

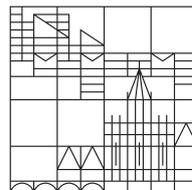
Computersimulationen zu strukturellen Phasenübergängen und Formgedächtnisverhalten auf Nanometerskala

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Daniel Mutter

an der

Universität
Konstanz



Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion
Fachbereich Physik

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 2012

1. Referent: Prof. Dr. Peter Nielaba
2. Referent: Prof. Dr. Paul Leiderer

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Physikalische Grundlagen	7
2.1	Martensitische Phasenübergänge	7
2.1.1	Rekonstruktive Übergänge am Beispiel Fe	9
2.1.2	Thermoelastische Übergänge am Beispiel NiTi	12
2.2	Der Formgedächtniseffekt	14
3	Molekulardynamik	17
3.1	Velocity-Verlet-Algorithmus	17
3.2	Nosé-Hoover-Thermostat	18
3.3	Simulationen im NPT -Ensemble	20
3.4	Randbedingungen	24
3.5	Berechnung der Freien Energie	26
4	Interatomare Vielteilchenpotentiale	29
4.1	Paarpotentiale	29
4.2	Quantenmechanische Beschreibung	31
4.2.1	Tight-binding	32
4.2.2	Bindungsenergie und elektronische Zustandsdichte	33
4.2.3	Näherung des zweiten Moments	34
4.2.4	Finnis-Sinclair-Potential	36
4.3	Ein Potential für Nickel-Titan	37
4.3.1	Phononendispersionsrelation von B2-NiTi	40
4.4	Embedded-atom-Potential für Eisen-Nickel	43
5	Strukturanalyse	47
5.1	Paarkorrelationsfunktion	47
5.2	Bindungsorientierungsparameter	48
5.3	Ordnungsparameter für B19' und B2	49
6	Simulationsergebnisse für Fe- und FeNi-Legierungen	53
6.1	Simulationen des bulk-Systems	53
6.1.1	Bindungsenergie	53
6.1.2	Strukturelle Phasenübergänge	54
6.2	Simulationen von Fe-Nanopartikeln	61
6.2.1	Einfluss externer Oberflächenfelder	63

7	Simulationsergebnisse für NiTi-Legierungen	65
7.1	Simulationen des bulk-Systems	65
7.1.1	Strukturelle Eigenschaften und Phasenübergänge	65
7.1.2	Abhängigkeit von der Systemgröße	69
7.1.3	Abhängigkeit von der Konzentration	69
7.1.4	Thermodynamische Aspekte des Phasenübergangs	73
7.2	Simulationen von Nanopartikeln	76
7.2.1	Systemgrößenabhängigkeit der Übergangstemperatur T_A	76
7.2.2	Mechanismus der Transformation	80
7.2.3	Quaderförmige Nanopartikel	81
7.3	Simulationen des Formgedächtniseffekts	83
7.3.1	Martensitische Grundzustandsstruktur	84
7.3.2	Verhalten unter Zugbelastung	87
7.3.3	Verhalten bei Temperaturerhöhung	89
8	Zusammenfassung und Ausblick	93
A	Anhang	97
A.1	Numerische Lösung der velocity-Verlet-Gleichungen	97
A.1.1	Kanonisches Ensemble	97
A.1.2	NPT -Ensemble	98
A.2	Parameter des EAM-Potentials für Fe und Ni	100
A.3	Kraftberechnung	101
A.4	EAM-Potential mit festem Untergrund	102
A.5	Dynamische Matrix	103
B	Veröffentlichungen	107
	Literaturverzeichnis	109

1 Einleitung

Seit ihrer experimentellen Entdeckung in den 1920er Jahren in Stählen [1] sind martensitische Transformationen bis heute Gegenstand der Festkörperforschung (zum Beispiel [2, 3]). Das hat seine Ursachen in der Vielfältigkeit der Erscheinungsformen und dem hohen Anwendungspotential dieser bei bestimmten Temperaturen oder mechanischen Spannungen auftretenden Umwandlung zwischen Kristallstrukturen, bei der die Atome nur um wenige Prozent der Gitterkonstante verschoben werden [4]. Neben manchen Elementen zeigen viele Mischsysteme den Effekt, wobei kleine Änderungen in den Konzentrationen der beteiligten Stoffe zum Teil großen Einfluss auf die Stabilität der Strukturen und die Übergangsmechanismen haben. Sind gewisse kristallographische Voraussetzungen erfüllt, weisen diese Legierungen „Formgedächtnisverhalten“ auf [5]. Das äußert sich zum einen in der Fähigkeit des Materials, sich nach inelastischer Verformung durch anschließende Temperaturerhöhung in seine ursprüngliche Gestalt zurückzubilden. Zum anderen können „superelastische“ Dehnungen von bis zu 8% erzielt werden [6]. In vielen industriellen Anwendungen aus unterschiedlichen Bereichen, die von der Medizintechnik bis zur Raumfahrt reichen, werden diese Effekte heutzutage ausgenutzt [7]. Dabei sind Nickel-Titan-Legierungen mit Atomsortenanteilen in der Nähe der äquiatomaren Verteilung ($\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$) das technologisch am weitesten verbreitete und auch das am intensivsten erforschte Formgedächtnismaterial.¹

Die Theorie zu den martensitischen Transformationen und dem Formgedächtnisverhalten ist aus phänomenologischer, kristallographischer und thermodynamischer Sicht gut ausgearbeitet [8, 5, 9]. Sie baut hauptsächlich auf algebraischen Betrachtungen der auftretenden Strukturen und Kristallsymmetrien in Kombination mit energetischen Überlegungen und dem klassischen Verhalten von Phasenübergängen erster Ordnung auf. Abhängig von der Änderung der Symmetrie bei der strukturellen Umwandlung unterscheidet man „thermoelastische“ von „rekonstruktiven“ Übergängen. Erstere laufen reversibel in beiden Richtungen, das heißt bei Temperaturerhöhung und -erniedrigung ab, und ermöglichen dadurch den Formgedächtniseffekt. Für ein paar Legierungen, die ein solches Verhalten zeigen (NiTi [10, 11], PdTi [11] und AuZn [12]) konnten in den letzten Jahren mithilfe von auf der Dichtefunktionaltheorie beruhenden *ab initio*-Simulationen Aussagen über die Veränderungen der elektronischen Konfiguration gemacht werden, die

¹Nicht unerwähnt bleiben soll hier der bei einigen Legierungen (zum Beispiel Ni_2MnGa , FePd , CoNiGa) auftretende magnetische Formgedächtniseffekt, der ebenfalls intensiv erforscht und angewendet wird [7]. Dabei werden die kristallographisch unterschiedlich orientierten Bereiche einer ferromagnetischen Tieftemperaturstruktur durch Anlegen eines externen Magnetfeldes umorientiert, da sich die leichten Magnetisierungsachsen jener Bereiche in Feldrichtung ausrichten. So können Dehnungen von bis zu 10% entstehen, die bei Temperaturerhöhung durch einen strukturellen Phasenübergang verschwinden. [7] Die Untersuchung dieses Effekts ist jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

im Zusammenhang mit Elektron-Phonon-Kopplungen und dem Aufweichen bestimmter Phononenmoden als Ursache für die Wechsel der Kristallstrukturen angesehen werden. Bei diesen Berechnungen werden Zwischenzustände entlang verschiedener Transformationspfade zwischen den experimentell bekannten Hoch- und Tieftemperaturphasen aufgesetzt, und jeweils deren Eigenschaften ermittelt. Eine Simulation, in der die Übergänge durch eine Variation der Temperatur induziert werden, ist mit *ab initio*-Verfahren – momentan – jedoch noch nicht möglich.

Hierfür bietet sich stattdessen die Molekulardynamik-Methode (MD) an, bei der die Newtonschen Bewegungsgleichungen der Teilchen unter verschiedenen äußeren Bedingungen iterativ gelöst werden, und so Simulationen der zeitlichen Entwicklung eines Systems durchführbar sind [13]. Dazu müssen die Wechselwirkungen zwischen den Atomen über ein Modellpotential beschrieben werden, welches zum Beispiel durch Näherungen aus einer quantenmechanisch exakten Beschreibung und einer anschließenden Anpassung eingeführter Parameter an experimentelle Materialgrößen erhalten werden kann.

Durch die Verwendung periodischer Randbedingungen konnte so für eine Reihe von Elementen (Fe [14, 15, 16], Co [17], Zr [18]) und Legierungen (FeNi [14, 15, 19], NiAl [20, 21], TiV [22, 23]) das martensitische Transformationsverhalten ausgedehnter Festkörper („bulk“-Verhalten) unter Temperaturänderung simuliert werden. Dabei wurden die auftretenden Strukturen und Umwandlungsmechanismen untersucht, sowie der Einfluß von Gitterfehlern [23, 17, 21], mechanischen Verspannungen [21] oder der chemischen Zusammensetzung [14, 15, 16, 21] auf strukturelle Stabilität und Transformations-eigenschaften. Durch eine erzwungene Scherung der Simulationsbox, gefolgt von einer Entlastung, Temperaturerhöhung und abschließender Abkühlung konnten auch Simulationen des Formgedächtniseffekts in einer NiAl-Legierung durchgeführt werden [24]: die Systeme blieben im gedehnten Zustand stabil und erlangten durch den bei Erhitzen stattfindenden Phasenübergang ihre Ausgangsform zurück.

Während es mittlerweile sehr viele experimentelle Studien zu martensitischen Phasenübergängen und Formgedächtnisverhalten in makroskopischen Systemen gibt, wurden diese Effekte in den letzten Jahren im Zuge des Aufschwungs von Nanowissenschaft und -technologie auch in immer kleineren Systemen studiert. Eine gute und aktuelle Übersicht hierzu findet sich bei Waitz *et al.* [25]. Zu NiTi-Legierungen im Nanometerbereich gibt es experimentelle Untersuchungen des Verhaltens von Partikeln [26, 27, 28, 29] und Filmen [30, 31], in denen die Auswirkungen des hohen relativen Anteils freier Oberflächenatome sichtbar werden. So ergaben sich zum Beispiel in der Tieftemperaturstruktur von Partikeln mit Durchmessern kleiner als 200 nm viel schmalere Orientierungszwillinge als in ausgedehnten Systemen [27]. Es wurden zudem untere Grenzen für die Partikelgrößen (50 nm [28]) und Filmdicken (50 nm [30], 100 nm [31]) angegeben, unterhalb derer keine Transformationen mehr auftraten.

Mit der MD-Methode ist es über die Verwendung freier statt periodischer Randbedingungen ohne weiteres möglich, das Verhalten von Nanosystemen mit Teilchenzahlen in der Größenordnung 10^3 – 10^5 zu simulieren. So konnten strukturelle Übergänge in dünnen Cu-Filmen [32], in NiAl- [33] und Fe-Drähten [34] sowie in FeNi- [35] und CdSe-Partikeln [36] analysiert werden. Es zeigte sich in allen Systemen ebenfalls der große

Einfluss der freien Oberflächen, da einerseits diese als Nukleationszentren der Umwandlungen dienen, und andererseits die Übergangstemperaturen eine Größenabhängigkeit aufweisen.

Ein Material, das den Formgedächtniseffekt zeigt, kann – unabhängig von der Systemgröße – als Maschine betrieben werden [37]: erhitzt man zum Beispiel ein zuvor deformiertes Bauelement, so leistet es durch die Rückgewinnung seiner Form eine Arbeit. Andererseits erzeugt ein superelastisch gedehntes Teil, welches bei der nach Entlastung auftretenden Rückbildung behindert wird, große Kräfte. Im Millimeter- bis Mikrometerbereich konnten nach diesen Prinzipien funktionierende „Aktuatoren“ durch NiTi [38] und NiTiCu-Filme [39] realisiert werden. Dabei übersteigt die von diesen Systemen geleistete Arbeit pro Volumen die von elektrostatisch, magnetisch oder piezoelektrisch angetriebenen Mikromaschinen, und die gute Wärmeübertragung in dünnen Schichten ermöglicht Operationsfrequenzen um 100 Hz [39]. Da Formgedächtnisverhalten auch für noch kleinere Systeme – Säulen aus NiTi [40] und CuAlNi [41] mit Durchmessern zwischen 200 nm und 500 nm – beobachtet wurde, ist eine Verwirklichung solcher Nanoaktuatoren grundsätzlich möglich.

Inwieweit sich die Effekte ändern, wenn zu Strukturen der Größenordnung 5–20 nm übergegangen wird, bei denen sich die Einflüsse der hohen Oberflächenanteile auf das Transformationsverhalten bemerkbar machen, ist unter anderem Gegenstand dieser Arbeit. Sie wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 767: „Controlled Nanosystems: Interaction and Interfacing to the Macroscale“ [42] erstellt, und enthält Resultate und deren Diskussion zu MD-Simulationen struktureller Phasenübergänge in „bulk“- und Nanosystemen in reinem Eisen, und in den Legierungen Eisen-Nickel und Nickel-Titan.

In Kapitel 2 werden zunächst die Grundlagen der martensitischen Phasenübergänge und des Formgedächtniseffekts beschrieben. Anhand der betrachteten Materialien wird dabei auf den Unterschied zwischen thermoelastischen und rekonstruktiven Umwandlungen eingegangen. Kapitel 3 erklärt die verwendete MD-Methode zum einen für Systeme mit freien Randbedingungen, die an ein Wärmebad der Temperatur T gekoppelt sind. Zum anderen wird dargelegt, wie flexible Simulationsboxen unter periodischen Randbedingungen und einem zusätzlich vorgegebenen äußeren Druck behandelt werden können. Es folgt noch die Darstellung einer Möglichkeit, die Freie Energie zu berechnen.

Für aussagekräftige Simulationsergebnisse ist es notwendig, zuverlässige Modellpotentiale zur Beschreibung der Materialien zu verwenden, mit denen möglichst viele experimentell bekannte Eigenschaften reproduziert werden können. In Kapitel 4 wird das NiTi-Potential aus einem quantenmechanischen Ansatz über die „tight-binding“-Methode und die Näherung des zweiten Moments der elektronischen Zustandsdichte nach [43] hergeleitet. Eine Modifikation des darauf beruhenden Potentials von Lai und Liu [44], die durchgeführt wurde, um die numerische Stabilität während der Simulation zu gewährleisten, ist beschrieben, sowie die Auswirkungen dieser Veränderung auf die Parameter der monoklinen Tieftemperaturstruktur. Es folgt eine Diskussion des über die harmonische Näherung erhaltenen Phononenspektrums der kubischen Hochtemperaturphase. Kurz skizziert wird schließlich die „embedded-atom“-Methode, die die Grundlage des aus [14] entnommenen Fe/Ni-Potentials bildet.

Drei verschiedene Verfahren zur Analyse der in den Simulationen auftretenden Kris-

tallstrukturen sind in Kapitel 5 erklärt.

Kapitel 6 enthält Ergebnisse zu Simulationen der sich in Fe und FeNi-Legierungen ereignenden Übergänge einer bcc-Struktur bei tiefen in eine fcc-Struktur bei hohen Temperaturen. Dabei wird zum einen die Abhängigkeit der Transformationstemperaturen von Systemgröße, Atomsortenanteil und Fehlstellenkonzentration untersucht, und zum anderen die Umwandlungsdynamik unter diesen Bedingungen über einen lokalen Ordnungsparameter visualisiert und diskutiert. Die Unterschiede zwischen „bulk“-Systemen und Nanopartikeln werden beschrieben, wobei letztere teilweise dem Einfluss eines festen Untergrunds ausgesetzt sind. Es handelt sich sowohl um Vergleichsrechnungen mit bestehenden Arbeiten [14, 15, 45] als auch um Ergänzungen und neue Aspekte.

Die Resultate der Simulationen thermisch induzierter struktureller Umwandlungen in NiTi werden in Kapitel 7 präsentiert. Nach einer detaillierten Analyse der in „bulk“-Systemen bei verschiedenen Temperaturen vorliegenden Strukturen wird der starke Abfall der Transformationstemperaturen diskutiert, der sich ergibt, wenn die Konzentration leicht von der äquiatomaren Verteilung abweicht. Hieran schließen sich thermodynamische Betrachtungen der Phasenübergänge an. Die sich bei Temperaturerhöhung ereignenden Umwandlungen in kugel- und quaderförmigen Nanopartikeln werden in Kapitel 7.2 behandelt. Für erstere wird der Übergangsmechanismus und die Abhängigkeit der Transformationstemperatur von der Systemgröße beschrieben und energetisch erklärt. Am Beispiel eines speziellen Nanopartikels wird in Kapitel 7.3 diskutiert, wie Oberflächen- und Grenzflächenenergien die Konfiguration unterschiedlich orientierter Bereiche der Grundzustandsstruktur bestimmen. Ein durch Anlegen externer Zugkräfte und nachfolgender Erhitzung auftretender Formgedächtniseffekt, der sich teilweise von dem in makroskopischen Festkörpern unterscheidet, wird beschrieben.

Kapitel 8 fasst die wichtigsten Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick.

Im Anhang sind Details zur numerischen Behandlung der MD-Bewegungsgleichungen, zu Potentialparametern, sowie zur Berechnung von Kräften und Phononenfrequenzen aus dem Potentialansatz zusammengestellt.

2 Physikalische Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen martensitischer Phasenübergänge von kristallographischer und thermodynamischer Seite allgemein dargelegt. Die beiden in dieser Arbeit untersuchten Materialien – reines Eisen und Eisen-Nickel-Legierungen einerseits und Nickel-Titan-Legierungen andererseits – können hinsichtlich ihres Transformationsverhaltens in die zwei Klassen „thermoelastische“ (NiTi) und „rekonstruktive“ (Fe/FeNi) martensitische Phasenübergänge eingeteilt werden, was detailliert am Beispiel von reinem Eisen und äquiatomarem NiTi erklärt wird. Damit ist es schließlich möglich, den Formgedächtniseffekt zu verstehen, sowie dessen Auftreten lediglich im Fall einer zugrunde liegenden thermoelastischen Transformation. Bei diesen Ausführungen handelt es um zusammengetragenes, bestehendes Wissen, das, wenn nicht explizit zitiert, den Lehrbüchern [4, 46, 6, 5] entnommen ist.

2.1 Martensitische Phasenübergänge

Unter einem martensitischen Phasenübergang (MP) versteht man im Allgemeinen einen Wechsel der Kristallstruktur eines Festkörpers beim Abkühlen, welcher nicht diffusiv, sondern durch koordinierte Verschiebungen der Atome um Distanzen, die im Zehntel-Ångström-Bereich, und damit wesentlich unterhalb interatomarer Abstände liegen. Zum ersten Mal wurde dieser Effekt in den 1920er Jahren beim Abschrecken von FeC-Stählen beobachtet [1]. Hierbei geht eine kubisch-flächenzentrierte Struktur (fcc) mit Kohlenstoff-Zwischengitteratomen in eine raumzentriert-tetragonale (bct) Struktur über, im Gegensatz zur Aufteilung in α -Eisen [kubisch-raumzentriert (bcc)] und Zementit (Fe_3C) bei langsamem Abkühlen. Die C-Atome sorgen für die tetragonale Verzerrung des kubischen Gitters des reinen Eisens, was den Stahl härtet. Aufgrund der industriellen Bedeutung dieses Prozesses wurde die Tieftemperaturphase mit einem eigenen Namen bedacht: „Martensit“¹.

Frühe Studien mittels optischer Mikroskopie zeigten schon ein typisches Merkmal der Martensite, das Vorhandensein eines scharfen Oberflächenreliefs durch linsen- und plattenförmige Kristallite. Im Lauf der Zeit gelangen mit Röntgenbeugung und Elektronenmikroskopie immer genauere strukturelle Analysen, was dazu führte, dass eine Vielzahl metallischer Materialien gefunden wurde, die einen MP zeigen. Große Gruppen bilden dabei Eisen-Legierungen (mit zumeist fcc→bcc/bct-Übergängen), Titan- und Kupfer-Legierungen, wobei sich der Effekt immer nur in bestimmten Konzentrationsbereichen zeigt. Darüberhinaus gibt es noch viele weitere martensitisch transformierende Legierungen, die aber nicht so einfach klassifiziert werden können, neben auch ein paar rei-

¹Benannt zu Ehren des bedeutenden deutschen Werkstoffwissenschaftlers Adolf Martens (1850–1914).

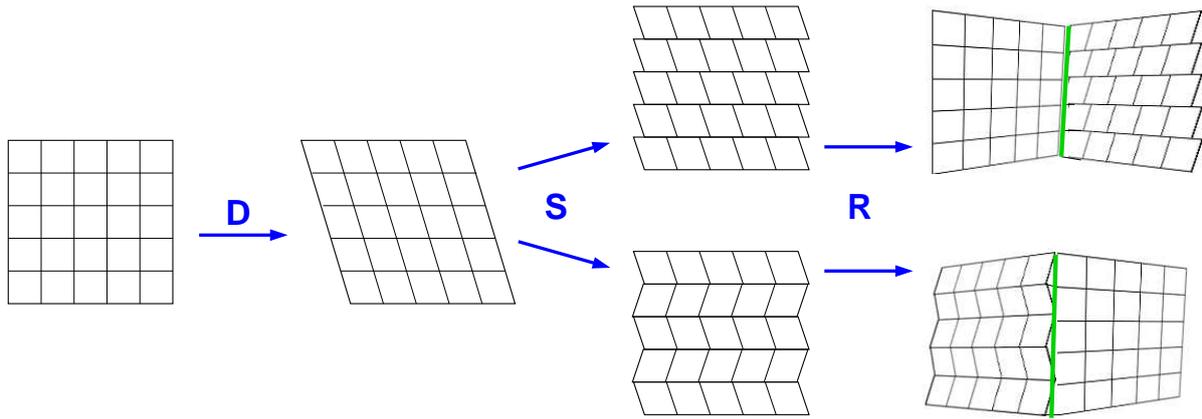


Abbildung 2.1: Zweidimensionale schematische Darstellung von Gitterdeformation **D**, gitterinvarianter Scherung **S** und Rotation **R** beim MP. **S** kann zu Versetzungsgleiten (oben) oder Zwillingsbildung (unten) führen, **R** sorgt für Kompatibilität an der Habitusebene (grün).

nen Materialien, wie zum Beispiel Eisen, Kobalt, Titan oder Zirkonium. Der Begriff Martensit wurde schließlich allgemein auf alle Tieftemperaturphasen dieser Materialien angewendet. Die Hochtemperaturphase, die beim Aufheizen wieder angenommen wird, bezeichnet man als Austenit².

Der phänomenologischen kristallographischen Theorie zufolge [8, 47, 48], kann die strukturelle Umwandlung bei einem MP in mehrere Schritte unterteilt werden (siehe Abb. 2.1): eine Gitterdeformation **D**, eine Scherung **S** und eine Rotation **R**, wobei die Matrizen stets auf ein lokales Tripel aus Gittervektoren $\vec{e}_i(\vec{r})_{i=x,y,z}$ wirken. **D** erzeugt aus dem Translationsgitter des Austenits das des Martensits. Der Prozess beginnt an sogenannten Nukleationskeimen, also lokal im Inneren einer Austenitmatrix, was zu großen Dehnungen in der Umgebung führt. Diese werden durch eine gitterinvariante Scherung **S** minimiert, die sich über das Gleiten von Versetzungsebenen oder über Zwillingsbildung auswirken kann. Eine zusätzliche Rotation **R** sorgt für die Kompatibilität an der Grenzfläche zwischen Martensit und Austenit. Diese Ebene wird als „Habitusebene“ bezeichnet; sie wandert während der Transformation von den Nukleationszentren aus durch den Kristall. Die zwar verringerten, aber dennoch weiterhin vorhandenen Dehnungen durch den Prozess **P = RSD** können auf einer etwas größeren Längenskala noch weiter vermindert werden, indem unterschiedlich orientierte, aber kristallographisch äquivalente Habitusebenen auftreten. Diese „Selbstakkommodation“ spielt eine entscheidende Rolle für das Auftreten des Formgedächtniseffekts.

Wie oben erwähnt, erfolgt die Umwandlung über Keimbildung und Wachstum. Aus thermodynamischer Sicht muss für die Bildung eines solchen Keims eine bestimmte Barriere der Gibbschen Freien Energie G überwunden werden, die sich aus Grenzflächenanteilen und elastischen Verzerrungsenergien zusammensetzt. Übersteigt die chemische Triebkraft ΔG_c bei hinreichender Unterkühlung den Wert dieser sogenannten nicht-chemischen Barriere um einen bestimmten Betrag, beginnt die Keimbildung. Für

²nach Sir William Chandler Roberts-Austen (1843–1902), einem britischen Metallurgen

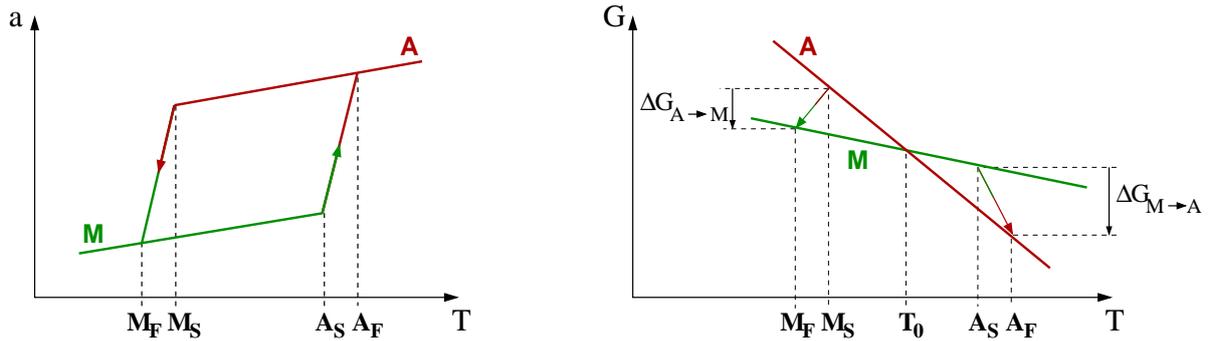


Abbildung 2.2: Links: Schematischer Verlauf der Transformationen als Funktion der Temperatur (Hysterese) beim Abkühlen und Erhitzen (a : Parameter, der die Strukturen unterscheidet). Rechts: Gibbsche freie Energie beim Durchlaufen der Hysterese.

den inversen Prozess gilt dieselbe Argumentation, so dass eine Hysterese vorliegt (siehe Abb. 2.2). Die Bildung eines Keims innerhalb einer Matrix einer anderen Kristallstruktur reicht aber im Allgemeinen noch nicht aus, um den MP oder den inversen Übergang [austenitischen Phasenübergang (AP)] vollständig erfolgen zu lassen. Dies kann seine Ursache zum Beispiel in zusätzlichen Verzerrungen aufgrund von Gitterfehlern oder Fremdatomen sowie Korngrenzen haben, weswegen weitere Unterkühlung oder Überhitzung für den kompletten Ablauf der Übergänge notwendig ist. Es ergeben sich daraus die Bezeichnungen der Martensit-Start- (M_s) und -Endtemperatur (M_f), sowie analog A_s und A_f für den AP. Die Temperatur eines metastabilen Phasengleichgewichts kann damit zu $T_0 = 0,5(M_s + A_f)$ bestimmt werden [49].

Aufgrund dieses Verhaltens werden die martensitischen und austenitischen Transformationen als Phasenübergänge erster Ordnung klassifiziert, da bei diesen stets Energiebarrieren zwischen den Phasen einer Hysterese zugrundeliegen.³ Damit gelten die bisherigen Ausführungen allgemein für fast alle MP. Sie können jedoch hinsichtlich ihrer Transformationseigenschaften, insbesondere während der austenitischen Rückumwandlung, in zwei Gruppen eingeteilt werden: „rekonstruktive“ und „thermoelastische“ Transformationen [9].

2.1.1 Rekonstruktive Übergänge am Beispiel Fe

Rekonstruktive, oder auch „nicht-thermoelastische“ martensitische Transformationen weisen im Allgemeinen eine große Hysterese auf, benötigen also eine große Triebkraft ΔG , um ablaufen zu können. Sie treten bei fast allen eisenhaltigen Legierungen auf, die strukturelle Übergänge zeigen, aber auch bei reinem Eisen, Titan oder Zirkonium [52, 53]. Der gravierendste Unterschied zu den thermoelastischen Transformationen ist aber, dass sie kristallographisch nicht reversibel sind. Dies bedeutet nicht, dass kein AP beim Aufheizen

³Vor kurzem wurde von einem kontinuierlichen (2. Ordnung) MP in $Au_{50}Zn_{50}$ -Legierungen berichtet, dessen Auftreten bislang nicht erklärt werden kann. Möglicherweise handelt es sich dabei aber um einen „verschleierte“ ferroelektrischen Phasenübergang. [50, 51]

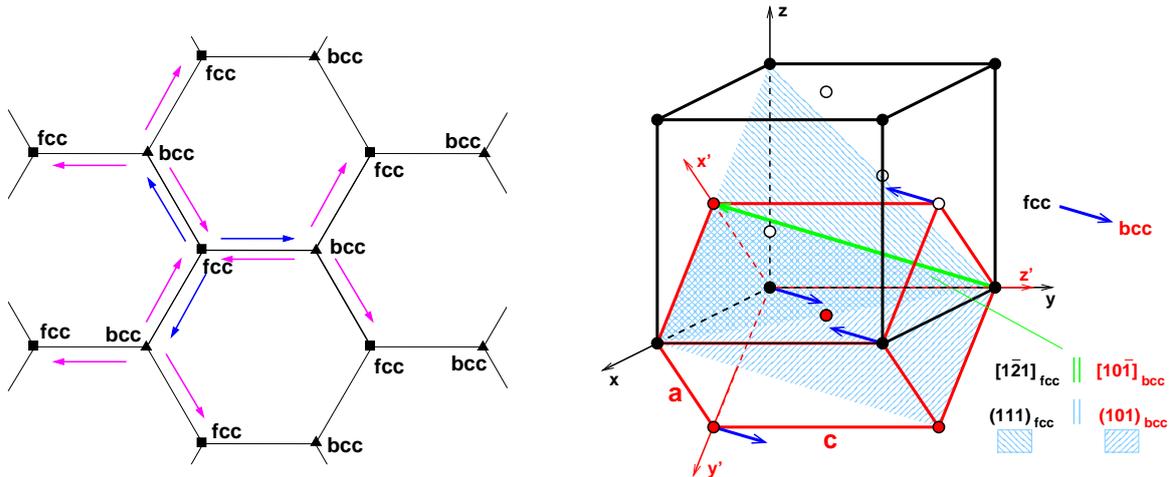


Abbildung 2.3: Links: fcc- und bcc-Energieminima im Raum der Gittervektoren (Bildebene), deren Orientierungen sich jeweils voneinander unterscheiden (Reproduktion einer Grafik aus [9]). Rechts: fcc→bcc-Übergang nach den Nishiyama-Wassermann-Orientierungsbeziehungen.

stattfindet, sondern dass bei einem Zyklus aus Abkühlen unter M_s und anschließendem Erhitzen über A_f das System in einer anderen Mikrostruktur vorliegt als zu Beginn des Prozesses. Die Ursache hierfür liegt in der Symmetrie der beteiligten Kristallstrukturen. Zu einem gegebenen Bravaisgitter $\mathcal{L}(\vec{e}_i)$, also der Menge aller Linearkombinationen $\sum_{i=1}^3 a_i \vec{e}_i$ mit ganzzahligen a_i und Gittervektoren \vec{e}_i , ist die Symmetriegruppe \mathcal{G} definiert als die Menge aller Matrizen \mathbf{M} (mit ganzzahligen Einträgen m_i^j und $\det \mathbf{M} = \pm 1$), die das Gitter auf sich selbst abbilden. Damit gilt also $\mathcal{L}(\vec{e}_i) = \mathcal{L}(\vec{f}_i)$ mit $\vec{f}_i = \sum_{j=1}^3 m_i^j \vec{e}_j$. Bei den Elementen von \mathcal{G} handelt es sich um Rotationen, gitterinvariante Scherungen und Reflexionen. Die Dichte der Freien Energie eines Kristalls ist von der Wahl der Gittervektoren unabhängig. Berücksichtigt man zusätzlich zu den Elementen aus \mathcal{G} noch alle Rotationen des Gesamtsystems um beliebige Beträge, so gibt es im Raum der Gittervektoren unendlich viele gleich tiefe Energieminima, die alle derselben, bei einer bestimmten Temperatur vorliegenden Kristallstruktur entsprechen. Während einer martensitischen Transformation ändert sich demnach die Lage der Minima. Ein rekonstruktiver Phasenübergang liegt nun vor, wenn die Symmetriegruppe der Martensitstruktur *keine* Untergruppe derjenigen der Austenitstruktur ist, wenn also die Symmetriegruppe beim MP weder unverändert bleibt, noch durch das Verschwinden von Gruppenelementen verkleinert wird. [9]

Dies soll nun am Beispiel des fcc→bcc-Übergangs, den unter anderem reines Eisen zeigt, verdeutlicht werden. Die rechte Seite von Abb. 2.3 zeigt eine fcc-Zelle (schwarz) und eine bcc-Zelle mit c/a -Verhältnis $\sqrt{2}$ (rot), die dasselbe Gitter beschreibt. Beim Phasenübergang tritt nun eine Scherung der Atome in $[1\bar{2}1]$ -Richtung [bezogen auf das fcc-Koordinatensystem (x,y,z)] auf, bis c/a gleich 1 ist, was einem bcc-Gitter entspricht. Bei diesem Prozess gelten die sogenannten Nishiyama-Wassermann-Orientierungsbeziehungen

zwischen den Ebenen und Richtungen der beteiligten Strukturen [4]:

$$(111)_{\text{fcc}} = (101)_{\text{bcc}} \quad \text{und} \quad [1\bar{2}1]_{\text{fcc}} = [10\bar{1}]_{\text{bcc}}.$$

Diese Transformation liegt sehr nahe an der in Eisen, FeNi- und FeC-Legierungen tatsächlich beobachteten. Sie weist im Vergleich zur einfacheren Bain-Transformation, die über eine Stauchung in $[001]_{\text{fcc}}$ - und eine Expansion in $[1\bar{1}0]_{\text{fcc}}$ - und $[110]_{\text{fcc}}$ -Richtung abläuft, geringere Scher- und Kompressionsdrücke auf, so dass weniger Arbeit vom System geleistet werden muss [54]. Nun gibt es aber drei kristallographisch äquivalente Möglichkeiten, wie der fcc→bcc-Übergang auf dem Nishiyama-Wassermann-Pfad ablaufen kann, da (bezogen auf Abb. 2.3, rechts) die z' -Achse genauso gut parallel zur x - oder z -Achse orientiert sein kann. Auf der linken Seite von Abb. 2.3 ist dies durch die drei blauen Pfeile dargestellt. Die Grafik zeigt einen Teil der oben beschriebenen Energieminima im Raum der Gittervektoren (Bildebene). Bei der Rücktransformation gibt es nun wieder jeweils drei äquivalente Orientierungspfade. Man endet also eventuell in einem fcc-Minimum, dessen Orientierung sich von der des Ausgangsgitters unterscheidet. Dies liegt daran, dass, obwohl fcc und bcc kubische Gitter sind, die Symmetriegruppe der einen Struktur keine Untergruppe derjenigen der anderen Struktur ist, da die Achsen der 4-zähligen Rotationssymmetrie unterschiedlich sind. Formal erhält man nämlich die unterschiedlichen Orientierungsvarianten, indem man vor der Anwendung der Gitterdeformationsmatrix $\mathbf{D}_{\text{fcc} \rightarrow \text{bcc}}$ eine Rotation aus \mathcal{G}_{fcc} auf die Gittervektoren anwendet, und analog bei der Rücktransformation. Entlang eines bcc→fcc-Pfades müssen die Atome eine Kristallstruktur niedrigerer Symmetrie durchlaufen, die energetisch ungünstiger ist, so dass die austenitische Transformation durch Renukulation der fcc-Phase stattfinden muss. Unterschiedliche Kristallbereiche können demnach verschieden orientiert sein, und die Mikrostruktur unterscheidet sich diesbezüglich von derjenigen der fcc-Ausgangsphase, was einer Nicht-Reversibilität entspricht. Die Notwendigkeit der Überquerung energetisch ungünstigerer Bereiche in beiden Transformationsrichtungen bewirkt auch die große Hysterese der rekonstruktiven Phasenübergänge.

Bei Eisen liegt die martensitische Starttemperatur bei ungefähr 993 K [4, 55], während die fcc-Phase beim Erhitzen bei 1185 K angenommen wird. Diese Werte sind jedoch stark von der Rate der Temperaturänderung abhängig. Es konnte experimentell gezeigt werden, dass bei einer Rate von 300 000 K/s A_s auf bis zu 2200 K anwächst [56]. Das Vorliegen der bcc-Struktur bei tiefen Temperaturen und das Auftreten des Phasenübergangs können phänomenologisch mit Hilfe der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ erklärt werden. Während die 4s-Elektronen den metallischen Charakter des Eisens bestimmen, sorgt das kovalente Gerüst der stark lokalisierten 3d-Elektronen für die Stabilisierung der bcc-Phase. Dies liegt daran, dass eine Linearkombination der d_{xz} -, d_{xy} - und d_{yz} -Orbitale eine Ausrichtung entlang der Raumdiagonalen eines Würfels hat, so dass die Bindungen durch Überlapp der Wellenfunktionen benachbarter Atome eine bcc-Struktur ergeben [57]. Schon ab einem Elektron mehr in der 3d-Schale verhindert die Mehrfachbesetzung der d -Orbitale wegen des Pauli-Prinzips diese Art des Überlapps: Kobalt ($[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$) kristallisiert in einer hcp-, Nickel ($[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$) und Kupfer ($[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$) in einer fcc-Struktur. Bei diesen Atomen können die 3d-Schalen demnach mehr und mehr als abgeschlossen betrachtet werden, was eine dichtest gepackte Struktur bevorzugt, da hier ein möglichst großer Überlapp der delokalisierten 4s-Elektronen für die Bindung sorgt.

Die Elektronenkonfiguration von Eisen kann demnach als Grenzfall für eine gerade noch stabile bcc-Struktur gesehen werden. Thermische Fluktuationen können den Überlapp der $3d$ -Elektronen daher insofern stören, dass ab einer bestimmten Temperatur auch eine dichtest gepackte Struktur, hier fcc, zu einem energetisch günstigeren Zustand führt [57].

2.1.2 Thermoelastische Übergänge am Beispiel NiTi

Thermoelastische MP gehen mit einer viel kleineren Hysterese einher als rekonstruktive. Dies liegt daran, dass die Abstände und Winkel, um die sich die Atome bei der Umwandlung verschieben, und damit die Volumenänderung der Elementarzellen, sehr gering sind, was zu leichter beweglichen Habitusebenen führt. Während die rekonstruktiven Transformationen aufgrund der großen notwendigen Unterkühlung oft ausbruchsartig mit Schallgeschwindigkeit auftreten, gehen die thermoelastischen eher langsam vor sich, weswegen sie auch als „schwache“ MP bezeichnet werden. Der Begriff „thermoelastisch“ kommt aus der Beobachtung, dass sich das System während der Umwandlung in einem Gleichgewicht aus thermodynamischer Triebkraft und im Martensit gespeicherter elastischer Energie befindet [58]. Thermoelastische MP sind kristallographisch reversibel, nehmen also immer wieder dieselbe Mikrostruktur an, wenn sie nach dem Abkühlen über A_f erhitzt werden.

Die Reversibilität hat ihre Ursache in der Reduktion der Symmetrie der Kristallstruktur beim MP, in dem Sinn, dass die Symmetriegruppe des Martensits eine Untergruppe derjenigen des Austenits ist. Man kann im Raum der Gittervektoren eine Umgebung der Austenit-Struktur definieren, innerhalb derer die Energieminima des Martensits liegen, wobei die Symmetrie entlang der Transformationspfade nur kleiner werden darf. Eine solche Umgebung bezeichnet man als „Ericksen-Pitteri Nachbarschaft“ (EPN) [59, 60]. Die Anwendung einer Rotation aus der Symmetriegruppe \mathcal{G}_A des Austenits, die nicht auch in derjenigen des Martensits vorhanden ist und anschließende Transformation führt auf die unterschiedlichen Orientierungsvarianten des Martensits. Da aber alle Elemente von \mathcal{G}_M auch in \mathcal{G}_A enthalten sind, ergibt eine Anwendung eines Elements aus \mathcal{G}_M und anschließende Rücktransformation wieder dieselbe Ausgangsorientierung der Austenitstruktur. Bei den thermoelastischen Umwandlungen bewegt man sich demnach immer innerhalb einer EPN, weshalb der Prozess reversibel ist. [5, 9]

Am konkreten Beispiel einer geordneten Nickel-Titan Legierung mit 50% Ni- und 50% Titananteil ist der Sachverhalt in Abb. 2.4 veranschaulicht. In der Austenitstruktur sitzen die Nickel- und Titanatome auf zwei einfach kubischen Gittern mit Kantenlänge c , die um eine halbe Raumdiagonale gegeneinander verschoben sind („B2“-Struktur). Die Darstellung über die Einheitszelle einer tetragonal flächenzentrierten Struktur mit Kantenlängen c und $a = c\sqrt{2}$ bietet sich an, um den Übergang in die Martensitstruktur deutlicher zu sehen. In dieser nehmen die Kantenlängen a , b und c unterschiedliche Werte an, und es gibt zusätzlich einen Scherwinkel α zwischen \vec{a} - und \vec{c} -Achse. Dadurch ergibt sich eine Konfiguration aus zwei um $(\vec{a} + \vec{c})/2$ verschobenen monoklin basiszentrierten Untergittern aus Nickel- und Titanatomen („B19“-Struktur⁴). Die Rotationen

⁴Die Bezeichnungen B2 und B19' entstammen der *Strukturbericht*-Klassifizierung [62]. Das B steht

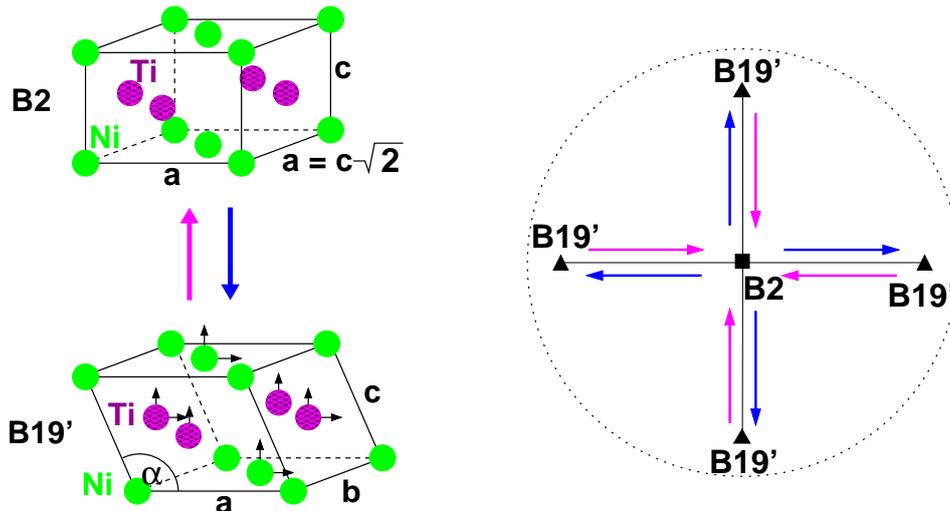


Abbildung 2.4: Links: B2- und B19'-Gitterzellen von äquiatomarem NiTi [61]. Die Pfeile in der B19'-Zelle deuten zusätzliche Verschiebungen an („shuffle“). Rechts: Energieminima im Raum der Gittervektoren (Bildebene). Die B19'-Punkte unterscheiden sich durch ihre Orientierung voneinander. Die EPN ist durch den Kreis angedeutet (siehe Text).

um die c -Achse um 90° , die B2 invariant lassen, aber nicht B19', sorgen für die vier möglichen B19'-Orientierungsvarianten. Zusätzlich treten in der B19'-Struktur noch kleine Verschiebungen der Atome relativ zu den Gitterpositionen auf, die zwischen 2% und 9% der Gitterkonstante liegen [63]. Da dies auf benachbarten Gitterebenen in verschiedenen Richtungen geschieht, wird der Prozess als „shuffle“ bezeichnet.

Die Ursache der Stabilität der B19'-Struktur bei tiefen Temperaturen und das Auftreten des Phasenübergangs sind bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht vollständig verstanden und Gegenstand aktueller Forschung. Das Vorliegen der B2-Struktur bei hohen Temperaturen kann über eine niedrigere Freie Energie aufgrund einer höheren Vibrationsentropie in der symmetrischeren Konfiguration erklärt werden [64, 65, 66]. Dies gilt allgemein für viele Materialien mit einer bcc-Austenitphase [67, 68, 69] und hat seine Ursache in Elektron-Phonon-Wechselwirkungen und einer oder mehreren daraus resultierenden Phononenmoden mit niedriger Energie (weiche Moden) und hohem Entropiebeitrag. Für NiTi zeigen *ab initio*-Simulationen die Existenz eines B2→B19'-Pfades ohne Energiebarriere, bestehend aus zwei Schritten: einer Scherung von $\{011\}_{B2}$ -Ebenen in $\langle 100 \rangle_{B2}$ -Richtung⁵ mit alternierender Orientierung (shuffle), und einer anschließenden Scherung, die für die Relaxation des monoklinen Winkels sorgt [70, 10]. Es konnte gezeigt werden, dass sich entlang dieses Pfades die Elektronenstruktur ändert, indem Verschachtelungen der Fermifläche, die bei bestimmten \vec{k} -Vektoren vorliegen, verschwinden. Da dies mit instabil werdenden Phononenmoden bei denselben \vec{k} -Vektoren einhergeht, wird die Änderung der Elektronenstruktur als Triebkraft des Phasenübergangs vermutet. Der Zusammenhang mit der Temperatur ist aber noch unklar, da die verwendete

dabei für geordnete Legierungen aus zwei Komponenten.

⁵ $\{\dots\}(\langle\dots\rangle)$ bezeichnet alle kristallographisch äquivalenten Ebenen (Richtungen).

ab initio-Methode auf Grundzustandsberechnungen beruht. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, dass NiTi neben B2 und B19' noch andere Strukturen aufweist, die unter bestimmten Bedingungen stabil sind. So ist experimentell für speziell wärmebehandeltes NiTi ein Zwischenzustand auf dem B2→B19'-Pfad mit trigonaler Symmetrie, aber bislang unklarer Raumgruppe aufgetreten („R-Phase“) [64]. Darüberhinaus ergeben *ab initio*-Simulationen eine raumzentriert-orthorhombische Struktur (B33) mit niedrigerer Grundzustandsenergie als B19', die aber experimentell – vermutlich aufgrund zu großer notwendiger Änderungen einzelner Gitterkonstanten bei der Transformation – nicht beobachtet wird [63, 10].

2.2 Der Formgedächtniseffekt

Zeigen Materialien thermoelastisches martensitisches Transformationsverhalten und die Fähigkeit zur Akkommodation interner Spannungen beim MP durch Ausbildung unterschiedlich orientierter Bereiche im Kristall (siehe Kap. 2.1), liegen die Voraussetzungen für das Auftreten des Formgedächtniseffekts vor. Man unterscheidet hauptsächlich zwischen drei Erscheinungsformen. Beim „Ein-Weg-Effekt“ geht ein Material, an dem eine inelastische Verformung vorgenommen wurde, nach Erhitzen über eine bestimmte Temperatur in die Ausgangsform zurück. Der „Zwei-Weg-Effekt“ dagegen kommt ohne externe Belastung aus, da hier zwei verschiedene Formen des Materials nur durch Temperaturerhöhung und -verringerung ineinander umgewandelt werden können. Schließlich gibt es noch die „Superelastizität“, bei der elastische Dehnungen erreicht werden, die deutlich oberhalb der Elastizitätsgrenze herkömmlicher Festkörper liegen. Der physikalische Ursprung all dieser Effekte liegt in der Fähigkeit eines Materials zur temperaturinduzierten strukturellen Phasenumwandlung unter den eingangs genannten Bedingungen. Bei den Materialien handelt es sich ausnahmslos um Mischsysteme, weswegen sie als Formgedächtnislegierungen (FGL, englisch „shape memory alloys“) bezeichnet werden.

Der Zusammenhang zwischen Ein-Weg-Effekt und MP ist in Abb. 2.5 in einem Spannungs-Dehnungs-Temperatur-Diagramm und anhand eines zweidimensionalen schematischen Modells dargestellt. Zu Beginn liege im Ursprung eine FGL mit verschiedenen orientierten Kristallbereichen der Martensitstruktur („Varianten“) vor. Wird nun das System unter eine Zugspannung σ gesetzt, verformt es sich zunächst elastisch bis zu einer bestimmten Spannung σ_0 . Anstelle einer weiteren Vergrößerung der atomaren Abstände ist es für das System jetzt günstiger, auf die Belastung durch Umorientierung der Varianten in Belastungsrichtung zu reagieren. Dies sorgt für eine große Dehnung bei relativ zur elastischen Verformung geringer Erhöhung der Spannung. Sind alle Bereiche des Kristalls entsprechend umorientiert, setzt wieder elastisches Verhalten ein. Wird die Belastung abgeschaltet, relaxiert das System in einen Zustand mit zurückbleibender Dehnung ϵ_1 , da ja nach wie vor die Kristallstruktur des Martensits vorliegt, und damit die umorientierte Konfiguration energetisch äquivalent zur Ausgangsanordnung ist. Erhöht man nun die Temperatur, so setzt bei $T = A_s$ die austenitische Transformation ein, bei der jeder Kristallbereich unabhängig von der Orientierung in dieselbe Austenitstruktur übergeht, wodurch die Dehnung verschwindet und sich das System an seine Ausgangsform „erinnert“. Dass bei Abkühlung unter M_f die Form beibehalten wird, liegt

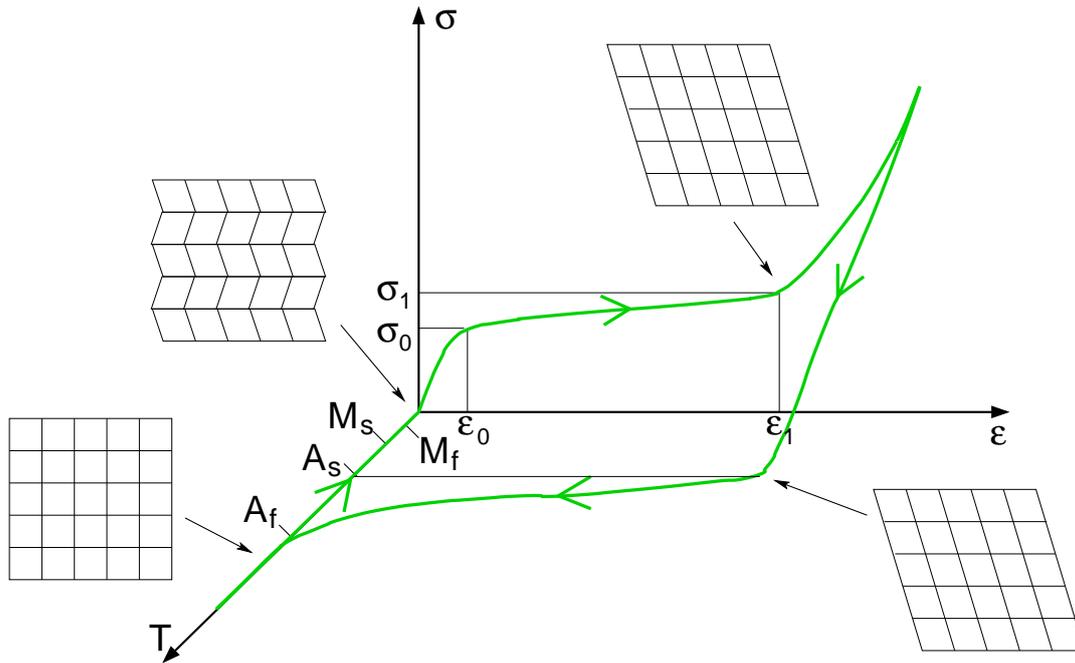


Abbildung 2.5: Zweidimensionales, schematisches Modell eines Zyklus aus Verformung, Relaxation und Erhitzen einer FGL, die den Ein-Weg-Effekt zeigt, im Spannungs(σ)-Dehnungs(ϵ)-Temperatur(T)-Diagramm. (Reproduktion einer Grafik aus [7])

an der Selbstakkommodation, da die unterschiedlich orientierten Martensitbereiche eine makroskopische Formänderung verhindern.

