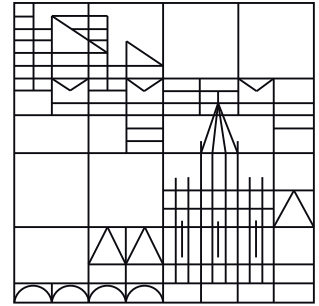
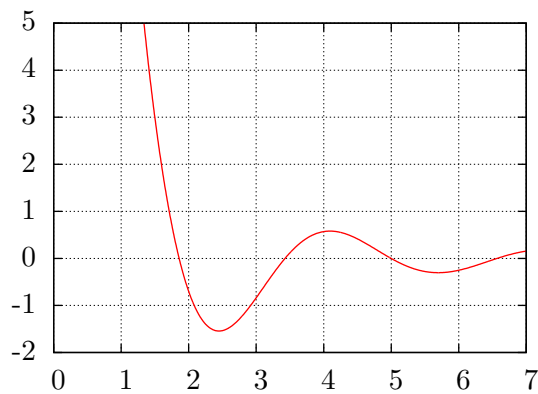


UNI KONSTANZ  
FACHBEREICH PHYSIK  
LEHRSTUHL PROF. DR. NIELABA



# POTENTIALMODELLIERUNG IN NANOCLUSTERN

Bachelor-Arbeit



vorgelegt von

Martin Keller

Konstanz, Juli 2013



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>4</b>
2.1	<i>ab-initio</i> . . . . .	4
2.2	Molekulardynamik . . . . .	4
2.2.1	Klassische Molekulardynamik . . . . .	4
2.2.2	<i>ab-initio</i> -Molekulardynamik . . . . .	5
2.3	CPMD . . . . .	5
2.4	Potentiale . . . . .	6
2.4.1	Paarpotentiale . . . . .	6
2.4.2	EAM-Potentiale . . . . .	8
2.4.3	Sonstige Potentiale . . . . .	9
2.5	Force-Matching . . . . .	10
2.6	potfit . . . . .	11
2.6.1	Algorithmus . . . . .	12
2.6.2	Powell-Algorithmus . . . . .	13
2.6.3	„Simulated Annealing“ nach Monte Carlo . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Durchführung der Simulationen</b>	<b>16</b>
3.1	Vorgehen . . . . .	16
3.1.1	Setup der Atompositionen . . . . .	16
3.1.2	CPMD-Rechnungen . . . . .	16
3.1.3	Erstellen der Konfigurationsdatei . . . . .	17
3.1.4	Potentialmodellierung mit <code>potfit</code> . . . . .	17
3.1.5	Energieminimierung mit LAMMPS . . . . .	17
3.2	Vergleich zwischen VASP und CPMD . . . . .	18
3.3	Vergleich zwischen verschiedenen Zusammenstellungen . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>19</b>
4.1	Geometrieoptimierung mit CPMD . . . . .	19
4.2	Unterschiede zwischen VASP und CPMD . . . . .	20
4.3	Vergleich der Zusammenstellungen . . . . .	20
4.3.1	Rechnungen mit gemischten Zusammenstellungen . . . . .	21
4.3.2	Rechnungen mit 9 Atomen . . . . .	24
4.3.3	Auswirkungen der zufälligen Verschiebung . . . . .	27
4.3.4	Auswirkungen der systematischen Verschiebungen . . . . .	28
4.3.5	Auswirkungen der nicht verschobenen Konfiguration . . . . .	29
4.3.6	Ergebnisse . . . . .	30
4.4	Probleme und deren Lösung . . . . .	30
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>32</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>33</b>
6.1	Beispieldateien . . . . .	33
6.1.1	Eingabedatei von CPMD . . . . .	33
6.1.2	Dateien für <code>potfit</code> . . . . .	34
6.1.3	Eingabe- und Positionsdatei von LAMMPS . . . . .	36
6.2	Verwendete Scripte . . . . .	37
6.2.1	<code>cpmd2potfit</code> . . . . .	37

*Inhaltsverzeichnis*

<b>7</b>	<b>Literatur</b>	<b>40</b>
<b>8</b>	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>42</b>

# 1 Einleitung

In der Molekulardynamik ist man auf effektive Potentiale angewiesen, die die Wechselwirkung zwischen den Atomen beschreiben. Dabei wurden in der Vergangenheit schon verschiedene Systeme untersucht, die in der Regel für große Mengen an Atomen optimiert wurden. Für kleine Cluster aus wenigen Atomen wurden oft dichtefunktionaltheoretische Methoden (DFT) verwendet um die Kräfte auf die Atome zu bestimmen. Da aber DFT-Rechnungen sehr zeitintensiv sind, ist nun die Frage, ob man Rechnungen in Nanoclustern nicht auch mit den Methoden der Molekulardynamik ausführen kann.

Diese Arbeit beschäftigt sich nun damit, wie man mit Hilfe der Force-Matching Methode Potentiale erstellt, die möglichst gut diese Nanocluster wiedergeben können. Dabei soll es hier nicht darum gehen, für einen bestimmten Cluster ein Potential zu erstellen, sondern herauszufinden, welche Kombinationen von Konfigurationen zu Potentialen führen, die Nanocluster gut im Sinne von Abständen und Geometrien beschreiben können.

Die Kräfte für das Force-Matching wurden mit dem DFT-Programm CPMD berechnet. Das Force-Matching selbst wurde mit dem Programm `potfit` [25] durchgeführt. `potfit` wurde am ITAP in Stuttgart für die Entwicklung von Potentialen in Legierungen und Quasikristallen entwickelt. Dieses Programm ermöglicht es, Potentiale an Kräfte aus DFT-Rechnungen anzupassen. Dabei wurde `potfit` in der Vergangenheit vor allem in Kombination mit dem DFT-Programm VASP verwendet.

Ein besonderes Augenmerk dieser Arbeit liegt bei der Funktionsweise des Force-Matching Programms `potfit` und den Eigenschaften verschiedenen Potentiale, sowie auf dem Zusammenspiel von beiden im Bezug zu Nanoclustern. Die DFT und deren Umsetzung in CPMD wird nur als Hilfsmittel verwendet.

In Kapitel 2 werden die verwendeten Methoden, Theorien und Programme beschrieben. In Kapitel 3 wird kurz das allgemeine Vorgehen dargestellt. Und in Kapitel 4 werden die Simulationen und Ergebnisse beleuchtet. Zuletzt werden in Kapitel 5 die gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst und ein Ausblick gegeben.

## 2 Theorie

### 2.1 *ab-initio*

Die Quantenmechanik hat sich in vielen Bereichen der Physik, aber auch Chemie und Biologie bewährt. Allgemein ist die Quantenmechanik eine Möglichkeit Elektronen und Kerne auf mikroskopischer Skala zu beschreiben. Dazu muss man in der Regel die stationäre SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (1)$$

lösen. Dies ist aber nur für wenige Atome bzw. Moleküle exakt möglich. Für alle anderen Situationen muss man verschiedene Näherungen anwenden. Einen Überblick über die gebräuchlichsten Näherungen bietet PAYNE *et al.* [24]. Dabei werden verschiedene Annahmen über die Eigenschaften und Wechselwirkungen der Elektronen und Kerne untereinander und zwischen einander gemacht.

Unter *ab-initio*<sup>1</sup> versteht man im Allgemeinen das Lösen der SCHRÖDINGER-Gleichung. Für reine *ab-initio*-Rechnungen werden nur die Atompositionen benötigt, wobei die verschiedenen Näherungen trotzdem mit mehr Informationen arbeiten. Eine wichtige Methode ist die Dichtefunktionaltheorie, die von KOHN zusammen mit HOHENBERG [14] und SHAM [20] entwickelt wurde. Darauf aufbauend wurden weitere Methoden entwickelt.

### 2.2 Molekulardynamik

Im Gegensatz zu *ab-initio*-Methoden, interessiert man sich bei molekulardynamischen Rechnungen nicht mehr so exakt für die genaue Elektronendichte an jeden Ort, sondern man interessiert sich für die Bewegung vieler Atome bzw. Moleküle in einem Verband. Als erstes untersuchten METROPOLIS *et al.* [22] 1953 Flüssigkeiten mit einem von ihnen entwickelten Verfahren (welches später als *Monte-Carlo-Verfahren* bekannt wurde). 1957 wurden dann von ALDER und WAINWRIGHT erste Simulationen mit harten Kugeln durchgeführt [1, 2].

Sobald man zu einem komplizierteren Potential übergeht ist, die exakte Lösbarkeit nicht mehr gegeben. Daher muss man hier einen Algorithmus verwenden, der einen diskreten Zeitschritt  $\Delta t$  einführt. Dabei werden in jedem Zeitschritt die Kräfte und daraus die neuen Geschwindigkeiten berechnet. Nun kann man die Teilchen um den Zeitschritt  $\Delta t$  bewegen.

Der größte Vorteil von Molekulardynamik-Simulationen ist, dass zu jeder Zeit sowohl der genaue Ort als auch der Impuls jedes Teilchens bekannt ist und man somit einzelne Teilchen verfolgen kann. Der größte Nachteil von Molekulardynamik-Simulationen ist, dass hier effektive Potentiale (vgl. Abschnitt 2.4) benötigt werden, die das Material und die Wechselwirkung unter den zu beobachtenden Bedingungen sehr gut beschreiben.

#### 2.2.1 Klassische Molekulardynamik

Die klassische Molekulardynamik lässt sich einfach beschreiben: In jedem Zeitschritt werden mittels eines gegebenen Potentials  $\phi$  die Kräfte  $F_i$  auf alle Teilchen  $i$  und damit die neuen Geschwindigkeiten der Teilchen berechnet. Damit kann man dann die Teilchen um  $\Delta t$  bewegen. Mit der Bewegung ist ein Zeitschritt abgeschlossen und ein neuer beginnt.

Um die Anzahl der Kräfte, die man für ein Teilchen berechnen muss, in Grenzen zu halten, benötigt man Potentiale, welche nur eine bestimmte Reichweite haben. Da viele Potentiale unendliche Reichweite haben, wie zum Beispiel das Coulomb- oder das Lennard-Jones-Potential, ist es von Vorteil, einen Abschneideradius einzuführen. Ab diesem Abschneideradius  $r_c$  gilt  $\phi = 0$ . Dabei gibt es verschiedene Arten, das Potential abzuschneiden. Man kann das Potential ab

<sup>1</sup>von Grund auf, ohne zusätzlichen Annahmen

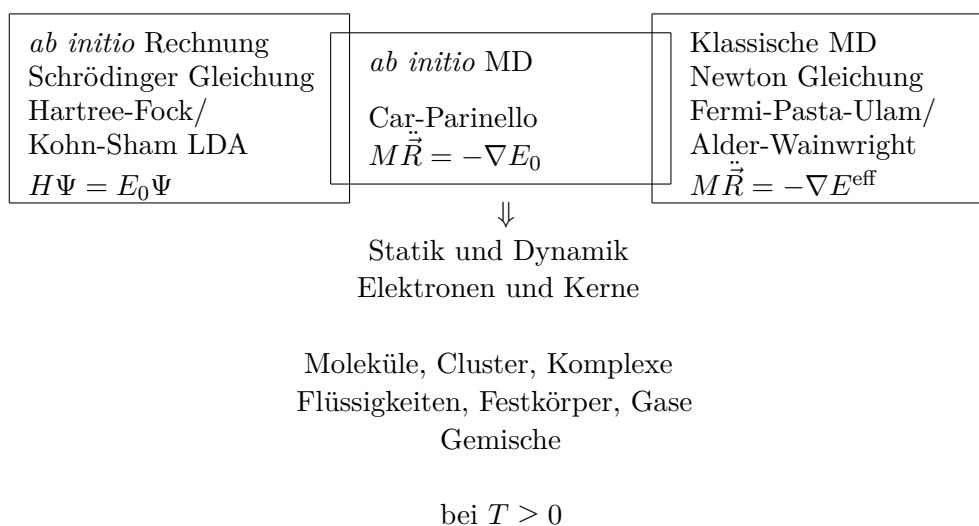
dem Abschneideradius unstetig einfach auf null setzen. Die meist bessere Lösung ist aber, das Potential mit einer Funktion zu modulieren, welche das Potential sanft auf null absenkt.

Mit heutigen Computern und Clustern mit vielen Prozessoren ist es dann auch möglich, den zu untersuchenden Bereich in mehrere Aufzuspalten und jeden Unterbereich von einem Prozessor berechnen zu lassen. Es gibt für die unterschiedlichen Anwendungen auch verschiedene Molekulardynamik-Programme, welche je nach Haupteinsatzgebiet verschiedene Ensembles und Potentiale implementiert haben. In den Potentialen liegt aber auch eine der großen Schwachstellen der klassischen Molekulardynamik: Denn die Ergebnisse einer solchen Simulationen können nur so gut sein, wie die Potentiale, mit denen sie berechnet wurden.

### 2.2.2 *ab-initio*-Molekulardynamik

Diese Einschränkung hat man mit *ab-initio*-Molekulardynamik nicht. Dabei werden die Methoden der *ab-initio*-Rechnung mit denen der Molekulardynamik kombiniert. Zuerst wird mit Hilfe von *ab-initio*-Methoden der elektronische Grundzustand ausgerechnet und mit diesem dann die auf die Atomrümpfe wirkenden Kräfte berechnet. Danach wird angenommen, dass sich die Elektronen adiabatisch mit den Atomrümpfen mitbewegen. Nun hat man einen Zeitschritt durchlaufen und muss wieder den elektronischen Grundzustand ermitteln.

Dabei ist die von CAR und PARINELLO vorgeschlagene *ab-initio*-Molekulardynamik das Zwischenstück oder Bindeglied zwischen der klassischen Molekulardynamik und der *ab-initio*-Rechnung. In Abbildung 1 ist dies grafisch nochmal dargestellt.



**Abbildung 1:** Zusammenhang zwischen *ab-initio*, Molekulardynamik und *ab-initio*-Molekulardynamik, nach [16, S.3].

Diese Methode ist sehr rechenaufwendig, da man in jedem Schritt die Elektronenkonfiguration neu berechnen und die Atome bewegen muss. Aber auch für diese Anwendung gibt es schon fertige Programme. Eins der bekanntesten ist VASP (Vienna Ab-Initio Simulation Package)<sup>2</sup> oder auch CPMD (siehe Kapitel 2.3). Wegen des hohen Rechenaufwandes können allerdings in absehbarer Zeit mit dieser Methode keine größeren Systeme gerechnet werden.

## 2.3 CPMD

CPMD ist ein *ab-initio*-Molekulardynamik-Programm das auf der grundlegenden Idee von CAR und PARINELLO basiert. Die beiden zeigen in [9], dass man aus dem Kohn-Sham-Energiefunk-

<sup>2</sup><http://www.vasp.at/>

tional mit ebenen Wellen eine Lagrange-Funktion herleiten kann. Zur Herleitung der daraus resultierenden Gleichungen und des Algorithmus sei auf zahlreiche Artikel, zum Beispiel [15], verwiesen.

In dieser Arbeit wurde CPMD zur Berechnung der resultierenden Kräfte benutzt, ohne dabei die genauen Funktionsweisen des Programms zu analysieren. Daher sind im Folgenden nur die Eingabe und die Ausgabe des Programms beschrieben. CPMD benötigt eine Eingabedatei, die unter anderem die Positionen der Atome für die Kraftberechnung enthält. Außerdem müssen die Pseudopotentialdatei sowie alle relevanten Kommandos und Optionen, die CPMD ausführen soll, enthalten sein. Im Anhang 6.1.1 ist eine solche Eingabedatei beispielhaft angegeben. Nachdem CPMD die Elektronenkonfiguration und daraus die auf die Atome wirkenden Kräfte berechnet hat, werden unter anderem die Positionen und Kräfte aller Atome in die Standardausgabe geschrieben. Dabei ist darauf zu achten, dass CPMD in Atomaren Einheiten (a.u.) rechnet. Dies bedeutet, dass die Längen in Bohr (1 Bohr = 0.529177210 Å) und die Kräfte in Hartree (1 Ha = 27.211385 eV) angegeben sind.

## 2.4 Potentiale

Das Problem an *ab-initio*-Rechnungen ist, dass sie selbst mit aktuellen Rechnerkapazitäten auf wenige hundert Teilchen beschränkt bleiben. Um trotzdem Systeme mit einer größeren Anzahl an Atomen simulieren zu können, benötigt man Potentiale, die die Kräfte zwischen den einzelnen Atomen möglichst korrekt wiedergeben. Im Folgenden werden einige Potentiale vorgestellt. Dabei wird ein genaueres Augenmerk auf Paarpotentiale und EAM-Potentiale (siehe Abschnitt 2.4.2) gelegt.

Allgemein haben Potentiale die folgende Gestalt:

$$V(\{\vec{r}\}) = \sum_i \phi_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j < i} \phi_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j < i} \sum_{k < j} \phi_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (2)$$

Dabei beschreibt der erste Term ein äußeres Feld. Er ist im feldfreien Raum gleich null und getrennt betrachtet. Deshalb schreibt man auch oft zweckmäßig  $V_{\text{tot}} = V + V_{\text{ext}}$ . Der zweite Term beschreibt die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen an den Positionen  $\vec{r}_1$  und  $\vec{r}_2$  (vgl. Abschnitt 2.4.1). Der nächste Term beschreibt alle Dreikörperwechselwirkungen. Terme, die mehr Atome berücksichtigen, existieren zwar, sind aber in der Regel sehr schwach.

### 2.4.1 Paarpotentiale

Die einfachste Möglichkeit, Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen zu beschreiben, sind Paarpotentiale. Der mittlere Term in Gleichung (2) beschreibt diese genau. Vereinfachend kann man auch noch den Abstand  $r_{ij} = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$  einführen. Dabei geht man von einem radialsymmetrischen Verlauf des Potentials aus. Dann ergibt sich

$$V(\{\vec{r}\}) = \sum_i \sum_{j < i} \phi_{ij}(r_{ij}). \quad (3)$$

Dabei ist zu berücksichtigen, dass das Potential  $\phi_{ij}$  nicht von den einzelnen Atomen  $i$  und  $j$ , sondern von deren Atomsorte  $s_i$  bzw.  $s_j$  abhängt. Der besseren Lesbarkeit wegen wird auf die Verwendung von Doppelindizes verzichtet. Im Folgenden wird immer davon ausgegangen, dass die verwendeten Potentiale gegenüber Vertauschung der Atome symmetrisch sind:  $\phi_{ij} = \phi_{ji}$ . Sollte dies einmal nicht gewährleistet sein, kann man mit  $\phi_{ij}^* = \phi_{ji}^* := \frac{1}{2} (\phi_{ij} + \phi_{ji})$  das Potential symmetrisieren.



