



Institut für Festkörperforschung

***Molekulardynamik-Simulation der
Diffusion in binären unterkühlten
metallischen Schmelzen und Gläsern
aus $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$***

Martin Kluge

***Molekulardynamik-Simulation der
Diffusion in binären unterkühlten
metallischen Schmelzen und Gläsern
aus Cu₃₃Zr₆₇***

Martin Kluge

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3913

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jül-3913

D82 (Diss., Aachen, RWTH, 2001)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-52 20 · Telefax: 02461/61-61 03 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Kurzfassung

Molekulardynamik-Simulation der Diffusion in binären unterkühlten metallischen Schmelzen und Gläsern aus $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$

Mit Hilfe von Molekulardynamik-Simulationen wird die atomare Dynamik in $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ untersucht. Es werden die zeitabhängige Selbst- und Paarkorrelation berechnet. Hieraus werden intermediäre Streufunktionen und Strukturfaktoren abgeleitet. Aus der zeitlichen Änderung der Selbstkorrelation wird die Diffusionskonstante bestimmt. Die Abweichung der Form der Selbstkorrelation von einer Gaußfunktion wird quantitativ bestimmt. Aus dem Ergebnis kann auf die Heterogenität der atomaren Dynamik geschlossen werden. Aus dem zeitlichen Verlauf der Paarkorrelation kann man erkennen, dass die atomare Bewegung kooperativ erfolgen muss. Die Größe der kooperativen Bereiche wird an einem vereinfachten Modell mit Hilfe des Isotopieeffekts abgeschätzt.

Aus der Form der Selbstkorrelationsfunktion wurde bisher geschlossen, dass es zwei verschiedene Prozesse gibt, die bei unterschiedlichen Temperaturen unterschiedlich stark zur Diffusion in $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ beitragen. Mit den hier vorgestellten Untersuchungen wird gezeigt, dass die gesamte Diffusion auf einen Prozess zurückgeführt werden kann, der auf atomaren Sprüngen beruht. Durch unmittelbare Betrachtung der atomaren Trajektorien kann man die Sprungweitenverteilung und die Sprunghäufigkeit ableiten. Diese sind stark temperaturabhängig, es gibt jedoch keinen Mechanismenwechsel bei der Glasübergangstemperatur.

Alle Rechnungen werden für einen großen Bereich von Temperaturen durchgeführt, der die Schmelze, die unterkühlte Schmelze und das Glas umfasst. Die Simulationsergebnisse werden mit verschiedenen Theorien zum Glasübergang (Modenkopplungstheorie und Trapping-Diffusion-Modell) verglichen. Zusätzlich werden Untersuchungen zur Kühlratenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur und zu Alterungseffekten in Gläsern beschrieben.

Insgesamt stellt diese Arbeit ein geschlossenes Bild der mikroskopischen Vorgänge vor, die die atomare Diffusion in Gläsern und Schmelzen in $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ bewirken.

Abstract

Molecular Dynamics Simulation of Diffusion in Binary Under-Cooled Metallic Melts and Glasses of $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$

The dynamics of atoms in $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ is studied by molecular dynamics simulations. The time dependent self- and pair-correlations are computed and from these the intermediate self-scattering functions and different structure factors are derived. The diffusion constant is computed from the time development of the self correlation. The deviation of the self correlation function from a Gaussian is quantified. The result reveals heterogenieties in the dynamics of the atoms. The time development of the pair-correlation shows cooperativity in the atomic movement. A simplified model is used for the computation of the isotope effect of diffusion. This leads to an estimate for the number of atoms that move cooperatively.

Up to now the shape of the self correlation function was thought to be an indicator for the existence of two different processes contributing to the total diffusion in $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$, but having different temperature dependences. The outcome of the analysis presented in this thesis is, that the diffusion can be traced to one process which is based on atomic jumps. The distributions of jump lengths and jump frequencies are obtained directly from the atomic trajectories. Both are strongly temperature dependent, but there is no change of mechanisms at or near the glass transition temperature.

The computations are done over a large temperature interval, covering the melt, the under-cooled melt and the glass. The results of the simulations are compared to different theories about the glass transition (mode coupling theory and trapping diffusion model). Additionally the cooling-rate dependence of the glass transition temperature and the ageing effects are investigated.

In summary, this thesis gives a self-contained view of the microscopic processes which lead to diffusion in glasses and melts of $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Gläser	4
1.1 Glasübergang	4
1.1.1 Kinetische Definition des Glasübergangs	5
1.1.2 Glasübergangstemperatur und Viskosität	7
1.1.3 Kalorische Definition des Glasübergangs	10
1.2 Modelle für den Glasübergang	11
1.2.1 Ehrenfest-Relationen	12
1.2.2 Kauzmann-Paradoxon	13
1.2.3 Angell-Diagramm	15
2 Korrelationsfunktionen und Diffusion	18
2.1 Räumliche und zeitliche Korrelationen	18
2.1.1 Geometrische Struktur von Gläsern	18
2.1.2 Statische Paarkorrelation	21
2.1.3 Van-Hove-Korrelation	22
2.1.4 Intermediäre Streufunktionen	23
2.1.5 Strukturfaktoren	24
2.1.6 Statischer Strukturfaktor	25
2.1.7 Faber-Ziman-Strukturfaktor	26
2.1.8 Bhatia-Thornton-Strukturfaktor	28
2.2 Diffusion	29
2.2.1 Diffusionsgleichung	29
2.2.2 Bestimmung der Diffusionskonstanten	30
3 Molekulardynamik	32
3.1 Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus	32
3.2 Randbedingungen und Freiheitsgrade	33
3.3 Isobares Ensemble	34
3.4 Isothermes Ensemble	37
3.5 Parallelisierung	39
3.5.1 Einführung	39

3.5.2	Methoden	40
3.5.3	Ergebnisse	42
3.6	Potenzial	44
4	Kühlrate und Alterung	47
4.1	Kühlrate	47
4.2	Alterung	52
5	Van-Hove-Korrelation	59
5.1	Berechnung	59
5.2	Selbstkorrelation	61
5.2.1	Zeitlicher Verlauf der Selbstkorrelation	61
5.2.2	Mittlere quadratische Verschiebung	64
5.2.3	Diffusionskonstante	66
5.2.4	Nichtgaußizität	68
5.2.5	Beitrag des Fließprozesses zur Diffusion	72
5.2.6	Intermediäre Selbststreuungsfunktion	74
5.3	Modenkopplungstheorie	79
5.4	Paarkorrelation	83
5.4.1	Geometrische Struktur	83
5.4.2	Dynamik	87
5.5	Statischer Strukturfaktor	93
6	Sprünge	99
6.1	Berechnung	99
6.2	Sprunglängenverteilung	102
6.3	Mittlere quadratische Verschiebung	104
6.4	Trapping-Diffusion-Modell	109
6.5	Wartezeitverteilung	111
7	Isotopieeffekt	116
7.1	Isotopieeffekt und Kollektivität	116
7.2	Berechnung	118
7.3	Ergebnisse	120
	Zusammenfassung	124
	Literaturverzeichnis	127
	Abkürzungsverzeichnis	135
	Danksagung	136
	Veröffentlichungsliste	138
	Lebenslauf	139

Einleitung

Glas ist eines der ältesten Materialien, welche von Menschen genutzt werden. Vulkanisches Naturglas in Form von Obsidian wird seit der Steinzeit verwandt, die ältesten bekannten Funde von künstlich hergestelltem Glas stammen aus der Zeit von 3500 v. Chr.[1] Heutige optische Gläser können mit höchster Reinheit, Homogenität und Oberflächengenauigkeit hergestellt werden. Obwohl Gläser eine hohe technische Bedeutung haben, sind ihre physikalischen Eigenschaften bisher nur unzulänglich verstanden und Gegenstand aktueller Forschung.

Gläser werden durch schnelles Abkühlen aus der Schmelze hergestellt. Hierbei wird die Abkühlrate so hoch gewählt, dass die Atome oder Moleküle keine Zeit haben, sich kristallin anzuordnen, bevor tiefe Temperaturen die Dynamik des Systems drastisch verlangsamen. Auf diese Weise kann für fast alle Stoffe die atomare Anordnung einer Flüssigkeit eingefroren werden. Gläser zeichnen sich deshalb durch das vollkommene Fehlen einer langreichweitigen Translationsordnung aus.

In der atomaren Dynamik kann man in Gläsern drei Zeitdomänen unterscheiden, die sich sowohl im mittleren Verschiebungsquadrat als auch im Verlauf der Selbstkorrelation erkennen lassen. Auf kurzen Zeitskalen dominiert die thermische Vibration (ballistisches Regime). Daran schließt sich ein Zeitbereich an, in dem die Dynamik räumlich eingeschränkt ist (β -Regime). Für große Zeiten zeigt sich ein diffusives Verhalten (α -Regime).

Die am häufigsten verwendete Theorie, die die Einteilung in drei Zeitdomänen erklären kann, ist die Modenkopplungstheorie.[2] Eine wichtige Aussage dieser Theorie ist die Existenz einer kritischen Temperatur T_c^{MCT} , bei der ein Mechanismenwechsel der mikroskopischen Dynamik vorhergesagt wird. Die Modenkopplungstheorie ist eine Flüssigkeitstheorie. Oberhalb der kritischen Temperatur wird die Diffusion durch Flüssigkeitsdynamik hervorgerufen, unterhalb der kritischen Temperatur wird die Diffusion durch zusätzlich angenommene atomare Sprungprozesse erklärt. Diese Temperatur T_c^{MCT} liegt oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g , bei der eine Änderung der makroskopischen Eigenschaften eintritt. Hierzu komplementär ist das Trapping-Diffusion-Modell, das als Festkörpermodell nur auf atomaren Sprungprozessen aufbaut.[3] In diesem Modell wird eine Änderung des mikroskopischen Sprungverhaltens bei einer kritischen Temperatur T_c^{TDM} vorhergesagt.

In dieser Arbeit werden zwei Modellsysteme ($\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ und Lennard-Jones-Glas) untersucht, um Einblick in die mikroskopischen Prozesse zu erhalten, die die Dynamik in metallischen Gläsern bestimmen. Aus vorherigen Untersuchungen [4] war bekannt, dass die atomare Selbstkorrelation von Cu und Zr für hohe Temperaturen das typische Flüssigkeitsverhalten zeigt (eine sich zeitlich verbreiternde Gauß-Funktion), in der unterkühlten Schmelze und im Glas jedoch für die beweglichere Komponente Cu deutliche Hinweise auf einen zusätzlichen Sprungmechanismus liefert (neben der Gauß-Funktion entsteht mit der Zeit ein zweiter Peak). In der vorliegenden Arbeit werden die Fragen behandelt, wie stark diese beiden Prozesse zur Diffusion beitragen und ob es einen Mechanismenwechsel bei einer Temperatur T_g oder T_c gibt. Außerdem wird geprüft, ob eines der Modelle (Modenkopplung oder Trapping-Diffusion) das $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ -System besser als das andere beschreibt.

Eine weitere Fragestellung ist die Untersuchung der Kollektivität (gemeinsame Bewegung mehrerer Atome) der atomaren Dynamik. Hierzu gibt es experimentelle Untersuchungen, bei denen die Diffusion in Abhängigkeit von der Masse der Atome gemessen wird. In dieser Arbeit wird dieser Isotopieeffekt als Funktion der Temperatur an einem Lennard-Jones-Glas gemessen. Hieraus lässt sich die Frage beantworten, wie sich die Kollektivität bei Annäherung der Temperatur an T_g ändert.

Die Heterogenität (Unterschiede in der Dynamik zwischen den Atomen) der atomaren Dynamik lässt sich mit dem zeitlichen Verlauf der Nichtgaußizität (Abweichung der Selbstkorrelation von der Gauß-Form) untersuchen. Nach einem Anstieg im ballistischen Regime auf einen für alle Temperaturen gleichen, kleinen Wert steigt die Nichtgaußizität während des β -Regimes weiter an und erreicht im frühen α -Regime ihr Maximum. Für längere Zeiten fällt die Nichtgaußizität wieder auf null ab. Das bedeutet, dass die Dynamik für Zeiten in der Größenordnung des frühen α -Regimes heterogen ist, für lange Zeiten aber wieder homogen wird. Die Heterogenität ist für die Flüssigkeit nicht sehr ausgeprägt, steigt aber im Glas mit fallender Temperatur immer mehr an.

Die in dieser Arbeit verwendete Simulationsmethode ist die Molekulardynamik. Bei dieser Methode werden die newtonschen Bewegungsgleichungen numerisch gelöst und man erhält die Trajektorien aller Atome. Auf diese Weise hat man die Möglichkeit, die mikroskopischen Vorgänge detaillierter zu betrachten, als dies experimentell möglich ist. Ein wichtiger Teil dieser Arbeit war es, das verwendete Simulationsprogramm *moldyn2* zu parallelisieren, um dann durch die Benutzung von Supercomputern die zur Verfügung stehende Rechenleistung erheblich steigern zu können.

Diese Arbeit ist wie folgt aufgebaut: In Kapitel 1 wird eine Einführung in die Eigenschaften von Gläsern gegeben und es werden die wichtigsten Modelle vorgestellt, die die Eigenschaften von Gläsern beschreiben. Kapitel 2 beschreibt die Bedeutung der Van-Hove-Korrelation für die Berechnung von Diffusionskonstante, Nichtgaußizität und Strukturfaktor. Kapitel 3 stellt die Methode der Moleku-

lardynamik vor. Hier werden auch die wichtigsten Verbesserungen beschrieben, die ich im Rahmen dieser Arbeit am verwendeten Programm vorgenommen habe (Nosé-Thermostat und Parallelisierung). In Kapitel 4 werden die durchgeführten Untersuchungen zur Bestimmung von T_g und dessen Kühlratenabhängigkeit und zu Alterungseffekten beschrieben. In Kapitel 5 wird die Diffusion anhand der Van-Hove-Korrelation untersucht. In diesem Kapitel werden auch Untersuchungen zur Modenkopplungstheorie durchgeführt, wie z. B. die Bestimmung von T_c . Alle Arbeiten dieses Kapitels zeigen, dass atomare Hüpfprozesse eine wichtige Rolle in $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ spielen. Diese Hüpfprozesse werden in Kapitel 6 direkt aus den atomaren Trajektorien bestimmt und weiter untersucht. Es wird gezeigt, dass sich die Wartezeit zwischen zwei aufeinander folgenden Sprüngen desselben Atoms durch das Trapping-Diffusion-Modell beschreiben lässt. Die Kollektivität der Atombewegung wird in Kapitel 7 mit Hilfe des Isotopieeffekts im Lennard-Jones-System untersucht.

Insgesamt soll mit dieser Arbeit der Versuch unternommen werden, ein geschlossenes Bild der mikroskopischen Vorgänge zu geben, die die atomare Diffusion in Gläsern und Schmelzen in $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ bewirken.

Kapitel 1

Gläser

Neben Kristallen und Quasikristallen bilden *amorphe Materialien* die dritte Art der festen Materie. Sie zeichnen sich durch das vollständige Fehlen einer langreichweitigen Ordnung aus. Für die Herstellung von amorphen Materialien gibt es eine Reihe von Verfahren.¹ Amorphe Materialien, die durch Abkühlen aus der Schmelze gewonnen wurden und bei denen die atomare „Ordnung“ sich kontinuierlich aus der der Schmelze entwickelt,² nennt man *Gläser*. Das bekannteste Glas ist SiO_2 , welches der gesamten Stoffklasse ihren Namen gegeben hat.

In der populärwissenschaftlichen Literatur werden Gläser oft als unterkühlte Flüssigkeiten bezeichnet, die hochviskos sind und deshalb die Fähigkeit zu fließen verloren haben. Diese Erklärung ist in groben Zügen korrekt, trotzdem unterscheidet sich ein Glas in vielen Eigenschaften von einer Flüssigkeit. Um die besonderen Eigenschaften von Gläsern zu verstehen und die Begriffe „unterkühlte Flüssigkeit“ und „Glas“ voneinander abgrenzen zu können, betrachten wir im folgenden Abschnitt genauer, was beim Abkühlen einer Flüssigkeit geschieht.

1.1 Glasübergang

Der Übergang von einer unterkühlten Flüssigkeit in den Festkörper Glas ist nicht scharf. Es sind verschiedene Messverfahren üblich, mit denen man die Temperatur, bei der dieser Übergang stattfindet, messen kann. Unterschiedliche Messverfahren geben aufgrund dieser Unschärfe oft unterschiedliche Werte für die Temperatur des Übergangs. Die Angabe einer „Glasübergangstemperatur“ ist streng genommen nur dann sinnvoll, wenn auch das Messverfahren mit angegeben wird. Allerdings unterscheiden sich unterschiedlich gemessene Glasübergangstemperaturen nicht dramatisch. Die verbreitetsten Messverfahren, bzw. die zugrunde

¹In [5] werden – ohne Anspruch auf Vollständigkeit – 23 verschiedene Verfahren mit weiterführenden Literaturangaben aufgelistet, die für die Herstellung metallischer amorpher Materialien angewandt werden.

²Die zweite Voraussetzung ist nicht automatisch erfüllt, wenn amorphe Materialien durch Abkühlen aus der Schmelze erzeugt werden. Ein Gegenbeispiel ist Silizium.[6]

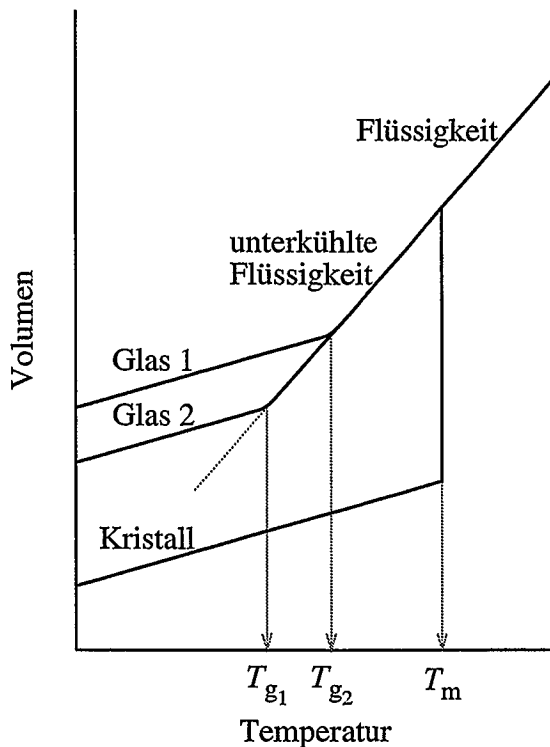


Abbildung 1.1: Skizze der Abhängigkeit des Volumens von den Präparationsbedingungen bei Gläsern. Beim Abkühlen einer *Flüssigkeit* erfolgt bei der Schmelztemperatur T_m in der Regel ein Übergang in den *kristallinen Zustand*. Wenn man die Kristallisation verhindern kann, erhält man eine *unterkühlte Schmelze*. Durch weiteres Abkühlen werden die Relaxationsvorgänge so stark verlangsamt, dass das System der Temperaturänderung nicht mehr schnell genug folgen kann. Bei der Glasübergangstemperatur T_g fällt das System aus dem Gleichgewicht. Das *Glas* ist in seinen Eigenschaften von der Vorgeschichte abhängig. Im Beispiel ist Glas 1 schneller abgekühlt worden als Glas 2.

liegenden unterschiedlichen Definitionen der Glasübergangstemperatur sollen in diesem Abschnitt besprochen werden.

1.1.1 Kinetische Definition des Glasübergangs

Die *Flüssigkeit* ist ein *thermodynamischer Zustand*. Die makroskopischen Eigenschaften eines solchen Systems (z. B. die Teilchendichte ρ) sind im *thermodynamischen Gleichgewicht* durch wenige äußere Parameter (z. B. Temperatur T , äußerer Druck P , Teilchenzahl N) eindeutig festgelegt. Sie sind insbesondere nicht von der Vorgeschichte des Systems abhängig und bei konstanten äußeren Parametern zeitlich konstant. In der großkanonischen Beschreibung können die Messwerte der Observablen um ihre Mittelwerte schwanken. Bei einer Abweichung eines Werts von seinem thermodynamischen Mittelwert wirken Relaxationsvorgänge dieser Abweichung entgegen und bringen das System ins Gleichgewicht zurück.

Ein solches System werde nun mit einer konstanten Kühlrate $R = -dT/dt$ abgekühlt. Die Relaxationsvorgänge sorgen dafür, dass die Erwartungswerte der Observablen sich an das geänderte Gleichgewicht anpassen. Die Werte ändern sich kontinuierlich mit der Temperatur. Dies wird in Abbildung 1.1 am Beispiel des Volumens V gezeigt.

Nach Erreichen der Schmelztemperatur T_m ist nicht mehr der flüssige, sondern der *kristalline Zustand* der thermodynamische Grundzustand. Wenn man durch geeignete Versuchsführung in der Lage ist, die Kristallisation zu verhindern, so bleibt die atomare Struktur der Flüssigkeit auch für Temperaturen kleiner als T_m erhalten und man erhält eine *unterkühlte Flüssigkeit*. Die Tendenz zur Kristallisation lässt sich aber niemals völlig ausschalten. Die Bildung der ersten Kristallisationskeime sowie die weitere Nukleation benötigt aber selbst bei Temperaturen, bei denen die Dynamik des Systems noch schnell ist (d. h. für $T \lesssim T_m$), eine gewisse Zeit.[7] Wenn diese Zeit größer ist als die Dauer des Experiments, bezeichnet man das System auf der untersuchten Zeitskala als „metastabil“. Ebenso wie bei der thermodynamisch stabilen Flüssigkeit sind auch bei der metastabilen unterkühlten Flüssigkeit die Erwartungswerte der Observablen (Volumen) nur von den zur Zeit vorherrschenden äußeren Parametern (Temperatur) und nicht von der Vorgeschichte der Probe oder der Versuchsführung (Kühlrate) abhängig und, solange keine Kristallisation einsetzt, zeitlich konstant. In diesem Temperaturbereich liegt also weiterhin Ergodizität vor.³

Mit fallender Temperatur verlangsamt sich die Dynamik immer mehr, was sich in einem dramatischen Anstieg der Relaxationszeiten bemerkbar macht. Beim weiteren Abkühlen erreicht man irgendwann den Punkt, an dem die Relaxationsprozesse nicht mehr schnell genug sind, um die Erwartungswerte der Observablen bei gegebener Kühlrate R weiter der Temperatur folgen lassen zu können. Die Temperatur, bei der dies geschieht, heißt *Glasübergangstemperatur* T_g . Bei dieser Temperatur fällt das System aus dem (metastabilen) Gleichgewicht und die dort vorliegende atomare Struktur wird „eingefroren“.

Ein *Glas* ist kein Zustand im thermodynamischen Sinn. Die makroskopischen Eigenschaften sind explizit von der Vorgeschichte abhängig. Dies ist in Abbildung 1.1 am Beispiel unterschiedlicher Kühlraten gezeigt. Bei langsamer Temperaturänderung können die immer langsamer werdenden Relaxationsvorgänge das System länger im Gleichgewicht halten als bei schneller Temperaturänderung. Die Glasübergangstemperatur T_g liegt umso niedriger, je kleiner die Kühlrate R ist. Folglich werden bei unterschiedlichen Kühlraten unterschiedliche Zustände eingefroren. Der Zustand des Glases kann von folgenden Faktoren abhängen:

- von der Kühlrate R
- von der Versuchsführung (Da Flüssigkeit und Glas immer unterschiedliche Kompressibilitäten haben [siehe Abschnitt 1.1.3], ist es wichtig, ob man die Flüssigkeit unter Druck abkühlt oder den Druck erst nach dem Abkühlen anlegt. Ein schönes Beispiel hierfür ist in [8] gezeigt.)

³Bei Computer-Experimenten kann es passieren, dass die Dauer des Experiments so kurz ist, dass die Relaxationsvorgänge in dieser Zeit Schwankungen nicht völlig ausgleichen können. In diesem Fall sollte man Messwerte nicht nur aus dem Zeitmittel sondern auch aus dem Scharmittel bestimmen, vergleiche Abschnitt 2.1.2.

- vom Alter der Probe (Im Glas sind immer noch Relaxationsprozesse vorhanden. Diese versuchen weiterhin, ein Gleichgewicht einzustellen. Mit der Zeit ändern sich so die Werte der Observablen. Sie streben der Extrapolation der Flüssigkeitswerte für $T < T_g$ zu. Dieser Effekt wird als „Alterung“⁴ bezeichnet. Er ist besonders ausgeprägt für Temperaturen in der Nähe von T_g , da dort die Dynamik relativ schnell ist. Alterungseffekte sind selbst vom Alter der Probe abhängig, sie werden mit der Zeit immer kleiner.)
- Der Wert der Glasübergangstemperatur T_g hängt zusätzlich davon ab, welche Observable man betrachtet. (Zu mechanischen und zu dielektrischen Stoffeigenschaften mögen unterschiedliche Relaxationsprozesse gehören, deren Geschwindigkeiten unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten aufweisen können und die deshalb bei gegebener Abkühlrate der Temperatur unterschiedlich weit folgen können.)

Dies alles führt dazu, dass Gläser nicht ergodisch sind. Selbst wenn für eine Schar von Systemen gleiche Präparationsbedingungen gewählt wurden, können am Glasübergang immer noch unterschiedliche Schwankungen der Erwartungswerte von Observablen eingefroren werden. Dies betrifft vor allem Computer-Experimente, wo durch die beschränkte Systemgröße die Schwankungen besonders groß sind.

1.1.2 Glasübergangstemperatur und Viskosität

Eine andere Möglichkeit, eine Glasübergangstemperatur zu definieren, ergibt sich über die Messung des frequenzabhängigen Schermoduls $\sigma(\omega)$ bzw. der dynamischen Viskosität η während des Abkühlens.

Für die Definition des Schermoduls betrachten wir einen zunächst quaderförmigen Festkörper mit den Abmessungen x , y und z (siehe Abbildung 1.2). Übt man auf die obere Fläche eine Kraft F in x -Richtung aus und hält die untere Fläche fest, so besteht die Reaktion in einer Verformung des Festkörpers, bei der die obere Fläche um einen Betrag s verschoben wird. Das Verhältnis $\varepsilon = s/z$ wird als *Scherung* bezeichnet. In linearer Näherung ist die Scherung proportional zum Quotienten aus Kraft F und verschobener Fläche $A = x \cdot y$. Diesen Quotienten bezeichnet man als *Scherspannung* σ . Der *Schermodul* G ist die Proportionalitätskonstante zwischen Scherung und Scherspannung. Dies wird übersichtlich dargestellt im hookschen Gesetz:

$$\sigma = G\varepsilon. \quad (1.1)$$

Zur Definition des Begriffs Viskosität betrachten wir eine Anordnung aus zwei parallelen Platten der Fläche A , die durch einen Flüssigkeitsfilm der Dicke z getrennt sind (Abbildung 1.3). Die obere werde mit konstanter Geschwindigkeit v

⁴engl.: ageing

verschoben, während die untere festgehalten wird. Um die obere Platte verschieben zu können, muss man eine Kraft F aufwenden, um innere Reibungskräfte der Flüssigkeit überwinden zu können. Die Reibungskräfte sind umso größer, je größer die Geschwindigkeitsänderung mit der z -Koordinate ist (Gradient dv/dz). Bei laminaren Strömungsbedingungen und kleinen Plattenabständen ändert sich die Geschwindigkeit linear mit der z -Koordinate, d. h. der Gradient hat überall den gleichen Wert $dv/dz = v/z$. Die *dynamische Viskosität* η ist die Proportionalitätskonstante zwischen den Quotienten F/A und v/z , d. h. es gilt

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{v}{z}. \quad (1.2)$$

Bei der Messung des dynamischen Schermoduls $G(\omega)$ setzt man die Probe einer periodisch wechselnden Scherspannung $\sigma(\omega)$ aus und beobachtet die hierdurch hervorgerufene Scherung $\varepsilon(\omega)$ gemäß Gleichung (1.1). Da die Scherung phasenverschoben zur Scherspannung erfolgen kann, ist G nun im Allgemeinen eine komplexe Größe.

Viskose Flüssigkeiten setzen einer langsamen Formänderung keinen Widerstand entgegen, bei sehr schnell einwirkenden Scherspannungen verhalten sie sich allerdings wie Festkörper. Eine viskose Probe kann daher je nach Zeitskala eines Experiments als flüssig oder fest erscheinen. Der Übergang von der unterkühlten Flüssigkeit zum Glas macht die Zeitskala der internen Relaxationen deutlich. Man bezeichnet ihn deshalb als *visko-elastischen Übergang*.

Der Realteil des Schermoduls G' zeigt in Abhängigkeit von der Frequenz ein stufenförmiges Verhalten; für kleine Frequenzen ist er nahezu null, während er für große Frequenzen gegen den endlichen Wert G_∞ strebt. Dazwischen gibt es bei Zeiten, die der Relaxationszeit für den Abbau von statischer Scherspannung entsprechen, einen scharfen Übergang. Der Imaginärteil des Schermoduls G'' zeigt an dieser Stelle ein ausgeprägtes Maximum, während er für größere und kleinere Zeiten gegen null strebt.⁵

Wenn man eine gute Temperaturlösung anstrebt, darf sich die Temperatur auf der experimentellen Zeitskala nicht ändern. Bei einer gewählten Kühlrate $R = -\Delta T/\Delta t$ und einer gewünschten Temperaturlösung ΔT muss die Kreisfrequenz ω folgende Forderung erfüllen (vergleiche [10], dort ohne den Faktor 2π):

$$\omega \gg 2\pi \frac{R}{\Delta T}. \quad (1.3)$$

Die experimentelle Zeitskala lässt sich dann definieren durch das kleinste ω , das Gleichung (1.3) erfüllt:

$$\tau_{\text{exp}} \ll \frac{\Delta T}{R}. \quad (1.4)$$

⁵Bei dielektrischen Messungen übernimmt die Dielektrizitätsfunktion $\varepsilon(\omega)$ die Rolle des Schermoduls $G(\omega)$. (Achtung: Hier bezeichnet ε *nicht* die mechanische Scherung.) Ein einführender Artikel hierüber mit Abbildungen des Verlaufs von Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätsfunktion ist [9].

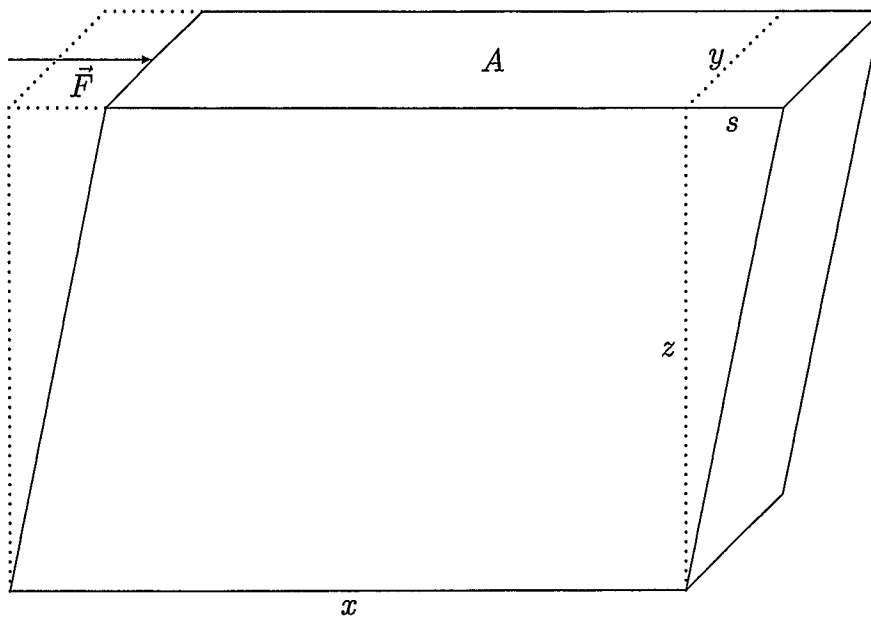


Abbildung 1.2: Skizze zur Definition der Begriffe „Scherspannung“ ($\sigma = F/A$) und „Scherung“ ($\varepsilon = s/z$)

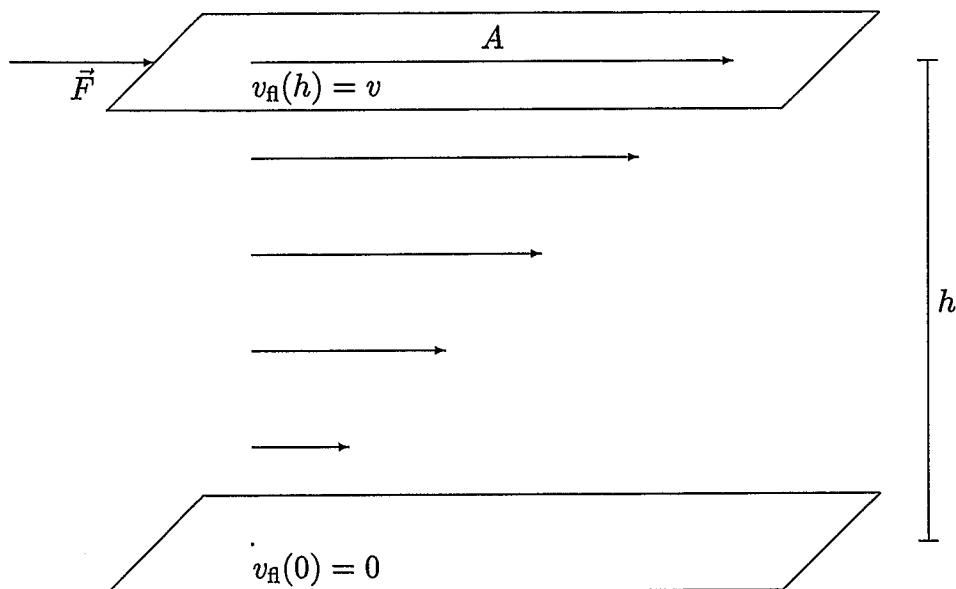


Abbildung 1.3: Skizze zur Definition des Begriffs „dynamische Viskosität“ ($\eta = F \cdot h / A \cdot v$)

Bei SiO_2 -Gläsern wählt man oft eine Kühlrate von 10^{-1} K/s oder langsamer. Bei einer Temperaturlösung von $\pm 1 \text{ K}$ liegt dann die experimentelle Zeitskala in der Größenordnung von 10^1 s bis 10^2 s . Das untersuchte System fällt aus dem Gleichgewicht, wenn die Relaxationszeit τ_s für den Abbau der Scherspannung durch plastische Verformung nicht mehr klein gegen die experimentelle Zeitskala τ_{exp} ist.⁶ Man setzt deshalb

$$\tau_s(T_g) = \tau_{\text{exp}}. \quad (1.5)$$

Die Relaxationszeit τ_s lässt sich nach MAXWELL aus der Viskosität η und dem Grenzwert des Schermoduls für hohe Frequenzen G_∞ berechnen:

$$\tau_s = \frac{\eta}{G_\infty}. \quad (1.6)$$

Bei den für SiO_2 -Gläser üblichen Kühlraten beträgt τ_s an der Glasübergangstemperatur T_g oft ungefähr 10 s . Diese Zeit wird auch „Maxwell-Zeit“ genannt. τ_s und η sind stark von der Temperatur abhängig. Zwar besitzt auch G_∞ eine gewisse Temperaturabhängigkeit, diese ist aber meist viel schwächer und kann für die Abschätzung von Größenordnungen vernachlässigt werden. Für viele Glas bildende Systeme hat G_∞ Werte in der Größe von 10^{10} Pa bis 10^{11} Pa . Aus den Gleichungen (1.6) und (1.5) ergibt sich dann am Glasübergang folgende Größenordnung für die Viskosität

$$\eta = \mathcal{O}(10^{12} \text{ Pa s}). \quad (1.7)$$

ANGELL und SICHINA [11] haben viele Glas bildende Systeme untersucht und gefunden, dass die Beziehung (1.7) bei sehr vielen unterschiedlichen Systemen erfüllt ist. Das versetzt einen in die Lage, diese Beziehung als alternative Definition für den Glasübergang zu benutzen. Die Glasübergangstemperatur ist dann definiert als diejenige Temperatur, bei der die Viskosität den Wert 10^{12} Pa s annimmt.⁷ Diese Definition hat gegenüber der Definition aus Abschnitt 1.1.1 den Vorteil, nicht von der Kühlrate abhängig zu sein. Allerdings haftet ihr eine gewisse Willkür an.

1.1.3 Kalorische Definition des Glasübergangs

In Abbildung 1.1 wurde gezeigt, wie sich das Volumen bei Abkühlung aus der Schmelze verändert. Während die Volumenänderung mit der Temperatur in der Schmelze (teilweise) dadurch hervorgerufen wird, dass die atomare Anordnung jeweils die zur Temperatur gehörende Gleichgewichtskonfiguration einnimmt, ist die atomare Anordnung unterhalb der Glasübergangstemperatur stark eingefroren. Hier sind, wie im Kristall, Volumenänderungen mit der Temperatur in den

⁶Das war – mit etwas anderen Worten – das Kriterium für den Glasübergang (vergleiche Kapitel 1.1.1 auf Seite 6).

⁷In der älteren Literatur wird hier oft anstelle der SI-Einheit „Pascal-Sekunde“ (Pa s) die cgs-Einheit „Poise“ (P) verwendet. Es gilt: $1 \text{ Pa s} = 10 \text{ P}$.

Anharmonizitäten des atomaren Wechselwirkungspotenzials begründet. Daher ist verständlich, dass der *thermische Ausdehnungskoeffizient* [12]

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (1.8)$$

in Gläsern oft vergleichbare Werte wie in den zugehörigen Kristallen, aber deutlich andere Werte als in der Schmelze hat. α ist für viele Materialien oberhalb und unterhalb der Glasübergangstemperatur jeweils konstant und ändert sich bei T_g nahezu sprunghaft. Das übliche Ergebnis ist $\alpha_{\text{flüssig}} > \alpha_{\text{fest}}$. In einigen Fällen kann jedoch auch ein „<“-Zeichen gelten.[11] Der Sprung im thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten wird daher oft zur Definition für T_g benutzt.

Ein ähnliches Verhalten wie das Volumen V zeigt auch die Enthalpie H . Sie verläuft ober- und unterhalb des Glasübergangs jeweils linear, aber mit verschiedenen Ableitungen. Die Ableitung der Enthalpie nach der Temperatur ist die *Wärmekapazität* [12]

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (1.9)$$

Die Wärmekapazität der Flüssigkeit muss immer größer sein als die des Glases, da bei T_g mit der Struktur auch Freiheitsgrade einfrieren und ihre Fluktuationen nicht mehr zu den Fluktuationen der Entropie S beitragen können.[13] Da die Wärmekapazität durch Fluktuationen der Entropie bestimmt ist, folgt hieraus ein Sprung in der Wärmekapazität bei T_g :

$$\langle \Delta S^2 \rangle = k_B c_p \quad (1.10)$$

Wie die Wärmekapazität muss auch die Kompressibilität in der Flüssigkeit höher sein als im Glas. Die *isotherme Kompressibilität* κ ist nach [12] wie folgt definiert:

$$\kappa = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \quad (1.11)$$

Da die Kompressibilität durch Volumenfluktuationen gemäß

$$\langle \Delta V^2 \rangle = V k_B \kappa \quad (1.12)$$

bestimmt wird und beim Verlassen des Gleichgewichts die ausfrierenden Prozesse nicht mehr zu diesen Fluktuationen beitragen, folgt analog zur Wärmekapazität bei T_g auch ein Sprung in der isothermen Kompressibilität.

1.2 Modelle für den Glasübergang

Eine kontrovers diskutierte Frage ist, ob der Glasübergang, der ja an sich kein Phasenübergang ist, hervorgerufen wird durch einen verdeckten Phasenübergang bei einer anderen Temperatur. Einige wichtige Theorien und Modellvorstellungen zum Glasübergang sollen in diesem Abschnitt kurz vorgestellt werden.

1.2.1 Ehrenfest-Relationen

Mit dem stetigen Verlauf in einem thermodynamischen Potenzial (Enthalpie) und dem Sprung in der ersten Ableitung dieses Potenzials erinnert der Glasübergang an einen Phasenübergang 2. Ordnung. Zwar wissen wir bereits, dass der Glasübergang kein Phasenübergang sein kann, da das Glas kein Zustand im thermodynamischen Sinn ist, trotzdem ist es lehrreich zu untersuchen, inwieweit er sich als Phasenübergang beschreiben lässt.

Für thermodynamische Phasenübergänge 2. Ordnung gelten die Ehrenfest-Relationen [14, 15]:⁸

$$\frac{dT_c}{dP} = T_c V_c \frac{\Delta\alpha(T_c)}{\Delta c_p(T_c)}, \quad (1.13a)$$

$$\frac{dT_c}{dP} = \frac{\Delta\kappa(T_c)}{\Delta\alpha(T_c)}. \quad (1.13b)$$

Die Differenzen $\Delta\kappa$, $\Delta\alpha$ und Δc_p geben die Unterschiede der Kompressibilität, des Ausdehnungskoeffizienten und der Wärmekapazität in den beiden Phasen an, T_c und V_c sind die Temperatur und das Volumen beim Phasenübergang. Die beiden Ehrenfest-Relationen (1.13) lassen sich zu einer einzigen Gleichung zusammenfassen:

$$\frac{\Delta c_p(T_c) \Delta\kappa(T_c)}{T_c V (\Delta\alpha(T_c))^2} = 1. \quad (1.14)$$

Die linke Seite dieser Gleichung nennt man das *Prigogine-Defay-Verhältnis* [16]. Wenn die Ehrenfest-Relationen auch für den Glasübergang gälten, müsste das Prigogine-Defay-Verhältnis auch hier exakt 1 sein. Es zeigt sich aber, dass für den Glasübergang von den beiden Relationen nur (1.13a) erfüllt ist. Das Prigogine-Defay-Verhältnis hat für den Glasübergang deshalb typischerweise Werte im Bereich 2 bis 5.

Die Herleitung der 1. Ehrenfest-Relation geht davon aus, dass $\Delta S = 0$ entlang der Phasengrenzkurve⁹ im P - T -Diagramm gilt. (Entropie der Flüssigkeit ist für jeden Druck gleich Entropie des Glases.) Für die Überschussentropie¹⁰ S_{ex} (Entropieunterschied zwischen Glas und Kristall) bedeutet dies $S_{\text{ex}}(P) = \text{const.}$ Da die Glasübergangstemperatur die Temperatur ist, bei der die Zeit für strukturelle Relaxationen einen bestimmten Wert („Maxwell-Zeit“) annimmt, folgt aus der Gültigkeit von Gleichung (1.13a) ein Zusammenhang zwischen Relaxationszeit und Überschussentropie.

Die Voraussetzung für die 2. Ehrenfest-Relation ($\Delta V = 0$) besagt, dass es beim Glasübergang eine feste Volumendifferenz zwischen Glas und Kristall gibt

⁸Hier wird vorausgesetzt, dass es nur einen einzigen Ordnungsparameter gibt.

⁹Es wird die Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit vom Druck während des Abkühlens bestimmt. Hierbei wird jeweils die gleiche Kühlrate verwendet.

¹⁰englisch: excess entropy

($V_{\text{ex}}(P) = \text{const}$). Das Versagen von Gleichung (1.13b) bestätigt noch einmal, dass das Glas kein eindeutiger Zustand ist, da seine Dichte vom Druck zum Zeitpunkt des Erstarrens abhängt (vergleiche Punkt „Versuchsführung“ auf Seite 6).

1.2.2 Kauzmann-Paradoxon

Im letzten Abschnitt wurde bereits die Überschussentropie der ungeordneten Phase S_{ex} eingeführt. Es wurde gesagt, dass diese bei fester Kühlrate R am Glasübergang unabhängig vom Druck ist. Die Entropie des Glases besteht aus einem vibratorischen und einem strukturellen Anteil. Oft kann man näherungsweise davon ausgehen, dass die atomaren Schwingungen im Glas und im Kristall gleich sind, da auch Gläser eine Nahordnung besitzen und die unmittelbare Nachbarschaft von Atomen in Gläsern und Kristallen sehr ähnlich ist. S_{ex} gibt dann den Unterschied im strukturellen Anteil der Entropie wieder. Da sich der Ordnungsgrad der (langreichweitigen) Struktur von unterkühlten Flüssigkeiten mit der Temperatur ändert, ist S_{ex} in der Flüssigkeit temperaturabhängig. Da die atomare Anordnung beim Glasübergang einfriert, bleibt S_{ex} für Temperaturen unterhalb T_g konstant. Ein Beispiel für den Verlauf der Überschussentropie mit der Temperatur wird in Abbildung 1.4 gezeigt.

Der Verlauf der Überschussentropie für $T > T_g$ lässt sich aus folgender thermodynamischen Relation abschätzen:

$$T \left(\frac{\partial S_{\text{ex}}}{\partial T} \right)_{p,N} = c_p^{\text{ex}}. \quad (1.15)$$

Messungen zeigen, dass die Differenz c_p^{ex} in der Wärmekapazität zwischen dem Kristall und der unterkühlten Flüssigkeit nahezu unabhängig von der Temperatur ist. Mit dieser Annahme lässt sich die Differenzialgleichung (1.15) einfach lösen:

$$S_{\text{ex}}(T) = c_p^{\text{ex}} \cdot \ln(T/T_K). \quad (1.16)$$

Der Parameter T_K wird durch einen Fit der gemessenen Entropie-Daten für $T > T_g$ mit der Formel (1.16) bestimmt. T_K wird *Kauzmann-Temperatur* genannt und liegt immer unterhalb der Glasübergangstemperatur.[17]

Die Existenz einer endlichen Kauzmann-Temperatur T_K hat eine interessante Konsequenz. Extrapoliert man den Verlauf der Entropiewerte für Temperaturen unterhalb von T_g (gestrichelte Linie in Abbildung 1.4), so wird die Entropiedifferenz bei T_K null und für noch kleinere Temperaturen sogar negativ.¹¹ Wenn man durch langsames Abkühlen die Glasübergangstemperatur so weit erniedrigen könnte, dass man der extrapolierten $S_{\text{ex}}(T)$ -Kurve bis unter die Kauzmann-Temperatur folgen kann, würde das amorphe System dort einen Zustand annehmen, dessen Ordnungsgrad höher wäre als der eines Kristalls. Diese schwer

¹¹In Abbildung 1.4 wird statt T_K das Formelzeichen T_2 verwandt.

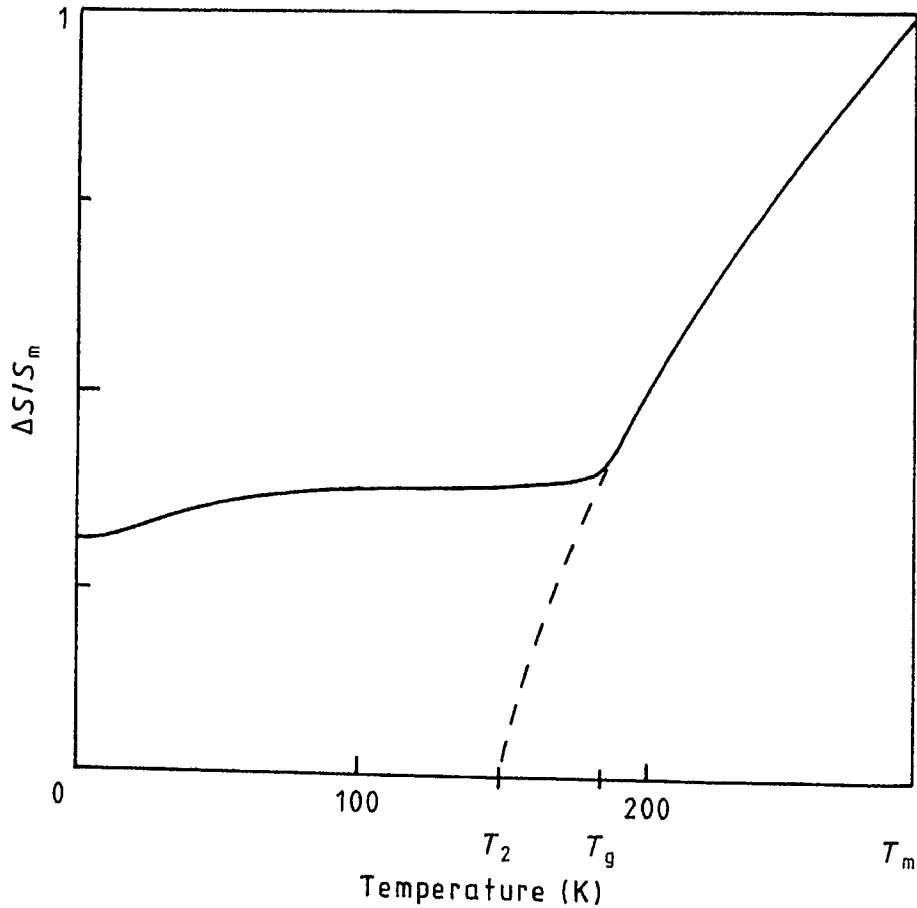


Abbildung 1.4: Entropiedifferenz zwischen dem Kristall und der unterkühlten Flüssigkeit bzw. dem Glas, aus [10]. (T_2 wird im Text T_K genannt.)

mit der Intuition zu vereinbarende Vorstellung ist unter dem Namen *Kauzmann-Paradoxon* bekannt. KAUZMANN schlug als Lösung vor, dass bei der Temperatur T_K ein Phasenübergang in einen unbekannten thermodynamischen Zustand erfolgen sollte.[17] Die Kauzmann-Temperatur wäre dann die Grenztemperatur, bis zu der eine Unterkühlung einer Flüssigkeit möglich wäre, und der Glasübergang wäre nur ein Vorbote dieses eigentlichen Übergangs.

Andererseits ist klar, dass man Gleichung (1.16) nicht beliebig weit zu tiefen Temperaturen extrapolieren darf. Gemäß des 3. Hauptsatzes der Thermodynamik muss die Entropie jedes Systems bei $T = 0$ verschwinden. Die Entropiedifferenz S_{ex} kann also nicht gegen $-\infty$ streben wie von Gleichung (1.16) vorausgesagt. Wenn diese Gleichung schon oberhalb der Kauzmann-Temperatur ihre Gültigkeit verlöre, wäre T_K nur ein Fitparameter ohne tiefer liegende Bedeutung. Dagegen kann man einwenden, dass T_K meist nicht weit von T_g entfernt ist und überdies oft sehr ähnlich dem Wert T_0 ist, den man aus Fits der Viskosität mit dem Gesetz von VOGEL, FULCHER und TAMMANN (siehe nächsten Abschnitt) erhält.

Um die Bedeutung der Kauzmann-Temperatur zu klären und um die Frage zu beantworten, ob es ein amorphes System gibt, dessen Konfigurationsentropie geringer als die des zugehörigen Kristalls ist (sogenannter „idealer Glaszustand“), wäre es erstrebenswert, die Glasübergangstemperatur durch eine geeignete Wahl der Kühlrate bis zur Kauzmann-Temperatur zu erniedrigen. Leider sind hierzu derart niedrige Kühlraten notwendig, dass sich entsprechende Experimente selbst an nicht-kristallisierenden Systemen¹² nicht durchführen lassen. Die notwendigen Zeiten für die Abkühlung würden das Alter des Universums übertreffen.

1.2.3 Angell-Diagramm

Bereits in Abschnitt 1.1.2 wurde auf die Bedeutung der Viskosität für die Definition der Glasübergangstemperatur eingegangen. Hier soll genauer auf die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der (unterkühlten) Flüssigkeit eingegangen werden.

Wenn der Abbau der Scherspannung durch thermisch aktivierte Sprünge über Potenzialbarrieren der Höhe E_0 stattfindet, erwartet man einen Verlauf der Viskosität nach einem Arrhenius-Gesetz,

$$\eta \sim \exp \left(\frac{E_0}{k_B T} \right), \quad (1.17)$$

wie man es auch in älteren Formulierungen der *Theorie des freien Volumens* [18, 19] annimmt.

Es zeigt sich jedoch, dass sich für viele Glas bildende Stoffe die Viskositätswerte in der Flüssigkeit besser mit einem Vogel-Fulcher-Tammann-Gesetz (VFT-Gesetz) [20, 21],

$$\eta \sim \exp \left(\frac{A T_0}{T - T_0} \right), \quad (1.18)$$

beschreiben lassen, wie man es aufgrund neuerer Formulierungen der *Theorie des freien Volumens* [22] oder der *Theorie von Adam und Gibbs* [23] erwartet. T_0 nennt man die VFT-Temperatur und A heißt Fragilitätsindex.

