rechengenauigkeit reproduziert werden können. Dabei ist allerdings zu bedenken, dass nur die Teile des Potenzials gut rekonstruiert werden können, die auch in die Berechnung der Kräfte mit eingegangen sind. Die Rekonstruktion von effektiven Potenzialen ist aber ungleich einfacher als die Erzeugung von „neuen“ Potenzialen aus Ab-Initio-Daten. Während es bei der Rekonstruktion keine widersprüchlichen Daten gibt, sind effektive Potenziale

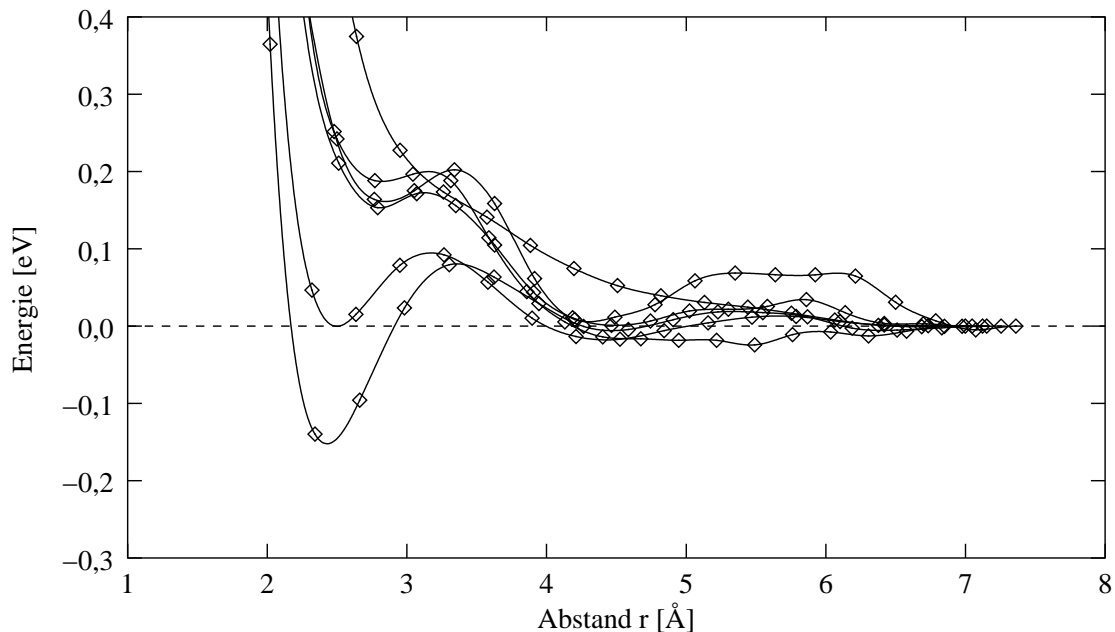


Abbildung 3.7: AlNiCo-Paarpotenziale aus Force Matching ohne Berücksichtigung der Kohäsionsenergie. Die Potenziale haben einen so geringen attraktiven Anteil, dass die berechnete Kohäsionsenergie positiv ist.

(welchen Typs auch immer) bestenfalls eine mehr oder weniger gute Näherung für die tatsächlichen Wechselwirkungen. Daher können die Kräfte wohl nicht perfekt durch effektive Potenziale vorhergesagt werden, was wiederum bedeutet, dass das globale Minimum der Zielfunktion mehr oder weniger deutlich über dem idealen Wert Null (abhängig von der Qualität des Potenzialmodells) liegen wird.

3.2.3 Paarpotenziale aus Ab-Initio-Kräften

Das erste richtige Force Matching, also die Anpassung eines Potenzials an aus Ab-Initio-Rechnungen gewonnenen Daten, war der Versuch der Anpassung eines Paarpotenzials an die nach Abschnitt 3.1.3 berechneten Referenzdaten. Dass dieser Versuch nicht von Erfolg gekrönt war, darf den Leser nach Lektüre des Kapitels 1.3 über effektive Potenziale, besonders den Defiziten der Paarpotenziale nach Abschnitt 1.3.2, nicht überraschen: Effektive Paarpotenziale können metallische Verbindungen nur unzureichend beschreiben. So reicht bei den Potenzialen nach AL-LEHYANI *et al.* beispielsweise der Paarterm alleine nicht aus, um die Kohäsionsenergie zu beschreiben; man benötigt noch zusätzlich einen strukturunabhängigen Volumenterm, um die richtigen Energien zu erhalten.

Daher endete der Versuch, ein Paarpotenzial an Ab-Initio-Kräfte anzupassen, auch erfolglos. Ein erster Fit-Vorgang ignorierte die Kohäsionsenergie komplett. Dann aber ist die absolute Position der Paarpotenziale entlang der Energieachse nur durch die Festsetzung

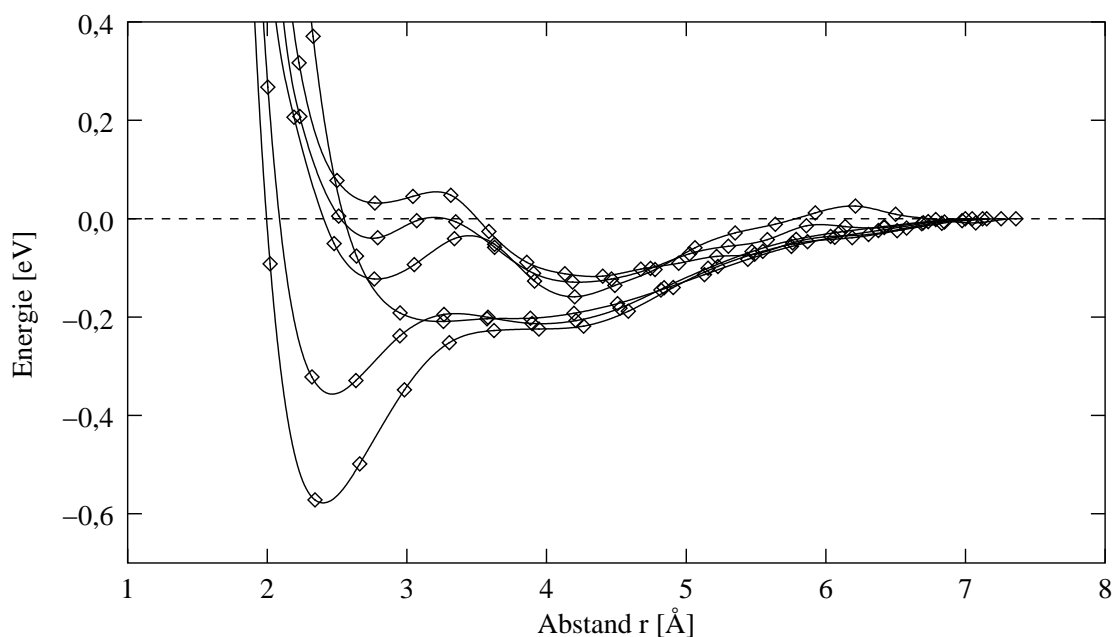


Abbildung 3.8: AlNiCo-Paarpotenziale aus Force Matching mit Berücksichtigung der Kohäsionsenergie.

von $\phi(r_C) = 0$ am Cutoff-Radius r_C gegeben. Aus den Kräften erhält man nur Informationen über die Ableitung von $\phi(r)$. Der Verlauf der Funktionen ϕ für kleine r ergibt sich so aus dem Integral der Ableitungen zwischen r und r_C . Je weiter man also von r_C entfernt ist, desto höher werden sich kleine Fehler in den Steigungen aufschaukeln. Daher sollte es nicht verwundern, dass sich bei Vernachlässigung der Kohäsionsenergie bei der Potenzialanpassung im wesentlichen abstoßende Potenziale mit positiver Kohäsionsenergie ergaben, wie man aus Abbildung 3.7 ersehen kann. Auch beschreiben diese Potenziale die tatsächliche Situation nicht allzugut, die mittlere quadratische Abweichung beträgt $0,04 \text{ (eV/\text{Å})}^2$ (bei Kräften von der Größenordnung $1 \text{ eV/\text{Å}}$), d.h. die Kräfte weichen um rund 20% von den Ab-Initio-Kräften ab.

Berücksichtigt man hingegen die Ab-Initio-Kohäsionsenergie, dann müssen die resultierenden Paarpotenziale wesentlich attraktiver sein als die von AL-LEHYANI *et al.*. Dies ist in Abbildung 3.8 deutlich zu erkennen: Die Potenziale verlaufen ähnlich wie die ohne Kohäsionsenergie erzeugten, liegen aber systematisch tiefer, da sie zusätzlich zu den Kräften auch noch die Kohäsionsenergien der Strukturen berücksichtigen muss. Daher ist der Restwert der Zielfunktion am Minimum höher, und auch die mittlere Abweichung der einzelnen Beiträge zur Zielfunktion von den Referenzwerten ist um etwa 25% größer als bei der Vernachlässigung der Kohäsionsenergie.

Die hier dargestellten Potenziale wurden durch Anpassung an zehn Referenzsysteme berechnet. Dabei kamen sowohl der POWELL-Algorithmus wie auch ein Simulated-Annealing-Verfahren zum Einsatz. Leider hängt das Ergebnis der Minimierung in einem nicht ver-

nachlässigbaren Maß von der Auswahl der Referenzkonfigurationen ab; die mit anderen Konfigurationen erhaltenen Potentiale unterscheiden sich von den hier dargestellten. Die unzureichende Portabilität, also Übertragbarkeit von Potenzialen auf ähnliche Systeme, ist ein weiteres Indiz für die Insuffizienz von Paarpotenzialen zur Beschreibung von AlNiCo-Systemen.

Es bleibt die Frage, ob sich die AlNiCo-Potentiale nach AL-LEHYANI aus den Ab-Initio-Daten herleiten lassen. Dies muss für die aktuelle Programmversion von `potfit` verneint werden, da diese Potentiale keine reinen Paarpotentiale sind, sondern noch einen dichteabhängigen Term besitzen. Dieser ist in `potfit` nicht implementiert und wird es wohl auch nicht werden, da nach Ansicht des Autors EAM-Potentiale der bessere Ansatz zur Beschreibung des AlNiCo-Systems sind.

Die Erkenntnisse aus dem Einsatz von Paarpotenzialen beim Force Matching lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Sowohl die Kraftberechnung bei Paarpotenzialen wie auch die Minimierungsalgorithmen des Programms `potfit` funktionieren wie beabsichtigt.
2. Paarpotenziale können AlNiCo-Systeme nur unzureichend beschreiben. Möchte man ernsthaft Potentiale für diese Strukturen durch Force Matching erhalten, muss man zu anderen Formen effektiver Potentiale, wie beispielsweise den EAM-Potentzialen, übergehen.

3.3 EAM-Potentziale

Die zweite Potenzialform, die in `potfit` implementiert wurde, ist das so genannte EAM- oder Glue-Potenzial (s. Abschnitt 1.3.2). Diese Potentziale sind wesentlich besser geeignet, bestimmte Metalle und intermetallische Verbindungen zu beschreiben, da die Bindungsenergie nicht so stark von der Koordinationszahl abhängt wie bei Paarpotenzialen, was bei freien Oberflächen, Leerstellen u.a. zu besseren Ergebnissen führt. Allerdings sind EAM-Potentziale numerisch aufwändiger zu berechnen, da man jedes Atompaar zwei Mal auswerten muss (ein Mal zur Berechnung der Elektronendichte, dann zur Berechnung der Kräfte auf das Atom). Außerdem braucht ein EAM-Potenzial für jeden Atomtyp zwei Potenzialfunktionen mehr zur Darstellung des Potentzials, weshalb dann wieder mehr Stützstellen (und damit mehr Freiheitsgrade) vonnöten sind.

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit Force Matching an EAM-Potentzialen. Dazu muss zunächst wiederum überprüft werden, dass die EAM-Kräfte richtig berechnet werden (Abschnitt 3.3.1) und dass der Minimierungsalgorithmus ein Potenzial aus den Kräften rekonstruieren kann (Abschnitt 3.3.2). Abschnitt 3.3.3 behandelt dann die Erzeugung eines EAM-Potentzials für *d*-AlNiCo aus Ab-Initio-Daten.

3.3.1 Test der Kraftberechnung

Force Matching kann natürlich nur dann erfolgreich durchgeführt werden, wenn die Kräfte und Kohäsionsenergien richtig berechnet werden. Um dies zu überprüfen, wurden die von `potfit` berechneten Kräfte mit den mit dem selben Potenzial von IMD ermittelten Kräften verglichen.

Diese Tests wurden an binären Referenzstrukturen durchgeführt. Dazu wurde in den AlNiCo-Approximanten alles Kobalt durch Nickel ersetzt, und dann ein AlNi-Potenzial gewählt, mit dem dann IMD-Simulationen durchgeführt wurden. Insgesamt 30 Schnappschüsse mit Atompositionen, Kräften und Kohäsionsenergie wurden so erzeugt. Diese wurden dann als Referenzdaten an das Programm `potfit` übergeben und mit den von `potfit` aus dem Ausgangspotenzial berechneten Daten verglichen. Die perfekte Übereinstimmung der Kohäsionsenergie und aller Kräfte spricht stark dafür, dass `potfit` genauso richtig rechnet wie IMD.