Die Kraft  $\vec{F}_i$ , die auf ein Teilchen  $i$  im Potential  $\phi_{ij}$  wirkt, lässt sich durch Gradientenbildung berechnen. In diesem speziellen Fall gilt für die  $p$ -te Kraftkomponente der Kraft  $\vec{F}_i$  auf das Teilchen  $i$ :

$$F_{i_p} = - \sum_{j < i} \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \phi_{ij}(r_{ij}) \quad (4)$$

$$= - \sum_{j < i} \frac{(\vec{r}_j - \vec{r}_i)_p}{r_{ij}} \cdot \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \phi_{ij}(r_{ij}) . \quad (5)$$

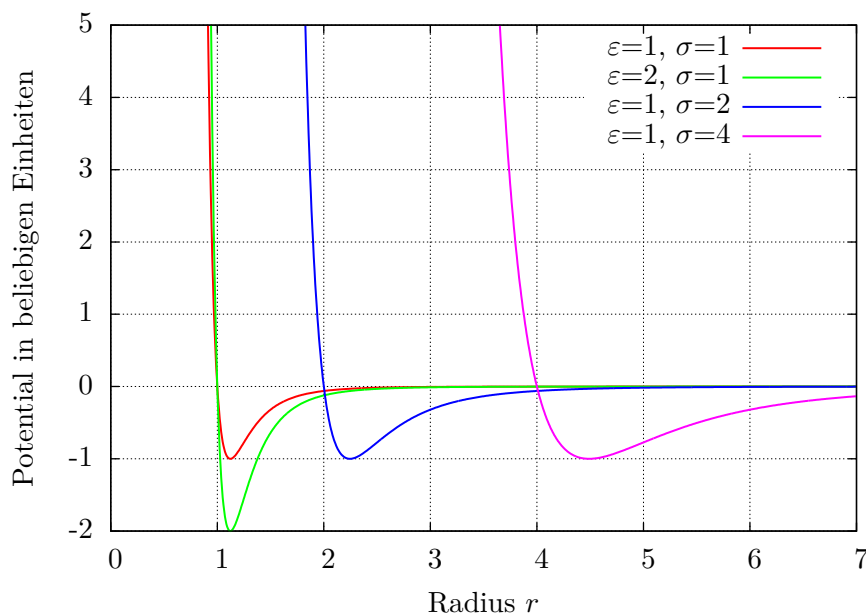
Hierbei ist  $(\vec{r}_j - \vec{r}_i)_p$  die  $p$ -te Komponente des Vektors von Teilchen  $i$  zu Teilchen  $j$ .

Paarpotentiale sind zwar recht einfach, beschreiben aber nur die wenigsten zwischenatomaren Kräfte richtig. Eines der Probleme liegt darin, dass bei Paarpotentialen die Bindungsenergie proportional zur Anzahl der Atome  $N$  ist, in der Realität aber nicht  $E \sim N$  sondern eher  $E \sim \sqrt{N}$  gilt. Ein zweites Problem ist, dass sie das Verhältnis der Elastizitätskonstanten zueinander nicht immer richtig wiedergeben. Trotz all dem werden vor allem Edelgase sehr gut von Paarpotentialen beschrieben. Im Folgenden soll kurz eines der bekanntesten Paarpotentiale, das Lennard-Jones-Potential beschrieben werden.

**Lennard-Jones-Potential** Dieses Potential wurde schon 1924 von J.E. JONES beschrieben [17, 18]. Das Lennard-Jones-Potential besteht aus einem attraktiven Teil, der mit  $\frac{1}{r^a}$  skaliert und einen repulsiven Teil, der mit  $\frac{1}{r^b}$  skaliert. Dabei ist  $r$  der Abstand zwischen den beiden Atomen und weiterhin gilt  $a < b$ . Damit ergibt sich

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^b - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^a \right) . \quad (6)$$

Dabei sind  $\varepsilon$  und  $\sigma$  Parameter, die die genaue Form des Potentials angeben (siehe [17, 18]). Mit diesem Potential lassen sich besonders Edelgase gut beschreiben. Diese wechselwirken nur mit van-der-Waals-Kräften untereinander. Empirisch hat sich ergeben, dass sich mit  $b = 12$  und  $a = 6$  viele reale Systeme gut reproduzieren lassen. In Abbildung 2 ist das 12-6-Lennard-Jones-Potential dargestellt.



**Abbildung 2:** Das 12-6-Lennard-Jones-Potential für verschiedene Werte von  $\varepsilon$  und  $\sigma$ .

### 2.4.2 EAM-Potentiale

Im Gegensatz zu Paarpotentialen werden bei EAM-Potentialen (embedded atom method) nicht nur die Wechselwirkungen zwischen zwei Atomen berücksichtigt, sondern auch die Einflüsse der Atome in der Umgebung. Die von M.S. DAW und M.I. BASKES [12] eingeführte Methode arbeitet dabei mit sich abstoßenden Kernen, die in eine Elektronendichte eingebettet sind. In [12] ist sehr gut beschrieben, wie sich die potentielle Energie aus der Übertragungsdichte  $\rho$  und der Einbettungsfunktion  $U$  berechnen lässt:

$$V = \sum_i U_i \left( \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij}) \right), \quad (7)$$

wobei die Indices  $i, j$  bei  $\rho$  und  $U$  wieder die jeweilige Atomsorte angeben. Dabei laufen  $i, j$  über alle  $N$  Atome. In der Regel wird noch ein Paarpotential hinzugefügt, um ein sogenanntes *Glue-Potential* zu erhalten. Dann erhält man:

$$V = \sum_i \sum_{j < i} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i U_i \left( \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij}) \right). \quad (8)$$

Zur besseren Übersichtlichkeit kann man die verschiedenen Übertragungsfunktionen an einem Ort zu einer Dichte zusammenfassen:  $n_i = \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij})$ . Damit ergibt sich dann:

$$V = \sum_i \sum_{j < i} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i U_i(n_i). \quad (9)$$

Im Folgenden werden die Begriffe EAM- und Glue-Potential als äquivalent eingesetzt und beschreiben immer Potentiale der Form (9). Für solche Potentiale kann man zeigen, dass sie unter folgenden Transformationen invariant sind:

$$\begin{aligned} \phi_{ij}(r) &\rightarrow \phi_{ij}(r) + \lambda_i \rho_j(r) + \lambda_j \rho_i(r) \\ U_i(n_i) &\rightarrow U_i(n_i) - \lambda_i n_i \end{aligned} \quad (10)$$

und

$$\begin{aligned} \rho(r) &\rightarrow \kappa \rho(r) \\ U_i(n_i) &\rightarrow U \left( \frac{n_i}{\kappa} \right). \end{aligned} \quad (11)$$

Für den monoatomaren Fall vereinfacht sich (10) zu

$$\begin{aligned} \phi(r) &\rightarrow \phi(r) + 2\lambda \rho(r) \\ U(n_i) &\rightarrow U(n_i) - \lambda n_i. \end{aligned} \quad (12)$$

Dabei ist die Transformation (11) offensichtlich. Sie sagt, dass man die Dichte  $n_i$  beliebig skalieren kann. Auch für diese Transformation gibt es eine Variante für mehrere Atomsorten, dabei muss man nur die Transformation auf alle Dichten gleichzeitig ausführen, damit die Verhältnisse untereinander erhalten bleiben. Für die Wahl der Einbettungsfunktion  $U$  ist die erste Transformation (10) bzw. (12) von größerer Bedeutung, da man daran ablesen kann, dass eine lineare Einbettungsfunktion durch einen Term im Paarpotential ersetzt werden kann. Somit ist auch klar, dass man den beiden Funktionen  $\phi$  und  $U$  nicht getrennt physikalische Bedeutung zumessen kann.

Um diese Eichfreiheitsgrade zu fixieren, muss man noch einige Nebenbedingungen fordern. Hier wurde nur auf den monoatomaren Fall eingegangen. Für mehrere Atomsorten ist es analog durchzuführen. Normalerweise gibt es je eine Bedingung an  $U$  und  $n$  (vgl. [6]). Dabei ist die

Forderung an  $U$ , dass die Ableitung von  $U$  an einer Stelle  $n_0$  verschwindet. Für den Wert  $n_0$  wird meistens der Durchschnittswert der Dichte  $n_{\text{avg}}$  verwendet. Die zweite Bedingung wird an die Durchschnittsdichte  $n_{\text{avg}}$  gestellt: Diese muss auf einen Wert fixiert werden. Dabei empfiehlt sich  $n_{\text{avg}} = 1$ .

Die Kraft, die das Potential auf ein Teilchen ausübt, wird auch in diesem Fall durch die Bildung eines Gradienten gebildet. Damit ergibt sich für die  $p$ -te Komponente der Kraft auf das Teilchen  $i$ :

$$F_{i_p} = - \sum_{j \neq i} \left( \frac{\partial}{\partial n_i} U_i(n_i) \cdot \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \rho_j(r_{ij}) + \frac{\partial}{\partial n_j} U_j(n_j) \cdot \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \rho_i(r_{ij}) + \frac{\partial}{\partial r_{ij}} \phi_{ij}(r_{ij}) \right) \frac{(\vec{r}_j - \vec{r}_i)_p}{r_{ij}} . \quad (13)$$

In dieser Arbeit wird die im Folgenden vorgestellte Kombination an Funktionen verwendet, um das EAM-Potential zu beschreiben.

**EOPP (empirical oscillating pair potentials)** Dieses empirische Potential wurde von MILHALKOVIČ *et al.* [23] entwickelt, um speziell metallische Verbindungen beschreiben zu können. Dabei sollen auch komplexere Legierungen und Quasikristalle mit dem Potential abdeckbar sein. Es hat folgende Gestalt:

$$\phi(r) = \frac{C_1}{r^{\eta_1}} + \frac{C_2}{r^{\eta_2}} \cdot \cos(k \cdot r + \varphi) . \quad (14)$$

Dabei gehen MILHALKOVIČ *et al.* davon aus, dass alle Parameter dieser Funktion unabhängig voneinander sind. Außerdem haben sie das Potential für B-Fe, Al-Mg-Zn und Al-Cu-Fe Systeme getestet. In Abbildung 3 ist ein solches Potential beispielhaft dargestellt.

**CSW** Die in dieser Arbeit verwendete Elektronendichte wurde von CHANTASIRIWAN *et al.* [8] speziell dafür entwickelt, auch höhere Ordnungen des Elastizitätsmoduls richtig wiedergeben zu können. Es hat die analytische Form:

$$\rho(r) = \frac{1 + a_1 \cos(\alpha r) + a_2 \sin(\alpha r)}{r^\beta} . \quad (15)$$

Dabei sind  $\alpha$  und  $\beta$  positive Parameter, wobei  $a_1$  und  $a_2$  sowohl positiv, als auch negativ sein dürfen. Eine beispielhafte Dichte ist in Abbildung 3 dargestellt.

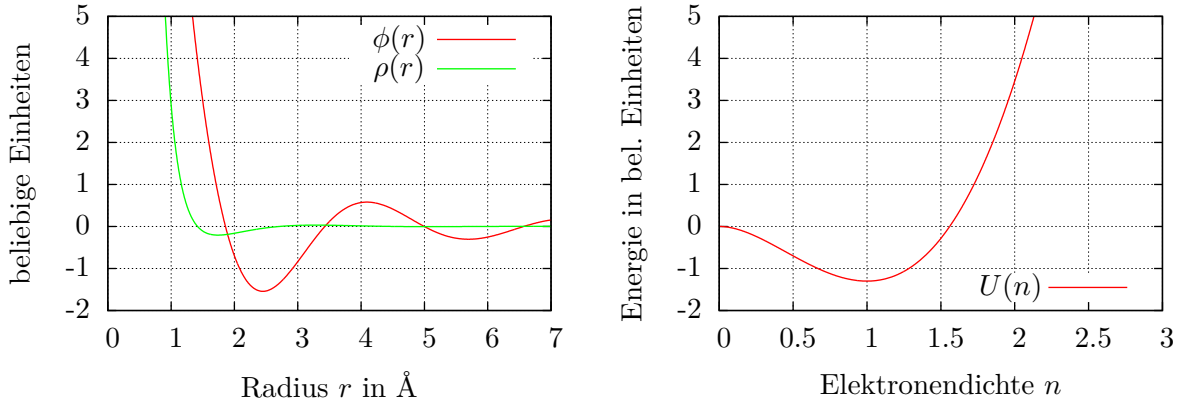
**BJS** Die Einbettungsfunktion wurde von BANERJEA *et al.* [4] im Rahmen der universellen Bindungsenergie-Relation (universal binding-energy relation) eingeführt und hat die folgende Form:

$$U(n) = F_0 (1 - \gamma \ln n) n^\gamma . \quad (16)$$

Dabei ist  $\gamma$  ein positiver Parameter. In Abbildung 3 ist eine mögliche Form der Einbettungsfunktion gezeigt.

### 2.4.3 Sonstige Potentiale

Darüber hinaus sind noch vier weitere Potentiale in `potfit` (siehe Abschnitt 2.6) implementiert, die aber in dieser Arbeit keine Rolle spielen. Diese sollen nun noch kurz erwähnt werden. Die ersten beiden sind Abkömmlinge des EAM-Potentials (MEAM und ADP). Die anderen beiden sind Coulomb-Potential und Dipolmomente, die beide nur in der Elektrostatik von Bedeutung sind.



**Abbildung 3:** Die für das EAM-Potential verwendete Funktionen:  $\phi$ ,  $\rho$  und  $U$ . Alle drei wurden für charakteristische Parameter gezeichnet.

**MEAM (Modified EAM)** BASKES beschreibt in [5] ein modifiziertes EAM-Potential, um das Schermodul von Silizium besser beschreiben zu können. Dabei veränderte er die Dichte  $n$  dahingehend, dass er noch einen winkelabhängigen Term hinzufügte:

$$n_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}) - a \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i} (1 - 3 \cos^2 \theta_{jik}) \rho(r_{ij}) \rho(r_{ik}). \quad (17)$$

Mit einem Parameter  $a$ , der aus dem Schermodul bestimmt werden kann, und dem Winkel  $\theta_{jik}$ , der von den Atomen  $j$ ,  $i$  und  $k$  eingeschlossen wurde. Genau dieser Winkel erschwert es, dieses Potential zu implementieren.

**ADP (Angular-Dependent Potential)** MISHIN *et al.* hat in [21] ein Potential vorgeschlagen, bei dem die Energie in kartesischen Koordinaten die folgende Gestalt hat:

$$V = \sum_i \sum_{j < i} \phi(r_{ij}) + \sum_i U(n_i) + \frac{1}{2} \sum_{i, \alpha} (\mu_i^\alpha)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i, \alpha, \beta} (\lambda_i^{\alpha, \beta})^2 - \frac{1}{6} \sum_i \nu_i^2. \quad (18)$$

Dabei sind die ersten beiden Terme die selben wie beim EAM-Potential, der Vektor  $\mu$ , der Tensor  $\lambda$  und die  $\nu_i$ 's lassen sich über

$$\mu_i^\alpha = \sum_{j \neq i} u_{ij}(r_{ij}) r_{ij}^\alpha, \quad \lambda_i^{\alpha, \beta} = \sum_{j \neq i} w_{ij}(r_{ij}) r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta, \quad \nu_i = \sum_\alpha \lambda_i^\alpha \alpha \quad (19)$$

berechnen. Dabei sind  $\alpha, \beta = x, y, z$  die kartesischen Koordinaten.  $\mu$  und  $\lambda$  beschreiben die Dipol- und Quadrupolabweichung der Dichte. Der Vorteil dieser Darstellung des Potentials gegenüber MEAM ist, dass dieses Potential relativ einfach implementiert werden kann.

## 2.5 Force-Matching

Die vorangegangenen Kapitel haben gezeigt, dass für Molekulardynamik-Simulationen die Verwendung von Potentialen, die das Material effektiv beschreiben können, unerlässlich ist. Nun ist es aber nur beschränkt möglich aus experimentell zu bestimmenden Daten, wie Elastizitätsmodule, Gitterkonstanten oder Schmelzpunkte, Potentiale zu erstellen, die die Kräfte und Energien der Atome innerhalb einer vorgegebenen Struktur richtig vorhersagen können. Daher wurde von ERCOLESSI und ADAMS [13] ein Verfahren vorgeschlagen, welches an *ab-initio*-Kräfte Potentiale anpasst.

Dabei ist es egal, ob es sich um ein tabelliertes Potential oder um ein analytisches Potential handelt. In beiden Fällen erhält man einen Satz von Parametern  $\xi_i$ , die das Potential beschreiben.

In beiden Fällen muss eine Zielfunktion aufgestellt werden, die danach minimiert werden muss. Dabei erhält man einen Satz bestmöglicher Parameter  $\vec{\xi}^*$ . Allgemein lässt sich die Zielfunktion als

$$Z(\vec{\xi}) = Z_F(\vec{\xi}) + Z_A(\vec{\xi}) \quad (20)$$

$$Z_F(\vec{\xi}) = \sum_{k=1}^M \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{j=1}^3 \left( F_{ki,j}(\vec{\xi}) - F_{ki,j}^0 \right)^2 \quad (21)$$

$$Z_A(\vec{\xi}) = \sum_{i=1}^{N_c} w_i \left( A_i(\vec{\xi}) - A_i^0 \right)^2 \quad (22)$$

schreiben. Dabei gibt  $M$  die Anzahl verschiedener Konfigurationen und  $N_k$  die Anzahl der Atome in Konfiguration  $k$  an. Weiterhin wird  $F_{ki,j}$ , die  $j$ -te Kraftkomponente des Atoms  $i$  der Konfiguration  $k$ , mit  $F_{ki,j}^0$ , der entsprechenden Kraftkomponente der *ab-initio*-Rechnung, verglichen. In  $Z_A(\vec{\xi})$  sind weitere Minimierungskriterien, wie Energien oder Drücke, zusammengefasst. Dabei ist  $w_i$  das Gewicht dieses Kriteriums,  $A_i(\vec{\xi})$  das Kriterium und  $A_i^0$  der entsprechende Referenzwert. Falls es wie beim Glue-/EAM-Potential Eichfreiheitsgrade gibt, muss man diese mit weiteren Nebenbedingungen in Gleichung (22) fixieren.