Nach ANGELL teilt man Glas bildende Substanzen nach den Werten der Parameter T_0 und A in *starke* oder *fragile* Glasbildner ein.[24] Starke Glasbildner (Beispiel SiO_2) besitzen kleine Werte für T_0 und große Werte für A . In diesem Fall unterscheidet sich das VFT-Gesetz (1.18) nur geringförmig von einem Arrhenius-Gesetz (1.17) und der Verlauf der Viskosität mit der Temperatur entspricht in der Arrhenius-Darstellung einer Geraden. Bei fragilen Glasbildnern (Beispiel: Orthoterphenyl), die durch kleine Werte für A und große Werte für T_0 gekennzeichnet sind, gibt es deutliche Abweichungen vom Arrhenius-Verhalten. Bei diesen ist die

¹² Ataktische Polymersysteme, d. h. Systeme in denen die Polymeren aus stereochemisch ungleichen Monomeren in statistischer Anordnung aufgebaut sind, haben überhaupt keinen kristallinen Zustand.

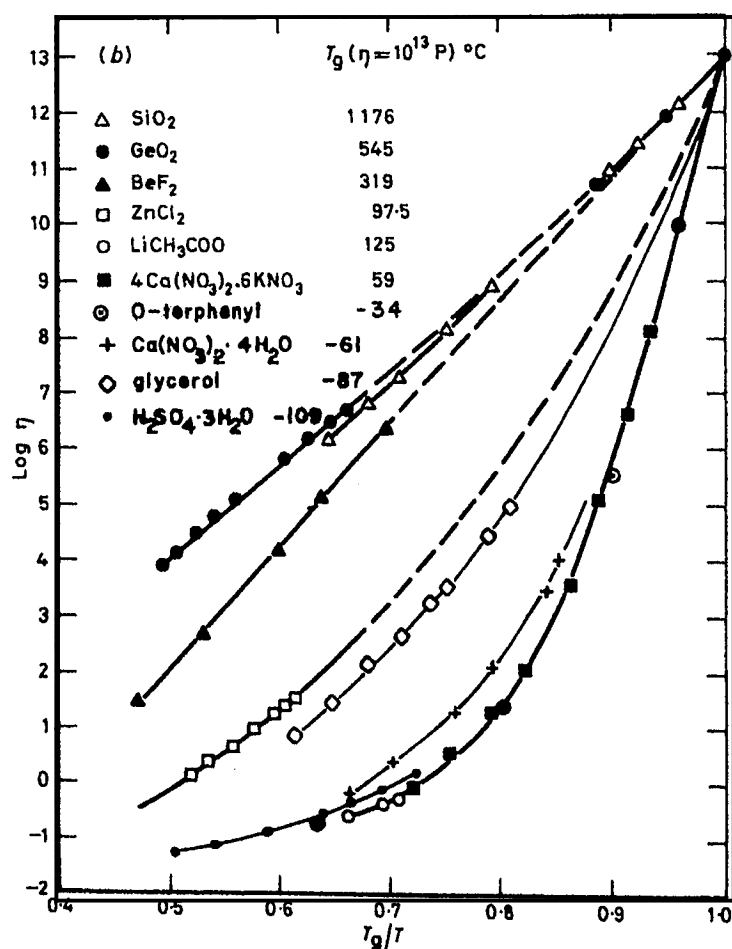


Abbildung 1.5: Angell-Diagramm, aus [11].

Temperaturabhängigkeit der Viskosität bei T_g sehr ausgeprägt, deshalb ändert sich bei diesen auch die durch Gleichung (1.6) definierte experimentelle Zeitskala in einem schmalen Temperaturbereich über mehrere Größenordnungen. Folglich sind die mit dem Glasübergang verbundenen Änderungen makroskopischer Größen bei fragilen Gläsern besonders ausgeprägt. Umgekehrt bedeutet dies aber auch, dass die Kühlratenabhängigkeit von T_g bei fragilen Systemen kleiner als bei starken ist. Am Schmelzpunkt ist die Viskosität von fragilen Systemen in der Regel deutlich kleiner als die von von starken Gläsern.

ANGELL hat die Viskositätsdaten mehrerer Glasbildner in einem Arrhenius-Diagramm dargestellt (siehe Abbildung 1.5). [11, 24] Hier ist deutlich die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von starken Gläsern (z. B. SiO_2 , GeO_2) und fragilen Gläsern (z. B. $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) zu erkennen. Glycerin¹³ ist ein Beispiel für ein System mit mittlerer Fragilität.

¹³englisch: glycerol

Die Änderung der Geradensteigung im Arrhenius-Diagramm bedeutet für fragile Gläser, dass man für das Bild thermisch aktivierter Sprünge annehmen muss, dass für hohe Temperaturen T kleinere Energiebarrieren E_0 existieren als für niedrige Temperaturen (vergleiche Gleichung (1.17)). STILLINGER schlägt vor, dass es in größerem räumlichen Abstand hohe Potenzialbarrieren gibt, zwischen denen sich viele niedrige Potenzialbarrieren befinden („two-scale potential energy topography“).[25] Die VFT-Temperatur T_0 wäre dann die Aktivierungsenergie für ein Teilchen, um einen Bereich, der von hohen Potenzialbarrieren umschlossen ist, überhaupt verlassen zu können. Trotzdem ist nicht klar, warum bei fallender Temperatur zuerst die niedrigen Potenzialbarrieren und dann erst die hohen Potenzialbarrieren ausfrieren.

Kapitel 2

Korrelationsfunktionen und Diffusion

In diesem Kapitel werden die statischen und dynamischen Korrelationsfunktionen für ein- und zweikomponentige Systeme eingeführt. Anschließend wird die atomare Diffusion eingeführt und es wird angegeben, wie sie aus einer Korrelationsfunktion bestimmt werden kann.

2.1 Räumliche und zeitliche Korrelationen

Einen Einblick in den geometrischen Aufbau eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit erhält man, indem man die Häufigkeitsverteilung betrachtet, mit der atomare Abstände vorkommen. Diese Verteilung wird *Paarkorrelation* genannt und soll in Abschnitt 2.1.1 zunächst an zwei Beispielen aus dem Cu–Zr-System eingeführt werden. Die strenge mathematische Definition folgt im Abschnitt 2.1.2.

In den weiteren Abschnitten dieses Kapitels werden Verallgemeinerungen der Paarkorrelation eingeführt, die auch die Dynamik beschreiben. Die Paarkorrelation, die im Rahmen dieser Arbeit durch Computersimulation bestimmt wurde, hängt direkt mit dem Strukturfaktor zusammen, der aus Röntgen- oder Neutronenstreuexperimenten bestimmbar ist.

2.1.1 Geometrische Struktur von Gläsern

Ideale *Kristalle* zeichnen sich durch eine regelmäßige Anordnung ihrer atomaren Bausteine aus. Sie besitzen eine Translationssymmetrie, d. h. es gibt ein *Gitter* aus Punkten $\vec{R}$ im Raum, von denen aus der Kristall vollständig gleich aussieht. Die Menge dieser äquivalenten Punkte $\vec{R}$ lässt sich immer durch drei linear unabhängige *Gittervektoren* $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ aufspannen, das heißt jeder Gitterpunkt lässt sich als ganzzahlige Linearkombination $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ mit $n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z}$

darstellen.¹ Ein Raumbereich, der den dreidimensionalen Raum bei periodischer Wiederholung gemäß dieses Gitters vollständig und ohne Überschneidung überdeckt, heißt *Elementarzelle*.² Die Elementarzelle mit dem kleinsten möglichen Volumen wird *primitive Elementarzelle* genannt und die zu dieser Elementarzelle gehörenden Gittervektoren heißen *primitive Gittervektoren*.³ Jedem Gitterpunkt ist eine identische Gruppe von Atomen, die *Basis*, zugeordnet. Gitter und Basis bilden zusammen das *Bravais-Gitter*, durch das die geometrische Kristallstruktur vollständig beschrieben wird.[26]

In einem so aufgebauten Festkörper kommen nur ganz bestimmte Abstände zwischen den Atomen vor. Die Häufigkeitsverteilung der Atomabstände $g(r)$, die Paarkorrelation genannt wird, hat deshalb ein besonders einfaches Aussehen. Bei $T = 0$, wenn sich im klassischen Fall alle Atome an ihren idealen Gitterplätzen befinden, besteht sie aus einer diskreten Folge deltaförmiger Peaks. Bei endlichen Temperaturen bewirkt die thermische Bewegung der Atome um ihre ideale Kristallposition ein Verschmieren der Peaks zu einer endlichen Breite und die Paarkorrelationsfunktion besteht dann aus einer Folge von scharfen, endlich breiten Peaks. Als Beispiel ist in Abbildung 2.1a das Ergebnis der Simulation eines Zr_2Cu_1 -Kristalls bei Raumtemperatur gezeigt. Zr_2Cu_1 besitzt eine tetragonal zentrierte Kristallstruktur ($I4/mmm$) mit 2 Cu-Atomen und 4 Zr-Atomen in der Einheitszelle.[27, 28] Aus der Lage des ersten Peaks kann man sehr einfach die Nächsten-Nachbar-Abstände ablesen. Die Simulation ergibt $3,3872 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ (Cu-Cu), $2,9796 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ (Zr-Zr) und $2,9348 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ (Cu-Zr).

In *amorphen Festkörpern* und *Flüssigkeiten* ist die Verteilung der Atomabstände wesentlich gleichmäßiger als im Kristall. Die Paarkorrelationsfunktion nähert sich für große Abstände dem von der Normierung vorgegebenen konstanten Wert 1 an. Auf diesem Maßstab erscheinen amorphe Materialien vollständig homogen. Für kleinere Atomabstände gibt es eine Nahordnung, die sich dadurch bemerkbar macht, dass einige Abstände häufiger vorkommen als andere. Der Gleichgewichtsabstand der Paarwechselwirkung ist immer deutlich hervorgehoben. Abstände, die wesentlich kleiner sind als dieser Nächste-Nachbar-Abstand, sind durch den repulsiven Anteil der Paarwechselwirkung sehr ungünstig und kommen nicht vor. Abbildung 2.1b zeigt $g(r)$ für ein simuliertes Glas mit derselben Stöchiometrie und derselben Temperatur wie für den oben besprochenen Kristall. Man kann deutlich erkennen, dass die Nahordnung sich von der des Kristalls unterscheidet. Die kürzesten Atomabstände betragen hier ca. $2,45 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ (Cu-Cu) und ca. $3,02 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ (Zr-Zr), was in sehr guter Übereinstimmung

¹Die Wahl der Gittervektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ist nicht eindeutig; zu jedem Gitter gibt es unendlich viele Möglichkeiten.

²Ein Beispiel für eine Elementarzelle ist das durch die Translationsvektoren $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ aufgespannte Parallelepiped.

³Auch die Wahl der primitiven Elementarzelle und Gittervektoren ist nicht eindeutig möglich. Es gibt aber eine spezielle primitive Einheitszelle, die *Wigner-Seitz-Zelle*, die aus dem Punktgitter immer eindeutig konstruierbar ist.

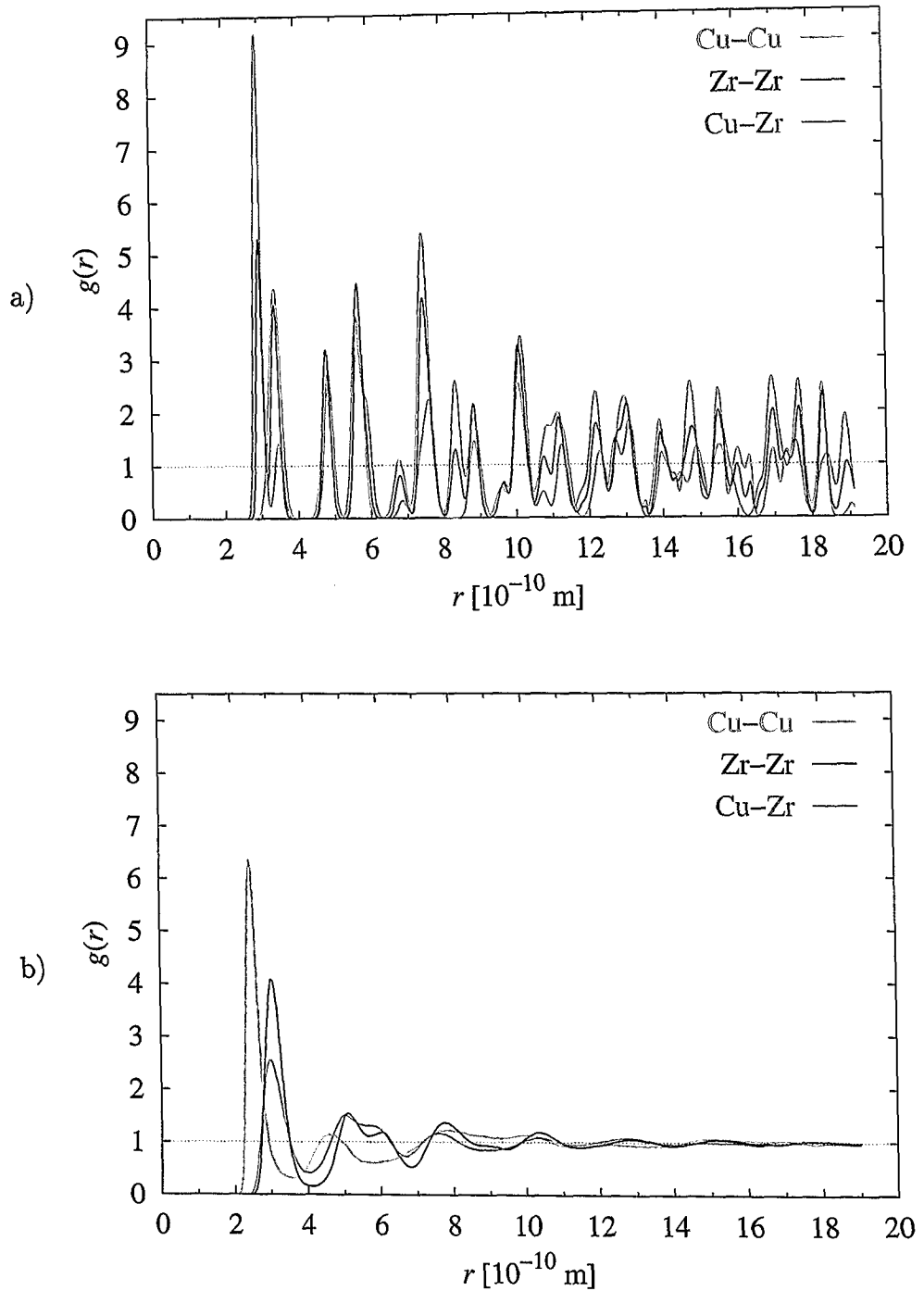


Abbildung 2.1: Computersimulation der Paarkorrelationsfunktion von a) kristallinem und b) amorphem Zr-Cu bei $T = 290$ K.

mit dem Minimum des verwendeten Paarpotenzials ist.[4] Der Nächste-Nachbar-Abstand für Cu-Zr ist fast identisch mit dem von Zr-Zr.

2.1.2 Statische Paarkorrelation

Die Paarkorrelationsfunktion, deren Bedeutung im letzten Abschnitt schon an zwei Beispielen verdeutlicht wurde, ist wie folgt definiert:

$$g(\vec{r}) = \frac{V}{N(N-1)} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \delta(\vec{r} - (\vec{R}^j - \vec{R}^i)). \quad (2.1)$$

Da diese Definition keine Zeitabhängigkeit enthält, spricht man genauer von der *statischen Paarkorrelation*. In Gleichung (2.1) bezeichnet V das Volumen des Systems (im Fall von periodischen Randbedingungen die periodische Zelle) und N ist die Anzahl der Atome in diesem Volumen. Bei der praktischen Rechnung erweist es sich als hilfreich, zur Verbesserung der Statistik die Funktionen $g(\vec{r})$ von verschiedenen unabhängigen Systemen zu mitteln („Scharmittel“) oder die Funktion $g(\vec{r})$ eines Systems zu verschiedenen Zeiten zu bestimmen und diese Ergebnisse zu mitteln („Zeitmittel“). Diese beiden Mittel sind nur dann gleich, wenn auf den simulierten Zeitskalen Ergodizität gilt, d. h. im idealen Kristall⁴, in der Flüssigkeit und der unterkühlten Flüssigkeit, nicht aber im Glas. Alle Rechnungen zu dieser Arbeit wurden mit dem Zeitmittel ausgeführt, sodass die Formel (2.1) eigentlich geschrieben werden müsste als

$$g(\vec{r}) = \frac{V}{N(N-1)} \left\langle \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \delta(\vec{r} - (\vec{R}^j - \vec{R}^i)) \right\rangle_{t_0}. \quad (2.2)$$

$\langle \dots \rangle_{t_0}$ bezeichnet hier konkret die Mittelung über 401 verschiedene Zeitpunkte t_0 . Die einzelnen Zeitpunkte lagen zwischen $2 \cdot 10^{-12}$ s (bei $T = 2000$ K) und $25 \cdot 10^{-12}$ s (für $T \leq 1200$ K) auseinander. Dadurch ist das effektive Zeitintervall $0,8 \cdot 10^{-9}$ s bis $10 \cdot 10^{-9}$ s lang. Sämtliche Ergebnisse wurden anschließend zusätzlich über drei unabhängige Konfigurationen gemittelt. Um die Formeln zu vereinfachen, wird im Folgenden die Mittelung über t nicht mehr angegeben.

Bei Flüssigkeiten und Gläsern ist keine Richtung ausgezeichnet und die Paarkorrelationsfunktion hängt nur vom Betrag des Abstands ab. Durch radiale Mit-

⁴Die Atome bleiben immer in der Nähe ihrer ursprünglichen Gleichgewichtspositionen, d. h. es finden keine Platztausche statt. Die Phasenraumtrajektorie überstreicht also streng genommen nur einen Teil der Energiehyperfläche. Da aber auch bei der Erzeugung unterschiedlicher Konfigurationen die Reihenfolge der Atomnummerierung stets gleich war, werden das Schar- und das Zeitmittel über die gleichen Teilbereiche der Energiehyperfläche ausgeführt.

telung erhält man die einfachere Formel

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \cdot \frac{V}{N(N-1)} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \delta(r - \|\vec{R}^j - \vec{R}^i\|). \quad (2.3)$$

In endlichen Systemen ist es angebracht, die Deltafunktionen dadurch zu glätten, dass man über Teilvolumina gemäß folgender Formel mittelt:

$$g(r) = \frac{\Delta N_r / N(N-1)}{\Delta V_r / V}. \quad (2.4)$$

ΔN_r ist die Anzahl der Atompaare im Teilvolumen ΔV_r im Abstand r (Kugelschalen). Diese werden ins Verhältnis gesetzt zu der Gesamtzahl der Atompaare $N(N-1)$ im Volumen V .⁵

2.1.3 Van-Hove-Korrelation

Die statische Paarkorrelationsfunktion ist ein einfaches Hilfsmittel, um die geometrische Struktur eines Festkörpers oder einer Flüssigkeit zu untersuchen. Um aber die Dynamik untersuchen zu können, ist es unerlässlich auch die zeitlichen Änderungen der Atompositionen erfassen zu können. VAN HOVE hat eine natürliche Verallgemeinerung $G(r, t)$ der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ angegeben,[29] die heute nach ihm benannt ist. Die *Van-Hove-Korrelation* G gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen j zu einem Zeitpunkt t in einem Volumenelement (am Ort $\vec{R}^j(t)$) zu finden, das sich in einer Entfernung $\vec{r}$ von dem Ort befindet, an dem sich zum Zeitpunkt $t = 0$ ein Teilchen i aufhielt ($\vec{R}^i(0)$). Mit denselben Bezeichnungen wie in Abschnitt 2.1.2 (d.h. N ist die Teilchenzahl, V ist das Volumen) ist sie wie folgt definiert:

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j=1}^N \delta(\vec{r} - (\vec{R}^j(t) - \vec{R}^i(0))). \quad (2.5)$$

Es ist möglich, Gleichung (2.5) in einen Selbst-Anteil⁶ G^s und einen Fremd-Anteil⁷ G^d aufzuspalten:

$$G(\vec{r}, t) = G^s(\vec{r}, t) + \frac{N-1}{V} G^d(\vec{r}, t). \quad (2.6)$$

Hierbei wurde für die Normierung von G^d die Konvention aus [30] und [31] übernommen. In der Originalarbeit von VAN HOVE [29] fehlt der Faktor $(N-1)/V$.

⁵Die Äquivalenz der Formeln (2.3) und (2.4) lässt sich zeigen durch Integration von (2.3) über das Teilvolumen ΔV_r und anschließende Division durch ΔV_r .

⁶englisch: *self part*

⁷englisch: *distinct part*

Der Selbst-Anteil bezieht sich nur auf die Korrelationen eines Teilchens mit sich selbst zu unterschiedlichen Zeiten und wird daher auch *Selbstkorrelation* genannt. Der Fremd-Anteil, der die Korrelationen zwischen unterschiedlichen Teilchen beschreibt, heißt auch *Paarkorrelation*. Für die beiden Anteile gilt:

$$G^s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - (\vec{R}^i(t) - \vec{R}^i(0))), \quad (2.7a)$$

$$G^d(\vec{r}, t) = \frac{V}{N(N-1)} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \delta(\vec{r} - (\vec{R}^j(t) - \vec{R}^i(0))). \quad (2.7b)$$

Wie bei der statischen Paarkorrelation (2.1) kann man auch hier für isotrope Medien eine radiale Mittelung durchführen und erhält:

$$G^s(r, t) = \frac{1}{4\pi r^2} \cdot \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta(r - \|\vec{R}^i(t) - \vec{R}^i(0)\|), \quad (2.8a)$$

$$G^d(r, t) = \frac{1}{4\pi r^2} \cdot \frac{V}{N(N-1)} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \delta(r - \|\vec{R}^j(t) - \vec{R}^i(0)\|). \quad (2.8b)$$

In der nicht unterkühlten Schmelze hat die Selbstkorrelationsfunktion G^s die Form einer Gauß-Funktion, deren Breite mit der Zeit wächst (vergleiche Gleichung (2.29)).

2.1.4 Intermediäre Streufunktionen

Aus den beiden Teilen der Van-Hove-Korrelation (2.7) erhält man durch räumliche Fourier-Transformation die *intermediären Streufunktionen*. Den inkohärenten Anteil der intermediären Streufunktion I^{inc} erhält man aus der Selbstkorrelation (G^s), während man den kohärenten Anteil I^{coh} aus der Selbst- und der Paarkorrelation (G^s und G^d) berechnet:

$$I^{\text{inc}}(\vec{q}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} G^s(\vec{r}, t) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r}, \quad (2.9a)$$

$$I^{\text{coh}}(\vec{q}, t) = \int_{\mathbb{R}^3} \left[G^s(\vec{r}, t) + \frac{N-1}{V} (G^d(\vec{r}, t) - 1) \right] \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r}. \quad (2.9b)$$

Die Konstante -1 , die in (2.9b) in Verbindung mit G^d auftaucht, ändert den Wert von I^{coh} für $\vec{q} \neq 0$ nicht; für $\vec{q} = 0$ stellt sie die korrekte Normierung sicher.⁸ Außerdem hilft diese Konstante Abschneideeffekte zu verringern, die daher

⁸Die Fourier-Transformation einer Konstanten ist eine δ -Funktion.

rühren, dass G^d nur für endliche $\vec{r}$ bekannt ist.⁹

Auch hier lässt sich für isotrope Medien wieder eine radiale Mittelung durchführen. Für Flüssigkeiten und Gläser lauten die Formeln vereinfacht wie folgt:

$$I^{\text{inc}}(q, t) = \int_0^\infty 4\pi r^2 G^s(r, t) \cdot \frac{\sin(qr)}{qr} dr, \quad (2.10a)$$

$$I^{\text{coh}}(q, t) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \left[G^s(r, t) + \frac{N-1}{V} (G^d(r, t) - 1) \right] \cdot \frac{\sin(qr)}{qr} dr. \quad (2.10b)$$

Die intermediäre Streufunktion ist besonders deshalb nützlich, weil sich an ihr verschiedene Zeitbereiche der Dynamik einfach erkennen lassen (siehe Kapitel 5.2.6).

2.1.5 Strukturfaktoren

Aus den intermediären Streufunktionen (2.9) lassen sich durch eine zweite, zeitliche Fourier-Transformation die Strukturfaktoren berechnen:

$$S^{\text{inc}}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I^{\text{inc}}(\vec{q}, t) \cdot e^{-i\omega t} dt, \quad (2.11a)$$

$$S^{\text{coh}}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I^{\text{coh}}(\vec{q}, t) \cdot e^{-i\omega t} dt. \quad (2.11b)$$

Der Strukturfaktor ist proportional zum differenziellen Streuquerschnitt und lässt sich mittels Röntgen- und Neutronenstreuung experimentell bestimmen. S^{inc} bezeichnet den Strukturfaktor, der mit inkohärenter Streuung gemessen wird. Hieraus lassen sich theoretisch alle Eigenschaften ableiten, die auf Ein-Teilchen-Korrelationen beruhen (z. B. Diffusion). Für Eigenschaften, die auf Zwei-Teilchen-Korrelationen beruhen (z. B. Schallwellen), muss man zusätzlich den Anteil S^{coh} der kohärenten Streuung bestimmen.[32] Die Strukturfaktoren lassen sich vereinfachen, wenn man zeitliche Symmetrie $I(+t) = I(-t)$ annimmt. In isotropen Medien, in denen I nur vom Betrag des Wellenvektors $\vec{q}$ abhängt, lauten sie dann:

$$S^{\text{inc}}(q, \omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty I^{\text{inc}}(q, t) \cdot \cos(\omega t) dt, \quad (2.12a)$$

$$S^{\text{coh}}(q, \omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty I^{\text{coh}}(q, t) \cdot \cos(\omega t) dt. \quad (2.12b)$$

⁹ G^d ist für $\|\vec{r}\| \geq r_{\text{max}}$ ungefähr 1. Die Konstante -1 stellt sicher, dass die Funktion bei r_{max} relativ glatt abgeschnitten wird.

Leider unterliegen experimentelle Messungen meist Einschränkungen was den beobachtbaren q -Bereich angeht. Wenn man eine experimentelle Bestimmung der Van-Hove-Korrelation (2.8) durch Fourier-Rücktransformation aus dem Strukturfaktor anstrebt, muss man viele Messungen an unterschiedlichen Instrumenten zusammenfassen, um einen hinreichend großen q -Bereich zur Verfügung zu haben. Kleinere q -Werte stellen dabei kein großes Problem dar, hier sind mittels Neutronenspinecho-Messungen Auflösungen bis $0,001 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ erreichbar. Große q sind durch die verwendete Wellenlänge begrenzt; hierfür benutzt man Dreiachsenspektrometer. An einigen Instrumenten sind hier Werte von bis zu $20 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ erreichbar. (Sowohl Neutronenspinecho- als auch Dreiachsenspektrometer-Messungen können am Forschungsreaktor des Forschungszentrums Jülich durchgeführt werden.) Der zugängliche Bereich für ω geht von weniger als 1 s^{-1} (Lichtstreuung) bis über 10^{15} s^{-1} (inelastische Röntgenstreuung) und überstreicht mehr als 15 Dekaden.

Bei Computer-Experimenten ist der verfügbare Bereich für q durch die Größe der periodischen Simulationszelle nach unten und durch die Größe der Teilvolumina ΔV_r für die Mittelung gemäß Gleichung (2.4) nach oben beschränkt. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen ergibt sich ein q -Bereich von ca. $0,35 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ bis ca. $1000 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$. Der ω -Bereich wird durch die Zeit-Diskretisierung nach oben und die Länge des Simulationslaufs nach unten beschränkt. Dieser Bereich geht bei den hier vorgestellten Simulationen von ca. $3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ bis ca. $6 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

2.1.6 Statischer Strukturfaktor

Bei Streuexperimenten mit nicht monochromatischen Wellen (z. B. Synchrotronstrahlung) mittelt man den Strukturfaktor über einen großen Bereich von Energieüberträgen. Das Ergebnis ist dann nicht mehr von der Frequenz ω abhängig und wird daher *statischer Strukturfaktor* genannt. Mathematisch macht man eine Mittelung der folgenden Art:

$$S(\vec{q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S^{\text{coh}}(\vec{q}, \omega) d\omega. \quad (2.13)$$

Fügt man in die obige Gleichung einen Faktor $e^{\omega \cdot 0} = 1$ ein, so sieht man, dass $S(\vec{q})$ die Fourier-Rücktransformation zu $S^{\text{coh}}(\vec{q}, \omega)$ für $t = 0$ ist. Hieraus folgt eine äquivalente Definition:

$$S(\vec{q}) = I^{\text{coh}}(\vec{q}, 0). \quad (2.14)$$

Da der statische Strukturfaktor keine ω -Abhängigkeit mehr besitzt (er enthält keine Information über die Dynamik), ist es möglich, ihn allein aus der statischen

Paarkorrelation (2.1) zu berechnen:

$$S(\vec{q}) = 1 + \frac{N-1}{V} \int_{\mathbb{R}^3} (g(\vec{r}) - 1) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r}. \quad (2.15)$$

Bei Isotropie, d. h. wenn I^{coh} nur vom Betrag von $\vec{q}$ und nicht von der Richtung abhängt, ist wieder eine radiale Mittelung gerechtfertigt und man kann schreiben:

$$S(q) = I^{\text{coh}}(q, 0). \quad (2.16)$$

2.1.7 Faber-Ziman-Strukturfaktor

Die bisher angegebenen Formeln beschreiben einkomponentige Systeme. Für den Fall einer zweikomponentigen Legierung wie dem in dieser Arbeit untersuchten System $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ haben FABER und ZIMAN eine Verallgemeinerung des statischen Strukturfaktors angegeben.[30] Dieser lässt sich auch auf dynamische Systeme (Abhängigkeit von t bzw. ω) verallgemeinern.

Im Folgenden gelten die folgenden Bezeichnungen: V ist weiterhin das Volumen des Systems (periodische Einheitszelle) und N die Gesamtzahl aller Teilchen in diesem Volumen. N_α und N_β sind die Teilchenzahlen der Atomsorten α und β , wobei $N_\alpha + N_\beta = N$ gilt.¹⁰ c_α und c_β bezeichnen die Konzentrationen der beiden Atomsorten, d. h. es gilt $c_\alpha = N_\alpha/N$ und $c_\beta = N_\beta/N$.

Die *statische Paarkorrelation* $g_{\alpha\beta}$ gibt nun die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen vom Typ β in einem Einheitsvolumen in der Entfernung $\vec{r}$ von einem Teilchen des Typs α zu finden und ist wie folgt definiert:

$$g_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{V}{N_\alpha(N_\alpha - 1)} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_\alpha} \delta(\vec{r} - (\vec{R}_\alpha^j - \vec{R}_\alpha^i)) & \text{für } \alpha = \beta, \\ \frac{V}{N_\alpha N_\beta} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} \delta(\vec{r} - (\vec{R}_\beta^j - \vec{R}_\alpha^i)) & \text{für } \alpha \neq \beta. \end{cases} \quad (2.17)$$

Wie im einkomponentigen Fall kann man auch hier die statische Paarkorrelationsfunktion zur *Van-Hove-Korrelation* verallgemeinern:

$$G_{\alpha\beta}(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} \delta(\vec{r} - (\vec{R}_\beta^j(t) - \vec{R}_\alpha^i(0))). \quad (2.18)$$

¹⁰ α und β stehen für entweder Zr oder Cu.

Die Van-Hove-Korrelation kann man wieder in einen Selbst- und einen Fremd-Anteil aufteilen, die nun wie folgt definiert sind:

$$G_{\alpha\beta}^s(\vec{r}, t) = \begin{cases} \frac{1}{N_\alpha} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \delta(\vec{r} - (\vec{R}_\alpha^i(t) - \vec{R}_\alpha^i(0))) & \text{für } \alpha = \beta, \\ 0 & \text{für } \alpha \neq \beta, \end{cases} \quad (2.19a)$$

$$G_{\alpha\beta}^d(\vec{r}, t) = \begin{cases} \frac{V}{N_\alpha(N_\alpha - 1)} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N_\alpha} \delta(\vec{r} - (\vec{R}_\alpha^j(t) - \vec{R}_\alpha^i(0))) & \text{für } \alpha = \beta, \\ \frac{V}{N_\alpha N_\beta} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} \delta(\vec{r} - (\vec{R}_\beta^j(t) - \vec{R}_\alpha^i(0))) & \text{für } \alpha \neq \beta. \end{cases} \quad (2.19b)$$

Hierbei muss beachtet werden, dass es eine Selbstkorrelation zwischen verschiedenen Teilchenarten nicht geben kann ($G_{\alpha\beta}^s = 0$ für $\alpha \neq \beta$). Diese beiden Teile der Korrelation werden in folgender Weise zur gesamten Van-Hove-Korrelation zusammengefasst:

$$G_{\alpha\beta}(\vec{r}, t) = \begin{cases} \frac{N_\alpha}{N} G_{\alpha\alpha}^s(\vec{r}, t) + \frac{N_\alpha(N_\alpha - 1)}{N(N - 1)} \cdot \frac{N - 1}{V} G_{\alpha\alpha}^d(\vec{r}, t) & \text{für } \alpha = \beta, \\ 0 + \frac{N_\alpha N_\beta}{N(N - 1)} \cdot \frac{N - 1}{V} G_{\alpha\beta}^d(\vec{r}, t) & \text{für } \alpha \neq \beta. \end{cases} \quad (2.20)$$

Die intermediäre Streufunktion ist wieder die Fourier-Transformation der Korrelationsfunktion:

$$I_{\alpha\beta}^{\text{coh}}(\vec{q}, t) = \begin{cases} \int_{\mathbb{R}^3} \left[\frac{N_\alpha(N_\alpha - 1)}{N(N - 1)} \cdot \frac{N - 1}{V} (G_{\alpha\alpha}^d(\vec{r}, t) - 1) + \frac{N_\alpha}{N} G_{\alpha\alpha}^s(\vec{r}, t) \right] \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} & \text{für } \alpha = \beta, \\ \int_{\mathbb{R}^3} \left[\frac{N_\alpha N_\beta}{N(N - 1)} \cdot \frac{N - 1}{V} (G_{\alpha\beta}^d(\vec{r}, t) - 1) + 0 \right] \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} & \text{für } \alpha \neq \beta. \end{cases} \quad (2.21)$$

Auch hier ist der Strukturfaktor wieder definiert als Fourier-Transformation der intermediären Streufunktion:

$$S_{\alpha\beta}^{\text{coh}}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\alpha\beta}^{\text{coh}}(\vec{q}, t) \cdot e^{-i\omega t} dt. \quad (2.22)$$

Aus $S_{\alpha\beta}^{\text{coh}}$ erhält man analog zu Abschnitt 2.1.6 den statischen Faber-Ziman-Strukturfaktor:

$$S_{\alpha\beta}(\vec{q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_{\alpha\beta}^{\text{coh}}(\vec{q}, \omega) d\omega = I_{\alpha\beta}^{\text{coh}}(\vec{q}, 0). \quad (2.23)$$

Es muss angemerkt werden, dass FABER und ZIMAN außer dem obigen Strukturfaktor $S_{\alpha\beta}$ auch einen „partiellen“ Strukturfaktor $a_{\alpha\beta}$ definiert haben:[30]

$$a_{\alpha\beta}(\vec{q}) = 1 + \frac{N-1}{V} \int_{\mathbb{R}^3} (g_{\alpha\beta}(\vec{r}) - 1) \cdot e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}. \quad (2.24)$$

Im zweikomponentigen Fall unterscheidet sich $a_{\alpha\beta}$ von $S_{\alpha\beta}$ in der Normierung. Leider wird die Bezeichnung „Faber-Ziman-Strukturfaktor“ in der Literatur nicht immer einheitlich benutzt. In dieser Arbeit bezeichnet $S_{\alpha\beta}$ den Strukturfaktor, da sich $a_{\alpha\beta}$ nicht so einfach auf den dynamischen Fall (Abhängigkeit von $\vec{q}$ und ω) verallgemeinern lässt.

2.1.8 Bhatia-Thornton-Strukturfaktor

Eine weitere Verallgemeinerung des Strukturfaktors für binäre Systeme wurde von BHATIA und THORNTON entwickelt.[31] Diese haben drei Arten von Strukturfaktoren definiert, die die Korrelation zwischen Schwankungen in der Teilchendichte (Index N) und der Konzentration (Index C) der beiden Atomsorten berücksichtigen. In [31] ist angegeben, wie man die statischen Bhatia-Thornton-Strukturfaktoren aus den *partiellen* Faber-Ziman-Strukturfaktoren $a_{\alpha\beta}$ (2.24) berechnen kann. Mit der dort verwendeten Normierung gelten jene Formeln aber nur im Limes $N \rightarrow \infty$ exakt¹¹ und lassen sich überdies nicht auf den dynamischen Fall $S(\vec{q}, \omega)$ verallgemeinern. Mit den in (2.23) definierten $S_{\alpha\beta}$ kann man sie einfacher darstellen:¹²

$$S_{\text{NN}}(\vec{q}) = S_{\alpha\alpha}(\vec{q}) + S_{\alpha\beta}(\vec{q}) + S_{\beta\alpha}(\vec{q}) + S_{\beta\beta}(\vec{q}), \quad (2.25a)$$

$$S_{\text{CC}}(\vec{q}) = c_{\beta}^2 S_{\alpha\alpha}(\vec{q}) - c_{\beta} c_{\alpha} S_{\alpha\beta}(\vec{q}) - c_{\alpha} c_{\beta} S_{\beta\alpha}(\vec{q}) + c_{\alpha}^2 S_{\beta\beta}(\vec{q}), \quad (2.25b)$$

$$S_{\text{NC}}(\vec{q}) = c_{\beta} \left(S_{\alpha\alpha}(\vec{q}) + \frac{1}{2} S_{\alpha\beta}(\vec{q}) + \frac{1}{2} S_{\beta\alpha}(\vec{q}) \right) - c_{\alpha} \left(S_{\beta\beta}(\vec{q}) + \frac{1}{2} S_{\alpha\beta}(\vec{q}) + \frac{1}{2} S_{\beta\alpha}(\vec{q}) \right). \quad (2.25c)$$

S_{NN} entspricht dem Strukturfaktor aus Abschnitt 2.1.6, wenn man die Unterschiede zwischen den beiden Atomsorten vernachlässigt.

¹¹Korrekturen für endliche Teilchenzahlen N sind möglich, machen die Formeln dann aber unhandlich.

¹²Im dynamischen Fall ersetzt man hier jeweils $S(\vec{q})$ mit $S(\vec{q}, \omega)$.

2.2 Diffusion

Die Diffusion ist ein Transportphänomen, bei dem die ungeordnete Bewegung der Atome in Gasen und Flüssigkeiten und in geringerem Maß auch in Festkörpern zu einem Teilchentransport führt. Phänomenologisch wird sie durch die Fickschen Gesetze beschrieben, die im folgenden vorgestellt werden.

2.2.1 Diffusionsgleichung

Wenn die Teilchenzahldichte $n(\vec{r}, t)$ räumlich variiert, werden im zeitlichen Mittel mehr Atome aus Gebieten mit hoher Dichte heraus- als hineinströmen. Dies wird durch die Teilchenstromdichte $\vec{j}$ beschrieben. $\vec{j}$ ist ein Vektor, dessen Betrag die Anzahl der Atome darstellt, die pro Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit treten. $\vec{j}$ ist umgekehrt proportional zur Differenz der Teilchendichte auf unterschiedlichen Seiten der Grenzfläche. In realen Systemen ohne innere Grenzflächen kommen nur kontinuierliche Dichteveränderungen vor. Hier ist $\vec{j}$ an jeder Stelle proportional zur räumlichen Ableitung der Dichte:¹³

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -D \vec{\nabla} n(\vec{r}, t). \quad (2.26)$$

Dies ist das *1. Ficksche Gesetz*. Die Proportionalitätskonstante D mit der Dimension Fläche pro Zeit heißt *Diffusionskonstante*. Wie Messungen der Druckabhängigkeit der Diffusionskonstanten zeigen,[33] kann D im allgemeinen Fall eine Funktion von n sein. Im Folgenden gehen wir von einem System ohne große innere Dichteschwankungen aus und nehmen daher der Einfachheit halber D als räumlich und zeitlich konstant an.

Wenn aus einem Volumen mehr Teilchen heraus- als hineinströmen, nimmt die Teilchenzahldichte dort ab. Dies wird durch die *Kontinuitätsgleichung* beschrieben:

$$\dot{n}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0. \quad (2.27)$$

Aus den Gleichungen (2.26) und (2.27) erhält man das *2. Ficksche Gesetz*, das auch *Diffusionsgleichung* genannt wird:

$$\dot{n}(\vec{r}, t) = D \Delta n(\vec{r}, t). \quad (2.28)$$

Bei mehrkomponentigen Systemen ist es üblich, für jede Komponente i statt der Teilchenzahl n_i die Konzentration c_i zu verwenden. Da Gleichung (2.28) linear in der Teilchenzahl ist und man c_i aus n_i durch Division durch die Gesamtteilchenzahl erhält (siehe Abschnitt 2.1.7), ändert sich hierdurch die Lösung der Diffusionsgleichung nicht.

Eine spezielle Lösung der Diffusionsgleichung lautet:

$$n(\vec{r}, t) = a \cdot e^{-r^2/4Dt}. \quad (2.29)$$

¹³Im Kontinuums Grenzwert wird aus der Differenz ein Differenzial.

Diese Lösung beschreibt, wie eine Startkonzentration, die sich zum Zeitpunkt $t = 0$ deltaförmig am Ort $\vec{r} = 0$ konzentriert, sich mit der Zeit isotrop verteilt. Die Konstante a dient der Normierung; bei Normierung auf ein Teilchen gilt $a = (\pi \cdot 4Dt)^{-3/2}$. Die Teilchendichte n (bzw. die Konzentration c) beschreibt dann die Wahrscheinlichkeit, dieses Teilchen zu einer bestimmten Zeit t an einem bestimmten Ort r zu finden.¹⁴ Diese Interpretation stimmt mit der Bedeutung der Selbstkorrelation G^s (2.5) überein.

2.2.2 Bestimmung der Diffusionskonstanten

Die Diffusionskonstante lässt sich aus dem zeitlichen Verlauf der *mittleren quadratischen Auslenkung* (MSQD¹⁵) der Atome bestimmen. Das MSQD ist in Computereperimenten in einfacher Weise aus dem Quadrat der Differenz der Aufenthaltsorte der Atome zu einem Zeitpunkt t und dem Startzeitpunkt $t = 0$ bestimmbar:

$$\langle r^2 \rangle(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\vec{R}^i(t) - \vec{R}^i(0))^2. \quad (2.30)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung entspricht einer Integration des Produktes aus r^2 mit der Selbstkorrelation (2.7a). Setzt man hierbei G^s mit der Teilchendichte n gleich, was man gemäß der Überlegung in Anschluss an Gleichung (2.29) darf, so erhält man für $\langle r^2 \rangle$ das anschaulichere Ergebnis

$$\langle r^2 \rangle(t) = \int_{\mathbb{R}^3} r^2 \cdot n(\vec{r}, t) d\vec{r}. \quad (2.31)$$

In diesem Zusammenhang bedeutet $\langle \dots \rangle$ also die Mittelung eines Wertes über die Teilchendichte. Setzt man nun den Gauß-Ansatz (2.29) in Gleichung (2.31) ein, so gelangt man nach einigen Umformungen zu einer Beziehung, die auf einfache Weise die Diffusionskonstante mit dem MSQD verknüpft:

$$\langle r^2 \rangle(t) = 6Dt. \quad (2.32)$$

Diese Beziehung heißt *Einstein-Beziehung*. Sie ist dann gültig, wenn die Diffusionsgleichung (2.28) gilt. Das ist im Allgemeinen erst dann der Fall, wenn die mittlere Auslenkung der Atome groß gegen die atomaren Abstände wird, d. h. für große Zeiten. In diesem Zeitbereich wächst $\langle r^2 \rangle$ linear mit der Zeit und die Diffusionskonstante kann dort wie folgt bestimmt werden:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2 \rangle(t)}{6t}. \quad (2.33)$$

¹⁴genauer: Das Integral von Gleichung (2.29) über ein Volumen V gibt die Wahrscheinlichkeit an, das Teilchen in V zu finden.

¹⁵englisch: mean square displacement

Für kleine Zeiten wächst $\langle r^2 \rangle$ hingegen quadratisch mit der Zeit. Dies lässt sich mit Hilfe der Definition (2.30) zeigen:

$$\begin{aligned}
 \frac{d^2 \langle r^2 \rangle}{dt^2}(t) &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(2 \dot{\vec{R}}^i(t) \cdot \dot{\vec{R}}^i(t) + 2 (\vec{R}^i(t) - \vec{R}^i(0)) \cdot \ddot{\vec{R}}^i(t) \right) \\
 &\xrightarrow{t \rightarrow 0} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 2 \dot{\vec{R}}^i(0) \cdot \dot{\vec{R}}^i(0) \\
 &= 2 v_0^2.
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

Hierbei bezeichnet v_0 die durchschnittliche Teilchengeschwindigkeit, die man aus der Teilchenmasse und dem Äquipartitionsprinzip der Thermodynamik bestimmen kann. Da die zweite Ableitung eine positive Konstante ergibt, muss für kleine Zeiten $\langle r^2 \rangle \sim t^2$ gelten. In dem Zeitbereich, in dem dies der Fall ist, spricht man auch von „ballistischer Bewegung“, da man das gleiche Verhalten erhält, wenn die Teilchen sich ohne Wechselwirkung bewegen. Aus der obigen Herleitung sieht man aber, dass man aus dem t^2 -Verhalten des MSQD nicht auf eine fehlende Wechselwirkung bei kleinen Zeiten schließen darf.

Kapitel 3

Molekulardynamik

3.1 Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus

Ein System, in dem sich Teilchen gemäß den Gesetzen der klassischen Mechanik bewegen, ist *deterministisch*. Hat man die Anfangsbedingungen d. h. Orte $\vec{r}_i$ und Impulse $\vec{q}_i$ zu einem Zeitpunkt t_0 gewählt, sind die Orte und Impulse bei bekannter Wechselwirkung U für jeden späteren Zeitpunkt $t_1 > t_0$ ebenfalls festgelegt.¹ Die Bewegung wird exakt beschrieben durch die newtonsche Gleichung:

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2}(t) = - \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, t). \quad (3.1)$$

Dieses System gekoppelter Differenzialgleichungen lässt sich nur in speziellen Fällen analytisch lösen. In den meisten Fällen ist man auf numerische Lösungsverfahren angewiesen. Physikalisch sinnvoll ist die Diskretisierung der Zeit. Der einfachste Algorithmus hierfür ist:

$$1. \text{ Schritt:} \quad \vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \dot{\vec{r}}_i(t) \cdot \Delta t \quad (3.2a)$$

$$2. \text{ Schritt:} \quad \dot{\vec{r}}_i(t + \Delta t) = \dot{\vec{r}}_i(t) + \ddot{\vec{r}}_i(t) \cdot \Delta t \quad (3.2b)$$

$$3. \text{ Schritt:} \quad \ddot{\vec{r}}_i(t + \Delta t) = - \frac{1}{m_i} \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i}(t + \Delta t) \quad (3.2c)$$

Da man die Taylor-Entwicklung für Orte und Geschwindigkeiten jeweils nach dem ersten Glied abgebrochen hat, gilt für die jeweiligen Fehler $\mathcal{O}(\frac{1}{2}(\Delta t)^2)$. Der Fehler der Beschleunigungen hängt von der Art des Potenzials ab. Wenn U nicht explizit von der Zeit abhängt², ist der Fehler der Beschleunigungen von gleicher Ordnung wie der Fehler der Orte und Geschwindigkeiten. Wenn U explizit von

¹Da die klassische Mechanik invariant gegenüber der Zeitumkehr ist, gilt die Aussage ebenfalls für jeden früheren Zeitpunkt $t_1 < t_0$.

² U hängt dann nur von den Orten $\vec{r}_i$ und gegebenenfalls von den Impulsen $\vec{q}_i$ ab. Im schlimmsten Fall ist $\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i}$ proportional zu $\vec{r}_i$ oder $\vec{q}_i$. Dann ist der Fehler der Beschleunigungen proportional zum Fehler der Orte oder Geschwindigkeiten.

der Zeit abhängt, sind die Fehler der Beschleunigungen im Allgemeinen von der Ordnung Δt .

Eine nahe liegende Verbesserung des Algorithmus (3.2) wäre es, dort im ersten Schritt bei der Berechnung der Orte die Beschleunigungen zu berücksichtigen, d. h. Gleichung (3.2a) bis zur 2. Ordnung zu entwickeln. Dieses kann man besonders geschickt machen, wenn man die Berechnung der Geschwindigkeit in zwei Teilschritte aufteilt. Hierdurch erhält man ein Rechenverfahren, das mit dem gleichen Mehraufwand nicht nur die Genauigkeit der Orts-, sondern auch die der Geschwindigkeitsberechnung um eine Größenordnung erhöht.

Dieser Algorithmus ist nur dann sinnvoll, wenn das Potenzial nicht von den Impulsen abhängt, weil bei der Berechnung der Beschleunigungen Orte und Impulse nicht für den selben Zeitpunkt bekannt sind.

$$\text{Predictor:} \quad \dot{\vec{r}}_i(t + \tfrac{1}{2}\Delta t) = \dot{\vec{r}}_i(t) + \ddot{\vec{r}}_i(t) \cdot \tfrac{1}{2}\Delta t \quad (3.3a)$$

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \dot{\vec{r}}_i(t + \tfrac{1}{2}\Delta t) \cdot \Delta t \quad (3.3b)$$

$$\text{Beschleunigung:} \quad \ddot{\vec{r}}_i(t + \Delta t) = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i}(t + \Delta t) \quad (3.3c)$$

$$\text{Corrector:} \quad \dot{\vec{r}}_i(t + \Delta t) = \dot{\vec{r}}_i(t + \tfrac{1}{2}\Delta t) + \ddot{\vec{r}}_i(t + \Delta t) \cdot \tfrac{1}{2}\Delta t \quad (3.3d)$$

Für die Fehler der Orte gilt hierbei $\mathcal{O}(\frac{1}{6}(\Delta t)^3)$. Wenn U nicht explizit von der Zeit abhängt, sind die Fehler der Beschleunigungen wieder von gleicher Ordnung wie die der Orte und für die Fehler der Geschwindigkeiten gilt $\mathcal{O}(\frac{1}{12}(\Delta t)^3)$. Für explizit zeitabhängige Wechselwirkungen wären die Fehler der Beschleunigungen von der Ordnung Δt und die der Geschwindigkeiten von der Ordnung $(\Delta t)^2$. Die höhere Genauigkeit ist nicht der einzige Vorteil von (3.3) gegenüber (3.2). Darüber hinaus ist der zweite Algorithmus auch invariant gegenüber der Umkehr der Zeitrichtung. Dieser Algorithmus heißt *Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus*. [34]

Bei dieser Art von Simulation bleibt die Teilchenzahl N , das Volumen V und die Gesamtenergie (bis auf numerische Fehler) E konstant. Oft gibt man zur Charakterisierung des simulierten Ensembles die Konstanten der Simulation in runden Klammern an; das von diesem Algorithmus beschriebene *mikrokanonische Ensemble* wird auch als (N, V, E) -Ensemble bezeichnet.

3.2 Randbedingungen und Freiheitsgrade

Molekulardynamiksimulationen können für die Simulation von Oberflächen- und von Volumeneigenschaften eingesetzt werden. In unserem Fall waren die Eigenschaften eines unendlich ausgedehnten Systems von Interesse. Bei den von uns für die Simulation benutzten Systemgrößen von 1000 Atomen wären die meisten Atome nahe zu einer Oberfläche und Oberflächeneffekte würden die Ergebnisse stark beeinflussen. Die übliche Lösung hierfür ist die Einführung periodischer Randbedingungen. Der gesamte Raum wird durch eine periodische Anordnung

von äquivalenten Simulationszellen approximiert.³ Technisch wird das dadurch erreicht, dass man bei der Berechnung der potenziellen Energie bzw. der Beschleunigung auch Atome wechselwirken lässt, die sich an gegenüberliegenden Seiten der Simulationszelle befinden. Da aber trotzdem jedes Atompaar nur einmal bei der Berechnung der Paarwechselwirkung berücksichtigt werden darf, muss gewährleistet sein, dass jede Dimension der Zelle mindestens doppelt so groß wie der Abschneideradius der Paarwechselwirkung ist. Gleichzeitig muss die Zelle mindestens viermal so groß sein wie der Radius der Dreikörperwechselwirkung.

