Computer simulation of interacting nano Au wires at low temperature.

vorgelegt von

David Symhoven

an der

Universität Konstanz



Fachbereich Physik Lehrstuhl für Statistical and Computational Physics

Gutachter:

PROF.DR.PETER NIELABA

Konstanz, August 2014

E R K L Ä R U N G :

Ich versichere hiermit, dass ich die anliegende Bachelor-/Masterarbeit mit dem Thema:

selbständig verfasst und keine anderen Hilfsmittel und Quellen als die angegebenen benutzt habe.

Die Stellen, die anderen Werken (einschließlich des Internets und anderer elektronischer Text- und Datensammlungen) dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, habe ich in jedem einzelnen Fall durch Angabe der Quelle bzw. der Sekundärliteratur als Entlehnung kenntlich gemacht.

Weiterhin versichere ich hiermit, dass die o.g. Arbeit noch nicht anderweitig als Abschlussarbeit einer Bachelor- bzw. Masterprüfung eingereicht wurde. Mir ist ferner bekannt, dass ich bis zum Abschluss des Prüfungsverfahrens die Materialien verfügbar zu halten habe, welche die eigenständige Abfassung der Arbeit belegen können.

Die Arbeit wird nach Abschluss des Prüfungsverfahrens der Bibliothek der Universität Konstanz übergeben und katalogisiert. Damit ist sie durch Einsicht und Ausleihe öffentlich zugänglich. Die erfassten beschreibenden Daten wie z. B. Autor, Titel usw. stehen öffentlich zur Verfügung und können durch Dritte (z. B. Suchmaschinenanbieter oder Datenbankbetreiber) weiterverwendet werden.

Als Urheber/in der anliegenden Arbeit stimme ich diesem Verfahren zu / nicht zu*).

Eine aktuelle Immatrikulationsbescheinigung habe ich beigefügt.

(Unterschrift)

(Ort, Datum)

*) Nichtzutreffendes bitte streichen

Abstract:

In dieser Arbeit wird mit Hilfe der freien Software LAMMPS die strukturelle Stabilität von sowohl einem, als auch von zwei Nano - Au - Drähten in verschiedenen Konfigurationen bei einer Temperatur von T = 0.25 K untersucht. Die Drähte werden dabei zwischen zwei Au - Wänden mit fcc - Gitterstruktur eingespannt.

Es wird gezeigt, dass der Draht innerhalb einer hypothetisch fortgesetzten fcc - Einheitszelle der Wand, mit Ausnahme von vier Punkten, stabil ist. Gleiches Verhalten zeigt sich bei pyramidenförmiger Wandgeoemtrie.

Zwei Drähte, mit jeweils 30 Atomen Länge in einem Abstand von 5.3 Å fallen in 1% der Fälle innerhalb einer Laufzeit von 50 ps zusammen. Unter den gleichen Voraussetzungen fallen bei einer Drahtlänge von jeweils 795 Atomen die Drähte in 99% der Fälle zusammen.

Symbole und Konstanten

Plank'sches Wirkungsquantum Plank'sches Wirkungsquantum Boltzmann - Konstante Avogadro - Konstante Permitivität des Vakuums atomare Masseneinheit Elektronenvolt	h \hbar k_B N_A ϵ_0 u eV	$\begin{array}{c} 6.62606957(29) \cdot 10^{-34} \text{ J s} \\ 1.054571726(47) \cdot 10^{-34} \text{ J s} \\ 1.3806488(13) \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \\ 6.02214129(27) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \\ 8.85418781762 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1} \\ 1.660538921(73) \cdot 10^{-27} \text{ kg} \\ 1.602176565(35) \cdot 10^{-19} \text{ J} \end{array}$
1 Angström 1 Nanosekunde 1 Pikosekunde 1 Femtosekunde	Å ns ps fs	10^{-10} m 10^{-9} s 10^{-12} s 10^{-15} s
Ort Geschwindigkeit Beschleunigung Impuls Kraft Masse Energie Temperatur Druck Entropie Potential chemisches Potential Zeit diskretisierte Zeit Frequenz Gesamtteilchenanzahl Anzahl der Freiheitsgerade	$ec{r}$ $ec{v}$ $ec{a}$ $ec{p}$ $ec{F}$ m E T p S V μ t Δt ω N f	
Nabla - Operator	∇	$\left(\frac{\partial}{\partial r_1},\ldots,\frac{\partial}{\partial r_n}\right)$
Laplace - Operator	Δ	$\sum_{i=1}^{n} rac{\partial^2}{\partial r_i^2}$
Hamilton - Operator	${\cal H}$	${\cal H}=-{\hbar^2\over 2m}\Delta+V(ec r)$
Lagrange - Funktion	\mathcal{L}	$\mathcal{L} = T - V$

Inhaltsverzeichnis

1	Einl	leitung	2			
2	The	eoretische Grundlagen	3			
	2.1	Molekulardynamik	3			
	2.2	Potentiale	4			
		2.2.1 Coulomb - Potential	5			
		2.2.2 Lennard - Jones - Potential	5			
		2.2.3 EAM	6			
	2.3	Ensembles	6			
	2.4	Thermostate	7			
		2.4.1 Reskalierung	8			
		2.4.2 Andersen - Thermostat	8			
		2.4.3 Nosé - Hoover - Thermostat	8			
	2.5	Newton-Mechanik	9			
	2.6	Numerik	10			
		2.6.1 Verlet-Methode	10			
3	Erge	ebnisse	12			
	3.1	Vorbereitungen	12			
	3.2	Untersuchung eines einzelnen Au-Drahtes	13			
		3.2.1 Startposition (313)	16			
		3.2.2 Startposition (111)	17			
		3.2.3 Startposition (113)	19			
		3.2.4 Startposition (411)	20			
		3.2.5 Verschiedene Drahtlängen bei verringerten interatomaren Abständen .	22			
	3.3	Veränderte Wandgeometrie	24			
		3.3.1 Startposition (135)	25			
		3.3.2 Startposition (335)	26			
	3.4	Wechselwirkung zweier Au-Drähte	27			
4	Zusa	usammenfassung und Ausblick 31				
Lit	teratı	urverzeichnis	34			
Δr	nhano	σ	36			
,	A 1	o inn	36			
	A 2	input coords lmp	38			
	A 3	newcoords m	39			
	A 4	interatomarer Abstand m	42			
	A 5	statistic m	-±2 ΔΔ			
	11.0		11			

1 Einleitung

Die Bedeutung von Computersimulationen hat in den letzten Jahren - nicht zuletzt aufgrund der immens steigenden Rechenleistung - enorm an Bedeutung gewonnen. Simulationen bieten, neben dem Experiment und der Theorie, eine weitere Möglichkeit Systeme in den mathematischen Wissenschaften zu untersuchen. Die Vorteile liegen dabei auf der Hand. Simulationen sind leicht reproduzierbar, kostengünstig und ungefährlich. Extremsituationen, die im Labor nur schwer bis gar nicht herzustellen sind, lassen sich problemlos am Computer simulieren.

Die Molekulardynamik (MD) ist eine Methode, mit der Systeme auf molekularer bzw. atomarer Ebene simuliert werden können. Konkret bedeutet dies, dass für jedes Atom die Newton-Bewegungsgleichung (siehe Kapitel 2.5) gelöst werden muss. Aufgrund der Tatsache, dass sich in einem mol eines Stoffes ungefähr $6 \cdot 10^{23}$ Teilchen bewegen, sind die Größe und die Zeitskalen, in der solche atomaren Vielteilchensysteme untersucht werden können, begrenzt. Die Anwendungsgebiete der MD erstrecken sich über die Analyse von Proteinen in der Biologie und Medizin, über das Verhalten verschiedener Stoffe an Grenzflächen in den Materialwissenschaften, bis hin zu physikalischen Untersuchungen, wie z.B. der strukturellen Stabilität von Nano - Gold (Au) - Drähten, womit sich diese Arbeit beschäftigt.

Nano - Gold - Drähte sind seit geraumer Zeit Gegenstand aktueller Spitzenforschung.^{[16],[19],[21]} Besonderes Interesse gilt dabei den optischen und elektrischen Eigenschaften, als auch der strukturellen Stabilität. Durch die aktuellen Forschungen erhofft man sich in Zukunft z.B. Speichermedien und Prozessoren revolutionieren zu können.

In Kapitel 2 werden wir uns mit den nötigen Grundlagen befassen. Es wird die klassische MD vorgestellt, welche Potentiale genutzt werden und welche Thermostate Anwendung finden. Abschließend wird gezeigt, welche numerischen Methoden benutzt werden, um die Bewegungsgleichungen der Atome zu lösen.

In Kapitel 3 werden die Ergebnisse vorgestellt. Bei einer Temperatur von T = 0.25 K wurde sowohl ein Nano - Au - Draht unterschiedlicher Längen in verschiedenen Konfigurationen, als auch zwei parallele Drähte auf strukturelle Stabilität überprüft.

Neben der Zusammenfassung wird in Kapitel 4 ein Ausblick auf weitere mögliche Untersuchungen gegeben.

Im Anhang befinden sich sowohl Konfigurationsdateien, als auch alle geschriebenen Programme.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Molekulardynamik

Die MD befasst sich mit der Betrachtung klassischer Vielteilchensysteme von Atomen und Molekülen. Erste Simulationen wurden bereits 1957 von ALDER bzw. 1959 von WAINWRIGHT^{[3], [4]} an einem System harter Kugeln durchgeführt.

Grundsätzlich geht es um die Lösung der klassischen Bewegungsgleichungen. Dazu wird ein Potential benötigt, das die Wechselwirkung zwischen den betrachteten Teilchen möglichst exakt beschreibt. Der einfachste Fall sind Paar - Wechselwirkungen, die z.B. durch das COU-LOMB - oder das LENNARD - JONES - Potential beschrieben werden. Viele Potentiale, unter anderem auch die eben beiden erwähnten, haben eine unendliche Reichweite. Ab einer gewissen kritischen Reichweite (engl.: cutoff distance) $r_c \in \mathbb{R}$ wird das Potential V jedoch soweit abgefallen sein, dass es sinnvoll erscheint (um Rechenaufwand zu ersparen) das Potential dort abzuschneiden und auf Null zu setzen. D.h. $\forall r \geq r_c : V(r) = 0$. In der Regel sind die Potentiale aber weitaus komplexer. Erschwerend kommt hinzu, dass schon bei Dreikörperproblemen die analytische Lösbarkeit der Bewegungsgleichungen nicht mehr gewährleistet ist. Dann ist man auf Algorithmen angewiesen, die für diskrete Zeitschritte Δt die Bewegungsgleichungen der Teilchen lösen, worauf später in Kapitel 2.6 näher eingegangen wird.