Diese Zielfunktion kann dann durch verschiedene Optimierungsverfahren minimiert werden. Hier soll nun nicht genauer auf mögliche Optimierungsverfahren eingegangen werden, da in dieser Arbeit das Force-Matching-Programm `potfit` verwendet wurde, welches in Abschnitt 2.6 beschrieben wird.

Man sollte sich vor dem eigentlichen Einsatz eines Force-Matching-Programms Gedanken über die zu verwendenden Potentiale machen, da die Qualität des zu berechnenden Potentials maßgeblich auch von der Wahl des Potentials abhängt. Dabei muss man auf zwei verschiedene Punkte ein besonderes Augenmerk legen:

**Eigenschaften des Potential:** Bei Eigenschaften eines Potentials muss man sich mit zwei Stellen besonders auseinandersetzen. Erstens sollte man sich bei der Auswahl der Konfigurationen über den minimalen Abstand zwischen zwei Atomen im Klaren sein, da ein Potential  $\phi$  nur dort verlässlich ist, wo es auch Referenzdaten gibt. Bei tabellierten Potentials ist es daher auch wenig sinnvoll, Stützstellen zu wählen, die kleiner sind als der minimale Abstand. Zweitens ist am anderen Ende des Potentials beim Abschneideradius  $r_c$  Vorsicht geboten. Denn auch hier gilt, dass  $r_c$  nicht viel größer ist als der maximale Abstand zwischen zwei Atomen.

**Auswahl des Potentials:** Bei der Wahl des Potentials sollte man dieses immer auf das zu untersuchende Material abstimmen. So lassen sich Edelgase zum Beispiel sehr gut mit Paarpotentials beschreiben. Spezielle Legierungen benötigen dagegen winkelabhängige Potentials. Außerdem haben verschiedene Potentials auch verschiedene Stärken und Schwächen, so dass man sich auch hier informieren sollte, welches Potential sich entsprechend eignet.

## 2.6 potfit

In dieser Arbeit wurde das Force-Matching-Programm `potfit` [7, 25] verwendet. Dieses soll nun im Folgenden vorgestellt werden.

`potfit` hat zwei wesentliche Arbeitsmodi. Zum einen kann es auf tabellierten Potentials arbeiten. Dabei heißt tabelliert, dass dieses Potential nur an Stützstellen definiert ist. Zum anderen kann `potfit` auch mit diversen Funktionen für die analytischen Potentials<sup>3</sup> umgehen.

<sup>3</sup>eine vollständige Liste findet sich unter [http://potfit.sourceforge.net/wiki/doku.php?id=analytic\\_functions](http://potfit.sourceforge.net/wiki/doku.php?id=analytic_functions)

Der Nutzer von `potfit` hat zudem die Auswahl zwischen sechs verschiedenen Potentialen<sup>4</sup>. Damit ergeben sich sehr viele Kombinationsmöglichkeiten.

Um mit `potfit` arbeiten zu können, benötigt man den Code, den man mit verschiedenen Optionen wie mpi-Parallelisierung, Auswahl des Potentials oder analytische Funktionen, kompilieren muss. Die ausführbare Datei benötigt dann eine Input-Datei, die Parameterdatei, in der allgemeine Optionen angegeben werden müssen. Zusätzlich benötigt man zwei weitere Dateien: die Potentialdatei und die Konfigurationsdatei. Die Konfigurationsdatei enthält die Koordinaten der Atome mit Kräften. Zusätzlich muss man in dieser Datei Bindungsenergien und optional auch den von außen wirkenden Drücken angeben. Die Potentialdatei enthält verschiedene Informationen zum Potential. Bei einem tabellierten Potential sind das die Anzahl und die Position der Stützstellen. Bei analytischen Potentialen ist das eine Auflistung aller Parameter mit Startwert sowie oberer und unterer Grenze. Ein Satz an Beispieldateien, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, ist im Anhang 6.1.2 angegeben.

Die Ausgabe von `potfit` erfolgt zum größten Teil in verschiedenen Dateien, deren Namen in der Parameterdatei festgelegt werden müssen. Dort kann man auch noch angeben, ob man sich zusätzliche Dateien ausgeben lassen möchte. Möglich sind zum Beispiel eine Datei mit einer Paarverteilungsfunktion oder eine Potentialdatei für LAMMPS.

Zusätzlich zu `potfit` sind einige kleine Programme<sup>5</sup> enthalten, die zum größten Teil Schnittstellen zu anderen Programmen wie zum Beispiel VASP oder IMD darstellen.

### 2.6.1 Algorithmus

Beim Algorithmus zur Anpassung des Potentials handelt es sich um das Herzstück von `potfit`, da dieser die Anpassung des gewählten Potentials an die in der Konfigurationsdatei gegebenen Kräfte, Energien und Drücke vornimmt. Die von `potfit` genutzte Zielfunktion ist nicht ganz die selbe wie in (20)-(22) beschrieben. Dabei wird in `potfit` nicht die absolute, sondern die relative Abweichung der Zielfunktionen von den Referenzwerten verwendet. Im Vergleich zu (20)-(22) ändern sich  $Z_F$  und  $Z_A$  zu:

$$Z_F = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^3 W_i \frac{(F_{i,j}(\vec{x}^i) - F_{i,j}^0)^2}{(F_i^0)^2 + \varepsilon_i} \quad (23)$$

$$Z_A = \sum_{k=1}^{N_c} W_k \frac{(A_k(\vec{\xi}) - A_k^0)^2}{(A_k^0)^2 + \varepsilon_k} . \quad (24)$$

Dabei wurde die Summation über die verschiedenen Konfigurationen in die Summation über die Atome integriert. Somit läuft  $i$  über alle Atome aller Konfigurationen. Die  $W_l$  sind die Gewichte der verschiedenen Terme und die  $\varepsilon_l$  sind kleine, positive Zahlen, die verhindern sollen, dass sehr kleinen Zahlen eine Genauigkeit zugeordnet wird, die niemals vorhanden war (vgl. [7, S.3]).

Um die Optimierung durchzuführen sind in `potfit` zwei verschiedene Verfahren implementiert. Das erste ist ein deterministisches Verfahren, welches speziell für solche nicht-linearen Zielfunktionen optimiert wurde: Der von POWELL vorgeschlagene Algorithmus zur Minimierung der Fehlerquadrate [26]. Das zweite ist ein nicht-deterministisches Verfahren, das es im Gegensatz zum ersten ermöglicht, nicht nur das nächste lokale Minimum zu finden. Für dieses Verfahren wurde der von CORANA *et al.* [10] modifizierte Algorithmus des „Simulated Annealings“ verwendet. Beide Algorithmen sollen nun vorgestellt werden.

<sup>4</sup>vgl. <http://potfit.sourceforge.net/wiki/doku.php?id=interactions>

<sup>5</sup>vgl. <http://potfit.sourceforge.net/wiki/doku.php?id=utilities>

### 2.6.2 Powell-Algorithmus

Der Powell-Algorithmus baut auf der Methode der kleinsten Abstandsquadrate auf. Um diese Art von Zielfunktion zu minimieren gibt es viele verschiedene Implementierungen, die meistens mit der Methode arbeiten, den maximalen Gradienten zu bestimmen und dann einen Schritt in die Richtung des negativen Gradienten zu machen. Dabei sind zwei aufeinanderfolgende Richtungen immer senkrecht aufeinander. Das Problem hierbei ist, dass man in jedem Schritt erneut den Gradienten der Zielfunktion bestimmen muss. Dies ist numerisch sehr aufwendig.

Daher hat POWELL [26] eine Methode entwickelt, die ohne Ableitungen in jedem Schritt auskommt. Um das Vorgehen zu verstehen, benötigt man noch einige Definitionen.  $f^{(k)}(\vec{\xi})$  ist so definiert, dass man die Zielfunktion als

$$Z(\vec{\xi}) = \sum_{k=1}^m [f^{(k)}(\vec{\xi})]^2 \quad (25)$$

schreiben kann. Mit der Ableitung von  $f^{(k)}(\vec{\xi})$ :

$$g_i^{(k)}(\vec{\xi}) = \frac{\partial}{\partial \xi_i} f^{(k)}(\vec{\xi}) . \quad (26)$$

Zu dem benötigt man  $n$  linear unabhängige Vektoren  $\vec{d}(1), \dots, \vec{d}(n)$ , wobei  $n$  die Anzahl der Parameter ist. Damit lässt sich eine genäherte Ableitung von  $f^{(k)}$  in Richtung  $\vec{d}_i$  berechnen:

$$\gamma^{(k)}(i) \approx \sum_{j=1}^n g_j^{(k)}(\vec{\xi}) \cdot d_j(i) \text{ mit } i = 1 \dots n; k = 1 \dots m . \quad (27)$$

Dabei sollten die  $d_j(i)$  so gewählt werden, dass  $\sum_{k=1}^m [\gamma^{(k)}(i)]^2 = 1$  gilt. Dann findet man eine Darstellung von  $\vec{d}(i) = (0, \dots, 0, s_i, 0, \dots, 0)$ . Mittels einer Taylor-Entwicklung und einer Fehlerabschätzung (vgl. [26]) lässt sich mit den Inkrementen  $\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n$  die Ableitung als

$$\gamma^{(k)}(i) = s_i \frac{f^{(k)}(\xi_1, \dots, \xi_{i-1}, \xi_i + \varepsilon_i, \xi_{i+1}, \dots, \xi_n) - f^{(k)}(\vec{\xi})}{\varepsilon_i} \quad (28)$$

darstellen. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass man nur einmal den Gradienten der Funktionen berechnen muss und danach mit (28) eine Abschätzung für diesen hat. Dabei wird bei dieser Herleitung davon ausgegangen, dass man schon nahe an einem Minimum ist. Für die vollständige Herleitung sei auf den Artikel von POWELL [26] verwiesen.

### 2.6.3 „Simulated Annealing“ nach Monte Carlo

Dieser Algorithmus geht ursprünglich auf METROPOLIS *et al.* [22] zurück und wurde von KIRKPATRICK *et al.* [19] für Optimierungsprobleme adaptiert. Die Idee ist einfach erklärt: Eine neue Konfiguration an Atomen wird dann angenommen, wenn die Energiedifferenz  $\Delta E \leq 0$  ist. Falls  $\Delta E > 0$  gilt, wird die neue Konfiguration nur mit der Wahrscheinlichkeit  $P(\Delta E) = \exp(-\frac{\Delta E}{k_B T})$  angenommen. Wegen dieses Zufallsaspekts spricht man hier auch von *Monte-Carlo-Verfahren*.

Auf den Optimierungsfall übertragen betrachtet man die Zielfunktion  $Z$  bzw. die Differenz zwischen dem Wert der Zielfunktion vor einem Schritt  $\delta\vec{x}$  und danach. Daher betrachtet man  $\Delta Z := Z(\vec{\xi} + \delta\vec{x}) - Z(\vec{\xi})$  anstatt  $\Delta E$ . Der Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit ändert sich damit zu:  $P(E) = \exp(-\Delta Z/T)$ . Um nun auch wirklich eine Abkühlung<sup>6</sup> des Systems zu erreichen, beginnt man einer hohen Temperatur  $T$  und senkt diese langsam ab, so dass die Wahrscheinlichkeit, dass eine ungünstige Konfiguration übernommen wird, mit der Zeit sinkt.

Dieser Algorithmus wurde zuerst nur auf Probleme angewendet, die eindeutige Schritte besaßen (wie zum Beispiel das Handlungsreisendenproblem [19]). Hingegen ist ein Schritt in einem

<sup>6</sup> „Simulated Annealing“ heißt so viel wie „simuliertes Abkühlen“.

kontinuierlichen Parameterraum nicht so klar definiert. Dafür hat CORANA *et al.* [10] ein Verfahren entwickelt, wie man die Schrittweite an ein Problem anpassen kann. Als erstes muss ein Schrittvektor  $\vec{v}$  generiert werden, der eine typische Schrittlänge für alle Koordinatenrichtungen  $h = 1, \dots, n$  angibt. Daraus lässt sich dann ein neuer Punkt im Konfigurationsraum mittels

$$\vec{x}' = \vec{x} + r v_h \vec{e}_h \quad (29)$$

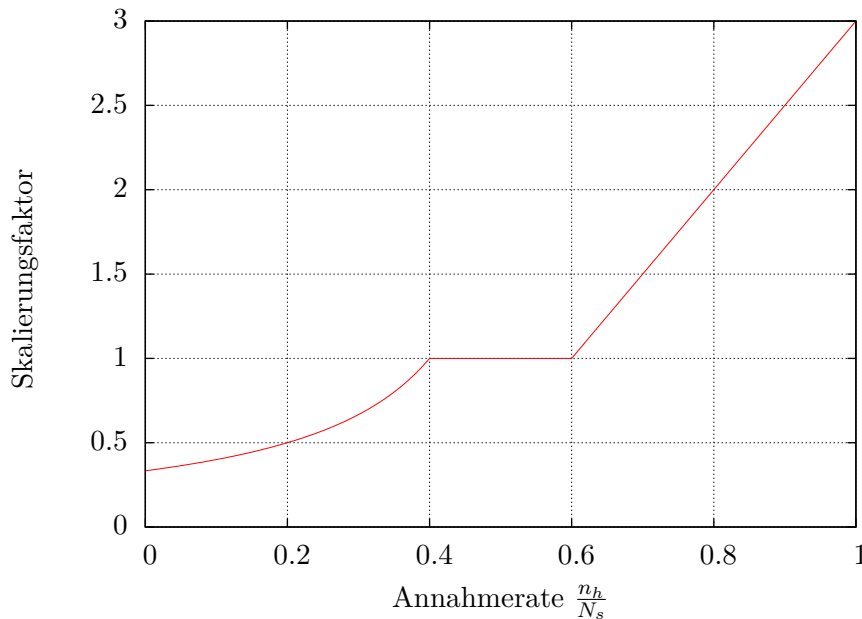
berechnen. Dabei ist  $r$  eine Zufallszahl zwischen  $[-1, 1]$ ,  $v_h$  die  $h$ -te Komponente von  $\vec{v}$  und  $\vec{e}_h$  der dazugehörige Einheitsvektor. Für diesen Punkt wird dann mit dem oben beschriebenen Verfahren ermittelt, ob er angenommen wurde oder nicht. Falls er angenommen wurde, wird eine Variable  $n_h$  um eins hochgezählt. Wenn insgesamt  $N_s$  Schritte in jeder Koordinatenrichtung durchgeführt wurden, wird der Schrittweitenvektor  $\vec{v}$  angepasst. Dazu wird die folgende Funktion verwendet:

$$v_h := v_h \left( 1 + 2 \frac{\frac{n_h}{N_s} - 0.6}{0.4} \right) \quad \text{falls } \frac{n_h}{N_s} > 0.6 \quad (30)$$

$$v_h := v_h \left( 1 + 2 \frac{0.4 - \frac{n_h}{N_s}}{0.4} \right)^{-1} \quad \text{falls } \frac{n_h}{N_s} < 0.4 \quad (31)$$

$$v_h := v_h \text{ sonst.} \quad (32)$$

Diese Anpassung von  $\vec{v}$  bewirkt, dass ungefähr ein Verhältnis von 1:1 der neuen Punkte angenommen und abgewiesen wird. Die Funktion ist in Abbildung 4 dargestellt. Dabei wird nach jeder  $N_m$ -ten Anpassung des Schrittweitenvektors die Temperatur um einen bestimmten Faktor  $r_T$  verringert. CORANA *et al.* empfehlen hier  $r_T = 0.85$  zu wählen.



**Abbildung 4:** Hier ist die Veränderung der Schrittweite in Abhängigkeit der Häufigkeit einer Annahme einer Änderung dargestellt.

Nun muss man Abbruchbedingungen für den Algorithmus festlegen. Dabei hat CORANA *et al.* die folgenden zwei vorgeschlagen, die beide gleichzeitig erfüllt werden müssen:

1. Die Änderung der Zielfunktion  $Z(\vec{\xi})$  hat sich während der letzten  $N_\epsilon$  Temperaturreduzierungen nicht mehr als  $\epsilon$  geändert und
2. die Zielfunktion  $Z(\vec{\xi})$  ist nicht mehr als  $\epsilon$  von der bisher besten Konfiguration  $Z_{opt}(\vec{\xi})$  entfernt.



Dabei wurde in [10] der Wert  $N_\epsilon = 4$  vorgeschlagen. Da noch der Powell-Algorithmus durchgeführt wird, ist es für  $\epsilon$  möglich, eine relativ große Zahl zu wählen. BROMMER schreibt in seiner Dissertation [6], dass Werte für  $\epsilon$  von bis zu sechs Größenordnungen mehr als das Konvergenzkriterium des Powell-Algorithmus möglich sind. Dort wird auch angegeben, dass in `potfit` ein zusätzliches Abbruchkriterium implementiert wurde: Wenn 1000 Temperaturreduzierungen durchgeführt wurden, ohne dass die ersten beiden Abbruchkriterien erfüllt wurden, bricht der Algorithmus ab.

## 3 Durchführung der Simulationen

### 3.1 Vorgehen

Bevor man mit `potfit` Potentiale anpassen kann, muss man noch einige Schritte durchführen. Zuerst werden die Atome auf ihren Gitterzellen mit Hilfe eines Java-Programms (vgl. 3.1.1) positioniert. Damit kann man dann die auf die Atome wirkenden Kräfte mit CPMD berechnen. Zuletzt wird die Ausgabe von CPMD so bearbeitet, dass eine Konfigurationsdatei für `potfit` entsteht.