Um den Zwei-Weg-Effekt zu erzielen, müssen Versetzungen in die Martensitstruktur eingebracht werden, was zum Beispiel durch plastische Verformung oder durch Wärmebehandlung in eingeschränkter Geometrie erreicht werden kann [71, 72]. Diese Gitterfehler bleiben beim Phasenübergang in den Austenit erhalten. Sie erzeugen lokale Spannungsfelder, durch die bei der Transformation in die Tieftemperaturphase bestimmte Orientierungen der entstehenden Habitusebenen bevorzugt werden. Das führt zu einer makroskopischen Formänderung, da sich die mikroskopischen Orientierungen nicht herausmitteln, und somit zu einem System, das seine Form durch reine Temperaturvariation ändern kann. Die Superelastizität beruht auf einem durch mechanische Spannung induzierten Übergang bei Temperaturen oberhalb von A_f , bei der sich die Austenitstruktur wieder in eine Martensitstruktur transformiert. Dieser Effekt tritt auf, wenn die Phasenübergangstemperaturen mit steigender Belastung abnehmen, und damit bei konstanter Temperatur ein MP durch Erhöhung der Belastung in Gang gesetzt wird. Der entstandene Martensit kann nun wie beim Ein-Weg-Effekt seine Varianten dem Zug entsprechend ausrichten und so hohe Dehnungen erreichen. Bei Entlastung transformiert sich das System in den Austenit und die Dehnung verschwindet.

Seit der Entdeckung des Formgedächtniseffekts in Gold-Cadmium Legierungen 1951 durch Chang und Read [73] sind bis heute viele weitere FGL gefunden worden. Sie finden aufgrund ihrer außerordentlichen Eigenschaften mittlerweile vielfältige Anwendung

in den verschiedensten Bereichen, von der Zahnheilkunde (Spangen) und medizinischen Stents bei biologisch verträglichen Materialien bis hin zur Luft- und Raumfahrtindustrie [7] oder in der neuesten Generation der japanischen Schnellzüge *Shinkansen* zur Regulierung der Ölzufuhr [74]. Dabei ist NiTi mit Ni-Konzentrationen um 50% herum die in der Industrie am weitesten verbreitete und in der Forschung am besten studierte FGL, weswegen sie auch den eigenen Namen *Nitinol* erhalten hat⁶.

⁶Benannt nach dem Labor, in dem NiTi in den 1960er Jahren von Buehler *et al.* [75] hergestellt und erforscht wurde: **N**ickel **T**itanium **N**aval **O**rdnance **L**aboratory.

3 Molekulardynamik

Die in dieser Arbeit präsentierten Simulationsergebnisse struktureller Transformationen wurden mithilfe der „Molekulardynamik“-Methode (MD) gewonnen. Bei dieser werden ausgehend von einer Startkonfiguration der atomaren Koordinaten und Geschwindigkeiten die Newtonschen Bewegungsgleichungen für alle Teilchen iterativ gelöst. Das künstliche Einbringen zusätzlicher Freiheitsgrade ermöglicht die Ankopplung eines Thermostaten und/oder Barostaten an das System, wodurch dessen Verhalten unter vorgegebenen Temperatur- beziehungsweise Druckbedingungen simuliert werden kann. Mittels MD können die dynamischen Eigenschaften von Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern untersucht werden, sofern eine analytische Formulierung für das zwischen den Teilchen mit Koordinaten \vec{r}_i herrschende Potential $U(\{\vec{r}_i\})$ vorhanden ist. Es lassen sich darüber hinaus unterschiedliche Randbedingungen behandeln, von denen in dieser Arbeit freie (Systeme im Vakuum), periodische („bulk“-Verhalten) oder feste (Systeme mit vorgegebener Oberflächenstruktur) verwendet werden.

Alle Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden mit einem eigenen, in der Programmiersprache *C* erstellten Programm erzielt. Die zugrunde liegenden Konzepte sind der Literatur entnommen und werden im Folgenden beschrieben.

3.1 Velocity-Verlet-Algorithmus

Die numerische Integration der Bewegungsgleichungen wurde über den „velocity-Verlet-Algorithmus“ durchgeführt [76]. Dieser zeichnet sich durch hohe numerische Stabilität aus: der Fehler bei der Berechnung der Ortskoordinaten \vec{r}_i ist von vierter Ordnung im Simulationszeitschritt Δt , während der Fehler in den Geschwindigkeiten \vec{v}_i von der Ordnung Δt^2 ist [13]. Der Index i numeriert die N Teilchen des Systems. Grundlage des Algorithmus ist eine Taylor-Entwicklung der Ortskoordinaten als Funktionen der Zeit t bis zur zweiten Ordnung:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) \approx \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}_i(t) \Delta t^2, \quad (3.1)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) \approx \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t) \Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}_i(t) \Delta t^2, \quad (3.2)$$

wobei \vec{a}_i die Beschleunigung des Teilchens i bezeichnet. Die Subtraktion dieser Gleichungen liefert:

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (3.3)$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned}
 \vec{v}_i(t + \Delta t) &= \frac{\vec{r}_i(t + 2\Delta t) - \vec{r}_i(t)}{2\Delta t} \\
 &\stackrel{3.1}{=} \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) + \vec{v}_i(t + \Delta t) \Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t + \Delta t) \Delta t^2 - \vec{r}_i(t)}{2\Delta t} \\
 \Rightarrow \vec{v}_i(t + \Delta t) &= \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t) + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t + \Delta t) \Delta t^2}{\Delta t} \\
 &\stackrel{3.1}{=} \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} [\vec{a}_i(t) + \vec{a}_i(t + \Delta t)] \Delta t.
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

Die Gleichungen 3.1 und 3.4 bilden die Grundlage des velocity-Verlet-Algorithmus, da durch diese die Positionen und Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ berechnet werden können, wenn die entsprechenden Größen bei t bekannt sind. Die Beschleunigungen erhält man aus dem zweiten Newtonschen Axiom:

$$\vec{a}_i = \ddot{\vec{r}}_i = \vec{F}_i/m_i, \tag{3.5}$$

mit den Kräften \vec{F}_i und den Massen m_i . Damit ergeben sich die Gleichungen 3.1 und 3.4 zu:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t) \Delta t + \vec{F}_i(t) \frac{\Delta t^2}{2m_i}, \tag{3.6}$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \left[\vec{F}_i(t) + \vec{F}_i(t + \Delta t) \right] \frac{\Delta t}{2m_i}. \tag{3.7}$$

Die Kräfte können aus dem Potential durch Differenzierung gewonnen werden: $\vec{F}_i = -\nabla_i U(\{\vec{r}_i\})$. Da diese nur von den Ortskoordinaten abhängen, erfolgt die Berechnung in der Reihenfolge: $\vec{r}_i(t + \Delta t) \Rightarrow \vec{F}_i(t + \Delta t) \Rightarrow \vec{v}_i(t + \Delta t)$.

Bei hinreichend kleinem Zeitschritt bleibt die Gesamtenergie

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^2 + U(\{\vec{r}_i\}) \tag{3.8}$$

während der Simulation konstant.

3.2 Nosé-Hoover-Thermostat

Eine Möglichkeit, die Zeitentwicklung eines Systems bei einer fest vorgegebenen äußeren Temperatur mit der MD-Methode zu simulieren, besteht in der Verwendung des Nosé-Hoover-Thermostaten [77, 78, 79]. Dabei wird ein zusätzlicher Freiheitsgrad s eingeführt, der den Energieaustausch des Systems mit einem Wärmebad der Temperatur T beschreibt. Dazu definiert man *virtuelle* Größen \vec{r}'_i und \vec{v}'_i , die sich zu den *realen* Größen wie folgt verhalten:

$$\vec{r}'_i = \vec{r}_i, \tag{3.9}$$

$$\vec{v}'_i = \vec{v}_i/s. \tag{3.10}$$

Demnach entspricht die Transformation einer Skalierung des Zeitintervalls: $dt' = dt \cdot s$. Ausgangspunkt ist nun die folgende, in virtuellen Größen formulierte Lagrangefunktion des erweiterten Systems:

$$\mathcal{L}' = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} s^2 \vec{v}'_i{}^2 - U(\{\vec{r}'_i\}) + \frac{Q}{2} v'_s{}^2 - 3Nk_B T \ln s. \quad (3.11)$$

v'_s bezeichnet die Geschwindigkeit des Wärmeaustauschs, und Q eine zugehörige effektive Masse. Damit lassen sich die kanonisch konjugierten Impulse berechnen:

$$\vec{p}'_i = \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial \vec{v}'_i} = m_i s^2 \vec{v}'_i = s \vec{p}_i, \quad (3.12)$$

$$p'_s = \frac{\partial \mathcal{L}'}{\partial v'_s} = Q v'_s. \quad (3.13)$$

Die Hamiltonfunktion lautet dann:

$$H' = \sum_{i=1}^N \vec{p}'_i \cdot \vec{v}'_i + p'_s v'_s - \mathcal{L}' \quad (3.14)$$

$$= \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}'_i{}^2}{2s^2 m_i} + \frac{p'_s{}^2}{2Q} + U(\{\vec{r}'_i\}) + 3Nk_B T \ln s. \quad (3.15)$$

Unter Anwendung der Ergodenhypothese konnte Nosé zeigen, dass zeitliche Mittelwerte in einem durch H' beschriebenen, mikrokanonischen Ensemble, äquivalent sind zu kanonischen Mittelwerten in einem System, das durch eine in den realen Variablen \vec{r}_i und \vec{p}_i formulierte Hamiltonfunktion

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i{}^2}{2m_i} + U(\{\vec{r}_i\})$$

beschrieben wird.

Aus Gl. 3.15 können die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen für die virtuellen Größen \vec{r}'_i , \vec{p}'_i , s und p'_s aufgestellt werden. Mit diesen ergeben sich nach Anwendung der Transformationsformeln 3.9 und 3.10 sowie $dt' = dt \cdot s$ die Bewegungsgleichungen für die realen Größen. Nach Einführung von $\xi := \ln s$, $v_\xi := \dot{\xi} = \dot{s}/s$ und $p_\xi := Q v_\xi$ erhält man schließlich:

$$\dot{\vec{r}}_i = \vec{v}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i}, \quad (3.16)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i - \frac{p_\xi}{Q} \vec{p}_i \quad \text{mit} \quad \vec{F}_i = -\frac{\partial U(\{\vec{r}_i\})}{\partial \vec{r}_i}, \quad (3.17)$$

$$\dot{\xi} = v_\xi = \frac{p_\xi}{Q}, \quad (3.18)$$

$$\dot{p}_\xi = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i{}^2}{m_i} - 3Nk_B T. \quad (3.19)$$

Man kann die Bewegungsgleichungen noch zusammenfassen, was auf die Beschleunigungen führt:

$$\ddot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{F}_i}{m_i} - v_\xi \vec{v}_i, \quad (3.20)$$

$$\ddot{\xi} = \frac{1}{Q} \left[\sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^2 - 3Nk_B T \right]. \quad (3.21)$$

Anhand dieser beiden Gleichungen lässt sich das Prinzip des Nosé-Hoover-Thermostaten anschaulich verstehen: stimmt die momentane kinetische Energie des Systems nicht mit dem aus dem klassischen Gleichverteilungssatz folgenden Wert $\frac{3}{2}Nk_B T$ überein, ist $\ddot{\xi} \neq 0$. Dadurch verändert sich v_ξ , und die Beschleunigungen $\ddot{\vec{r}}_i$ der Teilchen werden entsprechend angepasst. Damit können nun die velocity-Verlet-Gleichungen 3.6 und 3.7 aufgestellt werden, was im Anhang A.1.1 ausgeführt ist.

Das erweiterte System besitzt die Erhaltungsgröße H' (Gl. 3.15), die, ausgedrückt in realen Größen, die Form

$$H' = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + U(\{\vec{r}_i\}) + \frac{p_\xi^2}{2Q} + 3Nk_B T \xi \quad (3.22)$$

annimmt.

3.3 Simulationen im NPT -Ensemble

Sollen MD-Simulationen nicht nur bei einer bestimmten Temperatur, sondern auch unter einem vorgegebenen äußeren Druck ablaufen, muss der Nosé-Hoover-Thermostat um einen Barostaten erweitert werden. Die Grundidee, die auf Andersen zurückgeht [80], besteht darin, dass sich die Größe der Simulationsbox variabel auf die Differenz zwischen externem und internem Druck einstellt. Um dies zu realisieren, wird analog zum Nosé-Hoover-Thermostaten eine zusätzliche Variable ϵ eingeführt, die den Austausch zwischen dem externen „Druckbad“ und dem System regelt. Dieser Größe werden ebenfalls ein kanonisch konjugierter Impuls p_ϵ , eine „träge Masse“ W und eine Geschwindigkeit $\dot{\epsilon} = v_\epsilon = p_\epsilon/W$ zugeschrieben.

Diese Methode ermöglicht jedoch nur die Behandlung isotroper Volumenänderungen, bei denen alle Kanten der Simulationsbox um denselben Faktor gestreckt oder gestaucht werden. Für die Simulationen struktureller Phasenübergänge in Festkörpern ist jedoch eine beliebig verformbare Simulationsbox notwendig, so dass nicht nur die Kanten ihre Länge in unterschiedlicher Stärke, das heißt anisotrop, verändern können, sondern dass auch die Winkel zwischen den Kanten nicht mehr starr sind. Aus einer kubischen oder quaderförmigen Box wird demnach ein beliebig verformbarer Spat. Die Triebfeder hinter solchen Fluktuationen ist nun nicht mehr die Differenz zwischen internem und externem Druck, sondern der Unterschied zwischen internem und externem Drucktensor. Dabei handelt es sich um eine 3x3-Matrix, deren Hauptdiagonalelemente die Drücke in den

drei Raumrichtungen sind. Die Nichtdiagonal-Elemente beschreiben Scherdrücke und sind somit für die Winkeländerungen zwischen den Boxkanten verantwortlich [81].

Jede mögliche Boxdeformation kann als eine Hintereinanderausführung einer anisotropen, aber volumenerhaltenden, und einer isotropen Variation der Kantenlängen angesehen werden. Nach dem Parrinello-Rahman-Verfahren [82] wird die Simulationsbox durch eine Matrix \overleftrightarrow{h} beschrieben, in deren Spalten die Koordinaten der Achsenvektoren der Box stehen. Für das Volumen V gilt demnach $V = \det \overleftrightarrow{h}$. Mit \overleftrightarrow{h} kann eine Matrix \overleftrightarrow{h}_0 über $\overleftrightarrow{h} = V^{1/3} \overleftrightarrow{h}_0$ verknüpft werden. Somit beschreibt eine Änderung von \overleftrightarrow{h} die gesamte Boxdeformation, während \overleftrightarrow{h}_0 nur den anisotropen Teil der Fluktuationen berücksichtigt ($\det \overleftrightarrow{h}_0 = 1$). Jene werden in den Bewegungsgleichungen getrennt von den isotropen Volumenänderungen behandelt, so dass auch hier ein Impuls $\overleftrightarrow{p}_{g_0}$, eine Masse W_{g_0} und eine Geschwindigkeit $\overleftrightarrow{v}_{g_0} = \overleftrightarrow{p}_{g_0}/W_{g_0}$ eingeführt werden. Nach [83] ergeben sich die folgenden Bewegungsgleichungen:

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i} + \frac{\overleftrightarrow{p}_{g_0}}{W_{g_0}} \vec{r}_i + \frac{p_\epsilon}{W} \vec{r}_i, \quad (3.23)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i - \frac{\overleftrightarrow{p}_{g_0}}{W_{g_0}} \vec{p}_i - \left(1 + \frac{1}{N}\right) \frac{p_\epsilon}{W} \vec{p}_i - \frac{p_\xi}{Q} \vec{p}_i, \quad (3.24)$$

$$\dot{\xi} = \frac{p_\xi}{Q}, \quad (3.25)$$

$$\dot{p}_\xi = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} + \frac{p_\epsilon^2}{W} + \frac{1}{W_{g_0}} \text{Tr} [\overleftrightarrow{p}_{g_0}^t \overleftrightarrow{p}_{g_0}] - (3N + 9) k_B T, \quad (3.26)$$

$$\dot{V} = \frac{3V p_\epsilon}{W}, \quad (3.27)$$

$$\dot{p}_\epsilon = 3V (P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}) + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - \frac{p_\xi}{Q} p_\epsilon, \quad (3.28)$$

$$\overleftrightarrow{h}_0 = \frac{\overleftrightarrow{p}_{g_0} \overleftrightarrow{h}_0}{W_{g_0}}, \quad (3.29)$$

$$\overleftrightarrow{p}_{g_0} = V \left(\overleftrightarrow{P}_{\text{int}} - \overleftrightarrow{I} P_{\text{ext}} \right) - \frac{V}{3} \text{Tr} \left[\overleftrightarrow{P}_{\text{int}} - \overleftrightarrow{I} P_{\text{ext}} \right] \overleftrightarrow{I} - \frac{p_\xi}{Q} \overleftrightarrow{p}_{g_0}. \quad (3.30)$$

Dabei ist \overleftrightarrow{I} die 3x3-Einheitsmatrix. $\text{Tr}(A)$ bedeutet Spurbildung einer Matrix A und A^t ist die zu A transponierte Matrix.

Die eingangs erwähnte Größe ϵ hängt direkt mit dem Volumen V zusammen, denn nach Gl. 3.27 gilt:

$$\dot{\epsilon} = v_\epsilon = \frac{p_\epsilon}{W} = \frac{\dot{V}}{3V} \Rightarrow V(t) = V_0 e^{3[\epsilon(t) - \epsilon(0)]}. \quad (3.31)$$

An den Gleichungen 3.27 und 3.28 kann man erkennen, dass sich ein Unterschied zwischen externem und internem Druck über p_ϵ direkt auf das Volumen auswirkt. Letzterer lässt sich aus dem Virialsatz bestimmen:

$$P_{\text{int}} = \frac{1}{3V} \left[\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i \right] = \frac{1}{3V} \left[\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{F}_{ij} \right]. \quad (3.32)$$

Der Ausdruck nach dem zweiten Gleichheitszeichen ist von der Lage des Ursprungs unabhängig und muss bei periodischen Randbedingungen verwendet werden [84]. Dabei ist $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ und \vec{F}_{ij} die Kraft, die von Teilchen j auf Teilchen i ausgeübt wird. Für den Tensor des internen Drucks gilt analog:

$$(P_{\text{int}})_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \left[\frac{(\vec{p}_i)_\alpha (\vec{p}_i)_\beta}{m_i} + \sum_{j>i} (\vec{F}_{ij})_\alpha (\vec{r}_{ij})_\beta \right], \quad (3.33)$$

mit $\alpha, \beta \in \{1, 2, 3\}$, was der x -, y - und z -Komponente entspricht.

Die zweiten und dritten Terme der Gleichungen 3.23 und 3.24 beschreiben die Kopplung des Systems an den Barostaten. Dieser ist zudem mit dem Thermostaten gekoppelt, was anhand der Gleichungen 3.26, 3.28 und 3.30 ersichtlich ist. An Gl. 3.23 ist außerdem zu erkennen, dass die Änderung des Ortsvektors $\dot{\vec{r}}_i$ nicht mehr nur über \vec{p}_i/m_i beschrieben wird. Gibt es zum Beispiel eine relative Volumenänderung $\dot{V}/V \neq 0$, so wird der Ortsvektor um einen zusätzlichen Beitrag verschoben, was einer Skalierung der Koordinaten auf das veränderte Volumen entspricht.

Im Anhang A.1.2 sind die velocity-Verlet-Gleichungen angegeben, mit denen das Gleichungssystem 3.23–3.30 numerisch gelöst werden kann. Zeitliche Mittelwerte von Größen, die in einer solchen Simulation bestimmt werden, entsprechen Mittelwerten des NPT -Ensembles [83]. Vom analytischen Standpunkt aus gesehen, ist diese Aussage allgemein für beliebige Thermostat- und Barostatmassen Q , W und W_{g_0} gültig. Aus diesen können über die Bewegungsgleichungen Oszillationsfrequenzen für den Wärme- und Druckaus-tausch bestimmt werden [77, 83, 85]:

$$\omega_s^2 = \frac{3Nk_B T}{Q}, \quad (3.34)$$

$$\omega_v^2 = \frac{3(N+1)k_B T}{W}, \quad (3.35)$$

$$\omega_{g_0}^2 = 3\omega_v^2 \Rightarrow W_{g_0} = W/3. \quad (3.36)$$

Da in den Simulationen ein bestimmter Zeitschritt Δt zur Integration der Bewegungsgleichungen verwendet wird (in dieser Arbeit immer $\Delta t = 10^{-15}$ s), ist es nicht sinnvoll, Werte für die Massen zu wählen, die so klein sind, dass die Periodendauern $2\pi/\omega$ der Oszillationen im Bereich von Δt liegen. Das führt zu einer Entkopplung des Thermostaten oder Barostaten vom System. Um aussagekräftige zeitliche Mittelwerte während der Simulationsdauer berechnen zu können, ist es andererseits notwendig, dass möglichst viele Phasenraumpunkte vom System angenommen werden. Dazu sollte man die Massen nicht zu groß wählen, da dies zu kleinen Frequenzen und langen Schwingungsdauern führt. Für sehr große Barostatmassen gehen die Gleichungen 3.23–3.30 in die des Nosé-Hoover-Thermostaten (Gl. 3.16–3.19) über. Aus jenen ergibt sich die Dynamik eines mikrokanonischen Ensembles (Gl. 3.5), falls auch noch Q gegen Unendlich geht.

Für ein System aus 250 Atomen einer $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ -Legierung, die sich in einer quaderförmigen Simulationsbox befinden, ist die Zeitentwicklung von Volumen und internem Druck (nach Gl. 3.32) in Abb. 3.1 für verschiedene Oszillationsfrequenzen ω_v des Barostaten gezeigt. Die Simulation wurde unter periodischen Randbedingungen im NPT -Ensemble

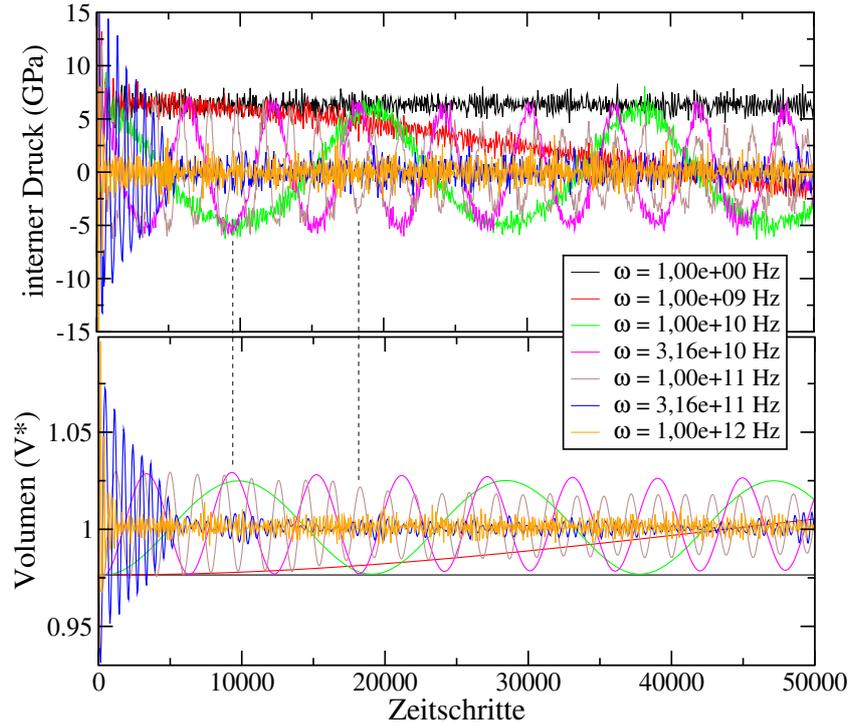


Abbildung 3.1: Zeitentwicklung von Druck und Volumen (relativ zum Gleichgewichtsvolumen V^*) eines Systems aus 250 Atomen einer $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ -Legierung für verschiedene Oszillationsfrequenzen des Barostaten.

bei $T = 500$ K und $P_{\text{ext}} = 1$ Pa durchgeführt. In einem bestimmten Frequenzbereich ist deutlich zu erkennen, dass hohe Drücke mit kleinen Volumina einhergehen und umgekehrt. Der Druck fluktuiert um den eingestellten, externen Wert, und das Volumen um das sich daraus ergebende Gleichgewichtsvolumen. In dieser Simulation wurde für die Thermostatfrequenz $\omega_s = 3,162 \cdot 10^{13}$ Hz ($\omega_s^2 = 10^{27}$ Hz²) verwendet. Der Wert erwies sich unter den oben beschriebenen Voraussetzungen als geeignet und wurde deshalb für alle in dieser Arbeit präsentierten Simulationen eingestellt. Für verschiedene Werte von ω_s ergeben sich in vergleichbarer Weise Oszillationen der internen Temperatur um den äußeren Wert. ω_v wurde bei allen weiteren Simulationen auf den Wert 10^{12} Hz gesetzt. Diese liefen stets bei einem externen Druck von 0 Pa ab.

Die durch die Gleichungen 3.23–3.30 beschriebene Dynamik besitzt die Erhaltungsgröße [83]:

$$H = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i}}_a + \underbrace{\frac{p_\epsilon^2}{2W} + \frac{p_\xi^2}{2Q} + \frac{1}{2W_{g_0}} \text{Tr} [\overleftarrow{p}_{g_0}^t \overleftarrow{p}_{g_0}]}_b + \underbrace{U(\{\vec{r}_i\})}_c + \underbrace{(3N + 9) k_B T \xi + P_{\text{ext}} V}_d. \quad (3.37)$$

e

Während der oben beschriebenen Simulation wurden die kinetische (a) und potentielle Energie (c) pro Atom, sowie die entsprechenden Energien der Zusatzvariablen [(b) und (d)] berechnet. In Abb. 3.2 sind deren Zeitverläufe dargestellt. Alle Anteile von H fluk-

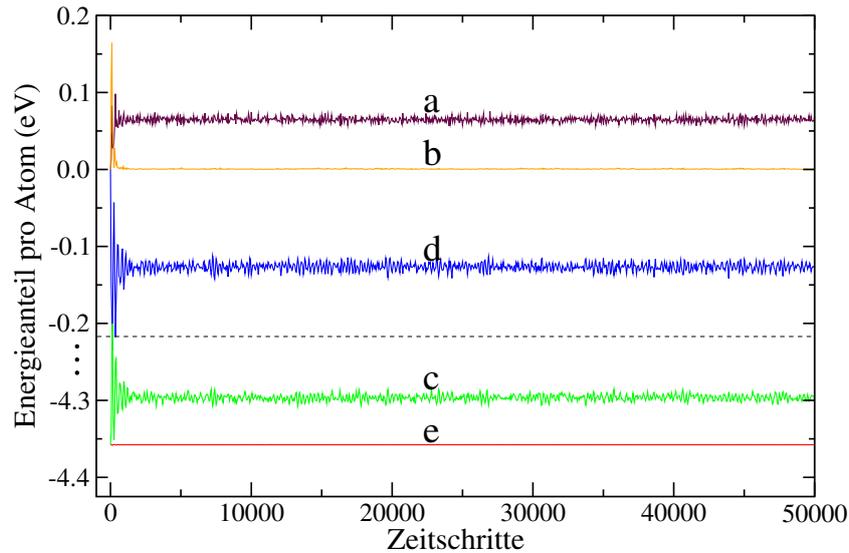


Abbildung 3.2: Zeitentwicklung von H (e), sowie von dessen potentiellen und kinetischen Anteilen während einer Simulation im NPT -Ensemble. Die Bezeichnungen beziehen sich auf Gl. 3.37.

tuieren um eine Gleichgewichtslage, wobei die der kinetischen Energie der vorgegebenen Temperatur von 500 K entspricht. Es ist zusätzlich die Summe aller Beiträge dargestellt (e), die konstant bleibt. Das gilt jedoch nur, solange der Zeitschritt Δt klein genug ist (10^{-15} s). Bei einer Vergrößerung ist ab einem bestimmten Wert ein Driftverhalten von H zu beobachten, und die numerische Stabilität ist nicht mehr gewährleistet.

3.4 Randbedingungen

Für die Simulation von Nanopartikeln wurden freie Randbedingungen verwendet, das heißt, die Atome an der Oberfläche erfahren keine Kräfte von außerhalb des Systems. Dieses befindet sich sozusagen in einem Vakuum. Die Teilchen wurden nicht in eine Simulationsbox gesetzt, und die Simulationen wurden mit den Bewegungsgleichungen des Nosé-Hoover-Thermostaten (Kap. 3.2 und A.1.1) durchgeführt. Dabei fluktuierte der interne Druck um Null.

Um die Transformationseigenschaften ausgedehnter Festkörper („bulk“-Verhalten) zu untersuchen, wurden die Systeme unter periodischen Randbedingungen simuliert [13]. Dies gelang über die numerische Lösung der Gleichungen des NPT -Ensembles (Kap. 3.3 und A.1.2) für Atome, die sich innerhalb einer in ihrer Geometrie veränderlichen Simulationsbox befanden. Dabei wird eine solche Box als ein sich in allen drei Raumrichtungen unendlich oft periodisch wiederholendes Bauteil des Festkörpers betrachtet. Im Lauf der Simulation wird bei jedem Zeitschritt überprüft, ob ein Teilchen durch eine Seitenfläche aus der Box herausgewandert ist. Falls ja, ist dies auch in jeder virtuellen Kopie der Box geschehen, so dass das Teilchen durch die gegenüberliegende Fläche wieder in die reale Box eintritt (siehe Abb. 3.3, links). Dazu muss im Algorithmus vom Ortsvektor der Kan-

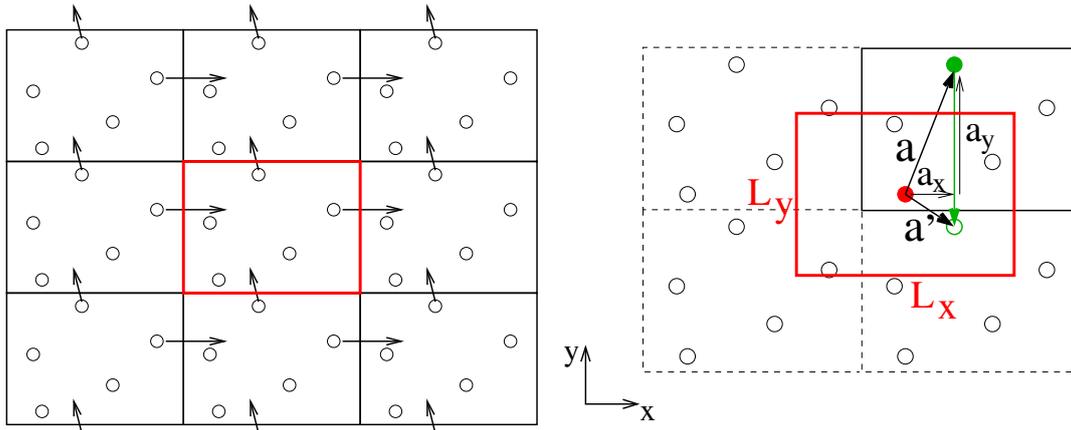


Abbildung 3.3: Links: zweidimensionale Veranschaulichung periodischer Randbedingungen mit rot umrandeter realer Simulationsbox. Rechts: Kraftberechnung nach der „minimum-image“-Methode (reale Box: durchgezogene schwarz, virtuelle Boxen: gestrichelt, imaginäre Box: rot).

tenvektor subtrahiert werden, der nach außen zeigend senkrecht auf der Austrittsfläche steht.

Auf ein Teilchen, das sich innerhalb der realen Box befindet, wirken nun zusätzlich zu den Kräften, die von den anderen realen Teilchen herrühren, Kräfte von allen Teilchen aus den unendlich vielen virtuellen Boxen. Im Fall kurzreichweitiger Wechselwirkungen kann zur Kraftberechnung die Methode des „nächstgelegenen Bildes“ („minimum image“) verwendet werden. Dazu legt man jedes Teilchen innerhalb der realen Box in das Zentrum einer imaginären Box von gleicher Größe und berechnet die Wechselwirkung des Teilchens mit allen anderen, die sich in jener Box befinden¹ (siehe Abb. 3.3, rechts). Technisch kann das realisiert werden, indem zu einem Atom in der realen Box die Differenzvektoren zu allen anderen realen Atomen bestimmt, und, falls notwendig, in die imaginäre Box verschoben werden.

Für den Fall, dass die Simulationsbox nicht quaderförmig ist, sondern die Geometrie eines beliebig geformten Parallelepipeds aufweist, bietet es sich an, vor der Verschiebung der Atome und der Berechnung der Differenzvektoren eine Transformation der Ortsvektoren in das schiefwinklige, durch die Boxkanten bestimmte Koordinatensystem durchzuführen. Wird die Box durch eine Matrix \overleftrightarrow{h} beschrieben, in deren Spalten die Koordinaten der Kanten im rechtwinkligen Referenzsystem stehen (siehe Kap. 3.3), so müssen für die Transformation die Ortsvektoren mit $\overleftrightarrow{h}^{-1}$ multipliziert werden. Nach Durchführung der Verschiebungen wird mit \overleftrightarrow{h} zurücktransformiert.

Alle hier beschriebenen Methoden wurden im MD-Programm implementiert. Die Kraftberechnung über die minimum-image-Methode war möglich, da, wie in Kapitel 4 dargestellt wird, die verwendeten Wechselwirkungspotentiale kurzreichweitig sind. Mithilfe von Verlet-Nachbarschaftslisten [13] konnte die Programmlaufzeit deutlich verringert wer-

¹Der Abschneideradius des Potentials muss dabei kleiner sein als der kleinste halbe Boxdurchmesser!

den, die ja ansonsten aufgrund der wechselseitigen Kraftberechnungen proportional zum Quadrat der Teilchenzahl N ist. Bei der Methode wird jedem Teilchen i (Ortsvektor \vec{r}_i) eine Liste zugeordnet, die alle Teilchen k enthält, für die $|\vec{r}_i - \vec{r}_k|$ kleiner als ein vorgegebener Radius r_l ist. Es werden dann nur noch die Abstände der Teilchen von den Teilchen aus ihren Listen berechnet und für die Kraftberechnung herangezogen, was die dafür benötigte Rechenzeit von $\propto N^2$ auf $\propto N$ reduziert. Der Listenradius r_l muss daher größer als der Abschneideradius des Potentials r_c sein. Nach jedem Zeitschritt wird überprüft, ob die Listen aktualisiert werden müssen. Das ist der Fall, wenn mindestens zwei Teilchen seit der letzten Listenerstellung eine Distanz zurückgelegt haben, die größer als $(r_l - r_c)/2$ ist. Dann könnte es nämlich sein, dass sich deren Abstand voneinander um $\pm(r_l - r_c)$ verändert hat, und somit sich diese Teilchen nun beeinflussen (–) oder nicht mehr spüren (+). Für die Aktualisierungen der Listen wird natürlich wieder eine Rechenzeit $\propto N^2$ benötigt. Der genaue Faktor der Zeitersparnis hängt demnach von der Wahl des Wertes für den Listenradius ab, aber auch von der Beweglichkeit der Atome, beziehungsweise der Temperatur.

3.5 Berechnung der Freien Energie

Mithilfe der Berechnung thermodynamischer Größen in MD-Simulationen kann die Stabilität bestimmter Phasen und die Möglichkeit von Phasenübergängen in Vielteilchensystemen untersucht werden. Die innere Energie E ergibt sich direkt aus der Bildung des zeitlichen Mittelwerts der Summe aus potentieller Energie U und kinetischer Energie E_{kin} (siehe Gl. 3.8). Freie Energien und die Entropie dagegen lassen sich nicht durch Mittelwertbildung von Funktionen der Phasenraumkoordinaten errechnen, sondern ergeben sich über das einem System zur Verfügung stehende Phasenraumvolumen [13]. Zur Berechnung der Freien Energie F wurde in dieser Arbeit die Methode von Frenkel und Ladd [86, 13] verwendet, bei der eine thermodynamische Integration zwischen dem System von Interesse und einem Referenzsystem mit bekanntem F durchgeführt wird. Dazu dient ein Kristall, in dem die Atome durch harmonische Federn an feste Gitterpositionen gebunden sind [„Einstein-Kristall“ (EK)]. In MD-Untersuchungen verschiedener Systeme wurde diese Methode mehrfach erfolgreich angewendet, zum Beispiel bei bcc-fcc-Übergängen in Fe [87], flüssig-fest-Grenzschichten in Al [88], oder zur Bestimmung von Phasendiagrammen von Au-Ni-Legierungen [89].

Man betrachte zunächst eine potentielle Energie \tilde{U} , die von den Ortskoordinaten und einem Parameter λ abhängt. Dann gilt für das kanonische Zustandsintegral bei einer Temperatur T :

$$Z = Z(\lambda) = \frac{1}{h^{3N}} \int d\Gamma e^{-[E_{\text{kin}}(\Gamma) + \tilde{U}(\Gamma, \lambda)]/k_B T}, \quad (3.38)$$

wobei h das Plancksche Wirkungsquantum und N die Teilchenzahl bezeichnet. Γ fasst alle Orts- und Impulskoordinaten der Teilchen zusammen. Da in der Simulation jedem Teilchen ein Ortsvektor zugeordnet wird, handelt es sich um unterscheidbare Teilchen

und der Faktor $1/N!$ wird nicht benötigt. Mit $F(\lambda) = -k_B T \ln Z(\lambda)$ folgt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial \lambda} &= \frac{1}{Z(\lambda)} \frac{1}{h^{3N}} \int d\Gamma e^{-[E_{\text{kin}}(\Gamma) + \tilde{U}(\Gamma, \lambda)]/k_B T} \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \lambda} \\ &= \langle \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \lambda} \rangle_\lambda \quad \Rightarrow \quad F(\lambda = 1) = F(\lambda = 0) + \int_0^1 \langle \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \lambda} \rangle_\lambda. \end{aligned} \quad (3.39)$$

$\langle \dots \rangle_\lambda$ steht für den Mittelwert des kanonischen Ensembles.

Man definiert nun:

$$\tilde{U}(\lambda) = \lambda U + (1 - \lambda) (U_0 + U^{\text{EK}}). \quad (3.40)$$

Dabei ist U die potentielle Energie des Vielteilchensystems, von dem die Freie Energie bestimmt werden soll („reales System“).

$$U_0 + U^{\text{EK}} = U(\{\vec{r}_{i,0}\}) + \sum_{i=1}^N \alpha_i (\vec{r}_i - \vec{r}_{i,0})^2 \quad (3.41)$$

steht für die potentielle Energie eines EKs mit Ruhelagen $\vec{r}_{i,0}$ und Federkonstanten α_i . Dessen Freie Energie lässt sich analytisch berechnen:

$$F^{\text{EK}} = U_0 - 3k_B T \sum_{i=1}^N \ln \left(\frac{\sqrt{2m_i \pi k_B T}}{\sqrt{\alpha_i} h} \right) := U_0 + \tilde{F}^{\text{EK}}, \quad (3.42)$$

mit den Massen der Teilchen m_i .

Verändert sich in Gl. 3.40 λ von 0 nach 1, so geht \tilde{U} von der potentiellen Energie eines EKs in die des realen Systems über. Dieses hat nach Gl. 3.39, Gl. 3.41 und Gl. 3.42 die Freie Energie:

$$F = \tilde{F}^{\text{EK}} + \int_0^1 \langle U - U^{\text{EK}} \rangle_\lambda d\lambda. \quad (3.43)$$

Im Prinzip ist das Verfahren von der Wahl der Federkonstanten unabhängig. Die für eine hinreichend exakte Berechnung der Mittelwerte notwendige Anzahl an Zeitschritten verringert sich jedoch deutlich, wenn die Bewegungen der Teilchen des realen Systems möglichst gut mit denen des EKs übereinstimmen. In diesem gilt nach dem klassischen Gleichverteilungssatz für jedes Teilchen i :

$$\alpha_i \langle (\vec{r}_i - \vec{r}_{i,0})^2 \rangle_{\lambda=0} = \frac{3}{2} k_B T. \quad (3.44)$$

Eine gute Übereinstimmung der Bewegungen liegt vor, wenn $\langle (\vec{r}_i - \vec{r}_{i,0})^2 \rangle_{\lambda=0} = \langle (\vec{r}_i - \vec{r}_{i,0})^2 \rangle_{\lambda=1}$, womit folgt:

$$\alpha_i = \frac{3k_B T}{2 \langle (\vec{r}_i - \vec{r}_{i,0})^2 \rangle_{\lambda=1}}. \quad (3.45)$$

In den hier präsentierten Simulationen (Kap. 7.1.4) wurden zunächst die Federkonstanten nach dieser Methode durch eine Mittelwertbildung über 50 000 Zeitschritte bestimmt. Dann wurde λ nach folgendem Schema variiert:

$$1 \xrightarrow{\Delta\lambda=-0,05} 0,1 \xrightarrow{\Delta\lambda=-0,005} 0,01 \xrightarrow{\Delta\lambda=-0,0005} 0, \quad (3.46)$$

3.5 Berechnung der Freien Energie

da der Integrand in Gl. 3.43 stark anwächst, wenn λ gegen Null geht. Bei jedem λ -Schritt wurde $U - U^{\text{EK}}$ über 10 000 Zeitschritte gemittelt. F ergab sich schließlich durch numerische Integration. Wie in Kap. 3.3 erwähnt, liefen alle Simulationen bei einem äußeren Druck von 0 Pa ab, so dass die Freie Energie F gleich der Gibbsschen Freien Energie G ist. Diese wird im weiteren verwendet.

4 Interatomare Vielteilchenpotentiale

Um die physikalischen Eigenschaften eines atomaren Vielteilchensystems, wie zum Beispiel einer Nanostruktur, mittels MD realistisch, das heißt vergleichbar mit experimentellen Befunden, simulieren zu können, benötigt man eine analytische Form für die potentielle Energie U des Systems in Abhängigkeit der Atomkoordinaten, die mehrere Bedingungen zu erfüllen hat. Idealerweise sollte sie auf einem Modell basieren, welches die mikroskopischen Wechselwirkungsmechanismen berücksichtigt, das also ausgehend von quantenmechanischen Prinzipien mit möglichst wenigen Näherungen auskommt. Andererseits sollte die Berechnungsvorschrift für U , und damit natürlich auch für die Kräfte $\vec{F}_i = -\nabla_i U$ auf die Atome i , eine möglichst einfache Form haben, damit die Simulationen auf physikalisch sinnvollen Zeitskalen (\sim ns für Systeme im Größenbereich einiger nm) in einer gewissen Echtzeit (\sim 1–30 Tage) durchführbar sind. Demnach muss ein Kompromiss gefunden werden zwischen Systemgröße und Simulationszeit einerseits, und der Genauigkeit der Reproduktion der „wahren“ Wechselwirkungsmechanismen andererseits. Dabei ist natürlich auch der aktuelle Stand der Computertechnik in Form von Rechenleistung und Arbeitsspeicherkapazität entscheidend. So konnten im Lauf der letzten 40 Jahre immer größere Systeme immer näher an der Realität simuliert werden, was zu zahlreichen Vorhersagen über die Experimente hinaus führte. In diesem Kapitel wird nach einer kurzen Behandlung von Paarpotentialen zur Beschreibung der Wechselwirkungen in Übergangsmetallen über eine quantenmechanische Herangehensweise das in dieser Arbeit verwendete NiTi-Potential abgeleitet und diskutiert. Schließlich wird noch das für Fe und FeNi benötigte „embedded-atom“-Potential beschrieben.

4.1 Paarpotentiale

In einem einfachen Modell zur Beschreibung atomarer Wechselwirkung besteht die potentielle Energie aus einer Summe von Paarpotentialen Φ_{ij} , die nur vom Betrag des Verbindungsvektors \vec{r}_{ij} zwischen den Atomen i und j und den Atomsorten abhängen:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} \Phi_{ij}(|\vec{r}_{ij}|), \quad (4.1)$$

wobei der Faktor $1/2$ wegen $\Phi_{ij} = \Phi_{ji}$ die Doppeltzählung korrigiert, und N die Teilchenzahl bezeichnet. $\Phi(r)$ kann zum Beispiel die Form eines Lennard-Jones Potentials haben [90]:

$$\Phi_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right), \quad (4.2)$$

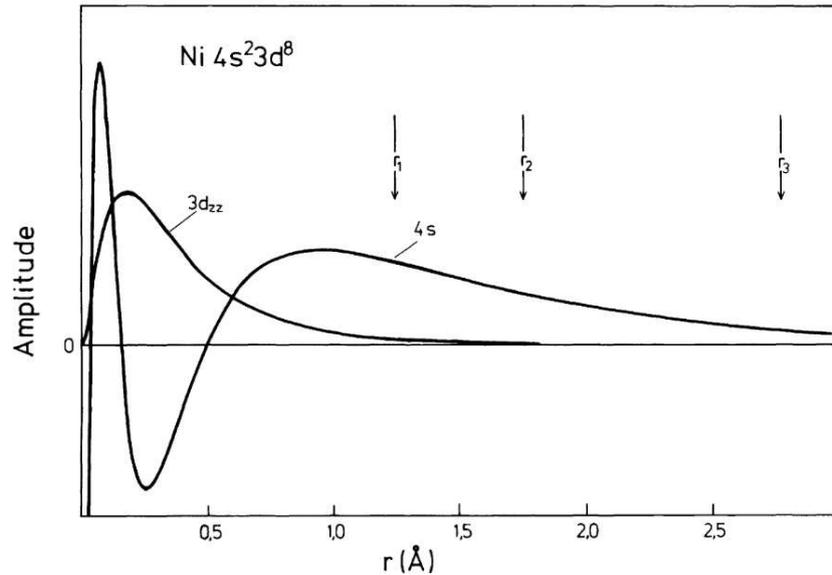


Abbildung 4.1: Radialanteile der $3d_{zz}$ - und $4s$ -Wellenfunktionen in Nickel, die Pfeile bezeichnen die Abstände der nächsten, übernächsten und drittnächsten Nachbarn. [91, 92]

mit Parametern ϵ_{ij} und σ_{ij} , die je nach Atomsorten so anzupassen sind, dass das Potential experimentelle Werte des Festkörpers, wie zum Beispiel Bindungsenergie, Gleichgewichtsgitterkonstante oder elastische Eigenschaften, möglichst genau reproduziert. Nun beruht aber die theoretische Begründung dieser Form des Potentials auf einer Abstoßung ($\propto r^{-12}$) resultierend aus dem Pauli-Prinzip, wenn sich die Wellenfunktionen der Elektronen überlappen und auf attraktiven van-der-Waals-Kräften ($\propto r^{-6}$), was am ehesten den Bindungscharakter in Edeltgaskristallen beschreibt, den in Übergangsmetallen jedoch nicht hinreichend wiedergeben kann.

Bei diesen resultiert eine Bindung aus dem Überlapp der Wellenfunktionen der stark lokalisierten äußersten d -Elektronen benachbarter Atome. Dadurch wird die Gesamtenergie des Systems verringert, indem sich die negativen Ladungen verstärkt zwischen den positiven Ionenrümpfen (bestehend aus Atomkern und inneren Schalen) aufhalten und somit deren elektrostatische Abstoßung reduzieren. Zusätzlich zu diesem kovalenten Anteil tragen die delokalisierten s -Elektronen der äußersten Schale zur Bindung bei. Deren Wellenfunktionen erstrecken sich über mehrere Nachbaratome, was zu einer weiteren Energieverringern durch Ladungsabschirmung führt [91]. In Abb. 4.1 sind die Amplituden der Wellenfunktionen der äußeren Elektronen von Nickel zur Verdeutlichung dargestellt.