Von großem Interesse sind meist thermodynamische Größen. Diese werden durch Zeitmittelung von statistischen Observablen $O(\vec{r}, \vec{p})$ berechnet. Ist die Simulationszeit t_S diskretisiert, dann ist das Zeitmittel des i-ten Teilchens definiert über:

$$\langle O(\vec{r}, \vec{p}) \rangle_{t_S} := \frac{1}{t_S} \sum_{t=0}^{t=t_S} O(\vec{r_i}(t), \vec{p_i}(t)).$$
 (2.1)

So lässt sich beispielsweise die mittlere kinetische Energie \bar{E} eines N - Teilchensystems über

$$\bar{E}_{kin} = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \frac{\bar{p}_i^2}{2m_i} \right\rangle_{t_S} \tag{2.2}$$

berechnen. Abhängig vom zu untersuchenden System und den zu berechnenden Größen arbeitet man in sogenannten "Ensembles", welche in Kapitel 2.3 näher erläutert werden.

Das Simulationsvolumen V wird in der Regel auch vorgegeben. Meist wählt man eine Box mit $V = L_x \cdot L_y \cdot L_z$. Ist das Simulationsgebiet gewählt, muss man sich über Randbedingungen Gedanken machen. Eine Möglichkeit besteht darin, die Boxwände als "unendlich" hohes Potential zu definieren, sodass Teilchen dort abgestoßen werden. Eine andere Möglichkeit besteht in der Definition von periodischen Randbedingungen. Dabei wird das Simulationsgebiet in jede Raumrichtung periodisch fortgesetzt. Teilchen, die auf einer Seite das Gebiet verlassen, treten auf der gegenüberliegenden Seite wieder in das Gebiet ein. Abbildung 2.1(a) soll dies veranschaulichen. Um den Rechenaufwand möglichst minimal zu halten, wurden sogenannte Nachbarschaftslisten eingeführt. In Nachbarschaftslisten wird festgelegt, welche Atome sich zu einem Zeitpunkt in einem gewissen Radius $r_l \in \mathbb{R}$ mit $r_l > r_c$ vom betrachteten Atom befinden.

Vorteil der MD ist, dass zu jedem Zeitschritt Δt Orte und Impulse berechnet werden. Somit ist die Trajektorie eines einzelnen Teilchens bekannt. Nachteil hingegen ist, dass die Güte der



Abbildung 2.1: (a) periodische Randbedingung. Fortsetzung des Simulationsgebietes in alle Raumrichtungen. (b) Atom 2,3,4,5,6 sind in der Nachbarschaftsliste von Atom 1. Atom 7 nicht. In Wechselwirkung mit Atom 1 treten nur Atom 2,3,4.^[5]

Simulation stark von der Güte der modellierten Potentiale abhängt.

Je nach Einsatzgebiet gibt es unterschiedliche Software, die bereits diverse Ensembles und Potentiale implementiert haben. In dieser Arbeit wurde die freie Software LAMMPS ^[1] verwendet.

Zusammenfassend halten wir die grundlegenden Schritte einer MD - Simulation fest:

1. Modellierung

Definition der Potentiale, Festlegung der Teilchenzahlen - und Arten, sowie die Vorgabe des Simulationsgebietes inklusive Randbedingungen. Ebenso muss ein geeignetes Ensemble gewählt werden.

2. Initialisierung

Definition der Startpositionen - und Impulse jedes Teilchens.

3. Simulation

numerische Lösung der Newton - Bewegungsgleichung für jedes Teilchen.

4. Auswertung

Berechnung der gewünschten thermodynamischen Größen über Zeitmittelung von statistischen Observablen.

2.2 Potentiale

Wie bereits erwähnt, spielen Potentiale in der MD eine zentrale Rolle. In diesem Abschnitt wird deshalb kurz auf verschiedene Potentiale eingegangen. Allgemein setzt sich ein Potential aus einem externen Anteil, der im feldfreien Raum verschwindet und Wechselwirkungstermen zwischen den Atomen zusammen. Meistens misst man den Paarwechselwirkungen besonderes Interesse bei, da die Wechselwirkungen zwischen drei oder mehr Körpern zwar existieren, aber in der Regel sehr schwach sind. Auf eine detaillierte Beschreibung von Potentialen und deren Modellierung sei auf^[14] verwiesen.

2.2.1 Coulomb - Potential

Das wohl bekannteste und einfachste Potential ist das **Coulomb - Potential** einer Punktladung Q am Ort \vec{r} :

$$V_C(|\vec{r}|) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{|\vec{r}|}.$$
(2.3)

Ist die Ladung nicht in einem Punkt konzentriert, lässt sich das Coulomb - Potential allgemeiner über eine ortsabhängige Ladungsdichte ρ ausdrücken. Das Potential am Ort \vec{r} ergibt sich dann zu:

$$V_C(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\rho(\vec{r} - \vec{r}')}{|(\vec{r} - \vec{r}')|} \, \mathrm{d}^3 r'.$$
(2.4)

Potential und potentielle Energie sind über Kopplungskonstanten miteinander verknüpft. Im Gravitationspotential ist diese z.B. die Masse m. Im Falle eines elektrischen Feldes ist die Kopplungskonstante eine Probeladung q. Es gilt hier also:

$$E_{pot} = q \cdot V_C(\vec{r}). \tag{2.5}$$

2.2.2 Lennard - Jones - Potential

Ein weiteres wichtiges Potential zur Beschreibung von Paarwechselwirkungen ist das Lennard - Jones - Potential. Bei großen Abständen zwischen zwei Atomen dominieren die anziehenden Kräfte, z.B. aufgrund von Van - der - Waals - Wechselwirkungen (Dipol - Dipol -Wechselwirkungen). Für kleine Abstände hingegen dominieren die stark abstoßenden Kräfte. Aufgrund des Pauli - Prinzips müssen beispielsweise Elektronen, bei einem Überlapp voll besetzter Atomschalen, auf höhere Energieniveaus ausweichen, was zu energetisch ungünstigen Zuständen führt.

Für den anziehenden Teil gilt nach:^[13]

$$V_L(|\vec{r}|) \propto \frac{1}{|\vec{r}|^p}.$$
(2.6)

Der repulsive Anteil wird mit

$$V_L(|\vec{r}|) \propto \frac{1}{|\vec{r}|^q} \tag{2.7}$$

modelliert. Dabei sind die Exponenten zunächst willkürlich, jedoch muss p < q gelten. Aus phänomenologischen Gründen wählt man meist p = 6 und q = 12. Das Lennard - Jones - Potential ergibt sich dann zu:

$$V_L(|\vec{r}|) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{|\vec{r}|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|\vec{r}|} \right)^6 \right].$$
(2.8)

 ϵ skaliert die Energie und σ gibt den Nulldurchgang an. Abbildung 2.2 zeigt den Verlauf für verschiedene Werte der Parameter.



Abbildung 2.2: Lennard - Jones - Potential für verschiedene Parameter.^[14]

2.2.3 EAM

In dieser Arbeit wird die sogenannte **Embedded - Atom - Method** (EAM) nach FINNIS und SINCLAIR^[9] genutzt. Angelehnt an die Dichtefunktionaltheorie wird hierbei ausgenutzt, dass sich die Energie eines Systems als Funktional der Elektronendichte auffassen lässt. Entscheidend dabei ist, dass nicht nur Paarwechselwirkungen, sondern auch der Einfluss der Atome innerhalb der cutoff distance berücksichtigt werden. DAW und BASKES^[6] stellten diese Methode erstmals vor. Seien i und j Teilchenindizes und $r_{ij} := |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ der Abstand zwischen Atom i und j, dann ist die Energie des i -ten Atoms gegeben durch:^[2]

$$E_i = F_\alpha \left(\sum_{j \neq i} \rho_{\alpha\beta}(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}).$$
(2.9)

 F_{α} beschreibt dabei die "embedded energy", die von der Elektronendichte ρ abhängt. $\rho_{\alpha\beta}(r_{ij})$ ist der Beitrag des j - ten Atoms des Typs β zur Elektronendichteverteilung am Ort $\vec{r_i}$. D.h., dass unterschiedliche Atomsorten unterschiedliche Beiträge zur Gesamtelektronendichte am Ort $\vec{r_i}$ beitragen können, abhängig von der Atomsorte α am Ort $\vec{r_i}$.

Dabei werden die Beiträge aller umliegenden Atome innerhalb der cutoff distance (bis auf Selbstbeiträge), aufsummiert. ϕ ist das Paarwechselwirkungspotential zwischen den Atomsorten α und β .

Da die Simulationen nur mit einer Atomsorte durchgeführt werden, gilt immer $\alpha = \beta$.

Um die Potentiale in einer Simulation anwenden zu können, werden sowohl die empirisch bestimmten Werte der Funktionale, abhängig von den verwendeten Atomsorten, als auch die cutoff distance tabellarisch in einer Datei gespeichert, die dann von Simulationsprogrammen wie Lammps gelesen werden können. Die Auswertung der Funktionale mit Hilfe von Tabellen ist schnell und flexibel, aber nicht notwendig. Alternativ lassen sich die Funktionale auch durch Funktionen anfitten, deren Auswertung allerdings deutlich rechenaufwändiger ist.

2.3 Ensembles

Für die Simulation sind neben den Potentialen auch die bereits erwähnten Ensembles von großer Bedeutung. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Ensembles kurz vorgestellt.

Unter "Ensemble" versteht man das Kollektiv der relevanten systembeschreibenden Variablen. Ausgangspunkt zur Beschreibung eines Systems ist der 1.Hauptsatz der Thermodynamik:

$$dU(V, S, N) = -pdV + TdS + \mu dN, \qquad (2.10)$$

welcher die Änderung der inneren Energie U eines Systems in Abhängigkeit des Volumens V, der Entropie S und der Teilchenzahl N beschreibt, wobei μ ein chemisches Potential, p der Druck und T die Temperatur ist. Betrachtet man ein isoliertes (abgeschlossenes) System, d.h. kein Teilchenaustausch (dN = 0) und kein Energieaustausch (dU = 0), arbeitet man im mikrokanonische Ensemble. Die gewünschten Thermodynamischen Größen lassen sich direkt aus Gleichung (2.10) berechnen.

Für gewöhnlich ist man aber auch an einer Beschreibung des Systems unter anderen Abhängigkeiten interessiert. Ist man z.B. an der Temperatur - statt an der Entropieabhängigkeit eines Systems interessiert, liefert eine Legendre - Transformation¹ von U bzgl. S und T die gewünschte Darstellung. Das zugrundeliegende Potential, das dieses System beschreibt, ist die freie Energie F:

$$F(V,T,N) = U(V,S(T),N) - TS(T)$$

$$\stackrel{(2.10)}{\Longrightarrow} dF(V,T,N) = -pdV - SdT + \mu dN.$$
(2.11)

Ist die Teilchenzahl und das Volumen erhalten (dN = dV = 0), arbeitet man im kanonischen Ensemble, welches auch wir nutzen werden. Praktisch wird dies durch ein geschlossenes System in einem Wärmebad realisiert.

Analog erhält man nach einer weiteren Legendre - Transformation von F bzgl. V und p das kanonisch harmonische Ensemble mit der freien Enthalpie G. Damit lassen sich ebenfalls geschlossene Systeme im Wärmebad beschreiben. Im Gegensatz zum kanonische Ensemble wird hier das System nicht über das Volumen, sondern über den Druck p beschrieben. Ebenfalls wichtig ist das großkanonische Ensemble, welches man durch eine Legendre - Transformation von U bzgl. N und μ erhält. Das zugrundeliegende Potential ist das großkanonische Potential Ω und beschreibt offene Systeme ($dN \neq 0$) im Wärmebad.