Für die Darstellung der Einbettungsfunktion bei EAM-Potenzialen wurde zusätzlich zur sonst verwendeten Spline-Interpolation auch die parabolische Interpolation durch drei Punkte möglich gemacht. Dies schränkt zwar die Zahl der Freiheitsgrade pro Einbettungsfunktion auf drei ein, macht aber Extrapolation außerhalb von n_{\min} und n_{\max} möglich. Auch dieses Interpolationsverfahren musste getestet werden. Dazu wurde das NiAl-Potenzial so modifiziert, dass die Einbettungsfunktionen durch Parabeln gegeben waren. Diese modifizierten Potenziale wurden wieder in IMD zur Berechnung von Schnappschüssen verwendet. Der Vergleich der von IMD und `potfit` mit parabolischer Interpolation berechneten Kräfte ergab erneut eine exakte Übereinstimmung.

3.3.2 Rekonstruktion eines bekannten Potenzials

Ähnlich wie bei Paarpotenzialen können auch für EAM-Potenziale die Schnappschüsse aus IMD-Simulationen als Referenzkonfigurationen verwendet werden, um daraus das Potenzial zu rekonstruieren, mit denen die Simulationen gerechnet worden sind.

Die Wahl des Ausgangspotenzials für EAM-Potenzialanpassung ist allerdings nicht so einfach wie bei Paarpotenzialen: Die Startwerte von $\rho(r)$ und $U(n)$ müssen mit etwas Fingerspitzengefühl gesetzt werden – eines der beiden konstant zu setzen kann nicht funktionieren. Dies hat mit der Initialisierung der Ableitungsmatrix γ zu tun. Ist die Einbettungsfunktion konstant, dann hängt die Einbettungsenergie nicht mehr von der Elektronendichte ab. Eine Änderung eines der Parameter der Übertragungsfunktion ρ führt dann nicht mehr zur Änderung des Wertes der Zielfunktion, was zum sofortigen Programmabbruch führt. Ähnlich ist es für $\rho(r) \equiv 0$: Dann sind alle auftretenden Elektronendichten Null, und die Zielfunktion hängt nur noch vom Wert an der Stützstelle $n = 0$ ab. Als möglichst einfache Ausgangsfunktionen wurden daher für $U(n)$ eine linear ansteigende und für $\rho(r)$ eine linear auf Null abfallende Funktion angenommen – letztere mit einer solchen Steigung, dass alle auftretenden Elektronendichten im Definitionsbereich von $U(n)$ liegen. Die genaue Form der $\rho(r)$ und $U(n)$ ist dabei absolut unerheblich.

Zur Rekonstruktion wurde ein Potenzial mit 3×20 Stützstellen für $\phi_{ij}(r)$, 2×8 Stützstellen für $\rho_i(r)$ und zwei Parabeln (je 3 Stützstellen) als $U(n)$ ausgewählt. Die Zielfunktion hat also insgesamt 77 Freiheitsgrade. Der POWELL-Algorithmus fand das Ziel allerdings nicht, sondern blieb in einem lokalen Minimum hängen. Ausgehend von diesem gegen Minimierung metastabilen Potenzial wurde dann mit Simulated Annealing die Optimierung fortgesetzt. Dieses Vorgehen hat sich als vorteilhafte Strategie erwiesen: Ausgehend von einem sehr schlechten Potenzial findet man zunächst mit nur wenigen, möglichst repräsentativen Konfigurationen ein lokales Minimum, von dem aus man dann mit Simulated Annealing und mehr Konfigurationen weiter sucht.

Auch so landet man nicht direkt im globalen Minimum: Die Eichfreiheitsgrade des Gluepotenzials stellen das Simulierte Abkühlen vor große Herausforderungen, da immer nur die Werte an wenigen Stützstellen bei jedem Versuch geändert werden, die Invarianzen aber erlauben, ganze Funktionen „kostenneutral“ zu verschieben. Daher passiert es, dass beim Annealing die mit den Eichfreiheitsgraden verbundenen Dummy Constraints einen relativ hohen Beitrag behalten, den auch anschließendes Minimieren nach POWELL nicht mehr dramatisch reduzieren kann. Außerdem ist auch Simulated Annealing anfällig für extreme Ausschläge der Paarpotenzialfunktionen für kleine r , über die keine Informationen vorliegen. Beides kann relativ einfach manuell oder durch das Programm `potscale` behoben werden. Daher bietet es sich an, ein durch Simulated Annealing erhaltenes Potenzial zunächst mit `potscale` auf die beabsichtigte Eichung zu bringen und ggf. negative $\phi(r)$ für sehr kleine r zu korrigieren und dann das Verfahren erneut zu starten. Auf diese Weise konnte die Zielfunktion bis auf einen mittleren Beitrag von etwa 10^{-5} gesenkt werden.

Damit war die Funktionalität des Force-Matching-Programms `potfit` soweit gesichert, dass nun die eigentliche Aufgabe in Angriff genommen werden konnte: Die Anpassung eines EAM-Potenzials an Ab-Initio-Kräfte.

3.3.3 EAM-Potenziale aus Ab-Initio-Kräften

Im Vergleich zu Paarpotenzialen sind EAM-Potenziale wesentlich besser geeignet, ein System aus Aluminium und Übergangsmetallen zu beschreiben. Daher ist die Hoffnung, dass sich mit Force Matching Glue-Potenziale finden lassen, mit denen diese Systeme gut simuliert werden können.

Für die Darstellung der Potenziale wurden zunächst sechs Funktionen mit jeweils 15 Stützstellen für die Paarpotenziale ϕ_{ij} , drei Funktionen mit jeweils acht Stützstellen für die Übertragungsfunktionen ρ_i und drei Parabeln als Übertragungsfunktionen gewählt. Startwerte waren $\phi_{ij}(r) \equiv 0$, die $\rho_i(r)$ wurden proportional zu einer fallenden Exponentialfunktion initialisiert, und zwar so, dass alle auftretenden n im Definitionsbereich der $U_i(n)$ liegen, welche wiederum proportional zu einer Ursprungsgeraden zwischen $n = 0$ und $n = 2$ gewählt wurde.

Chemie	Approx.	Temp. [K]	Skalierung
Co-Co	H1x2	1160	1,000
Co-Co	H2	28990	1,000
Ni-Co	H1x2	1160	1,000
Ni-Co	H2	28990	1,000
Ni-Ni	B1	1160	0,980
Ni-Ni	B1	1160	1,000
Ni-Ni	H1x2	1160	1,000
Ni-Ni	H1x2	28990	1,000
Ni-Ni	H2	580	0,980
Ni-Ni	H2	580	1,000

Tabelle 3.2: Strukturauswahl bei der Annäherung ans Minimum

Als Referenzkonfigurationen wurden zunächst nur zehn Strukturen ausgewählt, eine Übersicht findet sich in Tabelle 3.2. Zur Einschränkung der Eichfreiheitsgrade wurde verlangt, dass

$$\phi_{\text{Al-Al}}(2,5\text{\AA}) = 0,5 \text{ eV}, \quad (3.1)$$

$$\phi_{\text{ÜM-ÜM}}(2,5\text{\AA}) = 0 \text{ eV} \quad \text{ÜM} \in \{\text{Ni}, \text{Co}\}, \quad (3.2)$$

$$U_i(0) = 0, \quad i \in \{\text{Al}, \text{Ni}, \text{Co}\} \quad (3.3)$$

sein soll; Abweichungen von diesen Werten wurde durch Dummy Constraints bestraft. Anstatt eine Nebenbedingung für die ρ_i zu setzen wurde verlangt, dass die auftretenden n im Definitionsbereich der $U(n)$ liegen. Dies fixiert den Freiheitsgrad zwar nicht vollkommen, verhindert aber ein Davonlaufen der Funktionen. Mit einer Eichtransformation kann man das Potenzial aber jederzeit in eine beliebige Eichung überführen.

Zunächst wurde versucht, mit dem POWELL-Algorithmus in die Nähe des Minimums der Zielfunktion zu gelangen. Dies gelang nicht sofort: Bei einer mittleren quadratischen Abweichung (mqA) von 0,068 von den Referenzdaten traten vermehrt negative Elektronendichten auf. Diese lassen sich auch nicht durch eine Reskalierung der Potenziale beseitigen, da nach Gleichung (1.44) ρ nur mit einem Faktor κ multipliziert werden kann, was bei $\kappa < 0$ aber dazu führen würde, dass die bislang positiven Werte negativ werden. Daher wurde der Definitionsbereich von $U_i(n)$ auf $n \in [-1, 2]$ erweitert und mit der Minimierung fortgeföhren. Nach einer groben Annäherung ans Minimum bis auf eine mqA von 0,059 (das entspricht einem Wert der Zielfunktion von $Z = 170$) wurde mit der simulierten Abkühlung mit einer Anfangstemperatur von 2.0 begonnen.² Dabei wurde die Beschränkung von n auf den Definitionsbereich von $U(n)$ aufgegeben, stattdessen wurde

$$\rho_{\text{Al}}(2,5\text{\AA}) = 0,02 \quad (3.4)$$

²Die Temperatur beim Simulated Annealing hat die gleiche Einheit wie die Zielfunktion – nämlich keine, da die Zielfunktion nur eine Summe von Quadraten ohne Einheiten ist.

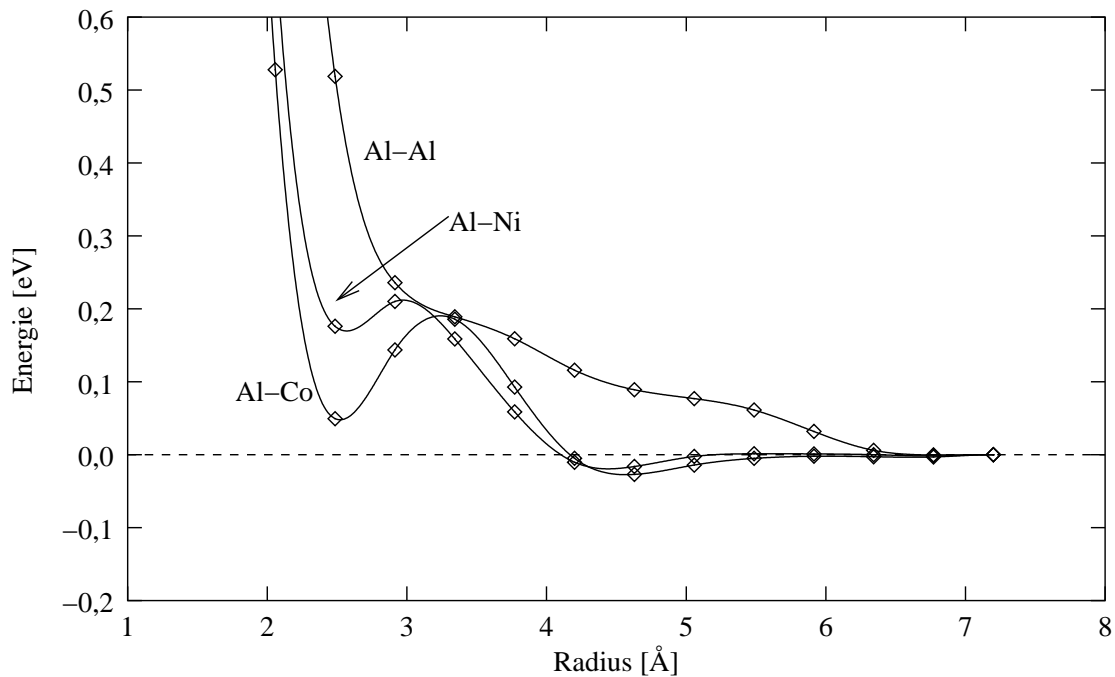


Abbildung 3.9: AlNiCo-EAM-Potenziale aus Force Matching: Darstellung der Kernpotenziale $\phi_{\text{Al-x}}(r)$ für $x \in \text{Al, Ni oder Co}$.

gesetzt. Diese Maßnahme war aber nicht von Erfolg gekrönt: Sämtliche Elektronendichten n wurden im Verlauf der Abkühlung negativ, so dass die Minimierung abgebrochen werden musste. Die Übertrags- und Einbettungsfunktionen wurden neu skaliert und das so erhaltene Potenzial (wieder mit beschränktem Definitionsbereich von $U(n)$) erst nach POWELL und dann mit Annealing bis auf eine mqA von 0,046 verbessert.

Der nächste Schritt war, die Anzahl der Stützstellen in den Einbettungsfunktionen zu erhöhen und von Parabeln zu natürlichen Splines überzugehen. Anschließendes Minimieren nach POWELL brachte eine Verbesserung auf 0,044. Eine dramatische Verbesserung dieses Potenzials gelang durch Erweiterung des Satzes von Referenzkonfigurationen auf 27. Dadurch ging die mittlere quadratische Abweichung auf 0,027 und nach einer Korrektur von unphysikalischen Potenzialverläufen für kleine r sogar auf 0,023 zurück.