Der Vielteilchencharakter der Wechselwirkung hat nun unmittelbare Konsequenzen für die Eigenschaften der Bindungen. Tragen nämlich pro Atom eine bestimmte Anzahl an Elektronen zur Bindung mit den Nachbaratomen bei, so reduziert sich die Stärke einer einzelnen Bindung mit zunehmender Anzahl an Nachbarn. Diese Dichteabhängigkeit der Bindungsstärke, die sich insbesondere in der Nähe von Gitterfehlstellen und Oberflächen auswirkt, kann von einem reinen Paarpotential nicht wiedergegeben werden, wo ja

die Stärke der Wechselwirkung zwischen zwei Atomen nur von deren Abstand abhängt. Die Verwendung von Paarpotentialen führt darüberhinaus zu einer fehlerhaften Vorhersage des elastischen Verhaltens kubischer Kristalle, konkret zu einer Verletzung der sogenannten Cauchy-Diskrepanz, das heißt zu der in keinem realen Metall beobachteten Gleichheit der elastischen Konstanten C_{12} und C_{44} . [93]

4.2 Quantenmechanische Beschreibung

In diesem Abschnitt soll ausgehend von einer quantenmechanischen Beschreibung der Wechselwirkungen im Festkörper der Weg zu einem vereinfachten Modell, dem sogenannten tight-binding-bond-Modell, skizziert werden, woraus dann schließlich die in dieser Arbeit für Nickel-Titan verwendete Näherungsformel für U abgeleitet werden kann. Den Anteil an der Bindungsenergie, der aus dem Überlapp der Atomorbitale herrührt, erhält man dabei über das zweite Moment der elektronischen Zustandsdichte. Die Ausführungen orientieren sich hauptsächlich an [43, 94, 95, 96, 93]. Es wird von einem System ausgegangen, das aus N positiv geladenen Ionenrümpfen (mit Ortskoordinaten \vec{R}_I) und M schwach gebundenen Valenzelektronen (\vec{r}_i) besteht. Das Verhalten der Elektronen wird durch die Schrödingergleichung $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$ zu folgendem Hamiltonoperator beschrieben:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^M -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j \neq i}^M \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^M \sum_{I=1}^N \frac{-e^2 Z_I}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_I|}. \quad (4.3)$$

Dabei bezeichnet der erste Term die kinetische Energie der Elektronen mit Masse m , der zweite die Wechselwirkung der Elektronen mit Ladung e untereinander und der dritte Term die Energie aufgrund der gegenseitigen Anziehung von Elektronen und Ionen mit Ladungen $Z_I e$. Bei dieser Darstellung von \mathcal{H} ist schon die Born-Oppenheimer-Näherung eingegangen, dass sich nämlich die Elektronen instantan auf eine gegebene Konfiguration der wesentlich schwereren und dadurch langsameren Ionen einstellen. Dies führt zu Energieeigenwerten als Lösungen von $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$, die Funktionen der \vec{R}_I sind. Schließt man höher angeregte Zustände aus, ergibt sich der von den Valenzelektronen herrührende Anteil des Potentials, in dem sich die Ionen bewegen, aus dem Grundzustand $E^{(0)}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N)$. Zusätzlich muss in U noch die elektrostatische Abstoßung der Ionenrümpfe berücksichtigt werden, die aber unabhängig von den folgenden Betrachtungen als Paarwechselwirkung hinzugefügt wird (siehe Kap. 4.2.4).

Eine starke Vereinfachung des komplexen Vielteilchenproblems gelingt mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [97, 98], bei der die Tatsache ausgenutzt wird, dass einer gegebenen Wellenfunktion Ψ des gesamten Elektronensystems eindeutig eine Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ zugeordnet werden kann, und umgekehrt. Damit kann die Wechselwirkung eines Elektrons mit den anderen Elektronen und mit den Ionen näherungsweise durch ein effektives, ortsabhängiges Potential beschrieben werden, was auf ein wesentlich einfacher zu behandelndes Problem führt: dem Auffinden der Lösungen einer Ein-Teilchen-

Schrödingergleichung in einem externen Potential:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r})\right)\psi_n(\vec{r}) = \epsilon_n\psi_n(\vec{r}). \quad (4.4)$$

Mit der Besetzungszahl f_n des Energieniveaus ϵ_n , die sich wegen der Spin-Entartung aus 2 mal der Fermiverteilung ergibt, kann dann aus den Zuständen $\psi_n(\vec{r})$ die Dichte $\rho(\vec{r}) = \sum_n f_n |\psi_n(\vec{r})|^2$ berechnet werden, woraus wiederum das effektive Potential als Funktional $V_{\text{eff}}[\rho]$ bestimmbar ist.

Zur weiteren Behandlung des Problems der Lösung von Gl. 4.4 bietet sich die Verwendung einer Basis aus lokalen Atomorbitalen $|J\nu\rangle$ an. Dabei bezeichnet J das Atom, und ν fasst die Haupt-, Drehimpuls- und Magnetquantenzahl zu einer zusammen. Entwickelt man nun die ψ_n aus Gl. 4.4 in dieser Basis anstatt im Ortsraum, so erhält man

$$\sum_{J\nu} \hat{H} C_{J\nu}^n |J\nu\rangle = \epsilon_n \sum_{J\nu} C_{J\nu}^n |J\nu\rangle, \quad (4.5)$$

was nach Projektion auf den Zustand $\langle I\mu|$ die Matrix-Eigenwertgleichung

$$\sum_{J\nu} H_{I\mu J\nu} C_{J\nu}^n = \epsilon_n \sum_{J\nu} S_{I\mu J\nu} C_{J\nu}^n \quad (4.6)$$

ergibt. Dabei steht \hat{H} für den Einteilchen-Hamiltonoperator und $C_{J\nu}^n$ für den Zustand ψ_n in der Orbitalbasis. $S_{I\mu J\nu}$ bezeichnet das Überlappintegral $\langle I\mu|J\nu\rangle$ und $H_{I\mu J\nu}$ das Matrixelement $\langle I\mu|\hat{H}|J\nu\rangle$. DFT-basierte sogenannte *ab initio*-Programmcodes lösen Gl. 4.6 numerisch und optimieren die verwendeten Orbitale und die Positionen der Kerne iterativ, um den Energiegrundzustand eines Systems zu finden. Zum jetzigen Zeitpunkt ist dies allerdings aufgrund der Größe der Matrizen trotz massiver Parallelisierung der Programme und weiterer Näherungen auf Systeme mit Atomzahlen in der Größenordnung 10^3 beschränkt [99].

4.2.1 Tight-binding

Wie bereits in Kap. 4.1 erwähnt, sind für die Bindungen in Metallen hauptsächlich die Elektronen der äußeren Schalen (Valenzelektronen) verantwortlich. Aus diesem Grund besteht eine weitere sinnvolle Näherung in der Verwendung einer minimalen Basis aus atomaren Orbitalen, das heißt für die hier interessierenden Metalle einem s -, drei p - und fünf d -Orbitalen pro Atom. Das stellt die Grundlage der sogenannten tight-binding-Methode dar. Darüberhinaus macht man die vereinfachende Annahme eines effektiven Potentials in Form einer Summe atomzentrierter Beiträge: $V_{\text{eff}}(\vec{r}) = \sum_I V_{\text{eff}}^{(I)}(\vec{r} - \vec{R}_I)$. Die Matrixelemente von \hat{H} ergeben sich dann zu:

$$\begin{aligned} H_{I\mu J\nu} &= \langle I\mu|\hat{T}|J\nu\rangle + \langle I\mu|\hat{V}_{\text{eff}}|J\nu\rangle \\ &= \langle I\mu|\hat{T}|J\nu\rangle + \langle I\mu|\hat{V}_{\text{eff}}^{(I)}|J\nu\rangle + \langle I\mu|\hat{V}_{\text{eff}}^{(J)}|J\nu\rangle + \sum_{K \neq I, J} \langle I\mu|\hat{V}_{\text{eff}}^{(K)}|J\nu\rangle. \end{aligned} \quad (4.7)$$

\hat{T} und \hat{V}_{eff} sind die Operatoren der kinetischen und der effektiven potentiellen Energie. Die ersten drei Terme auf der rechten Seite von Gl. 4.7 werden als Zwei-Zentren-Integrale bezeichnet, beziehungsweise als Ein-Zentren-Integrale, falls $I = J$, was dem energetischen Eigenbeitrag eines Atoms entspricht und als nicht für die Bindung verantwortlich betrachtet wird. Als weitere Näherung werden die Drei-Zentren-Integrale, der vierte Term in Gl. 4.7, vernachlässigt.

Die $H_{I\mu J\nu}$ sind ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron aus dem Zustand μ von Atom I auf den Zustand ν des Atoms J übergeht, weswegen man sie auch *hopping*-Integrale nennt. Damit tragen sie zur metallischen Bindung bei, die ja aus dem Überlapp der Orbitale hervorgeht. Der durch Vernachlässigung der Drei-Zentren-Integrale entstehende, schwer zu quantifizierende Fehler kann später teilweise durch das empirische Anpassen der hopping-Integrale an experimentelle Ergebnisse korrigiert werden. Dies wird möglich, da das weitere Vorgehen nun im Wesentlichen darin besteht, einen Ausdruck für die Bindungsenergie nur durch Verwendung der $H_{I\mu J\nu}$ zu erhalten, das heißt ohne explizites Lösen der Schrödingergleichung.

4.2.2 Bindungsenergie und elektronische Zustandsdichte

Die Gesamtenergie, die in diesem Zusammenhang auch als Bandenergie bezeichnet wird, ergibt sich aus den Energieeigenwerten ϵ_n der Gleichung 4.6 zu

$$E^{\text{band}} = \sum_n f_n \epsilon_n = \sum_{I\mu J\nu} \rho^{I\mu J\nu} H_{I\mu J\nu}. \quad (4.8)$$

Dabei wurde im zweiten Schritt, ausgehend von $\epsilon_n = \langle n | \hat{H} | n \rangle$ und der Entwicklung der Energieeigenfunktionen $|n\rangle$ in der Basis der Orbitale $|I\mu\rangle$, die Energie über die Matrixelemente $H_{I\mu J\nu}$ und die sogenannte Bindungsordnung $\rho^{I\mu J\nu} = \sum_n f_n C_{I\mu}^n C_{J\nu}^{n*}$ ausgedrückt. Das ermöglicht die Darstellung der Bandenergie als Summe aus einem Bindungsanteil ($I \neq J$) einerseits und der Energie der an einem Atom gebundenen Elektronen ($I = J$) andererseits. Im „tight-binding-bond-Modell“ wird schließlich nur noch die Bindungsenergie betrachtet:

$$E^{\text{bond}} = \sum_{\substack{I\mu J\nu \\ I \neq J}} \rho^{I\mu J\nu} H_{I\mu J\nu}. \quad (4.9)$$

Um diesen Ausdruck nun weiter auswerten zu können, bietet sich die Einführung einer Zustandsdichte $D(\epsilon)$ an, mit der sich die Anzahl der elektronischen Zustände im Energieintervall $[\epsilon, \epsilon + d\epsilon]$ zu $dn = D(\epsilon) d\epsilon$ ergibt. Es lassen sich damit noch eine atomare Zustandsdichte $D_I(\epsilon)$ und eine für jedes Orbital, $D_{I\mu}(\epsilon)$, definieren:

$$D(\epsilon) = \sum_I D_I(\epsilon) = \sum_{I\mu} D_{I\mu}(\epsilon). \quad (4.10)$$

Formal können diese Zustandsdichten mit Hilfe des Operators $\hat{D}(\epsilon) = \sum_n |n\rangle \delta(\epsilon - \epsilon_n) \langle n|$ dargestellt werden:

$$D(\epsilon) = \text{Spur } \hat{D}(\epsilon) = \sum_{I\mu} \langle I\mu | \hat{D} | I\mu \rangle = \sum_{I\mu} D_{I\mu}(\epsilon) \quad (4.11)$$

$$= \sum_n \langle n | \hat{D} | n \rangle = \sum_n \delta(\epsilon - \epsilon_n). \quad (4.12)$$

Damit ist es nun möglich, die atomzentrierten Matrixelemente des Hamiltonoperators und „Bindungsordnungen“, sowie auch die Bandenergie über die Zustandsdichten auszudrücken¹:

$$H_{I\mu I\mu} = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon D_{I\mu}(\epsilon) d\epsilon =: a_I, \quad (4.13)$$

$$\rho^{I\mu I\mu} = 2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} D_{I\mu}(\epsilon) d\epsilon, \quad (4.14)$$

$$E^{\text{band}} = \sum_n f_n \epsilon_n = 2 \int_{-\infty}^{\infty} f_F(\epsilon) \epsilon D(\epsilon) d\epsilon. \quad (4.15)$$

Integrale über die Fermifunktion $f_F(\epsilon)$ werden unter Vernachlässigung eventueller thermisch höher angeregter Zustände nur bis zur Fermienergie ϵ_F ausgeführt. Eine weitere Näherung steckt in Gl. 4.13, wo davon ausgegangen wird, dass das erste Moment (der „Schwerpunkt“) der Zustandsdichten $D_{I\mu}$ für jedes Orbital eines Atoms den gleichen Wert a_I besitzt. Aus Gl. 4.14 geht hervor, dass die Summe der $\rho^{I\mu I\mu}$ über alle Orbitale μ gerade der Ladung q_I des Atoms I entspricht.

Setzt man nun die Gleichungen 4.13–4.15 in Gl. 4.9 ein, so erhält man schließlich eine Darstellung für die Bindungsenergie, in der nur noch die atomare Zustandsdichte auftaucht²:

$$E^{\text{bond}} = \sum_I 2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F - a_I} \epsilon D_I(\epsilon + a_I) d\epsilon. \quad (4.16)$$

4.2.3 Näherung des zweiten Moments

Um Gleichung 4.16 weiter verwenden zu können, benötigt man eine analytische Form für die Zustandsdichte der Valenzelektronen pro Atom, $D_I(\epsilon)$. In der linken Hälfte von Abb. 4.2 ist diese am Beispiel Nickel dargestellt, wie sie aus einer *ab initio*-tight-binding-Rechnung als Summe eines Spin-auf- und eines Spin-ab-Anteils gewonnen wurde [100]. Eine starke Vereinfachung dieser komplizierten Peakstruktur ist schematisch im rechten Teil von Abbildung 4.2 zu sehen, in der die Anteile der 4s- und 3d-Elektronen getrennt

¹ $\int_{-\infty}^{\infty} \epsilon D_{I\mu}(\epsilon) d\epsilon = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon \langle I\mu | \sum_n |n\rangle \delta(\epsilon - \epsilon_n) \langle n | I\mu \rangle d\epsilon = \sum_n \langle I\mu | n \rangle \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon \delta(\epsilon - \epsilon_n) d\epsilon \langle n | I\mu \rangle = \sum_n \langle I\mu | n \rangle \epsilon_n \langle n | I\mu \rangle = \langle I\mu | \hat{H} \sum_n |n\rangle \langle n | I\mu \rangle = \langle I\mu | \hat{H} | I\mu \rangle = H_{I\mu I\mu}$; $\rho^{I\mu I\mu}$ auf ähnliche Weise.
² $E^{\text{bond}} = E^{\text{band}} - \sum_{I\mu} \rho^{I\mu I\mu} H_{I\mu I\mu} = 2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon - \sum_{I\mu} a_I \cdot 2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} D_{I\mu}(\epsilon) d\epsilon = \sum_I 2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} (\epsilon - a_I) D_I(\epsilon) d\epsilon = \sum_I 2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F - a_I} \epsilon D_I(\epsilon + a_I) d\epsilon$

Dabei wurde im 1. Schritt davon ausgegangen, dass in einer perfekten kristallinen Gleichgewichtsstruktur intraatomare Übergänge vernachlässigt werden können, dass also $H_{I\mu I\nu} = 0$ für $\mu \neq \nu$.

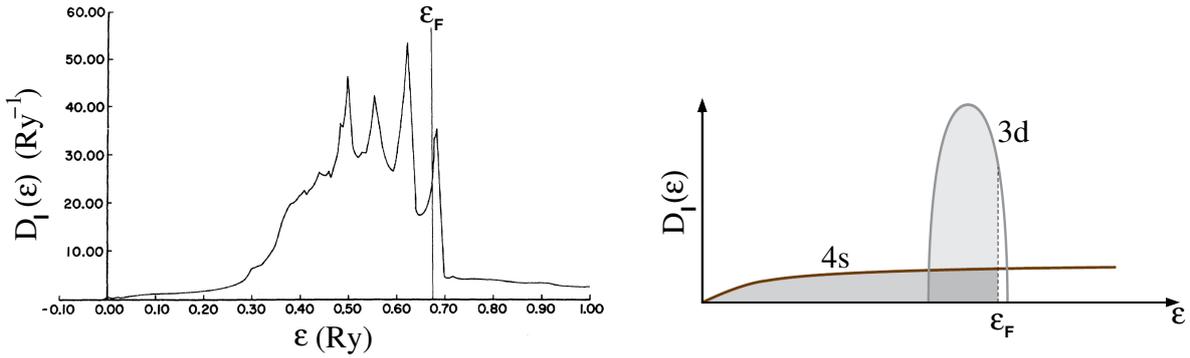


Abbildung 4.2: Zustandsdichte der Valenzelektronen von Nickel. Links: *ab initio*-Resultat [100], rechts: vereinfachtes, schematisches Modell [102].

dargestellt sind. Metalle, die in einer fcc- oder hcp-Struktur kristallisieren, weisen im Allgemeinen eine zu der dargestellten vergleichbare Form der Zustandsdichte auf, bestehend aus einem Hauptpeak der 3d-Elektronen. Im Gegensatz dazu zeigen bcc-Materialien eine Aufspaltung in zwei kleinere Peaks, weswegen diese mit dem im Folgenden dargelegten Formalismus nur unzureichend beschrieben werden können [101, 44].

Man geht nämlich von nun an davon aus, dass zur näherungsweisen Beschreibung der $D_I(\epsilon)$ -Verläufe im Wesentlichen drei charakteristische Größen ausreichen: die Fläche unter der Kurve (entspricht der Anzahl der Orbitale n_I^{Orb}), das Zentrum der Verteilung a_I und deren Ausdehnung σ_I . Der exakte Verlauf einer solchen Funktion ist für das Folgende unerheblich, so kann für $D_I(\epsilon)$ zum Beispiel eine Gaußverteilung, eine Parabel oder auch nur eine Rechteckfunktion angesetzt werden. Für den ersten Fall hieße das:

$$D_I(\epsilon) = \frac{n_I^{\text{Orb}}}{\sigma_I \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\epsilon - a_I)^2}{2\sigma_I^2}\right), \quad (4.17)$$

womit die Bindungsenergie nach Gl. 4.16 zu

$$E^{\text{bond}} = -2 \sum_I n_I^{\text{Orb}} \frac{\sigma_I}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\epsilon_F - a_I)^2}{2\sigma_I^2}\right) \quad (4.18)$$

bestimmt werden kann. Die Berechnung der Ladung über $q_I = 2 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} D_I(\epsilon) d\epsilon$ zeigt, dass das Argument im Exponenten von Gl. 4.18 für Atome desselben Typs einen konstanten Wert haben muss, so dass gilt:

$$E^{\text{bond}} \propto - \sum_I \sigma_I \propto - \sum_I \sqrt{m_2^I}. \quad (4.19)$$

Hier wurde das zweite Moment $m_2^I = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon^2 D_I(\epsilon) d\epsilon$ eingeführt, das, wenn man die Energien von a_I aus misst, proportional zum Quadrat der Breite der Verteilung ist. Formal kann es als Summe über Orbitalbeiträge dargestellt werden:

$$\begin{aligned}
 m_2^I &= \sum_{\mu} m_2^{I\mu} = \sum_{\mu} \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon^2 D_{I\mu}(\epsilon) d\epsilon \stackrel{(4.11)}{=} \sum_{\mu} \langle I\mu | \hat{H}^2 | I\mu \rangle \\
 &= \sum_{\mu\nu} \langle I\mu | \hat{H} | J\nu \rangle \langle J\nu | \hat{H} | I\mu \rangle = \sum_{\mu\nu} H_{I\mu J\nu}^2 =: \sum_J m_2^{IJ}. \quad (4.20)
 \end{aligned}$$

Die hopping-Integrale ergeben sich nach Gl. 4.7 zu:

$$H_{I\mu J\nu} = \int \phi_{I\mu}(\vec{r} - \vec{R}_I) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_{\vec{r}}^2 + V_{\text{eff}}^{(I)}(\vec{r} - \vec{R}_I) + V_{\text{eff}}^{(J)}(\vec{r} - \vec{R}_J) \right\} \phi_{J\nu}(\vec{r} - \vec{R}_J) d^3r, \quad (4.21)$$

mit den Orbitalfunktionen $\phi_{I\mu}$. Slater und Koster konnten zeigen, dass die meisten der insgesamt zu einem Atompaar (IJ) gehörenden Matrixelemente (zum Beispiel $9^2 = 81$ im Fall einer Basis aus einem s -, drei p - und fünf d -Orbitalen) durch Drehung der Verbindungsachse \vec{R}_{IJ} in z -Richtung und weitere Symmetrieüberlegungen zum Verschwinden gebracht werden können [103]. Die Verbleibenden $H_{I\mu J\nu}$ sind nur noch Funktionen des Abstandes R_{IJ} , so dass dies auch für die Summe der Quadrate, also für die m_2^{IJ} gilt.

Mit den Gleichungen 4.19 und 4.20 ist die Bindungsenergie:

$$E^{\text{bond}} = - \sum_I \sqrt{A_I \sum_J m_2^{IJ}}. \quad (4.22)$$

Die Proportionalitätsfaktoren A_I könnten aus dem Modell einer Gaußschen Zustandsdichte berechnet werden. Da es sich dabei jedoch um eine starke Vereinfachung der realen Gegebenheiten handelt, werden die A_I stattdessen später in den Prozess des Anpassens des Modells an bestimmte Festkörpergrößen miteinbezogen. Je weiter die Atome I und J voneinander entfernt sind, desto kleiner wird ihr Einfluss über die Elektronendichten aufeinander. Man nimmt deshalb an, dass sich die m_2^{IJ} als Produkt aus einem effektiven Teil und einer exponentiellen Abstandsabhängigkeit zusammensetzen.

4.2.4 Finnis-Sinclair-Potential

Es wurde nun in Gl. 4.22, ausgehend von quantenmechanischen Prinzipien, ein näherungsweise Ausdruck für die Bindungsenergie als Funktion der Atomkoordinaten gefunden, der sich aufgrund des Auftretens der Quadratwurzel nicht als Summe von Paarpotentialen schreiben lässt, und somit Vielteilchencharakter aufweist. Bisher wurde allerdings nur der attraktive, durch Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen entstehende Einfluß auf die atomare Wechselwirkung betrachtet. Nähern sich die Atome gegenseitig an, müssen aber zusätzlich repulsive Kräfte wirken, die die Stabilität des Kristalls gewährleisten. Diese resultieren aus der Coulomb-Abstoßung der positiven Ionenrümpfe und aus der Erhöhung der kinetischen Energie der Valenzelektronen bei Annäherung der Atome [96]. Der Energiebeitrag kann über exponentiell abfallende Paarpotentiale beschrieben werden, wie dies erstmals von Born und Mayer 1932 im Rahmen einer Stabilitätsuntersuchung verschiedener Ionenkristalle postuliert wurde [104]. Es ergibt sich

demnach für die potentielle Energie eines Systems aus N Atomen:

$$\begin{aligned}
 U &= \sum_{i=1}^N \left\{ -\sqrt{\sum_{j \neq i} \xi_{\alpha\beta} \exp \left[-q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{d_{\alpha\beta}} - 1 \right) \right]} + \sum_{j \neq i} A_{\alpha\beta} \exp \left[-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{d_{\alpha\beta}} - 1 \right) \right] \right\} \\
 &= U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N),
 \end{aligned} \tag{4.23}$$

mit $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$. Dieser Ausdruck wird allgemein als „Finnis-Sinclair“(FS)-Potential bezeichnet, da diese es 1984 zum ersten Mal in der Form aufstellten [93]. Die Größen $\xi_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$, $A_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$ und $d_{\alpha\beta}$ sind materialabhängige Parameter des Modells, wobei die Indizes α und β für die Sorten der Atome bei den entsprechenden Koordinaten \vec{r}_i und \vec{r}_j stehen. Betrachtet man allgemein eine Legierung aus verschiedenen Materialien, so gibt es Werte dieser Parameter für die Wechselwirkung zwischen Atomen desselben Typs ($\alpha = \beta$) und ebenso für die Wechselwirkung zwischen Atomen verschiedenen Typs ($\alpha \neq \beta$). Die Parameter müssen für konkrete Materialien über einen Anpassprozess gefunden werden. Dazu berechnet man aus Gl. 4.23 Ausdrücke für bestimmte Festkörpergrößen wie zum Beispiel Gleichgewichtsgitterkonstanten, elastische Konstanten, Bindungsenergie, Leerstellenbildungsenergie oder auch Phononenfrequenzen zu bestimmten Wellenvektoren, und ermittelt die Werte der Parameter so, dass die genannten Größen möglichst gut mit experimentellen oder *ab initio*-Ergebnissen übereinstimmen.

4.3 Ein Potential für Nickel-Titan

Wie bereits in Kap. 2.1.2 beschrieben, liegen den Transformationen in Nickel-Titan-Formgedächtnislegierung mit Ni-Anteilen um 50% komplizierte und noch nicht vollständig verstandene Änderungen der Elektronenstruktur zugrunde, durch die neben der monoklinen B19'- und der kubischen B2-Phase in Experimenten und *ab initio*-Simulationen noch weitere stabile Kristallstrukturen auftreten. Demzufolge ist die Konstruktion eines Potentialmodells zur Beschreibung von NiTi, das alle beobachteten Strukturen in einer MD-Simulation reproduziert, eine sehr schwierige und bis jetzt nicht gelöste Aufgabe. Das erste Modell, das auf der embedded-atom-Methode (siehe Kap. 4.4 für Fe/Ni) beruht, wurde 1996 von Farkas *et al.* [105] vorgeschlagen. Es gibt zwar Gitterparameter und Bindungsenergien für B2-NiTi und Ni₃Ti gut wieder, eine monokline Grundzustandsstruktur kann jedoch nicht stabilisiert werden. Dagegen sagt das von Lai und Liu angegebene, auf der FS-Methode beruhende Potential [44] eine Bindungsenergie pro Atom der B19'-Phase vorher, die niedriger als die der B2-Phase ist. Ursprünglich wurde es dazu entwickelt, Übergänge zwischen kristallinen und amorphen Strukturen in Ni/Ti-Festkörperlösungen und bestimmten Verbindungen zu untersuchen, die sich unter Ionenbestrahlung ereignen. Es wurde jedoch auch erfolgreich in MD-Simulationen des spannungsinduzierten B2-B19'-Übergangs angewendet, wodurch zum Beispiel unterschiedliche Transformationspfade identifiziert werden konnten [106]. Aus diesen Gründen wurde das FS-Potential nach Gl. 4.23 mit den in Tab. 4.1 angegebenen Parametern aus [44] auch in dieser Arbeit verwendet. Die Parameter der Ni-Ni- und Ti-Ti-Wechselwirkung ergaben sich aus einer Anpassung an die experimentellen Werte von elastischen Konstanten,

Tabelle 4.1: Parameter für das FS-Potential Gl. 4.23 nach [44]. ξ ist in $(\text{eV})^2$, A in eV und d in \AA angegeben, q und p sind dimensionslos.

	ξ	q	A	p	d
Ni-Ni	2,531	4,826	0,104	11,198	2,490
Ti-Ti	3,531	5,026	0,153	9,253	2,950
Ni-Ti	6,150	6,004	0,300	7,900	2,607

Bindungs- und Leerstellenbildungsenergien der reinen Materialien, die Ni-Ti-Parameter dagegen aus einem Vergleich mit *ab initio*-Resultaten derselben physikalischen Größen von einer B2-Struktur bei $T = 0$ K.

Ein weiterer in [44] angegebener Parameter ist der Abschneideradius $r_c = 4,2 \text{ \AA}$, der angibt, ab welchem Wert für r_{ij} die Exponentialfunktionen in Gl. 4.23 auf Null gesetzt werden. Das ist einerseits realistisch, da zwei Atome, deren Abstand sich über mehrere Nachbarschalen erstreckt, als vollständig voneinander abgeschirmt und demzufolge nicht wechselwirkend betrachtet werden können. Andererseits verringert es den Rechenaufwand deutlich, wenn zu einem Teilchen nicht alle, sondern nur die sich in unmittelbarer Umgebung befindenden Atome in der Berechnung berücksichtigt werden müssen. Ein Problem besteht nun darin, dass das scharfe „Abknicken“ der Beiträge zur potentiellen Energie bei $r = r_c$ in der Kraftberechnung, die ja über die Ableitung erfolgt, zu unphysikalischem Verhalten führt. So sind zum Beispiel die Erhaltungsgrößen des jeweiligen statistischen Ensembles nicht mehr konstant. Abhilfe kann hier durch eine Abschneidefunktion geschaffen werden, mit der die Exponentialfunktionen multipliziert werden, wodurch diese differenzierbar auf Null abfallen. In dieser Arbeit wurde hierfür die von Baskes *et al.* [107] vorgeschlagene Funktion

$$f_c = \begin{cases} 1, & r \leq r_c - \delta \\ \frac{1}{2}(1+x) - \frac{5}{8}x(x^2-1) + \frac{3}{16}x(x^4-1), & r_c - \delta < r < r_c \\ 0, & r \geq r_c \end{cases} \quad (4.24)$$

verwendet, mit $x = (r_c - \delta/2 - r) / (\delta/2)$.

Wie eingangs des Kapitels erwähnt, ist in diesem Potential die B19'-Struktur energetisch günstiger als die B2-Struktur. Um nun einen geeigneten Wert für den zusätzlichen Parameter δ zu erhalten, der die Größe des Abschneidebereichs bestimmt (siehe Abb. 4.3, rechts unten), wurde ein System aus 864 Atomen mit periodischen Randbedingungen in einer monoklinen Struktur aufgesetzt, deren Gitterparameter leicht von den experimentell bekannten Werten von B19'-NiTi abweichen. Zu verschiedenen δ -Werten zwischen $0,05 \text{ \AA}$ und $2,6 \text{ \AA}$ wurde dieses System langsam von $T = 10$ K auf $T = 1$ K abgekühlt, wodurch sich eine stabile monokline Grundzustandsstruktur einstellte. Abb. 4.3 zeigt die sich ergebenden Gitterparameter in Abhängigkeit von δ , und den Vergleich mit aus Experimenten und *ab initio*-Simulationen gewonnenen Werten. Da diese sich in den Kantenlängen der Elementarzelle leicht unterscheiden, jedoch denselben Scherwinkel vorhersagen, wurde mit $\delta = 0,2 \text{ \AA}$ in dieser Arbeit ein Wert angesetzt, bei dem

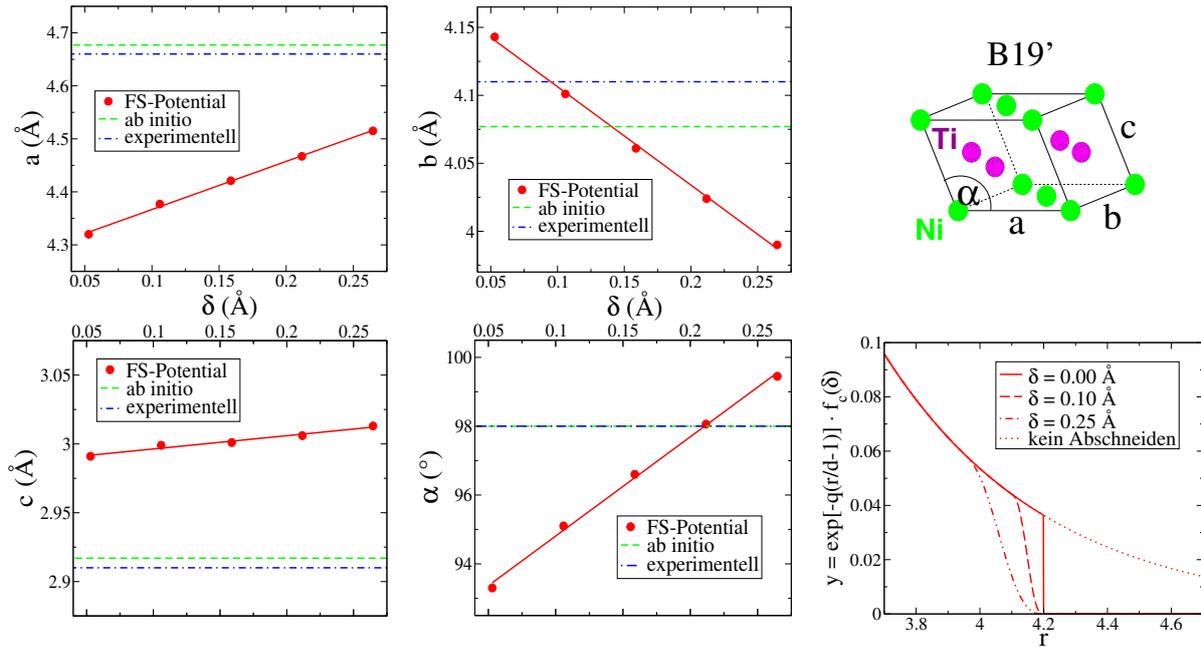


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der Gitterparameter a , b , c und α einer NiTi-B19'-Elementarzelle vom Abschneide-Parameter δ , Regressionsgeraden und Vergleich mit Werten aus *ab initio*-Simulationen [10] und Experimenten [108]. Rechts unten: Verlauf einer Exponentialfunktion unter verschiedenen Abschneidebedingungen.

der Winkel sehr gut reproduziert wird, und die Kantenlängen akzeptable Abweichungen aufweisen (siehe auch Tab. 4.2). Die Ursache für die Abhängigkeit der Gitterparameter von der Ausdehnung des Abschneidebereichs liegt in der Wahl des Abschneideradius. Im Bereich des Wertes $r = r_c = 4,2 \text{ \AA}$ um ein Teilchen liegen Atome, die der Schale der drittnächsten Nachbarn zugeordnet werden können. Dadurch beeinflusst der Verlauf der Funktion f_c die zwischen diesen Atomen und dem Zentralatom wirkenden Kräfte, was zu bestimmten atomaren Anordnungen führt. Die aus Experimenten und *ab initio*-Rechnungen bekannten leichten Verschiebungen der Atome benachbarter Gitterebenen in entgegengesetzter Richtung von den Gitterpositionen (shuffle, siehe Kap. 2.1.2) werden von dem Modellpotential nicht wiedergegeben.

In der Publikation von Lai und Liu [44], in der die restlichen Potentialparameter angegeben sind, wird die Problematik des Abschneideverhaltens nicht erwähnt. Dennoch sind Gitterparameter einer stabilen B19'-Struktur angegeben, die aber teilweise von den Werten abweichen, die die Regressionsgeraden aus Abb. 4.3 für $\delta = 0 \text{ \AA}$ ergeben. Durch die Einführung und Einstellung von δ wird aber insgesamt eine bessere Übereinstimmung mit bekannten Werten erreicht (siehe Tab. 4.2).

Mithilfe eines Parameters ϵ lässt sich die Bindungsenergie pro Atom E_b entlang eines Transformationspfades zwischen B19' ($\epsilon = 0$) und B2 ($\epsilon = 1$) berechnen, wie er sich aus dem nun vollständigen Potentialmodell ergibt (Abb. 4.4). Dabei wurden die Kantenlängen und der Scherwinkel linear ineinander überführt. Deutlich ist zu erkennen, dass

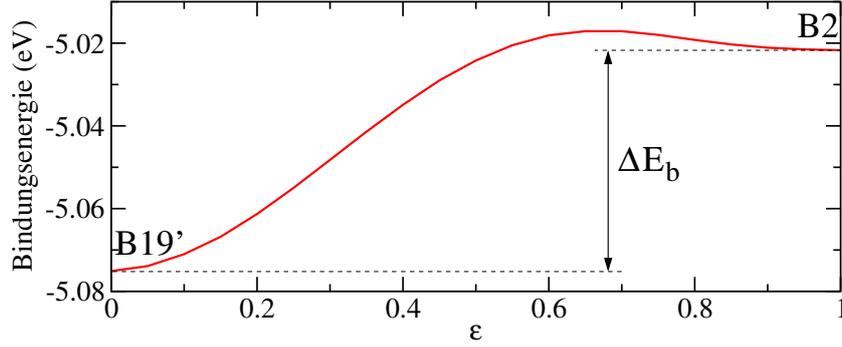


Abbildung 4.4: Bindungsenergie pro Atom entlang eines linearen B19'-B2-Transformationspfades.

die monokline Struktur energetisch gegenüber der kubischen bevorzugt ist, diese jedoch auch in einem lokalen Energieminimum liegt. Bei tiefen Temperaturen kann demnach eine B2-Struktur stabilisiert werden, mit einem Gitterparameter $c = 3,01 \text{ \AA}$, der sehr nah am experimentell beobachteten ($3,013 \text{ \AA}$ [109]) liegt (Elementarzelle siehe Abb. 2.4 in Kap. 2.1.2). Die Energiedifferenz $\Delta E_b = E_b(\text{B19}') - E_b(\text{B2})$ zwischen den Strukturen von $-54,0 \text{ meV}$ stimmt durch die Modifikation des Potentials wesentlich besser mit dem *ab initio*-Resultat $-55,42 \text{ meV}$ aus [10] überein als der Wert von Lai und Liu ($-18,0 \text{ meV}$).

Tabelle 4.2: Gitterparameter für die B19'- und die B2-Struktur (Abb. 2.4), und Differenzen der Bindungsenergie pro Atom $\Delta E_b = E_b(\text{B19}') - E_b(\text{B2})$. Vergleich mit Werten für das Potential ohne Abschneidefunktion aus [44] (a), mit Experimenten (b) [108], (c) [109] und *ab initio*-Simulationen (d) [10].

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	ΔE_b (meV)
B19'	4,45	4,03	3,00	97,7°	-54,0
B19' (a)	4,46	4,19	2,96	93,3°	-18,0
B19' (b)	4,66	4,11	2,91	98,0°	
B19' (d)	4,677	4,077	2,917	98,0°	-55,42
B2			3,01	90,0°	
B2 (a)			3,01	90,0°	
B2 (c)			3,013	90,0°	
B2 (d)			3,019	90,0°	

4.3.1 Phononendispersionsrelation von B2-NiTi

Die Frequenzen $\omega_s(\vec{q})$ der kollektiven Schwingungsmoden mit Wellenvektoren \vec{q} eines Kristalls sind charakteristisch für das zwischen den positiven Ionenrümpfen herrschende Wechselwirkungspotential U . Die Phononendispersionsrelation (PDR) besteht aus

$3rN$ Zweigen (Index s), wobei N die Zahl der Elementarzellen des Gitters ist und r die Anzahl der Atome pro Zelle. Während die drei akustischen Zweige im langwelligen Grenzfall das elastische Verhalten des Festkörpers bestimmen, können einige dielektrische Eigenschaften auf den Verlauf der $3rN - 3$ optischen Äste zurückgeführt werden [110]. Da sich die einzelnen Atome in einer stabilen Kristallstruktur in energetischen Minima befinden, führen kleine Auslenkungen stets zu harmonischen Schwingungen um die Gleichgewichtslagen. Dabei ergibt sich der qualitative Verlauf einer PDR in erster Linie aus der Kristallstruktur. Quantitative Unterschiede der Frequenzwerte bei unterschiedlichen Materialien derselben Struktur sind dagegen auf verschiedene Bindungsstärken zurückzuführen. Verringert sich nun die zu einer bestimmten Kombination ($s_0\vec{q}_0$) gehörende Frequenz, zum Beispiel unter dem Einfluss externer Parameter wie Temperatur oder Druck, so wird die Kristallstruktur bei Auslenkungen, die zu dieser „weich“ werden Mode gehören, zunehmend instabil. Geht $\omega_{s_0}(\vec{q}_0)$ gegen Null, so „friert“ die Mode ein, und das System reagiert auf eine solche Anregung anstatt mit Oszillationen infolge rücktreibender Kräfte mit einer Änderung der Kristallstruktur, sofern diese aus einer ($s_0\vec{q}_0$) entsprechenden atomaren Verschiebung hervorgeht.

Die PDR, die sich für äquiatomares NiTi in der B2-Struktur aus dem im vorigen Kapitel beschriebenen Modellpotential ergibt, ist in der oberen Hälfte von Abb. 4.5 gezeigt. Sie wurde über die Berechnung der Eigenwerte der dynamischen Matrix entlang fünf ausgewählter Richtungen zwischen Punkten hoher Symmetrie innerhalb der ersten Brillouinzone erhalten (siehe Anhang A.5). Dies wurde in Kooperation mit Christoph Hertle im Rahmen der Betreuung einer Bachelorarbeit durchgeführt [112]. Da die B2-Struktur aus Zellen mit zwei Basisatomen besteht, gibt es drei akustische und drei optische Zweige. Allerdings sind die Energien der transversalen Schwingungen in den betrachteten Richtungen aus Symmetriegründen an den meisten \vec{q} -Punkten gleich, was dort zu vier unterscheidbaren Ästen führt. Der Vergleich mit der aus einer *ab initio*-Grundzustandsberechnung stammenden PDR [111] (Abb. 4.5 unten) zeigt gute Übereinstimmung mit diesem Entartungsverhalten. Die Größenordnung der Frequenzen im einstelligen Terahertzbereich (statt ω ist $\nu = \omega/2\pi$ aufgetragen) wird vom Modellpotential gut reproduziert, und es sind qualitativ ähnliche Verläufe der Zweige erkennbar.

Deutliche Unterschiede treten am M -Punkt und bei $\vec{q} \approx \frac{2\pi}{c} (\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ auf, wo die Frequenzen der *ab initio*-Studie im Gegensatz zu den Werten aus dem Modellpotential imaginäre Werte annehmen (negativ aufgetragen). Da die Realteile Null sind, liegen hier eingefrorene Moden vor, die für die Instabilität der B2-Struktur bei $T = 0$ K verantwortlich sind. Die Bestimmung der zugehörigen Eigenvektoren führte zu der Vorhersage, dass Scherungen von $\{110\}$ -Ebenen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung die martensitische Transformation initiieren, da dadurch zunächst die B2- in eine orthorhombische B19-Struktur umgewandelt wird, die als Zwischenschritt auf dem Weg zur monoklinen B19'-Struktur fungiert [111, 65]. Neuere *ab initio*-Berechnungen zeigten jedoch, dass auf diesem Pfad Energiebarrieren vorliegen, und stattdessen der erste Schritt der Transformation aus einer Scherung benachbarter $\{110\}$ -Ebenen in entgegengesetzten $\langle 100 \rangle$ -Richtungen besteht [70]. Die dadurch erhaltene monokline Struktur mit einem Scherwinkel $\alpha = 109^\circ$ weist eine zusätzliche imaginäre Mode in der PDR auf, deren zugehörige atomare Verschiebungen zu einer Relaxation in die B19'-Struktur mit $\alpha = 98^\circ$ führen [10].

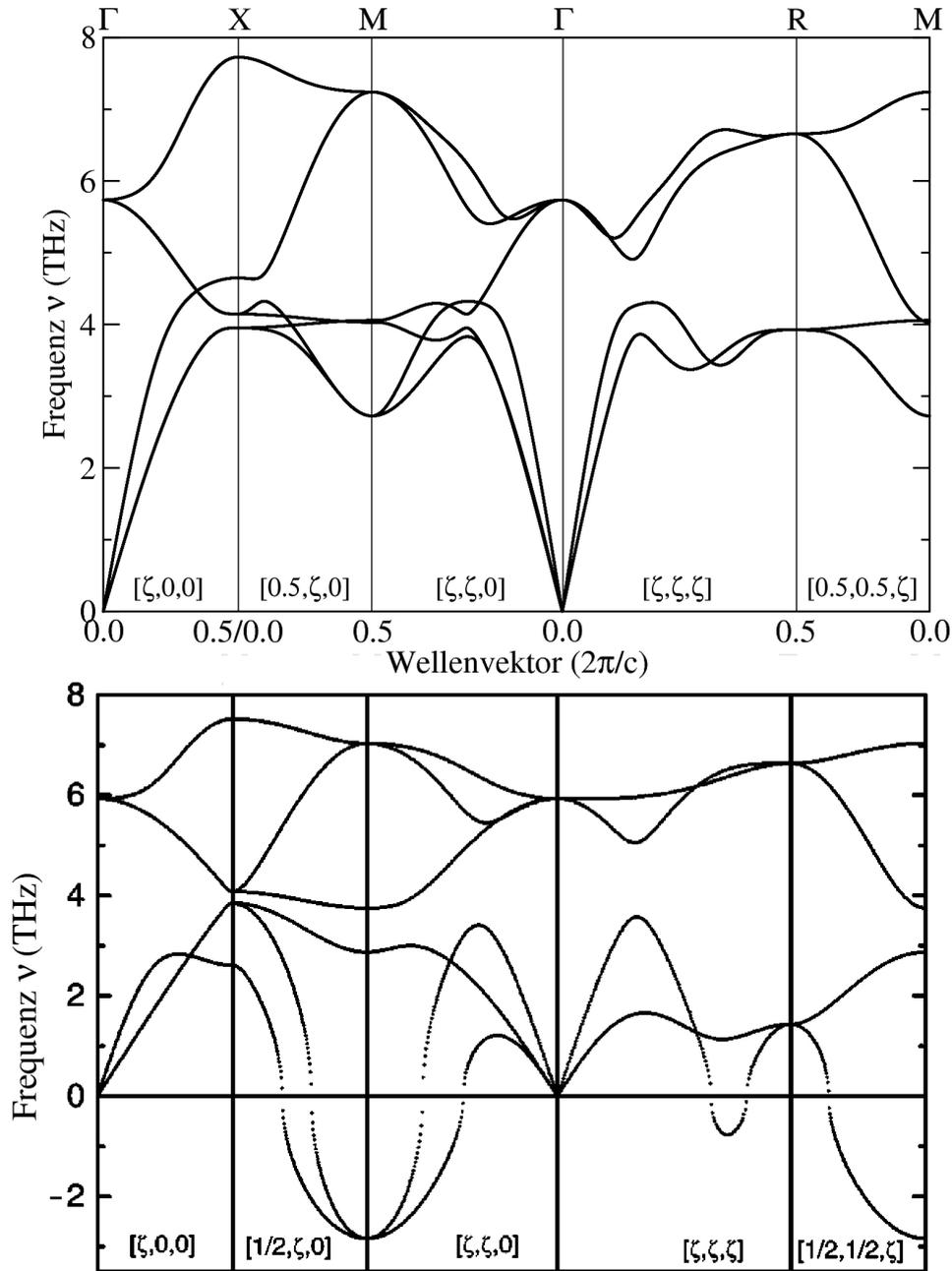


Abbildung 4.5: PDR von äquiatomarem NiTi in der B2-Struktur. Oben: Ergebnis für das Modellpotential (Kap. 4.3). Unten: Resultat einer *ab initio*-Berechnung [111].

Die PDR aus dem in dieser Arbeit verwendeten Modellpotential zeigt dagegen keine imaginären Frequenzen. Demnach ist die B2-Struktur auch bei $T = 0$ K stabil und liegt in einem lokalen Energieminimum (siehe Abb. 4.4). Bei der Bestimmung der Ni-Ti-Wechselwirkungsparameter in [44] wurden *ab initio*-Werte der Bindungsenergie pro Atom [113] und der elastischen Konstanten [114] verwendet. Eine weitere Möglichkeit besteht in

der Anpassung an Phononenfrequenzen spezieller Punkte im \vec{q} -Raum. So konnten zum Beispiel die richtigen Grundzustandsstrukturen von Fe und Ni, sowie die in Legierungen dieser Materialien auftretenden $\text{bcc} \leftrightarrow \text{fcc}$ -Phasenübergänge in Simulationen reproduziert werden [14]. Das hierbei verwendete Potential beruht auf der embedded-atom-Methode (siehe Kap. 4.4), welche mehr einstellbare Parameter beinhaltet, als das tight-binding-Potential in der Näherung des zweiten Moments. Dies ist eine Ursache dafür, dass der im Rahmen dieser Arbeit unternommene Versuch, auf vergleichbare Weise eine neue Anpassung der Ni-Ti-Parameter unter Berücksichtigung des M -Punkts der PDR durchzuführen, und somit bessere Übereinstimmung mit den *ab initio*-Resultaten zu erzielen, keine zufriedenstellenden Ergebnisse lieferte. Es konnten in einer mehrdimensionalen Variation aller Parameter keine imaginären Frequenzen am M -Punkt identifiziert werden, was darauf schließen lässt, dass diese von dem Potentialmodell generell nicht wiedergegeben werden können. Das ist insofern nicht verwunderlich, da den *ab initio*-Simulationen [70, 10, 66] zufolge verschachtelte Fermiflächen an bestimmten Punkten im \vec{q} -Raum und Elektron-Phonon-Kopplungen zu den instabilen Schwingungsmoden an den entsprechenden Punkten führen, was durch die stark genäherte elektronische Zustandsdichte (siehe Kap. 4.2.3 und Abb. 4.2) nicht reproduziert werden kann. Dazu müssten höhere als das zweite Moment der Zustandsdichte im Modell berücksichtigt werden, wodurch sich allerdings die Rechenzeit erheblich erhöht. Zum Beispiel führt schon die Hinzunahme des vierten Moments zu einer um einen Faktor 100 längeren Simulationsdauer [115].

4.4 Embedded-atom-Potential für Eisen-Nickel

Neben Simulationsergebnissen von NiTi werden in dieser Arbeit auch Resultate für reines Fe sowie für ungeordnete FeNi-Legierungen vorgestellt. Hierzu wurde anstatt des tight-binding-Modells zur Beschreibung der interatomaren Wechselwirkung die „embedded-atom-Methode“ (EAM) verwendet, mit Parametern, die von Ralf Meyer an experimentelle Daten von Festkörpereigenschaften angepasst wurden [15, 14]. Um einen Ausdruck für die Gesamtenergie U zu erhalten, wird in diesem Modell, das von Daw und Baskes in den 1980er-Jahren entwickelt wurde [116, 117], die Energie F_i eines Atoms i betrachtet, das in eine Elektronendichte ρ_i am Ort des Atoms als „Störstelle“ eingebracht wird. U ergibt sich dann aus der Überlegung, dass jedes der N Atome als eingebettet in die von den $N - 1$ anderen Atomen hervorgerufene Elektronendichte angesehen werden kann, die sich jeweils als Summe atomarer Beiträge $\rho_j^{\text{at}}(r_{ij})$ am Ort \vec{r}_i ergibt:

$$U = \sum_{i=1}^N F_i(\rho_i) \quad \text{mit} \quad \rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j^{\text{at}}(r_{ij}), \quad r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|. \quad (4.25)$$

Dem quantenmechanischen Ansatz der Gleichungen 4.3 und 4.4 folgend, kann dieser Ausdruck für U aus der Dichtefunktionaltheorie abgeleitet werden [117, 118]. Da ja dieser zufolge das effektive Potential, in dem sich die Elektronen bewegen, ein *Funktional* der Elektronendichte ist, kann man auch die Gesamtenergie als ein solches auffassen. Näherungsweise wird dann daraus eine Summe atomarer Beiträge F_i , die *Funktionen* der lokalen Dichte sind.

Die in Gl. 4.25 noch nicht berücksichtigte Abstoßung der positiven Ionenrümpfe wird wie im Fall des tight-binding-Potentials über Paarpotentiale $\phi_{ij}(r_{ij})$ beschrieben. Man setzt hierfür eine abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung mit einer effektiven Ladungsfunktion $Z_i(r)$ an, und erhält für die Abstoßung von Ionen gleichen Typs im Abstand r :

$$\phi_{ii}(r) = \frac{[Z_i(r)]^2}{4\pi\epsilon_0 r}. \quad (4.26)$$

Für Atome unterschiedlicher Sorte wird näherungsweise das geometrische Mittel $\phi_{ij}(r) = \sqrt{\phi_{ii}(r)\phi_{jj}(r)}$ verwendet.