2.4 Thermostate

Soll in einem Experiment die Temperatur konstant gehalten werden, koppelt man das System an ein Wärmebad. Dadurch wird ein Energieaustausch ermöglicht, der mit Hilfe eines Thermostats reguliert werden kann. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Thermostate und deren theoretische Umsetzung kurz vorgestellt. Auf eine detaillierte Ausführung sei $\operatorname{auf}^{[10]}$ verwiesen.

Die Temperatur ist über den Gleichverteilungssatz mit der kinetischen Energie über

$$\langle E_{kin} \rangle_N = \frac{f}{2} k_B T \tag{2.12}$$

¹Definition:

Sei $D \subset \mathbb{R}^n$ offen. Gegeben sei eine Funktion $f \in \mathcal{C}^1(D, \mathbb{R}^n)$. Sei $u(r_i) := \frac{\partial f(r_i)}{\partial r_i}$, dann ist g die **Legendre** - **Transformierte** von f bzgl. r_i und u, mit $g(r_1, r_2, \dots, u, \dots, r_n) = f(r_1, r_2, \dots, r_i(u), \dots, r_n) - ur_i(u)$.

verknüpft, wobei f die Anzahl der Freiheitsgerade bezeichnet. Mit Gleichung (2.2) ergibt sich dann für die momentane Temperatur

$$T(t) = \frac{2}{Nk_B f} \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i}.$$
(2.13)

Da wir an dem mittleren Beitrag eines Teilchens an der Temperatur zum Zeitpunkt t interessiert sind, findet hier die Mittelung über die Teilchenanzahl und nicht über die Zeit statt.

2.4.1 Reskalierung

Die einfachste Möglichkeit die momentane Temperatur T
 konstant auf der Systemtemperatur T $_{sys}$ zu halten besteht dar
in, eine Reskalierung der Geschwindigkeiten in jedem Zeitschritt gemäß

$$\vec{v}_i(t) \to \lambda \vec{v}_i(t)$$
 (2.14)

vorzunehmen. Dann gilt mit Gleichung (2.13):

$$T_{sys} = \frac{2}{k_B f} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} m_i (\lambda \ \vec{v}_i)^2$$
$$= \frac{2}{k_B f} \frac{\lambda^2}{2} \sum_{i=1}^{N} m_i \vec{v}_i^2$$
$$= \lambda^2 \ T(t).$$

Die Wahl $\lambda:=\sqrt{\frac{T_{sys}}{T(t)}}\in\mathbb{R}$ führt also zum gewünschten Ergebnis.

Problematisch ist jedoch, dass diese Art der Temperaturreglung nicht auf eine Maxwell - Boltzmann - Verteilung der Energien führt, die im kanonischen Ensemble benötigt wird. Außerdem ist diese radikale Temperaturanpassung unphysikalisch, da lokal kleine Temperaturfluktuationen durchaus erlaubt sein sollten.

2.4.2 Andersen - Thermostat

Eine weitaus bessere Variante stellt der Anderson - Thermostat dar, der nicht im Detail besprochen wird. Die Idee dabei ist, dass in bestimmten Zeitintervallen ein zufällig ausgewähltes Teilchen mit einer Geschwindigkeit aus der Maxwell - Boltzmann - Verteilung versehen wird, um dadurch die gewünschte gleichnamige Energieverteilung zu erhalten. Eine ausführliche Behandlung ist in^[10] zu finden.

2.4.3 Nosé - Hoover - Thermostat

Der **Nosé - Hoover - Thermostat**, nach S. NOSÉ^[15] und W.G.HOOVER,^[12] der für die Simulationen in dieser Arbeit genutzt wird, führt auf die gewünschte Boltzmann - Verteilung der Energien.

Die Grundidee ist, das System um einen zusätzlichen Freiheitsgrad zu erhöhen, in dem eine zeitabhängige Hilfsvariable s mit Hilfsmasse Q eingeführt wird, die die Ankopplung an ein Wärmebad beschreibt. Dadurch wird die Lagrange - Funktion \mathcal{L} eines N - Teilchensystems erweitert. Es gilt:^[10]

$$\mathcal{L}_{Nose} = \underbrace{\sum_{i=1}^{N} \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\vec{r}}_i^2 - V(\vec{r})}_{=\mathcal{L}(\vec{r}, \dot{\vec{r}})} + \underbrace{\frac{Q}{2} \dot{s}^2 - \frac{L}{\beta} \ln(s)}_{=\mathcal{L}(s, \dot{s})}, \qquad (2.15)$$

wobei L noch ein zu bestimmender Parameter ist. Die konjugierten Impulse ergeben sich direkt aus Gleichung (2.15) mit

$$\vec{p}_i \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\vec{r}}_i} = m_i s^2 \dot{\vec{r}}_i$$

$$p_s \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{s}} = Q \dot{s}.$$
(2.16)

Die Hamilton - Funktion \mathcal{H} des erweiterten N - Teilchensystems ergibt sich somit zu:

$$\mathcal{H}_{Nose} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i s^2} + V(\vec{r}) + \frac{p_s^2}{2Q} + L\frac{\ln(s)}{\beta}.$$
(2.17)

 $In^{[10]}$ wird gezeigt, dass sich der **Nosé - Hoover - Thermostat** mit Hilfe der folgenden Bewegungsgleichungen implementieren lässt:

$$\dot{\vec{r}_i} = \frac{\dot{\vec{p}_i}}{m_i}$$
$$\dot{\vec{p}_i} = -\frac{\partial V(\vec{r})}{\partial \vec{r}_i} - \xi \dot{\vec{p}_i}$$
$$\dot{\xi} = \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{L}{\beta}\right) / Q$$
$$\frac{\dot{s}}{s} = \frac{d\ln(s(t))}{dt} = \xi.$$

Ebenfalls wird gezeigt, dass L
 die Anzahl der unabhängigen Freiheitsgrade im System beschreibt. Die zeit
abhängige Hilfsvariable s fungiert als ein zeitskalierender Parameter. Die Zeit
 τ des erweiterten Systems ist über

$$\mathrm{d}\tau = s\mathrm{d}t\tag{2.18}$$

mit der "realen" Zeit t verknüpft. Die zu s gehörende fiktive Masse Q beschreibt die Stärke der Kopplung zwischen Wärmebad und System. Allerdings will die Wahl von Q bedacht sein. Zu große Werte von Q (schwache Kopplung) führt auf eine schlechte Temperaturregelung. Dabei stellt sich das gewünschte kanonische Ensemble erst nach sehr langen Simulationszeiten ein. Es lässt sich zeigen, dass sich für $Q \to \infty$ wieder das mikrokanonische Ensemble einstellt. Zu niedrige Werte für Q (starke Kopplung) kann zu sehr starken Oszillationen von s führen, sodass diese Schwingungsfrequenz weit über den charakteristischen Systemfrequenzen liegt und es zu einer Entkopplung kommt und gar kein Wärmeaustausch stattfindet.

2.5 Newton-Mechanik

Ein wichtiger Bestandteil der klassischen MD ist es, die Bewegungsgleichungen der Atome zu lösen. Die Geschwindigkeit \vec{v} wird über die Ableitung des Ortes \vec{r} und die Beschleunigung \vec{a}

über die Ableitung der Geschwindigkeit \vec{v} beschrieben:

$$\vec{r}(t) = \vec{v}(t) \ddot{\vec{r}}(t) = \dot{\vec{v}}(t) = \vec{a}(t).$$

Gemäß des zweiten Newton'schen Axioms erfährt ein Teilchen mit Masse m aufgrund der Kraft

$$\vec{F} = m \cdot \vec{a}(t)$$

die Beschleunigung \vec{a} . Bei gegebenem Potential V erhält man die Kraft über:

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\nabla V(\vec{r}).$$

Sind also sowohl die Anfangspositionen von $N \in \mathbb{N}$ Teilchen mit Massen m_i über \vec{r}_i (i = 1, ..., N), als auch das Potential V gegeben, erhält man die Kräfte gemäß:

$$\vec{F}_i(\vec{r}_i) = m_i \cdot \ddot{\vec{r}}_i = \frac{\partial V(\vec{r}_i)}{\partial \vec{r}_i}.$$
(2.19)

Wie sich solche Differentialgleichungen mit Hilfe des Computers lösen lassen, wird im folgenden Abschnitt besprochen.

2.6 Numerik

In diesem Abschnitt werden die numerischen Grundlagen erläutert. Dabei wird der Focus auf die in der MD meist verwendete VERLET-Methode gelegt.

Sowohl in der Mathematik, als auch in der Physik stößt man bei der Modellbildung eines Systems auf Differentialgleichungen, die nicht mehr analytisch lösbar sind. Die numerischen Mathematik entwickelte dafür implementierbare Algorithmen, mit Hilfe derer sich Differentialgleichungen lösen lassen.

Der einfachst mögliche Algorithmus ist das explizite EULER-Verfahren.^[7]

2.6.1 Verlet-Methode

Eine der gängigsten numerischen Verfahren die Bewegungsgleichungen in der MD zu lösen, ist die VERLET-Methode.^[20]

Sie bietet gegenüber anderen Verfahren, wie z.B. dem Euler-Algorithmus, diverse Vorteile. Sie ist zum einen zeitreversibel und zum anderen energieerhaltend.

Zur Herleitung gehen wir von einer Taylor-Entwicklung des Ortes \vec{r} einmal in der Zeit $t + \Delta t$ und einmal $t - \Delta t$ bis zur dritten Ordnung aus:

$$\vec{r}_i(t+\Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \vec{a}_i(t)\frac{(\Delta t)^2}{2} + \cdots + \vec{r}_i(t)\frac{(\Delta t)^3}{6} + \mathcal{O}((\Delta t)^4)$$
(2.20)

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)\Delta t + \vec{a}_i(t)\frac{(\Delta t)^2}{2} - \ddot{\vec{r}}_i(t)\frac{(\Delta t)^3}{6} + \mathcal{O}((\Delta t)^4).$$
(2.21)

Addition von Gleichung (2.20) und (2.21) führt auf:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \vec{a}_i(t)(\Delta t)^2 + \mathcal{O}((\Delta t)^4).$$
(2.22)

Subtraktion von Gleichung (2.20) und (2.21) führt auf:

$$\vec{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \left[\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) \right] + \mathcal{O}((\Delta t)^3).$$
(2.23)

Wie man in Gleichung (2.22) erkennen kann, werden die Geschwindigkeiten zur Berechnung der Zeitentwicklung des Ortes nicht benötigt. Da die Geschwindigkeiten aber häufig benötigt werden, z.B. zur Berechnung der kinetischen Energie, wurde eine gebräuchlichere Variante, der "Velocity - Verlet - Algorithmus" ^[18] entwickelt.