Periodische Randbedingungen bewirken, dass der Drehimpuls der Zelle *keine* Erhaltungsgröße ist. Hinzu kommt noch, dass Atome, die sich über die Ränder der Simulationszelle hinausbewegen, am gegenüberliegenden Rand wieder auftauchen. Dieser Prozess kann den Drehimpuls sogar stochastisch ändern. Der lineare Impuls bleibt davon aber unberührt.

Um die Temperatur des Systems aus den Geschwindigkeitsquadraten der Teilchen bestimmen zu können, führt man als Nebenbedingung die Forderung ein, dass der Gesamtimpuls des Systems verschwindet. Diese Bedingung reduziert die Zahl der Freiheitsgrade. In einem dreidimensionalen System von N Teilchen hat man also nur $3N - 3$ Freiheitsgrade.[13]

3.3 Isobares Ensemble

In den meisten Experimenten werden Festkörper und Flüssigkeiten nicht bei festgehaltenem Volumen, sondern bei festem Druck untersucht. Wenn man z. B. die Glasübergangstemperatur über eine Änderung der thermischen Ausdehnung definiert (Kapitel 1.1.3), ist es erforderlich, ein Verfahren zu benutzen, bei dem sich das Volumen der Simulationszelle selbstständig auf den zur jeweiligen Temperatur gehörenden Gleichgewichtswert einstellt.

Die ersten Simulationen bei konstantem Druck wurden von ANDERSEN durchgeführt.[35] Hierfür behandelte er das Volumen als zusätzliche dynamische Variable mit eigenen Bewegungsgleichungen, die adiabatische Volumenfluktuationen beschreiben.[36] Dieses Verfahren wurde – mit leicht geänderten Bewegungsgleichungen – kurz darauf von PARRINELLO und RAHMAN auf eine theoretische Grundlage gestellt.[37, 38]

Da man bei der Simulation eines Ensembles mit konstantem Druck das Volumen der periodischen Zelle nicht konstant halten darf, werden die Atompositionen innerhalb des Simulationsvolumens am besten relativ zu diesem angegeben. Die periodische Zelle wird von drei Vektoren $\vec{h}_1, \vec{h}_2, \vec{h}_3$ aufgespannt, die jeweils die Richtung und Länge einer Kante der Zelle angeben. Die Komponenten dieser drei Vektoren werden spaltenweise zu einer 3×3 -Matrix $\mathbf{H}$ zusammengefasst, die die Form des Simulationsvolumens vollständig beschreibt.

³De facto simuliert man einen Kristall mit sehr großer Basis.

Wenn $\vec{s}_i$ die Koordinaten der Atome innerhalb der Simulationszelle bezüglich der Basis $\{\vec{h}_1, \vec{h}_2, \vec{h}_3\}$ angibt, ist $\mathbf{H}$ die Transformationsmatrix, die den Zusammenhang zwischen den Relativkoordinaten $\vec{s}_i$ und den Absolutkoordinaten $\vec{r}_i$ beschreibt:

$$\vec{r}_i = \mathbf{H} \vec{s}_i. \quad (3.4)$$

Als zusätzliche Schreibweise führt man üblicherweise den metrischen Tensor $\mathbf{G} = \mathbf{H}^\top \mathbf{H}$ ein, der den Zusammenhang zwischen den Relativkoordinaten und dem Entfernungskadrat gemäß $r^2 = \vec{s}_i^\top \mathbf{G} \vec{s}_i$ beschreibt.

Bei der Bestimmung der Temperatur mit Hilfe des Äquipartitionsprinzips muss man berücksichtigen, dass man mit dem fluktuierenden Volumen zusätzliche Freiheitsgrade einführt, denen man eine „Masse“ W zuordnet, die man im Prinzip frei wählen kann. Zusätzlich zu den Freiheitsgraden des mikrokanonischen Systems (siehe Kapitel 3.2) hat man mit den Komponenten der Matrix $\mathbf{H}$ noch neun zusätzliche Freiheitsgrade.

Zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung eines solchen Systems schlagen PARRINELLO und RAHMAN folgende Lagrange-Funktion vor

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\vec{s}}_i^\top \mathbf{G} \dot{\vec{s}}_i - U(\mathbf{H} \vec{s}_1, \dots, \mathbf{H} \vec{s}_N) + \frac{1}{2} W \text{spur}(\dot{\mathbf{H}}^\top \dot{\mathbf{H}}) - p \det(\mathbf{H}), \quad (3.5)$$

wobei p der äußere Druck und $\det(\mathbf{H})$ das Volumen V der Einheitszelle ist.

Die zugehörige Hamiltonfunktion lautet

$$\mathcal{H} = E + pV, \quad (3.6)$$

wobei die Energie E gegeben ist durch die Summe aus potenzieller Energie U der Teilchen und den kinetischen Energien *aller* Freiheitsgrade:

$$E = U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\vec{s}}_i^\top \mathbf{G} \dot{\vec{s}}_i + \frac{1}{2} W \text{spur}(\dot{\mathbf{H}}^\top \dot{\mathbf{H}}). \quad (3.7)$$

Die Summe aus der Energie E (im Sinn von Gleichung (3.7)) und pV , das heißt die Enthalpie H , ist eine Konstante der Bewegung. Durch die Lagrange-Funktion (3.5) wird also ein (p, H, N) -Ensemble beschrieben.

Durch Lösen der Euler-Lagrange-Gleichungen zu (3.5) erhält man die Bewegungsgleichungen für dieses Ensemble:

$$\ddot{\vec{s}}_i = -\frac{1}{m_i} \mathbf{H}^{-1} \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) - \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{G}} \dot{\vec{s}}_i, \quad (3.8a)$$

$$\ddot{\mathbf{H}} = \frac{1}{W} (\boldsymbol{\pi} - p) \boldsymbol{\sigma}. \quad (3.8b)$$

$\boldsymbol{\sigma}$ ist hierbei eine Abkürzung für $V(\mathbf{H}^\top)^{-1}$ und $\boldsymbol{\pi}$ ist gemäß folgender Gleichung durch das Dyadenprodukt der Geschwindigkeit und das Virial definiert:

$$V \boldsymbol{\pi} = \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{H} \dot{\vec{s}}_i \cdot \dot{\vec{s}}_i^\top \mathbf{H}^\top - \sum_{i=1}^N \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} \cdot \dot{\vec{s}}_i^\top \mathbf{H}^\top. \quad (3.9)$$

Die Formeln lassen sich weiter verallgemeinern, wenn man auch nicht-hydrostatische Drücke und Scherspannungen zulässt, siehe hierzu [38]. Besonders einfach werden sie jedoch, wenn man nur Stauchungen bzw. Streckungen entlang der Koordinatenachsen zulässt und Scherungen verbietet.[39] In diesem Fall sind $\mathbf{H}$ und $\mathbf{G}$ diagonal und es gibt nur drei zusätzliche Freiheitsgrade. Für kubische Einheitszellen kann man sogar fordern, dass die Diagonalelemente alle gleich sind, dann hat man nur einen zusätzlichen Freiheitsgrad.⁴

Da diagonale Matrizen miteinander vertauschen, kann man in diesem Fall Gleichung (3.8a) vereinfachen zu

$$\mathbf{H} \ddot{\vec{s}}_i = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} - 2\mathbf{H} \dot{\vec{H}} \dot{\vec{r}}_i. \quad (3.10)$$

Durch zweimaliges Differenzieren von (3.4) erhält man weiterhin

$$\ddot{\vec{r}}_i = \mathbf{H} \ddot{\vec{s}}_i + 2\dot{\vec{H}} \dot{\vec{s}}_i + \ddot{\vec{H}} \vec{s}_i. \quad (3.11)$$

Durch Zusammenfassen dieser beiden Gleichungen erhält man einen einfachen Ausdruck für die Beschleunigung der Atome:

$$\ddot{\vec{r}}_i = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} + \ddot{\vec{H}} \vec{s}_i. \quad (3.12)$$

Mit Hilfe der Gleichung (3.12) lässt sich der Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus (3.3) einfach auf ein isobares Ensemble erweitern. Hierzu muss man $\ddot{\vec{r}}_i$ mit $\ddot{\vec{r}}_i + \ddot{\vec{H}} \vec{s}_i$ substituieren und zusätzlich die Berechnung von $\mathbf{H}$ ausführen. Hierbei ist Gleichung (3.9) Komponentenweise zu verstehen, wobei nur die Diagonalelemente berechnet werden brauchen. Wenn man nur einen Freiheitsgrad für das Volumen zulässt, muss man in Gleichung (3.9) über die Diagonalelemente mitteln.

Predictor:

$$\dot{\vec{r}}_i(t + \tfrac{1}{2}\Delta t) = \dot{\vec{r}}_i(t) + (\ddot{\vec{r}}_i(t) + \ddot{\vec{H}}(t)\mathbf{H}^{-1}(t)\vec{r}_i(t)) \cdot \tfrac{1}{2}\Delta t \quad (3.13a)$$

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \dot{\vec{r}}_i(t + \tfrac{1}{2}\Delta t) \cdot \Delta t \quad (3.13b)$$

$$\dot{\vec{H}}(t + \tfrac{1}{2}\Delta t) = \dot{\vec{H}}(t) + \ddot{\vec{H}}(t) \cdot \tfrac{1}{2}\Delta t \quad (3.13c)$$

$$\mathbf{H}(t + \Delta t) = \mathbf{H}(t) + \dot{\mathbf{H}}(t + \tfrac{1}{2}\Delta t) \cdot \Delta t \quad (3.13d)$$

Beschleunigung:

$$\ddot{\vec{r}}_i(t + \Delta t) = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i}(t + \Delta t) \quad (3.13e)$$

$$\ddot{\vec{H}}(t + \Delta t) = \frac{1}{W}(\pi - p) \cdot \boldsymbol{\sigma}(t + \Delta t) \quad (3.13f)$$

⁴Das in dieser Arbeit verwendete Programm `moldyn2` gestattet es, die Stärke des Drucks entlang jeder der drei Kanten der periodischen Zelle unabhängig zu wählen. Diese Möglichkeit wurde jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht benutzt.

Corrector:

$$\begin{aligned} \dot{\vec{r}}_i(t + \Delta t) = \dot{\vec{r}}_i(t + \tfrac{1}{2}\Delta t) + \\ (\ddot{\vec{r}}_i(t + \Delta t) + \ddot{\mathbf{H}}(t + \Delta t)\mathbf{H}^{-1}(t + \Delta t)\vec{r}_i(t + \Delta t)) \cdot \tfrac{1}{2}\Delta t \end{aligned} \quad (3.13g)$$

$$\dot{\mathbf{H}}(t + \Delta t) = \dot{\mathbf{H}}(t + \tfrac{1}{2}\Delta t) + \ddot{\mathbf{H}}(t + \Delta t) \cdot \tfrac{1}{2}\Delta t \quad (3.13h)$$

Bei diesem Algorithmus tritt das bereits auf Seite 33 erwähnte Problem auf, dass man beim Beschleunigungs-Schritt für π in Gleichung (3.13f) die Koordinaten *und* die Geschwindigkeiten der Atome benutzt, diese aber für unterschiedliche Zeiten bekannt sind. Dies führt dazu, dass der Algorithmus nicht mehr zeitumkehrinvariant ist, was aber keine allzu starke Einschränkung ist.

Der hier vorgestellte Algorithmus enthält als freien Parameter die „Masse“ W der Einheitszelle. W bestimmt die Zeitkonstante für die Relaxation von Volumenfluktuationen. Der Mittelwert des Volumens ist unabhängig von der konkreten Wahl von W , sodass man diese von der konkreten Versuchsführung (Länge des Experiments, Größe des Systems) abhängig machen darf. PARRINELLO und RAHMAN schlagen vor, W so zu wählen, dass die Relaxationszeit in der gleichen Größenordnung liegt wie die Zeit, die eine Schallwelle braucht, um die Simulationszelle zu durchqueren.[38] In [40] wird $m\sqrt{N}$ als Wahl für W vorgeschlagen.

3.4 Isothermes Ensemble

Bei Molekulardynamik-Simulationen sind unterschiedliche Vorgehensweisen verbreitet um die Temperatur konstant zu halten. Die einfachste Methode ist es, in gewissen Zeitabständen die Geschwindigkeiten der Atome so zu skalieren, dass die Summe der kinetischen Energien genau $k_B T$ entspricht.[41] Diese Methode bezeichnet man als *Ad-hoc-Geschwindigkeitsskalierung*. Manchmal werden auch in gewissen Zeitabständen die Geschwindigkeiten der Atome gemäß einer Boltzmann-Verteilung neu verteilt, ohne die vorherigen Bewegungsrichtungen zu berücksichtigen.[35] Dies nennt man *stochastisches Wärmebad*. Bei der Simulation muss man bedenken, dass die Dynamik des Systems in gewissen Bereichen stark von Details der Art der Simulation abhängen kann. Für verschiedene Verfahren zum Konstanthalten der Temperatur wurde dies in [42] untersucht.

Das Bestreben in dieser Arbeit war es, eine Methode zu benutzen, die auf einer sicheren theoretischen Basis begründet ist und dadurch möglichst exakt die Dynamik des kanonischen Ensembles simuliert. Daher wurde die zuvor verwendete Ad-hoc-Geschwindigkeitsskalierung verworfen und der so genannte *Nosé-Thermostat* implementiert.

Ähnlich wie bei der Simulation konstanter Drücke und Enthalpien Fluktuationen des Volumens um einen Gleichgewichtswert zugelassen wurden, ist es möglich, Fluktuationen der Länge des Zeitschritts der Molekulardynamik zuzulassen. Dadurch wird indirekt auf die Teilchengeschwindigkeiten Einfluss genommen und so

eine um einen Mittelwert schwankende Temperatur simuliert.[43, 44] Diese indirekte Beeinflussung der Geschwindigkeit ist ein wesentlich „sanfteres“ Verfahren als die Skalierung der Geschwindigkeiten. Hierzu hat NOSÉ folgende Hamiltonfunktion für 3-dimensionale Systeme veröffentlicht:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i s^2} + U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) + \frac{p_s^2}{2Q} + 3Nk_B T \ln(s). \quad (3.14)$$

Hierbei ist s die Variable der Zeitskala mit dem zugehörigen „Impuls“ p_s und der „Masse“ Q . Es kann gezeigt werden, dass die Hamiltonfunktion (3.14) dieselben Mittelwerte für thermodynamische Variablen liefert wie die Hamiltonfunktion des kanonischen Ensembles.[43] Deshalb wird auch das Ensemble des Nosé-Thermostaten als (T, V, N) -Ensemble bezeichnet.

Dieses Verfahren wurde von HOOVER so umformuliert, dass man für die Computer-Simulation weiterhin einen festen Zeitschritt nutzen kann.[45, 46] Hierzu verwendet man folgende Bewegungsgleichungen:

$$\dot{\vec{r}}_i = \vec{p}_i / m_i, \quad (3.15a)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i} - \zeta \vec{p}_i, \quad (3.15b)$$

$$\dot{\zeta} = \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^N (\vec{p}_i / m_i - 3k_B T). \quad (3.15c)$$

Der Parameter ζ sorgt dafür, dass bei einer Abweichung der kinetischen Energie von dem zur Temperatur gehörenden Mittelwert die Impulse so korrigiert werden, dass dieser Abweichung entgegengewirkt wird. Eine Temperatur-Regulierung nach diesem Verfahren wird gelegentlich auch als *Hoover-Nosé-Thermostat* bezeichnet.

Mit diesen Bewegungsgleichungen ist es nun möglich, den Algorithmus (3.13) noch einmal zu erweitern, sodass die Simulation eines Ensembles mit konstantem Druck und konstanter Temperatur, d. h. eines (T, p, N) -Ensembles möglich wird. Dazu wurden die Bewegungsgleichungen (3.15) von mir ebenfalls in einen Predictor- und einen Corrector-Schritt aufgeteilt, welche dann in den Geschwindigkeits-Verlet-Algorithmus eingefügt wurden. Der endgültige Algorithmus lautet wie folgt:⁵

⁵In der Arbeit von Nosé wird ebenfalls ein Ansatz für einen Algorithmus zur Simulation eines (T, p, N) -Ensembles beschrieben.[43] Dieser Ansatz mag zwar vom theoretischen Standpunkt aus der elegantere sein, da er aber auf einem variablen Zeitschritt beruht, ist der in dieser Arbeit entwickelte Algorithmus für die praktische Rechnung wesentlich besser geeignet.

Predictor:

$$\dot{\vec{r}}_i(t + \tfrac{1}{2}\Delta t) = \dot{\vec{r}}_i(t) + (\ddot{\vec{r}}_i(t) + \ddot{\mathbf{H}}(t)\mathbf{H}^{-1}(t)\vec{r}_i(t) - \zeta(t)\dot{\vec{r}}_i(t)) \cdot \tfrac{1}{2}\Delta t \quad (3.16a)$$

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \dot{\vec{r}}_i(t + \tfrac{1}{2}\Delta t) \cdot \Delta t \quad (3.16b)$$

$$\dot{\mathbf{H}}(t + \tfrac{1}{2}\Delta t) = \dot{\mathbf{H}}(t) + \ddot{\mathbf{H}}(t) \cdot \tfrac{1}{2}\Delta t \quad (3.16c)$$

$$\mathbf{H}(t + \Delta t) = \mathbf{H}(t) + \dot{\mathbf{H}}(t + \tfrac{1}{2}\Delta t) \cdot \Delta t \quad (3.16d)$$

$$\dot{\zeta}(t + \tfrac{1}{2}\Delta t) = \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^N (m_i \dot{\vec{r}}_i^2(t + \tfrac{1}{2}\Delta t) - 3k_B T) \quad (3.16e)$$

$$\zeta(t + \Delta t) = \zeta(t) + \dot{\zeta}(t + \tfrac{1}{2}\Delta t) \cdot \Delta t \quad (3.16f)$$

Beschleunigung:

$$\ddot{\vec{r}}_i(t + \Delta t) = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial U}{\partial \vec{r}_i}(t + \Delta t) \quad (3.16g)$$

$$\ddot{\mathbf{H}}(t + \Delta t) = \frac{1}{W} (\boldsymbol{\pi} - p) \cdot \boldsymbol{\sigma}(t + \Delta t) \quad (3.16h)$$

Corrector:

$$\dot{\vec{r}}_i(t + \Delta t) = \left(\dot{\vec{r}}_i(t + \tfrac{1}{2}\Delta t) + \right. \quad (3.16i)$$

$$\left. (\ddot{\vec{r}}_i(t + \Delta t) + \ddot{\mathbf{H}}(t + \Delta t)\mathbf{H}^{-1}(t + \Delta t)\vec{r}_i(t + \Delta t)) \cdot \tfrac{1}{2}\Delta t \right) /$$

$$\left(1 + \zeta(t + \Delta t) \cdot \tfrac{1}{2}\Delta t \right)$$

$$\dot{\mathbf{H}}(t + \Delta t) = \dot{\mathbf{H}}(t + \tfrac{1}{2}\Delta t) + \ddot{\mathbf{H}}(t + \Delta t) \cdot \tfrac{1}{2}\Delta t \quad (3.16j)$$

Das Hinzufügen des Nosé-Thermostaten beeinträchtigt die Zeitumkehrinvarianz nicht. Wie schon in Abschnitt 3.3 bleibt allerdings das Problem mit Gleichung (3.16h) bestehen.

Wie schon bei der Volumenschwingung, bleibt auch hier eine Wahlfreiheit bezüglich des Parameters Q , der die Zeitskala der Temperaturschwingung festlegt. In [44] wird vorgeschlagen, dass diese der Zeit entsprechen sollte, die eine Schallwelle benötigt um eine Nächste-Nachbar-Entfernung zwischen Atomen zurückzulegen.

3.5 Parallelisierung

3.5.1 Einführung

Ziel der Parallelisierung einer Aufgabe ist es, die Arbeit möglichst gleichmäßig auf eine Anzahl von Prozessoren zu verteilen. Die meisten der heute verwendeten Parallelrechner sind Rechner mit *verteilttem Speicher*, d.h. jeder Prozessor

hat direkten Zugriff nur auf seine lokalen Daten. Zwischenergebnisse, die von anderen Prozessoren berechnet wurden, sind nicht direkt zugänglich und müssen, wenn sie für die weitere Rechnung gebraucht werden, explizit ausgetauscht werden. Durch die hierfür notwendige Kommunikation entsteht ein gewisser Mehraufwand gegenüber einer Ein-Prozessor-Lösung. Hierbei sind zwei Beiträge zu berücksichtigen. Als erstes gibt es die Zeit t_{komm} , die ein Prozessor mit der eigentlichen Kommunikation beschäftigt ist. Der zweite Beitrag rührt daher, dass die unterschiedlichen Prozessoren ihre Teilaufgaben niemals exakt gleichzeitig abgearbeitet haben. Durchschnittlich muss ein Prozessor eine Zeit t_{idle} warten, bevor der letzte Prozessor seine Teilaufgabe abgearbeitet hat und Zwischenergebnisse ausgetauscht werden können. t_{komm} ist oft durch die Hardware des Parallelrechners vorgegeben. Das Ziel sollte es sein, einen Algorithmus zu verwenden, der möglichst wenig Kommunikation benötigt.⁶ t_{idle} kann man dadurch begrenzen, dass man die Arbeit möglichst gleichmäßig aufteilt.

In der Regel lässt es sich nicht vermeiden, dass gewisse Teile des Problems nicht parallelisiert werden können und somit von allen verwendeten Prozessoren durchgeführt werden müssen. Diesen Teil der Rechenzeit wird als $t_{\text{sequenziell}}$ bezeichnet, der Teil der Rechenzeit bei dem die Prozessoren parallel arbeiten als t_{parallel} . Für die Gesamtausführzeit gilt nun:

$$t = t_{\text{parallel}} + t_{\text{sequenziell}} + t_{\text{komm}} + t_{\text{idle}}. \quad (3.17)$$

An dieser Gleichung lässt sich ein wichtiger Zusammenhang erkennen. Wenn ein Bruchteil $1/s$ des Programms sequenziell ausgeführt wird, so ist, auch bei verschwindender Kommunikation, durch die Benutzung mehrerer Prozessoren ($t_{\text{parallel}} \rightarrow 0$) höchstens eine Beschleunigung um einen Faktor s gegenüber einem einzigen Prozessor erreichbar. Dies wird als *amdahlsches Gesetz* bezeichnet.[47]

Eine Maßeinheit, mit der man die Güte einer Parallelisierung kennzeichnet, ist die *Effizienz*. Die Effizienz E ist definiert als das Verhältnis der Rechenzeit t zu einem Problem bei Benutzung eines Prozessors zur Rechenzeit bei Benutzung mehrerer Prozessoren multipliziert mit der Anzahl P der Prozessoren:

$$E = \frac{t(1)}{P \cdot t(P)}. \quad (3.18)$$

Bei der Abwägung der Kosten einer Rechnung gegen die Ausführzeit wird üblicherweise eine Effizienz von 80 % als guter Kompromiss angesehen.

3.5.2 Methoden

Für die Parallelisierung von Molekulardynamik-Programmen sind drei verschiedene Ansätze verbreitet.[48, 49, 50] Für die folgenden Betrachtungen bezeichnet N die Teilchenzahl und P die Anzahl der verwendeten Prozessoren.

⁶Bei der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Cray T3E-1200 ist die Kommunikation zwischen verschiedenen Prozessoren vergleichsweise schnell.

Die einfachste Vorgehensweise ist es, jedem Prozessor einen Teil N/P der Teilchen fest zuzuordnen und jeden Prozessor die Beschleunigungen, Geschwindigkeiten und Positionen nur seiner Teilchen berechnen zu lassen. Damit jeder Prozessor ständig alle Teilchenpositionen und -geschwindigkeiten zur Verfügung hat (*Replicated Data Methode*), um Kräfte (aus den Positionen) und die Temperatur bzw. den Nosé-Parameter ζ (aus den Geschwindigkeiten) berechnen zu können, müssen diese einmal pro Zeitschritt Δt zwischen den Prozessoren ausgetauscht werden.⁷ Diese Aufteilung der Arbeit heißt *Teilchen-Dekomposition*. Bei dieser Art der Parallelisierung skaliert die Rechenzeit mit N/P , während der Austausch aller Teilchenpositionen zwischen allen Prozessoren im besten Fall mit $N/\log(P)$ skaliert.[50]. Damit die Arbeit gleichmäßig verteilt wird, sollte die Anzahl der Atome für alle Prozessoren gleich sein (N/P ganzzahlig) sein. Es sollten auch keine großen Dichteschwankungen in der Simulationszelle vorliegen (nanostrukturierte Festkörper oder Makromoleküle), damit die Anzahl der Nachbaratome bei der Kraftberechnung ungefähr gleich ist.

Eine weitere oft genutzte Parallelisierungsmethode ist die *Orts-Dekomposition*. Hierbei werden von jedem Prozessor nur Atome berücksichtigt, die sich während des aktuellen Zeitschritts in einem bestimmten Raumbereich befinden. Die Raumbereiche sind so zu wählen, dass jedem Prozessor vergleichbar viele Atome dynamisch zugeordnet werden.⁸ Der Vorteil gegenüber der Teilchen-Dekomposition liegt darin, dass für kurzreichweitige Wechselwirkungen nicht *jeder* Prozessor die Atompositionen mit *allen* anderen Prozessoren austauschen muss („All-to-All-Kommunikation“), sondern Daten nur zwischen Prozessoren ausgetauscht werden müssen, denen *benachbarte* Raumbereiche zugeordnet sind („Point-to-Point-Kommunikation“). Die Zeit für diese Kommunikation skaliert ungefähr mit dem Verhältnis von Volumen zu Oberfläche eines Raumbereichs, d. h. mit $(N/P)^{(d-1)/d}$, wobei d die Anzahl der Raumdimensionen der Simulation ist.[50]

Eine verhältnismäßig neue Methode der Parallelisierung ist die *Kraft-Dekomposition*. Diese Methode beruht darauf, dass die Kraft-Matrix $\mathbf{F}$, deren Komponenten F_{ij} die Kraft von Teilchen j auf Teilchen i beschreiben, für kurzreichweitige Kräfte eine dünn besetzte, symmetrische Matrix ist.⁹ Auf diese Matrix kann man Algorithmen der parallelisierten linearen Algebra anwenden, bei denen jedem Prozessor ein Block dieser Matrix zugeordnet wird. Die Kommunikationszeit dieser Algorithmen skaliert mit $N\sqrt{P}$. [50] Ein Nachteil ist, dass die Matrix $\mathbf{F}$ nur für Paarwechselwirkungen definiert ist. Für Drei-Körper-Wechselwirkungen (Biegekräfte) oder Vier-Körper-Wechselwirkungen (Torsionskräfte) ist diese Methode nicht anwendbar.

⁷Für die Temperatur reicht es aus, jeden Prozessor *parallel* die Impulsquadrate seiner Teilchen berechnen zu lassen und nur deren Summen auszutauschen und diese *sequenziell* zu addieren.

⁸Bei homogener Teilchendichte sind die Raumbereiche gleich groß.

⁹Die Symmetrie beruht auf dem dritten newtonschen Axiom „Actio gleich Reactio“.

Ein Vergleich des Skalenverhaltens zeigt, dass für große Systeme die Orts-Dekomposition mit dem Skalenverhalten von $(N/P)^{2/3}$ (in drei Dimensionen) den geringsten Kommunikationsaufwand haben sollte. Bei dieser Parallelisierungsmethode kann es aber passieren, dass nicht in jedem Ortsbereich gleich viele Atome sind, sodass die Arbeit oft nicht gleichmäßig verteilt ist. Es zeigt sich, dass in der Praxis für Teilchenzahlen von $N \lesssim 10\,000$ die Kraft-Dekomposition der Orts-Dekomposition überlegen ist. Für Teilchenzahlen von $N \approx 100\,000$ ist sie dieser immer noch ebenbürtig.[48]

3.5.3 Ergebnisse

Das in dieser Arbeit verwendete Molekulardynamikprogramm `moldyn2` wurde größtenteils für die Simulation von Atomen verwendet, deren Bewegung (auch) durch Dreikörperwechselwirkungen bestimmt wird (vergleiche Kapitel 3.6). Aus diesem Grund ist eine Parallelisierung nach der Kraft-Dekomposition-Methode nicht möglich. Es wurden größtenteils Systeme von 1000 Teilchen simuliert; bei dieser Teilchenzahl kommen die Vorteile der Orts-Dekomposition noch nicht zum tragen. Da auf der verwendeten Plattform (Cray T3E-1200) auch eine relativ schnelle All-to-All-Kommunikation möglich ist, bot sich die Teilchen-Dekomposition an.

Das simulierte System besteht aus zwei Komponenten (Kupfer und Zirkonium). Die Aufteilung der Atome an die Prozessoren wird so geregelt, dass jeder Prozessor möglichst gleich viele Kupfer- und gleich viele Zirkonium-Atome zugewiesen bekommt. Wenn dies nicht möglich ist (weil beispielsweise N_{Cu} und N_{Zr} teilerfremd sind), beträgt der Unterschied zwischen dem Prozessor mit der höchsten und dem mit der niedrigsten Atomzahl zu einer Komponente höchstens ein Kupfer- bzw. Zirkonium-Atom. Zusätzlich werden die Atome so verteilt, dass die Gesamtzahl $N_{\text{Cu}} + N_{\text{Zr}}$ für alle Prozessoren möglichst gleich ist. Auch hier beträgt die größtmögliche Abweichung ein Atom.¹⁰ Durch dieses Verfahren wird eine sehr ausgewogene Arbeitsverteilung zwischen den Prozessoren erreicht. Hiermit können Leerlaufzeiten t_{idle} einzelner Prozessoren vermieden werden, was für die Gesamtausführzeit von großer Bedeutung ist (vergleiche Gleichung (3.17)).

Im Fall des Cu-Zr-Systems ist der aufwendigste Teil des Molekulardynamik-Algorithmus (3.16) die Berechnung der Kräfte. Dieser Teil lässt sich glücklicherweise vollständig parallelisieren. In unserem Fall braucht ein Cray-Rechner für ein System mit 333 Kupfer- und 667 Zirkonium-Atomen bei Verwendung eines Prozessors für einen Zeitschritt ca. 0,8 s. Die Kommunikationszeiten sind um Größenordnungen kleiner und fallen bei der Verwendung weniger Prozessoren nicht ins

¹⁰Die Gleichverteilung der Gesamtzahl der Atome allein garantiert noch keine ausgewogene Arbeitsverteilung, da die Zirkonium-Atome aufgrund ihrer winkelabhängigen Wechselwirkung wesentlich aufwendiger zu simulieren sind als die Kupfer-Atome mit ihrer reinen Embedded-Atom-Wechselwirkung (siehe Abschnitt 3.6).

P	$t(P)$ [s]	$t^{-1}(P)$ [s ⁻¹]	$E(P)$ [%]
1	0,7927723	1,2613962	100,00000
2	0,4020194	2,4874421	98,59876
4	0,2042502	4,8959548	97,03446
5	0,1648255	6,0670224	96,19535
8	0,1048005	9,5419392	94,55731
10	0,0850405	11,759103	93,22291
20	0,0465065	21,502371	85,23242
25	0,0390492	25,608686	81,20753
40	0,0283622	35,258134	69,87930
50	0,0251155	39,816050	63,13012
100	0,0204012	49,016604	38,85910
125	0,0202757	49,320000	31,27970

Tabelle 3.1: Zeit für einen Schritt, Schritte pro Sekunde und Effizienz in Abhängigkeit von der Anzahl der Prozessoren.

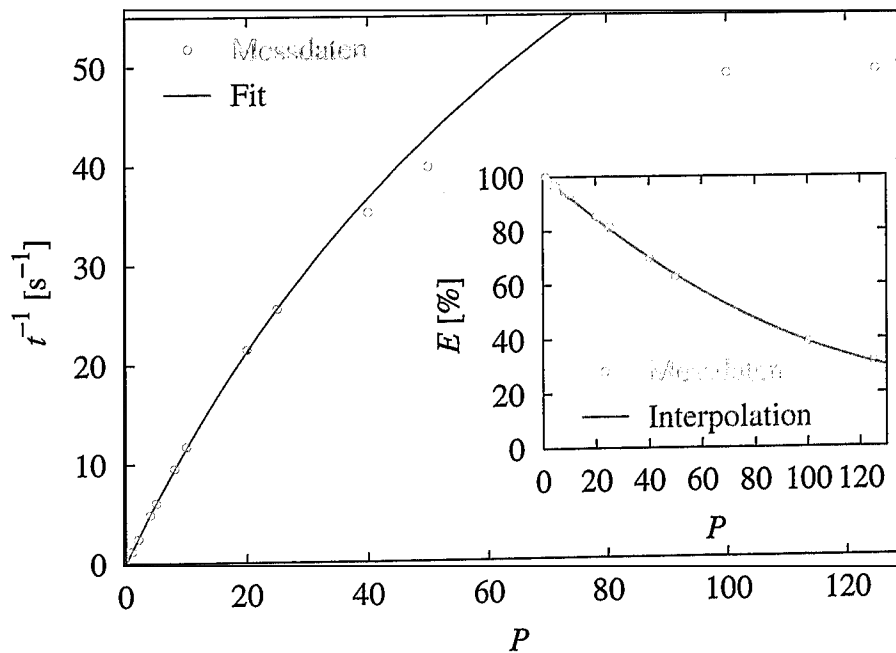


Abbildung 3.1: großes Bild: Geschwindigkeit als Funktion der Prozessorzahl. Der Fit ist nach Gleichung (3.19). kleines Bild: Effizienz als Funktion der Prozessorzahl.

Gewicht.¹¹ Für die Ausführzeit in Abhängigkeit von der Prozessorzahl erwartet man also folgenden Zusammenhang:

$$t(P) = t_{\text{sequenziell}}^1 + t_{\text{parallel}}^1 / P. \quad (3.19)$$

In Tabelle 3.1 sind die Ausführzeiten für verschiedene Prozessorzahlen angegeben. Ein Fit von Gleichung (3.19) an den gemessenen Ausführzeiten für $P \leq 8$ (In diesem Bereich ist die Zeit für die Kommunikation gegenüber der Zeit für die Berechnung vernachlässigbar.) ergibt:

$$t_{\text{sequenziell}}^1 = 0,0076168 \text{ s}, \quad t_{\text{parallel}}^1 = 0,7858235 \text{ s}.$$

Es werden also über 99 % der Arbeit parallel ausgeführt. Bei Gültigkeit des amdahschen Gesetzes (Kapitel 3.5.1) wäre also eine Beschleunigung des Programms um mehr als einen Faktor 100 denkbar.

Abbildung (3.1) zeigt die Rechengeschwindigkeit (d.h. Zeitschritte pro Sekunde) in Abhängigkeit von der Prozessorzahl. Zusätzlich ist der Fit zu Gleichung (3.19) eingetragen. Es zeigt sich, dass die Ausführungsgeschwindigkeit bis $P \approx 25$ (also über einen Bereich der dreimal so groß wie das Fit-Intervall ist) sich sehr gut mit diesem Ansatz beschreiben lässt. Für größere Prozessorzahlen ergeben sich wie erwartet Abweichungen, da dann die Kommunikationsverluste nicht mehr vernachlässigbar sind. Im Inset zu dieser Abbildung wird zusätzlich die Effizienz (3.18) als Funktion der Prozessorzahl gezeigt.

Aufgrund der gezeigten Ergebnisse wurde für das simulierte System von 1000 Teilchen für die weitere Berechnung eine Prozessorzahl von 25 verwendet. Hierfür beträgt die Effizienz der Parallelisierung noch über 80 %.¹²

3.6 Potenzial

Die Wahl des Potenzials, das die Wechselwirkung zwischen den Atomen beschreibt, ist von großem Einfluss auf die Rechengeschwindigkeit und den Grad der Ähnlichkeit zur Natur. Frühe Computer-Simulationen benutzten meist einfach zu berechnende Wechselwirkungen wie z.B. harte Kugeln oder Lennard-Jones-Potenziale. Die stetig steigende Rechenleistung der verfügbaren Computer hat es in den letzten Jahren mehr und mehr ermöglicht, immer realistischere Wechselwirkungsmodelle zu verwenden. Speziell für die metallische Bindung sind zwei Potenzialformen, Hausleitner-Hafner-Potenzial und Embedded-Atom-Methode-Potenziale, in Gebrauch.

Beim Hausleitner-Hafner-Potenzial [51, 52] werden die Beiträge der s - und der d -Elektronen zur Wechselwirkung berücksichtigt. Die s -Elektronen werden hierbei

¹¹Selbst für Rechnersysteme mit langsamer Kommunikation wird die Kommunikationszeit in Mikrosekunden gemessen, siehe Tabelle 3.1 in [47].

¹²Man kann erwarten, dass der Parallelisierungsgrad mit der Systemgröße steigt. Für größere Systeme könnte man deshalb mehr Prozessoren verwenden.

durch ein fast freies Elektronengas beschrieben, in das die Atomrümpfe störungstheoretisch als Pseudopotenziale eingehen. Die Bindungen der d -Elektronen werden durch einen Tight-Binding-Ansatz behandelt. Hausleitner-Hafner-Potenziale eignen sich sehr gut für die Simulation von Übergangsmetallen, insbesondere Nickel.

Für die in dieser Arbeit präsentierten Simulationen für das $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ -System wurde eine Wechselwirkung verwendet, die auf der Embedded-Atom-Methode (EAM) von DAW und BASKES [53, 54] beruht. Bei diesem semiempirischen Ansatz, der aus der Dichtefunktionaltheorie begründet werden kann, trägt neben einer atomaren Paarwechselwirkung Φ_{paar} auch ein Term F_{eam} zur potenziellen Energie bei, der von der Elektronendichte ϱ an den Orten der Atome abhängt:

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{2} \Phi_{\text{paar}}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F_{\text{eam}}(\varrho(\vec{r}_i)). \quad (3.20)$$

Hierbei bezeichnet $r_{ij} = \|\vec{r}_j - \vec{r}_i\|$ den Abstand zwischen den Atomen i und j und $\varrho(\vec{r}_i)$ ist die Elektronendichte am Ort des Atoms i ohne den Beitrag dieses Atoms. Jedes Atom ist also „eingebettet“ in die Elektronendichte der umgebenden Atome.

Jedes Atom hat im Rahmen der EAM eine radialsymmetrische Dichteverteilung der Elektronen $f_{\text{eam}}(r)$ und ϱ ist die lineare Superposition dieser Dichteverteilungen:

$$\varrho(\vec{r}_i) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N f_{\text{eam}}(r_{ij}). \quad (3.21)$$

Der Embedding-Term $F_{\text{eam}}(\varrho(\vec{r}_i))$ beschreibt eine implizite Vielteilchenwechselwirkung. Hierdurch behandelt die EAM besonders Systeme mit nicht idealer Anzahl von Nächsten-Nachbar-Atomen gut, wie z.B. Kristallfehler oder Oberflächen. Sie wurde erfolgreich eingesetzt zur Beschreibung der fcc-Metalle Cu, Ag, Ni, Pd und Pt.[55] Aufgrund der fehlenden Winkelabhängigkeit kann die EAM allerdings keine kovalente chemische Bindung simulieren. Insbesondere schlägt der Versuch der Beschreibung der hcp-Metalle Cd, Zn, Be, Y und Zr fehl.[56]

Eine Weiterentwicklung der ursprünglichen EAM, die modifizierte Embedded-Atom-Methode (MEAM), die auf winkelabhängigen Elektronendichteverteilungen beruht, wurde 1987 von BASKES [57] vorgestellt. Für das im Rahmen dieser Arbeit behandelte Cu-Zr-System wird die Dichteverteilung durch die dritte Potenz des Cosinus des Winkels Θ_{ijk} zwischen den beteiligten Atomen i , j und k modelliert:[4]

$$\varrho(\vec{r}_i) = \varrho_0(\vec{r}_i) \cdot \exp\left(\frac{c_{\text{meam}}}{\varrho_0^2(\vec{r}_i)} \cdot \sum_{\substack{j,k=1 \\ i \neq j, i \neq k, j \neq k}}^N \cos^3(\Theta_{ijk}) f_3(r_{ij}) f_3(r_{jk})\right). \quad (3.22)$$

Hierbei ist ϱ_0 die Dichte gemäß (3.21) und beschreibt somit den Beitrag der ursprünglichen EAM. c_{meam} ist ein Gewichtungsfaktor, der angibt, wie stark der Winkelterm dieses Ergebnis beeinflusst. Im Fall von Cu, das befriedigend durch die EAM behandelt werden kann, wird dieser Parameter auf null gesetzt. Durch den Winkel Θ_{ijk} zwischen den drei Atomen i , j und k wird eine explizite Dreikörperwechselwirkung in das Potenzial eingefügt. Der Cosinus dieses Winkels wird wie folgt berechnet:

$$\cos(\Theta_{ijk}) = \frac{(\vec{r}_j - \vec{r}_i) \cdot (\vec{r}_k - \vec{r}_j)}{\|\vec{r}_j - \vec{r}_i\| \cdot \|\vec{r}_k - \vec{r}_j\|}. \quad (3.23)$$

Die genaue Form der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Funktionen zur Beschreibung der Paarwechselwirkung Φ_{paar} , des Embedding-Terms F_{eam} , der radialen Dichte f_{eam} und des Winkelterms f_3 sind in unserer Arbeitsgruppe entwickelt worden. Hierbei wurden Anpassungen an experimentell gemessene Größen zu Cu- und Zr-Kristallen vorgenommen. Insbesondere wurden die Sublimationsenergie, die Bildungsenergie für Leerstellen, elastische Konstanten und die Phononendispersion berücksichtigt. Die genaue Vorgehensweise und das Ergebnis sind in [4] beschrieben.

Kapitel 4

Kühlrate und Alterung

4.1 Kühlrate

Wie in Abschnitt 1.1.1 gezeigt wurde, hängt die Glasübergangstemperatur von der Kühlrate R ab. Dies soll in diesem Abschnitt genauer untersucht werden. Die hierzu verwendete Konfiguration bestand aus 768 Zirkonium- und 384 Kupfer-Atomen, hat also die nominelle Zusammensetzung Cu_1Zr_2 . Die Atome wurden in einer kubischen Simulationszelle statistisch auf Gitterplätze eines tetragonalen Gitters mit $12 \times 12 \times 8$ Plätzen verteilt. Jedem Atom wurde eine zufällige, kleine Auslenkung und ein zufälliger Impuls zugeteilt. Die kinetische Gesamtenergie entsprach einer Temperatur von 2000 K. Ein tetragonaler Cu_1Zr_2 -Kristall ist nicht stabil und zerfällt nach wenigen Zeitschritten der Molekulardynamik-Simulation. Selbst bei tiefen Temperaturen (10 K) zeigt die Paarkorrelationsfunktion schon nach 10^{-10} s das typische Aussehen einer amorphen Substanz ohne jegliche Spur der ursprünglichen kristallinen Phase. In der heißen Schmelze geht dieser Zerfall um Größenordnungen schneller. Die so erzeugte Konfiguration wurde auf 3010 K aufgeheizt und bei dieser Temperatur noch einmal für $5 \cdot 10^{-10}$ s äquilibriert. Diese Ausgangskonfiguration befindet sich mit Sicherheit im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Präparation des Ausgangszustands wurde, wie auch die nachfolgenden Messungen, ohne äußeren Druck durchgeführt.¹

Diese Ausgangskonfiguration wurde mit fünf verschiedenen Kühlraten ($R_1 = 2,5 \cdot 10^{13}$ K/s, $R_2 = 5,0 \cdot 10^{12}$ K/s, $R_3 = 1,0 \cdot 10^{12}$ K/s, $R_4 = 2,0 \cdot 10^{11}$ K/s, $R_5 = 4,0 \cdot 10^{10}$ K/s) auf bis zu 10 K abgekühlt, indem die Solltemperatur des Nosé-Thermostaten mit der Zeit geändert wurde. Dabei wurden jeweils die aktuelle Temperatur, das Volumen und die potenzielle Energie für jeden Zeitschritt der Molekulardynamik-Simulation protokolliert. Für die weitere Auswertung wurden die Daten über einen Zeitraum von 800 Zeitschritten ($R = 2,5 \cdot 10^{13}$ K/s) bis 100 000 Zeitschritten ($R = 4,0 \cdot 10^{13}$ K/s) gemittelt um Fluktuationen abzuschwächen.

¹Das Volumen darf fluktuieren, es wird aber kubisch gehalten.

Das Ergebnis dieser fünf Abkühlvorgänge ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Das große Bild zeigt den Verlauf der potenziellen Energie E_{pot} als Funktion der Temperatur T . Die Änderung von E_{pot} mit T ist einer der Beiträge zur Wärmekapazität c_p . Wie in Abschnitt 1.1.3 gezeigt, erwartet man einen Sprung in c_p bei T_g . Dieser macht sich auch deutlich bemerkbar in einer Änderung der Steigung der $E_{\text{pot}}(T)$ -Kurve und wird im Folgenden als Kriterium für den Glasübergang genommen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Abkühlrate einen deutlichen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur und den Zustand des Glases nach dem Abkühlen hat. Je höher die Abkühlrate R ist, umso früher tritt der Glasübergang auf und umso höher ist E_{pot} nach dem Abkühlen.

Leider ist die Abhängigkeit des Volumens von der Abkühlgeschwindigkeit nicht so deutlich (siehe Inset zu Abbildung 4.1). Zwar kann man auch hier qualitativ dieselbe Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Kühlrate erkennen wie bei der potenziellen Energie, aber der Unterschied der Volumina der mit verschiedenen Kühlraten erzeugten Gläser ist zu klein für eine quantitative Untersuchung und darüber hinaus von Fluktuationen überlagert. Das ist deshalb schade, da eine Analyse der Abhängigkeit der (extrapolierten) Volumina bei $T = 0 \text{ K}$ von T_g interessant im Zusammenhang mit der Theorie des freien Volumens [58, 59, 22, 60] sein könnte.

Der Zusammenhang zwischen Abkühlrate R und Glasübergangstemperatur T_g soll nun quantitativ untersucht werden. Nach RITLAND [61] erwartet man eine logarithmische Abhängigkeit:

$$T_g \sim \log(R) + \text{const.} \quad (4.1)$$

Als Glasübergangstemperatur wird diejenige Temperatur genommen, bei der sich die extrapolierten Kurven $E_{\text{pot}}(T)$ für das Glas und die Schmelze schneiden. Das Verfahren zur Bestimmung von T_g wird im Inset zu Abbildung 4.2 für die Kühlrate $R = 4,0 \cdot 10^{10} \text{ K/s}$ exemplarisch gezeigt. E_{pot} lässt sich für $T \leq 500 \text{ K}$ durch eine Gerade fitten, während die Messwerte für $T \geq 1200 \text{ K}$ gut durch ein Polynom dritten Grades wiedergegeben werden. Der Schnittpunkt dieser beiden Fitfunktionen kann analytisch bestimmt werden. Da sich die Schmelze für jede untersuchte Abkühlrate für $T \geq 1200 \text{ K}$ im Gleichgewicht befindet, wurde für diesen Bereich jeweils derselbe Fit verwendet (der zu $R = 4,0 \cdot 10^{10} \text{ K/s}$):

$$E_{\text{pot}}^{\text{fl}}(T) = -5,8292 \text{ eV} + 3,9931 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K} \cdot T \\ - 6,3900 \cdot 10^{-8} \text{ eV/K}^2 \cdot T^2 + 5,8779 \cdot 10^{-12} \text{ eV/K}^3 \cdot T^3. \quad (4.2)$$

Die linearen Fits für $T \leq 500 \text{ K}$ wurden mit der Nebenbedingung durchgeführt, dass die Steigung für alle Abkühlraten gleich sein sollte und nur der y -Achsenabschnitt variierte. Die mit diesem Verfahren bestimmten Glasübergangstemperaturen sind in Tabelle 4.1 angegeben.

In Abbildung 4.2 sind die Glasübergangstemperaturen gegen die Kühlraten aufgetragen. Wie man sieht, lassen sich die Messwerte sehr gut mit dem *Gesetz*

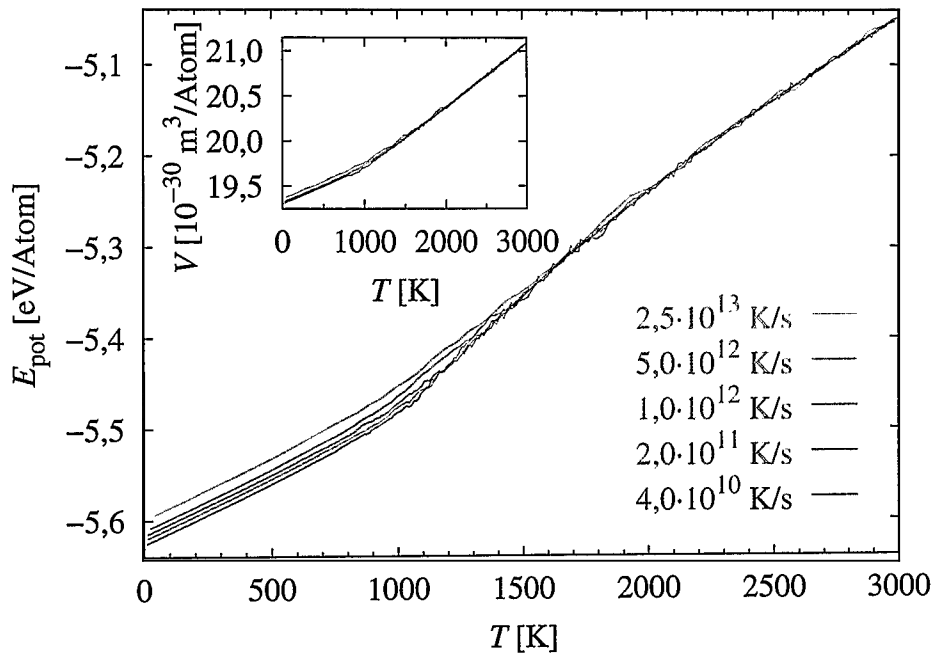


Abbildung 4.1: großes Bild: potenzielle Energie als Funktion der Temperatur für fünf Kühlraten, kleines Bild: Volumen als Funktion der Temperatur für fünf Kühlraten.

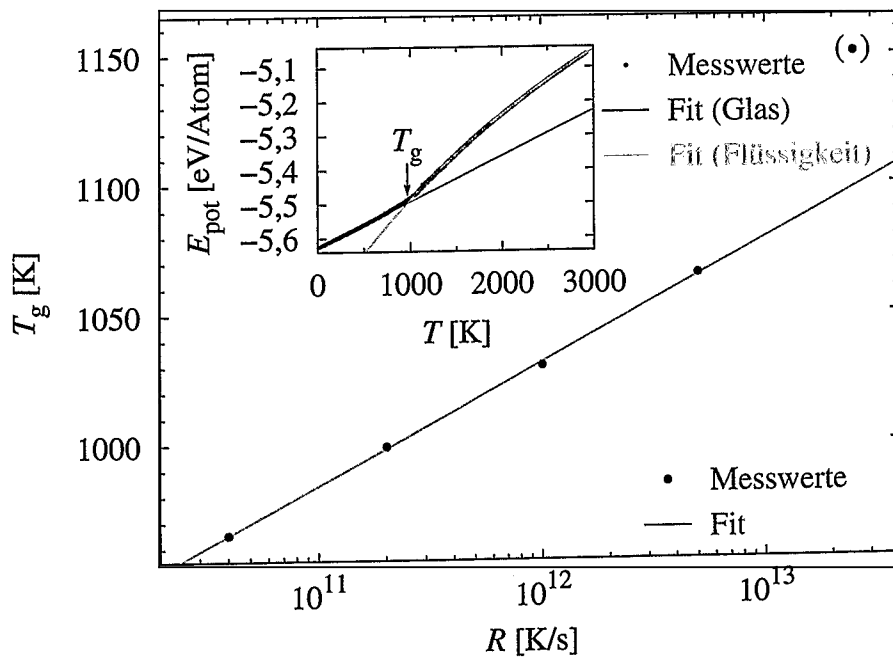


Abbildung 4.2: großes Bild: Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Kühlrate, kleines Bild: Bestimmung der Glasübergangstemperatur.