Analytische Ausdrücke für die Funktionen $F_i(\rho)$ und $Z_i(r)$ sind in der EAM zunächst nicht gegeben. Um diese für ein Material zu bestimmen gibt es zwei Ansätze: zum einen die Ableitung parameterbehafteter formaler Ausdrücke aus anderen physikalischen Theorien [119, 120], und zum anderen das Ansetzen stückweise stetiger und differenzierbarer Polynome dritten Grades („kubische Splines“), bei denen sowohl die Werte an den Stützstellen als auch deren Lagen als Parameter in den Anpassprozess eingehen [117, 14]. Das in dieser Arbeit verwendete Potential wurde über die zweite Methode abgeleitet, weshalb zu den hinter der ersten Methode stehenden Theorien auf die Literatur verwiesen sei.

Der Ausdruck für die atomaren Elektronendichten beruht auf der Überlegung, dass in den hier behandelten Übergangsmetallen 3d- und 4s-Elektronen an der Bindung beteiligt sind:

$$\rho_i^{\text{at}}(r) = N_i^{4s} \rho_i^{4s}(r) + N_i^{3d} \rho_i^{3d}(r) - \rho_{c,i}, \quad (4.27)$$

mit den mittleren Anzahlen von Valenzelektronen $N_i^{4s/3d}$ in den entsprechenden Orbitalen, wobei $N_i^{3d} = N_i - N_i^{4s}$ und N_i die Gesamtzahl der Valenzelektronen ist. Die Verschiebung um $\rho_{c,i}$ sorgt für ein stetiges Verhalten der Dichte am Abschneideabstand $r_{c,i}$. Mit dem Index i unterscheidet man die Atomsorten. Die zu den einzelnen Orbitalen gehörenden Dichten sind über die Betragsquadrate $|\Psi_i^{4s/3d}(r)|^2$ der Wellenfunktionen gegeben, für die analytische Ausdrücke verwendet werden, die über die Roothaan-Hartree-Fock-Methode hergeleitet wurden [121]:

$$\Psi(r) = \sum_j C_j \frac{(2\zeta_j)^{(n_j+1/2)}}{[4\pi(2n_j)!]^{1/2}} r^{n_j-1} e^{-\zeta_j r}. \quad (4.28)$$

Die Parameter C_j und ζ_j hängen von Material und Orbital ab, n_j und die Anzahl der Summanden nur vom Orbital. Sie haben feste Werte, die nicht in die Potentialmodellierung eingehen. Alle in diesem Kapitel eingeführten Parameter sind für die Materialien Fe und Ni im Anhang A.2 tabelliert.

Der Vergleich mit dem FS-Potential (Gl. 4.23) zeigt, dass das EAM-Potential dieselbe formale Struktur aufweist, bestehend aus einem Vielteilchen- und einem Paaranteil:

$$U = \sum_i F_i \left(\sum_{j \neq i} \rho_j^{\text{at}}(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (4.29)$$

wenn

$$\begin{aligned}
 F_i(\rho) &= -\sqrt{\rho}, \\
 \rho_j^{\text{at}}(r_{ij}) &= \xi_{\alpha\beta} \exp\left[-q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{d_{\alpha\beta}} - 1\right)\right], \\
 \frac{1}{2}\phi_{ij}(r_{ij}) &= A_{\alpha\beta} \exp\left[-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{d_{\alpha\beta}} - 1\right)\right]
 \end{aligned} \tag{4.30}$$

gesetzt werden. Da den beiden Potentialen jedoch unterschiedliche physikalische Überlegungen zugrunde liegen, darf $F(\rho) = -\sqrt{\rho}$ nicht als Einbettungsfunktion und $\xi_{\alpha\beta} \exp\left[-q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{d_{\alpha\beta}} - 1\right)\right]$ nicht als atomare Elektronendichte verstanden werden.

Listen von EAM-Parametern für verschiedene Elemente und Legierungen, die aus vielen Publikationen zusammengetragen wurden, sind im Internet abrufbar [122, 123].

5 Strukturanalyse

Zu Beginn der in dieser Arbeit vorgestellten Simulationen wurde stets eine atomare Konfiguration aufgesetzt, die – bis auf eventuelle kleine Abweichungen in den Gitterparametern – einer bei der gewählten Starttemperatur stabilen Struktur entsprach. Im Lauf der Simulation wurden dann externe Parameter variiert, und das sich dadurch ergebende strukturelle Verhalten untersucht. Die dazu verwendeten Methoden werden in diesem Kapitel vorgestellt.

5.1 Paarkorrelationsfunktion

In einem räumlich isotropen System punktförmiger Teilchen ohne definierbare Anordnung ist die lokale, zeitlich gemittelte Dichte $\langle n_i(r) \rangle_t$, die von einem Teilchen i aus gesehen im Abstand r vorliegt, unabhängig von r gleich $n_h = N/V$, dem Verhältnis aus der gesamten Teilchenzahl und dem Volumen des Systems. Betrachtet man jedoch Teilchen, die sich aufgrund eines Eigenvolumens nicht beliebig nahe kommen können, ist $\langle n_i(r) \rangle_t$ für r innerhalb des Teilchenradius gleich Null, und weicht damit von n_h ab. Weitere Unterschiede liegen vor, wenn eine Ordnung im System vorhanden ist, wie zum Beispiel in einer Kristallstruktur. Sitzen die Teilchen auf festen Gitterplätzen, ist $\langle n_i(r) \rangle_t$ nur für die zu den Nachbarschalen des Teilchens gehörenden r -Werte ungleich Null. Das über alle Teilchen i gemittelte Verhältnis von $\langle n_i(r) \rangle_t$ zu n_h wird als Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ bezeichnet, und ergibt sich in drei Dimensionen zu:

$$g(r) = \frac{\langle n(r) \rangle_{t,i}}{n_h} = \frac{\langle dN(r) \rangle_{t,i}}{n_h 4\pi r^2 dr}, \quad (5.1)$$

wobei $\langle dN(r) \rangle_{t,i}$ die mittlere Anzahl an Teilchen im Intervall $[r, r + dr]$ bezeichnet [110].

Strukturen, in denen die von einem Atom aus betrachteten Nachbarschalen bei unterschiedlichen Abständen liegen, können prinzipiell über die Lage der Maxima von $g(r)$ unterschieden werden. Allerdings sind diese bei höheren Temperaturen durch thermische Bewegung der Atome um die Gleichgewichtslagen verbreitert und in ihrer Höhe abgesenkt, wodurch eine deutliche Differenzierung nahe benachbarter Hochpunkte, und damit der zugehörigen Strukturen erschwert wird.

Statt Gl. 5.1 wird in dieser Arbeit lediglich

$$\tilde{g}(r) = \langle \Delta N(r) \rangle_{t,i} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \Delta N_i(r) \rangle_t \quad (5.2)$$

berechnet, wodurch sich die Lage der Maxima im Vergleich zu $g(r)$ nicht ändert. Eventuelle kleine Maxima von $g(r)$ bei größeren r werden durch \tilde{g} besser aufgelöst, da sie nicht durch die Normierung $\propto r^{-2}$ unterdrückt werden.

5.2 Bindungsorientierungsparameter

Die Paarkorrelationsfunktion nach den Gleichungen 5.1 oder 5.2 ist eine globale Eigenschaft des Systems. Auf Kristalle angewendet kann sie deshalb – wenn überhaupt – lediglich eine Aussage darüber machen, welche Struktur im gesamten System vorliegt. Bei dynamischen und heterogenen Umwandlungsprozessen ist eine lokale Strukturauflösung dagegen wesentlich aussagekräftiger. Die Verwendung eines $g_i(r)$ für jedes Atom liefert aber aufgrund der fehlenden Mittelung über das gesamte System sehr ungenaue Ergebnisse. Dies liegt auch daran, dass hier die Winkel der atomaren Abstandsvektoren zueinander nicht berücksichtigt werden. Im Folgenden wird die Methode der sogenannten Bindungsorientierungsparameter (BOP) nach Steinhardt *et al.* [124] vorgestellt, mit deren Hilfe eine lokale Strukturbestimmung über die Winkelverteilung der Bindungen möglich ist¹. Die Methode eignet sich sehr gut zur Unterscheidung zwischen einer bcc- und einer fcc-Struktur, und wird deshalb in dieser Arbeit für die Analyse der martensitischen und austenitischen Phasenübergänge in Eisen und Eisen-Nickel-Legierungen verwendet (siehe Kap. 6).

Um lokale Strukturen in zweidimensionalen Systemen zu charakterisieren, kann die Größe

$$\Psi_m^n = \frac{1}{m} \sum_{j=0}^{m-1} e^{im\alpha_{jn}} \quad (5.3)$$

für jedes Teilchen n berechnet werden. Dabei ist m die Anzahl nächster Nachbarn und α_{jn} der Winkel zwischen einer Referenzrichtung und der Bindung j – n . Für das Beispiel eines Dreiecksgitters mit $m = 6$ und $\alpha_{jn} = \alpha_{0n} + j\pi/3$ gilt dann $\Psi_6^n = \exp(i6\alpha_{0n})$ [125, 126] (siehe Abb. 5.1, links). Während der Betrag von Ψ_6^n – unabhängig von n – durch die Art der Struktur gegeben ist, liefert die Phase eine Information über die Orientierung der Gruppe um das Teilchen n .

Als natürliche Erweiterung von Ψ_m^n auf drei Dimensionen kann der Mittelwert \bar{Q}_{lm} der Größen $Q_{lm}(\vec{r}_j)$ über alle Z nächsten Nachbarn eines Atoms mit Bindungsvektoren \vec{r}_j angesehen werden, wenn die $Q_{lm}(\vec{r}_j)$ den Kugelflächenfunktionen entsprechen [124]:

$$\bar{Q}_{lm} = \frac{1}{Z} \sum_{j=1}^Z Q_{lm}(\vec{r}_j) = \frac{1}{Z} \sum_{j=1}^Z Y_{lm}(\theta(\vec{r}_j), \phi(\vec{r}_j)), \quad (5.4)$$

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} \cdot \left[\frac{(-1)^m}{2^l l!} (1-x^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^{l+m}}{dx^{l+m}} (x^2-1)^l \right]_{x=\cos\theta} e^{im\phi}.$$

Analog zu den Ψ_m^n nehmen die Größen \bar{Q}_{lm} andere Werte an, wenn das Bezugssystem gedreht wird. Um das zu verhindern, können auf verschiedene Arten Kombinationen der \bar{Q}_{lm} gebildet werden, bei denen über den Index m summiert wird, wodurch rotationsin-

¹Mit dem Begriff „Bindung“ wird in diesem Kapitel der Abstandsvektor nächster Nachbaratome bezeichnet.

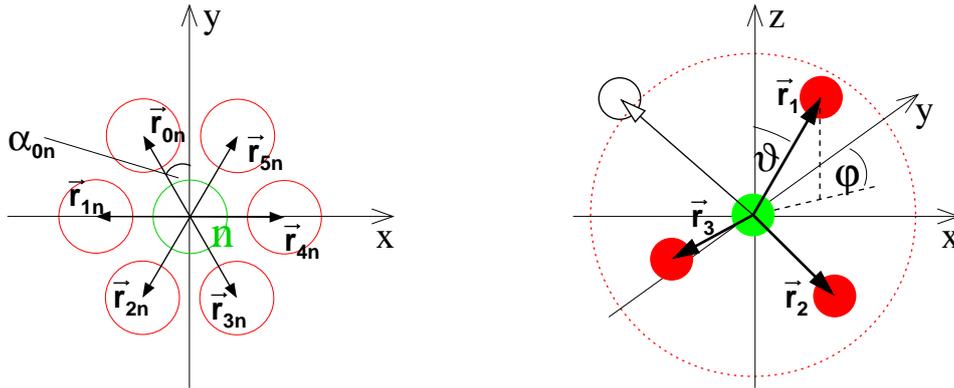


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Berechnung der BOP in zwei (links) und drei (rechts) Dimensionen.

variante Größen entstehen. Eine Möglichkeit ist:

$$w_l = \sum_{\substack{m_1, m_2, m_3 \\ m_1 + m_2 + m_3 = 0}} \begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \bar{Q}_{lm_1} \bar{Q}_{lm_2} \bar{Q}_{lm_3}. \quad (5.5)$$

Dabei sind $\begin{pmatrix} l & l & l \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}$ die Wigner-3j-Symbole, und die m 's nehmen die ganzzahligen Werte $-l \leq m \leq l$ an. Durch Division der w_l durch $(\sum_m |\bar{Q}_{lm}|^2)^{3/2}$ werden die erhaltenen Werte noch unabhängig vom Betrag der \bar{Q}_{lm} (im Folgenden werden mit w_l die so normierten Größen bezeichnet).

Berechnet man nun zum Beispiel $w_{l=6}$ für ein Teilchen, das sich in einer bcc-Umgebung nächster Nachbarn befindet, so ergibt sich der Wert +0,013161, im Fall einer fcc-Umgebung erhält man $-0,013161$. Sollen Phasenübergänge zwischen diesen Strukturen analysiert werden, kann demnach w_6 als lokaler Ordnungsparameter verwendet werden. Analog wären hierfür – mit anderen Absolutwerten – auch w_4 oder w_8 geeignet.[124]

5.3 Ordnungsparameter für B19' und B2

Für die Unterscheidung zwischen der monoklinen B19'- und der kubischen B2-Struktur, die mit dem in dieser Arbeit verwendeten Modellpotential für NiTi in der Simulation stabilisiert werden können (siehe Kap. 4.3), sind die im vorigen Abschnitt beschriebenen BOP nicht geeignet. Diese lassen nämlich die Längen der Bindungen außer Acht, und berücksichtigen nur deren räumliche Orientierungen. Indem die Symmetrieeigenschaften der Kugelflächenfunktionen ausgenutzt werden, können durch diese Methode am besten solche Strukturen identifiziert werden, bei denen sich die einzelnen Bindungsvektoren zu den nächsten Nachbarn nur durch ihre Orientierung voneinander unterscheiden, das heißt durch Rotationen ineinander überführt werden können und ansonsten äquivalent sind (wie zum Beispiel in fcc-, bcc-, hcp- oder einfach kubischen Strukturen). Dies liegt auch der Mittelwertbildung in Gl. 5.4 zugrunde.

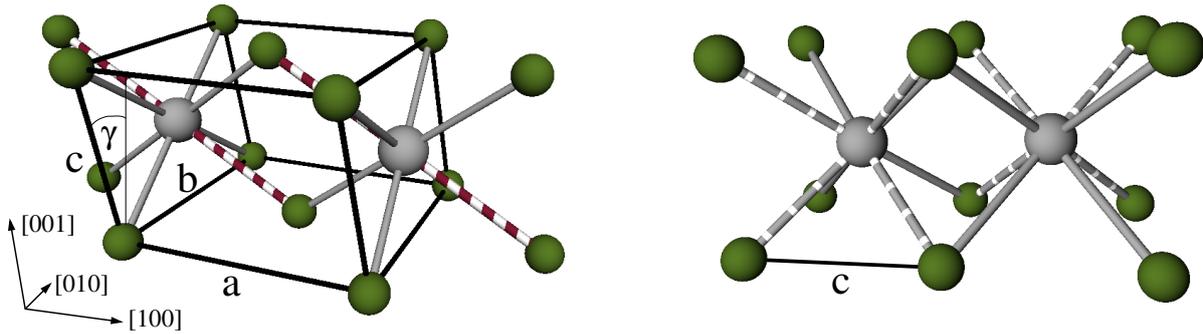


Abbildung 5.2: Umgebung nächster Nachbarn in der B19'- (links) und in der B2-Struktur (rechts). Die gestrichelten Bindungen sind gegenüber den durchgezogenen verlängert (siehe Text). [127]

Betrachtet man dagegen die B19'-Struktur (Abb. 5.2 links, siehe auch Abb. 2.4), so wird deutlich, dass die Bindungslängen zu den nächsten Nachbarn aufgrund der unterschiedlichen Werte der Gitterparameter a , b und $c\sqrt{2}$, sowie eines Scherwinkels $\gamma = \alpha - 90^\circ \neq 0^\circ$, nicht alle gleich groß sind². Mit den in dieser Arbeit erhaltenen Werten aus Tab. 4.2 ergeben sich die Abstände $d_0^{\text{B19}'} = 2,51 \text{ \AA}$ für die sechs durchgezogenen, und $d_1^{\text{B19}'} = 2,85 \text{ \AA}$ für die zwei gestrichelten, in $[\bar{1}01]$ -Richtung orientierten Bindungen, was einer Verlängerung von 13,5% entspricht. In einer perfekten B2-Struktur sollten alle acht Bindungen gleich lang sein, und zwar $d^{\text{B2}} = 2,61 \text{ \AA}$ nach dem Wert für c aus Tab. 4.2.

Damit kann man nun für ein Atom eine Größe χ konstruieren, die den Wert 1 annimmt, wenn es sich in einer B19'-Umgebung befindet, und die gleich -1 im Fall einer B2-Umgebung ist. Sei d_1 der Mittelwert der zwei Bindungslängen, die in einer perfekten B19'-Struktur durch die Scherung verlängert wären, und d_0 der Mittelwert der sechs anderen Bindungslängen, so kann man χ als eine Funktion von d_0 und d_1 ansetzen, die folgenden Eigenschaften genügen soll:

$$\chi(d_0 = d_0^{\text{B19}'}, d_1 = d_1^{\text{B19}'}) \stackrel{!}{=} 1 \quad \text{und} \quad \chi(d_0 = d^{\text{B2}}, d_1 = d^{\text{B2}}) \stackrel{!}{=} -1. \quad (5.6)$$

Der lineare Ansatz $\chi(d_0, d_1) = A_0 d_0 + A_1 d_1$ führt zu dem Ergebnis [128]:

$$\chi(d_0, d_1) = \frac{d_0 (d^{\text{B2}} + d_1^{\text{B19}'}) - d_1 (d^{\text{B2}} + d_0^{\text{B19}'})}{d^{\text{B2}} (d_0^{\text{B19}'} - d_1^{\text{B19}'})}. \quad (5.7)$$

Um mit χ die B19'-Struktur zu identifizieren, muss deren Orientierung, beziehungsweise die Scherrichtung bekannt sein. Dazu müssen für ein Atom zunächst die acht nächstgelegenen Atome gesucht werden, und aus denen schließlich die beiden gefunden werden, deren Abstände vom Zentralatom relativ zu den anderen verlängert sind. Als Vorgriff sei hier noch erwähnt, dass die Struktur, die die NiTi-Systeme in der Simulation bei hohen Temperaturen annehmen, keiner perfekten B2-Struktur entspricht, sondern

²Als „nächste Nachbarn“ werden in der B19'- und in der B2-Struktur stets die acht nächstgelegenen Atome, und nicht nur diejenigen mit den kürzesten Bindungslängen bezeichnet.

vielmehr der auf der rechten Seite von Abb. 5.2 gezeigten. Bezogen auf eine B2-Struktur mit $c = 3,01 \text{ \AA}$, nehmen die Abstände zu den nächsten Nachbarn wechselseitig um $\pm 3\%$ abweichende Werte an, was durch die gestrichelten und durchgezogenen Linien angedeutet ist. Der Effekt kann als eine kleine Verschiebung der Atome von den Gitterplätzen einer kubisch-raumzentrierten Struktur in alternierenden Richtungen angesehen werden. Aufgrund seiner Konstruktion über die Mittelwerte der Bindungslängen ergibt sich für χ jedoch derselbe Wert wie im Fall einer perfekten B2-Struktur.

In dieser Arbeit wurde für die Visualisierung der Simulationsergebnisse das frei verfügbare Programm *POV-Ray* („Persistence of Vision Raytracer“) [129] verwendet. Die unmittelbare strukturelle Umgebung der Atome wurde mit den Parametern w_6 (Fe/FeNi) beziehungsweise χ (NiTi) ausgewertet und über die Farbe der kugelförmig dargestellten Atome kenntlich gemacht.

6 Simulationsergebnisse für Fe- und FeNi-Legierungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Simulationen von Eisen und Eisen-Nickel-Legierungen mit Nickelanteil bis maximal 30% vorgestellt. Für die Simulationen wurde das in Kapitel 4.4 beschriebene EAM-Potential von Ralf Meyer verwendet, da es sich hierbei um das momentan einzige bekannte Modellpotential handelt, das den bcc-fcc-Übergang in beiden Richtungen in einer MD-Simulation zeigt. Das wurde in einer Vergleichsstudie mehrerer Potentialmodelle von Engin *et al.* auf die Tatsache zurückgeführt, dass jenes Potential als einziges bei hohen Temperaturen eine niedrigere Freie Energie der fcc- und bei tiefen Temperaturen eine niedrigere Freie Energie der bcc-Phase aufweist [87]. Daher gibt es schon einige Studien zum Fe/FeNi-System mit diesem Potential in der Literatur, wo Kristallographie und Thermodynamik der Transformation von bulk-Systemen [14, 15, 19, 130, 54, 131] und Nanostrukturen [45, 132, 35, 34] untersucht wurden. Die Ergebnisse der bulk-Systeme dienen für die vorliegende Arbeit hauptsächlich als Orientierung zum Testen des eigenen Programms, wobei darüberhinaus an manchen Stellen Ergänzungsrechnungen durchgeführt wurden. Zusätzlich werden Ergebnisse für Fe-Nanopartikel präsentiert, und der Einfluss eines externen Oberflächenfeldes auf das Transformationsverhalten diskutiert. Erstmals wurde die Auswertung und Visualisierung der hier betrachteten Effekte mithilfe eines Bindungsorientierungsparameters nach der in Kapitel 5.2 beschriebenen Methode durchgeführt.

6.1 Simulationen des bulk-Systems

6.1.1 Bindungsenergie

Für einen ersten Vergleich der Literaturergebnisse mit denen des eigenen Programms wurden die Bindungsenergien pro Atom, die sich unter periodischen Randbedingungen bei $T = 0$ K für eine bcc- und eine fcc-Struktur ergeben, bestimmt. Dies wurde für $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ -Systeme mit $0 \leq x \leq 100$ (fcc) bzw. $0 \leq x \leq 70$ (bcc) in 10% Schritten durchgeführt. Bei den hier behandelten Eisen-Nickel-Systemen handelt es sich um ungeordnete Legierungen, das heißt, Eisenatome wurden zufällig durch eine der Konzentration entsprechende Anzahl Nickelatome ersetzt. In Simulationen bei $T = 3$ K, 2 K und 1 K wurde jeweils nach einer bestimmten Anzahl an Zeitschritten die innere Energie des Gesamtsystems bestimmt, und daraus der Wert für $T = 0$ K linear extrapoliert. Division durch die Teilchenzahl in der Simulationsbox (bcc: 2000, fcc: 2048) ergab schließlich die Bindungsenergien. Die Änderung der inneren Energien pro Teilchen zwischen 3 K und 1 K liegt im Bereich von 0,001 bis 0,002 eV bei Absolutwerten um -4 bis -5 eV, so dass

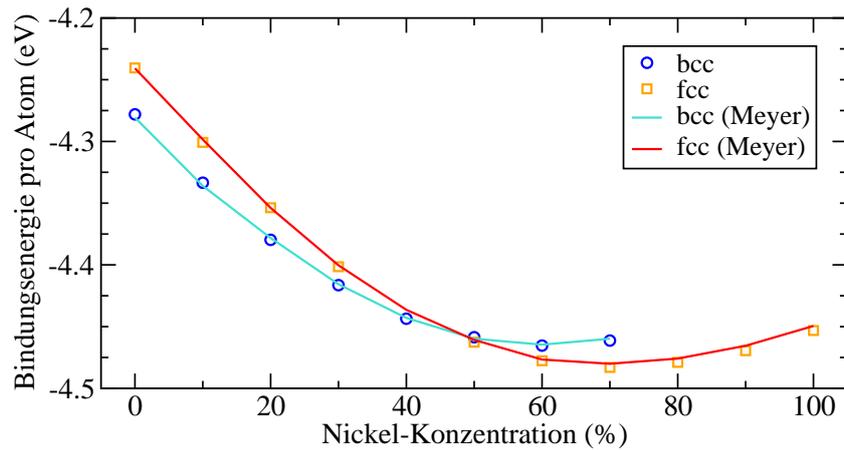


Abbildung 6.1: Bindungsenergien pro Atom für $\text{Fe}_{100-x}\text{Ni}_x$ in fcc- ($0 \leq x \leq 100$) und bcc-Struktur ($0 \leq x \leq 70$) in eV. Vergleich mit den Werten von Meyer [15].

der aus der Extrapolation entstehende Fehler sehr klein ist. Abb. 6.1 zeigt das Ergebnis, zusammen mit den Werten von Meyer [15], wodurch die sehr gute Übereinstimmung sichtbar wird.

In dem verwendeten Potentialmodell ist demnach unterhalb von 50% Ni die bcc-Struktur energetisch günstiger, oberhalb von 50% Ni die fcc-Struktur. Trotzdem waren die aufgesetzten energetisch ungünstigeren Strukturen (bis auf bcc- $\text{Fe}_{80-100}\text{Ni}_{20-0}$) während der Simulation eine gewisse Zeit stabil, da, wie Kadau für das Beispiel $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ zeigen konnte, auch diese in einem, wenn auch sehr flachen, lokalen Energieminimum liegen [132]. Da Fe im Grundzustand in der bcc- und Ni in der fcc-Struktur kristallisiert, führt eine wachsende Durchmischung reinen Eisens mit Nickelatomen zu der abnehmenden Differenz der Bindungsenergien, was analog für die Nickel-reiche Seite gilt. Experimentell wurde eine stabile bcc-Struktur bei tiefen Temperaturen bis zu einer Ni-Konzentration von etwa 37% gemessen [133]. Das Potential gibt den Wert nicht richtig wieder, da in diesem Konzentrationsbereich starke magnetische Effekte auftreten (Invar-Effekt), und der Magnetismus nur indirekt über die Anpassung der Parameter an elastische Konstanten in die Potentialmodellierung eingegangen ist.

6.1.2 Strukturelle Phasenübergänge

Um nun das Auftreten der austenitischen und martensitischen Phasenübergänge in der Simulation zu reproduzieren, wurden Systeme mit 2048 Atomen aus reinem Eisen und Eisen-Nickel-Legierungen mit 20% Nickelanteil in einer perfekten bcc-Struktur mit der Gleichgewichtsgitterkonstante von Eisen (2,87 Å) aufgesetzt. Dann wurde die Temperatur alle 20 000 Zeitschritte um 10 K bis auf 1200 K (Fe) beziehungsweise 800 K (FeNi) erhöht und analog wieder abgesenkt¹. Betrachtet man währenddessen die Geometrie der

¹Die sehr großen Temperaturänderungsraten in der Größenordnung 1 K/ps werden in MD-Simulationen struktureller Phasenübergänge üblicherweise verwendet [132, 14, 34]. Für den Fall eines

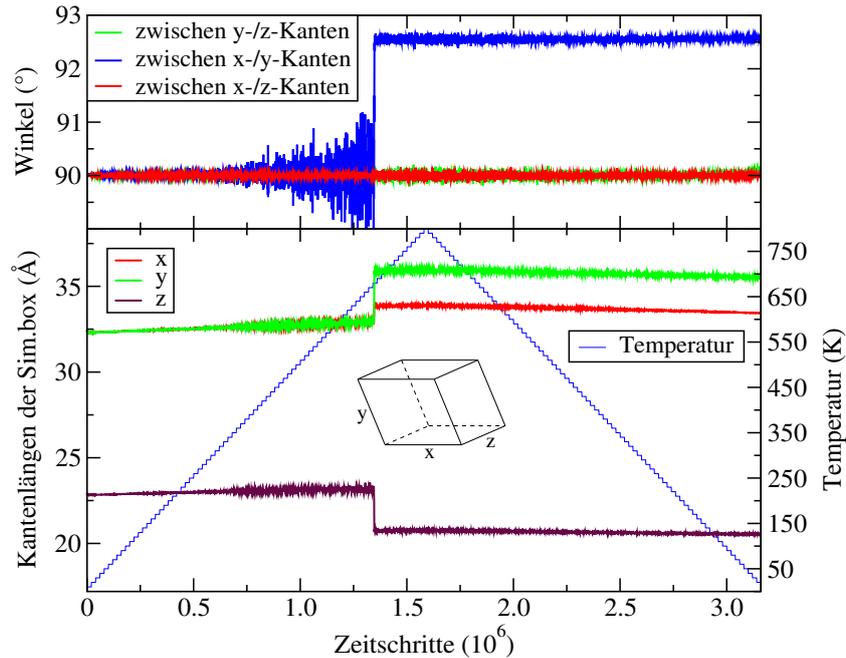


Abbildung 6.2: Kantenlängen und Winkel der Simulationsbox beim Erhitzen und Abkühlen eines $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ -Systems aus 2048 Atomen. Zur Veranschaulichung ist ein schematisches Modell der Box dargestellt.

Simulationsbox (siehe Abb. 6.2 für FeNi), so zeigt sich bei einer bestimmten Temperatur ein plötzlicher Wechsel von der perfekten Quadergeometrie (das System wurde in $[110]$ -Orientierung aufgesetzt) in die Form eines allgemeineren Parallelepipeds mit einem Scherwinkel und unterschiedlichen Kantenlängen. Da es sich bei der Boxgeometrie um eine globale Systemeigenschaft handelt, die keine Rückschlüsse auf die lokale Kristallstruktur zulässt, stellt dieses Verhalten zwar eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung für das Auftreten einer Strukturänderung dar. So könnten zum Beispiel ebenso unterschiedlich orientierte Kristallbereiche einer kubischen Gitterstruktur zu einer Verzerrung der Simulationsbox führen. Hier handelt es sich jedoch, wie weiter unten verdeutlicht wird, um die erwartete $\text{bcc} \rightarrow \text{fcc}$ -Transformation.

In Abb. 6.2 sind ab einer Temperatur von etwa 350 K wachsende Schwankungen insbesondere eines Winkels, aber auch der Kantenlängen sichtbar, was auf eine stark zunehmende Instabilität des Gitters vor dem Phasenübergang hinweist. Nach Entel und Meyer liegt die Gleichgewichtstemperatur der $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ -Legierung bei etwa 280 K [19, 15], womit das Einsetzen der starken Fluktuationen in einen Temperaturbereich fällt, in dem die Freie Energie der Hochtemperaturphase niedriger als diejenige der Tieftemperaturphase ist. Die Differenz der Freien Energien steigt an, und führt schließlich zur abrupten Transformation der metastabilen Martensit- in die Austenitstruktur.

Fe-Nanodrahtes konnte gezeigt werden, dass sich $\text{bcc} \rightarrow \text{fcc}$ -Übergangstemperaturen um weniger als 10% ändern, wenn die Rate um einen Faktor 1000 auf 1 K/ns verlängert wird [34]. Experimentell lassen sich Temperaturänderungen in diesen Bereichen durch Laserbestrahlung oder durch induzierte Schockwellen erreichen [134, 135].

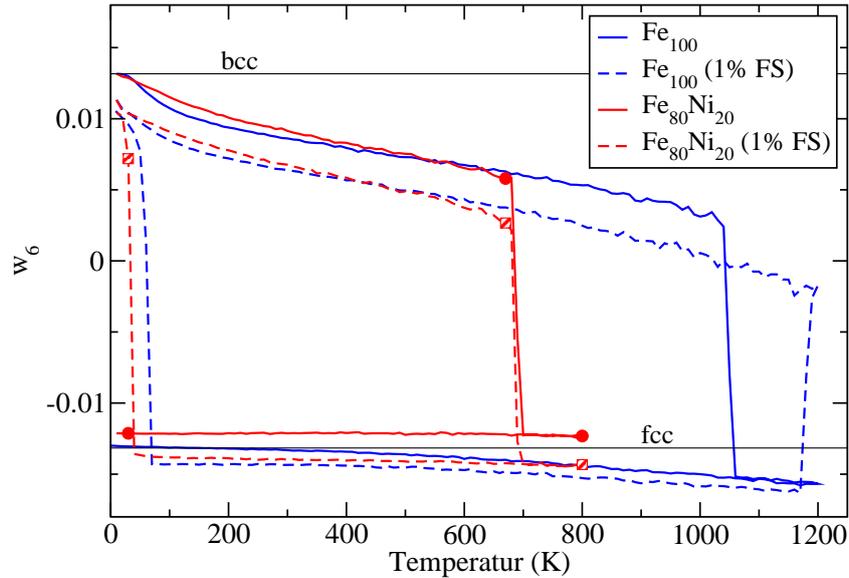


Abbildung 6.3: Mittlerer BOP w_6 aller Atome beim Erhitzen und Abkühlen von reinem Fe und $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$, jeweils ohne und mit 1% Fehlstellen (FS). Die Symbole beziehen sich auf die Visualisierung in Abb. 6.4.

Um nun zu klären, ob der Phasenübergang tatsächlich einer $\text{bcc} \rightarrow \text{fcc}$ -Transformation entspricht, wurde der in Kap. 5.2 beschriebene Bindungsorientierungsparameter (BOP) w_6 für jedes Atom während der Simulation berechnet. Der Mittelwert über alle Atome ist in Abb. 6.3 dargestellt. Ausgehend vom Wert für ein perfektes bcc -Gitter verringert dieser sich zu Beginn des Heizprozesses, was auf thermische Fluktuationen und ein zunehmend instabiler werdendes bcc -Gitter zurückzuführen ist. Bei der Phasenübergangstemperatur findet ein deutlicher Abfall bis in die Nähe des fcc -Wertes statt. Wie schon in Abb. 6.2 sichtbar, gibt es beim Abkühlen keinen entsprechenden $\text{fcc} \rightarrow \text{bcc}$ -Rückübergang, in Übereinstimmung mit [15]. Als Ursache dafür wurde dort vermutet, dass die nur indirekte und damit unzureichende Berücksichtigung magnetischer Beiträge im Wechselwirkungspotential eine zu hohe Energiebarriere zwischen fcc und bcc zur Folge hat, die beim Abkühlen nicht soweit abnimmt um übersprungen werden zu können. Um diese zu reduzieren, wurde in [15] eine unrealistisch hohe Anzahl an Fehlstellen (2%) in das System eingebracht, was dann zu einem $\text{fcc} \rightarrow \text{bcc}$ -Übergang führte, wenn auch erst bei sehr geringen Temperaturen. Um das in dieser Arbeit zu überprüfen, wurden ebenfalls einige Atome von zufälligen Gitterplätzen entfernt, wodurch auch schon bei einem Prozent eine Rücktransformation erfolgte, wie Abb. 6.3 zeigt. Die Berechnung von w_6 über Umgebungen nächster Nachbarn erklärt die größere Abweichung der Werte von denen perfekter Kristalle bei den Systemen mit Fehlstellen.

Mit Hilfe der lokalen Strukturanalyse kann das Verhalten visualisiert werden. In Abb. 6.4 ist eine zentrale $(110)_{\text{bcc}}$ -Ebene des FeNi -Systems kurz vor der Transformation beim Aufheizen (links), bei der maximalen Temperatur (Mitte) und am Ende des Abkühlprozesses (rechts) dargestellt, und zwar sowohl ohne (oben) als auch mit Fehlstellen (unten). Zunächst ist erkennbar, dass die (110) -Ebenen des bcc -Gitters in (111) -Ebenen

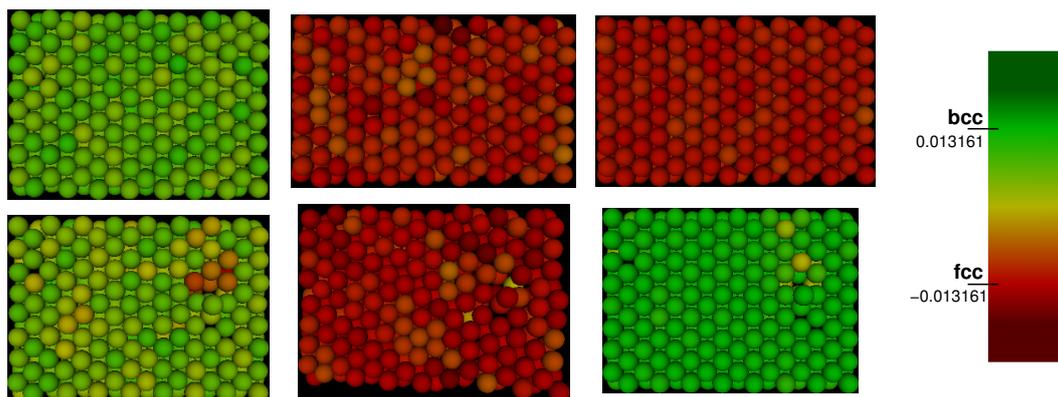


Abbildung 6.4: Visualisierung einer $(110)_{\text{bcc}}$ -Ebene bei bestimmten Temperaturen. Links: $T = 670$ K beim Aufheizen, Mitte: $T = 800$ K, rechts: $T = 30$ K beim Abkühlen; jeweils ohne (oben) und mit 1% Fehlstellen (unten) für ein $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ -System mit 2048 (2028) Atomen. Siehe auch Abb. 6.3.

des fcc-Gitters umgewandelt werden, gemäß den in Kap. 2.1.1 beschriebenen Nishiyama-Wassermann-Orientierungsbeziehungen. Kurz vor der Transformation sind lokale Abweichungen von einer perfekten bcc-Struktur zu erkennen, wobei dies bei dem System mit Fehlstellen stärker ausgeprägt ist. Die Hochtemperaturphasen unterscheiden sich deutlich voneinander. Im perfekten Kristall liegt eine fcc-Orientierungsvariante vor, während das andere System aus mehreren gegeneinander versetzten fcc-Bereichen besteht. Die Bewegungsfreiheit der Atome, die durch die periodischen Randbedingungen eingeschränkt ist, wird durch die Fehlstellen lokal erhöht, wodurch offenbar die Energiebarriere für die Rücktransformation übersprungen werden kann. Konfigurationen, die aus unterschiedlich orientierten Kristallbereichen bestehen, sowie Versetzungen und andere Gitterfehler entsprechen der experimentell beobachteten Situation eher, weshalb der Einbau von Fehlstellen zu einem realistischeren Verhalten führt.

Das prinzipielle Auftreten des Phasenübergangs in beiden Richtungen in der Simulation eröffnet nun die Möglichkeit, viele Eigenschaften der Transformation und deren Abhängigkeiten von verschiedenen Parametern zu untersuchen. Zum Beispiel ist in Abb. 6.3 erkennbar, dass sich die Übergangstemperaturen von reinem Eisen von denen der FeNi-Legierung unterscheiden. Dieses Verhalten kann darauf zurückgeführt werden, dass die Differenz der Bindungsenergien zwischen bcc- und fcc-Struktur mit steigendem Ni-Anteil abnimmt (siehe Abb. 6.1). Während des Aufheizens geht das System umso früher in die Austenitphase über, je niedriger die zu überwindende Energiebarriere ist. Beim Abkühlen dagegen ist der Energiegewinn ΔE ($\Delta E < 0$), der mit der Rücktransformation einhergeht, für größere Ni-Anteile betragsmäßig kleiner, wodurch die Übergangswahrscheinlichkeit p sinkt, beziehungsweise erst bei niedrigeren Temperaturen einen ausreichenden Wert annimmt ($p \propto \exp(-\Delta E/k_B T)$). Ein weiterer Parameter, von dem die absoluten Werte der Übergangstemperaturen in der Simulation abhängen, ist die Systemgröße. Meyer zufolge, der eine $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ -Legierung in kubischen Simulationsboxen mit Kantenlängen zwischen 8 und 48 Gitterkonstanten (1024 - 221 184 Atome) simuliert [15], nimmt T_A in diesem Bereich von 700 K bis auf über 900 K zu, jedoch mit deutlich

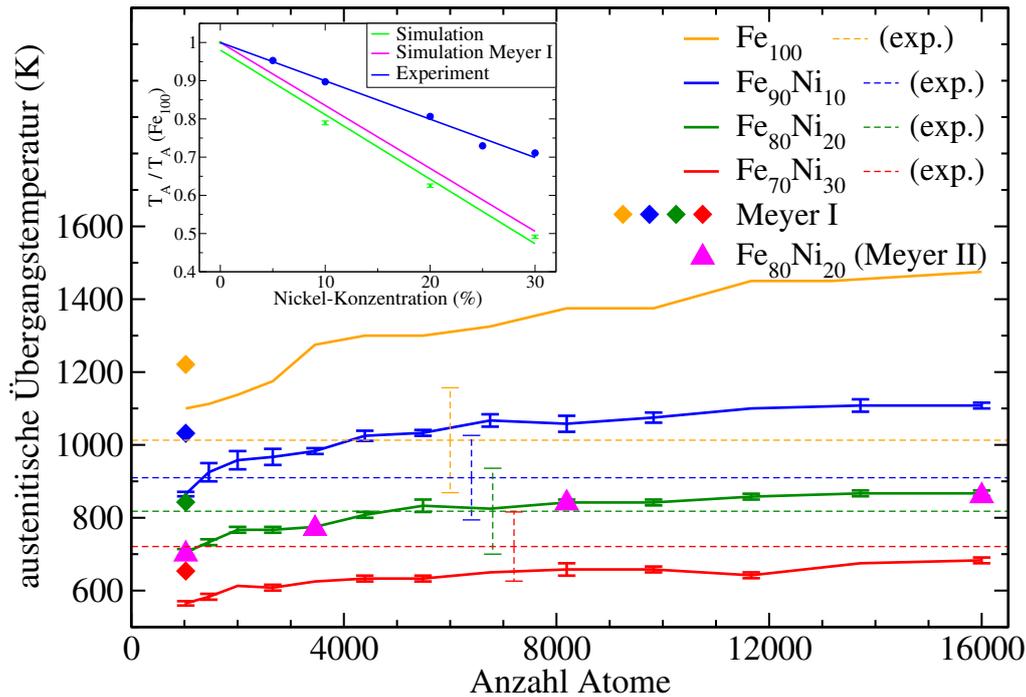


Abbildung 6.5: Abhängigkeit der austenitischen Übergangstemperaturen T_A von der Systemgröße für verschiedene Ni-Konzentrationen. Zum Vergleich sind Ergebnisse von Experimenten [133] und Simulationen [14, 15] gezeigt. Die eingebettete Grafik zeigt T_A in Abhängigkeit des Ni-Anteils, normiert auf den Wert von reinem Eisen.

abflachender Steigung ab etwa 20 Gitterkonstanten (16 000 Atome). Es wird dort vermutet, dass dieser Effekt durch das Parrinello-Rahman-Verfahren verursacht wird, indem die Fluktuationen des Volumens der Simulationsbox das Auftreten des Phasenübergangs bei niedrigeren Temperaturen ermöglichen. Diese Fluktuationen nehmen mit steigender Systemgröße ab.

Hinsichtlich der beiden beschriebenen Einflussfaktoren auf die Transformationstemperaturen der FeNi-Legierung wurde nun in dieser Arbeit eine Vervollständigung der Arbeiten von Meyer durchgeführt, indem für Systeme mit einem Nickelanteil von 0%, 10%, 20% und 30% jeweils die Abhängigkeit von T_A von der Anzahl der Atome zwischen 1024 und 16000 bestimmt wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.5 gezeigt. Als Vergleich dienen die Werte von Meyer für reines Fe mit 1024 Atomen [14, 15] (benannt „Meyer I“) und die der Fe₈₀Ni₂₀-Legierung mit variabler Systemgröße [15] („Meyer II“). Die Werte Meyer I liegen jeweils zwischen 100 K und 200 K oberhalb der in dieser Arbeit bestimmten, die Werte Meyer II dagegen stimmen sehr gut überein. Meyer bemerkt in seiner Arbeit, dass verschiedene Simulationsläufe teilweise zu Temperaturen führten, die sich um 200 K unterschieden, abhängig von der Anzahl der Zeitschritte pro Temperaturintervall, von den Anfangsgeschwindigkeiten und von der zufälligen Verteilung der Fe- und Ni-Atome. Dies könnte einerseits die Diskrepanz der Werte Meyer I und Meyer II bei 1024 Atomen und 20% Ni, und andererseits die Abweichungen von

den Ergebnissen dieser Arbeit für das 1024-atomige System erklären. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Mittelung über drei unterschiedliche atomare Verteilungen². Die Kurven zeigen, dass die Zunahme von T_A mit der Anzahl der Atome unabhängig von der Ni-Konzentration erfolgt, lediglich reines Eisen zeigt einen etwas stärkeren Anstieg. Andererseits scheint die Abnahme von T_A mit steigendem Ni-Anteil für alle Systemgrößen in gleicher Art zu gelten. Dies ist gesondert in der eingebetteten Grafik in Abb. 6.5 veranschaulicht, in der für jeden Ni-Anteil der Mittelwert aller T_A zu jeder Teilchenzahl, jeweils normiert auf den entsprechenden Wert T_A (Fe), dargestellt ist. Dadurch zeigt sich die systemgrößenunabhängige lineare Abhängigkeit der Übergangstemperaturen von der Ni-Konzentration, und die gute Übereinstimmung mit den entsprechend normierten Werten Meyer I. Ein weiterer Vergleich kann mit den experimentellen Ergebnissen von Acet *et al.* [133] durchgeführt werden. Im Gegensatz zur Simulation tritt hier der austenitische Übergang nicht abrupt bei einer Temperatur auf, sondern beginnt bei A_s und endet bei A_f (siehe auch Kap. 2.1). Diese Bereiche sind in Abb. 6.5 über die Fehlerbalken dargestellt, zusammen mit den Mittelwerten T_A (gestrichelte Linien). Der Wert für Fe wurde nicht gemessen und entstammt der Regressionsgeraden (1014 K). Man sieht, dass die absoluten T_A -Werte der Simulation für manche Teilchenzahlen innerhalb des Bereichs $A_f - A_s$ liegen, jedoch ist keine Regelmäßigkeit erkennbar. Die Werte von reinem Eisen werden deutlich zu groß wiedergegeben. Betrachtet man die Abhängigkeit der normierten T_A -Werte vom Ni-Anteil, zeigt sich ein etwas geringerer Abfall im Experiment, jedoch qualitativ ähnliches, lineares Verhalten. Die Abweichung in den Steigungen deutet darauf hin, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Differenzen der Bindungsenergien zwischen bcc- und fcc-Phase von dem verwendeten EAM-Potential nicht ganz korrekt wiedergegeben wird. Da dieses jedoch die Energien der reinen Materialien Fe und Ni sehr genau reproduziert [14], muss die Ursache im Eisen-Nickel-Wechselwirkungsanteil liegen, der ja nicht an experimentelle Daten angepasst, sondern lediglich als Produkt der effektiven Ladungsfunktionen von Fe und Ni angesetzt wurde (siehe Kap. 4.4).

Als abschließende Untersuchung des bulk-Systems soll nun die Abhängigkeit der martensitischen Übergangstemperaturen von Ni-Konzentration, Systemgröße und Fehlstellenanteil diskutiert werden. Dazu wurde das Verhalten von Systemen aus $8 \times 8 \times 8$ und $13 \times 13 \times 13$ Gitterzellen zu je zwei Atomen für 1% und 2% Fehlstellen und Ni-Anteilen zwischen 0% und 30% unter der üblichen Temperaturvariation betrachtet. Da sowohl die Ni-Atome als auch die unbesetzten Gitterplätze zu Beginn der Simulation zufällig verteilt werden, wurden hier zu jeder Nickelanteil-Fehlstellen-Kombination zehn Systeme aufgesetzt, um über die Statistik aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. Diese sind in Abb. 6.6 gezeigt. Es fällt auf, dass keine eindeutige Systemgrößenabhängigkeit der T_M -Werte auszumachen ist, im Gegensatz zur austenitischen Transformation. Dort wurde

²Wenn in dieser Arbeit, bei den eigenen Ergebnissen, Fehlerbalken angegeben sind, sind damit – sofern nicht explizit anders erwähnt – immer die Standardfehler des arithmetischen Mittels $\bar{\sigma}$ gemeint. Setzt man zum Beispiel zufällige Startkonfigurationen X_i auf, so kann eine Größe, für die man sich als Ergebnis der Simulation interessiert, als Funktion $F(X_i) = F_i$ dieser Anordnung angesehen werden, da ja im weiteren Verlauf des hier verwendeten MD-Algorithmus kein weiterer Zufallsaspekt eingeht. Aus n Simulationen wird dann $\bar{F} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n F_i$ bestimmt, und die Unsicherheit dieses Wertes $\bar{\sigma}_F = \sigma_F / \sqrt{n}$, mit $\sigma_F = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (F_i - \bar{F})^2}$, der Standardabweichung, die ein Maß für die Streuung der F_i um \bar{F} ist.