Zuletzt wurde die Zahl der Stützstellen für alle Funktionen auf 15 erhöht, was eine weitere Verbesserung der mqA auf 0,021 brachte. Mittlerweile hatten sich die auftretenden Elektronendichten n stabilisiert. Die Hintergrunddichten lagen bei Aluminium zwischen 1,3 und 3,9, bei Nickel und Kobalt zwischen 0,1 und 2,3. Daher wurde der Definitionsbereich der Einbettungsfunktionen der Übergangsmetalle auf den tatsächlich auftretenden Bereich plus eines Puffers von 0,2 begrenzt. Dadurch konnte ein wildes Oszillieren der Einbettungsfunktion in den Bereichen, über die aus den Kräften keine Information zu gewinnen waren, verhindert werden. Dieses gekürzte Potenzial wurde dann minimiert und nach Abschluss der Minimierung wieder linear extrapoliert. Mit dieser Maßnahme konnte der bislang beste

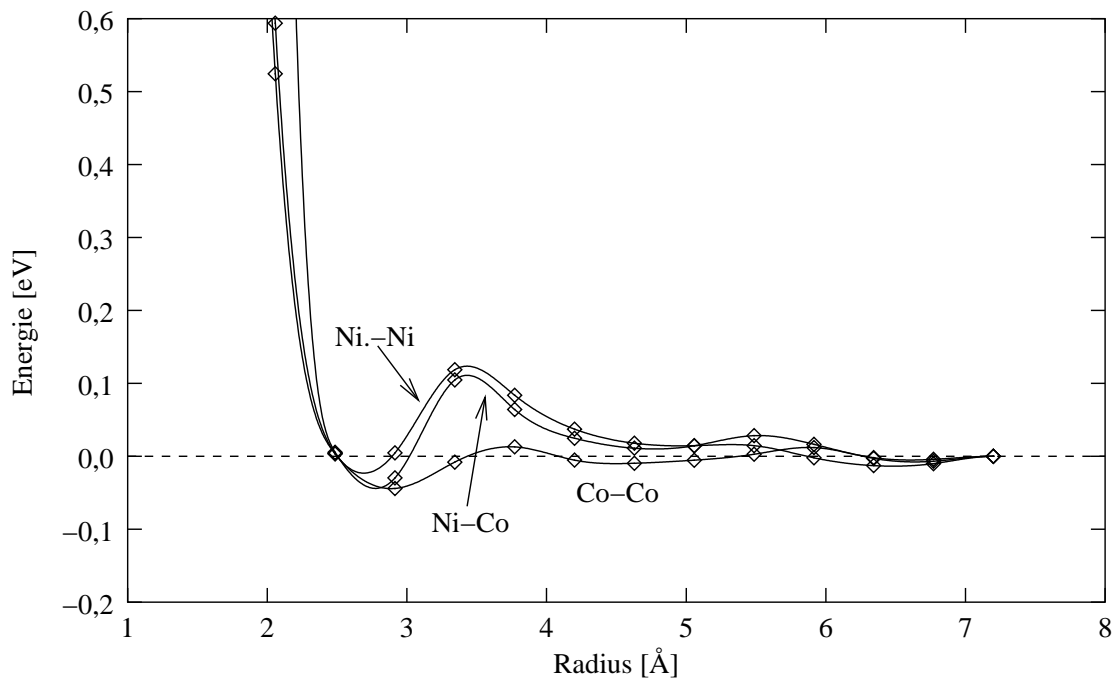


Abbildung 3.10: AlNiCo-EAM-Potenziale aus Force Matching: Darstellung der Kernpotenziale $\phi_{\ddot{U}M-\ddot{U}M}(r)$ für $\ddot{U}M \in \text{Ni}$ oder Co .

Wert der mittleren quadratischen Abweichung von 0,021452 erreicht werden. Dieses Potenzial ist in den Abbildungen 3.9–3.12 dargestellt. Eine mittlere quadratischen Abweichung von 0,021 entspricht einer mittleren Abweichung von 0,15 eV/Å, also rund 15% bei Kräften der Größenordnung 1 eV/Å. Dies ist natürlich noch immer deutlich größer als bei der Rekonstruktion bekannter effektiver Potenziale – ein Anzeichen dafür, dass EAM-Potenziale Aluminium-Nickel-Kobalt zwar besser beschreiben können als reine Paarpotenziale, aber immer noch nicht die Wirklichkeit perfekt wiedergeben können.

Der Zeitraum, der benötigt wird, um ein solches Potenzial zu erzeugen, darf nicht unterschätzt werden. Jeder manuelle Eingriff in ein Potenzial zieht eine anschließende Minimierung nach sich. Das oben beschriebene Potenzial wurde über einen Zeitraum von mehr als 36 Tagen durch wiederholtes Korrigieren und Minimieren generiert.

Mit den so gewonnenen Potenzialen kann nun Molekulardynamik betrieben werden. Die Ergebnisse dieser Rechnungen finden sich im nächsten Abschnitt.

3.4 Test des Potenzials

Mit Force Matching optimierte Potenziale sind natürlich nur dann nützlich, wenn sie in Molekulardynamik-Simulationen plausible Ergebnisse liefern. Die Plausibilität kann man

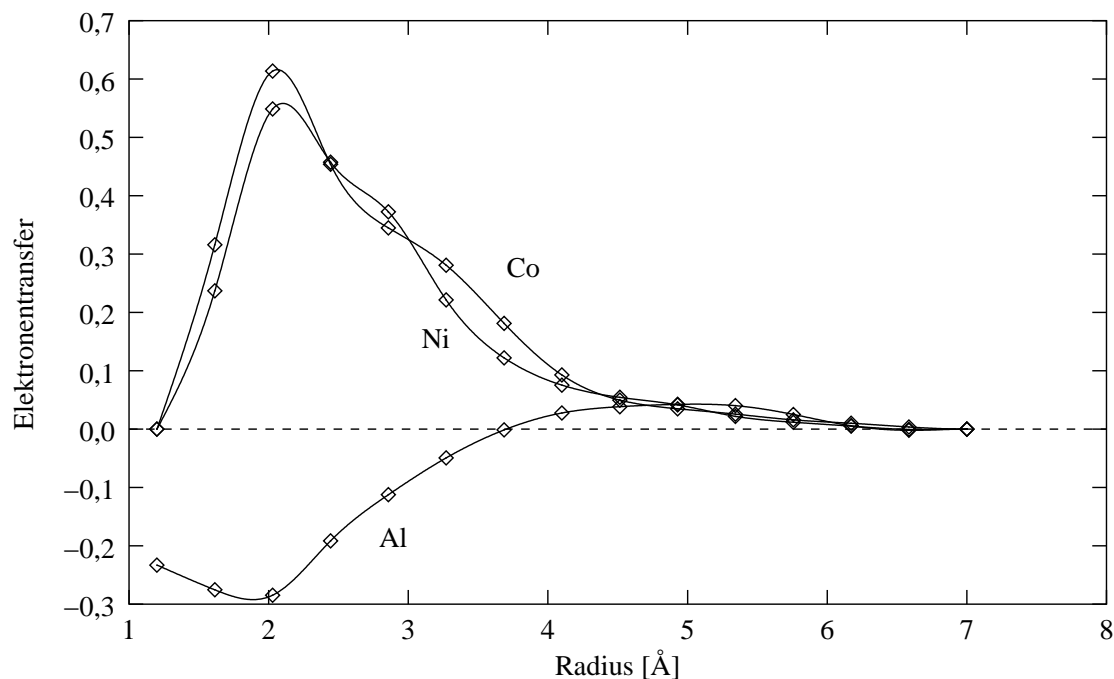


Abbildung 3.11: AlNiCo-EAM-Potenziale aus Force Matching: Darstellung der Transferfunktionen $\rho_i(r)$.

an einigen Kriterien überprüfen. So sollte ein sinnvolles Potenzial die zu simulierenden Strukturen stabilisieren – dies ist eine absolut notwendige Bedingung für ein brauchbares Potenzial und auch Voraussetzung für alle weiteren Tests. Die Stabilitätsprüfung ist in 3.4.1 beschrieben.

Ein nächster Test ist die Untersuchung der Schmelztemperatur, wie sie in Abschnitt 3.4.2 geschildert wird. Hier sollten sich keine zu großen Unterschiede zum Experiment ergeben. Ein weiteres Kriterium bei der Untersuchung der Potenziale im Rahmen dieser Diplomarbeit ist der Vergleich der elastischen Konstanten (Abschnitt 3.4.3). Abschließend werden in Abschnitt 3.4.4 die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Atome mit Simulationen mit anderen Potenzialen verglichen.

3.4.1 Stabilität von Approximanten

Bevor ein Potenzial eingesetzt werden kann, muss es ein paar fundamentale Prüfungen über sich ergehen lassen. Voraussetzung dafür ist aber, dass es die zu behandelnden Strukturen stabilisiert. Also ist die Verifikation der Stabilität sozusagen der Eingangstest für ein frisch erzeugtes Potenzial.

Wie der Titel dieser Diplomarbeit schon angibt, sollen hier Wechselwirkungspotenziale für die Untersuchung von Quasikristallen entwickelt werden. Die Referenzkonfigurationen

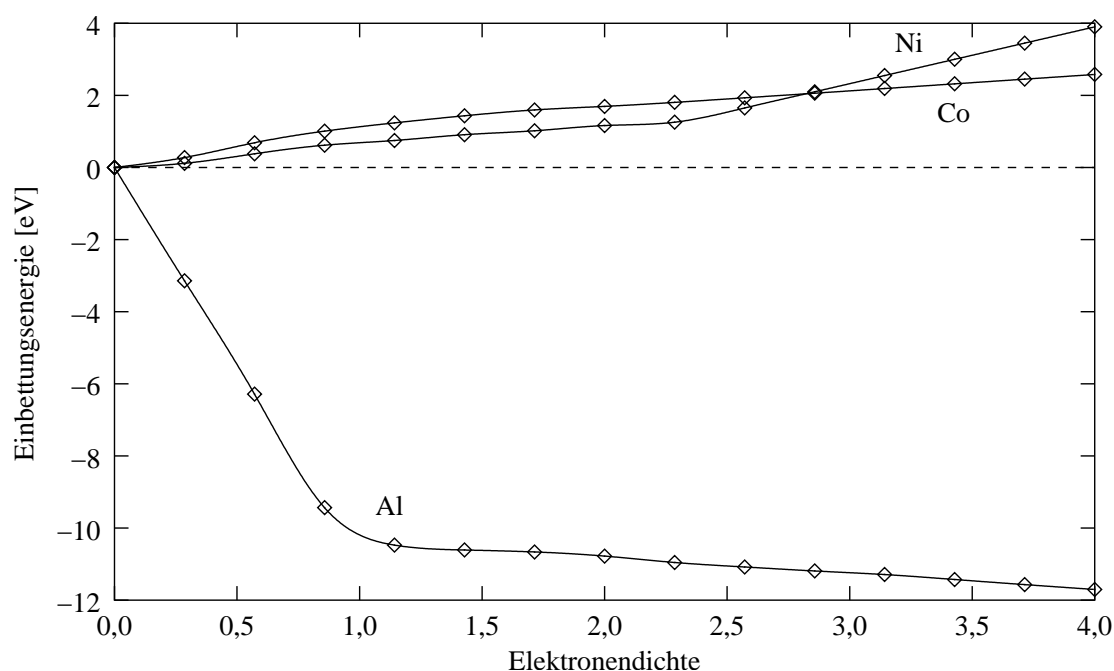


Abbildung 3.12: AlNiCo-EAM-Potenziale aus Force Matching: Darstellung der Einbettungsfunktionen $U_i(n)$.

mussten aufgrund der Beschränkungen der Ab-Initio-Methoden allerdings periodisch sein – mit wesentlich weniger Atomen pro Einheitszelle, als für eine echte molekulardynamische Behandlung nötig wären. Folglich wurden als Referenzstrukturen Approximanten mit 80–100 Atomen ausgewählt, die dann entweder zwei Hexagone oder ein Boot des Hexagon-Boot-Stern-Tilings enthielten. Stern-Fliesen können nur in wesentlich größeren Approximanten (mindestens 1 Stern und 2 Hexagone, also 210 Atome im aus zwei dekagonalen Schichten bestehenden Approximanten) eingebaut werden und kamen daher nicht zum Einsatz. Die verwendeten Approximanten können allerdings nicht alle in einem richtigen Quasikristall auftretenden Umgebungen abdecken. Daher ist es interessant zu sehen, ob beispielsweise auch Sterne durch das Potenzial beschrieben werden können.

Als Test-Struktur wurde ein Approximant mit vier Sternen (à 55 Atome), zwei Booten (à 40 Atome) und 10 Hexagonen (à 25 Atome) verwendet (s. Abb. 3.13), von dem dann vier Schichten in der periodischen Richtung übereinander gesetzt wurden, so dass die Struktur dann insgesamt 2200 Atome enthält. Zuerst wird festgestellt, ob die sich aus dieser Struktur ergebenden Elektronendichten noch im Definitionsbereich der Einbettungsfunktionen liegen. Dies ist bei den Kobaltatomen in den Zacken der Sterne nicht der Fall: Dort herrschen Einbettungsdichten von knapp unter Null. Die Abweichung ist aber nur minimal, und schon nach wenigen molekulardynamischen Zeitschritten ist die Dichte wieder positiv. Die restlichen Atome des Approximanten machen keine Schwierigkeiten: Die dort vorliegenden Einbettungsdichten liegen im erlaubten Bereich.