Ausgangspunkt ist wieder eine Taylorentwicklung des Ortes:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \vec{a}_i(t)\frac{(\Delta t)^2}{2} + \mathcal{O}((\Delta t)^3).$$
(2.24)

Ziel ist es nun die Geschwindigkeiten so zu berechnen, dass der Fehler auch wieder der Ordnung $(\Delta t)^4$ ist. Die Berechnung über die Orte mittels Differenzenquotient kommt somit nicht in Frage. Stattdessen übernimmt man die Idee des "Leap - Frog - Algorithmus",^[8] welcher hier nicht explizit behandelt werden soll. Man benutzt, dass näherungsweise

$$\vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}_i(t) + \vec{a}_i(t)\frac{\Delta t}{2}$$
 (2.25)

gilt und ebenso

$$\vec{v}_i(t+\Delta t) = \vec{v}_i(t+\frac{\Delta t}{2}) + \vec{a}_i(t+\Delta t)\frac{\Delta t}{2}.$$
(2.26)

Einsetzen von Gleichung (2.25) in Gleichung (2.26) liefert dann:

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + (\vec{a}_i(t) + \vec{a}_i(t + \Delta t))\frac{\Delta t}{2}.$$
(2.27)

Zusammenfassend ergibt sich für den Velocity - Verlet - Algorithmus :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \vec{a}_i(t)\frac{(\Delta t)^2}{2} + \mathcal{O}((\Delta t)^3)$$
$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + (\vec{a}_i(t) + \vec{a}_i(t + \Delta t))\frac{\Delta t}{2}$$
$$\vec{a}_i(t) = \frac{1}{m} \frac{\partial V(\vec{r}_i)}{\partial \vec{r}_i}.$$

3 Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse vorgestellt. Zuerst einige Vorbereitungen.

3.1 Vorbereitungen

Simuliert werden Gold (Au) - Nano - Drähte bei einer Temperatur von T = 0.25 K. Dabei wird im **NVT** - Ensemble gearbeitet und der **Nosé - Hoover** - Thermostat genutzt, der die Temperatur in jedem zehnten Zeitschritt anpasst. Zur numerischen Lösung der Bewegungsgleichungen wird eine Schrittweite von $\Delta t = 0.1$ fs gewählt.

Die Drähte werden zwischen zwei Wänden eingespannt, die ebenfalls aus Gold bestehen. Im Folgenden wird mit "wall_d" die untere und mit "wall_u" die obere Wand bezeichnet. In Abbildung 3.1 sieht man eine Einheitszelle von Gold. Gold hat eine fcc (face - centered - cubic) Gitterstruktur mit einem Gitterabstand von d = 4.078 Å.



Abbildung 3.1: fcc Gitterstruktur von Gold mit Gitterabstand d.^[11]

Wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, muss das Potential definiert werden. Dieses ist in der Datei "Au.eam.fs"^[17] festgelegt. Die cutoff distance ist $r_c = 5.0$ Å. Der cutoff für die Nachbarschaftsliste ist $r_l = 5.3$ Å. Das Simulationsgebiet, die Randbedingungen, die gewünschten zu berechnenden thermodynamischen Größen, das Ensemble, das Thermostat und die Simulationszeit sind in der Datei "inp" definiert (siehe Anhang A.1). Die Startkonfiguration der Atome und die Atomsorten werden in der Datei "input_coords.lmp" (siehe Anhang A.2) festgelegt. Der Ursprung ist willkürlich gesetzt und befindet sich in einem fcc Gitterpunkt im Abstand d von der unteren Wand in positive z - Richtung. Die Standardkonfiguration sei ein achtatomiger Draht mit interatomaren Abständen in z - Richtung von $\Delta z = 2.447$ Å. Der Abstand des obersten und untersten Drahtatoms in z - Richtung zur Wand sei dabei jeweils $\frac{d}{4} = 2.039$ Å. In Abbildung 3.2 ist die Standardkonfiguration abgebildet. Der Übersichtlichkeit wegen sind Draht - und Wandatome unterschiedlich gefärbt. Zur Visualisierung wird **VMD** genutzt.



Abbildung 3.2: Standardkonfiguration: achtatomiger Au - Draht (grüne Atome) zwischen zwei Au - Wänden (schwarze Atome).

3.2 Untersuchung eines einzelnen Au-Drahtes

Ziel dieser Arbeit ist die Analyse der strukturellen Stabilität der Nano - Drähte. Um sauber argumentieren zu können, muss zunächst geklärt werden, was im Folgenden unter Stabilität verstanden werden soll. Definiert wird die Stabilität als nicht instabil.

Definition (Instabilität eines Nano - Au - Drahtes): Gegeben sei ein nano - Au - Draht, eingespannt zwischen zwei Au - Wänden mit fcc -Gitterstruktur. Der Nano - Au - Draht ist instabil, falls

- (i) das oberste oder das unterste Drahtatom den Potentialtopf der Wand verlässt, oder
- (ii) sich zwei benachbarte Drahtatome im Kräftegleichgewicht weiter als die Nachbarschafts cutoff distance $r_l = 5.3$ Å voneinander entfernt haben.

Der Draht heißt **stabil**, falls er nicht instabil ist.

Die fcc - Gitterstruktur von Gold legt die Vermutung nahe, dass man Stabilität in hypothetisch fortgesetzten fcc - Gitterpunkten der Wand erwarten kann. Um diese Vermutung zu bestätigen wird wie folgt vorgegangen.

- 1. Man berechnet zunächst die statische Potentiallandschaft der Wand (wall_d) nur bzgl. des untersten Drahtatoms.
- 2. Man berücksichtigt die Dynamik des Systems und probiert den Einfluss der übrigen Drahtatome abzuschätzen. Näherungsweise wird grafisch gezeigt, wann und ob der Draht reisst.

Um die Energielandschaft der unteren Wand bzgl. des untersten Drahtatoms zu bestimmen, wird mit dem Atom ein zuvor ausgewählter, diskretisierter Raumbereich oberhalb der Wand abgerastert und die potentielle Energie an diesen Punkten ausgeben. Als Raumbereich wähle man eine beliebige Einheitszelle unmittelbar oberhalb der unteren Wand. Diese Einheitszelle wird vertikal in 4 Ebenen unterteilt. Jede dieser Ebenen wird wiederum durch 25 Punkte in 16 Quadrate unterteilt, wie man in Abbildung 3.3 sehen kann.



Abbildung 3.3: Diskretisierung einer Einheitszelle in Punkte (i j k). Dabei bezeichnet i = 1, 2, 3, 4 die vertikale Ebene (z - Koord.), j = 1, 2, ..., 5 die Zeile (y - Koord.) und k = 1, 2, ..., 5 die Spalte (x - Koord.) der i - ten Ebene. Die roten Punkte stellen hier die fcc - Gitterpunkte der Ebene i = 1 dar.

Der Koordinatenursprung befindet sich in (111).

In der nachstehenden Abbildung 3.4 sind die vertikalen Ebenen dargestellt. Zu beachten ist, dass nur die Gitterpunkte in der Ebene "wall_d" reale Gitterpunkte sind. Alle anderen Punkte sollen nur die hypothetische Fortsetzung des Gitters darstellen, in denen später ein Draht beginnen bzw. enden wird. Die Ausgabe der Energien (normiert auf das jeweilige globale Minimum) an den oben definierten Punkten führt auf die in Abbildung 3.5 dargestellten Potentialverläufe.



Abbildung 3.4: vertikale Aufteilung der Einheitszelle in 3D.



Abbildung 3.5: Potentialverlauf in (a) Ebene 1. (b) Ebene 2. (c) Ebene 3. (d) Ebene 4.

Wie man sehr schön in (a) und (c) sehen kann, liegen in den fcc - Gitterpunkten Potentialminima vor. Die Verläufe von (b) und (c) lassen vermuten, dass sich ein Atom aus dem Minimum im Punkt (255) (x = 0, y = 0) aus (b) in das tiefere Minimum im Punkt (335) (x = 0, y =2.039) aus (c) bewegen wird (siehe Markierung). Ebene 4 liegt bereits im repulsiven Bereich der Wand. Die Abstoßung ist direkt oberhalb der obersten fcc - Gitteratome der Wand am größten.

Dieses Ergebnis bestätigt zunächst die erste Vermutung, dass man Stabilität in hypothetisch fortgesetzten fcc - Gitterpunkten der Wand erwarten kann.

Bisher wurde aber die Dynamik des Systems vernachlässigt. Problematisch dabei ist, dass sich das Potential, das ein Atom aufgrund der komplexen Wechselwirkungen zwischen allen Atomen innerhalb der cutoff distance erfährt, nicht nur lokal, sondern auch zeitlich ändert. Ziel ist es nun, den zeitlichen Verlauf der potentiellen Energie des untersten Drahtatoms bzgl. der unteren Wand unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen der übrigen Drahtatome zu bestimmen und mit dem zeitlichen Verlauf der kinetischen Energie zu vergleichen. Ist die kinetische Energie zu einem Zeitpunkt höher als die potentielle Energie, kann das Atom den Potentialtopf der Wand verlassen.

Der zeitliche Verlauf des Potentials lässt sich aber leider nicht ohne Weiteres bestimmen. Lammps liefert mit dem compute ID group1-ID group/group group2-ID - Befehl eine Möglichkeit die abstandsabhängige Wechselwirkungsenergie zwischen zwei definierten Gruppen zu bestimmen. Dabei wird in unserem Fall jedoch die "embedded Energy" des EAM - Potentials **nicht** berücksichtigt. Mit Hilfe des **region** - und group Befehls definiert man das unterste Atom innerhalb des Drahtes als eine neue Gruppe. Als zweite Gruppe wählt man "wall_d". Es wird nun gezeigt, dass trotz dieser drastischen Vereinfachung näherungsweise gute Voraussagen über die Stabilität des Drahtes getroffen werden können. Um die Atompositionen beliebig verschieben zu können, wurde ein MATLAB - Skript geschrieben, welches im Anhang A.3 eingesehen werden kann. Zur Berechnung der interatomaren Abstände im Draht wurde das Programm aus Anhang A.4 geschrieben. Die Visualisierungen der Ergebnisse wurden mit MATLAB erstellt.

3.2.1 Startposition (313)

Es wird mit der Standardkonfiguration begonnen. Das unterste Drahtatom wird in die Position (313) gesetzt. In Abbildung 3.6 sind Start - und Endkonfiguration des Drahtes zu sehen. Mit rot wurde die Unterseite der betrachteten Einheitszelle markiert.



Abbildung 3.6: Startposition (313): (a) Startkonfiguration des Drahtes. (b) Endkonfiguration des Drahtes.

Die nachstehende Abbildung 3.7 stellt die ausgewerteten Größen gegenüber. In (a) ist der zeitliche Verlauf der z - Koordinate des untersten Drahtatoms dargestellt. Hier sieht man den Einfluss des Drahtes. Obwohl sich das unterste Drahtatom in einem Potentialminimum (siehe Abbildung 3.5) befindet, bewegt es sich in Richtung Wand, da der mittlere interatomare Abstand im Draht vergrößert wird, wie man in (b) sehen kann. Der Einfluss der übrigen Drahtatome verschiebt also das Potentialminimum leicht in negative z - Richtung.