R [K/s]	T_g [K]
$4,0 \cdot 10^{10}$	965
$2,0 \cdot 10^{11}$	999
$1,0 \cdot 10^{12}$	1030
$5,0 \cdot 10^{12}$	1065
$2,5 \cdot 10^{13}$	1150

Tabelle 4.1: Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Kühlrate.

von Ritland (4.1) beschreiben, nur der Wert für die höchste Kühlrate ($R = 2,5 \cdot 10^{13}$ K/s) zeigt eine Abweichung. Hier scheint es so zu sein, dass während des Abkühlens die Spitze einer Fluktuation „eingefangen“ wurde. Dieser Wert wurde bei der weiteren Rechnung nicht berücksichtigt. Eine Anpassung von (4.1) an die restlichen Werte ergibt folgendes Ergebnis:

$$T_g(R) = 20,58172 \text{ K} \cdot \ln(R \cdot \text{s/K}) + 462,77107 \text{ K}. \quad (4.3)$$

KNELLER *et al.* haben in [62] experimentelle Ergebnisse für die Systeme CuZr_2 und $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ veröffentlicht. In jener Arbeit wurden die thermischen Eigenschaften metallischer Gläser mittels Kalorimetermessungen bei verschiedenen Heizraten Φ gemessen. Auf diese Weise wurden Glasübergangstemperaturen für Heizraten im Bereich von 10^{-2} K/s bis 10^7 K/s gemessen. Zwischen der größten experimentell realisierbaren Heizrate Φ und der kleinsten für die Simulation zugänglichen Kühlrate R liegen also mehr als 4 Größenordnungen. In Abbildung 4.3 werden die experimentellen Daten von CuZr_2 zusammen mit einer Extrapolation von (4.3) gezeigt. Die Extrapolation der aus der Simulation gewonnenen Daten für dieses System bis in den experimentellen Bereich gibt eine überraschend gute Übereinstimmung für die hohen experimentellen Heizraten ($\Phi > 10^4$ K/s). Für niedrigere Heizraten ist eine Abweichung nicht verwunderlich, da man nach dem Kauzmann-Paradoxon (vergleiche Kapitel 1.2.2) eine untere Schranke T_K für die Glasübergangstemperatur erwartet.

Ein interessanter Zusammenhang zeigt sich, wenn man für jede Kühlrate die potenzielle Energie gegen $T = 0$ extrapoliert und diese Werte als Funktion der Glasübergangstemperatur aufträgt. Da T_g durch den Schnittpunkt dieser Extrapolationsgeraden mit der Fitfunktion für höhere Temperaturen (4.2) definiert ist und letztere im Bereich der Glasübergangstemperaturen nahezu linear verläuft, erwartet man einen linearen Zusammenhang. Dies ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Interessant ist, dass *dieser* Zusammenhang selbst für die Kühlrate $R = 2,5 \cdot 10^{13}$ K/s gilt, obwohl für diese der Zusammenhang (4.3) nicht gilt. Das zeigt, dass selbst dann, wenn Fluktuationen eingefangen werden, das generelle Bild des Glasübergangs weiterhin zutrifft (d. h. oberhalb von T_g Verhalten wie in der Flüssigkeit, unterhalb von T_g Verhalten wie im Festkörper mit der bei T_g eingefrorenen Atomordnung der Flüssigkeit). Wegen der schon erwähnten geringen Volumenunter-

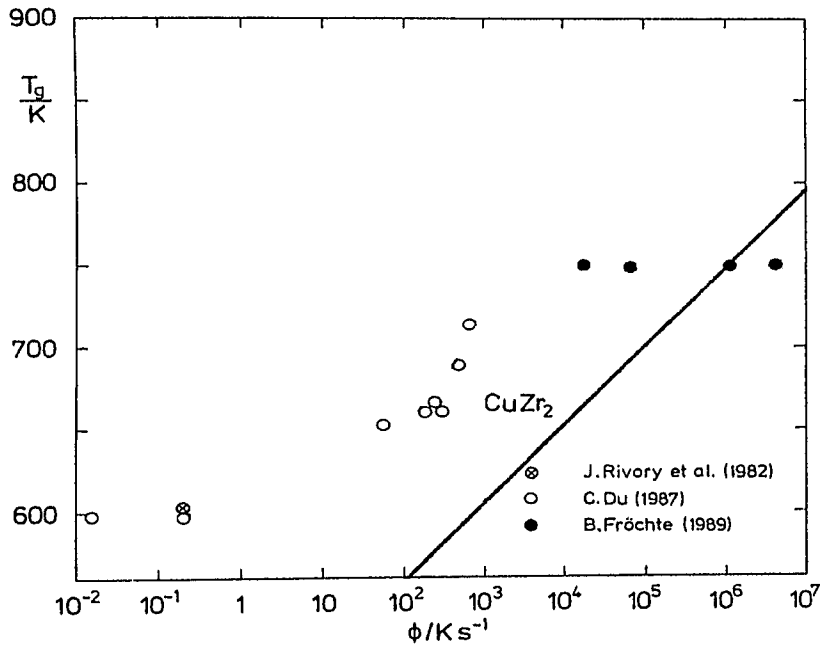


Abbildung 4.3: Vergleich der experimentellen Daten für die Glasübergangstemperatur nach KNELLER *et al.* [62] mit der Extrapolation von Gleichung (4.3).

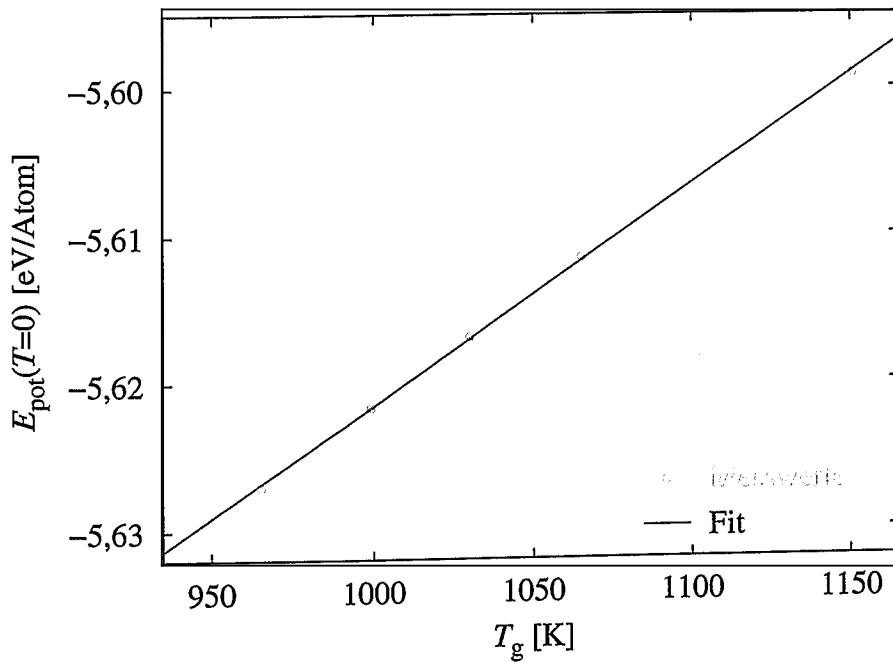


Abbildung 4.4: Grenzwert der potenziellen Energie für $T \rightarrow 0$ als Funktion der Glasübergangstemperatur, die Gerade ist eine Fitfunktion mit der Gleichung $E_{\text{pot}} = 0,00014997 \text{ eV/K} \cdot T_g - 5,7715 \text{ eV}$.

schiede für die unterschiedlichen Kühlraten kann man diese Auswertung mit der vorhandenen Statistik nicht für das Volumen durchführen.

4.2 Alterung

Für die Berechnung der Van-Hove-Funktion (Kapitel 5) und der direkten Bestimmung von Sprüngen (Kapitel 6) wurden drei unabhängige Cu-Zr-Konfigurationen benutzt, die jeweils 333 Kupfer- und 667 Zirkonium-Atome enthalten. Auch diese Konfigurationen haben ungefähr die nominelle Zusammensetzung Cu_1Zr_2 . Eine dieser Konfigurationen (Konfiguration C) wurde bereits früher in unserer Arbeitsgruppe verwendet. Ihre Herstellung ist in [4] beschrieben. Zur besseren statistischen Absicherung der Simulationsergebnisse wurden zwei weitere Konfigurationen (Konfiguration A und Konfiguration B) erzeugt. Hierzu wurden die Atome wieder in einer kubischen Simulationszelle statistisch auf die Gitterplätze eines einfach kubischen Gitters mit $10 \times 10 \times 10$ Plätzen verteilt. Jedem Atom wurde eine zufällige kleine Auslenkung und ein zufälliger Impuls zugeteilt.² Die kinetische Gesamtenergie aller Atome wurde so gewählt, dass sie einer Temperatur von 2500 K entsprach. Die so erzeugten Konfigurationen wurden dann jeweils stufenweise abgekühlt und bei jeder Temperaturstufe gealtert. Die Länge der Alterungszeiten zwischen den Abkühlschritten nimmt mit fallender Temperatur zu, um das Anwachsen der Relaxationszeiten zu kompensieren. Das Abkühlen zwischen den Alterungsschritten wurde jeweils mit einer Kühlrate von $R = 1 \cdot 10^{12}$ K/s ausgeführt; das ist eine der Kühlraten, die im letzten Abschnitt verwendet wurden. Auf diese Weise wurden die beiden unabhängigen Konfigurationen A und B jeweils mit einer Temperatur von 2500 K, 2000 K, 1800 K, 1600 K, 1400 K, 1200 K, 1100 K, 1000 K, 900 K, 800 K und 700 K erzeugt. Die genaue Abkühlprozedur wird in Abbildung 4.5 gezeigt.

Eine solche Abkühlprozedur mit Haltestufen hat gegenüber dem einfachen Abkühlen ohne Haltestufen mehrere Vorteile. Der erste Vorteil ist, dass in den Alterungsperioden Fluktuationen, die in der Schmelze entstehen, einfacher abklingen können als während des Abkühlens. Hierdurch soll das Problem vermieden werden, das im letzten Abschnitt bei der Abkühlrate $R = 2,5 \cdot 10^{13}$ K/s auftrat, wo beim Glasübergang eine momentane Abweichung vom Äquilibrium eingefroren wurde. Auf den Glasübergang selbst sollte dieses Verfahren keinen Einfluss haben, da die Glasübergangstemperatur³ wie zuvor mit einer konstanten Kühlrate durchlaufen wird. Der zweite Vorteil ist, dass Alterungseffekte im Glas abgemildert

²Die beiden erzeugten Konfigurationen wurden aus unabhängig voneinander erstellten Startkonfigurationen erzeugt, d. h. die beiden Startkonfiguration unterschieden sich in der Verteilung der Cu- und Zr-Atome auf den Gitterplätzen, den Anfangsauslenkungen der Atome von diesen Gitterplätzen und den Anfangsimpulsen der Atome.

³Bei der gewählten Kühlrate sollte der Glasübergang bei ca. 1030 K stattfinden, vergleiche Tabelle 4.1.

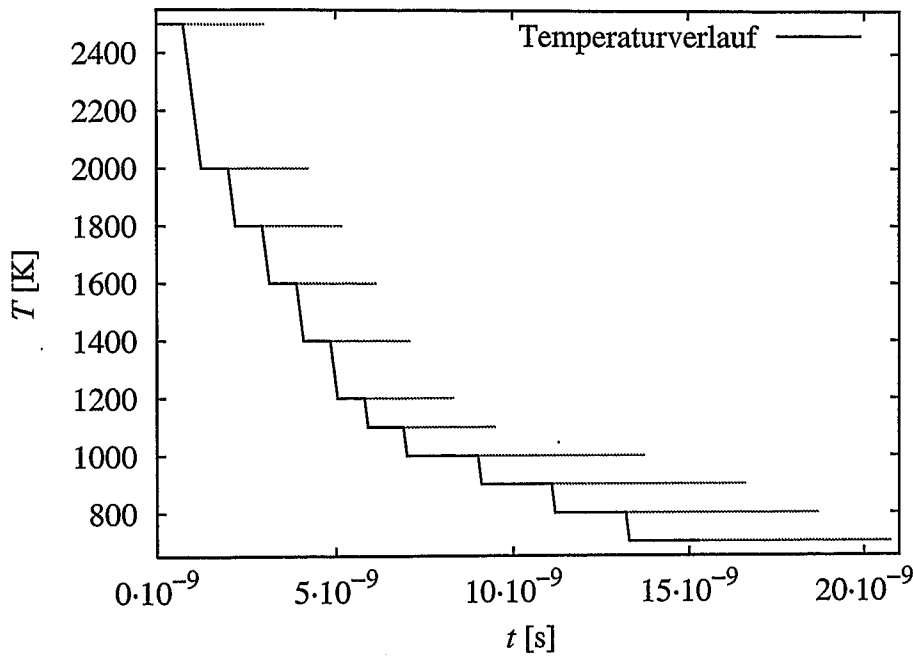


Abbildung 4.5: Herstellung der Konfigurationen zu 2500 K, 2000 K, 1800 K, 1600 K, 1400 K, 1200 K, 1100 K, 1000 K, 900 K, 800 K und 700 K; schwarz: Temperaturverlauf während der Herstellung, grau: nachträgliches Altern bis zum Beginn der weiteren Rechnungen.

werden, da diese proportional zur Abweichung vom Äquilibriumszustand sind. Bei höheren Temperaturen stellt sich der Gleichgewichtszustand schneller ein als bei tiefen Temperaturen. Für die nachfolgenden Berechnungen waren Proben mit möglichst kleinen Alterungseffekten erwünscht. Dieses Verfahren sollte die Ergebnisse für 700 K, 800 K und 900 K verbessern, da diese Konfigurationen bereits bei den jeweils höheren Temperaturstufen vorgealtert wurden, wo Relaxationen schneller ablaufen und somit die Abweichungen vom Gleichgewichtszustand kleiner werden als bei direkter Abkühlung von der Glasübergangstemperatur.

Als Beispiel für Alterungseffekte wird in den Abbildungen 4.6 bis 4.8 für drei Temperaturen die Veränderung der potenziellen Energie in Richtung auf die Extrapolation der Werte für die Flüssigkeit zur untersuchten Temperatur gezeigt. Das Volumen verhält sich ähnlich.

Für die Flüssigkeit zeigt sich wie erwartet kein Alterungseffekt, die Werte streuen ohne Systematik um den Wert, der sich aus Gleichung (4.2) ergibt.⁴ Als Beispiel hierfür ist in Abbildung 4.6 das Ergebnis für $T = 1200$ K gezeigt. Punkte

⁴Im Inset zu Abbildung 4.2 wird der Fit eines Polynoms dritten Grades an die Werte von E_{pot} für $T > 1200$ K gezeigt (Gleichung (4.2)). Die Extrapolation dieser Funktion für $T \leq 1200$ K bezeichne ich im Folgenden als „aus der Flüssigkeit extrapolierten Wert“ für die potenzielle Energie der unterkühlten Schmelze bei der Temperatur T .

in unterschiedlichen Farben zeigen die über $5 \cdot 10^{-12}$ s gemittelten Werte der potenziellen Energien der Konfigurationen A und B in den einzelnen Altersstufen an. Die gepunktete Linie ist der extrapolierte Wert, den man bei Gültigkeit von Gleichung (4.2) für diese Temperatur erwartet.

Die stärksten Alterungseffekte erhält man wie erwartet knapp unterhalb der Glasübergangstemperatur, also bei 1000 K. Hier sind die Relaxationsprozesse noch schnell genug, sodass der Abfall der potenziellen Energie vom Glaswert auf den aus der unterkühlten Flüssigkeit extrapolierten Wert noch innerhalb von Zeiten erfolgt, die der Simulation zugänglich sind. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 4.7 gezeigt. Es zeigt sich, dass die Alterung während des Beobachtungszeitraums sowohl durch ein logarithmisches Gesetz als auch durch ein Potenzgesetz beschrieben werden kann.⁵ Ein Fit mit einem logarithmischen Gesetz wurde zusätzlich in die Abbildung eingetragen. Diese Fitfunktionen lauten:

$$E_{\text{pot}}^{\text{A}}(t) = -0,00163475 \text{ eV} \cdot \ln(T/\text{K}) - 5,5183 \text{ eV} \quad (\text{Konfiguration A}), \quad (4.4a)$$

$$E_{\text{pot}}^{\text{B}}(t) = -0,00190285 \text{ eV} \cdot \ln(T/\text{K}) - 5,5206 \text{ eV} \quad (\text{Konfiguration B}). \quad (4.4b)$$

Bei tieferen Temperaturen sind die Relaxationsprozesse langsamer und es lässt sich nicht mehr beobachten, dass die aus der unterkühlten Flüssigkeit extrapolierten Werte innerhalb des Simulationszeitraums erreicht werden. Trotzdem kann man auch hier die Daten durch ein logarithmisches Gesetz und ein Potenzgesetz fitten. Dies wird in Abbildung 4.8 exemplarisch für die Temperatur 700 K gezeigt. Für einen logarithmischen Fit ergeben sich folgende Fitfunktionen:

$$E_{\text{pot}}^{\text{A}}(t) = -0,00032590 \text{ eV} \cdot \ln(T/\text{K}) - 5,5436 \text{ eV} \quad (\text{Konfiguration A}), \quad (4.5a)$$

$$E_{\text{pot}}^{\text{B}}(t) = -0,00055321 \text{ eV} \cdot \ln(T/\text{K}) - 5,5792 \text{ eV} \quad (\text{Konfiguration B}). \quad (4.5b)$$

Wie man an Abbildung 4.8 erkennen kann, konnte das Einfrieren von Fluktuationen während des Glasübergangs nicht verhindert werden. Konfiguration A und Konfiguration B haben deutlich unterschiedliche potenzielle Energien, die Unterschiede in der Dichte sind ebenfalls groß. Das liegt daran, dass die Schwankungen um die Gleichgewichtswerte auch in der unterkühlten Flüssigkeit durchaus im Prozentbereich liegen können (vergleiche Abbildung 4.6). Eine Verkleinerung wäre nur durch die Benutzung eines größeren Systems möglich, was aber auch die benötigte Rechenleistung vergrößern würde.

Um bei weiteren Rechnungen die Gefahr von Artefakten durch Relaxationsprozesse weiter zu verringern, wurden die Konfigurationen nach der Herstellung noch einmal für $2,25 \cdot 10^{-9}$ s (2500 K) bis $5,5 \cdot 10^{-9}$ s (700 K) äquilibriert (vergleiche Abbildung 4.5). Trotzdem können für die Gläser Relaxationen während der nachfolgenden Rechnungen nicht völlig vermieden werden. Diese sind aber selbst

⁵Die gleichen beiden Gesetze wurden auch für Alterungseffekte in einem Lennard-Jones-Glas gefunden.[63]

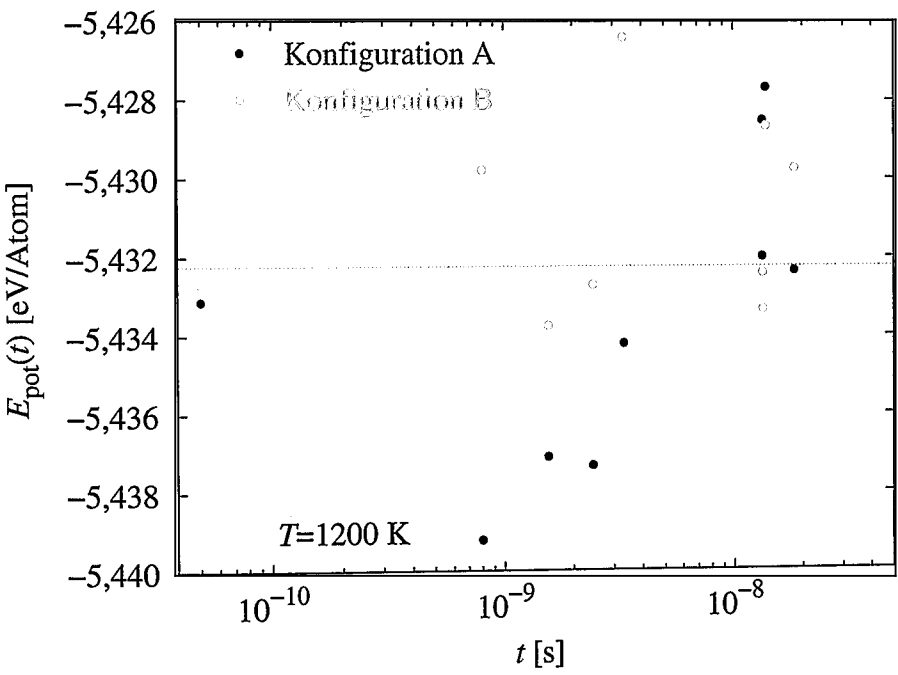


Abbildung 4.6: Potenzielle Energie als Funktion der Zeit für $T = 1200$ K, gepunktete Linie: Wert von Gleichung (4.2) bei dieser Temperatur.

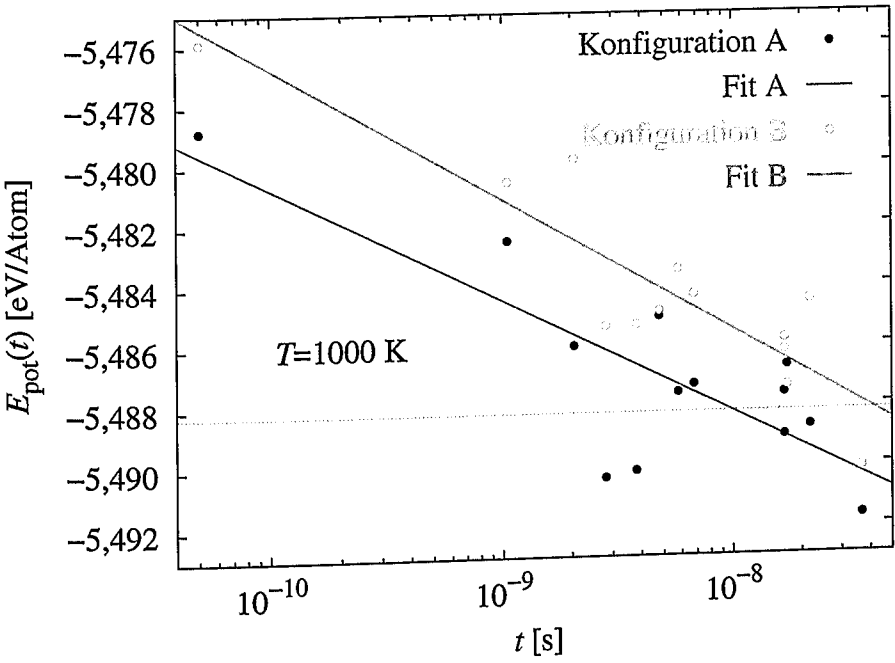


Abbildung 4.7: Potenzielle Energie als Funktion der Zeit für $T = 1000$ K, Fits: siehe Text, gepunktete Linie: Extrapolierter Wert bei dieser Temperatur.

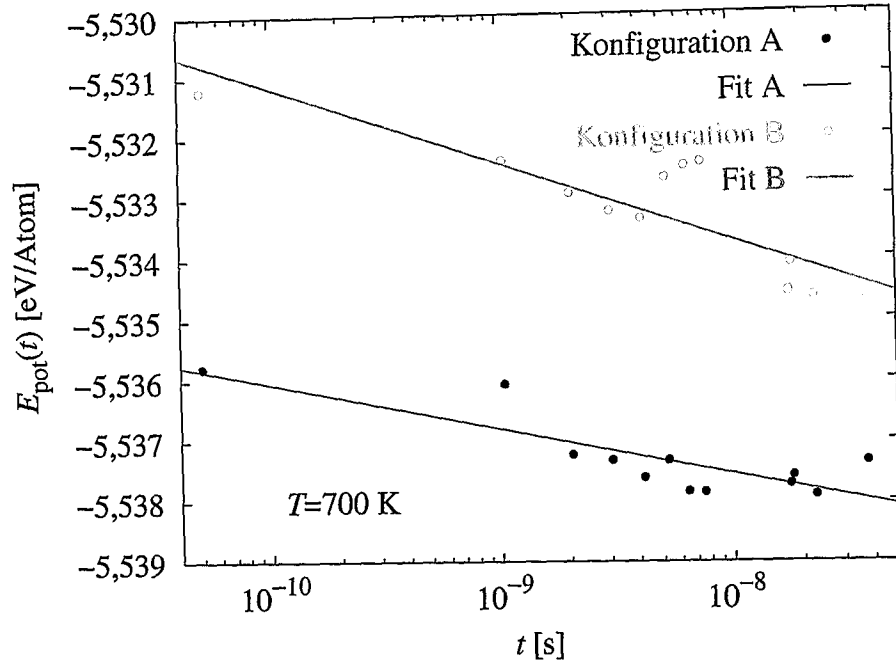


Abbildung 4.8: Potenzielle Energie als Funktion der Zeit $T = 700 \text{ K}$, Fits: siehe Text.

bei 1000 K , wo sie am stärksten sind, tolerierbar. Dies kann man mit dem Konzept der *effektiven Temperatur* zeigen. Eine effektive Temperatur T_{eff} zu einer Messgröße eines Glases wird bestimmt, indem man den Wert zu dieser Messgröße bei der Temperatur T mit der Extrapolation der Temperaturabhängigkeit dieser Messgröße über die Glasübergangstemperatur hinaus vergleicht. Diejenige Temperatur, für die die Extrapolation den Wert des Glases annimmt, bezeichnet man als effektive Temperatur des Glases für diese Messgröße.⁶

Die Berechnung der Van-Hove-Funktion beginnt für die Konfigurationen zu 1000 K bei $9,0 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ nach dem Abkühlen auf die Solltemperatur und dauert bis $13,75 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ nach Erreichen der Solltemperatur. Aus den Fitfunktionen in Abbildung 4.7 sieht man, dass E_{pot} während dieser Zeitspanne um ca. $0,003 \text{ eV}$ fällt. Die effektive Temperatur der Konfiguration A verändert sich während der Rechnung von $1000,0 \text{ K}$ auf $991,4 \text{ K}$, die effektive Temperatur von Konfiguration B von $1010,8 \text{ K}$ auf $999,6 \text{ K}$. Diese Änderung von T_{eff} um 10 K lässt keine gravierenden Artefakte im Simulationsergebnis befürchten. 1000 K ist der schlimmste Fall; bei 700 K beträgt die Änderung der potenziellen Energie während der nachfolgenden Rechnung nur ca. 25% des Wertes von 1000 K . Die Extrapolation von $E_{\text{pot}}(T)$

⁶ Effektive Temperaturen zu unterschiedlichen Messgrößen können sehr stark unterschiedlich sein. Während die kinetische Energie der Atome (Phononen) meist der Umgebungstemperatur entspricht, entspricht ihre potenzielle Energie (Struktur) meist derjenigen der unterkühlten Schmelze bei einer Temperatur, die nicht weit unter der Glasübergangstemperatur liegt.

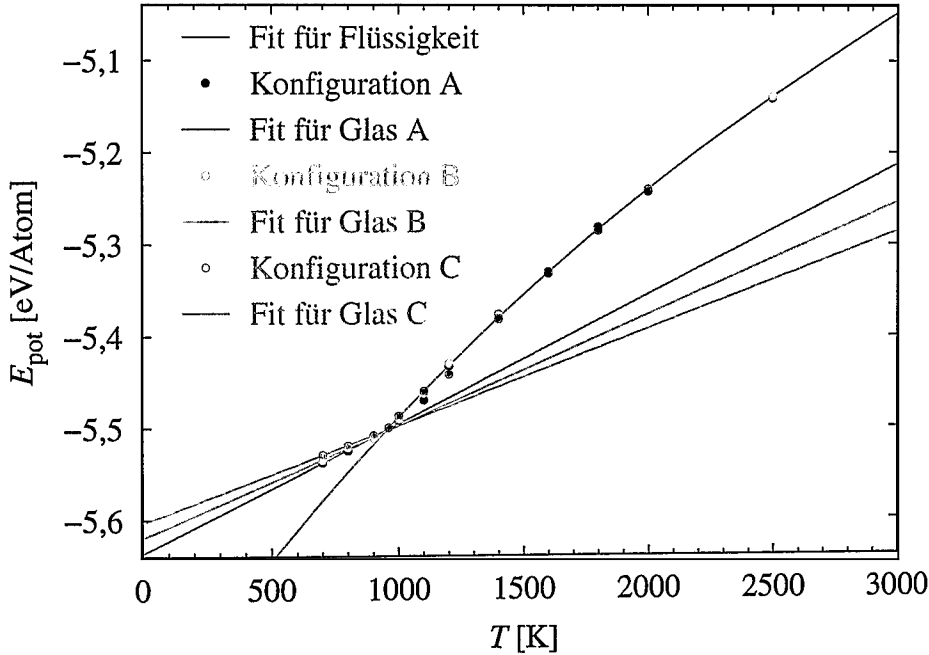


Abbildung 4.9: Potenzielle Energie als Funktion der Temperatur für gealterte Proben.

(Gleichung (4.2)) läuft in diesem Temperaturbereich nahezu linear, somit ändert sich die effektive Temperatur der potenziellen Energie bei 700 K um weniger als 3 K.

Da sich die potenziellen Energien mit der Zeit ändern, empfiehlt es sich, die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen noch einmal an den gealterten Proben zu wiederholen. Die Energiewerte für die ältesten Proben sind für die beiden schon besprochenen Konfigurationen (A und B) in Abbildung 4.9 gegen die Temperatur aufgetragen. Gleichzeitig sind noch Werte einer dritten Konfiguration (C) aufgetragen, die bereits früher durch Abkühlen aus der Schmelze ohne zwischenzeitliche Relaxationsperioden gewonnen wurden. Bei dieser Konfiguration wurde erst nach dem Erreichen der jeweiligen Endtemperatur mit einer Relaxationsperiode begonnen.[4] Wie man sieht, liegen die Energiewerte zu dieser Konfiguration im Glas jeweils über denen der Konfigurationen A und B. Da diese jeweils ein vergleichbares Alter haben wie Konfiguration C, bestätigt dies, dass der in Abbildung 4.5 gezeigte Abkühlweg bei gleichem Rechenaufwand zu besser relaxierten Proben führt.

Die Glasübergangstemperatur wurde wiederum aus dem Schnittpunkt der Fitfunktionen für $E_{\text{pot}}(T)$ für Glas⁷ und Schmelze bestimmt. Es ergeben sich folgende Werte:

⁷Für diese Fits gibt es, im Gegensatz zu denen von Seite 48, keine Nebenbedingung in Bezug auf die Steigung.

Konfiguration A: 983 K,
Konfiguration B: 973 K,
Konfiguration C: 949 K.

Für den Zeitbereich, in dem Messungen durchgeführt wurden, sind dies die korrekten Werte für die Glasübergangstemperatur. Der Wert für Konfiguration C stimmt perfekt mit dem Wert $T_g = 950$ K überein, der aus der Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten c_p mit der Temperatur an gealterten Proben zu dieser Konfiguration bestimmt wurde.[64]

Kapitel 5

Van-Hove-Korrelation

In Kapitel 2 wurde bereits die Van-Hove-Korrelation eingeführt und es wurden die mathematischen Zusammenhänge zwischen dieser und der Diffusion dargelegt. In diesem Kapitel wird nun die numerische Berechnung und die Anwendung der Korrelationsfunktion beschrieben.

5.1 Berechnung

Bereits in [4] wurden erste Berechnungen der Selbst- und der Paarkorrelation sowie der Diffusionskonstanten im System $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ durchgeführt. Aufgrund der damals verfügbaren Computer waren die Berechnungen auf relativ kurze Simulationsläufe¹ mit einer schlechten Statistik² beschränkt. Als weitere Einschränkung kam hinzu, dass zu jeder Temperatur nur eine Konfiguration verwendet werden konnte, die möglicherweise noch nicht hinreichend gealtert war. Die Korrelationen $G(r)$ wurden nur mit einer geringen räumlichen Auflösung berechnet, was nach der Fouriertransformation zu schlechten Ergebnissen für den Strukturfaktor³ $S(q)$ führte.

Durch die von mir durchgeführte Parallelisierung des verwendeten Molekulardynamikprogramms `molodyn2` (siehe Kapitel 3.5) stand mit den massiv-parallelen Cray-Rechnern des Forschungszentrums Jülich mehr Rechenleistung zur Verfügung, sodass mit dieser Arbeit die Qualität der Daten wesentlich verbessert werden konnte.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Selbst- und der Fremd-Anteil der orts- und zeitabhängigen Van-Hove-Korrelation für elf Temperaturen bestimmt. Die Berechnungen zu jeder Temperatur wurden an drei unabhängigen Konfigurationen durchgeführt.⁴ Die Herstellung von zwei dieser Konfigurationen ist in Kapitel 4.2

¹höchstens $6 \cdot 10^{-9}$ s, siehe Tabelle 4.1 in [4]

²Zeitmittel über 100 Startzeiten, die jeweils höchstens $7,5 \cdot 10^{-12}$ s auseinander lagen, siehe Kapitel 4.1 (*ebendort*)

³siehe z. B. Abbildung 5.4 (*ebendort*)

⁴Die Rechnungen zu $T = 960$ K wurden nur mit einer Konfiguration durchgeführt.

T [K]	Δt [10^{-12} s]	$t_{\max}$ [10^{-12} s]
2000	2	30
1800	4	300
1600	8	400
1400	20	500
1200	25	5000
1100	25	5000
1000	25	20000
960	25	20000
900	25	20000
800	25	20000
700	25	20000

Tabelle 5.1: Zeitliche Mittelung und Simulationslängen; 1. Spalte: Temperatur, 2. Spalte: Abstand der Startzeiten, 3. Spalte: Länge der Simulationsläufe

beschrieben. Als dritte Konfiguration wurden die Endkonfigurationen der Simulationen von [4] verwendet, die vor Beginn der Berechnungen zu dieser Arbeit noch weiter gealtert wurden. Zu jeder untersuchten Temperatur wurden die Ergebnisse der Berechnungen zu diesen drei unabhängigen $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ -Konfigurationen gemittelt.

Die Van-Hove-Daten der drei Konfigurationen wurden jeweils mit einem Zeitmittel geglättet, wie es in Gleichung (2.2) am Beispiel der Paarkorrelationsfunktion gezeigt wurde. Hierbei wurden jeweils die Daten zu 401 Startzeiten t_0 gemittelt. Die einzelnen Zeitpunkte t_0 liegen in der Flüssigkeit so weit auseinander, dass zwischen zwei Berechnungen der Van-Hove-Korrelationsfunktion zu unterschiedlichen Startzeiten die Selbstkorrelationsfunktion I^{inc} möglichst bereits zerfallen ist. Das bedeutet, in der Flüssigkeit wird über 401 *unabhängige* Startkonfigurationen gemittelt. Unterhalb der Glasübergangstemperatur ist dies selbst bei Benutzung von Supercomputern nicht realisierbar, sodass die Rechenleistung immer noch ein limitierender Faktor für die Genauigkeit der Daten ist. Die Länge der Simulationsläufe, d. h. der Zeitbereich, für den $G(r, t)$ bestimmt wurde, ist ebenfalls von der Temperatur abhängig. Hier sind zwei Aspekte wesentlich. Zur Bestimmung der Diffusionskonstante soll der Zeitbereich so groß sein, dass die $\langle r^2 \rangle$ - t -Kurven linear verlaufen. Die Größe des Zeitbereichs hat auch Auswirkungen darauf, für welche Frequenzen der Strukturfaktor $S(q, \omega)$ bestimmt werden kann. Die nach diesen Überlegungen gewählten Werte für die Längen der Simulationsläufe und die Abstände der Startzeiten für die zeitliche Mittelung sind in Tabelle 5.1 angegeben. Die Van-Hove-Korrelation wurde für alle Temperaturen mit einer zeitlichen Auflösung von $\Delta t = 1 \cdot 10^{-14}$ s und einer räumlichen Auflösung von $\Delta r = 2 \cdot 10^{-13}$ m berechnet.⁵

⁵Das gilt nur für die ersten $2,5 \cdot 10^{-12}$ s, danach wurden beide Auflösungen herabgesetzt.

5.2 Selbstkorrelation

5.2.1 Zeitlicher Verlauf der Selbstkorrelation

Der Selbst-Anteil der Van-Hove-Korrelation (siehe Gleichung 2.19a), kurz Selbstkorrelation genannt, gestattet vielfältige Auswertemöglichkeiten. Wie in Kapitel 2.2.1 gezeigt, erwartet man bei Gültigkeit der fickschen Gesetze, dass die Selbstkorrelationsfunktion $G^s(\vec{r}, t)$ eine Gaußfunktion ist, deren Halbwertsbreite mit der Zeit zunimmt. Die ficksche Theorie ist eine Kontinuumstheorie, die die atomare Struktur von Festkörpern nicht berücksichtigt. Für Zeiten, in denen die mittlere atomare Verschiebung noch in der Größenordnung der Atomabstände ist, erwartet man Abweichungen von dieser Theorie. Durch das Studium dieser Abweichungen erhält man Einblick in die mikroskopischen Mechanismen der Diffusion. Wenn die atomaren Verschiebungen groß gegen die Atomabstände geworden sind, spielt der atomare Aufbau der Materie keine Rolle mehr. Die Ergebnisse von Abschnitt 5.2.4 werden zeigen, dass die Selbstkorrelationsfunktion für lange Zeiten immer gaußförmig wird.

In der heißen Schmelze zeigt die Selbstkorrelation eine sehr gute Übereinstimmung mit einer Gaußfunktion. In Abbildung 5.1 ist $G^s(r, t)$ für Kupfer bei einer Temperatur von 2000 K für drei unterschiedliche Zeiten gezeigt. Der zusätzliche Faktor $4\pi r^2$ kommt von der Mittelung über den Raumwinkel. Eine zeitliche Verbreiterung von G^s bewirkt eine Verschiebung des Maximums von $4\pi r^2 \cdot G^s$ nach rechts, diese kann man in der Abbildung deutlich erkennen (vergleiche die Kurven zu $t_1 = 1 \cdot 10^{-12}$ s, $t_2 = 5 \cdot 10^{-12}$ s und $t_3 = 5 \cdot 10^{-11}$ s). Ohne den zusätzlichen Faktor ist die Funktion für alle Zeiten nahezu gaußförmig. Das grundsätzliche Verhalten von Zirkonium ist bei dieser Temperatur das gleiche wie das von Kupfer. Da das größere und schwerere Zr aber eine geringere Mobilität als Cu hat, geht für Zirkonium die Verbreiterung der Gaußfunktion langsamer vonstatten.

Bei fallenden Temperaturen macht sich für mittlere Zeiten mehr und mehr eine Abweichung von der Gauß-Form bemerkbar. (Die Zeit, für die diese Abweichung maximal wird, ist abhängig von der Temperatur, siehe Kapitel 5.2.4, dort wird die Abweichung auch quantifiziert.) Für beide Atomarten entwickelt G^s Ausläufer zu hohen Verschiebungen r . Diese deuten darauf hin, dass es in diesem Zeitbereich Atome gibt, die eine größere Dynamik aufweisen als der Rest. Diese Unterschiede zwischen den Atomen bezeichnet man als Heterogenität. Für längere Zeiten verschwinden die Unterschiede in der durchschnittlichen Mobilität der Atome wieder, da G^s hier wieder eine Gauß-Form annimmt.

Bei Temperaturen unter 1200 K entwickeln sich aus dem Ausläufer zu hohen r mit der Zeit weitere Strukturen. Das ist in Abbildung 5.2 für Kupfer bei einer Temperatur von 800 K gezeigt. Bei $t_1 = 1 \cdot 10^{-10}$ s erscheint G^s noch im Wesentlichen gaußförmig, man sieht aber auch, dass im Bereich zwischen $1,5 \cdot 10^{-10}$ m und $3,5 \cdot 10^{-10}$ m mehr Intensität vorhanden ist, als man von einer ungestörten Gaußfunktion erwarten würde. Bei $t_2 = 2 \cdot 10^{-9}$ s ist die Halbwertsbreite der

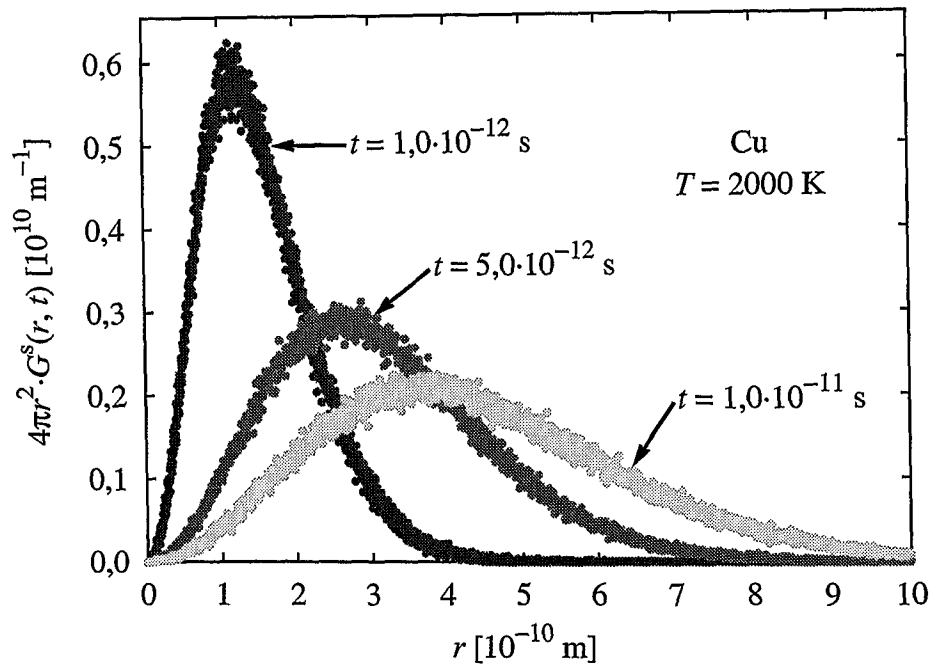


Abbildung 5.1: Zeitliche Änderung der Selbstkorrelationsfunktion von Cu bei einer Temperatur von 2000 K.

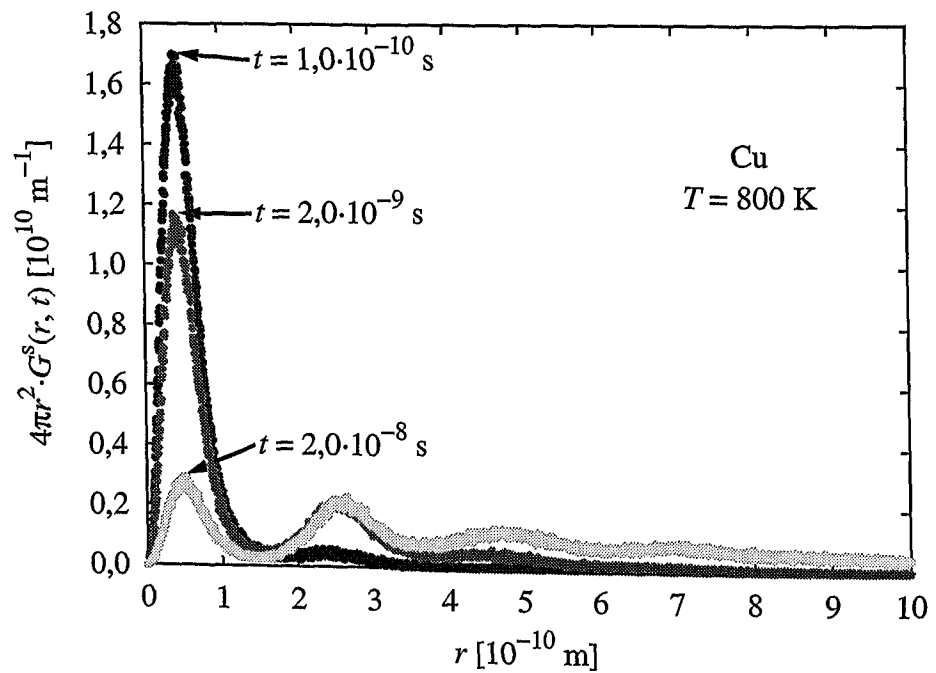


Abbildung 5.2: Zeitliche Änderung der Selbstkorrelationsfunktion von Cu bei einer Temperatur von 800 K.

ursprünglichen Gaußfunktion noch nahezu unverändert, die Ausläufer zu großen r reichen aber bereits bis $5,5 \cdot 10^{-10}$ m. Es ist deutlich erkennbar, dass sich die zusätzliche Intensität in einem zweiten Peak bei $2,5 \cdot 10^{-10}$ m konzentriert. Der erste Peak bei $0,5 \cdot 10^{-10}$ m wird von Atomen hervorgerufen, die sich nur wenig von ihrer Ausgangsposition entfernt haben. Er wird als „Original-Site-Peak“ (OSP) bezeichnet. Der zweite Peak bei $2,5 \cdot 10^{-10}$ m wird von Atomen hervorgerufen, die sich ungefähr um einen Nächsten-Nachbar-Abstand bewegt haben. Er wird als „First-Neighbour-Peak“ (FNP) bezeichnet. Bei $t_3 = 2 \cdot 10^{-8}$ s hat sich die Position des OSP (d.h. die Halbwertsbreite der Gaußfunktion) immer noch nicht wesentlich geändert, seine Intensität ist aber stark abgesunken. Der FNP ist gegenüber der letzten betrachteten Zeit fast unverändert geblieben. Die meisten Atome haben jetzt Entfernungen zurückgelegt, die mehr als $3,5 \cdot 10^{-10}$ m betragen. Im weiteren Zeitverlauf werden OSP und FNP (weiter) abnehmen und ihre Beiträge verteilen sich auf größere Verschiebungen r . Dann ist G^s wieder gaußförmig.⁶

Für Zr beobachtet man prinzipiell das gleiche Verhalten. Auch für Zr bildet die Selbstkorrelationsfunktion im gleichen Temperaturbereich mit der Zeit Ausläufer zu hohen Verschiebungen aus. Hier ist allerdings der FNP nicht so deutlich ausgeprägt wie bei Cu.

Die deutliche Unterscheidbarkeit zwischen OSP und FNP zeigt, dass sich die Atome entweder auf ihren Ausgangspositionen befinden oder (mindestens) einen Nächsten-Nachbar-Abstand hiervon entfernt. Verschiebungen, die kleiner als der atomare Nächste-Nachbar-Abstand sind, kommen dagegen so gut wie nicht vor. Ganz allgemein wird der FNP deshalb als Anzeichen für atomare Sprünge angesehen.

Die Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der Selbstkorrelation gibt also Anlass, bei der weiteren Untersuchung zwei Mechanismen für die Diffusion zu betrachten:

- Die zeitliche Verbreiterung einer Gaußfunktion ist das Verhalten, das man für *viskoses Fließen* erwartet.
- Die Entwicklung eines zusätzlichen Peaks bei einer festen Verschiebung (hier Nächste-Nachbar-Entfernung) ist ein Hinweis auf einen Mechanismus, der auf atomaren *Sprüngen* beruht.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden die Beiträge dieser beiden Mechanismen zur Gesamtdiffusion aus der Van-Hove-Korrelation quantitativ bestimmt werden.

⁶Die Zeit t_3 ist die größte Zeit, für die Berechnungen der Selbstkorrelation ausgeführt werden konnten. Dieses Verhalten ist aber von den höheren Temperaturen wie z. B. $T = 960$ K bekannt, bei denen die Dynamik so schnell verläuft, dass auch das letzte Stadium dieser Entwicklung zu beobachten ist.

Für den zugrunde liegenden Sprungmechanismus sind unterschiedliche Szenarien denkbar:

- Ein Mechanismus, bei dem eine feste Sprunglänge vorgegeben ist, würde die Anhäufung von Atomen an Stellen, die eine feste Entfernung zur Ausgangsposition haben, intuitiv anschaulich erklären.
- Ein Mechanismus ohne feste Sprunglänge könnte ebenfalls zu einer Konzentration von Atomen bei einer festen Entfernung führen, wenn man annimmt, dass bevorzugte Plätze existieren, an denen die Atome längere Zeit verweilen als an anderen, weniger günstigen Plätzen. Eine solche Annahme ist ebenfalls nahe liegend, da in amorphen Materialien immer eine Nahordnung existiert.

Eine Entscheidung in dieser Frage wird erst in Kapitel 6.2 durch die direkte Betrachtung von Sprungereignissen möglich sein.

5.2.2 Mittlere quadratische Verschiebung

Die mittlere quadratische Verschiebung (MSQD⁷) der Atome aus ihren Ausgangspositionen berechnet sich durch Integration von G^s multipliziert mit r^2 über $\mathbb{R}^3$ (siehe Gleichung 2.31).

Wie in Kapitel 2.2.2 dargelegt wurde, erwartet man, dass das MSQD für kleine Zeiten quadratisch und für große Zeiten linear anwächst. Dieses zeitliche Verhalten des MSQD sieht man besonders übersichtlich in einer doppellogarithmischen Darstellung, wie sie für Kupfer und Zirkonium für verschiedene Temperaturen in Abbildung 5.3 gezeigt wird. Verschiedene Potenzgesetze werden hier durch unterschiedliche Geradensteigungen dargestellt. Wie erwartet, erkennt man für alle Temperaturen bei kurzen Zeiten $t < 10^{-13}$ s einen quadratischen Verlauf (Geradensteigung 2). In diesem Zeitbereich wird die Auslenkung durch die Schwingungen der Atome um ihre momentane Gleichgewichtslage bestimmt. Da man dasselbe Verhalten auch für wechselwirkungsfreie Teilchen erhalten würde, nennt man diesen Zeitbereich üblicherweise das *ballistische Regime*. Ein Maß für die durchschnittliche Schwingungsdauer ist die Einsteinfrequenz, die bei $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ ca. 5 THz beträgt. Hieraus ergibt sich eine Zeitkonstante von $t \approx 2 \cdot 10^{-13}$ s, die in guter Übereinstimmung mit dem Gültigkeitsbereich des ballistischen Regimes ist. Für längere Zeiten ergibt sich ein linearer Verlauf (Geradensteigung 1). Hier ist die mittlere Auslenkung der Atome größer als 10^{-10} m. Dieser Zeitbereich, in dem sich die langreichweitige Diffusion abspielt, heißt *α -Regime*. Für Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur entwickelt sich zwischen diesen beiden zeitlichen Regimen ein Übergang, in dem sich das MSQD nur schwach verändert. Dieser Bereich, genannt *β -Regime*, wird mit fallender Temperatur immer ausgeprägter. In diesem Zeitbereich können sich einzelne Atome durchaus weiter als

⁷englisch: mean square displacement

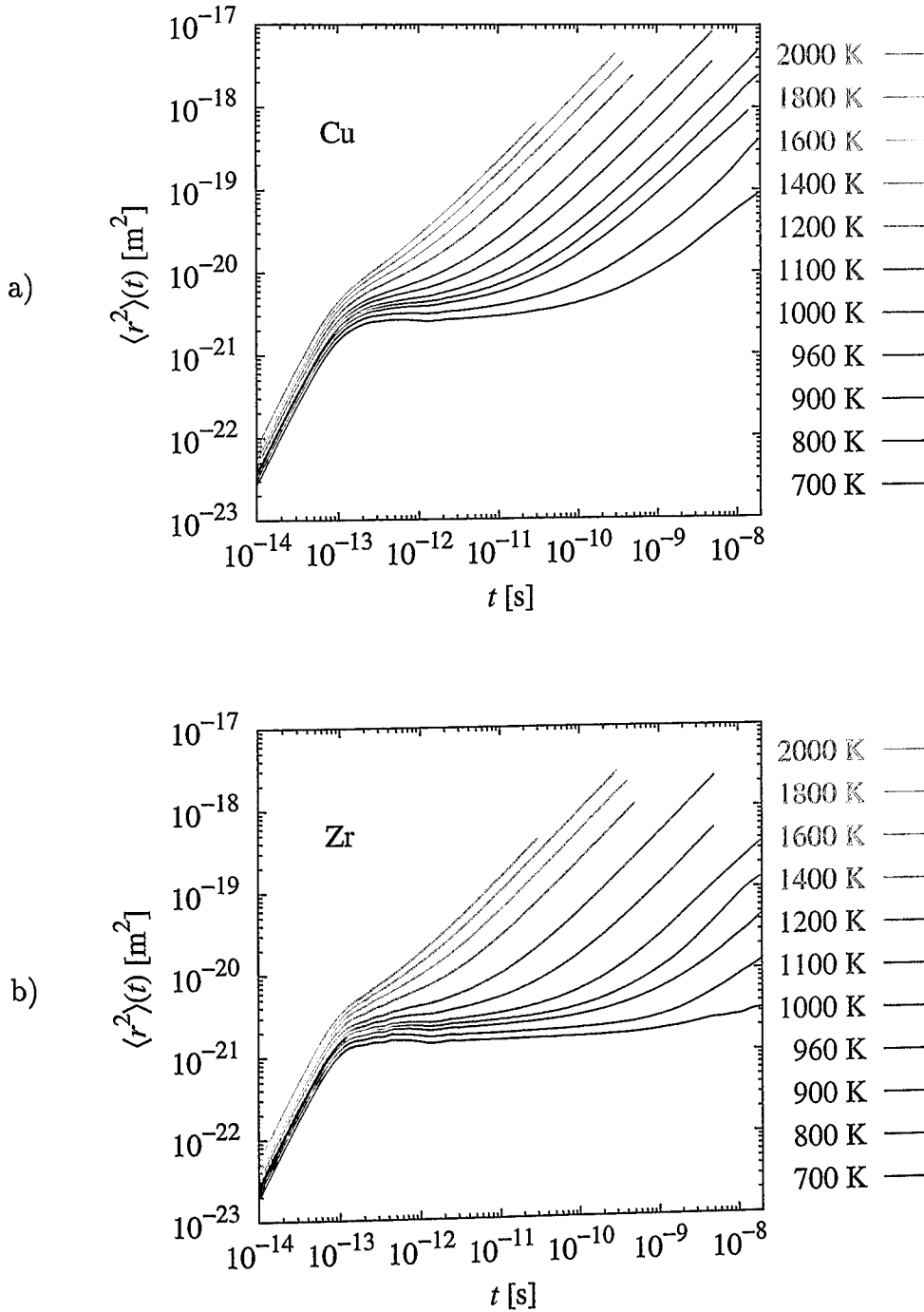


Abbildung 5.3: zeitlicher Verlauf des MSQD von a) Kupfer und b) Zirkonium für die Temperaturen 700 K, 800 K, 900 K, 960 K, 1000 K, 1100 K, 1200 K, 1400 K, 1600 K, 1800 K und 2000 K (von unten nach oben).