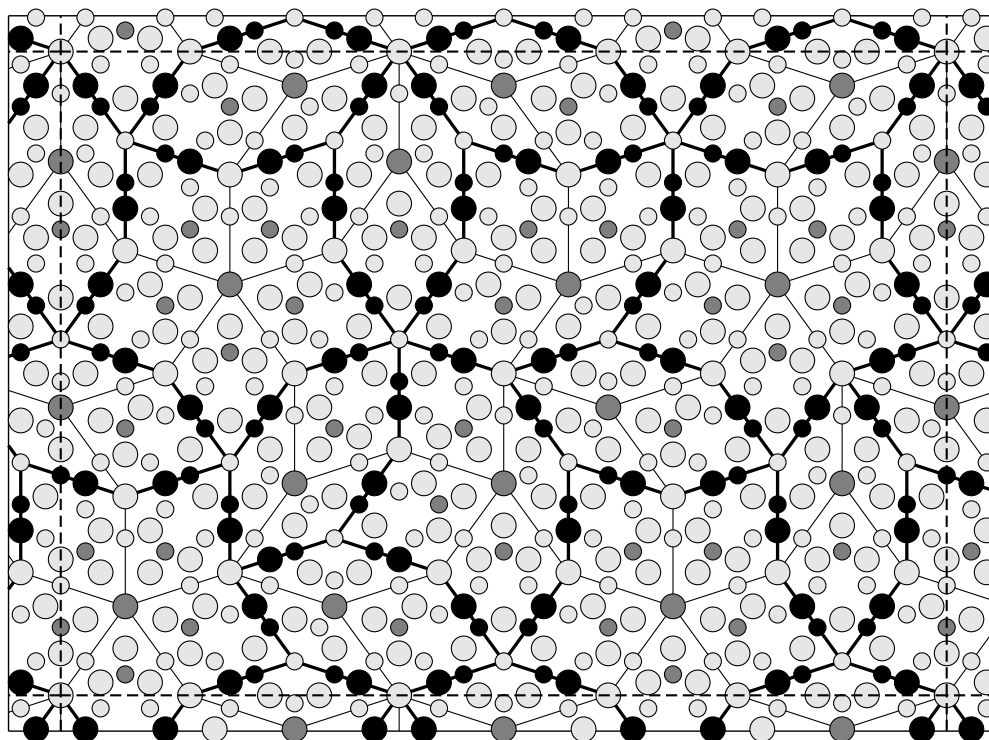


Abbildung 3.13: Approximant zum Test der Stabilität des mit Force Matching bestimmten Zielpotenzials. Bausteine sind vier Sterne, zwei Boote und 10 Hexagone mit insgesamt 550 Atomen. Hellgrau: Al, dunkelgrau: Co, schwarz: Ni.

Als nächstes wurde die Struktur bei konstantem Volumen und konstanter Energie untersucht, d.h. die Atome wurden mit Anfangsgeschwindigkeiten versehen, die der Ausgangstemperatur entsprechen, und dann sozusagen sich selbst überlassen. Würde die Struktur schon unter diesen Bedingungen verloren gehen, dann besteht keine Chance, dass das Potenzial unter schwierigeren Bedingungen (Thermostat statt konstanter Energie, konstanter Druck statt konstantem Volumen) eine Struktur stabilisieren kann. Diese Tests verliefen durchweg erfolgreich; erst bei einer Temperatur von rund 2300 K war nach etwa 500 ns (das entspricht 500.000 Zeitschritten) eine zunehmende Zerstörung der Struktur zu erkennen. Die Voraussetzung konstanten Volumens verhindert allerdings ziemlich effektiv ein Schmelzen der Struktur, so dass über die Schmelztemperatur aus diesen Simulationen keine Aussagen gemacht werden kann. Ähnliches kann auch für die Rechnungen mit Thermostaten im kanonischen Ensemble gesagt werden: Das System bleibt aufgrund des konstanten Volumens bis zu hohen Temperaturen stabil.

Bei der Untersuchung der Struktur bei konstantem Druck und fester Temperatur ergaben sich enorme Schwierigkeiten, sobald man den Außendruck auf Null absenkte. Von Natur aus steht die Konfiguration unter einem Druck von etwa 3,2 kBar oder $3,2 \cdot 10^8$ Pa.

Senkt man diesen Druck im Verlauf einer Simulation langsam ab, so expandiert die Probe unabhängig von der Struktur extrem (Verzehnfachung des Volumens) bei gleichzeitiger Erhöhung des Betrags der Kohäsionsenergie um etwa 20%. Das bestimmte Potenzial kann also die Struktur ohne äußeren Druck *nicht* stabilisieren, da es sich als vorteilhafter erweist, die Atome weiter voneinander zu entfernen. Die Gründe dafür sind in der Auswahl der Referenzstrukturen zu sehen. Diese unterscheiden sich nur um wenige Prozentpunkte in der Dichte; extrem „verdünnte“ Proben, wie sie in den oben erwähnten Simulationen auftreten, sind nicht in die Potenzialberechnung eingeschlossen worden. Folglich „weiß“ das Potenzial auch nicht, dass eine solche Expansion energetisch ungünstig ist. Daher wird einer solchen regelrechten Explosion der Probe nichts entgegengesetzt, die Struktur ist extrem instabil.

Ein verbessertes Potenzial ließe sich auf zwei Arten erzeugen. Zum einen könnte man den Druck über eine Nebenbedingung in die Zielfunktion der Minimierung mit aufnehmen. Eine einfachere Lösung wäre, einfach ein paar Strukturen mit deutlich reduzierter Dichte in die Sammlung der Referenzkonfigurationen aufzunehmen. Das Potenzial müsste deren betragsmäßig geringere Kohäsionsenergie richtig reproduzieren und kann daher stark expandierte Proben nicht weiter für energetisch günstiger halten.

Anders sieht die Situation aus, wenn man den in der Struktur herrschenden Druck von $3,2 \cdot 10^8$ Pa im Laufe der Simulation konstant hält. Die Strukturen bleiben dann stabil bis zu einer Temperatur von über 1000 K (s. dazu auch der folgende Abschnitt zur *Schmelztemperatur*). Hier übernimmt also der Außendruck, was das Potenzial selbst machen sollte.

3.4.2 Schmelztemperatur

Die Schmelztemperatur eines dekadagonalen AlNiCo-Quasikristalls liegt – abhängig von der genauen stöchiometrischen Zusammensetzung – zwischen 1150 K und 1300 K (numerisch aus den AL-LEHYANI-Potenzialen, [31]) bzw. bei etwa 1200 K (experimentell, [62]). Für die hier entwickelten Potenziale sollte sich also auch ein Wert in diesem Bereich ergeben.

Allerdings konnte die Schmelztemperatur aufgrund der oben geschilderten Instabilität des Potenzials gegenüber isotroper Expansion nicht bei Außendruck $p = 0$ bestimmt werden, sondern es musste während der Simulation ein konstanter Druck von etwa 3,2 kBar oder $3,2 \cdot 10^8$ Pa angelegt werden, um eine Explosion der Probe zu verhindern.

Es wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 600 K und 2300 K Simulationen über 500.000 Zeitschritte oder 0,5 ns durchgeführt und dabei untersucht, bei welchen Temperaturen die innere Ordnung des Approximanten über die gesamte Simulationsdauer erhalten bleibt. Dabei stellte sich heraus, dass bei einer Temperatur von 1150 K die Hexagon-Boot-Stern-Struktur der Übergangsmetalle bis ans Ende der Simulation erhalten bleibt (s. Abb. 3.14). Senkrecht zur quasikristallinen Ebene ist die Schichtstruktur noch deutlich zu erkennen; die Zwischenräume zwischen den Schichten sind breiter als die Ausdehnung der Schichten, allein die Aluminium-Atome können sich relativ gut zwischen den Schichten austauschen.

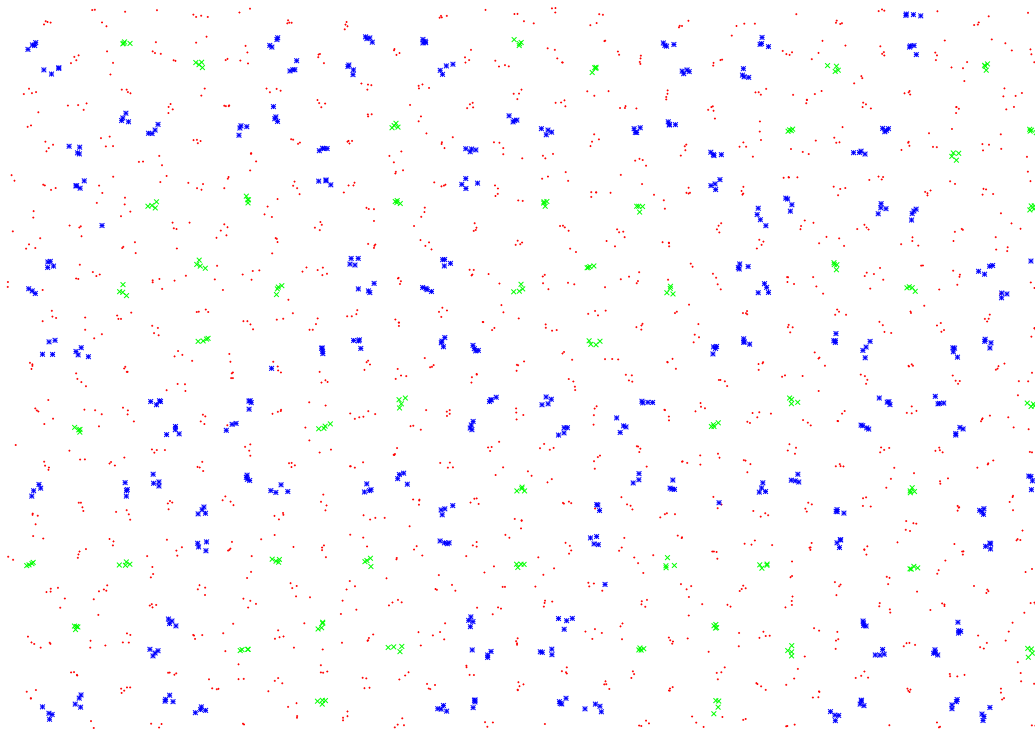


Abbildung 3.14: AlNiCo-Approximant nach $5 \cdot 10^5$ Zeitschritten bei 1150 K (Al rot, Ni blau, Co grün). Die Hexagon-Boot-Stern-Superstruktur ist noch sehr gut zu erkennen. Der Approximant besteht aus vier dekadonalen Schichten, daher ist jeder Punkt des 2D-Netzes vierfach besetzt. Aufgrund der thermischen Bewegung liegen diese vier Atome allerdings nicht direkt übereinander.

Bei einer Temperatur von ca. 1380 K entfernen sich schon vor Ablauf der Simulationsdauer von 0,5 ns einige Nickelatome wesentlich weiter als einen Nächsten-Nachbar-Abstand von ihrer Ruhelage; die Hexagon-Boot-Stern-Superstruktur ist in Auflösung begriffen und wird bei längerer Simulationsdauer komplett verschwinden. Damit kann eine obere Schranke für die Schmelztemperatur bei 1380 K angegeben werden. In [Abbildung 3.15](#) sind diese vagabundierenden Nickelatome durch Pfeile markiert.

Simulationen bei 1275 K lassen noch nicht eindeutig erkennen, ob die Struktur bei dieser Temperatur schon schmilzt oder noch fest ist. Nach 0,5 ns ist der Approximant im wesentlichen noch fest, nur einzelne Nickelatome (deutlich weniger als bei 1380 K) konnten sich aber schon mehr als einen Nächsten-Nachbar-Abstand von einer Nickel-Ruheposition entfernen. Daher ist es durchaus möglich, dass 1275 K oberhalb der Schmelztemperatur liegt und die Struktur bei einer deutlich länger andauernden Simulation auch noch in den flüssigen Zustand übergeht.³

³Es kann auch bei MD-Simulationen zu Überhitzung kommen. Die Struktur bleibt bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt zunächst fest und geht erst nach einer Störung in den flüssigen Zustand über.

