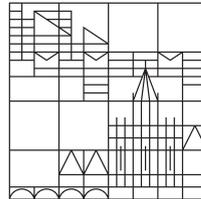

Computersimulation of interacting nano Au wires at high temperature.

Bachelorarbeit

vorgelegt von
Manke, Julian

an der

Universität
Konstanz



FACHBEREICH PHYSIK
LEHRSTUHL FÜR STATISTICAL AND COMPUTATIONAL PHYSICS

Gutachter: Prof. Dr. Peter Nielaba

Konstanz, August 2014

ERKLÄRUNG:

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 beigelegt.

(Unterschrift)

(Ort, Datum)

*) Nichtzutreffendes bitte streichen

Abstrakt:

In dieser Bachelorarbeit wird mithilfe der Software LAMMPS die Stabilität von einem und zwei nano Gold(Au)-Drähten für verschiedene Positionen bei einer Temperatur von $T=300$ K untersucht. Die nano Gold Drähte sind dabei zwischen zwei Gold-Wänden mit

FCC-Gitterstruktur eingespannt. Es wird gezeigt, dass ein Draht stabil bleibt, falls das unterste bzw. das oberste Drahtatom zum Zeitpunkt $t = 0$ in einem nächstgelegenen hypothetisch fortgesetzten FCC-Gitterpunkt bezüglich der Wand positioniert wird. Des

Weiteren wird gezeigt, dass ein Draht in diesen Punkten bis zu einem maximalen Drahtabstand von näherungsweise $2,64\text{\AA}$ stabil bleibt. Zwei Drähte, die zum Zeitpunkt $t = 0$ einen Abstand von $r = 6,45\text{\AA}$ voneinander haben, sind bei einer Drahtlänge von 8 Atomen, einem Drahtabstand von $2,45\text{\AA}$ und einer Simulationszeit von 100 ps in 55% der Fälle¹ stabil.

¹Bei 100 durchgeführten Simulationen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Molekulardynamik	4
2.2	Kraftfelder	5
2.2.1	EAM	6
2.2.2	Berechnung der Kräfte	6
2.3	Kristallstrukturen	7
2.4	Ensembles	8
2.5	Thermostate	9
2.5.1	Isokinetischer Thermostat	10
2.5.2	Berendsen-Thermostat	10
2.5.3	Nosé-Hoover Thermostat	11
2.6	Numerik	12
2.6.1	Verlet-Methode	12
2.7	Stabilität von Differentialgleichungen	13
2.8	Potentialtöpfe	14
3	Ergebnisse	17
3.1	Vorbereitungen	17
3.2	Ein einzelner Gold-Draht	19
3.2.1	Position [3,1,3]	21
3.2.2	Position [2,1,1]	23
3.2.3	Position [1,1,1]	27
3.2.4	Position [3,1,1]	30
3.2.5	Position [4,1,1]	34
3.2.6	Andere Positionen [i,j,k]	37
3.2.7	Veränderter Drahtabstand	38
3.3	Veränderte Wandgeometrie	39
3.4	Wechselwirkung zweier Drähte	43
4	Fazit und Ausblick	50
	Literaturverzeichnis	51
	Anhang	52
A.1	Verschieben der input Koordinaten	52
A.2	Mittlerer Abstand z-Koordinate bei variablem Drahtabstand	58
A.3	Statistik einer Input-Datei mit verschiedenen Seed-Werten	61
A.4	Energie der Endzustände für verschiedene Durchläufe	62
A.5	Histogramm	63

1 Einleitung

„Computersimulationen nehmen in der Physik einen immer größeren Stellenwert ein. Durch leistungsfähigere Rechner ist mit der Zeit ein immer interessanter werdender, innovativer Forschungszweig entstanden, der inzwischen nicht mehr nur ein Bindeglied zwischen Theorie und Experiment darstellt“^[6], sondern aktuell bereits Voraussagen über Experimente macht, die aufgrund von technischen Einschränkungen noch nicht realisiert werden können. Der große Vorteil von Computersimulationen ist die einfache Durchführbarkeit. Dennoch können Computersimulationen nur so präzise sein wie die implementierte Theorie. Da auch die Rechenleistung aktueller Supercomputer begrenzt ist, müssen bei der Theorie Näherungen gemacht werden, um in aussagekräftigen Zeitbereichen rechnen zu können.

Eine Methode zur Computersimulation von atomaren Systemen, bei denen $N \in \mathbb{N}$ Atome bzw. Moleküle miteinander wechselwirken, ist die Molekulardynamik (siehe dazu Theorie 2.1). Die Anwendung der Molekulardynamik geht fächerübergreifend von den klassischen Naturwissenschaften Physik, Chemie und Biologie bis hin zur Medizintechnik. Insbesondere wird in dieser Bachelorarbeit mithilfe der Molekulardynamik die Stabilität von nano Gold (Au)-Drähten untersucht.

Nanodrähte sind Teil der aktuellen Forschung. Um aus einem Paper des Fachmagazins Nature zu zitieren^[15] ist „die Möglichkeit elektrische Geräte mit funktionsfähigen Blöcken atomarer Größe anzufertigen ein zentraler Antrieb für die Forschung in der Nanotechnologie“. Dabei dienen Nanodrähte als Verbindung kleinster Bauelemente, oder zur Entwicklung aktiver Nanokomponenten wie z.B. Nanotransistoren. Nach Stand der aktuellen Forschung ist einem im Fachmagazin Nature veröffentlichten Paper^[7] zu entnehmen, dass flexible, poröse Nanodrähte aus Silizium an Lithium Anoden Akkus, eine weitaus höhere Speicherkapazität und eine deutlich geringere Ladezeit versprechen als die bisher in Elektrogeräten verbauten Akkus. Das Problem ist dabei noch, dass die Anzahl der Ladezyklen für Anwendungen zu gering ist. Insofern könnten Nanodrähte dazu benutzt werden, um fortschrittlichste elektrische Bauteile der Zukunft zu optimieren.

Im folgenden Kapitel 2 werden zunächst die für diese Bachelorarbeit benötigten Grundlagen vorgestellt. Dabei wird eine Übersicht über die Molekulardynamik gegeben und in diesem Zusammenhang der Begriff des Kraftfeldes eingeführt. Die FCC-Kristallstruktur des hier verwendeten Materials Gold wird besprochen, da diese bei der Auswertung eine entscheidende Rolle spielen wird. Zudem wird der Begriff Ensemble und die Realisierung des hier verwendeten (N, V, T) Ensembles durch eine Regulierung des Wärmebads¹ erklärt. Schließlich wird in den Grundlagen auch auf die bei den Simulationen verwendete Numerik eingegangen. In Kapitel 3 werden die Ergebnisse vorgestellt. Dabei wurde zunächst die Stabilität eines einzelnen Drahtes in verschiedenen Raumpunkten für eine ebene- und eine leicht veränderte Wand untersucht. Des Weiteren wurde der Drahtabstand der einzelnen Atome innerhalb des Drahtes variiert und auf Stabilität untersucht. Mit den Ergebnissen für einen Draht wurde die Stabilität zweier wechselwirkender Drähte untersucht. In Kapitel 4 wird ein Ausblick

¹in Form eines Thermostates

auf weitere mögliche Untersuchungen gegeben. C-Programme und MATLAB-Skripte, welche die Auswertung erleichtern und im Rahmen dieser Bachelorarbeit selbst geschrieben wurden, werden im Anhang aufgeführt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Molekulardynamik

Ziel dieses Kapitels soll es sein auf Grundlage des Lehrbuchs *Understanding Molecular Simulation*^[9] und eines Skriptes der TU-Darmstadt^[5], eine Übersicht über die Molekulardynamik zu geben. Insbesondere wird im Rahmen dieser Bachelorarbeit auf die klassische Molekulardynamik eingegangen. Die Molekulardynamik (MD) befasst sich mit der Simulation von Vielteilchensystemen mit dem Computer und der Berechnung derer mikroskopischer Eigenschaften. Dabei handelt es sich um Systeme aus N Teilchen und das gesamte zu simulierende System wird durch die Menge $\{(\vec{r}_i, \vec{p}_i) | i = 1, \dots, N\}$ beschrieben, wobei $\vec{r}_i \in \mathbb{R}^3$ die Teilchenkoordinaten und $\vec{p}_i = m\dot{\vec{r}}_i \in \mathbb{R}^3$ die Teilchenimpulse sind.

Die grundlegende Idee bei der Molekulardynamik ist eine ähnliche Vorgehensweise wie bei einem realen Experiment: Zunächst wird die zu untersuchende Probe entsprechend präpariert, d.h. konkret wählt man ein Ensemble aus N Teilchen, bestimmt die Wechselwirkungskräfte und legt das Simulationsvolumen und die Randbedingungen fest. Die Wechselwirkung zwischen den Teilchen werden in der Molekulardynamik durch Kraftfelder beschrieben, das sind Potentialfunktionen, welche die Wechselwirkung zwischen den Teilchen möglichst genau aber vereinfacht beschreiben. Wie genau ein solches Kraftfeld modelliert wird hängt i.A. von der Problemstellung ab. In einem späteren Abschnitt wird auf die, insbesondere das in für diese Bachelorarbeit relevante EAM (engl. embedded atom method) Potential detaillierter eingegangen. Allgemein werden Potentiale durch Vergleich mit dem Experiment und durch Ab-Initio Rechnungen modelliert. In das Computerprogramm müssen insbesondere die Kraftfelder problemorientiert implementiert werden, um einerseits gute Ergebnisse zu erzielen und andererseits zeiteffizient zu rechnen. Bei der klassischen Molekulardynamik werden Atome als Punktteilchen betrachtet, die der klassischen NEWTON-Mechanik folgen. Da es bei einer Simulation nicht realistisch ist Teilchen in der Größenordnung von 10^{23} , sondern vielmehr in Größenordnungen von $10^2 - 10^6$ Teilchen zu rechnen, muss man sich auf ein relativ kleines Simulationsvolumen beschränken und sich am Rand dieses Volumens Gedanken über mögliche Randbedingungen machen. Eine Möglichkeit Randbedingungen zu formulieren ist es, das Simulationsvolumen durch ein externes abstoßendes Potential einzuschränken. Falls die Teilchendichte $\rho = \frac{N}{V}$, mit N : Anzahl der Teilchen, innerhalb eines Raumbereichs nahezu konstant ist, ist es oft zweckmäßiger periodische Randbedingungen einzuführen, d.h. man setzt den Raumbereich V , der durch eine Box mit den Seitenlängen $V = L_x L_y L_z$ repräsentiert wird, periodisch in alle drei Raumrichtungen fort. Damit ist es möglich trotz des endlichen Simulationsgebietes einen „quasi unendlichen“ Raumbereich zu simulieren. Dabei ist zu beachten, dass man durch die periodische Fortsetzung eines endlichen Raumbereichs trotzdem andere Effekte induziert, als bei einem wirklich unendlichen Raumbereich. Dabei muss sichergestellt werden, dass ein Teilchen, das aus einer Box austritt, passend periodisch in die andere Box eingesetzt wird.

Ist das Modellsystem festgelegt, müssen die Anfangsbedingungen initialisiert werden, also die Anfangspositionen und Anfangsimpulse der Teilchen. Die Anfangskonfiguration des Systems legt bereits einige grundlegende Eigenschaften fest. Da die Energie erhalten sein sollte,

ist sie durch die Anfangspositionen und Geschwindigkeiten bereits festgelegt, denn über die Anfangspositionen kann mithilfe des Kraftfeldes die entsprechende potentielle und über die Anfangsgeschwindigkeiten die kinetische Energie berechnet werden. Bevor dann eine sinnvolle Messung möglich ist, müssen sich die meisten Systeme zunächst äquilibrieren, um das thermische Gleichgewicht anzunehmen. Dann kann die eigentliche Messung erfolgen. Die zu messenden statistischen Observablen $O = O(\vec{r}, \vec{p})$ müssen sich als Funktion der Orte und Impulse darstellen lassen. Die Messgröße wird dabei über ein bestimmtes Zeitintervall gemessen. Viele Messgrößen haben dabei eine statistische Natur, d.h. Messungen erfolgen durch Zeitmittelung und werden umso genauer, je länger man mittelt, zumal eine Messung in vielen Fällen erst sinnvoll ist, wenn sich das System im thermischen Gleichgewicht befindet. Die Simulationszeit t_S wird für das numerische Lösen diskretisiert, d.h. das Zeitintervall $I := [t_0, t_S]$ wird partitioniert in $P_N = \{t_0, t_1, \dots, t_N = t_S\}$, $N \in \mathbb{N}$, mit $P_n \equiv n \frac{t_S}{N}$, $n \in \{1, \dots, N\}$. Dann versteht man unter der Mittelung über die Simulationszeit

$$\langle O \rangle_{t_S} = \frac{1}{t_S} \sum_{n=0}^N O(\vec{r}_i(P_n), \vec{p}_i(P_n)) \quad (2.1)$$

Übliche Simulationszeiten von Molekulardynamik Rechnungen liegen im Nanosekunden-Bereich. Längere Simulationszeiten bedeuten einen Rechenaufwand, der mit heutigen Computern noch nicht möglich ist. Mögliche Fehlerquellen einer Computersimulation sind also z.B. eine zu geringe Messzeit oder eine falsch präparierte Probe. Die eigentliche Rechenleistung des MD-Programms besteht im Lösen der NEWTON'schen Bewegungsgleichungen. Da die Bewegungsgleichungen von Vielteilchensystemen nicht mehr analytisch lösbar sind, benötigt man numerische Verfahren. In Kapitel 2.6 (Numerik) wird detailliert auf die geeignete Wahl eines solchen Verfahrens, sowie deren Herleitung eingegangen. Klassische MD bedeutet, dass die Atombewegung den klassischen NEWTON-Bewegungsgleichungen folgt. Beim konkreten numerischen Lösen der Differentialgleichungen (DGLs) muss stets darauf geachtet werden, dass die gewählte Zeitdiskretisierung klein genug ist, um die Energieerhaltung zu gewährleisten. Prinzipiell können die Berechnungen immer nur so gut sein wie die modellierten Potentiale. Zusammenfassend besteht eine MD-Simulation aus folgenden Punkten

- Festlegung des Modellsystems
- Festlegung der Anfangsbedingungen
- Numerisches Lösen der NEWTON'schen Differentialgleichungen
- Messung

2.2 Kraftfelder

Ganz allgemein haben Potentiale von Mehrkörpersystemen folgende Form

$$V = \sum_i \Phi(\vec{r}_i) + \sum_{i \neq j} \Phi(r_i, r_j) + \sum_{i \neq k \neq j} \Phi(r_i, r_k, r_j) + \dots \equiv V_{ext} + V_{Paar} + V_{3K} + \dots \quad (2.2)$$

Dabei beschreibt der erste Term die Wechselwirkung mit einem externen Feld. Der dritte Term beschreibt Dreikörperwechselwirkungen, die zwar existieren, jedoch meistens nur sehr schwach sind. Dem zweiten Term kommt die größte Bedeutung zu, denn er beschreibt Zweikörperwechselwirkungen. Bei dem Konzept des in dieser Simulation verwendeten *EAM*-Potentials kommt der Zweikörperwechselwirkung eine besondere Bedeutung zu .

Eine Schwierigkeit bei der Modellierung der Potentiale entsteht dadurch, dass einige Potentiale, wie z.B. das COULOMB-Potential, auch im unendlichen noch einen wesentlichen Beitrag liefern, da sie nur mit $\frac{1}{r}$ abfallen. Um die Berechnungen zu vereinfachen und bedingt durch die endliche Systemgröße ist es jedoch nötig die Potentiale ab einem gewissen Wechselwirkungsbereich $r_{co} \in \mathbb{R}^+$ abzuschneiden und auf Null zu setzen (engl. cutoff distance). Das ist physikalisch dadurch gerechtfertigt, dass Atome eine abschirmende Wirkung gegenüber elektromagnetischen Feldern haben. Um das Potential auf Null zu setzen, gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: Zunächst kann man das Potential ab $r = r_{co}$ unstetig auf Null setzen

$$V(r) = \begin{cases} V(r), & r < r_{co} \\ 0, & r \geq r_{co} \end{cases} \quad (2.3)$$

Dabei kommt es bei der Ableitung in (2.8) durch die Unstetigkeit zu Problemen. Liefert das Potential bei $r = r_{co}$ noch einen merklichen Beitrag, ist es von Vorteil man moduliert das Potential mit einer stetig fallenden Exponentialfunktion, um ein stetiges Abklingen des Potentials zu erreichen.

2.2.1 EAM

In dem Programmpaket LAMMPS^[2], das für die Simulation dieser Bachelorarbeit verwendet wird, wurde das „eam/fs“ (engl. embedded atom method) Potential^[17] implementiert, dessen Beschreibung der LAMMPS-Dokumentation^[1] entnommen wurde. Diese Methode verfolgt einen grundlegend anderen Ansatz als die Potentialform in (2.2). Sie berücksichtigt die Mehrkörperwechselwirkungen nicht explizit, sondern Wechselwirkungen im Bereich $r < r_{co}$ mithilfe von Paarwechselwirkungen und einer Einbettungsfunktion, welche die lokale Elektronendichte beschreibt. Ausgehend von der Dichtefunktionaltheorie, wird benutzt, dass sich die Gesamtenergie des Systems als Funktional¹ der Elektronendichte beschreiben lässt. In diesem Fall wird die Funktion ρ , welche die lokale Elektronendichte beschreibt durch die Einbettungsfunktion F auf die Energie abgebildet. Die gesamte Energie eines Atoms lässt sich mit $r_{ij} = |r_i - r_j|$ schreiben als

$$E_i = F_\alpha \left(\sum_{i \neq j} \rho_{\alpha\beta}(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi_{\alpha,\beta}(r_{ij}) \quad (2.4)$$

Dabei ist F die Einbettungsenergie als Funktion von der Elektronendichte $\rho_{\alpha\beta}(r_{ij})$, die von beiden Atomsorten α und β abhängt und den Beitrag des j -ten Atoms der Atomsorte β zur lokalen Elektronendichte am Ort r_i beschreibt. Verschiedene Elemente können also unterschiedlich zu der Elektronendichte beitragen. Φ ist die Paarpotentialfunktion. Die Summation wird über alle Atome innerhalb der cutoff-distance ausgeführt. In der hier durchgeführten Simulation gilt speziell $\alpha = \beta$, da man ausschließlich mit Gold-Atomen rechnet.

2.2.2 Berechnung der Kräfte

Die Beschreibung der Bewegung der Teilchen erfolgt in der MD klassisch, d.h. mithilfe der NEWTON-Mechanik. Dabei ist die Geschwindigkeit \vec{v} die erste Ableitung des Ortes \vec{r} nach der

¹Ein Funktional F ist eine Abbildung von einem $\mathbb{K} \in \{\mathbb{C}, \mathbb{R}\}$ -Vektorraum V auf den Körper: $F : V \rightarrow \mathbb{K}$.

Zeit t und die Beschleunigung \vec{a} die erste Ableitung der Geschwindigkeit nach der Zeit.

$$\vec{v} = \dot{\vec{r}} = \frac{d\vec{r}(t)}{dt} \quad (2.5)$$

$$\vec{a} = \dot{\vec{v}} = \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = \frac{d^2\vec{r}(t)}{dt^2} \quad (2.6)$$

Mit dem zweiten NEWTON-Axiom erhält man die Kraft über

$$\vec{F} = \dot{\vec{p}} = \frac{d}{dt}(m\vec{v}) \stackrel{(m \equiv \text{const.})}{=} m\vec{a} = m\ddot{\vec{r}} \quad (2.7)$$

Ausgehend von dem bestimmten Potentialfeld $V : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$ gilt für konservative Felder zudem, dass sich das Kraftfeld als negativer Gradient des Potentialfeldes darstellen lässt

$$\vec{F}(\vec{r}) = -\nabla V(\vec{r}) \quad (2.8)$$

Auf ein Teilchen i mit $i \in \{1, \dots, N\} \subset \mathbb{N}$ ergibt sich mit $\nabla_i := (\partial_{x_i}, \partial_{y_i}, \partial_{z_i})^T$ die Kraft

$$\vec{F}_i(\vec{r}_i) = m_i\ddot{\vec{r}}_i = -\nabla_i V(\vec{r}_i) \quad (2.9)$$

Diese Differentialgleichungen lassen sich durch die verhältnismäßig hohe Komplexität des Potentials V nur numerisch lösen. Auf das genaue Verfahren soll im Abschnitt „Numerik“ eingegangen werden.

2.3 Kristallstrukturen

In der Auswertung der hier durchgeführten Simulationen werden einige fundamentale Aussagen bezüglich der Energieminima in einer Festkörperstruktur gemacht. Aus diesem Grund soll in diesem Abschnitt auf das Thema Kristallstrukturen näher eingegangen werden. Unter einer Kristallstruktur versteht man in der Festkörperphysik allgemein die unendliche Wiederholung identischer Strukturelemente. Konkret beschreibt man eine Kristallstruktur durch eine Struktureinheit (Basis) und eine Vorschrift für die Aneinanderreihung (Raumgitter). Ein mathematisches Konzept zur Beschreibung des Raumgitters, auf dem die Basis des Kristall angeordnet ist, ist das **Bravais-Gitter**.

Definition 1 Bravais Gitter:

Ein dreidimensionales Bravais-Gitter besteht aus allen Punkten

$$\vec{R} = \gamma_1\vec{a}_1 + \gamma_2\vec{a}_2 + \gamma_3\vec{a}_3, \quad \gamma_i \in \mathbb{N}, \quad i \in \{1, 2, 3\},$$

wobei $\sum_{i=1}^3 \alpha_i\vec{a}_i = 0$, $\alpha_i \in \mathbb{R} \Leftrightarrow \forall i \in \{1, 2, 3\} : \alpha_i = 0$

Insbesondere sind in dieser Definition die Längen der Vektoren \vec{a}_i , also $|\vec{a}_1|$, $|\vec{a}_2|$, $|\vec{a}_3|$ die **Gitterkonstanten**, welche die Verschiebung der Basis in allen drei Dimensionen angibt. Für kubische Bravais-Gitter gilt $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3|$ und der Kristall lässt sich durch eine einzige Gitterkonstante $|\vec{a}_i| = \text{const.} \equiv a$ beschreiben.

Eine Kristallstruktur entsteht durch die rein elektrostatische (Coulomb) Anziehung zwischen Atomen. Ein Kristall kann nur entstehen, wenn die Temperatur so niedrig ist, dass die thermische Bewegung einzelner Atome gering genug ist, um aus den gegenseitigen Bindungen nicht mehr durch Schwingungen ausbrechen zu können. Hinzu kommen auch äußere Bedingungen

wie z.B. der Druck. Im kristallinen Zustand nehmen alle Atome ihr energetisches Minimum zur entsprechenden Temperatur ein. Generell kann man dabei jedoch nur von einem lokalen Minimum sprechen, aus dem das System bei gegebener Temperatur nicht ausbrechen kann. Einem Festkörper kann man aufgrund der Bindungskräfte eine Gitterenergie zuordnen. Diese entspricht der Energiedifferenz zwischen der Summe der Energie aller freien Atome, also deren kinetischer Energie und der Gesamtenergie des aus diesen Atomen aufgebauten Festkörpers. Die Größenordnung der Gitterenergie hängt vom betrachteten Material und damit auch von der speziellen Gitterstruktur ab. Insbesondere Gold, das Material mit dem die Simulationen dieser Bachelorarbeit durchgeführt werden, kristallisiert in einer FCC-Gitterstruktur (eng. face centered cubic). Eine FCC-Gitterstruktur ist in Abbildung 2.1 zu sehen.

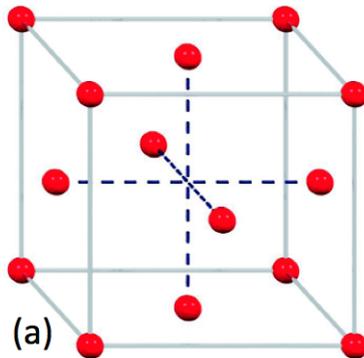


Abbildung 2.1: (a) Konventionelle Zelle einer FCC-Struktur^[18]

Eine FCC-Gitterstruktur hat eine Packungsdichte² von 74%^[18] und damit die größte Raumerfüllung aller Gitterstrukturen. Erstellt man eine Energielandschaft $E_{pot} : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$, die jedem Raumpunkt innerhalb des Gitters eine potentielle Energie zuordnet, erhält man Energieminima in den Gitterpunkten.

2.4 Ensembles

Die folgenden Überlegungen zu statistischen Ensembles sind^[12] entnommen. Ist der Mikrozustand eines Systems nicht exakt, können Aussagen über das System nur noch mithilfe eines Mittelwertes gemacht werden. Diese Mittelwerte sollten unabhängig von den Anfangswerten sein, da diese unbekannt sind. Unter einer „Phasenbahn“ versteht man die Menge aller Punkte im Phasenraum

$$\pi(t) = (\vec{q}(t), \vec{p}(t)), \quad (2.10)$$

welche durch die Lösung der Hamilton Bewegungsgleichungen

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}; \quad \dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.11)$$

bei Kenntnis der Anfangsbedingungen eindeutig festgelegt sind. Jedoch sind die Gleichungen (2.11) für Vielteilchensysteme nicht geschlossen lösbar, d.h. $\pi(t)$ ist nicht berechenbar, weshalb eine Zeitmittelung wenig sinnvoll erscheint. Um dennoch Aussagen über das System machen

²Die Packungsdichte ist das Verhältnis vom Volumen der Atome in der Elementarzelle zum Gesamtvolumen der Elementarzelle

zu können, bedient man sich der Idee von **Statistischen Ensembles**. Darunter versteht man eine Menge von hypothetischen Systemen, die mit dem realen System übereinstimmen, sich jedoch in ihren Anfangswerten unterscheiden. Das bedeutet, dass sich jedes Element dieses Ensembles in einem für ein reales System möglichen Mikrozustand befindet. Existieren für ein System $K \in \mathbb{N}$ mögliche Mikrozustände, dann besteht das Ensemble aus K Elementen. „Die Gesamtheit der Ensemble Systeme beschreibt zu jedem Zeitpunkt die volle Zeitentwicklung des realen Systems.“^[12]

Um **thermodynamische Ensembles** beschreiben zu können, geht man zunächst vom 1. Hauptsatz der Thermodynamik aus, der die Änderung der inneren Energie U beschreibt

$$dU(N, V, S) = -pdV + TdS + \mu dN \quad (2.12)$$

V : Volumen
 S : Entropie
 N : Teilchenzahl
 μ : chemisches Potential
 p : Druck

In einem **mikrokanonischen Ensemble (N,V,S)**, also einem idealen abgeschlossenen System, gilt $U = const \Leftrightarrow dU = 0$. Die Zustandsgrößen lassen sich direkt aus (2.12) berechnen. In Abhängigkeit von den experimentellen Randbedingungen ist man häufig an thermodynamischen Potentialen mit anderen natürlichen Variablen interessiert. In der hier durchgeführten Simulation wird mit einem **kanonischen Ensemble (N,V,T)** gerechnet. Aus (2.12) ergibt sich insbesondere für die Temperatur

$$T = \frac{dU(N, V, S)}{dS}, \quad (2.13)$$

sodass man das kanonische Ensemble aus dem mikrokanonischen Ensemble durch eine LEGENDRE Transformation von $dU=dU(V,S,N)$ bezüglich S und T erhält.³ Als Potential erhält man die Helmholtz-Energie F

$$F(N, V, T) = U(N, V, S(T)) - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \cdot S(T) = U - TS \quad (2.14)$$

Dabei handelt es sich um ein geschlossenes System⁴ im Wärmebad.⁵Im folgenden Abschnitt soll auf die Regulierung der Wärmebäder eingegangen werden.