T [K]	D_{Cu} [m ² /s]	D_{Zr} [m ² /s]
700	$6,4 \cdot 10^{-13}$	$9,0 \cdot 10^{-15}$
800	$3,6 \cdot 10^{-12}$	$8,0 \cdot 10^{-14}$
900	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$3,4 \cdot 10^{-13}$
960	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
1000	$4,3 \cdot 10^{-11}$	$2,8 \cdot 10^{-12}$
1100	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$
1200	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$7,8 \cdot 10^{-11}$
1400	$8,2 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-10}$
1600	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$8,6 \cdot 10^{-10}$
1800	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$
2000	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 5.2: Diffusionskonstanten für Cu und Zr als Funktion der Temperatur.

einen Nächsten-Nachbar-Abstand von ihrer Ausgangsposition entfernen, allerdings ist die Auslenkung noch größtenteils reversibel, sodass diese Auslenkungen nicht zur Diffusion beitragen.[4] Bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur ist die Korrelation mit der Ausgangskonfiguration wesentlich kurzlebiger, sodass die Diffusion direkt einsetzt.

Ein Vergleich der Abbildungen für Kupfer (oben) und Zirkonium (unten) zeigt, dass diese Einteilung in Zeitbereiche für beide Atomarten zutreffend ist. Bei Zirkonium beginnt das α -Regime allerdings erst zu späteren Zeiten als bei Kupfer. Das rührt daher, dass Zr eine niedrigere Diffusionskonstante als Cu hat (siehe nächsten Abschnitt). Aufgrund der höheren Masse hat Zr bei Schwingungen um die Gleichgewichtslage im ballistischen Regime auch eine niedrigere mittlere Geschwindigkeit. In der doppellogarithmischen Darstellung führt dies dazu, dass die $\langle r^2 \rangle$ - t -Kurven von Zirkonium in diesem Zeitbereich gegenüber denen von Kupfer parallel zu niedrigeren $\langle r^2 \rangle$ -Werten verschoben sind.

5.2.3 Diffusionskonstante

Die Diffusionskonstante wird bestimmt durch den linearen Anstieg des MSQD bei großen Zeiten (siehe Gleichung (2.33)). Die Daten für die Diffusionskonstante wurden durch Anpassung einer linearen Funktion an die MSQD-Daten des α -Regimes gewonnen.⁸ Als Ergebnis dieser Auswertung sind in Tabelle 5.2 die Diffusionskonstanten für Cu und für Zr in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben.

⁸In Abbildung 5.3b sieht man, dass bei einer Temperatur von 700 K das α -Regime für Zirkonium nicht ganz erreicht wird. Trägt man $\langle r^2 \rangle$ aber nicht doppellogarithmisch sondern linear gegen t auf, so scheint ein linearer Fit der Werte trotzdem gerechtfertigt. Das Ergebnis zu dieser Temperatur ist aber mit einer hohen Ungenauigkeit behaftet (siehe Fehlerbalken in Abbildung 5.4).

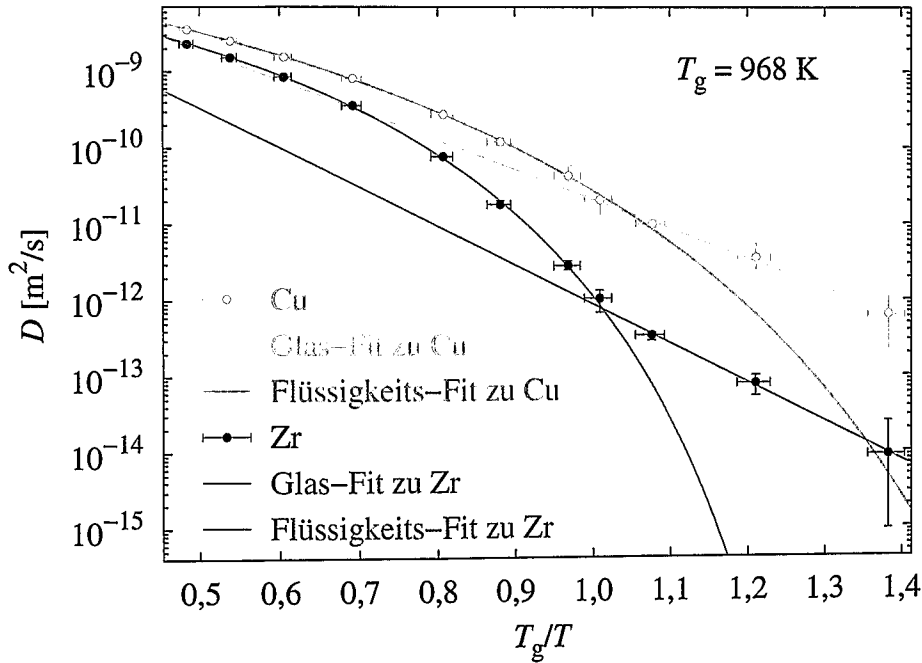


Abbildung 5.4: Arrhenius-Darstellung der Diffusionskonstanten von Cu und Zr. Für die Flüssigkeit erhält man ein Vogel-Fulcher-Tammann-Verhalten, im Glas beobachtet man ein reines Arrhenius-Verhalten.

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten wird in Abbildung 5.4 in einem Arrhenius-Diagramm gezeigt. Hier ist der Logarithmus von D gegen T_g/T aufgetragen. In dieser Darstellung gibt ein Arrhenius-Gesetz (1.17) eine Gerade, während ein Vogel-Fulcher-Tammann-Gesetz (1.18) eine nichtlineare Funktion ergibt. Die Werte für D wurden aus drei unabhängigen Ensembles bestimmt, eingetragen ist das arithmetische Mittel (Datenpunkt) sowie das Minimum und das Maximum der drei Werte (Fehlerbalken in y -Richtung).⁹ Die Glasübergangstemperatur T_g wurde bereits vorher aus denselben drei Ensembles bestimmt (siehe T_g -Werte von Seite 58). $T_g = 968$ K ist das arithmetische Mittel, die Fehlerbalken der Daten in x -Richtung stammen vom Minimum und Maximum der drei T_g -Werte.

Der Wert der Diffusionskonstante von Kupfer ist für alle untersuchten Temperaturen größer als der von Zirkonium. Der Unterschied nimmt mit fallender Temperatur zu und beträgt bei T_g ungefähr eine Größenordnung.

Wie man sieht, lassen sich die Diffusionswerte für beide Atomarten für die unterkühlte Schmelze mit einem Vogel-Fulcher-Tammann-Gesetz beschreiben, während sie für das Glas einem Arrhenius-Gesetz genügen.

⁹Für $T = 960$ K ist nur ein Ensemble vorhanden, hier wurde zur Fehlerabschätzung Geraden an die MSQD-Daten zu verschiedenen Zeitintervallen angepasst.

Für Temperaturen $T \leq 900$ K erhält man folgende Arrhenius-Fitfunktionen:

$$D_{\text{Cu}} = 1,72 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s} \cdot \exp\left(-\frac{0,75 \text{ eV}}{k_{\text{B}} \cdot T}\right), \quad (5.1a)$$

$$D_{\text{Zr}} = 1,26 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s} \cdot \exp\left(-\frac{0,99 \text{ eV}}{k_{\text{B}} \cdot T}\right). \quad (5.1b)$$

Für Temperaturen $T \geq 1000$ K erhält man folgende Vogel-Fulcher-Tammann-Fitfunktionen:

$$D_{\text{Cu}} = 3,70 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \cdot \exp\left(\frac{-0,30 \text{ eV}}{k_{\text{B}} \cdot (T - 476,57 \text{ K})}\right), \quad (5.2a)$$

$$D_{\text{Zr}} = 2,65 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s} \cdot \exp\left(\frac{-0,28 \text{ eV}}{k_{\text{B}} \cdot (T - 641,84 \text{ K})}\right). \quad (5.2b)$$

Die Werte zu $T = 960$ K wurden in keinen der Fits einbezogen, da diese Temperatur zu nah an der Gültigkeitsgrenze beider Funktionen liegt. Wie man sieht, liegt der Übergangsbereich zwischen dem Vogel-Fulcher-Tammann- und dem Arrhenius-Verhalten für beide Atomarten ungefähr bei der Glasübergangstemperatur (ca. 1 % Abweichung für Cu, ca. 5 % Abweichung für Zr).

5.2.4 Nichtgaußizität

In Abschnitt 5.2.1 wurde gezeigt, dass die Selbstkorrelationsfunktion G^s nicht perfekt gaußförmig ist, sondern dass es Abweichungen in Form von Ausläufern zu hohen Verschiebungen und für Temperaturen unter 1200 K in Form eines zusätzlichen Peaks gibt.

Die Abweichung der Selbstkorrelationsfunktion von der perfekten Gauß-Form lässt sich durch *Nichtgaußizitätsparameter* α_n (mit $n \in \mathbb{N}$) charakterisieren.[65] Die α_n sind definiert durch gewichtete Verhältnisse von Momenten $\langle r^2 \rangle$ und $\langle r^{2n} \rangle$ von G^s , wobei die Momente wie folgt berechnet werden (vergleiche auch Gleichung (2.31)):

$$\langle r^{2n} \rangle(t) = \int_{\mathbb{R}^3} r^{2n} \cdot G^s(\vec{r}, t) d\vec{r}^3 \quad (5.3)$$

Zwischen diesen Momenten gilt, falls G^s eine Gaußfunktion ist, der Zusammenhang $\langle r^{2n} \rangle = C_n \langle r^2 \rangle^n$ mit $C_n = (1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot \dots \cdot (2n + 1))/3^n$ für alle $n \in \mathbb{N}$.

Als Nichtgaußizitätsparameter definiert man nun:

$$\alpha_n := \frac{\langle r^{2n} \rangle}{C_n \langle r^2 \rangle^n} - 1. \quad (5.4)$$

Die α_n sind also so definiert, dass sie für eine perfekte, normierte Gaußfunktion verschwinden. Für Funktionen, die von der Gauß-Form abweichen, bilden sie ein Maß für die Stärke der Abweichung.

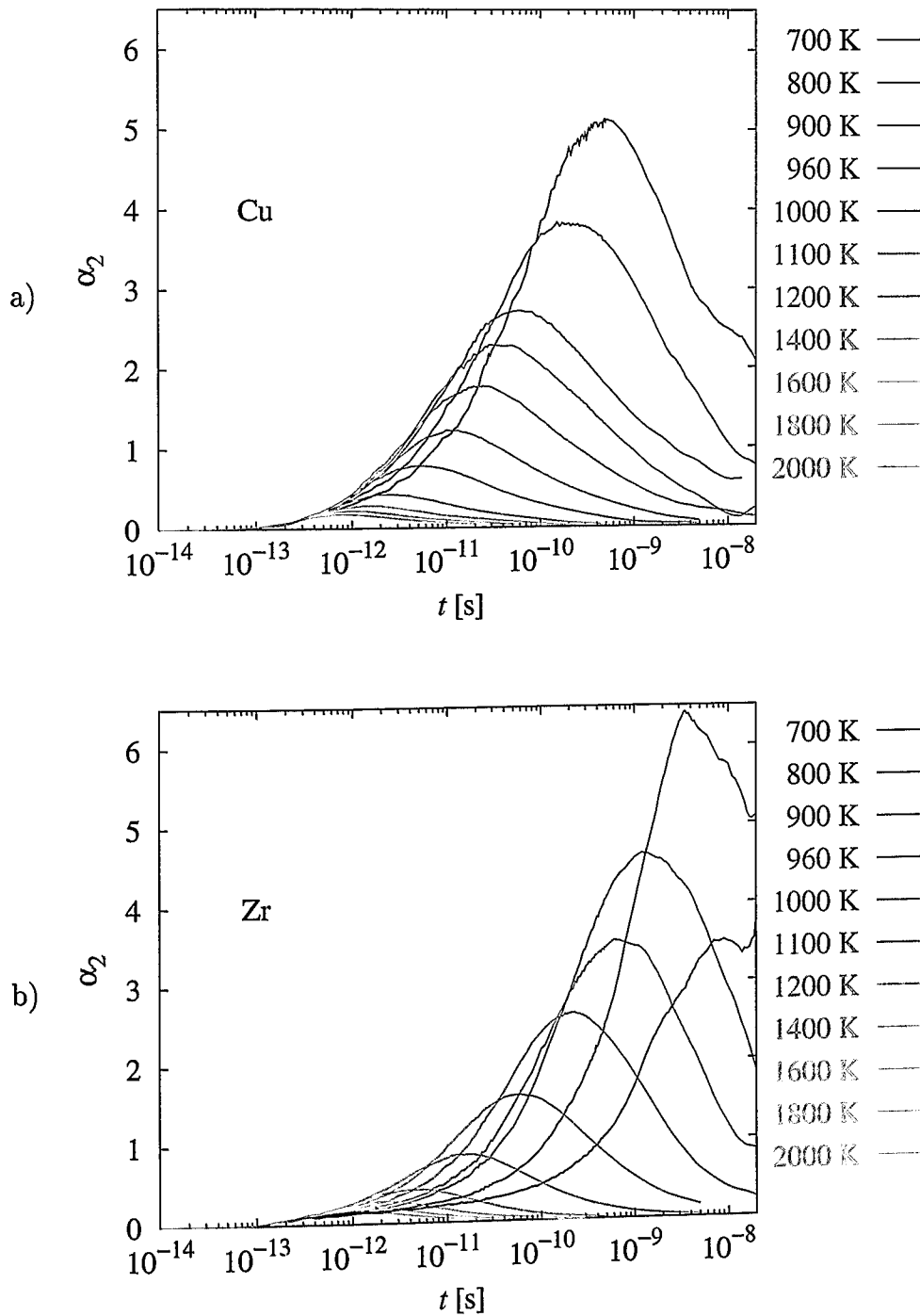


Abbildung 5.5: Zeitlicher Verlauf der Nichtgaußizität α_2 von a) Kupfer und b) Zirkonium für die Temperaturen 700 K, 800 K, 900 K, 960 K, 1000 K, 1100 K, 1200 K, 1400 K, 1600 K, 1800 K und 2000 K (von oben nach unten).

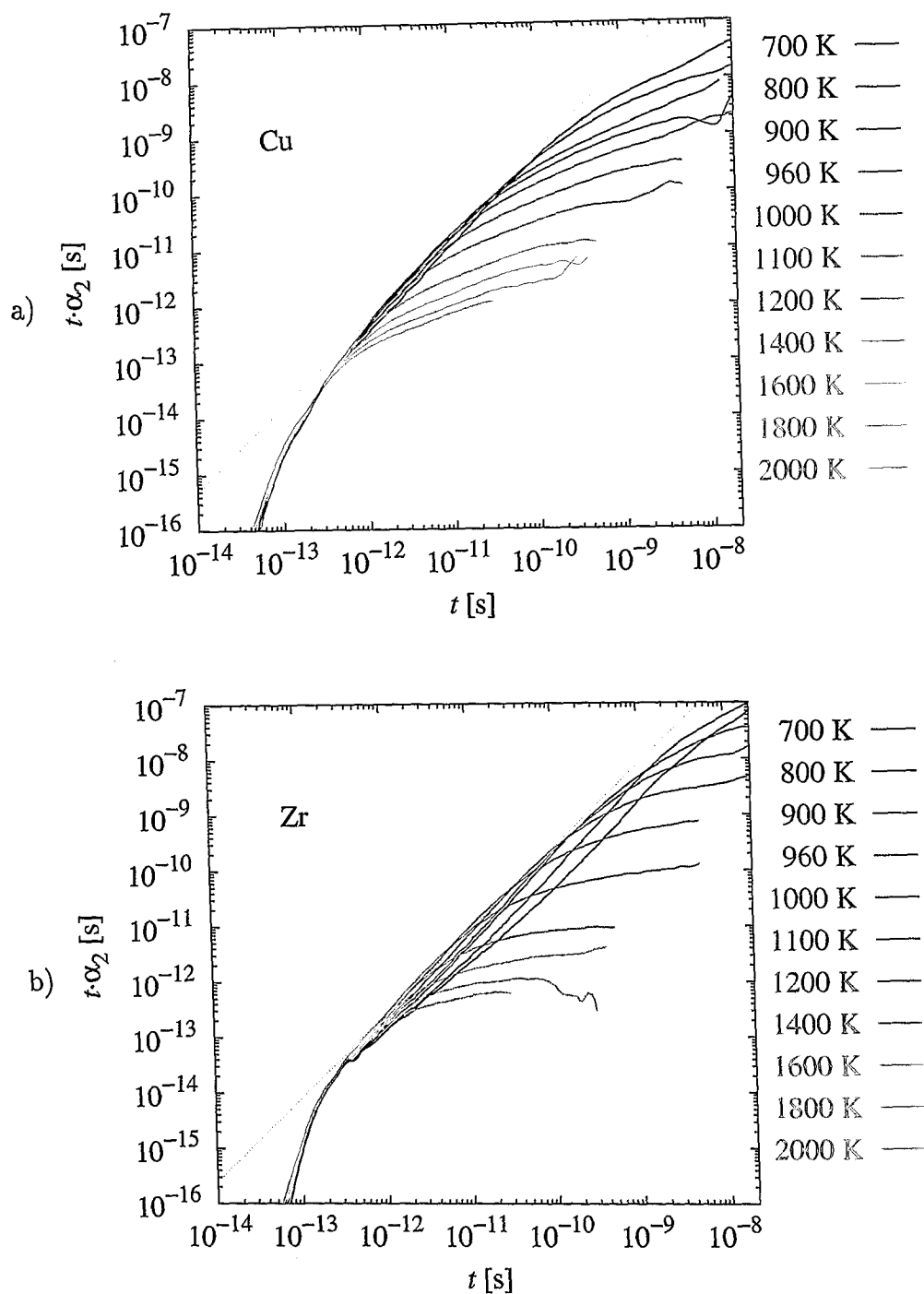


Abbildung 5.6: Zeitlicher Verlauf der Nichtgaufizität α_2 von a) Kupfer und b) Zirkonium für die Temperaturen 700 K, 800 K, 900 K, 960 K, 1000 K, 1100 K, 1200 K, 1400 K, 1600 K, 1800 K und 2000 K (von oben nach unten). Die gepunktete Linie entspricht einer Funktion proportional zu $t^{3/2}$.

In Abbildung 5.5 ist der zeitliche Verlauf des Nichtgaußizitätsparameters α_2 für Cu (oben) und Zr (unten) dargestellt. Im ballistischen Regime steigt α_2 jeweils von Null auf einen kleinen Wert von ca. 0,1 an. Für diesen Anstieg gibt es zwei Erklärungen.[66] Zum einen rufen Anharmonizitäten der Schwingungen eine Abweichung der Selbstkorrelation von der Gauß-Form hervor. Zum anderen unterscheiden sich in amorphen Materialien die lokalen Umgebungen unterschiedlicher Atome voneinander. Dadurch werden die Atome eine gewisse Verteilung in ihren Schwingungsfrequenzen aufweisen. Auch wenn jede einzelne Schwingung harmonisch ist, ergibt sich die gesamte Selbstkorrelationsfunktion des Systems aus einer Überlagerung unterschiedlicher Gaußfunktionen und ist nicht mehr perfekt gaußförmig. Der Anstieg im β -Regime ist wesentlich stärker und durch Heterogenitäten der atomaren Dynamik (s. u.) begründet. Das Maximum wird jeweils im frühen α -Regime erreicht. Während des α -Regimes, wenn das MSQD linear in der Zeit steigt, wird G^s wieder gaußförmig. Der Maximalwert der Nichtgaußizität nimmt mit fallender Temperatur stark zu. Durch die Verlangsamung der atomaren Dynamik mit fallender Temperatur ist es vor allem unterhalb von T_g schwierig, Simulationsergebnisse zur Nichtgaußizität mit guter Statistik zu erhalten. Dies zeigt sich besonders deutlich bei Zirkonium bei den Kurven zu 700 K und 800 K bei Zeiten oberhalb von ca. 10^9 s (siehe Abbildung 5.5b). Der Abfall von α_2 der Kurve zu 800 K in diesem Bereich kann ein Artefakt einer nicht ausreichenden Statistik sein. Für 700 K wird das Maximum der α_2 -Kurve von Zirkonium erst für Zeiten außerhalb des Simulationszeitraums erwartet.

Ein neues Modell, das den Verlauf der Nichtgaußizität α_2 mit der Zeit für Selen- und Lennard-Jones-Gläser erklären kann,[67] nimmt an, dass es zu jeder Zeit Gruppen von mobilen Atomen gibt, die einen kollektiven Sprungprozess ausführen können, während die nicht mobilen Atome auf ihren Plätzen verharren („Heterogenität“). Nachdem ein Sprung erfolgt ist und sich die lokale Umgebung der gesprungenen Atome und ihrer Nachbarn geändert hat, können einige Atome ihre Gruppe wechseln, d. h. einige mobile Atome können ihre Mobilität verlieren, während einige zuvor nicht mobile Atome mobil werden können („dynamische Heterogenität“). Eine wichtige Aussage dieses Modells ist, dass der Nichtgaußizitätsparameter α_2 im β -Regime proportional zu $\sqrt{t}$ steigt. Eine qualitative Überprüfung dieses Modells für Cu und Zr ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Hier ist $t \cdot \alpha_2$ als Funktion von t dargestellt. Zusätzlich ist eine Funktion proportional zu $t^{3/2}$ eingetragen. Tatsächlich findet man, dass sich die gemessenen Nichtgaußizitätswerte im β -Regime dieser Funktion anschmiegen.¹⁰ Die Übereinstimmung des zeitlichen Verlaufs von α_2 mit diesem Modell kann neben dem Auftauchen des First-Neighbour-Peaks in der Selbstkorrelation (Abschnitt 5.2.1) als zweiter Hinweis auf das Vorliegen eines Sprungprozesses angesehen werden.

¹⁰Bei Zirkonium findet man ein „Durchhängen“ der Messkurven für tiefe Temperaturen gegenüber der $t^{3/2}$ -Geraden. Das scheint ebenfalls an dem oben erwähnten Problem mit der Statistik zu liegen. Für Selen war ein solches Durchhängen in der Statistik begründet. Die Übereinstimmung wurde dort umso besser, je besser die Statistik der α_2 -Daten war.

5.2.5 Beitrag des Fließprozesses zur Diffusion

Wie in Abschnitt 5.2.1 gezeigt wurde, hat die Selbstkorrelationsfunktion bei nicht zu langen Zeiten zwei Beiträge, die OSP und FNP genannt wurden. Der OSP wird von den Atomen hervorgerufen, die keine (oder nur reversible) Sprünge ausgeführt haben. Bestimmt man die mittlere quadratische Verschiebung dieser Atome, so kann man hieraus den Anteil eines „fließartigen“ Prozesses zur Gesamtdiffusion bestimmen. Für diese Betrachtung gehen wir von der Annahme aus, dass es zwei unterschiedliche Diffusionsmechanismen („Sprünge“ und „Fließen“) gibt. Das Ergebnis wird zeigen, dass diese Annahme nicht gerechtfertigt ist.

Bei der genauen Bestimmung des Diffusionsbeitrags des OSP muss man berücksichtigen, dass dieser eine inhärente Nichtgaußizität von $\alpha_2 \approx 0,1$ besitzt, die durch anharmonische Potenziale oder unterschiedliche Schwingungsfrequenzen hervorgerufen werden (siehe letzten Abschnitt). Solche kleinen Abweichungen kann man in sehr guter Näherung berücksichtigen, indem man einen zusätzlichen Störungsterm von der Ordnung r^6 verwendet. Die Form des OSP wird im Folgenden beschrieben durch eine Funktion der Form

$$4\pi r^2 \cdot G^s(r, t) = 4\pi r^2 \cdot a \exp(-b r^2) \cdot (1 + c r^6). \quad (5.5)$$

Diese Funktion wurde für alle Temperaturen an den OSP der Selbstkorrelation angefitet. Die Fitergebnisse repräsentieren immer fast perfekte Gaußfunktionen, d. h. der Parameter c ist immer sehr klein. Aus dem Verlauf dieser Fitfunktion mit der Zeit kann man die mittlere quadratische Verschiebung $\langle r^2 \rangle$ derjenigen Atome bestimmen, die nicht an Sprungprozessen teilgenommen haben.¹¹ Die Fitprozedur liefert so lange verlässliche Ergebnisse, wie die Norm des OSP größer als die des FNP ist.

Abbildung 5.7 zeigt als Ergebnis dieser Untersuchung den zeitlichen Verlauf des Teils des MSQD, der durch den OSP verursacht wird, für Cu (oben) und Zr (unten). Im ballistischen Zeitregime gibt es keine Abweichung vom Gesamt-MSQD (Abbildung 5.3). Die thermische Schwingung der Atome wird also vollständig durch die zeitliche Entwicklung des OSP beschrieben. Für alle Temperaturen, für die man die Selbstkorrelation für Zeiten außerhalb des ballistischen Regimes in einen OSP und einen Rest (FNP oder Ausläufer zu hohen Verschiebungswerten) auflösen kann, zeigt sich dort jedoch ein großer Unterschied. Für keine dieser Temperaturbereiche kann man ein α -Regime in den $\langle r^2 \rangle$ - t -Kurven erkennen.¹² Das β -Regime erstreckt sich bis zum Ende der numerischen Auflösbarkeit. In diesem Bereich ist eine stetige Abnahme der Intensität des OSP zu beobachten, aber keine sonstige Änderung, die auf einen Beitrag zur Diffusion schließen lässt.

¹¹Dabei muss man die korrekte Normierung des OSP berücksichtigen. Da mit der Zeit mehr und mehr Atome mindestens einen Sprungprozess ausgeführt haben, nimmt die Norm des OSP ab. Diese Abnahme kann man in Abbildung 5.2 erkennen.

¹²In der Abbildung meint man zwar, am Ende der Kurven jeweils eine Abweichung vom konstanten Verhalten des β -Regimes zu erkennen, dies ist aber ein Artefakt der Fitprozedur.

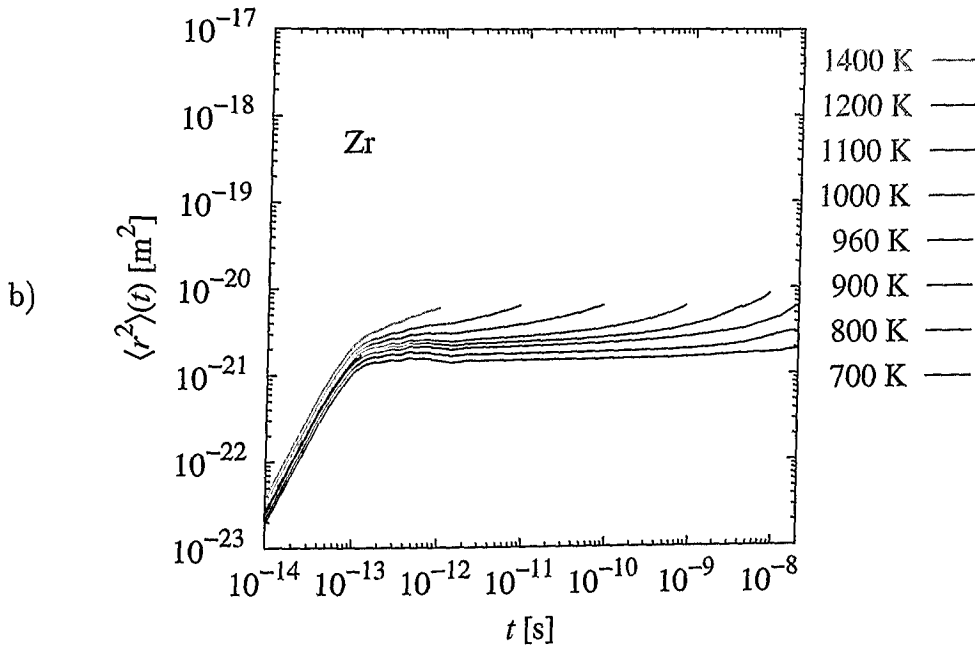
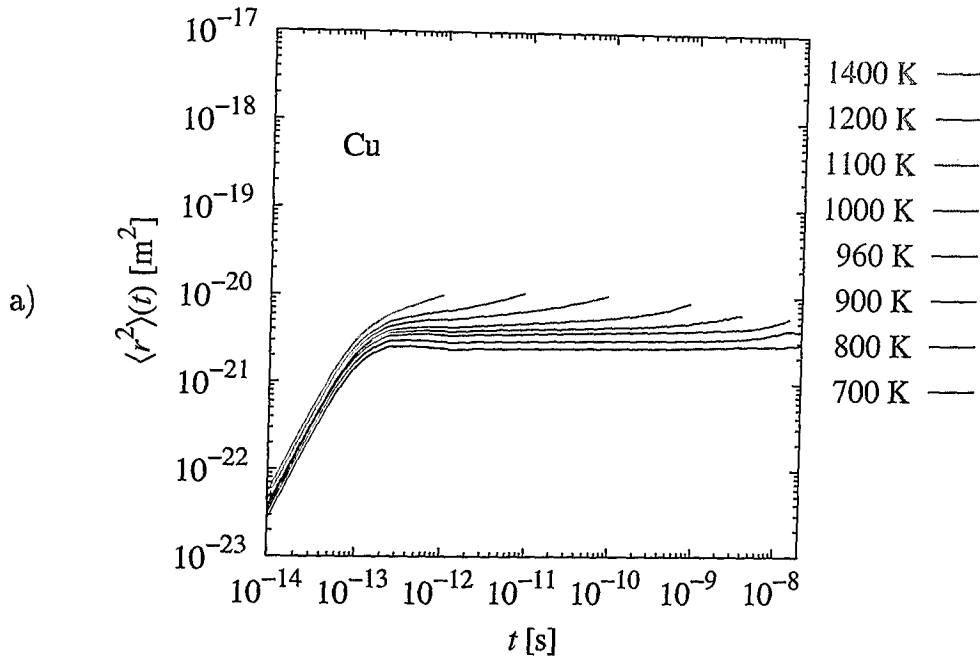


Abbildung 5.7: Zeitlicher Verlauf des aus dem OSP bestimmten MSQD von a) Kupfer und b) Zirkonium für die Temperaturen 700 K, 800 K, 900 K, 960 K, 1000 K, 1100 K, 1200 K, 1400 K (von unten nach oben).

Es kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass es für spätere Zeiten einen Übergang vom β - zum α -Verhalten des OSP geben könnte. Solch lange Zeiten können aber mit der Simulation nicht erreicht bzw. aufgelöst werden. Damit ist möglich, dass es einen Beitrag des OSP zur Diffusion gibt, der mit dieser Untersuchung nicht entdeckt wurde. Ein späteres Einsetzen des α -Regimes bedeutet aber eine niedrigere Diffusionskonstante (vergleiche z. B. die Kurven zu unterschiedlichen Temperaturen in Abbildung 5.3). Aus der mit dieser Auswertung bestimmten unteren Schranke für die Zeiten, bei denen das α -Regime beginnen kann, ergibt sich eine Abschätzung der oberen Schranke für den Beitrag des durch den OSP beschriebenen Prozesses zur Diffusion. Für Gläser kann höchstens ein Prozent, für unterkühlte Flüssigkeiten können höchstens zehn Prozent der Diffusion durch einen solchen „fließartigen“ Prozess verursacht werden.

Für Temperaturen $T \geq 1400$ K ist diese Auswertung nicht möglich, da eine klare Unterteilung der Selbstkorrelationsfunktion G^s in verschiedene Beiträge hier nicht gegeben ist. In Abschnitt 5.4.2 wird gezeigt, dass die Auswertung der Paarkorrelation Hinweise auf Sprungprozesse bei allen Temperaturen liefert. Die Diffusion beruht also bei allen Temperaturen (zumindest teilweise) auf Sprüngen. In Kapitel 6 wird gezeigt werden, dass es die zu Beginn dieses Abschnitts angenommene Trennung in zwei Diffusionsprozesse nicht gibt, sondern dass man mit der Temperatur einen stetigen Übergang von deutlich in der Selbstkorrelation erkennbaren Sprüngen in ein Verhalten, das wie viskoses Fließen erscheint, findet.

5.2.6 Intermediäre Selbststreuungsfunktion

Die intermediäre Selbststreuungsfunktion zeigt in übersichtlicher Weise, wie die Korrelation einer Atomanordnung zum Zeitpunkt t mit der ursprünglichen Atomanordnung zum Zeitpunkt 0 mit der Zeit t zerfällt. Die intermediäre Selbststreuungsfunktion $I^{\text{inc}}(q, t)$ wird durch räumliche Fourier-Transformation aus der Selbstkorrelation $G^s(r, t)$ gewonnen (siehe Gleichung (2.10a)).

In Abbildung 5.8 ist I^{inc} für eine feste Wellenzahl q als Funktion der Zeit für Kupfer (oben) und für Zirkonium (unten) angegeben. Für q wurde jeweils das erste Maximum des statischen Strukturfaktors (Abschnitt 5.5) genommen.

In dieser Darstellung kann man die gleichen drei Zeitbereiche unterscheiden wie schon in der Darstellung der mittleren quadratischen Verschiebung. In den ersten 10^{-13} s, d. h. im ballistischen Regime, erfolgt ein erster, schneller Abfall aufgrund der ungeordneten thermischen Bewegung der Atome. Die Stärke dieses Abfalls wird durch die mittlere Auslenkung der Atome aus der Gleichgewichtslage bestimmt (Debye-Waller-Faktor). Für Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur schließt sich ein Bereich an, der in der logarithmischen Auftragung plateauförmig erscheint. Im Zeitbereich dieser β -Relaxation befinden sich die meisten Atome noch in der Nähe ihrer ursprünglichen Position zum Zeitpunkt $t = 0$. Für längere Zeiten folgt die α -Relaxation, in der die Atome große Entfernungen von ihren ursprünglichen Positionen erreichen können und

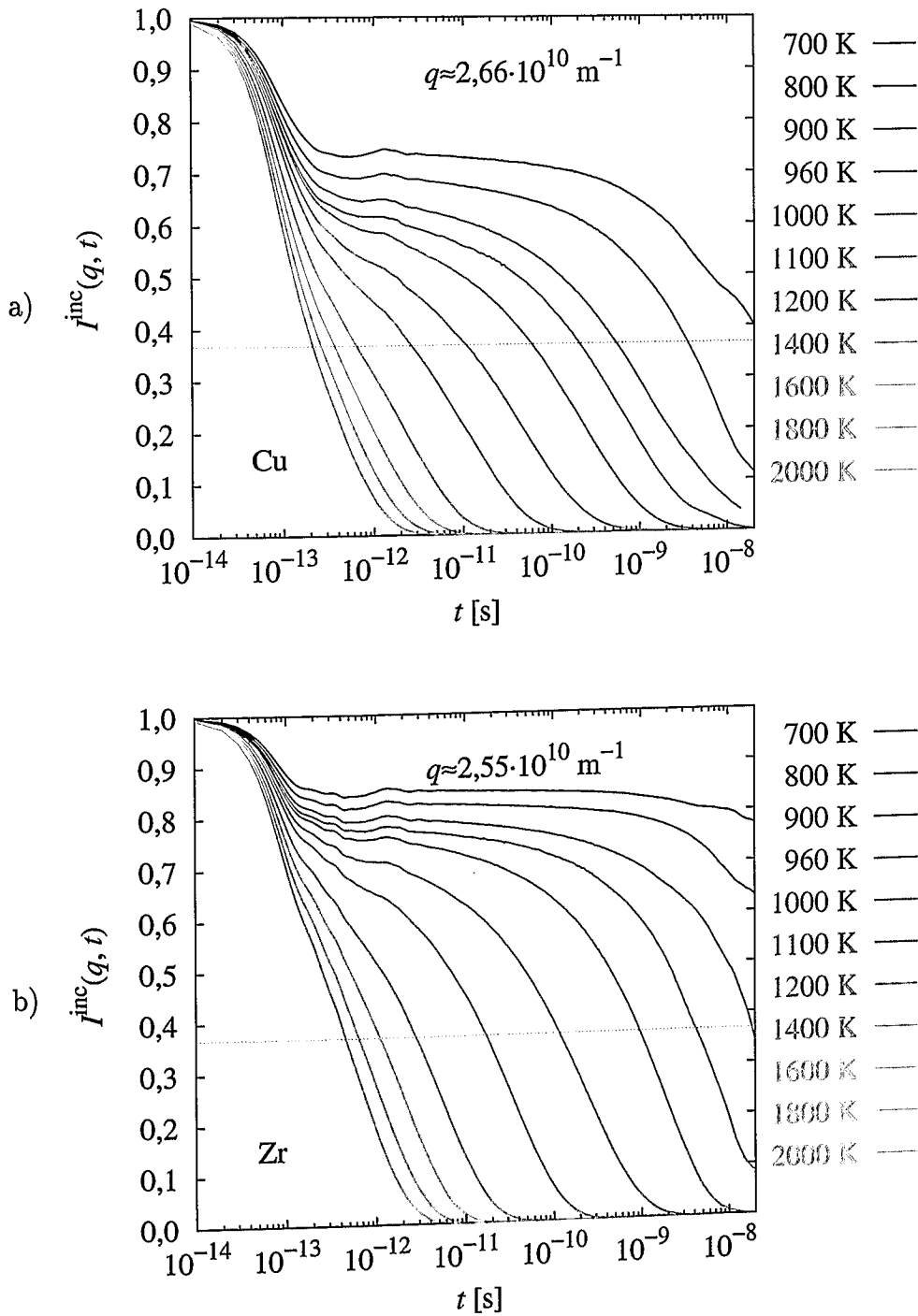


Abbildung 5.8: Zeitlicher Verlauf der intermediären Selbststreuungsfunktion von
a) Kupfer und b) Zirkonium für die Temperaturen 700 K, 800 K, 900 K, 960 K, 1000 K, 1100 K, 1200 K, 1400 K, 1600 K, 1800 K und 2000 K (von oben nach unten, die gepunktete Linie entspricht dem Wert $1/e$). q entspricht jeweils dem ersten Maximum des statischen Strukturfaktors (siehe Tabelle 5.6).

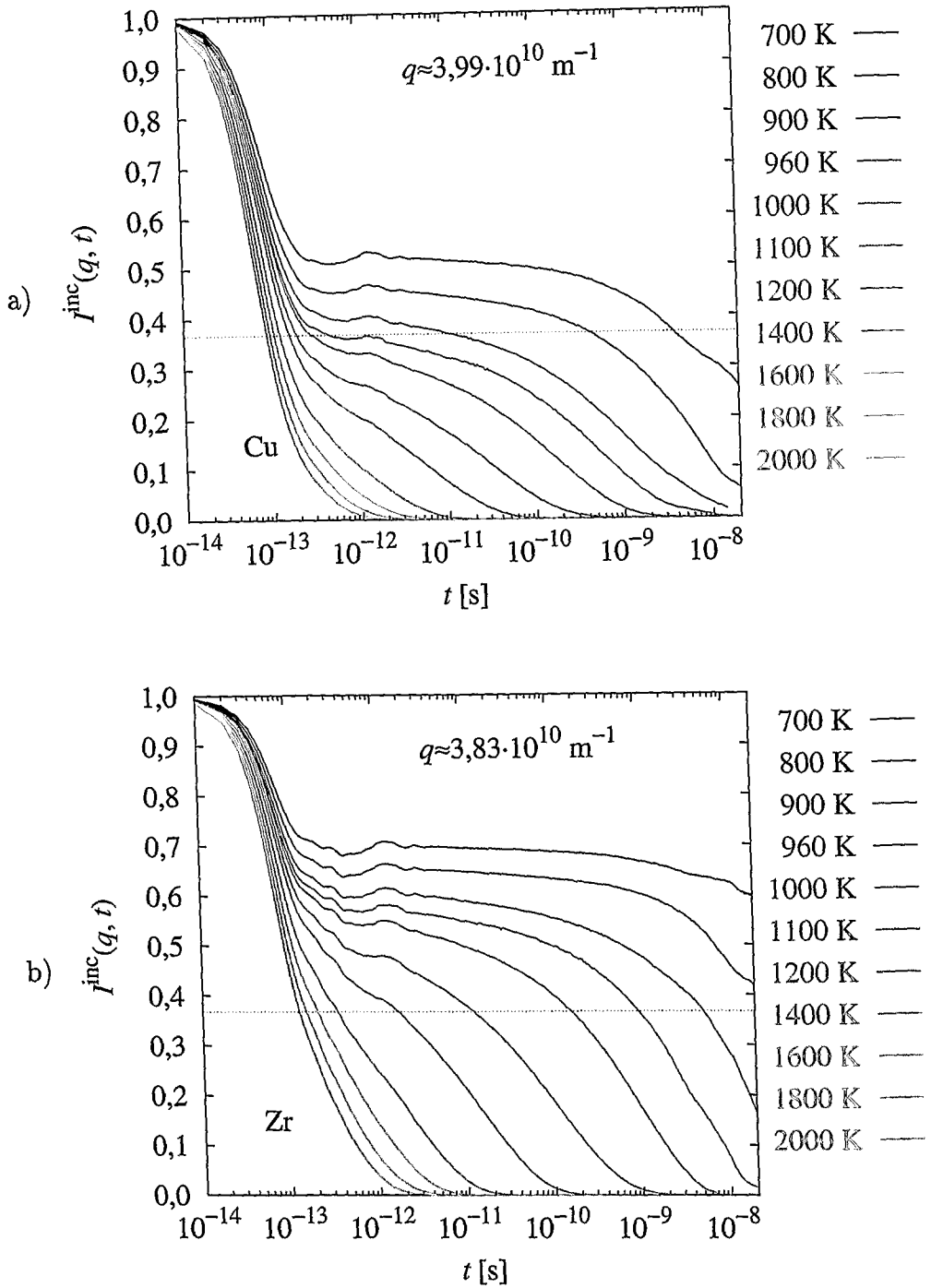


Abbildung 5.9: Zeitlicher Verlauf der intermediären Selbststreuungsfunktion von a) Kupfer und b) Zirkonium für die Temperaturen 700 K, 800 K, 900 K, 960 K, 1000 K, 1100 K, 1200 K, 1400 K, 1600 K, 1800 K und 2000 K (von oben nach unten, die gepunktete Linie entspricht dem Wert $1/e$). q entspricht jeweils dem 1,5-Fachen des ersten Maximums des statischen Strukturfaktors (siehe Tabelle 5.6).

T [K]	τ_{Cu} [s]	τ_{Zr} [s]
700	—	—
800	$3,5 \cdot 10^{-9}$	—
900	$5,4 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$
960	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$
1000	$5,9 \cdot 10^{-11}$	$9,5 \cdot 10^{-10}$
1100	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
1200	$2,6 \cdot 10^{-12}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$
1400	$6,4 \cdot 10^{-13}$	$2,8 \cdot 10^{-12}$
1600	$3,7 \cdot 10^{-13}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
1800	$2,6 \cdot 10^{-13}$	$6,4 \cdot 10^{-13}$
2000	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$4,5 \cdot 10^{-13}$

Tabelle 5.3: Abfallzeiten der intermediären Selbststreuungsfunktion für verschiedene Temperaturen für das in Abbildung 5.8 verwendete q .

die Korrelation mit der Ausgangskonfiguration zerfällt. Als Maß für die Zerfallsgeschwindigkeit der Selbstkorrelation nimmt man üblicherweise die Zeit τ , in der der Wert der intermediären Selbststreuungsfunktion auf den Wert $1/e$ abfällt. Die zu Abbildung 5.8 gehörenden Werte sind für beide Atomarten in Tabelle 5.3 aufgeführt. Die Zerfallszeiten zeigen die Verlangsamung der Dynamik mit fallender Temperatur. Besonders dramatisch wird diese Verlangsamung unterhalb der Glasübergangstemperatur.

Am Übergang vom ballistischen Regime zum β -Regime, d. h. bei ca. $5 \cdot 10^{-13}$ s, erkennt man sowohl für Kupfer als auch für Zirkonium eine Mulde. Sie ist für tiefe Temperaturen leichter zu erkennen, da dort das β -Regime ausgeprägter ist. Eine solche Mulde wird in vielen Glassystemen beobachtet. Da der Zeitbereich, bei dem diese Mulde auftritt, mit der Frequenz des Boson-Peaks verträglich ist, wird sie oft mit diesem in Zusammenhang gebracht.[68, 69]

Um die Abhängigkeit der intermediären Selbststreuungsfunktion von der Wellenzahl q zu verdeutlichen, wird I^{inc} in Abbildung 5.9 noch einmal für ein q gezeigt, das 1,5-mal so groß ist wie das von Abbildung 5.8. Man sieht deutlich, dass der von den Phononen verursachte Abfall während des ballistischen Regimes mit zunehmendem q deutlich größer wird, was die Abfallzeiten τ verringert. Um dies quantitativ auszuwerten, wurde die Höhe des Plateaus des β -Regimes aus dem Wert von I^{inc} zum Zeitpunkt $2 \cdot 10^{-13}$ s bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 5.4 angegeben.

Aus diesen Werten kann man sehen, dass die Höhe des Abfalls für alle untersuchten q -Werte in guter Näherung proportional zur Temperatur ist, wie man es für Schwingungen in harmonischer Näherung erwartet. Dies wird in Abbildung 5.10 gezeigt. Das lineare Verhalten wird durch Fit-Geraden zu den Werten für Temperaturen bis 1200 K verdeutlicht. In diesem Temperaturbereich ist das β -Regime hinreichend gut ausgeprägt, um den von den thermischen Schwingungen

T [K]	Cu, q_1	Cu, q_2	Zr, q_1	Zr, q_2
700	0,758	0,539	0,858	0,709
800	0,723	0,487	0,838	0,673
900	0,695	0,445	0,817	0,637
960	0,673	0,415	0,804	0,615
1000	0,663	0,403	0,794	0,597
1100	0,632	0,363	0,771	0,601
1200	0,600	0,324	0,745	0,520
1400	0,536	0,255	0,696	0,447
1600	0,478	0,200	0,645	0,379
1800	0,426	0,157	0,597	0,321
2000	0,381	0,125	0,552	0,271

Tabelle 5.4: Höhe des Phononenabfalls der intermediären Selbststreuungsfunktion für verschiedene Temperaturen und jeweils zwei q -Werte pro Atomart: $q_1^{\text{Cu}} = 2,66 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$, $q_2^{\text{Cu}} = 3,99 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$, $q_1^{\text{Zr}} = 2,55 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$, $q_2^{\text{Zr}} = 3,83 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$

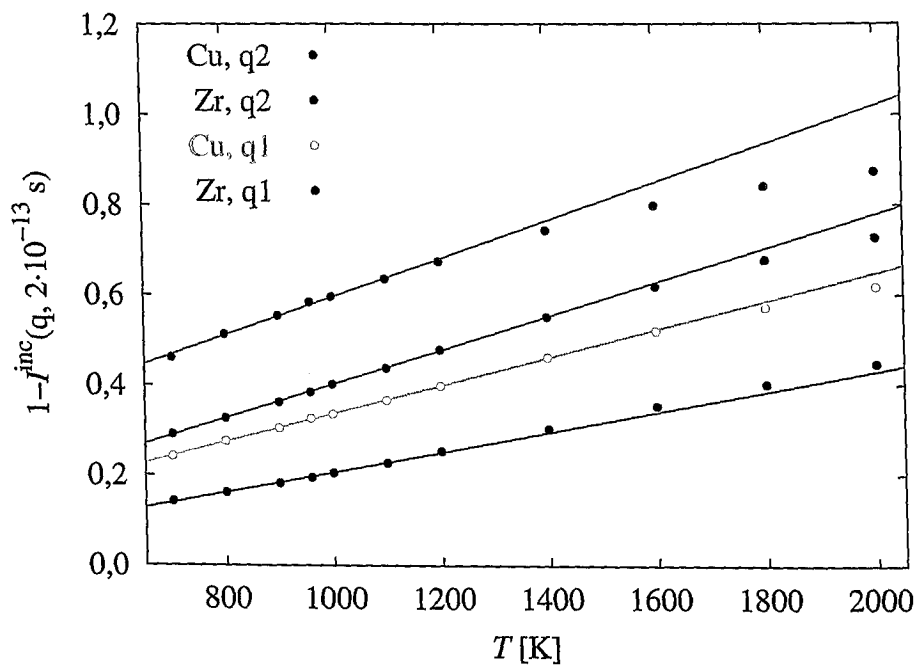


Abbildung 5.10: Abhängigkeit des Phononenabfalls der intermediären Selbststreuungsfunktion von der Temperatur, q -Werte wie in Tabelle 5.4.

verursachten Abfall genau bestimmen zu können. Bei höheren Temperaturen zeigen die Daten teilweise Abweichungen vom linearen Verhalten, da hier die Höhe des Abfalls nicht so genau bestimmt werden kann. Gemäß der Streutheorie sollte der Abfall im ballistischen Regime proportional zum Quadrat der Wellenzahl q sein. Da der Unterschied der q -Werte zwischen den Abbildungen 5.8 und 5.9 genau 1,5 beträgt, sollte der Unterschied in der Höhe des β -Plateaus 2,25 betragen. Ein Vergleich der Werte aus Tabelle 5.4 zeigt jedoch, dass der Unterschied eher einen Faktor 2 ausmacht.

