

Entwicklung eines EAM-Potentials für Ruthenium

D I P L O M A R B E I T

im

Fachbereich Chemie am Institut für Physikalische Chemie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

Betreuer:

Priv.-Doz. Dr. Thomas Kraska

vorgelegt von

Frank Römer

Köln, im Dezember 2006

Für meine Frau und meine Eltern.

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
a	Gitterkonstante
\vec{a}	Beschleunigungsvektor
α	Fitparameter der $Z(r)$ -Funktion
B	Kompressionsmodul (Bulkmodulus)
β	Fitparameter der Elektronendichtefunktion $f(r)$
c	Gitterkonstante
C_i, ξ_i, n_i	Parameter der Doppel- ζ -Wellenfunktionen
$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{55}$	elastische Konstanten in Voigt-Notation
E_c	Kohäsionsenergie
E_{ges}	Gesamtenergie des Systems
E_{kin}	kinetische Energie des Systems
E_{pot}	potentielle Energie des Systems
ϵ	Lennard-Jones Parameter
\vec{f}	Kraftvektor
f	Elektronendichteverteilungsfunktion
f_e	Elektronendichte im Abstand r_e (siehe Gl. 3.3)
F, F', F''	Einbettungsfunktion sowie erste und zweite Ableitung nach ρ
\mathcal{F}	Freiheitsgrad
G	Schermodul
$g(r)$	normierte Paarverteilungsfunktion
k_B	Boltzmann-Konstante
m	Masse
N_v	Anzahl der Valenzelektronen
N_s	s-Charakter der Valenzelektronen
Ω_e	atomares Gleichgewichtsvolumen
Φ	repulsives Paarpotential
Φ_{coul}	Coulomb Potential zweier Punktladungen
$\Phi_{\text{eff}}(r)$	effektives Paar-Potential zweier abgeschirmter Punktladungen
Φ^{1-1}	Zwei-Körper-Potential in der Gasphase
Ψ_{5s}, Ψ_{4d}	Wellenfunktion des 5s- bzw. 4d-Orbitals
r	Abstand
\vec{r}	Abstandsvektor
r_1	Nachbarschaftslisten-Radius
r_c	cutoff-Radius
r_e	Gleichgewichtsabstand zweier Atome im Festkörper

Tabelle 1: (Symbolverzeichnis - Fortsetzung)

Symbol	Bedeutung
ρ^{at}	atomare Elektronendichtefunktion
ρ_e	Elektronendichte im Gleichgewichtsabstand im Kristallgitter
σ	Lennard-Jones Parameter
T_S	kinetische Systemtemperatur
Δt	Größe des Zeitschritts der Simulation
Δt_1	Aktualisierungsintervall der Nachbarschaftsliste
\vec{v}	Geschwindigkeitsvektor
Z_0	Ladung des Rumpfes (bei Ruthenium $Z_0 = 8$)
$Z(r)$	Fitfunktion der abgeschirmten Rumpfladung
Z_e	Fitparameter der $Z(r)$ -Funktion
$Z_{\text{eff}}(r)$	Funktion der effektiven Rumpfladung im Abstand r zum Teilchenmittelpunkt

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	i
Inhaltsverzeichnis	iv
1 Einleitung	1
1.1 Ruthenium	1
1.2 Nanoskalige Ruthenium Materialien	2
1.3 Computersimulationen	3
1.4 Aufgabenstellung & Motivation	4
2 Material & Methoden	5
2.1 Molekulardynamische Simulationen	5
2.1.1 Bewegungsgleichung	6
2.1.2 Praktische Techniken	7
2.1.3 Thermostaten	11
2.2 Potentialmodelle	13
2.2.1 Das Lennard-Jones-Potential	14
2.2.2 Mehrkörperpotentiale für Metalle	15
2.2.3 Die Embedded Atom Methode (EAM)	16
2.3 Entwicklung von EAM-Potentialen	17
2.3.1 Elektronendichte	18
2.3.2 Die repulsive Paarwechselwirkung	18
2.3.3 Die effektive Rumpfladung	19
2.3.4 Die Einbettungsfunktion	19
2.4 Software & Hardware	21
2.4.1 Software	21
2.4.2 Hardware	22
3 Durchführung & Ergebnisse	23
3.1 Existierende Potentiale für Ruthenium	23
3.2 Das neue Ruthenium EAM-Potential	24

3.2.1	Die Elektronendichte	25
3.2.2	Die effektive Rumpfladung	26
3.2.3	Die Einbettungsfunktion	27
3.3	Die Fitprozedur	32
3.3.1	Die Elektronendichte	32
3.3.2	Die effektive Rumpfladung	34
3.3.3	Die Einbettungsfunktion	34
3.3.4	Der s-Charakter N_s	37
3.4	Analyse der Potentiale	37
3.4.1	Mechanische Eigenschaften	37
3.4.2	Energetische Eigenschaften	37
3.5	MD-Simulationen	40
4	Diskussion	50
4.1	Potentiaentwicklung	50
4.2	Das Potential	53
4.3	Simulationen	55
5	Zusammenfassung	58
	Literaturverzeichnis	60
	Danksagung	67
	Erklärung	68

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Ruthenium

Ruthenium wurde erstmals 1844 von C. Claus (1796-1815) aus Platinschwamm isoliert und als eigenständiges Element erkannt. Bis ca. 1800 wurde zwischen den Elementen der Platin-Metall-Gruppe (Ruthenium, Rhodium, Paladium, Osmium, Iridium und Platin) nicht unterschieden. Es kommt in der Natur hauptsächlich als Begleitmetall (1-12%) in Platinerzen vor. In einem mehrschrittigen Separationsverfahren wird aus diesen der Hauptbestandteil Platin und je nach Lagerstätte die übrigen Platinmetalle, sowie teilweise auch Gold gewonnen [1].

Erste Anwendung fand Ruthenium in der Metallurgie als härtesteigernder Legierungsbestandteil [2, 3] in Pt- und Pd-Legierungen. Dies macht heute nur noch einen kleinen Anteil des Anwendungsspektrums von Ruthenium aus. Heute überwiegt der Einsatz als Bestandteil in homogenen und heterogenen Katalysatoren. Exemplarisch für den Einsatz in der homogenen Katalyse seien hier die luftstabilen Ru-Carben-Komplexe [4, 5] (Abb. 1.1) erwähnt, welche sehr aktive Katalysatoren für die Olefin-Metathese darstellen.

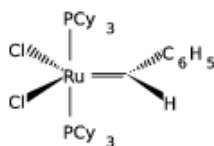


Abbildung 1.1: Beispiel eines Grubbs' Ru-Carben-Komplex, Cy=Cyclohexyl

Legierungen aus Ruthenium und Platin finden in der heterogenen Katalyse ihre Anwendung. Ein prominentes Beispiel hierfür ist der Pt/Ru-

Katalysator als Bestandteil der Anoden in direkten Methanol Brennstoffzellen (DMFC). Hier vermindert Ruthenium das Problem der CO-Vergiftung des (Platin-)Katalysators, wobei Ru-Verteilung in der Oberfläche entscheidend für die Effizienz des Katalysators ist [6].

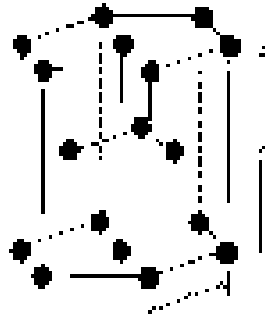


Abbildung 1.2: hcp Struktur

Ruthenium ist das seltenste und leichteste unter den Platinmetallen. Es liegt als Festkörper in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp) (Abb. 1.2) mit einem Verhältnis der Gitterkonstanten a und c von $a/c=1.5824$ [7] vor und schmilzt bei 2523 K. Bisher konnte keine Fest-Fest-Phasenumwandlung belegt werden [8]. Die Verfügbarkeit von experimentellen Daten ist bei Ruthenium sehr schlecht. Die vorhandene Literatur ist zum größten Teil über 30 Jahre alt, widersprüchlich und mit mangelhaften Angaben zur Reinheit und zur Durchführung.

1.2 Nanoskalige Ruthenium Materialien

Unter nanoskaligen Materialien versteht man Objekte oder Strukturen mit Längenskalen von weniger als 100 nm. Hierzu zählen Nanopartikel und auch nanostrukturierte Oberflächen oder dünne Filme. Nanopartikel, welche aus weniger als 1000 Atomen bestehen, werden auch Cluster genannt. Die Eigenschaften dieser Materialien unterscheiden sich auf Grund der großen Oberfläche im Verhältnis zum Partikelvolumen deutlich von denen des makroskopischen Festkörpers, auch Bulk-Phase genannt. Dies gilt auch für nanostrukturierte Oberflächen. Nanomaterialien aus Ruthenium und Platin stehen im Interesse der Forschung bezüglich ihrer Anwendung als Katalysator in Methanol Brennstoffzellen. Nanopartikel aus Platin und Ruthenium können durch Reduktion von organischer Komplexen [9, 10] oder anorganischen Salzen [11] in flüssiger Phase, als auch in der Gasphase [12] gewonnen werden.

Dünne Filme von Pt/Ru-Legierungen können z.B. durch Sputtern [13] oder Adsorption [14] hergestellt werden. Gasteiger *et al.* haben gezeigt, dass eine Oberflächenkonzentration von ≈ 10 atom% die höchste katalytische Aktivität für die Elektrooxidation von Methanol aufweist. In Pt/Ru-Nanomaterialien beobachtet man, wie auch beim System Pt/Fe, eine Anreicherung von Platin an der Oberfläche, d.h. die Oberflächenkonzentration entspricht nicht der der Bulk-Phase [13].

1.3 Computersimulationen

In der Wissenschaft können Computersimulationen eine Brücke zwischen Theorie und Experiment bilden. Aus empirischen Daten und theoretischen Überlegungen wird ein Potentialmodell für die Wechselwirkungen der Teilchen des zu untersuchenden Systems entwickelt. Dieses geht dann in Simulationen ein, und die so errechneten Eigenschaften bzw. Verhalten (Dynamik) werden wieder mit experimentellen Daten verglichen. Die Modellparameter müssen aber nicht zwangsläufig aus experimentellen Daten gewonnen werden, es besteht auch die Möglichkeit diese direkt aus der Schrödingergleichung des Systems zu berechnen. Zu diesen so genannten *ab initio*-Verfahren (ab initio: von Beginn an) [15] zählt unter anderem die Hartree-Fock Methode sowie die Dichtefunktionaltheorie. Häufig werden Methoden kombiniert, die resultierenden Modelle nennt man dann *semi-empirisch*.

Die Ergodenhypothese der statistischen Mechanik besagt, dass es möglich ist Funktionsmittelwerte des Teilchenorts bzw. -impulses aus dem Zeit- als auch dem Ensemblemittel zu bestimmen. Diesen Zusammenhang nutzt die in den 1950er Jahren aufkommende *Monte-Carlo*-Methode (MC) (\rightarrow Konfigurationsmittel) bzw. die Methode der *Molekulardynamischen Simulation* (MD) (\rightarrow Zeitmittel).

MD-Simulationen werden zur Untersuchung der Dynamik von Systemen beliebiger Zustandsformen (fest, flüssig und gasförmig) eingesetzt. Die Zeitmittelwerte erhält man durch Lösung der Newton'schen Bewegungsgleichung der N Teilchen des Systems im Gleichgewicht. Einen entscheidenden Anteil an der Qualität der Simulation hat das Wechselwirkungspotential der Teilchen untereinander.

1.4 Aufgabenstellung & Motivation

Ruthenium ist eines der am wenigsten untersuchten Platin-Metalle. Bis auf wenige Experimentalarbeiten [11] sind keine Untersuchungen zur Partikelbildung durchgeführt worden. Die vorhandenen molekulardynamischen Studien beschränken sich auf Simulationen des Festkörpers [16]. Auch sind nur wenige Potentialmodelle für Ruthenium entwickelt worden, und diese für eng abgegrenzte Anwendungsbereiche [17, 18, 16] oder ohne jegliche Anwendung [19, 20]. Zur Durchführung molekulardynamischer Studien zur homogenen Keim- und Partikelbildung von Ruthenium wird ein Potentialmodell gesucht, welches sowohl den Kristall als auch die flüssige und die Gasphase hinreichend genau beschreibt. Da hierfür mehrere hundert Teilchen im ps-Bereich simuliert werden müssen, können *ab initio* -Modelle [21, 18] aufgrund ihrer Komplexität (Kap. 2.2) ausgeschlossen werden. Bei Keimbildungssimulationen von Eisen [22] und Platin [23] wird mit dem so genannte *embedded atom method*-Modell (EAM, vergl. Kap. 2.2.3) eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt. Die drei recherchierten EAM-Potentiale für Ruthenium werden in Kapitel 3.1 analysiert. Da keines dieser Potentiale den Anforderungen entspricht, besteht die Aufgabe in der Entwicklung eines EAM-Potentials für Ruthenium.

Kapitel 2

Material & Methoden

2.1 Molekulardynamische Simulationen

Die Grundlage der molekulardynamischen Simulation (MD) ist die numerische Lösung der Newton'schen Bewegungsgleichung der N_i Teilchen des Systems im Kraftfeld aller anderen Teilchen $N_{j \neq i}$, bzw. etwaiger anderer Potentialquellen, wie z.B. Wände. Die gewonnenen Trajektorien ermöglichen die Untersuchung der zeitlichen Entwicklung eines klassischen Vielteilchenproblems. Durch die starke Ähnlichkeit mit dem realen Experiment lassen sich die so errechneten Daten gut vergleichen. Die Computersimulationen können, wie auch reale Experimente, in vier Phasen unterteilt werden: Präparation, Equilibrierung, Messung und Auswertung. Auch die Fehlerquellen sind ähnliche, wie z.B. schlechte Präparation des Systems, zu frühe bzw. zu kurze Messphase oder falsche Interpretation der Messgrößen.

Bei dem hier untersuchten atomaren System werden von den N Atomen die jeweiligen Ortskoordinaten \vec{r}_i und Geschwindigkeit- \vec{v}_i bzw. Beschleunigungsvektoren \vec{a}_i mit $i \in \{1, \dots, N\}$ betrachtet. Die Gesamtenergie des Systems ergibt sich dann als Summe der kinetischen- E_{kin} und potentiellen Energie E_{pot} aller Teilchen.

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} \quad (2.1)$$

Die kinetische Energie lässt sich systemunabhängig aus der Masse m_i und der Geschwindigkeit der Teilchen klassisch nach Gleichung 2.2 berechnen.

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum_i^N m_i |\vec{v}_i|^2 \quad (2.2)$$

Für die potentielle Energie gibt es keinen allgemeinen Ausdruck, da diese die Schnittstelle zwischen Experiment und Simulation darstellt. Ihre Form

ist abhängig vom verwendeten Potentialmodell und bestimmt die physikalischen Eigenschaften des Systems. Daher ist die Wahl des richtigen Potentialmodells und die Qualität des Potentials entscheidend für die Güte der Simulationsergebnisse. [24, 25]

2.1.1 Bewegungsgleichung

Die zu lösende Bewegungsgleichungen lauten in der Newton'schen Form:

$$m\vec{a} = \vec{f} = -\nabla_{\vec{r}}E_{\text{pot}}. \quad (2.3)$$

Solche einfachen Differentialgleichungen werden gewöhnlich über die Methode finiter Differenzen gelöst. Sind Teilchenorte und -geschwindigkeiten zu einem definierten Zeitpunkt t bekannt, so lassen sich diese auch für den folgenden Zeitpunkt $t + \Delta t$ berechnen. Die Länge des Zeitintervalls Δt , auch Zeitschritt genannt, ist abhängig vom gewählten Algorithmus und von den Eigenschaften des Wechselwirkungspotential. Der Zeitschritt sollte so gewählt sein, dass die mittlere zurückgelegte Strecke eines Teilchens innerhalb dieses Zeitraums kleiner ist als sein Durchmesser [25].

Der gesuchte Algorithmus zur Lösung der Bewegungsgleichung sollte die folgenden Eigenschaften besitzen [25]:

1. Zeitliche Umkehrbarkeit der Trajektorien,
2. Berücksichtigung von Erhaltungsgrößen wie Energie und Impuls,
3. möglichst lange Zeitschritte Δt ,
4. ressourcenschonend hinsichtlich Laufzeit und Speicherbedarf und
5. einfache mathematische Form (geringere Fehleranfälligkeit und Rechenzeit).

Da die verwendeten Wechselwirkungspotentiale eine stetige Funktion der Teilchinkoordinaten darstellen, lässt sich die Bewegungsgleichung ausgehend von einer Taylorentwicklung lösen. Eine direkte Lösung hierzu bietet die Velocity-Variante des Verlet-Algorithmus [26, 27], welche auch in dieser Arbeit eingesetzt wurde.

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\Delta t^2\vec{a}(t) \quad (2.4)$$

$$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\Delta t\vec{a}(t). \quad (2.5)$$

$$\vec{a}(t + \Delta t) = \frac{\vec{f}(\vec{r}(t + \Delta t))}{m} \quad (2.6)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2}\Delta t\vec{a}(t + \Delta t) \quad (2.7)$$

Zunächst wird der Ort der Teilchen bei $t + \Delta t$ (Gl. 2.4) und die Geschwindigkeit zum Zeitpunkt $t + \Delta t/2$ (Gl. 2.5) aus $\vec{r}(t)$, $\vec{v}(t)$ und $\vec{a}(t)$ berechnet. Aus den neuen Ortsvektoren $\vec{r}(t + \Delta t)$ ergeben sich nach nun (Gl. 2.6) die neuen Beschleunigungen $\vec{a}(t + \Delta t)$, über welche dann die Geschwindigkeiten $\vec{v}(t + \Delta t)$ berechnet werden.

Die velocity-Verlet-Methode liefert die Teilchengeschwindigkeiten mit einer größeren Genauigkeit zum gleichen Zeitpunkt wie die Orte und Beschleunigungen der Teilchen so, dass die kinetische und potentielle Energie des Systems zu jedem Zeitpunkt bekannt ist. Da die Systemtemperatur aus den Geschwindigkeiten (Gl. 2.12) ermittelt wird, ist dies bei molekulardynamischen Simulationen notwendig. Neben der hier genutzten und vorgestellten Variante des Verlet-Algorithmus gibt es noch eine Auswahl ähnlicher Verfahren, die sich nur geringfügig unterscheiden [25].

2.1.2 Praktische Techniken

Periodische Randbedingungen

Üblicherweise befinden sich die N Teilchen des zu untersuchenden Systems in einer kubischen Simulationsbox der Kantenlänge L , wobei auch andere Geometrien möglich sind. Die Teilchendichte ergibt sich dann direkt aus dem Volumen der Box und der Teilchenzahl. Bei den üblichen Größenordnungen für N würde ein Großteil der Teilchen auf der Oberfläche sitzen und somit anderen Kräften ausgesetzt sein als Teilchen im Inneren des Teilchenverbands. Auch Wände bzw. Oberflächen würden sich durch ihr Potential auf das System auswirken.

Eine Standardtechnik zur Vermeidung dieser Einflüsse ist die Implementierung von periodischen Randbedingungen (Abb. 2.1). Hier wird die originale Simulationsbox in allen Raumrichtungen von unendlich vielen Kopien ihrer selbst umgeben. Die Abbilder der Originalteilchen besitzen innerhalb ihrer Kopie der Simulationsbox die gleichen Eigenschaften (Ort, Geschwindigkeit und Beschleunigung) wie in der Originalbox, daher werden nur die Eigenschaften der Teilchen der Originalbox gespeichert. Da die wirkenden Kräfte ebenfalls identisch sind, bedeutet dies, dass ein eventuell vorhandenes externes Potential die gleiche räumliche Periodizität aufweisen muss wie die

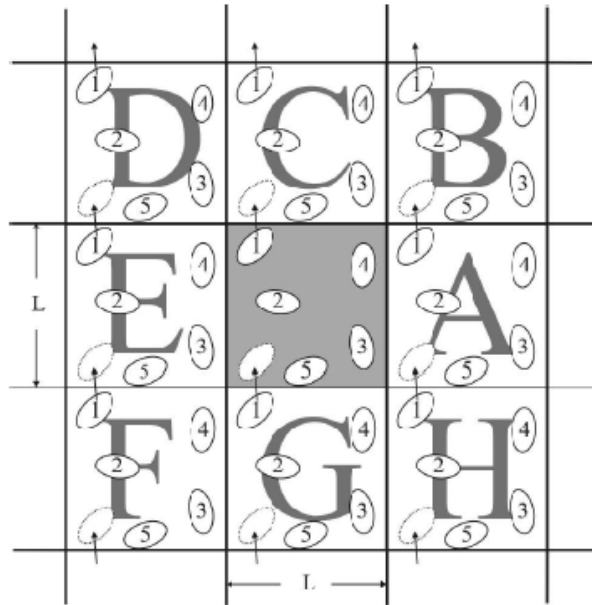


Abbildung 2.1: Periodische Randbedingungen in 2D. Die graue Originalbox ist umgeben von identischen Kopien (Box A bis H) von dieser [25].