2.5 Thermostate

Die folgende Übersicht ist auf Grundlage eines Skriptes der TU-Darmstadt^[5] entstanden. Man ist bei der Implementierung eines Wärmebads daran interessiert, dass man Boltzmann-Verteilte Energien

$$W(E) \propto e^{-\frac{E_k \text{ in}}{k_B T}} \quad (2.15)$$

³Für $f \in C^1(\Omega \subset \mathbb{R}^n, \mathbb{R})$ und $u(x_j) := \frac{\partial f(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_j}$ erhält man die Funktion $g = g(u)$, mit $\frac{dg}{du} = \pm x_j$ durch die **Legendre-Transformation** $g(x_1, \dots, u, \dots, x_n) = f(x_1, \dots, x_j(u), \dots, x_n) - ux_j(u)$ ^[11]

⁴Geschlossenes System bedeutet, dass kein Materieaustausch mit der Umgebung stattfindet.

⁵Ein Wärmebad ist eine idealisierte thermische Kopplung zwischen System und Wärme, um die Temperatur konstant zu halten.

erhält. Dabei ist W die Wahrscheinlichkeit, dass ein Energiezustand im thermodynamischen Gleichgewicht von einem Teilchen der Energie E besetzt wird. Dazu verwendet man Thermostate, die das Wärmebad, mit dem das System thermische Energie austauscht, ersetzt. Dabei gilt allgemein für den Zusammenhang zwischen kinetischer Energie und Temperatur über den Gleichverteilungssatz

$$\langle E_{kin} \rangle_N = \frac{f}{2} k_B T, \quad (2.16)$$

f : Anzahl der Freiheitsgrade,

$\langle \cdot \rangle_N$: Mittelung über alle Teilchen N

Die kinetische Energie erhält man aus

$$E_{kin} = \sum_{k=1}^N \frac{\vec{p}_k^2}{2m_k} \Rightarrow \langle E_{kin} \rangle_N = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \frac{\vec{p}_k^2}{2m_k}, \quad (2.17)$$

Aus (2.16) und (2.17) ergibt sich die momentane Temperatur zu

$$T(t) = \frac{2}{k_B N f} \sum_{k=1}^N \frac{\vec{p}_k^2}{2m_k} \quad (2.18)$$

Im Folgenden werden drei der wichtigsten Thermostate näher vorgestellt.

2.5.1 Isokinetischer Thermostat

Der isokinetische Thermostat ist sehr einfach zu implementieren. Betrachtet man die Temperatur aus (2.35), dann soll erreicht werden, dass gilt

$$T(t) = \frac{2}{k_B N f} \sum_{k=1}^N \frac{\vec{p}_k^2}{2m_k} \stackrel{!}{=} const \equiv T, \quad (2.19)$$

d.h. die Temperatur $T(t)$ soll auf eine fest gewählte Temperatur T konstant gehalten werden. Das kann durch eine Reskalierung der Geschwindigkeit \vec{v}_k mit einer Funktion $\gamma : \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}$, $t \mapsto \gamma(t)$, womit sich eine neue Funktion $\tilde{\vec{v}}_k$ definieren lässt:

$$\vec{v}_k \mapsto \gamma(t) \vec{v}_k(t) := \tilde{\vec{v}}_k \quad (2.20)$$

Dazu wählt man $\gamma(t) := \left(\frac{T}{T(t)}\right)^{1/2}$ und erhält

$$T(t) = \frac{2}{k_B N f} \sum_{k=1}^N \frac{(m_k \tilde{\vec{v}}_k)^2}{2m_k} = \frac{2}{k_B N f} \sum_{k=1}^N \frac{(m_k \gamma(t) \vec{v}_k)^2}{2m_k} = T \frac{T}{T(t)} \equiv T \quad (2.21)$$

Diese Reskalierung der Temperatur ist gleichbedeutend mit einem Konstanthalten der kinetischen Energie, daher auch der Name „isokinetischer“ Thermostat. Das Problem ist jedoch, dass man mit diesem Thermostat nicht die gewünschte Energieverteilung aus (2.32) erreicht. [5]

2.5.2 Berendsen-Thermostat

Bei diesem Thermostat wird eine ähnliche Idee verfolgt wie beim isokinetischen Thermostat: Man reskaliert die Geschwindigkeit. Allerdings enthält die Reskalierungsfunktion γ eine zusätzliche Zeitkonstante τ_T , die eine zusätzliche Zeitverschiebung des Thermostats beschreibt. Man wählt konkret

$$\gamma(t)_{\tau_T} = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T}{T(t)} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.22)$$

Durch die Zeitverschiebung arbeitet der Thermostat zwar etwas präziser als der isokinetische Thermostat, jedoch erreicht man auch damit nicht die Energieverteilung (2.32).^[5]

2.5.3 Nosé-Hoover Thermostat

Der Thermostat von Shuichi Nosé^[13] und William G. Hoover^[10] hingegen liefert eine Maxwell-Boltzmann Verteilung (2.15) der Energie. Dieser Thermostat wird auch bei den hier durchgeführten Simulationen verwendet. Die Idee basiert zunächst auf der Einführung einer neuen Hilfsvariablen s mit zugehöriger „Hilfsmasse Q “ und dem kanonischen Impuls $p_s = Q\dot{s}$. Die Hilfsvariable $s(t)$ ist ein geschickt gewählter Zeitfaktor

$$\begin{aligned} s(t) &= \frac{d\tau}{dt} \\ \tau &: \text{virtuelle Zeit} \\ t &: \text{reale Zeit} \end{aligned} \quad (2.23)$$

Man möchte erreichen, virtuelle Orte \vec{q}_i und Impulse $\vec{\pi}_i$ mit korrespondierender Hamiltonfunktion $\mathcal{H}_H = (\vec{q}, \vec{\pi}, s, p_s)$ zu definieren, sodass das mikrokanonische Ensemble von \mathcal{H}_H äquivalent zum kanonische Ensemble für die Hamiltonfunktion $\mathcal{H} = \mathcal{H}(\vec{r}, \vec{p})$ der realen Orte und Impulse ist. Dazu kann man die virtuellen Orte als reale Orte wählen, also $\vec{q}_i = \vec{r}_i$, sodass sich für die virtuellen Geschwindigkeiten⁶ unter Ausnutzung von (2.23) ergibt

$$\dot{\vec{q}}_i \equiv \frac{d\vec{q}_i}{d\tau} \stackrel{(2.23)}{=} \frac{1}{s} \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \frac{1}{s} \dot{\vec{r}}_i \quad (2.24)$$

Man erhält zunächst eine erweiterte Lagrange-Funktion, deren exakte Herleitung^[9] zu entnehmen ist.

$$\mathcal{L}_{Nose} = \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} s^2 \dot{\vec{q}}_i^2 - V(\vec{r})}_{=\mathcal{L}(\vec{r}, \dot{\vec{r}})} + \underbrace{\frac{Q}{2} s^2 - \frac{\gamma}{\beta} \ln(s)}_{=\mathcal{L}(s, \dot{s})} \quad (2.25)$$

Dabei ist $\gamma \in \mathbb{R}$ eine Konstante und $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Aus (2.25) lassen sich direkt der virtuelle Impuls

$$\vec{\pi}_i = \frac{\partial \mathcal{L}_{Nose}}{\partial \dot{\vec{p}}_i} \quad (2.26)$$

und der konjugierte Impuls

$$\vec{p}_s = \frac{\partial \mathcal{L}_{Nose}}{\partial \dot{s}} \quad (2.27)$$

berechnen und damit die neue Hamilton Funktion \mathcal{H}_{Nose} angeben.

$$\mathcal{H}_{Nose} = \sum_i \frac{1}{2m} \frac{\vec{\pi}_i^2}{s^2} - V(\vec{p}) + \frac{p_s^2}{2Q} + \frac{\gamma}{\beta} \ln(s) \quad (2.28)$$

Aus dem Lehrbuch *Understanding Molecular Simulation*^[9] kann ein vollständiger Beweis entnommen werden, dass die Größen, die für das NOSÉ-HOOVER Thermostat wichtig sind, über

⁶Als Ableitung der virtuellen Orte \vec{q}_i nach der virtuellen Zeit τ

folgende Gleichungen zusammen hängen

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m}, \quad (2.29)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} - \xi \vec{p}_i \quad (2.30)$$

$$\dot{\xi} = \frac{1}{Q} \left(\sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{m} - \frac{\gamma}{\beta} \right) \quad (2.31)$$

$$\frac{\dot{s}}{s} = \frac{d}{dt} \ln(s(t)) = \xi \quad (2.32)$$

Dabei beschreibt (2.31) und damit implizit die Hilfsmasse Q , die Geschwindigkeit der Reaktion des Wärmebads. Für großes Q reagiert das Wärmebad langsam, für kleines Q reagiert das Wärmebad schnell.

2.6 Numerik

Beim analytischen Lösen von Differentialgleichungen stößt man mathematisch schnell an Grenzen. Für gewöhnliche Differentialgleichungen existiert nur für die Klasse linearer DGLs ein einheitlicher Lösungsalgorithmus und auch bei partiellen DGLs existieren analytische Lösungsmethoden nur für ganz spezielle Klassen. Die hier bei dieser Simulation verwendeten Potentiale sind zwar stark vereinfacht, um angemessen damit rechnen zu können, jedoch ist das nur auf numerischem Weg möglich. Das bedeutet, dass man darauf angewiesen ist, die durch (2.9) definierten DGLs auf numerischem Weg zu lösen. Für viele MD-Simulationen wird die VERLET-Methode verwendet, auf die im Folgenden näher eingegangen wird. Die Herleitung der Formeln sind^[16] entnommen.

2.6.1 Verlet-Methode

Bei der Wahl eines geeigneten Algorithmus sollten bei der MD einige wichtige Anforderungen erfüllt werden:

- Die Simulation muss Zeitumkehrinvariant sein, d.h. Invariant unter einer Transformation $T : t \rightarrow -t$
- Die Energie- und Impulserhaltung sollte gewährleistet sein
- Die Berechnungen sollten in einem guten Verhältnis präzise und schnell verlaufen

Das VERLET-Verfahren erfüllt all diese Anforderungen. Zwar wäre beispielsweise ein RUNGE-KUTTA Verfahren 4. Ordnung präziser, jedoch auch deutlich langsamer.

Um den standard VERLET-Algorithmus herzuleiten geht man von einer Taylorentwicklung 3. Ordnung des Ortes \vec{r} zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ und $t - \Delta t$ aus

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}\Delta t + \vec{a}(t)\frac{(\Delta t)^2}{2} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\vec{r}}(t)\frac{(\Delta t)^3}{6} + \mathcal{O}((\Delta t)^4) \quad (2.33)$$

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}\Delta t + \vec{a}(t)\frac{(\Delta t)^2}{2} - \overset{\cdot\cdot\cdot}{\vec{r}}(t)\frac{(\Delta t)^3}{6} + \mathcal{O}((\Delta t)^4) \quad (2.34)$$

Addition von (2.33) und (2.34) zusammen mit der Beschleunigung aus der Kraftgleichung (2.9) ergibt den VERLET-Algorithmus

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)(\Delta t)^2 + \mathcal{O}((\Delta t)^4) \quad (2.35)$$

$$\vec{a}(t) = -\frac{1}{m}\nabla V(\vec{r}(t)) \quad (2.36)$$

Dabei fallen die Taylortermine erster und dritter Ordnung heraus, insbesondere werden die Geschwindigkeiten nicht explizit zur Berechnung benötigt. Die Berechnung der kinetischen Energie erfordert aber explizite Ausdrücke für die Geschwindigkeit. Insbesondere bei MD-Simulationen ist es wichtig zu überprüfen, ob während der Simulationszeit $E = \text{const}$ gilt, um zu sichern, dass die Simulation korrekt abläuft. Vor diesem Hintergrund wurde eine weiterführende Methode, der sogenannte **Velocity Verlet**-Algorithmus entwickelt. Für den Ort zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ gilt mit der Taylorentwicklung zweiter Ordnung

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \vec{a}(t)\frac{(\Delta t)^2}{2} + \mathcal{O}((\Delta t)^3) \quad (2.37)$$

Die Idee ist eine ähnliche wie beim Leap-Frog Verfahren, bei dem Orte und Geschwindigkeiten abwechselnd zu unterschiedlichen Zeitpunkten berechnet werden. Dabei gilt zunächst

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) + \vec{a}(t + \Delta t)\frac{\Delta t}{2} \quad (2.38)$$

mit

$$\vec{v}(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\frac{\Delta t}{2} \quad (2.39)$$

ergibt sich

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{\Delta t}{2}(\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)) \quad (2.40)$$

Insgesamt erhält man also für den Velocity-VERLET Algorithmus

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \vec{a}(t)\frac{(\Delta t)^2}{2} + \mathcal{O}((\Delta t)^3) \quad (2.41)$$

$$\vec{a}(t + \Delta t) = -\frac{1}{m}\nabla V(\vec{r}(t + \Delta t)) \quad (2.42)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{\Delta t}{2}(\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)) \quad (2.43)$$

2.7 Stabilität von Differentialgleichungen

Da die Berechnungen über das numerische Lösen der DGLs erfolgen, welche durch das Kraftfeld vorgegeben werden, sind die Trajektorien der Teilchen im Phasenraum eindeutig festgelegt. Allerdings weisen die Trajektorien von Vielteilchensystemen oftmals ein sehr sensibles

Verhalten bezüglich der Anfangsbedingungen auf- man spricht auch von instabilen Differentialgleichungen. Mathematisch ausgedrückt bedeutet das^[14]

Eine Lösung y einer DGL zum AW y^0 heißt „stabil“

$$:\Leftrightarrow \forall \varepsilon > 0 \exists \delta > 0 \forall x : |x^0 - y^0| < \delta : \forall t \geq 0 : |x(t) - y(t)| < \varepsilon \quad (2.44)$$

Das allgemeine Stabilitätsverhalten molekulardynamischer Systeme wurde^[9] entnommen. Molekulardynamische Systeme weisen oft ein charakteristisches Stabilitätsverhalten auf. Bezeichne $\vec{r}_i(t)$, $i \in \{1, \dots, N\} \subset \mathbb{N}$ den Ortsvektor eines Teilchens i zum Zeitpunkt t , dann ist dieser Ortsvektor eine Funktion der Anfangspositionen- und Impulse

$$\vec{r}_i(t) = f(\vec{r}_i(0), \vec{p}_i(0), t) \quad (2.45)$$

Verändert man die Anfangsbedingungen um ein $\varepsilon > 0$, erhält man zum Zeitpunkt t eine andere Position

$$\tilde{\vec{r}}_i(t) = f(\vec{r}_i(0), \vec{p}_i(0) + \varepsilon, t) \quad (2.46)$$

Sei $\Delta\vec{r}(t) := |\vec{r}(t) - \tilde{\vec{r}}(t)|$ die Differenz von (2.45) und (2.46). Falls t sehr klein, ist $\Delta\vec{r}(t)$ linear in ε . Jedoch weist $\Delta\vec{r}(t)$ sehr schnell ein exponentielles Verhalten auf

$$\Delta\vec{r}(t) \propto \varepsilon \exp(\lambda t) \quad (2.47)$$

Diese Form der Instabilität wird „Lyapunov Instabilität“ genannt, wobei λ der Lyapunov exponent ist. An (2.47) ist zu erkennen, dass die Ergebnisse bei einer MD-Simulation sehr stark von den Anfangsbedingungen abhängen können, weshalb es oftmals sinnvoll ist Statistiken zu führen, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. Auf den Lyapunov Exponenten wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen. Es soll nur erwähnt sein, dass die Anfangsbedingungen die Ergebnisse einer Molekulardynamik-Simulation beeinflussen werden.

2.8 Potentialtöpfe

Potentialtöpfe werden bei der Auswertung dieser Bachelorarbeit eine entscheidende Rolle spielen und werden deshalb in diesem Abschnitt näher betrachtet. „Unter einem Potentialtopf versteht man die Region um ein lokales Minimum einer Potentialverteilung des betrachteten Systems.“^[4] Zur Illustration wurde mithilfe von MATLAB die Energiefunktion $E_{pot} : [-5, 5] \times [-5, 5] \subset \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$, $(x, y) \mapsto 8x^2 + 8y^2$ geplottet, wie in *Abbildung 2.2* zu sehen.

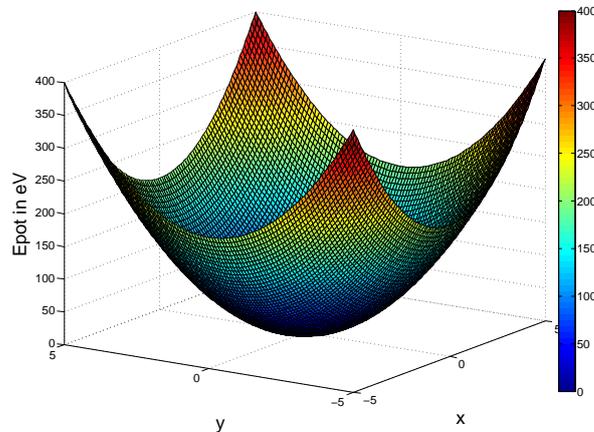


Abbildung 2.2: Pot der Enegefunktion E_{pot} ^[3]

Das Potentialminimum dieser Funktion ist im Punkt $(x_0, y_0) \equiv (0, 0)$. Man spricht von einem Potentialtopf, da ein Atom in einer solchen potentiellen Energieverteilung den „Topf“ nicht verlassen kann, solange die kinetische Energie geringer ist als die Potentialtopf-Tiefe (*Abbildung 2.3*).

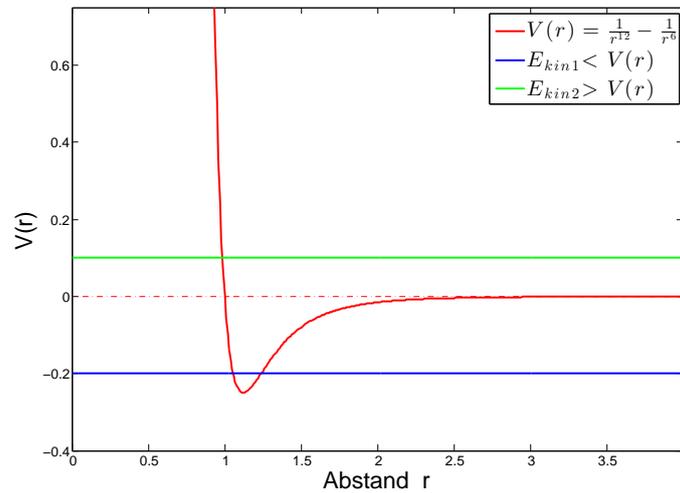


Abbildung 2.3: Zweidimensionaler Potentialtopf $V(x,y)$ und kinetische Energien $E_{kin1} < V(r)$, $E_{kin2} > V(r)$

Ein Teilchen mit der kinetischen Energie E_{kin1} ist gebunden bezüglich des Potentialtopfes, wohingegen ein Teilchen mit der kinetischen Energie E_{kin2} in der Lage ist den Potentialtopf zu verlassen. Dazu muss sich das Teilchen aus dem Anziehungsbereich heraus bewegen. Da Energie eine unterrichtete Größe ist, ist es deshalb notwendig, zusätzlich zu den Energien, auch die Koordinaten eines Teilchens zu betrachten, um beurteilen zu können, ob das Teilchen einen Potentialtopf verlässt.

Die Bindungsstärke eines Potentialtopfes hängt insbesondere nicht von der absoluten Lage eines Energieminimums ab, sondern von der Höhe⁷ des Potentialtopfes bezüglich des Minimums. Nach Kapitel 2.2.2 erhält man die Kraft F auf ein Atom in einem Potential $V = E_{pot}$ ⁸ durch $F = -\nabla V(x, y)$. Dieser Sachverhalt ist in *Abbildung 2.4* mithilfe von MATLAB dargestellt.

⁷Die „Höhe“ wird in Energieeinheiten angegeben.

⁸Potential und potentielle Energie unterscheiden sich nur um einen konstanten Faktor, welcher für diese Betrachtungen vernachlässigt werden soll

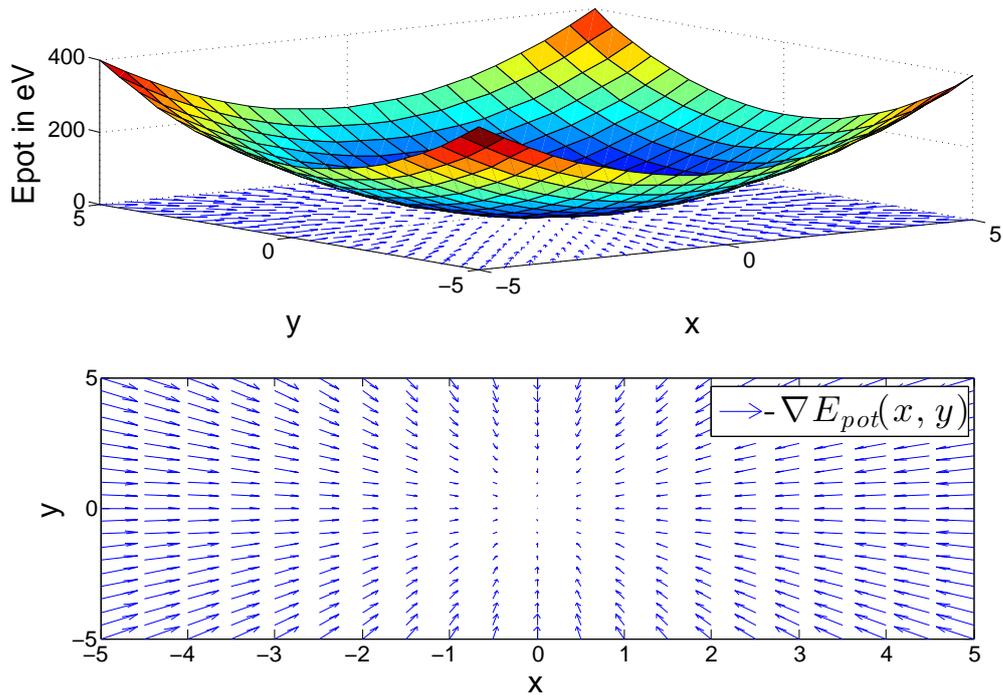


Abbildung 2.4: Potentialtopf (oben) und negativer Gradient der Funktion in diskreditierten Punkten im Bereich $(x, y) = [-5, 5] \times [-5, 5]$ bei einem Rasterabstand von 0,5 (unten)^[3]

Der negative Gradient wurde in bestimmten Punkten des Definitionsbereiches der Funktion E_{pot} mit berechneter Länge und Richtung geplottet. Die Richtung des Gradienten in einem Raumpunkt $(x, y) \subset \mathbb{R}^2$ gibt dabei die Richtung der in diesem Raumpunkt auf ein Teilchen wirkende Kraft an und die Länge des Gradienten die Stärke dieser Kraft. Es ist zu erkennen, dass in jedem Raumpunkt die Kraft in Richtung des Energieminimums (x_0, y_0) zeigt und die Stärke (Länge der Pfeile) von der Steigung der Potentialfunktion E_{pot} abhängt.

3 Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Simulationen vorgestellt. Zunächst soll auf die genaue Konfiguration der Simulation und die Zielsetzung eingegangen werden.

3.1 Vorbereitungen

In dieser Bachelorarbeit wird die Dynamik von Gold (Au) Nanodrähten mithilfe des Programmpakets LAMMPS^[2] simuliert, die zwischen zwei Wänden¹ aus Gold eingespannt sind. Wie bereits in Abschnitt 2.3 erklärt wurde, kristallisiert Gold in einer FCC-Struktur (Vgl. Abbildung 2.1) zu einem Festkörper. Die Gitterkonstante von Gold ist $a = 4,079 \text{ \AA}$ ^[8]. Sowohl die Koordinaten $(x, y, z) \subset \mathbb{R}^3$ der Wandatome, als auch die der Drahtatome sind in einer Datei² numeriert gespeichert und können von LAMMPS eingelesen werden. Als Wechselwirkungspotential wird für die hier durchgeführten Simulationen das bereits in Kapitel 2.2.1 angesprochene *eam/fs*^[17]-Potential³ verwendet, wobei die Koeffizienten dieses Potentials für Gold aus einer eigenen Datei ausgelesen werden. Die Cutoff-Distanz ist dabei $r_{co} = 4,99 \text{ \AA}$. Des Weiteren wird bei der Simulation mit einem kanonischen Ensemble (N,V,T) bei der Temperatur $T=300 \text{ K}$ (s. Abschnitt 2.4) gerechnet. Um das mithilfe von LAMMPS realisieren zu können, wird die Temperatur konstant bei $T=300 \text{ K}$ gehalten⁴, indem die Zeitintegration mithilfe des VELOCITY-VERLET Algorithmus unter Verwendung des NOSÉ-HOOVER Thermostats durchführt. Der statistischen Verteilung der Geschwindigkeitskomponenten der einzelnen Drahtatome wird dadurch Rechnung getragen, dass den Anfangsgeschwindigkeiten v eine Gaußverteilung zugewiesen wird, basierend auf einer fest eingestellten Zufallszahl, dem sog. „seed-Wert“.⁵ Der Seed-Wert ist dabei der Startwert für den deterministischen Zufallsalgorithmus, der Zahlenfolgen, ausgehend von einem festen Startwert berechnet. Bei gleichem Seed-Wert erhält man also stets die gleiche Zahlenfolge. D.h. die Ergebnisse sind für einen festen Seed-Wert reproduzierbar. Da die zu integrierenden DGLs, wie in Kapitel 2.7 besprochen, sehr instabil sind, also von den Anfangswerten abhängen, wird es in einigen der folgenden Untersuchungen sinnvoll sein, anstatt einer einzigen Simulation, mehrere Simulationen mit verschiedenen Seed-Werten zu betrachten.