In (c) ist die abstandsabhängige Wechselwirkungsenergie der Wand bzgl. des untersten Drahtatoms im Vergleich zu dessen kinetischer Energie zu sehen. Man sieht deutlich, dass zu keinem Zeitpunkt die kinetische Energie des untersten Drahtatoms größer als die potentielle Energie der Wand ist.

Der Draht ist also stabil, wie auch die optische Auswertung zeigt.



Abbildung 3.7: Startposition (313): (a) Zeitlicher Verlauf der z - Koordinate des untersten Drahtatoms bzgl. der unteren Wand. (b) Zeitlicher Verlauf der mittleren interatomaren Abstände im Draht. (c) Potentielle Energie der Wand bzgl. des untersten Drahtatoms im Vergleich zu dessen kinetischer Energie.

Analog werden noch drei weitere Konfigurationen kurz vorgestellt.

3.2.2 Startposition (111)

Das unterste Drahtatom wird in den Koordinatenursprung platziert. Aufgrund der Symmetrie des Gitters sind die Punkte (111), (115), (151) und (155) energetisch identisch und müssen nicht separat betrachtet werden. Die Argumentation verläuft analog zur Standardkonfiguration.

In Abbildung 3.8 sind Start - und Endkonfiguration des Drahtes zu sehen.

Abbildung 3.9 zeigt die ausgewerteten Daten. In (a) sieht man, dass der Draht stabil bleibt. Das unterste Drahtatom bewegt sich leicht in Richtung Wand. Das Potentialminimum wird wieder etwas in negative z - Richtung verschoben, aufgrund der Vergrößerung der interatomaren Abstände innerhalb des Drahtes, wie man in (b) sieht. In (c) sieht man nun, dass die kinetische Energie an vielen Stellen größer ist als die potentielle Energie. Zu beachten ist jedoch, dass Energien keine gerichteten Größen sind. (a) zeigt nämlich, dass sich das unterste Drahtatom, überall dort wo die kinetische Energie höher ist als die potentielle, in Richtung





Abbildung 3.8: Startposition (111): (a) Startkonfiguration des Drahtes. (b) Endkonfiguration des Drahtes.



Abbildung 3.9: Startposition (111): (a) Zeitlicher Verlauf der z - Koordinate des untersten Drahtatoms bzgl. der unteren Wand. (b) Zeitlicher Verlauf der mittleren interatomaren Abstände im Draht. (c) Potentielle Energie der Wand bzgl. des untersten Drahtatoms im Vergleich zu dessen kinetischer Energie.

3.2.3 Startposition (113)

Analog zu obigem Vorgehen kann nun gezeigt werden, dass der Draht im Punkt (113) instabil ist.



Abbildung 3.10: Startposition (113): (a) Startkonfiguration des Drahtes. (b) Näherungsweise der Zeitpunkt des Ausbruchs bei ca. t = 2.2 ps. (c) Endkonfiguration des Drahtes.



Abbildung 3.11: Startposition (113): (a) Zeitlicher Verlauf der z - Koordinate des untersten Drahtatoms bzgl. der unteren Wand. (b) Zeitlicher Verlauf der mittleren interatomaren Abstände im Draht. (c) Potentielle Energie der Wand bzgl. des untersten Drahtatoms im Vergleich zu dessen kinetischer Energie.

In Abbildung 3.10 sind sowohl Start - und Endkonfiguration, als auch näherungsweise der Zeitpunkt des Ausbruchs des Drahtes dargestellt.

Abbildung 3.11 zeigt wieder die ausgewerteten Daten der Simulation.

Der Verlauf der z - Koordinate im Bereich zwischen ungefähr 0.3 ps und 0.6 ps des untersten Drahtatoms in (a) zeigt wieder, dass der Draht in diesem Zeitraum den Potentialtopf der Wand nicht verlässt. Ab ungefähr 2.2 ps verläuft die kinetische Energie in (c) jedoch dauerhaft oberhalb der potentiellen Energie. (a) zeigt auch, dass sich das unterste Drahtatom ab ca. 1.5 ps erstmal stetig von der unteren Wand entfernt, bis es sogar die Nachbarschafts - cutoff distance $r_l = 5.3$ Å überschreitet. Das unterste Drahtatom verlässt demnach den Potentialtopf der Wand bei ungefähr 2.2 ps, was sich sehr schön mit Abbildung 3.10 (b) deckt. Abbildung 3.11 (b) zeigt wieder, dass sich die interatomaren Abstände im Draht vergrößern. Das oberste Drahtatom bewegt sich in ein Potentialminimum, nämlich in einen der vier fcc - Gitterpunkte in Ebene 3. Trotz der starken Vereinfachung des Potentials, lassen sich also näherungsweise Vorhersagen über die Stabilität des Drahtes machen.

3.2.4 Startposition (411)

Es wird nun noch gezeigt, dass der Draht auch im repulsiven Bereich der Wand stabil bleibt. Abbildung 3.12 zeigt Start - und Endkonfiguration des Drahtes. Die interatomaren Abstände im Draht bleiben unverändert. Die rote Markierung soll die Unterseite der betrachteten Einheitszelle des fcc - Gitters aus Abbildung 3.4 kennzeichnen.



Abbildung 3.12: Startposition (411): (a) Startkonfiguration des Drahtes. (b) Aufnahme aus der Simulation bei ungefähr t = 3 ps. (c) Endkonfiguration des Drahtes.

In der folgenden Abbildung 3.13 sind erneut die ausgewerteten Ergebnisse dargestellt. In (a) und (c) ist die starke repulsive Kraft der Wand auf das unterste Drahtatom zu sehen. Das oberste und das unterste Drahtatom entfernen sich schlagartig von der Wand und drücken den Draht zusammen, wie man schön in (b) sehen kann. Im Vergleich zur Standardkonfiguration, ist der Abstand zwischen den beiden Wänden um $\frac{d}{2} = 2.039$ Å verringert. Dadurch können sich nicht mehr alle acht Drahtatome untereinander energetisch günstig anordnen. Der Draht wird verkürzt, indem ein Drahtatom seitlich abgedrängt wird, wie man in Abbildung 3.12 (b) sehen kann. In Abbildung 3.12 (c) sieht man schließlich, dass das Atom in das nächstgelegene potentielle Minimum (hier (331)) wandert. Das oberste Drahtatom verhält sich identisch. In welches Minimum allerdings die Atome wandern, habe ich bisher nicht untersucht und wäre eine interessante Fragestellung weiterer Studien. Wandern das oberste und unterste Drahtatom in energetisch gleiche, aber lokal unterschiedliche Minima, kommt es zu einer Schieflage des Drahtes, wie man es auch in Abbildung 3.12 (b) sehen kann.

Mit Abbildung 3.13 (a) ist klar, dass der Draht stabil bleibt. Aufgrund der Symmetrie des Gitters wurden keine weiteren Punkte untersucht. Es wurde ersichtlich, dass der Draht in allen

Punkten innerhalb der Einheitszelle, bis auf (113) = (131) = (135) = (153) stabil bleibt. In diesen Punkten wäre im Rahmen weiterer Studien z.B. interessant zu untersuchen, in welches Potentialminimum sich der Draht bevorzugt bewegt.



Abbildung 3.13: Startposition (411): (a) Zeitlicher Verlauf der z - Koordinate des untersten Drahtatoms bzgl. der unteren Wand. (c) Zeitlicher Verlauf der mittleren interatomaren Abstände im Draht. (c) Potentielle Energie der Wand bzgl. des untersten Drahtatoms im Vergleich zu dessen kinetischer Energie.

Es ist zu beachten, dass die bisher vorgestellten Ergebnisse **nur** innerhalb der Simulationszeit von 6 ps Gültigkeit haben. Am Verlauf des interatomaren Abstandes lässt sich jedoch erkennen, dass sich bereits ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat oder angestrebt wird. Man kann also davon ausgehen, dass in den betrachteten stabilen Punkten Langzeitstabilität des Drahtes vorliegt.

Die Verkürzung des Drahtes wirft nun die Frage auf, ob sich längere¹ Drähte analog verhalten, um ein energetisches Minimum zu erreichen. Es werden deshalb kurz Auszüge aus Simulationen mit längeren Golddrähten vorgestellt. Dabei wird direkt der Fall betrachtet, in dem die interatomaren Abstände verringert sind. Simulationen mit verlängertem Draht in der Standardkonfiguration ($\Delta z_{interatomar} = 2.447$ Å, Startposition (331)) zeigen das gleiche Verhalten, wie ein achtatomiger Draht. Aufgrund der sehr geringen Temperatur, reicht die kinetische Energie eines Atoms im Draht zu keinem Zeitpunkt aus, um den jeweiligen dort

¹"länger" bzw. "kürzer" bedeutet hier, dass die Anzahl der Atome pro Draht erhöht bzw. verringert wird.

vorliegenden Potentialtopf zu verlassen.

3.2.5 Verschiedene Drahtlängen bei verringerten interatomaren Abständen

Im Folgenden wird ein Draht, bestehend aus 10 Atomen, betrachtet. Die interatomaren Abstände sind auf $\frac{d}{4} = 1.0195$ Å verkleinert. Die Randatome des Drahtes befinden sich in Position (411). In Abbildung 3.14 sind Start - und Endkonfiguration des Drahtes zu sehen.



Abbildung 3.14: Zehnatomiger Draht mit Startposition (411): (a) Startkonfiguration. (b) Endkonfiguration.

Da die Argumentation analog zu dem Fall des achtatomigen Drahtes verläuft, wird auf eine detaillierte Auswertung verzichtet. Abbildung 3.15 zeigt, dass der interatomare Abstand wieder bis zum Gleichgewichtsabstand vergrößert wird.



Abbildung 3.15: Zeitlicher Verlauf der mittleren interatomaren Abstände im Draht.

Der Draht ist also stabil.

In Startposition (413) kann der Draht bis zu einer Länge von 44 Atomen verlängert werden, bis er instabil wird. In der folgenden Abbildung 3.16 sind Endkonfigurationen der kritischen Drahtlängen, sowie der Verlauf der interatomaren Abstände gegenübergestellt.



Abbildung 3.16: Startposition (413): (a) Endkonfiguration des Drahtes mit 44 Atomen. (b) Endkonfiguration des Drahtes mit 45 Atomen. (c) Zeitlicher Verlauf der mittleren interatomaren Abstände bei einem Draht mit 44 Atomen. (d) Zeitlicher Verlauf der mittleren interatomaren Abstände bei einem Draht mit 45 Atomen.