Anordnung der Boxen. Verlässt ein Teilchen durch Überschreiten der Grenze eine Box, so tritt an einer anderen Stelle seine Kopie in die Box ein, und damit bleibt die Teilchenzahl N und der Gesamtimpuls des Systems erhalten [25].

Minimum-image-convention

Zur Berechnung der Kräfte, die auf ein Teilchen wirken, betrachtet man die Wechselwirkung dieses Teilchens mit den restlichen $N - 1$ Teilchen in der Simulationsbox und eigentlich auch mit allen Abbildern der Teilchen in den kopierten Boxen.

Für kurzreichweitige Wechselwirkungen, also solche die mit dem Abstand schneller abfallen als r^{-3} , macht man die folgende Näherung: Wie reduziert auf zwei Dimensionen in Abbildung 2.2 dargestellt wird, stellt man sich das zu betrachtende Teilchen 1 im Zentrum einer (gestrichelt) Box mit der gleichen Kantenlänge L wie die Simulationsbox vor. Als Wechselwirkungspartner werden jetzt nur die Teilchen betrachtet, welche sich in der gedachten, Teilchen 1 umgebenden, Box befinden, im vorliegenden Beispiel also die Teilchen 2, 5C, 3D und 4E. Da nur die nächstliegenden Originale und Abbilder bei der Berechnung der Wechselwirkung berücksichtigt werden, nennt man

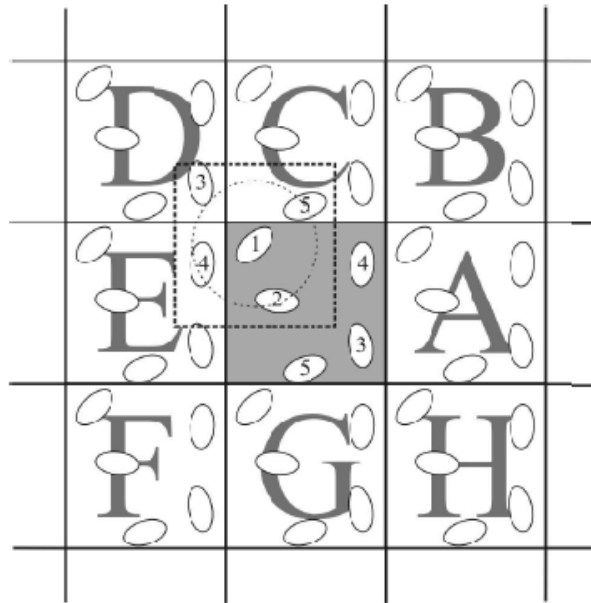


Abbildung 2.2: Teilchen 1 wechselwirkt nur mit den sog. *minimum-images*, das sind die Teilchen (Originale wie Abbilder), welche sich im gestrichelten Kasten mit Teilchen 1 im Mittelpunkt befinden. Der gestrichelte Kreis zeigt die Lage des cutoff-Radius r_c an [25].

diese Methode *minimum-image-convention* [25]. Dies reduziert die Anzahl der notwendigen Kraftberechnungen von unendlich vielen auf $N(N-1)$ bzw. $N(N-1)/2$ unter Berücksichtigung des 3. Newton'schen Axiom (Kraft gleich Gegenkraft).

Cutoff-Radius

Bei kurzreichweitigen Potentialen tragen zum Großteil die Teilchen in der unmittelbaren Nähe zur Kraft auf ein Teilchen bei. Weiter entfernte Teilchen können somit von der Kraftberechnung ausgeschlossen werden, da sie nur einen geringen bzw. vernachlässigbaren Anteil am Gesamtpotential haben. Es werden also nur die Teilchen berücksichtigt, welche sich im Kugelvolumen mit dem Radius r_c um das betrachtete Teilchen befinden. Dieser sogenannte Cutoff-Radius r_c sollte so gewählt werden, dass der Potentialwert an dieser Stelle kleiner oder gleich ein Prozent des absoluten Potentialminimums ist.

$$h(r_c) \leq 0,01h_{\min} \quad (2.8)$$

Würde man einfach alle Wechselwirkungen bei Abständen größer dem

Cutoff-Radius auf Null setzen, würde dies zu einer Unstetigkeit der wirkenden Kräfte führen, sobald ein Teilchen den r_c eines anderen Teilchens passiert, da sich die Teilchen ja vermeintlich "plötzlich" spüren. Die einfachste Methode diesem Problem zu begegnen ist ein *shift* (eng. Verschiebung) um den Funktionswert (Gl. 2.9) am cutoff-Radius. Diese Methode führt allerdings dazu, dass eventuell eine Korrektur der aus der Simulation ermittelten Messgrößen notwendig wird sowie zu einer Unstetigkeit in der ersten Ableitung, also der Kraft.

$$h_{\text{shift}}(r) = \begin{cases} 0 < r > r_c & : h(r) - h(r_c) \\ r_c \leq r & : 0 \end{cases} \quad (2.9)$$

Es gibt viele Modifikationsmethoden zur Implementierung eines cutoff-Radius unter Erhaltung der Stetigkeit der Funktion. Die hier implementierte Gleichung 2.10 wurde bereits von Voter [28] bei EAM-Potentialen eingesetzt. Die Form stellt sicher das sowohl die Funktion als auch dessen erste Ableitung stetig bei $r = r_c$ verläuft. Der Parameter q , welcher ein Maß für die "Steilheit" der Modifikation, wurde bei $m = 20$ belassen. Bei langreichweitigen Wechselwirkungen, wie z.B. Coulomb-Kräften, gibt es andere Methoden, wie z.B. die Ewaldsumme, die den Einsatz von Cutoff-Radius bzw. den periodischen Randbedingungen dennoch ermöglichen [25].

$$h_{\text{smooth}}(r) = \begin{cases} 0 < r > r_c & : h(r) - h(r_c) + \left(\frac{r_c}{q}\right)\left[1 - \left(\frac{r}{r_c}\right)^q\right]\left(\frac{dh}{dr}\right)_{r=r_c} \\ r_c \leq r & : 0 \end{cases} \quad (2.10)$$

Nachbarschaftslisten

Durch die *minimum-image-convention* und das Abschneiden des Potentials wird zwar die Anzahl der notwendigen Kraftberechnungen deutlich reduziert, dennoch müssen alle Teilchen daraufhin untersucht werden, welche Wechselwirkungspartner in Frage kommen. Um auch hier Rechenzeit einzusparen, wurde von Verlet [26] die Nachbarschaftsliste eingeführt. Wie in Abbildung 2.3 dargestellt, stellen wir uns eine weitere Kugelsphäre mit dem Radius r_1 , welche größer ist als der Cutoff-Radius r_c . Zu Beginn wird für jedes Teilchen eine Nachbarschaftsliste angelegt. Diese beinhaltet alle Teilchen, die sich innerhalb des Radius r_1 befinden. Nur diese Teilchen müssen daraufhin überprüft werden, ob sie sich innerhalb der Wechselwirkungsreichweite befinden und nur diese können im nächsten Schritt sich eventuell in den Cutoff-Radius bewegen. Die Größe des Radius r_1 und das Aktualisierungsintervall der Nachbarschaftslisten sind abhängig von der Geschwindigkeit bzw. der Temperatur der Teilchen.

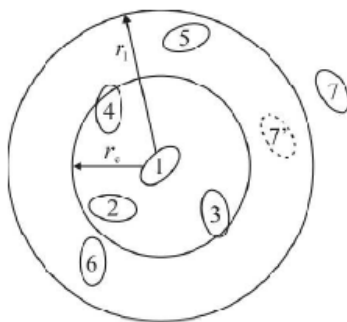


Abbildung 2.3: Nur die Teilchen die sich innerhalb des Radius r_1 befinden, werden überprüft, ob sie sich innerhalb des Cutoff-Radius r_c aufhalten und in die Kraftberechnung mit einbezogen werden. Teilchen 7 wird nicht überprüft, bewegt sich aber vielleicht bis zur nächsten Aktualisierung der Liste in den Radius r_1 , kann aber auch dann noch unberücksichtigt bleiben [25, 26].

2.1.3 Thermostaten

Da die Energie, als auch der Impuls bei der Newton'schen Bewegungsgleichung (siehe Kap. 2.1.1) konstant gehalten werden, bildet dies ein mikrokanonisches Ensemble ab. Dies wird auch NVE -Ensemble genannt, da die Teilchenzahl N das Volumen der Simulationsbox V als auch die Energie E konstant bleiben. Ein solches Ensemble ist allerdings nicht dafür geeignet Phasenumwandlungen 1. Ordnung bzw. Partikelbildung zu untersuchen. Da die Gesamtenergie konstant bleibt wird bei der Annäherung zweier oder mehrerer Teilchen potentielle in kinetische Energie umgewandelt, wodurch sich das System erwärmt und die eventuell gebildeten Teilchenverbände evaporieren. Um molekulardynamische Simulationen bei konstanter Systemtemperatur T_S , also ein NVT -Ensemble, zu verwirklichen wurden mehrere sogenannte Thermostatalgorithmien entwickelt [24]. Diese stellen quasi eine Kopplung des Systems mit einem Wärmebad dar, welches dem System je nach Temperatur Wärme zu- oder abführt. Die folgenden Abschnitte beschränken sich auf die in dieser Arbeit verwendeten Methoden.

Die Systemtemperatur T_S eines Systems mit \mathcal{F} Freiheitsgraden ist klassisch gegeben durch

$$T_S = \frac{\langle 2E_{\text{kin}} \rangle}{k_B \mathcal{F}}. \quad (2.11)$$

Ein d -dimensionales System aus N Teilchen hat, ohne Berücksichtigung der Schwerpunktsbewegung, $\mathcal{F} = dN - 3$ translatorische Freiheitsgrade. Für einen definierten Zeitpunkt gilt dann unter Berücksichtigung der Definiti-

on für die kinetische Energie (Gl. 2.2):

$$T_S = \frac{1}{(3N - 1)k_B} \sum_i^N m_i \vec{v}_i^2. \quad (2.12)$$

Die Systemtemperatur T_S lässt sich also zu jedem Zeitschritt aus den bekannten Teilchengeschwindigkeiten \vec{v}_i berechnen. Ein System mit konstanter Teilchenzahl N , Volumen V und Temperatur T nennt man NVT - bzw. kanonisches Ensemble.

Velocity scaling

Die offensichtlichste Möglichkeit, ein System zu thermostatisieren, welche sich direkt aus der obigen Gleichung 2.12 ergibt, ist die Umskalierung der Teilchengeschwindigkeiten mit dem Faktor $s_{vs} = (T/T_S)^{\frac{1}{2}}$, wobei T_S die tatsächliche und T die gewünschte Temperatur darstellen [25]. Da bei diesem sogenannten homogenen Thermostaten [29] werden alle Teilchen gleich behandelt, egal ob sie sich in der Gasphase, auf der Oberfläche eines Clusters oder in dessen Inneren befinden. Ihre Geschwindigkeit wird normalerweise in jedem Zeitschritt umskaliert [25]. Das sich hieraus ergebene Ensemble nennt man isokinetisch, da die mittlere kinetische Energie pro Teilchen konstant gehalten wird, es liefert also kein echtes NVT -Ensemble [24]. Die uniforme, umgebungsunabhängige Behandlung der Teilchen bei der Thermostatisierung birgt je nach Simulationsaufbau und System Probleme in sich. So sind homogene Thermostaten nicht zum Einsatz bei Simulationen von Partikelbildung aus der Gasphase geeignet. Da während der Bildung von Dimeren oder der Anlagerung weitere Teilchen an ein bestehendes Cluster permanent potentielle in kinetische Energie umgewandelt wird, erhitzen sich diese Teilchen. Somit steigt auch die Systemtemperatur T_S und folglich auch der Skalierungsfaktor s_{vs} . Da alle Teilchen gleich behandelt werden, wird die Geschwindigkeit eines Monomers genauso skaliert wie die eines Teilchens in oder an einem Cluster. Hier durch kommt es zu einer physikalisch unsinnigen Abkühlung der Monomere. Die rasche Abkühlung der sich neu anlagernden Teilchen führt zu einer unrealistischen Struktur der Cluster, da eine Diffusion der Teilchen zu energetisch günstigeren Positionen energetisch gehemmt wird [29, 30].

Inertgas-Thermostat

Eine Methode zur Thermostatisierung der zu betrachtenden Teilchen, ohne direkt auf deren Eigenschaften wie Geschwindigkeit oder wirkende Kräfte Einfluss zu nehmen, bietet der Inertgasthermostat [31]. Bei diesem werden

die zu untersuchenden Teilchen nur durch Stöße mit den Inertgasteilchen thermostatisiert. Diese Methode kommt nicht nur näher an die realen experimentellen Systeme, wo auch häufig der Wärmetransport durch eines im Überschuss zugesetztes Inertgas [32] realisiert wird, sondern liefert auch im Vergleich zum Experiment die besten Ergebnisse [29]. Für die Inertgasteilchen kann dann ein beliebiger Thermostat [29, 33] eingesetzt werden. Eine detaillierte Untersuchung der Eigenschaften der Inertgasthermostaten bei der Thermostatisierung von Metallclustern wurde von Westergreen *et al.* [34] durchgeführt. In dieser Arbeit wurde Argon als Inertgas eingesetzt, welches über die velocity-scaling Methode thermostatisiert wurden. Als Wechselwirkungspotential zwischen den Metall- und Edelgasatomen, sowie zwischen den Argonatomen untereinander, wurde ein Lennard-Jones-Potential (siehe Kap. 2.2.1) eingesetzt.

2.2 Potentialmodelle

Die Basis einer MD-Simulation sind die Wechselwirkungspotentiale der Teilchen, da sich die wirkenden Kräfte in den Bewegungsgleichungen aus den örtlichen Ableitungen (siehe Gl. 2.3) dieser ergeben. Die Wahl des richtigen Potentialmodells und dessen Qualität ist also von entscheidender Bedeutung für die Aussagekraft der resultierenden Ergebnisse. Wichtige Kriterien bei der Wahl des geeigneten Modells sind die folgenden:

- Die Größe des Systems,
- die Art der auftretenden Kräfte,
- der Aggregatzustand,
- die Natur der Teilchen und
- die zu ermittelnden Größen.

Bei atomaren Systemen, wie sie auch in dieser Arbeit vorliegen, sind im Allgemeinen die kinetische Energie der Atomkerne und Elektronen, die Wechselwirkung der Kerne und Elektronen untereinander, sowie die Kern-Elektron-Wechselwirkung und der Einfluss eventuell vorhandener externer Kraftfelder zu berücksichtigen. Bei der Wahl des Potentialmodells gilt es immer abzuwägen zwischen der Genauigkeit der Abbildung und dem Rechen- und somit Zeitaufwand. Ein weiterer limitierender Faktor ist die Größe des Systems, genauer die Teilchenzahl N . So benötigen *ab initio*-Rechnungen für wenige Atome sogar auf Großrechnern viele Stunden bis Wochen CPU-Zeit, was die

Anwendung dieser Methoden auf Systeme aus über tausend Teilchen aus Ressourcengründen verbietet. Dieser Aufwand ist jedoch für die hier vorliegenden Fragestellungen nicht notwendig. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung [35] lässt sich die Gesamtenergiefunktion eines Systems als Funktion von Parametern des Atomkerns ausdrücken, wobei die elektronischen Wechselwirkungen der Atome effektiv mit eingebunden werden. Die hieraus resultierenden Modelle nennt man effektive Potentialmodelle.

Der Term der potentiellen Energie E_{pot} aus Gleichung 2.1 lässt sich in verschiedene Unterterme zerlegen (Gl. 2.13). Der Term für die externen Potentiale (u_1) kann hier unberücksichtigt bleiben, da keine äußeren Kraftfelder vorliegen. Bei Systemen neutraler Atome, welche nur über schwache van-der-Waals-Kräfte wechselwirken, wie z.B. Argon [36], reicht üblicherweise ein Paarpotential (u_2) zur Beschreibung der Wechselwirkung aus. Für Systeme hoher Dichte bzw. mit starken Wechselwirkungen, wie im vorliegenden Fall die metallischen Bindungen von Rutheniumatomen, sind auch die Mehrkörperwechselwirkungen (u_3 und höhere Terme) zu berücksichtigen [25].

$$E_{\text{pot}} = \sum_i^N u_1(\vec{r}_i) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j>i}^N u_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (2.13)$$

In dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung der Argonatome untereinander und mit den Rutheniumatomen über ein effektives Paarpotential, das Lennard-Jones-Potential (LJ) beschrieben. Für die Wechselwirkung zwischen den Rutheniumatomen wurde die *embedded atom methode* (EAM) angewandt. Hierbei handelt es sich um ein effektives Mehrkörperpotential, welches semi-empirisch entwickelt wurde. Der Einsatz eines LJ-Potential verbietet sich, da dieses wichtige Eigenschaften des metallischen Festkörpers, wie z.B. die Anisotropie der elastische Konstanten, Cauchy-Beziehung u.a., nicht richtig wiedergibt.

2.2.1 Das Lennard-Jones-Potential

Bei dem in dieser Arbeit für das Trägergas Argon angewandten Lennard-Jones-12-6-Potential [37] handelt es sich um ein effektives Paarpotential. Die beiden Ziffern im Namen beziehen sich auf die Exponenten des attraktiven sowie repulsiven Terms (vergl. Gl. 2.14).

$$U_{\text{LJ}}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.14)$$

$$\epsilon_{\text{ArRu}} = \sqrt{\epsilon_{\text{Ar}} \cdot \epsilon_{\text{Ru}}}, \quad (2.15)$$

$$\sigma_{\text{ArRu}} = \frac{1}{2}(\sigma_{\text{Ar}} + \sigma_{\text{Ru}}). \quad (2.16)$$

Der langreichweitigere attraktive Term (van-der-Waals-Kräfte) ist proportional zu r^{-6} und ist bedingt durch die induzierten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zweier sich annähernder Atome. Dieser wird von einem kurzreichweitigen, zu r^{-12} proportionalen, repulsiven Term, welcher aufgrund der Pauli-Repulsion zustande kommt, bei kleinen Abständen überlagert. Diese ist bedingt dadurch, dass sich Elektronen mit gleichem Spin abstoßen, wenn ihre Orbitale überlappen [38].

Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Da in der Literatur keine LJ-Parameter für Ruthenium gegeben sind, wurden die für Eisen verwendet. Da sich dieses Potential nur auf die Interaktion mit dem Inertgas auswirkt, hat es keinen Einfluss auf die sich bildenden Strukturen und die Eigenschaften von Ruthenium. Die Kombinationsparameter für die Argon-Ruthenium-WW wurden gemäß der Mischungsregeln nach Lorentz-Berthelot (Gl. 2.15 u. 2.16) berechnet.

Tabelle 2.1: Lennard-Jones-Potentialparameter für Argon und Ruthenium.

	$\epsilon/k_{\text{B}}\text{K}$	σ/nm	
Ar	120	0,3405	[39]
Ru ¹	3000	0,43	[40]

2.2.2 Mehrkörperpotentiale für Metalle

Zur Entwicklung effektiver Mehrkörperpotentiale für Metalle, mit denen sich größere Systeme untersuchen lassen als mit den bisher üblichen *ab initio*-Methoden, ging man zu Beginn der 80er Jahre des letzten Jahrhunderts neue Wege. In die Beschreibung der interatomaren Wechselwirkung fließt nicht nur der Paarabstand, sondern auch die lokale Elektronendichte am Ort des Atoms ein.