#### 3.1.1 Setup der Atompositionen

Für das automatisierte Erstellen der Input-Dateien wurde ein Java-Programm von Thomas Möller dahingehend modifiziert, dass die Atome automatisch auf ihren Gitterplätzen positioniert und verschoben werden. Dabei hat man mehrere Optionen: Zum Einen kann man sowohl die Kristallstruktur, als auch die Größe der aufgesetzten Zelle wählen. Zum Anderen ist es möglich sowohl die Art der Verschiebung, als auch die Anzahl der verschobenen Atome zu wählen. Eine letzte Option erlaubt es einem gleichzeitig mehrere Konfigurationen zu erstellen. Die Ausgabe ist dahingehend modifiziert, dass man Eingabedateien für CPMD erhält.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Methoden implementiert, um die Atome zu verschieben: eine systematische Verschiebung der Atome um einen bestimmten Faktor sowie die zufällige Verschiebung eines bestimmten Anteils aller Atome. Die systematische Verschiebung wurde so implementiert, dass die Atome ausgehend vom Mittelpunkt der aufgesetzten Zelle um einen festen Faktor, der zusätzlich um einen kleinen zufälligen Faktor erweitert wird, radial verschoben werden. Um mehrere Stärken der Streckung bzw. Stauchung zu erhalten, wurden drei verschiedene Stärken implementiert. Der Streckungsfaktor  $s$  wurde dann mit

$$s = 1 + d \cdot (l + 2 \cdot (r - 0.5) * f) \quad (33)$$

berechnen. Mit  $d \in \{-1, 1\}$  für Stauchung bzw. Streckung,  $r$  einer Zufallszahl zwischen  $[0, 1]$  und  $f = \frac{1}{16}$  ein fester Gewichtungsfaktor für die zufällige Verschiebung. Der Faktor  $l$ , welcher ein Maß für die Stärke der systematischen Verschiebung ist, lässt sich mit

$$l = \frac{1}{2^{i+1}} \text{ falls } d = 1 \quad (34)$$

$$l = \frac{1}{2^{i+3}} \text{ falls } d = -1 \quad (35)$$

berechnen. Dabei gibt  $i = 1, 2, 3$  die Stärke der Verschiebung an.

Für die zufällige Verschiebung wurde aus der Zelle ein zufälliges Atom ausgewählt, indem ein Zufallszahl  $r$  zwischen  $[1, N]$ , mit  $N$  der Anzahl der Atome in der Zelle, berechnet wird. Dann werden drei Zufallszahlen berechnet, für jede Richtung eine, und daraus ein Vektor  $v$  gebildet. Dieser Vektor wird dann auf 1 normiert. Nun wird auf den Ortsvektor von Atom  $r$  der Vektor  $v$  addiert. Die maximale Verschiebung auf diese Weise beträgt genau  $1 \text{ \AA}$  in jeder Richtung.

#### 3.1.2 CPMD-Rechnungen

Die Eingabedatei für CPMD wurde mit dem oben genannten Java-Programm erstellt. Daher benötigt man für CPMD nur noch eine Pseudopotentialdatei. Für diese Arbeit wurde die Pseudopotentialdatei `A1_MT_PBE.psp` nach PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) verwendet. Nach dem Funktionsaufruf von CPMD erhält man in der Standardausgabe u.a. die für diese Arbeit interessanten Positionen, Kräfte und Energien. Außerdem schreibt CPMD einige Dateien, die für einen Restart des Programms von Interesse sind.

### 3.1.3 Erstellen der Konfigurationsdatei

Aus der Ausgabe von CPMD wurde eine Eingabedatei für `potfit` erstellt. Dafür wurde das Script `cpmd2potfit` für die Konsole (siehe 6.2.1) geschrieben. Dieses Script erstellt sowohl den Kopf, als auch den Körper mit den Positionen und Kräften der Konfigurationsdatei. Da für diese Arbeit nur mit Aluminium gearbeitet wurde, sind einige Angaben fest in diesem Script angegeben. Dabei wird die Bindungsenergie pro Atom berechnet. Dazu ist es einmal nötig, eine Rechnung mit CPMD mit nur einem Atom in einer Zelle zu machen. Man erhält so eine Energie für 1 Atom von  $E_{1\text{Atom}} = -1.92553682$  a.u. Mit Hilfe dieser Energie ist es möglich, die Gesamtenergie aus der CPMD-Ausgabedatei zu lesen und die Bindungsenergie pro Atom zu berechnen:

$$E_{\text{bin}} = \frac{E_{\text{tot}}}{N} - E_{1\text{Atom}} . \quad (36)$$

Dabei ist zu beachten, dass CPMD in atomaren Einheiten rechnet (vgl. 2.3) und man das Ergebnis sinnvollerweise noch in eV umrechnet.

Für den Körper werden sowohl die Positionen, als auch die Kräfte aus der CPMD-Ausgabedatei gelesen. Nach dem auch hier die Größen von a.u. in Å und eV umgerechnet werden, werden diese dann in die Konfigurationsdatei geschrieben. Eine solche Konfigurationsdatei ist im Anhang 6.1.2 dargestellt.

Da für eine Potentialanpassung in `potfit` mehrere Konfigurationen benötigt werden, ist es danach nötig, verschiedene Konfigurationen in einer Datei zusammenzustellen. Da es in dieser Arbeit gerade darum geht, wie man solche Konfigurationen am besten zusammenstellt, wurde dies nicht mit Hilfe des oben genannten Scripts gemacht.

### 3.1.4 Potentialmodellierung mit potfit

Nachdem nun in der Konfigurationsdatei die verschiedenen Konfigurationen zusammengestellt worden sind, ist es möglich mit `potfit` das Potential an die Referenzdaten anzupassen. Dabei kommt es manchmal vor, dass `potfit` die Fehlermeldung ausgibt, dass die Zielfunktion von einem oder mehrere Parameter nicht abhängt. Dann ist es nötig die Startwerte für die Parameter in der Potentialdatei zu ändern und es noch einmal zu versuchen. Da `potfit` nicht immer auf Anhieb das globale Minimum im Parameterraum findet, ist es manchmal nötig, das Programm noch einmal laufen zu lassen. Wichtig dabei ist, dass die Ergebnisse des einen Durchlaufs als Startwerte des neuen Durchlaufs verwendet werden. Dieses iterative Verfahren führt nicht immer zu einem Ergebnis, das sich stark vom vorhergehenden unterscheidet. In einigen Fällen ist es aber auch möglich, dass man damit Minima erreicht, die sehr viel besser sind.

### 3.1.5 Energieminimierung mit LAMMPS

Um die Potentiale auch in Nanoclustern testen zu können, wurde eine LAMMPS Eingabedatei geschrieben (vgl. 6.1.3), welche mit den angepassten Potentialen eine Energieminimierung durchführt und regelmäßig die Positionen der Atome ausgibt. Zusätzlich wurde am Ende die gesamte Bindungsenergie des Cluster sowie die Bindungsenergie bezogen auf ein Atom ausgegeben. Für die Anfangspositionen der Atome wurden die Positionen eines 9-Atom-Clusters verwendet, bei dem keine Verschiebungen vorgenommen wurden. Mit Hilfe der ausgegebenen Positionen ist es möglich, eine Visualisierung des Clusters nach der Energieminimierung mit VMD zu erhalten. Zusätzlich wurde eine Paarverteilungsfunktion der Abstände berechnet, um auch darüber Informationen zu erhalten, da diese in der Visualisierung nicht zu erkennen sind.

### 3.2 Vergleich zwischen VASP und CPMD

Um zu verstehen, wie `potfit` arbeitet, wurde als erstes eine Konfigurationsdatei<sup>7</sup> von der Dokumentation von `potfit` heruntergeladen. Dabei wurden die in dieser Datei angegebenen Kräfte mit VASP berechnet. Mit dieser Datei wurden erste Versuche zu den Auswirkungen von Menge und Art der Konfigurationen auf das von `potfit` angepasste Potential gemacht. Nachdem sich die Unterschiede zwischen den verschiedenen Zusammenstellungen in Grenzen gehalten haben, wurden die dort angegebenen Atompositionen der ersten vier Konfigurationen genutzt, um die Schnittstelle zwischen CPMD und `potfit` zu testen. Dabei wurden diese Konfigurationen leicht modifiziert sowie drei eigene Konfigurationen (à 32 Atome) verwendet, um deren Einfluss zu testen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Kapitel 4.2 dargestellt.

### 3.3 Vergleich zwischen verschiedenen Zusammenstellungen

Nachdem die Ergebnisse der wenigen Testläufe mit den schon vorgegebenen Atompositionen durchgeführt waren, wurde begonnen, die Zusammenstellungen mit verschiedenen Konfigurationen systematisch zu untersuchen. Dabei wurden Konfigurationen mit unterschiedlich vielen Atomen (2, 4, 9 oder 32 Atome pro Konfiguration) verwendet. Außerdem wurde das Zusammenspiel von systematischer und zufälliger Verschiebung getestet. Auch wurde der Einfluss der Stärke der Verschiebung auf die Eigenschaften des Potentials sowie die Konvergenz der Zielfunktion in `potfit` untersucht. Weitere Details zu den Untersuchungen sowie deren Ergebnisse finden sich in Kapitel 4.3.

---

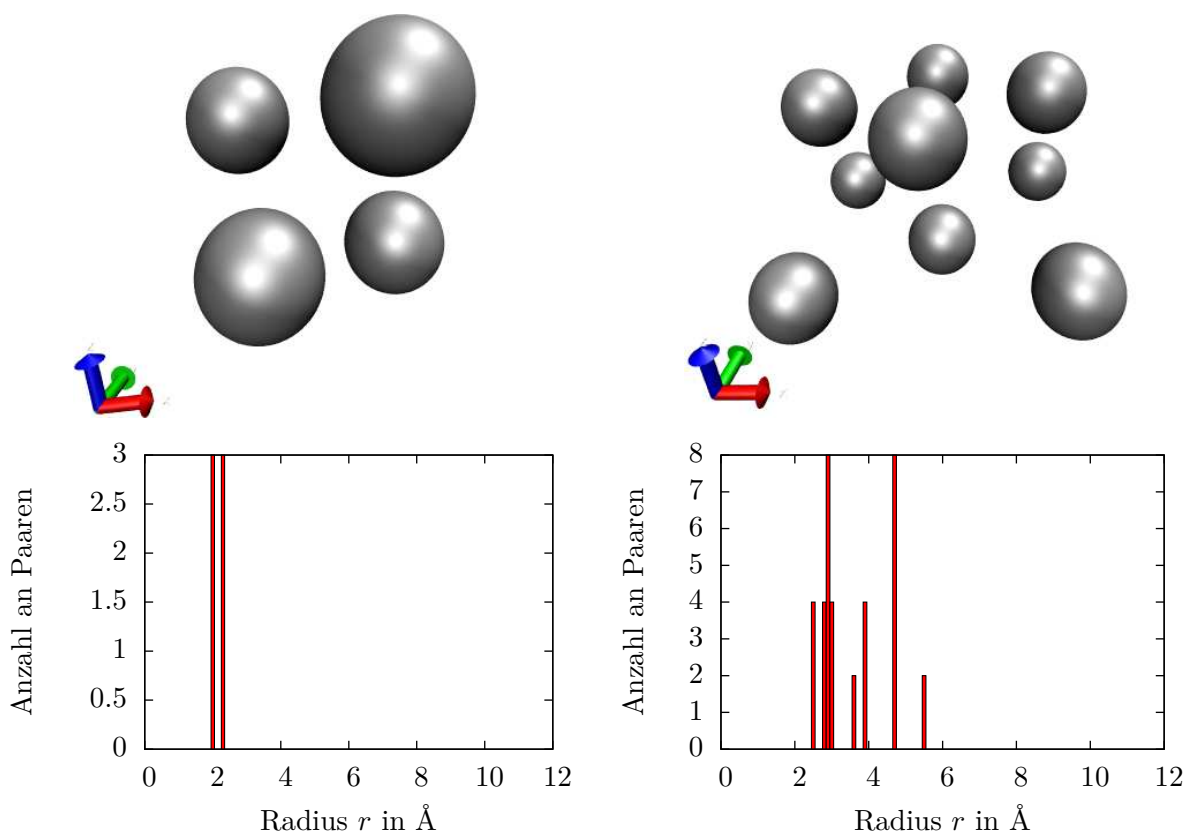
<sup>7</sup>[http://potfit.sourceforge.net/wiki/doku.php?id=examples\\_configurations](http://potfit.sourceforge.net/wiki/doku.php?id=examples_configurations)

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden als Erstes mit Hilfe einer Geometrieoptimierung mit CPMD Referenzwerte für die Energieminimierung mit LAMMPS erstellt. Danach werden die Unterschiede zwischen den *ab-initio*-Rechnungen von VASP und CPMD beleuchtet. Im dritten Unterkapitel werden dann die verschiedenen Zusammenstellungen verglichen und herausgearbeitet, welche Anforderungen eine Zusammenstellung mitbringen sollte, um ein Potential zu bekommen, welches Nanocluster gut beschreibt. Im letzten Unterkapitel schließlich werden dann noch verschiedene Probleme sowie deren Auswirkungen auf die hier präsentierte Vorgehensweise aufgezeigt.

### 4.1 Geometrieoptimierung mit CPMD

Um die später erstellten Potentiale auch testen und mit anderen Daten vergleichen zu können, wurden mehrere Kriterien herangezogen. Als erstes wurden mit CPMD zwei Konfigurationen geometrieoptimiert, um Vergleichsgeometrien verwenden zu können. Dabei wurde eine Konfiguration mit 4 Atomen und eine mit 9 Atomen verwendet. Von beiden wurde eine Paarverteilungsfunktion erstellt, um ein Maß für den Abstand zwischen den Atomen zu erhalten. Als zweites wurden die optimierten Konfigurationen mit VMD<sup>8</sup> visualisiert, um überprüfen zu können, ob ein Potential die Positionen der Atome innerhalb des Clusters stark verändert. In Abbildung 5 sind sowohl die Paarverteilungsfunktionen, als auch die Visualisierungen mit VMD dargestellt. Die Abstände für die Geometrie mit 4 Atomen liegen bei 2.0 Å und 2.3 Å.



**Abbildung 5:** Die Visualisierung mit VMD und die Paarverteilungsfunktion der beiden geometrieoptimierten Konfigurationen

<sup>8</sup> <http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>

Falls nichts anderes angegeben ist, sind die hier angegebenen Daten (Werte und Geometrien) die Referenzen in den folgenden Unterkapiteln. Dabei wurde nur beim Vergleich zwischen VASP und CPMD (Abschnitt 4.2), sowie für die ersten Zusammenstellungen mit 2 und 4 Atomen in Abschnitt 4.3 die Geometrie mit 4 Atomen als Referenz verwendet.

### 4.2 Unterschiede zwischen VASP und CPMD

Da `potfit` für die Kombination mit VASP implementiert wurde, werden hier nun einige Potentiale verglichen, bei denen ähnliche Zusammenstellungen sowohl mit VASP, als auch mit CPMD gerechnet wurden. Für die von VASP gerechneten Dateien wurde die Beispieldatei von `potfit` verwendet. Als erstes wurde untersucht, welche Auswirkungen die vier Konfigurationen à 256 Atome auf das Potential haben. Dabei wurde zum Vergleich eine Energieminimierung mit 4 Atomen durchgeführt. Die Unterschiede in der Bindungsenergie sind gewaltig:  $-0.61$  eV für alle Konfigurationen und  $-2.62 \cdot 10^5$  eV für die Zusammenstellung von Konfigurationen mit 2 und 4 Atomen. Auch in die Bindungslänge ist, mit  $4.5$  Å für alle 1032 Atome und  $3.2$  Å für die Zusammenstellung mit nur 2 und 4 Atomen um bis zu 100% größer als die der Geometrieoptimierung mit 4 Atomen durch CPMD. Dabei ist aber fraglich, wie verlässlich diese Ergebnisse sind, da nicht klar ist, wie dieser Konfigurationen zustande kamen.

Trotzdem wurden die Positionen dieser vier Konfigurationen (2 à 2 Atome und 2 à 4 Atome) dazu verwendet, mit CPMD Kräfte für `potfit` zu berechnen. Die sich ergebende Bindungslänge und -energie liegt bei  $2.8$  Å und  $-1.33$  eV. Diese Bindungslänge ist etwas kleiner, als die mit denen von VASP berechneten Kräfte, aber trotzdem etwas größer, als die Bindungslänge der Geometrieoptimierung. Zusätzlich wurden 3 Konfigurationen à 32 Atome verwendet, um zu untersuchen, ob diese ähnlich starke Auswirkungen auf das Potential haben wie die vier Konfigurationen à 256 Atome bei den heruntergeladenen Daten. Dabei wurde eine Bindungsenergie von  $-1.46$  eV bei einer Bindungslänge von  $2.6$  Å mit LAMMPS ermittelt. Daraus folgt, dass die auffällig großen Unterschiede bei den heruntergeladenen Daten nichts mit der Anzahl der Atome zu tun haben kann.

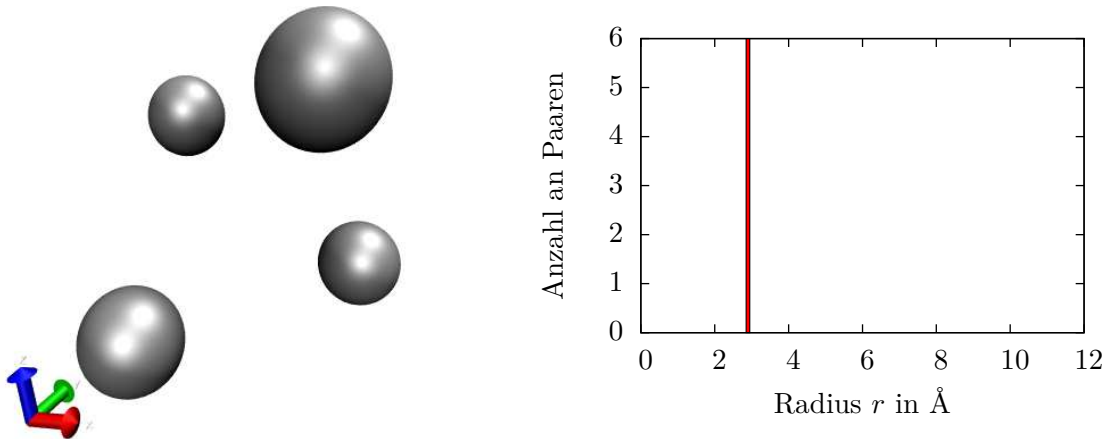
Außerdem wurden diese beiden Rechnungen durchgeführt, nachdem die Positionen der Atome der vier Konfigurationen zufällig etwas geändert wurden. Für das Potential der vier Konfigurationen allein erhält man mit LAMMPS eine Bindungsenergie von  $-1.60$  eV bei einer Bindungslänge von  $2.9$  Å. Auch die Rechnung, bei der noch die 3 Konfigurationen à 32 Atome hinzugefügt wurden, ergibt etwas andere Ergebnisse:  $E_{\text{bin}} = -0.91$  eV bei einer Bindungslänge von  $2.7$  Å.