5.3 Modenkopplungstheorie

Die Modenkopplungstheorie (MCT) [2] ist die am häufigsten benutzte Theorie zur Beschreibung und Erklärung der Änderung der Eigenschaften eines Systems beim Übergang von der Flüssigkeit zum Glas. Im Rahmen dieser Theorie wird der Glasübergang verstanden als ein Übergang von ergodischem zu nicht ergodischem Verhalten. Dieser Übergang ist kein thermodynamischer Phasenübergang sondern ein „Einfrieren“ der mikroskopischen Dynamik durch einen strukturellen Arrest. Ein einführender Artikel in die MCT ist [70]. Der zentrale Begriff dieser Theorie ist die intermediäre Streufunktion $I^{\text{coh}}(\vec{q}, t)$ (2.9b), die im Rahmen der MCT meist als Dichtekorrelationsfunktion $F(\vec{q}, t)$ bezeichnet wird. Sie beschreibt die zeitliche Relaxation von räumlichen Dichtefluktuationen mit dem Wellenvektor $\vec{q}$. In der Flüssigkeit verschwinden Dichtefluktuationen nach endlicher Zeit, während sie dies im Glas aufgrund von strukturellem Arrest nicht können:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} F(\vec{q}, t) = 0 \quad \text{in der Flüssigkeit,} \quad (5.6a)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} F(\vec{q}, t) \neq 0 \quad \text{im Glas.} \quad (5.6b)$$

Im Fall eines zweikomponentigen Systems mit den Atomarten i und j benutzt man die Matrix $\mathbf{F}(\vec{q}, t)$, deren Einträge die intermediären Streufunktionen F_{ij} (2.21) der einzelnen Elementkombinationen sind. Die zeitliche Entwicklung der Dichtefluktuationen wird durch folgende Differenzialgleichung beschrieben:[71]

$$\ddot{\mathbf{F}}(\vec{q}, t) + \Omega^2(q) \mathbf{F}(\vec{q}, t) + \int_0^t \mathbf{M}(\vec{q}, t - \tau) \dot{\mathbf{F}}(\vec{q}, \tau) d\tau = 0. \quad (5.7)$$

Ω ist eine Matrix von charakteristischen Frequenzen, die aus den statischen Strukturfaktoren $S_{ij}(\vec{q})$ (2.23) berechnet werden:

$$[\Omega^2(q)]_{ij} = q^2 k_B T c_i / m_i \cdot [\mathbf{S}^{-1}(q)]_{ij}. \quad (5.8)$$

Hierbei ist q der Betrag des Vektors $\vec{q}$, m_i ist die Masse von Atomart i und c_i ist deren Konzentration.

Die Größe $M(\vec{q}, t)$ ist eine Memoryfunktion. Durch den Integralterm hängt die zeitliche Änderung der Dichtekorrelationsfunktion von ihrer Vorgeschichte ab. Für die konkrete Form der Memoryfunktion werden im Rahmen der MCT Näherungen angenommen, sodass Gleichung (5.7) lösbar wird.

Das wichtigste Ergebnis der Modenkopplungstheorie ist die Existenz einer kritischen Temperatur T_c oberhalb von T_g , bei der in der idealen MCT ein Übergang von ergodischem zu nicht ergodischem Verhalten stattfindet. Dieser Übergang ist mit einem Verschwinden der Diffusionskonstante D und einer Divergenz der Abfallzeit τ der intermediären Streufunktion verbunden (s. u.). Diese Divergenzen, die in der Realität nicht auftreten, werden durch die zusätzliche Annahme von atomaren Sprüngen, die auch unterhalb von T_c existieren, „ausgeschmiert“. Bei T_c wird ein Einfrieren des viskosen Fließens vorausgesagt, sodass die Dynamik unterhalb dieser Temperatur allein von Sprüngen hervorgerufen wird. Dies bedeutet einen Mechanismenwechsel der Diffusion bei T_c . Oberhalb von T_c wird folgendes Verhalten für D und τ vorhergesagt:

$$D \sim \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^\gamma, \quad (5.9a)$$

$$\tau^{-1} \sim \left(\frac{T - T_c}{T_c} \right)^\gamma. \quad (5.9b)$$

Die MCT wurde mit Ni-Zr [72, 73, 74] und Co-Zr [75] an Systemen getestet, die $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ sehr ähnlich sind. Deshalb wurde auch hier untersucht, ob sich D und τ durch die vorhergesagte Temperaturabhängigkeit fitten lassen. Die zugehörigen Fits werden in den Abbildungen 5.11 und 5.12 gezeigt. Für die kritische Temperatur erhält man sowohl aus den Diffusionsdaten als auch aus den Werten der Abfallzeit ein für beide Atomarten übereinstimmendes Ergebnis, die zugehörigen Exponenten γ unterscheiden sich jedoch deutlich:

$$T_c = 1025 \text{ K} \pm 10 \text{ K}, \quad (5.10)$$

	aus D	aus τ
γ_{Cu}	1,34	1,57
γ_{Zr}	1,92	2,20

(5.11)

Würde man für die Abfallzeiten τ nicht die Werte aus Tabelle 5.3 nehmen, sondern die Kurven der intermediären Selbststreuungsfunktion mit der Höhe des β -Plateaus skalieren und τ als die Zeit definieren, bei der I^{inc} auf $1/e$ der Höhe dieses Plateaus abgefallen ist (dadurch wird τ unabhängig von q), so würde man die Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors herausrechnen. Die so gewonnenen τ -Werte wären etwas größer und zwar umso mehr, je höher die Temperatur ist. Dies hätte eine Verminderung der aus τ bestimmten Exponenten γ zur Folge. Auf diese Weise könnte man den Unterschied der aus τ und aus D bestimmten Exponenten vermindern. Der Unterschied der γ -Werte zwischen den Komponenten Cu und Zr kann jedoch nicht verhindert werden.

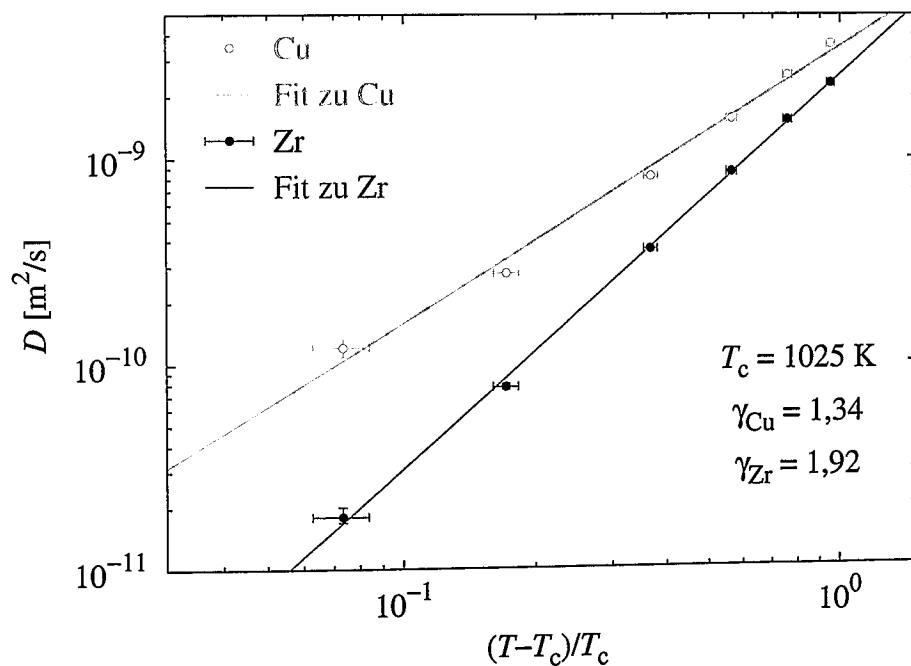


Abbildung 5.11: Bestimmung der kritischen Temperatur T_c aus den Diffusionskonstanten für Cu und Zr.

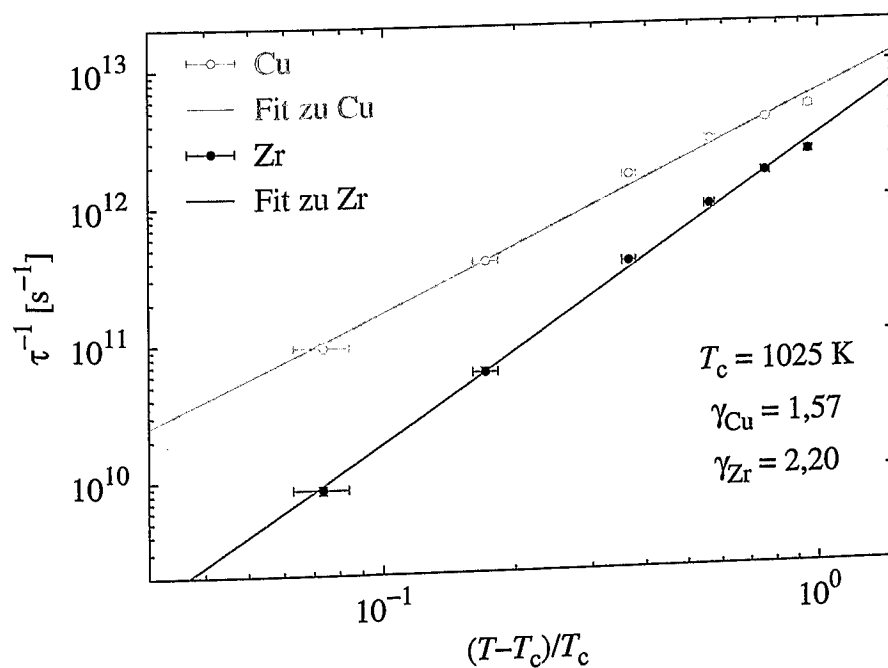


Abbildung 5.12: Bestimmung der kritischen Temperatur T_c aus den Abfallzeiten der intermediären Selbststreuungsfunktion für Cu und Zr.

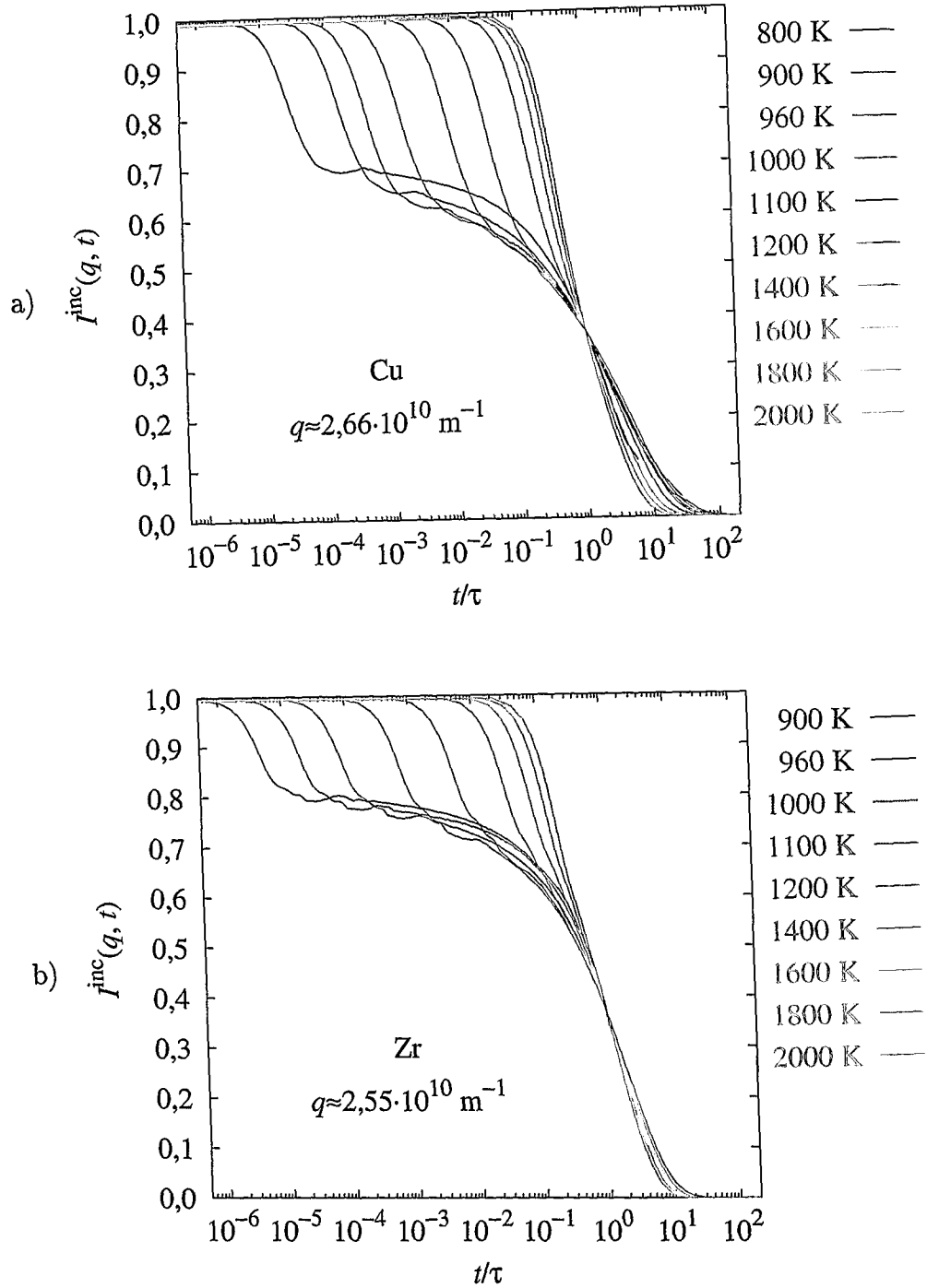


Abbildung 5.13: Zeitlicher Verlauf der intermediären Selbststreuungsfunktion von a) Kupfer und b) Zirkonium für die Temperaturen 700 K, 800 K, 900 K, 960 K, 1000 K, 1100 K, 1200 K, 1400 K, 1600 K, 1800 K und 2000 K (von links nach rechts). q entspricht jeweils dem ersten Maximum des statischen Strukturfaktors (siehe Tabelle 5.6).

Die MCT sagt weiterhin voraus, dass die intermediären Selbststrefunktionen I^{inc} ein Skalenverhalten für $T > T_c$ erfüllen. Die Streufunktionen zu unterschiedlichen Temperaturen sollen im α -Regime auf einer Masterkurve zu liegen kommen, wenn man sie als Funktion einer reduzierten Zeit t/τ darstellt, wobei τ die Abfallzeit von I^{inc} ist. Eine qualitative Überprüfung dieser Vorhersage ist in Abbildung 5.13 zu sehen. Im Großen und Ganzen ist diese Vorhersage erfüllt, für $T > 1025$ K schmiegen sich die Kurven im α -Regime aneinander an. Diese Vorhersage scheint für Cu besser erfüllt zu sein als für Zr, aber für beide Arten ist sie nicht so gut erfüllt wie es in einem binärem Lennard-Jones-System der Fall ist.[76]

Die Zusammenfassung der Ergebnisse dieses Kapitels zeigt, dass sich die Temperaturabhängigkeit von D , τ und I^{inc} mit den Formeln der MCT beschreiben lässt. Andererseits sind die aus diesen Formeln bestimmten Fitkonstanten nicht gut in Übereinstimmung mit dem Gültigkeitsbereich der MCT zu bringen. Für die kritischen Exponenten γ erhält man unterschiedliche Ergebnisse je nachdem, aus welcher physikalischen Größe man sie berechnet. Außerdem unterscheiden sich diese Exponenten sehr stark zwischen den beiden Atomarten Cu und Zr. Eine Voraussetzung für die Gültigkeit der MCT für binäre Systeme ist jedoch, dass die Dynamik der beiden Komponenten nicht entkoppelt. Schon die stark unterschiedlichen Werte der Diffusionskonstanten für Cu und Zr zeigen jedoch, dass dies im $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ -System der Fall ist. Auch die Vorhersage eines Mechanismenwechsels für die Diffusion lässt sich anhand der Diffusionsdaten aus Abschnitt 5.2.5 für eine Temperatur um 1025 K ausschließen. Insgesamt kann die MCT in diesem System höchstens eingeschränkt gültig sein.

5.4 Paarkorrelation

Der Fremd-Anteil der Van-Hove-Korrelation (siehe Gleichung (2.19b)), kurz Paarkorrelation genannt, zeigt die Verteilung der atomaren Abstände im Glas und in der Schmelze. Sie gestattet somit einen Einblick in die geometrische Struktur. In Kapitel 2.1.1 wurde bereits gezeigt, dass die Verteilung der Abstände in amorphem $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ vollkommen anders ist als in einem Cu_1Zr_2 -Kristall. Mit der zeitabhängigen Paarkorrelationsfunktion kann neben dem atomaren Aufbau auch die Dynamik weiter untersucht werden.

5.4.1 Geometrische Struktur

In den Abbildungen 5.14 bis 5.16 wird die statische Paarkorrelation $g(r)$ von $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ exemplarisch für drei Temperaturen zwischen 700 K und 2000 K gezeigt. Für alle Temperaturen ist der Abstand nächster Nachbarn für beide Atomarten deutlich zu erkennen (erster Peak bei ca. $2,5 \cdot 10^{-10}$ m [Cu–Cu] bzw. ca. $3,0 \cdot 10^{-10}$ m [Zr–Zr und Cu–Zr]). Mit zunehmendem Abstand sind die Strukturen

immer weniger ausgeprägt. Bei den größten untersuchten Paarabständen von ca. $19 \cdot 10^{-10}$ m nimmt $g(r)$ bereits den Kontinuumswert 1 an.¹³ Dies zeigt sehr schön das Vorliegen einer Nahordnung bei gleichzeitigem Fehlen einer langreichweitigen Translationsordnung.

Ein Vergleich der Paarkorrelationsfunktionen zu verschiedenen Temperaturen zeigt deutlich, dass die Nahordnung mit steigenden Temperaturen immer weniger deutlich ausgeprägt ist. Ganz auffällig ist beim Vergleich der Abbildungen zu 2000 K und 700 K eine Abnahme der Peakhöhe aller Peaks mit der Temperatur, die eine Folge der Vergrößerung der Halbwertsbreite ist.¹⁴ Eine leichte Verschiebung der Peakpositionen ist auf die thermische Ausdehnung zurückzuführen. Man sieht auch, dass die Paarkorrelationsfunktion mit steigenden Temperaturen bei immer kürzeren Abständen auf den Kontinuumswert 1 abfällt. Die atomare Ordnung wird mit steigender Temperatur immer kurzreichweitiger. Bei vielen Gläsern und unterkühlten Flüssigkeiten findet man, dass der Peak des Zweitnächsten-Nachbar-Abstands aufgespalten ist. Dieses Verhalten findet man ebenfalls in $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$. Für den Zr-Zr-Abstand beobachtet man diese Aufspaltung für $T < 1600$ K, für den Cu-Zr-Abstand für $T < 1200$ K. Der zweite Peak der Cu-Cu-Paarkorrelation ist für keine Temperatur aufgespalten.

Der Abstand der Nächsten-Nachbar-Atome kann aus der Position des ersten Peaks der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ abgelesen werden. Die Anzahl der Atome in der Nächsten-Nachbar-Schale ergibt sich aus dem Integral der Atomdichte über diesen Peak gemäß der folgenden Formel:

$$n(r) = \int_0^r \rho g(r') 4\pi r'^2 dr'. \quad (5.12)$$

Wenn $g(r)$ zwischen dem ersten und zweiten Peak fast auf Null abfällt, wird die Funktion $n(g)$ dort fast konstant verlaufen. Der Wert von $n(r)$ in diesem konstanten Bereich gibt die Anzahl der Nächsten-Nachbar-Atome an. In Abbildung 5.17 ist dieses Integral für die verschiedenen Atomkombinationen für eine Temperatur von 1200 K abgebildet. Hieraus erhält man die folgenden Informationen über die geometrische Struktur von $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$:

- Jedes Cu-Atom ist im Durchschnitt von ca. 4 Cu-Atomen (im Abstand von ca. $2,45 \cdot 10^{-10}$ m) und von ca. 8 Zr-Atomen (Abstand ca. $3,00 \cdot 10^{-10}$ m) umgeben.
- Jedes Zr-Atom ist im Durchschnitt von ca. 4 Cu-Atomen (im Abstand von ca. $3,00 \cdot 10^{-10}$ m) und von ca. 10 Zr-Atomen (Abstand ca. $3,05 \cdot 10^{-10}$ m) umgeben.

¹³Größere Abstände passen nicht in die Simulationszelle.

¹⁴Eine weitergehende Untersuchung der Breite des Nächsten-Nachbar-Peaks der Paarkorrelation und des Zusammenhangs dieser Breite mit der Form des Original-Site-Peaks der Selbstkorrelationsfunktion ist in [4] durchgeführt worden.

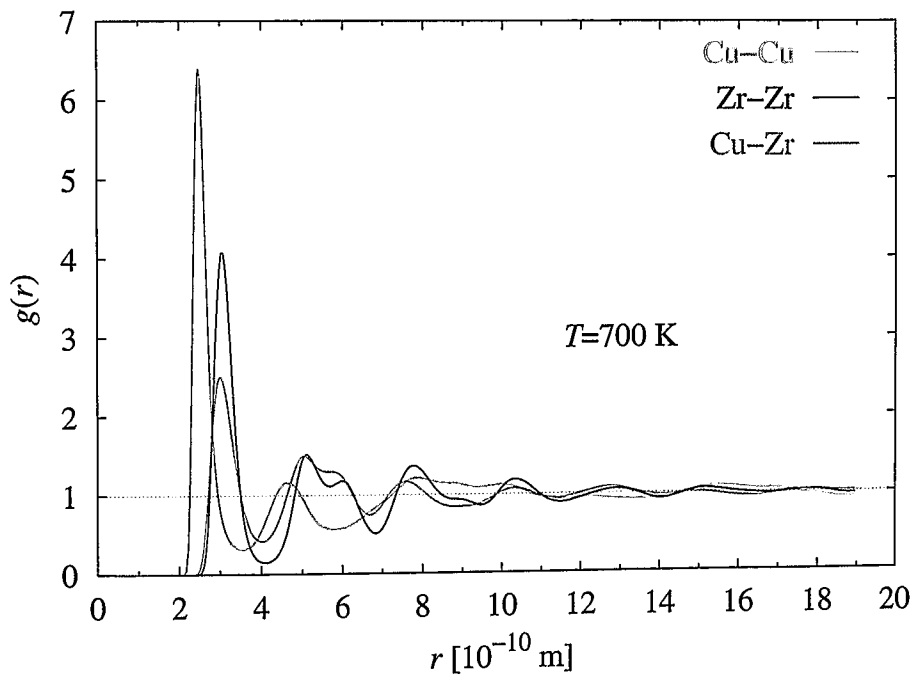


Abbildung 5.14: Statische Paarkorrelation bei 700 K.

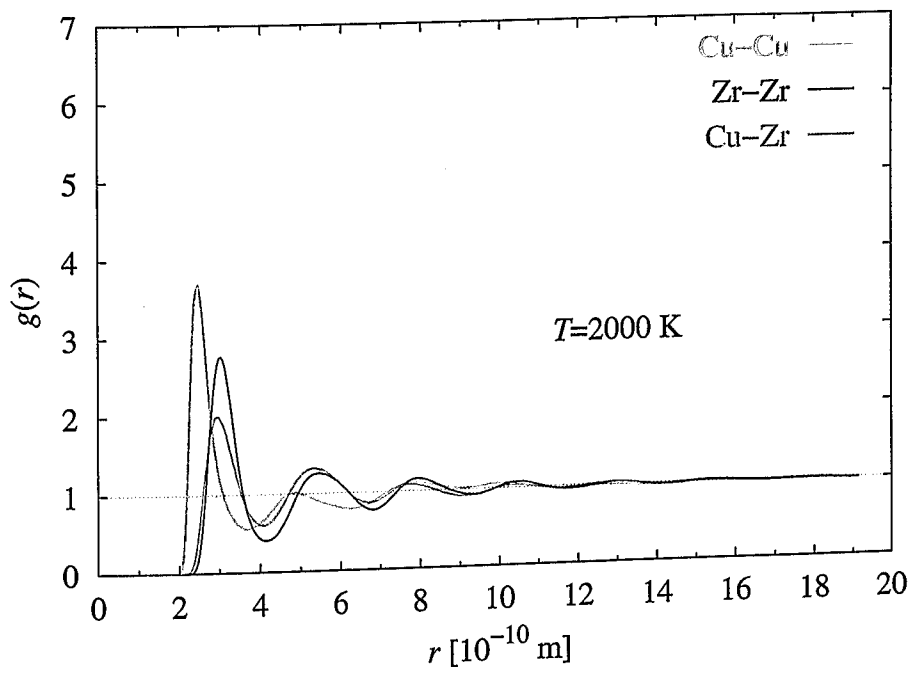


Abbildung 5.15: Statische Paarkorrelation bei 2000 K.

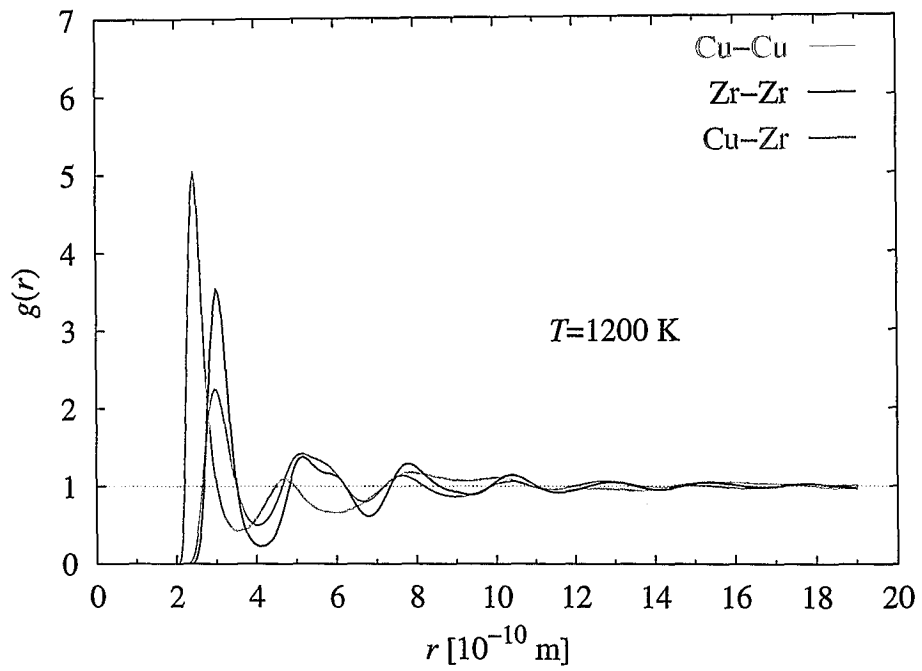


Abbildung 5.16: Statische Paarkorrelation bei 1200 K.

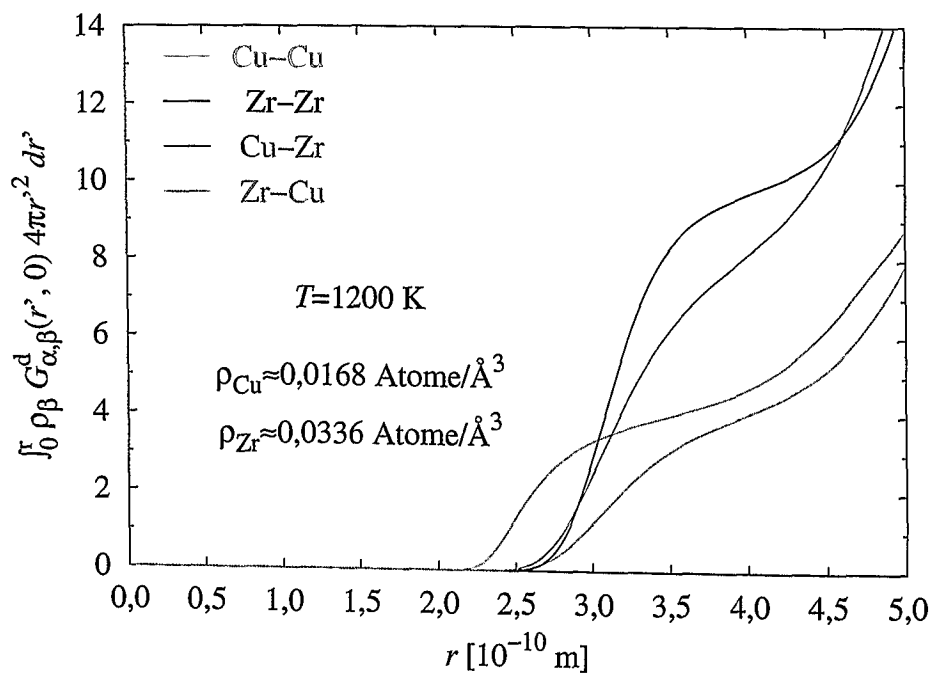


Abbildung 5.17: Bestimmung der Anzahl der nächsten Nachbarn der beiden Atomarten.

Diese Struktur ist für alle Temperaturen zwischen 700 K und 2000 K gleich. Kleine Abweichungen der Atom-Abstände haben ihren Grund in der thermischen Ausdehnung. In der heißen Schmelze scheint die durchschnittliche Anzahl von nächsten Nachbarn pro Atom etwas niedriger zu sein als im Glas, was auf die thermisch aktivierte Bildung von Leerstellen hinweisen könnte. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter untersucht.

5.4.2 Dynamik

Im Zeitbereich der Diffusion bewegen sich die Atome über weite Entfernungen und die Korrelation mit dem Ausgangszustand geht verloren. Man erwartet deshalb, dass die zeitabhängige Paarkorrelationsfunktion $G^d(r, t)$ im Limes $t \rightarrow \infty$ alle Strukturen verliert und für alle Abstände den Wert 1 annimmt. Dieser Wert ergibt sich für ein System, in dem alle Paarabstände für Atome möglich und gleich wahrscheinlich sind. Ein solches System ohne jegliche Struktur entspricht einem Kontinuum. Für einen Diffusionsprozess ohne atomare Sprünge würde man intuitiv erwarten, dass die Paarkorrelation für alle Abstände gleichmäßig zerfällt, d. h. alle Minima und Maxima von $G^d(r, 0)$ nähern sich mit steigenden Zeiten t monoton dem Durchschnittswert 1 an.

Der Zerfall der Paarkorrelation mit der Zeit ist in Abbildung 5.18 für die Temperatur $T = 1200$ K für die Cu–Cu-Korrelation und die Zr–Zr-Korrelation dargestellt. Für lange Zeiten ($2000 \text{ ps} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ s}$) ist $G^d(r, t)$ für beide Atomsorten konstant 1. Für Zr–Zr (unteres Bild) und für Cu–Zr (nicht dargestellt) verläuft der Zerfall für alle Abstände zeitlich monoton. Der Cu–Cu-Abfall (oberes Bild) verläuft jedoch ganz anders. Für Entfernungen unterhalb des Nächsten-Nachbar-Abstands nimmt der Wert von $G^d(r, t)$ nicht nur von 0 auf 1 zu, er geht sogar deutlich über 1 hinaus um erst für lange Zeiten auf den Wert 1 abzufallen, den man für ein vollständig ungeordnetes System erwartet (siehe Kurve zu 90 ps in Abbildung 5.18a). Das gleiche Verhalten kann in einem binären Lennard-Jones-System für die kleinere Komponente beobachtet werden.[77]

Abstände unterhalb eines Nächsten-Nachbar-Abstands sind zum Zeitpunkt $t = 0$ nicht von fremden Atomen besetzt, weil der Raum von dem dort bereits vorhandenen Atom eingenommen wird. Ein Wert größer als 1 von $G^d(r, t)$ für kleine r bedeutet hingegen eine erhöhte Wahrscheinlichkeit dafür, zu einer späteren Zeit ein *fremdes* Atom am Ort des *ursprünglichen* Atoms vorzufinden. Die Größe dieser Wahrscheinlichkeit soll nun genauer quantifiziert werden. Jedes Atom nimmt in $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ einen Raumbereich ein, der ungefähr einer Kugel mit einem Radius von $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ entspricht.¹⁵ Die Wahrscheinlichkeit, ein fremdes Atom vom Typ β in diesem Raumbereich um die Ausgangsposition eines Atoms vom Typ α

¹⁵Vergleiche hierzu Abbildungen 5.14 bis 5.16, für alle Temperaturen gilt $g(r) = 0$ für Abstände $r \leq 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

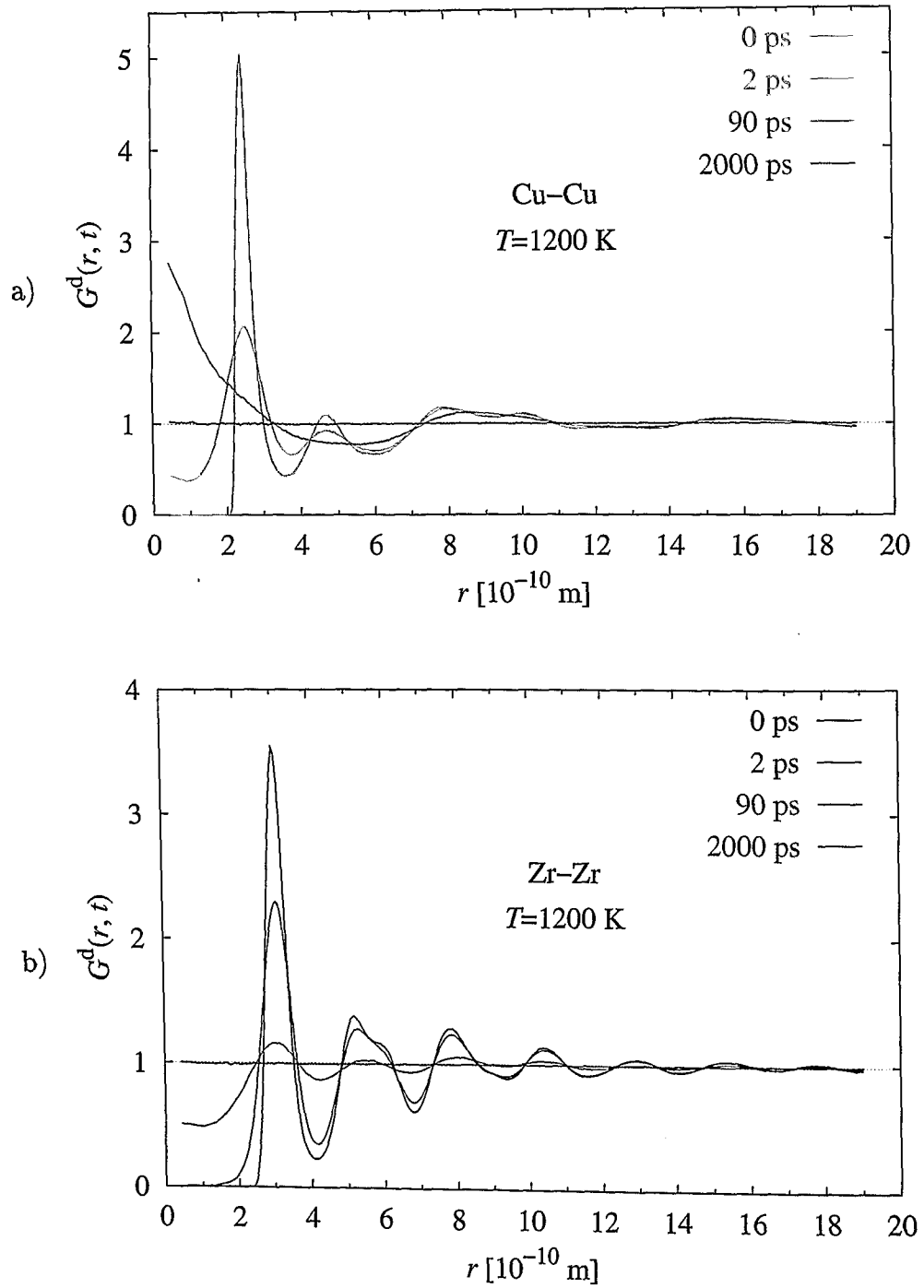


Abbildung 5.18: Zeitlicher Zerfall der Paarkorrelationsfunktion von a) Kupfer und b) Zirkonium.

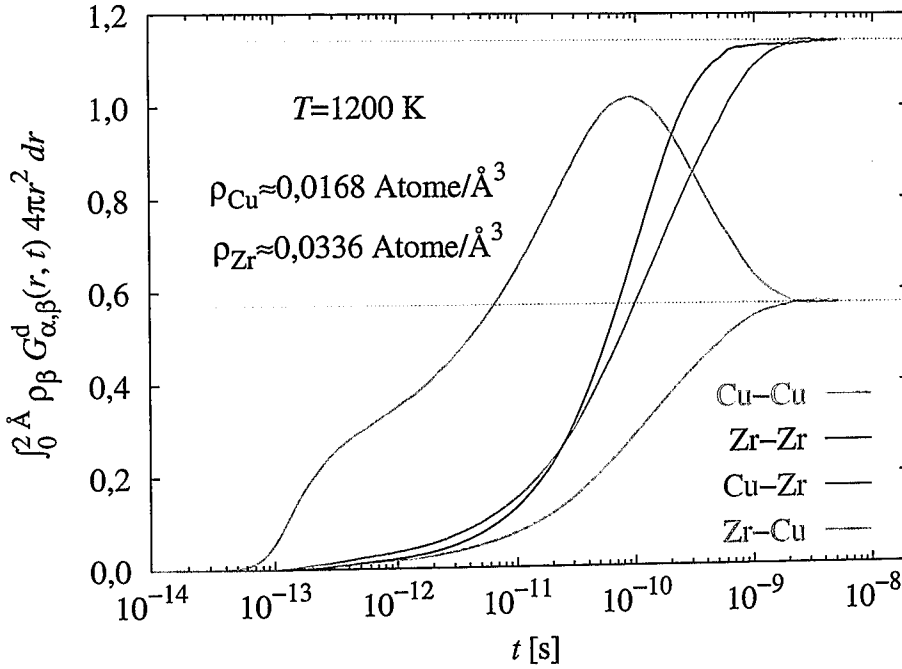


Abbildung 5.19: Zeitlicher Verlauf des Integrals der Paarkorrelation über das Selbst-Loch für Kupfer und Zirkonium, gepunktete Linie: erwarteter Wert für große Zeiten (siehe Text).

zu finden, berechnet sich zu¹⁶

$$n_{\alpha\beta}(t) = \int_0^{2 \cdot 10^{-10} \text{ m}} \rho_\beta G_{\alpha\beta}^d(r, t) 4\pi r^2 dr . \quad (5.13)$$

Für $t = 0$, wenn $G^d = 0$ für $r \leq 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, gilt $n = 0$; für $t \rightarrow \infty$, wenn $G^d = 1$ für alle r , hat n einen Wert, der sich aus der Teilchendichte ρ und dem Volumen einer Kugel mit Radius $2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ergibt. In Abbildung 5.19 wird der zeitliche Verlauf der Funktion $n_{\alpha\beta}(t)$ für alle vier Kombinationen mit $\alpha, \beta \in \{\text{Cu}, \text{Zr}\}$ für eine Temperatur von 1200 K gezeigt. Die Kurven für Zr-Zr, Cu-Zr und Zr-Cu zeigen einen monotonen Verlauf zwischen den erwarteten Werten für kleine und große Zeiten. Die Cu-Cu-Kurve zeigt jedoch einen Anstieg bis zu einem Wert 1, bevor sie zum gepunktet markierten Wert abfällt, der zu einem vollständig ungeordneten System mit der angegebenen Teilchendichte ρ gehört. In Abbildung 5.20 ist dieses Verhalten von $n_{\text{Cu-Cu}}(t)$ für alle untersuchten Temperaturen gezeigt. Die Dynamik ist für Temperaturen kleiner als 960 K zwar so langsam, dass das Maximum von $n_{\text{Cu-Cu}}(t)$ für diese Temperaturen während des Simulationszeitraums nicht mehr erreicht wird. Es wird aber deutlich, dass auch bei diesen Temperaturen die Wahrscheinlichkeit, ein neues Kupferatom an einem alten

¹⁶ α und β stehen für Cu oder Zr.

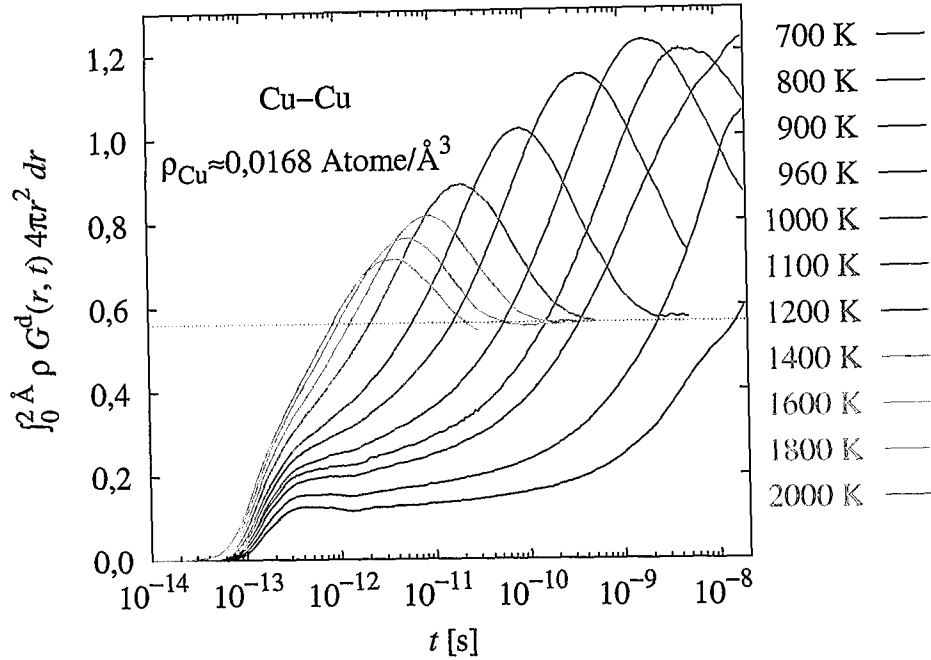


Abbildung 5.20: Zeitlicher Verlauf des Integrals der Paarkorrelation über das Selbst-Loch für Kupfer für die Temperaturen 700 K, 800 K, 900 K, 960 K, 1000 K, 1100 K, 1200 K, 1400 K, 1600 K, 1800 K und 2000 K (von oben nach unten).

Kupferplatz zu finden, für gewisse Zeiten zumindest deutlich über dem Wert des vollständig ungeordneten Systems liegen muss. Alle beobachteten Maxima haben ungefähr den Wert 1. Abweichungen sind zum Teil dadurch begründet, dass bei dieser Rechnung für den von einem Kupferatom eingenommenen Raumbereich für jede Temperatur eine Kugel vom Radius $r = 2 \cdot 10^{-10}$ m angenommen wird. Eine Berücksichtigung der thermischen Ausdehnung würde die Maxima zu hohen Temperaturen erhöhen und die zu niedrigen Temperaturen erniedrigen.¹⁷

Ein maximaler Wert von 1 bedeutet, dass für mittlere Zeiten eine 100%ige Wahrscheinlichkeit besteht, an der Stelle, an der zu Beginn der Simulation ein bestimmtes Cu-Atom war, zu späteren Zeiten ein anderes Cu-Atom zu finden. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass es bevorzugte Plätze gibt, die für Kupfer-Atome besonders günstig sind. Die Zeiten, zu denen $n_{\text{Cu-Cu}}$ maximal wird, sind in Tabelle 5.5 als Funktion der Temperatur angegeben. Diese Zeiten sind größer als die Abfallzeiten der intermediären Selbststreuungsfunktion (vergleiche Tabelle 5.2) und liegen im Zeitbereich, in dem sich Diffusion abspielt. Bei diesen Zeiten ist auch der Original-Site-Peak der Selbstkorrelation bereits verschwunden (vergleiche Abbildung 5.7a, der Endpunkt der Kurven markiert den Zeitpunkt des Verschwindens des OSP). Ein neues Kupfer-Atom kann einen bestimmten Platz nur

¹⁷Für die Teilchendichte ρ wurde für jede Temperatur der exakte Wert genommen.

T [K]	$t_{\max}$ [s]
700	—
800	—
900	—
960	$4,3 \cdot 10^{-9}$
1000	$1,8 \cdot 10^{-9}$
1100	$4,2 \cdot 10^{-10}$
1200	$9,0 \cdot 10^{-11}$
1400	$2,1 \cdot 10^{-11}$
1600	$9,0 \cdot 10^{-12}$
1800	$6,0 \cdot 10^{-12}$
2000	$4,0 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 5.5: Zeit für das Auffüllen einer Kupfer-Position mit einem anderem Kupfer-Atom als Funktion der Temperatur.

besetzen, wenn das ursprüngliche Kupfer-Atom diesen verlassen hat. Dieser Prozess der Dynamik erfordert deshalb ein kollektives Verhalten von mindestens zwei Atomen.

Im letzten Abschnitt wurde erklärt, wie man durch Integration der statischen Paarkorrelation $g(r)$ multipliziert mit der Teilchendichte ϱ die Anzahl nächster Nachbarn zu einem Atom bestimmen kann. Dieselbe Integration kann man mit der zeitabhängigen Paarkorrelation $G^d(r, t)$ ausführen. Hierdurch kann man erkennen, ob sich die Anzahl der Atome, die sich innerhalb einer Nächsten-Nachbar-Entfernung befinden, mit der Zeit ändert. Eine solche Untersuchung der zeitlichen Veränderung der Anzahl nächster Nachbarn zeigt, dass das ursprünglich am Ort $r = 0$ sitzende Atom bei der oben beschriebenen Ersetzung in seine Nächste-Nachbar-Schale eingebaut wird. Abbildung 5.21 zeigt am Beispiel der Temperatur 1200 K die Anzahl nächster Nachbarn zum Beginn der Simulation (0 ps, siehe ebenfalls Abbildung 5.17), zum Zeitpunkt der maximalen Wahrscheinlichkeit für die Auffüllung des Kupfer-Platzes durch ein anderes Cu-Atom (90 ps, siehe Tabelle 5.5) und zu einer Zeit, bei der die Paarkorrelation vollständig zerfallen ist (2000 ps). Für den Zeitpunkt $t = 0$ ps hat jedes Cu-Atom 4 nächste Nachbarn. Die Zahl ändert sich auch nicht, wenn ein anderes Cu-Atom das zentrale Cu-Atom ersetzt. Für den Zeitpunkt $t = 90$ ps gibt es *einschließlich* des neu in die Mitte gesprungenen Cu immer noch 4 zusätzliche Atome innerhalb der Nächsten-Nachbar-Schale. Wenn bei diesem Vorgang ein Atom die Nächste-Nachbar-Umgebung verlassen hat, muss also ein anderes in diese Umgebung neu hinzugekommen sein. Die Gesamtzahl der Atome in dieser Umgebung (einschließlich des ursprünglich am Ort $r = 0$ sitzenden sind es 5) ist gleich geblieben, da auch das neu am Ort $r = 0$ sitzende Atom wieder 4 nächste Nachbarn hat. (Diese Aussage der statischen Paarkorrelation gilt zu allen Zeitpunkten und für alle Atome.)

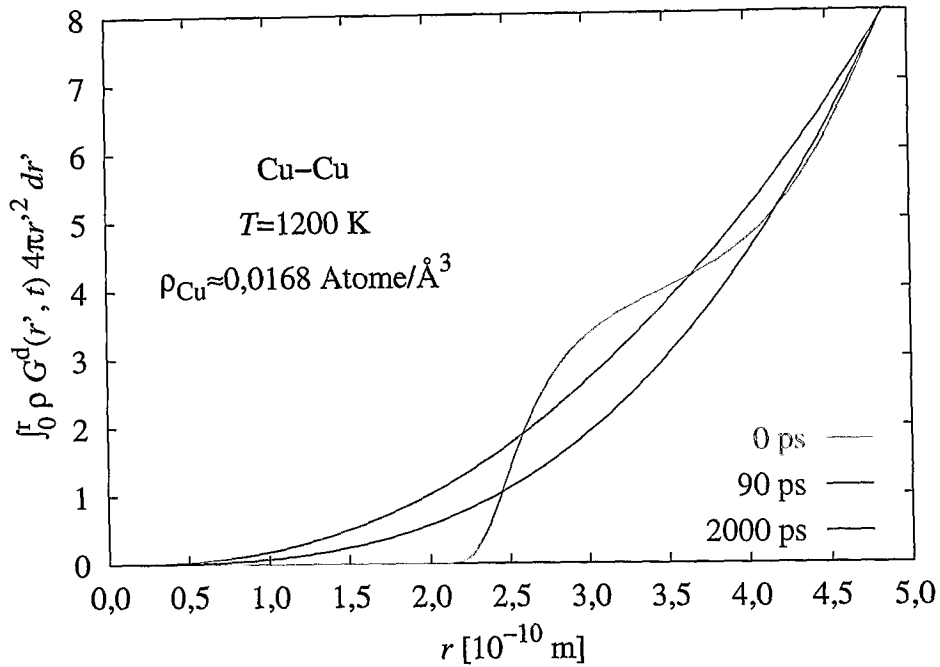


Abbildung 5.21: Zeitliche Änderung der Nächsten-Nachbar-Anzahl von Kupferatomen. 0 ps entspricht dem statischen Ergebnis aus Abbildung 5.17, 90 ps zeigt das Ergebnis nach der Ersetzung des zentralen Atoms, bei 2000 ps ist die Paar-korrelation vollständig zerfallen, diese Kurve entspricht dem Ergebnis für ein Kontinuum konstanter Dichte.

Dies ist nur dann möglich, wenn das ursprünglich dort sitzende Atom einen Platz in seiner Nächsten-Nachbar-Schale einnimmt. Der einfachste hiermit verträgliche Prozess wäre ein Platzwechsel zwischen zwei benachbarten Atomen. Aber auch (in sich selbst geschlossene) Sprungketten, bei denen sich mehrere jeweils benachbarte Atome in der gleichen Richtung um einen Platz weiter bewegen, sind denkbar.¹⁸ Es wurde versucht, die Anzahl der Atome, die gemeinsam an einem solchen Platzwechselprozess teilnehmen, mit Hilfe des Isotopieeffekts abzuschätzen. Es zeigte sich jedoch, dass die Simulationen hierzu so rechenintensiv sind, dass sie mit hinreichender Statistik nur an einem System mit einfacherer Wechselwirkung ausgeführt werden können (siehe Kapitel 7).

Ein solcher Mechanismus kann das Verschwinden des Original-Site-Peaks und das Entstehen eines First-Neighbour-Peaks in der Selbstkorrelation erklären und ist verträglich mit dem Modell von CAPRION *et al.* [67], das den Verlauf der Nichtgaufizität durch Sprünge erklärt. Die Existenz bevorzugter Kupfer-Plätze kann durch die Annahme erklärt werden, dass die Nahordnung in Cu₃₃Zr₆₇ in

¹⁸Hierbei kann es sich um Ringe handeln, die sich vollständig innerhalb der Simulationszelle befinden, oder um lineare Kettenabschnitte, die von einem Rand der Zelle zum gegenüberliegenden reichen und dort periodisch fortgesetzt werden.

großem Maße von der Majoritätskomponente Zr bestimmt wird. Zirkonium hat eine langsamere Dynamik als Kupfer. In der Zeit, in der die vorgestellten Platzwechselvorgänge für Kupfer ablaufen, ist die Paarkorrelation für Zirkonium noch nicht ganz verschwunden (siehe die Kurve zu 90 ps in Abbildung 5.18b). Deshalb ist auch die Anordnung bevorzugter Kupfer-Plätze in diesem Zeitraum noch nicht geändert. Insgesamt erhält man durch die Untersuchung der zeitabhängigen Paarkorrelationsfunktion folgende Aussagen:

- Es gibt Plätze, auf denen sich Kupfer-Atome bevorzugt aufhalten.
- Es gibt für Kupfer einen Sprungprozess, bei dem Kupfer-Atome sich von einem dieser Plätze zu einem benachbarten bewegen.
- Dieser Sprungprozess ist in der Paarkorrelation für alle Temperaturen zwischen 700 K und 2000 K sichtbar.
- An diesem Prozess ist immer mehr als ein Kupfer-Atom beteiligt.
- Dieser Prozess findet in einem Zeitbereich statt, in dem sich auch die Diffusion abspielt.

Auf kürzeren Zeitskalen kann die mikroskopische Dynamik durchaus auf einem Sprungmechanismus mit variabler Sprunglänge beruhen. Durch die Existenz bevorzugter Plätze würden die Atome dann nach einigen kurzen Sprüngen an einer Nächsten-Nachbar-Position „einrasten“. Die Sprunglängenverteilung wird in Kapitel 6.2 genauer untersucht.

5.5 Statischer Strukturfaktor

In Abschnitt 5.4.1 wurde die statische Paarkorrelationsfunktion benutzt, um Einblick in die geometrische Struktur des $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ -Systems zu erhalten. Durch die Betrachtung des statischen Strukturfaktors soll dieser Einblick vertieft werden. Wie in Kapitel 2.1.6 gezeigt, wird der statische Strukturfaktor $S(q)$ durch Fouriertransformation aus der statischen Paarkorrelation $g(r)$ gewonnen. Für binäre Systeme gibt es zwei Darstellungen des Strukturfaktors, den Faber-Ziman-Strukturfaktor $S^{\text{FZ}}(q)$ (Kapitel 2.1.7) und den Bhatia-Thornton-Strukturfaktor $S^{\text{BT}}(q)$ (Kapitel 2.1.8). In den Abbildungen 5.22 bis 5.24 ist der Verlauf dieser Strukturfaktoren exemplarisch für drei Temperaturen gezeigt.