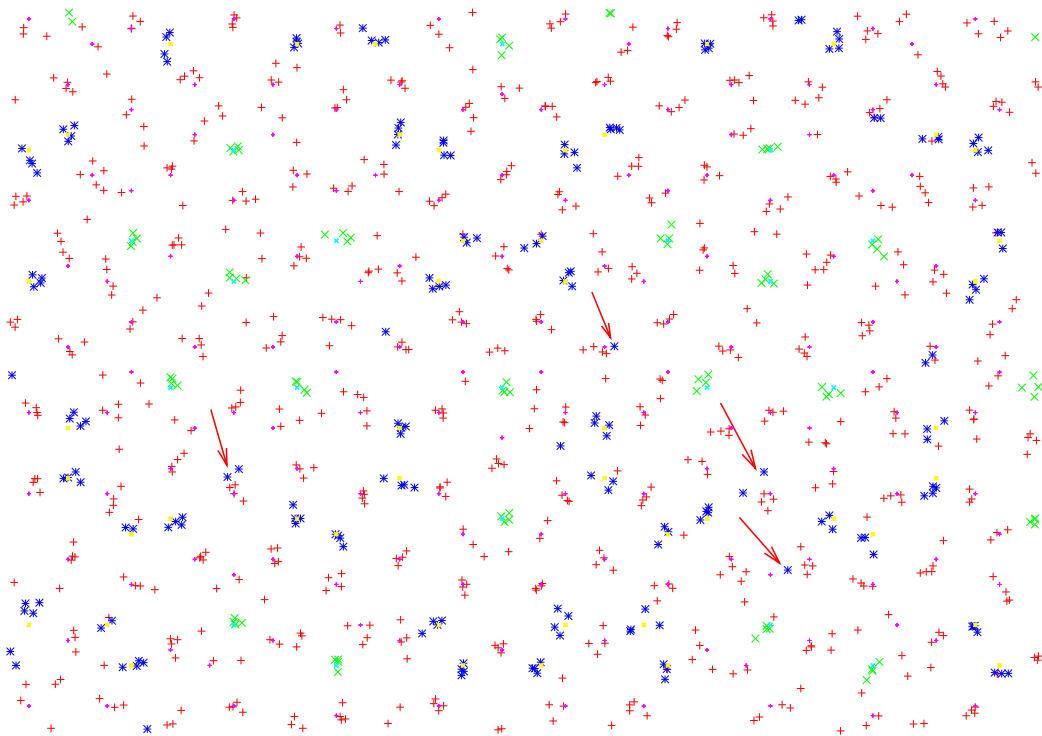


Abbildung 3.15: AlNiCo-Approximant (Ausschnitt) nach $5 \cdot 10^5$ Zeitschritten bei 1380 K (Al rot, Ni blau, Co grün, Ruhelagen Al magenta, Ni gelb, Co türkis). Mit Pfeilen sind einige der Nickelatome markiert, die ihre Ruhelage bereits verlassen haben.

Die Schmelztemperatur liegt also zwischen 1150 K und 1380 K und deckt sich damit sowohl mit dem Experiment als auch mit den Ergebnissen von HOCKER [31]

3.4.3 Elastische Konstanten

Zur Berechnung der elastischen Konstanten verzerrt man eine Struktur langsam und relaxiert währenddessen die Atompositionen. Trägt man die Kohäsionsenergie des Systems über der Verzerrung auf, so erhält man in der Theorie eine Parabel, aus deren Krümmung ein Wert für das zur angelegten Verzerrung gehörende Elastizitätsmodul bestimmt werden kann. Um die Elastizitätsmoduln dieses Potenzials zu bestimmen, wurde zunächst ein Approximant mit 21.600 Atomen relaxiert, um dann an die relaxierte Struktur Verformungen anzulegen.

Wie erwartet konnte das zur isotropen Expansion mit der Einheitsmatrix als Verzerrungstensor gehörende Kompressionsmodul nicht bestimmt werden. Wie sich bereits aus den Simulationen zur Stabilität in Abschnitt 3.4.1 ergeben hat, stabilisiert das ermittelte Potenzial einen Approximanten nicht gegenüber Expansion, man braucht dazu einen von

außen angelegten Druck. Dementsprechend sank die Energie mit fortschreitender Expansion mit einer nahezu konstanten Rate ab; ein Minimum wurde nicht erreicht.

Bei einer volumenerhaltenden Dilatation mit dem Verzerrungstensor

$$\epsilon_{\text{Dil}} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

stellte sich heraus, dass die Struktur nicht vollständig relaxiert war: Die Verzerrung war nicht reversibel; der Approximant ging nach Verformung mit $-\epsilon_{\text{Dil}}$ um 1,7 % und anschließender Rückverformung mit $+\epsilon_{\text{Dil}}$ in eine energetisch günstigere Struktur über. Wiederholt man diese Verzerrung und Rückverzerrung erhält man damit jedes mal eine energetisch günstigere Struktur. Der Verlauf einer solcher periodischen Verformung ist in Abbildung 3.16 dargestellt. Ähnliches ergab sich auch bei einer Scherung in der xz-Ebene.

Daraus kann geschlossen werden, dass der verwendete Quasikristallapproximant nicht der Konfiguration im Grundzustand entspricht, sondern einzelne Atome deutlich gegenüber der Position in der Dekoration verschoben werden müssen. Dieser Grundzustand ist allerdings durch einfaches Relaxieren nicht direkt erreichbar. Folglich konnten keine elastischen Konstanten mit dem erzeugten Potenzial bestimmt werden. Ergänzend bleibt noch anzumerken, dass die Paarpotenziale nach AL-LEHYANI [1] ähnliches Verhalten unter Verformung bewirken.

3.4.4 Atombewegungen (qualitativ)

Ein letzter Test für die Potenziale war die qualitativ richtige Wiedergabe der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Dazu wurde bei konstanter Temperatur und Volumen (NVT) bei 927 K eine Probe mit 2200 Atomen in der Einheitszelle über 0,1 ns (10^5 Zeitschritte zu 1 fs) simuliert. Die Einheitszelle wurde in ca. 32 Mio. Würfel mit 0,1 Å Kantenlänge aufgeteilt und die Anzahl der Atome, die sich zu einem Zeitschritt im Würfel befinden, über die Zeitschritte aufsummiert. Auf die Zahl der Atome normiert ergibt diese Summe die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Atoms in diesem Würfel.

Diese Aufenthaltswahrscheinlichkeiten lassen sich durch Projektion in eine Ebene grafisch darstellen. In der sich durch die Projektion ergebenden zweidimensionalen Atomverteilung können die unterschiedlich hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten durch die Intensität des Farbtons des Flächenelements wiedergegeben werden, wobei die Farbe für die Atomsorte steht.

Dies ist für die Projektion in die quasiperiodische (xy-) Ebene in Abbildung 3.17 auf Seite 98 dargestellt. Zum Vergleich findet sich ein ähnliches Bild für eine Simulation mit den Paarpotenzialen nach AL-LEHYANI, wie sie in Abschnitt 1.3.1 beschrieben sind, in Abbildung 3.18 auf Seite 99. In beiden Abbildungen ist je ein Hexagon, ein Boot und ein Stern hervorgehoben.

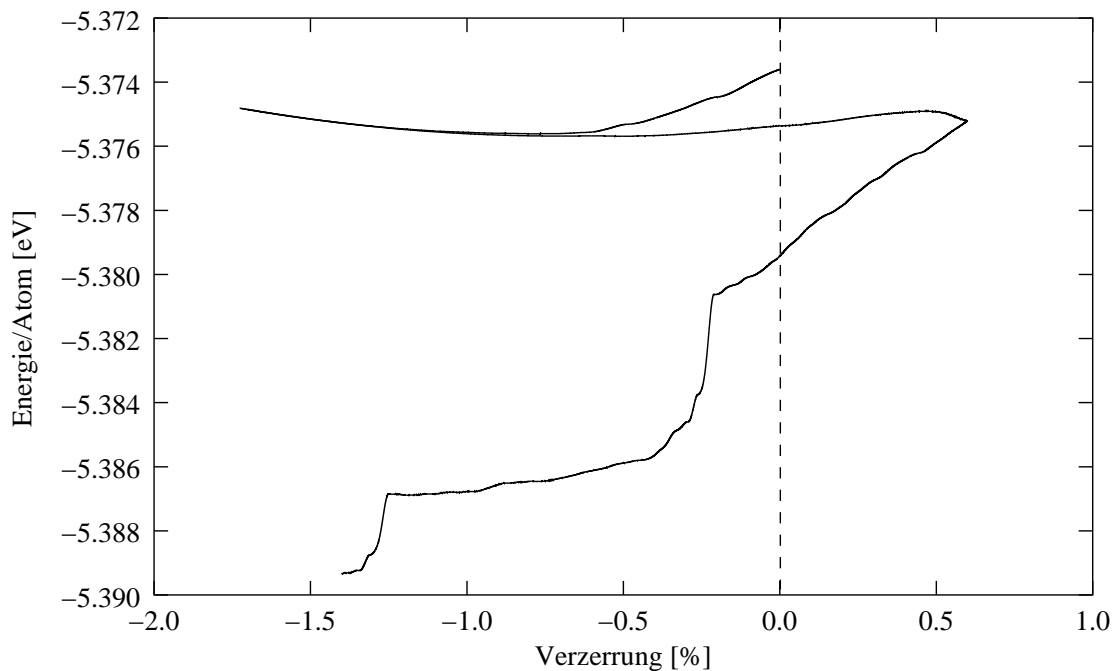


Abbildung 3.16: Energieverlauf bei abwechselnder Streckung und Stauchung eines Approximanten. Der Approximant wird nicht reversibel verformt, sondern geht in eine energetisch günstigere Position über.

Bei der qualitativen Untersuchung ergeben sich einige Gemeinsamkeiten. Insbesondere die Hexagone sehen sich bemerkenswert ähnlich: Die Kobalt-Atome bewegen sich kaum um ihre Ruhelage, während die auf dem Rand des Hexagons sitzenden Nickel-Atome leicht quer zur Tile-Kante verschmiert sind. Noch deutlicher ist die Ähnlichkeit der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Aluminium-Atome: Das zentrale Al-Atom ist entlang der Achse des Hexagons verschmiert, während die Al-Nachbarn der Kobaltatome sich in einem halbkreisförmigen Bereich um die Co-Atome aufhalten. Auch die Bewegungsrichtungen der anderen Atome sind sehr ähnlich.

Vergleichbares kann über die Atomverteilungen in Boot und Stern gesagt werden, auch wenn die Übereinstimmungen nicht ganz so gut sind wie beim Hexagon. Die in dieser Diplomarbeit bestimmten EAM-Potenziale ergeben also Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, die vergleichbar mit denen aus den Potenzialen nach AL-LEHYANI *et al.* [1] sind.

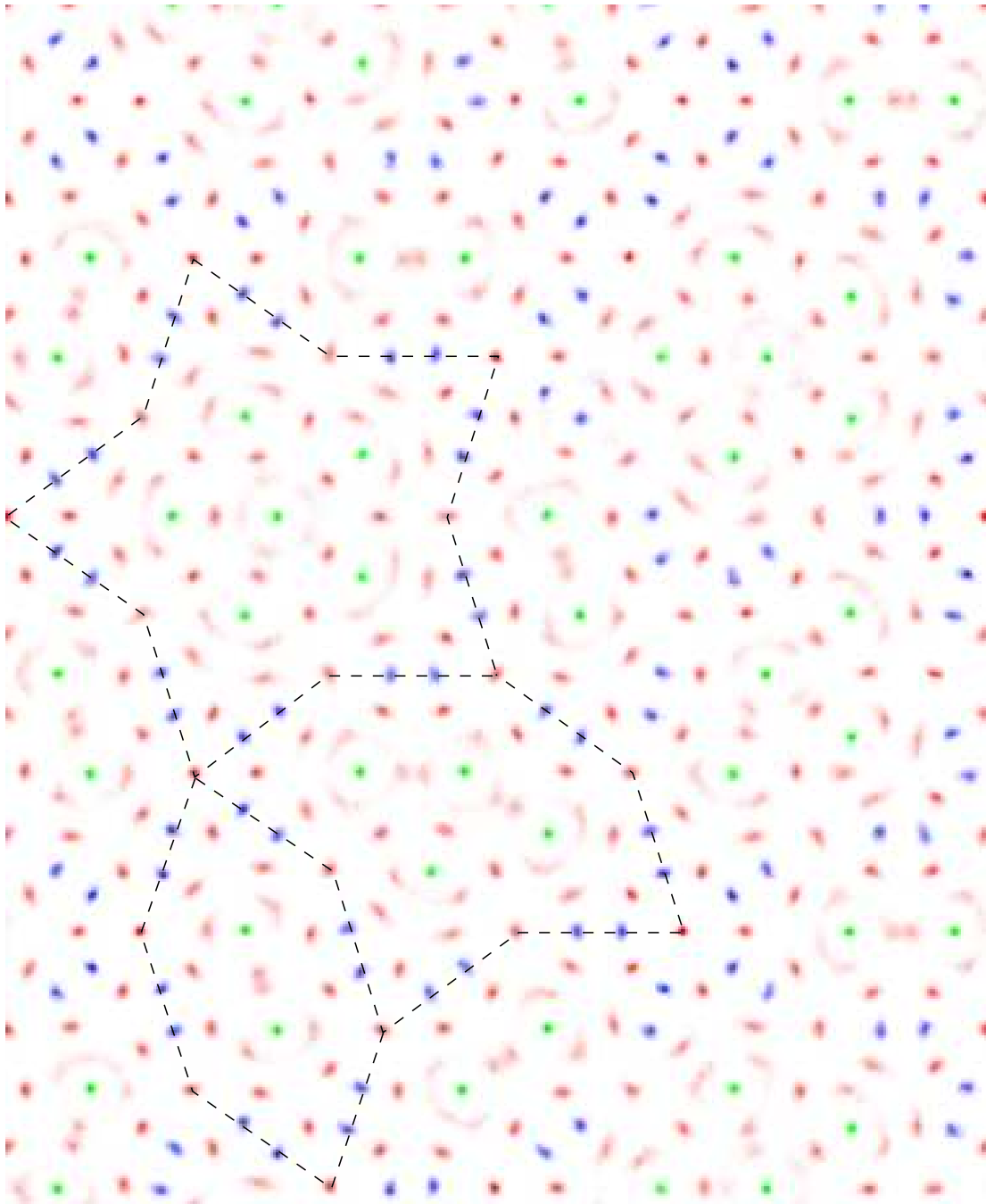


Abbildung 3.17: Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Atome (Aluminium rot, Nickel blau, Kobalt grün) berechnet aus den mit Force Matching bestimmten EAM-Potenzialen.