Um im weiteren Verlauf dieser Bachelorarbeit verschiedene (Koordinaten) Konfigurationen des Drahtes schneller beschreiben zu können, werden zunächst noch einige Vereinbarungen für die Bezeichnung getroffen. Der hier gewählte Standardabstand (z-Koordinate) der einzelnen Drahtatome beträgt $d_1 = 2,45 \text{ \AA}$, der Abstand des obersten bzw. untersten Drahtatoms zum nächsten Wandatom (z-Koordinate) $d_2 = 2,039 \text{ \AA}$. Setzt man auf die untere Wand eine weitere, hypothetische Einheitszelle, kann man innerhalb dieser hypothetischen Einheitszelle

¹Diese werden aufgrund der eigenen Dateibezeichnung im Folgenden „wall_d“ und „wall_u“ genannt

²Diese Datei wird im Folgenden *input_coord.lmp* genannt

³Der Aufruf des Potentials in LAMMPS in der Input Datei *inperfolgt* mit dem Befehl *pair_style*

⁴Der Aufruf des Thermostats in LAMMPS in der *inp*-Datei erfolgt mit dem Befehl *fix id NVT 300 300 10*, dabei wird das Ensemble NVT konstant bei $T=300 \text{ K}$ gehalten, indem die Temperatur alle 10 Iterationsschritte angeglichen wird.

⁵Der zugehörige Befehl in der *inp*-Datei lautet *velocity internalsu create 300 x dist gaussian*, wobei x der selbst gewählte seed-Wert ist

Koordinatenpunkte kennzeichnen, welche die Periodizität des realen FCC-Gitters fortsetzen. Diese Einheitszelle wird vertikal gleichmäßig in vier horizontal gelegene Ebenen unterteilt. Die Abstände der Ebenen betragen $\frac{a}{4} = 1,1 \text{ \AA}$. Die hypothetische Einheitszelle über der unteren Wand und deren Aufteilung in Ebenen ist in *Abbildung 3.1* zu sehen

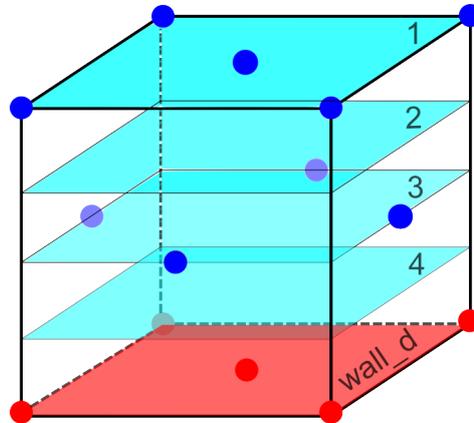


Abbildung 3.1: Hypothetische Einheitszelle mit hypothetischen FCC-Gitterpunkten (blau) unterteilt in vier Ebenen (türkis) über der unteren Wand „wall_d“ (rot).

Es ist zu beachten, dass die rot gekennzeichneten Punkte auf den blauen Ebenen lediglich speziell gewählte Raumpunkte $(x, y, z) \in \mathbb{R}^3$ zwischen den Wänden sind, die nicht zur FCC-Gitterstruktur der Wand gehören und insbesondere keine realen Atome darstellen. Betrachtet man nun explizit eine dieser Ebenen, sollen Punkte auf dieser Ebene wie in *Abbildung 3.2* gekennzeichnet werden.

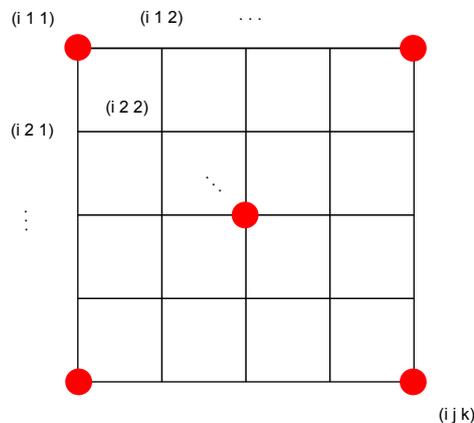


Abbildung 3.2: Kennzeichnung einzelner Punkte auf den Ebenen

Dabei bezeichnet $i \in \{1, 2, 3, 4\}$ den Ebenenindex, der angibt auf welcher Ebene man sich befindet und (j, k) die y bzw. x Koordinate im 3-dimensionalen Koordinatensystem⁶. Insbesondere sollen die Ebene in x- und y-Richtung jeweils in fünf gleich große Stücke aufgeteilt werden, sodass sich pro Ebene ein Punkteraster von 25 Punkten ergibt. Mithilfe dieser Vereinbarungen werden im Folgenden die für eine Simulation benutzten Startpositionen des untersten Drahtatoms angegeben. Zur besseren Unterscheidung von der konventionellen Darstellung in kartesischen Koordinaten $(x, y, z) \in \mathbb{R}^3$ werden folgende Notationen vereinbart

⁶Siehe dazu *Abbildung 3.1*

$(x, y, z) \hat{=}$ Darstellung in kartesischen Koordinaten
 $[i, j, k]^7 \hat{=}$ Darstellung der Punkte innerhalb der hypothetischen Einheitszelle

Der Koordinatenursprung $(0, 0, 0)$ liegt in $[1,1,1]$

Ziel dieser Bachelorarbeit wird es sein, zu untersuchen, in welchen Konfigurationen ein bzw. zwei Drähte stabil sind und Statistiken darüber zu führen. Mit Stabilität ist in diesem Zusammenhang nicht der mathematische Begriff aus (2.40) gemeint, sondern folgende Definition

Definition 2 Stabilität eines Nanodrahtes:

Ein Nanodraht, der zwischen zwei Wänden eingespannt ist, wird in diesem Zusammenhang als **stabil** definiert, falls

- 1) kein Drahtatom den Potentialtopf, der durch die Wechselwirkung mit einer beliebigen Gruppe anderer Drahtatome zustande kommt, verlässt und
- 2) das oberste bzw. unterste Drahtatom den Potentialtopf bezüglich der Wand, der durch die Wechselwirkung dieses Atoms mit allen Wandatomen zustande kommt, nicht verlassen.

In der klassischen Physik ist ein Atom in der Lage einen Potentialtopf zu verlassen, wenn seine kinetische Energie größer ist als die potentielle Energie des betrachteten Potentialtopfes. Anschaulich bedeutet obige Definition (1), dass die Drahtatome untereinander nicht reißen und (2), dass das unterste bzw. oberste Drahtatom nicht von der Wand abreißt. Sind (1) und (2) erfüllt, nennen wir einen Draht **stabil**. Es ist jedoch zu beachten, dass ein kurzzeitiges Austreten aus den oben genannten Potentialtöpfen in solch einem komplexen System nicht zwangsläufig zu einem Reißen des Drahtes führt, da die Wechselwirkungen mit anderen Atomen dazu führen können, dass sich das Atom wieder in den Potentialtopf rein bewegt.

3.2 Ein einzelner Gold-Draht

In diesem Teil der Auswertung wird die Stabilität (Vgl. Definition Stabilität eines Nanodrahtes) eines einzelnen Nanodrahtes für verschiedene Anfangspositionen (x,y,z) untersucht. Gemäß obiger Definition ist ein Draht stabil, falls insbesondere das unterste Drahtatom den Potentialtopf der Wand nicht verlässt. Um eine Vorstellung von dem Verlauf der Wechselwirkungsenergie zwischen dem untersten Drahtatom und den Wandatomen in Abhängigkeit von dem betrachteten Raumpunkt (x,y,z) zu erhalten, ist es sinnvoll zunächst eine Energielandschaft für das unterste Atom in der Nähe der Wand zu berechnen. Da sich eine solche Funktion $E : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}, \vec{r} := (x, y, z) \mapsto E_{pot}(\vec{r})$ nicht visualisieren lässt, wird die Energielandschaft auf denen in *Abbildung 3.1* definierten Ebenen als Funktionen $E : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}, (x, y) \mapsto E_{pot}(x, y)$ berechnet. Der Hintergrund dieser Überlegung ist, dass Gold eine FCC-Gitterstruktur hat und die Vermutung nahe liegt, dass die stabilsten potentiellen Energieminima des untersten Drahtatoms bezüglich der Wand auf hypothetisch fortgesetzten FCC-Gitterpunkten liegen. Auf den definierten Ebenen 1 und 3 liegen hypothetische FCC-Gitterpunkte. Um die Energielandschaft zu bestimmen wurde folgendermaßen vorgegangen: In LAMMPS wurden zunächst

⁷Die Schreibweise $[i,j,k]$ bezeichnet konventionell die MILLER-Indizes. Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wird diese Schreibweise jedoch ausschließlich in dem hier genannten Zusammenhang verwendet.

nur das unterste Drahtatom und die untere Wand eingelesen und jeweils als eigenständige Gruppe definiert. Mit Hilfe dieser Definitionen wurde die Wechselwirkungsenergie E_{pot} zwischen diesen beiden Gruppen für jede türkise Ebene (s. *Abbildung 3.1*) auf jeweils allen 25 Punkten (s. *Abbildung 3.2*) berechnet.⁸ Für jede Ebene wurde anschließend mit diesen Werten mithilfe von MATLAB^[3] ein Plot der Funktion $E : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$, $(x, y) \mapsto E_{pot}$ erstellt, wobei jeweils auf das Minimum normiert wurde, d.h. die kleinsten Werte für die Wechselwirkungsenergie wurden auf Null gesetzt. Das Ergebnis ist in *Abbildung 3.3* zu sehen.

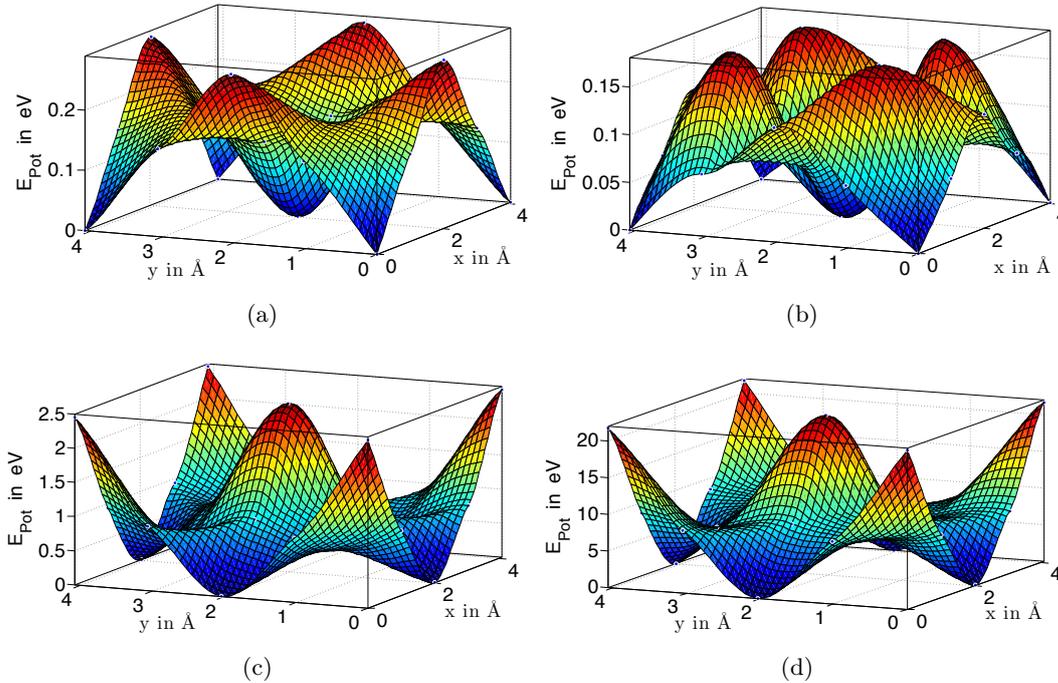


Abbildung 3.3: Energielandschaften der Ebenen a) 1, b) 2, c) 3, d) 4 aus *Abbildung 3.1*

Es ist zu erkennen, dass bei jedem hypothetischen FCC-Gitterpunkt⁹ ein Energieminimum vorliegt. Dass die Größenordnung des Höhenprofils der Energielandschaft auf Ebene 4 um ein Vielfaches größer ist als bei den anderen Ebenen, könnte man sich dadurch erklären, dass sich diese Ebene bereits im repulsiven Bereich der Wandatome befindet. Darauf wird in nachfolgenden Abschnitten nochmals genauer eingegangen. Die Höhe der Energielandschaft innerhalb von Ebene 1 hat eine Größenordnung von $\approx 2,25$ eV und auf Ebene 3 $\approx 0,25$ eV. Da man sich nicht wirklich innerhalb einer realen FCC Gitterstruktur befindet, sondern diese nur hypothetisch fortgesetzt hat, ist es logisch, dass die Wechselwirkungsenergie eines einzelnen Atoms bzgl. der unteren Wand von der Entfernung zur unteren Wand abhängt. Mit der zuvor eingeführten Notation liegen die hypothetisch fortgesetzten FCC-Gitterpunkte auf Ebene 1 bei $[1,1,1]$, $[1,1,5]$, $[1,3,3]$, $[1,5,1]$, $[1,5,5]$, wobei diese Punkte das gleiche Energieniveau haben. Auf Ebene 3 liegen die hypothetischen FCC-Gitterpunkte bei $[3,3,1]$, $[3,1,3]$, $[3,3,5]$ und $[3,5,3]$, wobei auch alle das gleiche Energieniveau haben. Zunächst werden die Punkte auf Ebene 3 auf Stabilität untersucht, da diese die nächstgelegenen hypothetischen FCC-Gitterpunkte sind und dort deshalb der tiefste Potentialtopf bezüglich der unteren Wand zu erwarten ist.¹⁰

⁸In LAMMPS wird die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei definierten Gruppen 1 und 2 mithilfe des Befehls `compute id 1 group/group 2` berechnet, wobei „id“ ein selbst gewählter id-Name für die Berechnung ist.

⁹Das sind die blauen Punkte in *Abbildung 3.1*

¹⁰Damit ist in diesem Fall die Wechselwirkungsenergie des unteren Drahtatoms mit der unteren Wand gemeint

3.2.1 Position [3,1,3]

Zunächst wird eine Konfiguration aus 8 Drahtatomen mit Abstand $d_1 = 2,45 \text{ \AA}$ betrachtet, wobei das unterste Drahtatom zu Beginn der Simulation die Position [3,1,3] hat.¹¹ Für die Simulation wurde eine Integrationsrittweite $\Delta t = 0,0001 \text{ ps} = 0,1 \text{ fs}$ mit 1000000 Integrationsritten gewählt, was eine Simulationszeit von $t_S = 0,0001 \cdot 1000000 \text{ ps} = 100 \text{ ps} = 0,1 \text{ ns}$ ergibt. Die Anfangskonfiguration bei $t = 0$, sowie die Konfiguration bei $t = t_S$ sind in *Abbildung 3.4* zu sehen.

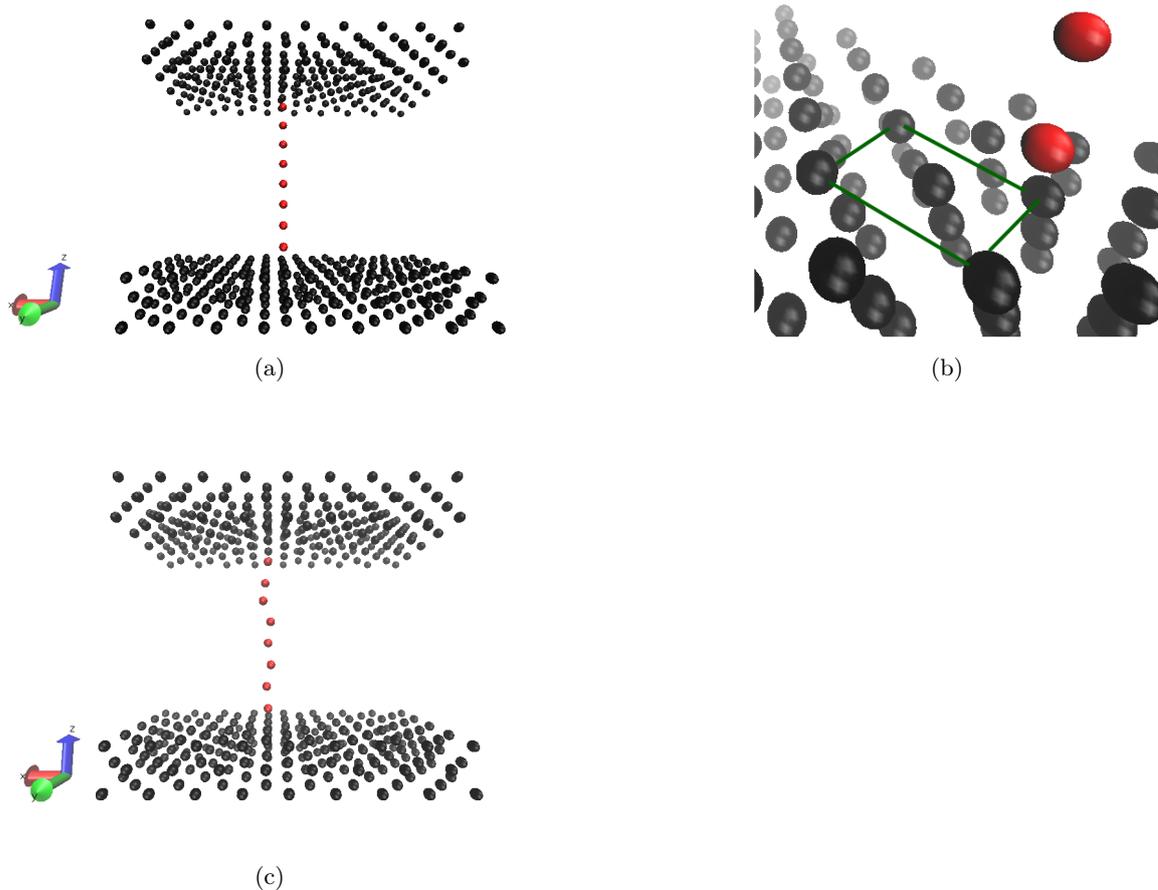


Abbildung 3.4: Atomkonfigurationen des Drahtes bei (a) $t = 0$, (b) $t = 0$ (Nahansicht) und (c) $t = t_S$. Zur besseren Übersicht wurde die obere Schicht einer Einheitszelle der unteren Wand mit grünen Linien verbunden.

Das unterste bzw. oberste Drahtatom ist während der gesamten Simulationszeit t_S stabil, jedoch nimmt es niemals eine Ruheposition ein, sondern schwingt ständig ungeordnet in alle Raumrichtungen mit sehr geringer Amplitude. Das ist dadurch zu erklären, dass durch die gewählte Temperatur des Ensembles (N,V,T) mit $T = 300 \text{ K}$, die einzelnen Atome zu jedem Zeitpunkt eine von Null verschiedene kinetische Energie besitzen. Zudem ist zu erkennen, dass die übrigen Drahtatome untereinander während der gesamten Simulationszeit stabil bleiben. Die kinetische Energie der einzelnen Atome führt durch die ungeordnete Geschwindigkeitsverteilung zu temporären „Schwungsbäuchen“ im Draht, die sich zeitlich ständig verändern,

¹¹Das oberste Drahtatom ist bezüglich der oberen Wand entsprechend symmetrisch positioniert

d.h. die Atomkonfiguration bei $t = t_S$ ist lediglich eine Momentaufnahme und keine Ruheposition.

Um die Stabilität des untersten Drahtatoms¹² quantitativ zu zeigen, wird in Hinblick auf Definition 2.2 die kinetische Energie des untersten Drahtatoms mit dessen Wechselwirkungsenergie zur unteren Wand verglichen. Bei der Erstellung der Energielandschaft aus *Abbildung 3.3* wurde die potentielle Energie des untersten Drahtatoms bezüglich der unteren Wand für die einzelnen Raumpunkte lediglich zum Zeitpunkt $t = 0$ ausgegeben, da die Dynamik des Systems noch nicht betrachtet wurde. Jetzt werden sowohl die kinetische- als auch die potentielle Energie für jeden Integrationsschritt bis zum Ende der Simulationszeit t_S ausgegeben. Man muss in diesem Zusammenhang von einer Näherung für die Wechselwirkungsenergie zwischen unterem Drahtatom und unterer Wand sprechen, da der Befehl zur Berechnung der Wechselwirkungsenergie zweier definierter Gruppen in LAMMPS lediglich Paarwechselwirkungen des implementierten Potentials berücksichtigt. Das heißt konkret für das hier verwendete *eam/fs* Potential, dass die Einbettungsfunktion F aus (2.4) für die berechnete Wechselwirkungsenergie zwischen unterem Drahtatom und Wand nicht berücksichtigt wird. Vergleiche mit der Simulation des gesamten Systems¹³ zeigen jedoch, dass diese Näherung durchaus das Stabilitätsverhalten des unteren Drahtes bezüglich der Wand wiedergibt. Alle berechneten Werte wurden mithilfe von MATLAB über die gesamte Simulationszeit geplottet (*Abbildung 3.5*).

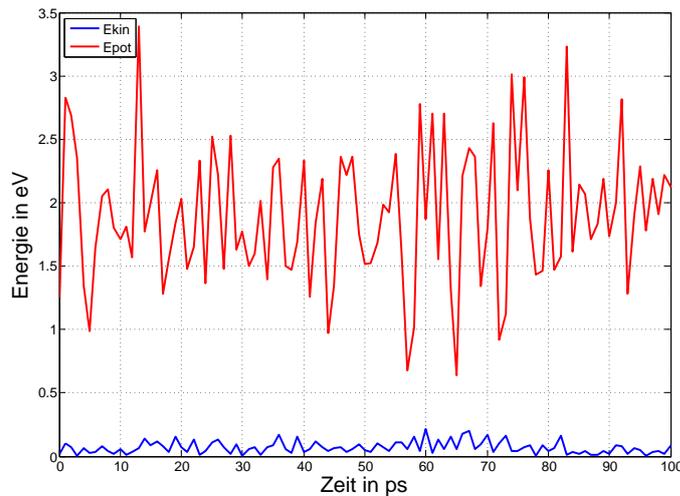


Abbildung 3.5: Verlauf der potentiellen- und kinetischen Energie des untersten Drahtatoms bezüglich der unteren Wand über die gesamte Simulationszeit t_S

Die Wechselwirkungsenergie E_{pot} beträgt zum Startzeitpunkt $E_{pot}(t = 0) = 1,25$ eV. Es ist klar zu erkennen, dass die kinetische Energie des untersten Drahtatoms zu jedem Zeitpunkt $t \in \{0, t_S\}$ deutlich kleiner ist als die potentielle Energie bezüglich der unteren Wand. Das bedeutet, dass das unterste Drahtatom den Potentialtopf bezüglich der unteren Wand zu keinem Zeitpunkt verlassen kann und somit gemäß Definition 2 stabil ist. Auch die in der Simulation beobachtete Schwingung des Drahtatoms ist in *Abbildung 3.5* abzulesen: Da sich das Atom

¹²Aufgrund der Symmetrie implizieren folgende Betrachtungen auch die Stabilität des obersten Drahtatoms

¹³Diese berücksichtigt zu jedem Zeitpunkt das *eam/fs* Potential **aller** Atome

ständig ein kleines Stück auf die Wand zu und wieder von ihr weg bewegt, nimmt die Wechselwirkungsenergie auch laufend zu und wieder ab. Da die Schwingung jedoch ungeordnet und nicht periodisch ist, ist auch der Verlauf der potentiellen Energie aperiodisch. Die kinetische Energie durchläuft durch die ständigen Richtungswechsel auch Maxima und Minima.

Mit dem hier gewonnenen Ergebnis wurde also zunächst die Stabilität des Drahtes für die Startposition des untersten Drahtatoms bei [3,1,1] bestätigt. Offensichtlich reicht für einen gewählten Atomabstand d_1 die Potentialtopf-Tiefe bezüglich der Wand von ungefähr 1,25 eV aus, damit der Draht über eine Simulationszeit von $t_S = 0,1$ ns stabil bleibt.

3.2.2 Position [2,1,1]

Nachdem im letzten Abschnitt die Stabilität der vermeintlich stabilsten Punkte für das unterste Drahtatom auf Ebene 3 untersucht wurde, werden in diesem Abschnitt Simulationen durchgeführt, bei denen das unterste Drahtatom zum Zeitpunkt $t = 0$ auf Positionen gesetzt wird, die Energieminima auf Ebene 2 sind. In *Abbildung 3.3*, die eine Abschätzung für die Potentialtopf-Tiefen auf den einzelnen Ebenen liefert, ist zu erkennen dass die Potentialtopf-Tiefe auf Ebene 2 deutlich geringer ist als auf Ebene 3. Da die Energieminima auf Ebene 2 energetisch gleich liegen, reicht es aus einen dieser Punkte zu betrachten. Im Folgenden wird das unterste Drahtatom zum Zeitpunkt $t = 0$ der Simulation auf die Position [2,1,1] gesetzt. Dazu muss in LAMMPS die Datei für die Atomkoordinaten „input_coord.lmp“ modifiziert werden: Dadurch, dass die z-Koordinate des untersten Drahtatoms im Gegensatz zu Position [3,1,3] um $\frac{a}{4}$ verschoben wird, müssen einerseits die anderen Drahtatome um $\frac{a}{4}$ in z-Richtung verschoben werden, um den Abstand der Drahtatome nicht zu verändern und andererseits müssen alle Atome der oberen Wand um $\frac{a}{2}$ verschoben werden, sodass letztlich das oberste Drahtatom bezüglich der oberen Wand die gleiche Anordnung besitzt wie das unterste Drahtatom bzgl. der unteren Wand. Da eine Wand hier aus 230 Atomen aufgebaut wurde und im Rahmen dieser Bachelorarbeit noch andere Positionen betrachtet werden sollen, habe ich ein C-Programm geschrieben, das die Atompositionen der drei Raumbereiche „obere Wand“, „untere Wand“ und „Draht“ aus der Datei „input_coord.lmp“ unabhängig voneinander um einen gewünschten Wert $d \in \mathbb{R}$ verschiebt. Dieses Programm ist im *Anhang A.1* einzusehen. Für diese Simulation wurde eine Integrationsschrittweite von $\Delta t = 0,0001$ ps mit 100000 Integrationsschritten gewählt, was eine Simulationszeit von $t_S = 100$ ps ergibt. In *Abbildung 3.6* sind die Startkonfiguration, die Konfiguration des Drahtes bei $t \approx 1,2$ ps, bei $t \approx 2,5$ ps, sowie bei $t = t_S$ zu sehen.