Der Faber-Ziman-Strukturfaktor $S^{\text{FZ}}(q)$ (obere Bilder) zeigt für die drei Komponenten-Kombinationen Cu–Cu, Zr–Zr und Cu–Zr jeweils das typische Aussehen eines amorphen Systems. Wie schon bei der Paarkorrelation nimmt auch hier die Höhe der Peaks mit steigender Temperatur ab, was in der zunehmenden thermischen Bewegung der Atome begründet ist (Debye-Waller-Faktor).

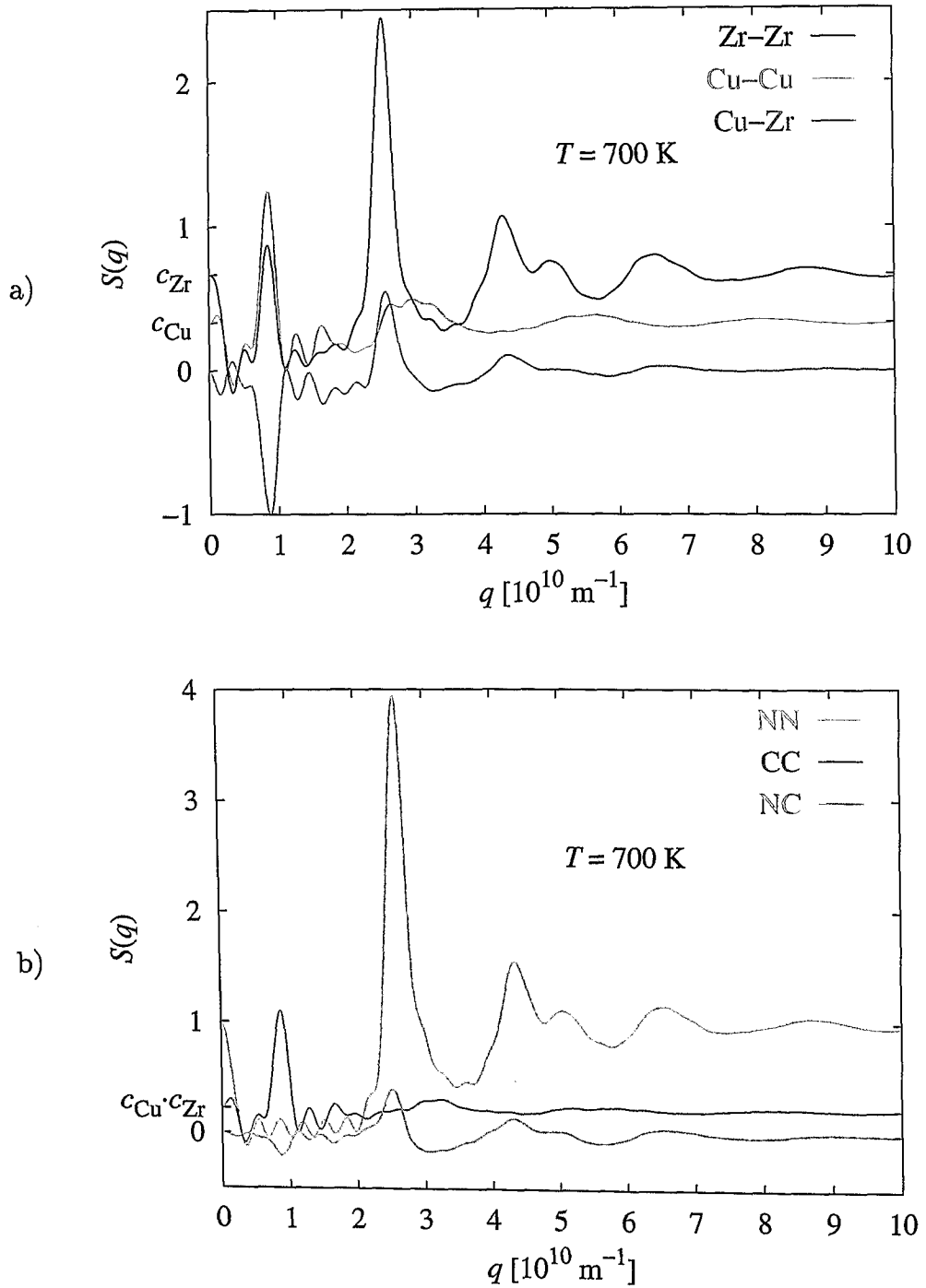


Abbildung 5.22: Strukturfaktoren von $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ bei 700 K: a) Faber-Ziman-Strukturfaktor, b) Bhatia-Thornton-Strukturfaktor.

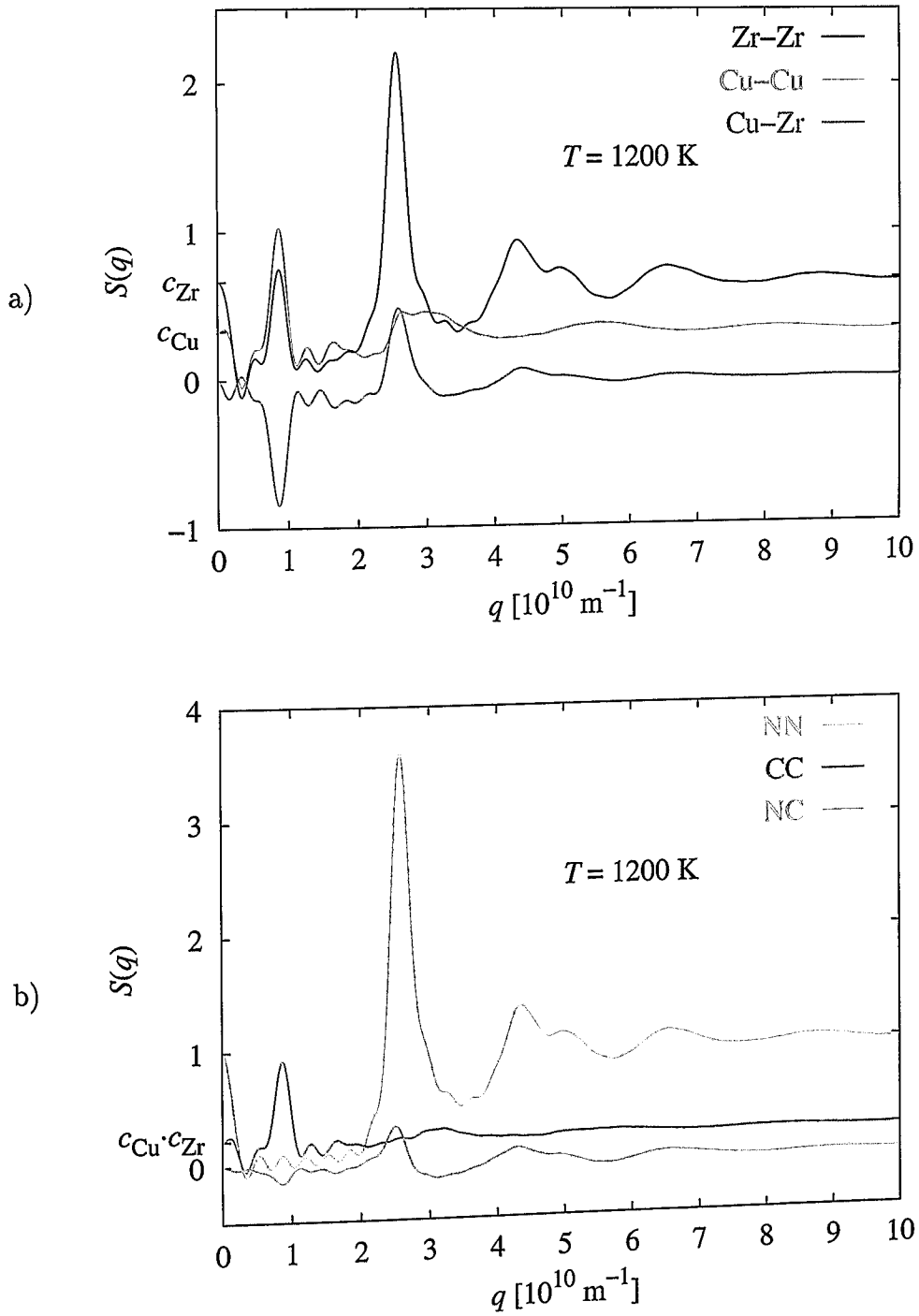


Abbildung 5.23: Strukturfaktoren von $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ bei 1200 K: a) Faber-Ziman-Strukturfaktor, b) Bhatia-Thornton-Strukturfaktor.

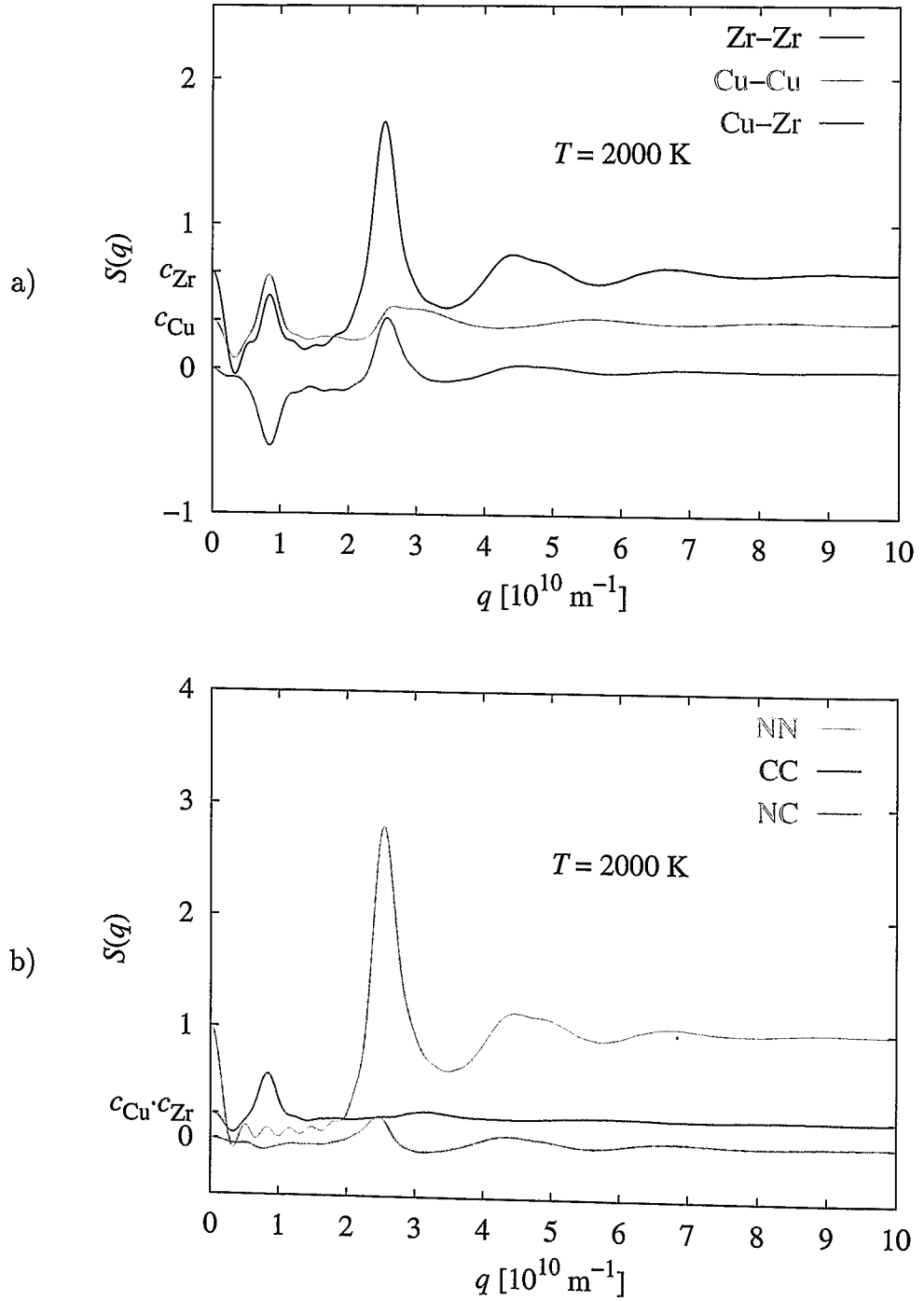


Abbildung 5.24: Strukturfaktoren von $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ bei 2000 K: a) Faber-Ziman-Strukturfaktor, b) Bhatia-Thornton-Strukturfaktor.

T [K]	$q_{\text{Cu-Cu}}$ [10^{10} m^{-1}]	$q_{\text{Zr-Zr}}$ [10^{10} m^{-1}]	$q_{\text{Cu-Zr}}$ [10^{10} m^{-1}]
700	2,6675	2,5625	2,5900
800	2,6750	2,5600	2,5858
900	2,6633	2,5575	2,5858
960	2,6800	2,5600	2,5875
1000	2,6525	2,5600	2,5842
1100	2,6450	2,5575	2,5842
1200	2,6517	2,5550	2,5825
1400	2,6617	2,5475	2,5775
1600	2,6658	2,5408	2,5742
1800	2,6658	2,5342	2,5700
2000	2,6658	2,5283	2,5658

Tabelle 5.6: Maxima des statischen Strukturfaktors für die elf betrachteten Temperaturen.

Eine wichtige Stellung nimmt das erste Maximum des Faber-Ziman-Strukturfaktors ein, das für Wellenzahlen q erwartet wird, die verträglich sind mit Entfernungen $r = 2\pi/q$ in der Größenordnung der Atomabstände. Dieser Peak tritt bei q -Werten von ca. $2,5 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ auf. Man sieht deutlich, dass die Majoritätskomponente Zr die Struktur des ganzen Systems prägt, da der erste Peak des Cu-Cu-Strukturfaktors bei fast demselben q -Wert auftritt wie bei dem Zr-Zr-Strukturfaktor, obwohl der atomare Abstand für Cu kleiner ist als der für Zr. Die genauen q -Werte der ersten Maxima der Strukturfaktoren sind für alle Temperaturen in Tabelle 5.6 angegeben.

Es fällt auf, dass es im Faber-Ziman-Strukturfaktor einen deutlichen Peak bei q -Werten gibt, die deutlich kleiner sind als die des ersten Maximums. Dieser Peak wird deshalb *Pre-Peak* genannt. Die Position dieses Peaks bei ca. $0,9 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ deutet auf eine atomare Ordnung auf einer Längenskala von ca. $7 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ hin. Eine Untersuchung der zeitlichen Entwicklung dieses Peaks (Alterung) wurde bereits in [4] durchgeführt. In einem Cu-Zr-System mit vollkommen statistischen Atompositionen bildet sich der Pre-Peak bei einer Temperatur von 2000 K innerhalb von $5,1 \cdot 10^{-12} \text{ s}$. In [4] wurde durch Vergleich mit einem 8fach größeren System ebenfalls nachgewiesen, dass der Pre-Peak kein Artefakt der periodisch fortgesetzten, endlich großen Simulationszelle ist.

In den Bhatia-Thornton-Strukturfaktoren (untere Bilder) sieht man den Pre-Peak nur in der Konzentrations-Konzentrations-Kurve (CC), die die Korrelation von Schwankungen der ortsabhängigen Konzentration zwischen den beiden Atomarten angibt. Hierdurch wird deutlich, dass der Pre-Peak ein Anzeichen für eine (schwache) chemische Ordnung auf einer Längenskala von unter 10^{-9} m ist. Die restliche Nahordnung ist ausschließlich auf Korrelationen von Dichteschwankungen zurückzuführen, siehe dazu die Dichte-Dichte-Kurve (NN). Die Korrelation zwischen Schwankungen der gesamten Teilchendichte und den Konzentrationen

der beiden Atomsorten ist vernachlässigbar, was durch den relativ flachen Verlauf der Dichte-Konzentrations-Kurve (NC) verdeutlicht wird.

Die Grenzwerte der Bhatia-Thornton-Strukturfaktoren für lange Wellenlängen (d. h. $\lim_{q \rightarrow 0} S(q)$) geben im Allgemeinen die Werte von thermodynamischen Messgrößen wieder (siehe [31]):

$$S_{\text{NN}}(0) = (N/V)k_{\text{B}}T\kappa_T + \delta^2 S_{\text{CC}}(0), \quad (5.14a)$$

$$S_{\text{CC}}(0) = Nk_{\text{B}}T / \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c_{\alpha}^2} \right)_{T,p,N}, \quad (5.14b)$$

$$S_{\text{NC}}(0) = -\delta S_{\text{CC}}(0). \quad (5.14c)$$

Hierbei ist δ definiert durch die molaren Volumina v_i der beiden Atomarten mittels $\delta = N/V(v_1 - v_2)$. Die Größe c_{α} bezeichnet die Konzentration der ersten Komponente (N_{α}/N , siehe Abschnitt 2.1.7).

Dies gilt aber nur dann, wenn man bei der Berechnung der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ Volumenfluktuationen berücksichtigt. Hierzu muss man $g(r)$ zu unterschiedlichen Zeitpunkten unter Berücksichtigung des aktuellen Volumens bestimmen und dann eine zeitliche Mittelung ausführen. In dieser Simulation wurden hingegen aus rechentechnischen Gründen die Atompositionen relativ zur Einheitszelle berechnet und zeitlich gemittelt. Danach wurde ein Durchschnittswert für das Volumen genommen. Bei den so bestimmten Strukturfaktoren gelten folgende Grenzwerte:

$$S_{\text{NN}}(0) = 1, \quad (5.15a)$$

$$S_{\text{CC}}(0) = c_{\text{Cu}} \cdot c_{\text{Zr}}, \quad (5.15b)$$

$$S_{\text{NC}}(0) = 0. \quad (5.15c)$$

Die Werte der Strukturfaktoren zu kleinen q sind jedoch generell durch numerische Fehler¹⁹ belastet, sodass man auch bei einer anderen Art der Simulationsdurchführung nicht erwarten kann, hieraus thermodynamische Messgrößen bestimmen zu können.

¹⁹Die endliche Größe der Simulationszelle gibt einen Abschneidewert r_{max} bei der Bestimmung von $g(r)$ vor.

Kapitel 6

Sprünge

Im vorangegangenen Kapitel wurde anhand der Selbst- und der Paarkorrelation gezeigt, dass atomare Sprungprozesse eine entscheidende Rolle in der Diffusion von $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ spielen. In diesem Kapitel werden diese Sprünge nun auf mikroskopischer Skala untersucht. Hierbei wird unter anderem gezeigt, dass es keine ausgezeichnete Sprunglänge gibt. Außerdem wird geprüft, inwieweit sich die Wartezeiten zwischen zwei Sprüngen mit dem Trapping-Diffusion-Modell beschreiben lassen.

6.1 Berechnung

Bei der automatischen Detektierung von Sprungereignissen aus den atomaren Trajektorien stellt sich das Problem, die atomare Bewegung möglichst eindeutig in einen vibratorischen und einen diffusiven Anteil zu zerlegen. Atome führen thermische Schwingungen um ihre Gleichgewichtspositionen aus. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Temperaturen (700 K bis 2000 K) können sie hierbei kurzfristig Auslenkungen aus ihrer Gleichgewichtslage haben, die nicht mehr klein gegen den Nächsten-Nachbar-Abstand sind und somit die Größenordnung der erwarteten Sprunglänge erreichen können.

Ein Beispiel für ein Sprungereignis, bei dem ein Cu-Atom bei einer Temperatur von 1200 K über ungefähr eine Nächste-Nachbar-Distanz springt, ist in Abbildung 6.1 gezeigt. Hier ist die Bahn dieses Atoms für einen Zeitbereich von 10^{-10} s gezeigt. Während der ersten Hälfte der Beobachtungszeit befindet sich das Atom in der rechten Bildhälfte; ungefähr bei der Hälfte des gezeigten Zeitintervalls wechselt es in die linke Bildhälfte, in der es den Rest des Beobachtungszeitraums verbleibt. Die Länge dieses Sprungs (Abstand zwischen den Schwerpunkten der Bahnen vor und nach dem Sprung) beträgt ca. $4 \cdot 10^{-10}$ m und ist damit etwas größer als ein Nächster-Nachbar-Abstand. In den Zeiten, in denen das Atom in der Nähe einer Gleichgewichtslage bleibt, beobachtet man kurzzeitig aber durchaus Auslenkungen von $2 \cdot 10^{-10}$ m und mehr.

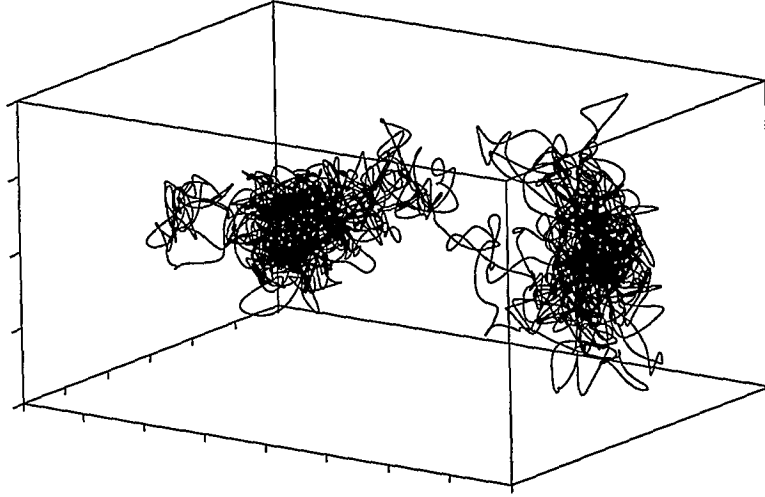


Abbildung 6.1: Sprung eines Cu-Atoms über eine Distanz von ca. $4 \cdot 10^{-10}$ m. Der gezeigte Zeitbereich umfasst 10^{-10} s, die Temperatur beträgt 1200 K. Die Achsenmarkierungen entsprechen 10^{-10} m.

Zur automatischen Detektierung von Sprüngen wurden verschiedene Algorithmen getestet. Eine einfache Messung der Positions Differenz zwischen zwei Zeitpunkten scheidet hierbei aufgrund der Vibrationsamplitude aus. Eine oft verwendete Methode, um die Auswirkungen der Vibration zu eliminieren, ist die Bestimmung der „inhärenten Dynamik“. Hierbei wird zu jedem Zeitpunkt der Molekulardynamik die aktuelle Atomkonfiguration instantan auf den absoluten Nullpunkt abgekühlt. Hierdurch befördert man die Konfiguration in das „nächstgelegene“ Minimum der potenziellen Energie. In diesem Zusammenhang würde ein Sprungereignis auftreten, wenn die Nullpunkts-Konfigurationen zu verschiedenen Zeitpunkten zu unterschiedlichen Minima gehören.

In dieser Arbeit wurde ein komplementärer Ansatz verwendet, bei dem die Vibration durch zeitliche Mittelung der Atompositionen über einen Zeitraum δ_1 , der mehrere Schwingungsperioden umfasst, eliminiert wurde und Sprungereignisse anhand der Änderung dieser Mittelwerte bestimmt wurden. Dazu wurde für jeden Zeitschritt der Molekulardynamik-Simulation folgender Mittelwert für jedes Atom bestimmt:

$$\langle \vec{R} \rangle(t_0) := \int_{t_0 - \frac{1}{2}\delta_1}^{t_0 + \frac{1}{2}\delta_1} \vec{R}(t) dt. \quad (6.1)$$

Aufgrund der Integration ist der zeitliche Verlauf dieser Mittelwerte selbst für einen instantanen Positionswechsel stetig. Um also ein Sprungereignis zweifelsfrei nachweisen zu können, muss man die mittleren Positionen $\langle \vec{R} \rangle$ zu verschiedenen Zeitpunkten vergleichen:

$$\Delta \langle \vec{R} \rangle(t_1) := \langle \vec{R} \rangle(t_1 + \frac{1}{2}\delta_2) - \langle \vec{R} \rangle(t_1 - \frac{1}{2}\delta_2). \quad (6.2)$$

Ein Sprung gilt als detektiert, wenn der Betrag der Positionsänderung innerhalb des Zeitraums δ_2 größer als ein Grenzparameter r_2 ist:

$$\|\Delta\langle\vec{R}\rangle(t_1)\| > r_2 \implies \text{Sprung zum Zeitpunkt } t_1 \text{ ist aufgetreten.} \quad (6.3)$$

Dieses Verfahren ist sehr rechenintensiv, da in Gleichung (6.2) zu jedem Zeitpunkt t_1 zwei zeitliche Mittelungen für jedes Atom gemacht werden müssen.¹ Ein einfacherer Algorithmus, bei dem die Gültigkeit von Ungleichung (6.3) nur periodisch zu festen Zeiten überprüft wird, gäbe aber nicht die erforderliche Auflösung für die Sprungzeiten, die man für die Bestimmung der Wartezeitverteilung (siehe Abschnitt 6.5) braucht.

Man kann den Rechenaufwand aber nahezu halbieren, indem man die Tatsache berücksichtigt, dass sich ein springendes Atom auf seinem Weg zu seiner neuen mittleren Position aus der alten Umgebung hinausbewegen muss. Während des Sprunges muss sich die momentane Position $\vec{R}$ zu irgendeinem Zeitpunkt t_2 deutlich von der alten mittleren Position $\langle\vec{R}\rangle$ unterscheiden.² Diese Auslenkung wird wie folgt berechnet:

$$\Delta\vec{R}(t_2) := \vec{R}(t_2) - \langle\vec{R}\rangle(t_2 - \tfrac{1}{2}\delta_2). \quad (6.4)$$

Ein Sprung kann nur dann auftreten, wenn diese Abweichung größer als ein Grenzparameter r_1 ist:

$$\|\Delta\vec{R}(t_2)\| > r_1 \implies \text{Sprung zum Zeitpunkt } t_2 \text{ kann auftreten.} \quad (6.5)$$

Bei der Ausnutzung dieser Beziehung muss in den meisten Fällen nur eine Positionsmittelung pro Zeitschritt gemacht werden; die zweite Mittelung ist nur dann nötig, wenn die Ungleichung (6.5) erfüllt ist.

Bei einem Sprungereignis sind die Ungleichungen (6.3) und (6.5) in der Regel für ein ganzes Intervall von Zeitpunkten t_1 bzw. t_2 erfüllt. Um ein Ereignis nicht mehrfach zu detektieren, wird nach der ersten Detektion dieses Atom danach für eine Periode δ_2 nicht mehr betrachtet. δ_2 ist also gleichzeitig die minimale Wartezeit zwischen zwei aufeinander folgenden Sprüngen desselben Atoms, die mit diesem Algorithmus noch aufgelöst werden kann.

Sämtliche Simulationen, deren Ergebnisse in den folgenden Abschnitten dieses Kapitels vorgestellt werden, wurden mit folgenden Parametern erstellt: $\delta_1 = 2,5 \cdot 10^{-12}$ s, $\delta_2 = 4,0 \cdot 10^{-12}$ s, $r_1 = 0,5 \cdot 10^{-10}$ m und $r_2 = 0,5 \cdot 10^{-10}$ m.³ Für jeden

¹Bei der konkreten Berechnung während der Simulation muss man allerdings bis zum Zeitpunkt $t_1 + \frac{1}{2}\delta_1 + \frac{1}{2}\delta_2$ warten, bis man die letzte Mittelung ausführen kann. Die Änderung der mittleren Position $\langle\vec{R}\rangle$ für die Zeit t_1 wird erst dann im Nachhinein bestimmt.

²Das gilt selbst dann, wenn die neue mittlere Position innerhalb der Umgebung um die alte Position liegt. Nach dem Sprung bewegt sich das Atom in einer Umgebung um seine neue Position. Da diese Umgebung gegenüber der alten Umgebung verschoben ist, verlässt es letztere zu irgendeinem Zeitpunkt t_2 .

³Siehe jedoch Fußnote 6 auf Seite 105.

detektierten Sprung wurden neben der internen Nummerierung des gesprungenen Atoms die Sprungzeit sowie die Anfangs- und Endposition abgespeichert. Die Verlangsamung der Dynamik mit der Temperatur macht sich stark in der absoluten Anzahl der Sprünge bemerkbar, die in einem Simulationslauf detektiert werden. Die in den folgenden Abschnitten gezeigten Daten für $T \leq 900$ K wurden zur Verbesserung der Statistik aus den Ergebnissen von Simulationsläufen für die drei in Kapitel 4.2 beschriebenen, unabhängigen Konfigurationen A, B und C gemittelt. Für $T \geq 960$ K garantiert bereits die Anzahl von Sprüngen zu einer Konfiguration eine hinreichende Statistik. Für diesen Temperaturbereich wurden nur Simulationen für die Konfiguration C durchgeführt.

6.2 Sprunglängenverteilung

In Kapitel 5 wurde bei Betrachtung der Selbst- und der Paarkorrelation mehrmals die Frage aufgeworfen, ob der dort gefundene Sprungmechanismus auf Sprüngen mit fester Sprunglänge in der Größenordnung eines atomaren Nächsten-Nachbar-Abstands beruht. Dies kann anhand der registrierten Sprünge geklärt werden. Hierzu wird die Anzahl der aus den Anfangs- und Endpositionen bestimmten Sprunglängen l pro Längenintervall Δl in ein Histogramm aufgetragen. Das auf Atomzahl (1) und Zeiteinheit (1s) normierte⁴ Ergebnis wird in Abbildung 6.2 gezeigt.

Die Sprungweitenverteilung für Cu und Zr weist Werte zwischen $0,5 \cdot 10^{-10}$ m und ca. $5,0 \cdot 10^{-10}$ m auf.⁵ Die Verteilungen unterscheiden sich für die beiden Atomarten deutlich. Kupfer (oberes Bild) zeigt weitere Sprünge als Zirkonium (unteres Bild), auch die Gesamtzahl der Sprünge ist für Kupfer höher als für Zirkonium. Der Nächste-Nachbar-Abstand, bei dem der First-Neighbour-Peak der Selbstkorrelation entsteht, hat für keine Atomsorte eine besondere Bedeutung. Die weitaus meisten Sprünge haben kurze Sprungweiten von weniger als $2 \cdot 10^{-10}$ m. Die Häufigkeit für längere Sprünge nimmt exponentiell mit der Sprungweite ab. Mit zunehmender Temperatur beobachtet man neben einer Zunahme der Gesamtzahl der Sprünge auch eine Änderung der Form der Sprungweitenverteilung. Die Häufigkeit von längeren Sprüngen nimmt gegenüber der von kürzeren Sprüngen überproportional stark zu. Während beispielsweise der Unterschied zwischen den Sprunghäufigkeiten von Zr-Atomen zwischen 700 K und 1000 K für $l \approx 0,6 \cdot 10^{-10}$ m ungefähr eine Größenordnung beträgt, beträgt er für $l \approx 1,8 \cdot 10^{-10}$ m schon zwei Größenordnungen. Der exponentielle Abfall der Häufigkeitsverteilung

⁴Die Anzahl der Zr-Atome ist ungefähr doppelt so groß wie die Anzahl der Cu-Atome. Bei Division der gefundenen Sprunghäufigkeit durch die Anzahl der Atome erhält man die relative Sprunghäufigkeit pro Atom. Das gleiche gilt für die Zeit. Die Simulationsläufe zu hohen Temperaturen waren kürzer als die zu niedrigeren Temperaturen.

⁵In Abbildung 6.2 sind nur Werte für $l > 0,6 \cdot 10^{-10}$ m eingezeichnet. Durch den verwendeten Abschneideradius zeigen sich Artefakte im Bereich $0,5 \cdot 10^{-10} \text{ m} < l \leq 0,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

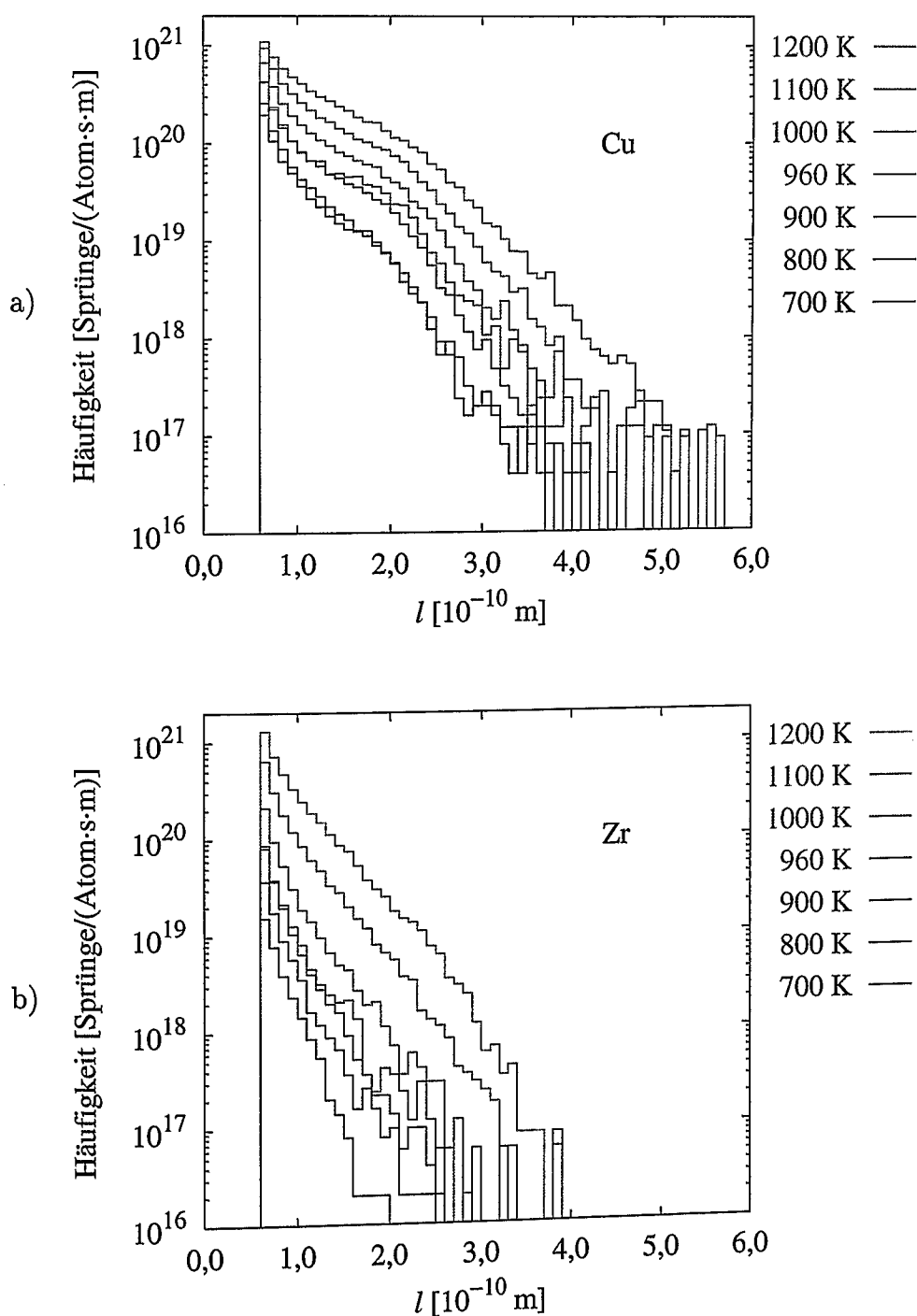


Abbildung 6.2: Sprunglängenverteilung für a) Kupfer und b) Zirkonium für die Temperaturen 700 K, 800 K, 900 K, 960 K, 1000 K, 1100 K und 1200 K (von unten nach oben).

gen wird mit zunehmender Temperatur also immer flacher. Dies ist das Verhalten, das man erwartet, wenn größere Entfernungen durch höhere Energiebarrieren getrennt sind. Wenn die Atome nur eine niedrige thermische Energie haben, können sie nur kleine Barrieren überwinden; für höhere Temperaturen wird dann auch das Überwinden höherer Barrieren möglich. In einem solchen Bild sind mit steigender Temperatur immer größere Sprunglängen möglich.

Die Ergebnisse für Temperaturen größer als 1200 K wurden nicht in Abbildung 6.2 eingetragen, da in diesem Temperaturbereich die Sprunghäufigkeit so hoch wird, dass sehr oft schon innerhalb der Totzeit $\delta_2 = 4,0 \cdot 10^{-12}$ s nach einem detektierten Sprung ein zweiter stattfindet. Hierdurch wird nicht nur eine zu niedrige Gesamtzahl von Sprüngen registriert, sondern es wird bei den registrierten Sprüngen auch die Anfangs- und Endposition (Mittelung der Atomkoordinaten über $\delta_1 = 2,5 \cdot 10^{-12}$ s) ungenau bzw. falsch bestimmt. Deshalb werden auch die bestimmten Sprunglängen für $T \geq 1400$ K immer unzuverlässiger. Bei sehr hohen Temperaturen sind die Atome derart beweglich, dass die Sprungbedingung (6.3) nach $\delta_2 = 4,0 \cdot 10^{-12}$ s *immer* erfüllt ist und man für jedes Atom „Sprünge“ im Zeitabstand von δ_2 registriert. Für $T \geq 1600$ K lässt sich die Form der „Sprungweitenverteilung“ deshalb in sehr guter Näherung durch die Form der Selbstkorrelationsfunktion $G^{\text{inc}}(r, t)$ für $t = \delta_2$ beschreiben. Die folgenden Abschnitte werden zeigen, dass man auch bei den in Abbildung 6.2 eingezeichneten Temperaturen teilweise Probleme hat, alle Sprünge aufzulösen. Je höher die Sprungweite l , umso geringer werden allerdings die Probleme.

Insgesamt zeigt sich, dass es mit der Temperatur eine stetige Änderung in der Verteilung von Sprunglängen und in der Gesamtzahl von Sprüngen gibt. In Kapitel 6.5 wird gezeigt, dass dies auch für die Wartezeitverteilung gilt. Hierdurch werden die Auswirkungen der Sprungprozesse immer ähnlicher einem „viskosen Fließen“, ohne dass ein abrupter Mechanismenwechsel stattfindet.

6.3 Mittlere quadratische Verschiebung

Durch vektorielle Addition der Sprungvektoren für jedes Atom kann man die durch Sprünge hervorgerufene Auslenkung aus der Ausgangsposition rekonstruieren. Als Sprungvektor wird die Differenz aus Anfangs- und Endposition genommen. Es wird nicht überprüft, ob die Endposition des letzten Sprunges mit der Anfangsposition des neuen Sprunges übereinstimmt. Auf diese Weise kann man Fließ- und Sprungbewegung separieren, falls die Atomposition zwischen zwei Sprüngen eine langsame zeitliche Drift aufweist. Das Quadrat der so bestimmten, von Sprüngen hervorgerufenen Auslenkung wird im Folgenden mit der wahren mittleren quadratischen Auslenkung verglichen.

In den Abbildungen 6.3 bis 6.5 wird das Ergebnis dieses Vergleichs exemplarisch für die Temperaturen 800 K, 960 K und 1100 K jeweils für Kupfer und Zirkonium gezeigt. Hier sind jeweils neben dem wahren MSQD (schwarz) das aus allen

Sprüngen berechnete Teil-MSQD (hellgrau) und ein weiteres Teil-MSQD (dunkelgrau) angegeben. Bei letzterem wurden nur Sprünge mit Sprunglängen über $1,5 \cdot 10^{-10}$ m berücksichtigt.

Je mehr Sprünge man berücksichtigt, umso größer ist der Anteil an der Dynamik, der mit der Simulation erfasst wird. Wie erwartet, ist deshalb die zeitliche Zunahme des Sprung-MSQD umso größer, je mehr Sprünge man in die Berechnung einbezieht. Dieses Verhalten kann man an den Sprung-MSQDs beider Atomarten für alle Temperaturen sehen. Die MSQD-Werte für kleine Zeiten unterscheiden sich für Sprünge und wahres MSQD, da für die Sprungbestimmung die thermische Vibration herausgemittelt wurde. Den Sprung-MSQD-Kurven fehlt daher der konstante Beitrag des ballistischen Zeitregimes und sie sollten deshalb im hier betrachteten Zeitbereich um einen kleinen Wert parallel gegenüber den Kurven des wahren MSQD verschoben sein. Dies ist besonders deutlich für Zirkonium bei 800 K zu erkennen (Abbildung 6.3b).

Auffällig ist, dass die von *allen* Sprüngen hervorgerufene mittlere quadratische Auslenkung (hellgraue Kurve) das wahre MSQD umso besser repräsentiert, je höher die Temperatur ist. Für Kupfer ist eine Übereinstimmung ab 950 K und für Zirkonium ab 1100 K gegeben, während die zeitliche Zunahme des MSQD für niedrige Temperaturen stark überschätzt wird. Hier scheint das wahre MSQD eher alleine durch Sprünge mit Sprunglängen über $1,5 \cdot 10^{-10}$ m hervorgerufen zu werden.⁶

Die Erklärung hierfür scheint in der Sprunglängenabhängigkeit der Wartezeitverteilung und in der Temperaturabhängigkeit der Sprungereignisse zu liegen. In [4] wurde gezeigt, dass Sprungereignisse bei niedrigen Temperaturen größtenteils reversibel sind, d. h. Atome kehren in einem nachfolgenden Sprung meist wieder an ihre Ausgangsposition zurück. Der Grad der Reversibilität wird mit zunehmender Temperatur immer geringer. Sollte die Aufenthaltszeit an dem Endpunkt des ersten Sprungs nur kurz sein und das Atom schon nach sehr kurzer Zeit wieder an seine ursprüngliche Position zurückspringen, so könnte der Rücksprung vom Sprungerkennungs-Algorithmus übersehen werden. Es würden immer nur Sprünge in eine Richtung registriert, die bei der vektoriellen Addition der Sprungvektoren fälschlicherweise zu einer mit jedem Sprung größer werdenden Auslenkung führen, obwohl das Atom nur zwischen zwei Positionen hin- und herspringt.⁷ In Abschnitt 6.5 wird gezeigt werden, dass die mittlere Wartezeit zwischen zwei Sprüngen für kurze Sprunglängen wesentlich kleiner ist als für große und dass für kleine Sprunglängen auch bei tiefen Temperaturen sehr kurze Wartezeiten

⁶Für die Temperaturen 700 K, 800 K und 900 K wurden zusätzlich Simulationsläufe von $2,5 \cdot 10^{-8}$ s Länge mit einem Abschneideparameter $r_2 = 1,5 \cdot 10^{-10}$ m durchgeführt, die zeigen, dass dieses Verhalten auch im für die Diffusion wichtigen α -Zeitbereich gilt.

⁷Bei der manuellen Durchsicht der Sprungprotokolle wurden tatsächlich Atome gefunden, bei denen oft Sprünge mit gleichen Anfangs- und Endkoordinaten vorkamen und bei denen die dazwischen zu erwartenden Rücksprünge nicht registriert wurden. Dies waren meist Sprünge mit kleinen Sprunglängen.

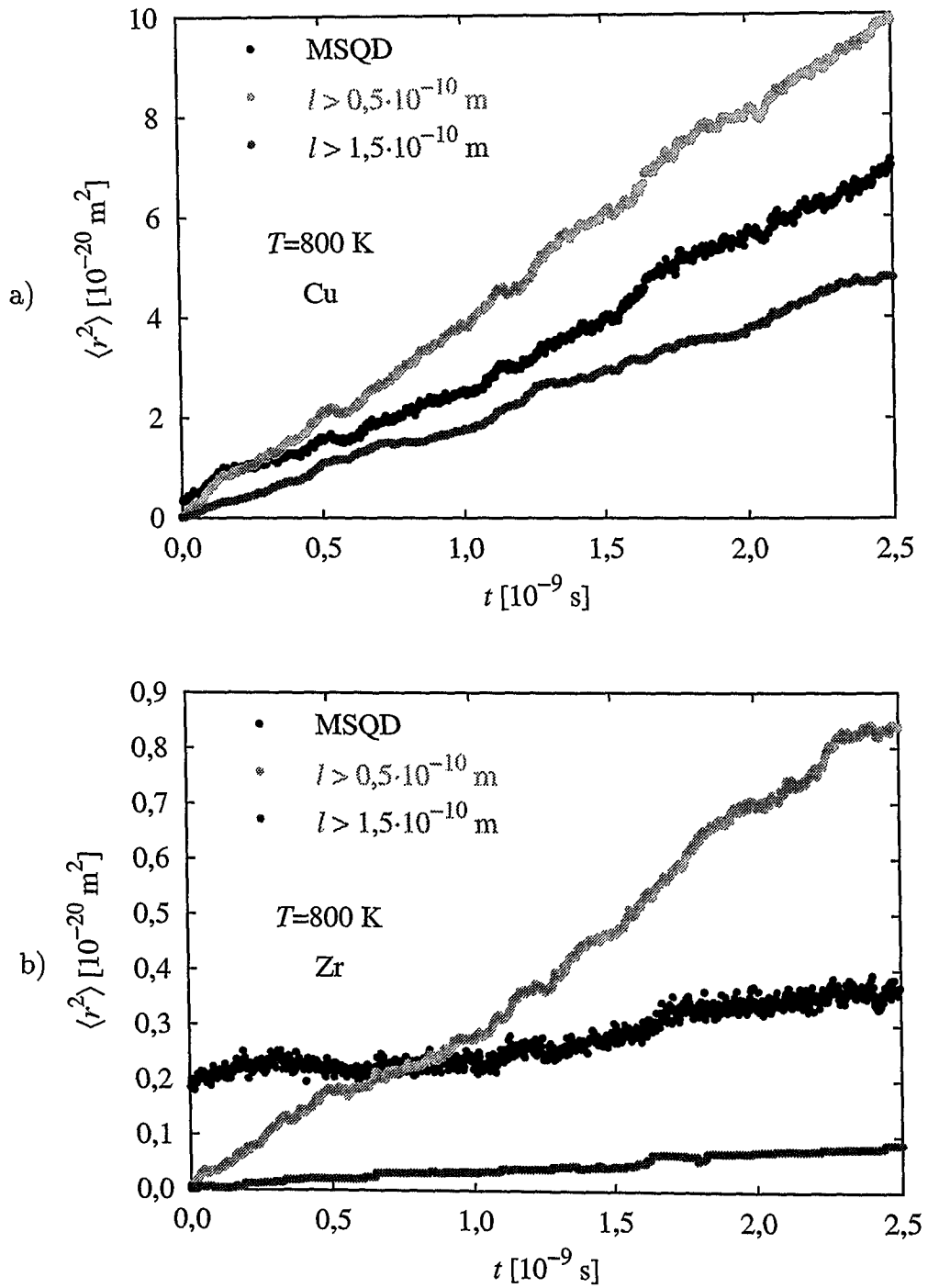


Abbildung 6.3: Vergleich des wahren MSQD (schwarz) mit dem aus den Sprüngen berechneten MSQD (hellgrau und dunkelgrau, siehe Text) für a) Kupfer und b) Zirkonium bei einer Temperatur von 800 K.

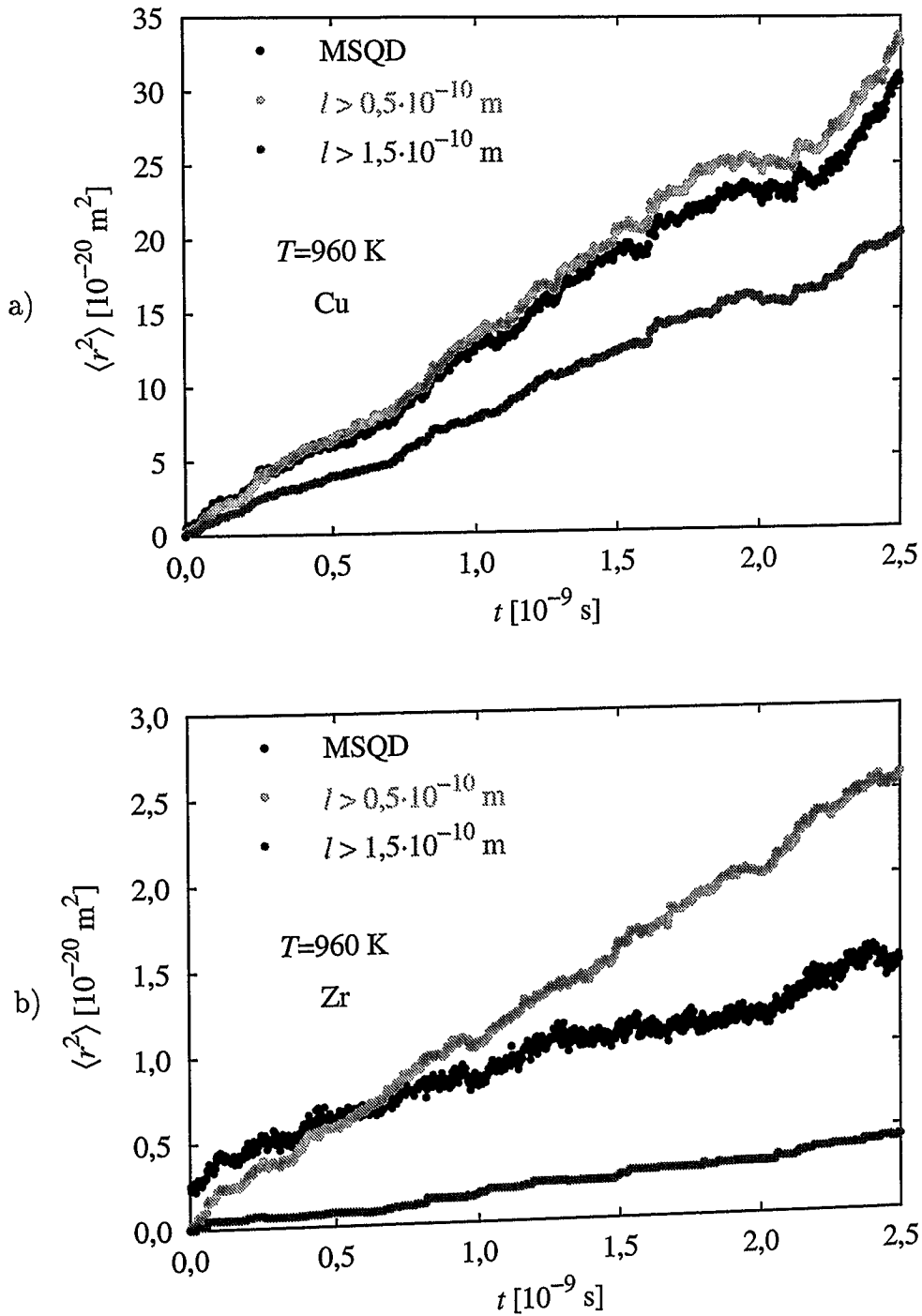


Abbildung 6.4: Vergleich des wahren MSQD (schwarz) mit dem aus den Sprüngen berechneten MSQD (hellgrau und dunkelgrau, siehe Text) für a) Kupfer und b) Zirkonium bei einer Temperatur von 960 K.