Bei der *effective medium theory* von Nørskov und Lang betrachtet man die Bindungsenergie ΔE eines Atoms, welches in ein inhomogenes Elektronengas, z.B. die delokalisierten Elektronen eines metallischen Systems, mit der Dichte $\rho_0(\vec{r})$ eingebettet wird [41]. Das Grundkonzept besteht nun darin, den Einfluss des inhomogenen Mediums auf das Atom durch den eines effektiven

homogenen Mediums $E^{\text{hom}}(\rho)$ anzunähern. Der Beitrag zur Bindungsenergie des inhomogenen Elektronengases lässt sich so als Funktional (Gl. 2.17) der lokalen Elektronendichte am Ort eingebetteten Atoms darstellen.

$$\Delta E = E^{\text{hom}}(\rho_0(\vec{r})) \quad (2.17)$$

Der sehr ähnliche Ansatz von Stott und Zaremba [42] basiert auf dem Hohenberg-Kohn-Theorem [43], und betrachtet die Atomkerne und das zugehörige Elektronengas als eine einzige Einheit, das Quasiatom. Dies besagt, dass die Grundzustandsenergie eines Systems, bestehend aus Atomkernen und Elektronen ein Funktional der Elektronendichte im Grundzustand ist. Hieraus folgerten sie, dass sich die Energie einer Störstelle als ein Funktional des gleichen Systems ohne die Störstelle darstellen lässt. Die These, dass die Einbettungsenergie eines Quasiatoms hauptsächlich durch die Elektronendichte am Ort der Störstelle, aber auch von dessen Natur bestimmt wird, bezeichnet man als *uniform density approximation*

$$E = F_{Z,\vec{r}}(\rho_h(\vec{r})). \quad (2.18)$$

Hier bezeichnet ρ_h die Elektronendichte am Ort \vec{r} ohne die Kernladung Z der Störstelle und \mathcal{F} das zugehörige Funktional der Elektronendichte.

2.2.3 Die Embedded Atom Methode (EAM)

Basierend auf einer Verallgemeinerung des Quasiatom-Modells von Stott und Zaremba formulierten Daw und Baskes den folgenden Ausdruck für die gesamte Bindungsenergie eines Festkörpers aus N Teilchen [44]:

$$U_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^N F_i(\rho_i(\vec{r})). \quad (2.19)$$

Hier ist F_i die Einbettungsenergie (auch Einbettungsfunktion) und ρ_i ist die Elektronendichte am Ort \vec{r}_i ohne den Beitrag des einzubettenden Atoms i . Es wird also jedes Atom als Störstelle im System aller anderen Atome betrachtet. Dieser Ansatz (Gl. 2.19) lieferte aber mit den von Puska *et al.* [45] im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie berechneten Funktionen für F_i noch keine gute Beschreibung für Festkörper. Dies liegt sowohl an der groben Näherung der Störstelle, als auch an der Vernachlässigung der Wechselwirkung der Atomrümpfe. Das bisherige Modell betrachtet nur die Wechselwirkung der Elektronen untereinander als auch die der Elektronen mit den Atomrümpfen. Durch die Einführung eines repulsiven Paarpotentials Φ , welches die Abstoßung der partiell abgeschirmten Kernladungen berücksichtigt, konnte das

Modell korrigiert werden. Im Rahmen der sich hieraus ergebenden sogenannten *embedded atom method* (EAM) [44, 46] gilt für die Gesamtenergie eines Systems aus N Teilchen

$$U_{\text{EAM,ges}} = \sum_{i=1}^N F_i [\rho_{\text{h},i}(\vec{r}_i)] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \Phi_{ij}(r_{ij}). \quad (2.20)$$

Die Elektronendichte $\rho_{\text{h},i}$ am Ort \vec{r}_i des betrachteten Atoms i setzt sich additiv aus den Beiträgen der atomaren Elektronendichten ρ^{at} seiner $N - 1$ Nachbarn j zusammen.

$$\rho_{\text{h},i}(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i} \rho_j^{\text{at}}(r_{ij}). \quad (2.21)$$

$$\Phi_{ij}(r_{ij}) = \frac{Z_i(r_{ij})Z_j(r_{ij})}{r_{ij}} \quad (2.22)$$

Das repulsive Paarpotential Φ_{ij} zwischen den Atomen i und j berechnet sich nach Gleichung 2.22 aus der effektiven Rumpfladungsfunktion $Z(r)$ und dem Abstand r_{ij} der beiden Atomrümpfe. Die Kraft \vec{f}_i die auf das Atom i wirkt, ergibt sich somit zu

$$\vec{f}_i = - \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} (F'_i \rho'_j + F'_j \rho'_i + \Phi'_{ij}) \frac{\vec{r}_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|}. \quad (2.23)$$

Hier stellen F' , ρ' und Φ' die Kurzschreibweise für die Ableitungen der ungestrichenen Größen nach ihren jeweiligen Argumenten dar.

2.3 Entwicklung von EAM-Potentialen

Dieses Kapitel bietet eine Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Konzepte zur Entwicklung eines EAM-Potentials bzw. der einzelnen Potentialfunktionen. Die notwendigen Parameter oder Funktionen können prinzipiell durch *ab initio*-Methoden berechnet [47], oder durch Anpassen an *ab initio*-Daten gefittet (*force matching*) werden [48]. Aber auch bei dieser Vorgehensweise fließen mit der Kohäsionsenergie und den Gitterkonstanten immer noch mindestens zwei Messwerte ein. Der größte Teil der publizierten Potentiale sind semi-empirischer Natur und werden durch Anpassung der Potentialparameter an experimentelle Daten gewonnen.

2.3.1 Elektronendichte

Die Berechnung der atomaren Elektronendichten $\rho^{\text{at}}(r_i)$ (vergl. Gl. 2.21) basiert bei vielen Modellen, wie auch schon bei Daw und Baskes [44], auf den Wellenfunktionen Ψ der Valenzelektronen freier Atome. Diese werden nach der Hartree-Fock-Methode näherungsweise als antisymmetrische Produkte von Einelektronen-Wellenfunktionen beschrieben und analytisch als Linearkombination von Basisfunktionen ausgedrückt. Da das Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\Psi|^2$ nach Born als Wahrscheinlichkeitsdichte interpretiert werden kann und unter der Annahme, dass sich diese für die einzelnen Valenzelektronen additiv verhält, erhält man den folgenden Ausdruck für die Elektronendichtefunktion eines Atoms:

$$\rho_{\text{at}}(r) = \sum_k N_k |\Psi_k(r)|^2. \quad (2.24)$$

Hier steht Ψ_k für die Wellenfunktionen des k -ten Valenzorbitals und N_k für die Anzahl der Elektronen in diesem.

In der Regel, wie auch in dieser Arbeit, wird an den so gewonnene analytische Ausdruck für ρ^{at} , im für die Teilchenwechselwirkung relevanten Abstand, eine Exponentialfunktion angepasst [49]. In einigen Arbeiten [50, 51, 28] wird direkt eine empirische Funktion für die Elektronendichte an experimentelle Daten angepasst. In wenigen Ausnahmen kommen auch andere theoretische Modelle zur Berechnung der atomaren Elektronendichte zum Einsatz, wie z.B. die Thomas-Fermi-Abschirmungsfunktion [52].

2.3.2 Die repulsive Paarwechselwirkung

Das repulsive Paarpotential $\Phi_{ij}(r_{ij})$ wird zumeist [53, 54, 20] über Gleichung 2.22 mit Hilfe der effektiven Rumpfladungen $Z(r_{ij})$ modelliert, wie von Daw und Baskes [44] vorgeschlagen.

Würde man die repulsive elektrostatische Wechselwirkung der Rumpfe einfach als Coulomb-Wechselwirkung zweier Punktladungen Q beschreiben, so ergebe sich für das resultierende Potential Φ_{coul} die folgende in Gl. 2.25 gegebene Proportionalität.

$$\Phi_{\text{coul}}(r_{ij}) \sim \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} \quad (2.25)$$

Die Punktladung Q entspricht der Ladung des Rumpfes $Q \equiv Z_0$, und r ist der Abstand. Da dieses Potential sich nur einfach reziprok zum Abstand verhält, würde dies zu einer lang reichweitigen Wechselwirkung führen, welche

nicht mit einem realistischen Cutoff-Radius vereinbaren lässt bzw. aufwendige Korrekturen erfordert [25]. Auch wäre hier der abschirmende Einfluss der Valenzelektronen vernachlässigt.

Daher bedient man sich des Modells der effektiven Rumpfladungen $Q \equiv Z_{\text{eff}}(r)$. Hier erfährt die Ladung des Rumpfes, welche vereinfacht als Punktladung angenommen wird, eine Abschirmung durch die Valenzelektronen. Dies führt zu einer deutlich schnelleren Konvergenz des (resultierenden Potentials $\phi(r)$) (Gl.2.26).

$$\phi(r_{ij}) \sim \frac{Z_{\text{eff},i}(r_{ij})Z_{\text{eff},j}(r_{ij})}{r_{ij}} \quad (2.26)$$

In anderen Arbeiten wird dieses Paarpotential direkt in Form einer exponentiellen [50, 19, 16] oder einer polynomischen Funktion [52, 49] an experimentelle Daten angepasst. Seltener werden andere Paarpotential Modelle, wie zum Beispiel das Morse-Potential [28], verwendet.

2.3.3 Die effektive Rumpfladung

Der Verlauf der Funktion der effektiven Rumpfladung $Z(r)$ wird in sämtlichen Modellen, abgesehen von der *force-matching*-Methode [55], die diese nutzen, über die Anpassung an experimentelle Daten ermittelt. Sie unterscheiden sich prinzipiell nur in ihrer Form. Häufig findet man hier die Anwendung von Stützstellen und kubischen Splines [44, 53] oder Exponentialfunktionen [54, 56] zur Beschreibung der Abstandsabhängigkeit der Rumpfladung.

2.3.4 Die Einbettungsfunktion

Die Entwicklung der Einbettungsfunktion $F(\rho)$ stellt die größte Herausforderung dar. Puska *et al.* berechneten über die Dichtefunktionaltheorie die Einbettungsenergie als Funktional der Elektronendichte für die Elemente Wasserstoff bis Argon [45]. Hier zeigte sich (siehe Abb. 2.4), dass es zwei Kategorien von Kurven gibt. Bei den Edelgasen zeigte sich eine rein lineare Abhängigkeit, wohingegen alle anderen Elemente ein Minimum bei geringen und erst bei hohen Elektronendichten einen linearen Verlauf aufweisen. Wird die Elektronendichtefunktion wie in Gleichung 2.21 durch eine Superposition atomarer Elektronendichten beschrieben, so bedeutet eine lineare Abhängigkeit der Einbettungsenergie, dass sich die Wechselwirkung in diesem Bereich ebenfalls paarweise additiv verhält. Daher lassen sich Edelgase in guter Näherung durch ein effektives Paarpotential beschreiben und andere Elemente nicht. Die Einbettungsfunktion sollte also den folgenden Einschränkungen genügen [44]:

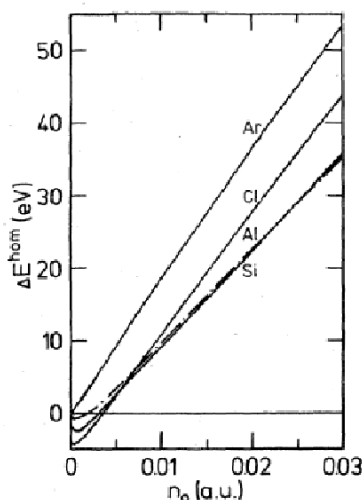


Abbildung 2.4: Einbettungsfunktionen $\Delta E^{\text{hom}}(n_0)$ für Ar, Al, Si und Cl. Die Elektronendichte ist hier in atomaren Einheiten (a.u.: atomic units) angegeben (a_B^{-3} , a_B : Bohrscher Radius)[45].

- Sie hat maximal ein Minimum,
- weist einen linearen Verlauf bei hohen Dichten auf $\rightarrow F''(\rho > \rho_{\text{max}}) = 0$
- und verschwindet bei einer Elektronendichte von Null $\rightarrow F(0) = 0$,
- ebenso wie ihre erste Ableitung $\rightarrow F'(0) = 0$.

Die letzte Einschränkung, $F'(0) = 0$, ergibt sich nicht aus der Arbeit von Puska *et al.* (vergl. Abb.2.4), sondern aus der Stetigkeitsbedingung für die Kräfte. Da der Beitrag der Einbettungsenergie zur wirkenden Kraft proportional zu F' ist (Gl. 2.23), würde ein abweichender Wert zu einer plötzlichen Beschleunigung der Teilchen führen, sobald diese die Elektronendichte eines anderen Teilchens spüren. Der Wert am Minimum hängt mit der Stärke der Bindungsenergie bzw. der Kohäsionsenergie E_c zusammen und die Krümmung am Minimum mit den elastischen Konstanten [44]. Über die Eigenschaften des Festkörpers im Gleichgewicht lassen sich also Informationen über die Einbettungsfunktion gewinnen. Bei EAM-Potentialen, die rein zur Darstellung von Festkörpern in der Nähe des mechanischen Gleichgewichts eingesetzt werden, ist eine sogenannte harmonische Reihenentwicklung (vergl. Gl. 3.18) ausreichend [50]. Weitere Informationen über den Verlauf der Einbettungsfunktion, außerhalb des mechanischen Gleichgewichts, können indirekt über die Gleichung 3.19a von Rose *et al.* [57] gewonnen werden. Hierbei

handelt es sich um eine universelle Zustandsgleichung für Metalle, welche empirisch einen Zusammenhang zwischen Längenskalen, z.B. Gitterkonstanten oder Bindungslängen, im metallischen Festkörper und energetischen Eigenschaften wie die Kohäsionsenergie beschreibt. In der überwiegenden Zahl der Arbeiten wird die Einbettungsfunktion durch Anpassung an diese Funktion gebildet. Da es problematisch ist einen analytischen Ausdruck zu finden der den Verlauf dieser Funktion hinreichend genau beschreiben kann und den zuvor genannten Randbedingungen genügt, werden häufig kubische Splines [44, 53] angewandt. Es werden aber auch andere Formen wie zum Beispiel Wurzel- [19], Exponential- [20] oder logarithmische Funktionen [16] verwendet.

2.4 Software & Hardware

2.4.1 Software

Im Verlaufe der Durchführung dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von Programmen eingesetzt bzw. entwickelt. Die Berechnung der Elektronendichtefunktion (Gl. 3.1) und dessen Integral (Gl. 3.4) wurde unter Verwendung des Computer-Algebra-System (CAS) Maple [58] durchgeführt. Für den Fit der Exponentialfunktionen (Gl. 3.3, 3.5) wurde das Regressions-Tool von `grace` [59] verwendet.

Die Programme zur Berechnung von Wertetabellen, bzw. der statischen Simulationen (ideales Kristallgitter) wurden in der Scriptsprache PHP [60] implementiert und mit dem PHP 4.4.2 (cli) interpretiert.

Die generischen Optimierungen zur Bestimmung von $F'(\rho_e)$ und $F''(\rho_e)$ wurden mit dem Programm GenOpt 2.0.0 [61, 62, 63] durchgeführt.

Die molekulardynamischen Simulationen wurden mit dem Softwarepaket `cluster`, basierend auf der Arbeit von Woncjak [39] und stark erweitert, z.B. durch die EAM-Funktionalität u.v.a., von Lümmer [33] durchgeführt. Bei `cluster` handelt es sich um ein MD-Paket, welches aus dem Hauptprogramm zur Durchführung von MD-Simulationen als auch Unterprogrammen zur Auswertung der von den Simulationsläufen generierten Daten besteht. Es wurde in Fortran77 implementiert und unter Red Hat Linux bzw. Ubuntu Linux mit dem GNU g77-Compiler (GCC 3.4.6) [64], Teil der GNU Compiler Collection, übersetzt.

2.4.2 Hardware

Die statischen Simulationen sowie die Fitprozeduren wurden auf drei (*ubuntu*, *eos* und *turtle*) Ubuntu Linux PC's durchgeführt. Die MD-Simulationen wurden auf einem Sun Opteron Cluster (*clio*) [65] mit 128 Nodes mit Dualcore-CPU's massiv parallel durchgeführt, d.h. pro Node wurde jeweils ein eigenständiger Simulationslauf durchgeführt.

Tabelle 2.2: Übersicht über die verwendete Hardware

Name	CPU (Anzahl/Typ)	RAM
<i>ubuntu</i>	1/AMD Sempron 2200+	256 MB
<i>eos</i>	1/AMD Athlon 1600	256 MB
<i>turtle</i>	1/Intel Pentium III 1100	256 MB
<i>clio</i>	128*2/AMD Opteron	129*4 GB

Kapitel 3

Durchführung & Ergebnisse

3.1 Existierende Potentiale für Ruthenium

Vergleicht man die in der Literatur vorhandene Anzahl von EAM-Potentiale für hcp- mit denen für fcc- und bcc-Metalle, so stellt man schnell fest, dass die hcp-Potentiale deutlich unterrepräsentiert sind. Die Anwendung von EAM-Potentiale auf hcp-Metalle führt aufgrund der fehlenden Zentrosymmetrie zu deutlich größeren Problemen als bei Metallen mit kubischer Symmetrie [19]. In der Literatur findet man nur wenig zu Ruthenium-Potentiale im Allgemeinen, sowie deren Anwendung. Im Bereich der *ab initio*-Methoden findet man ein sogenanntes Pseudopotential [21], sowie eine Anwendung des *tight-binding*-Modells [18]. Empirische Modelle sind mit einem Finnis-Sinclair- [66] und drei EAM-Potentiale [20, 16, 19], auf die nun im Einzelnen eingegangen wird, vertreten.

Das Potential von Chen *et al.* [19] eignet sich aufgrund seines Aufbaus nur zur Simulation von festen, geordneten kristallinen Phasen. Es werden hier zwei verschiedene Potentiale für das Ruthenium angesetzt, je nach dem ob sich das Atom in der A- oder B-Schicht (siehe Abb. 3.1) befindet. Da in der Gas- bzw. flüssigen Phase den Atomen keine Identität bezüglich der Schichten zuzuordnen ist, ist es für Simulationen dieser Aggregatzustände nicht geeignet und kommt aufgrund dessen hier nicht zum Einsatz.

Das von Blum *et al.* [20] beschriebene Potential wies starke Diskrepanzen bezüglich experimenteller und simulierter Werte auf. Auch ließen sich die experimentellen Daten mit den angegebenen Fitparametern und Gleichungen nicht reproduzieren.

Das Molekulardynamik Softwarepaket XMD [67] beinhaltet ein EAM-Potential für Ruthenium, welches laut Referenz auf einem Proceeding von Rifkin *et al.* [16] basiert. Die Stützstellentabellen der Parameterdatei ließen sich nicht mit

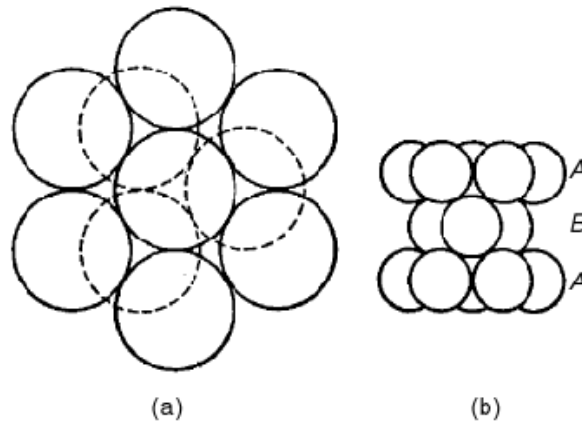


Abbildung 3.1: Darstellung der hcp-Struktur: (a) Aufsicht entlang der c -Achse, (b) Seitenansicht der Schichten.

den Fitparametern der Publikation reproduzieren. Nach einer schriftlichen Anfrage an ein Arbeitsgruppen-Mitglied (C.S. Becquart) wurden Druckfehler in der Publikation eingeräumt - die korrekten Fitparameter wurden aber nicht mitgeteilt. Der Versuch, die Fitfunktionen an die Stützstellen aus der Parameterdatei anzupassen, um so die Parameter zu gewinnen, schlug fehl, sodass wohl berechtigter Zweifel besteht inwieweit diese Datei aus der angegebenen Referenz generiert wurde.

Aufgrund dieser Inkonsistenzen konnten diese beiden Potentiale nicht verwendet werden.

3.2 Das neue Ruthenium EAM-Potential

In diesem Kapitel wird im Detail die Vorgehensweise bei der Entwicklung des EAM-Potentials für Ruthenium dokumentiert. Auf die einzelnen Potentialterme, wie die Elektronendichteverteilung, die repulsive Paarwechselwirkung und die Einbettungsfunktion, wird jeweils gesondert eingegangen und deren Herleitung bzw. Berechnung erläutert. Die hier gewählte Methode basiert auf der Arbeit von Johnson *et al.* [50], in der EAM-Potentiale für die hcp-Metalle Magnesium, Titan und Zirkonium entwickelt wurden. Da diese Methode zu unrealistischen effektiven Kernladungen, und zur falschen Wiedergabe der Cauchy-Relation führt, wurden hinsichtlich der Paarwechselwirkung und der Herleitung der Einbettungsfunktion, sowie deren Darstellung, einige Modifikationen vorgenommen.