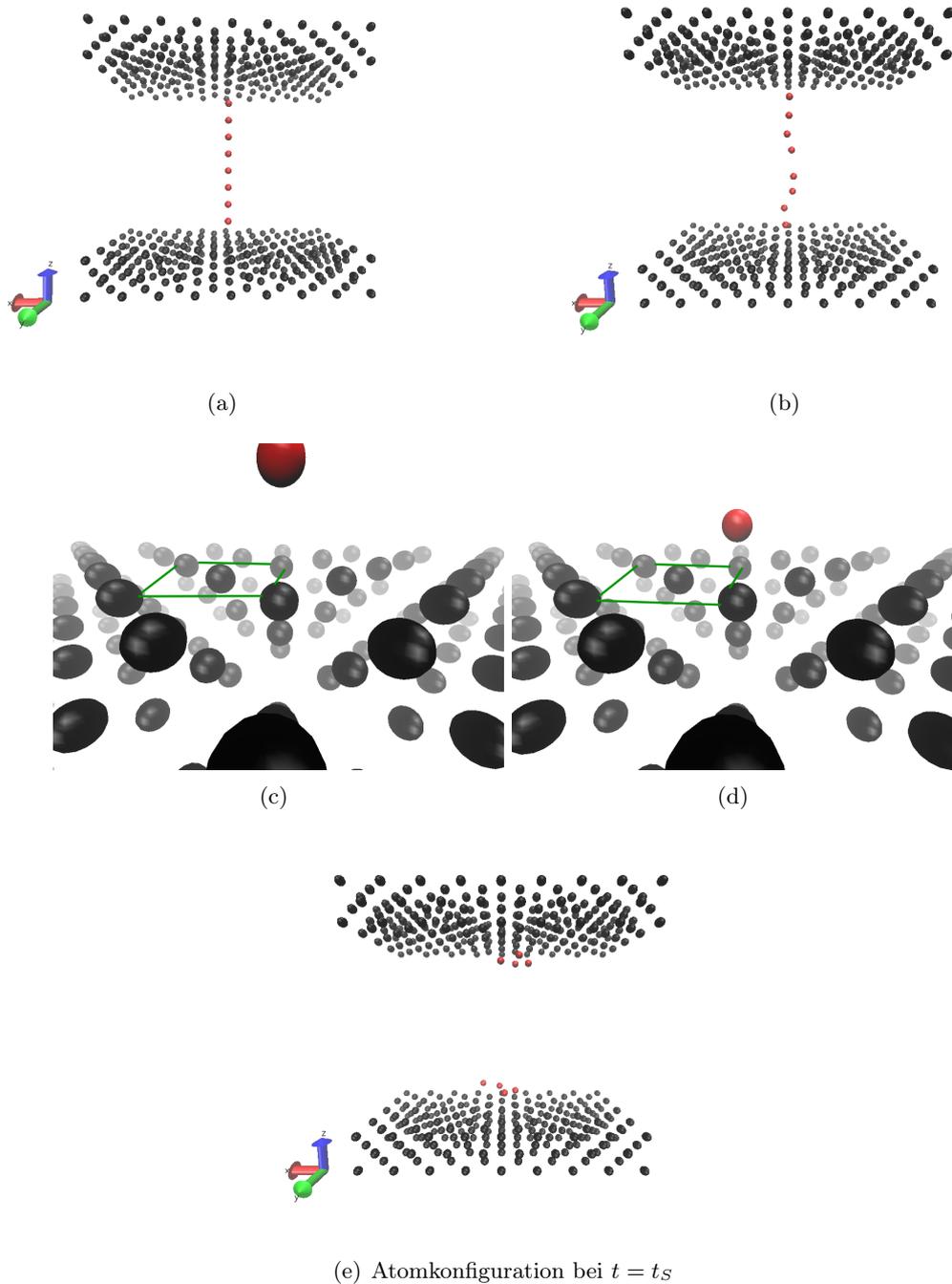


Abbildung 3.6: Atomkonfigurationen des Drahtes bei (a), (c) $t = 0$, (b) $t = 2,5$ ps, (e) $t = t_s$, sowie (d) eine Nahaufnahme des untersten Drahtatoms bei $t = 1,2$ ps

Dabei ist deutlich zu erkennen, dass sich das unterste Drahtatom im Zeitraum von $t = 0$ bis $t = 1,2$ ps auf die Wand zu bewegt. Im weiteren Zeitverlauf ist ab $t \approx 2,5$ ps eine Vergrößerung des Abstandes in z-Richtung des vierten und fünften Drahtatoms¹⁴ zu erkennen. Die Instabilität des Drahtes wird im Folgenden noch quantitativ betrachtet. Zunächst wird das genaue Verhalten des unteren Drahtatoms untersucht. Dazu wurden die Wechselwirkungs-

¹⁴Bei dieser Zählweise ist das unterste Drahtatom das erste

energie des untersten Drahtatoms mit der unteren Wand, die kinetische Energie des untersten Drahtatoms, sowie dessen z -Koordinate¹⁵ mithilfe von LAMMPS analog zum letzten Abschnitt berechnet und mithilfe von MATLAB geplottet. Die Ergebnisse sind in *Abbildung 3.7* dargestellt

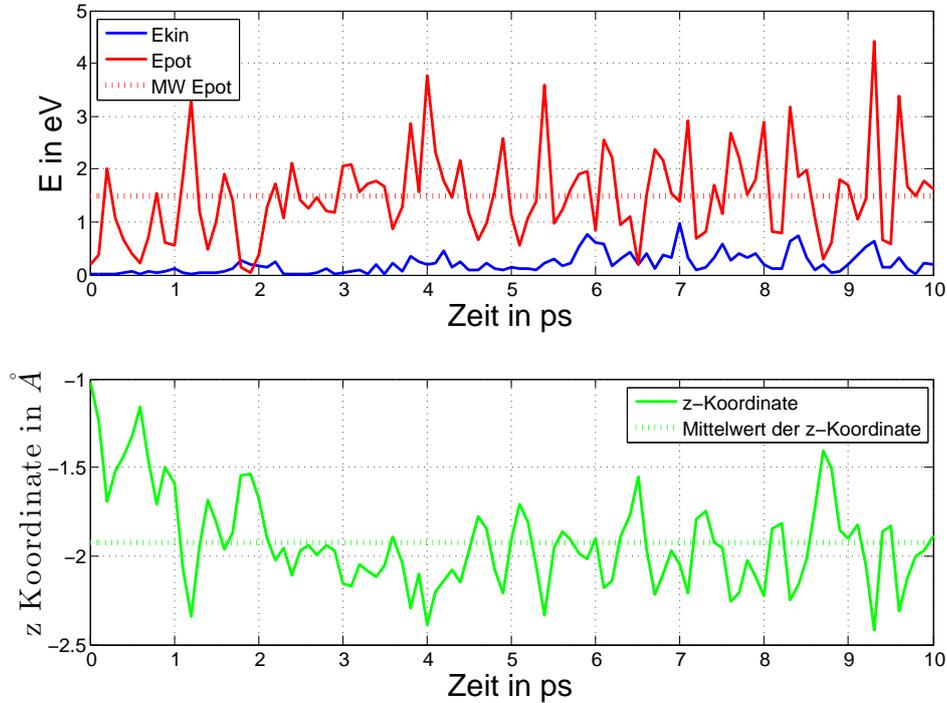


Abbildung 3.7: oben: Energiediagramm des untersten Drahtatoms. Wechselwirkungsenergie mit der unteren Wand, sowie der Mittelwert der Wechselwirkungsenergie in rot und kinetische Energie in blau. Unten: z -Koordinate in grün und Mittelwert der z -Koordinate in schwarz.

Die z -Koordinate (grün) des untersten Drahtatoms ist am Anfang der Simulation, d.h. für Zeitpunkte von $t = 0$ bis ungefähr $t = 0,9$ ns über dem Mittelwert, wird dann kleiner und schwankt im weiteren zeitlichen Verlauf ungefähr $\frac{a}{4} \approx 1 \text{ \AA}$ tiefer als bei $t = 0$ um den Mittelwert. Die Wechselwirkungsenergie (rot) zwischen dem untersten Drahtatom und der unteren Wand beträgt zum Zeitpunkt Startzeitpunkt $E_{pot}(t = 0) = 0,19$ eV und ist somit geringer als in [3,1,3]. Allein der Wert der Energie macht noch keine Aussage darüber, ob die Wechselwirkungsenergie attraktiv oder repulsiv ist, da die Richtung (und der Betrag) der resultierenden Kraft auf das Atom durch den Gradienten der Energie als Funktion des Ortes $E(\vec{r})$ bestimmt wird. Allerdings deutet die Bewegung der z -Koordinate nach unten darauf hin, dass das untere Atom entweder eine attraktive Wechselwirkung bzgl. der unteren Wand, oder eine repulsive Wechselwirkung bzgl. der unteren Drahtatome erfährt. Denkbar wären insbesondere auch beide Wechselwirkungen gleichzeitig. Im zeitlichen Mittel ist die Wechselwirkungsenergie über

¹⁵In LAMMPS lässt sich mit dem Befehl `compute id group property/atom z` in der Input-Datei die z -Koordinate einer Gruppe „group“ berechnen.

das Zeitintervall von $t = 0$ bis $t = 3$ ps sichtbar geringer als die mittlere Wechselwirkungsenergie über das gesamte Zeitintervall von $t=0$ bis $t = t_S$. Es ist auch zu erkennen, dass der Mittelwert der Wechselwirkungsenergie über die gesamte Simulationszeit t_S in der Größenordnung der Wechselwirkungsenergie des untersten Drahtatoms mit der Wand im Punkt $[3,1,3]$ ¹⁶ liegt, was zusammen mit der z -Koordinate darauf hindeutet, dass sich das unterste Drahtatom von der Anfangskonfiguration $[2,1,1]$ in Richtung des nächsten tieferen Energieminimums $[3,1,3]$ bewegt und aufgrund seiner kinetischen Energie und der Wechselwirkungsenergie mit der Wand, wie schon bei der Betrachtung des Punktes $[3,1,3]$ zu sehen war, um diesen Punkt schwankt. Der berechnete Wert für die Wechselwirkungsenergie ist in Punkt $[3,1,3]$ deutlich höher als in $[2,1,1]$, d.h. die Energie des Atoms reicht offensichtlich aus, um den Potentialtopf in $[2,1,1]$ zu verlassen und in den tieferen Potentialtopf in $[3,1,3]$ zu wandern. Durch die Bewegung des untersten¹⁷ Drahtatoms in Richtung Wand, vergrößert sich der mittlere Abstand zwischen den Atomen in z -Richtung. In *Abbildung 3.6* ist zu sehen, dass der Draht gemäß Definition 2.1 nicht stabil ist, da er im Laufe der Simulationszeit zwischen dem vierten und fünften Atom abreißt. Da sich insbesondere der Abstand der Atome vier und fünf sichtbar vergrößert und der Draht auch an dieser Stelle reißt, wird im Folgenden die Wechselwirkungsenergie des vierten Drahtatoms mit den Drahtatomen fünf bis acht untersucht. Dazu wurde in LAMMPS das vierte Drahtatom, sowie das fünfte bis achte Drahtatom als eigenständige Gruppen definiert, deren Wechselwirkungsenergie sich für jeden Iterationsschritt der Simulation, wie bereits in Abschnitt 3.2 beschrieben, berechnen lassen. Diese Ergebnisse, sowie die z -Koordinate des vierten und fünften Atoms über die gesamte Simulationszeit t_S , sind in *Abbildung 3.8* zu sehen.

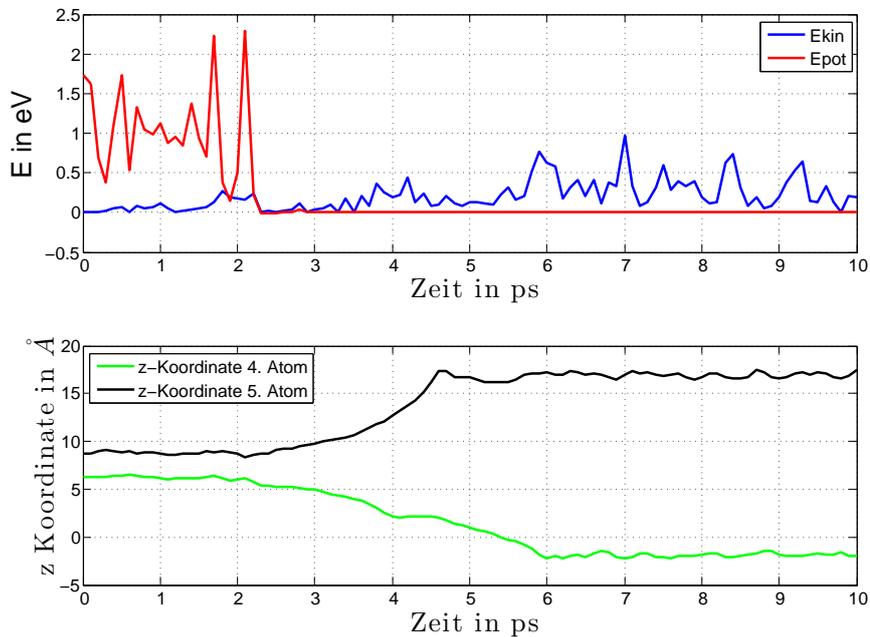


Abbildung 3.8: Wechselwirkungsenergie des vierten Drahtatoms mit dem fünften bis achten Drahtatom, sowie die z -Koordinate des vierten und fünften Drahtatoms.

¹⁶Die Wechselwirkungsenergie des untersten Drahtatoms mit der unteren Wand für $t = 0$ beträgt $E_{pot}(t = 0) = 1,25$ eV.

¹⁷Entsprechend bewegt sich auch das oberste Drahtatom

Es ist zu erkennen, dass die Wechselwirkungsenergie (rot) bis ungefähr $t = 2,1$ ps um einen konstanten Wert schwankt, dann sehr schnell auf Null abfällt und auch über die gesamte restliche Simulationszeit konstant Null bleibt, d.h. der Cutoff Radius des vierten Drahtatoms bzgl. der Gruppe, bestehend aus den Drahtatomen fünf bis acht, wird überschritten, sodass das vierte Drahtatom nicht mehr in Wechselwirkung mit den Atomen fünf bis acht steht. Ab ungefähr $t = 2,5$ ps wird die kinetische Energie (blau) des vierten Drahtatoms größer als die Wechselwirkungsenergie und bleibt auch im weiteren Zeitverlauf größer. Gleichzeitig bewegt sich das vierte Drahtatom stetig um insgesamt ungefähr 8\AA nach unten, bzw. das fünfte Drahtatom nach oben, d.h. der Draht ist gemäß Definition 2.1 instabil. Die quantitativen Betrachtungen in *Abbildung 3.7* und *Abbildung 3.8* bestätigen also die Überlegungen zu *Abbildung 3.6*.

3.2.3 Position [1,1,1]

In diesem Abschnitt werden die hypothetischen FCC-Gitterpunkte auf Ebene 1 untersucht, die, wie in *Abbildung 3.3* zu sehen, eine geringere Potentialtopf-Tiefe haben als diejenigen auf den zuvor untersuchten Ebenen 3 und 2. Bei der Untersuchung der Position [2,1,1] hat sich gezeigt, dass das unterste¹⁸ Drahtatom zwar noch in der Lage war eine stabile Position im hypothetischen FCC-Gitterpunkte [3,1,3] einzunehmen, was jedoch in einer Vergrößerung des mittleren Drahtabstandes und letztlich zum Reißen des Drahtes geführt hat. Im Folgenden wird zunächst die Konfiguration betrachtet, bei der das unterste Drahtatom für $t = 0$ die Position [1,1,1] hat. In *Abbildung 3.9* sind die Startkonfiguration, die Konfiguration des Drahtes bei $t \approx 1,3$ ps, bei $t \approx 2,5$ ps sowie bei $t = t_s$ zu sehen. Dabei war bei verschiedenen Durchläufen der Simulation¹⁹ stets zu erkennen, dass sich das unterste Drahtatom in erster Näherung weg von den anderen Drahtatomen in Richtung der unteren Wand bewegt²⁰, was darauf hindeutet, dass der Gleichgewichtsabstand der Drahtatome größer ist als der für diese Simulation gewählte Abstand d_1 .²¹ Im weiteren Zeitverlauf bewegt sich das unterste Drahtatom stetig weg von der Wand, also in z-Richtung und ist bei $t \approx 1,3$ ps bereits deutlich weiter entfernt als in der Anfangskonfiguration bei $t = 0$. Bei $t \approx 2,5$ ps hat das unterste Drahtatom einen vergleichsweise geringen Abstand zu den anderen Drahtatomen, weshalb man von einer abstoßenden Wechselwirkung der anderen Drahtatome auf das unterste ausgehen kann. Am Ende der Simulation, bei $t = t_s$ ist der Draht in der Mitte verklumpt und insbesondere gemäß Definition 2.1 instabil. Das soll im Folgenden noch quantitativer gezeigt werden. Dazu wird analog wie im letzten Abschnitt vorgegangen, d.h. es werden die kinetische Energie des untersten Drahtatoms mit der Wechselwirkungsenergie des untersten Drahtatoms mit der Wand mithilfe von LAMMPS berechnet und die entsprechenden Plots miteinander verglichen. Die Plots wurden mit MATLAB erstellt und sind in *Abbildung 3.10* zu sehen.

¹⁸Und entsprechend das oberste

¹⁹Das bedeutet für verschiedene Seed-Werte für die Geschwindigkeitsverteilung

²⁰Das Gleiche gilt analog für das oberste Drahtatom

²¹Da die Punkte auf Ebene 1 schon fast den Abstand $r = r_C$ zu der unteren Wand haben, ist davon auszugehen, dass die attraktive Wechselwirkung bzgl. der Wand einen sehr flachen $E_{pot}(r)$ Verlauf hat und damit die resultierende anziehende Kraft sehr gering ist.

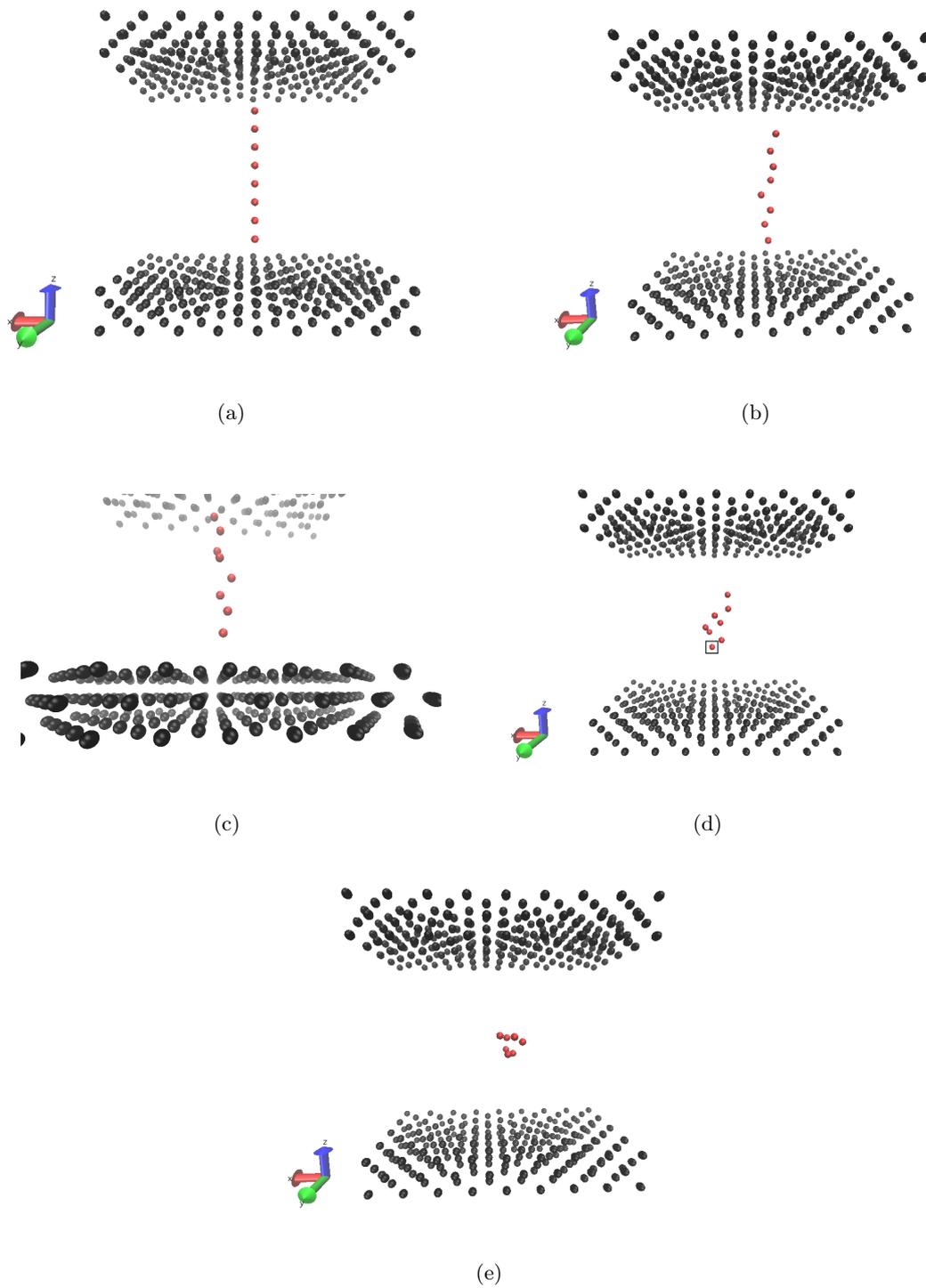
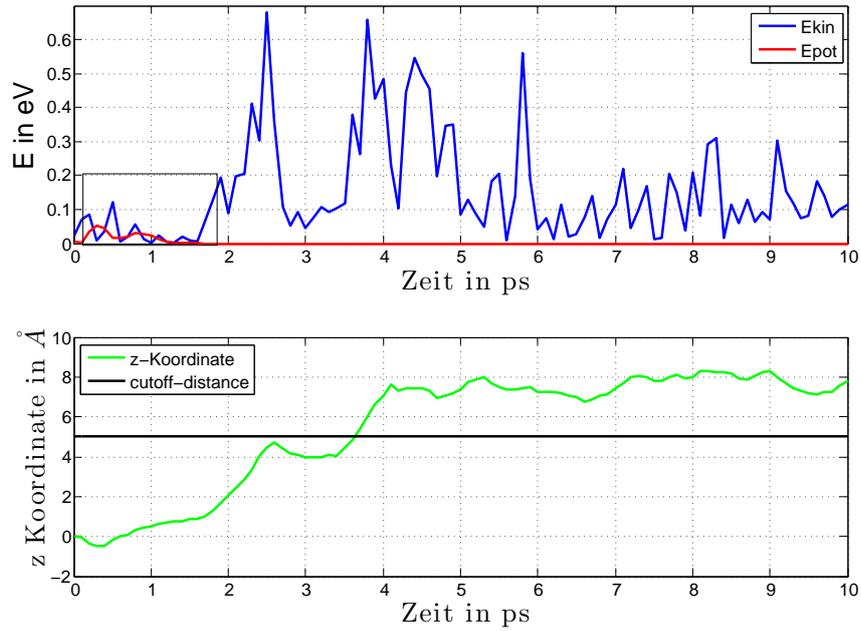
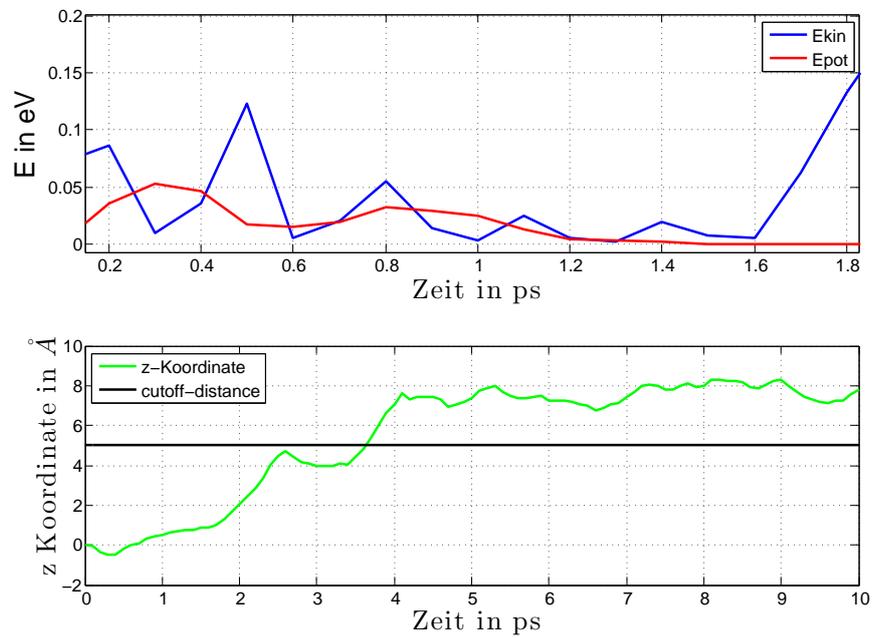


Abbildung 3.9: Atomkonfigurationen des Drahtes bei (a) $t = 0$, (b) $t \approx 1,3$ ps, (c), (b) $t \approx 1,3$ ps (Nahansicht), (d) $t \approx 2,5$ ns und e) $t = t_S$. In d) wurde das unterste Atom in der schwarzen Box markiert.