Im Vergleich der zwei Paare erkennt man, dass durch das Hinzufügen von Konfigurationen mit mehr Atomen die Bindungslänge etwas kleiner wird. Da aber unklar ist, wie die Positionen dieser Konfigurationen zustande gekommen sind, wurde begonnen, Zusammenstellungen und Konfigurationen mit System zu erstellen. Dabei kann man nun anhand der hier gewonnenen Daten erkennen, dass man nicht unbedingt Konfigurationen mit sehr vielen Atomen benötigt.

### 4.3 Vergleich der Zusammenstellungen

Nachdem anhand der heruntergeladenen Daten erkannt wurde, dass es nicht unbedingt nötig ist, dass die einzelnen Konfigurationen viele Atome enthalten, wurden einige Zusammenstellungen getestet, die nur aus Konfigurationen à 2 und 4 Atome bestanden. Die mit den erhaltenen Potentialen berechneten Geometrien und Abstände haben keinen Zusammenhang mit den ursprünglichen Geometrien und Abständen. Es ergab sich nur eine Zusammenstellung, die noch Ähnlichkeiten mit der aufgesetzten Geometrie erkennen lässt. Die Visualisierung, als auch die Paarverteilungsfunktion dieser Zusammenstellung sind in Abbildung 6 dargestellt. Die Bindung ist mit einer Bindungsenergie von  $E_{\text{bin}} = -0.31$  eV pro Atom relativ schwach.

Die Abstände der Atome in dieser Geometrie sind um etwa 50% größer als die der Vergleichsrechnung mit CPMD (vgl. Abbildung 5). Zusammen mit der Tatsache, dass die anderen



**Abbildung 6:** Die Visualisierung und die Paarverteilungsfunktion der einzigen Zusammensetzung mit 2 und 4 Atomen, deren Potential die Geometrie ungefähr wiedergibt.

Rechnungen mit zwei bzw. vier Atomen pro Konfiguration nicht oder nur mit großem rms-Fehler konvergierten, zeigt, dass es nicht möglich ist, mit nur 2 und 4 Atomen ein Potential zu modellieren, das Nanocluster reproduzieren kann.

Da nun die Simulationen mit nur 2 bzw. 4 Atomen keine brauchbaren Potentiale liefert, wurden Cluster mit mehr Atomen verwendet. Die Wahl fiel auf Cluster mit 9 und 32 Atome. Dabei wurden die beiden Clustergrößen so gewählt, dass man einen Cluster mit  $\approx 10$  Atomen erhält. Die zweite Clustergröße wurde so gewählt, dass deutlich mehr als 10 Atome in dem Cluster sind, dabei wurde ein Würfel der Kantenlänge  $8 \text{ \AA}$  gewählt, dieser enthält 32 Atome.

Zuerst wurden einige gemischte Zusammenstellungen mit Konfigurationen à 4, 9 und 32 Atomen getestet. Danach wurden Rechnungen mit Zusammenstellungen aus 9 Atomen durchgeführt, um den Fall zu beleuchten, dass nur Cluster einer Größe untersucht werden.

Im Folgenden wird die Stärke der systematischen Verschiebung mit leicht, mittel und stark beschrieben. Da die systematische Verschiebung mit Hilfe des Java-Programms durchgeführt wurde, wurde die Verschiebung mit Gleichung (33) berechnet. Die durchschnittliche Verschiebung für ein Cluster aus 9 Atomen ist im Folgenden angegeben.

- leicht:  $\approx 0.18 \text{ \AA}$
- mittel:  $\approx 0.36 \text{ \AA}$
- stark:  $\approx 0.72 \text{ \AA}$

Diese Längen muss man mit dem mittleren Atomabstand von  $\approx 2.86 \text{ \AA}$  vergleichen. Da die Verschiebung mit Hilfe einer Streckung des Abstandes zwischen einem Atom und dem Mittelpunkt der aufgesetzten Zelle berechnet wird, sind die angegebenen Werte auch die, um die sich der Atomabstand verringert.

#### 4.3.1 Rechnungen mit gemischten Zusammenstellungen

In diesem Teil der Arbeit werden vor allem zwei Kombinationen untersucht. Zum Einen Zusammenstellungen, in der Konfigurationen mit 4 und 9 Atomen vorhanden sind und zum Anderen Zusammenstellungen mit Konfigurationen mit 9 und 32 Atomen.

**4 und 9 Atome** In dieser Kategorie wurden insgesamt drei Zusammenstellungen (Nr. 18, 19 und 23) getestet. Alle drei Zusammenstellungen reproduzieren den Testcluster nicht gut, da

## 4 Ergebnisse und Diskussion

die Abstände und die Geometrien nicht immer reproduziert wurden. Die Zusammenstellungen beinhalten die folgenden Konfigurationen:

Zusammenstellung 18:

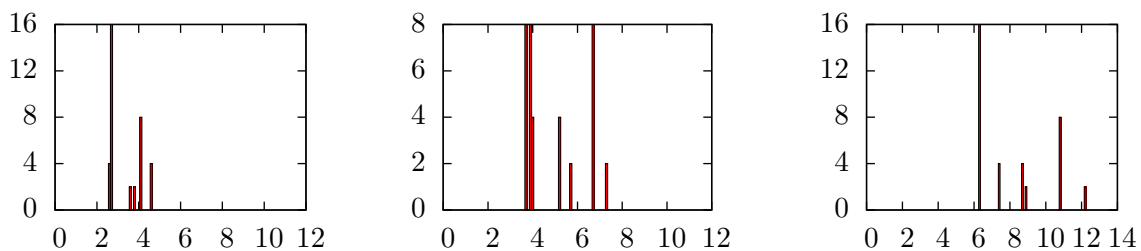
- 3 Konfigurationen à 9 Atome, je 1 zufällig verschobenes Atom
- 3 Konfigurationen à 4 Atome, je 1 zufällig verschobenes Atom
- 1 Konfiguration à 9 Atome, in Ruhelage
- 2 Konfigurationen à 9 Atome, leicht verschoben

Zusammenstellung 19:

- 3 Konfigurationen à 9 Atome, je 1 zufällig verschobenes Atom
- 3 Konfigurationen à 4 Atome, je 1 zufällig verschobenes Atom
- 1 Konfiguration à 9 Atome, in Ruhelage
- 2 Konfigurationen à 9 Atome, leicht verschoben
- 1 Konfiguration à 4 Atome, in Ruhelage
- 2 Konfigurationen à 4 Atome, leicht verschoben

Zusammenstellung 23:

- 10 Konfigurationen à 9 Atome, je 1 zufällig verschobenes Atom
- 1 Konfiguration à 9 Atome, in Ruhelage
- 2 Konfigurationen à 9 Atome, leicht verschoben
- 2 Konfigurationen à 9 Atome, mittel verschoben
- 2 Konfigurationen à 4 Atome, leicht verschoben

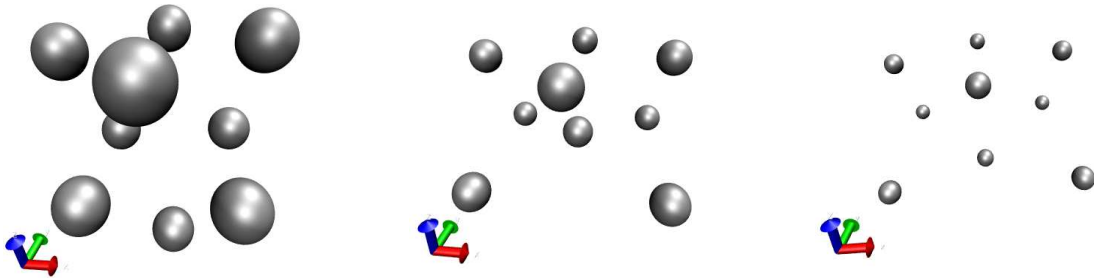


**Abbildung 7:** Die Paarverteilungsfunktionen der drei Zusammenstellungen 18 (links), 19 (Mitte) und 23 (rechts), die Konfigurationen mit 4 und 9 Atomen enthalten. Dabei ist die Anzahl der Atome über dem Radius  $r$  in Å aufgetragen.

Beim Betrachten der Paarverteilungsfunktionen (siehe Abbildung 7) fällt auf, dass keine der Zusammenstellungen diese richtig wiedergibt. Interessanterweise werden die Geometrien (siehe Abbildung 8) von Zusammenstellung 19 und 23 nahezu ohne Änderungen wiedergegeben. Bei einem Blick auf die Bindungsenergien (18:  $-0.99$  eV; 19:  $-0.36$  eV und 23:  $0.50$  eV) fällt auf, dass die Bindungslänge und die Bindungsenergie umgekehrt proportional zueinander sind. Außerdem stellt sich die Frage, ob man bei Zusammenstellung 23 mit einer positiven Bindungsenergie noch von einer Bindung sprechen kann.

Insgesamt ist die Kombination mit Konfigurationen, die zu wenig Atome beinhalten, in Bezug auf die Potentiale schlecht und sollte, wenn möglich, vermieden werden.





**Abbildung 8:** Die Visualisierung der drei Zusammenstellungen 18 (links), 19 (Mitte) und 23 (rechts), die Konfigurationen mit 4 und 9 Atomen enthalten.

**Kombinationen mit 32 Atomen** Nun soll die Kombination von Konfigurationen mit bis zu 32 Atomen untersucht werden. Hier wurden insgesamt drei Kombinationen untersucht:  
Zusammenstellung 15:

- 3 Konfigurationen à 4 Atome, je 1 zufällig verschobenes Atom
- 1 Konfiguration à 9 Atome, in Ruhelage
- 2 Konfigurationen à 32 Atome, leicht verschoben

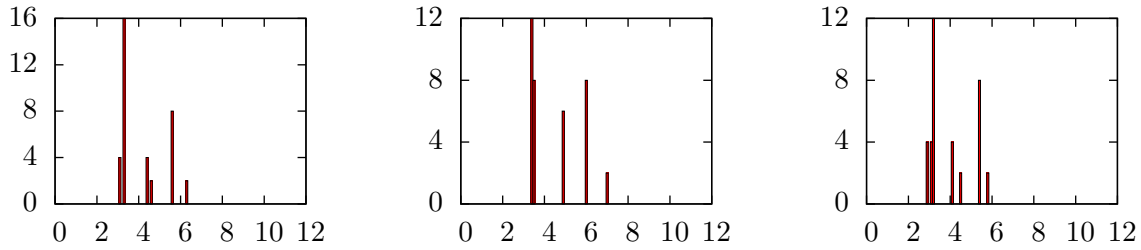
Zusammenstellung 16:

- 3 Konfigurationen à 9 Atome, je 1 zufällig verschobenes Atom
- 1 Konfiguration à 32 Atome, in Ruhelage
- 2 Konfigurationen à 32 Atome, leicht verschoben
- 2 Konfigurationen à 32 Atome, mittel verschoben

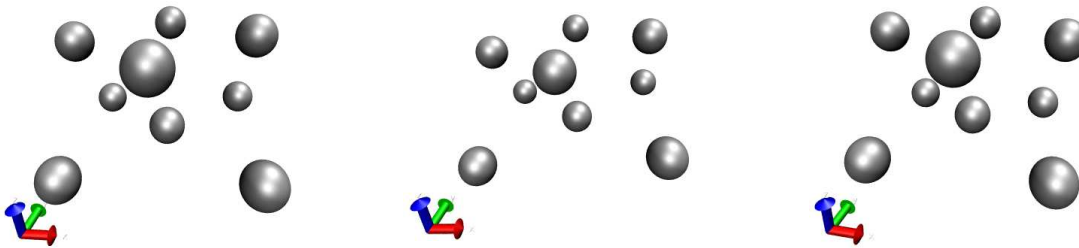
Zusammenstellung 17:

- 3 Konfigurationen à 4 Atome, je 1 zufällig verschobenes Atom
- 3 Konfigurationen à 9 Atome, je 1 zufällig verschobenes Atom
- 1 Konfiguration à 32 Atome, in Ruhelage
- 2 Konfigurationen à 32 Atome, leicht verschoben

Hierbei ist zu erwähnen, dass nur die Zusammenstellung 16 keine Konfiguration mit 4 Atomen enthält. Zusammenstellung 15 soll die Auswirkungen eines vollständig gemischten Systems zeigen. In Zusammenstellung 17 wurden die 3 Konfigurationen à 4 Atome hinzugenommen, um genügend zufällige Verschiebungen zu erhalten (vgl. Abschnitt 4.3.3). Bei allen drei Kombinationen fällt sofort auf, dass sie die Geometrie erhalten (siehe Abbildung 10). Die Paarverteilungsfunktion (siehe Abbildung 9) stimmt aber nur bei Zusammenstellung 17 etwa mit der der Geometrieoptimierung überein. Die Vergrößerung der ganzen Geometrie für Zusammenstellung 16 ist nicht verwunderlich, wenn man Abschnitt 4.3.3 beachtet. Für Zusammenstellung 15 ist dieses Argument vermutlich auch anwendbar, da ungefähr um den Faktor 5 mehr Atome systematisch verschoben sind als zufällig. Anders als bei den Kombinationen mit 4 Atomen kann hier keine reziproke Abhängigkeit der Bindungsenergie vom Abstand vorhanden sein, da Zusammenstellung 16 mit den größten Abständen mit  $E_{\text{bin}} = -4.71 \text{ eV}$  am stärksten gebunden ist. Als Vergleich dazu haben die Zusammenstellung 15 mit  $E_{\text{bin}} = -0.49 \text{ eV}$  pro Atom und 17:  $E_{\text{bin}} = -0.76 \text{ eV}$  pro Atom.



**Abbildung 9:** Die Paarverteilungsfunktionen der drei Zusammenstellungen 15 (links), 16 (Mitte) und 17 (rechts), die Konfigurationen mit 32 Atomen enthalten. Dabei ist die Anzahl der Atome über dem Radius  $r$  in Å aufgetragen.



**Abbildung 10:** Die Visualisierung der drei Zusammenstellungen 15 (links), 16 (Mitte) und 17 (rechts), die Konfigurationen mit 32 Atomen enthalten.

Vor allem die Zusammenstellungen 15 und 17 zeigen, dass das Hinzufügen von Konfigurationen mit mehr Atomen die Geometrie erhält.

Insgesamt kann man zusammenfassen, dass die Kombination von Konfigurationen mit unterschiedlicher Anzahl an Atomen durchaus zu Potentials führen kann, die die Geometrien richtig wiedergeben (vgl. Zusammenstellung 17). Es ist sehr auffällig, dass bei Zusammenstellung mit nur wenig Atomen pro Konfiguration die Abstände entweder zu klein oder zu groß sind. Zusätzlich kann es sein, dass solche Zusammenstellungen die Geometrie nicht richtig reproduzieren. Im Gegensatz dazu werden sowohl die Abstände, als auch die Geometrie von Zusammenstellungen, die auch 32 Atome beinhalten in der Regel recht gut reproduziert. Zusätzlich ist auffällig, dass die Anzahl der Atome pro Konfiguration wenig über die Bindungsenergie aussagt, wobei tendenziell die Zusammenstellungen mit bis zu 32 Atomen stärker gebunden sind.

### 4.3.2 Rechnungen mit 9 Atomen

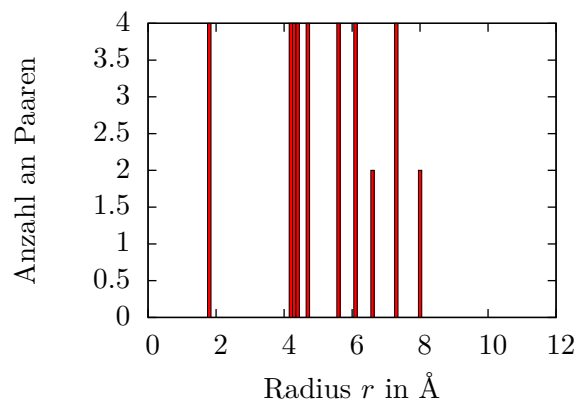
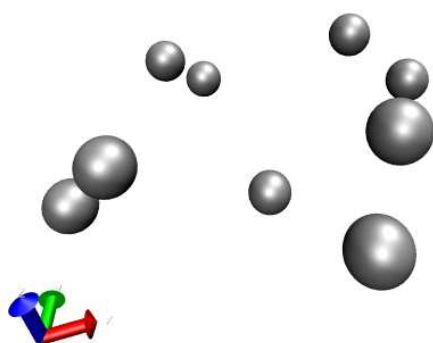
Da in der Forschung selten die Möglichkeit besteht, an stabile Cluster mit unterschiedlichen Größen zu forschen, werden im Folgenden noch Zusammenstellungen betrachtet, die nur aus Konfigurationen à 9 Atome bestehen. Hier wurden viele verschiedene Zusammenstellungen ausprobiert. Im Folgenden sollen nur diejenigen präsentiert werden, die den Verlauf darstellen sollen.

Angefangen wurde mit Zusammenstellung von vier Konfigurationen:

- 1 Konfiguration à 9 Atome, nicht verschoben
- 2 Konfigurationen à 9 Atome, leicht verschoben
- 1 Konfiguration à 9 Atome, zufällig verschoben

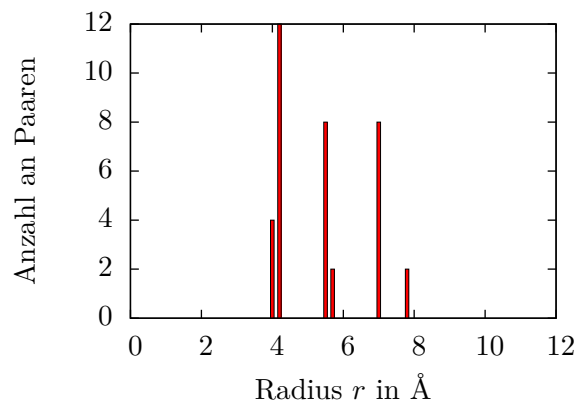
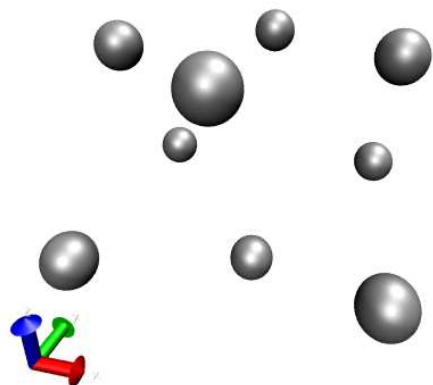
Die Bindungsenergie von  $-1.56$  eV deutet auf eine starke Bindung hin. Beim Betrachten der Paarverteilungsfunktion 11 fällt aber sofort auf, dass der Cluster mit diesem Potential zu größeren

und stärker gestreuten Abständen hin tendiert. Die Geometrie selbst hat nicht mehr viel mit der ursprünglichen Geometrie zu tun.