3.2.1 Die Elektronendichte

Die Berechnung der Elektronendichteverteilung der Atome basiert auf der Basis der Wellenfunktionen Ψ der Valenzelektronen freier Atome (vergl. Kap. 2.3.1). Im Fall von Ruthenium ergibt sich somit für die atomare Elektronendichteverteilung:

$$\rho_{\text{at}}(r) = N_s |\Psi_{5s}|^2 + (N_v - N_s) |\Psi_{4d}|^2 \quad (3.1)$$

Hier steht Ψ_{5s} bzw. Ψ_{4d} für die Wellenfunktionen der 5s- bzw. 4d- Valenzelektronen und N_v für deren Gesamtzahl. Der Parameter N_s berücksichtigt den s-Orbital Anteil an der Gesamtvalenzelektronendichte.

Im vorliegenden Fall von Ruthenium zum Beispiel liegen die drei diskreten Elektronenkonfigurationen $5s^0 4d^8$, $5s^1 4d^7$ und $5s^2 4d^6$ für das freie Atom energetisch sehr dicht [68] beieinander, sodass nicht eindeutig entschieden werden kann, welche Konfiguration im Festkörper vorliegt. Von Daw und Baskes [44] wurde hier der Parameter N_s eingeführt, dessen genaue Herleitung nicht ersichtlich ist. Die Wahl der Größe des Parameters N_s , welcher quasi den s-Charakter der Gesamtvalenzelektronenfunktion wiedergibt, wirkt sich stark auf die Form und die Größe des Potentials aus, wie später noch eingehender gezeigt wird.

In der nachfolgenden Tabelle 3.1 sind die verwendeten Basissätze für die 5s- und 4d-Elektronen von Ruthenium aufgeführt. Zur Berechnung der Wellenfunktionen Ψ_{5s}, Ψ_{4d} wurde Gl. 3.2 zur Hartree-Fock genäherten Darstellung von Wellenfunktionen freier Atome von Clementi und Roetti [69] verwendet.

Zur Berechnung der Wellenfunktionen Ψ_{5s}, Ψ_{4d} wurde Gl. 3.2 zur Darstellung von Wellenfunktionen freier Atome von Clementi und Roetti [69] verwendet.

$$\Psi(r) = \sum_i \frac{C_i (2\xi_i)^{(n_i + \frac{1}{2})}}{(4\pi(2n_i)!)^{\frac{1}{2}}} r^{n_i-1} e^{-\xi_i r}. \quad (3.2)$$

In Abb. 3.2b sind die Betragsquadrate $|\Psi_x|^2$ als Funktion des Abstands r für die $x=5s, 4d$ dargestellt. Man erkennt deutlich die Dominanz des s-Orbitals bei größeren Abständen.

Da die vorliegende analytische Form zu rechenintensiv für die folgenden Fitprozeduren ist, wird die Elektronendichte näherungsweise durch eine exponentielle Fitfunktion $f(r)$ beschrieben [50].

$$f(r) = f_e e^{-\beta(r/r_e-1)} \quad (3.3)$$

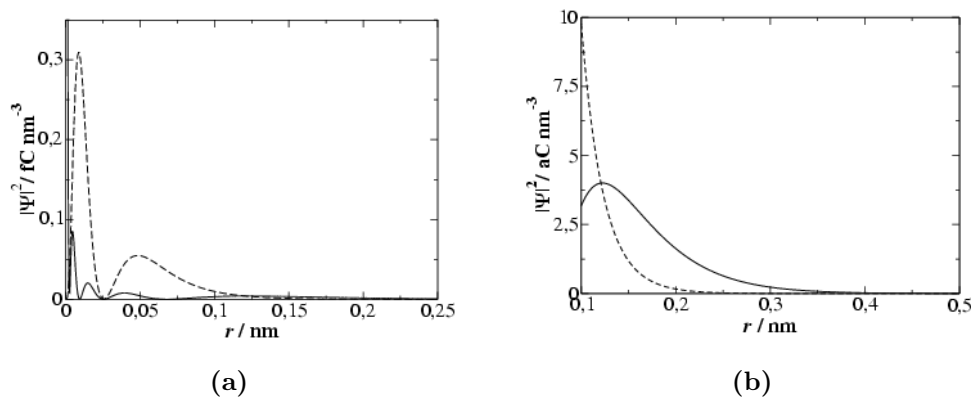


Abbildung 3.2: Darstellung des Betragsquadrats von Gl. 3.2 für das 5s- (durchgezogene Linie) und 4d-Orbital (gepunktete L.) von Ruthenium.

3.2.2 Die effektive Rumpfladung

Abweichend vom Entwicklungskonzept von Johnson *et al.* [50] wird hier für die repulsive Paarwechselwirkung das Modell der effektiven Rumpfladungen (vergl. Gl. 2.26) eingesetzt [44]. Abweichend von der üblichen Darstellung der effektiven Rumpfladung $Z_{\text{eff}}(r)$ durch kubische Splines (vergl. Kap 2.3.3) wird hier ein neues Modell entwickelt.

Das Modell der Abschirmung des Rumpfes durch die integrale Elektronendichte, ermöglicht die Berechnung der effektiven Rumpfladung aus der zuvor (Kap. 3.2.1) errechneten Elektronendichtefunktion eines Atoms $\rho^{\text{at}}(r)$. Unter der Annahme, dass sich der Rumpf wie eine Punktladung $Z_0 = 8$ verhält, welcher von den Valenzelektronen abgeschirmt wird, ergibt sich die effektive Rumpfladung im Abstand r zum Rumpf aus der Differenz der Rumpfladung und der Ladungsmenge der Valenzelektronen, welche sich im Kugelvolumen mit dem Radius r um den Rumpf befinden. Diese Differenz ist in Gl. 3.4 wiedergegeben.

$$Z_{\text{eff}}(r) = Z_0 - \int_0^r \rho^{\text{at}}(r) 4\pi r^2 dr \quad (3.4)$$

Da der analytische Ausdruck für das Integral sehr rechenaufwendig ist, wird auch diese Funktion durch eine Exponentialfunktion (Gl. 3.5) dargestellt.

$$Z(r) = Z_e e^{-\alpha(r/r_e - 1)} \quad (3.5)$$

3.2.3 Die Einbettungsfunktion

Die Einbettungsfunktion $F(\rho)$, welche die Mehrkörperwechselwirkung beinhaltet, wird nicht über *ab initio*-Methoden gewonnen. Diese erschließt sich durch Anpassung von Funktionsparametern an experimentelle Werte. Die hier gewählte Vorgehensweise basiert auf dem Schemata von Folies *et al.* [54], welches auch von Johnson [50] eingesetzt wurde.

Festkörper im mechanischem Gleichgewicht

Durch Anpassung an Festkörpereigenschaften, genauer die Kohäsionsenergie E_c und die Elastizitätskonstanten C_{ijkl} lassen sich die Eigenschaften der Einbettungsfunktion F bei der Gleichgewichtselektronendichte ρ_e bestimmen.

Die Kohäsionsenergie E_c lässt sich nach Daw [70] im EAM-Potential Modell durch Gl. 3.6a beschreiben. Durch Einsetzen der experimentell ermittelten Kohäsionsenergie und der in Kap. 3.2.2 bestimmten Paarwechselwirkung ist so der Funktionswert der Einbettungsenergie bei ρ_e direkt (Gl. 3.6b) zugänglich.

$$-E_c = F(\rho_e) + \frac{1}{2} \sum_m \phi(r_e^m) \quad (3.6a)$$

$$\Leftrightarrow F(\rho_e) = -E_c - \frac{1}{2} \sum_m \phi(r_e^m) \quad (3.6b)$$

$$(3.6c)$$

Nach Johnson [71] gilt für eine gleichförmige infinitesimale Deformation ($\epsilon_{ij}, \epsilon_{kl}$) eines idealen Kristalls aus dem Gleichgewicht, der in Gl 3.7 beschriebene Zusammenhang zwischen den oben aufgeführten experimentell zugänglichen Messgrößen (E_c, C_{ijkl}) und den EAM-Parametern bzw. Funktionen.

$$E = A + A_{ij}E_{ij} + \frac{1}{2}A_{ijkl} + \dots \quad (3.7a)$$

$$A = F(\rho_e) + \frac{1}{2} \sum_m \phi(r_e^m) \quad (3.7b)$$

$$A_{ij} = F'(\rho_e) \sum_m \frac{r_{e,i}^m r_{e,j}^m}{r_e^m} f'(r_e^m) + \frac{1}{2} \sum_m \frac{r_{e,i}^m r_{e,j}^m}{r_e^m} \phi'(r_e^m) \quad (3.7c)$$

$$\begin{aligned} A_{ijkl} = & F''(\rho_e) \sum_m \frac{r_{e,i}^m r_{e,j}^m}{r_e^m} f'(r_e^m) \sum_m \frac{r_{e,k}^m r_{e,l}^m}{r_e^m} f'(r_e^m) + \\ & F'(\rho_e) \sum_m \left[\frac{r_{e,i}^m r_{e,j}^m r_{e,k}^m r_{e,l}^m}{(r_e^m)^2} \left(f''(r_e^m) - \frac{f'(r_e^m)}{r_e^m} \right) + \delta_{ik} \frac{r_{e,j}^m r_{e,l}^m}{r_e^m} f'(r_e^m) \right] + \\ & \frac{1}{2} \sum_m \left[\frac{r_{e,i}^m r_{e,j}^m r_{e,k}^m r_{e,l}^m}{(r_e^m)^2} \left(\phi''(r_e^m) - \frac{\phi'(r_e^m)}{r_e^m} \right) + \delta_{ik} \frac{r_{e,j}^m r_{e,l}^m}{r_e^m} \phi'(r_e^m) \right] \end{aligned} \quad (3.7d)$$

$$\rho_e = \sum_m f(r_e^m) \quad (3.8)$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{wenn } i = j \\ 0 & \text{wenn } i \neq j \end{cases} \quad (3.9)$$

Hier ist r_e^m der Gleichgewichtsabstand vom betrachteten Teilchen zum m ten Nachbarn, $r_{e,i}^m$ ist die i te kartesische Komponente $i \in \{x, y, z\}$ von r_e^m und δ_{ij} ist das Kronecker-Delta.

Nach der klassischen Elastizitätstheorie der Kontinuumsmechanik [38] gilt:

$$E = -E_c + \frac{1}{2} \Omega_e C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} + \dots \quad (3.10)$$

Durch Vergleich von Gl. 3.10 mit Gl. 3.7d erhält man die folgenden Zusammenhänge:

$$A = -E_c, \quad (3.11)$$

$$A_{ij} = 0, \quad (3.12)$$

$$\text{und } A_{ijkl} = \Omega_e C_{ijkl}. \quad (3.13)$$

Unter Verwendung von Gl. 3.7d und Gl. 3.13 lassen sich nun $F'(\rho_e)$ und $F''(\rho_e)$ durch Fit an die empirisch ermittelten Elastizitätskonstanten C_{ijkl} anpassen. Es sei darauf hingewiesen, dass im weiteren Verlauf die Elastizitätskonstanten in der Voigt-Notation verwendet werden. Hierbei werden je zwei Indizes i, j und k, l zu einem vereinigt. Hierfür gelten die folgenden Vereinbarungen: $xx = 1$, $yy = 2$, $zz = 3$, $yz = zy = 4$, $zx = xz = 5$ und $xy = yx = 6$. Auch gilt $C_{uv} = C_{vu}$, so dass sich unter Berücksichtigung der Symmetrie für ein hexagonales Kristallsystem noch fünf unabhängige Elastizitätskonstanten (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} und C_{55}) ergeben.

Cauchy-Beziehung

Das hier angewandte Modell ist, im Gegensatz zum LJ-Potential, dazu fähig auch die Cauchy-Beziehung C' zu reproduzieren. Im hexagonalen Fall gilt hierfür:

$$C' = C_{12} - C_{66} \quad (3.14)$$

$$\text{mit } C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2. \quad (3.15)$$

Die Relevanz der Reproduzierbarkeit der Cauchy-Beziehung in verschiedenen Potentialmodellen für hcp-Metalle wurde von Igarashi *et al.* [66] untersucht. Für das hier zu entwickelnde EAM-Potential gilt demnach:

$$C' = -\frac{1}{\Omega_e} F''(\rho_e) \Lambda_{xx}^2 \quad (3.16)$$

$$\text{mit } \Lambda_{xx} = \sum_m \frac{(r_{e,x}^m)^2}{r_e^m} \phi'(r_e^m). \quad (3.17)$$

Aus Gl. 3.16 ist leicht zu ersehen, dass bei einer positiven Cauchy-Beziehung ($C' > 0$) die zweite Ableitung der Einbettungsfunktion negativ ($F''(\rho_e) < 0$) werden muss, um das Verhältnis richtig wiederzugeben.

Außerhalb des Gleichgewichtsabstands

Die bisher ermittelten Informationen zur Einbettungsfunktion beziehen sich nur auf den idealen Festkörper im Gleichgewicht, auf die Gleichgewichtselektronendichte (Gl. 3.8). Eine einfache Möglichkeit zur Darstellung der Einbettungsfunktion ist der harmonische Ansatz von Gl. 3.18, welcher allerdings

nur für Elektronendichten mit einer Abweichung von maximal $\pm 10\%$ der Gleichgewichtselektronendichte ρ_e ausreichend [50] genau ist.

$$F(\rho) = F(\rho_e) + F'(\rho_e)(\rho - \rho_e) + \frac{1}{2}F''(\rho_e)(\rho - \rho_e)^2 \quad (3.18)$$

Die notwendigen Informationen über den Verlauf der Einbettungsfunktion außerhalb des mechanischen Gleichgewichts erhalten wir aus der Arbeit von Rose *et al.* [57], in welcher über die Zustandsfunktion Gl. 3.19 ein Zusammenhang zwischen der Kohäsionsenergie und der Abweichung der Abstandsverhältnisse bzw. der Gitterkonstante vom Gleichgewichtszustand dargestellt wird. Gleichung 3.19 beschreibt also die Expansion eines Kristallgitters bei konstantem Verhältnis der Gitterkonstanten ($c/a = \text{konst.}$).

$$E_c(a^*) = -E_c + (1 + a^*)e^{-a^*} \quad (3.19a)$$

$$\text{mit } a^* = \frac{\frac{a}{a_0} - 1}{\sqrt{\frac{-E_c}{9B\Omega_e}}} \quad (3.19b)$$

Durch Einsetzen von Gl. 3.19a in Gl. 3.6a und Umformung erhält man Gl. 3.20, welche den Verlauf der Einbettungsenergie auch außerhalb des Gleichgewichts beschreibt.

$$F_{\text{Rose}}(\rho) = E_c - (1 + a^*)e^{-a^*} - \frac{1}{2} \sum_m \phi(r^m) \quad (3.20)$$

Die Gesamtfunktion

Die mechanischen Stabilitätsbedingungen liefern die Informationen für Elektronendichten in der Nähe des Gleichgewichts ($\rho \approx \rho_e$). Über die Zustandsgleichung von Rose *et al.* beziehen wir die Information für größere Elektronendichten ($\rho > \rho_e$), und für eine Elektronendichte von Null muss auch die Einbettungsenergie verschwinden ($F(0) = 0$). In vielen vorhergegangenen Arbeiten wurde die Einbettungsfunktion über Stützstellen und kubische Splines beschrieben. In dieser Arbeit wird diese über die folgenden drei Teilfunktionen beschrieben:

$$F(\rho) = \begin{cases} 0 & \geq \rho < \rho_e & : & \rho(F_{a0} + F_{a1}(\rho - \rho_e) + F_{a2}(\rho - \rho_e)^2) \\ \rho_e & \geq \rho \leq \rho_{\text{max}} & : & F_{b0} + F_{b1}(\rho - \rho_e) + \frac{1}{2}F_{b2}(\rho - \rho_e)^2 + F_{b3}(\rho - \rho_e)^3 \\ \rho_{\text{max}} & < \rho & : & F(\rho_{\text{max}}) + F_{c0}(\rho - \rho_{\text{max}}) \end{cases} \quad (3.21)$$

mit:

$$F_{a0} = \frac{F(\rho_e)}{\rho_e} \quad (3.22a)$$

$$F_{a1} = \frac{F'(\rho_e)\rho_e - F(\rho_e)}{\rho_e^2} \quad (3.22b)$$

$$F_{a2} = \frac{F''(\rho_e)\rho_e^2 - 2F'(\rho_e)\rho_e + 2F(\rho_e)}{3\rho_e^3} \quad (3.22c)$$

$$F_{b0} = F(\rho_e) \quad (3.22d)$$

$$F_{b1} = F'(\rho_e) \quad (3.22e)$$

$$F_{b2} = \frac{1}{2}F''(\rho_e) \quad (3.22f)$$

und F_{b3} ist ein Fitparameter, der durch Anpassen an F'_{Rose} (siehe Kap. 3.3.3, 3. Abschnitt) ermittelt wird. Diese Funktion erfüllt die obigen Kriterien und verhält sich in der ersten und zweiten Ableitung stetig.

3.3 Die Fitprozedur

In diesem Kapitel wird die Vorgehensweise beim Fitting der Potentialparameter im Detail erläutert. Die verwendete Software und Hardware ist in Kapitel 2.4 beschrieben. In die Fitprozeduren gehen die in der nachfolgenden Tabelle 3.2 aufgeführten Literaturwerte ein.

3.3.1 Die Elektronendichte

Zum Anpassen der Parameter f_e und β der Elektronendichtefunktion von Gleichung 3.3 wird für verschiedene Werte von N_s die atomare Elektronendichtefunktion $\rho_{\text{at}}(r)$ mit Gleichung 3.1 berechnet. Im Bereich zwischen dem letzten Wendepunkt dieser Funktion und 0.5 nm wurden Stützstellen angelegt und an diese die Elektronendichtefunktion nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst. Durch die Wahl des Anpassungsbereichs ist gewährleistet, dass die so angepasste Funktion die *ab initio* berechnete Elektronendichte im typischen Wechselwirkungsabstand möglichst genau wiedergibt und bei kleineren Abständen nicht zu schwach steigt.

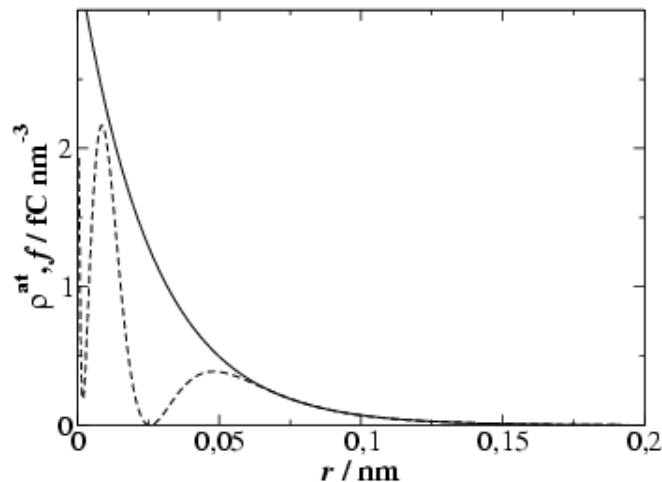


Abbildung 3.3: Fitfunktion $f(r)$ (Gl. 3.3) (durchgezogene Linie) und berechnete Elektronendichte $\rho^{\text{at}}(r)$ (Gl. 3.1) (gestrichelte L.) exemplarisch für $N_s=1$.