(a)



(b)

Abbildung 3.10: (a) Potentielle Energie des untersten Drahtatoms bezüglich der unteren Wand (rot), kinetische Energie des untersten Drahtatoms (blau), z-Koordinate des untersten Drahtatoms (grün) (b) Nahaufnahme von (a) im Bereich des schwarzen Kastens

Zu sehen sind der Verlauf der kinetischen Energie (blau), die Wechselwirkungsenergie zwischen unterem Drahtatom und unterer Wand (rot), und der z-Koordinate des untersten Drahtatoms (grün). Zusätzlich wurde der Cutoff-Radius eingezeichnet, um zu erkennen, wann die Wechselwirkungsenergie zwischen dem untersten Drahtatom und der unteren Wand Null ist. Beim Verlauf der z-Koordinate erkennt man ebenfalls, dass sich das unterste Drahtatom zunächst etwas nach unten, dann aber stetig nach oben bewegt. Interessant ist auch, dass im Gegensatz zu der Position [3,1,3] die kinetische Energie am Anfang, d.h. zu einem Zeitpunkt $t_b = t_0 + \varepsilon$, mit $\varepsilon \ll 1$ bereits größer ist als die Wechselwirkungsenergie mit der unteren Wand. Die Wechselwirkungsenergie zum Zeitpunkt $t=0$ beträgt lediglich $E_{pot}(t = 0) = 0,0063$ eV und ist aufgrund der relativ großen Entfernung zur Wand attraktiv. Das bedeutet für $t = t_b$ ist das unterste Drahtatom zunächst nicht im Potentialtopf bzgl. der unteren Wand gebunden. Durch die Bewegung in Richtung der Wand nimmt jedoch die attraktive Wechselwirkung zunächst zu, während die kinetische Energie kurzzeitig abnimmt, sodass das untere Atom kurzzeitig im Potentialtopf gebunden ist. Da die kinetische Energie jedoch stark schwankt und dabei Werte annimmt, die größer sind als die potentielle Energie, lässt sich immer nur von einer kurzzeitigen Bindung des untersten Atoms sprechen. In *Abbildung 3.10 (b)* ist zu erkennen, dass bei $t \approx 1,3$ ps die kinetische Energie größer wird als die potentielle Energie und im weiteren zeitlichen Verlauf auch nicht mehr kleiner wird als die potentielle Energie. Dabei ist zu beachten, dass dies nur eine notwendige-, jedoch keine hinreichende Bedingung für das Verlassen des Potentialtopfes ist, denn die kinetische Energie ist keine gerichtete Größe. Das bedeutet, nur falls sich das Atom auch aus dem Anziehungsbereich des Potentialtopfes heraus bewegt, wird der Potentialtopf auch wirklich verlassen. Aus diesem Grund ist es notwendig zusätzlich die Bewegung in z-Richtung zu beachten. In *Abbildung 3.10 (b)* ist auch zu erkennen, dass sich das Atom für Zeiten zwischen 1,3 und 2,5 ns monoton in positiver z-Richtung bewegt. Man kann bei dem untersten Drahtatom also ab dem Zeitpunkt $t \approx 1,3$ ps von einem freien Teilchen sprechen. Für $t \approx 2,5$ ps nimmt die kinetische Energie ein globales Maximum an und gleichzeitig bewegt sich das Drahtatom kurzzeitig in negative z-Richtung. Das ist dadurch zu erklären, dass sich das Drahtatom zu diesem Zeitpunkt, wie bereits bei der Interpretation von *Abbildung 3.6* erwartet, im abstoßenden Bereich bzgl. der anderen Drahtatome befindet, sodass es zunächst abgestoßen wird und dadurch eine sehr hohe kinetische Energie besitzt. Bei $t \approx 3,9$ ps wird der Cutoff-Radius überschritten und das Atom erfährt gar keine Wechselwirkung mehr bzgl. der unteren Wand. Die starken Schwankungen der kinetischen Energie stimmen auch mit der Simulation überein, da das Drahtatom durch den fortlaufenden Wechsel von Anziehung und Abstoßung der anderen Drahtatome eine ständige Änderung der Geschwindigkeit und damit der kinetischen Energie erfährt. Auch die quantitativen Untersuchungen der Position [1,1,1] ergeben also eindeutig, dass der Draht **nicht stabil** ist.

3.2.4 Position [3,1,1]

Bei den bisherigen Untersuchungen wurde das unterste Drahtatom zum Zeitpunkt $t = 0$ jeweils auf ein Energieminimum positioniert. Dabei hat sich ergeben, dass die hypothetisch fortgesetzten FCC-Gitterpunkte am stabilsten sind. Es bleibt noch zu zeigen, wie sich die Stabilität des Drahtes in einem Energiemaximum in Ebene 3 verhält. Dazu wird im Folgenden der Punkt [3,1,1] betrachtet. Die Simulation wurde mit einer Integrationsschrittweite von $\Delta t = 0,1$ fs ps mit 100000 Integrationsschritten durchgeführt, was einer Simulationszeit von $t_S = 10$ ps entspricht. Die Atomkonfigurationen des Drahtes sind in *Abbildung 3.11* für die Zeitpunkte $t = 0$, $t = 0.5$ ps, $t = 1,4$ ps, sowie für $t = t_S$ zu sehen.

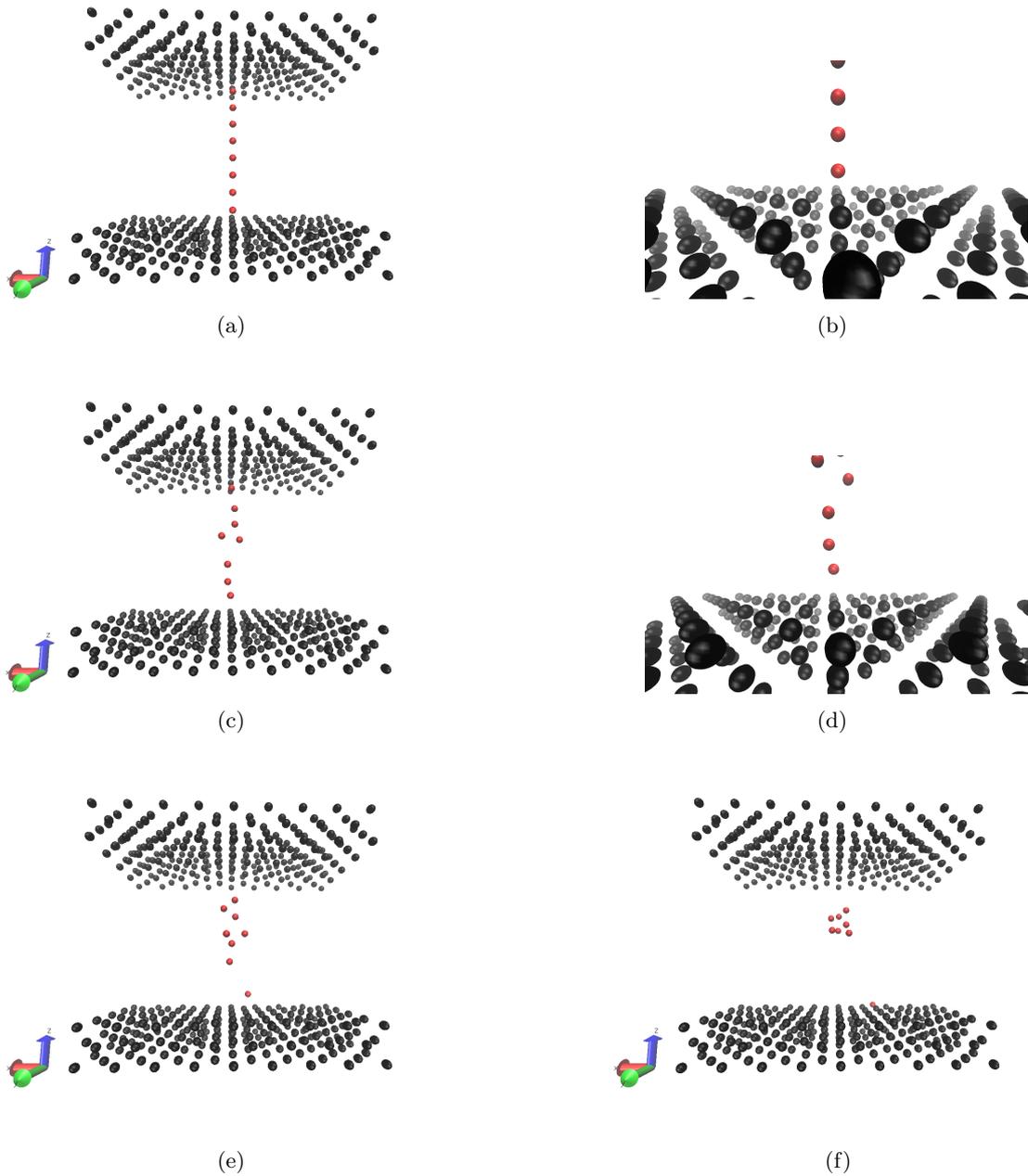


Abbildung 3.11: Atomkonfigurationen des Drahtes zu den Zeitpunkten (a) $t = 0$, (b) $t = 0$ (Nahansicht), (c) $t = 0,5$ ps, (d) $t = 0,5$ ps (Nahansicht), (e) $t = 1,4$ ps und (f) $t = t_S$

Dabei ist zu erkennen, dass sich das unterste Drahtatom innerhalb der ersten 0,5 ps von der unteren Wand weg in Richtung der anderen Drahtatome bewegt.²² Im weiteren Verlauf bewegt es sich von den übrigen Drahtatomen weg, wieder in Richtung der unteren Wand. Am Ende der Simulationszeit ist das untere Drahtatom vollständig von den anderen Drahtatomen getrennt, während diese zwischen den Wänden verklumpt sind.

Es folgt wieder eine quantitativere Betrachtung. In *Abbildung 3.12* sind die Verläufe der Wech-

²²entsprechend auch das oberste Drahtatom von der oberen Wand

selwirkungsenergie des unteren Drahtatoms mit der unteren Wand, die Wechselwirkungsenergie des unteren Drahtatoms mit den übrigen 6 Drahtatomen, sowie die kinetische Energie des unteren Drahtatoms und dessen z-Koordinate zu sehen.

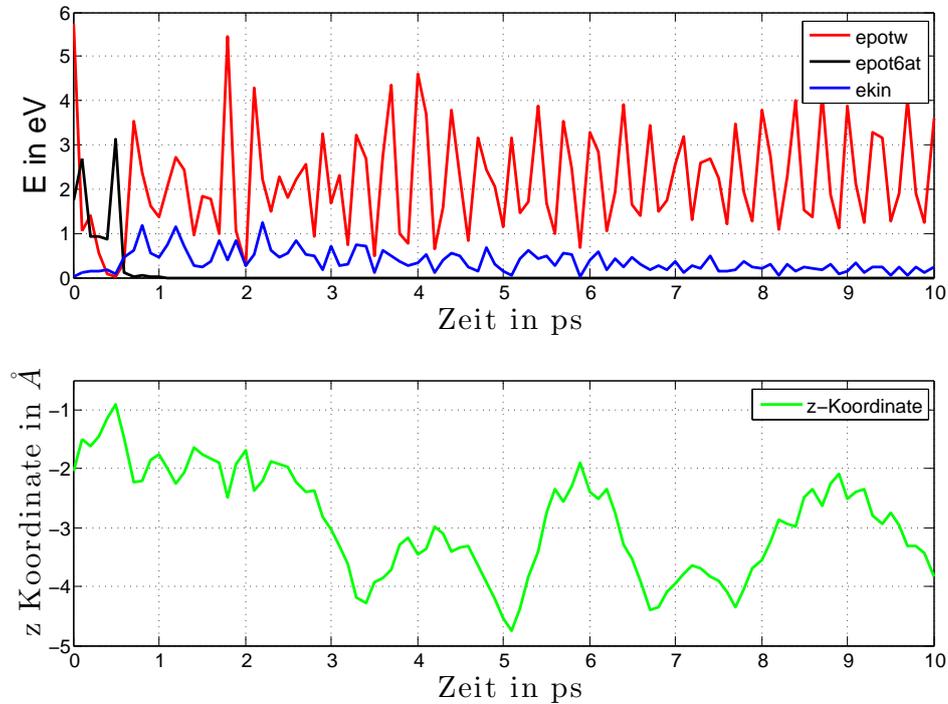


Abbildung 3.12: Wechselwirkungsenergien des unteren Drahtatoms mit: der unteren Wand (rot), den übrigen 6 Drahtatomen (schwarz). Kinetische Energie des unteren Drahtatoms (blau) und dessen z-Koordinate (grün) über die gesamte Simulationszeit t_S

Es ist zu erkennen, dass die Wechselwirkungsenergie des unteren Drahtatoms mit der unteren Wand zunächst bis $t \approx 0,5$ ps stark abnimmt. Das war in der betrachteten Position [3,1,1] auch zu erwarten, da sich dort ein lokales Potentialmaximum von Ebene 3 befindet. Aufgrund der Tatsache, dass sich gleichzeitig die z-Koordinate des Atoms nach oben bewegt, kann von einer repulsiven Wechselwirkung bzgl. der Wand ausgegangen werden, auch weil die kinetische Energie²³ anfangs noch erheblich kleiner ist als die Wechselwirkungsenergie und deshalb verhältnismäßig noch keinen maßgeblichen Einfluss auf die Bewegung des Atoms haben kann. Die Wechselwirkungsenergie mit den übrigen 6 Drahtatomen erreicht bei $t \approx 0,5$ ps ein Maximum und die z-Koordinate geht für Zeitpunkte danach direkt nach unten. Das bedeutet, dass sich das untere Drahtatom in den repulsiven Bereich bzgl. der anderen Drahtatome bewegt hat²⁴ und von diesen wieder nach unten gestoßen wird. Die kinetische Energie überschreitet dabei die Wechselwirkungsenergie des unteren Atoms mit den anderen Atomen und bleibt auch über

²³Deren Geschwindigkeitsverteilung für $t=0$ Gauß verteilt ist

²⁴Natürlich sind die anderen Atome unterschiedlich weit von dem Drahtatom entfernt, sodass die gesamte Wechselwirkungsenergie sowohl attraktive als auch repulsive Komponenten hat. Jedoch ist der $E_{pot}(r)$ Verlauf im repulsiven Bereich deutlich steiler, sodass insgesamt die abstoßende Kraft überwiegt.

die gesamte Simulationszeit größer, sodass es nicht mehr mit diesen in Wechselwirkung steht. Der Draht ist also nach Definition 2.1 **instabil**.

Es bleibt zu erwähnen, dass die komplexen Wechselwirkungen der Atome untereinander für verschiedene Seed-Werte nicht immer dazu führen, dass das obere Atom wie hier zu sehen abreißt und sich das untere Atom letztlich wieder an die Wand bindet. Simulationen mit verschiedenen Seed-Werten haben gezeigt, dass das zeitliche Verhalten deutlich anders aussehen kann als gerade gezeigt. Das unterste bzw. oberste Drahtatom bewegt sich zu Beginn jedoch immer weg von der jeweiligen Wand, was die Vermutung nochmals bestätigt, dass sich das unterste bzw. oberste Drahtatom in der Position $[3,1,1]$ im repulsiven Bereich bzgl. der Wand befindet. Im Folgenden werden noch einige Konfigurationen mit andern Seed-Werten gezeigt, ohne dabei nochmals auf eine detailliertere qualitative Analyse einzugehen.

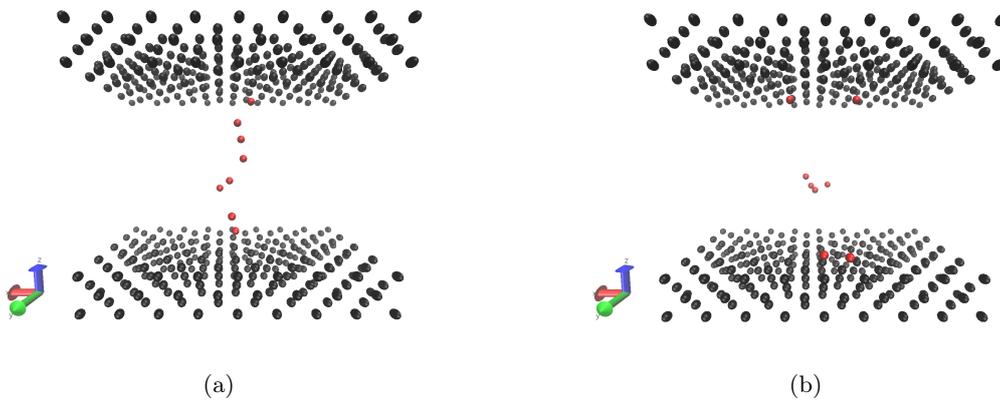


Abbildung 3.13: Simulation mit einem Seedwert x zu den Zeitpunkten (a) $t= 10$ ps und (b) $t = t_S$

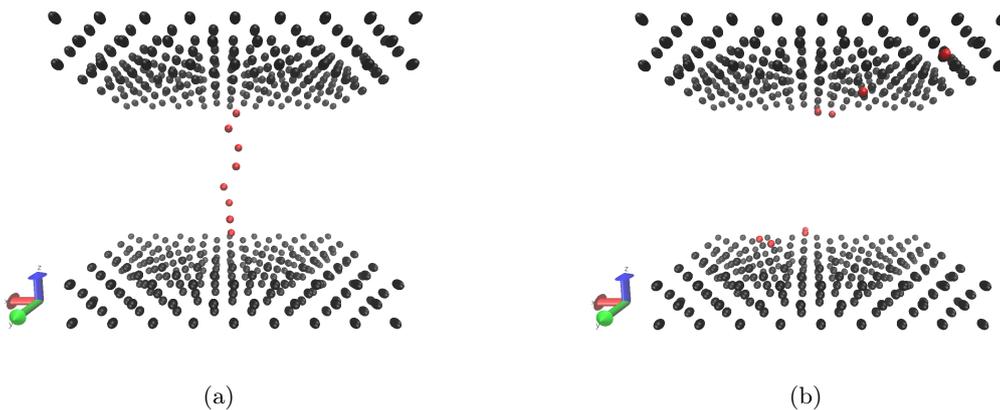


Abbildung 3.14: Simulation mit einem Seedwert $y \neq x$ zu den Zeitpunkten (a) $t= 3$ ps und (b) $t = t_S$

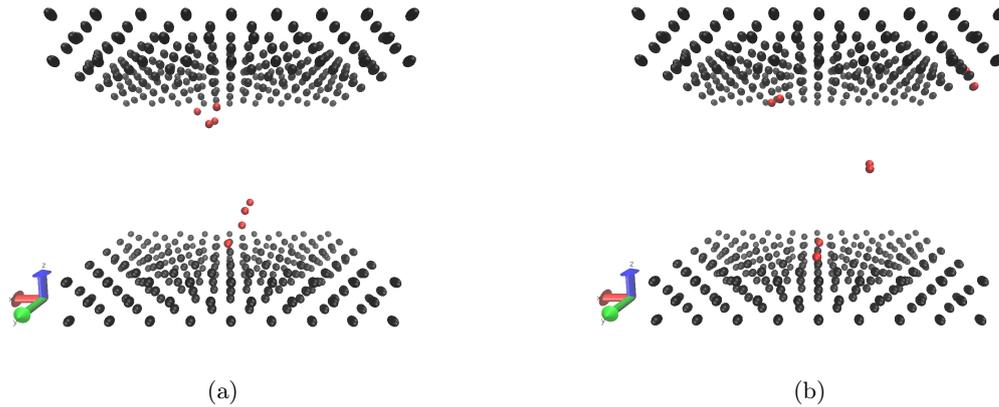


Abbildung 3.15: Simulation mit einem Seedwert $z \neq y \neq x$ zu den Zeitpunkten (a) $t = 13,4$ ps und (b) $t = t_S$

Man sieht, dass die Konfiguration der Drahtatome bei $t = t_S$ für verschiedene Seed-Werte grundlegend anders aussieht. Trotzdem ist das Ergebnis für 100 durchgeführte Simulationen, dass der Draht immer reißt, also instabil ist.

3.2.5 Position [4,1,1]

Da Position [3,1,1] bereits im repulsiven Bereich der Wand war, ist zu erwarten, dass das unterste Drahtatom deutlich stärker von der Wand abgestoßen wird, wenn es zum Zeitpunkt $t = 0$ in [4,1,1] positioniert wird. Die Simulation wurde mit einer Integrations-schrittweite von $\Delta t = 0,1$ fs mit 100000 Integrations-schritten durchgeführt, was einer Simualtionszeit von 10 ps entspricht. In *Abbildung 3.16* ist die mit LAMMPS durchgeführte Simulation zu verschiedenen Zeitpunkten zu sehen. Dabei ist zu erkennen, dass sich das unterste Drahtatom innerhalb kürzester Zeit, d.h. bereits nach $t = 0,05$ ps von der Wand weg bewegt. Die Wechselwirkung des Atoms mit den anderen Drahtatomen ist dann groß genug, um die Stabilität der anderen Atome zu beeinflussen. Insbesondere ist in *Abbildung 3.16 (e)* zu sehen, dass die einzelnen Drahtatome ungeordnet in alle Richtungen davon fliegen, wobei am Ende, zum Zeitpunkt $t = t_s$, einige Atome den Raumbereich zwischen den Wänden komplett verlassen haben.

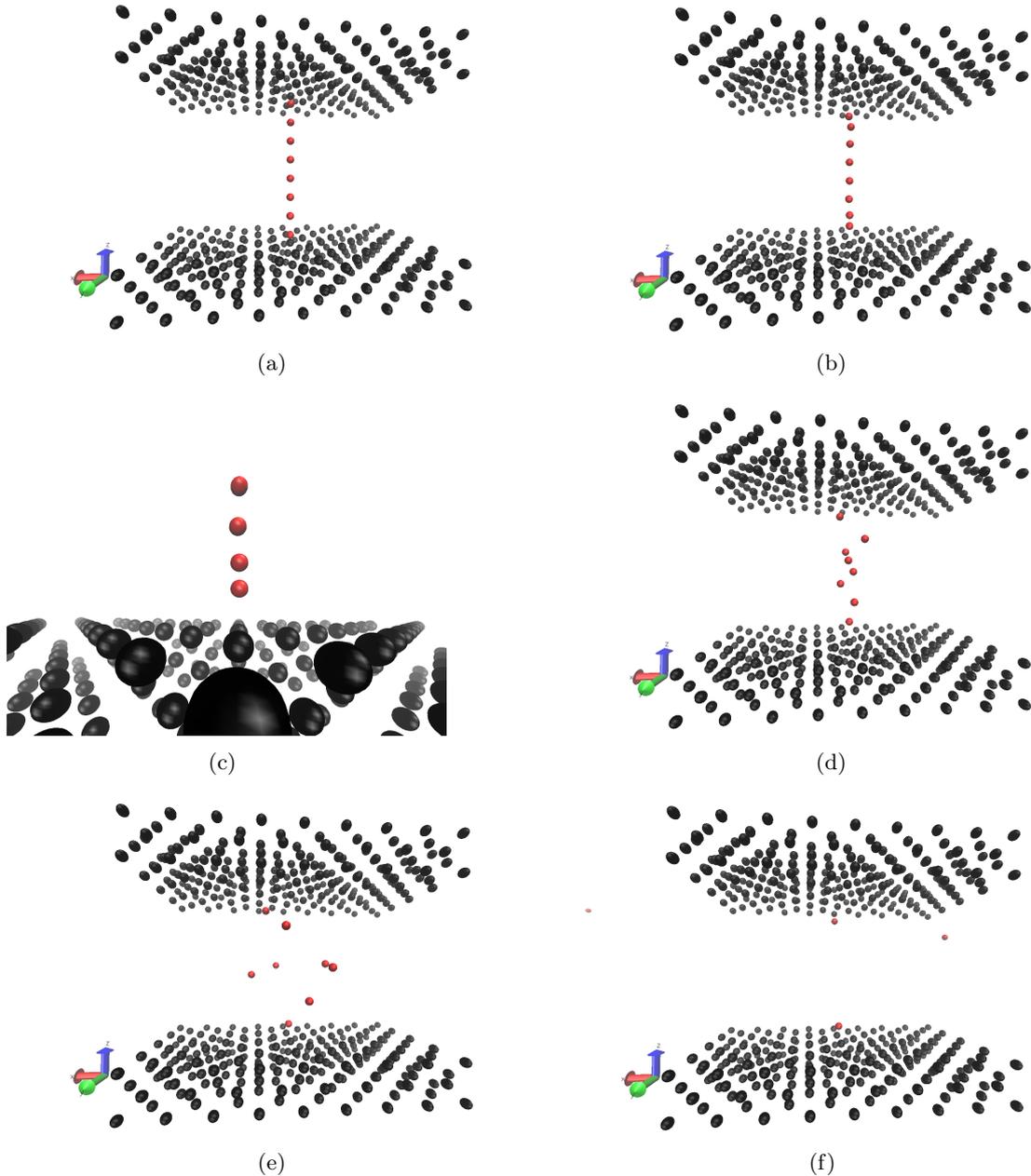


Abbildung 3.16: Atomkonfigurationen des Drahtes zu den Zeitpunkten: (a) $t=0$, (b) $t = 0,05$ ps, (c) $t = 0,05$ ps (Nahaufnahme) (d) $t = 0,15$ ps, (e) $t = 0,35$ ps, (f) $t = t_S$

Das unterste Drahtatom bewegt sich in sehr kurzer Zeit sehr schnell von der Wand weg und ist bereits zum Zeitpunkt $t = 0,05$ ps sehr nah den dem nächstgelegenen Drahtatom, wie in *Abbildung 3.16 c)* zu sehen. Die Quantitative Analyse erfolgt hier in zwei Schritten, um die repulsive Wechselwirkung des unteren Drahtatoms mit dem zweiten zu berücksichtigen: Zunächst wird die Wechselwirkungsenergie des unteren Drahtatoms mit der unteren Wand betrachtet und in einem zweiten Schritt die Wechselwirkungsenergie des unteren Drahtatoms mit dem zweiten, sowie die Wechselwirkungsenergie des zweiten mit dem dritten Drahtatom. Diese Vorgehensweise ist deswegen sinnvoll, weil *Abbildung 3.16* suggeriert, dass durch die starke Abstoßung des untersten Atoms eine Art Kettenreaktion der Drahtatome untereinander stattfindet, welche für das Reißen des Drahtes verantwortlich ist. In *Abbildung 3.17*

ist zunächst die Wechselwirkung des unteren Drahtatoms mit der unteren Wand, sowie die z-Koordinate des unteren Drahtatoms über die gesamte Simulationszeit t_S zu sehen.