**Abbildung 11:** Die Geometrie und die Paarverteilungsfunktion der ersten Zusammenstellung mit nur 9 Atomen.

Nach einigen Versuchen bei Zusammenstellung 12 (3 Konfigurationen mit zufällig verschobenen Atomen, 2 Konfigurationen mit leicht verschobenen Atomen, eine ohne verschobene Atome) hat sich an diesem Bild noch nicht viel geändert. Dabei wird aber die Geometrie schon recht gut wiedergegeben, nur die Bindung ist aber deutlich schwächer ( $-0.09$  eV) und die Abstände zwischen den Atomen sind noch zu groß.

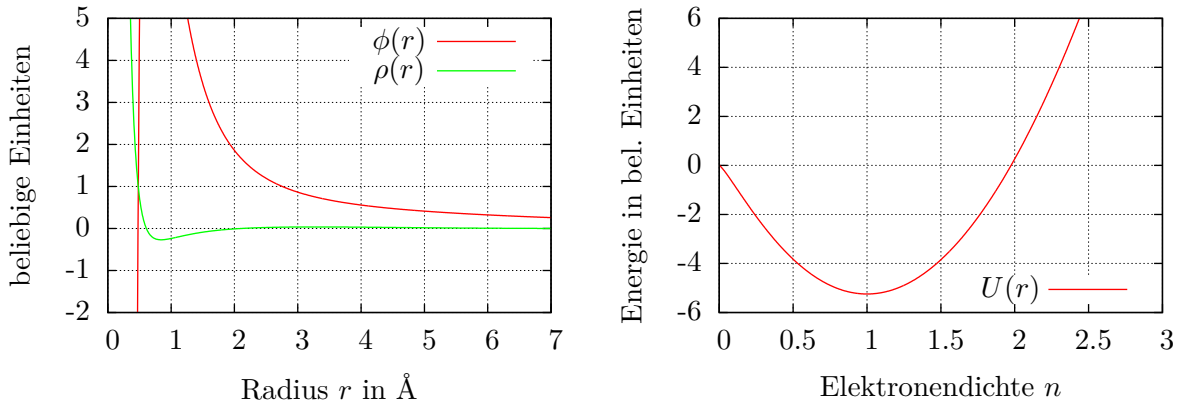


**Abbildung 12:** Die Geometrie und die Paarverteilungsfunktion der Zusammenstellung 12.

Für diese Zusammenstellung werden nun noch, insbesondere für den Vergleich mit der nächsten Zusammenstellung, die Parameter für die analytischen Potentiale angegeben:

$\phi(r)$						$\rho(r)$				$U(n)$	
$C_1$	$\eta_1$	$C_2$	$\eta_2$	$k$	$\varphi$	$a_1$	$a_2$	$\alpha$	$\beta$	$F_0$	$\gamma$
70.37	2.87	77.15	3.26	0.36	2.15	-0.38	-1.25	0.94	3.01	-5.24	1.47

In Abbildung 13 sind die analytischen Funktionen für diese Parameter dargestellt. Man kann sehr deutlich auch an diesen erkennen, dass das Potential noch seine Mängel hat. Besonders sticht hierbei hervor, dass das Potential für  $r \rightarrow 0$  gegen  $-\infty$  geht. Ein weiterer Punkt, der sich physikalisch nicht erklären lässt, ist der Bereich der Elektronendichte  $\rho$  zwischen 0.6 und 1.9, der negativ ist. Aber auch der sehr breite Verlauf von  $U(n)$  weist auf ein Potential hin, das die Geometrie und die Paarverteilung nicht gut reproduzieren kann.

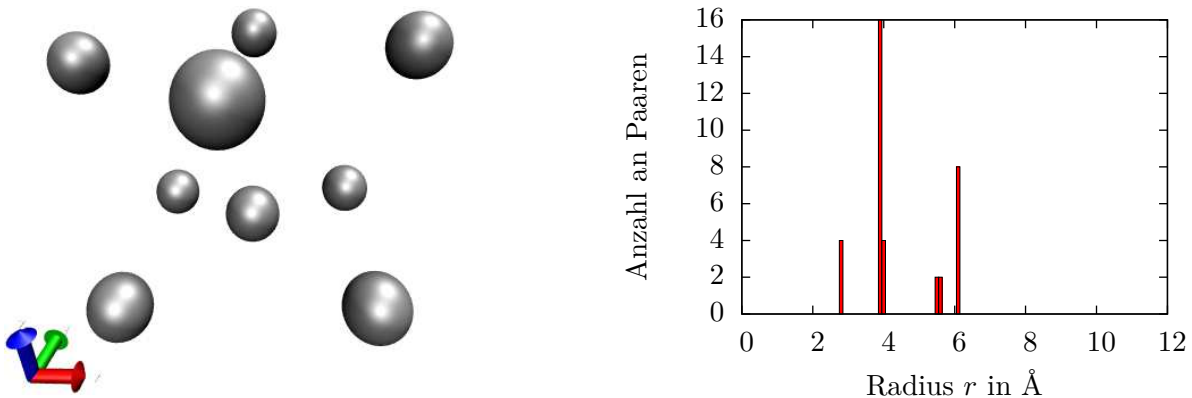


**Abbildung 13:** Die Darstellung der drei Funktionen  $\phi$ ,  $\rho$  und  $U$  des Potentials für Zusammenstellung 12.

Nach weiteren Zusammenstellungen, die zum Teil weiter unten beschrieben sind, ist Zusammenstellung 24 entwickelt worden. In diese Zusammenstellung sind auch schon Erfahrungen eingeflossen, die zugunsten der Strukturierung erst auf den nächsten Seiten thematisiert werden. Zusammenstellung 24 besteht aus relativ vielen Konfigurationen:

- 10 Konfigurationen à 9 Atome, 1 Atom verschoben
- 1 Konfiguration à 9 Atome, in Ruhelage
- 10 Konfigurationen à 9 Atome, leicht verschoben
- 10 Konfigurationen à 9 Atome, mittel verschoben

Die Bindungsenergie pro Atom ist hier auch nicht sehr groß mit  $E_{\text{bin}} = -0.17 \text{ eV}$ , dafür reproduziert diese Zusammenstellung die Geometrie und die Paarverteilung der Referenzgeometrie recht gut, wie in Abbildung 14 dargestellt ist.



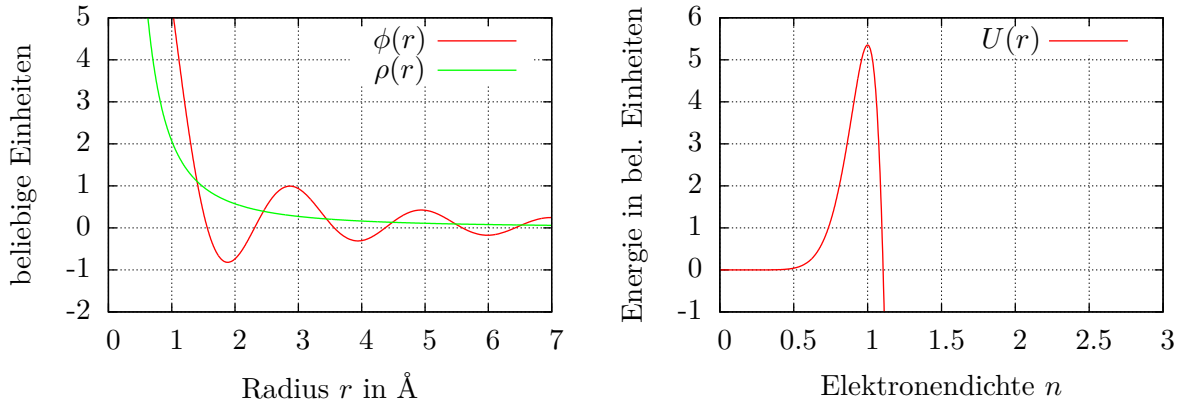
**Abbildung 14:** Die Geometrie und die Paarverteilungsfunktion der Zusammenstellung 24, welche sowohl Geometrie als auch Abstände gut reproduziert.

Dabei sind die Unterschiede vor allem in der Paarverteilungsfunktion im Vergleich zur Geometrieoptimierung vorhanden, die Abstände unterscheiden sich aber im Vergleich zu anderen Abständen nur sehr wenig. Daher wird diese Zusammenstellung als diejenige betrachtet, die die Geometrie reproduzieren kann.

Für diese Zusammenstellung werden nun noch die Parameter für die analytischen Potentiale angegeben:

$\phi(r)$						$\rho(r)$				$U(n)$	
$C_1$	$\eta_1$	$C_2$	$\eta_2$	$k$	$\varphi$	$a_1$	$a_2$	$\alpha$	$\beta$	$F_0$	$\gamma$
1.83	1.82	3.67	1.51	3.08	3.49	-1.01	4.43	0.01	1.90	5.35	10.00

In Abbildung 15 sind die analytischen Funktionen für diese Parameter gezeichnet.



**Abbildung 15:** Die Darstellung der drei Funktionen  $\phi$ ,  $\rho$  und  $U$  des Potentials für Zusammenstellung 24.

Beim Betrachten dieses Potentials fällt einem im Vergleich zu Abbildung 13 auf, dass hier das Paarpotential für kleine  $r$  repulsiv ist. Zusätzlich ist die Elektronendichte für jeden Radius positiv. Einzig die Übertragungsfunktion  $U(n)$  hat einen steilen Verlauf, was darauf hinweisen kann, dass dieses Potential nicht ganz perfekt ist.

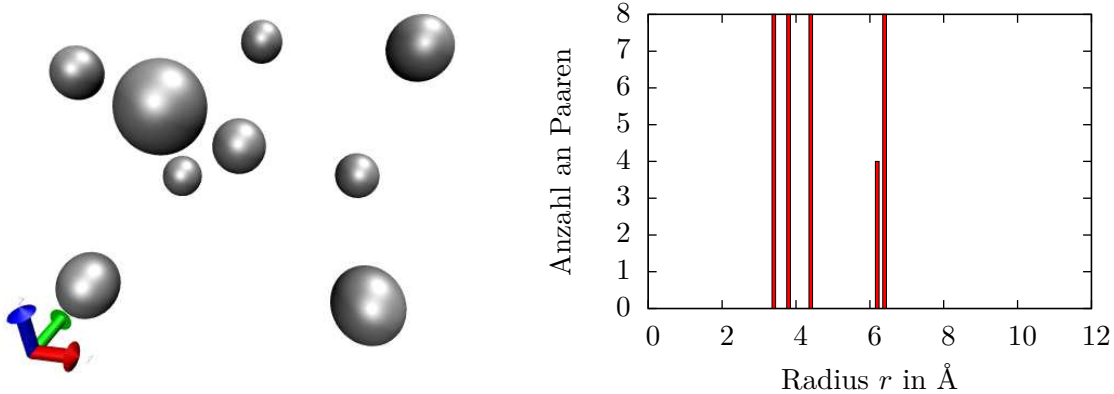
Nachdem eine Zusammenstellung gefunden worden ist, die sowohl die Geometrie, als auch die Abstände reproduzieren kann, kann man verschiedene Auswirkungen auf das Potential anhand von einigen Zusammenstellungen diskutieren. Dies wird in den folgenden drei Unterkapiteln für verschiedene Fälle gezeigt.

### 4.3.3 Auswirkungen der zufälligen Verschiebung

Es gibt zwei verschiedene Zusammenstellungen, an denen die Auswirkungen der zufälligen Verschiebung untersucht wurden. Zuerst wurde untersucht, welche Auswirkungen das Fehlen von zufälliger Verschiebung bewirkt. Als zweites wurde untersucht, welche Auswirkungen es hat, wenn man statt einem Atom pro Konfiguration zwei verschiebt, was einer relativen Menge von  $\approx 20\%$  entspricht.

**Fehlen von zufälliger Verschiebung** Um die Auswirkungen der zufälligen Verschiebung untersuchen zu können, wurde im Vergleich zur Zusammenstellung 17 die Zusammenstellung 33 untersucht. Die Auswirkungen der Vernachlässigung der zufälligen Verschiebung kann man sowohl an der Veränderung der Geometrie, als auch der Paarverteilungsfunktion in Abbildung 16 sehen.

Beim Vergleich der Bindungsenergie pro Atom (Zusammenstellung 33:  $E_{\text{bin}} = -0.88 \text{ eV}$  im Vergleich zu  $E_{\text{bin}} = -0.77 \text{ eV}$  bei Zusammenstellung 17), ergibt sich, dass die Bindung etwas stärker ist, wenn man auf die zufällige Verschiebung verzichtet. Die Geometrie zeigt deutlich, dass es für das zentrale Atom in der Basis günstiger ist, in die Mitte der Zelle zu wandern. Dabei verändert sich auch die Paarverteilung. Alle Abstände werden etwas größer und die kleinen



**Abbildung 16:** Die Visualisierung und die Paarverteilungsfunktion der Zusammensetzung 33, welche keine zufällige Verschiebung beinhaltet.

Abweichungen in den Abständen verschwinden vollständig. Es gibt nur noch wenige bevorzugte Abstände mit diesem Potential.

Diese Änderung der Abstände kann anhand von Überlegungen zu Abständen in der Konfigurationsdatei erklärt werden. Dabei wurde schon in Abschnitt 2.5 darauf hingewiesen, dass ein Potential nur dort verlässlich ist, wo auch Referenzdaten vorhanden sind. Wenn man nun nur systematische Verschiebungen der Atome als Referenz hat, dann fallen viele Abstände zwischen Atomen weg, die durch die zufällige Verschiebung eines Atoms entstehen. Insgesamt zeigt dieser Vergleich sehr gut, dass man die zufällige Verschiebung von Atomen nicht vernachlässigen darf, wenn man Potentiale modellieren möchte, die die Struktur eines Nanoclusters erhalten.

**Anzahl der verschobenen Atome** In Zusammenstellung 27 wurde getestet, welche Auswirkungen eine Änderung der Anzahl der zufällig verschobenen Atome pro Konfiguration von einem auf zwei Atome auf den Anpassungsprozess und das Potential hat. Es wurden die folgenden Konfigurationen zusammengestellt:

- 10 Konfigurationen à 9 Atome, 2 Atome verschoben
- 1 Konfiguration à 9 Atome, in Ruhelage
- 10 Konfigurationen à 9 Atome, leicht verschoben
- 10 Konfigurationen à 9 Atome, mittel verschoben

Es stellte sich deutlich heraus, dass diese Zusammenstellung sehr viel mehr Fingerspitzengefühl bei der Wahl der Startwerte für die Parameter benötigt. Es wurden zehn Kombinationen von Startwerten benötigt, bis eine Abhängigkeit von allen Parametern gewährleistet war. Der danach folgende Anpassungsprozess dauerte sehr lange. Die Ergebnisse der Energieminimierung mit LAMMPS sind  $E_{\text{bin}} = 3.52 \text{ eV}$  bei einer Paarverteilung, die Abstände ab  $\approx 4 \text{ Å}$  aufführt. Dabei bleibt die Geometrie aber erhalten. Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass zu viele verschobene Atome pro Konfiguration nicht hilfreich bei der Anpassung eines Potentials sind.

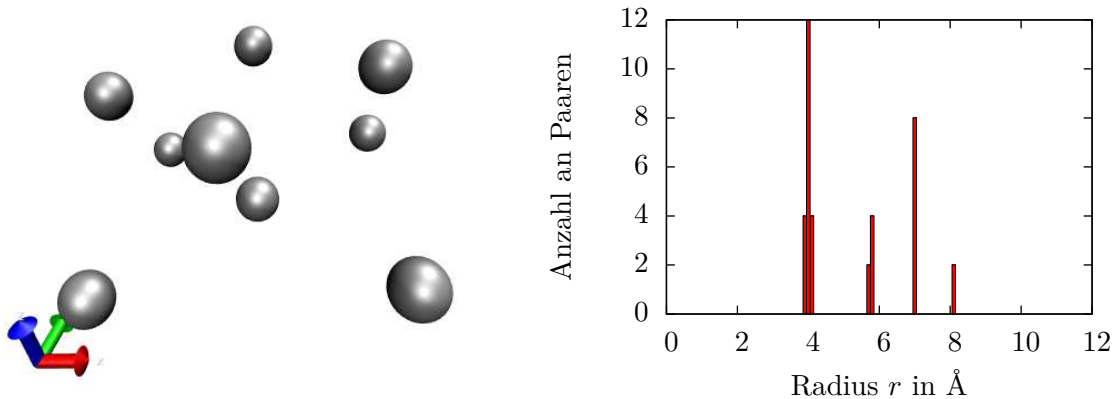
#### 4.3.4 Auswirkungen der systematischen Verschiebungen

Im vorherigen Unterkapitel wurde beschrieben, welche Auswirkungen die Vernachlässigung der zufälligen Verschiebung hat. Nun soll auch noch der Fall beleuchtet werden, welche Eigenschaften ein Potential hat, welches mit zu wenig systematischer Verschiebung erstellt wurde. Dafür wurden Zusammenstellung 20 und 21 verwendet. Beide Zusammenstellungen setzen sich aus

- 10 Konfigurationen à 9 Atome, 1 Atom zufällig verschoben,
- 2 Konfigurationen à 9 Atome, leicht verschoben
- 1 Konfiguration à 9 Atome, in Ruhelage

zusammen.

Im Folgenden wird Zusammenstellung 20 näher beleuchtet. Zusammenstellung 21 zeigt aber die selben Ergebnisse. Als Referenzergebnis wird Zusammenstellung 24 verwendet. Auffällig bei beiden Zusammenstellungen ist, dass die Geometrie des Cluster erhalten bleibt (vgl. Abbildung 17). Wenn man sich die Paarverteilungsfunktion ansieht wird deutlich, dass alle Abstände im Cluster größer geworden sind.



**Abbildung 17:** Die Visualisierung und die Paarverteilungsfunktion der Zusammenstellung 20, welche sehr wenige Konfigurationen mit systematischer Verschiebung enthält.