Innerhalb des untersuchten N_s -Bereiches bilden diese $f(r, N_s)$ -Fitfunktionen eine Schar, dessen Scharparameter f_e und β sich in guter Näherung als quadratische Funktionen von N_s beschreiben lassen. Diese Funktionen

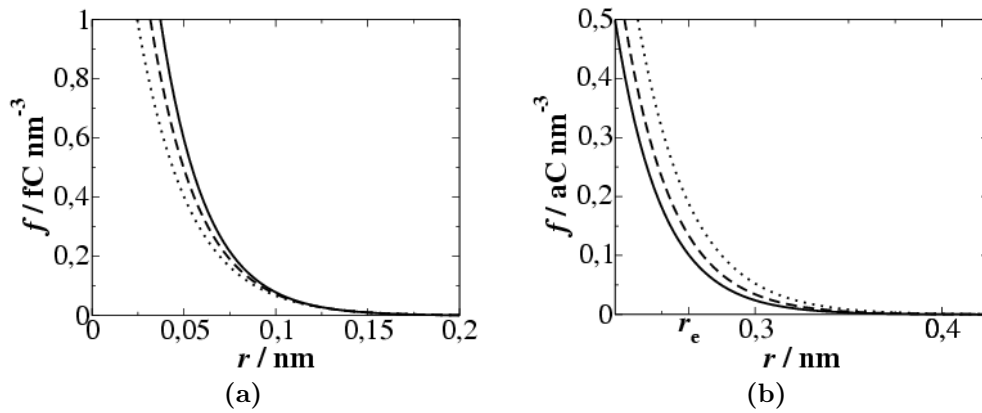
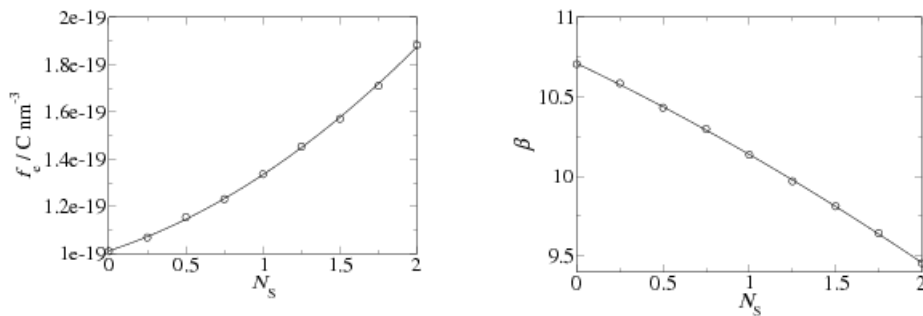


Abbildung 3.4: Vergleich der Fitfunktion $f(r)$ für $N_s = 0$ (—), 1 (--) und 2 (···).

(Gl. 3.23) werden ebenfalls nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ermittelt zur Untersuchung der Abhängigkeit des Potentials von s-Charakter, also dem N_s -Wert. Somit lässt sich also die Elektronendichtefunktion als Funktion des s-Charakters beschreiben.



(a) \circ : gefiteter f_e -Wert (Tab. 3.3),
—: Fitfunktion (Gl. 3.23a)

(b) \circ : gefiteter β -Wert (Tab. 3.3),
—: Fitfunktion (Gl. 3.23b)

Abbildung 3.5: Abhängigkeit der Fitparameter f_e und β vom s-Charakter N_s .

$$\frac{f_e(N_s)}{10^{-19} \text{C nm}^{-3}} \approx 1.0116799 + 0.2132673 N_s + 0.1093309 N_s^2 \quad (3.23a)$$

$$\beta(N_s) \approx 10.711 - 0.51895 N_s - 0.05413 N_s^2 \quad (3.23b)$$

3.3.2 Die effektive Rumpfladung

Die Prozedur hier ist vom Schema her mit der für die Elektronendichtefunktion aus dem vorherigen Abschnitt identisch. Die effektive Rumpfladung $Z_{\text{eff}}(r)$ wird numerisch nach Gleichung 3.4 berechnet und an diese wird die Fitfunktion (Gl. 3.5) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst. Der Bereich der Anpassung wird nach den gleichen Kriterien gewählt, wie in Kapitel 3.3.1. Da diese Funktion von der Elektronendichtefunktion abgeleitet wurde, sind auch hier die Fitparameter Z_e und α als Scharparameter in Abhängigkeit (Gl. 3.24) des s-Charakters zu betrachten.

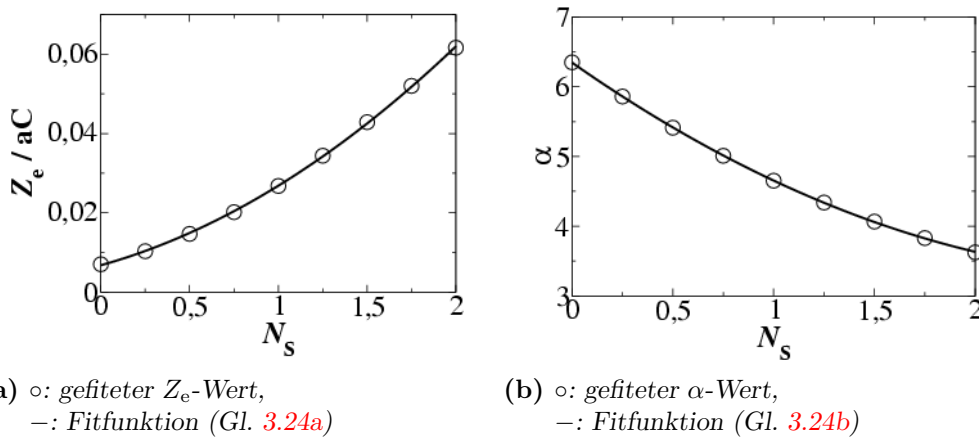


Abbildung 3.6: Abhängigkeit der Fitparameter Z_e und α (Tab. 3.4) vom s-Charakter N_s .

$$\frac{Z_e(N_s)}{10^{-21}\text{C}} \approx 6.782013 + 12.531583N_s + 7.5361574N_s^2 \quad (3.24a)$$

$$\alpha(N_s) \approx 6.346 - 2.0267N_s + 0.33474N_s^2 \quad (3.24b)$$

3.3.3 Die Einbettungsfunktion

Berechnung von $F(\rho_e)$

Der Funktionswert der Einbettungsfunktion bei Gleichgewichtselektronendichte $F(\rho_e)$ ist bei bekanntem Paarpotential $\phi(r)$ und Kohäsionsenergie E_c direkt durch Umstellung von Gleichung 3.6a zugänglich (siehe Gl. 4.3). Hierzu wird in einem Programm ein kugelförmiger Ausschnitt mit dem Radius r_c eines idealen Ruthenium Gitters mit dem Atom i im Mittelpunkt erstellt

und die repulsiven Paarpotentiale aller in dieser Kugel beinhalteten Atome j mit dem zentralen Atom i aufsummiert. Ebenso (siehe Gl. 3.26) lässt sich die Gleichgewichtselektronendichte ρ_e bestimmen.

$$F(\rho_e) = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi(r_{e,ij}) + E_c \quad (3.25)$$

$$\rho_e = \sum_{j \neq i} f(r_{e,ij}) \quad (3.26)$$

Diese starre Festsetzung des Parameters durch Berechnung verringert zwar den Freiheitsgrad der anschließenden Optimierungen, allerdings zu Gunsten der Qualität einer energetischen Eigenschaft des Potentials, der Kohäsionsenergie.

Generische Optimierung von $F'(\rho_e)$ und $F''(\rho_e)$

Die Werte der ersten und zweiten Ableitung der Einbettungsfunktion bei Gleichgewichtselektronendichte, $F'(\rho_e)$ und $F''(\rho_e)$ werden durch Anpassen von Gleichung 3.13 an die Literaturwerte der elastischen Konstanten, des Kompressions- sowie des Schermoduls gewonnen.

Hierbei handelt es sich um eine generische Optimierung bzw. um die Suche eines globalen Minimums. Das hierfür entwickelte Programm simuliert, wie oben, ein statisches ideales Gitter und errechnet auf der Basis eines gegebenen Parametersatzes die relative Abweichung der errechneten Werte von den Literaturwerten. Diese sogenannten Kostenfunktionen versucht nun das Programm GenOpt [62] durch Variation der Parameter $F'(\rho_e)$ und $F''(\rho_e)$ zu minimieren. Es wird die in GenOpt implementierte Variante des Simplex-Algorithmus, der Nelder-Mead-Algorithmus [73], modifiziert von O'Neill [74], eingesetzt. Die Ergebnisse werden mit dem Discrete-Armijo-Gradient-Algorithmus [62] auf Konsistenz überprüft.

Wegen der Cauchy-Beziehung (siehe Kap. 3.2.3, 2. Abschnitt) wurde noch die Restriktion eingeführt, dass $F''(\rho_e)$ kleiner Null sein muss. Dies ist wichtig, da bei Fehlen dieser Einschränkung die Optimierung durchaus zu einem positivem Wert führen kann, was bedeutet, dass die Cauchy-Beziehung, wie bei Johnson [50], nicht richtig wieder gegeben wird.

Fit von F_{b3}

Die berechnete Einbettungsenergie über die Zustandsgleichung von Rose *et al.* [57] F_{Rose} (vergl. Gl. 3.20) stimmt nur vom Wert her bei ρ_e mit den

berechneten Parametern überein.

$$F_{\text{Rose}}(\rho_e) = F(\rho_e) \quad (3.27a)$$

$$F'_{\text{Rose}}(\rho_e) \neq F'(\rho_e) \quad (3.27b)$$

$$F''_{\text{Rose}}(\rho_e) \neq F''(\rho_e) \quad (3.27c)$$

Zur Approximation der Einbettungsfunktion im Bereich höherer Elektronendichten ($\rho_{\text{max}} > \rho > \rho_e$) wird nun eine Funktion an Stützstellen im Intervall $[\rho_e; \rho_{\text{max}}]$ angepasst. Würde man den Fit direkt an die Werte von F_{Rose} durchführen, so ergibt sich aufgrund der starken Abweichung (Gl. 3.27b) der Steigung bei ρ_e eine Überschneidung der Funktionen. Da in die Kraftberechnung (vergl. Gl. 2.23) nur die Steigung der Einbettungsfunktion eingeht, ist deren korrekte Wiedergabe entscheidender. Zur Bestimmung des Parameters F_{b3} wird also die Funktion von Gleichung 3.29 an die numerisch gebildete erste Ableitung der nach Rose berechneten Funktion F'_{Rose} nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst.

$$F_{\rho_e \geq \rho \leq \rho_{\text{max}}}(\rho) = F(\rho_e) + F'(\rho_e)(\rho - \rho_e) + \frac{1}{2}F''(\rho_e)(\rho - \rho_e)^2 + F_{\text{b3}}(\rho - \rho_e)^3 \quad (3.28)$$

$$F'_{\rho_e \geq \rho \leq \rho_{\text{max}}}(\rho) = F'(\rho_e) + F''(\rho_e)(\rho - \rho_e) + 3F_{\text{b3}}(\rho - \rho_e)^2 \quad (3.29)$$

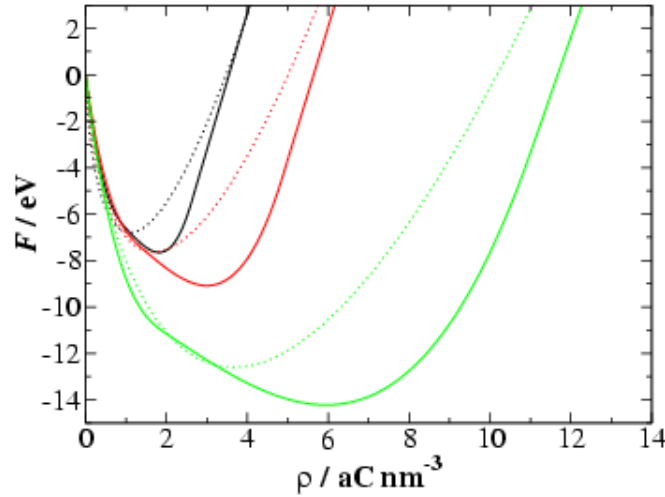


Abbildung 3.7: Darstellung der Einbettungsfunktion $F(\rho)$ (—) und der berechnete F_{Rose} (\cdots) für $N_s = 0$ (schwarz), 1 (rot) und 2 (grün).

3.3.4 Der s-Charakter N_s

Durch die ermittelten Zusammenhänge zwischen dem N_s -Wert und den Parametern der Elektronendichtefunktion und des Paarpotentials ist es prinzipiell möglich, beide Funktionen, bzw. deren Parameter, direkt durch die Gleichungen 3.23 und 3.24 über den s-Charakter der Valenzelektronen zu berechnen. Der Versuch, den N_s -Wert, als Fitparameter, in die generische Optimierung (Kap.3.3.3, 2. Abschnitt) mit einzubeziehen, schlägt fehl. Vermutlich da die Fehler der einzelnen Potentiale für die verschiedenen N_s -Werte (vergl. Tab. 3.6) zu nah beieinander liegen. Dies bestätigt die nicht näher begründete Aussage von Daw und Baskes [44], dass dieser Parameter nicht über numerische Anpassung gewonnen werden kann. Daher wird versucht, diesen Parameter über Vergleichsrechnungen zu ermitteln.

3.4 Analyse der Potentiale

Die mechanischen, sowie energetischen Eigenschaften der Potentiale werden in diesem Kapitel qualitativ und quantitativ untersucht, sowie untereinander verglichen. Der Einfluss der effektiven Elektronenkonfiguration (N_s) wird über geeignete Auftragungen ebenfalls dargestellt.

3.4.1 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften des Festkörpers ergeben sich direkt aus den Anpassungsdaten der Fitprozedur für $F'(\rho_e)$ und $F''(\rho_e)$ (vergl. Kap. 3.2.3 u. 3.3.3). Diese, die elastischen Konstanten C_{ij} , das Kompressions- B sowie das Schermodul G , sind in Tabelle 3.6 inklusive ihrer relativen prozentualen Abweichung vom Literaturwert aufgelistet. Die relativen Abweichungen zwischen den errechneten und experimentellen Werten sind im Mittel deutlich größer als bei Potentialmodellen für fcc-Metalle [28, 75, 44], aber vergleichbar mit denen in anderen Arbeiten zu hcp-Metallen [20, 16, 66, 19].

3.4.2 Energetische Eigenschaften

Eine häufig angewandte Darstellung zur qualitativen Beurteilung eines Potentialmodells ist der Vergleich (Abb. 3.8) der Kohäsionsenergie als Funktion des Abstands oder der Gitterkonstanten mit der Zustandgleichung 3.19 von Rose *et al.* [57]. Die Kohäsionsenergie für die EAM-Potentiale bei Expansion des kristallinen Festkörpers wurde mit Gleichung 3.6a nach Daw [70] errechnet.

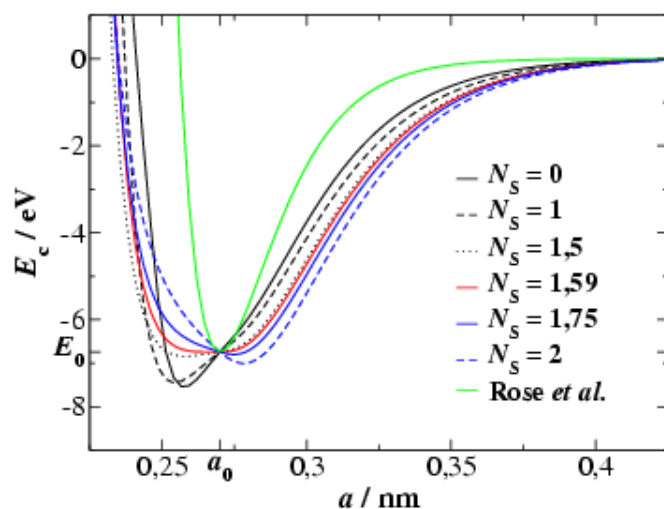


Abbildung 3.8: Darstellung der Kohäsionsenergie E_c als Funktion der Gitterkonstanten a bei einem konstantem c/a -Verhältniss für verschiedene N_s -Werte und zum Vergleich die nach Rose et al. mit Literaturwerten.

Der Übersichtlichkeit halber wurden in Abbildung 3.8 nur für ausgewählte s -Charaktere die Kurven dargestellt. Die fehlenden Kurven gliedern sich in den Trend ein bzw. die Kurven für $N_s = 1,59; 1,603; 1,61$ liegen so dicht bei einander das eine getrennte Darstellung bei sinnvoller Skalierung nicht möglich ist. Die exakte Übereinstimmung aller Potentiale bei a_0 mit dem Literaturwert der Kohäsionsenergie E_c ist in der Anwendung von Gleichung 3.6 zur Bestimmung von $F(\rho_e)$ (vergl. Kap. 3.3.3) begründet, da der Wert der Einbettungsenergie im Gleichgewichtsabstand so gewählt wurde, dass er den experimentellen Wert genau wiedergibt. Deutlich ist zu erkennen, dass für $N_s < 1,59$ die Gleichgewichtsstruktur im attraktiven und bei $N_s > 1,61$ im repulsiven Bereich des Potentials liegt. Der Umkehrpunkt liegt zwischen diesen beiden Werten, mit guter Näherung bei 1.603.

$$\Phi^{1-1} = 2F[f(r)] + \phi(r) \quad (3.30)$$

Das Zwei-Körper-Potential Φ^{1-1} , also das Potential eines Dimers, berechnet sich direkt nach Gleichung 3.30. Dieses ließe sich mit Daten aus experimentellen Schwingungsspektren vergleichen, welche für Ruthenium leider nicht verfügbar sind. Die Potentialminima liegen (Abb. 3.9) im Bereich zwischen 0,193 nm und 0,202 nm und sind damit bei deutlich kleineren Abständen als im Festkörper (0,264 nm). Diese Kontraktion der Bin-

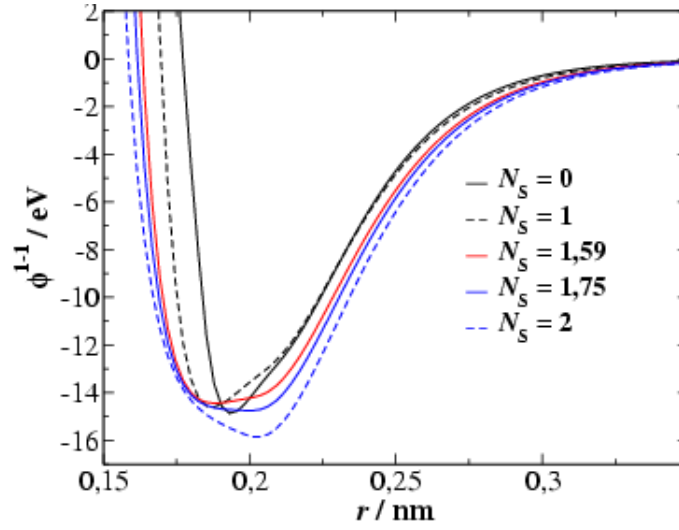


Abbildung 3.9: Darstellung des Zwei-Körper-Potentials Φ^{1-1} als Funktion des Abstands r für ausgewählte N_s -Werte.

dungslänge wird für Ruthenium auch durch DFT-Berechnungen [17] bestätigt.

Eine wichtige Festkörpereigenschaft ist das Verhältnis der Gitterkonstanten c/a , auch dieses sollte vom Modell richtig wiedergegeben werden. Das c/a -Verhältnis bei Ruthenium weicht mit $(c/a)_{\text{Ru}} = 1,5824$ vom idealen $(c/a)_{\text{id,hcp}} = \sqrt{8/3} = 1,633$ ab. In Abbildung 3.10 ist die Kohäsionsenergie als Funktion des c/a -Verhältniss bei konstantem Bindungsabstand $r_e = 0.26448$ nm dargestellt. Der gemeinsame Schnittpunkt bei $E_c = -6,74$ eV und $(c/a)_{\text{Ru}}$ ist in der Fitprozedur begründet. Es zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei der Auftragung nach Rose *et al.* (Abb. 3.8), auch hier vollzieht sich ein Wechsel. In Abbildung 3.11 ist ebenfalls die Kohäsionsenergie in Abhängigkeit vom c/a -Verhältniss dargestellt, aber bei konstantem Zellenvolumen. Diese Funktion zeigt bei kleinem s-Charakter ($N_s \leq 1,59$) zwei Minima, welche mit steigendem N_s in ein Minimum übergehen.

Zum Vergleich der energetischen Stabilitäten der beiden dichtesten Kugelpackungen (Abb. 3.12) wird für die verschiedenen Potentialvarianten bzw. N_s -Werte die Kohäsionsenergie bei gleichem und konstantem Gleichgewichtsabstand $r = r_e$ berechnet. Da im Fall der hcp-Struktur dieser Wert für alle N_s -Werte auf den experimentellen Wert fixiert wurde (vergl. Abb. 3.8) bildet diese Funktion $E_c^{\text{hcp}}(N_s)$ eine Gerade. Bei $N_s \approx 1,59$ wird diese von der $E_c^{\text{fcc}}(N_s)$ -Funktion geschnitten. Das heißt, bei $N_s < 1,59$ liegt die fcc-Struktur energetisch günstiger und bei $N_s > 1,59$ die hcp-Struktur.