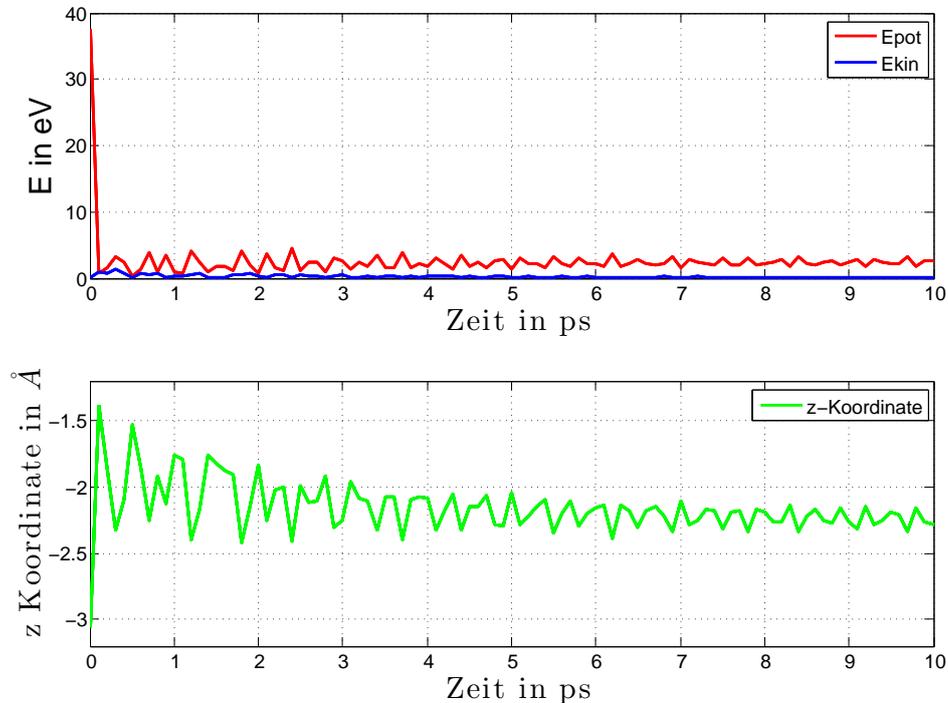


Abbildung 3.17: Wechselwirkungsenergie des unteren Drahtatoms mit der unteren Wand (rot), kinetische Energie des unteren Drahtatoms (schwarz), z-Koordinate des unteren Drahtatoms (grün)

An dem Schaubild ist klar zu erkennen, dass die Wechselwirkungsenergie zwischen unterem Drahtatom und unterer Wand bei $t = 0$ sehr groß ist und innerhalb der ersten 0,05 ps stark abnimmt. Da sich das Atom nahezu gerade in z-Richtung (weg von der Wand) bewegt, ist für den Zeitraum zwischen $t = 0$ und $t = 0,05$ ps für den funktionellen Verlauf von $E_{pot}(\vec{r})$ ein ähnliches Verhalten zu erwarten wie das in *Abbildung 3.17* dargestellte von $E_{pot}(t)$. Das bedeutet, dass durch den sehr steilen Anstieg der Funktion $E_{pot}(r)$ ²⁵ eine sehr große repulsive Kraft auf das untere Drahtatom wirkt. Im weiteren Zeitverlauf schwankt die z-Koordinate des Atoms um einen festen Mittelwert, während die kinetische Energie bis zum Ende der Simulation bei $t = t_S$ unterhalb der potentiellen Energie bleibt, d.h. das untere Drahtatom gelangt wieder in den Potentialtopf bzgl. der Wand und verlässt diesen auch nicht mehr. Im Folgenden soll die „Kettenreaktion“, näher betrachtet werden, die letztlich zum Reißen des Drahtes führt. Dazu wurde die Wechselwirkungsenergie des unteren mit dem zweiten, des zweiten mit dem dritten Atom, sowie deren z-Koordinate mithilfe von LAMMPS berechnet und mit MATLAB geplottet. Die Ergebnisse sind in *Abbildung 3.18* zu sehen.

²⁵Das impliziert einen großen Gradienten der Funktion und damit eine große Kraft

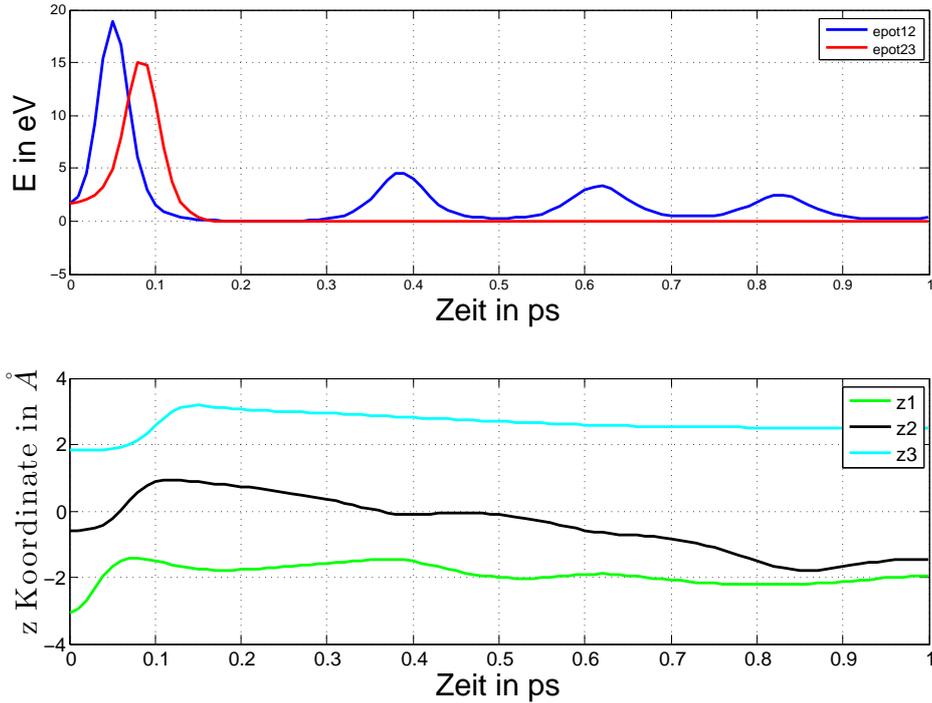


Abbildung 3.18: Wechselwirkungsenergie des unteren Drahtatoms mit dem zweiten (blau), Wechselwirkungsenergie des zweiten Drahtatoms mit dem dritten (rot), sowie die z-Koordinaten der Atome eins, zwei und drei

Die angesprochene Kettenreaktion ist in dieser Abbildung klar zu erkennen: In dem Zeitraum bis 0,05 ps bewegt sich das untere Drahtatom nach oben und die Wechselwirkungsenergie des unteren Atoms mit dem zweiten nimmt stark zu. Ab ungefähr 0,05 ps beginnt das zweite Drahtatom sich nach oben zu bewegen, sodass die Wechselwirkungsenergie des zweiten Atoms mit dem dritten zeitverschieben stark zunimmt. Ab ungefähr 0,9 ps bewegt sich auch das dritte Drahtatom sichtbar nach oben. Diese Wechselwirkung der einzelnen Drahtatome untereinander führt offensichtlich zu einem reißen des Drahtes, wie in *Abbildung 3.16* zu sehen. Eine Drahtkonfiguration, bei welcher das unterste Drahtatom zum Zeitpunkt $t = 0$ in $[4,1,1]$ positioniert wird ist also wie erwartet **instabil**.

3.2.6 Andere Positionen $[i,j,k]$

Die bisher sehr ausführlich untersuchten Positionen für das unterste Drahtatom zum Zeitpunkt $t = 0$ sind repräsentativ für die wichtigsten Ergebnisse bezüglich der Stabilität des gesamten Drahtes: Lediglich die Energieminima auf Ebene 3 sind stabil, alle anderen bisher untersuchten Punkte sind instabil. Weitere Simulationen haben gezeigt, dass auch die bisher nicht näher betrachteten Punkte alle **instabil** sind. Lediglich in einer sehr kleinen Umgebung $U := \{(x, y, z) \in \mathbb{R}^3 : |(x, y, z) - r_{[3,1,3]}| < \varepsilon > 0\}$, mit ε in Å um den stabilen Punkt $r_{[3,1,3]}$ bleibt der gesamte Draht, zumindest über die Simulationszeit von 10 ps, stabil.²⁶

²⁶Auch die anderen Energieminima auf Ebene 3 sind stabil. Somit gilt die Aussage auch für die Punkte $[3,3,1]$, $[3,3,5]$, $[3,5,3]$.

3.2.7 Veränderter Drahtabstand

Bisher wurde ein Drahtabstand von $d_1 = 2.45\text{\AA}$ betrachtet. Ziel dieses Abschnitts ist die Beantwortung der Frage, bis zu welchem Grenzabstand ein Draht aus 8 Drahtatomen stabil bleibt. Es ist aufgrund der bisher gewonnenen Ergebnisse sinnvoll, die Untersuchung der Stabilität des Drahtes auf stabile Punkte $[i,j,k]$ ²⁷ zu beschränken. Das unterste Drahtatom wurde deshalb zum Zeitpunkt $t = 0$ im stabilen Punkt $[3,1,1]$ positioniert. Die Stabilität wurde für einen festen Drahtabstand mit verschiedenen Seed-Werten²⁸ bei einer Simulationszeit von 100 ps überprüft. Der Abstand der Drahtatome wurde ausgehend von $2,5\text{\AA}$ für jeden weiteren Test um $0,1\text{\AA}$ erhöht. Die Untersuchungen ergaben, dass der Draht bis $2,6\text{\AA}$ stabil bleibt und bei $2,7\text{\AA}$ reißt. Für diese Werte streuen die Simulationsergebnisse nicht, d.h. die Stabilität ist noch unabhängig vom Seed-Wert. Um eine noch genauere Abschätzung für den kritischen Atomabstand zu erhalten, bei dem der Draht reißt, wurden 10 weitere Atomabstände zwischen $2,6$ und $2,7\text{\AA}$ simuliert. Dafür wurde zunächst ein MATLAB-Skript geschrieben (Siehe Anhang A.2), das bei festem Seed-Wert für jede Simulation²⁹ die Abweichung aller z-Koordinaten der einzelnen Drahtatome zum Zeitpunkt $t = t_S$ zu ihrer z-Koordinate zum Zeitpunkt $t = 0$ berechnet und davon den Mittelwert bildet. Diese mittlere Abweichung der z-Koordinate, die in *Abbildung 3.19* als Funktion des Drahtabstandes aufgetragen ist, liefert ein Maß für die Veränderung der z-Koordinate des gesamten Drahtes und insbesondere auch ein Kriterium, ob der Draht für einen bestimmten Drahtabstand stabil geblieben oder gerissen ist.

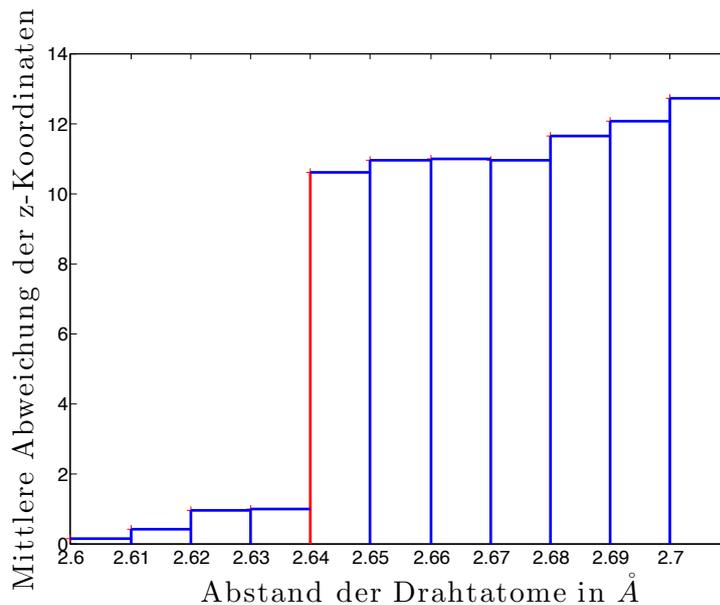


Abbildung 3.19: Mittlere Abweichung der z-Koordinate aller Drahtatome bei $t = t_S$ von ihrer z-Koordinate bei $t = 0$.

Wie bereits erwartet, ergaben weitere Simulationen mit Drahtabständen im Bereich des hier bestimmten Grenzabstandes von $2,64\text{\AA}$, dass die Simulationsergebnisse dort streuen. Das be-

²⁷Die Stabilität bezieht sich hier auf den bisher untersuchten Abstand d_1

²⁸Falls die Ergebnisse für die Stabilität nicht von den Seed-Werten abhängen, **streuen** die Simulationsergebnisse nicht.

²⁹Das heißt für einen gewählten Drahtabstand

deutet konkret, dass Simulationen mit verschiedenen Seed Werten sowohl stabile als auch instabile Ergebnisse liefern. Allerdings nur bis $2,63$ bzw. 2.65\AA , d.h. der in *Abbildung 3.19* bestimmte Grenzabstand kann als gute Näherung für einen stabilen Drahtabstand betrachtet werden. *Abbildung 3.19* zeigt auch, dass die mittlere Abweichung der z-Koordinate für Drahtabstände von $2,6\text{\AA}$ sehr gering ist, was darauf hindeutet, dass der Draht für diesen Abstand vergleichsweise stabil ist. D.h. also um bei einer Simulationszeit von 100 ps einen stabilen Draht zu garantieren, sollte ein Drahtabstand von 2.63\AA nicht überschritten werden.

3.3 Veränderte Wandgeometrie

In diesem Abschnitt wird eine leicht veränderte Wandgeometrie betrachtet, bei der die ursprüngliche Wand um insgesamt fünf Einheitszellen erweitert wird. Dabei werden vier Einheitszellen so nebeneinander auf die ursprüngliche Wand positioniert, dass sie die FCC-Gitterstruktur fortsetzen. Auf diese vier Einheitszellen wird zentral eine weitere Einheitszelle positioniert. Die Veränderte Wandgeometrie ist in *Abbildung 3.20* in der Seiten- und Draufsicht dargestellt, wobei zusätzlich die Einheitszellen grün markiert wurden.

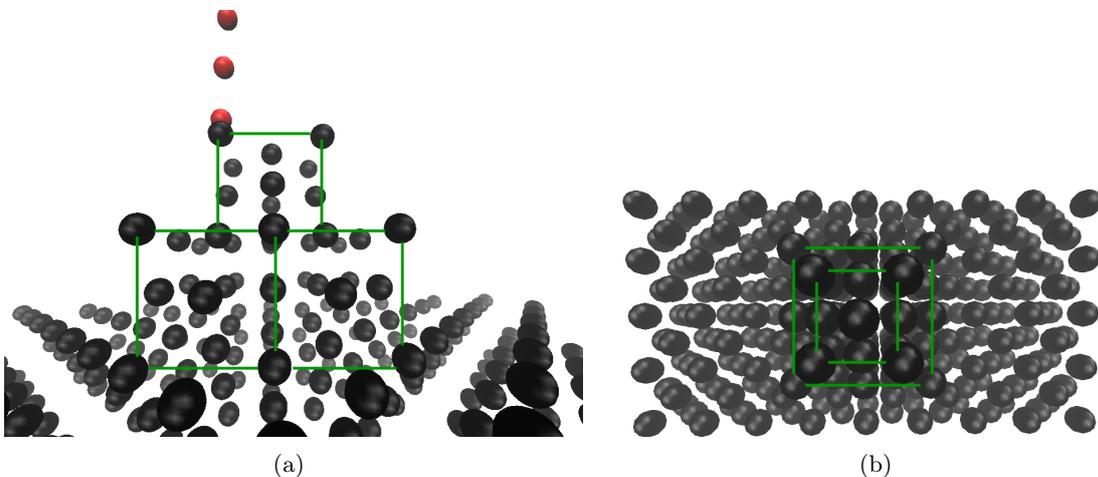


Abbildung 3.20: Veränderte Wandgeometrie in der a) Seitenansicht b) Vogelperspektive.

Diese Wandgeometrie könnte in grober Näherung eine Unebenheit einer Wand simulieren. Um zu untersuchen, welchen Einfluss diese Veränderung auf die Stabilität des Drahtes in verschiedenen Positionen hat, wird analog zu Abschnitt 3.2 vorgegangen: Über der oberste Einheitszelle der unteren Wand wird das FCC-Gitter hypothetisch fortgesetzt und eine Energielandschaft wie in *Abbildung 3.3* mithilfe von MATLAB erstellt. Das Ergebnis ist in *Abbildung 3.21* zu sehen.

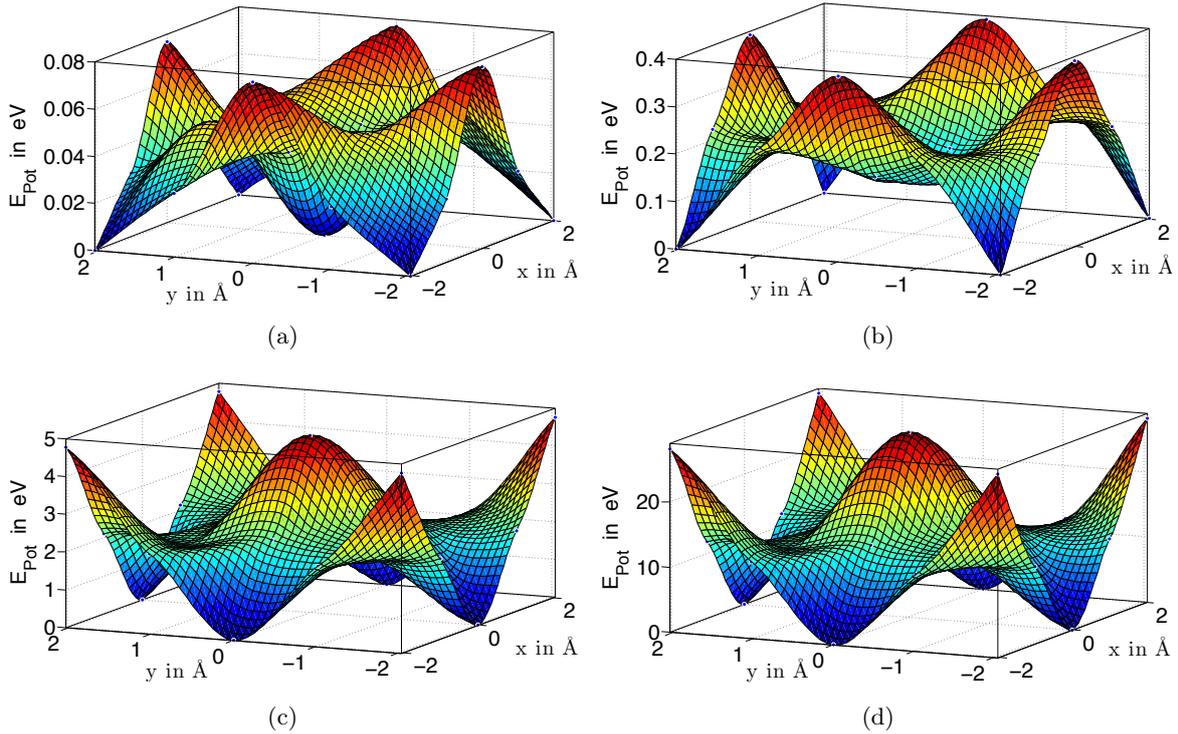


Abbildung 3.21: Energielandschaften der Ebenen a) 1, b) 2, c) 3, d) 4. bei veränderter Wandgeometrie

Vergleicht man diese Energielandschaften mit denen aus *Abbildung 3.3*, fällt auf, dass die Lage der Minima in allen Ebenen gleich sind. Die Lage der Maxima unterscheidet sich lediglich bei Ebene 2. Insbesondere bei Ebene 3 stimmen die Lage der Maxima und Minima überein und die Energielandschaften unterscheiden sich lediglich in der Steigung der Verläufe und der Tiefe des Potentialtopfes. Es ist also ein ähnliches Stabilitätsverhalten zu erwarten wie bei der unveränderten Wand. Simulationen mit LAMMPS in verschiedenen Positionen $[i,j,k]$ bei einer Simulationszeit von $t_S = 100$ ps haben gezeigt, dass wieder ausschließlich die FCC-Gitterpunkte auf Ebene 3 stabil sind. Alle anderen Punkte sind instabil. In *Abbildung 3.22* sind Momentaufnahmen einer Simulation zu sehen, bei der das unterste Drahtatom für $t = 0$ im Punkt $[3,3,5]$ positioniert wurde.

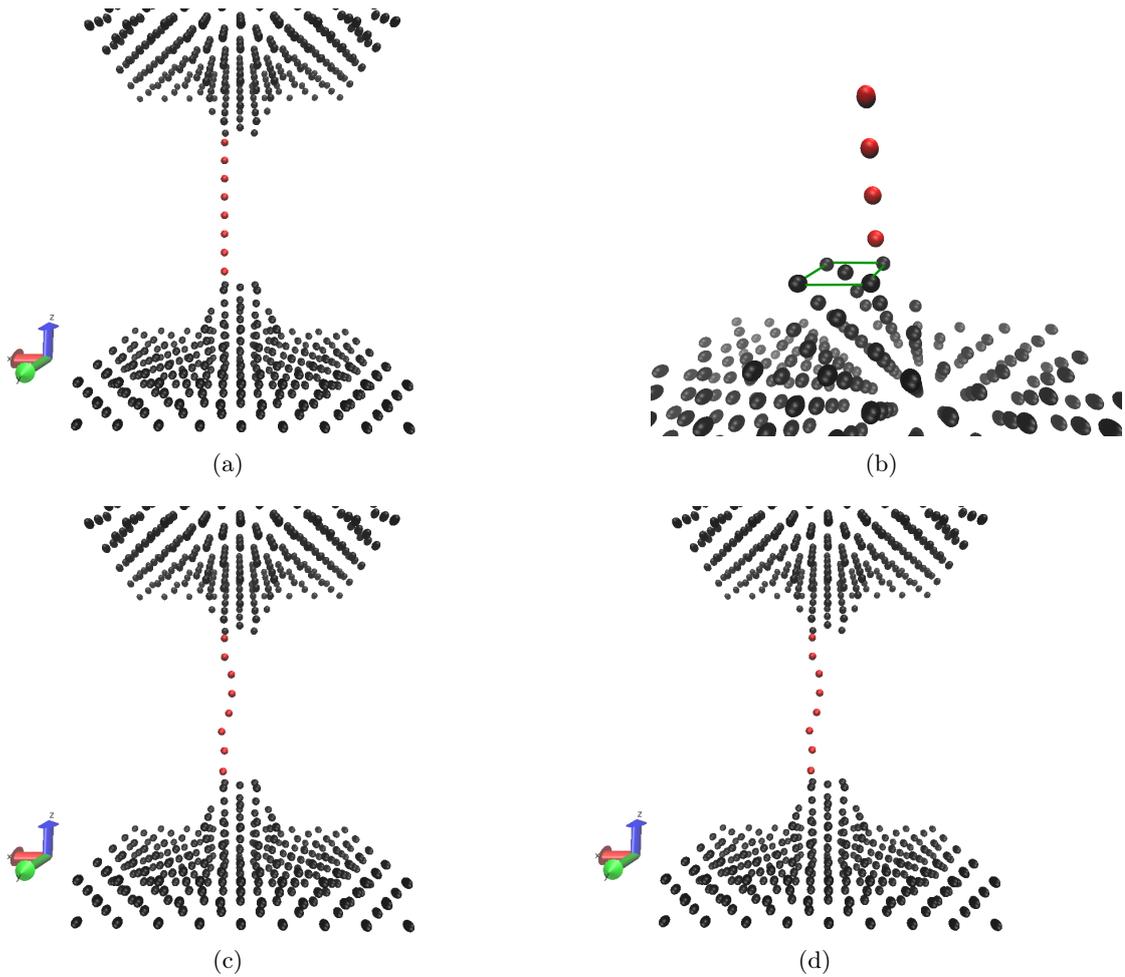


Abbildung 3.22: Simulationen bei veränderter Wandgeometrie in Position $[3,1,1]$ zu den Zeitpunkten a) $t = 0$, b) $t = 0$ (Nahansicht), c) $t = 2,4$ ps und d) $t = t_S$

Die beiden Drähte stoßen sich in diesen Positionen ab und sind bereits nach 1 ps gerissen, wie in *Abbildung 3.24 c)* zu sehen. Es ist wie bereits bei der Untersuchung von Position $[3,1,1]$ bezüglich der ursprünglichen Wand zu erkennen, dass der Draht Schwingungsbäuche ausbildet, aber über die gesamte Simulationszeit t_S stabil bleibt. Deshalb ist es auch nicht überraschend, dass das zugehörige Energiediagramm in *Abbildung 3.23*, welches die kinetische Energie des unteren Drahtatoms mit der Wechselwirkungsenergie des unteren Drahtatoms mit der unteren Wand vergleicht, auch ähnlich aussieht.

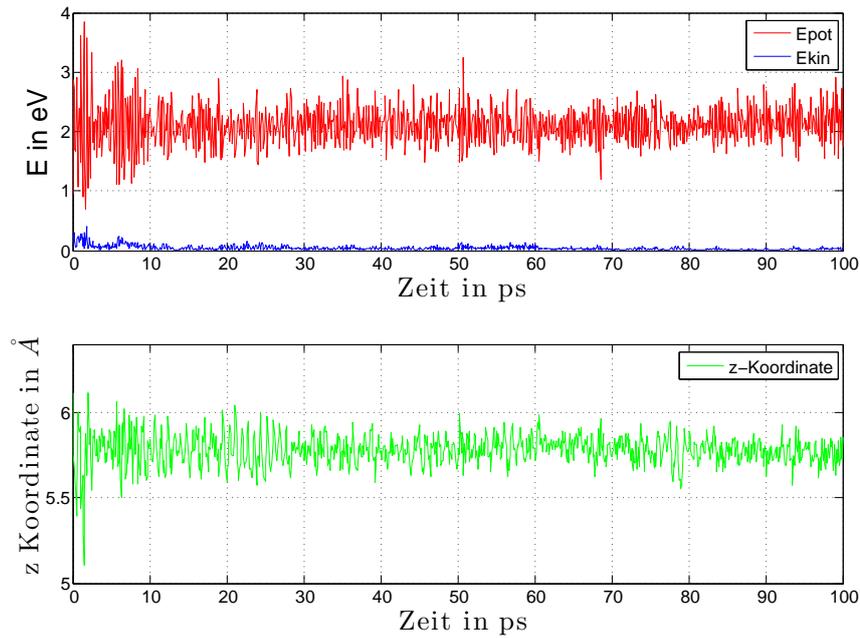


Abbildung 3.23: Energiediagramm der Simulation bei veränderter Wandgeometrie in Position [3,3,5]. Potentielle Energie des unteren Drahtatoms bzgl. der unteren Wand (rot), kinetische Energie des unteren Drahtatoms (blau), z-Koordinate des unteren Drahtatoms (grün) über die gesamte Simulationszeit $t_S = 100$ ps

Die Stabilität des unteren Drahtatoms bezüglich der unteren Wand ist deutlich zu erkennen, da die kinetische Energie zu jedem Zeitpunkt der Simulationszeit deutlich geringer ist als die Wechselwirkungsenergie zwischen unterem Drahtatom und der unteren Wand.