Bei einer Laufzeit von 50 ps kann ein Draht mit Startposition (413) und interatomaren Abständen von $\frac{d}{4} = 1.0195$ Å, ab einer Länge von ungefähr 44 Atomen instabil werden. Statistische Untersuchungen wurden diesbezüglich noch nicht durchgeführt, weswegen die kritische Drahtlänge leicht variieren kann. Vergleicht man Abbildung 3.15 mit 3.16 (a), fällt auf, dass der Gleichgewichtsabstand der Atome abhängig von der Startposition bzw. der Drahtlänge zu seien scheint, da der interatomare Abstand in den betrachteten Fällen anfänglich gleich ist. Aufgrund der verringerten interatomaren Abstände im Draht, sorgen die dadurch entstehenden repulsiven Kräfte dafür, dass die Drahtatome seitlich ausweichen. Die unteren bzw. oberen Drahtatome erfahren dann den Anziehungsbereich der unteren bzw. oberen Wand und sind bestrebt das fcc - Gitter fortzusetzen. Der Atomabstand im Gitter (d = 4.078 Å) ist aber größer, als der Gleichgewichtsabstand vertikal angeordneter Drahtatome ($\Delta z \approx 2.55$ Å) (siehe Abbildung 3.13 (c)). Bei kleinen Drahtlängen macht sich dieser Effekt deutlicher bemerkbar, als bei großen.

Abbildung 3.16 (b) bestätigt die Instabilität des Drahtes, da der Gleichgewichtsabstand im Vergleich zu (a) deutlich zunimmt, d.h. zwei Drahtatome müssen sich deutlich voneinander entfernt haben.

Im nächsten Abschnitt werden die Auswirkungen einer veränderten Wandgeometrie analysiert.

3.3 Veränderte Wandgeometrie

Das Verhalten des betrachteten Atoms wird durch die Wechselwirkung mit den Atomen innerhalb des Nachbarschafts - cutoff - Abstandes beeinflusst. Durch eine Veränderung der Wandgeometrie kann sich demnach das Verhalten des Drahtes ändern. Es wird nun untersucht, wie stark sich eine leichte Änderung der Wandgeometrie auf das Verhalten des Drahtes auswirkt. Abbildung 3.17 zeigt die veränderte Wandgeometrie. Die beiden Wände wurden jeweils um fünf Einheitszellen (rot) erweitert. In dieser Konfiguration befinden sich geringfügig weniger Atome in der Nachbarschaftsliste des untersten Drahtatoms, als in der Standardkonfiguration.



Abbildung 3.17: veränderte Wandgeometrie (Pyramide).

Das Vorgehen ist nun das selbe wie in Abschnitt 3.2 beschrieben. Es wird eine hypothetische Einheitszelle direkt über die oberste reale Einheitszelle gesetzt und das Gebiet mit einem Atom gemäß Abbildung 3.3 abgerastert. Die daraus entstehenden Potentialverläufe sind in Abbildung 3.18 dargestellt.



Abbildung 3.18: Potentialverlauf in (a) Ebene 1. (b) Ebene 2. (c) Ebene 3. (d) Ebene 4.

Es fällt auf, dass sich der Potentialverlauf in Ebene 2 aus (b) von dem der Standardwand aus Abbildung 3.5 (b) leicht unterscheidet. Die Minima liegen jedoch identisch. Man erwartet

also, dass sich das Atom ähnlich verhalten wird, wie bei der Standardwand. Unterschiede in der Stabilität sind jedoch nicht auszuschließen.

Es wird nun anhand zweier verschiedener Startpositionen exemplarisch gezeigt, dass sich die Drähte jedoch gleich verhalten.

3.3.1 Startposition (135)

In Abbildung 3.19 sind Start - und Endkonfigurationen eines Drahtes mit Startposition (135) dargestellt.



Abbildung 3.19: Startposition (135): (a) Startkonfiguration des Drahtes oben. (b) Endkonfiguration des Drahtes oben. (c) Startkonfiguration des Drahtes unten. (d) Endkonfiguration des Drahtes unten.

Die Auswertung der Simulation ist in Abbildung 3.20 zu sehen. Wie zu vermuten war, zeigen (a) und (b), dass der Draht instabil ist. Auf den Verlauf des mittleren interatomaren Abstandes im Draht wurde hier verzichtet, da dieser lediglich zeigt, dass sich ein Gleichgewichtsabstand, gleich wie in Abbildung 3.11 (b), einstellt.



Abbildung 3.20: Startposition (135): (a) Potentielle Energie der veränderten Wand bzgl. des obersten Drahtatoms im Vergleich zu dessen kinetischen Energie. (b) Zeitlicher Verlauf der z - Koordinate des obersten Drahtatoms bzgl. der oberen veränderten Wand.

3.3.2 Startposition (335)

In Abbildung 3.21 sind Start - und Endkonfigurationen des Drahtes in Startposition (335) dargestellt.



Abbildung 3.21: Startposition (335): (a) Startkonfiguration des Drahtes. (b) Endkonfiguration des Drahtes.

Diese Rechnung zeigt, wie die entsprechende Rechnung in Abschnitt 3.3.1, dass der Draht stabil bleibt. Der interatomare Gleichgewichtsabstand stellt sich analog zu Abbildung 3.7 (b) ein.

3.4 Wechselwirkung zweier Au-Drähte

Nachdem ein Nano - Au - Draht ausführlich untersucht wurde, wird nun das System um einen Draht erweitert. Die bisher gewonnenen Erkenntnisse der Stabilität eines Drahtes lassen sich natürlich auf jeden einzelnen Draht übertragen, solange die beiden Drähte deutlich weiter als $r_l = 5.3$ Å voneinander entfernt sind. Sind die Drähte näher aneinander als r_l , werden diese aufgrund der attraktiven Wechselwirkungen zusammenfallen. Das wirft die Frage auf, was gerade bei r_l passiert.

An dieser Stelle wird entscheidend sein, welche Anfangsgeschwindigkeiten den einzelnen Drahtatomen zugeordnet werden. Es muss schließlich nur gewährleistet sein, dass die Gesamtheit aller Geschwindigkeiten Maxwell - Boltzmann verteilt ist, da im NVT - Ensemble gearbeitet wird. Es ist also naheliegend unterschiedliche Anfangsgeschwindigkeiten zu wählen und Statistiken darüber zu erstellen, ob die Drähte zusammenfallen oder nicht. Ebenfalls entscheidend wird die Drahtlänge sein. Je länger die Drähte sind, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass an einer beliebigen Stelle im Draht zwei gegenüberliegende Atome derart entgegengesetzte Geschwindigkeiten haben, sodass die dadurch entstehende attraktive Wechselwirkung ausreicht, um den Draht zusammenfallen zu lassen.

Auch hier ist zu betonen, dass die Ergebnisse nur innerhalb der verwendeten Simulationszeit von 50 ps Gültigkeit haben.

Gesucht ist also die kritische Drahtlänge, bei der erstmals beide Drähte zusammenfallen. Ebenfalls wird untersucht, ab welcher Drahtlänge zwei Drähte immer zusammenfallen. Dazu wurde ein MATLAB - Skript (siehe Anhang A.5) geschrieben, das 100 Simulationen mit jeweils anderen Anfangsgeschwindigkeiten durchführt. Um die Auswertung zu vereinfachen kann man davon ausgehen, dass sich die Gesamtenergie des Systems in den möglichen Endzuständen, nämlich "beide Drähte fallen zusammen" und "Drähte bleiben getrennt", unterscheiden wird. Im Folgenden startet ein Draht immer im Punkt (313), der andere Draht im Abstand $\Delta x = r_l$ davon. Die interatomaren Abstände in beiden Drähten betragen $\Delta z = 2.447$ Å.

Bei einer Drahtlänge von 30 Atomen ergibt sich die in Abbildung 3.22 dargestellte Energieverteilung der Endzustände.



Abbildung 3.22: Energieverteilung der Endzustände bei einer Drahtlänge von jeweils 30 Atomen. Normiert wurde auf das energetische Minimum.

Wie man in Abbildung 3.22 sehen kann, unterscheidet sich der Endzustand bei Durchlauf

82 energetisch von den anderen. Auffällig sind auch die Durchläufe 10, 42 und 96. In diesen Fällen würden die Drähte bei einer deutlich längeren Laufzeit zusammenfallen. Die Simulationsauszüge aus Abbildung 3.23 zeigen, dass die Drähte in Durchlauf 82 zusammenfallen.



Abbildung 3.23: Zwei Drähte mit jeweils 30 Atomen: (a) Startkonfiguration. (b) Endkonfiguration Durchlauf 1. (c) Endkonfiguration in Durchlauf 82.

Untersuchungen des mittleren Abstandes gegenüberliegender Drahtatome führen auf Abbildung 3.24.



Abbildung 3.24: Zeitlicher Verlauf des mittleren Abstandes gegenüberliegender Drahtatome bei einer Drahtlänge von 30 Atomen in (a) Durchlauf 1. (b) Durchlauf 82 (siehe Markierung in Abbildung 3.22).

Abbildung 3.24 (b) bestätigt, dass die Drähte in Durchlauf 82 zusammenfallen. Alle anderen Durchläufe führen auf einen ähnlichen Verlauf wie (a). Dieses zeigt, dass die übrigen Energien aus Abbildung 3.22 zu Drähten gehören, die am Ende der Simulationszeit immer noch getrennt sind.

Die Drahtlängen werden nun in unregelmäßigen Schritten erhöht. Ab einer Drahtlänge von jeweils 795 Atomen fallen die Drähte in 99% der Fälle zusammen, wie Abbildung 3.25 zeigt.



Abbildung 3.25: Auf das energetische Minimum normierte Energieverteilung der Endzustände bei einer Drahtlänge von (a) 795 Atomen. (b) 796 Atomen.

Der energetisch höchstgelegene Punkt in (a) liegt bei Durchlauf 70 und repräsentiert einen Endzustand, der zu nicht zusammenfallenden Drähten gehört, wie der Verlauf des mittleren Abstandes gegenüberliegender Drahtatome in Abbildung 3.26 (a) zeigt. Abbildung 3.26 (b) verdeutlicht, dass die Drähte in Durchlauf 53 aus Abbildung 3.25 (b) bereits zusammenfallen. Alle anderen Punkte repräsentieren Endzustände, bei denen der Prozess des Zusammenfallens unterschiedlich weit fortgeschritten ist. Je tiefer der Punkt energetisch liegt, desto mehr sind die Drähte bereits zusammengefallen.



Abbildung 3.26: Zeitlicher Verlauf des mittleren Abstandes gegenüberliegender Drahtatome bei einer Drahtlänge von (a) 795 Atomen in Durchlauf 70 (siehe Markierung in Abbildung 3.25 (a)). (b) 796 Atomen in Durchlauf 53 (siehe Markierung in Abbildung 3.25 (b).

Die Analyse einiger Drahtlängen im Bereich von 8 bis 800 Atomen deuten darauf hin, dass die Zahl der Drähte, die während der Simulationszeit von 50 ps zusammenfallen, im Bereich von 30 bis 796 Atomen Drahtlänge monoton wächst. Die Statistik beinhaltet 100 Durchläufe. Unterhalb einer Länge von 30 Atomen blieben alle Drähte getrennt. Oberhalb einer Länge von 796 Atomen sind bei allen Durchläufen die Drähte zusammengefallen. In Abbildung 3.27 sind die Ergebnisse der untersuchten Drahtlängen zusammengefasst. Der Verlauf lässt sich dadurch begründen, dass die prozentuale Verlängerung des Drahtes mit zunehmender Drahtlänge abnimmt.