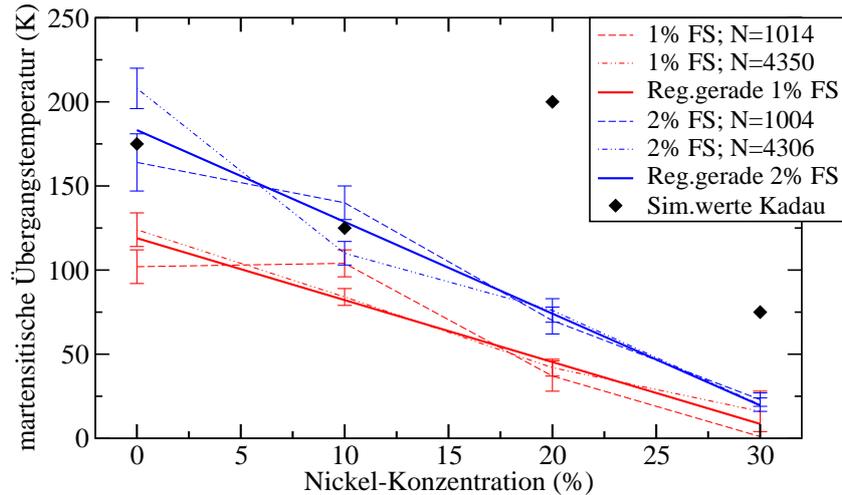


Abbildung 6.6: Abhängigkeit der martensitischen Übergangstemperaturen T_M von der Ni-Konzentration für je zwei verschiedene Fehlstellen-Anteile (FS) und Systemgrößen (Teilchenzahl N). Die Geraden entstammen der linearen Regression der Mittelwerte über beide N . Vergleich mit Simulationsergebnissen von Kadau [45].

argumentiert, dass die mit abnehmender Ausdehnung zunehmenden Fluktuationen der gesamten Simulationsbox das Auftreten der Transformation bei zu kleinen Temperaturen ermöglichen. Dieser Effekt scheint für den martensitischen Übergang unerheblich zu sein, da ja auch die Stärke der Fluktuationen bei den geringen Temperaturen kleiner ist. Stattdessen ist die Bewegungsfreiheit der Atome in der Box entscheidend, die bei der doppelten Fehlstellenanzahl erhöht ist, und so zu T_M -Werten führt, die im Bereich 25–75 K oberhalb derer von einem Prozent Fehlstellen liegen. Anhand der Geraden in Abb. 6.6, die sich aus der linearen Regression der Mittelwerte beider Systemgrößen ergeben, ist dies deutlich sichtbar. Diese zeigen auch die Abnahme von T_M mit der Ni-Konzentration, was ja schon anhand von Abb. 6.3 erkannt und diskutiert wurde. Der Vergleich mit Simulationsergebnissen von Kadau [45], wo auch 2% Fehlstellen eingesetzt wurden, liefert für Fe und $\text{Fe}_{90}\text{Ni}_{10}$ eine sehr gute Übereinstimmung. Bei 20% und 30% Ni treten jedoch große Abweichungen auf, die zu einer unsystematischen Konzentrationsabhängigkeit führen. Dies ist wahrscheinlich auf fehlende oder zu wenig Statistik zurückzuführen, da auch in den Simulationen dieser Arbeit einzelne, stark abweichende T_M -Werte auftraten. Der Vergleich mit experimentellen Werten [133] ergibt eine deutlich schlechtere Übereinstimmung im Vergleich zum bcc→fcc-Übergang. Lagen dort die simulierten Temperaturwerte wenigstens teilweise im Bereich der experimentellen, weichen sie für den martensitischen Übergang um bis zu 800 K ab. Lediglich die lineare Abnahme von T_M mit der Ni-Konzentration wurde in den Versuchen beobachtet, wobei diese etwa sechsmal so stark ausfällt wie in den Geraden in Abb. 6.6. Bei den Abweichungen der Temperaturwerte macht sich die fehlende exakte Behandlung der Elektronenstruktur im Potentialmodell deutlich bemerkbar. Dieses bevorzugt zwar die bcc-Struktur im Grundzustand, gibt aber die Änderungen der Elektronenkonfiguration, die zu den Phasenübergängen führen, insbesondere beim Abkühlen, nicht richtig wieder. Ebenso scheint

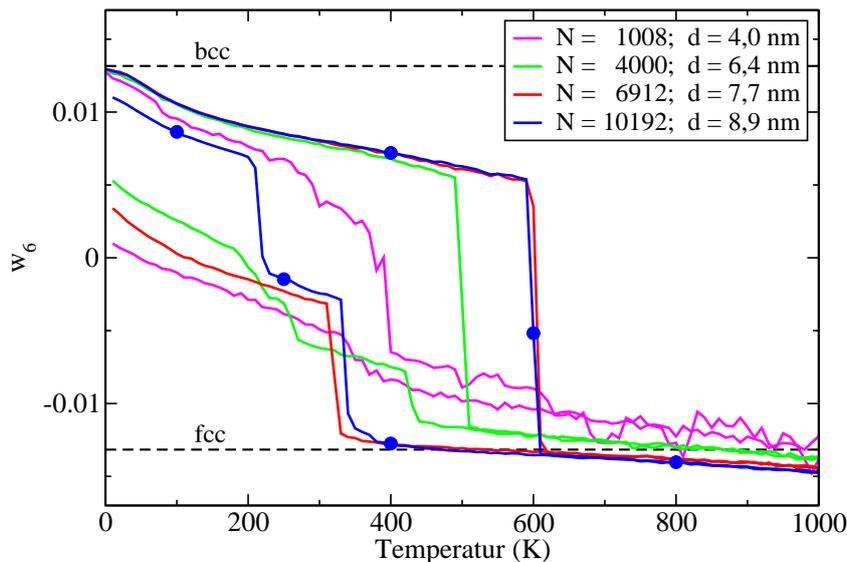


Abbildung 6.7: Mittlerer BOP w_6 aller inneren Atome beim Erhitzen und Abkühlen von Fe-Nanopartikeln unterschiedlicher Größe mit Teilchenzahl N und Raumdiagonale d (bei $T = 0$ K). Die Symbole beziehen sich auf die Visualisierung in Abb. 6.8.

die Stärke, mit der die bcc-stabilisierenden Einflüsse abnehmen, wenn Ni-Atome eingebracht werden, in der Realität wesentlich größer zu sein, als vom Potential vorhergesagt, was die stark unterschiedlichen Steigungen erklären könnte.

6.2 Simulationen von Fe-Nanopartikeln

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass das Vorhandensein von Gitterfehlern zu einer größeren Bewegungsfreiheit der Atome in der periodisch fortgesetzten Simulationsbox führt, wodurch die fcc→bcc-Transformation beim Abkühlen auftreten kann. Betrachtet man nun die Systeme unter freien Randbedingungen, so ist die Einschränkung der atomaren Bewegungsfreiheitsgrade, die durch die starren Boxkanten erzwungen wird, ganz aufgehoben, so dass man einen martensitischen Übergang in der Simulation auch ohne Fehlstellen erwarten kann. Diese Systeme können als Nanopartikel betrachtet werden, da zum Beispiel eine Box aus 2048 Eisenatomen, die aus 8x8x8 Zellen zu je 4 Atomen mit einem Abstand nächster Nachbarn von 2,48 Å besteht, eine Ausdehnung von 3,2 x 3,2 x 2,3 nm³ hat. Mit dem hier verwendeten EAM-Potential wurden bereits Studien zu Nanopartikeln aus Fe/FeNi [45, 35] und zu Fe-Nanodrähten [34] durchgeführt, die unter anderem die Systemgrößenabhängigkeit der Übergangstemperaturen untersuchten. Für den bcc→fcc-Prozess nahmen diese jeweils linear mit der inversen Ausdehnung $1/d$ ab, das heißt kleinere Systeme zeigten niedrigere T_A -Werte. Dieses Verhalten, dessen Ursache im Verhältnis aus Oberflächen- zu Volumenanteil der Martensit-Austenit-Energiedifferenz liegt, wird in Kapitel 7.2.1 im Rahmen der Ergebnisse für NiTi genauer beschrieben.

Zunächst wurden in dieser Arbeit quaderförmige Partikel unterschiedlicher Größe

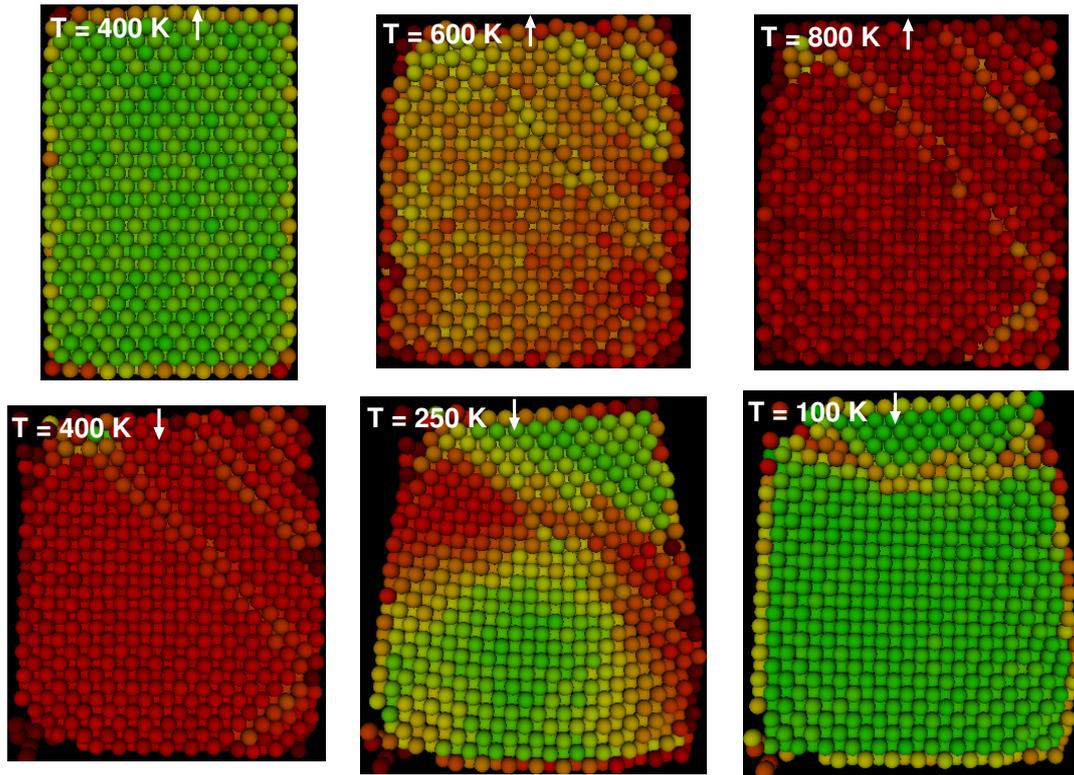


Abbildung 6.8: Schnitt entlang $(110)_{\text{bcc}}$ durch das Fe-Nanopartikel mit 10 192 Atomen bei unterschiedlichen Temperaturen während des Aufheizens (\uparrow) und Abkühlens (\downarrow) (siehe auch Abb. 6.7). Für den Farbcode siehe Abb. 6.4.

(Teilchenzahl N zwischen 1008 und 10 192, entspricht bei $T = 0\text{ K}$ Raumdiagonalen d im Bereich 4–9 nm) aus reinem Eisen betrachtet, die analog zu den bulk-Systemen aus Kap. 6.1 aus einer bcc-Startkonfiguration [mit (110) -Oberflächen] erhitzt und wieder abgekühlt wurden. Der Verlauf des mittleren Strukturparameters w_6 ist in Abb. 6.7 dargestellt. Dabei wurden nur Atome berücksichtigt, die nicht in der äußersten Schicht liegen, da diese ja niemals in eine perfekte kristalline Umgebung eingebettet sind, und somit den gemittelten w_6 -Wert deutlich beeinflussen würden. Abb. 6.7 zeigt eine Verringerung von T_A mit d , auch wenn sich die beiden größeren Systeme bei derselben Temperatur in die fcc-Struktur umwandeln. Unterschiede zu den eingangs des Kapitels erwähnten Studien können durch die unterschiedliche Geometrie verursacht sein, da dort kugel- und zylinderförmige Systeme betrachtet wurden, während hier die energetisch ungünstigen Ecken und Kanten der Quader das Transformationsverhalten beeinflussen. Für das kleinste System kann kaum noch ein T_A -Wert bestimmt werden, die bcc-Struktur ist schon bei geringen Temperaturen sehr instabil. Wie Kadau zeigte [45], liegen die Energien der auftretenden fcc-Oberflächen auch im Grundzustand unterhalb derjenigen der bcc-Oberflächen, aus denen sie hervorgegangen sind. Da die Oberfläche für kleiner werdende Partikel einen immer größeren Anteil am Gesamtsystem einnimmt, ist unterhalb einer kritischen Ausdehnung gar keine bcc-Struktur mehr stabilisierbar.

In Abb. 6.7 ist zudem deutlich erkennbar, dass die Systeme auch beim Abkühlen

Strukturänderungen erfahren, bei denen der w_6 -Parameter stufenweise in Richtung des bcc-Wertes ansteigt. Am deutlichsten ist dieses Verhalten bei dem Partikel mit $d = 9$ nm sichtbar, weshalb dieses durch einen zweidimensionalen Schnitt durch das System in Abb. 6.8 bei verschiedenen Temperaturen visualisiert ist. Es fällt auf, dass sich die (110)-Ebene nicht wie im bulk in eine (111)-, sondern in eine (100)-Ebene umwandelt, was auch für die anderen Partikel beobachtet wurde. Zudem bilden sich mehrere, durch Versetzungslinien getrennte fcc-Bereiche heraus, die sich ab einer bestimmten Temperatur beim Abkühlen unabhängig voneinander in die bcc-Struktur umwandeln. Dadurch entstehen Bereiche mit (100)- und (110)-Orientierung, die eine Verformung des Nanopartikels zur Folge haben. Im Fall periodischer Randbedingungen wäre eine solche Krümmung der Boxflächen und -kanten nicht möglich, und der Phasenübergang dadurch ausgebremst. Die Atome auf den Grenzflächen und -ebenen dieser Bereiche haben keine eindeutige bcc-Umgebung, was den Wert von w_6 verringert. Die atomaren Konfigurationen zu Beginn und am Ende der Temperaturvariation unterscheiden sich voneinander, was durch den rekonstruktiven Phasenübergang erklärt werden kann (siehe Kap. 2.1.1).

6.2.1 Einfluss externer Oberflächenfelder

Damit auch Materialien, die sich rekonstruktiv transformieren, einen Formgedächtniseffekt zeigen können, muss dafür gesorgt werden, dass die Mikrostruktur des Ausgangszustandes nach Erhitzen und Abkühlen möglichst genau wiederhergestellt wird. Das kann jedoch nur erreicht werden, wenn neben der Temperatur noch weitere, die Struktur beeinflussende äußere Faktoren vorhanden sind. Dazu wurde hier ein Oberflächenfeld verwendet, indem die Nanopartikel auf eine Fe-Fläche in bcc-(110)-Konfiguration gesetzt wurden. Da das Augenmerk der Untersuchung auf dem Einfluss einer durch das Oberflächenfeld vorgegebenen Ordnung lag, und nicht darauf, dass diese sich eventuell selbst transformiert, wurde eine Bewegung der Oberflächenatome in der Simulation nicht berücksichtigt. Das kann insofern als realistisch angesehen werden, als dass die austenitische Übergangstemperatur eines weit ausgedehnten Untergrundsystems im Allgemeinen oberhalb derjenigen des Nanopartikels liegt. Die formale Behandlung eines solchen zusammengesetzten Systems in der Simulation ist im Anhang (A.4) beschrieben.

Es wurden Simulationen drei verschiedener Systeme durchgeführt, die sich in Teilchenzahl und Geometrie unterscheiden: eines mit $8 \times 8 \times 8$ Zellen ($N = 2048$), eines mit $12 \times 12 \times 12$ Zellen ($N = 6912$) und eines mit $7 \times 7 \times 15$ Zellen ($N = 2940$). Da sich die Kontaktfläche mit der festen Oberfläche in der xy -Ebene bei $z = 0$ befindet, hat das dritte System einen deutlich geringeren relativen Anteil an Atomen, die den Einfluss der Oberfläche erfahren, als die anderen beiden. Abb. 6.9 zeigt die mittleren w_6 -Werte der inneren Atome während der Temperaturänderung. Die beiden Systeme, die dieselbe Geometrie, aber unterschiedliche Größen haben, zeigen bis auf leicht verschobene Übergangstemperaturen sehr ähnliches Verhalten. Der Transformationsprozess beginnt an den freien Ecken der sich gegenüber der Unterlage befindenden Oberfläche der Partikel, und verläuft dann von oben nach unten, das heißt in Richtung der Unterlage. Die Struktur, die von dieser vorgegeben wird, hat einen ordnenden Einfluss auf die nächstgelegenen Atome, die in einer bcc-ähnlichen Struktur verharren. Diese wirken wiederum „fixierend“

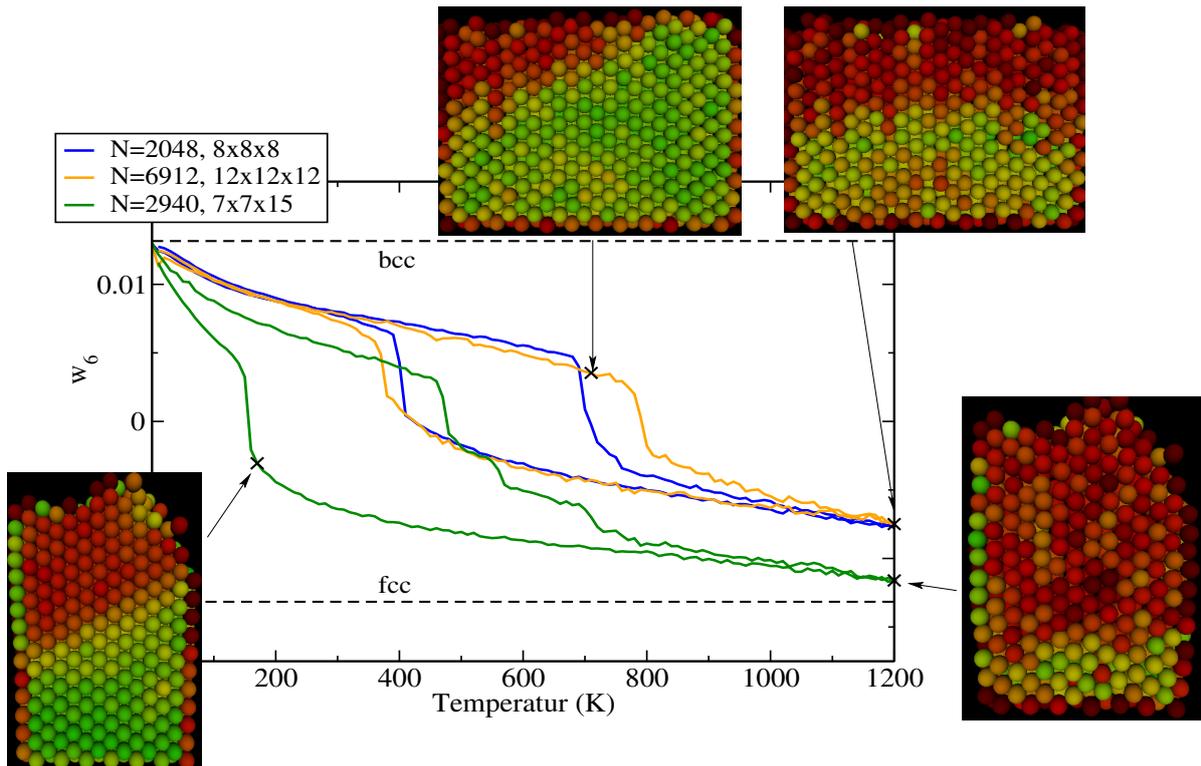


Abbildung 6.9: Mittlerer BOP w_6 aller inneren Atome beim Erhitzen und Abkühlen von Fe-Nanopartikeln unterschiedlicher Größe und Geometrie, die auf einer Fe-Oberfläche in bcc-(110)-Struktur liegen. Visualisierung charakteristischer Konfigurationen durch Schnitte entlang $(110)_{\text{bcc}}$ durch das Nanopartikel.

auf die darüberliegenden, so dass die Partikel nur bis zu einem gewissen Anteil in die Austenitphase gelangen können. Dieser ist jedoch umso größer, je kleiner die Kontaktfläche mit dem Untergrund im Verhältnis zur gesamten Ausdehnung ist. Damit nimmt aber auch der ordnende Einfluss der Unterlage ab, wodurch die „von-oben-nach-unten“-Ausbreitung der fcc-Phase nicht mehr so gleichmäßig abläuft. Das kann an den Stufen des entsprechenden w_6 -Verlaufs abgelesen werden.

Ein entscheidender Unterschied zum Verhalten freier Nanopartikel besteht nun in der fast vollständigen martensitischen Rücktransformation, unabhängig von Ausdehnung und Geometrie. Diese läuft im Wesentlichen analog zur Austenitumwandlung in umgekehrter Richtung ab, indem sich ausgehend von der Kontaktfläche die bcc-Struktur nach oben hin ausbreitet. Dieser Prozess beginnt in den untersten Ebenen auch schon bei Temperaturen oberhalb der martensitischen Sprungtemperatur, nur durch den strukturvorgebenden Einfluss. Ist T_M dann aber erreicht, wandelt sich der Rest des Systems ausbruchsartig um, die Steigungen des w_6 -Verlaufs nehmen stark zu. Die Orientierung der Struktur entspricht derjenigen des Ausgangszustandes, so dass, bis auf Umbesetzungen der Atome an den freien Ecken der Oberfläche, Reversibilität erreicht wurde.

7 Simulationsergebnisse für NiTi-Legierungen

In diesem Kapitel werden die Simulationen, die zu den strukturellen Phasenübergängen im Nickel-Titan-Legierungssystem durchgeführt wurden, beschrieben, sowie deren Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Für alle Rechnungen wurde das in Abschnitt 4.3 beschriebene Modellpotential in MD-Simulationen verwendet. Die Zusammensetzung der Legierungen lag stets im Bereich von $\pm 3\%$ um die Gleichverteilung von 50% Ni und 50% Ti herum, da die experimentell bekannten Umwandlungen und der Formgedächtniseffekt in diesem Konzentrationsbereich auftreten. Als erstes werden bulk-Systeme unter periodischen Randbedingungen behandelt und deren strukturelle Eigenschaften bei verschiedenen Temperaturen analysiert. Es werden die Abhängigkeit der Umwandlungstemperaturen von Systemgröße und Konzentration, sowie thermodynamische Aspekte der Phasenübergänge diskutiert. Dieser erste Abschnitt richtet sich hauptsächlich nach [61]. Daran schließt die Behandlung von Systemen im Nanometerbereich an, deren Transformationsverhalten deutliche Unterschiede im Vergleich zu dem der bulk-Systeme aufweist [128]. Schließlich werden Simulation zum Formgedächtniseffekt von Nanopartikeln vorgestellt [127].

7.1 Simulationen des bulk-Systems

7.1.1 Strukturelle Eigenschaften und Phasenübergänge

Wie schon in Kap. 4.3 beschrieben, weist die Bindungsenergie eines NiTi-Systems für die B19'-Struktur ein Minimum auf, das im Vergleich zu dem lokalen Tiefpunkt bei der B2-Struktur abgesenkt ist. Um nun die Stabilität der B19'-Phase bei einer Erhöhung der Temperatur zu untersuchen, wurde ein System aus 2048 Atomen in $8 \times 8 \times 8$ Gitterzellen und einem Ni-Anteil von 50% in dieser Struktur mit den Gitterparametern aus Tabelle 4.2 (erste Zeile) aufgesetzt. Unter periodischen Randbedingungen wurde nun die Temperatur alle 2000 Zeitschritte um 1 K (0,5 K/ps) bis auf 400 K erhöht, und anschließend wieder auf analoge Weise abgesenkt. Abb. 7.1 zeigt das Verhalten der Kantenlängen und Winkel der Simulationsbox während dieses Prozesses.

Der Scherwinkel α zwischen der a - und der c -Kante vergrößert sich zunächst leicht durch thermische Expansion, springt dann aber bei 318 K auf 90° , während die anderen beiden Winkel nahezu konstant bleiben. Gleichzeitig nehmen die Werte der a - und der b -Kante der Box denselben Wert von etwa 34 \AA an. Die Länge der c -Kante ändert sich nur geringfügig von ihrem Startwert $8c \approx 24 \text{ \AA} \approx 34/\sqrt{2} \text{ \AA}$. Demzufolge liegt nach dem

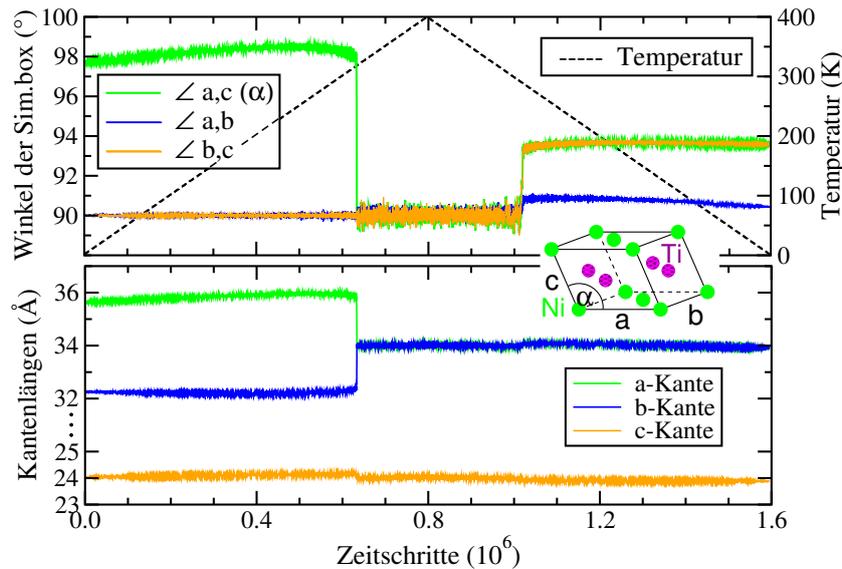


Abbildung 7.1: Verhalten der Geometrie der Simulationsbox unter Temperaturvariation. Zur Verdeutlichung ist die Gitterzelle der B19'-Startkonfiguration gezeigt.

Phasenübergang eine rechteckige Box vor, deren Geometrie derjenigen von $8 \times 8 \times 8$ B2-Zellen (siehe Abb. 2.4) entspricht. Beim Abkühlen des Systems transformiert sich die Box mit einer Hysterse von 28 K in eine Form, die sich von der zu Beginn aufgesetzten unterscheidet.

Um mehr Einsicht in die zugrunde liegenden Kristallstrukturen zu erhalten, wurde die Paarkorrelationsfunktion $\tilde{g}(r)$ nach Gl. 5.2 an verschiedenen Punkten des Temperaturzyklus ausgewertet (Abb. 7.2). Bei 100 K während des Heizens, wo der Phasenübergang noch nicht stattgefunden hat, liegen die Maxima an den Positionen der B19'-Startkonfiguration, mit einer Verbreiterung aufgrund thermisch angeregter Schwingungen. Oberhalb der Übergangstemperatur, bei 400 K, kann eine strukturelle Änderung durch das Auftreten eines Maximums bei $r = 4,3 \text{ \AA}$ bei gleichzeitiger Verringerung der Hochpunkte bei $r = 4,47 \text{ \AA}$ und $r = 4,75 \text{ \AA}$ identifiziert werden. Der Vergleich mit einer perfekten B2-Struktur mit Gitterparameter $c = 3,01 \text{ \AA}$ zeigt Übereinstimmungen, jedoch deuten kleine Abweichungen in den Lagen der Maxima und der Hochpunkt bei $r = 4,04 \text{ \AA}$ auf geringe Unterschiede hin. Der Übergang, der beim Abkühlen stattfindet, ergibt eine Struktur, deren Paarkorrelationsfunktion nahezu dieselbe Lage der Hochpunkte aufweist, wie die B19'-Struktur. Da \tilde{g} nur eine Aussage über Häufigkeit bestimmter Bindungslängen, nicht aber über die Winkelverteilung der Verbindungsvektoren zu den Nachbaratomen machen kann, ist es nicht möglich, auf die Identität der Strukturen zu schließen.

Zur weiteren Klärung der kristallographischen Details wurde die Umgebung der nächsten Nachbarn eines Atoms analysiert, das sich in der Hoch- und in den Tieftemperaturphasen befindet. Dazu wurden die Abstandsvektoren bei konstanter Temperatur jeweils über 10000 Zeitschritte gemittelt. Das Ergebnis ist in Abb. 7.3 gezeigt. In der B19'-Struktur sind durch die Scherung in $[\bar{1}00]$ -Richtung zwei der acht Abstände zu den

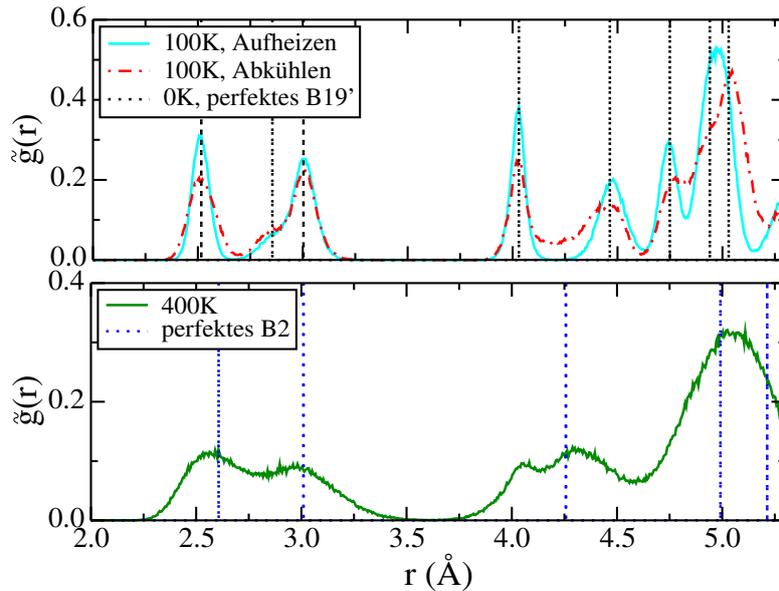


Abbildung 7.2: Paarkorrelationsfunktion \tilde{g} bei verschiedenen Temperaturen während des Heizens und Kühlens, zusammen mit den Positionen perfekter B19'- und B2-Strukturen. [61]

Nachbarn um etwa 13,5% relativ zu den anderen verlängert (siehe auch Kap. 5.3). In einer perfekten B2-Struktur mit $c = 3,01$ Å hätten alle acht Längen den Wert 2,61 Å. Die räumlich alternierenden Abweichungen von jeweils 4 Bindungslängen um $\pm 3\%$ sind der Grund für den Unterschied in den Maxima der Paarkorrelationsfunktionen. Die Simulationsbox hat dennoch eine Geometrie, die der einer perfekten B2-Struktur entspricht, da sich die Verschiebungen in jeder Richtung herausmitteln. Im Folgenden wird diese B2-ähnliche Struktur als B2 bezeichnet. Die Struktur, die sich nach der Phasenumwandlung beim Abkühlen ergibt, besitzt dieselben Nachbarlängen wie B19'. Diese liegen jedoch in einer anderen räumlichen Orientierung vor, was den nahezu identischen Verlauf der Paarkorrelationsfunktion, aber die unterschiedliche Geometrie der Simulationsbox erklärt. In dieser Konfiguration, die als $\overline{\text{B19'}}$ -Struktur bezeichnet wird, hat die Bindungsenergie pro Atom im Grundzustand den Wert $-5,078$ eV. Dieser Wert liegt um lediglich 0,002 eV (0,04%) unterhalb von dem der B19'-Struktur ($-5,076$ eV, siehe auch Abb. 4.4), so dass es sich bei $\overline{\text{B19'}}$ um die energetisch günstigste Grundzustandskonfiguration des verwendeten Modellpotentials handelt. Experimentell wird diese Struktur jedoch nicht beobachtet, so dass sie als Folge der starken Vereinfachungen der in NiTi tatsächlich vorherrschenden Kraftfelder bei der Potentialmodellierung angesehen werden kann. Die B19'-Struktur liegt jedoch auch in einem stabilen Energieminimum, da ja kein Übergang in die $\overline{\text{B19'}}$ -Struktur beim Erhitzen auftritt.

Schließlich können die Strukturen noch mithilfe des in Kap. 5.3 beschriebenen Ordnungsparameters χ untersucht werden, dessen Konstruktion ja die in Abb. 7.3 (a) und (b) gezeigten Konfigurationen zugrunde liegen. Um aus den lokalen χ -Werten eine Aussage über das Gesamtsystem zu machen, wird der Mittelwert aller Atome gebildet. Abb. 7.4 zeigt den Verlauf während der Temperaturänderung. Die Korrelation dieses Wertes mit

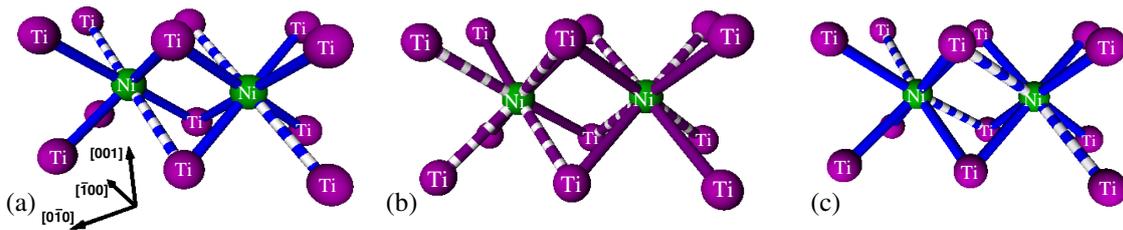


Abbildung 7.3: Umgebung nächster Nachbarn der in der Simulation auftretenden Strukturen: (a) B19' mit Längen von 2,51 Å [durchgezogen (dz)] und 2,85 Å [gestrichelt (gs)]; (b) B2-ähnliche Hochtemperaturphase mit Abständen von 2,54 Å (dz) und 2,69 Å (gs); (c) Grundzustandsstruktur nach Abkühlen aus der B2-ähnlichen Phase mit Längen wie in (a). [61]

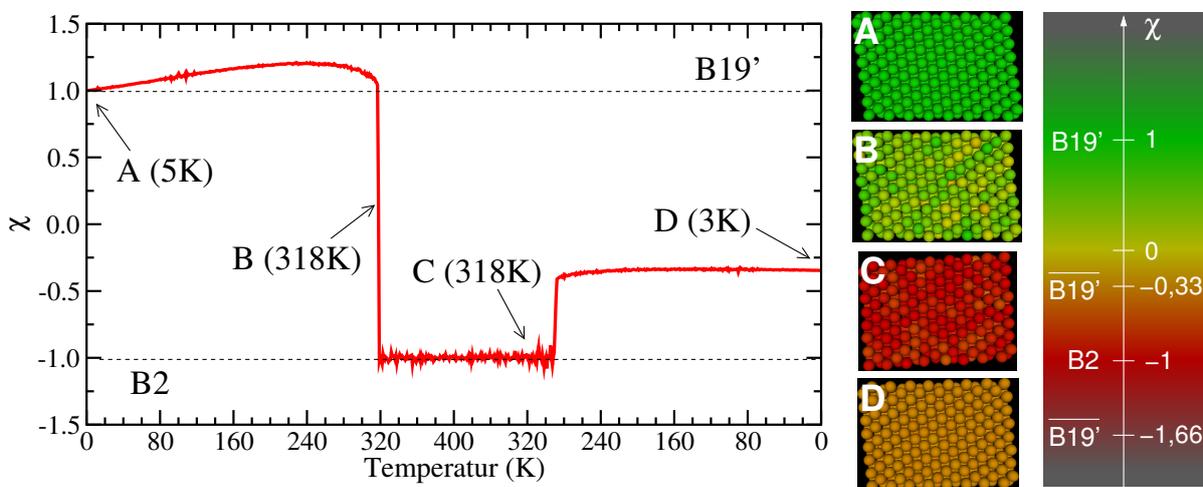


Abbildung 7.4: Abhängigkeit des über alle Atome gemittelten χ -Parameters von der Temperatur. Visualisierung charakteristischer Konfigurationen einer $(010)_{B19'}$ -Ebene über eine Farbkodierung.

der Änderung der Boxgeometrie in Abb. 7.1 ist deutlich sichtbar, so dass nun sicher gestellt ist, dass es sich um strukturelle Phasenübergänge handelt. Die Visualisierung einer zentralen Ebene der Simulationsbox zeigt weitgehend homogenes Transformationsverhalten, was im Gegensatz zur experimentellen Beobachtung einer heterogenen, von Nukleationskeimen ausgehenden Umwandlung steht [6]. Die hierfür verantwortlichen Gitterfehler in Form von Versetzungen, Oberflächen oder Fremdatomen sind im simulierten System jedoch nicht vorhanden, was einen abweichenden Mechanismus erklärt. Nach dem martensitischen $B2 \rightarrow \overline{B19'}$ -Übergang besteht das System aus einer einzelnen Orientierungsvariante, die einen χ -Wert von $-0,33$ hat. Dieser ergibt sich aus Gl. 5.7 mit der in Abb. 7.3 (c) gezeigten Nachbarumgebung¹.

¹In der $\overline{B19'}$ -Struktur können die unterschiedlich langen Bindungen zu den nächsten Nachbarn auch so angeordnet sein, dass χ den Wert $-1,66$ annimmt. Dadurch ist es möglich, verschiedene $\overline{B19'}$ -Orientierungsvarianten in einem System zu identifizieren (siehe Kap. 7.3).

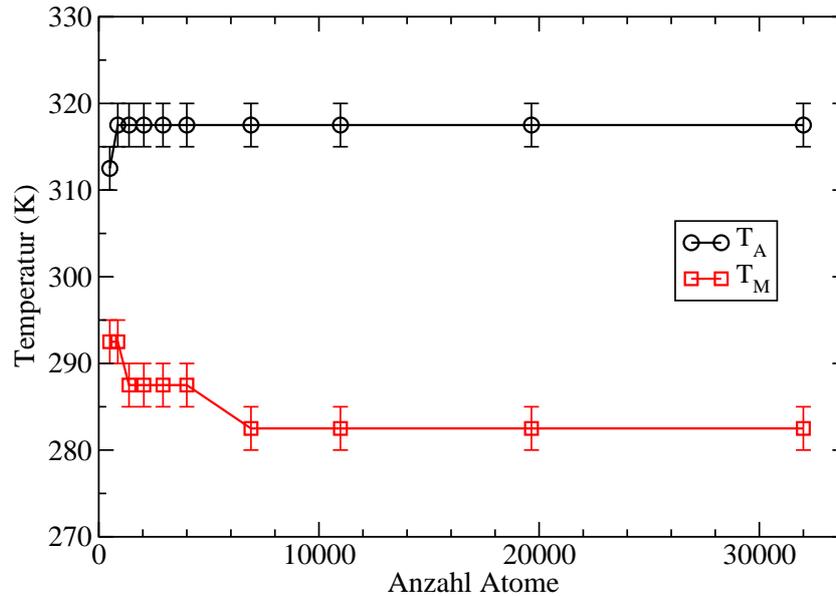


Abbildung 7.5: Abhängigkeit der austenitischen (T_A) und martensitischen (T_M) Übergangstemperaturen von der Systemgröße. Die Unsicherheiten ergeben sich hier aus dem Temperaturschritt von 5 K beim Erhitzen und Abkühlen. [61]

Im folgenden wird die Umwandlung von B19' nach B2 als der austenitische, und die B2→B19'-Transformation als der martensitische Phasenübergang bezeichnet.

7.1.2 Abhängigkeit von der Systemgröße

Da alle im vorigen Abschnitt beschriebenen Ergebnisse auf Simulationen mit 2048 Atomen in einer periodisch fortgesetzten Box beruhen, muss sichergestellt werden, dass die endliche Systemgröße keinen entscheidenden Einfluß auf die auftretenden Strukturen und Übergangstemperaturen hat. Dazu wurden zehn Systeme mit Teilchenzahlen zwischen 500 (5x5x5 Zellen) und 32000 (20x20x20) aufgesetzt, und die Temperatur in den Simulationen analog zu Abb. 7.1 variiert. Dabei wurde lediglich eine Vergrößerung von T_A (B19'→B2) um 5 K und eine Verringerung von T_M (B2→B19') um 10 K bei den großen Systemen festgestellt (siehe Abb. 7.5), während die strukturellen Eigenschaften keine Systemgrößenabhängigkeit zeigten. Die Hysterese zwischen dem austenitischen und dem martensitischen Übergang nimmt ab etwa 7000 Atomen einen konstanten Wert von 35 ± 5 K an, der in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis für einen makroskopischen Festkörper von 45 K ist [136].

7.1.3 Abhängigkeit von der Konzentration

Es ist experimentell mehrfach bestätigt, dass die Temperaturen, bei denen strukturelle Transformationen in NiTi stattfinden, sehr stark variieren, wenn die Ni- und Ti-Konzentrationen auch nur geringfügig von der äquiatomaren Verteilung abweichen [137,

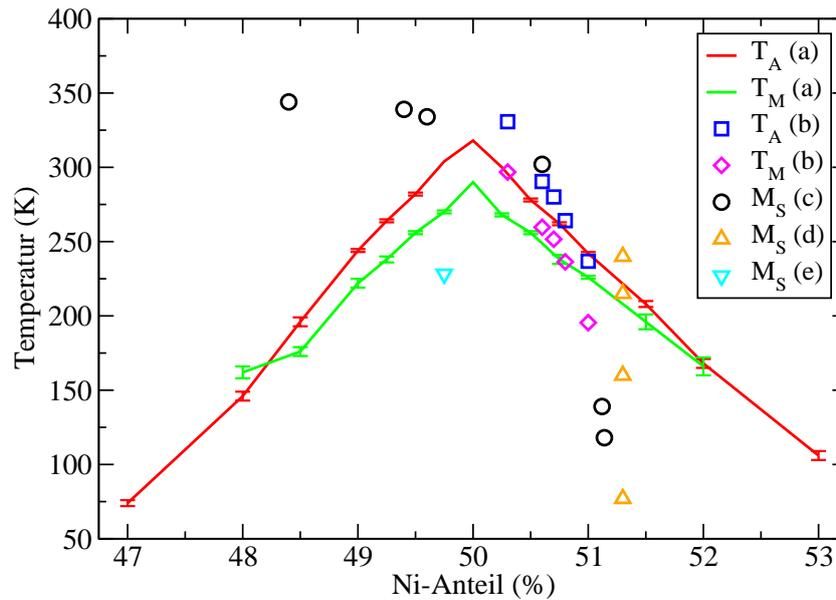


Abbildung 7.6: Abhängigkeit der Übergangstemperaturen von der Ni-Konzentration. Simulationsdaten (a) im Vergleich mit experimentellen Werten (b) [140], (c) [137], (d) [139] und (e) [141]. [61]

138, 139, 140, 136]. Die Abnahme der B19'→B2-Übergangstemperatur könnte dadurch erklärt werden, dass im reinen Zustand weder Ni (fcc) noch Ti (hcp) in einer monoklinen Grundzustandsstruktur vorliegen, die der Legierungsphase B19' entspricht. Erhöht sich nun der Anteil eines dieser beiden Bestandteile, so entstehen sowohl mehr als auch wachsende Inseln des reinen Materials, die sich in einer für sie energetisch ungünstigen B19'-Umgebung befinden. Dadurch wird die Bindungsenergie pro Atom betragsmäßig kleiner und die Gitterstruktur zunehmend instabil, mit der Folge einer sinkenden Übergangstemperatur.

Um dieses Verhalten im Rahmen des hier verwendeten NiTi-Modells zu überprüfen und im Detail zu diskutieren, wurden analog zu Kap. 7.1.1 Simulationen von Systemen mit 2048 Atomen durchgeführt, dessen Ni-Konzentrationen c_{Ni} nun zwischen 47% und 53% lagen. Diese Zusammensetzungen wurden erreicht, indem ausgehend von einer äquiatomaren Verteilung zufällig eine entsprechende Anzahl einer der beiden Atomsorten durch die andere ersetzt wurde. Die Mittelwerte der Übergangstemperaturen aus den Simulationen von pro c_{Ni} -Wert zehn verschiedenen zusammengesetzten Systemen sind in Abb. 7.6 gezeigt. Bei den zum Vergleich gezeigten experimentellen Werten handelt es sich entweder um die Martensit-Starttemperaturen M_s oder um die aus Start- und End-Temperaturen errechneten Mittelwerte T_M und T_A (siehe Kap. 2.1). Da die Umwandlungen in den Simulationen vollständig bei einer Temperatur ablaufen, werden diese auch mit T_M und T_A bezeichnet.

Auf der Nickel-reichen Seite stimmen die Übergangstemperaturen gut mit den Resultaten von Khalil-Allafi *et al.* [140] überein. Da dort Differenzen $M_s - M_f$ und $A_f - A_s$ im Bereich von 29–45 K gemessen wurden, liegen die Simulationsergebnisse gut in diesen Bereichen. Für Ni-Konzentrationen $c_{\text{Ni}} \geq 51\%$ scheint jedoch der experimentelle Abfall

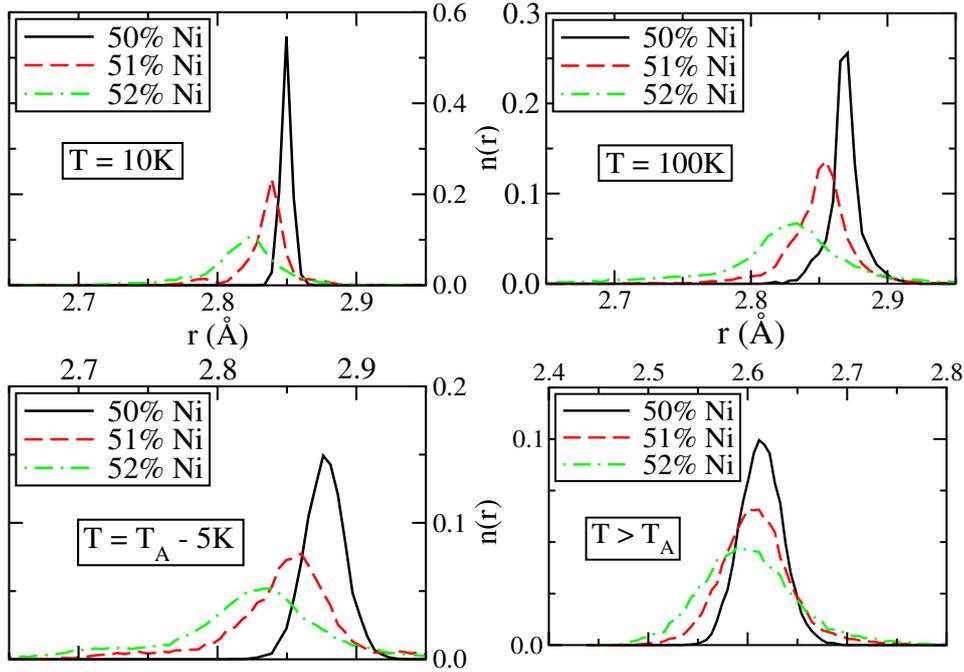


Abbildung 7.7: Stabilität der B19'-Struktur während des Heizprozesses für drei verschiedene Ni-Konzentrationen. Zur Definition der Größe $n(r)$ siehe Text. [61]

der Temperaturen stärker zu sein, als von den Simulationen vorhergesagt, was auch aus den Ergebnissen von Hanlon *et al.* [137] hervorgeht. Es wurde jedoch mehrfach darauf hingewiesen [108, 139, 141, 142], dass die experimentellen Werte der Übergangstemperaturen in NiTi stark vom Prozess der Materialbearbeitung vor der eigentlichen Messung abhängen, da unterschiedliche Härtungstemperaturen und -zeiten, sowie verschiedene Abschreckraten zu einer Abscheidung von Zwischenphasen führen können. So zeigen zum Beispiel Experimente von Saburi *et al.* [139] für Legierungsproben mit einer festen Ni-Konzentration von 51,3% M_s -Werte, die abhängig von der Wärmebehandlung beim Herstellungsprozess zwischen 240 K und 77 K liegen. Die Abweichungen der Simulationsergebnisse von den experimentellen Resultaten auf der Titan-reichen Seite können möglicherweise durch die Abscheidung von Ti in den Proben verursacht sein. Es konnte nämlich mittels *ab initio*-Simulationen gezeigt werden, dass Gitterplätze, auf denen Ni durch Ti ersetzt wurde, eine attraktive Wechselwirkung aufeinander ausüben [143], wodurch größere Ti-Inseln entstehen können, die die Übergangstemperaturen beeinflussen. Da die zusätzlichen Ti-Atome aber in den hier durchgeführten Simulationen an ihren Positionen verharrten, trat dieser Effekt nicht auf, und die Temperaturkurven zeigen symmetrisches Verhalten um $c_{\text{Ni}} = 50\%$.

Um nun für den austenitischen B19'→B2-Übergang die Ursachen der starken Konzentrationsabhängigkeit von T_A zu analysieren, wurde zunächst die lokale Umgebung der Atome betrachtet. Ein klares Unterscheidungsmerkmal zwischen diesen Strukturen ist ja die mittlere Länge d_1 der zwei Bindungen in $[\bar{1}01]$ -Richtung [siehe Abb. 7.3 (a) oder Kap. 5.3], die für $c_{\text{Ni}} = 50\%$ die Werte $d_1 = 2,85 \text{ \AA}$ bei $T = 0 \text{ K}$ (B19') und $d_1 = 2,61 \text{ \AA}$ für $T > T_A$ (B2) annimmt. Eine Information über die lokale Struktur aller

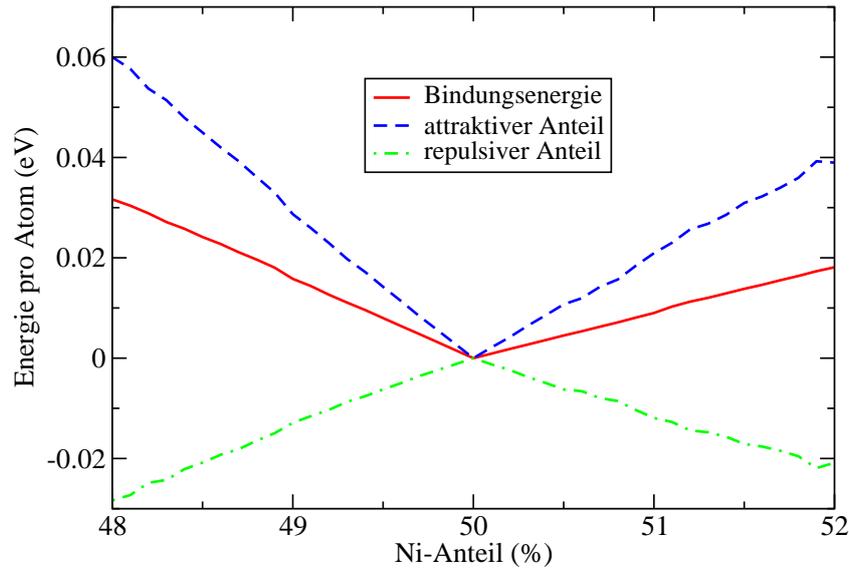


Abbildung 7.8: Abhängigkeit der Bindungsenergie pro Atom, sowie deren attraktiver und repulsiver Anteil von der Ni-Konzentration. Die Energien sind relativ zum System mit $c_{\text{Ni}} = 50\%$ aufgetragen. [61]

Atome des Systems kann nun über eine Größe $n(r)$ gewonnen werden, die zu jedem r die Anzahl der Atome angibt, deren d_1 -Wert gleich r ist, normiert auf die Anzahl aller Atome des Systems. Für die Ni-Konzentrationen 50%, 51% und 52% ist $n(r)$ in Abb. 7.7 für vier verschiedene Temperaturen während des Heizprozesses gezeigt. Bei jeder dieser Temperaturen wurden dazu zehn Konfigurationen im Abstand von je 100 Zeitschritten verwendet, und $n(r)$ als Mittelwert aus den daraus resultierenden zehn Histogrammen bestimmt.

Bei $T = 10$ K zeigt das System mit $c_{\text{Ni}} = 50\%$ das erwartete scharfe Maximum bei $r = 2,85$ Å. Bereits ein zusätzliches Prozent an Ni-Atomen verringert dessen Höhe um einen Faktor 0,5, was auch für die Erhöhung um ein weiteres Prozent Ni gilt. Aufgrund der konstanten Teilchenzahl geht diese Absenkung des maximalen Wertes mit einer Verbreiterung der $n(r)$ -Kurve um den Hochpunkt einher, was bedeutet, dass immer mehr d_1 -Werte von der eines perfekten B19'-Gitters bei $T = 0$ K abweichen. Die Verschiebung der Lage des Maximums um etwa $-0,013$ Å pro Ni-Prozent geht auf kleiner werdende Scherwinkel α zurück. Das Erhitzen führt zur Verbreiterung der Maxima und einer Verschiebung zu größeren r , da sich ja hier wiederum der Scherwinkel leicht vergrößert (siehe Abb. 7.1). Die relative Konzentrationsabhängigkeit der $n(r)$ -Kurven bleibt jedoch nahezu unabhängig von der Temperatur bestehen. Die starke Abnahme der Maxima bei geringen Abweichungen von $c_{\text{Ni}} = 50\%$ ist ein Anzeichen für eine deutliche Destabilisierung der perfekten B19'-Struktur, die schließlich zu einer starken Abnahme von T_A führt. Bei dieser Temperatur verschieben sich die Hochpunkte zum Wert der B2-Struktur.