Insgesamt erhält man für die leicht veränderte Wandgeometrie also das gleiche Stabilitätsverhalten wie bei der ursprünglich gewählten Wand. Das bedeutet, der Draht wird nur über die gesamte Simulationszeit stabil bleiben, wenn das unterste Drahtatom zum Zeitpunkt $t = 0$ in einem hypothetischen FCC-Gitterpunkt auf Ebene 3 bzw. innerhalb einer kleinen Umgebung um einen solchen Punkt positioniert wird.

3.4 Wechselwirkung zweier Drähte

Bisher wurde ausschließlich die Stabilität eines einzelnen Nanodrahtes für verschiedene Positionen $[i,j,k]$ untersucht. In diesem Kapitel wird das betrachtete System um einen weiteren Draht erweitert. Falls der Abstand der beiden Drähte groß genug ist, stehen die beiden Drähte nicht miteinander in Wechselwirkung, sodass die Ergebnisse für die Stabilität aus Kapitel 3.2 direkt übernommen werden können. Es ist jedoch zu beachten, dass es nicht zwangsläufig ausreicht die Drähte so zu positionieren, dass sie zum Zeitpunkt $t = 0$ weiter als der Cutoff-Radius voneinander entfernt sind, da die einzelnen Drähte während der Simulation lokale Schwingungsbäuche ausbilden, sodass beide Drähte gegebenenfalls im Laufe der Simulationszeit trotzdem miteinander in Wechselwirkung treten können. Abhängig vom gewählten Abstand der beiden Drähte, erfahren die einzelnen Atome repulsive bzw. attraktive Kräfte. Ziel dieses Kapitels wird es sein zu untersuchen, für welche Drahtpositionen die Drähte gemäß Definition 2 stabil bleiben. Da die einzelnen Drahtatome eine Anfangsgeschwindigkeit zugewiesen bekommen, die Gauß verteilt ist³⁰, wird es sinnvoll sein, Simulationen mit verschiedenen Seed-Werten durchzuführen. Dadurch erhält man eine aussagekräftige Statistik über das Stabilitätsverhalten der beiden Drähte für verschiedene Anfangswerte. Um dieses Vorgehen sinnvoll zu realisieren, habe ich ein MATLAB-Skript geschrieben (siehe Anhang A.3), das für eine selbst definierte Startkonfiguration zweier Drähte, 100 Simulationen mit zufällig³¹ generierten Seed-Werten durchführt. Um die Auswertung dieser 100 durchgeführten Simulationen zu vereinfachen und übersichtlicher zu gestalten, habe ich ein weiteres MATLAB-Skript geschrieben (siehe Anhang A.4), welches die potentielle Energie des Gesamtsystems zum Zeitpunkt $t = t_S$ für jeden Durchlauf i , mit $i \in \{1, 2, \dots, n\}$, in einer Grafik zusammen fasst. Falls der Draht reißt, sollte im Gegensatz zum stabilen Fall eine sichtbare Abweichung der potentiellen Energie des Gesamtsystems zu erkennen sein.

Durch die Ergebnisse aus Kapitel 3.2 wird die Menge möglicher Positionierungen der beiden Drähte deutlich eingeschränkt: Eine notwendige Bedingung dafür, dass zwei wechselwirkende Nanodrähte stabil bleiben ist, dass die Drähte jeweils ohne die Wechselwirkung mit dem anderen Draht stabil bleiben. Das bedeutet, dass die Untersuchung der Stabilität zweier Nanodrähte nur sinnvoll sein wird, wenn sich die Drähte zum Zeitpunkt $t = 0$ jeweils in stabilen hypothetischen FCC-Gitterpunkten auf Ebene 3 befinden.³² Untersucht wurden folgende Positionen für die untersten Drahtatome der beiden Drähte zum Zeitpunkt $t = 0$: $([3,1,3], [3,1,5])$, $([3,1,3], [3,3,5])$, $([3,1,3],[3,5,3])$ und $([3,1,3], [3,3,10])$.³³ In den Startpositionen $([3,1,3],[3,1,5])$ haben die beiden Drähte bei $t = 0$ einen Abstand von $\frac{a}{2} = 2,04\text{Å}$. Der Draht ist bei einer Simulationszeit von 100 ps in 100 von 100 untersuchten Fällen **instabil** und insofern uninteressant für eine zuvor angesprochene Statistik. Momentaufnahmen einer solcher Simulation ist in *Abbildung 3.24* zu sehen.

³⁰Die Verteilung der Geschwindigkeiten in einer Simulation hängt vom gewählten Seed-Wert ab.

³¹„Zufällig“ bezieht sich hier auf den Zufallsgenerator, der in MATLAB implementiert ist

³²Nach den Ergebnissen für einen Draht sind das die einzigen stabilen Konfigurationen

³³Die Position wurde bei der Einführung der $[i,j,k]$ Notation nicht explizit erwähnt, bedeutet aber lediglich ausgehend von der Position $[3,1,5]$ nochmals eine Gitterkonstante ($4,08\text{Å}$) weiter in y -Richtung.

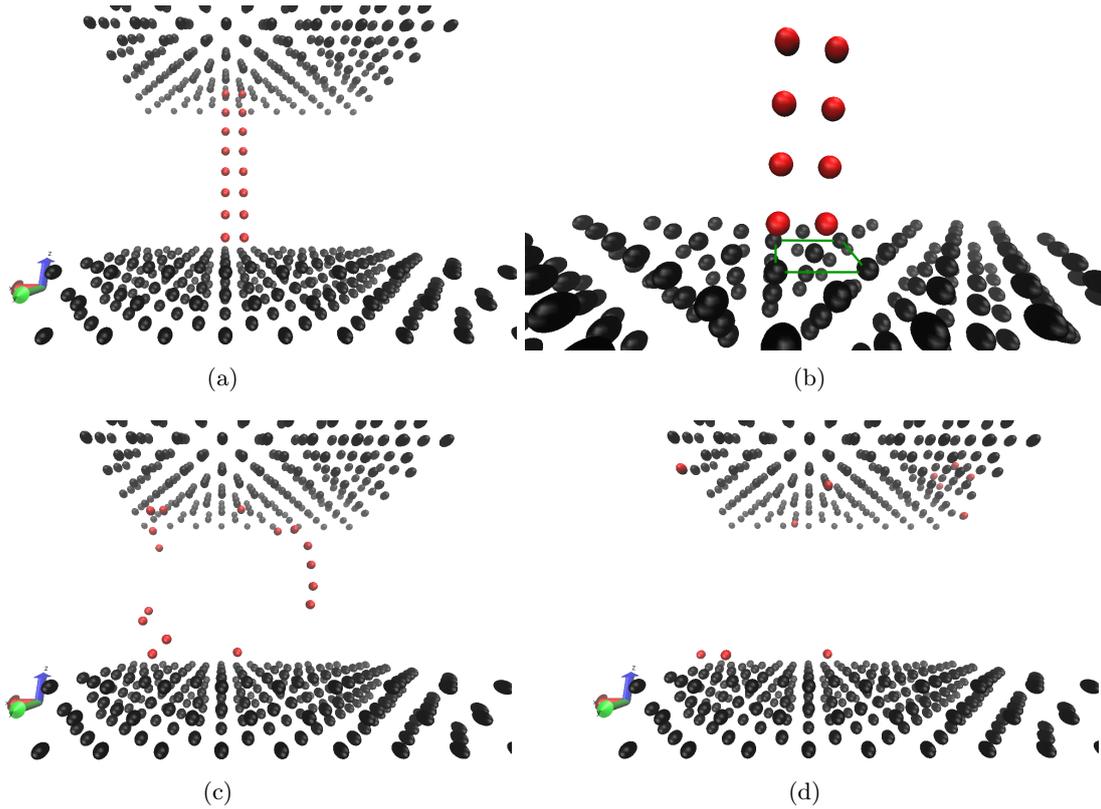


Abbildung 3.24: Wechselwirkung zweier Drähte in den Positionen $([3,13],[3,1,5])$ zu den Zeitpunkten (a) $t = 0$, (b) $t = 0$ (Nahansicht), (c) $t = 1$ ps und (d) $t = t_S$

Die beiden Drähte stoßen sich ab und sind bereits nach 1 ps gerissen, wie in *Abbildung 3.24 (c)* zu sehen. Die repulsive Kraft der Drähte untereinander in Kombination mit der kinetischen Energie der einzelnen Drahtatome reichen aus, dass einzelne Drahtatome den Potentialtopf bezüglich einer beliebigen anderen Gruppe von Atomen verlassen und somit gemäß Definition 2.1 instabil sind.

In den Startpositionen $([3,1,3],[3,3,5])$ haben die beiden Drähte einen Abstand von $2,88\text{\AA}$ und sind bei eine Simulationszeit von 100 ps ebenfalls in 100 von 100 untersuchten Fällen **instabil** und insofern uninteressant für eine Statistik. Momentaufnahmen einer solchen Simulation sind in *Abbildung 3.25* zu sehen.

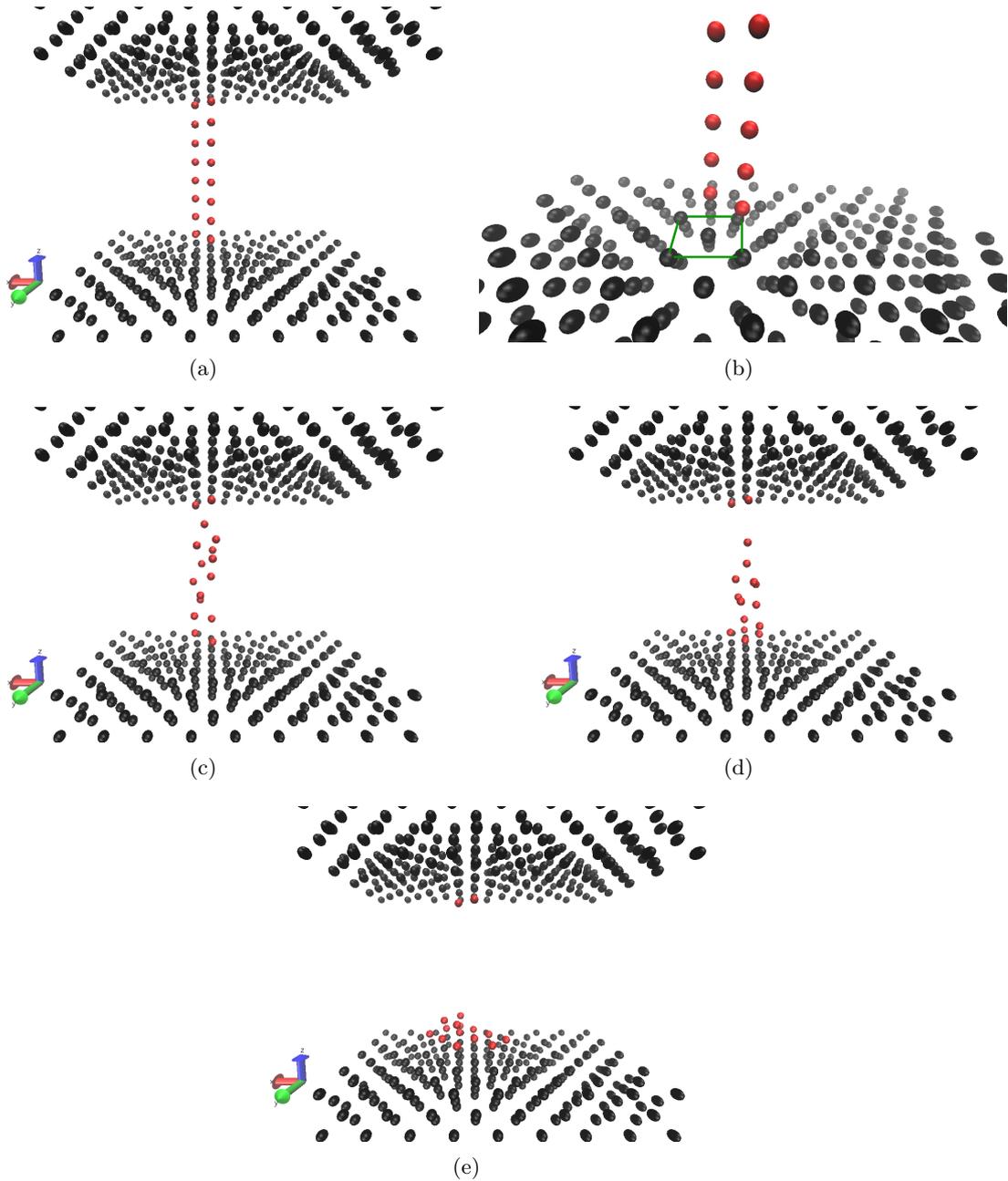


Abbildung 3.25: Wechselwirkung zweier Drähte in den Positionen $([3,1,3],[3,3,5])$ zu den Zeitpunkten (a) $t = 0$, (b) $t = 0$ (Nahansicht), (c) $t = 0,6$ ps, (d) $t = 8$ ps und (e) $t = t_S$

Die beiden Drähte ziehen sich zunächst an, nehmen aber aufgrund der kinetischen Energie der einzelnen Drahtatome keine erkennbare Struktur ein. Stattdessen kann man beobachten, dass sich die einzelnen Drahtatome abhängig von ihrem Abstand zueinander anziehen bzw. abstoßen und bereits nach 8 ps sichtbar gerissen sind.

Prinzipiell das Gleiche ist für die Positionen $([3,1,3],[3,5,5])$ zu beobachten, weshalb auf diesen Fall auch nicht näher eingegangen werden soll. Stattdessen werden im Folgenden die Startpositionen $([3,1,3],[3,3,10])$ bei einer Simulationszeit von 100 ps untersucht. In *Abbildung 3.26*

ist für jede der 100 durchgeführten Simulationen die potentielle Energie des Gesamtsystems zum Zeitpunkt $t = t_S$ aufgetragen.

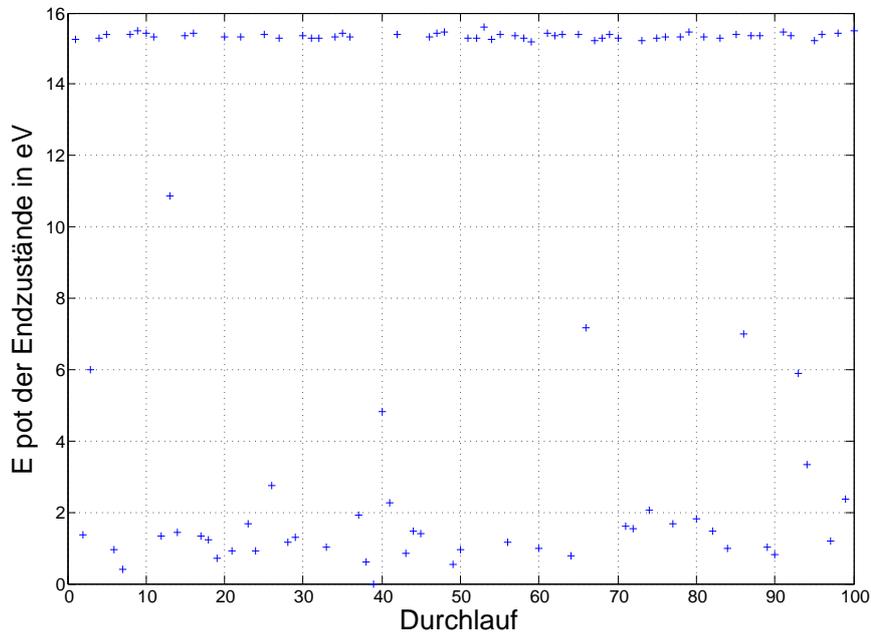


Abbildung 3.26: Potentielle Energie der Endzustände zum Zeitpunkt $t = t_S$ für jeden Durchlauf der Simulation zu Startpositionen $([3,1,3],[3,3,10])$

Dabei sind die Zustände im Bereich 14 bis 16 eV stabil und alle Zustände darunter instabil. Das MATLAB-Skript gibt auch direkt die Anzahl stabiler Zustände in diesem Energieintervall aus: Bei 100 Simulationen bleiben 55 Drähte stabil. *Abbildung 3.27* und *Abbildung 3.28* zeigen exemplarisch die Simulationen 20 (stabil) und 40 (instabil).

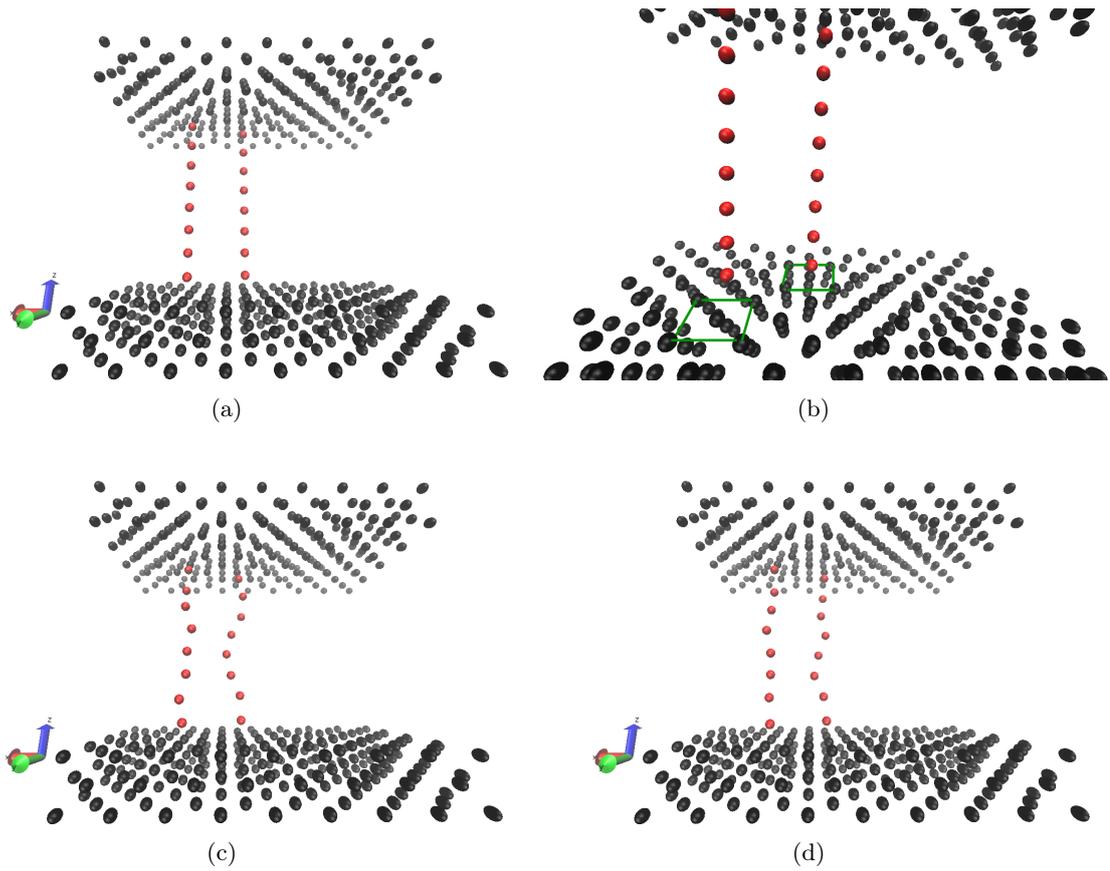


Abbildung 3.27: Wechselwirkung zweier Drähte in den Positionen $([3,1,3],[3,3,10])$ zu den Zeitpunkten (a) $t = 0$, (b) $t = 0$ (Nahansicht), (c) $t = 500$ ps und (d) $t = t_S$ bei Simulation 20 aus *Abbildung 3.26*

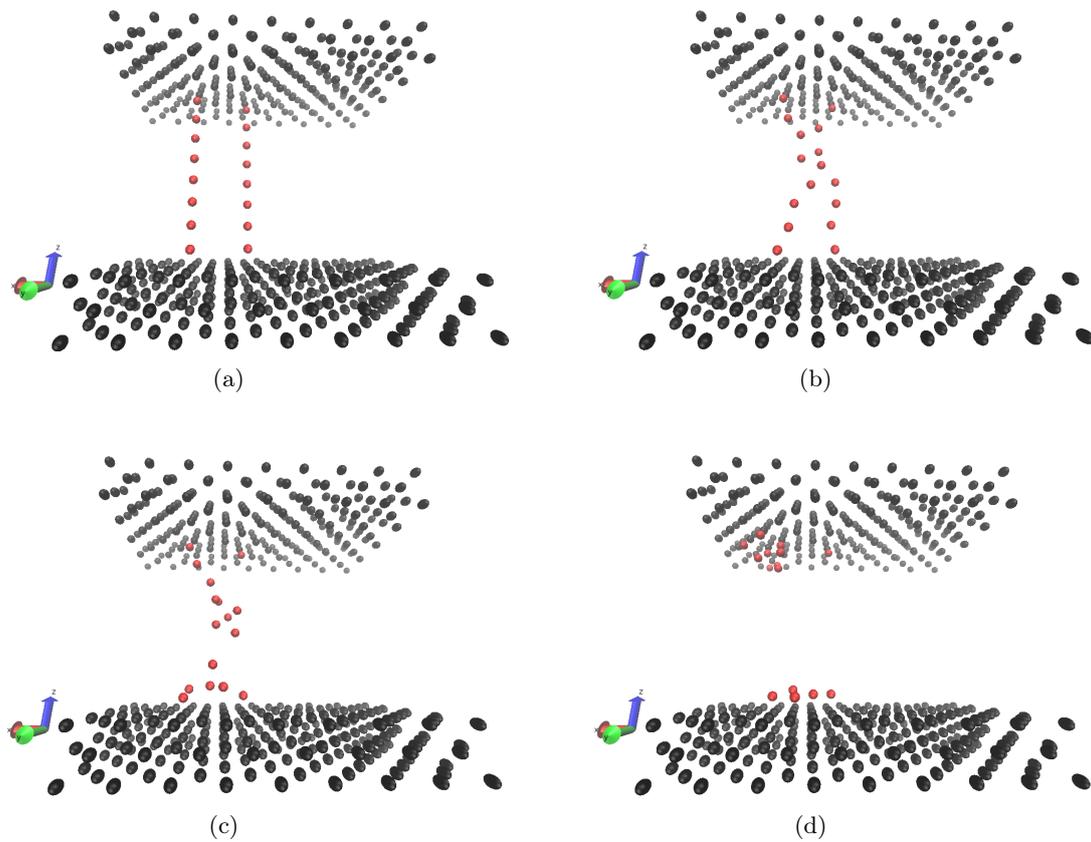


Abbildung 3.28: Wechselwirkung zweier Drähte in den Positionen $([3,1,3],[3,3,10])$ zu den Zeitpunkten (a) $t = 0$, (b) $t = 870$ ps, (c) $t = 890$ ps und (d) $t = t_S$ bei Simulation 40 aus *Abbildung 3.26*

Des Weiteren habe ich ein Matlab Skript (siehe Anhang A.5) geschrieben, das zunächst die mittlere Abweichung der z-Koordinate der einzelnen Drahtatome zum Zeitpunkt $t = t_S$ von ihrer Startposition zum Zeitpunkt $t = 0$ berechnet, davon den Mittelwert bildet und ein Histogramm erstellt, das für eine gewählte Diskretisierung der mittleren Abweichung der z-Koordinate, für 100 Simulationen jeweils die Anzahl darstellt. Das Histogramm ist in *Abbildung 3.25* zu sehen.

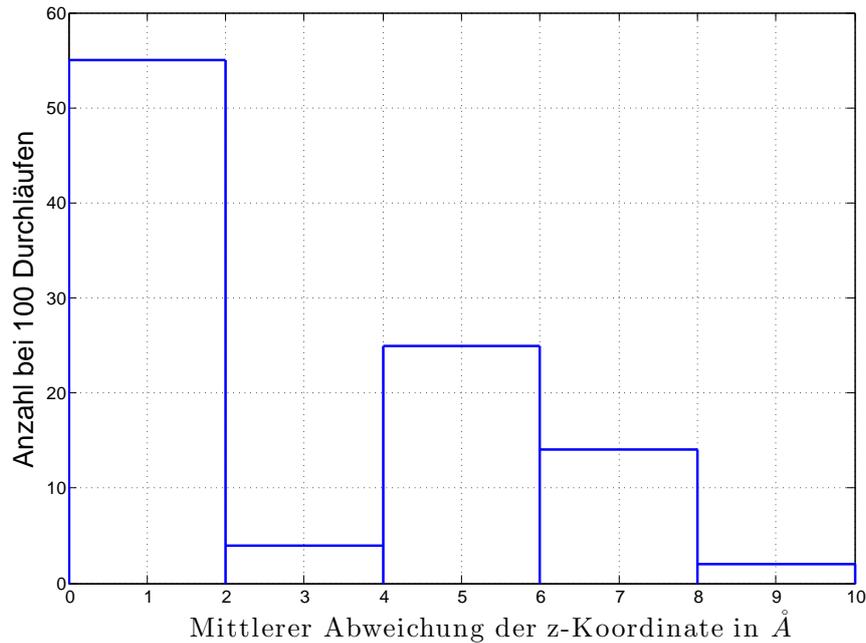


Abbildung 3.29: Histogramm, das die Anzahl der Simulationen (von 100) zu einer stückweise konstanten mittleren Abweichungen der z-Koordinate aufträgt.

Die 55 Simulationen, deren mittlere Abweichung der z-Koordinate zwischen 0 und 2Å liegt sind stabil.³⁴ Simulationen, bei denen die mittlere Abweichung der z-Koordinate größer als 2Å ist, sind hingegen instabil.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Simulationen ist es, dass bei der Wechselwirkung zweier Gold-Nanodrähte keine „Zweierketten“ gebildet werden, d.h. die Drähte gehen keine gemeinsame neue Drahtkonfiguration ein wenn sie miteinander wechselwirken. Stattdessen gibt es genau zwei Möglichkeiten: Entweder beide Drähte schwingen jeweils getrennt als einzelne Drähte (s. *Abbildung 3.27* (c),(d)), oder die beiden Drähte kommen sich durch die Ausbildung von Schwingungsbäuchen so nahe, dass sie sich anziehen und anschließend aufgrund ihrer kinetischen Energie reißen (s. *Abbildung 3.28* (b), (c)). Eine Anziehung und eine Entstehung einer neuen Drahtkonfiguration, bestehend aus beiden Drähten, konnte bei $T=300\text{ K}$ nicht beobachtet werden.