Abbildung 3.27: Zusammenhang zwischen Drahtlänge und Anzahl der zusammenfallenden Drähte in % bei 100 Durchläufen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der strukturellen Stabilität von Nano - Au - Drähten. Es wurde gezeigt, dass innerhalb einer hypothetisch fortgesetzten fcc - Einheitszelle der Wand, mit Ausnahme der Punkte (113) = (131) = (135) = (153), Langezeitstabilität des Drahtes zu erwarten ist. Gleiches Verhalten zeigte sich bei pyramidenförmiger Wandgeometrie. Des Weiteren haben die Untersuchungen gezeigt, dass ein Draht mit interatomaren Abständen von $\frac{d}{4} = 1.0195$ Å auf bis zu 45 Atomen verlängert werden kann, bis er instabil wird. Ebenfalls wurden Statistiken darüber erstellt, ob zwei Drähte in einem Abstand von $\Delta x =$ 5.3 Å zusammenfallen oder nicht. Bei 100 Durchläufen und einer Simulationszeit von 50 ps zeigte sich, dass zwei Drähte erstmals bei einer Länge von jeweils 30 Atomen zusammenfallen. Ab einer Länge von jeweils 795 Atomen fielen die Drähte in mindestens 99% der Fälle zusammen.

Abschließend möchte ich nun noch die Punkte ansprechen, für die die Zeit nicht ausgereicht hat, die aber im Rahmen weiterer Studien interessant wären zu untersuchen.

Zu Beginn der Arbeit wurde in Abbildung 3.5 die Potentiallandschaft der Wand nur bzgl. des untersten Drahtatoms bestimmt. Im weiteren Verlauf bestätigte sich die Vermutung, dass das unterste bzw. oberste Drahtatom in fcc - Gitterpunkte wandert. In welches Minimum der Draht wandert, ist dabei ungeklärt geblieben - wird aber maßgeblich von der anfänglichen Geschwindigkeitsverteilung abhängen. Aufgrund der Punktsymmetrie (zum Punkt (i13), i = 1, 2, 3, 4) der Potentialverläufe sollte man allerdings für unendlich viele Durchläufe eine Gleichverteilung der Endzustände erwarten.

In Abschnitt 3.2.4 zeigte sich, dass der Draht verkürzt wird, indem Drahtatome seitlich abgedrängt werden, wenn der vertikale Abstand zwischen den Wänden zu klein ist, um alle Drahtatome vertikal energetisch günstig anzuordnen. Untersucht werden könnte nun, ob es Atome gibt, die bevorzugt seitlich abgedrängt werden und warum.

Des Weiteren wäre, wie in Abschnitt 3.2.5 bereits angesprochen, die Abhängigkeit des Gleichgewichtsabstandes der Drahtatome von der Wandhöhe bzw. der Drahtlänge interessant. Bei verringerten interatomaren Abständen scheinen sich die oberen bzw. unteren, seitlich abgedrängten Drahtatome bevorzugt in fcc - Gitterpunkte zu bewegen, was den mittleren Gleichgewichtsabstand vergrößert.

Die Untersuchungen mit zwei Drähten beschränkten sich auf den Spezialfall, bei dem die Drähte gerade den Abstand $\Delta x = r_l$ voneinander hatten. Hier wäre die allgemeine Abhängigkeit der kritischen Drahtlänge vom Abstand interessant. Auch könnte man die interatomaren Abstände verringern. Dabei wäre zu erwarten, dass die kritische Drahtlänge abnimmt, weil vermehrt Drahtatome seitlich abgedrängt werden, die dann in Wechselwirkung miteinander treten. Wie genau die kritische Drahtlänge mit verringertem interatomaren Abstand abnimmt, wäre dann auch noch zu klären.

Ebenfalls konnte bisher nicht untersucht werden, wie mehr als zwei Drähte miteinander wechselwirken. Grundsätzlich ist aber das gleiche Verhalten wie mit zwei Drähten zu erwarten, nur dass die Anzahl der möglichen Endzustände mit zunehmender Drahtanzahl ansteigen wird. Besonders interessant wäre jedoch zu untersuchen, wie sich Fehlstellen bzw. Verunreinigungen in der Wandgeometrie auf das Verhalten des Drahtes auswirken. In dieser Arbeit wurde von Idealbedingungen ausgegangen, die so in der Realität selten vorkommen.

Abbildungsverzeichnis

2.1	periodische Randbedingung und Nachbarschaftsliste.	4
2.2	Lennard - Jones - Potential für verschiedene Parameter	6
31	fee Gitterstruktur von Gold	12
3.2	Standardkonfiguration	13
3.3	Diskretisierung einer Einheitszelle	14
3.4	vertikale Aufteilung der Einheitszelle in 3D	14
3.5	Potentialverlauf der Wand innerhalb der definierten Ebenen.	15
3.6	Start und Ende der Simulation eines Drahtes. Startposition (313)	16
3.7	Auswertung der Simulation eines achtatomigen Drahtes mit Startposition (313).	17
3.8	Start und Ende der Simulation eines Drahtes. Startposition (111)	18
3.9	Auswertung der Simulation eines achtatomigen Drahtes mit Startposition (111).	18
3.10	Start und Ende der Simulation eines Drahtes. Startposition (113).	19
3.11	Auswertung der Simulation eines achtatomigen Drahtes mit Startposition (113).	19
3.12	Start und Ende der Simulation eines Drahtes. Startposition (411)	20
3.13	Auswertung der Simulation eines achtatomigen Drahtes mit Startposition (411).	21
3.14	Start und Ende der Simulation eines zehnatomigen Drahtes mit verringerten	
	inneratomaren Abständen. Startposition (411).	22
3.15	Zeitlicher Verlauf der mittleren interatomaren Abstände im zehnatomigen Draht.	
	Startposition (411).	22
3.16	Gegenüberstellung der kritischen Drahtlängen, sowie der Verlauf der interato-	
	maren Abstände. Startposition (413	23
3.17	veränderte Wandgeometrie (Pyramide).	24
3.18	Potentialverlauf der veränderten Wand innerhalb der oben definierten Ebenen.	24
3.19	Start und Ende der Simulation eines Drahtes bei veränderter Wandgeometrie.	
	Startposition (135)	25
3.20	Auswertung der Simulation eines achtatomigen Drahtes mit Startposition (135)	
	bei veränderter Wandgeometrie	26
3.21	Start und Ende der Simulation eines Drahtes bei veränderter Wandgeometrie.	
	Startposition (335)	26
3.22	Energieverteilung der Endzustände bei jeweils 30 Atomen pro Draht	27
3.23	Start und Ende der Simulation zweier Drähte mit jeweils 30 Atomen in Durch-	
	lauf 1 und 82	28
3.24	Vergleich der mittleren Abstände gegenüberliegender Drahtatome bei einer	
	Drahtlänge von 30 Atomen in (a) Durchlauf 1. (b) Durchlauf 82.	28
3.25	Vergleich der Energieverteilungen der Endzustände zwischen 795 atomigen und	
	796 atomigen Draht.	29
3.26	Vergleich der mittleren Abstände gegenüberliegender Drahtatome bei einer	
	Drahtlänge von (a) 795 Atomen in Durchlauf 70. (b) 796 Atomen in Durchlauf	
	53	29
3.27	Zusammenhang zwischen Drahtlänge und Anzahl der zusammenfallenden Dräh-	
	te in % bei 100 Durchläufen	30

Literaturverzeichnis

- [1] Lammps molecular dynamics simulator. http://lammps.sandia.gov.
- [2] Lammps potentiale. http://lammps.sandia.gov/doc/pair_eam.html. Stand 16.06.2014.
- [3] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. J. Chem. Phys., 27:1208, 1957.
- [4] B. J. Alder and T. E. Wainwright. Studies in molecular dynamics. i. general method. J. Chem. Phys., 31:459, 1959.
- [5] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, New York, NY, USA, 1989.
- [6] Murray S. Daw and M. I. Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Phys. Rev. B*, 29:6443–6453, Jun 1984.
- [7] L. Euler. Institutiones calculi integralis. Acad. Scientiarum, 1768.
- [8] R.P. Feynman, R.B. Leighton, and M. Sands. The Feynman Lectures on Physics: Mainly Mechanics, Radiation, and Heat. Basic Books. Basic Books, 2011.
- [9] M. W. Finnis and J. E. Sinclair. A simple empirical n body potential for transition metals. *Philosophical Magazine A*, 50(1):45–55, 1984.
- [10] D. Frenkel and B. Smit. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications, volume 1 of Computational Science Series. Academic Press, San Diego, second edition, 2002.
- [11] M. Gross and A. Marx. Festkörperphysik. Oldenbourg, München, 2012.
- [12] W. G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. Phys. Rev. A, 31:1695–1697, 1985.
- [13] J. E. Jones. On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas. Royal Society of London Proceedings Series A, 106:463–477, October 1924.
- [14] M. Keller. Potentialmodellierung in Nanoclustern. Bachelorarbeit, Universität Konstanz, Juli 2013.
- [15] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. J. Chem. Phys., 81:511–519, 1984.
- [16] C. Schirm, M. Matt, F. Pauly, J. C. Cuevas, P. Nielaba, and E. Scheer. A current-driven single-atom memory. *Nature Nanotechnology*, 8(9):645–648, 2013.

- [17] H. W. Sheng, M. J. Kramer, A. Cadien, T. Fujita, and M. W. Chen. Highly optimized embedded-atom-method potentials for fourteen fcc metals. *Phys. Rev. B*, 83:134118, Apr 2011.
- [18] William C. Swope, Hans C. Andersen, Peter H. Berens, and 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. *The Journal of Chemical Physics*, 76(1):637–649, 1982.
- [19] P. Vélez, S.A. Dassie, and E.P.M. Leiva. When do nanowires break? A model for the theoretical study of the long-term stability of monoatomic nanowires. *Chemical Physics Letters*, pages 261 – 265, 2008.
- [20] Loup Verlet. Computer experiments on classical fluids. Thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98–103, Jul 1967.
- [21] E.Yu. Zarechnaya, N.V. Skorodumova, S.I. Simak, B. Johansson, and E.I. Isaev. Theoretical study of linear monoatomic nanowires, dimer and bulk of cu, ag, au, ni, pd and pt. Computational Materials Science, 43(3):522 – 530, 2008.

Anhang

A.1 inp

Festlegung des Simulationsgebietes, der Randbedingungen, der zu berechnenden thermodynamischen Größen, des Ensembles, des Thermostats und der Simulationszeit.