Eine quantitativere Einsicht in den Effekt der Destabilisierung erhält man durch die Berechnung der Bindungsenergien pro Atom E_b für Ni-Konzentrationen zwischen 48% und 52%. Dazu wurden die Systeme in B19'-Struktur aufgesetzt und bei $T = 1$ K equilibriert. Abb. 7.8 zeigt das Resultat, wobei zusätzlich der attraktive (E_b^a) und der repulsive

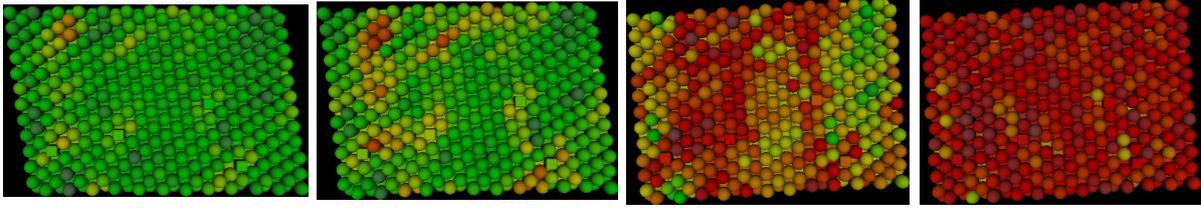


Abbildung 7.9: B19'→B2-Transformation einer $(010)_{B19'}$ -Ebene eines Systems aus 6912 Atomen und 51% Nickel bei (von links nach rechts) $T = 219$ K, $T = 233$ K, $T = 235$ K und $T = 241$ K. Ni-„Fremdatome“ sind als Würfel dargestellt.

Anteil (E_b^r) getrennt dargestellt sind (siehe Gl. 4.23). Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Energien um die Werte des äquiatomaren Systems verschoben ($E_b = -5,076$ eV, $E_b^a = -8,187$ eV, $E_b^r = 3,111$ eV). Eine Variation des Ni-Anteils sorgt für eine betragsmäßige Verringerung der Bindungsenergie in einer symmetrischen Art und Weise um $c_{Ni} = 50\%$, die qualitativ der Abnahme von T_A (Abb. 7.6) gleicht. Dabei wird dieses Verhalten durch die Konzentrationsabhängigkeit des attraktiven Anteils bestimmt, dessen Verringerung zu instabileren Gitterstrukturen führt. Betrachtet man eine Struktur mit 50% Nickel (p) im Vergleich mit einer, bei der ein Ti-Atom durch ein Ni-Atom ersetzt wurde (i), so kann man die mittleren Differenzen der Bindungsenergien $\Delta E_b = E_b^i - E_b^p$ der von diesem „Fremdatom“ unmittelbar beeinflussten Atome berechnen. Die Energie des Fremdatoms selbst erhöht sich um $\Delta E_b = 0,523$ eV, die eines seiner nächsten Nachbarn um 0,026 eV und die eines übernächsten Nachbarn noch um 0,006 eV. Diese Energieerhöhung in der Umgebung eines zusätzlichen Ni-Atoms führt zur lokalen Destabilisierung des B19'-Gitters. Die B19'→B2-Transformation läuft in der Simulation daraufhin nicht mehr komplett homogen, sondern teilweise über heterogene Keimbildung ab, wie die Sequenz in Abb. 7.9 für ein System mit 6912 Atomen und $c_{Ni} = 51\%$ zeigt.

7.1.4 Thermodynamische Aspekte des Phasenübergangs

Wie bereits in Kap. 2.1 beschrieben, ereignen sich die Phasenübergänge erster Ordnung zwischen Martensit und Austenit, wenn die als chemische Triebkraft bezeichnete Differenz der Gibbsschen Freien Energien zwischen den Strukturen groß genug ist, um elastische Verzerrungs- und Oberflächenenergien zu übersteigen. Diese treten auf, wenn sich eine strukturelle Phase innerhalb einer umgebenden anderen bildet. Mithilfe der in Kap. 3.5 beschriebenen Methode wurden nun thermodynamische Eigenschaften der in den Simulationen auftretenden Umwandlungen berechnet. Dazu wurde G in bestimmten Temperaturintervallen während des Erhitzens und Abkühlens eines Systems aus 2048 Atomen und 50% Ni bestimmt. Abb. 7.10 zeigt die auf die Teilchenzahl N normierte Größe g , sowie zusätzlich die innere Energie pro Atom e , und die Entropie $s = S/N = (e - g)/T$.

Zwischen $T = 310$ K und $T = 320$ K springt g um etwa -9 meV auf den Wert der B2-Struktur. Gleichzeitig erhöht sich e stärker, als aufgrund thermischer Effekte während

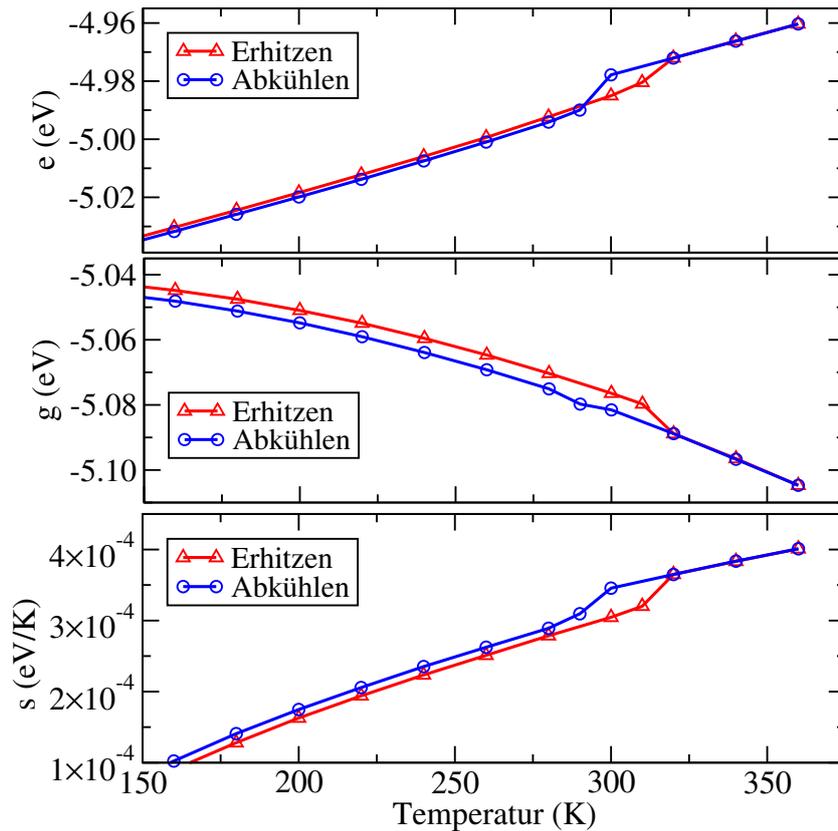


Abbildung 7.10: Innere Energie (oben), Gibbsche Freie Energie (Mitte) und Entropie (unten), jeweils pro Atom, während der Temperaturvariation. [61]

des vorangegangenen Erhitzens, so dass die negative Differenz in g mit einem Sprung der Entropie zu einem höheren Wert einhergehen muss. Experimentell wurden in [140] die Temperaturen A_s , A_f , M_s und M_f (Definitionen siehe Kap. 2.1), sowie Übergangsenthalpien pro Atom $\Delta h_{B19' \rightarrow B2}$ und $\Delta h_{B2 \rightarrow B19'}$ für NiTi mit Ni-Anteil zwischen 50,3% und 51,0% gemessen. Da in diesem Bereich sowohl die Gleichgewichtstemperatur $T_0 = 0,5(M_s + A_f)$, als auch der Mittelwert $\overline{\Delta h}$ der beiden Enthalpien annähernd lineare Konzentrationsabhängigkeiten zeigen, können die Werte für 50% Ni zu $T_0 = 378,2$ K und $\Delta h = 16,29$ meV extrapoliert werden. Nun gilt bei $T = T_0$, dass die Differenz der Gibbschen Freien Energien der beiden Phasen verschwindet: $\Delta g = \overline{\Delta h} - T_0 \Delta s = 0$, womit sich Δs zu 0,043 meV/K ergibt. Die Simulationsdaten liefern die Entropiesprünge $\Delta s_{B19' \rightarrow B2} \approx 0,045$ meV/K zwischen 310 K und 320 K und $\Delta s_{B2 \rightarrow B19'} \approx 0,036$ meV/K zwischen 300 K und 290 K in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Eine Stabilisierung der Hochtemperaturphase in NiTi durch eine Erhöhung der Entropie beim Phasenübergang wird von mehreren *ab initio*-Simulationen vorhergesagt [111, 65, 70, 66]. Dies ist in erster Linie auf einen Sprung der Vibrationsentropie zurückzuführen, der durch die Absenkung bestimmter Phononenenergien bedingt ist.

In Abb. 7.10 ist zu erkennen, dass bei der Abkühlung des Systems kein Sprung von g stattfindet. Dennoch zeigt auch der $B2 \rightarrow B19'$ -Übergang charakteristische Eigenschaften von Transformationen in den Martensit, nämlich eine durch Energieabsenkung getriebene

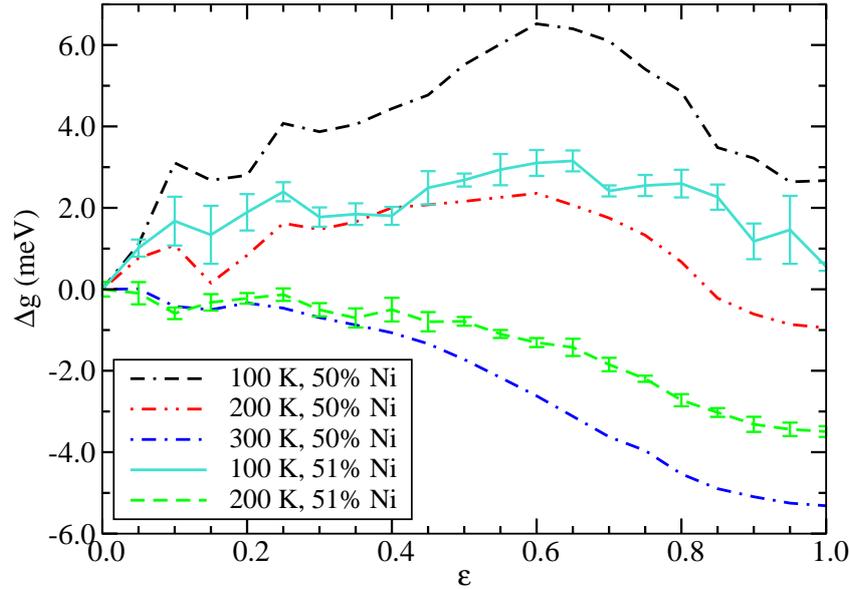


Abbildung 7.11: Gibbsche Freie Energien entlang eines linearen Transformationspfades von B19' ($\epsilon = 0$) zu B2 ($\epsilon = 1$) für verschiedene Temperaturen und Ni-Konzentrationen, verschoben um die jeweiligen Werte bei $\epsilon = 0$. Die Fehlerbalken bei $c_{\text{Ni}} = 51\%$ ergeben sich aus der Mittelung über drei zufällige Zusammensetzungen. [61]

Umwandlung unter Abnahme der Entropie.

Über die Berechnung der Gibbschen Freien Energien ist es darüberhinaus möglich, Energiebarrieren auf Transformationspfaden zwischen den Strukturen zu ermitteln. Diese existieren typischerweise zwischen Phasen, die durch Übergänge erster Ordnung ineinander übergehen, und sind verantwortlich für Hysterese. Für den Fall des NiTi-Systems wurde nun entlang des linearen B19'→B2-Pfades $\vec{L}(\epsilon) = \vec{L}_{\text{B19}'} + \epsilon \cdot (\vec{L}_{\text{B2}} - \vec{L}_{\text{B19}'})$ ($0 \leq \epsilon \leq 1$) die Gibbsche Freie Energie an 20 Zwischenwerten berechnet. \vec{L} steht dabei für den Vektor (a, b, c, α) der Gitterparameter aus Tab. 4.2 (jeweils erste Zeile). Zu jedem ϵ -Wert wurde das System in der entsprechenden Struktur und in einer unbeweglichen Simulationsbox aufgesetzt. Je größer die Systeme sind, desto schlechter kann aber eine starre Box atomare Umordnungen weg von der energetisch ungünstigen Zwischenkonfiguration verhindern. Deshalb wurde hier die Teilchenzahl auf 500 ($5 \times 5 \times 5$ Zellen) verringert. Abb. 7.11 zeigt die berechneten $g(\epsilon)$ -Werte für verschiedene Temperaturen und Ni-Anteile als Differenzen $\Delta g_{c_{\text{Ni}}, T}(\epsilon) = g_{c_{\text{Ni}}, T}(\epsilon) - g_{c_{\text{Ni}}, T}(0)$. Dadurch sind Vergleiche der Energiebarrieren unterschiedlicher T - und c_{Ni} -Werte unabhängig von den absoluten g -Werten möglich.

Das äquiatomare System zeigt für $T = 100$ K eine Energiebarriere, die beim Übergang zu höheren Temperaturen flacher wird. Wie bereits in Kap. 4.3 beschrieben, liegt auch die B2-Struktur in einem Energieminimum. Schon bei $T = 200$ K, also mehr als 100 K unterhalb des Phasenübergangs, hat die Gibbsche Freie Energie der B2-Phase einen niedrigeren Wert als die der B19'-Phase, und lediglich die Barriere verhindert die Transformation. Ab $T = 300$ K ist diese nahezu verschwunden, so dass ein Übergang zu einem

Zustand mit deutlich abgesenktem g möglich wird. Beim Abkühlen verschwindet dieses Minimum nicht, so dass eine Rückumwandlung in die B19'-Struktur zumindest entlang des linearen Pfades nicht auftreten kann. Stattdessen muss es einen anderen, barrierefreien Weg in die $\overline{\text{B19'}}$ -Phase geben. Die Erhöhung des Ni-Anteils auf 51% resultiert in einer weniger klar definierten Energiebarriere bei $T = 100$ K. Der unregelmäßige Kurvenverlauf und die großen Fehlerbalken lassen darauf schließen, dass atomare Umordnungen der aufgesetzten Strukturen auftreten. Dieses Verhalten entspricht dem Ergebnis von Kap. 7.1.3, dass die Erhöhung des Ni-Anteils zu instabileren Gitterstrukturen führt. Als Konsequenz daraus verringert sich die Transformationstemperatur, was durch die schon bei $T = 200$ K verschwundene Energiebarriere bestätigt wird.

7.2 Simulationen von Nanopartikeln

Analog zu den FeNi-Systemen (Kap. 6.2) können durch die Verwendung freier statt periodischer Randbedingungen NiTi-Partikel mit Abmessungen im Nanometerbereich simuliert werden. Das Transformationsverhalten, das sich durch den Einfluss der freien Oberflächen verändert, und die Systemgrößenabhängigkeit der Umwandlungstemperaturen werden für den Fall kugelförmiger Partikel beschrieben und mithilfe energetischer Betrachtungen diskutiert. Anhand von quaderförmigen Systemen wird der Einfluss der Nickelkonzentration auf die Eigenschaften des Phasenübergangs vorgestellt. Dabei liegt das Augenmerk im ganzen Kapitel nur auf dem austenitischen B19'→B2-Übergang, der in den Simulationen auftritt, da dieser näher an der experimentellen Beobachtung liegt als die B2→ $\overline{\text{B19'}}$ -Umwandlung, und somit die Resultate der Simulationen als aussagekräftiger angesehen werden. Das gilt insbesondere für quantitative Vorhersagen.

7.2.1 Systemgrößenabhängigkeit der Übergangstemperatur T_A

Die Partikel wurden als Kugeln mit Durchmessern d im Bereich von 4 nm bis 17 nm in einer perfekten B19'-Struktur und äquiatomarer Verteilung aufgesetzt, was einer Anzahl von Atomen zwischen etwa 2000 und 196 000 entspricht. Das erfolgte durch das „Heraus-schneiden“ einer Kugel aus einem hinreichend großen quaderförmigen NiTi-Block, indem nur diejenigen Atome berücksichtigt wurden, deren Distanz von einem Ursprungsteilchen kleiner als ein vorgegebener Radius war. Durch diese Methode ergibt sich eine Oberfläche, die aus vielen verschiedenen orientierten Gitterebenen besteht.

Abb. 7.12 zeigt für vier verschiedene Partikeldurchmesser den über alle Atome gemittelten Wert des Ordnungsparameters χ , $\bar{\chi}$, während des Erhitzens von $T = 1$ K auf $T = 350$ K um 2 K alle 2000 Zeitschritte. Da sich die Oberflächenatome nicht in einer perfekten B19'-Umgebung nächster Nachbarn befinden, weicht $\bar{\chi}$ von dem bulk-Wert $\bar{\chi} = 1$ ab, und zwar umso mehr, je kleiner das Partikel, und je größer daraufhin das Verhältnis aus Oberfläche zu Volumen ist. Außerdem beeinflussen die freien Oberflächen die Werte der Strukturparameter leicht. Unabhängig von der Systemgröße wächst $\bar{\chi}$ zunächst wie im bulk-Fall durch thermische Expansion leicht an. Die Strukturen bleiben jedoch bis zu einer bestimmten Temperatur stabil, ab der die Transformation in die B2-Phase ($\bar{\chi} = -1$) beginnt. Im Gegensatz zum bulk-Verhalten (Kap. 7.1) ist eine Differenz

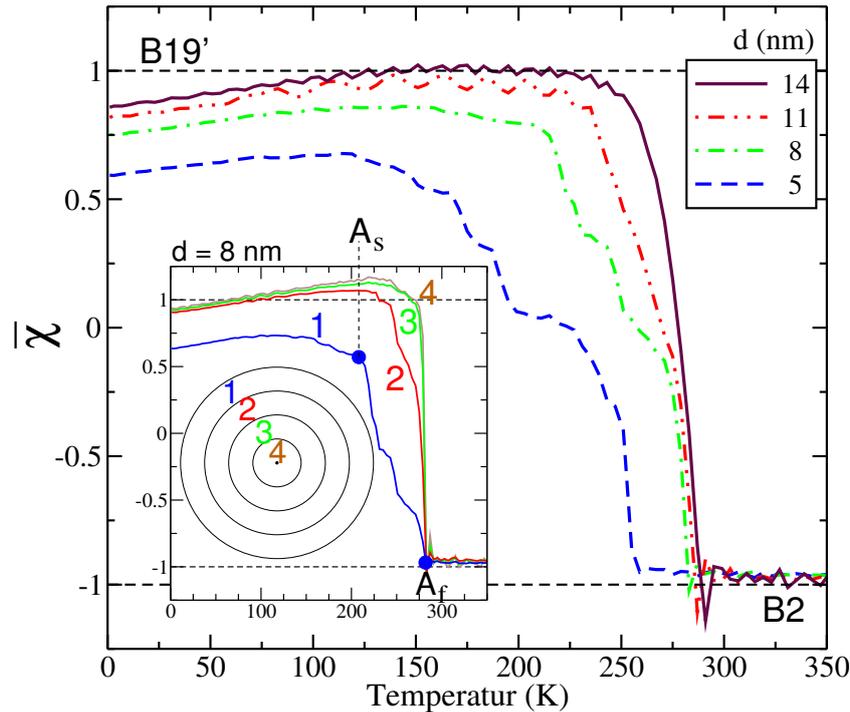


Abbildung 7.12: Mittelwert des Strukturparameters χ aller Atome von Nanopartikeln verschiedener Durchmesser d während des Heizprozesses. Die eingebettete Grafik zeigt den mittleren χ -Wert in Kugelschalen der Dicke 1 nm. [128]

der Austenit-Start- und Endtemperaturen A_s und A_f erkennbar, die darüberhinaus von der Systemgröße abhängt. Das deutet auf eine heterogene, durch die lokale Bildung von Austenitkeimen an der Oberfläche initiierte Umwandlung hin, die sich bei weiterer Temperaturerhöhung in das System hinein ausbreitet. Da der globale Strukturparameter $\bar{\chi}$ auch die inneren Atome des Partikels miteinbezieht, eignet sich ein lokalerer Parameter in diesem Fall besser dazu, den Ausbruch des Phasenübergangs zu identifizieren. Hierzu wurde das Nanopartikel in Kugelschalen der Ausdehnung 1 nm geteilt, und $\bar{\chi}$ separat für jedes dieser Teilvolumina berechnet. Für das Partikel mit $d = 8$ nm ist das Ergebnis in der eingebetteten Grafik in Abb. 7.12 gezeigt, womit nun die verschiedenen Temperaturen, bei denen die Austenitstruktur die inneren Schalen erreicht, sichtbar werden. Mit A_s wird die Temperatur bezeichnet, bei der ein deutlicher Abfall des $\bar{\chi}$ -Wertes der äußersten Schale auftritt, und A_f ist analog als die Temperatur definiert, bei der $\bar{\chi}$ für den innersten Bereich den Wert -1 annimmt.

Die sich für Partikel unterschiedlicher Größe ergebenden Werte von A_s und A_f , sowie deren Mittelwert T_A sind in Abb. 7.13 als Funktion des inversen Durchmessers aufgetragen. Alle drei Temperaturen zeigen annähernd lineares Verhalten $\propto d^{-1}$. Der Achsenabschnitt der Regressionsgerade kann als bulk-Wert ($d \rightarrow \infty$) aufgefasst werden. Dieser ergibt sich für T_A zu 309 K, in guter Übereinstimmung mit dem Resultat der Simulationen unter periodischen Randbedingungen von $T_A = 318$ K (Kap. 7.1.1). Abb. 7.13 zeigt außerdem, dass für Partikel mit Durchmessern $d > 10$ nm ein Wert

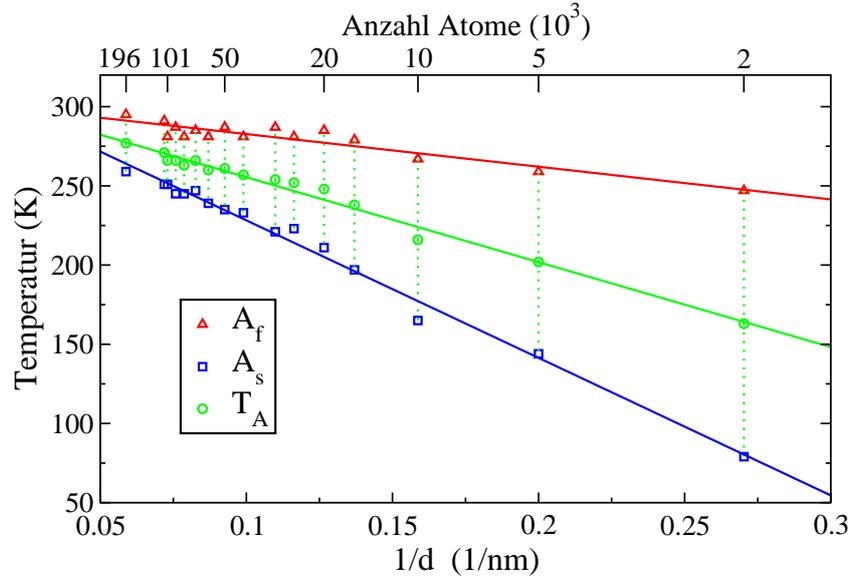


Abbildung 7.13: Abhängigkeit der austenitischen Start- und Endtemperaturen, sowie des Mittelwerts als Funktion des inversen Partikeldurchmessers beziehungsweise der Anzahl an Atomen. Die Geraden ergeben sich durch lineare Regression. [128]

für die Differenz $A_f - A_s$ von ungefähr 37 ± 5 K angenommen wird. Dieser liegt im Bereich der experimentellen Resultate von 29–45 K, die für makroskopische Systeme im Ni-Konzentrationsbereich zwischen 50,3% und 51% gemessen wurden [140].

Eine Erklärung für das d^{-1} -Verhalten der Übergangtemperaturen kann aus der Thermodynamik gewonnen werden. Man betrachte hierzu die Differenz $\Delta G^{(a)-(m)} = G^{(a)} - G^{(m)}$ der Gibbsschen Freien Energien der Austenit- (a) und der Martensitphase (m), die zu einer bestimmten Temperatur T^* vorliegt. Einem einfachen Modell zufolge kann ΔG in einen Oberflächen- (S) und einen Volumenanteil (B) separiert werden [144, 145, 146]:

$$\begin{aligned}
 \Delta G^{(a)-(m)} &= G^{(a)} - G^{(m)} = \left(G_S^{(a)} + G_B^{(a)} \right) - \left(G_S^{(m)} + G_B^{(m)} \right) \\
 &= \left(G_S^{(a)} - G_S^{(m)} \right) + \left(G_B^{(a)} - G_B^{(m)} \right) = \Delta G_S^{(a)-(m)} + \Delta G_B^{(a)-(m)} \\
 &= N_S \left(g_S^{(a)} - g_S^{(m)} \right) + (N - N_S) \cdot \left(g_B^{(a)} - g_B^{(m)} \right), \tag{7.1}
 \end{aligned}$$

mit der Anzahl der Oberflächenatome N_S , der gesamten Anzahl an Atomen N und den Gibbsschen Freien Energien pro Atom g . Damit gilt weiter:

$$\begin{aligned}
 \Delta g^{(a)-(m)} &= \frac{N_S}{N} \Delta g_S^{(a)-(m)} + \frac{N - N_S}{N} \Delta g_B^{(a)-(m)} \\
 &= \frac{N_S}{N} \left(\Delta g_S^{(a)-(m)} - \Delta g_B^{(a)-(m)} \right) + \Delta g_B^{(a)-(m)}. \tag{7.2}
 \end{aligned}$$

Für kugelförmige Partikel mit Radius R und Dichte ρ kann näherungsweise $N = \rho \frac{4}{3} \pi R^3$ und $N_S = \rho 4 \pi R^2 \Delta R$ angesetzt werden, wobei ΔR die Dicke der Oberflächenschicht

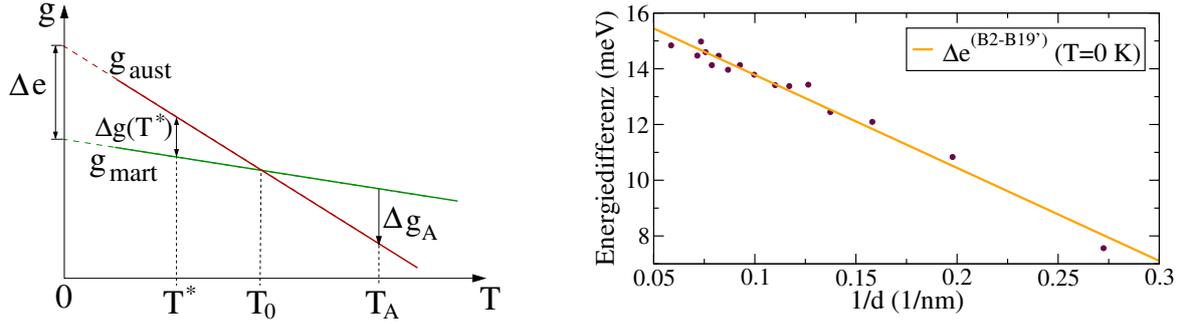


Abbildung 7.14: Links: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Gibbs'schen Freien Energien pro Atom von Martensit- und Austenitstruktur. Rechts: Differenz der inneren Energien pro Atom von B2 und B19'-Struktur bei $T = 0\text{ K}$ als Funktion von $1/d$ mit Regressionsgerade.

bezeichnet. Daraus ergibt sich schließlich die Abhängigkeit vom Durchmesser d zu:

$$\Delta g^{(a)-(m)} = 6\Delta R \left(\Delta g_S^{(a)-(m)} - \Delta g_B^{(a)-(m)} \right) \cdot \frac{1}{d} + \Delta g_B^{(a)-(m)}. \quad (7.3)$$

Auf der linken Seite von Abb. 7.14 ist die Abhängigkeit der Gibbs'schen Freien Energien g von der Temperatur schematisch dargestellt (siehe auch Abb. 2.2, Kap. 2.1). Befindet man sich nun bei einem T^* unterhalb der Gleichgewichtstemperatur T_0 , so gilt $\Delta g^{(a)-(m)}(T^*) > 0$. Bei festem $T = T^*$ entspricht eine Veränderung des Wertes von $\Delta g^{(a)-(m)}$, zum Beispiel durch Variation der Partikelgröße, einer Verschiebung von T_0 . Da ein bestimmter kritischer Wert $\Delta g_A < 0$ vorherrschen muss, damit die Transformation vollständig ablaufen kann, resultiert dies wiederum in einer Verschiebung von T_A .

Für die NiTi-Nanopartikel sind die Differenzen der inneren Energien pro Atom $\Delta e^{(a)-(m)} = \Delta g^{(a)-(m)}(T^* = 0)$ zwischen der B2 und der B19'-Phase in Abhängigkeit von $1/d$ auf der rechten Seite von Abb. 7.14 aufgetragen. Um die Werte zu erhalten, wurden die Partikel in den entsprechenden Strukturen und Größen aufgesetzt, und in einer Simulation, bei der die Temperatur langsam von 5 K gegen 0 K abgesenkt wurde, equilibriert. Die B2-Partikel verharrten bei diesen geringen Temperaturen in metastabilen Energieminima und zeigten keinen Übergang zu B19'. Es ergibt sich näherungsweise eine lineare Abhängigkeit der Energiedifferenzen von $1/d$, was nach obiger Erklärung die Ursache für das analoge Verhalten der Übergangstemperaturen ist. Aus dem Achsenabschnitt der Regressionsgeraden erhält man nach Gl. 7.3 den Wert $\Delta e_B^{(a)-(m)} \approx 17\text{ meV}$ ². Die negative Steigung führt schließlich zu einem minimalen Durchmesser $d_{\text{min}} \approx 1,95\text{ nm}$, unter welchem keine stabile B19'-Struktur bei $T = 0\text{ K}$ mehr vorliegen kann.

Eine d^{-1} -Abhängigkeit austenitischer Übergangstemperaturen konnte auch für andere Systeme im Nanometerbereich gezeigt werden, so zum Beispiel experimentell für Kobaltpartikel [147], oder in MD-Simulationen für FeNi-Partikel [35] und Fe-Drähte [34]. Der

²Der Wert unterscheidet sich von dem in Kap. 4.3 bestimmten Wert von 54 meV, da dort eine perfekte B2-Struktur unter periodischen Randbedingungen aufgesetzt, und deren Energie ohne eine Simulation berechnet wurde. Hier dagegen erfolgte durch die Relaxation eine Verschiebung in die B2-ähnliche Struktur (siehe Kap. 7.1.1).

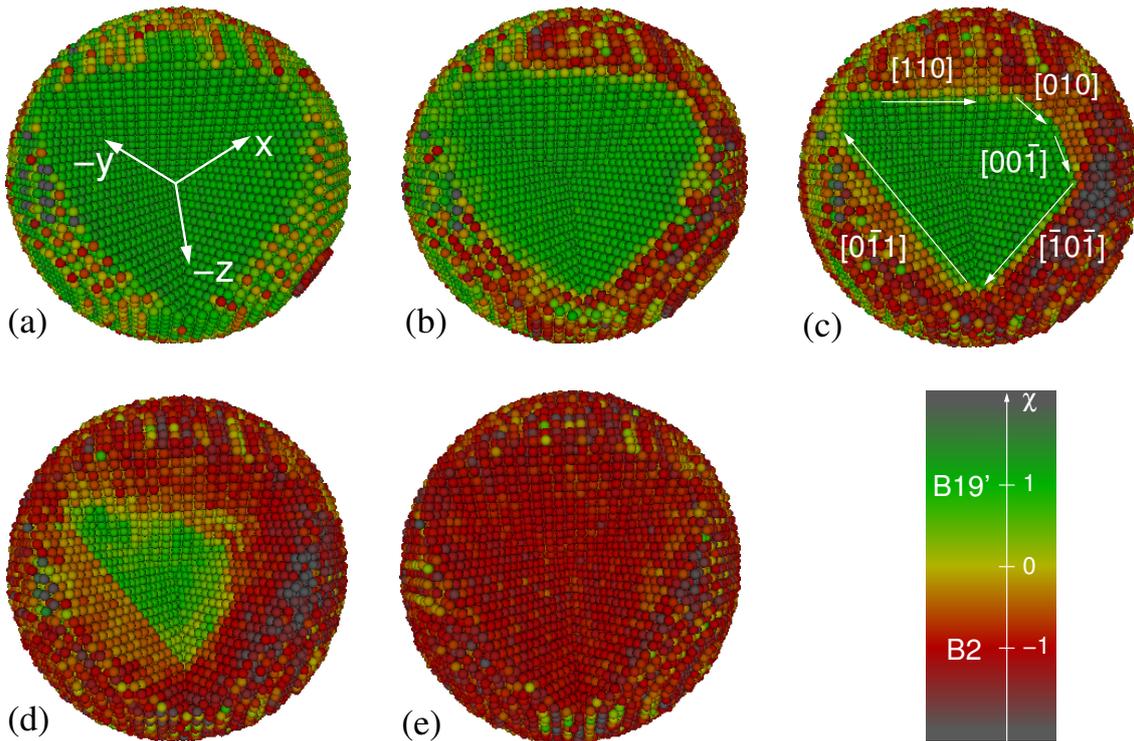


Abbildung 7.15: Visualisierung des Nanopartikels mit Durchmesser $d = 10$ nm während des Erhitzens bei $T = 137$ K $< A_s = 233$ K (a), $T = 241$ K (b), $T = 257$ K (c), $T = 275$ K (d) und $T = 289$ K $> A_f = 281$ K (e).

lineare Zusammenhang zwischen Transformationstemperaturen und inverser Ausdehnung für kleine Systeme mit großer Oberfläche wird allgemein als „thermodynamischer Größeneffekt“ bezeichnet. Er wurde zum ersten Mal 1909 von Pawlow für den fest-flüssig-Übergang kleiner Partikel hergeleitet, aus einer rein thermodynamischen Berechnung des Gasdrucks in Abhängigkeit von Systemgröße und Temperatur [148].

7.2.2 Mechanismus der Transformation

Die Visualisierung der inneren Struktur eines Nanopartikels während der Temperaturerhöhung mithilfe der atomaren χ -Werte gibt weiteren Aufschluss über den Mechanismus der B19' \rightarrow B2-Transformation. In Abb. 7.15 ist das Partikel mit Durchmesser $d = 10$ nm bei fünf verschiedenen Temperaturen zu sehen. Dabei wurde ein Segment der Größe eines Achtels aus der Kugel herausgeschnitten. Nachdem die Umwandlung an der Oberfläche begonnen hat (b), bilden sich klar definierte Habitusebenen (Grenzebenen zwischen den Strukturen).

Durch die Bestimmung der Richtungen der Grenzlinien in diesem und den sieben weiteren Blickwinkeln, die den Oktanten des Koordinatensystems entsprechen, konnten die Orientierungen der Habitusebenen ermittelt werden. Als Resultat ergibt sich – auch für die anderen Systemgrößen – ein B19'-Polyeder im Inneren des Partikels, das von (100), (111), (111) und (111)-Ebenen umgeben ist. Dieses Verhalten kann folgender-

Tabelle 7.1: Differenzen der Energien pro Atom bestimmter Oberflächen (hkl) in B2 und in B19'-Struktur [$\Delta e^{(hkl)} = e^{(hkl)}(\text{B2}) - e^{(hkl)}(\text{B19}')$] in eV.

Gitterebene (hkl)	$\Delta e^{(hkl)}$
(010), (111), ($\bar{1}\bar{1}$)	0,06
(100), ($\bar{1}\bar{1}$), ($1\bar{1}$)	0,12
(001), (011), ($0\bar{1}\bar{1}$), (110), (101), ($\bar{1}\bar{1}0$), ($\bar{1}01$)	0,17-0,21

maßen verstanden werden: die Oberfläche der Nanopartikel besteht aus vielen unterschiedlich orientierten Gitterebenen. Jede dieser freien Ebenen besitzt eine bestimmte Differenz der Gibbsschen Freien Energie pro Atom Δg zwischen der B2 und der B19'-Phase. Bei Erhöhung der Temperatur werden bei $T = A_s$ zuerst die Atome derjenigen Oberflächenebenen ihre Struktur ändern, deren Δg -Werte am geringsten sind. In Tabelle 7.1 sind die Energiedifferenzen $\Delta e = \Delta g(T = 0)$ für einige Ebenen aufgelistet. Sie wurden erhalten, indem quaderförmige Systeme mit ausgedehnten freien Oberflächen der gewünschten Orientierung in B2 und in B19'-Struktur aufgesetzt und die mittleren Energien der Oberflächenatome berechnet wurden.

Unter der Annahme, dass die energetische Reihenfolge der Tabelle 7.1 auch für höhere Temperaturen gültig bleibt, kann die bevorzugte Bildung spezieller Habitusebenen bei $T = A_s$ verstanden werden. Für die Atome, die sich im bulk-artigen Inneren des Partikels befinden, ist diese Temperatur jedoch noch zu gering, beziehungsweise die Barriere der Gibbsschen Freien Energie noch zu hoch, um übersprungen werden zu können. Durch den Einfluss benachbarter Atome in B2-Struktur ist jene Barriere aber für die Atome verringert, die sich unmittelbar auf der anderen Seite der Grenzebenen noch in der B19'-Struktur befinden. Das führt bei weiterem Aufheizen zu einer Propagation der Habitusebenen ins Innere des Partikels unter Beibehaltung der Orientierung [Abb. 7.15 (c)], bis eine Temperatur leicht unterhalb von A_f erreicht ist (d). Hier wandelt sich der verbleibende B19'-Kern homogen um, was auch an den Verläufen der $\bar{\chi}$ -Kurven in Abb. 7.12 erkennbar ist, die kurz vor Abschluss der Transformation nahezu senkrecht abfallen.

7.2.3 Quaderförmige Nanopartikel

Die austenitische Transformation in quaderförmigen Nanopartikeln zeigt sowohl qualitativ, als auch was die Werte der Übergangstemperaturen angeht, ähnliches Verhalten wie in sphärischen Systemen. Für Partikel mit Raumdiagonalen $D \approx 5$ nm (2048 Atome), $D \approx 10$ nm (19 652) und $D \approx 20$ nm (108 000) wurde analog zu den bisherigen Simulationen die Temperatur schrittweise erhöht. Darüberhinaus wurde die Ni-Konzentration von 48,5% bis 51,5% variiert, um zu überprüfen, ob sich die qualitative Abhängigkeit der Temperaturen T_A , A_s und A_f von dem Verhalten der bulk Systeme (Kap. 7.1.3, Abb. 7.6) unterscheidet. Das Ergebnis ist in Abb. 7.16 gezeigt. Dabei sind aus Gründen der Übersichtlichkeit A_s und A_f nur für das kleinste Partikel dargestellt. Die Differenzen $A_f - A_s$

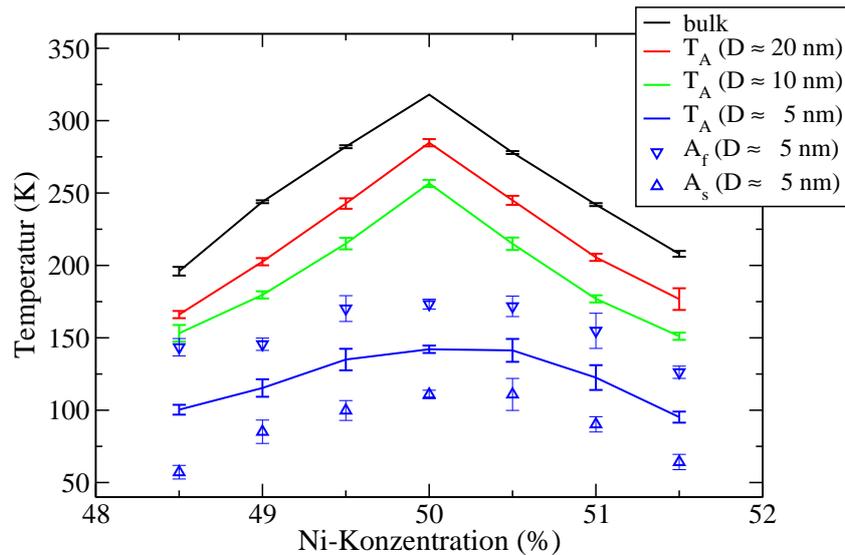


Abbildung 7.16: Abhängigkeit austenitischer Übergangstemperaturen von der Ni-Konzentration für verschiedene Systemgrößen quaderförmiger Partikel im Vergleich mit den Werten des bulk-Systems. Die Fehlerbalken ergeben sich aus der Mittelung über je fünf zufällige Zusammensetzungen.

liegen für alle Systemgrößen und Ni-Konzentrationen im Mittel im Bereich von 60 K bis 70 K. Der Ni-Anteil wirkt sich auf die Absolutwerte der Temperaturen aus, und zwar qualitativ in Übereinstimmung mit dem System unter periodischen Randbedingungen. Das Partikel mit $D \approx 5$ nm zeigt jedoch einen deutlich geringeren Temperaturabfall mit der Konzentration. Das liegt daran, dass es aufgrund seines großen Oberflächenanteils ohnehin schon in der Nähe der unteren B19'-Stabilitätsgrenze liegt, die durch Ni- oder Ti-„Fremdatome“ kaum noch weiter verringert werden kann.

Eine zentrale (101)-Ebene des größten Partikels mit 50% Ni-Anteil ist in Abb. 7.17 (links und Mitte) bei zwei Temperaturen während des B19' \rightarrow B2-Umwandlungsprozesses gezeigt. Es ist erkennbar, dass eine B2-Nukleation von bestimmten Ecken ausgeht und in das Innere des Systems propagiert. Im Vergleich zu den kugelförmigen Partikeln sind

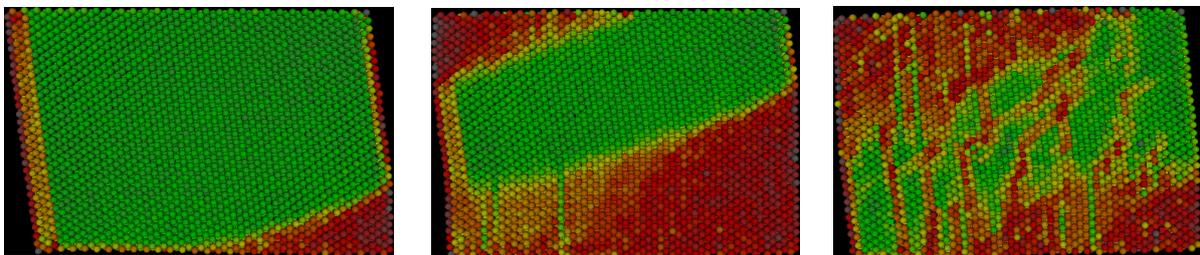


Abbildung 7.17: Visualisierung der B19' \rightarrow B2-Transformation auf einer zentralen (101)-Ebene eines Partikels mit einer Raumdiagonale von 20 nm und 50% Ni-Anteil, bei $T = 257$ K (links) und $T = 287$ K (Mitte). Rechts: das gleiche Systems mit 51% Ni bei $T = 199$ K.

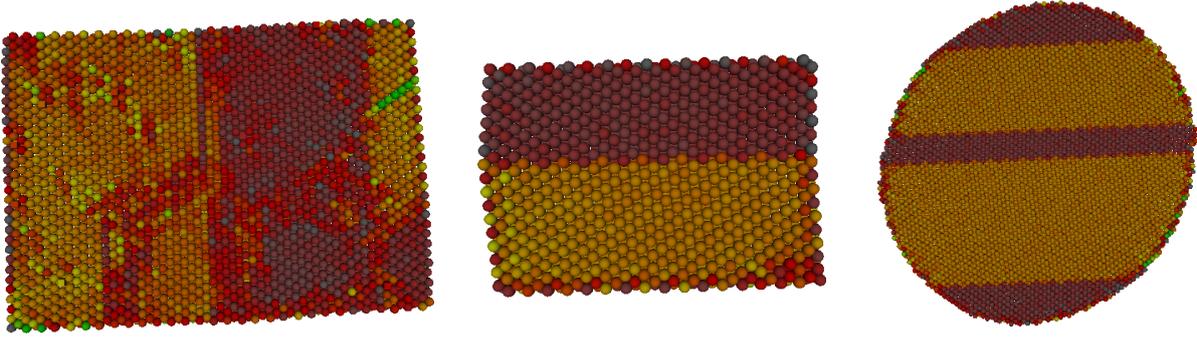


Abbildung 7.18: Zweidimensionale Schnitte entlang (110) -Ebenen von Nanopartikeln der Größen $D \approx 20$ nm (links, mit 51% Ni), $D \approx 10$ nm (Mitte, 50% Ni) und $d \approx 17$ nm (rechts, 50% Ni), jeweils bei $T = 1$ K nach dem Abkühlen und einem erfolgten $B2 \rightarrow B19'$ -Übergang [D: Raumdiagonale, d: Durchmesser]. Zur Erklärung der Farben, die unterschiedlich orientierte $B19'$ -Bereiche kennzeichnen, siehe Abb. 7.19.

hierbei jedoch weniger unterschiedlich orientierte Gitterebenen beteiligt, nämlich nur die $(\bar{1}11)$ - und die $(11\bar{1})$ -Ebene. Das kann aus der Darstellung des Systems aus anderen Blickwinkeln bestimmt werden. Auf der Kugeloberfläche stehen mehr Nukleationskeime in Form von Atomen, die sich in verschieden orientierten Ebenen befinden, zur Verfügung. Dadurch sind mehr Habitusebenen an der Transformation beteiligt, und die Differenzen $A_f - A_s$ sind geringer ($\approx 37 \pm 5$ K, siehe Kap. 7.2.1).

Das rechte Bild in Abb. 7.17 zeigt das Partikel mit $D \approx 20$ nm und 51% Ni-Anteil bei $T = 199$ K zwischen A_s und A_f . Zusätzlich zur Umwandlung über die Propagation bestimmter Ebenen, die jedoch deutlich weniger klar definiert sind, bricht die B2-Struktur auch innerhalb des Systems aus und verbindet die transformierten Bereiche teilweise miteinander. Da die Stabilität der $B19'$ -Struktur, wie schon im Fall der bulk-Systeme, durch den Einfluss der zusätzlichen Ni-Atome verringert ist, sinkt die Umwandlungstemperatur.

7.3 Simulationen des Formgedächtniseffekts

Wie in Kap. 2.2 beschrieben, zeigt ein Material einen Ein-Weg-Formgedächtniseffekt, wenn es bestimmte Eigenschaften besitzt: aus einer Austenitphase muss durch Abkühlung ein Übergang in eine aus mehreren Orientierungsvarianten bestehende Martensitphase auftreten. Äußere mechanische Kräfte führen zu einer Verschiebung der Grenzebenen zwischen jenen, wodurch eine permanente Verformung hervorgerufen wird. Diese verschwindet, indem durch anschließende Temperaturerhöhung eine strukturelle Umwandlung zurück zum Austenit induziert wird.

Bei der Abkühlung eines Systems in B2-Struktur liefern die Simulationen mit dem Modellpotential einen Übergang in die $B19'$ -Struktur (siehe Kap. 7.1.1), welche jedoch weder experimentell noch in *ab initio*-Berechnungen in Erscheinung tritt. In den Simu-

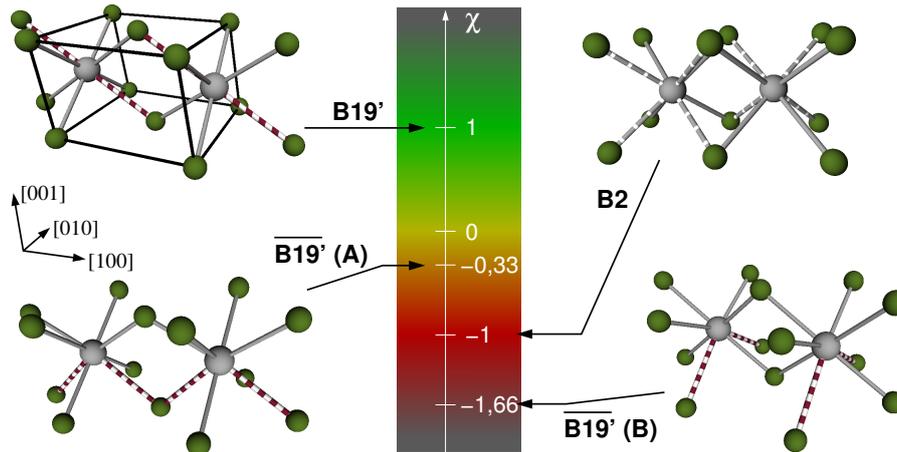


Abbildung 7.19: Umgebungen nächster Nachbarn von Strukturen und Orientierungsvarianten, die von den Systemen in den Simulationen mit dem Modellpotential angenommen werden. Die gestrichelten Linien entsprechen verlängerten Abständen im Vergleich zu den durchgezogenen [13,5% bei $B19'$ und $\overline{B19'}$ (A,B), 3% bei B2]. Die zugehörigen Werte des Strukturparameters χ (Gl. 5.7) sind zusammen mit einer Farbkodierung gezeigt. [127]

lationen dieser Arbeit zeigte sich, dass unter der Verwendung freier Randbedingungen nach der $B2 \rightarrow B19'$ -Transformation Bereiche unterschiedlicher Orientierung vorliegen. In Abb. 7.18 sind ein paar Beispiele gezeigt, wobei verschiedene Farben unterschiedlichen Orientierungen entsprechen. Es tritt darüberhinaus eine $\overline{B19'} \rightarrow B2$ -Umwandlung bei Temperaturerhöhung auf, so dass zwei notwendige Bedingungen für das Auftreten des Formgedächtniseffekts gegeben sind.

In diesem Kapitel werden Simulationen vorgestellt und diskutiert, die jenen Effekt in einem Nanopartikel zeigen. Dabei geht es nicht darum, genaue Kristallstrukturen eines NiTi-Systems zu reproduzieren oder quantitative Vorhersagen zu machen, sondern um eine prinzipielle Untersuchung der Ursachen des Vorliegens unterschiedlicher Orientierungsvarianten im Martensit, des qualitativen Verhaltens jener Bereiche unter Zugbelastung, der „Formerinnerung“ bei Erhitzung, sowie des Einflusses verschiedener Ni-Konzentrationen auf diese Eigenschaften. In diesem Sinne dient das hier betrachtete NiTi-System als Modell für die Vorhersage qualitativen Verhaltens von Formgedächtnismaterialien im Nanometerbereich.