³⁴Dass 55 Zustände stabil sind, ist *Abbildung 3.26* zu entnehmen

4 Fazit und Ausblick

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse dieser Arbeit kurz zusammengefasst und ein Ausblick für mögliche zukünftige Untersuchungen gegeben.

In dieser Bachelorarbeit wurde gezeigt, dass ein Nanodraht aus 8 Drahtatomen bei einer Temperatur von $T = 300$ K, einem Drahtabstand von $2,45\text{\AA}$ und einer Simulationszeit von $t = 100$ ps nur stabil bleibt, falls das unterste bzw. oberste Drahtatom zu Beginn der Simulation ($t = 0$) in einem nächstgelegenen¹ FCC-Gitterpunkt bezüglich der jeweiligen Wand positioniert wird. Das gleiche Ergebnis erhält man auch bei einer veränderten Wandgeometrie, bei der die ebene Wand um fünf Einheitszellen pyramidenförmig erweitert wird. Des Weiteren wurde näherungsweise ein oberer Grenzabstand von $2,64\text{\AA}$ für den Abstand der Drahtatome untereinander bestimmt, bis zu dem der Draht noch stabil bleibt. Da die Simulationsergebnisse um diesen Wert jedoch noch stark streuen, sollte der Abstand der Drahtatome zwischen $2,45$ und $2,62\text{\AA}$ gewählt werden. Schließlich wurde für die Wechselwirkung zweier Drähte gezeigt, dass diese bei einer Simulationszeit von $t = 100$ ps in 55% der untersuchten Fälle² stabil bleiben, wenn sich beide Drähte zum Zeitpunkt $t = 0$ jeweils in einem der nächstgelegenen hypothetischen FCC-Gitterpunkten befinden und einen Abstand von $6,45\text{\AA}$ haben. Falls sie einen geringeren Abstand zueinander haben, sind die Drähte nicht stabil. Dabei ist zu beachten, dass der Abstand beider Drähte nicht kontinuierlich verkleinert werden kann, da sich beide Drähte jeweils auf hypothetischen FCC-Gitterpunkten befinden müssen.

Weitere, darauf aufbauende Untersuchungen, für welche die Zeit im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr gereicht hat, wären die Untersuchung der Wechselwirkung mehrerer Drähte und der Stromtransport der Drähte. Bei der Wechselwirkung mehrerer Drähte ist, basierend auf den Ergebnissen für ein- und zwei Drähte, kein grundlegend anderes Verhalten zu erwarten. Alle Drähte müssen, als notwendige Bedingung für ein stabiles Verhalten über die gesamte Simulationszeit, zu Beginn der Simulation in einem nächstgelegenen hypothetischen FCC-Gitterpunkt befinden. Es wird zu untersuchen sein, welchen Abstand die einzelnen Drähte in diesen Positionen voneinander haben müssen, um stabil zu bleiben.

¹Nächstgelegen ist dabei entscheidend, denn es wurde auch gezeigt, dass der Draht in weiter entfernten hypothetischen FCC-Gitterpunkten nicht stabil ist.

²Bei Simulationen mit 100 verschiedenen Seed-Werten

Literaturverzeichnis

- [1] Lammmps eam. http://lammmps.sandia.gov/doc/pair_eam.html. Stand 25.06.2014.
- [2] Lammmps free software. <http://lammmps.sandia.gov>. Stand 20.06.2014.
- [3] *Matlab*. Mathworks, r2013b edition.
- [4] Potentialtopf. <http://de.wikipedia.org/wiki/Potentialtopf>. Stand 16.07.2014.
- [5] Technische universität darmstadt. http://t1.physik.tu-dortmund.de/kierfeld/teaching/CompPhys_13/kierfeld_CompPhys.pdf. Stand 18.06.2014.
- [6] K. Binder. Computersimulationen. *Physik Journal*, page 5, May 2004.
- [7] K. Chan, H. Peng, G. Lui, K. MCIlwrath, X. F. Zhang, R.A. Huggins, and Y. Cui. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotechnology*, 1:31–35, 2008.
- [8] W. Demtroeder. *Atome, Moleküle und Festkörper*, volume 4. Springer, Berlin, 2009.
- [9] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation*, volume 1. Academic Press, San Diego, second edition, 2002.
- [10] W. G. Hoover. *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*, volume 31. American Physical Society, 1985.
- [11] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 2 Analytische Mechanik*, volume 8. Springer, Berlin, 2001.
- [12] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 6: Statistische Mechanik*, volume 7. Springer, Berlin, 2001.
- [13] S. Nosé. *A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods*, volume 81. Journal of chemical physics, 1984.
- [14] Reinhard Racke and Robert Denk. *Kompendium der Analysis: Band 1*, volume 1. Springer, Wiesbaden, 2011.
- [15] 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.
- [16] Tamar Schlick. *Molecular Modeling and Simulation: An Interdisciplinary Guide*. Springer, New York, second edition, 2010.
- [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] R. Gross und A. Marx. *Festkörperphysik*, volume 1. Oldenbourg, München, 2012.

Anhang

A.1 Verschieben der input Koordinaten

Das folgende **C-Programm** wurde erstellt, um die Raumbereiche *obere Wand*, *untere Wand* und *Draht* unabhängig voneinander in x,y und z-Richtung verschieben zu können. Dabei fragt das Programm zu Beginn ab, welchen Raumbereich und welche Koordinate man verschieben möchte und wie groß die Verschiebung $d \in \mathbb{R}$ sein soll. Zudem fragt das Programm die Anzahl der in der späteren Simulation benutzten Drahtatome ab und ändert gegebenenfalls die Nummerierung innerhalb der Datei „input_coord.lmp“. Das ist notwendig, falls der Draht nicht genau aus 8 Drahtatomen besteht, denn jedes Atom innerhalb der Datei (d.h. Drahtatome und Wandatome) wird durchnummeriert, sodass die Nummerierung durcheinander gerät, falls der Draht vergrößert bzw. verkleinert wird. Die Nummerierung wird entsprechend der angegebenen Zahl an Drahtatomen korrigiert.

```
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
int main(void){
FILE *fp;
FILE *copy;
char *line = NULL;
char *beg = NULL;
size_t len = 0;
ssize_t read;
int i=1;int a; int b; int j=1;int r;int k;int d1;int a1;int N;int g;
float y; float z;float x1;float x;float d;float z1;float y1;
//_____
//_____
fp = fopen("/.../input_coords.lmp", "r");
copy = fopen("/.../input_coords1.lmp", "w");
//_____
//_____
printf("Welcher Raumbereich soll verschoben werden?\\
      (1=Draht,2=Wand unten,3=Wand oben) r=");
scanf("%d",&r);
printf("Welche Koordinate soll verschoben werden?(1=x,2=y,3=z)k=");
scanf("%d",&k);
printf("Verschiebung um d=");
scanf("%f",&d);
printf("Anzahl der Drahtatome N=");
scanf("%d",&N);
      d1=N-8;
//_____
//_____
//_____
```

```

//if Schleife 1.1
    if(r==1 && k==1){
        while ((read = getline(&beg, &len, fp)) != -1 && j<=9){
            fprintf(copy,"%s",beg);
            j++;
        }
        fprintf(copy,"\n");
        while ((read = getline(&line, &len, fp)) != -1){
            sscanf(line, "%d %d %f %f %f",&a,&b,&x,&y,&z);

            if(i<=8 && i>=1){
                x1=x+d;
                fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a,b,x1,y,z);
            }
            else{
                a1=a+d1;
                fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a1,b,x,y,z);
            }
            i++;
        }
    }
}
//-----
//-----
//if-Schleife 1.2
    if(r==1 && k==2){
        while ((read = getline(&beg, &len, fp)) != -1 && j<=9){
            fprintf(copy,"%s",beg);
            j++;
        }
        fprintf(copy,"\n");

        while ((read = getline(&line, &len, fp)) != -1){
            sscanf(line, "%d %d %f %f %f",&a,&b,&x,&y,&z);

            if(i<=8 && i>=1){
                y1=y+d;
                fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a,b,x,y1,z);
            }
            else{
                a1=a+d1;
                fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a1,b,x,y,z);
            }
            i++;
        }
    }
}
//-----

```

```

//-----
//if-Schleife 3
if(r==1 && k==3){
    while ((read = getline(&beg, &len, fp)) != -1 && j<=9){
        fprintf(copy,"%s",beg);
        j++;
    }
    fprintf(copy,"\n");

    while ((read = getline(&line, &len, fp)) != -1){ //
        sscanf(line, "%d %d %f %f %f",&a,&b,&x,&y,&z);

        if(i<=8 && i>=1){
            z1=z+d;
            fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a,b,x,y,z1);
        }
        else{
            a1=a+d1;
            fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a1,b,x,y,z);
        }
        i++;
    }
}
//-----
//-----
//if-Schleife 2.1
if(r==2 && k==1){
    while ((read = getline(&beg, &len, fp)) != -1 && j<=9){
        fprintf(copy,"%s",beg);
        j++;
    }
    fprintf(copy,"\n");

    while ((read = getline(&line, &len, fp)) != -1){
        sscanf(line, "%d %d %f %f %f",&a,&b,&x,&y,&z);

        if(i<=238 && i>=9){
            x1=x+d;
            a1=a+d1;
            fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a1,b,x1,y,z);
        }

        if(i<=8 && i>=1){
            fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a,b,x,y,z);
        }
        if(i>=239 && i<=468){
            a1=a+d1;

```

```

        fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a1,b,x,y,z);
    }
    i++;
}
}
//-----
//-----
//if-Schleife 2.2
if(r==2 && k==2){

    while ((read = getline(&beg, &len, fp)) != -1 && j<=9){
        fprintf(copy,"%s",beg);
        j++;
    }
    fprintf(copy,"\n");

    while ((read = getline(&line, &len, fp)) != -1){
        sscanf(line, "%d %d %f %f %f",&a,&b,&x,&y,&z);

        if(i<=238 && i>=9){
            y1=y+d;
            a1=a+d1;
            fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a1,b,x,y1,z);
        }

        if(i<=8 && i>=1){
            fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a,b,x,y,z);
        }
        if(i>=239 && i<=468){
            a1=a+d1;
            fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a1,b,x,y,z);
        }
        i++;
    }
}
//-----
//-----
//if-Schleife 2.3
if(r==2 && k==3){
    while ((read = getline(&beg, &len, fp)) != -1 && j<=9){
        fprintf(copy,"%s",beg);
        j++;
    }
    fprintf(copy,"\n");

    while ((read = getline(&line, &len, fp)) != -1){
        sscanf(line, "%d %d %f %f %f",&a,&b,&x,&y,&z);

```

```

    if (i<=238 && i>=9){
    z1=z+d;
    a1=a+d1;
    fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a1,b,x,y,z1);
    }

    if (i<=8 && i>=1){
    fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a,b,x,y,z);
    }
    if (i>=239 && i<=468){
    a1=a+d1;
    fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a1,b,x,y,z);
    }
    i++;
    }
}
//=====
//=====
//if-Schleife 3.1
    if (r==3 && k==1){

        while ((read = getline(&beg, &len, fp)) != -1 && j<=9){
            fprintf(copy,"%s",beg);
            j++;

        }
        fprintf(copy,"\n");

        while ((read = getline(&line, &len, fp)) != -1){
            sscanf(line, "%d %d %f %f %f",&a,&b,&x,&y,&z);

            if (i<=468 && i>=239){
                x1=x+d;
                a1=a+d1;
                fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a1,b,x1,y,z);
            }
            if (i>=1 && i<=8){
                fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a,b,x,y,z);
            }
            if (i>=9 && i<=238){
                a1=a+d1;
                fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a1,b,x,y,z);
            }
            i++;
        }
    }
}
//=====
//=====

```

```

//if-Schleife 3.2
if (r==3 && k==2){
    while ((read = getline(&beg, &len, fp)) != -1 && j<=9){
        fprintf(copy,"%s",beg);
        j++;
    }
    fprintf(copy,"\n");

    while ((read = getline(&line, &len, fp)) != -1){
        sscanf(line, "%d %d %f %f %f",&a,&b,&x,&y,&z);

        if (i<=468 && i>=239){
            y1=y+d;
            a1=a+d1;
            fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a1,b,x,y1,z);
        }
        if (i>=1 && i<=8){
            fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a,b,x,y,z);
        }
        if (i>=9 && i<=238){
            a1=a+d1;
            fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a1,b,x,y,z);
        }
        i++;
    }
}

//=====
//=====

//if-Schleife 3.3
if (r==3 && k==3){
    while ((read = getline(&beg, &len, fp)) != -1 && j<=9){
        fprintf(copy,"%s",beg);
        j++;
    }
    fprintf(copy,"\n");

    while ((read = getline(&line, &len, fp)) != -1){
        sscanf(line, "%d %d %f %f %f",&a,&b,&x,&y,&z);

        if (i<=468 && i>=239){
            z1=z+d;
            a1=a+d1;
            fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a1,b,x,y,z1);
        }
        if (i>=1 && i<=8){
            fprintf(copy,"%d %d %f %f %f\n",a,b,x,y,z);
        }
    }
}

```

```

        if (i >= 9 && i <= 238) {
            a1 = a + d1;
            fprintf(copy, "%d %d %f %f %f\n", a1, b, x, y, z);
        }
        i++;
    }
}
g = 468 + d1;
printf("Anzahl Gesamtatome=%d\n", g);
//-----
//-----

free(line);
exit(EXIT_SUCCESS);
}

```

A.2 Mittlerer Abstand z-Koordinate bei variablem Drahtabstand

Das folgende **Matlab Skript** liest im angegebenen Dateipfad die bereits vorhandenen Ordner (hier 1-11) aus, welche jeweils die Ausgabe-Dateien (insbesondere wird die log-Datei benötigt) einer LAMMPS-Simulation für Drahtabstände von 2,6 Å (Ordner1) bis 2,7 Å (Ordner 11) enthalten.¹ Ausgelesen werden für jedes einzelne Atom für festen Drahtabstand (also innerhalb die z-Koordinaten zum Zeitpunkt $t = 0$ und am Ende der Simulation $t = t_S$. Davon wird jeweils die Differenz gebildet, welche in einem acht komponentigen Vektor gespeichert wird (acht Drahtatome). Von diese Vektor wird der Mittelwert gebildet. Dieser Vorgang wird für jeden Ordner mithilfe einer for-Schleife wiederholt und die berechneten Werte entsprechend über den korrespondierenden Drahtabstand geplottet.

```

clear all
clc
% ===== Eingabewerte =====
run = 1000000;           %Anzahl der Zeitschritte aus inp
n = 11;                 %Ordneranzahl
drahtlaenge = 8;       %Anzahl der Atome pro Draht
anzahl = 1;            %Anzahl der Drahte
% =====

l = anzahl * drahtlaenge;
zeilen = (run / 100 + 1) * l;

A = zeros(zeilen, 3);

for i = 1:1:n;
    dateiname = num2str(i);
    ordnername = strcat('Ordner', dateiname);

```

¹Pro Ordner wurde der Drahtabstand jeweils um 0.1 Å verändert.

```

    b = strcat ('~/../(Pfad)/',ordnername);
cd(b);

j =run/100;

A((1+j*1):(1+j*1)+(1-1),1:3) =
dlmread('wire.xyz',',',[2+j*(1+2) 1 (1+1)+j*(1+2) 3]);

    for w=2:1:7;

        dist1(w-1) = abs(A(w+j*1,3) - (-2.039+((w-1)*(2.6+0.1.*(i-1)))));
    end

    meanvalue(i)=mean(dist1);

end
%=====Plot=====
%=====

x1=2.6:.001:2.61;
y1=linspace(meanvalue(1),meanvalue(1),length(x1));

x2=2.61:.001:2.62;
y2=linspace(meanvalue(2),meanvalue(2),length(x2));

x3=2.62:.001:2.63;
y3=linspace(meanvalue(3),meanvalue(3),length(x3));

x4=2.63:.001:2.64;
y4=linspace(meanvalue(4),meanvalue(4),length(x4));

x5=2.64:.001:2.65;
y5=linspace(meanvalue(5),meanvalue(5),length(x5));

x6=2.65:.001:2.66;
y6=linspace(meanvalue(6),meanvalue(6),length(x6));

x7=2.66:.001:2.67;
y7=linspace(meanvalue(7),meanvalue(7),length(x7));

x8=2.67:.001:2.68;
y8=linspace(meanvalue(8),meanvalue(8),length(x8));

x9=2.68:.001:2.69;
y9=linspace(meanvalue(9),meanvalue(9),length(x9));

x10=2.69:.001:2.7;
y10=linspace(meanvalue(10),meanvalue(10),length(x10));

```

```

x11=2.7:.001:2.71;
y11=linspace(meanvalue(11),meanvalue(11),length(x11));

abstand=linspace(2.6,2.7,11);
figure(1);
plot(abstand,meanvalue,'r+');
hold on;
plot([2.61,2.61],[0,meanvalue(2)],'Linewidth',2);
plot(x1,y1,'Linewidth',2);

plot([2.62,2.62],[0,meanvalue(3)],'Linewidth',2);
plot(x2,y2,'Linewidth',2);

plot([2.63,2.63],[0,meanvalue(4)],'Linewidth',2);
plot(x3,y3,'Linewidth',2);

plot([2.64,2.64],[0,meanvalue(5)],'r','Linewidth',2);
plot(x4,y4,'Linewidth',2);

plot([2.65,2.65],[0,meanvalue(6)],'Linewidth',2);
plot(x5,y5,'Linewidth',2);

plot([2.66,2.66],[0,meanvalue(7)],'Linewidth',2);
plot(x6,y6,'Linewidth',2);

plot([2.67,2.67],[0,meanvalue(8)],'Linewidth',2);
plot(x7,y7,'Linewidth',2);

plot([2.68,2.68],[0,meanvalue(9)],'Linewidth',2);
plot(x8,y8,'Linewidth',2);

plot([2.69,2.69],[0,meanvalue(10)],'Linewidth',2);
plot(x9,y9,'Linewidth',2);

plot([2.7,2.7],[0,meanvalue(11)],'Linewidth',2);
plot(x10,y10,'Linewidth',2);

plot([2.71,2.71],[0,meanvalue(11)],'Linewidth',2);
plot(x11,y11,'Linewidth',2);

xlabel('Abstand der Drahtatome in  $\mathring{A}$ ',
       'Interpreter','latex','FontSize',22);
ylabel('Mittlere Abweichung der z-Koordinaten in  $\mathring{A}$ ',
       'Interpreter','latex','FontSize',22);
set(gca,'FontSize',14);
xlim([2.6 2.71]);

```

A.3 Statistik einer Input-Datei mit verschiedenen Seed-Werten

Das folgende **Matlab Skript** geht in das Verzeichnis des gewünschten Ordners (Pfad), in dem sich die Input Datei *inp*, die Datei der Input-Koordinaten *input_coord.lmp*, sowie die Gold-Datei *Au.eam.fs* befinden. Die Input Datei wird im Schreibmodus geöffnet, die voreingestellte Zufallszahl wird gesucht und durch eine von MATLAB erstellte Zufallszahl ersetzt. Für jeden Simulations-Durchlauf *i*, mit $i \in \{1, 2, \dots, n\}$, wird ein neuer Ordner mit dem Namen *Ordneri* erstellt, in den die veränderte Input Datei², die Datei der Input-Koordinaten, sowie die Gold Datei kopiert wird. Dann wird der Befehl zum kompilieren der Input-Datei im Terminal ausgeführt. Man erhält am Ende eine Simulation in *n* Ordnern zu *n* unterschiedlichen Seed-Werten.

```
clear all
clc
n=100;%Anzahl der Durchlaeufe

for i=1:1:n;
tic

cd( '~ / .. / .. / (Pfad) / ');

fin = fopen('inp');
dateiname = num2str(i);
ordnername = strcat('Ordner', dateiname);

    if ~exist(ordnername, 'dir')

        mkdir(ordnername);
end

    pfad = strcat(ordnername, '/', dateiname);
    fout = fopen(pfad, 'w');
    new = num2str(round(rand*10000000));

    while ~feof(fin)
        s = fgets(fin);
        s = strrep(s, '1654135', new);
        fprintf(fout, '%s', s);
    end

fclose(fin);
fclose(fout);

% ===== Kopiert Dateien in Unterordner ordneri =====
kopierpfadpotential = strcat('cp Au.eam.fs', '~ / .. / (Pfad) /', ordnername);
kopierpfadcoords = strcat('cp input_coords.lmp', '~ / .. / .. / (Pfad) /', ordnername);
system(kopierpfadpotential);
system(kopierpfadcoords);
```

²D.h. mit neuem Seed-Wert

```

cd(strcat(ordnername));
string1 = '/usr/local/bin/mpiexec -n 2 lammps -in ./';
string2 = dateiname;
string3 = '> out';

eingabe = strcat(string1, string2, string3);

% ===== Komplieren der neuen input Dateien im Terminal =====

system(eingabe);

cd('~ ../../Volumes/TOSHIBA_EXT/statistic/3.13_3.53/');

toc
end

```

A.4 Energie der Endzustände für verschiedene Durchläufe

Das folgende **Matlab Skript** plottet die Gesamtenergie der Endzustände zum Zeitpunkt $t = t_S$ von Simulationen mit verschiedenem Seed-Wert. An dem Plot ist abzulesen, ob der Draht stabil bleibt oder reißt. In dem hier untersuchten Fall liegen die stabilen Durchläufe energetisch zwischen 14 und 16 eV, sodass die Anzahl der Punkte innerhalb dieses Bereichs auch direkt in die Variable *stabil* gespeichert und ausgegeben wird.

```

clear all
clc

n = 100;
energy = zeros(1,n);

for i=1:1:n

    dateiname = num2str(i);
    ordnername = strcat('Ordner', dateiname);

    b = strcat('~ ../../(Pfad)/', ordnername);
    cd(b);

    fidlog = fopen('log.lammps');

    wert = textscan(fidlog, '% f%f%f%f%f%f%f', 'headerlines', 1091);
    M = cell2mat(wert);

    energypot(i) = M(1,3);
    energykin(i) = M(1,4);

    %cd(strcat('~ ../../(Pfad)/', ordnername));

end

```

```

for j=1:1:n;
if energypot(j)<= -1582 & energypot(j)>= -1584;
anzahl(j)=1;
else anzahl(j)=0;
end
end
stabil=sum(anzahl);
stabil %Ausgabe der Anzahl an stabilen Durchlaeufen
% ===== Plot der Daten =====
x = linspace(1,n,n);
figure(1)
plot(x,energypot,'+');
xlabel('Durchlauf','FontSize',22);
ylabel('E pot der Endzustaende in eV','FontSize',22);
set(gca,'FontSize',14);
grid on;

```

A.5 Histogramm

Erstellt ein Histogramm, welches die Anzahl der Häufigkeit von 100 in Abhängigkeit von der mittleren Abweichung der z-Koordinate zweier Drähte darstellt.

```

clear all
clc
% ===== Initialisierungen =====
run = 1000000;
n = 100;
drahtlaenge = 8;
anzahl = 2;
% =====

l = anzahl*drahtlaenge;
zeilen = (run/100+1) * l;

A = zeros(zeilen,3);

for i=1:1:100;
    dateiname = num2str(i);
    ordnername = strcat('Ordner', dateiname);
    b = strcat('~/~/~/ (Pfad)/',ordnername);
    cd(b);

    j =run/100; %letzter Block

    A((1+j*1):(1+j*1)+(1-1),1:3) =
    dlmread('wire.xyz','',[2+j*(1+2) 1 (1+1)+j*(1+2) 3]);

    for w=2:1:7;

```

```

    dist1(w-1) = abs(A(w+j*1,3) - (-2.039+((w-1)*2.4468)));
    dist2(w-1) = abs(A((w+j*1)+8,3) - (-2.039+((w-1)*2.4468)));
end

    for w=1:1:6;
        all(w)=dist1(w);
    end
    for w=7:1:12;
        all(w)=dist2(w-6);
    end

    meanvalue(i)=mean(all);
end

%% ===== PLOT =====
% =====
for z=1:1:100;
    %Intervall 1: 10>=x>8
    if meanvalue(z)<=10 & meanvalue(z)>8;
        S1(z)=1;
    else S1(z)=0;
    end

    %Intervall 2: 8>=x>6
    if meanvalue(z)<=8 & meanvalue(z)>6;
        S2(z)=1;
    else S2(z)=0;
    end

    %Intervall 3: 6>=x>4
    if meanvalue(z)<=6 & meanvalue(z)>4;
        S3(z)=1;
    else S3(z)=0;
    end

    %Intervall 4: 4>=x>2
    if meanvalue(z)<=4 & meanvalue(z)>2;
        S4(z)=1;
    else S4(z)=0;
    end

    %Intervall 5 2>=x>=0
    if meanvalue(z)<=2 & meanvalue(z)>=0;
        S5(z)=1;
    else S5(z)=0;
    end

end

I1=sum(S1);
I2=sum(S2);
I3=sum(S3);

```

```
I4=sum(S4);
I5=sum(S5);

figure(1);

x1=0:.1:2;
y1=linspace(I5,I5,length(x1));

x2=2:.1:4;
y2=linspace(I4,I4,length(x2));

x3=4:.1:6;
y3=linspace(I3,I3,length(x3));

x4=6:.1:8;
y4=linspace(I2,I2,length(x4));

x5=8:.1:10;
y5=linspace(I1,I1,length(x5));

figure(1);
plot([0,0],[0,10], 'Linewidth',2);
hold on;
plot(x1,y1, 'Linewidth',2);
plot([0,0],[0,I5], 'Linewidth',2);
plot(x2,y2, 'Linewidth',2);
plot([2,2],[0,I5], 'Linewidth',2);
plot(x3,y3, 'Linewidth',2);
plot([4,4],[0,I3], 'Linewidth',2);
plot(x4,y4, 'Linewidth',2);
plot([6,6],[0,I3], 'Linewidth',2);
plot(x5,y5, 'Linewidth',2);
plot([8,8],[0,I2], 'Linewidth',2);
plot([10,10],[0,I1], 'Linewidth',2);

xlabel('Mittlerer Abweichung der z-Koordinate in  $\mathring{A}$ ',
       'Interpreter','latex','FontSize',22);
ylabel('Anzahl bei 100 Durchlaeufen','FontSize',22);
set(gca,'FontSize',14);
grid on;
```