Zusätzlich kann man die Bindungsenergie pro Atom in dem optimierten Cluster betrachten. Diese beträgt für Zusammenstellung 20 nur  $-0.15 \text{ eV}$ . Wenn man diesen Wert mit dem von Zusammenstellung 24  $-0.17 \text{ eV}$  vergleicht, erkennt man, dass die Atome ohne systematische Verschiebung etwas schwächer gebunden sind.

Vor allem die größeren Abstände zwischen den Atomen zeigen, dass zu wenige Konfigurationen mit einer systematischen Verschiebung zu Potentialen führt, die die Cluster nicht korrekt wiedergeben.

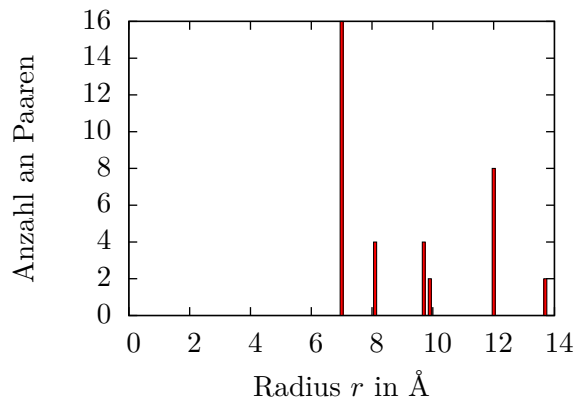
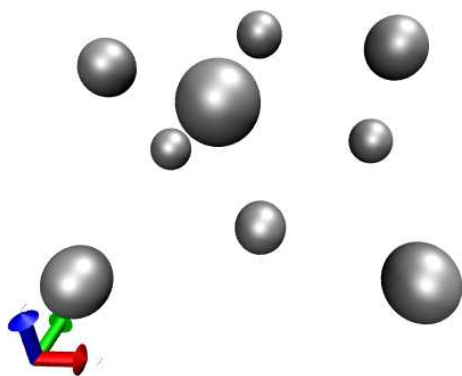
#### 4.3.5 Auswirkungen der nicht verschobenen Konfiguration

Bisher war in allen Zusammenstellungen eine Konfiguration enthalten, die Atome enthält, die auf den Gitterplätzen einer fcc-Struktur sitzen. Da auf die Atome in dieser Konfiguration keine oder nur sehr kleine Kräfte wirken, wurde untersucht, welche Einflüsse diese Konfiguration auf das Potential hat. Dazu wurden Konfigurationen à 9 Atome zusammengestellt. Dabei entstand Zusammenstellung 29, welche 10 Konfigurationen mit zufälliger Verschiebung, 10 Konfigurationen mit leichter Verschiebung und 10 Konfigurationen mit mittlerer Verschiebung enthielt.

Wenn man diese Zusammenstellung wieder mit Zusammenstellung 24 vergleicht, fallen einem sofort ähnliche Eigenschaften auf, wie bei der Untersuchung zu den systematischen Verschiebungen. Auch hier bleibt die Geometrie des Clusters erhalten und die Abstände sind um ein Vielfaches größer, als die des ursprünglichen Clusters (vgl. Abbildung 18). Aber hier gibt es auch einen großen Unterschied: die Bindungsenergie pro Atom ist hier  $0.11 \text{ eV}$ , also positiv. Daher ist es fraglich, ob man überhaupt noch von einem gebunden Cluster sprechen kann.

Diese Daten zeigen sehr deutlich, dass die Verwendung einer Konfiguration, bei der die Atome nicht von ihren Positionen verschoben wurden, extrem wichtig für einen so modellierten Cluster ist.





**Abbildung 18:** Die Visualisierung und die Paarverteilungsfunktion der Zusammenstellung 29, welche keine Konfiguration ohne Verschiebung enthält.

#### 4.3.6 Ergebnisse

Wie im gesamten Kapitel gezeigt wurde, ist die Wahl der Zusammenstellung für den Prozess des Anpassens eines Potentials sehr wichtig. Hier soll nun kurz zusammengefasst werden, welche Punkte sich als wichtig erwiesen haben:

- genügend Konfigurationen oder Konfigurationen mit vielen Atomen;
- die Konfigurationen sollten ein Verhältnis von ca. 1:1 von systematischer zu zufälliger Verschiebung aufweisen;
- eine Konfiguration sollte die Atome nicht verschoben beinhalten und
- in den Konfigurationen mit zufälliger Verschiebung sollten maximal 10% der Atome verschoben sein.

Es gibt natürlich weitere Punkte, die hier genannt werden können. Doch einige davon erklären sich von selbst, wie zum Beispiel, dass die Abstände zwischen zwei Atomen nicht zu klein werden dürfen, da sonst die auf die Atome wirkenden Kräfte zu groß werden. Andererseits muss man auch bei der Wahl der Geometrie einiges betrachten. Dabei macht es natürlich nur Sinn solche Geometrien zu verwenden, die auch bei einer Geometrieoptimierung sich nicht stark ändern.

#### 4.4 Probleme und deren Lösung

Bei der Anpassung der Potentiale mit `potfit` sind die folgenden Fehler aufgetreten: Es gab einige Zusammenstellungen, bei denen es einiges an Fingerspitzengefühl brauchte, bis man einen Satz an Startwerten für die Parameter gefunden hatte, mit dem `potfit` arbeiten konnte. Selbst wenn dies gewährleistet war, konvergierte die Zielfunktion in mehreren Fällen sehr langsam und man musste die Anpassung, wie schon beschrieben, neu starten. Ein dritter Punkt ist, dass die Bindungsenergie, die in den Konfigurationsdateien für `potfit` angegeben ist, in der Regel positiv ist.

Eine mögliche Ursache für diese Probleme konnte auf einen Fehler zurückgeführt werden: Für das Pseudopotential in CPMD wurde eins verwendet, dass für ein Austausch- und Korrelationsfunktional nach PBE optimiert wurde. In der Eingabedatei für CPMD wurde aber angegeben, dass das Austausch- und Korrelationsfunktional nach BLYP genährt werden soll. Um die Auswirkungen dieser inkonsistenten Angaben zu ergründen, wurden noch einige Zusammenstellungen mit korrigiertem Funktional mit CPMD berechnet und dann mit `potfit` angepasst.



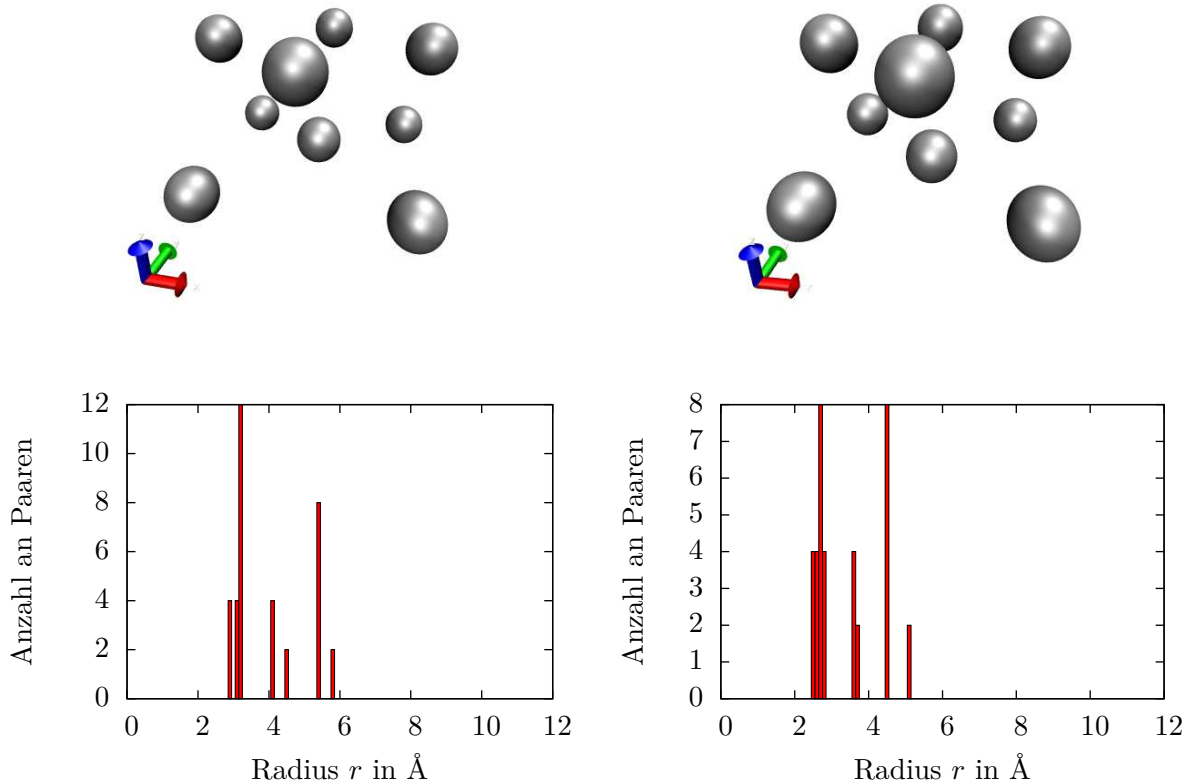
Auffällig ist, dass die Gesamtenergie, die von CPMD angegeben wurde, in allen Fällen kleiner war. Damit sind die angegebenen Energien in der Konfigurationsdatei auch wieder negativ. Bei den Programmaufrufen von `potfit` fällt sofort auf, dass die Zielfunktion viel schneller konvergiert. Des Weiteren sind auch die rms-Fehler um mindestens eine Größenordnung kleiner. Ein Vergleich der Energien und Paarverteilungen sowie Geometrien findet im Folgenden nebeneinander statt. Für den Vergleich wurden mehrere Zusammenstellungen gerechnet. Hier wird nun beispielhaft die Zusammenstellung 17 dargestellt.

**Mit Funktional BLYP:**

rms-Fehler: 3729 meV/Å; 429 meV  
 Bindungsenergie pro Atom: -0.760 eV

**Mit Funktional PBE:**

rms-Fehler: 297 meV/Å; 36 meV  
 Bindungsenergie pro Atom: -2.56 eV



**Abbildung 19:** Die Geometrie und die Paarverteilungsfunktion für Zusammenstellung 17 mit BLYP (links) und PBE (rechts) gerechnet.

Für Zusammenstellung 17 sieht man, dass die Unterschiede zwischen den beiden Funktionalen sowohl in der Paarverteilungsfunktion, als auch für die Geometrie nicht bedeutend ist. Deutliche Unterschiede sind dagegen im rms-Fehler und in der Bindungsenergie vorhanden. Zusätzlich waren die Rechnungen mit dem PBE-Funktional deutlich schneller konvergiert. Sehr auffällig waren die Unterschiede bei Zusammenstellung 24. Hier waren für die Rechnungen mit BLYP 8 verschiedene Anfangswerte für die Parameter nötig, bis `potfit` eine Abhängigkeit aller Parameter gefunden hatte. Zusätzlich mussten dann noch weitere 10 iterative Anpassungen vorgenommen werden, bevor sich die Parameter nicht mehr änderten. Hingegen konvergierte die Rechnung mit PBE von beliebigen Startwerten zu einem Minimum, welches sehr stabil war. Hier änderte sich auch bei wiederholten iterativen Anpassungen nur noch sehr wenig am Parametersatz.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Bachelorarbeit war es, mögliche Zusammenstellungen von Konfigurationen zu finden und mit ihnen Potentiale zu modellieren, die die zu Grunde liegenden Nanocluster richtig reproduzieren können. Dabei heißt richtig reproduzieren, dass sowohl die Paarverteilungsfunktion, als auch die Geometrie in einer Energieminimierung mit einem Molekulardynamikprogramm erhalten bleibt.

Diese Fragestellung wurde anhand eines fiktiven  $\text{Al}_9$ -Clusters untersucht. Dabei wurden die folgenden Bedingungen an eine Zusammenstellung gefunden. Eine Zusammenstellung sollte

- genügend Konfigurationen oder Konfigurationen mit vielen Atomen enthalten,
- die Anzahl der Konfigurationen sollten ein Verhältnis von ca. 1:1 von systematischer zu zufälliger Verschiebung aufweisen,
- mindestens eine Konfiguration enthalten, deren Atome nicht verschoben sind, und
- in den Konfigurationen mit zufälliger Verschiebung sollten maximal 10% der Atome verschoben sein.

Dabei hat sich das Potential bei zu wenig systematischer Verschiebung oder dem Fehlen einer Konfiguration ohne Verschiebung dahingehend geändert, dass die Abstände größer wurden, die Geometrie aber erhalten blieb. Wenn man zu wenige zufällige Verschiebung berücksichtigt hat, dann kam es dazu, dass die Geometrie nicht erhalten blieb.

Außerdem ist es von Vorteil, wenn man eine Potentialform verwendet, die das untersuchte Material reproduzieren kann. Dabei ist die Auswahl an verschiedenen Potentialen groß, dazu kommt, dass viele mit unterschiedlichen analytischen Funktionen kombinierbar sind. Des Weiteren gibt es an Stützstellen tabellierte Potentiale, die Potentialverläufe modellieren können, die nicht mit analytischen Funktionen darstellbar sind.

Trotz der sich ständig verbessernden Computerleistungen wird man auch noch in Zukunft auf effektive Potentiale angewiesen sein, um selbst im Bereich Nanocluster Molekulardynamik-Simulationen durchführen zu können. Auch wenn es vor allem für Nanocluster möglich ist, ähnliche Rechnungen mit Hilfe der *ab-initio*-Molekulardynamik durchzuführen, wird es vor allem für Systeme mit größerer Anzahl an Atomen auch in Zukunft unerlässlich sein, effektive Potentiale zu verwenden. Dabei ist von Vorteil, dass die hier vorgestellten Methoden zur Erstellung eines Potentials nicht sehr viel Rechenzeit benötigen. Eine durchschnittliche Potentialanpassung dauerte selten mehr als 4 CPU-Stunden. Auch die Grundzustandoptimierungen mit CPMD waren für die untersuchten Systeme bis 32 Atome für eine Konfiguration in fast allen Fällen in unter einer Stunde abgeschlossen.

Natürlich gibt es noch viele weitere Fragen, die es noch zu beantworten gibt, bevor man die Möglichkeit, Nanocluster mit Molekulardynamik zu simulieren, in Betracht ziehen kann. Einer der nächsten Schritte wäre es, die hier dargestellten Erkenntnisse auf Cluster anzuwenden, die schon untersucht wurden. Hier sei zum Beispiel auf die doppelt stabilen  $\text{Si}_7$ -Cluster hingewiesen. Im Zuge solcher Untersuchungen wäre es dann auch möglich, weitere Eigenschaften der modellierten Potentiale an diesen Clustern zu testen.

Weitere Ansatzmöglichkeit ist es, auch Konfigurationen mit einfließen zu lassen, die mit Hilfe von Molekulardynamik bei Temperaturen  $T \neq 0$  K erzeugt wurden, um so weitere Eigenschaften der Cluster zu berücksichtigen und modellieren zu können.

## 6 Anhang

### 6.1 Beispieldateien

#### 6.1.1 Eingabedatei von CPMD

Im Folgenden ist eine Eingabedatei von CPMD für eine Konfiguration mit 9 Atomen, von denen eines zufällig verschoben wurde, dargestellt.

```
&INFO
Grundzustandsoptimierung mit vdW-Korrektur nach Grimme
&END
```

```
&CPMD
OPTIMIZE WAVEFUNCTION
ODIIS NO_RESET=20
5
LANCZOS DIAGONALIZATION RESET=2
EMASS
500.0
CENTER MOLECULE
STRUCTURE BONDS ANGLES
VDW CORRECTION
RHOOUT
PRINT ON FORCES
&END
```

```
&VDW
  VDW PARAMETERS
  ALL GRIMME
  1 1
&END
```

```
&SYSTEM
SYMMETRY
0
POISSON SOLVER HOCKNEY
ANGSTROM
CELL ABSOLUTE DEGREE
5.0 5.0 3.0 90.0 90.0 90.0
CUTOFF
40.0
&END
```

```
&ATOMS
Aluminum
*Al_MT_PBE.psp KLEINMANN-BYLANDER
LMAX=D
9
0.0 0.0 0.0
0.0 2.02475 2.02475
2.02475 0.0 2.02475
```

## 6 Anhang

```
2.02475 2.02475 0.0
0.0 4.0495 0.0
2.02475 4.0495 2.02475
4.83299441869106 0.025547864764491758 0.6208734190524935
4.0495 2.02475 2.02475
4.0495 4.0495 0.0
&END
```

```
&DFT
FUNCTIONAL BLYP
&END
```

### 6.1.2 Dateien für potfit

**Parameterdatei** Eine Parameterdatei von `potfit`, in der grundsätzliche Einstellungen angegeben sind. In *Kursiv* sind Kommentare gegeben, um die Parameterdatei zu beschreiben.

```
nTypes 1 Anzahl an Atomsorten
config Al.config Name der Konfigurationsdatei

startpot Al.pot Name der Potentialdatei
endpot Al.pot_end Name der Datei, in die das Ergebnispotential geschrieben werden soll
tempfile Al.tmp Name der temporären Datei
imdpot Al.imd
plotfile Al.plot Name der Datei, in der in tabellarischer Form das Potential geschrieben wird um es zu zeichnen
flagfile STOP

# general options
enable_cp 0
write_pair 1 schreibt Paarverteilungsfunktion der Konfigurationsdatei
write_lammps 1 schreibt das Potential in LAMMPS-Format
imdpotsteps 1000
output_prefix Al

# Minimization options
opt 1
anneal_temp 1000 Anfangstemperatur für „Simulated Annealing“
eng_weight 100 Gewicht der Energien
stress_weight 25 Gewicht von Drücken (hier nicht verwendet)
seed 123 Seed für die Zufallszahl
```