7.3.1 Martensitische Grundzustandsstruktur

Das im weiteren Verlauf des Kapitels 7.3 behandelte System ist ein quaderförmiges Partikel mit den Abmessungen $20 \times 8 \times 8 \text{ nm}^3$ (90 000 Atome), welches bei $T = 0 \text{ K}$ in einer stabilen, aus mehreren Orientierungsbereichen bestehenden $\overline{B19'}$ -Struktur vorliegt. Diese ist das Resultat einer Simulation, bei der ein solches Partikel mit 51% Ni aus einer B2-Phase abgekühlt wurde. Die Struktur ist jedoch auch für Konzentrationen im

Bereich von 50% bis 52% Ni stabil und energetisch gegenüber einer aus einer einzelnen Orientierungsvariante bestehenden Konfiguration bevorzugt. Für 50% Ni ist das System in der linken oberen Hälfte von Abb. 7.20 dargestellt. Dabei stellen die verschiedenen Farben unterschiedlich orientierte Martensitbereiche dar, die zu Umgebungen nächster Nachbaratome gehören, wie sie in Abb. 7.19 gezeigt sind.

Unterschiedliche χ -Werte für $\overline{B19'}$ (A) und $\overline{B19'}$ (B) ergeben sich aus der Berechnungsvorschrift über eine zugrunde liegende B19'-Konfiguration in vorgegebener Orientierung (siehe Kap. 5.3). Durch den Einfluss der freien Oberflächen unterscheiden sich die $\overline{B19'}$ (A) und -(B)-Konfigurationen von der für periodische Randbedingungen erhaltenen [siehe Abb. 7.3 (c)] durch eine andere Anordnung der verlängerten Abstände nächster Nachbarn.

Ob und in welcher Anordnung in den Nanopartikeln nach der martensitischen Transformation $\overline{B19'}$ -Bereiche unterschiedlicher Orientierung vorliegen, hängt sehr stark von der Größe und Geometrie, sowie auch von der Ni-Konzentration ab. Auf diese Weise können viele verschiedene Konfigurationen entstehen, wie dies in Abb. 7.18 und Abb. 7.20 (links oben) ersichtlich ist. Anhand des $20 \times 8 \times 8 \text{ nm}^3$ -Partikels sei nun exemplarisch über eine energetische Betrachtung dargelegt, warum hier eine aus mehreren Orientierungsvarianten bestehende Struktur („ m “) gegenüber einer, die im Wesentlichen aus nur einer solchen besteht („ s “), vom System bevorzugt angenommen wird.

In der Grafik rechts unten in Abb. 7.20 sind die Differenzen der inneren Energien pro Atom $\Delta e = e^m - e^s$ aufgetragen, die sich auf bestimmten Ebenen (a,b,c) in äquidistanten Bereichen (0–19) in x -Richtung bei $T = 0 \text{ K}$ ergeben. Auf der äußersten Ebene (c) ist die $\overline{B19'}$ (B)-Orientierung über die gesamte Länge des Partikels energetisch günstiger als die (A)-Struktur des s -Systems. In den Bereichen 0 und 19 nimmt der Betrag der Energiedifferenz ab, da ja sowohl im m - als auch im s -System die äußersten yz -Ebenen in $\overline{B19'}$ (A)-Orientierung vorliegen. Betrachtet man die benachbarte weiter innen liegende Ebene (b), so nimmt $|\Delta e|$ deutlich geringere Werte an, da der Einfluss der freien Oberfläche kleiner wird. Auf der zentralen Ebene (a) ist Δe deswegen auch zwischen den Grenzlinien ungefähr Null, das heißt im bulk gibt es keinen energetischen Unterschied zwischen verschiedenen Orientierungen derselben Struktur. Die Atome, die sich entlang der Grenzlinien des Systems m (Bereiche 3 und 16) befinden, haben jedoch eine höhere Energie als im System s , wo ja diese Grenzlinien nicht existieren. Eine zusätzliche Grenzlinie in den Bereichen 8–9 rührt von einer Rotation der $\overline{B19'}$ (B)-Orientierung (s. Abb. 7.19) um 180° um die $[100]$ -Achse her (siehe Abb. 7.21), was denselben χ -Wert ergibt.

Für das gesamte Partikel ist $\Delta e = -0,0017 \text{ eV}$, so dass das m -System gegenüber dem s -System energetisch bevorzugt ist. Eine Konfiguration mit verschieden orientierten Martensitbereichen kann sich demnach dann bilden, wenn der Energiegewinn durch Umorientierung der Struktur an den Oberflächen den Energieverlust durch die Grenzflächen überkompensiert. Dies hängt stark von der Geometrie und Größe der Nanopartikel und deren Oberflächen ab. Da wie bereits für bulk- und Nanosysteme beschrieben, das Einbringen von Ni- oder Ti-„Fremdatomen“ in eine perfekte $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ -Konfiguration einen starken Einfluss auf die Energie in der Umgebung dieser Atome ausübt (Kap. 7.1.3, 7.2.3), werden die sich nach dem martensitischen Phasenübergang ergebenden Orientierungskonfigurationen auch durch die Ni-Konzentration beeinflusst.

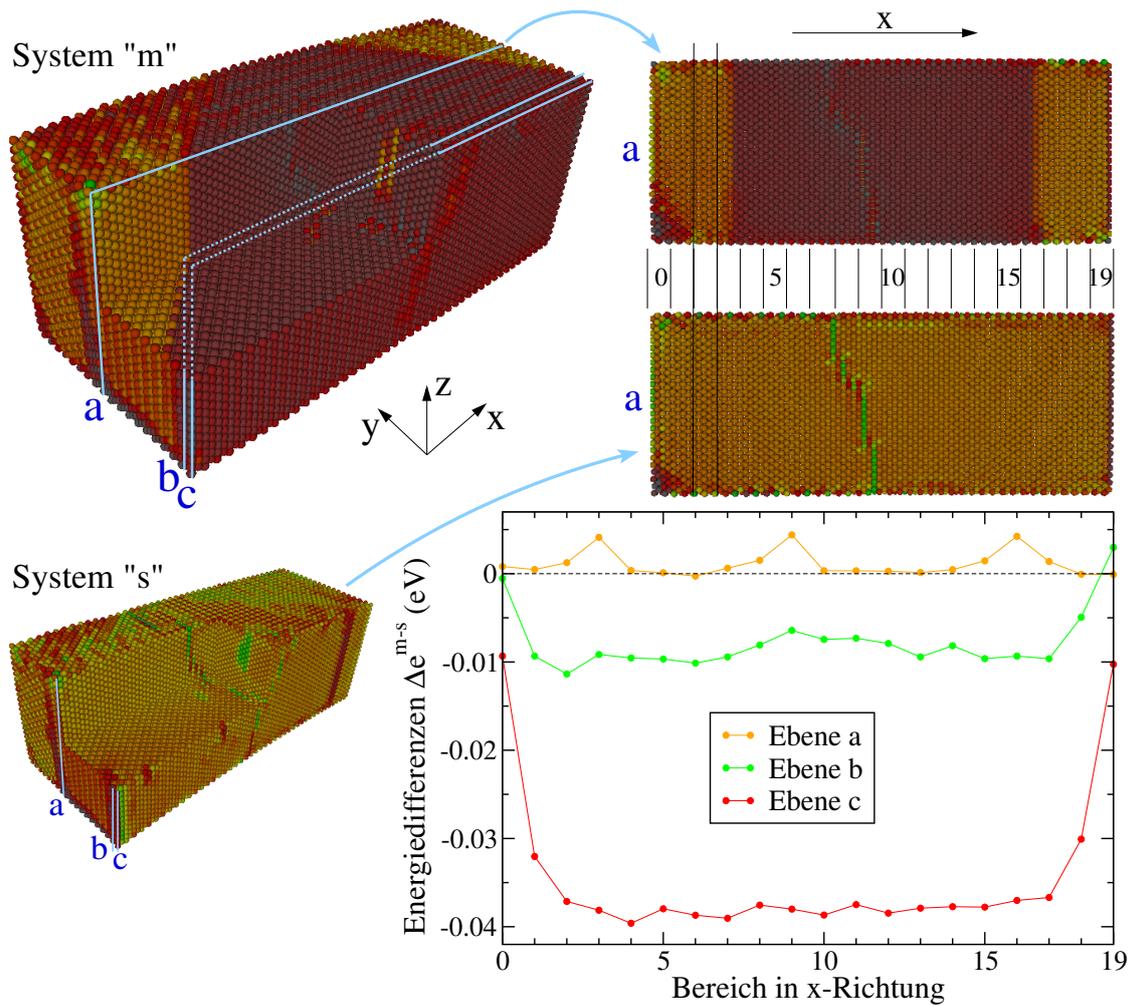


Abbildung 7.20: Rechts unten: Differenzen der Energien pro Atom auf bestimmten Ebenen (a,b,c) zwischen einem Partikel mit unterschiedlich orientierten $\overline{B19'}$ -Bereichen (links oben; rechts oben, oben) und einem System, das nahezu aus einer Orientierungsvariante besteht (links unten; rechts oben, unten).

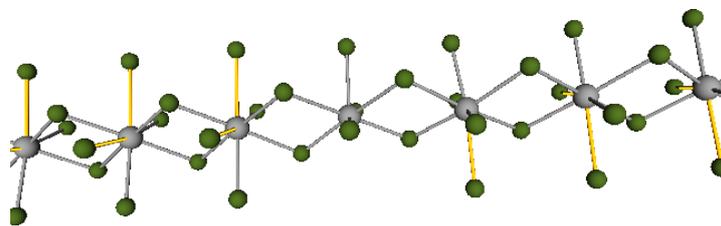


Abbildung 7.21: Abfolge von Atomen mit nächsten Nachbarn, die im System m auf der Ebene (a) bei der halben z -Höhe etwa den Bereichen 8–10 in x -Richtung entspricht (siehe Abb. 7.20). Die gelben Verbindungslinien entsprechen den verlängerten Abständen (gestrichelt in Abb. 7.19) einer $\overline{B19'}$ (B)-Orientierung.

In Experimenten zu NiTi-Kristallen in der Größenordnung 50–100 nm wurden in der Martensitphase Orientierungsvarianten mit Ausdehnungen zwischen 1 nm und 2 nm gefunden [27]. Dort wird ebenfalls argumentiert und mit *ab initio*-Simulationen untermauert, dass im Wesentlichen zwei Energiebeiträge mit unterschiedlichen Vorzeichen die Dicke und Anzahl dieser Orientierungszwillinge festlegen: eine Grenzflächenenergie und eine Dehnungsenergie von B19'-Zwillingen an den Oberflächen der Partikel.

7.3.2 Verhalten unter Zugbelastung

Die Umorientierung von Martensitvarianten bei mechanischer Verformung, die schließlich zu einer nichtverschwindenden Dehnung des Systems führt, wurde experimentell für makroskopisches NiTi beobachtet [149]. Um das strukturelle Verhalten des Nanopartikels unter externer Belastung in der Simulation zu untersuchen, wurden die beiden äußersten yz -Ebenen bei jedem Zeitschritt um $\Delta x = 10^{-15}$ m in positive beziehungsweise negative x -Richtung auseinander bewegt [siehe Abb. 7.22 (a)]. Das entspricht einer Zugrate von 1 m/s. Um zu verhindern, dass sich die Atome dieser äußersten yz -Ebenen wieder zurück in ihre Gleichgewichtslagen bewegten, wurden ihre Geschwindigkeiten und Beschleunigungen bei jedem Zeitschritt auf Null gesetzt. Die durch diese Zugbelastung hervorgerufene mechanische Spannung am System wurde über den negativen internen Druck bestimmt³ (siehe Gl. 3.32). Die berechnete Dehnung bezieht sich auf die Länge des Partikels in x -Richtung und ist im Verhältnis zur Ausdehnung des unbelasteten Startsystems angegeben. Sie wächst während der Simulation linear.

In Abb. 7.23 sind die Spannungs-Dehnungs-Kurven, die sich bei einer Temperatur von $T = 1$ K für fünf Ni-Konzentrationen zwischen 50% und 52% ergeben, dargestellt. Die Werte entsprechen Mittelwerten aus je fünf zufällig zusammengesetzten atomaren Verteilungen. Die relativen Fehler, die aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt sind, betragen im Durchschnitt etwa $\pm 1,4\%$ und maximal $\pm 3,5\%$. Bei kleinen Dehnungen ist eine starke, nahezu lineare Spannungszunahme zu erkennen, was dem üblichen Verhalten bei elastischer Deformation entspricht. Geringfügig größere Steigungen bei den Konzentrationen, die näher an der Gleichverteilung liegen, deuten auf eine geringere Elastizität hin. Zwischen den Dehnungswerten von etwa 1,8% bis 7% ändern sich die Spannungen nur noch geringfügig im Bereich 1 GPa bis 1,5 GPa. Je höher der Ni-Anteil, desto glatter ist dort der Spannungsverlauf, das heißt er zeigt weniger abrupte Zu- und Abnahmen. Die Ursache für dieses Verhalten, sowie auch für die geringere Steifigkeit im Elastizitätsbereich kann durch die niedrigere Stabilität des Gitters mit wachsender Ni-Konzentration erklärt werden (siehe Kap. 7.1.3). Die Bilder (b) bis (d) in Abb. 7.22 zeigen am Beispiel des äquiatomaren Systems die strukturelle Entwicklung in dem Plateaubereich der Spannung. Es ist deutlich erkennbar, dass hier eine Umorientierung der B19' (B)- in die -(A)-Struktur stattfindet, die über eine Bewegung der Grenzflächen abläuft, bis eine Konfiguration erreicht ist, die aus nahezu einer Orientierung besteht

³Vergrößert man durch äußere Kräfte das Volumen eines Systems, das sich zuvor bei einem externen Druck $P = 0$ im Gleichgewicht befunden hat, so nimmt der interne Druck negative Werte an. Das Aufwenden einer mechanischen Spannung vom selben Betrag und mit umgekehrtem Vorzeichen hält das System im gedehnten Zustand im Gleichgewicht.

(d). Höhere Dehnungen führen dann wieder zu einem linearen Spannungsanstieg durch elastische Deformation.

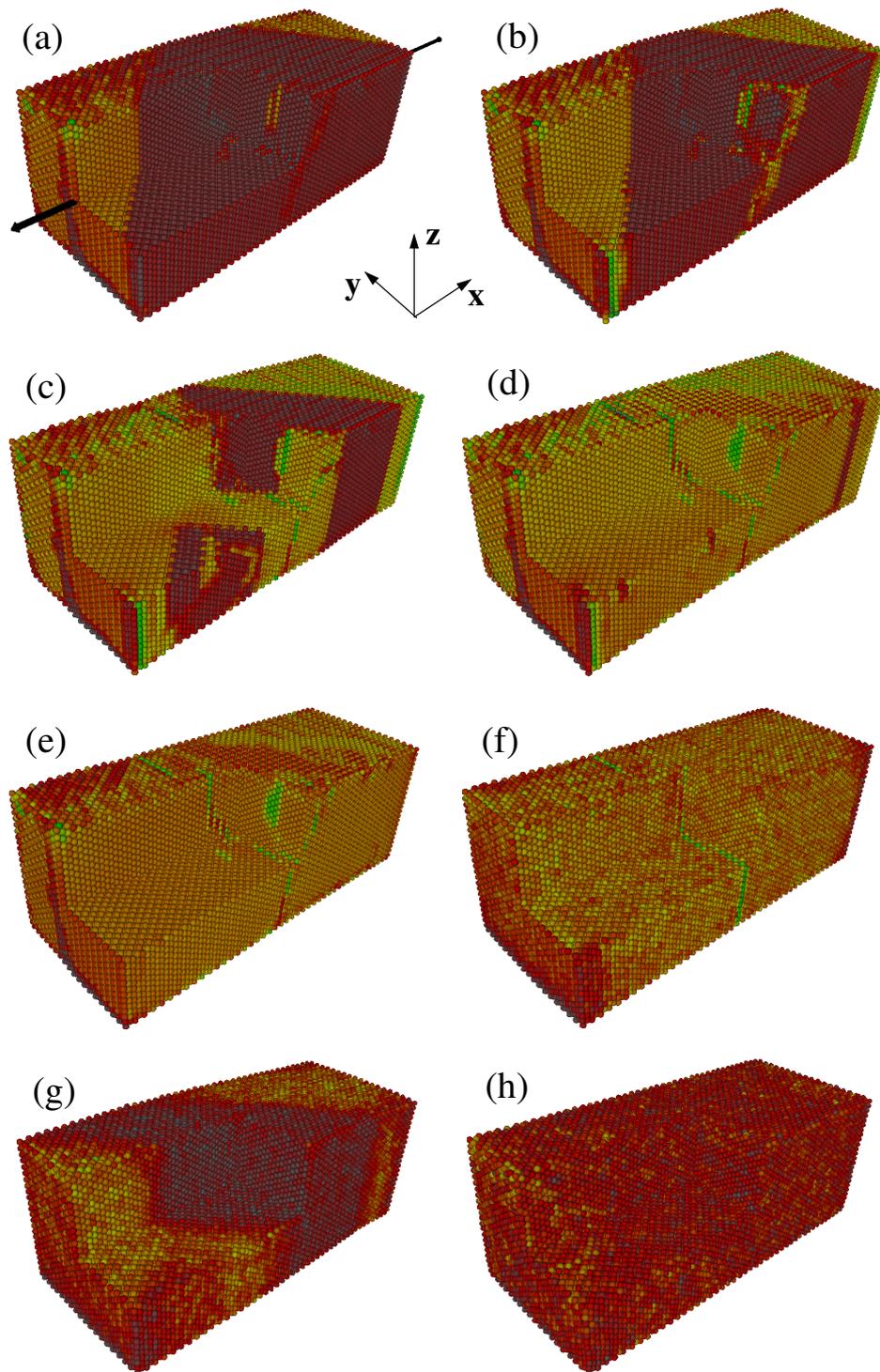


Abbildung 7.22: Nanopartikel in martensitischer Startkonfiguration (a), während der Zugbelastung (b)-(d), der Entlastung (e), und des Erhitzens (f)-(h). [127]

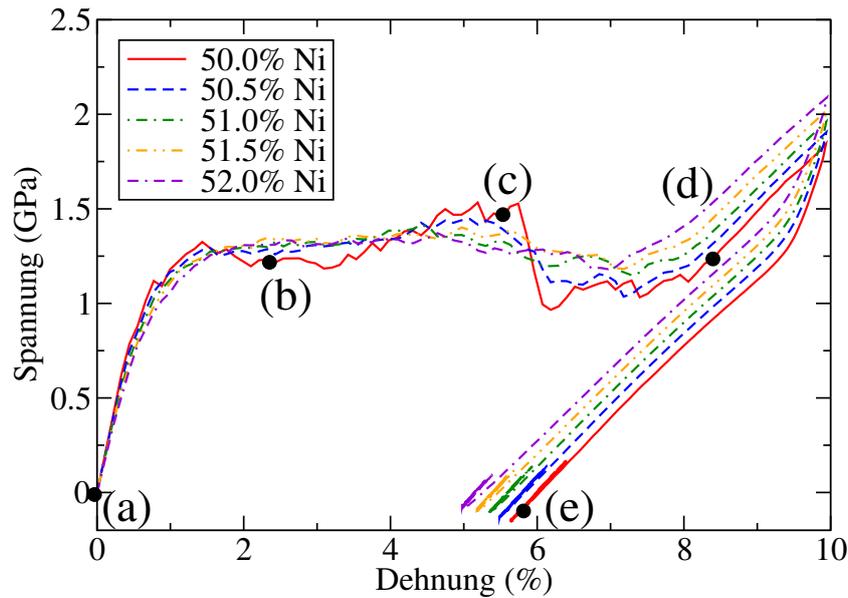


Abbildung 7.23: Spannungs-Dehnungs-Verläufe für das Nanopartikel mit fünf verschiedenen Ni-Konzentrationen unter Zugbelastung bei $T = 1$ K. Die markierten Punkte (a)–(e) gehören zu den Visualisierungen in Abb. 7.22. [127]

Durch das instantane Abschalten der Zugbelastung im nächsten Schritt der Simulation nimmt das System unter dem Abfall der Spannung auf Null eine Gleichgewichtsstruktur an, in der weiterhin hauptsächlich eine Orientierungsvariante vorliegt [Abb. 7.22 (e)]. Dies resultiert in einer zurückbleibenden Dehnung zwischen 5,6% (50% Ni) und 5% (52% Ni). Insofern kann das bekannte Verhalten makroskopischer Formgedächtnislegierungen in der Simulation eines Nanopartikels reproduziert werden.

7.3.3 Verhalten bei Temperaturerhöhung

Um zu analysieren, ob und wie eine Formerinnerung unter Erhitzung in den permanent deformierten Nanopartikeln auftritt, wurde in der Simulation die Temperatur mit der Rate 1 K pro Pikosekunde bis auf 400 K erhöht. Abb. 7.24 zeigt die Dehnungen während dieses Prozesses. Unabhängig von der Konzentration ändern sich jene nur geringfügig bei kleinen Temperaturen. Wie in Bild (f) der Abb. 7.22 zu sehen, bleibt die strukturelle Konfiguration zunächst erhalten, was auch für die anderen Ni-Konzentrationen gilt. Bei weiterer Erhitzung verschwinden daraufhin die Dehnungen innerhalb eines Bereiches von 50–100 K weitgehend, wobei die Temperatur, bei der dieses Verhalten einsetzt, eine starke Konzentrationsabhängigkeit aufweist. Die Nanopartikel nehmen also näherungsweise wieder ihre ursprüngliche geometrische Form an, und zwar umso besser, je näher der Ni-Anteil an 50% liegt. Von außen betrachtet liegt demnach das bekannte Formgedächtnisverhalten vor.

Betrachtet man jedoch die Entwicklung der Struktur während des Verschwindens der Dehnung [Bild (g) in Abb. 7.22], so erkennt man, dass dafür nicht die Transformation

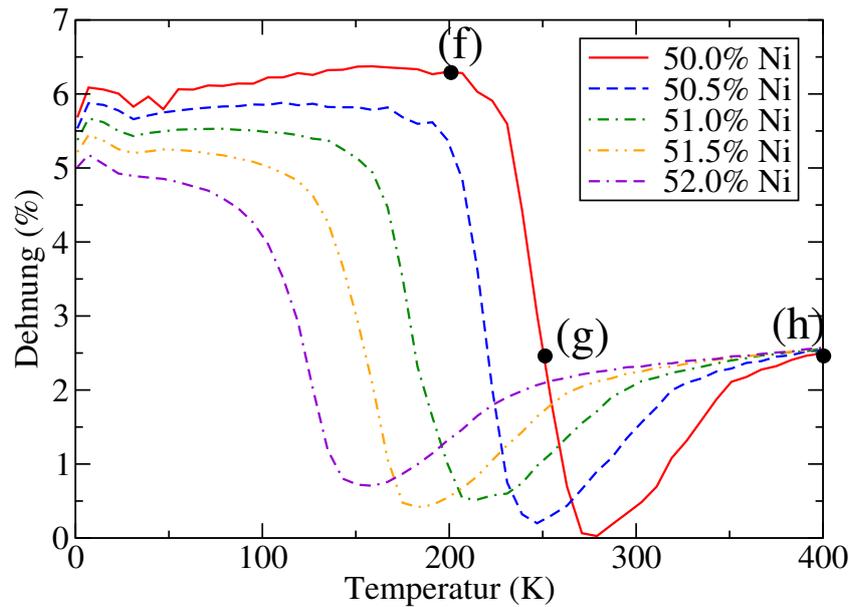


Abbildung 7.24: Abhängigkeit der Dehnung des Nanopartikels von der Temperatur für fünf verschiedene Ni-Konzentrationen. Die markierten Punkte (f)–(h) gehören zu den Visualisierungen in Abb. 7.22. [127]

in den Austenit verantwortlich ist, sondern eine Umorientierung der Martensitbereiche. Wie in Kap. 7.3.1 beschrieben, ist unter bestimmten geometrischen Voraussetzungen eine Konfiguration, die aus unterschiedlich orientierten Martensitbereichen besteht, energetisch gegenüber einer, in der nur eine Orientierung vorliegt, bevorzugt. Letztere ist jedoch auch in einem gewissen Temperaturbereich stabil, da sie ebenfalls in einem lokalen Minimum der Gibbsschen Freien Energie liegt. Eine Barriere zwischen diesen Konfigurationen existiert, da für den Übergang zunächst Energie aufgewendet werden muss, um Teile der Struktur umzuorientieren und Grenzebenen zu bilden. Die Höhe dieser Barriere hängt von der Ni-Konzentration ab, da ja durch höhere Ni-Anteile die Stabilität der Gitterstruktur herabgesetzt wird, und sich somit Grenzebenen zwischen den Orientierungsvarianten leichter bilden können. Ab einer bestimmten Temperatur kann die Energiebarriere überwunden werden, was zu einer Rückumwandlung in die aus mehreren Martensitzwillingen bestehende Konfiguration führt. Sofern diese Temperatur unterhalb der Austenit-Starttemperatur liegt, ereignet sich die Rückgewinnung der ursprünglichen Form ohne einen austenitischen Phasenübergang. Dieser Prozess unterscheidet sich demnach von dem Formgedächtnisverhalten makroskopischer Systeme. Die Ursache hierfür liegt in erster Linie in dem großen Oberflächenanteil und der dadurch möglichen deutlichen Energieabsenkung des Gesamtsystems bei Umorientierung der Oberflächenstrukturen. Darüberhinaus sind die Energiebarrieren für Partikel im Nanometerbereich kleiner, da weniger Atome umorientiert werden müssen und die Grenzebenen geringere Ausdehnungen haben.

Man kann die Systeme nun abkühlen, wodurch sie in ihren martensitischen Grundzustand niedrigster Energie gelangen. Erhitzt man stattdessen weiter, tritt der $\overline{B19'} \rightarrow B2$ -Phasenübergang ein, der hier unabhängig vom Ni-Anteil zu einer 2,5%igen Dehnung

führt [Abb. 7.22 (h)]. Es liegt dabei nur eine B2-Orientierung vor. Durch Abkühlen unter die martensitische Transformationstemperatur nehmen die Partikel dann ebenfalls ihre aus unterschiedlich orientierten $\overline{B19'}$ -Bereichen bestehenden Grundzustandskonfigurationen wieder an, so dass auch ein klassisches Formgedächtnisverhalten reproduziert werden kann.

Ein zu dem hier beschriebenen „Nano-Formgedächtniseffekt“ vergleichbares Verhalten wurde in MD-Simulationen von metallischen fcc-Nanodrähten beobachtet [150, 151]. Als Reaktion auf eine externe Belastung entlang der Drahtachse propagierte dort eine strukturerhaltende Umorientierung des Gitters durch das System. Dieser durch das extrem hohe Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis und die näherungsweise eindimensionale Form des Drahtes verursachte Prozess ergab Dehnungen von über 50%. Eine Erhitzung über eine bestimmte Temperatur führte zu einer Rückgewinnung der ursprünglichen Konfiguration niedrigster Energie durch starke Oberflächenspannungen, wobei die Dehnungen vollständig verschwanden.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit werden Ergebnisse von Molekulardynamik-Simulationen zu strukturellen Phasenübergängen in Eisen, Eisen-Nickel- und Nickel-Titan-Legierungen vorgestellt. Es wurden sowohl Simulationen von Systemen ohne freie Oberflächen („bulk“) mittels periodischer Randbedingungen und flexibler Simulationsboxen, als auch von Nanopartikeln unterschiedlicher Geometrie durchgeführt.

Für die Untersuchungen der sich rekonstruktiv, das heißt nicht kristallographisch reversibel transformierenden Materialien Fe und FeNi wurde dazu das von Meyer und Entel [14, 15] auf der embedded-atom-Methode basierende atomare Wechselwirkungspotential verwendet. Simulationen der „bulk“-Systeme reproduzierten die in jenen Arbeiten beschriebenen und experimentell seit etwa 90 Jahren bekannten Phasenübergänge zwischen einer bcc-Tief- und einer fcc-Hochtemperaturstruktur. Diese wurden mithilfe eines Bindungsorientierungs-Parameters [124] auf atomarer Skala identifiziert. Die bcc→fcc-Übergangstemperaturen T_A zeigen eine lineare Abnahme bei Verringerung der Fe-Konzentration von 100% auf 70%. Ein solcher Abfall wurde auch experimentell beobachtet, fällt dort jedoch etwas schwächer aus als in der Simulation.

In dieser steigen darüberhinaus die T_A -Werte mit wachsender Systemgröße an, und scheinen auf einen konzentrationsabhängigen Grenzwert zuzulaufen. Schätzt man diesen jeweils ab und vergleicht die Werte mit gemessenen, so zeigen sich umso größere Abweichungen, je höher der Fe-Anteil ist. Die Abweichungen haben demnach vermutlich ihre Ursache in einer unzureichenden Berücksichtigung des Magnetismus des Eisens in der Potentialmodellierung. Für die martensitische fcc→bcc-Übergangstemperatur T_M ergibt sich ebenfalls eine lineare Verringerung mit steigendem Ni-Anteil. Diese Transformation tritt jedoch in der Simulation nur bei der Anwesenheit von Fehlstellen auf [15]. Je geringer deren Anteil, desto unbeweglicher sind die Atome in der Box, was zu niedrigeren T_M -Werten führt.

In Fe-Nanopartikeln ereignet sich der martensitische Phasenübergang durch den Einfluss freier Oberflächen auch ohne Fehlstellen, und die Umwandlungstemperaturen sowie das Hystereseverhalten zeigen eine Systemgrößenabhängigkeit. Die kristallographische Irreversibilität rekonstruktiver Übergänge bezieht sich nicht auf die Strukturen, sondern auf deren Orientierungen, was anhand der Visualisierung der Transformation eines Fe-Nanopartikels bestätigt wird. Das Vorhandensein eines struktur- und orientierungsvorgebenden Oberflächenfeldes ermöglicht dagegen Reversibilität, so dass auf einem Untergrund liegende Fe-Nanopartikel – nach den Simulationsergebnissen – einen Formgedächtniseffekt zeigen könnten.

Die Simulationen der NiTi-Legierungen mit Atomsortenanteilen um die 50%/50%-Gleichverteilung wurden mit einem *Finnis-Sinclair*-Modellpotential [93] durchgeführt, welches auf einer Näherung des tight-binding-Modells beruht. Es wurde gezeigt, dass

in diesem Modell eine monokline B19'-Struktur bei tiefen Temperaturen stabil ist, und dass eine leichte Modifikation des Abschneideverhaltens der abstandsabhängigen Funktionen zu einer guten Übereinstimmung der Gitterparameter mit Werten aus *ab initio*-Grundzustandsrechnungen und Experimenten führt. In den „bulk“-Systemen wurden über Boxgeometrie, Paarkorrelationsfunktion und einen die Umgebung nächster Nachbarn berücksichtigenden Ordnungsparameter strukturelle Phasenübergänge während des Erhitzens und Abkühlens identifiziert.

Während die Systeme bei Temperaturerhöhung über $T = T_A$ (318 K für Ni₅₀Ti₅₀) eine nahezu kubische B2-Struktur annehmen, gehen sie bei Temperaturabnahme unter $T = T_M$ in eine mit $\overline{\text{B19}'}$ bezeichnete Struktur über. Diese weist zwar fast dieselbe Paarkorrelationsfunktion wie B19' auf, jedoch liegt eine andere räumliche Verteilung der Bindungen zu den Nachbaratomen vor, was zu einer um 0,04% geringeren Energie pro Atom führt. Auch wenn demnach die $\overline{\text{B19}'}$ -Struktur der martensitische Grundzustand des verwendeten Modells ist, so entspricht die B19'-Struktur dennoch einem lokalen Minimum der Freien Energie und bleibt bis zum Phasenübergang nach B2 stabil.

Die experimentell bekannte Beobachtung, dass die Übergangstemperaturen stark abfallen, wenn die Ni- (beziehungsweise Ti-) Konzentration leicht verändert wird, konnte auf der Ni-reichen Seite qualitativ, und zwischen 50% und 51% Ni sogar quantitativ bestätigt werden. Auf der Ti-reichen Seite liegen nur wenige und sich deutlich unterscheidende experimentelle Werte vor, die von den Vorhersagen der Simulation abweichen. Das könnte durch Ti-Abscheidungsprozesse während der Vorbehandlung des Materials verursacht sein, die in den Rechnungen nicht auftreten. Durch Analyse von Abständen nächster Nachbarn beim Erhitzen von Systemen mit 50–52% Ni-Anteil konnte gezeigt werden, dass die Abnahme von T_A mit einer Destabilisierung des B19'-Gitters einhergeht. Diese kann auf den attraktiven Anteil der Bindungsenergie zurückgeführt werden, der in der unmittelbaren Umgebung einer Ni-„Fehlstelle“ höhere, das heißt energetisch ungünstigere Werte als in einer perfekten B19'-Struktur annimmt.

Thermodynamische Berechnungen bestätigen die entropische Stabilisierung der Hochtemperaturphase und liefern einen Wert für den Entropiesprung bei $T = T_A$, der gut mit dem experimentellen Ergebnis übereinstimmt. Barrieren der Freien Energie, die den Phasenübergang entlang eines linearen B19'→B2-Pfades verhindern, konnten sichtbar gemacht werden, deren Höhen mit steigender Temperatur und wachsenden Ni-Konzentrationen abnehmen.

Für kugelförmige Nanopartikel zeigte die Visualisierung einen heterogenen B19'→B2-Transformationsmechanismus, bei dem sich bei $T = A_s$, ausgehend von der Oberfläche, die Austenitstruktur ebenenweise ins Innere der Partikel bewegt. Dabei sind Ebenen bestimmter Orientierung bevorzugt, für die die Energiedifferenzen an freien Oberflächen zwischen Tief- und Hochtemperaturstruktur am geringsten sind. Im Gegensatz zu den „bulk“-Systemen, in denen – bei Ni₅₀Ti₅₀ – ein homogener Wechsel der Strukturen bei einer Temperatur auftritt, gibt es hier einen Unterschied zwischen den Start- und Endtemperaturen der Umwandlung. Diese sind proportional zum Inversen des Partikeldurchmessers d , was einem bekannten Verhalten von Phasenübergängen in Nanosystemen entspricht. Eine Erklärung ist über die Differenzen der inneren Energie pro Atom zwischen B19'- und B2-Phase gegeben, die sich aufgrund des wachsenden Anteils von

Oberfläche zu Volumen in kleiner werdenden Partikeln ebenfalls nach einem d^{-1} -Gesetz verringert. Die Konzentrationsabhängigkeit in Nanopartikeln zeigt qualitativ ähnliches Verhalten wie in den „bulk“-Systemen, was anhand von quaderförmigen Systemen unterschiedlicher Größe gezeigt wurde.

In Partikeln verschiedener Geometrie und Ausdehnung ergeben sich in Simulationen des Abkühlens aus der B2-Phase nach der strukturellen Umwandlung $\overline{B19'}$ -Bereiche unterschiedlicher Orientierung. Anhand eines konkreten Nanopartikels ist gezeigt, dass eine solche Grundzustandskonfiguration energetisch gegenüber einer in nur einer Orientierungsvariante vorliegenden Struktur bevorzugt ist, wenn der Energiegewinn durch Umorientierung an den Oberflächen den Energieverlust durch Bildung von Grenzschichten überkompensiert. Durch das Anlegen einer Zugspannung verschieben sich nach Überwindung des elastischen Bereichs jene Grenzebenen, bis nur noch eine Orientierung im Partikel vorliegt. Da dieser Zustand nach Entlastung stabil bleibt und mit einer Dehnung einhergeht, entspricht das Verhalten bis dahin dem makroskopischer Formgedächtnislegierungen. Von diesem abweichend nimmt das System bei Erhitzung über eine mit wachsender Ni-Konzentration abnehmende Temperatur die aus mehreren $\overline{B19'}$ -Orientierungen bestehende Konfiguration wieder an. Dadurch geht die Dehnung ohne einen austenitischen Übergang in die B2-Struktur zurück. Dieses Verhalten, das in ähnlicher Form auch in fcc-Nanodrähten in Simulationen auftrat [150, 151] wird in erster Linie durch den hohen Oberflächenanteil der Nanostrukturen verursacht, und kann demnach als „Nano-Formgedächtniseffekt“ bezeichnet werden.

Die Simulation von martensitischen Phasenübergängen und Formgedächtnisverhalten mit Modellpotentialen stellt aufgrund der Komplexität der diesen Effekten in realen Systemen zugrunde liegenden elektronischen und phononischen Prozesse momentan noch einen Kompromiss dar. Quantenmechanische *ab initio*-Berechnungen von dynamischem, temperaturabhängigem Verhalten über sinnvolle Zeitspannen sind heute zwar prinzipiell möglich [152], aber nur für eine kleine Anzahl von Atomen und unter sehr hohem Rechenaufwand. Daher können Nanostrukturen und „bulk“-Systeme mit ausreichender Anzahl von Teilchen in der Simulationsbox nur mithilfe der MD-Methode und genäherten Potentialen behandelt werden, wodurch jedoch die experimentell bekannten Umwandlungseigenschaften und die Gitterparameter der stabilen Strukturen nicht exakt reproduzierbar sind. Zu besseren Übereinstimmungen könnte hier die Methode des „force matching“ [153, 154] führen, bei der zunächst für viele aufgesetzte Strukturen eines Materials über *ab initio*-Rechnungen die Kräfte zwischen den Atomen bestimmt werden. Diese fließen dann in die Anpassung der Potentialparameter beliebiger Modelle ein.

An der Universität Konstanz werden im Sonderforschungsbereich 767: „Controlled Nanosystems: Interaction and Interfacing to the Macroscale“ [42] die Eigenschaften schwingender Nanostrukturen in Form von Brücken [155, 156] und Membranen [157, 158, 159] untersucht. Da solche Resonatoren vielversprechende Kandidaten für die zukünftige Entwicklung nanoelektromechanischer Systeme sind, ist es wichtig, deren Verhalten genau zu kennen. Der Dämpfungsmechanismus spielt dabei eine zentrale Rolle, und ist auch aus Sicht der Grundlagenforschung von großem Interesse. Es ist bekannt, dass schwingende Systeme aus Formgedächtnismaterialien stark gedämpft werden, während ein struktu-

reller Phasenübergang abläuft, da dann die Energie der Oszillation für die Verschiebung der Martensit/Austenit-Grenzschichten aufgewendet wird [160]. Dass dieser Effekt auch im Nanometerbereich auftritt, konnte für superelastisches CuAlNi experimentell bestätigt werden [41]. Erste MD-Simulationen zu NiTi-Nanobrücken zeigten ebenfalls stark gedämpftes Verhalten im Bereich der Phasenübergangstemperaturen [156], so dass auf diesem Gebiet Kooperationen zwischen Theorie und Experimentalphysik zu neuen Erkenntnissen und Anwendungsmöglichkeiten führen könnten.

A Anhang

A.1 Numerische Lösung der velocity-Verlet-Gleichungen

A.1.1 Kanonisches Ensemble

Über die Beschleunigungen des Systems mit Nosé-Hoover-Thermostaten (Gl. 3.20 und 3.21) können die velocity-Verlet-Gleichungen für die Zeitentwicklung der Größen \vec{r}_i , \vec{v}_i , ξ , und v_ξ nach Gl. 3.6 und Gl. 3.7 aufgestellt werden [83]:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t) \Delta t + \left[\frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} - \vec{v}_i(t) v_\xi(t) \right] \frac{\Delta t^2}{2}, \quad (\text{A.1})$$

$$\xi(t + \Delta t) = \xi(t) + v_\xi(t) \Delta t + G_\xi(t) \frac{\Delta t^2}{2}, \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} \vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \left[\frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} - \vec{v}_i(t) v_\xi(t) \right] \frac{\Delta t}{2} \\ + \left[\frac{\vec{F}_i(t + \Delta t)}{m_i} - \vec{v}_i(t + \Delta t) v_\xi(t + \Delta t) \right] \frac{\Delta t}{2}, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

$$v_\xi(t + \Delta t) = v_\xi(t) + [G_\xi(t) + G_\xi(t + \Delta t)] \frac{\Delta t}{2}, \quad (\text{A.4})$$

mit $G_\xi = \left[\sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^2 - 3Nk_B T \right] / Q$.

Das Problem, dass für die Berechnung von $v_\xi(t + \Delta t)$ die $\vec{v}_i(t + \Delta t)$ bekannt sein müssen und umgekehrt, kann durch eine Iteration gelöst werden. So berechnet man zunächst ein

$$v_\xi^0(t + \Delta t) = v_\xi(t) + G_\xi(t) \Delta t \quad (\text{A.5})$$

und damit die Größen $\vec{v}_i^0(t + \Delta t)$ nach Gl. A.3. Dazu muss diese nach $\vec{v}_i(t + \Delta t)$ aufgelöst werden. Nun kann man $v_\xi^1(t + \Delta t)$ und $\vec{v}_i^1(t + \Delta t)$ berechnen, und so weiter. Die Iteration kann so oft wiederholt werden, bis eine beliebig kleine Differenz zwischen den Geschwindigkeiten des k -ten und des $k+1$ -ten Schritts erreicht ist. In dieser Arbeit wurden stets 20 Durchläufe gemacht, was zu zufriedenstellenden Ergebnissen führte. Allgemein kann man das Verfahren folgendermaßen zusammenfassen [83]:

$$\begin{aligned} \vec{v}_i^k(t + \Delta t) = \frac{1}{1 + (\Delta t/2) \vec{v}_\xi^{k-1}(t + \Delta t)} \left\{ \vec{v}_i(t) + \left[\frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} - \vec{v}_i(t) v_\xi(t) + \frac{\vec{F}_i(t + \Delta t)}{m_i} \right] \frac{\Delta t}{2} \right\}, \\ v_\xi^k(t + \Delta t) = v_\xi(t) + [G_\xi(t) + G_\xi^k(t + \Delta t)] \frac{\Delta t}{2}. \end{aligned}$$

Dabei steht G_ξ^k für das G_ξ mit den Geschwindigkeiten \vec{v}_i^k .

A.1.2 *NPT*-Ensemble

Um das Gleichungssystem 3.23–3.30 numerisch lösen zu können, müssen zunächst die velocity-Verlet-Gleichungen für die Größen

$$\begin{aligned}\vec{s}_i(t) &= \exp[-\epsilon(t)] \overleftarrow{h}_0^{-1}(t) \vec{r}_i(t), \\ \dot{\vec{s}}_i(t) &= \exp[-\epsilon(t)] \overleftarrow{h}_0^{-1}(t) \vec{v}_i(t), \\ \dot{\overleftarrow{h}}_0(t) &= \overleftarrow{v}_{g_0}(t) \overleftarrow{h}_0(t)\end{aligned}$$

aufgestellt werden. Diese können dann in die Gleichungen für $\{\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t), \overleftarrow{v}_{g_0}(t)\}$ umgewandelt werden: [83]

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = e^{\epsilon(t+\Delta t) - \epsilon(t)} \overleftarrow{h}_0(t + \Delta t) \overleftarrow{h}_0^{-1}(t) \left\{ \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t) \Delta t + \vec{a}_i(t) \frac{\Delta t^2}{2} \right\},$$

$$\xi(t + \Delta t) = \xi(t) + v_\xi(t) \Delta t + G_\xi(t) \frac{\Delta t^2}{2},$$

$$\epsilon(t + \Delta t) = \epsilon(t) + v_\epsilon(t) \Delta t + F_\epsilon(t) \frac{\Delta t^2}{2},$$

$$\overleftarrow{h}_0(t + \Delta t) = \left\{ \overleftarrow{I} + \overleftarrow{v}_{g_0}(t) \Delta t + \overleftarrow{a}_{g_0}(t) \frac{\Delta t^2}{2} \right\} \overleftarrow{h}_0(t),$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = e^{\epsilon(t+\Delta t) - \epsilon(t)} \overleftarrow{h}_0(t + \Delta t) \overleftarrow{h}_0^{-1}(t) \left\{ \vec{v}_i(t) + \vec{a}_i(t) \frac{\Delta t}{2} \right\} + \vec{a}_i(t + \Delta t) \frac{\Delta t}{2},$$

$$v_\xi(t + \Delta t) = v_\xi(t) + [G_\xi(t) + G_\xi(t + \Delta t)] \frac{\Delta t}{2}, \quad (\text{A.6})$$

$$v_\epsilon(t + \Delta t) = v_\epsilon(t) + [F_\epsilon(t) + F_\epsilon(t + \Delta t)] \frac{\Delta t}{2}, \quad (\text{A.7})$$

$$\overleftarrow{v}_{g_0}(t + \Delta t) = \left\{ \overleftarrow{v}_{g_0}(t) + \overleftarrow{a}_{g_0}(t) \frac{\Delta t}{2} \right\} \overleftarrow{h}_0(t) \overleftarrow{h}_0^{-1}(t + \Delta t) + \overleftarrow{a}_{g_0}(t + \Delta t) \frac{\Delta t}{2}, \quad (\text{A.8})$$

mit den Abkürzungen

$$\overleftarrow{v}_{g_0} = \frac{d \overleftarrow{h}_0}{dt} \overleftarrow{h}_0^{-1},$$

$$\vec{a}_i = \frac{\vec{F}_i}{m_i} - \vec{v}_i v_\xi - 2 \overleftarrow{v}_{g_0} \vec{v}_i - \left(2 + \frac{1}{N} \right) \vec{v}_i v_\epsilon,$$

$$G_\xi = \frac{1}{Q} \left\{ \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^2 + W v_\epsilon^2 + W_{g_0} \text{Tr} [\overleftarrow{v}_{g_0} \overleftarrow{v}_{g_0}^t] - (3N + 9) k_B T \right\},$$

$$F_\epsilon = \frac{1}{W} \underbrace{\left\{ \left(1 + \frac{1}{N} \right) \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^2 + \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \vec{F}_i - 3V P_{\text{ext}} \right\}}_{\equiv A} - v_\epsilon v_\xi,$$

$$\overleftarrow{a}_{g_0} = \frac{\overleftarrow{F}_{g_0}}{W_{g_0}} + \overleftarrow{v}_{g_0}^2 - \overleftarrow{v}_{g_0} v_\xi, \quad (\text{A.9})$$

$$\overleftarrow{F}_{g_0} = V \left(\overleftarrow{P}_{\text{int}} - \overleftarrow{I} P_{\text{ext}} \right) - \frac{V}{3} \text{Tr} \left[\overleftarrow{P}_{\text{int}} - \overleftarrow{I} P_{\text{ext}} \right] \overleftarrow{I}.$$

Die Iteration der Geschwindigkeiten beginnt mit den Gleichungen A.6 und A.7:

$$\begin{aligned}
v_\xi^0(t+\Delta t) &= v_\xi(t) + [G_\xi(t) + G_\xi(t)] \frac{\Delta t}{2}, \\
v_\epsilon^0(t+\Delta t) &= \underbrace{v_\epsilon(t) + [A(t) - v_\epsilon(t)v_\xi(t)] \frac{\Delta t}{2}}_{\equiv f(t)} + A(t) \frac{\Delta t}{2} - v_\epsilon^0(t+\Delta t)v_\xi^0(t+\Delta t) \frac{\Delta t}{2} \\
\implies v_\epsilon^0(t+\Delta t) &= \left(1 + v_\xi^0(t+\Delta t) \frac{\Delta t}{2}\right)^{-1} \cdot \left(f(t) + A(t) \frac{\Delta t}{2}\right).
\end{aligned}$$

Wie man an den Gleichungen A.8 und A.9 sieht, liegt die gesuchte Geschwindigkeit $\overleftarrow{v}_{g_0}(t+\Delta t)$ in der impliziten Bestimmungsgleichung quadratisch vor. Dieses Problem wird in [83] nicht erwähnt. Um es zu lösen, wurde eine zusätzliche Iteration eingeschoben. Mit der Abkürzung

$$\overleftarrow{v}_{g_0,z} \equiv \left\{ \overleftarrow{v}_{g_0}(t) + \overleftarrow{a}_{g_0}(t) \frac{\Delta t}{2} \right\} \overleftarrow{h}_0(t) \overleftarrow{h}_0^{-1}(t+\Delta t)$$

folgt aus den Gleichungen A.8 und A.9:

$$\overleftarrow{v}_{g_0}(t+\Delta t) \left(\overleftarrow{I} - \overleftarrow{v}_{g_0}(t+\Delta t) \frac{\Delta t}{2} + v_\xi(t+\Delta t) \frac{\Delta t}{2} \right) = \underbrace{\overleftarrow{v}_{g_0,z} + \frac{\overleftarrow{F}_{g_0}(t+\Delta t) \frac{\Delta t}{2}}{W}}_{\equiv g}.$$

Damit kann nun iterativ die Geschwindigkeit erhalten werden:

$$\begin{aligned}
\overleftarrow{v}_{g_0}^{0,j}(t+\Delta t) &= g \cdot \left(\overleftarrow{I} + \frac{\Delta t}{2} \left\{ \overleftarrow{I} v_\xi^0(t+\Delta t) - \overleftarrow{v}_{g_0}^{0,(j-1)}(t+\Delta t) \right\} \right)^{-1} \\
&\xrightarrow{j \rightarrow \infty} \overleftarrow{v}_{g_0}^0(t+\Delta t)
\end{aligned}$$

mit dem Startwert $\overleftarrow{v}_{g_0}^{0,0}(t+\Delta t) = \overleftarrow{v}_{g_0}(t)$. Diese Iteration liefert bereits nach 5–10 Schritten zufriedenstellend genaue Ergebnisse.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass das exakte Lösen einer quadratischen Matrixgleichung im Allgemeinen ein komplexes algebraisches Problem darstellt. Mit dem hier durchgeführten Verfahren wird eine spezielle Lösung erhalten. Dabei handelt es sich aber vermutlich um jene Lösung, die am nächsten am Startwert der Iteration liegt. Bei der Simulation ändern sich von einem zum nächsten Zeitschritt die Werte der Größen nur sehr wenig, so dass man davon ausgehen kann, mit der Geschwindigkeit zum Zeitpunkt t einen zuverlässigen Startwert zur Bestimmung der „richtigen“ Geschwindigkeit zum Zeitpunkt $t+\Delta t$ zur Verfügung zu haben. Die Konstanz der Erhaltungsgröße in der Simulation (siehe Abb. 3.2) ist ein Indiz dafür, dass diese Überlegungen und das Vorgehen korrekt sind.

Mit dem Geschwindigkeitszwischenschritt

$$\vec{v}_{i,z} \equiv e^{\epsilon(t+\Delta t) - \epsilon(t)} \overleftarrow{h}_0(t+\Delta t) \overleftarrow{h}_0^{-1}(t) \left\{ \vec{v}_i(t) + \vec{a}_i(t) \frac{\Delta t}{2} \right\}$$

folgt für die Teilchengeschwindigkeiten zum Zeitpunkt $t + \Delta t$:

$$\vec{v}_i^0(t+\Delta t) = \left(\left[1 + \frac{\Delta t}{2} \left\{ v_\xi^0(t+\Delta t) + \left(2 + \frac{1}{N} \right) v_\epsilon^0(t+\Delta t) \right\} \right] \overleftrightarrow{I} + \Delta t \overleftrightarrow{v}_{g_0}^0(t+\Delta t) \right)^{-1} \cdot \dots \cdot \left(\vec{v}_{i,z} + \frac{\vec{F}_i(t+\Delta t) \Delta t}{m_i} \right).$$

Aus den so erhaltenen Geschwindigkeiten können nun die Größen $G_\xi^0(t+\Delta t)$, $F_\epsilon^0(t+\Delta t)$ und $\overleftrightarrow{F}_{g_0}^0(t+\Delta t)$ berechnet und damit die ersten iterierten Größen (Z^1) bestimmt werden.