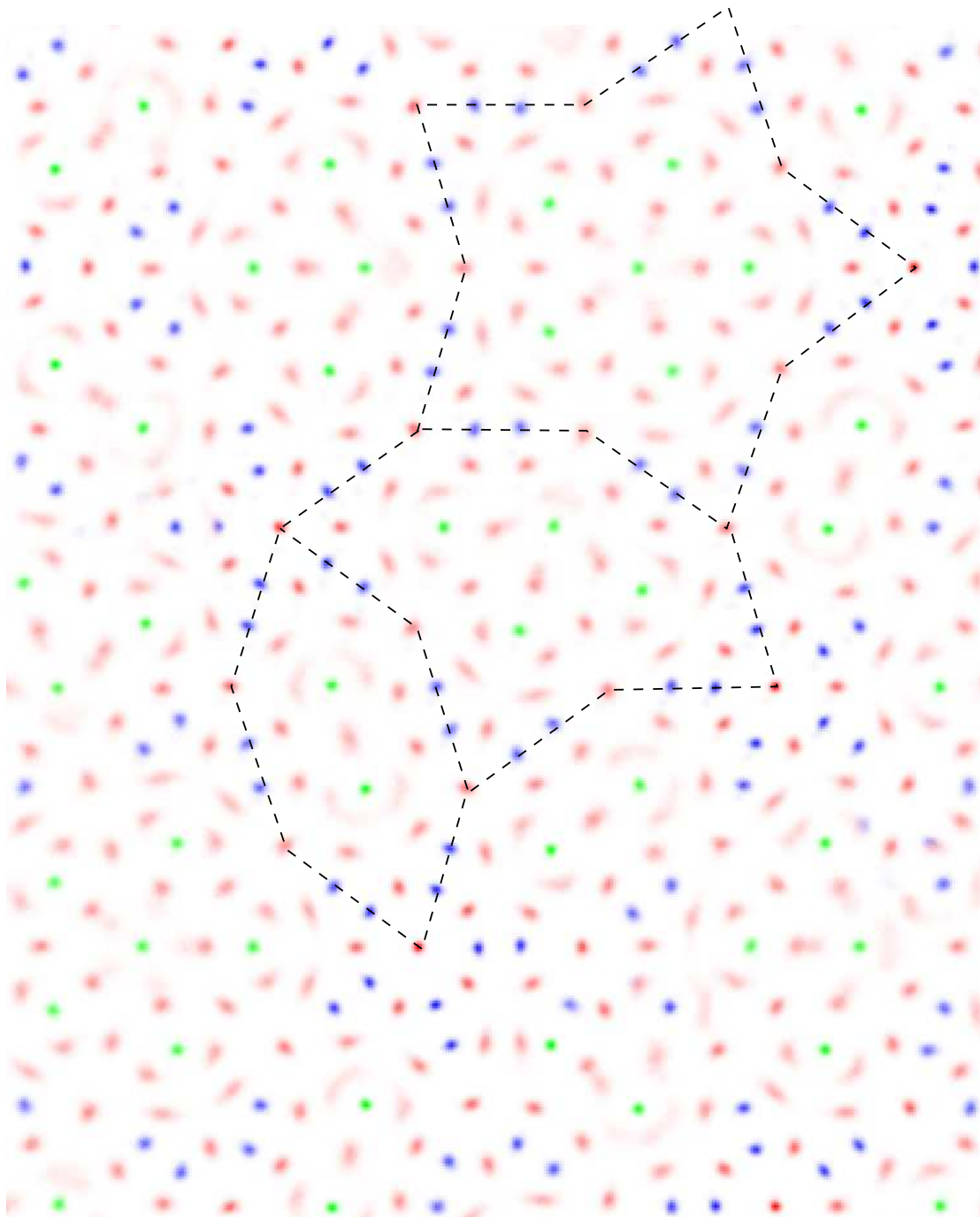


Abbildung 3.18: Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Atome (Aluminium rot, Nickel blau, Kobalt grün) berechnet aus den AlNiCo-Paarpotenzialen nach AL-LEHYANI *et al.* [1].

Zusammenfassung

Ziel dieser Diplomarbeit war es, aus mit Ab-Initio-Methoden berechneten Daten kleiner Systeme effektive Potenziale zu erzeugen, die zur molekulardynamischen Simulation großer Strukturen verwendet werden können. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Erkenntnisse, die im Rahmen dieser Diplomarbeit gewonnen werden konnten, zusammengefasst und Perspektiven für weitere Forschungsarbeit entwickelt.

Potenzialerzeugung

Mit `potfit` konnte ein Programm entwickelt werden, das über die Minimierung einer Summe von Fehlerquadraten ein Potenzial effizient an Referenzdaten anpassen kann. Insbesondere die Kombination aus zwei Algorithmen, dem statistischen Simulated Annealing und dem deterministischen POWELL-Algorithmus, hat sich als sinnvoll bei der Rekonstruktion eines Potenzials in einem zerklüfteten Konfigurationsraum erwiesen. Allerdings steigt mit zunehmender Komplexität der Probleme auch die Notwendigkeit manueller Eingriffe in den Minimierungsprozess. Der Grund dafür wurde mehrfach erwähnt: Aus den Referenzkonfigurationen können nur Daten für die Situationen (hier also Paarabstände und Elektronendichten) Daten gewonnen werden, die auch tatsächlich auftreten. Die Extrapolation von Potenzialkurven über diese Daten hinaus (z.B. ein repulsives Paarpotenzial für kleine r) kann `potfit` nicht autonom physikalisch sinnvoll durchführen.

Diese Benutzereingriffe in die Minimierung ziehen die Potenzialanpassung in die Länge, da nach jeder Korrektur wieder neu minimiert werden muss. So zog sich die Erzeugung des letzten Potenzials über mehr als einen Monat hin. Die Möglichkeiten, den Prozess der Potenzialkorrektur zu automatisieren, sind beschränkt. Vielversprechender scheint es, diese manuellen Änderungen von vornherein zu vermeiden, indem die Potenzialdarstellung besser an die Gegebenheiten angepasst wird und zusätzliche Nebenbedingungen dem physikalischen „gesunden Menschenverstand“, also beispielsweise repulsive Paarpotenziale für kleine Abstände, Geltung verschaffen.

Potenzialtest

Das hier erzeugte Potenzial stabilisiert einen Quasikristall-Approximanten nicht unter allen Bedingungen. So bleibt der Approximant im mikrokanonischen (Teilchenzahl, Volumen und Energie konstant) und kanonischem Ensemble (Teilchenzahl, Volumen und Temperatur konstant) in seiner Struktur erhalten. Bei Simulation mit konstantem Druck statt festem Volumen kann der Approximant nur stabilisiert werden, wenn von außen ein Druck angelegt wird, der dem Innendruck des Systems entspricht. Das Potenzial ist also nicht stabil gegenüber Expansion.

Die mit dem generierten Potenzial bestimmte Schmelztemperatur konnte auf den Bereich von 1150 K bis 1380 K eingegrenzt werden. Sowohl die experimentelle wie auch die mit den AL-LEHYANI-Potenzialen bestimmten Schmelztemperatur liegen innerhalb dieses Bereichs. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten insbesondere der Aluminiumatome konnte ebenfalls qualitativ korrekt wiedergegeben werden.

Das mit `potfit` generierte Potenzial ließ keine Bestimmung der elastischen Konstanten zu, da keine reversiblen Verformungen möglich waren. Hier müsste zunächst so lange verzerrt werden, bis ein Gleichgewicht erreicht wird. Die Defizite des Potenzials bei der Stabilisierung einer Struktur im Vakuum stellen aber den dafür nötigen Aufwand in Frage. Das Ziel sollte vielmehr sein, ein besseres Potenzial zu bestimmen und daraus dann Elastizitätskonstanten zu gewinnen.

Ausblick

Diese Diplomarbeit zeigt einige interessante Ansätze für weitere Forschung auf. Diese weiterführenden Ideen lassen sich in zwei Bereiche gliedern. Der erste Bereich ist die Weiterentwicklung des Programms `potfit`, zu dessen Verbesserung Erkenntnisse aus der Praxis des Force Matching Anregungen geben. Auf der anderen Seite existieren natürlich auch für die eigentliche Potenzialerzeugung Perspektiven für fortgeführte Forschungsarbeit. Im folgenden sind diese Perspektiven in beiden Gebieten kurz geschildert.

Verbesserungen in der Potenzialanpassung

Das Programm `potfit` kann schon sehr viel – dennoch gibt es noch genügend Raum für Verbesserungen:

Variable Positionierung der Stützstellen Wenn man nicht-äquidistante Stützstellen der Spline-Interpolation erlaubt, kann man Funktionen in „interessanten“ Bereichen mit hoher Krümmung an dichter liegenden Stützstellen fixieren, während in ebeneren Bereichen Stützstellen eingespart werden können. Die konsequente Fortführung dieser Idee ist es, dem Programm zu überlassen, zusätzliche Stützstellen einzusetzen oder überzählige einzusparen.

Mehr Potenzialformen Zur Beschreibung der Wechselwirkung von d-Orbitalen sind winkelabhängige Potenziale wie Modified-EAM-Potenziale besser geeignet. Andere Potenzialformen können ebenfalls noch implementiert werden.

Vermeidung manueller Eingriffe Viel Zeit benötigte die manuelle Korrektur unphysikalischer Potenzialbereiche außerhalb des Einflusses der Referenzkonfigurationen. Wenn solche unphysikalischen Verläufe von Anfang an vermieden werden, kann die Potenzialbestimmung weit autonomer ablaufen als bislang. Dies könnte beispielsweise über zusätzliche Nebenbedingungen oder die Festsetzung der Funktionswerte an einigen Stützstellen geschehen. Die Implementierung dieser Kontrollen ist allerdings nicht trivial und bedarf sorgfältiger Abwägungen.

Verbesserte Potenziale

Das im Rahmen dieser Diplomarbeit entwickelte Potenzial zeigt schon einige sinnvolle Eigenschaften, hat aber auch ernsthafte Defizite. Viele dieser Unzulänglichkeiten lassen sich durch zusätzliche Referenzkonfigurationen beheben. Der Instabilität gegen Expansion können Referenzdaten von Systemen mit deutlich geringerer Dichte entgegenwirken. Der `potfit`-Algorithmus muss auch deren Kohäsionsenergie berücksichtigen, so dass dann auch das daraus bestimmte effektive Potenzial für geringere Dichten zu geringerer potenzieller Energie führt.

Ein anderes interessantes Forschungsgebiet ist die Erzeugung spezieller Potenziale zur korrekten Beschreibung von freien Oberflächen, Leerstellen oder ähnlichem. Der Phantasie sind in diesem Punkt keine Grenzen gesetzt. Allerdings muss die richtige Zusammensetzung der Referenzdaten, also z.B. das Verhältnis von Volumendaten zu Oberflächendaten, noch untersucht werden.

Natürlich kann das Force Matching-Verfahren auch auf viele andere Materialklassen angewendet werden. Hier seien beispielsweise ikosaedrische Quasikristalle erwähnt.

Abschließend lässt sich festhalten, dass Force Matching ein vielversprechendes Verfahren zur Erzeugung von realistischen effektiven Potenzialen ist. Dies ist insbesondere bei Systemen wichtig, bei denen weder quantenmechanisch gerechnet werden kann, noch wirklichkeitsgetreue Potenziale aus anderen Quellen vorliegen. Solche Systeme sind beispielsweise die Aluminium-Übergangsmetall-Quasikristalle. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden für das dekadonale Aluminium-Nickel-Kobalt ein Wechselwirkungspotenzial erzeugt und getestet. Auf diese Weise wurde mit Force Matching eine Brücke zwischen der quantenmechanischen Wirklichkeit und der klassischen Simulation geschlagen, die helfen kann, komplexe Systeme wie Quasikristalle besser zu verstehen.