**Konfigurationsdatei** Eine beispielhafte Konfigurationsdatei, wie sie mit `cpmd2potfit` erstellt wurde. In *Kursiv* sind Kommentare gegeben, die die Konfigurationsdatei beschreiben.

```
#N 9 1 Anfang des Kopfes, Anzahl an Atome, Angabe, ob diese Konfiguration verwendet werden soll
#C Al Elementsymbol
## force file generated from /home/watt/mkeller/Bachelor-Arbeit/Aluminum/
cpmd_3/10Prozent/9AtomeZufall_1 Pfad, in dem die Datei liegt
Koordinaten der Box, in der alle Atome liegen
```

```

#X 4.99999767751 0.0000000 0.0000000
#Y 0.0000000 4.99999767751 0.0000000
#Z 0.0000000 0.0000000 4.99999767751
#W 1.00000000 Gewicht dieser Konfiguration
#E 13.7889881474810222246 Bindungsenergie
#F Ende des Kopfes
Körper der Konfigurationsdatei
Atomsorte x-Koord. y-Koord. z-Koord. x-Kraft y-Kraft z-Kraft
0 .3882042472 .4723963079 .5311349549 -2.31450807357462625920
9.42566829340655395057 4.17290224773563476849
0 .3882042472 2.4971862630 2.5558719923 21.76182663267677922500
1.00838709892909177829 10.59809184545057702787
0 2.4129412846 .4723963079 2.5558719923 .13215476003303242581
19.58667241112142062081 11.62653355776989551681
0 2.4129412846 2.4971862630 .5311349549 .40515461256819551866
-1.06135184711353668046 4.59970555834815194135
0 .3882042472 4.5219233004 .5311349549 17.75604616319303371081
-27.99418340933184926776 -10.03759111223654845141
0 2.4129412846 4.5219233004 2.5558719923 -1.58534289954022945039
-19.26271327174083529698 9.37938841635218461871
0 5.2211777882 .4979555570 1.1520183290 -30.10763112814804876226
29.81452524013704299300 10.13015086634528711540
0 4.4376783220 2.4971862630 2.5558719923 -19.45297498851990921748
-1.15185471779763670749 12.94808115810021977500
0 4.4376783220 4.5219233004 .5311349549 -27.53138463878815594781
-7.41506474582228630483 -3.45247882825595216720

```

**Potentialdatei** Die Potentialdatei für die in Abschnitt 2.4.2 vorgestellten Potentiale. In *Kursiv* sind Kommentare gegeben.

```

#F 0 3 Potentialart (analytisch oder tabelliert), Anzahl an angegeben Potentialen
#T EAM Potentialmodell
#C Al Elementsymbol
## Al-Al Al Al Reihenfolge der Potentiale (für welche Interaktionen)
#I 0 0 0
#E

```

```

type eopp_sc Angabe des Paarwechselwirkungspotentials
cutoff 7.000000 Cutoff-Radius in Längeneinheiten
# rmin 0.613889 minimaler Abstand, von potfit geschrieben
Parameter Startwert untere Schranke obere Schranke
C_1 5015.94109464 0.5000 10000.0000
eta_1 3.30387845 1.0000 20.0000
C_2 10.20776305 -100.0000 100.0000
eta_2 4.05836791 1.0000 20.0000
k 2.61940920 0.0000 6.0000
phi 1.67237533 0.0000 6.3000
h 1.39875071 0.5000 2.0000

```

```

type csw_sc Angabe der Funktion für die Elektronendichte  $\rho$ 

```

```

cutoff 7.000000 Cutoff-Radius in Längeneinheiten
# rmin 0.613889 minimaler Abstand, von potfit geschrieben
Parameter Startwert obere Schranke untere Schranke
a_1 -0.50948590 -20.0000 20.0000
a_2 -0.85994732 -20.0000 20.0000
alpha 2.34900196 0.0000 10.0000
beta 4.21618369 0.0000 10.0000
h 0.98634047 0.5000 2.0000

type bjs Einbettungsfunktion
cutoff 7.000000
# rmin 0.000100
Parameter Startwert obere Schranke untere Schranke
F_0 -9.36539528 -10.0000 10.0000
gamma 0.53700241 0.1000 10.0000
F_1 0.00000000 0.0000 0.0000

```

### 6.1.3 Eingabe- und Positionsdatei von LAMMPS

Für die Eingabedatei für LAMMPS wurde eine Eingabedatei eines Tutorial<sup>9</sup> von LAMMPS modifiziert. Die modifizierte Datei hat die folgende Gestalt:

```

# Find minimum energy fcc configuration
# Mark Tschopp, 2010
# Modified Martin Keller, 2013 for minimising the energy
# in a given configuration
# ----- Initialize Simulation -----
clear
units metal
dimension 3
boundary s s s
atom_style atomic
atom_modify map array
# ----- Read Atoms Position -----
read_data atoms_9_position.inp
# ----- Define Interatomic Potential -----
pair_style eam/alloy
pair_coeff * * Al.lammps.EAM Al
neighbor 2.0 bin
neigh_modify delay 10 check yes
# ----- Define Settings -----
compute eng all pe/atom
compute eatoms all reduce sum c_eng
dump d1 all xyz 10 ./min_pos.xyz
# ----- Run Minimization -----
reset_timestep 0
#fix 1 all box/relax iso 0.0 vmax 0.001
thermo 10
thermo_style custom step pe lx ly lz press pxx pyy pzz c_eatoms
min_style cg

```

<sup>9</sup>[https://icme.hpc.msstate.edu/mediawiki/index.php/LAMMPS\\_Tutorial\\_1](https://icme.hpc.msstate.edu/mediawiki/index.php/LAMMPS_Tutorial_1)

```

minimize 1e-25 1e-25 200000 200000

variable natoms equal "count(all)"
variable teng equal "c_eatoms"
variable ecoh equal "v_teng/v_natoms"

print "Total energy (eV) = ${teng};"
print "Number of atoms = ${natoms};"
print "Cohesive energy (eV) = ${ecoh};"
print "All done!"

```

In der für die Energieminimierung verwendeten Positionsdatei wurden folgenden Angaben gemacht:

LAMMPS Description

9 atoms

1 atom types

```

-5.0 5.0 xlo xhi
-5.0 5.0 ylo yhi
-5.0 5.0 zlo zhi

```

Masses

1 26.9815 mass

Atoms

```

1 1 0.0 0.0 0.0
2 1 0.0 2.02475 2.02475
3 1 2.02475 0.0 2.02475
4 1 2.02475 2.02475 0.0
5 1 0.0 4.0495 0.0
6 1 2.02475 4.0495 2.02475
7 1 4.0495 0.0 0.0
8 1 4.0495 2.02475 2.02475
9 1 4.0495 4.0495 0.0

```

## 6.2 Verwendete Skripte

### 6.2.1 cpmd2potfit

Dieses Skript wurde zur Umwandlung der CPMD-Ausgabedateien in Konfigurationsdateien für potfit verwendet.

```
#!/bin/bash
```

```
#Variablen Deklaration
```

```
BOHR=0.529177
```

```
HARTREE=27.211385
```

```
EFREE=-1.925536822553682
```

## 6 Anhang

```
NUM=$(cat -v *.inp |sed 's/\^M//g'|grep -A 2 'LMAX=D'|tr -s ' ' |cut -f 2
-d ' ' |sed -n 2p)
ETOT=$(grep 'TOTAL ENERGY' *out |tr -s ' ' |cut -f 6 -d ' ' |sed -n 2p)
ECOH=$(echo "scale=20;(($ETOT)/($NUM)-($EFREE))*($HARTREE)" | bc)
NUM2=$(echo "scale=20;$NUM+2" | bc)
MAXX=$(grep -A 7 'SUPERCELL' *out| tr -s ' ' |grep 'LATTICE CONSTANT'|cut -f
4 -d ' ')
MAXX=$(echo "scale=20;$MAXX*$BOHR"| bc)

#Beginn des Headers
echo -n '#N ' >umgeschrieben
echo -n $NUM >>umgeschrieben
echo ' 1' >>umgeschrieben
echo '#C Al'>> umgeschrieben
echo -n '## force file generated from ' >>umgeschrieben
pwd >>umgeschrieben
echo "#X $MAXX 0.0000000 0.0000000" >>umgeschrieben
echo "#Y 0.0000000 $MAXX 0.0000000" >>umgeschrieben
echo "#Z 0.0000000 0.0000000 $MAXX" >>umgeschrieben
echo '#W 1.0000000' >>umgeschrieben
echo -n '#E ' >>umgeschrieben #energyterm
echo $ECOH >>umgeschrieben
echo '#F ' >>umgeschrieben

#Begin des Bodys
NUM=$(echo "scale=0; $NUM + 6" | bc)
for (( ROW = 1; ROW <= $NUM-6 ; ROW++ ))
do
for COLUMN in {3..3..1}
do
VAR=$(grep -A $NUM 'FINAL RESULTS' *out|grep Al |tr -s ' ' |tr 'A-Z' '0'
|tr -d 'a-z' |cut -f $COLUMN -d ' ' |sed -n ${ROW}p)
echo -n $VAR >>umgeschrieben
echo -n ' ' >>umgeschrieben
done
for COLUMN in {4..6..1}
do
VAR=$(grep -A $NUM 'FINAL RESULTS' *out|grep Al |tr -s ' ' |cut -f $COLUMN
-d ' ' |sed -n ${ROW}p)
VAR='echo ${VAR} | sed -e 's/[eE]+*/\*10\^/'
VAR2=$(echo "scale=20; $VAR * $BOHR" |bc)
echo -n $VAR2 >>umgeschrieben
echo -n ' ' >>umgeschrieben
done
for COLUMN in {7..9..1}
do
VAR=$(grep -A $NUM 'FINAL RESULTS' *out|grep Al |tr -s ' ' |cut -f $COLUMN
-d ' ' |sed -n ${ROW}p)
VAR='echo ${VAR} | sed -e 's/[eE]+*/\*10\^/'
```



```
VAR2=$(echo "scale=20;$VAR / $BOHR * $HARTREE" |bc)
echo -n $VAR2 >>umgeschrieben
echo -n ' ' >>umgeschrieben
done
echo ' ' >>umgeschrieben
done
```

## 7 Literatur

- [1] ALDER, B.J.; WAINWRIGHT, T.E.: Phase Transition for a Hard Sphere System; *J. Chem. Phys.* **27**, 1208-1209, 1957
- [2] ALDER, B.J.; WAINWRIGHT, T.E.: Studies in Molecular Dynamics. I. General Method; *J. Chem. Phys.* **31**, 459-466, 1959
- [3] ANDREONI, W.; CURIONI, A.: New advances in chemistry and materials science with CPMD and parallel computing; *Parallel Computing* **26**, 819-842, 2000
- [4] BANERJEA A.; SMITH, J.R.: Origins of the universal binding-energy relation; *Phys. Rev. B* **37** (12), 6632-6645, 1988
- [5] BASKES, M.I.: Application of the Embedded-Atom Method to Covalent Materials: A Semiempirical Potential for Silicon; *Phys. Rev. Lett* **59** (23), 2666-2669, 1987
- [6] BROMMER, P.: *Development and Test of Interaction Potentials for Complex Metallic Alloys (Entwicklung und Test von Wechselwirkungspotenzialen für komplexe intermetallische Verbindungen)*. Institut für Theoretische und Angewandte Physik, Universität Stuttgart, 2008, <http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2008/3410/>
- [7] BROMMER, P.; GÄHLER, F.: Potfit: effective potentials from ab-initio data; *Modelling Simulation Mater. Sci. Eng.* **15**, 295-304, 2007
- [8] CHANTASIRIWAN, S.; MILSTEIN, F.: Higher-order elasticity of cubic metals in the embedded-atom method; *Phys. Rev. B* **53** (21), 14080-14088, 1996
- [9] CAR, R.; PARINELLO, M.: Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory; *Phys. Rev. Lett* **55** (2), 2471-2474, 1985
- [10] CORANA, A.; MARCHESI, M.; MARTINI, C.; RIDELLA, S.: Minimizing Multimodal Functions of Continuous Variables with the "Simulated Annealing" Algorithm; *ACM Trans. Math. Soft.* **13** (3), 262-280, 1987
- [11] CPMD, <http://www.cpmc.org/>, Copyright IBM Corp 1990-2008, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001.
- [12] DAW, M.S.; BASKES, M.I.: Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals; *Phys. Rev. B* **29** (12), 6443, 1984
- [13] ERCOLESI, F.; ADAMS, J.B.: Interatomic Potentials from First-Principles Calculations: the Force-Matching Method.; *Europhys. Lett.* **26** (8), 583-588, 1994
- [14] HOHENBERG, P.; KOHN, W.: Inhomogeneous Electron Gas; *Phys. Rev.* **136** (3B), B864-B871, 1964
- [15] HUTTER, J.: Car-Parrinello molecular dynamics; *WIREs Comput Mol Sci* **2**, 604-612, 2012
- [16] HUTTER, J.; MARX, D.: *Ab Initio Molecular Dynamics*; University Press, Cambridge, 2009
- [17] LENNARD-JONES, J.E.: On the Determination of Molecular Fields. I. From the Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature; *Proc. R. Soc. Lond. A* **106** (738), 441-462, 1924
- [18] LENNARD-JONES, J.E.: On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas; *Proc. R. Soc. Lond. A* **106** (738), 463-477, 1924

- [19] KIRKPATRICK, S.; GELATT, C.D.; VECCHI, M.P.: Optimization by Simulated Annealing; *Science* **220** (4598), 671-680, 1983
- [20] KOHN, W.; SHAM, L.J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects; *Phys. Rev.* **140** (4A), A1133-A1138, 1965
- [21] MISHIN, Y.; MEHL, M.J.; PAPACONSTANTOPOPOULOS, D.A.: Phase stability in the Fe-Ni system: Investigation by first-principles calculations and atomistic simulations; *Acta Mater.* **53** (15), 4029-4041, 2005
- [22] METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A.W.; ROSENBLUTH, M.N.; TELLER, A.H.; TELLER, E.: Equation of State Calculations by Fast Computing Machines; *J. Chem. Phys.* **21**, 1087-1092, 1953
- [23] MIHALKOVIČ, M.; HENLEY, C.L.; WIDOM, M.; GANESH, P.: Empirical oscillating potentials for alloys from ab-initio fits; *arXiv:0802.2926v2 [cond-mat.mtrl-sci]*, 2008
- [24] PAYNE, M.C.; TETER, M.P.; ALLEN, D.C.; ARIAS, T.A.; JOANNOPOULOS, J.D.: Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients; *Rev. Mod. Phys.* **64** (4), 1045-1097, 1992
- [25] potfit <http://potfit.sourceforge.net/wiki/doku.php?id=start>
- [26] POWELL, M.J.D.: A method for minimizing a sum of squares of non-linear functions without calculating derivatives; *Comp. J.* **7** (4), 303-307, 1965

**8 Abbildungsverzeichnis**

1	Zusammenhang zwischen <i>ab-initio</i> , Molekulardynamik und <i>ab-initio</i> -Molekulardynamik, nach [16, S.3]. . . . .	5
2	Das 12-6-Lennard-Jones-Potential für verschiedene Werte von $\varepsilon$ und $\sigma$ . . . . .	7
3	Die für das EAM-Potential verwendete Funktionen: $\phi$ , $\rho$ und $U$ . Alle drei wurden für charakteristische Parameter gezeichnet. . . . .	10
4	Hier ist die Veränderung der Schrittweite in Abhängigkeit der Häufigkeit einer Annahme einer Änderung dargestellt. . . . .	14
5	Die Visualisierung mit VMD und die Paarverteilungsfunktion der beiden geometrioptimierten Konfigurationen . . . . .	19
6	Die Visualisierung und die Paarverteilungsfunktion der einzigen Zusammensetzung mit 2 und 4 Atomen, deren Potential die Geometrie ungefähr wiedergibt. . . . .	21
7	Die Paarverteilungsfunktionen der drei Zusammenstellungen 18 (links), 19 (Mitte) und 23 (rechts), die Konfigurationen mit 4 und 9 Atomen enthalten. Dabei ist die Anzahl der Atome über dem Radius $r$ in Å aufgetragen. . . . .	22
8	Die Visualisierung der drei Zusammenstellungen 18 (links), 19 (Mitte) und 23 (rechts), die Konfigurationen mit 4 und 9 Atomen enthalten. . . . .	23
9	Die Paarverteilungsfunktionen der drei Zusammenstellungen 15 (links), 16 (Mitte) und 17 (rechts), die Konfigurationen mit 32 Atomen enthalten. Dabei ist die Anzahl der Atome über dem Radius $r$ in Å aufgetragen. . . . .	24
10	Die Visualisierung der drei Zusammenstellungen 15 (links), 16 (Mitte) und 17 (rechts), die Konfigurationen mit 32 Atomen enthalten. . . . .	24
11	Die Geometrie und die Paarverteilungsfunktion der ersten Zusammenstellung mit nur 9 Atomen. . . . .	25
12	Die Geometrie und die Paarverteilungsfunktion der Zusammenstellung 12. . . . .	25
13	Die Darstellung der drei Funktionen $\phi$ , $\rho$ und $U$ des Potentials für Zusammenstellung 12. . . . .	26
14	Die Geometrie und die Paarverteilungsfunktion der Zusammenstellung 24, welche sowohl Geometrie als auch Abstände gut reproduziert. . . . .	26
15	Die Darstellung der drei Funktionen $\phi$ , $\rho$ und $U$ des Potentials für Zusammenstellung 24. . . . .	27
16	Die Visualisierung und die Paarverteilungsfunktion der Zusammensetzung 33, welche keine zufällige Verschiebung beinhaltet. . . . .	28
17	Die Visualisierung und die Paarverteilungsfunktion der Zusammenstellung 20, welche sehr wenige Konfigurationen mit systematischer Verschiebung enthält. . . . .	29
18	Die Visualisierung und die Paarverteilungsfunktion der Zusammenstellung 29, welche keine Konfiguration ohne Verschiebung enthält. . . . .	30
19	Die Geometrie und die Paarverteilungsfunktion für Zusammenstellung 17 mit BLYP (links) und PBE (rechts) gerechnet. . . . .	31

## Danksagung

Diese Bachelor-Arbeit wäre nicht ohne die Hilfe und Unterstützung verschiedener Personen gelungen. Mein Dank gilt daher:

- Prof. Dr. Peter Nielaba für die Betreuung und die Möglichkeit, ein Thema an seinem Lehrstuhl bearbeiten zu dürfen.
- Prof. Dr. Ulrich Nowak für die Zweitkorrektur.
- Manuel Matt für die gute Betreuung, die vielen hilfreichen Hinweise und das Korrekturlesen.
- Der ganzen Arbeitsgruppe für die lockere Atmosphäre und die vielen Tipps.
- Meinem Bürokollegen Thomas Möller für die Möglichkeit, sein Programm zu erweitern sowie die vielen Fragen und kurzen Gespräche.
- Meiner Freundin Katharina für die Unterstützung und das Korrekturlesen.
- Meinen Eltern für die Unterstützung während des ganzen Studiums.