Die Matrix \overleftrightarrow{h}_0 beschreibt die anisotropen, volumenerhaltenden Boxdeformationen (siehe Kap. 3.3). Demnach ist es notwendig, dass die Determinante von \overleftrightarrow{h}_0 während der Simulation konstant gleich 1 ist. Dies wird in dem MD-Programm mit einem *Shake/Rattle*-Algorithmus sichergestellt, wie er in [83] zu finden ist. Dort wird auch erwähnt, dass es durch asymmetrische Drucktensoren während der Simulation zu Rotationen der Simulationsbox kommen kann. Da diese die Auswertung sehr kompliziert machen, sollten sie eliminiert werden, zum Beispiel durch eine Symmetrisierung $\tilde{P}_{\alpha\beta} = (P_{\alpha\beta} - P_{\beta\alpha})/2$ nach jedem Zeitschritt. Durch die Verwendung von \tilde{P} wird die Dynamik des Systems nicht weiter verändert.

A.2 Parameter des EAM-Potentials für Fe und Ni

Im Folgenden sind die Parameter, die in den Ausdrücken des EAM-Potentials in Kap. 4.4 vorkommen, für die Materialien Fe und Ni angegeben. Sie stammen zu einem Teil aus einer Anpassung an Festkörpereigenschaften [14] (Tabellen A.1 und A.2), und zum anderen Teil aus einer numerischen Berechnung der Wellenfunktionen der Valenzelektronen nach der Roothaan-Hartree-Fock-Methode [121] (Tab. A.3).

Tabelle A.1: Stützstellen, Werte und Randbedingungen der Einbettungsfunktionen $F(\rho)$ und der effektiven Ladungsfunktionen $Z(r)$ für Fe und Ni. F ist in Ry, ρ in Einheiten der Gleichgewichtsdichte ρ_0 (Fe: $\rho_0 = 2,776 \cdot 10^{-3} a_B^{-3}$, Ni: $\rho_0 = 4,187 \cdot 10^{-3} a_B^{-3}$), Z in Elementarladungen und r in Einheiten der Gleichgewichtsgitterkonstante ($a_{Fe} = 5,42 a_B$, $a_{Ni} = 6,65 a_B$) angegeben.²

ρ/ρ_0	F_{Fe}	F''_{Fe}	F_{Ni}	F''_{Ni}	r/a_{Fe}	Z_{Fe}	Z'_{Fe}	r/a_{Ni}	Z_{Ni}	Z'_{Ni}
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	26,0	0,0	0,0	28,0	0,0
0,5	-0,2823		-0,2695		0,70	1,4403		0,60	0,9874	
1,0	-0,4276		-0,3961		0,87	0,2452		0,71	0,1596	
2,0	-0,3030		-0,2654		0,94	0,1491		0,85	0,0	0,0
2,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,00	0,0734				
					1,20	0,0	0,0			

Für Dichten ρ/ρ_0 oberhalb von 2,3 wird F mit der Steigung an dieser Stelle linear fortgesetzt.

Tabelle A.2: Mittlere Anzahlen an Valenzelektronen in den Orbitalen $3d$ und $4s$ und deren Summen N , sowie Abscheideradien r_c (in a_B) der Elektronendichten.

	N^{3d}	N^{4s}	N	r_c
Fe	7,43	0,57	8	8,332
Ni	9,15	0,85	10	8,777

Tabelle A.3: Parameter der Wellenfunktionen Ψ der Valenzelektronen. ζ ist in a_B^{-1} angegeben.

i	Eisen			Nickel		
	n_i	ζ_i	C_i	n_i	ζ_i	C_i
$4s$						
1	1	27,03350	-0,00392	1	29,03620	-0,00389
2	1	19,01040	-0,03027	1	20,35850	-0,02991
3	2	13,51700	-0,02829	2	14,50890	-0,03189
4	2	10,13050	0,15090	2	11,04660	0,15289
5	3	5,21660	-0,21377	3	5,79629	-0,20048
6	3	3,47616	-0,05096	3	3,87206	-0,05423
7	4	1,92517	0,50156	4	2,07712	0,49292
8	4	1,07742	0,60709	4	1,13888	0,61875
$3d$						
1	3	6,06828	0,40379	3	6,70551	0,42120
2	3	2,61836	0,71984	3	2,87381	0,70658

A.3 Kraftberechnung

Für ein Potential der Form

$$U = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad \text{mit} \quad \rho_i = \sum_{j \neq i} \psi_{ij}(r_{ij}) \quad (\text{A.10})$$

²Statt der sonst in dieser Arbeit verwendeten Einheiten eV und Å sind die Energien und Abstände entsprechend der Originalpublikationen in Rydberg ($1 \text{ Ry} \approx 13,606 \text{ eV}$) und Bohrschen Radien ($1 a_B \approx 0,529 \text{ Å}$) angegeben, um Rundungsfehler beim Umrechnen zu vermeiden.

ergibt sich die Kraft \vec{F}_k auf das Teilchen k zu:

$$\vec{F}_k = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_k} = -\sum_i \frac{\partial F_i}{\partial \rho_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial \vec{r}_k} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \vec{r}_k}. \quad (\text{A.11})$$

Mit

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial \vec{r}_k} = \sum_{j \neq i} \frac{\partial \psi_{ij}}{\partial r_{ij}} \frac{\partial r_{ij}}{\partial \vec{r}_k} \quad \text{und} \quad \frac{\partial r_{ij}}{\partial \vec{r}_k} = \frac{\partial}{\partial \vec{r}_k} |\vec{r}_i - \vec{r}_j| = \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{r_{ij}} (\delta_{ik} - \delta_{jk})$$

kann Gl. A.11 weiter umgeformt werden:

$$\begin{aligned} \vec{F}_k &= -\sum_i \sum_{j \neq i} \left[\frac{\partial F_i}{\partial \rho_i} \frac{\partial \psi_{ij}}{\partial r_{ij}} + \frac{1}{2} \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial r_{ij}} \right] \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{r_{ij}} (\delta_{ik} - \delta_{jk}) \\ &\stackrel{(*)}{=} -\sum_{j \neq k} \left(\frac{\partial F_k}{\partial \rho_k} \frac{\partial \psi_{kj}}{\partial r_{kj}} + \frac{1}{2} \frac{\partial \phi_{kj}}{\partial r_{kj}} \right) \frac{\vec{r}_k - \vec{r}_j}{r_{kj}} + \sum_{i \neq k} \left(\frac{\partial F_i}{\partial \rho_i} \frac{\partial \psi_{ik}}{\partial r_{ik}} + \frac{1}{2} \frac{\partial \phi_{ik}}{\partial r_{ik}} \right) \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_k}{r_{ik}} \\ &\stackrel{(**)}{=} \sum_{i \neq k} \left(\frac{\partial F_k}{\partial \rho_k} \frac{\partial \psi_{ki}}{\partial r_{ik}} + \frac{\partial F_i}{\partial \rho_i} \frac{\partial \psi_{ik}}{\partial r_{ik}} + \frac{\partial \phi_{ik}}{\partial r_{ik}} \right) \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_k}{r_{ik}}. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Dabei ist im Schritt (*) die Summe über i in den Summanden $i = k$ und die restliche Summe $i \neq k$ aufgeteilt worden. In (**) wird der Summationsindex j in k umbenannt, und die Symmetrie von ϕ und r in den Indizes ($\phi_{ik} = \phi_{ki}$) ausgenutzt. Diese gilt jedoch im Allgemeinen nicht für die Funktion ψ , da es sich hierbei zum Beispiel im Fall des EAM-Potentials je nach Indexreihenfolge um die atomare Elektronendichte eines Atoms der Sorte i (ψ_{ki}) oder um die eines Atoms der Sorte k (ψ_{ik}) handelt.

A.4 EAM-Potential mit festem Untergrund

Um den Einfluss externer Oberflächenfelder auf die strukturellen Eigenschaften von Fe-Nanopartikeln („System“) zu untersuchen (siehe Kap. 6.2.1), wurden diese auf einen Untergrund aus ortsfesten Atomen gesetzt. Diese sollten die Atome des Systems beeinflussen, aber selbst nicht von jenen beeinflusst werden. Eine Möglichkeit, solche fixierten Teilchen in einer MD-Simulation zu berücksichtigen, besteht darin, deren Geschwindigkeiten und Beschleunigungen nach jedem Zeitschritt auf Null zu setzen. Da man dadurch aber künstlich in die Simulation eingreift, indem man den Teilchen Energie entzieht, ist die Erhaltungsgröße des Ensembles nicht mehr konstant. In dieser Arbeit wurde deswegen eine alternative Methode verwendet, bei der dieses Problem nicht auftritt. Dazu wurde das EAM-Potential der N Atome des Systems (Gl. 4.29) einfach um N_p Untergrundatome erweitert:

$$\begin{aligned} U &= \sum_{i=1}^N F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^{N_p} \phi_{il}(r_{il}), \\ \rho_i &= \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \rho_j^{\text{at}}(r_{ij}) + \sum_{l=1}^{N_p} \rho_l^{\text{at}}(r_{il}). \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

Für die Kraft, die auf das Atom k des Systems ausgeübt wird, gilt dann:

$$\vec{F}_k = \vec{F}_k^S + \sum_{l=1}^{N_p} \left(\frac{\partial F_k}{\partial \rho_k} \frac{\partial \rho_l^{\text{at}}}{\partial r_{kl}} + \frac{\partial \phi_{kl}}{\partial r_{kl}} \right) \frac{\vec{r}_l - \vec{r}_k}{r_{kl}}, \quad (\text{A.14})$$

wobei \vec{F}_k^S die Kraft durch die übrigen $N - 1$ Atome des Systems [Gl. A.12 mit $\psi_{ik}(r_{ik}) = \rho_k^{\text{at}}(r_{ik})$] bezeichnet, und der zusätzliche Term von den Atomen des Untergrunds herührt. Durch diese Behandlung entspricht der Einfluss des Untergrunds auf die Atome des Systems dem eines externen Potentials.

A.5 Dynamische Matrix

Die Phononendispersionsrelation $\omega_s(\vec{q})$ eines atomaren Wechselwirkungspotentials $U(\{\vec{r}_{nk}\})$ kann über die Berechnung der s Eigenwerte der dynamischen Matrix $\mathcal{D}(\vec{q})$ bestimmt werden. Der Wellenvektor \vec{q} nimmt dabei N diskrete Werte innerhalb der 1. Brillouin-Zone an, wobei N die Anzahl der Elementarzellen des Gitters ist. Im Folgenden wird der sich zeitlich verändernden Ortsvektor $\vec{r}_{nk}(t)$ eines Atoms als Summe aus der Gleichgewichtsposition \vec{r}_{nk}^0 und einer kleinen Auslenkung $\vec{u}_{nk}(t)$ beschrieben, wobei der Index n für die Gitterzelle und k für das Basisatom steht. Über die „harmonische Näherung“, bei der $U(\{\vec{r}_{nk}\})$ bis zur 2. Ordnung in den $\vec{u}_{nk}(t)$ entwickelt wird, und die Anwendung des Bloch-Theorems gelangt man zu einem gekoppelten Gleichungssystem für die wellenvektorabhängigen Amplituden $\bar{u}_k^\alpha(\vec{q})$ der kollektiven Schwingungsmoden des Kristalls [110]:

$$\omega^2 \bar{u}_k^\alpha(\vec{q}) = \sum_{k'\beta} \mathcal{D}_{kk'}^{\alpha\beta}(\vec{q}) \bar{u}_{k'}^\beta(\vec{q}) \quad (\text{A.15})$$

mit den kartesischen Komponenten α und β , und der dynamischen Matrix

$$\mathcal{D}_{kk'}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \sum_n \Phi_{kk'}^{\alpha\beta}[n] \exp\{i\vec{q} \cdot (\vec{r}_{nk'}^0 - \vec{r}_{0k}^0)\}. \quad (\text{A.16})$$

Dabei ist M_k die Masse des k -ten Basisatoms und $\Phi_{kk'}^{\alpha\beta}[n]$ die „Kraftkonstante“:

$$\Phi_{kk'}^{\alpha\beta}[n] = \frac{\partial^2 U}{\partial r_{0k}^\alpha \partial r_{nk'}^\beta}. \quad (\text{A.17})$$

Die Kraft, die das k -te Basisatom der Ursprungszelle in α -Richtung erfährt, wenn das k' -te Basisatom der Zelle n in β -Richtung ausgelenkt wird, ist proportional zur Auslenkung $u_{nk'}^\beta$ mit der Proportionalitätskonstante $\Phi_{kk'}^{\alpha\beta}[n]$. Bei periodischen Randbedingungen ist die Ursprungszelle ($n = 0$) beliebig wählbar. Ein ausgelenktes Atom übt auf sich selbst keine Rückstellkraft aus. Der Summand mit $n = 0$ in Gl. A.16 kann demnach im Fall $k' = k$ nicht direkt aus Gl. A.17 bestimmt werden. Lenkt man alle Atome des Kristalls um denselben Vektor, z. B. $\vec{u} = (u_x, 0, 0)$ aus, so entspricht das einer Translation des

Systems, und es wirken keine Kräfte auf das k -te Atom der Ursprungszelle in α -Richtung:

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{nk'} \Phi_{kk'}^{\alpha x} [n] u_x = \Phi_{kk}^{\alpha x} [0] u_x + \sum_{(nk') \neq (0k)} \Phi_{kk'}^{\alpha x} [n] u_x \\ \Rightarrow \Phi_{kk}^{\alpha \beta} [0] &= - \sum_{(nk') \neq (0k)} \Phi_{kk'}^{\alpha \beta} [n] \quad \text{für } \beta \in \{x, y, z\}, \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

da die Richtung der Auslenkung \vec{u} beliebig gewählt werden kann. [110, 161]

Für ein Potential der Form

$$U = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad \text{mit } \rho_i = \sum_{j \neq i} \psi_{ij}(r_{ij}) \quad (\text{A.19})$$

können die Kraftkonstanten im allgemeinen Fall aus Gl. A.17 berechnet werden [162]:

$$\begin{aligned} \Phi_{kk'}^{\alpha \beta} [n] &= - \left\{ \left[\psi''(r) - \frac{\psi'(r)}{r} \right] \frac{r^\alpha r^\beta}{r^2} \underbrace{+}_1 \delta_{\alpha \beta} \frac{\psi'(r)}{r} \right\} \cdot (F'(\rho_k) + F'(\rho_{k'})) \\ &- F''(\rho_k) \psi'(r) \frac{r^\beta}{r} \sum_m \sum_l K_{kl}^{0m} \psi'(r_{0k,ml}) \frac{r_{0k,ml}^\alpha}{r_{0k,ml}} \\ &+ F''(\rho_{k'}) \psi'(r) \frac{r^\alpha}{r} \sum_m \sum_l K_{k'l}^{nm} \psi'(r_{nk',ml}) \frac{r_{nk',ml}^\beta}{r_{nk',ml}} \\ &+ \sum_m \sum_l K_{kl}^{0m} K_{k'l}^{nm} F''(\rho_l) \psi'(r_{0k,ml}) \psi'(r_{nk',ml}) \frac{r_{0k,ml}^\alpha r_{nk',ml}^\beta}{r_{0k,ml} r_{nk',ml}} \\ &- \left[\phi''(r) - \frac{\phi'(r)}{r} \right] \frac{r^\alpha r^\beta}{r^2} - \delta_{\alpha \beta} \frac{\phi'(r)}{r}. \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Dabei ist r ohne Indizes eine Abkürzung für $r_{0k,nk'}$, den Betrag des Differenzvektors $\vec{r}_{0k,nk'} = \vec{r}_{0k} - \vec{r}_{nk'}$, und r^α dessen α -te Komponente. Die Summen über m gehen über alle Gitterzellen, die über l über alle Basisatome. Desweiteren gilt:

$$K_{kl}^{0m} = 1 - \delta_{0m} \delta_{kl},$$

wodurch in den Summationen berücksichtigt wird, dass der Summand mit dem Indexpaar $(ml) = (0k)$ nicht addiert wird. Im Vergleich mit Gl. A.19 sind zudem die Indizes an den Funktionen F , ϕ und ψ weggelassen worden, da sie mit denen der Argumente identisch sind. Schließlich sei erwähnt, dass alle auftretenden Ortsvektoren in Gl. A.20 diejenigen einer Grundzustandsstruktur sind.

Damit lässt sich nun für beliebige \vec{q} -Werte die dynamische Matrix nach Gl. A.16 berechnen. Im Fall $k = k'$ muss Gl. A.18 berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{kk}^{\alpha \beta}(\vec{q}) &= \frac{1}{M_k} \Phi_{kk}^{\alpha \beta} [0] + \frac{1}{M_k} \sum_{n \neq 0} \Phi_{kk}^{\alpha \beta} [n] \exp \{ i\vec{q} \cdot (\vec{r}_{nk}^0 - \vec{r}_{0k}^0) \} =: \frac{1}{M_k} \Phi_{kk}^{\alpha \beta} [0] + \left[\mathcal{D}_{kk}^{\alpha \beta}(\vec{q}) \right]_- \\ &= -\frac{1}{M_k} \left(\sum_{l \neq k} \Phi_{kl}^{\alpha \beta} [0] + \sum_{n \neq 0} \sum_l \Phi_{kl}^{\alpha \beta} [n] \right) + \left[\mathcal{D}_{kk}^{\alpha \beta}(\vec{q}) \right]_- . \end{aligned}$$

¹Vorsicht! An dieser Stelle ist in [162] ein Vorzeichenfehler.

Für drei Raumdimensionen und r Basisatome ($r = 2$ für eine B2-Struktur) ist $\mathcal{D}_{kk'}^{\alpha\beta}(\vec{q})$ eine $3r \times 3r$ -Matrix. Nach Gl. A.15 sind deren $3r$ Eigenwerte die Quadrate der zu \vec{q} gehörenden Schwingungsfrequenzen $\omega_s(\vec{q})$ des Systems, die den drei akustischen und $3r - 3$ optischen Phononen zugeordnet werden können.

B Veröffentlichungen

Im Rahmen der Erstellung dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen entstanden:

Von Gutachtern referierte Zeitschriftenartikel:

- Daniel Mutter und Peter Nielaba,
Simulation of structural phase transitions in NiTi,
Physical Review B **82**, 224201 (2010).
arXiv:1011.4279v1
- Daniel Mutter und Peter Nielaba,
Simulation of the thermally induced austenitic phase transition in NiTi nanoparticles,
The European Physical Journal B **84**, 109 (2011).
arXiv:1110.2344v1
- Daniel Mutter und Peter Nielaba,
Simulation of the shape memory effect in a NiTi nano model system,
Journal of Alloys and Compounds, in press (2012).
arXiv:1202.1078v1

Buchbeitrag:

- Daniel Mutter, Christine Schieback, Jörg Neder, Florian Bürzle, Kerstin Franzrahe, Annette Geng, Peter Nielaba, 2010.
Numerical Studies of Structures and Phases in (Nano-) Systems in Reduced Geometry.
In: IAS Series Volume 3: NIC Symposium 2010 (Eds. G. Münster, D. Wolf, M. Kremer), Forschungszentrum Jülich, Seite 21.

Literaturverzeichnis

- [1] W. L. Fink und E. D. Campbell. Influence of heat treatment and carbon content on the structure of pure iron-carbon alloys. *Trans. Am. Soc. Steel Treat.*, 9:717, 1926.
- [2] Christopher Sanborn, Karl F. Ludwig, Michael C. Rogers und Mark Sutton. Direct measurement of microstructural avalanches during the martensitic transition of cobalt using coherent x-ray scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 107:015702, 2011.
- [3] R. K. Bollinger, B. D. White, J. J. Neumeier, H. R. Z. Sandim, Y. Suzuki, C. A. M. dos Santos, R. Avci, A. Migliori und J. B. Betts. Observation of a martensitic structural distortion in V, Nb, and Ta. *Phys. Rev. Lett.*, 107:075503, 2011.
- [4] Zenji Nishiyama. *Martensitic Transformation*. Academic Press, 1978.
- [5] Kaushik Bhattacharya. *Microstructure of Martensite*. Oxford University Press, 2003.
- [6] K. Otsuka und C. M. Wayman, Editoren. *Shape Memory Materials*. Cambridge University Press, 1998.
- [7] Dimitris C. Lagoudas, Editor. *Shape Memory Alloys: Modeling and Engineering Applications*.
Vorlage der reproduzierten Grafik: Copyright (2010) bei dem Verlag *Springer*.
Verwendung mit freundlicher Genehmigung des Verlags. Springer US, 2010.
- [8] M. S. Wechsler, D. S. Lieberman und T. A. Read. On the theory of the formation of martensite. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, 197:1503, 1953.
- [9] K. Bhattacharya, S. Conti, G. Zanzotto und J. Zimmer. Crystal symmetry and the reversibility of martensitic transformations. *Nature*, 428:55, 2004.
Vorlage der reproduzierten Grafik: Copyright (2004) bei dem Verlag *Macmillan Publishers Ltd*.
Verwendung mit freundlicher Genehmigung des Verlags.
- [10] N. Hatcher, O. Yu. Kontsevoi und A. J. Freeman. Role of elastic and shear stabilities in the martensitic transformation path of NiTi. *Phys. Rev. B*, 80:144203, 2009.
- [11] Hua Li, Maki Tokii und Makoto Matsumoto. Compton profiles and nesting of Fermi surfaces for B2-TiNi and B2-TiPd. *J. Phys. Condens. Matter*, 24:015501, 2012.

- [12] P. A. Goddard, J. Singleton, R. D. McDonald, N. Harrison, J. C. Lashley, H. Harima und M.-T. Suzuki. Catastrophic Fermi surface reconstruction in the shape-memory alloy AuZn. *Phys. Rev. Lett.*, 94:116401, 2005.
- [13] Daan Frenkel und Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2001.
- [14] R. Meyer und P. Entel. Martensite-austenite transition and phonon dispersion curves of Fe_{1-x}Ni_x studied by molecular-dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, 57:5140, 1998.
- [15] Ralf Joachim Meyer. *Computersimulationen martensitischer Phasenübergänge in Eisen-Nickel- und Nickel-Aluminium-Legierungen*. Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität - Gesamthochschule Duisburg, 1998.
- [16] Cemal Engin und Herbert M. Urbassek. Molecular-dynamics investigation of the fcc -> bcc phase transformation in Fe. *Comput. Mater. Sci.*, 41:297, 2008.
- [17] Min Jiang, Katsunari Oikawa und Tamio Ikeshoji. Molecular-dynamics simulations of martensitic transformation of cobalt. *Metall. Mater. Trans. A*, 36A:2307, 2005.
- [18] Graeme J. Ackland, A. P. Jones und R. Noble-Eddy. Molecular dynamics simulations of the martensitic phase transition process. *Mater. Sci. Eng., A*, 481-482:11, 2008.
- [19] P. Entel, R. Meyer, K. Kadau, H. C. Herper und E. Hoffmann. Martensitic transformations: First-principles calculations combined with molecular-dynamics simulations. *Eur. Phys. J. B*, 5:379, 1998.
- [20] H. Ishida, S. Motoyama, K. Mae und Y. Hiwatari. Molecular dynamics simulation of martensitic transformations in NiAl alloy using the modified embedded atom method. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 72:2539, 2003.
- [21] G. P. Purja Pun und Y. Mishin. Molecular dynamics simulation of the martensitic phase transformation in NiAl alloys. *J. Phys. Condens. Matter*, 22:395403, 2010.
- [22] M. Grujicic und P. Dang. Atomic-scale analysis of martensitic transformation in titanium alloyed with vanadium. Part II: molecular dynamics simulations. *Mat. Sci. Eng. A*, 205:153, 1996.
- [23] P. Dang und M. Grujicic. An atomistic simulation study of the effect of crystal defects on the martensitic transformation in Ti-V bcc alloys. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 4:123, 1996.
- [24] T. Uehara, C. Asai und N. Ohno. Molecular dynamics simulation of shape memory behaviour using a multi-grain model. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 17:035011, 2009.
- [25] T. Waitz, K. Tsuchiya, T. Antretter und F. D. Fischer. Phase transformations of nanocrystalline martensitic materials. *MRS BULLETIN*, 34:814, 2009.

-
- [26] Yongqing Fu und Christopher Shearwood. Characterization of nanocrystalline TiNi powder. *Scr. Mater.*, 50:319, 2004.
- [27] T. Waitz, D. Spisak, J. Hafner und H. P. Karnthaler. Size-dependent martensitic transformation path causing atomic-scale twinning of nanocrystalline NiTi shape memory alloys. *Europhys. Lett.*, 71:98, 2005.
- [28] T. Waitz, W. Pranger, T. Antretter, F. D. Fischer und H. P. Karnthaler. Competing accommodation mechanisms of the martensite in nanocrystalline NiTi shape memory alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, 481:479, 2008.
- [29] T. Waitz, T. Antretter, F. D. Fischer und H. D. Karnthaler. Size effects on martensitic phase transformations in nanocrystalline NiTi shape memory alloys. *Mater. Sci. Technol.*, 24:934, 2008.
- [30] D. Wan und K. Komvopoulos. Thickness effect on thermally induced phase transformations in sputtered titanium-nickel shape-memory films. *J. Mater. Res.*, 20:1606, 2005.
- [31] Y. Q. Fu, Sam Zhang, M. J. Wu, W. M. Huang, H. J. Du, J. K. Luo, A. J. Flewitt, und W. I. Milne. On the lower thickness boundary of sputtered TiNi films for shape memory application. *Thin Solid Films*, 515:80, 2006.
- [32] Kedarnath Kolluri, M. Rauf Gungor und Dimitrios Maroudas. Molecular dynamics simulations of martensitic fcc-to-hcp phase transformations in strained ultrathin metallic films. *Phys. Rev. B*, 78:195408, 2008.
- [33] Harold S. Park. Stress-induced martensitic phase transformation in intermetallic nickel aluminum nanowires. *Nano Lett.*, 6:958, 2006.
- [34] Luis Sandoval und Herbert M. Urbassek. Finite-size effects in Fe-nanowire solid-solid phase transitions: A molecular dynamics approach. *Nano Lett.*, 9:2290, 2009.
- [35] K. Kadau, M. Gruner, P. Entel und M. Kreth. Modeling structural and magnetic phase transitions in iron-nickel nanoparticles. *Phase Transitions*, 76:355, 2003.
- [36] Michael Grünwald und Christoph Dellago. Nucleation and growth in structural transformations of nanocrystals. *Nano Lett.*, 9:2099, 2009.
- [37] Kaushik Bhattacharya und Richard D. James. The material is the machine. *Science*, 307:53, 2005.
- [38] Richard H. Wolf und Arthur H. Heuer. TiNi (shape memory) films on silicon for MEMS applications. *J. Microelectromech. Syst.*, 4:206, 1995.
- [39] Peter Krulevitch, Abraham P. Lee, Philip B. Ramsey, James C. Trevino, Julie Hamilton und M. Allen Northrup. Thin film shape memory alloy microactuators. *J. Microelectromech. Syst.*, 5:270, 1996.

- [40] Blythe G. Clark, Daniel S. Gianola, Oliver Kraft und Carl P. Frick. Size independent shape memory behavior of nickel-titanium. *Adv. Eng. Mater.*, 12:808, 2010.
- [41] Jose San Juan, Maria L. No und Christopher A. Schuh. Nanoscale shape-memory alloys for ultrahigh mechanical damping. *Nat. Nanotechnol.*, 4:415, 2009.
- [42] Sonderforschungsbereich 767: Controlled nanosystems: Interaction and interfacing to the macroscale
<http://www.sfb767.uni-konstanz.de/home/> (abgerufen am 25.04.2012).
- [43] Mike Finnis. *Interatomic forces in condensed matter*. Oxford University Press, 2004.
- [44] W. S. Lai und B. X. Liu. Lattice stability of some Ni-Ti alloy phases versus their chemical composition and disordering. *J. Phys. Condens. Matter*, 12:L53, 2000.
- [45] Kai Kadau. *Molekulardynamik-Simulationen von strukturellen Phasenumwandlungen in Festkörpern, Nanopartikeln und ultradünnen Filmen*. Dissertation, Gerhard-Mercator-Universität - Gesamthochschule Duisburg, 2001.
- [46] Erhard Hornbogen und Hans Warlimont. *Metallkunde*. Springer, 1995.
- [47] J. S. Bowles und J. K. MacKenzie. The crystallography of martensite transformations 1. *Acta Metall.*, 2:129, 1954.
- [48] C. M. Wayman. *Introduction to the crystallography of martensitic transformations*. Collier-Macmillan, 1964.
- [49] H. C. Tong und C. M. Wayman. Characteristic temperatures and other properties of thermoelastic martensites. *Acta Metall.*, 22:887, 1974.
- [50] J. C. Lashley, S. M. Shapiro, B. L. Winn, C. P. Opeil, M. E. Manley, A. Alatas, W. Ratcliff, T. Park, R. A. Fisher, B. Mihaila, P. Riseborough, E. K. H. Salje und J. L. Smith. Observation of a continuous phase transition in a shape-memory alloy. *Phys. Rev. Lett.*, 101:135703, 2008.
- [51] Xiaodong Yang, Peter S. Riseborough, J. L. Smith, S. M. Shapiro und J. C. Lashley. On the role of electronic polarization in continuous structural transitions. *Phys. Status Solidi B*, 247:580, 2010.
- [52] R. G. Hennig, T. J. Lenosky, D. R. Trinkle, S. P. Rudin und J. W. Wilkins. Classical potential describes martensitic phase transformations between the alpha, beta, and omega titanium phases. *Phys. Rev. B*, 78:054121, 2008.
- [53] A. Heiming, W. Petry, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H. R. Schober und G. Vogl. Phonon dispersion of the bcc phase of group-IV metals. II. bcc zirconium, a model case of dynamical precursors of martensitic transitions. *Phys. Rev. B*, 43:10948, 1991.

-
- [54] Luis Sandoval, Herbert M. Urbassek und Peter Entel. The Bain versus Nishiyama-Wassermann path in the martensitic transformation of Fe. *New J. Phys.*, 11:103027, 2009.
- [55] Masao Izumiya, Masayuki Tsuchiya und Yunoshin Imai. Effect of cooling rate on A3 transformation temperatures of iron and iron-nickel binary alloys. *Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ.*, 22:93, 1970.
- [56] Jeremy Langner und J. R. Cahoon. Increase in the alpha to gamma transformation temperature of pure iron upon very rapid heating. *Metall. Mater. Trans. A*, 41A:1276, 2010.
- [57] San-Ichiro Mizushima und Isao Ichishima. In: *Essays in structural chemistry*. Editor: A. J. Downs, Kapitel 9, Seite 227. Plenum Press, New York, 1971.
- [58] G. B. Olson und M. Cohen. Thermoelastic behavior in martensitic transformations. *Scr. Metall.*, 9:1247, 1975.
- [59] J.L. Ericksen. Some phase transitions in crystals. *Arch. Ration. Mech. Anal.*, 73:99, 1980.
- [60] Mario Pitteri und G. Zanzotto. *Continuum Models for Phase Transitions and Twinning in Crystals*. Chapman & Hall/CRC, 2003.
- [61] Daniel Mutter und Peter Nielaba. Simulation of structural phase transitions in NiTi. *Phys. Rev. B*, 82:224201, 2010.
Gezeigte Grafiken: Copyright (2010) bei der *American Physical Society*.
Nachdruck mit freundlicher Genehmigung des Verlags.
- [62] Strukturbericht designation
<http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/struk/index.html> (abgerufen am 27.04.2012).
- [63] Xiangyang Huang, Graeme J. Ackland und Karin M. Rabe. Crystal structures and shape-memory behaviour of NiTi. *Nature Mater.*, 2:307, 2003.
- [64] K. Otsuka und X. Ren. Martensitic transformations in nonferrous shape memory alloys. *Mat. Sci. Eng. A*, 273-275:89, 1999.
- [65] Xiangyang Huang, Claudia Bungaro, Vitaliy Godlevsky und Karin M. Rabe. Lattice instabilities of cubic NiTi from first principles. *Phys. Rev. B*, 65:014108, 2001.
- [66] Petros Souvatzis, Dominik Legut, Olle Eriksson und Mikhail I. Katsnelson. Ab initio study of interacting lattice vibrations and stabilization of the beta phase in Ni-Ti shape-memory alloy. *Phys. Rev. B*, 81:092201, 2010.
- [67] J. Friedel. Stability of body centered cubic phase in metals at high-temperatures. *J. Phys.*, 35:L59, 1974.

- [68] Y.-Y. Ye, Y. Chen, K.-M. Ho, B. N. Harmon und P.-A. Lindgard. Phonon-phonon coupling and the stability of the high-temperature bcc phase of Zr. *Phys. Rev. Lett.*, 58:1769, 1987.
- [69] R. J. Gooding und J. A. Krumhansl. Theory of the bcc-to-9R structural phase transformation of Li. *Phys. Rev. B*, 38:1695, 1988.
- [70] N. Hatcher, O. Yu. Kontsevoi und A. J. Freeman. Martensitic transformation path of NiTi. *Phys. Rev. B*, 79:020202(R), 2009.
- [71] T. Saburi und S. Nenno. Reversible shape memory in Cu-Zn-Ga. *Scr. Metall.*, 8:1363, 1974.
- [72] T. A. Schroeder und C. M. Wayman. 2-way shape memory effect and other training phenomena in Cu-Zn single-crystals. *Scr. Metall.*, 11:225, 1977.
- [73] L. C. Chang und T. A. Read. Plastic deformation and diffusionless phase changes in metals - the gold-cadmium beta-phase. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, 191:47, 1951.
- [74] Furukawa Techno Material Co., Ltd.,
<http://www.furukawa-ftm.com/english/nt-e/appli/car.htm>
(abgerufen am 08.12.2011).
- [75] W. J. Buehler, J. V. Gilfrich und R. C. Wiley. Effect of low-temperature phase changes on mechanical properties of alloys near composition TiNi. *J. Appl. Phys.*, 34:1475, 1963.
- [76] William C. Swope, Hans C. Andersen, Peter H. Berens und Kent 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. *J. Chem. Phys.*, 76:637, 1982.
- [77] Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81:511, 1984.
- [78] Shuichi Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.*, 52:255, 1984.
- [79] William G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31:1695, 1985.
- [80] Hans C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, 72:2384, 1980.
- [81] M. Parrinello und A. Rahman. Crystal structures and pair potentials: A molecular-dynamics study. *Phys. Rev. Lett.*, 45:1196, 1980.
- [82] M. Parrinello und A. Rahman. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.*, 52:7182, 1981.

- [83] Glenn J. Martyna, Douglas J. Tobias und Michael L. Klein. Constant pressure molecular dynamics algorithms. *J. Chem. Phys.*, 101:4177, 1994.
- [84] M. P. Allen und D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1989.
- [85] Simone Melchionna, Giovanni Ciccotti und Brad Lee Holian. Hoover NPT dynamics for systems varying in shape and size. *Mol. Phys.*, 78:533, 1993.
- [86] Daan Frenkel und Anthony J. C. Ladd. New Monte Carlo method to compute the free energy of arbitrary solids. Application to the fcc and hcp phases of hard spheres. *J. Chem. Phys.*, 81:3188, 1984.
- [87] Cemal Engin, Luis Sandoval und Herbert M. Urbassek. Characterization of Fe potentials with respect to the stability of the bcc and fcc phase. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 16:035005, 2008.
- [88] J. Mei und J. W. Davenport. Free-energy calculations and the melting point of Al. *Phys. Rev. B*, 46:21, 1992.
- [89] E. Ogando Arregui, M. Caro und A. Caro. Numerical evaluation of the exact phase diagram of an empirical Hamiltonian: Embedded atom model for the Au-Ni system. *Phys. Rev. B*, 66:054201, 2002.
- [90] J. E. Lennard-Jones. On the forces between atoms and ions. *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 109:584, 1925.
- [91] Harald Ibach und Hans Lüth. *Festkörperphysik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002.
Gezeigte Grafik: Copyright (2002) bei dem Verlag *Springer*.
Nachdruck mit freundlicher Genehmigung des Verlags.
- [92] Stephen P. Walch und W. A. Goddard III. Theoretical studies of the bonding of sulfur to models of the (100) surface of nickel. *Surf. Sci.*, 72:645, 1978.
Gezeigte Grafik: Copyright (1978) bei dem Verlag *Elsevier*.
Nachdruck mit freundlicher Genehmigung des Verlags.
- [93] M. W. Finnis und J. E. Sinclair. A simple empirical n-body potential for transition metals. *Philos. Mag. A*, 50:45, 1984.
- [94] A. P. Sutton, M. W. Finnis, D. G. Pettifor und Y. Ohta. The tight-binding bond model. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 21:35, 1988.
- [95] F. Ducastelle. In: *Computer Simulation in Materials Science: Interatomic Potentials, Simulation Techniques and Applications (International Studies in Human Rights)*. Editoren: V. Pontikis und M. Meyer, Kapitel: Tight-Binding Potentials, Seite 233. Springer Netherlands, 1991.
- [96] Fabrizio Cleri und Vittorio Rosato. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, 48:22, 1993.

- [97] P. Hohenberg und W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [98] W. Kohn und L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [99] Markus E. Gruner und Peter Entel. Competition between ordering, twinning, and segregation in binary magnetic 3d-5d nanoparticles: A supercomputing perspective. *Int. J. Quantum Chem.*, 112:277, 2012.
- [100] J. Callaway und C. S. Wang. Self-consistent calculation of energy bands in ferromagnetic nickel. *Phys. Rev. B*, 7:1096, 1973.
Gezeigte Grafik: Copyright (1973) bei der *American Physical Society*.
Nachdruck mit freundlicher Genehmigung des Verlags.
- [101] Walter A. Harrison. *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond*. Dover Publ Inc, 1989.
- [102] Safa O. Kasap und Peter Capper, Editoren. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer Verlag GmbH, 2007.
Gezeigte Grafik: Copyright (2007) bei dem Verlag *Springer*.
Nachdruck mit freundlicher Genehmigung des Verlags.
- [103] J. C. Slater und G. F. Koster. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, 94:1498, 1954.
- [104] Max Born und Joseph. E. Mayer. Zur Gittertheorie der Ionenkristalle. *Z. Phys. A*, 75:1, 1932.
- [105] D. Farkas, D. Roqueta, A. Vilette und K. Ternes. Atomistic simulations in ternary Ni-Ti-Al alloys. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 4:359, 1996.
- [106] Tomohiro Sato, Ken-ichi Saitoh und Noboru Shinke. Molecular dynamics study on microscopic mechanism for phase transformation of Ni-Ti alloy. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 14:S39, 2006.
- [107] M. I. Baskes, J. S. Nelson und A. F. Wright. Semiempirical modified embedded-atom potentials for silicon and germanium. *Phys. Rev. B*, 40:6085, 1989.
- [108] S. D. Prokoshkin, A. V. Korotitskiy, V. Brailovski, S. Turenne, I. Y. Khmelevskaya und I. B. Trubitsyna. On the lattice parameters of phases in binary Ti-Ni shape memory alloys. *Acta Mater.*, 52:4479, 2004.
- [109] P. Sittner, P. Lukás, D. Neov, V. Novák und D. M. Toebebens. In situ neutron diffraction studies of martensitic transformations in NiTi. *J. Phys. IV*, 112:709, 2003.
- [110] Ulrich Rößler. *Solid State Theory. An Introduction*. Springer, Berlin, 2004.

- [111] K. Parlinski und M. Parlinska-Wojtan. Lattice dynamics of NiTi austenite, martensite, and R phase. *Phys. Rev. B*, 66:064307, 2002.
Gezeigte Grafik: Copyright (2002) bei der *American Physical Society*.
Nachdruck mit freundlicher Genehmigung des Verlags und des Autors.
- [112] Christoph Hertle. *Gitterschwingungen in Nano-Formgedächtnismaterialien*. Bachelorarbeit, Universität Konstanz, 2010.
- [113] A. Pasturel, C. Colinet, D. N. Manh, A. T. Paxton und M. van Schilfgaarde. Electronic structure and phase stability study in the Ni-Ti system. *Phys. Rev. B*, 52:15176, 1995.
- [114] G. Bihlmayer, R. Eibler und A. Neckel. Elastic properties of B2-NiTi and B2-PdTi. *Phys. Rev. B*, 50:13113, 1994.
- [115] Wei Xu und James B. Adams. Fourth moment approximation to tight binding: application to bcc transition metals. *Surf. Sci.*, 301:371, 1994.
- [116] Murray S. Daw und M. I. Baskes. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 50:1285, 1983.
- [117] Murray S. Daw und M. I. Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Phys. Rev. B*, 29:6443, 1984.
- [118] Murray S. Daw, Stephen M. Foiles und Michael I. Baskes. The embedded-atom method: a review of theory and applications. *Mater. Sci. Rep.*, 9:251, 1993.
- [119] S. M. Foiles, M. I. Baskes und M. S. Daw. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Phys. Rev. B*, 33:7983, 1986.
- [120] R. A. Johnson und D. J. Oh. Analytic embedded atom method model for bcc metals. *J. Mater. Res.*, 4:1195, 1989.
- [121] Enrico Clementi und Carla Roetti. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions. *At. Data Nucl. Data Tables*, 14:177, 1974.
- [122] <http://www.ctcms.nist.gov/potentials/> (abgerufen am 14.05.2012).
- [123] <https://sites.google.com/a/gmu.edu/eam-potential-database/> (abgerufen am 14.05.2012).
- [124] Paul J. Steinhardt, David R. Nelson und Marco Ronchetti. Bond-orientational order in liquids and glasses. *Phys. Rev. B*, 28:784, 1983.
- [125] B. I. Halperin und David R. Nelson. Theory of two-dimensional melting. *Phys. Rev. Lett.*, 41:121, 1978.

- [126] Jochen Hoffmann. *Monte-Carlo- und Pfad-Integral-Monte-Carlo-Simulationen zu Strukturen und Phasenübergängen in Nano-Porenkondensaten*. Dissertation, Universität Konstanz, 2002.
- [127] Daniel Mutter und Peter Nielaba. Simulation of the shape memory effect in a NiTi nano model system. *J. Alloys. Compd.*, in press, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.01.095> (abgerufen am 29.04.2012)
Gezeigte Grafiken: Copyright (2012) bei dem Verlag *Elsevier*.
Nachdruck mit freundlicher Genehmigung des Verlags.
- [128] Daniel Mutter und Peter Nielaba. Simulation of the thermally induced austenitic phase transition in NiTi nanoparticles. *Eur. Phys. J. B*, 84:109, 2011.
Gezeigte Grafiken: Copyright (2011) bei *The European Physical Journal (EPJ)*.
Nachdruck mit freundlicher Genehmigung des Verlags.
- [129] Persistence of Vision Raytracer (POV-Ray)
<http://www.povray.org/> (abgerufen am 28.04.2012).
- [130] P. Entel, R. Meyer und K. Kadau. Molecular dynamics simulations of martensitic transitions. *Philos. Mag. B*, 80:183, 2000.
- [131] Luis Sandoval, Herbert M. Urbassek und Peter Entel. Solid-solid phase transitions and phonon softening in an embedded-atom method model for iron. *Phys. Rev. B*, 80:214108, 2009.
- [132] K. Kadau und P. Entel. Atomistic investigations of the thermodynamical stability and martensitic nucleation of Fe₈₀Ni₂₀ nanoparticles. *Phase Transitions*, 75:59, 2002.
- [133] M. Acet, T. Schneider und E. F. Wassermann. Magnetic aspects of martensitic transformations in FeNi alloys. *J. Phys. Colloques*, 5:C2–105, 1995.
- [134] Sheng-Nian Luo, Thomas J. Ahrens, Tahir Cagin, Alejandro Strachan, William A. Goddard III und Damian C. Swift. Maximum superheating and undercooling: Systematics, molecular dynamics simulations and dynamic experiments. *Phys. Rev. B*, 68:134206, 2003.
- [135] Sheng-Nian Luo und Thomas J. Ahrens. Superheating systematics of crystalline solids. *Appl. Phys. Lett.*, 82:1836, 2003.
- [136] J. Frenzel, E. P. George, A. Dlouhy, Ch. Somsen, M. F.-X. Wagner und G. Eggeler. Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys. *Acta Mater.*, 58:3444, 2010.
- [137] J. E. Hanlon, S. R. Butler und R. J. Wasilewski. Effect of martensitic transformation on electrical and magnetic properties of NiTi. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 239:1323, 1967.

- [138] R. J. Wasilewski, S. R. Butler, J. E. Hanlon und D. Worden. Homogeneity range and martensitic transformation in TiNi. *Metall. Trans.*, 2:229, 1971.
- [139] T. Saburi, T. Tatsumi und S. Nenno. Effects of heat-treatment on mechanical-behavior of Ti-Ni alloys. *J. Phys. Colloques*, 43:C4–261, 1982.
- [140] Jafar Khalil-Allafi und Behnam Amin-Ahmadi. The effect of chemical composition on enthalpy and entropy changes of martensitic transformations in binary NiTi shape memory alloys. *J. Alloys Compd.*, 487:363, 2009.
- [141] K. Otsuka, T. Sawamura und K. Shimizu. Crystal structure and internal defects of equiatomic TiNi martensite. *Phys. Status Solidi A*, 5:457, 1971.
- [142] W. Tang, B. Sundman, R. Sandström und C. Qiu. New modelling of the B2 phase and its associated martensitic transformation in the Ti-Ni system. *Acta Mater.*, 47:3457, 1999.
- [143] J. M. Lu, Q. M. Hu, L. Wang, Y. J. Li, D. S. Xu und R. Yang. Point defects and their interaction in TiNi from first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 75:094108, 2007.
- [144] Q. Meng, N. Zhou, Y. Rong, S. Chen, T. Y. Hsu und Z. Xu. Size effect on the Fe nanocrystalline phase transformation. *Acta Mater.*, 50:4563, 2002.
- [145] M. J. Mayo, A. Suresh und W. D. Porter. Thermodynamics for nanosystems: Grain and particle-size dependent phase diagrams. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 5:100, 2003.
- [146] Yonghua Rong, Qingping Meng, Yulong Zhang und T. Y. Hsu (Xu Zuyao). Phase stability and its intrinsic conditions in nanocrystalline materials. *Mat. Sci. Eng. A*, 438:414, 2006.
- [147] Chunsheng Wen, Baoxu Huang, Zi Chen und Yonghua Rong. Martensite and its reverse transformation in nanocrystalline bulk Co. *Mat. Sci. Eng. A*, 438-440:420, 2006.
- [148] P. Pawlow. Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers. *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschafts.*, 65:1,545, 1909.
- [149] S. Miyazaki, K. Otsuka und C. M. Wayman. The shape memory mechanism associated with the martensitic transformation in Ti-Ni alloys-II. variant coalescence and shape recovery. *Acta Metall.*, 37:1885, 1989.
- [150] Harold S. Park, Ken Gall und Jonathan A. Zimmermann. Shape memory and pseudoelasticity in metal nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 95:255504, 2005.
- [151] Wuwei Liang und Min Zhou. Atomistic simulations reveal shape memory of fcc metal nanowires. *Phys. Rev. B*, 73:115409, 2006.
- [152] <http://cpmd.org/the-code> (abgerufen am 26.04.2012).

- [153] F. Ercolessi und J. B. Adams. Interatomic potentials from first-principles calculations: the force-matching method. *Europhys. Lett.*, 26:583, 1994.
- [154] Peter Brommer und Franz Gähler. Potfit: effective potentials from ab initio data. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, 15:295, 2007.
- [155] Kristian Scholz. Simulation elastischer Eigenschaften von Nanobrücken. Diplomarbeit, Universität Konstanz, 2011.
- [156] Martin Vögele. Computersimulation von Nanobrücken aus binären Legierungen. Bachelorarbeit, Universität Konstanz, 2011.
- [157] M. Schmotz, P. Bookjans, E. Scheer und P. Leiderer. Optical temperature measurements on thin freestanding silicon membranes. *Rev. Sci. Instrum.*, 81:114903, 2010.
- [158] A. Bruchhausen, R. Gebs, F. Hudert, D. Issenmann, G. Klatt, A. Bartels, O. Schecker, R. Waitz, A. Erbe, E. Scheer, J.-R. Huntzinger, A. Mlayah und T. Dekorsy. Subharmonic resonant optical excitation of confined acoustic modes in a free-standing semiconductor membrane at GHz frequencies with a high-repetition-rate femtosecond laser. *Phys. Rev. Lett.*, 106:077401, 2011.
- [159] M. Hettich, A. Bruchhausen, S. Riedel, T. Geldhauser, S. Verleger, D. Issenmann, O. Ristow, R. Chauhan, J. Dual, A. Erbe, E. Scheer, P. Leiderer und T. Dekorsy. Modification of vibrational damping times in thin gold films by self-assembled molecular layers. *Appl. Phys. Lett.*, 98:261908, 2011.
- [160] J. Van Humbeeck. Damping capacity of thermoelastic martensite in shape memory alloys. *J. Alloys Compd.*, 355:58, 2003.
- [161] Peter Brüesch. *Phonons: Theory and Experiments I. Lattice Dynamics and Models of Interatomic Forces*. Springer-Verlag GmbH, 1982.
- [162] J. H. Li, X. D. Dai, S. H. Liang, K. P. Tai, Y. Kong und B. X. Liu. Interatomic potentials of the binary transition metal systems and some applications in materials physics. *Phys. Rep.*, 455:1, 2008.

Danke...

...möchte ich allen sagen, die mich während der Zeit meiner Promotion auf unterschiedliche Art und Weise unterstützt und zu einem erfolgreichen Gelingen beigetragen haben.

Als erstes sei hier mein Betreuer Prof. Peter Nielaba genannt, der mir die Möglichkeit verschafft hat, ein interessantes Projekt im neu entstandenen Sonderforschungsbereich 767 zu bearbeiten. Er stand mir stets als Ansprechpartner zur Verfügung, ließ mir aber gleichzeitig viel Freiraum zur eigenständigen Forschung.

Danken möchte ich auch Prof. Paul Leiderer, der sich bereit erklärt hat, ein Gutachten zu meiner Dissertation zu schreiben.

Allen Mitgliedern des Lehrstuhls Nielaba sei gedankt für eine freundschaftliche und hilfsbereite Atmosphäre. Hier möchte ich auch unseren Computeradministrator Stefan Gerlach erwähnen, der bei Computerproblemen immer sofort eine Lösung parat hat.

Schließlich bedanke ich mich bei meinem familiären Umfeld für die moralische Unterstützung.