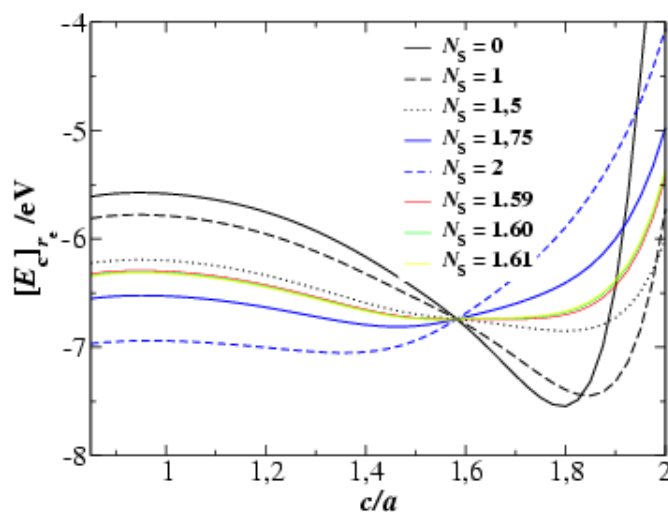


Abbildung 3.10: Darstellung der Kohäsionsenergie als Funktion des c/a -Verhältnisses bei konstanter Bindungslänge r_e für ausgewählte N_s -Werte.

3.5 MD-Simulationen

Zur Untersuchung der Dynamik der einzelnen Potentialvarianten wurden molekulardynamische Simulationen durchgeführt. Hierzu wurde das Molekulardynamikpaket `cluster` (vergl. Kap. 2.4.1) verwendet. In einer Simulationsbox mit periodischen Randbedingungen und einer Kantenlänge von 20 nm werden 512 Rutheniumatome in einem kubisch primitiven Gitter vorgelegt. Der Abstand, also die Gitterkonstante a , wird mit 2 nm deutlich größer gewählt als der verwendete Cutoff-Radius (vergl. Kap. 2.1.2) von $r_c = 0,45$ nm, sodass zu Beginn der Simulation keine Kräfte zwischen den Atomen wirken. Zusätzlich werden 1024 Argonatom zufällig, aber ebenfalls außerhalb des Cutoff-Radius der anderen Teilchen, hinzugefügt. Alle Teilchen bekommen zu Beginn statistische Geschwindigkeiten und Beschleunigungen in Abhängigkeit von der Systemtemperatur zugeordnet. Die Argonatom werden mit der Velocity-Scaling-Methode thermostatisiert und dienen den Rutheniumatomen als Inertgasthermostat (vergl. Kap. 2.1.3). Die Wechselwirkung zwischen den Argonatom untereinander und mit den Rutheniumatomen wird durch ein Lennard-Jones-Potential beschrieben. Zur Optimierung der Laufzeit werden Nachbarschaftslisten (vergl. Kap. 2.1.2) gepflegt.

Für die ersten Testläufe werden die Umgebungsparameter wie Temperaturbereich, Teilchenzahl, Inertgasverhältnis und Teilchendichte bzw. Boxgröße aus vorherigen Untersuchungen der Arbeitsgruppe über Eisen [33, 76]

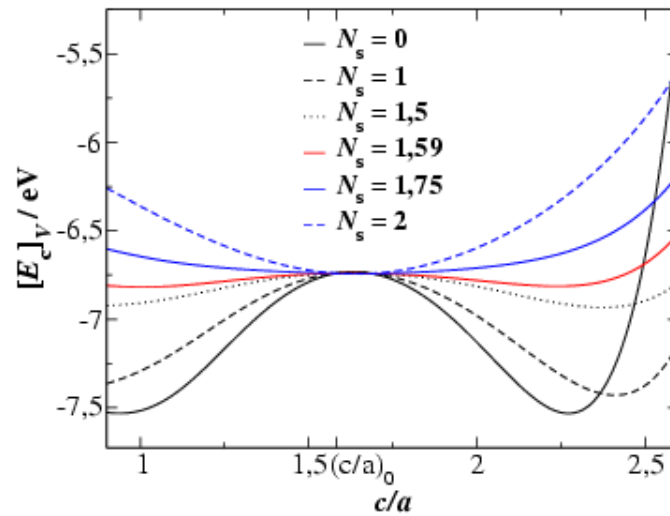


Abbildung 3.11: Darstellung der Kohäsionsenergie als Funktion des c/a -Verhältnis bei konstantem Zellenvolumen für ausgewählte N_s -Werte.

verwendet, ebenso wie die Parameter des Programmpakets: die Größe des Zeitschritts, die Startkonfiguration, der Nachbarschaftslisten-Radius (vergl. r_1 in Abb. 2.3), das Aktualisierungsintervall der Nachbarschaftslisten und andere.

Es wurden diverse Konfigurationsvarianten getestet, da die Grundeinstellung inkompatibel zu den zu untersuchenden Rutheniumpotentialen sind. Die Rutheniumatome werden spontan so heiß bzw. so schnell, dass sie innerhalb eines Zeitschritts eine Strecke größer als der Nachbarschaftslisten-Radius zurücklegen. Dies führt zu einem "weichen" Absturz des Simulationsprogramms, das heißt das Programm terminiert mit einer Fehlermeldung. In den Abbildungen 3.13 der Simulations-Serie A ist die Temperatur des größten Ruthenium-Clusters aufgetragen. Man sieht deutlich, dass diese zu Beginn der Simulation sehr heiß sind. Die Potentialvarianten für $N_s=1;0,75$ sind zu Anfang auch sehr heiß, kühlen sich aber deutlich schneller ab und bilden im Gegensatz zu den anderen Varianten auch größere Cluster (Abb. 3.14a) als Tetramere. Die Abkühlrate für $N_s=1;0,75$ ist vergleichbar mit der für Eisen [22] bzw. Platin [23].

Bei Verringerung des Zeitschritts auf 1 fs, wie in der Serie B, zeigen sich deutlich moderatere Temperaturschwankungen (Abb. 3.15) und es werden auch deutlich größere Cluster (Abb. 3.16a) gebildet. Auch bei dieser Konfiguration kommt es noch häufig zu "weichen" Abstürzen.

In Serie C, siehe Abbildung 3.17, wird der Radius der Nachbarschaftsliste

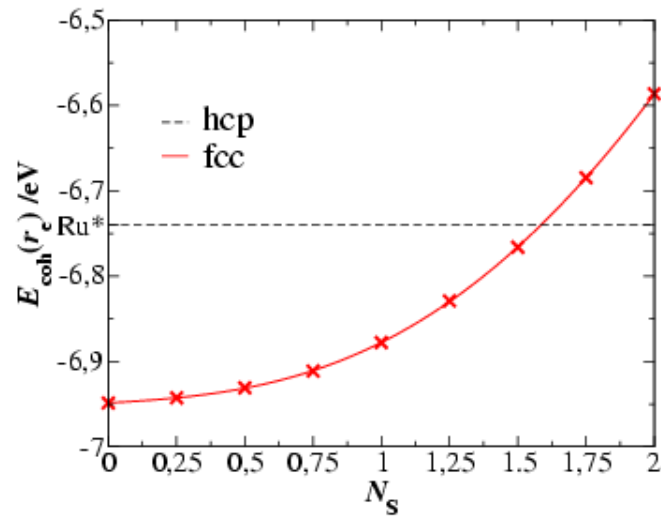


Abbildung 3.12: Auftragung der Kohäsionsenergie beim Gleichgewichtsabstand $E_c(r_e)$ als Funktion von N_s für die hcp- und fcc-Struktur. An die berechneten Werte (\times) für die fcc-Struktur wurde ein Polynom 4.Ordnung (—) angepasst. Der Literaturwert für Ruthenium ist mit Ru* gekennzeichnet.

vergrößert und diese häufiger aktualisiert. Bei dieser Konfiguration kommt es zu keinen Abstürzen. Das Verhalten der einzelnen Potentialvarianten gleicht sich an, und es werden keine größeren Cluster als Hexamere gebildet. Die Temperatur des größten Clusters oszilliert um die Systemtemperatur von 500K.

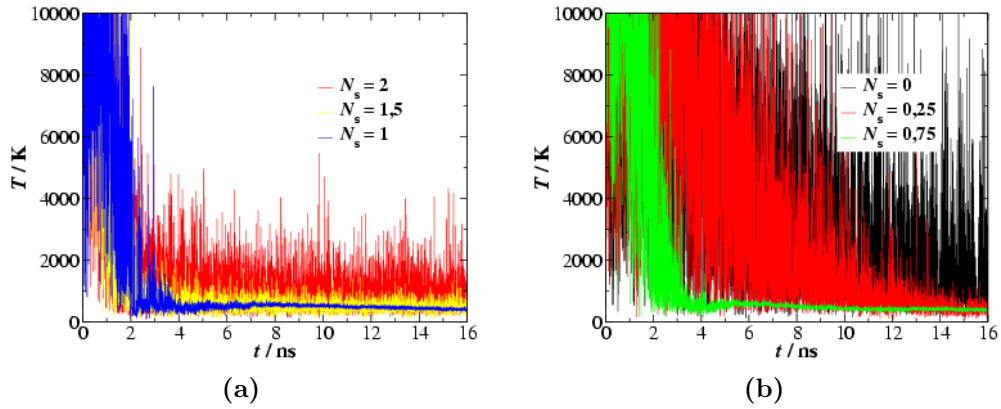


Abbildung 3.13: [Serie A] Temperatur des größten Clusters des Systems für verschiedene N_s -Werte. ($T_S=400$ K; Ru:Ar=512:1024; $\rho_{Ru}=0,106$ mol/l; $\Delta t=2$ fs)

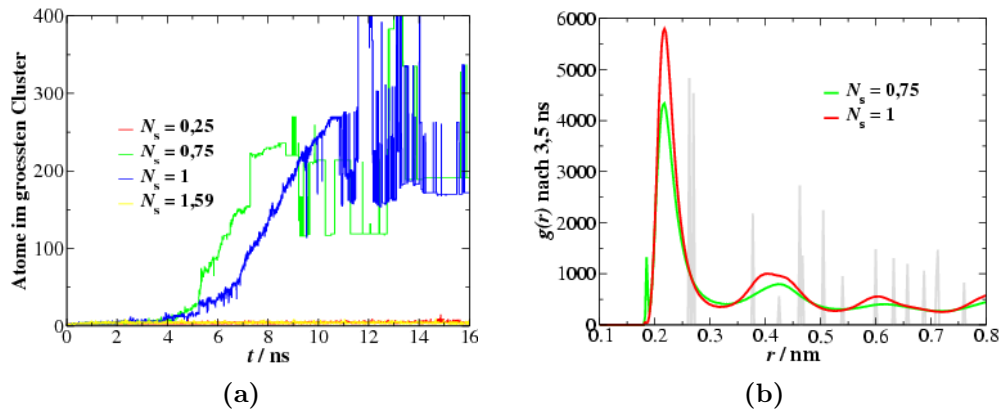


Abbildung 3.14: [Serie A] (a) Größter Ru-Cluster im System (b) Normierte Paarverteilungsfunktion $g(r)$ für $N_s=1;0,75$. ($T_S=400$ K; Ru:Ar=512:1024; $\rho_{Ru}=0,106$ mol/l; $\Delta t=2$ fs)

Tabelle 3.1: Parameter der Doppel- ζ -Wellenfunktionen von Ruthenium [69]. Die Werte der ξ_i sind in Einheiten von Bohrschen Radien (a_B) angegeben.

i	n_i	ξ_i	C_i
5s			
1	1	44,7676	-0,012642
2	2	37,9473	-0,012529
3	2	21,1032	0,051886
4	3	55,1696	-0,000013
5	3	15,7100	0,002992
6	3	8,7353	-0,167177
7	4	24,6978	0,018510
8	4	5,5734	0,210064
9	4	3,7938	0,117438
10	5	14,5125	-0,003639
11	5	2,5155	-0,272330
12	5	1,5531	-0,562346
13	5	0,9861	-0,327039
4d			
1	3	24,1687	0,003579
2	3	13,4515	0,121318
3	3	6,5053	0,213964
4	3	4,0439	-0,455974
5	4	10,3841	0,082299
6	4	2,9873	-0,440806
7	4	1,8815	-0,308210
8	4	1,2184	-0,084621

Tabelle 3.2: Literaturwerte von Ruthenium

Parameter		Wert		Referenz
Gitterkonstante	a	0,27003	nm	[7]
”	c	0,42730	nm	[7]
Gleichgewichtsabstand	r_e	0,26448	nm	
Atomvolumen	Ω_e	0,01349	nm ³	[38]
Kohäsionsenergie	E_c	6,740	eV	[38]
elastische Konstante	C_{11}	562,6	GPa	[72]
”	C_{12}	187,8	GPa	[72]
”	C_{13}	168,2	GPa	[72]
”	C_{33}	624,2	GPa	[72]
”	C_{55}	180,6	GPa	[72]
Kompressionsmodul	B	310,9	GPa	[72]
Schermodul	G	191,4	GPa	[72]

Tabelle 3.3: Fitparameter der Elektronendichtefunktion (Gl. 3.3)

N_s	$f_e / \text{aC nm}^{-3}$	β
0,00	0,100981	10,706600
0,25	0,106828	10,586000
0,50	0,115445	10,432400
0,75	0,123077	10,298400
1,00	0,133620	10,136000
1,25	0,145362	9,969650
1,50	0,157090	9,812310
1,59	0,161833	9,752680
1,60	0,162544	9,743930
1,61	0,162929	9,739210
1,75	0,171056	9,642490
2,00	0,188388	9,454440

Tabelle 3.4: Fitparameter der Funktion der abgeschirmten Rumpfladung $Z(r)$
(siehe Gl. 3.5)

N_s	Z_e/ aC	α
0,00	47,430074	6,349930
0,25	69,695706	5,859990
0,50	99,105706	5,412270
0,75	136,154724	5,009440
1,00	180,725127	4,652040
1,25	232,125484	4,338480
1,50	289,281081	4,065570
1,59	309,080058	3,987980
1,60	312,277173	3,975330
1,61	314,000610	3,968570
1,75	350,955023	3,829120
2,00	415,953662	3,624550

Tabelle 3.5: Fitparameter der Einbettungsfunktion $F(\rho)$

N_s	$F(\rho_e)/\text{eV}$	$F'(\rho_e)/\text{eV nm}^3 \text{C}^{-1}$	$F''(\rho_e)/\text{eV nm}^6 \text{C}^{-2}$	$F_{b3}/\text{eV nm}^9 \text{C}^{-3}$
0,00	-6,795108	-6,93808e+55	-3,03070e+106	6,72990e+166
0,25	-6,860142	-6,68426e+55	-4,12828e+106	5,86731e+166
0,50	-6,985166	-6,33752e+55	-5,89606e+106	4,81150e+166
0,75	-7,206733	-6,07002e+55	-7,44698e+106	9,83531e+165
1,00	-7,568912	-5,73348e+55	-8,73247e+106	1,21991e+166
1,25	-8,117481	-5,40486e+55	-1,03208e+107	2,42168e+166
1,50	-8,893447	-5,11657e+55	-1,12954e+107	3,52491e+165
1,59	-9,202992	-5,00971e+55	-1,15929e+107	3,89393e+165
1,60	-9,254994	-4,99398e+55	-1,16042e+107	3,84390e+165
1,61	-9,283255	-4,98550e+55	-1,16687e+107	3,81710e+165
1,75	-9,928129	-4,81234e+55	-1,20503e+107	2,76523e+165
2,00	-11,241494	-4,48458e+55	-1,26405e+107	1,50849e+165

Tabelle 3.6: Berechnete mechanische Größen der EAM-Potentiale für Ruthenium in GPa. Die Werte in Klammern stellen die relative prozentuale Abweichung zum Literaturwert (siehe Tab. 3.2) dar.

N_s	0	0,25	0,5	0,75
C_{11}/GPa	562,6 (0)	562,6 (0)	562,6 (0)	562,6 (0)
C_{12}/GPa	160,8 (14,4)	160,6 (14,5)	160,4 (14,6)	160,3 (14,6)
C_{13}/GPa	154,2 (8,3)	153,7 (8,6)	153,2 (8,9)	152,9 (9,0)
C_{33}/GPa	661,8 (6,0)	660,3 (5,8)	658,4 (5,5)	656,8 (5,2)
C_{55}/GPa	234,4 (29,8)	234,5 (29,9)	234,6 (29,9)	234,3 (29,7)
B/GPa	302,8 (2,6)	302,4 (2,7)	301,9 (2,9)	301,6 (2,9)
G/GPa	215,8 (12,7)	215,8 (12,8)	215,9 (12,8)	215,7 (12,7)
N_s	1	1,25	1,5	1,59
C_{11}/GPa	562,6 (0)	562,6 (0)	562,6 (0)	562,6 (0)
C_{12}/GPa	160,6 (14,5)	160,9 (14,4)	161,6 (14,0)	161,9 (13,8)
C_{13}/GPa	152,9 (9,1)	152,8 (9,1)	153,2 (8,9)	153,4(8,8)
C_{33}/GPa	655,4 (5,0)	653,1 (4,6)	651,5 (4,4)	650,9(4,3)
C_{55}/GPa	233,9 (29,5)	232,7 (28,8)	231,0 (27,9)	2.303 (27,5)
B/GPa	301,5 (3,0)	301,3 (3,0)	301,4 (3,0)	301,5 (3,0)
G/GPa	215,6 (12,6)	215,1 (12,4)	214,4 (12,1)	214,2 (11,9)
N_s	1,6	1,61	1,75	2
C_{11}/GPa	562,6 (0)	562,6 (0)	562,6 (0)	562,6 (0)
C_{12}/GPa	161,9 (13,8)	162,0 (13,7)	162,6 (13,4)	164,0 (12,6)
C_{13}/GPa	153,4 (8,8)	153,4 (8,8)	153,9 (8,5)	154,9 (7,9)
C_{33}/GPa	650,8 (4,2)	650,7 (4,2)	649,8 (4,1)	648,0 (3,8)
C_{55}/GPa	230,2 (27,4)	2.302 (27,4)	228,6 (26,6)	225,4 (24,8)
B/GPa	3.015 (3,0)	301,5 (3,0)	301,8 (2,9)	302,3 (2,7)
G/GPa	214,1 (11,9)	214,1 (11,9)	213,5 (11,6)	212,3 (10,9)

Tabelle 3.7: Programm- bzw. Simulationsparameter der Simulations-Serien.