Anhang A

Nebenrechnungen

A.1 Lösung des Linearen Ausgleichsproblems

Aus Gleichungen (1.55) und (1.54) auf Seite 41 folgt:

$$|\mathbf{r}|^2 = \mathbf{r}^T \mathbf{r} = \boldsymbol{\xi}^T \mathbf{C}^T \mathbf{C} \boldsymbol{\xi} - 2(\mathbf{C}^T \mathbf{y})^T \boldsymbol{\xi} + \mathbf{y}^T \mathbf{y}. \quad (\text{A.1})$$

Mit $\mathbf{A} := \mathbf{C}^T \mathbf{C} \in \mathbb{R}^{n \times n}$ und $\mathbf{b} = -\mathbf{C}^T \mathbf{y} \in \mathbb{R}^n$:

$$Z(\boldsymbol{\xi}) := \mathbf{r}^T \mathbf{r} = \boldsymbol{\xi}^T \mathbf{A} \boldsymbol{\xi} + 2\mathbf{b}^T \boldsymbol{\xi} + \mathbf{y}^T \mathbf{y} = \min! \quad (\text{A.2})$$

Eine notwendige Bedingung für ein Minimum von $Z(\boldsymbol{\xi})$ ist das Verschwinden ihres Gradienten. Nach (A.2) ist dieser

$$\frac{\partial Z(\boldsymbol{\xi})}{\partial \xi_i} = 2 \sum_{k=0}^{n-1} a_{ik} \xi_k + 2b_i, \quad i = 0, \dots, n-1. \quad (\text{A.3})$$

Die notwendige Bedingung für eine Minimum ist somit für das $\boldsymbol{\xi}$ erfüllt, das das lineare Gleichungssystem (1.56)

$$\mathbf{A} \boldsymbol{\xi} + \mathbf{b} = 0 \quad (\text{A.4})$$

löst. Da die Matrix \mathbf{A} positiv definit ist, muss diese Lösung auch tatsächlich ein Minimum sein, denn die Hessematrix zur Funktion Z ist die positiv definite Matrix $2\mathbf{A}$.

A.2 Nachweis der Invarianz des Glue-Potenzials

Das Glue-Potenzial (1.40) ist invariant unter der Transformation (1.43). Sei ϕ_{ij} das Paarpotenzial zwischen Atomen der Sorte i und der Sorte j , ρ_i der Elektronentransfer von

Atomen i und U_i die Einbettungsenergie. Summen über l und m bezeichnen Summen über alle Atome, wobei i der Typ von l und j der Typ von m ist. Dann muss nach (1.43) gelten:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{l,m} \phi_{ij}(r_{lm}) + \sum_l U_i \left(\sum_m \rho_j(r_{lm}) \right) \quad (\text{A.5})$$

$$\rightarrow V' = \frac{1}{2} \sum_{l,m} (\phi_{ij}(r_{lm}) + \lambda_i \rho_j(r_{lm}) + \lambda_j \rho_i(r_{lm})) + \sum_l \left(U_i \left(\sum_m \rho_j(r_{lm}) \right) - \lambda_i n \right) \quad (\text{A.6})$$

$$= V + \frac{1}{2} \sum_{l,m} (\lambda_i \rho_j(r_{lm}) + \lambda_j \rho_i(r_{lm})) - \sum_l \lambda_i n_l \quad (\text{A.7})$$

mit $n_l = \sum_m \rho_j(r_{lm})$ (1.42):

$$V' = V + \frac{1}{2} \sum_{l,m} (\lambda_i \rho_j(r_{lm}) + \lambda_j \rho_i(r_{lm})) - \sum_l \lambda_i \sum_m \rho_j(r_{lm}) \quad (\text{A.8})$$

$$= V + \frac{1}{2} \sum_{l,m} \lambda_i \rho_j(r_{lm}) + \frac{1}{2} \sum_{l,m} \lambda_j \rho_i(r_{lm}) - \sum_{l,m} \lambda_i \rho_j(r_{lm}) \quad (\text{A.9})$$

In der zweiten Summe kann die Summierung auch vertauscht werden (mit $r_{lm} = r_{ml}$):

$$V' = V + \frac{1}{2} \sum_{l,m} \lambda_i \rho_j(r_{lm}) + \frac{1}{2} \sum_{m,l} \lambda_i \rho_j(r_{lm}) - \sum_{l,m} \lambda_i \rho_j(r_{lm}) \quad (\text{A.10})$$

Die ersten beiden Summen sind identisch, damit

$$V' = V + 2 \cdot \frac{1}{2} \sum_{l,m} \lambda_i \rho_j(r_{lm}) + \sum_{l,m} \lambda_i \rho_j(r_{lm}) \quad (\text{A.11})$$

$$V' = V. \quad (\text{A.12})$$

Damit ist die Energie und damit die Hamiltonfunktion des Systems invariant unter der Transformation (1.43).

Anhang B

Ergänzungen

B.1 Eindimensionale Minimierung nach Brent

BRENTS Verfahren [10] wird von PRESS in [58] beschrieben. Es kombiniert die sehr schnelle parabolische Interpolation mit der langsamen, aber sicheren Suche wie dem Unterteilungsverfahren mit dem Goldenen Schnitt und sei hier kurz erläutert.

Man benötigt dazu zwei Zahlen (a, b) mit $a < b$, die ein Minimum der Funktion f einschließen: $f(c) < f(a)$ und $f(c) < f(b)$ für mindestens ein c mit $a < c < b$. Des weiteren benötigt man den Punkt x mit dem bislang besten Wert für $f(x)$, den zweitbesten Punkt w und den vorherigen Wert von w , v . u ist der Punkt an dem f zuletzt ausgewertet wurde. Die Funktion f wird zwischen den Stützstellen x , v und w mit einer Parabel interpoliert. Das Minimum der Parabel wird als neuer bester oder zweitbesten Punkt akzeptiert, wenn er zum einen zwischen a und b liegt und zum anderen die Entfernung von x weniger als halb so lange ist wie der *vor*vorhergehende Schritt.

Das zweite Kriterium stellt sicher, dass die Methode überhaupt konvergiert und nicht in einen Grenzyklus übergeht. Falls der neue Punkt nicht akzeptiert wird, wählt der Algorithmus den Punkt, der die größere der beiden Strecken $|a - x|$ und $|b - x|$ nach dem goldenen Schnitt $\tau \approx 0.3819660$ teilt, als neue Intervallgrenze. Damit konvergiert die Methode im ungünstigsten Fall linear, da das Intervall immer um mindestens rund 40% kleiner wird.

B.2 Hilfsprogramme

Pottrans: Potenzialkonvertierung

Wenn man `potfit` ohne Optimierung betreibt, kann man aus durch wenige Stützstellen und Splineinterpolation gegebenen Potenzialen die durch sehr viele Stützstellen definierten

EAM-Potenziale erzeugen. Den umgekehrten Weg macht das Programm `pottrans` möglich und generiert aus IMD-Potenziale solche, die für die Minimierung mit `potfit` geeignet sind. Diese Potenziale werden allerdings nicht vollkommen übereinstimmen (insbesondere wenn die Zahl der Stützstellen klein wird), da die fast beliebig flexiblen IMD-Potenziale nicht exakt durch kubische Splines ausgedrückt werden können. Der grobe Verlauf bleibt allerdings erhalten, wenn man genügend Stützstellen verwendet.

Potscale: Umeichung von Potenzialen

Wie schon oben erwähnt, ist eine Umeichung von Potenzialen durch Minimierung mit `potfit` äußerst ineffizient. Wesentlich besser ist dafür `potscale` geeignet. Es stellt die Eichung eines Potenzials fest und führt gegebenenfalls eine Umeichung auf ein neues Potenzial durch, das aber physikalisch absolut gleichwertig ist.

Force2poscar und Vasp2force: Von IMD zu VASP zu Potfit

Die beiden Shell-Programme `force2poscar` und `vasp2force` sind für die schnelle Konvertierung von Referenzkonfigurationen zwischen den Anwendungen verantwortlich. Mit `force2poscar` schneidet man aus einer von IMD ausgegebenen Datei die Dimensionen der Einheitszelle und die Atompositionen aus und schreibt sie in die VASP-Datei `POSCAR`. Nachdem VASP die Kräfte und die Kohäsionsenergie des Systems berechnet hat, kann man mit `vasp2force` aus den in den Dateien `OUTCAR` und `POSCAR` enthaltenen Informationen eine Referenzkonfiguration erstellen, die dann beim Force Matching verwendet werden kann. Dabei wird berücksichtigt, dass VASP die freie Energie pro Einheitszelle und nicht pro Atom angibt, und dass die Kohäsionsenergie gleich der freien Energie des Atomverbundes abzüglich der freien Energie der einzelnen Atome im Vakuum ist.

DecaDeco: Erzeugung von Approximanten

Ein Approximant ist im wesentlichen nichts anderes als eine dekorierte Fliese (die sich unter Umständen aus kleineren Fliesen zusammensetzt). `DecaDeco` macht nichts anderes: Es führt ein Tiling (zum Beispiel ein einzelnes Boot) mit seiner Dekoration zusammen und gibt zum einen eine PostScript-Grafik des Approximanten (wie z.B. Abbildungen 3.1ff.) und eine Datei mit Atompositionen in der Einheitszelle aus. Letztere kann mit einem kleinen Hilfsprogramm in eine IMD-Eingabedatei umgewandelt werden.

Die Dekorationsvorschriften nutzen eventuell vorliegende Symmetrien aus. So müssen bei der hier verwendeten Dekoration des `PENROSE`-Tilings nur neun Atompositionen auf den beiden Rhomben angegeben werden, alle anderen werden durch Symmetriebetrachtungen ergänzt.

`DecaDeco` wurde von Marek Mihalkovič (Slovakische Akademie der Wissenschaften, Bratislava) entwickelt.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zwei äquivalente PENROSE-Muster	4
1.2	Dekoriertes Penrosemuster ergibt einen d -AlNiCo-Quasikristall	5
1.3	Streifenprojektionsformalismus	8
1.4	Superzellen zur Periodisierung von Defekten und Oberflächen	16
1.5	Pseudopotenzial und Pseudowellenfunktion	18
1.6	12–6-Lennard-Jones-Potenziale für verschiedene Werte von ϵ und σ	27
1.7	Effektive Paarpotenziale für Al-Ni-Co aus Pseudopotenzialtheorie	28
1.8	Symbolische Darstellung eines molekulardynamischen Zeitschrittes	36
1.9	Versagen der Steepest Descent Methode in ungünstigem Gelände	43
1.10	Schrittweitenänderung bei Simulated Annealing zur Effizienzsteigerung	51
3.1	B1-Approximant eines d -AlNiCo-Quasikristalls	72
3.2	H2-Approximant eines d -AlNiCo-Quasikristalls	73
3.3	Doppelter H1-Approximant eines d -AlNiCo-Quasikristalls	74
3.4	Modifizierte Struktur mit Ni-Co-Bindung	75
3.5	Rekonstruktion eines LENNARD-JONES-Potenzials	79
3.6	Rekonstruktion von Paarpotenzialen im AlNiCo-System	81
3.7	AlNiCo-Paarpotenziale aus Force Matching ohne Kohäsionsenergie	82
3.8	AlNiCo-Paarpotenziale aus Force Matching mit Kohäsionsenergie	83
3.9	AlNiCo-EAM-Potenziale: Kernpotenziale $\phi_{\text{Al-x}}(r)$	88
3.10	AlNiCo-EAM-Potenziale: Kernpotenziale $\phi_{\text{ÜM-ÜM}}(r)$	89
3.11	AlNiCo-EAM-Potenziale: Transferfunktionen $\rho_i(r)$	90
3.12	AlNiCo-EAM-Potenziale: Einbettungsfunktionen $U_i(n)$	91
3.13	Approximant zum Test der Stabilität des Zielpotenzials	92
3.14	AlNiCo-Approximant nach $5 \cdot 10^5$ Zeitschritten bei 1150 K	94
3.15	AlNiCo-Approximant (Ausschnitt) nach $5 \cdot 10^5$ Zeitschritten bei 1380 K	95
3.16	Energieverlauf bei abwechselnder Streckung und Stauchung	97
3.17	Atomare Dynamik aus dem Force Matching EAM-Potenzial	98
3.18	Atomare Dynamik aus dem AlNiCo-Paarpotenzial nach AL-LEHYANI <i>et al.</i>	99

Literaturverzeichnis

- [1] Al-Lehyani, I., Widom, M., Wang, Y., Moghadam, N., Stocks, G. M. und Moriarty, J. A.: Transition-metal interactions in aluminum-rich intermetallics, *Phys. Rev. B*, **64**, 075109, 2001.
- [2] Alder, B. J. und Wainwright, T. E.: Phase Transition for a Hard Sphere System, *J. Chem. Phys.*, **27** (5), 1208–1209, November 1957.
- [3] Alder, B. J. und Wainwright, T. E.: Studies in Molecular Dynamics. I. General Method, *J. Chem. Phys.*, **31** (2), 459–466, 1959.
- [4] Allen, M. P. und Tildesley, D. J.: *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications, 1987.
- [5] Andersen, O. K.: Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B*, **12** (8), 3060–3083, October 1975.
- [6] Ashcroft, N. W. und Mermin, N. D.: *Solid State Physics*, HRW International Editions, 1976.
- [7] Baskes, M. I.: Application of the Embedded-Atom Method to Covalent Materials: A Semiempirical Potential for Silicon, *Phys. Rev. Lett.*, **59** (23), 2666–2669, December 1987.
- [8] Baskes, M. I.: Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities, *Phys. Rev. B*, **46** (5), 2727–2742, August 1992.
- [9] Blöchl, P. E.: Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*, **50** (24), 17953–17979, December 1994.
- [10] Brent, R. P.: *Algorithms for minimization without derivatives*, Prentice-Hall series in automatic computation, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1973.
- [11] de Bruijn, N. G.: Algebraic theory of Penrose’s non-periodic tilings of the plane, in P. J. Steinhardt und S. Ostlund, Hg., *The Physics of Quasicrystals*, Seiten 673–700, World Scientific, Singapore, 1987.