Definiere Atomeigenschaften und Randbedingungen echo both

units	metal		
atom_style	atomic		
boundary	S S S		
# Koordinaten	einlesen		
read_data	input_coords.lmp		
# Simulationsg	gebiet definieren		
1	x y z		
lattice	fcc 1.0000 origin 0 0 0		
region	mdbox block $-2.1 \ 2.1 \ -2.1 \ 2.1 \ -1.4 \ 15.1$		
region	single block $-2.1 \ 2.1 \ -2.1 \ 2.1 \ -2.3 \ -1.5$		
region	wallu block $-20.0\ 20.0\ -20.0\ 20.0\ 15.2\ 35.0$		
region	walld block $-20.0\ 20.0\ -20.0\ 20.0\ -25.0\ -2.4$		
region	regun union 4 wallu walld mdbox single		
$\# \ create_box$	1 regun		
# Definiere Gr	ruppen		
group	internal region regun		
group	bu region wallu		
group	bd region walld		
group	si region single		
# Erstelle Gru	uppe ohne Wandatome		
group	internalsu subtract internal bu bd		
# Definiere Po	otential		
pair style	eam/fs		
pair_coeff	* * Au.eam.fs Au		
# Wandatome fi	xieren		
fix	flb bu move linear 0.0 0.0 0.0		
fix	frb bd move linear 0.0 0.0 0.0		

Definiere Nachbarschafts - Parameter neighbor 0.3 bin neigh modify every 10 delay 0 check no # Berechnungen peratom si pe/atom compute compute pe si reduce sum c_peratom zcoord si property/atom z compute zc si reduce sum c zcoord compute epot walld si group/group bd compute variable atomekin equal ke(si) # Ausgabe von thermodynamischen Größen thermo 1000 # thermo style custom step pe ke epot walld atomekin atomepot zcoord thermo style custom step pe ke c epot walld v atomekin c pe c zc # Geschwindigkeitsverteilung internalsu create 0.25 1654135 dist gaussian velocity # Definiere Ensemble und Temperatur fix NVT internalsu nvt temp 0.25 0.25 10 # numerischer Zeitschritt timestep 0.0001 # Dateiausgaben dump d1 internalsu xyz 100 wire.xyz dump d2 bu xyz 100 wall_u.xyz dump d3 bd xyz 100 wall d.xyz # Simulationszeit 60000 run

A.2 input_coords.lmp

Startkonfiguration der Atome.

Position data for my id wire

468 at	oms		
1 atom	n type	es	
-20.0	20.0	xlo	xhi
-20.0	20.0	ylo	yhi
-15.0	25.0	zlo	zhi

Atoms

1	1	2.039000	0.000000	-2.039000
2	1	2.039000	0.000000	0.407800
3	1	2.039000	0.000000	2.854600
4	1	2.039000	0.000000	5.301400
5	1	2.039000	0.000000	7.748200
6	1	2.039000	0.000000	10.195000
7	1	2.039000	0.000000	12.641800
8	1	2.039000	0.000000	15.088600

- •
- .

A.3 newcoords.m

clear all clc % ===== schreibt neue input_coords.lmp - Datei ===== % _____ INITIALISIERUNGEN — % ==== %Drahtlänge drahtlaenge = 796; %Anzahl der Drähte anzahl = 2; %Abstand zwischen den Drähten drahtabstand = 5.3; %Abstand zwischen den Drahtatomen atomabstand = 2.44680; wandabstand = 2.039; %Abstand zur Wand %x - coord des Drahtes x = 2.039000;%y - coord des Drahtes y = 0.000000;z = -4.078 + wandabstand;%z - coord des UNTERSTEN Drahtatoms % %öffnet input.coords.lmp aus MATLAB - Verzeichnis fid = fopen('input coords std.lmp'); %schreibt neue Datei coordsnew.lmp ins MATLAB - Verzeichnis fout = fopen('input coords.lmp', 'w'); % ===== HAUPTPROGRAMM ====== %Header (erste 10 Zeilen) aus input coords.lmp mit Zeilenumbrüche einlesen %und in neue Datei schreiben. for i = 1:1:10header = fgets (fid); fprintf(fout,'%s',header); end %Beginnt ab Zeile 11. Geht in 1-er Schritten bis Drahtlänge - 1 for i = 11:1:11+(drahtlaenge-1)%Atomnummerierung beginnt mit 1. %Deshalb i - 10. x, y wird aus INITIALISIERUNG übernommen. %zu z wird in jedem Schritt atomabstand hinzuaddiert. Beginnend mit 0 fprintf(fout, '%d %d %f %f %f (n', i-10, 1, x, y, z+(i-11))*atomabstand);

```
end
% ==== bei zwei Drähten Vorgang wiederholen ====
if anzahl = 2
    %starte eine Position weiter als Ende i - Schleife
    for j = (11 + drahtlaenge - 1) + 1:1:(11 + 2* drahtlaenge - 1)
        %ziehe von j headerlänge (10 Zeilen) ab. Verschiebung der x - Koordinate
        %y wird übernommen. zu z wird in jedem Schritt atomabstand hinzuaddiert.
        %Beginnend mit 0
         fprintf(fout, `\%d \%d \%f \%f \%f \%f \backslash n`, j-10, 1, x + drahtabstand, \ldots
         \dots y, z+(j-(11+drahtlaenge))*atomabstand);
     end
    %gibt z-coord des obersten Drahtatoms aus,
    \%um Anpassung in "inp" machen zu können.
    ztop = z+(j-(11+drahtlaenge))*atomabstand;
else
    ztop = z+(i-11)*atomabstand
end
\% —— Wall u und wall d – coords einlesen und in coordsnew ausgeben ——
%alle 468 coords-Zeilen aus input coords std.lmp einlesen
%und in Vektor walls speichern
for p = 1:1:468
   walls = fscanf(fid, \%d \%d \%f \%f \%f \%f ', [1,5]);
   % wall u: Zeile 239 bis 468 in input coords std.lmp
   if p \ge 239 && p <= 468
         fprintf(fout, \%d\%d\%f\%f\%f(n', walls(1) + (anzahl*drahtlaenge - 8)),
         \ldots walls (2), walls (3), walls (4), walls (5) +
         \dots (drahtlaenge - 8) * atomabstand -
         \dots 7*(2.4468 - atomabstand) - 2*wandabstand);
   % wall d: Zeile 9 bis 238 in input coords std.lmp
   elseif p >= 9 & p <= 238
         fprintf(fout, \%d\%d\%f\%f\%f(n', walls(1) + (anzahl*drahtlaenge - 8)),
```

```
... walls(2), walls(3), walls(4), walls(5));
end
end
% == AUSGABE ===
anzahlatome = walls(1) - 8 + anzahl * drahtlaenge
ztop
walltop = ztop + 20
% == Schließen der File - identifier ===
fclose(fid);
fclose(fout);
```

A.4 interatomarer Abstand.m

clear all clc % _____ Berechnung der interatomaren Abstände eines Drahtes ______ % _____

% Initialisierungen

 %
 WICHTIG

 run = 60000;
 %Zeitschritte aus inp

 drahtlaenge = 15;
 %Anzahl der Atome pro Draht

%Blocklänge der Koordinaten in wire.xyz l = drahtlaenge;

%Speicher preallokieren A = zeros(1,3); dist = zeros(drahtlaenge-1,1);meandist = zeros((run/100+1),1);

% öffnen der wire.xyz Datei fid = fopen('wire.xyz');

%Auslesen der wire.xyz Datei

```
for i = 0:1:(run/100)
```

%läuft Blöcke unter Berücksichtigung der Kommentare Datei durch %und speichert Werte in Matrix A A = dlmread('wire.xyz','',[2+i*(1+2) 1 (1+1)+i*(1+2) 3]);

% = Abstandsberechnung = ===

%läuft einzelne Blöcke durch for w = 1:1: drahtlaenge -1

%Berechnet pro Block Abstände zwischen Drahtatomen. dist (w) = sqrt ($(A(w+1,1) - A(w,1))^2 + (A(w+1,2) - A(w,2))^2 + (A(w+1,3) - A(w,3))^2$);

 end

%Berechnet Mittelwert der Abstände und speichert diesen in Vektor meandist meandist(i+1) = mean(dist);

 end

%% =_____ PLOT =_____ % =____

Time = linspace (0, run / 10000, length (meandist));

figure(1)
plot(Time, meandist, 'm', 'LineWidth', 1.2);
grid on
xlabel('Zeit in ps', 'FontSize', 30);
ylabel('Abstand in Angström', 'FontSize', 30);
set(gca, 'FontSize', 30);

A.5 statistic.m

```
clear all
clc
% _____
%
                          % Anzahl der Durchläufe
n = 100;
% === Datei "inp" öffnen und in jedem Zeitschritt i neue Datei "i" schreiben ===
for i = 1:1:n;
                                      %start STOPWATCH timer
tic
   %öffnet Datei inp
    fin = fopen('inp');
    %wandelt Zeitschritt in String um
    date in a me = num 2 str(i);
    %erstellt Ordnername als String
    ordnername = strcat('Ordner', dateiname);
    % === Erstellt in jedem Zeitschritt neuen Unterordner und Datei ===
    %überprüft, ob Verzeichnis ordnername exisitiert
    if ~exist (ordnername, 'dir ')
        %legt Verzeichnis ordername an
        mkdir (ordnername);
    end
    %legt Pfad als String zum schreiben der input-Datein an
    pfad = strcat ('~/Documents/MATLAB/', ordnername, '/', dateiname);
    %schreibt im jedem Zeitschritt neue Datei Namens "i" in angegebenen Pfad.
    fout = fopen (pfad, 'w');
    \% === Neue Zufallszahl erstellen und in String umwandeln ===
        new = num2str(round(rand*1000000));
    \% === sucht in "inp" nach 1654135 und ersetzt diese
    % mit neuer Zufallszahl "new" ===
        %solange nicht am Ende der Datei
        while ~feof(fin)
            %liest Zeilen mit Zeilenumbruch ein
```

```
s = fgets(fin);
            %sucht Seedwert 1654135 und ersetzt mit String new
            s = strrep(s, '1654135', new);
           %schreibt String s mit Zeilenumbruch in neue Datei
            fprintf(fout,'%s',s);
        end
fclose(fin);
fclose(fout);
% == Kopiert Potentialdatei und coords in Unterordner =
kopierpfadpotential = strcat('cp Au.eam.fs', '~/
... Documents/MATLAB/ ', ordnername);
kopierpfadcoords = strcat ('cp input coords.lmp', '~/
... Documents/MATLAB/ ', ordnername);
%führt Shell-Befehle aus
system(kopierpfadpotential);
system(kopierpfadcoords);
% === Matlab-Verzeichnis zu ~/Documents/MATLAB/ordnername ====
cd(strcat('~/Documents/MATLAB/', ordnername));
% === Strings für Eingabe in Shell definieren ===
teil1 = '/usr/local/bin/mpiexec -n 2 lammps -in ./';
teil2 = dateiname;
teil3 = ' > out';
%fügt obere Strings zusammen
eingabe = strcat(teil1,teil2,teil3);
% === führt Befehl "mpiexec -n 2 lammps -in ./"i" > out" in der Shell aus ===
%führt Shell-Befehl aus
system(eingabe);
% === Wechsel zurück in Original Matlab-Verzeichnis ===
cd ( '~ / Documents /MATLAB');
                          %end STOPWATCH timer
toc
end
msgbox('statistic.m wurde erfolgreich ausgeführt!', 'Hinweis:');
```