Serie		A	B	C
Temperatur	T_S / K	400	400	500
Zeitschritt	$\Delta t / \text{fs}$	2	1	1
Nachbl.-Radius	r_1/r_c	1.3	1.3	1.6
Nachbl.-Update	$\Delta t_1/\text{Zeitschritt}$	50	50	10

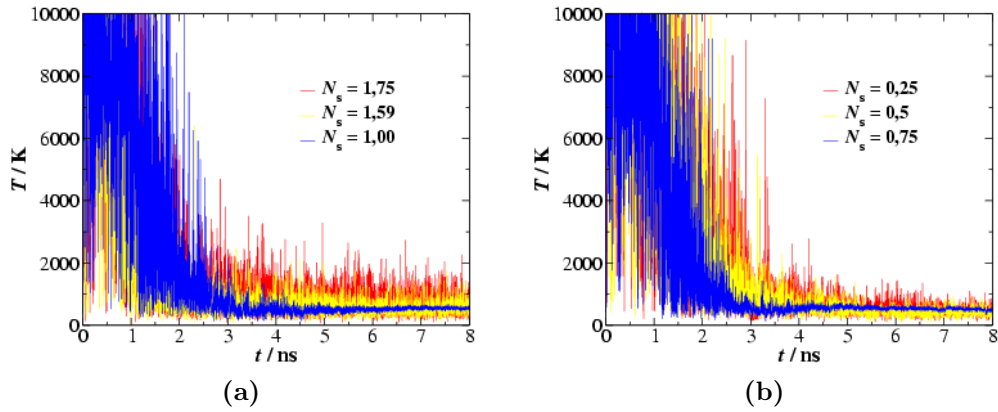


Abbildung 3.15: [Serie B] Temperatur des größten Clusters des Systems für verschiedene N_s -Werte. ($T_S=400$ K; Ru:Ar=512:1024; $\rho_{Ru}=0,106$ mol/l; $\Delta t=1$ fs)

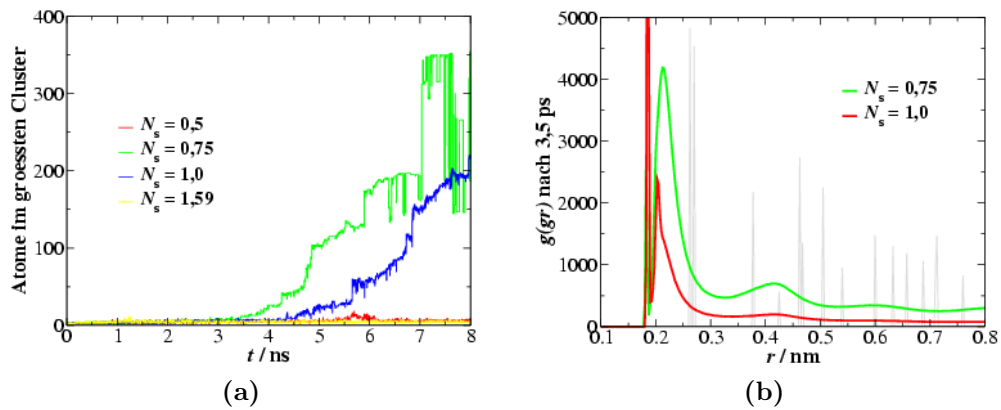


Abbildung 3.16: [Serie B] (a) Größter Ru-Cluster im System (b) Normierte Paarverteilungsfunktion $g(r)$ für $N_s=1;0,75$. ($T_S=400$ K; Ru:Ar=512:1024; $\rho_{Ru}=0,106$ mol/l; $\Delta t=1$ fs)

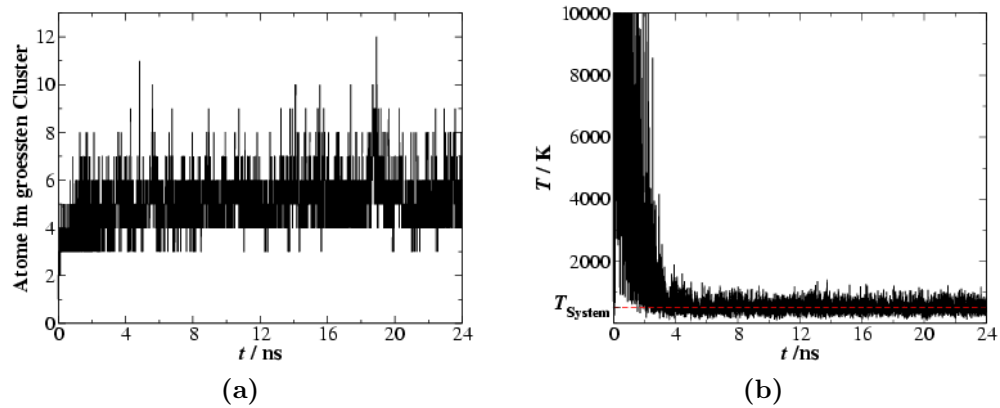


Abbildung 3.17: [Serie C] (a) Größter Ru-Cluster im System. (b) Temperatur des größten Clusters. ($T_S=500$ K; Ru:Ar=512:1024; $\rho_{Ru}=0,106$ mol/l; $\Delta t=1$ fs)

Kapitel 4

Diskussion

4.1 Potentialentwicklung

Die *ab initio* berechnete atomare Elektronendichteverteilung ρ^{at} der 5s- bzw. 4d-Valenzelektronen für Ruthenium (siehe Abb. 3.2) wird bei Abständen größer 0,15 nm vom s-Orbital dominiert. Bei kleineren Abständen überwiegt der Beitrag des d-Orbitals. Die gewählte exponentielle Näherungsfunktion (Gl. 3.3) gibt, wie in Abbildung 3.4 zu ersehen ist, beide Bereiche und auch den Trend des s-Charakters gut wieder. Diese Herleitung zur Elektronendichte ist die in der EAM-Literatur am häufigsten anzutreffende. Die Funktion bzw. ihre Parameter gemeinsam mit denen der anderen Potentialtermen an experimentelle oder *ab initio* Daten anzupassen, wie bei Johnson [50], erwies sich als problematisch. Die sich ergebenden Parametersätze waren stark abhängig vom vorgegebenen Startwert und nicht reproduzierbar.

Der Paarterm wird hier über die effektiven Rumpfladungen ausgedrückt, wie auch schon von den Begründern von EAM [44]. Diesen direkt an eine Exponentialfunktion (Gl. 4.1) anzupassen, wie bei Johnson [50] und anderen, birgt die folgenden Probleme. Rechnet man rückwärts aus der Potentialfunktion $\phi^{\text{Johnson}}(r)$ unter Verwendung von Gleichung 2.26 die hieraus resultierende Funktion der effektiven Rumpfladung (Gl. 4.2), so erkennt man schnell, dass diese bei kleinen Abständen wieder gegen Null strebt. Dies ist physikalisch unsinnig, da bei kleinen Abständen zum Rumpf und der hieraus resultierenden geringeren Abschirmung, die effektive Rumpfladung Z_{eff} gegen die absolute Rumpfladung Z_0 streben sollte.

$$\Phi^{\text{Johnson}}(r) = \phi_e e^{-\gamma(r/r_e-1)} \quad (4.1)$$

$$Z_{\text{eff}}^{\text{Johnson}}(r) = \sqrt{r\phi_e e^{-\gamma(\frac{r}{r_e}-1)}} \quad (4.2)$$

Ein weiteres Problem ist eher praktischer Natur. Arbeitet man direkt mit einer Paarfunktion, so ist diese bei binären Systemen für die A-B-Wechselwirkung neu zu bestimmen, wobei sie sich nach der Methode der effektiven Rumpfladungen direkt aus den einzelnen Funktionen $Z_{\text{eff,A}}$ und $Z_{\text{eff,B}}$ ergibt.

Die Funktion der effektiven Rumpfladung $Z_{\text{eff}}(r)$ wird in dieser Arbeit aus der atomaren Elektronendichteverteilung ρ^{at} nach einem neuen Modell (vergl. Kap. 3.2.2) nach Gleichung 3.4 berechnet. Vergleicht man die Werte der Parameter Z_e und α der Näherungsfunktion (Gl. 3.5) mit den aus Fitprozeduren gewonnenen, so bewegen sich die relativen Abweichungen im Bereich von 0.0001%. Dies bestätigt das Konzept der Abschirmung der Rumpfladung durch die integrale Elektronendichte innerhalb der Grenzen des EAM-Modells. Durch die Kopplung der effektiven Rumpfladung und somit des Paarpotentials mit der Elektronendichteverteilung, welche als Funktion in die Einbettungsenergie eingeht, umgeht man das Problem zusätzlicher Eichfreiheitsgrade. Nach Trebin *et al.* [55] können aufgrund dieser zusätzlichen Freiheitsgrade bei den Fitprozeduren Beiträge beliebig zwischen dem Paarterm und der Einbettungsenergie verschoben werden, sodass eine physikalische Identifikation dieser Terme nach dem EAM-Modell nicht mehr haltbar ist.

Durch die Anwendung dieses Abschirmungs-Modells wird die Menge der Fitparameter für die generische Optimierung um zwei verringert. Hierdurch wird Rechenzeit eingespart, da die Laufzeit der Optimierung mit der Komplexität und somit auch mit der Anzahl der Fitparameter korreliert.

$$F(\rho_e) = -\frac{1}{2} \sum_m \phi(r_e^m) - E_c^{\text{exp}} \quad (4.3)$$

Mit dem so berechenbaren Paarpotential und dem experimentellen Wert der Kohäsionsenergie E_c^{exp} lässt sich nach Umstellung von Gleichung 3.6a zu Gleichung 4.3 der Wert der Einbettungsfunktion bei der Gleichgewichtselektronendichte $F(\rho_e)$ direkt berechnen. Dies verringert wiederum die Menge der Optimierungsparameter und fixiert eine wichtige Potentialeigenschaft am experimentellen Wert.

Die Parameter $F'(\rho_e)$ und $F''(\rho_e)$ werden durch generische Optimierung an mechanische Festkörpereigenschaften gewonnen. Diese Eigenschaften (elastische Konstanten, Kompressions- und Schermodul) werden nach Johnson [71] aus den EAM-Parametern bestimmt, wie auch in [50, 19]. Zur Verifikation der Optimierungsparameter wurden diese mit variierenden Startwerten und zwei verschiedenen Algorithmen reproduziert.

Die Einbettungsenergie als Funktion der Elektronendichte $F(\rho)$ wird über eine in drei Definitionsbereiche aufgeteilte Funktion (Gl. 3.21) beschrieben.

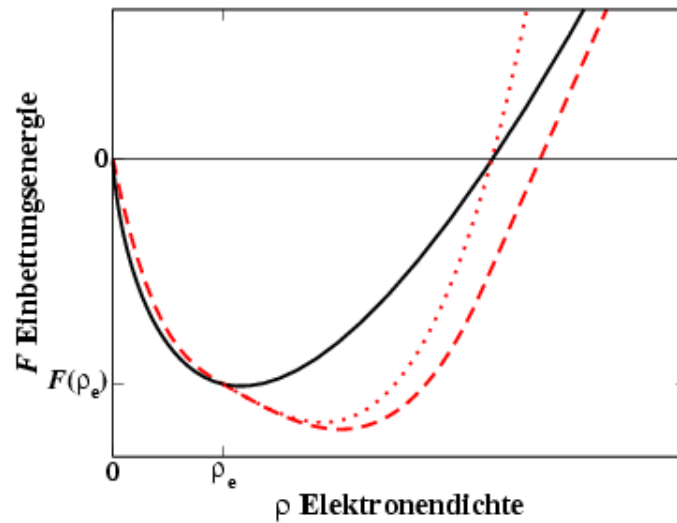


Abbildung 4.1: Darstellung der Einbettungsfunktion nach (—) Rose *et al.* F_{Rose} , (- -) F nach Kap. 3.3.3 und (\cdots) abweichender Verlauf bei Fit von F_{b3} durch Anpassung von F an F_{Rose} .

Im Bereich niedriger Elektronendichten ($0 \geq \rho < \rho_e$) wird der Verlauf durch eine modifizierte Form des harmonischen Ansatzes definiert. Der modifizierende Faktor der Elektronendichte wird eingebracht, um die Randbedingungen ($F(0) = 0$ und $F'(0) = 0$) zu erfüllen. Wie in Abbildung 3.7 und 4.1 dargestellt, wird in diesem Bereich der nach Rose *et al.* berechnete Verlauf gut wiedergegeben. Eine Anpassung der Parameter ist nicht notwendig, da diese schon über die Bedingungen bei ρ_e bestimmt sind.

Im Bereich zwischen ρ_e und ρ_{max} wird ein Polynom dritten Grades an die Steigung F'_{Rose} angepasst. Da nur die erste Ableitung der Einbettungsfunktion in die Berechnung der Kräfte (Gl 2.23) eingeht, ist deren möglichst gute Wiedergabe von größerer Bedeutung als die der effektiven Werte. Wird an diese angepasst, so kommt es, aufgrund der Form der Fitfunktion zu einer Überschneidung dieser mit der nach Rose gerechneten, wie in Abbildung 4.1 dargestellt. Dies würde zu einem zu starken repulsiven Charakter der Einbettungsfunktion führen.

Bei hohen Elektronendichten ($\rho > \rho_{\text{max}}$) wird eine lineare Funktion angelegt. Dies entspricht dem von Puska *et al.* [45] beobachteten Verhalten.

4.2 Das Potential

Das Rutheniumpotential wird in zwölf verschiedenen Versionen mit variierendem s-Charakter ($0 \leq N_s \leq 2$) erstellt, da sich dieser nicht (vergl. Kap. 3.3.4) aus Anpassungen gewinnen lässt. Alle Potentiale werden an die elastischen Konstanten, das Kompressions- sowie an das Schermodul angepasst und geben diese Eigenschaften auch in ähnlicher Qualität wieder. Der Mittelwert der relativen Fehler der mechanischen Eigenschaften der Potentiale liegt zwischen 10,5% und 9%. Keine Variante weist herausragend gute oder schlechte Übereinstimmungen auf. Dies ist vermutlich auch der Grund weshalb sich der N_s -Wert nicht in die generische Optimierung mit einbeziehen lässt (vergl. Kap. 3.3.4). Die Größe der Fehler liegt teilweise im oberen Bereich, z.B. bei C_{55} und C_{12} , ist aber vergleichbar mit anderen Arbeiten zu hcp-Metallen [20, 16, 66, 19].

Die Funktionen der Kohäsionsenergie E_c in Abhängigkeit der Gitterkonstanten a bei einem konstantem c/a -Verhältnis liegen für alle Varianten bei sinnvollen Größenordnungen. Auch das Steigungsverhalten im repulsiven Bereich wird gut wiedergegeben, dies ist wohl in der Fitprozedur (vergl. Kap. 3.3.3, 3. Abs.) begründet. Im Vergleich zum Festkörperpotential (vergl. Kap. 3.1) von Chen *et al.* [19] ist das Verhalten umgekehrt. Dort (Abb. 4.2) umschließt die Rose- die Potential-Funktion.

Das Zwei-Körper-Potential Φ^{1-1} weist einen deutlich kleineren Gleichgewichtsabstand als im makroskopischen Festkörper auf. Die Tendenz zu kleineren Bindungslängen bei Verringerung der Teilchenzahl wird durch *ab initio*-Berechnungen für Ruthenium bestätigt. Experimentelle Daten liegen für Ruthenium leider nicht vor. Am Beispiel von Palladium konnten Kruger *et al.* [77] zeigen, dass DFT-Berechnungen die experimentellen Bindungslängen [78] in Clustern gut wiedergeben können. In beiden Arbeiten wurde gezeigt, dass die Größen wie Gitterkonstante oder Bindungslänge r_e proportional zum reziproken Wert des Clusterradius R sind (Gl. 4.4a). Da das Volumen V des Clusters näherungsweise proportional zur Anzahl der Teilchen N ist (Gl. 4.4b), sollte auch die Proportionalität von Gleichung 4.4c näherungsweise gelten. Wie in Abbildung 4.3 zu erkennen ist, sind die von den Potentialvarianten wiedergegebenen Bindungslängen deutlich zu klein. Diesem Problem kann durch das Einbringen des Dimerabstands, bzw. Dimerpotentials in die Fitprozeduren begegnet werden [28]. Leider liegen für Ruthenium nicht die notwendigen experimentellen Daten vor. Es ist jedoch von Interesse, dass die Potentiale den Trend richtig wiedergeben, ohne das Einbringen zusätzlicher Messgrößen in die Potentialanpassung [28]. Bei anderen Metall-Potentialen [53] ist eine derartige Abhängigkeit der Bindungslänge von der Teilchenzahl im Cluster nicht zu beobachten.

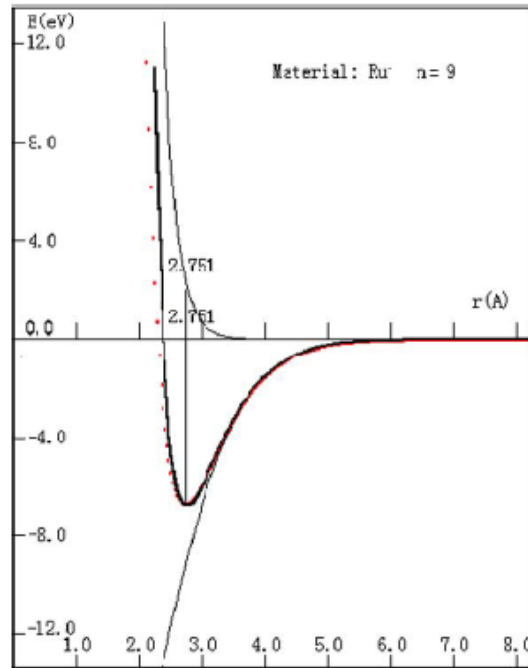


Abbildung 4.2: Darstellung der Kohäsionsenergie berechnet nach dem Ru-Potential (dicke Linie) von Chen et al. [19] (vergl. Kap. 3.1) für Festkörper und nach Rose et al. (rote Linie), sowie der repulsiven Paarwechselwirkung und der Einbettungsenergie (dünne Linien).

$$r_e \sim \frac{1}{R} \quad (4.4a)$$

$$N \sim V = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad (4.4b)$$

$$\Rightarrow r_e \sim \frac{1}{\sqrt[3]{N}} \quad (4.4c)$$

Die (c/a) -Studien (Abb. 3.10 u. 3.11) zeigen eine Abhängigkeit zwischen dem s-Charakter und der energetisch günstigsten Struktur, wie auch der Vergleich der Kohäsionsenergie zwischen der fcc- und der hcp-Struktur (Abb. 3.12) als Funktion des s-Charakters, einen Übergang bei $N_s \approx 1,60$ aufweist. Der gesuchte s-Charakter wird demnach, nach Analyse der statischen Simulationen, im Bereich zwischen 1,60 und 2 liegen. Die Wahl des s-Charakters, also der Elektronenverteilungsfunktion hat also entscheidenden Einfluss auf die Form des resultierenden Potentials und auf die energetisch bevorzugte

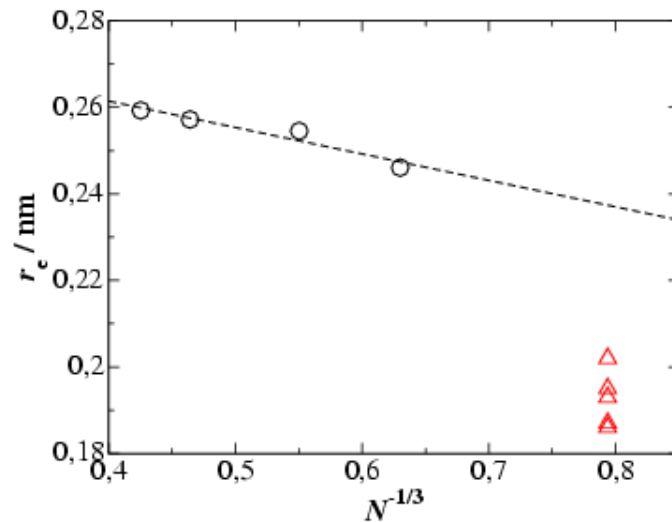


Abbildung 4.3: Darstellung der Bindungslänge r_e für Ruthenium als Funktion von $1/\sqrt[3]{N}$, mit N gleich Anzahl der Teilchen im Cluster. An die (○) berechneten Werte [17] wurde eine (- -) lineare Funktion angepasst. Die nach (△) dieser Arbeit berechneten Werte weichen deutlich ab.

Struktur. Dies lässt sich mit den unterschiedlichen Dominanzbereichen der s- und d-Orbitale (siehe Abb. 3.2) sowie mit dem Unterschied der Koordinationssphären der fcc- und hcp-Struktur (Tab. 4.1) begründen.

4.3 Simulationen

Die durchgeführten Simulationen dienen der Analyse der Potentialvarianten, und der Fehlersuche. Um sicher zu stellen, dass ein ungewöhnliches Verhalten nicht das Produkt falscher Umgebungsparameter (z.B. Schrittweite, Nachbarschaftslisten-Radius, -Aktualisierungsintervall, usw.) ist, sollten diese gründlich untersucht werden. Daher wird zuerst versucht, diese Parameter zu variieren, bzw. diese an die Erfordernisse anzupassen.

Bei Serie A (Abb. 3.13) zeigen die größten Cluster des Systems zu Beginn der Simulation außergewöhnlich hohe Temperaturen. Ein Anstieg der Temperatur wird aufgrund der frei werdenden Kondensationswärme erwartet, jedoch ist dieser deutlich stärker als er z.B. bei Eisen [33, 76] oder Platin [23] beobachtet wurde. Die könnte in der deutlich höheren Verdampfungsenthalpie ($\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ mol}^{-1}$: Eisen:349,6; Platin:510; Ruthenium:595 ;[79]) begründet sein. Man sieht auch deutlich den Trend zwischen den unter-

Tabelle 4.1: Abstände zum k -ten Nachbarn in nm bis zum Cutoff $r_c=0.45$ nm. Der Wert in Klammern gibt die Anzahl der Nachbarn an.

k	hcp ($c/a=1.5824$)	fcc
1	(6) 2.6448	(12) 2.6448
2	(6) 2.7003	(6) 3.7403
3	(6) 3.7798	
4	(2) 4.2730	

schiedlichen Varianten. Die größten Cluster der Varianten mit $N_s=0;0,25$ und $N_s=1,5;2$ kühlen deutlich langsamer ab und zeigen auch nach 10 ns noch Temperaturschwankungen von über 5000 K im Gegensatz zu den Varianten mit einem s-Charakter von 1 und 0,75. Die Temperaturfluktuation des größten Clusters ist, auch in Serie B und C, mit 500K bis 1000K sehr stark. Vergleicht man Serie A mit B, stellt man fest, dass schon die Verringerung des Zeitschritts von 2 fs auf 1 fs einen deutlichen Einfluss auf das zeitliche Temperaturprofil des größten Clusters hat. Da sich an den extensiven Größen, wie Systemtemperatur und Teilchendichte und an den Wechselwirkungspotentialen nicht geändert hat, lässt dies schließen, dass der Zeitschritt Δt (vergl. Kap. 2.1.1) zuerst zu groß gewählt wurde hinsichtlich der mittleren Geschwindigkeit der Teilchen [25]. Die gebildeten Cluster ($N_s=1;0,75$ in Serie A+B) zeigen keine ausgeprägte Strukturierung. Die Paarverteilungsfunktionen (Abb. 3.14b u. 3.16b) zeigen schwächer ausgeprägte Peaks als bei vergleichbaren Systemen [23]. Der aus [33] verwendete Algorithmus zur *common neighbour analysis* (CNA) konnte keine signifikante Menge eines Strukturtyps bei einem der Ruteniumcluster ausmachen. Die Cluster scheinen noch "flüssig" zu sein, was bei der gegebenen Temperatur eigentlich nicht zu erwarten ist.