- [12] Car, R. und Parinello, M.: Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory, *Phys. Rev. Lett.*, **55** (21), 2471–2474, 1985.
- [13] Cohen, M. L. und Heine, V.: The Fitting of Pseudopotentials to Experimental Data and Their Subsequent Application, *Solid-State Phys.*, **24**, 37, 1970.
- [14] Corana, A., Marchesi, M., Martini, C. und Ridella, S.: Minimizing Multimodal Functions of Continuous Variables with the “Simulated Annealing” Algorithm, *ACM Trans. Math. Soft.*, **13** (3), 262–280, 1987.
- [15] Davidson, E. R.: The Iterative Calculation of a Few of the Lowest Eigenvalues and Corresponding Eigenvectors of Large Real-Symmetric Matrices, *J. Comput. Phys.*, **17**, 87–94, 1975.
- [16] Daw, M. S. und Baskes, M. I.: Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals, *Phys. Rev. Lett.*, **50** (17), 1285–1288, April 1983.
- [17] Daw, M. S. und Baskes, M. I.: Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals, *Phys. Rev. B*, **29** (12), 6443, 1984.
- [18] Daw, M. S., Foiles, S. M. und Baskes, M. I.: The embedded-atom method: a review of theory and applications, *Mater. Sci. Rep.*, **9** (1), 251–310, 1993.
- [19] Dilger, C.: *Versetzungsbewegungen in dreidimensionalen Quasikristallen*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1995.
- [20] Ebert, P., Yue, F. und Urban, K.: Surface structures of cleaved icosahedral Al-Pd-Mn single quasicrystals after heat treatment, *Phys. Rev. B*, **57** (5), 2821–2825, 1998.
- [21] Edagawa, K., Suzuki, K. und Takeuchi, S.: High Resolution Transmission Electron Microscopy Observation of Thermally Fluctuating Phasons in Decagonal Al-Cu-Co, *Phys. Rev. Lett.*, **85** (8), 1674–1677, 2000.
- [22] Ercolessi, F. und Adams, J. B.: Interatomic Potentials from First-Principles Calculations: the Force-Matching Method., *Europhys. Lett.*, **26** (8), 583–588, 1994.
- [23] Ercolessi, F., Parrinello, M. und Tosatti, E.: Simulation of gold in the glue model, *Phil. Mag. A*, **58** (1), 213–226, 1988.
- [24] Feynman, R. P.: Forces in Molecules, *Phys. Rev.*, **56** (4), 340–343, August 1939.
- [25] Fock, V.: Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Z. Phys.*, **61**, 126–148, Februar 1930.
- [26] Gähler, F. und Hocker, S.: Atomic dynamics in decagonal Al-Ni-Co quasicrystals, *J. Non-Cryst. Solids*, (in press), 2003.

- [27] Grünbaum, B. und Shephard, G. C.: *Tilings and Patterns*, Freeman and Company, 1987.
- [28] Hamann, D. R., Schlüter, M. und Chiang, C.: Norm-Conserving Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.*, **43** (20), 1494–1497, November 1979.
- [29] Hartree, D. R.: The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part 1. Theory and Methods, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **24**, 89–110, November 1927.
- [30] Heine, V. und Hafner, J.: Volume and Pair Forces in Solids and Liquids, in R. M. Nieminen, M. J. Puska und M. J. Manninen, Hg., *Many-Atom Interactions in Solids*, Seiten 12–33. Springer-Verlag, 1990.
- [31] Hocker, S.: *Numerische Simulationen zur Stabilität und Dynamik an dekadonalem AlNiCo*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, März 2002.
- [32] Hocker, S. und Gähler, F.: Aluminium diffusion in decagonal quasicrystals, to be submitted to *Phys. Rev. Lett.*
- [33] Hohenberg, P. und Kohn, W.: Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.*, **136** (3 B), B864 B871, November 1964.
- [34] Jones, R. O. und Gunnarsson, O.: The density functional formalism, its applications and prospects, *Rev. Mod. Phys.*, **61** (3), 689–746, July 1989.
- [35] Kirkpatrick, S., Gelatt, C. D. und Vecchi, M. P.: Optimization by Simulated Annealing, *Science*, **220** (4598), 671–680, 1983.
- [36] Kohn, W. und Sham, L. J.: Self-consistent Equation Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, **140** (4A), A1133 A1138, November 1965.
- [37] Kresse, G.: *Ab initio Molekulardynamik für flüssige Metalle*, Dissertation, Technische Universität Wien, 1993.
- [38] Kresse, G. und Furthmüller, J.: Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comp. Mat. Sci.*, **6** (1), 15–50, 1996.
- [39] Kresse, G. und Furthmüller, J.: Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane wave basis set, *Phys. Rev. B*, **54** (16), 11169–11186, 1996.
- [40] Kresse, G. und Hafner, J.: *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals, *Phys. Rev. B*, **47** (1), 558–561, 1993.
- [41] Kresse, G. und Joubert, D.: From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*, **59** (3), 1758–1775, 1999.

- [42] Lennard-Jones, J. E.: On the Determination of Molecular Fields. I. From the Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **106** (738), 441–462, 1924.
- [43] Lennard-Jones, J. E.: On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **106** (738), 463–477, 1924.
- [44] Lenosky, T. J., Kress, J. D., Kwon, I., Voter, A. F., Edwards, B., Richards, D. F., Yang, S. und Adams, J. B.: Highly optimized tight-binding model of silicon, *Phys. Rev. B*, **55** (3), 1528–1544, 15 January 1997.
- [45] Levine, D. und Steinhardt, P. J.: Quasicrystals: a new class of ordered structures, *Phys. Rev. Lett.*, **53** (26), 2477–2480, 1984.
- [46] Metropolis, N., Rosenbluth, A., Rosenbluth, M., Teller, A. und Teller, E.: Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1087–1092, 1953.
- [47] Mihalkovič, M., Al-Lehyani, I., Cockayne, E., Henley, C. L., Moghadam, N., Moriarty, J. A., Wang, Y. und Widom, M.: Total-energy-based prediction of a quasicrystal structure, *Phys. Rev. B*, **65**, 104205, 2001.
- [48] Mikulla, R., Stadler, J., Krul, F., Trebin, H.-R. und Gumbsch, P.: Crack Propagation in Quasicrystals, *Phys. Rev. Lett.*, **81** (15), 3163–3166, 1998.
- [49] Monkhorst, H. J. und Pack, J. D.: Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*, **13** (12), 5188–5192, June 1976.
- [50] Payne, M. C., Teter, M. P., Allen, D. C., Arias, T. A. und Joannopoulos, J. D.: Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics an conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.*, **64** (4), 1045–1097, October 1992.
- [51] Penrose, R.: The Rôle of Aesthetics in Pure and Applied Mathematical Research, *Bull. Inst. Math. and its Appl.*, **10**, 266–271, 1974.
- [52] Perdew, J. P.: Unified theory of exchange and correlation beyond the local density approximation, in P. Ziesche und H. Eschrig, Hg., *Electronic structure of solids '91*, Bd. 17, Seiten 11–20. Akademie Verlag, 1991.
- [53] Perdew, J. P., Burke, K. und Ernzerhof, M.: Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (18), 3865–3868, October 1996.
- [54] Perdew, J. P. und Zunger, A.: Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B*, **23** (10), 5048–5079, 1981.
- [55] Phillips, J. C.: Energy-Band Interpolation Scheme Based on a Pseudopotential, *Phys. Rev.*, **112** (3), 685–695, November 1958.

- [56] Powell, M. J. D.: An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives, *Comp. J.*, **7** (1), 155–162, 1964.
- [57] Powell, M. J. D.: A method for minimizing a sum of squares of non-linear functions without calculating derivatives, *Comp. J.*, **7** (4), 303–307, 1965.
- [58] Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T. und Flannery, B. P.: *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*, Academic Press, Cambridge, 2. Aufl., 1992.
- [59] Pulay, P.: Convergence acceleration of iterative sequences – the case of scf iteration, *Chem. Phys. Lett.*, **73** (2), 393–398, July 1980.
- [60] Rahman, A.: Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon, *Phys. Rev.*, **136** (2A), 405–411, October 1964.
- [61] Ritsch, S., Beeli, C., Nissen, H. U., Gödecke, T., Scheffer, M. und Lück, R.: Highly perfect decagonal Al-Co-Ni quasicrystals, *Phil. Mag. Lett.*, **74** (2), 99–106, 1996.
- [62] Ritsch, S., Beeli, C., Nissen, H.-U., Gödecke, T., Scheffer, M. und Lück, R.: The existence regions of structural modifications in decagonal Al-Co-Ni, *Phil. Mag. Lett.*, **78** (2), 67–75, 1998.
- [63] Rösch, F.: *Numerische Studien zur Rissausbreitung in dreidimensionalen komplexen Kristallstrukturen*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 2003.
- [64] Roth, J., Gähler, F. und Trebin, H.-R.: A molecular dynamics run with 5.180.116.000 Particles, *Int. J. Mod. Phys. C*, **11** (2), 317–322, 2000.
- [65] Schwarz, H. R.: *Numerische Mathematik*, Teubner Verlag, Stuttgart, 3. Aufl., 1993.
- [66] Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D. und Cahn, J. W.: Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry, *Phys. Rev. Lett.*, **53** (20), 1951–1953, 1984.
- [67] Shirts, M. R. und Pande, V. S.: Mathematical Analysis of Coupled Parallel Simulations, *Phys. Rev. Lett.*, **86** (22), 4983–4987, May 2001.
- [68] Socolar, J. E. S., Lubensky, T. C. und Steinhardt, P. J.: Phonons, phasons, and dislocations in quasicrystals., *Phys. Rev. B*, **34** (5), 3345–3360, 1986.
- [69] Stadler, J., Mikulla, R. und Trebin, H.-R.: IMD: a Software Package for Molecular Dynamics Studies on Parallel Computers, *Int. J. Mod. Phys. C*, **8** (5), 1131–1140, 1997.
- [70] Stillinger, F. H. und Weber, T. A.: Computer simulation of local order in condensed phases of silicon, *Phys. Rev. B*, **31** (8), 5262–5271, April 1985.

-
- [71] Stott, M. J. und Zaremba, E.: Quasiatoms: An approach to atoms in nonuniform electronic systems, *Phys. Rev. B*, **22** (4), 1564–1583, August 1980.
- [72] Takeuchi, S. und Hashimoto, T.: Plastic Deformation of Al–Pd–Mn Icosahedral Quasicrystal, *Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 1*, **32** (5A), 2063–2066, 1993.
- [73] Takeuchi, S., Iwanaga, H. und Shibuya, T.: Hardness of Quasicrystals, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (3), 561–562, 1991.
- [74] Tersoff, J.: Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems, *Phys. Rev. B*, **39** (8), 5566–5568, March 1989.
- [75] Teter, M. P., Payne, M. C. und Allen, D. C.: Solution of Schrödinger's equation for large systems, *Phys. Rev. B*, **40** (18), 12255–12263, December 1989.
- [76] Vanderbilt, D.: Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B*, **41** (11), 7892–7895, April 1990.

Danksagung

Diese Diplomarbeit (und auch mein Studium) wäre nicht ohne die Unterstützung zahlreicher Personen zustande gekommen. Mein besonderer Dank gilt

- dem Hauptberichter Prof. Dr. Hans-Rainer Trebin für die Möglichkeit, diese Diplomarbeit am Institut für Theoretische und Angewandte Physik durchzuführen und die freundliche Aufnahme an seinem Institut,
- PD Dr. Dr. Rudolf Hilfer für die Übernahme des Mitberichts,
- Dr. Franz Gähler für die fachkundige Betreuung dieser Diplomarbeit,
- Stephen Hocker für seine Hilfe bei den Potenzialtests,
- Christof Walz, meinem Zimmergenossen, dafür, dass er mich nicht nur ertragen, sondern auch meine Fragen als erster Ansprechpartner geduldig beantwortet hat,
- Dr. Johannes Roth, Dr. Michael Reichenstein, Nicoletta Resta, Christoph Rudhart, Uli Koschella, Frohmut Rösch, Hansjörg Seybold und Michael Engel für inspirierende Gespräche und Kommentare, insbesondere bei den Teeseminaren,
- der gesamten Gruppe von Prof. Dr. Schaefer,
- den Damen vom Sekretariat, Frau Banhart, Frau Blümlein und Frau Mergenthaler, für die Unterstützung in administrativen Angelegenheiten,
- meiner geliebten Freundin Alba Daraban, für ihren Beistand und ihr Verständnis, wenn's mal wieder länger gedauert hat,
- Stephan Walter, meinem Freund hier seit der ersten Vorlesung,
- Daniel, Micha, Mirjam, Sebastian und Torsten, nicht nur für die Mittwochs-Essen,
- meinem Bruder Christian, für moralische und technische Unterstützung,
- meinen Großeltern und Tanten, die mein Studium dank ihrer großzügigen und weitblickenden Vorsorge erst ermöglicht haben,
- und last but not least meinen Eltern, für die Unterstützung, die sie mir während meiner ganzen Ausbildung gewährt haben und die weit über das finanzielle hinausgeht. Diese Arbeit ist ihnen gewidmet.

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe und dass alle Stellen, die im Wortlaut oder dem Sinne nach anderen Werken entnommen sind, durch Angabe der Quellen als Entlehnung kenntlich gemacht worden sind.

Stuttgart, im September 2003

Peter Brommer