Betrachtet man die Ergebnisse von Serie C (Abb. 3.17), so erkennt man, dass trotz moderater Abkühlung auf die Systemtemperatur, die Cluster, zum größten Teil Tetramere, nicht weiter anwachsen. Eine Clustergröße von 12 Atomen wird nicht überschritten. Dies kann in der starken Temperaturfluktuation begründet sein. Der vergrößerte Ausschnitt (Abb. 4.4) für das Zeitintervall von 8 bis 24 ns zeigt keinen Trend zur Verringerung der Temperaturamplitude des größten Clusters. Die sich bildenden größeren Cluster verdampfen aufgrund der freiwerdenden Kondensationswärme sofort wieder. Interessant ist auch, dass sich das Verhalten der einzelnen Potentialvarianten mit steigender Temperatur anzunähern scheinen. Die Funktionsverläufe sind in Serie C bei $T_S = 500\text{K}$ so ähnlich, dass aus Gründen der Übersichtlichkeit

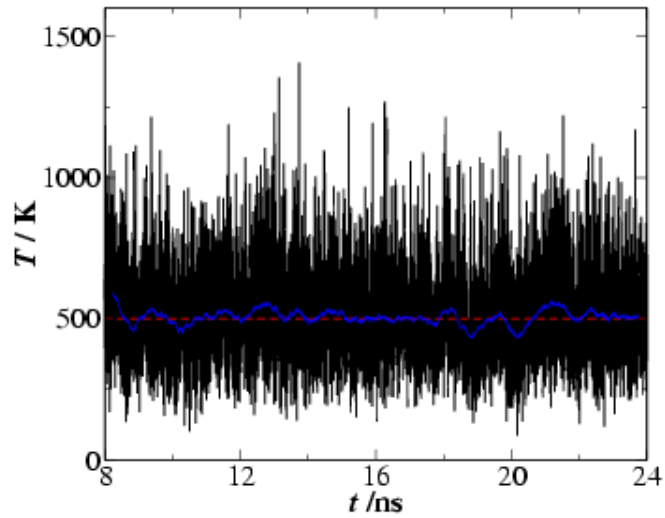


Abbildung 4.4: Temperatur des größten Clusters des Systems, vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 3.17b von Serie C. Die rote gestrichelte Linie ist die Systemtemperatur T_S , und die blaue der über jeweils 1 ps gemittelte Wert der Clustertemperatur.

auf eine einzelne Auftragung nach s-Charaktere verzichtet und exemplarisch der für $N_s=1$ dargestellt wird. Dieser Trend bestätigt sich auch in Testläufen für höhere Systemtemperaturen bei 600K bzw. 800K.

Die Paarverteilungsfunktionen $g(r)$ für $N_s=1$ bei Serie B (siehe Abb. 3.16b) und für $N_s=0,75$ bei Serie B (siehe Abb. 3.14b) zeigen ein scharfen Peak bei $r \lesssim 0.2\text{nm}$. Dieser Wert passt gut zu den über die Φ^{1-1} -Funktion berechneten Dimerabständen von 0.187 nm bzw. 0.191 nm (siehe Kap. 4.2). Diese Eigenschaft konnte also durch die MD-Simulationen reproduziert werden.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Zunächst wurden die vorhandenen EAM-Potentiale für Ruthenium hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf Partikelbildungsexperimente analysiert. Hiernach wurde ein Konzept zur Erstellung von EAM-Potentialen für hcp-Metalle am Beispiel von Ruthenium entwickelt. Es wurden für die einzelnen Potentialterme unterschiedliche Herleitungs- bzw. Darstellungsformen analysiert und hinsichtlich des angestrebten Einsatzgebietes des zu erstellenden Potentials bewertet.

Im Zuge dessen wurde für die Funktion der effektiven Rumpfladung ein Modell vorgeschlagen, welches ermöglicht, diese Funktion aus *ab initio*-Berechnung in guter Näherung darzustellen. Das Modell der Abschirmung der Rumpfladung durch die integrale Elektronendichte koppelt die effektive Rumpfladung an die Elektronendichteverteilungsfunktion, welche auch in die Einbettungsenergie eingeht. Durch diese Herleitung verhält sich das resultierende repulsive Paarpotential konsistenter zum EAM-Modell von Daw und Baskes.

Es wurde versucht, alle Terme des Potentials analytisch auszudrücken, und Spline-Funktionen zu umgehen. Dies ermöglicht eine übersichtlichere Analyse der Sensibilität des Potentials auf seine Parameter. Dies wurde z.B. bei der Studie des Einflusses des effektiven s-Charakters der Valenzelektronen auf die Form und die energetischen, mechanischen und dynamischen Eigenschaften des Potentials intensiv genutzt. Es konnte gezeigt werden, dass der s-Charakter sich signifikant auf die Parameter und Eigenschaften des Potentials auswirkt. Die statischen Kristallsimulationen belegen einen direkten Zusammenhang zwischen der energetisch stabilsten Kristallstruktur und der Valenzelektronenkonfiguration bzw. dem s-Charakter. Eine weiterführende detaillierte Untersuchung der aus den verschiedenen Strukturen resultierenden Beiträge könnten den Grund, innerhalb des Modells, für die Bevorzugung einer der beiden dichtesten Kugelpackungen liefern.

Die erstellten Potentialvarianten geben die energetischen und mechanischen Eigenschaften des Festkörpers, im Vergleich zu anderen Arbeiten, gut wieder. Die Form und auch die Größenordnungen sind vergleichbar mit anderen EAM-Potentialen. Die Abweichung des Dimer-Abstands vom erwarteten Wert und die Resultate der MD-Simulationen weisen aber auf Korrekturbedarf hin. Das Verhalten in den Simulationen sowie die Abweichungen bei den mechanischen Eigenschaften legen die Vermutung nahe, dass noch Randbedingungen bei der generischen Optimierung der ersten und zweiten Ableitung der Einbettungsfunktion fehlen.

Es wäre von Interesse, das hier dargestellte Entwicklungskonzept auf ein hcp-Metall anzuwenden, z.B. Zink, zu dem eine breitere und aktuellere experimentelle Datenbasis vorliegt, da somit das Problem inkonsistenter experimenteller Werte bei der Anpassung des Potentials minimiert werden könnte.

Literaturverzeichnis

- [1] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 6th Ed.* Wiley-VCH Weinheim, 2003.
- [2] *Römpch Chemie Lexicon.* Georg Thieme Verlag Stuttgart New York, 1999.
- [3] J. Hutchinson. Solubility Relationships in the Ruthenium-Platinum System. *Platinum Metal Review*, 1972, **16**, 88.
- [4] T. Trnka and R. Grubbs. The Development of $L_2X_2Ru = CHR$ Olefin Metathesis Catalysts: An Organometallic Success Story. *Accounts of Chemical Research*, 2001, **34**(1), 18–29.
- [5] R. Grubbs, *Handbook of Metathesis Vol. 1,2,3.* Wiley-VCH Weinheim, 2003.
- [6] K. S. M. Christov. Simulation of methanol adsorption on Pt/Ru catalysts. *Surface Science*, 2003, **547**, 1–8.
- [7] W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys.* Pergamon Press, New York, 1958.
- [8] *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements.* American Society for Metals, 1973.
- [9] Joon T. Park. Monodisperse PtRu Nanoalloy on Carbon as a High-Performance DMFC Catalyst. *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 4209–4211.
- [10] X. Zhang and K.-Y. Chan. Water-in-Oil Microemulsion Synthesis of Platinum-Ruthenium Nanoparticles, Their Characterization and Electrocatalytic Properties. *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 451–459.
- [11] G. Viau, R. Brayner, L. Poul, N. Chakroune, E. Lacaze, F. Fievet-Vincent, and F. Fievet. Ruthenium Nanoparticles: Size, Shape, and Self-Assemblies. *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 486–494.

- [12] M. Nashner, A. Frenkel, D. Somerville, C. Hills, J. Shapley, and R. Nuzzo. Core Shell Inversion during Nucleation and Growth of Bimetallic Pt/Ru Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*; (Article); 1998; 120(32); 8093-8101, 1998, **120(32)**, 8093–8101.
- [13] H. Gasteiger, N. Markovic, P. N. Ross, and J. E. J. Cairns. Methanol electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium bulk alloys. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97(46)**, 12020–12029.
- [14] T. Iwasita, H. Hoster, A. John-Anacker, W. F. Lin, and W. Vielstich. Methanol Oxidation on PtRu Electrodes. Influence of Surface Structure and Pt-Ru Atom Distribution. *Langmuir*, 2000, **16(2)**, 522–529.
- [15] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1999.
- [16] *Dislocation generation and crack propagation in metals examined in molecular dynamics simulation*. MRS Symp. Proc. "Computational Methods in Materials Science", 1992.
- [17] D. Kaiming, Y. Jinlong, X. Chuanyun, and W. Kelin. Electronic properties and magnetism of ruthenium clusters. *Phys. Rev. B*, 1996, **54(3)**, 2191–2197.
- [18] M. J. Mehl and D. A. Papaconstantopoulos. Applications of a tight-binding total-energy method for transition and noble metals: Elastic constants, vacancies, and surfaces of monatomic metals. *Phys. Rev. B*, 1996, **54(7)**, 4519–4530.
- [19] H. Z. Shunling Chen, Jincheng Xu. A new scheme of many-body potentials for hcp metals. *Computational Materials Science*, 2004, **29**, 428436.
- [20] *Surface Morphology and Chemically Active Site on Ru Based Ultracapacitors: Montecarlo Simulation with Embedded Atom Potentials*. MRS Meeting Boston, Massachusetts, November/Dezember 1999.
- [21] J. R. Chelikowsky, C. T. Chan, and S. G. Louie. Theoretical study of the electronic, structural, and cohesive properties of ruthenium. *Phys. Rev. B*, 1986, **34(10)**, 6656–6661.
- [22] N. Lümmer and T. Kraska. Investigation of the formation of iron nanoparticles from the gas phase by molecular dynamics simulation. *Nanotechnology*, 2004, **15**, 525–533.

- [23] N. Lümmen and T. Kraska. Molecular dynamics investigation of homogeneous nucleation and cluster growth of platinum clusters from supersaturated vapour. *Nanotechnology* 16, 2870-2877 (2005), 2005, **16**, 2870–2877.
- [24] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego, San Francisco, New York, Boston, London, Sydney, Tokio, 2nd edition, 2002.
- [25] M.P. Allen and D.J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1989.
- [26] L. Verlet. Computer Experiments on classical fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, 1967, **159**, 98–103.
- [27] W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens, and K.R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small water clusters. *Journal of Chemical Physics*, 1982, **76**, 637–649.
- [28] A. F. Voter, Embedded Atom Method Potentials for Seven FCC metals: Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au and Al, La-ur 93-3901, Los Alamos National Laboratory, 1993.
- [29] P. Erhart and K. Albe. The role of thermostats in modeling vapor phase condensation of silicon nanoparticles. *Applied Surface Science*, 2004, **226**, 12–18.
- [30] P. Krasnochtchekov, K. Albe, and R.S. Averback. Simulations of the inert gas condensation process. *Zeitung für Metallkunde*, 2003, **94**, 1098–1105.
- [31] K. Yasuoka and M. Matsumoto. Molecular dynamics of homogeneous nucleation in the vapour phase. I. Lennard-Jones-fluid. *Journal of Chemical Physics*, 1998, **109**, 8451–8462.
- [32] H.J. Freund and S.H. Bauer. Homogeneous nucleation in metal vapours. 2. Dependence of the heat of condensation on cluster size. *The Journal of Physical Chemistry*, 1977, **81**, 994–1000.
- [33] N. Lümmen, *Wachstum und Eigenschaften von Eisennanopartikeln: Eine molekulardynamische Studie*, PhD thesis, Universität zu Köln, 2004.

- [34] J. Westergren, H. Grönbeck, S.-G. Kim, and D. Tománek. Noble gas temperature control of metal clusters: a molecular dynamics study. *Journal of Chemical Physics*, 1997, **107**, 3071–3079.
- [35] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 1927, **84**, 457–484.
- [36] T. Kraska. Molecular-dynamics simulation of argon nucleation from supersaturated vapor in the NVE ensemble. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, **124**(5), 054507.
- [37] J.E. Lennard-Jones. Cohesion. *Proceedings of the Physical Society*, 1931, **43**, 461–482.
- [38] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 6th edition, 1983.
- [39] S. Wonzak, *Molekulardynamische Simulationen von Argon-Clustern*, PhD thesis, Universität Köln, 2001.
- [40] M.D. Rumminger, D. Reinelt, V. Babushok, and G.T. Linteris. Numerical study of the inhibition of premixed and diffusion flames by iron pentacarbonyl. *Combustion and Flame*, 1999, **116**, 207–219.
- [41] J.K. Nørskov and N.D. Lang. Effective-medium theory of chemical binding: application to chemisorption. *Physical Review B*, 1980, **21**, 2131–2136.
- [42] M.J. Stott and E. Zaremba. Quasiatoms: An approach to atoms in nonuniform electronic systems. *Physical Review B*, 1980, **22**, 1564–1583.
- [43] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogenous electron gas. *Physical Review*, 1964, **136**, B864–B871.
- [44] M.S. Daw and M.I. Baskes. Embedded atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 1984, **29**, 6443–6453.
- [45] M.J. Puska, R.M. Nieminen, and M. Manninen. Atoms embedded in an electron gas: Immersion energies. *Physical Review B*, 1981, **24**, 3037–3047.
- [46] M.S. Daw and M.I. Baskes. Semiempirical, quantum mechanical calculation of Hydrogen embrittlement in metals. *Physical Review Letters*, 1983, **50**, 1285–1288.

- [47] P. Mitev, G. A. Evangelakis, and E. Kaxiras. Embedde atom method potentials employing a faithful density representation. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2006, **14**, 721–732.
- [48] Y. Li, D. J. Siegel, J. B. Adams, and X.-Y. Liu. Embedded-atom-method tantalum potential developed by the force-matching method. *Physical Review B*, 2003, **67**(12), 125101.
- [49] R. Ramprasad and R. G. Hoagland. Thermodynamic properties of small zinc clusters based on atomic simulations. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 1993, **1**, 189–201.
- [50] R. J. D.J. Oh. Simple embedded atom model for fcc and hcp metals. *J. Mater. Res.*, 1988, **3**, 471 – 478.
- [51] R. A. Johnson. Relationship between Two-Body Interatomic Potentials in a Lattice Model and Elastic Constants. *Phys. Rev. B*, 1972, **6**(6), 2094–2100.
- [52] R. Pasianot and E. J. Savino. Embedded-atom-method interatomic potentials for hcp metals. *Physical Review B*, 1992, **45**, 12704–12710.
- [53] R. Meyer and P. Entel. Martensite-austenite transition and phonon dispersion curves of $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ studied by molecular-dynamics simulations. *Physical Review B*, 1998, **57**, 5140–5147.
- [54] S.M.Foiles. Calculation of the surface segregation of Ni-Cu alloys with the use of the embedded-atom method. *Physical Review B*, 1985, **32**, 7685.
- [55] P. Brommer, F. Gähler, and H.-R. Trebin. Force Matching - Grundlagen und erste Ergebnisse. SFB 382 Report 205, 2004, .
- [56] S.M. Foiles, M.I. Baskes, and M.S. Daw. Embedded-atom-functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Physical Review B*, 1986, **32**, 3409–3415.
- [57] J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, and J. Ferrante. Universal features of the equation of state of metals. *Phys. Rev. B*, 1984, **29**(6), 2963–2969.
- [58] W. M. I. Maplesoft. Maple 9.01. Software, 2003.
- [59] Grace 5.1.18, a WYSIWYG 2D plotting tool, 2005. <http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>.

- [60] <http://www.php.net/>.
- [61] M. Wetter, GenOpt - Generic Optimization Program, Technical report, Lawrence Berkeley National Laboratory, January 2004. <http://gundog.lbl.gov/G0/download/documentation.pdf>.
- [62] *GenOpt - A Generic Optimization Program*, August 2001.
- [63] <http://gundog.lbl.gov/G0/>.
- [64] GCC, the GNU Compiler Collection. <http://gcc.gnu.org/>.
- [65] T. Bönniger, C. Kalle, L. Packschies, and D. Tiggemann. Clio - Cluster mit Infiniband und 256 Opteron-Prozessoren verfügbar. RRZK-Kompass, 2005, **103**, 8–14.
- [66] V. V. M. Igarashi, M. Khantha. N-body interatomic potentials for hexagonal close-packed metals. *Phil. Mag. B*, 1991, **63**, 603–527.
- [67] XMD - Molecular Dynamics for Metals and Ceramics. <http://xmd.sourceforge.net>.
- [68] D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, and H. Preuss. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theoretica Chimica Acta*, 1990, **77**, 123–141.
- [69] E. Clementi and C. Roetti. Roothaan-Hartree-Fock Atomic Wavefunctions. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 1974, **14**, 167.
- [70] M.S. Daw. Model of metallic cohesion: The embedded-atom method. *Physical Review B*, 1989, **39**, 7441–7452.
- [71] R.A. Johnson. Relationship between Two-Body interatomic potentials in a lattice Model and elastic constants. *Physical Review B*, 1972, **6**, 2094–2100.
- [72] H. W. G. Simmons, *Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook*. MIT Press, Cambridge, 1971.
- [73] J. A. Nelder and R. Mead. A simplex method for function minimization. *The computer journal*, 1965, **7(4)**, 308–313.
- [74] R. O'Neill. Algorithm AS 47 Function minimization using a simplex procedure. *Appl. Stat.*, 1971, **20**, 338–345.

- [75] R.A. Johnson. Analytic embedded atom method for fcc-metals. *Physical Review B*, 1988, **37**, 3924–3931.
- [76] N. T. Kraska. Influence of the carrier gas on the formation of iron nanoparticles from the gas phase: A molecular dynamics simulation study. *Nanotechnology*, 2005, **16**, 2870–2877.
- [77] S. Kruger, S. Vent, F. Nortemann, M. Staufer, and N. Rosch. The average bond length in Pd clusters Pd_n, n = 4–309: A density-functional case study on the scaling of cluster properties. *The Journal of Chemical Physics*, 2001, **115**(5), 2082–2087.
- [78] R. Lamber, S. Wetjen, and N.I. Jaeger. Size dependence on the lattice parameter of small palladium particles. *Physical Review B*, 1995, **51**, 10968–10971.
- [79] E. . N. W. A.F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin New York, 1985.

Danksagung

Meinem Betreuer, Herrn Priv.-Doz. Dr. Thomas Kraska, möchte ich für das interessante Thema, die angenehme Arbeitsatmosphäre und Betreuung, sowie seine immer wieder aufbauenden Worte, im Verlauf dieser Arbeit danken.

Herrn Dr. Norbert Lümme danke ich für die schnelle und unkomplizierte Hilfe bezüglich des MD-Pakets cluster und seinen Erfahrungsberichten. Beides hat mir bestimmt viel Zeit und Mühe erspart.

Herrn Prof. Dr. Ulrich Deiters danke ich für die interessanten und konstruktiven Gespräche.

Mein aller liebster Dank gilt meiner Frau Nina für den Rückhalt, während dieser teilweise äußerst stressigen Zeit, die Zuversicht und Liebe die sie immer wieder gab.

Bei meinen Eltern, Brigitte und Jürgen Müller, möchte ich für die Unterstützung und den Glauben an mich, während der langen Studienzzeit, danken.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für ihre Hilfe und ihren Beistand. Besonders erwähnt seien hier, die armen Menschen die sich durch meine Orthographie kämpfen mussten: Sina Lee, Nina Römer, Henning Bauer und Sebastian Kutsch. Für die technische Unterstützung (L^AT_EX, subversion) und die konstruktiven Gespräche möchte mich ganz besonders bei Sebastian Kutsch bedanken.

Ein großes Dankeschön auch an die ganze *Südstadt-WG* für die zusätzliche Rechenkapazität.

Erklärung

Hiermit verichere ich, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen verwendet habe. Alle Textstellen die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Köln, den 22.12.2006

Frank Römer