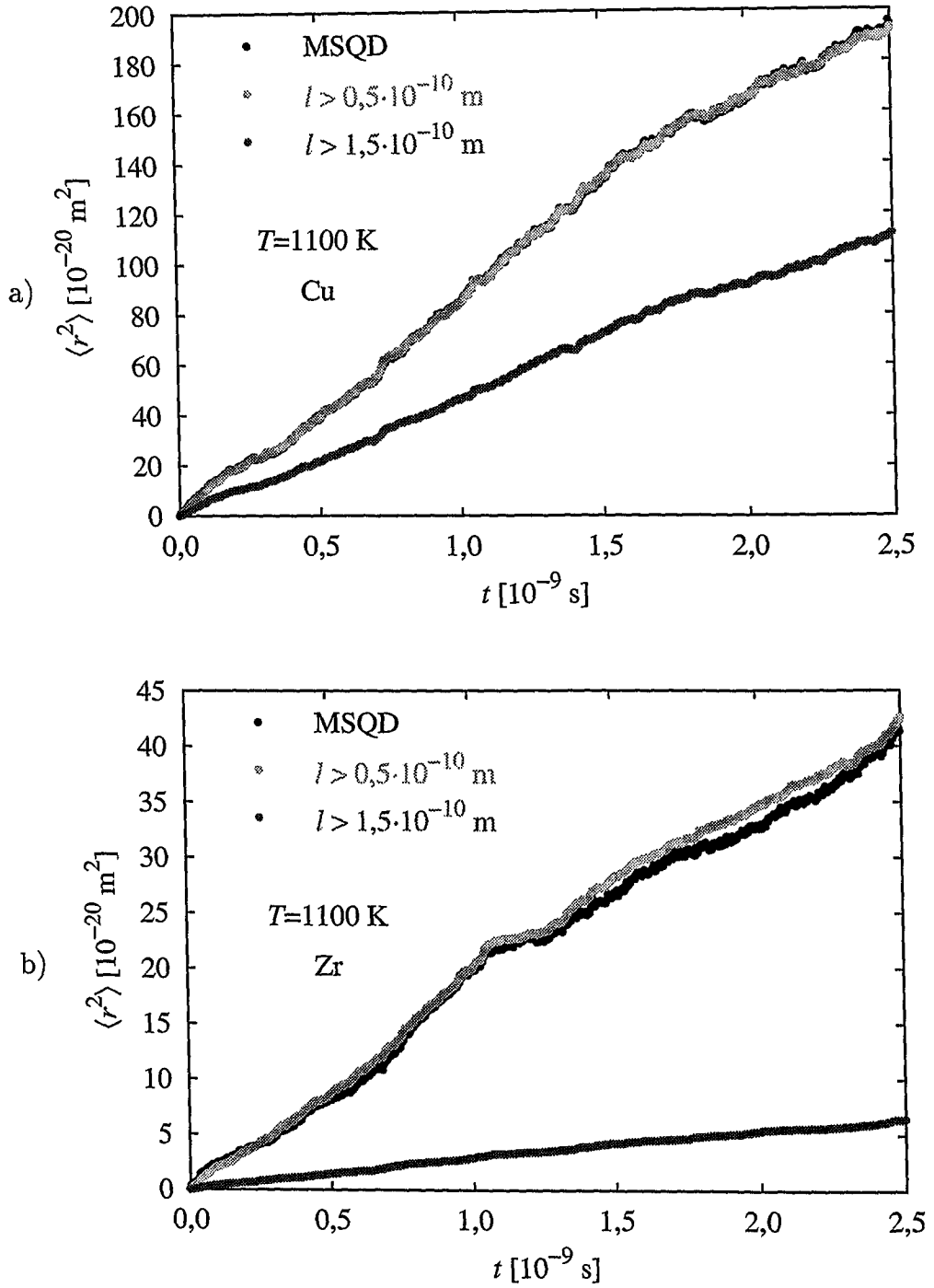


Abbildung 6.5: Vergleich des wahren MSQD (schwarz) mit dem aus den Sprüngen berechneten MSQD (hellgrau und dunkelgrau, siehe Text) für a) Kupfer und b) Zirkonium bei einer Temperatur von 1100 K.

zwischen zwei Sprüngen auftreten können. Das hier skizzierte Problem tritt also fast nur für kleine Sprunglängen auf. Wenn die Rücksprungwahrscheinlichkeit mit zunehmender Temperatur immer geringer wird, tragen die Sprünge mit kurzen Sprunglängen immer mehr zum wahren MSQD bei und die Abweichung zwischen dem Sprung-MSQD und dem wahren MSQD wird immer geringer.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts stehen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus [4], wo eine stetige Änderung der Reversibilität von Sprungereignissen beobachtet wurde. Mit diesen Ergebnissen lässt sich die gesamte zeitliche Änderung des MSQD, d. h. die Diffusion, durch Sprünge erklären.

Der Vergleich der Beiträge der Sprünge mit kurzen und mit langen Sprunglängen zum MSQD zeigt, dass bei $T = 1100$ K nur ca. 57 % (Cu) bzw. ca. 15 % (Zr) des MSQD von *langen* Sprüngen hervorgerufen werden kann. Dieser Beitrag steigt zwar mit fallender Temperatur an und beträgt bei $T = 800$ K ca. 68 % (Cu) bzw. ca. 50 % (Zr), aber bei allen Temperaturen kann ein großer Teil des MSQD nur durch die zusätzliche Berücksichtigung von Sprüngen mit Sprunglängen unter $1,5 \cdot 10^{-10}$ m erklärt werden. Für $T = 1100$ K ist die Übereinstimmung des aus *allen* Sprüngen bestimmten MSQD mit dem wahren MSQD perfekt (siehe Abbildung 6.5); die Gründe für die Abweichung bei tieferen Temperaturen wurden oben diskutiert. Für Zirkonium geben Sprünge mit *kurzen* Sprunglängen also den Hauptbeitrag zum MSQD, bei Kupfer liegt ihr Anteil zwischen 32 % und 50 %. In Kapitel 5.2.5 wurde gezeigt, dass fast das gesamte MSQD von Atomen hervorgerufen wird, die sich um mindestens einen Nächsten-Nachbar-Abstand bewegt haben. Für Kupfer bilden diese Atome den deutlich sichtbaren FNP, der für Zirkonium diffuser ist. Bei Sprunglängen unter $1,5 \cdot 10^{-10}$ m kann ein Atom die Auslenkung, bei der sich der FNP befindet, nicht in einem Sprung zurücklegen. Der starke Beitrag dieser kurzen Sprünge zum MSQD zeigt, dass Atome den FNP oft (oder sogar meist) in einer Abfolge mehrerer Sprünge erreichen. Dort muss sich dann eine stabile Atomposition befinden, in der die Atome „einrasten“. Dieses Verhalten wurde für einzelne Atome anhand der Sprungprotokolle überprüft. Alle überprüften Atome, die eine Position in einem Nächsten-Nachbar-Abstand erreicht haben und zum FNP beitragen, haben diesen über eine Abfolge von mehr als zehn Sprüngen unterschiedlicher Sprungweiten erreicht.

6.4 Trapping-Diffusion-Modell

Das Trapping-Diffusion-Modell [3] wurde entwickelt, um die von Sprüngen dominierte atomare Bewegung in amorphen Systemen zu untersuchen. In diesem Modell wird vereinfachend angenommen, dass die Atome Sprünge zwischen benachbarten Plätzen eines periodischen Gitters ausführen. Hierdurch wird eine feste Sprunglänge vorgegeben. Die amorphe Natur des zu beschreibenden Materials wird durch Annahme unterschiedlicher Sprungraten w_s für unterschiedliche Gitterplätze s berücksichtigt.

Es gibt zwei Prozesse zu berücksichtigen, die die Wahrscheinlichkeit P , ein Atom am Ort s zu finden, beeinflussen. Vom Platz s aus kann ein Atom mit einer Sprungwahrscheinlichkeit w_s zu einem der Nächsten-Nachbar-Plätze s' wechseln. Außerdem kann von einem dieser Plätze ein Atom mit der Sprungwahrscheinlichkeit $w_{s'}$ auf den Platz s wechseln. Durch Berücksichtigung dieser beiden Prozesse erhält man die Random-Walk-Mastergleichung des Trapping-Diffusion-Modells:

$$\frac{\partial P(s, t|s_0, 0)}{\partial t} = \sum_{s'} (w_{s'} P(s', t|s_0, 0) - w_s P(s, t|s_0, 0)). \quad (6.6)$$

Hierbei bezeichnet $P(s, t|s_0, 0)$ die Wahrscheinlichkeit, ein Atom, welches zum Zeitpunkt 0 am Platz s_0 war, zum Zeitpunkt t am Platz s zu finden.

Es stellt sich heraus, dass die Lösungen dieser Gleichung nur dann die atomare Diffusion in Gläsern befriedigend beschreiben, wenn die Sprungraten w_s folgende Verteilung aufweisen:

$$\tilde{P}(w_s) = \begin{cases} \frac{\varrho + 1}{w_0^{\varrho+1}} w_s^{\varrho} & \text{für } 0 \leq w_s \leq w_0, \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (6.7)$$

Hierbei bedeutet w_0 eine Abschnidefrequenz.⁸ Der Exponent ϱ beschreibt die Art der Verteilung. Für $\varrho > 0$ tauchen in der Sprungratenverteilung größere Sprungraten mit einer höheren Wahrscheinlichkeit auf, für $\varrho < 0$ haben kleinere Sprungraten eine höhere Wahrscheinlichkeit. Der kritischen Wert $\varrho = 0$ sollte am Glasübergang vorliegen.

Mit der Wahrscheinlichkeit $P(s, t|s_0, 0)$ (6.6) kann man alle Ein-Teilchen-Korrelationen beschreiben, die man auch mit der Selbstkorrelationsfunktion (2.7a) beschreiben kann. Mit der Sprungweite a ist die Diffusionskonstante beispielsweise gegeben durch:[79]

$$D = a^2 \left\langle \frac{1}{w_s} \right\rangle^{-1}. \quad (6.8)$$

Hierbei bedeutet $\langle \dots \rangle$ eine Mittelung über alle Gitterplätze s . Bei Computer-Simulationen ist es einfacher, die Verteilung der Wartezeiten t zwischen zwei Sprüngen eines Atoms zu bestimmen als die Verteilung der Sprungfrequenzen w_s für verschiedene „Gitter“-Plätze. Die Wartezeitverteilung lässt sich nach folgender Formel aus der Verteilung der Sprungfrequenzen bestimmen:[80]

$$\begin{aligned} \Psi(t) &= \int_0^{w_0} \tilde{P}(w_s) z w_s e^{-z w_s t} dw_s \\ &= z w_0 (\varrho + 1) \cdot \Gamma(\varrho + 1) \cdot \left(\frac{1}{(z w_0 t)^{\varrho+2}} - \gamma^*(\varrho + 2, z w_0 t) \right). \end{aligned} \quad (6.9)$$

⁸Für ein System weicher Kugeln [78] liegt w_0 in der Größenordnung von 10^{10} s^{-1} bis 10^{12} s^{-1} . [3]

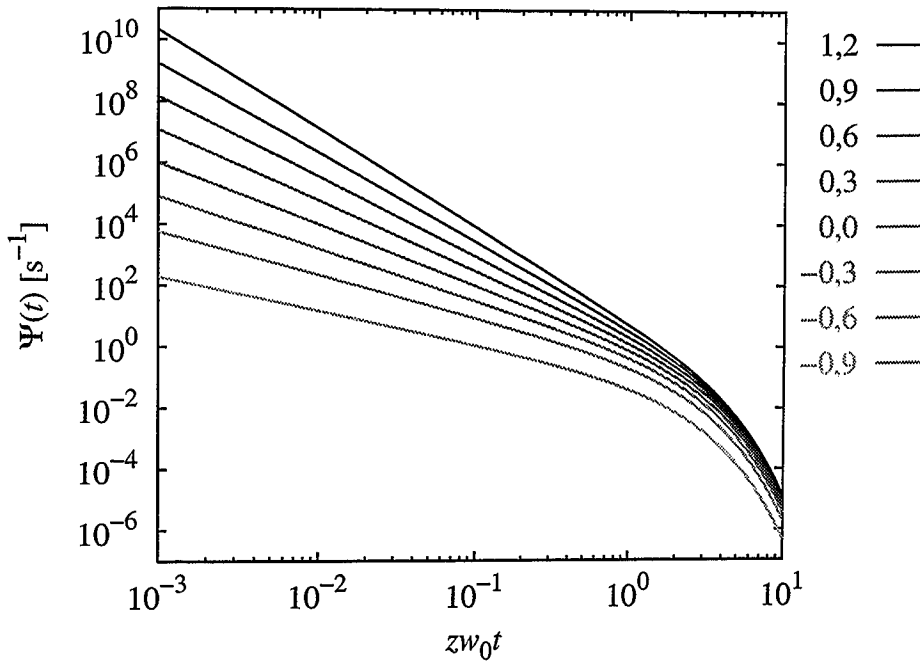


Abbildung 6.6: Verlauf der Wartezeitverteilung des Trapping-Diffusion-Modells für $\varrho = 1,2, 0,9, 0,6, 0,3, 0,0, -0,3, -0,6$ und $-0,9$ (von oben nach unten).

Hierbei ist z die Anzahl der nächsten Nachbarn im betrachteten Gitter. γ^* bezeichnet die Tricomi-Form der unvollständigen Γ -Funktion, die wie folgt definiert ist:

$$\gamma^*(a, x) := \frac{x^{-a}}{\Gamma(a)} \int_x^\infty t^{a-1} e^{-t} dt. \quad (6.10)$$

Der Verlauf der Wartezeitverteilung Ψ ist in Abbildung 6.6 für verschiedene Exponenten ϱ dargestellt.

6.5 Wartezeitverteilung

Aus den detektierten Sprüngen lässt sich die Wartezeit zwischen zwei aufeinander folgenden Sprüngen bestimmen. Für jedes Wartezeitintervall lässt sich dann die Häufigkeit der Wartezeiten auszählen. Diese Summen wurden auf Atomzahl (1) und Zeiteinheit (1 s) normiert.⁹ Als Beispiel wird in den Abbildungen 6.7 und 6.8 das Ergebnis für 700 K und 1200 K gezeigt. Hier werden die gemessenen Daten für

⁹Wie schon in Abschnitt 6.2 wurde die Anzahl der registrierten Sprungereignisse in jedem Intervall durch die Atomzahl und die Länge des Simulationslaufs geteilt. Auch die Breite des zum Auszählen benutzten Intervalls muss berücksichtigt werden.

T [K]	ϱ_{Cu}	$z_{\text{Cu}}w_0^{\text{Cu}} [\text{s}^{-1}]$	ϱ_{Zr}	$z_{\text{Zr}}w_0^{\text{Zr}} [\text{s}^{-1}]$
700	-0,5	$1,0 \cdot 10^9$	-0,7	$3,3 \cdot 10^8$
800	-0,4	$1,1 \cdot 10^9$	-0,7	$1,0 \cdot 10^9$
900	-0,3	$1,3 \cdot 10^9$	-0,7	$7,1 \cdot 10^8$
960	-0,2	$1,3 \cdot 10^9$	-0,7	$7,1 \cdot 10^8$
1000	0,0	$3,6 \cdot 10^9$	-0,6	$1,7 \cdot 10^9$
1100	0,1	$2,5 \cdot 10^{10}$	-0,6	$1,0 \cdot 10^{10}$
1200	0,6	$7,7 \cdot 10^{10}$	-0,3	$4,0 \cdot 10^{10}$

Tabelle 6.1: Exponent ϱ und Abschnidefrequenz w_0 des Trapping-Diffusion-Modells für Kupfer und Zirkonium.

Kupfer (schwarz) und Zirkonium (grau) als Punkte gezeigt. Für beide Atomarten sind auch Fits nach Gleichung (6.9) eingezeichnet.

In diesen Bildern sieht man für beide Atomsorten eine starke Erhöhung der Häufigkeiten für kleine Wartezeiten im Intervall $4 \cdot 10^{-12} \text{ s} < t < 5 \cdot 10^{-12} \text{ s}$. Dies kann für alle untersuchten Temperaturen beobachtet werden und ist darin begründet, dass es für die Sprungbestimmung eine kleinste Wartezeit gibt, die mit der Simulation noch erfasst werden kann. Sprünge mit noch kleinerer Wartezeit werden bei der Berechnung – wenn überhaupt – erst nach Ablauf der Todzeit von $4 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ registriert.

Die Häufigkeitsverteilungen zeigen mit steigender Temperatur eine Verschiebung hin zu niedrigen Wartezeiten. Dies geht einher mit einem Anstieg des Exponenten ϱ . Die durch Fits gewonnenen Werte für ϱ und w_0 sind in Tabelle 6.1 angegeben. Für Kupfer steigt der Wert von ϱ von -0,5 bei 700 K bis auf +0,6 bei 1200 K. Der Wert null, bei der der Glasübergang stattfinden soll, wird bei 1000 K erreicht. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit der in Kapitel 4 bestimmten Glasübergangstemperatur T_g und der in Kapitel 5 bestimmten kritischen Temperatur der Modenkopplungstheorie T_c überein. Für Zirkonium wird der Wert $\varrho = 0$ für $T \leq 1200 \text{ K}$ jedoch nicht erreicht. Im Rahmen des Trapping-Diffusion-Modells bedeutet dies, dass sich Zirkonium in diesem Temperaturbereich immer wie ein Glas verhält. Die von Zirkonium gebildete Struktur gibt ein Gitter vor, in denen Kupfer-Atome Sprünge ausführen. Die bestimmten Werte von zw_0 liegen in einer Größenordnung, die mit einem System weicher Kugeln [78] ebenfalls gemessen wurde. Die Frequenz w_0 wird im Rahmen des Trapping-Diffusion-Modells als höchstmögliche Sprungfrequenz angesehen. Da im $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ -System Wartezeiten bis zu $4 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ gemessen werden können, muss w_0 größer als $2,5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ sein. Die in Tabelle 6.1 angegebenen Werte für zw_0 zeigen, dass dies bedeutet, dass die effektive Anzahl Nächster-Nachbar-Plätze z kleiner als 1 ist. Das könnte ein Effekt der variablen Sprunglänge oder der erhöhten Rücksprungwahrscheinlichkeit sein. Beide Effekte werden im Trapping-Diffusion-Modell nicht berücksichtigt.

Die Form der Wartezeitverteilung hängt stark von der Sprunglänge ab. Sprünge

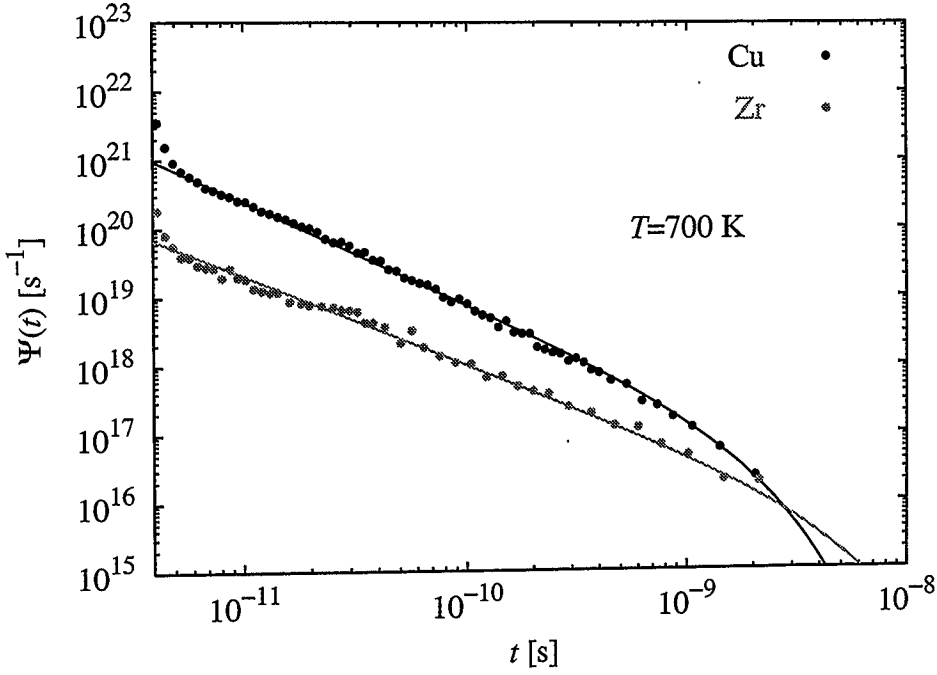


Abbildung 6.7: Wartezeitverteilung bei $T = 700 \text{ K}$ für Kupfer (schwarz) und Zirkonium (grau), Punkte: gemessene Werte, Linie: Fit nach Gleichung (6.9).

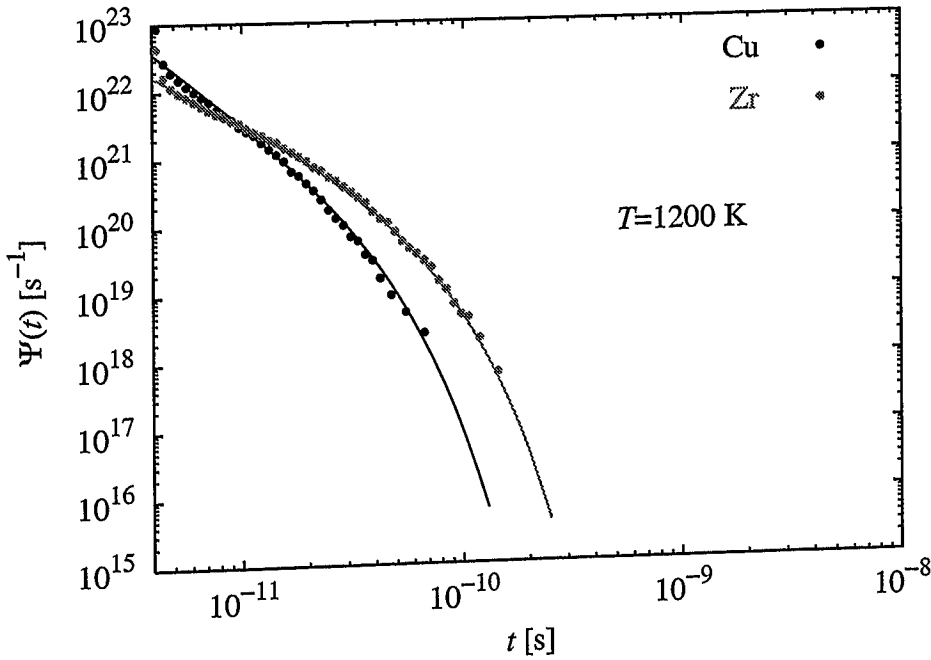


Abbildung 6.8: Wartezeitverteilung bei $T = 1200 \text{ K}$ für Kupfer (schwarz) und Zirkonium (grau), Punkte: gemessene Werte, Linie: Fit nach Gleichung (6.9).

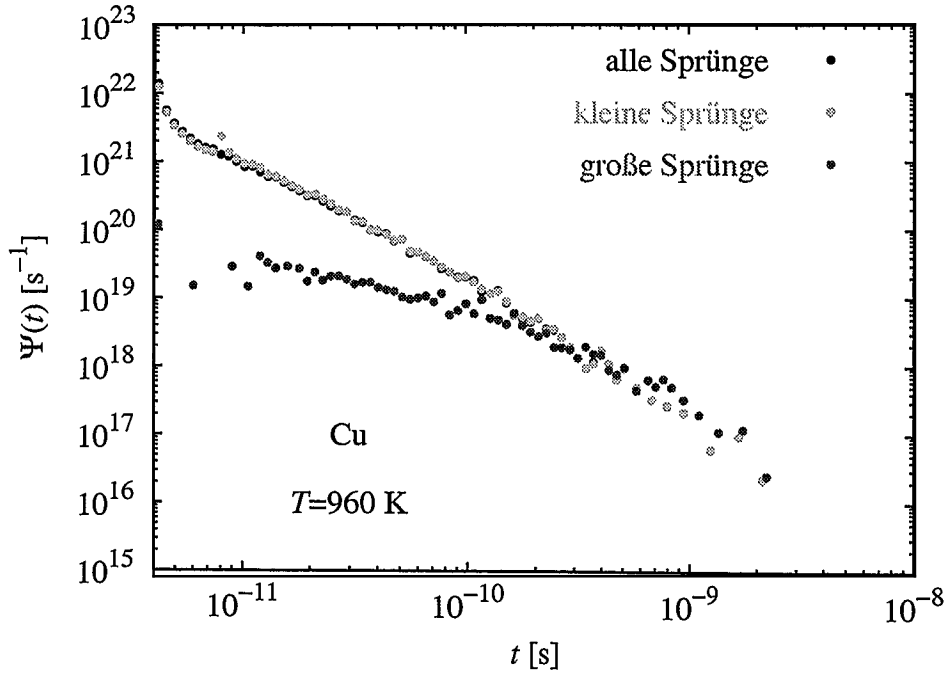


Abbildung 6.9: Wartezeitverteilung für Kupfer bei $T = 960$ K für alle Sprünge (schwarz), kleine Sprünge (hellgrau) und große Sprünge (dunkelgrau).

mit großer Sprunglänge kommen seltener vor als Sprünge mit kleiner Sprunglänge, deshalb ist auch die Wartezeit zwischen zwei langen Sprüngen im Durchschnitt länger als die zwischen zwei kurzen Sprüngen. Der Unterschied wird in Abbildung 6.9 am Beispiel von Kupfer bei 960 K gezeigt. Dargestellt sind die Wartezeiten für Sprünge mit kleinen Sprunglängen ($l < 1,5 \cdot 10^{-10}$ m, hellgrau), für Sprünge mit großen Sprunglängen ($l > 1,5 \cdot 10^{-10}$ m, dunkelgrau) und für alle Sprünge (schwarz). Aus der Sprunglängenverteilung weiß man, dass kleine Sprunglängen viel häufiger vorkommen als große. Deshalb haben diese auch den größten Einfluss auf die Wartezeitverteilung. Die Verteilungen für kleine Sprünge und für alle Sprünge stimmen praktisch überein. Sprünge mit großen Sprunglängen haben hingegen eine flache Wartezeitverteilung, die einem Exponenten ϱ von ca. $-0,9$ entspricht. Das bedeutet, kleine und mittlere Wartezeiten t kommen für diese Sprünge fast gleich häufig vor. Für große Wartezeiten ($t > 5 \cdot 10^{-10}$ s) stimmt der Verlauf der Wartezeitverteilungen aller Sprunglängen überein.

Insgesamt ergibt die direkte Untersuchung von Sprungereignissen ein Bild, nach dem es nur einen Diffusionsmechanismus in $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ gibt. Für tiefe Temperaturen kann man klare Sprungereignisse erkennen. Die Sprunglängenverteilung, Wartezeitverteilung und die Rücksprunghäufigkeit dieser Sprünge verändert sich mit steigender Temperatur stetig. Bei hohen Temperaturen nehmen die Verteilungen jeweils eine solche Form an, dass die Bewegung der Atome derjenigen entspricht, die man auch für viskoses Fließen erwarten würde.

Aus der gemessenen Wartezeitverteilung $\Psi(t)$ bzw. der daraus ableitbaren Verteilung der Sprungfrequenzen $\tilde{P}(t)$ kann man im Prinzip die Verteilung der Höhen der Energiebarrieren bestimmen, die bei den Sprungereignissen überwunden werden müssen. Die Höhe dieser Barrieren wäre aber nur aussagekräftig für einen Sprungmechanismus, der auf Sprüngen *einzelner* Atome beruht. Bei einem Diffusionsmechanismus, der auf der gemeinsamen Bewegung mehrerer Atome beruht, wie den für Kupfer in Kapitel 5.4.2 gezeigten Ersetzungssprüngen, ist aber nur die Höhe der Barrieren von Bedeutung, die eine Atom-Gruppe *gemeinsam* überwinden muss. Ein Versuch der Bestimmung der Barrierenhöhenverteilung wurde deshalb nicht unternommen.

Kapitel 7

Isotopieeffekt

In Kapitel 5.4.2 wurde aus der Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der Paar-korrelationsfunktion auf einen Diffusionsmechanismus für die Kupfer-Atome in $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ geschlossen, an dem über Ersetzungssprünge mehrere Atome beteiligt sind. Es blieb jedoch die Frage offen, wie groß die Anzahl dieser Atome ist. Die Größe eines solchen kooperativen Bereichs lässt sich mit Hilfe der Massenabhängigkeit der Diffusionskonstanten ermitteln. Zur Berechnung dieses Isotopieeffekts benötigt man sehr viel Rechenzeit. Um die Änderung der Größe des kooperativen Bereichs mit der Temperatur bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur zu untersuchen, muss der Isotopieeffekt für eine ganze Reihe von Temperaturen simuliert werden. Aus diesem Grund waren diese Rechnungen nur an einem vereinfachten, einkomponentigen Modellsystem durchführbar. Diese Simulation erfasst daher eher das Verhalten von Zirkonium (Majoritätskomponente von $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$).¹ Durch den Vergleich mit experimentellen Daten zu metallischen Massivgläsern wird jedoch gezeigt, dass die mit diesem Modellsystem gewonnenen Ergebnisse für mehrkomponentige metallische Gläser relevant sind.

7.1 Isotopieeffekt und Kollektivität

Bei der Betrachtung der Abhängigkeit der Diffusionskonstanten D von der Masse m des diffundierenden Teilchens findet man oft ein Gesetz der Form

$$D \sim \frac{1}{\sqrt{m}}, \quad (7.1)$$

das für das ideale Gas direkt aus der inversen Proportionalität der mittleren quadratischen Geschwindigkeit zur Masse folgt. Auch für einfache Flüssigkeiten ergeben kinetische Theorien in erster Näherung inverse Wurzelgesetze.[82].

¹Bei Verwendung eines zweikomponentigen Systems bleiben die hier vorgestellten Aussagen für beide Komponenten gültig, allerdings ist die Temperaturabhängigkeit nicht für beide Komponenten gleich.[81]

Empirisch findet man aber oft Abweichungen von diesem Verhalten. Für binäre Lennard-Jones-Systeme wurde bereits früher ein Verhalten gemäß

$$D \sim \left(\frac{1}{\sqrt{m}} \right)^E \quad (7.2)$$

beobachtet.[83] Theorien, die eine solche Abweichung vom reinen Wurzelverhalten beschreiben können, berücksichtigen Mehrteilcheneffekte in der Dynamik, wodurch die Abweichungen von (7.1) ein Hinweis auf kollektive Bewegungen sind. Mehrere dieser Theorien sind in [84, 85] dargestellt.

Bei Gültigkeit des Ansatzes (7.2) ergibt eine doppellogarithmische Auftragung der gemessenen Diffusionskonstanten D gegen die inverse Wurzel der Isotopenmassen eine Gerade, aus deren Steigung man den Parameter E ablesen kann:

$$E = \frac{\Delta \ln(D)}{\Delta \ln \left(\frac{1}{\sqrt{m}} \right)}. \quad (7.3)$$

Der Exponent E wird *Parameter des Isotopieeffekts* genannt. Bei Simulation eines Systems mit zwei Isotopen mit den Massen m_α und m_β misst man zwei leicht unterschiedliche Diffusionskonstanten D_α und D_β . Wenn diese Differenz klein ist, erhält man durch Entwicklung von Zähler und Nenner von (7.3) folgende einfache Berechnungsvorschrift für E :

$$E = \frac{\frac{D_\alpha}{D_\beta} - 1}{\sqrt{\frac{m_\beta}{m_\alpha}} - 1}. \quad (7.4)$$

Diese Formel, die auch die ursprüngliche Definition des Isotopieeffekt-Parameters ist,[86] wurde in dieser Arbeit zur Bestimmung von E verwendet.

Der einfachste Ansatz, die oben erwähnte Kollektivität in Betracht zu ziehen, ersetzt die Masse des Teilchens in Gleichung (7.2) durch eine *effektive Masse*, die sich zusammensetzt aus der realen Teilchenmasse und der Massen der umgebenden, an der kollektiven Bewegung beteiligten Teilchen

$$m_{\alpha,\beta}^{\text{eff}} = m_{\alpha,\beta} + (N_D - 1)\bar{m}, \quad (7.5)$$

wobei $\bar{m}$ die durchschnittliche Masse eines Teilchens im α - β -System und N_D die Anzahl der Teilchen, die sich kollektiv bewegen, bezeichnet. Mit dieser effektiven Masse sollte die Diffusion nun der folgenden Proportionalität gehorchen

$$D_{\alpha,\beta} \sim \frac{1}{\sqrt{m_{\alpha,\beta}^{\text{eff}}}}, \quad (7.6)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor nur von der Temperatur und der Dichte abhängt. Setzt man die Diffusionskoeffizienten (7.6) mit der effektiven Massen (7.5)

in die Berechnungsvorschrift (7.4) ein, so erhält man für den Grenzfall kleiner Massenunterschiede zwischen den Isotopen folgenden Zusammenhang zwischen dem Isotopieeffekt und der Kollektivität:[87]

$$E \approx \frac{1}{N_D}. \quad (7.7)$$

Der Isotopieeffekt ist daher ein geeignetes Instrument, um die Größe der Kollektivität der Diffusionsprozesse in Gläsern und unterkühlten Schmelzen zu untersuchen. Aufgrund der kleinen Unterschiede der Isotopenmassen sind allerdings sehr genaue Messungen der Diffusionskonstanten notwendig.

Experimentell sind solche Messungen möglich durch simultane Messung der Tracer-Diffusion von ^{57}Co und ^{60}Co in metallischen Massivgläsern.[88] In kristallinem Kobalt, wo die Diffusion über einen Leerstellenmechanismus abläuft, bei dem die umliegenden Atome keine großen Auslenkungen erfahren, misst man einen Isotopieeffekt von $E \approx 0,74$. Im metallischen Massivglas $\text{Co}_{76,7}\text{Fe}_2\text{Nb}_{14,3}\text{B}_7$ beträgt E hingegen ca. 0,10, was auf eine viel stärkere Kollektivität hindeutet.[89] In $\text{Zr}_{46,75}\text{Ti}_{8,25}\text{Cu}_{7,5}\text{Ni}_{10}\text{B}_{27,5}$ wurde $E \approx 0,09$ gemessen.[90]

7.2 Berechnung

Während in frühen Computer-Simulationen [91, 92] oft sehr große Massenunterschiede (Faktor 10 und mehr) für die Isotope genommen wurden, wird in der hier vorgestellten Arbeit ein realistischerer Massenunterschied von 20 % gewählt. Einige zusätzliche Rechnungen wurden mit 10 % und 40 % durchgeführt.

Das für die sonstigen Untersuchungen in dieser Arbeit verwendete $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ -System erwies sich als ungeeignet für diese Simulationen. Die erforderlichen Genauigkeiten bei der Bestimmung der Diffusionskonstanten sind aufgrund der numerisch aufwendigen atomaren Wechselwirkungen nicht mit vertretbarem Computer- und Zeitaufwand zu erzielen (siehe Fehlerbalken in Abbildung 5.4). In diesem Kapitel wird deshalb ein einatomiges System mit Lennard-Jones-Wechselwirkung benutzt.

Zur Vereinfachung der Rechnung wird die Wechselwirkung auf eine endliche Reichweite r_c beschränkt. Das verwendete Paarpotenzial bekommt damit folgende Form:

$$V(r) = \begin{cases} 4\epsilon((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 + a(r/\sigma) + b) & \text{für } r < r_c, \\ 0 & \text{für } r \geq r_c. \end{cases} \quad (7.8)$$

Der Abschneideradius wurde zu $r_c = 3\sigma$ gewählt. Die beiden zusätzlichen Parameter a und b wurden eingeführt, um einen stetigen Verlauf des Potenzials und seiner ersten Ableitung am Abschneideradius garantieren zu können. Dazu müssen sie folgende Werte annehmen:

$$a = \frac{4 - 2 \cdot 3^6}{3^{12}} = -0,002\,735\,958, \quad (7.9a)$$

$$b = \frac{-13 + 7 \cdot 3^6}{3^{12}} = 0,009\,577\,733. \quad (7.9b)$$

Es wird nicht erwartet, dass die durch das glatte Abschneiden des Potentials bei r_c hervorgerufene kleine Abweichung von der reinen Lennard-Jones-Wechselwirkung große Veränderungen im Phasendiagramm bewirkt. Insbesondere wird der Schmelzpunkt in der Nähe des für Lennard-Jones bekannten Werts von $T_m \approx 0,62 \varepsilon/k_B$ [93] liegen.

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden 11 amorphe Konfigurationen zu je 5488 Atomen erzeugt. Diese Konfigurationen wurden auf eine Temperatur von $T = 0,88 \varepsilon/k_B$ aufgeheizt und dort für 60 000 Zeitschritte äquilibriert. (Ein Zeitschritt entspricht $0,005 \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon}$.) Von diesen Ausgangskonfigurationen wurden durch Abkühlen bzw. weiteres Aufheizen Konfigurationen zu 8 weiteren Temperaturen erzeugt. Insgesamt wurden so jeweils 11 Konfigurationen zu 9 Temperaturen im Bereich $0,44 \varepsilon/k_B \leq T \leq 0,96 \varepsilon/k_B$ erzeugt. Vor Beginn der Messung wurden diese jeweils für 30 000 Zeitschritte äquilibriert.

Alle Berechnungen wurden bei konstantem Volumen durchgeführt. Zu jeder Temperatur wurde das Gleichgewichtsvolumen bestimmt, bei dem der Druck verschwindet und dieses wurde dann während der weiteren Messung beibehalten. Die Temperatur wurde durch Skalieren der Geschwindigkeit kontrolliert. Hierzu wurde die Temperatur fortlaufend über die letzten 20 Zeitschritte gemittelt. Von der Differenz dieser Temperatur zur Solltemperatur wurden in jedem Zeitschritt 1 % korrigiert, indem die Teilchengeschwindigkeiten durch Addition einer statistischen Komponente angepasst wurden.

Von den 5488 Atomen des Systems wurden für die Bestimmung des Isotopieeffekts zwei Gruppen von jeweils 100 zufällig gewählten Atomen in ihrer Masse um 20 % erhöht bzw. erniedrigt. Diese Einteilung in schwerere und leichtere Atome wurde für jede Konfiguration 54-mal durchgeführt und die MSQDs für diese drei Arten von Atomen berechnet. Bei 11 Konfigurationen je Temperatur ergibt das eine Statistik über 594 Werte je Temperatur.

Zur Durchführung dieser Rechnungen wurde das Molekulardynamikprogramm für die Lennard-Jones-Simulation ebenfalls parallelisiert. Hierbei wurde keine Orts-Dekomposition durchgeführt, wie sie im Kapitel 3.5.3 für das $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ -Programm beschrieben wurde, sondern eine für diese Aufgabenstellung besser geeignete so genannte „Trivialparallelisierung“. In diesem Fall werden immer 54 Prozessoren verwendet. Hiervon liest einer die Startkonfiguration ein und leitet diese an alle anderen Prozessoren weiter. Dann teilt jeder Prozessor die 5488 Atome in 5288 Atome mit normaler Masse, 100 Atome mit erhöhter Masse und 100 Atome mit erniedrigter Masse ein.² Jeder Prozessor führt dann eine unabhängige

²Hierbei ist gewährleistet, dass die Gruppen der „schweren“ bzw. „leichten“ Atome von unterschiedlichen Prozessoren disjunkt sind.

Molekulardynamik-Simulation durch und bestimmt den Isotopieeffekt-Parameter für sein spezielles System. Am Ende werden die bestimmten mittleren quadratischen Verschiebungen $\langle r^2 \rangle(t)$ von allen Prozessoren an den ersten zurückgemeldet, der diese dann mittelt und den Mittelwert ausgibt. Aus den über alle 594 Konfigurationen gemittelten Werten des MSQD wird dann für jedes Isotop eine mittlere Diffusionskonstante berechnet, aus der der Isotopieeffekt bestimmt wird. Bei dieser Art der Parallelisierung ist – außer zu Beginn und zum Ende des Programmlaufs – keine Kommunikation zwischen den Prozessoren notwendig. Das bedeutet, dass man durch die Verwendung von 54 Prozessoren tatsächlich eine Steigerung der Ausführungsgeschwindigkeit um den Faktor 54 erreicht.

7.3 Ergebnisse

Die Temperaturabhängigkeit der Dichte und der Diffusionskonstanten (für die Teilchen mit ungeänderter Masse) im untersuchten Temperaturintervall ist in Abbildung 7.1 für die Simulation bei Druck null dargestellt. Die Werte für die Dichte stimmen gut mit denen überein, die in [94] für ein geringfügig anderes Abschneideverfahren des Potenzials bestimmt wurden. Die Werte für die Diffusionskonstante entsprechen denen aus [95]. Die Glasübergangstemperatur wird bei ca. $0,4\epsilon/k_B$ erwartet. Eine genauere Bestimmung ist nicht möglich, da bei dieser Temperatur auf der Zeitskala der Simulation Kristallisation einsetzt. Für alle hier gezeigten Daten wurde durch Beobachtung von Druck und potenzieller Energie sichergestellt, dass während der Berechnung keine Kristallisation eingetreten ist.

Der Isotopieeffekt wurde aus der Massenabhängigkeit der Diffusionskonstanten D bestimmt. Die Werte für Druck null sind in Abbildung 7.2 gezeigt. Es zeigt sich, dass die Werte im gesamten Temperaturbereich relativ niedrig sind. Darüber hinaus fällt E bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur linear mit der Temperatur ab. Dies zeigt deutlich den Anstieg der Kollektivität während des Abkühlens. Im Bild der Beschreibung des Isotopieeffekts durch eine effektive Masse bedeutet dies, dass die Größe des kollektiven Bereichs von $N_D \approx 4$ bei $T = 0,96\epsilon/k_B$ auf $N_D \approx 16$ bei $T = 0,48\epsilon/k_B$ zunimmt. Die simulierten Werte sind in Übereinstimmung mit gemessenen Werten $E \approx 0,1$, die mittels Tracer-Diffusion in unterkühlten Schmelzen metallischer Massivgläser gefunden wurden (vergleiche Abschnitt 7.1). Sie sind darüber hinaus von ähnlicher Größe wie die Werte, die für ein einkomponentiges Glas aus weichen Kugeln gefunden wurden. Hier wurden kollektive Sprünge von etwa 20 Atomen beobachtet.[96]

Um zu überprüfen, inwieweit der Abfall des Isotopie-Parameters mit der Temperatur auf die Zunahme der Dichte zurückzuführen ist, wurden zusätzliche Berechnungen für eine Temperatur von $0,88\epsilon/k_B$ für vier verschiedene Dichten im Bereich von $0,460\sigma^{-3} \leq \rho \leq 0,855\sigma^{-3}$ durchgeführt. Das Ergebnis wird in Abbildung 7.3 gezeigt. Die Daten (ausgefüllte Symbole) weisen auf eine lineare

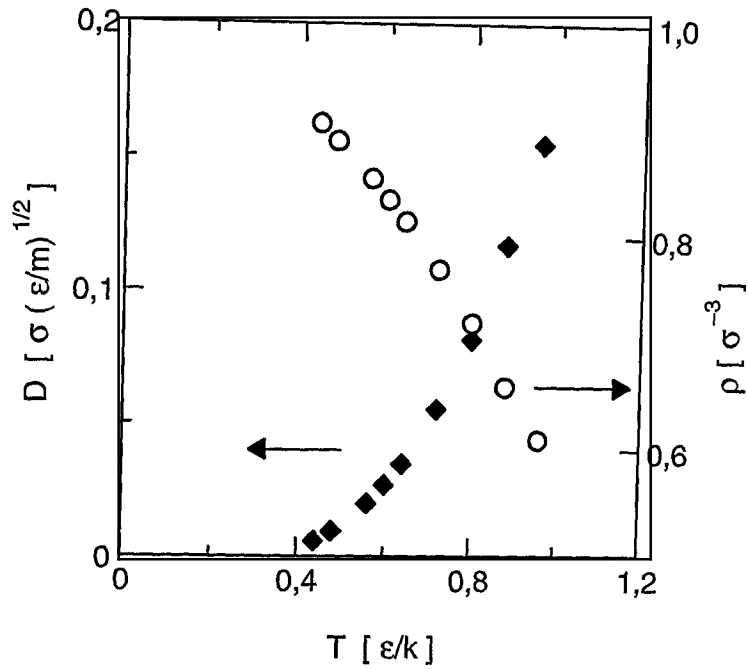


Abbildung 7.1: Diffusionskonstante (ausgefüllte Symbole) und Dichte (offene Symbole) als Funktion der Temperatur. Die Berechnung wurde bei dem zur jeweiligen Temperatur gehörenden Gleichgewichtsvolumen durchgeführt.

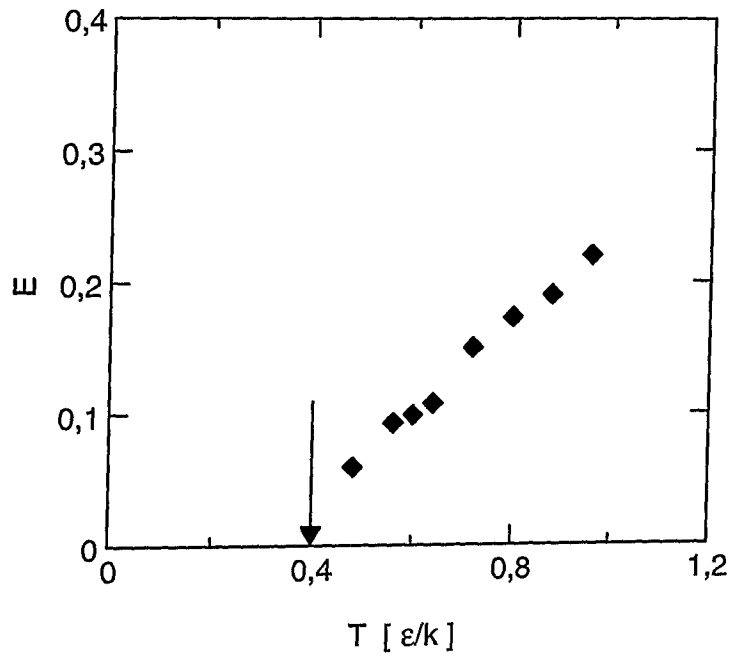


Abbildung 7.2: Isotopieeffekt als Funktion der Temperatur. Die Berechnung wurde bei der Gleichgewichtsdichte ohne Druck durchgeführt. Der Pfeil kennzeichnet die Glasübergangstemperatur.

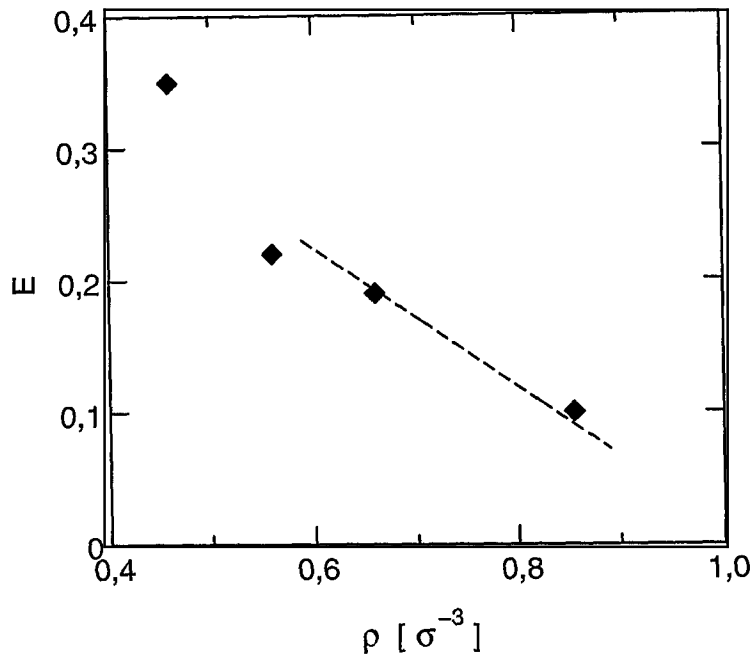


Abbildung 7.3: Isotopieeffekt als Funktion der Dichte. Die Berechnungen wurden bei einer Temperatur von $0,88 \varepsilon/k_B$ ausgeführt. Die gestrichelte Linie ist ein Fit der Daten aus Abbildung 7.2 unter Verwendung der Dichte aus Abbildung 7.1.

Abhängigkeit des Parameters des Isotopieeffekts von der Dichte hin. Zusätzlich wurde in die Abbildung ein linearer Fit eingetragen (gestrichelte Linie), der sich ergibt, wenn man die in der ersten Berechnung bestimmten temperaturabhängigen Diffusionskonstanten $D(T)$ als Funktion der ebenfalls temperaturabhängigen Dichte $\rho(T)$ darstellt. Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmt dieser Fit mit den in Abbildung 7.3 gezeigten Daten überein. Dies zeigt, dass der Isotopieeffekt der Diffusion in erster Näherung nur von der Dichte abhängt. Die Diffusion selber hingegen ist eine Funktion von Dichte *und* Temperatur.

In Experimenten zu metallischen Gläsern wurden für neu hergestellte Gläser relativ große Werte $E > 0,5$ für den Isotopieeffekt-Parameter gefunden.[97] Nach hinreichender Alterung fällt dieser Wert dann auf 0,1 ab. In den hier vorgestellten Simulationen beobachtet man einen ähnlichen, wenngleich nicht so ausgeprägten Effekt, wenn man nicht hinreichend äquilibrierte Proben verwenden. Für eine relativ „junge“ Probe findet man bei $T = 0,88 \varepsilon/k_B$ einen Wert von $E \approx 0,26$. Dieser fällt während der Alterung relativ schnell auf den Wert $E \approx 0,19$ ab. Aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen und Alterungszeiten ist ein quantitativer Vergleich dieses Verhaltens mit dem Experiment leider nicht möglich.

Zusätzlich wurden einige Rechnungen mit unterschiedlichen Massendifferenzen (10 % und 40 %) durchgeführt. Hierbei wurde keine signifikante Abweichung vom Gesetz (7.6) gefunden. Bei früheren Computerexperimenten, bei denen wesentlich größere Massendifferenzen verwendet wurden, ließen sich die Daten besser

mit einem Gesetz der Art $D_\alpha/D_\beta = (m_\beta/m_\alpha)^{-\mu}$ mit $\mu < 0,1$ fitten.[83] Nach (7.2) sollte hier $\mu = \frac{1}{2}E$ gelten. Von der Größe des Isotopieeffekts stimmt das im Rahmen dieser Arbeit erzielte Ergebnis mit dem aus [83] überein. Darüber hinaus zeigen die hier vorgestellten Daten, dass auch ein solcher Fit eine starke Temperaturabhängigkeit des Exponenten E bzw. μ voraussetzt.

Insgesamt ergeben die Simulationen zum Isotopieeffekt für das Lennard-Jones-System folgende Ergebnisse:

- Die Kollektivität nimmt mit fallender Temperatur bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur zu.
- Bei konstanter Temperatur nimmt die Kollektivität mit steigendem Druck ebenfalls zu.
- Durch Vergleich der Temperaturabhängigkeiten der Dichte und des Isotopieeffekts mit der Abhängigkeit des Isotopieeffekts von der Dichte sieht man, dass die Zunahme der Kollektivität bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur nur in der Zunahme der Dichte begründet ist. In einem zweikomponentigen Lennard-Jones Systems gilt diese Aussage für beide Atomarten, die konkrete Temperatur- und Druckabhängigkeit ist jedoch für jede Komponente unterschiedlich.[81]
- Die Größe des Isotopieeffekts ändert sich mit dem Alter der Proben.
- Die Massenabhängigkeit der Diffusionskonstanten kann durch ein Gesetz der Form $D \sim 1/\sqrt{m^{\text{eff}}}$ bzw. $D \sim (1/\sqrt{m})^E$ beschrieben werden, wobei E der Parameter des Isotopieeffekts ist und m^{eff} eine effektive Masse beschreibt.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Frage behandelt, welche Prozesse zur Selbstdiffusion in einem metallischen Glas beitragen. Es wurden viskoses Fließen und atomare Hüpfprozesse diskutiert. Hierzu wurden numerische Simulationen mittels Molekulardynamik an zwei Modellsystemen ($\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ und Lennard-Jones-Glas) in der Schmelze, in der unterkühlten Schmelze und im Glas durchgeführt. Durch die Entwicklung einer effizienten, parallelisierten Version des Molekulardynamik-Programms konnte hierbei im Vergleich zu [4] eine deutlich gesteigerte Statistik erreicht werden.

Die Wechselwirkung im $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ -System wird mit Modified-Embedded-Atom-Method-Potenzialen beschrieben. Die Proben zu diesem System wurden mit einer Vielzahl unterschiedlicher Techniken analysiert. Hierbei ist die Bestimmung der Van-Hove-Korrelation die wichtigste. Aus dem Selbst-Anteil dieser Korrelation lässt sich direkt der Gesamtbetrag der Diffusionskonstanten sowie der Anteil des viskosen Fließens ermitteln. Cu ist für alle Temperaturen beweglicher als Zr. Der Unterschied der Diffusionskonstanten nimmt mit der Temperatur zu und beträgt bei der Glasübergangstemperatur T_g ungefähr eine Größenordnung ($T_g = 970$ K bei einer Abkühlrate von 10^{12} K/s). Aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten und aus der Abklingzeit der intermediären Selbststreuungsfunktion wurde die kritische Temperatur T_c der Modenkopplungstheorie bestimmt, die ca. 7 % über T_g liegt. Die in dieser Theorie auftauchenden Exponenten γ unterscheiden sich allerdings stark für die beiden Komponenten ($\gamma_{\text{Cu}} = 1,6$, $\gamma_{\text{Zr}} = 2,2$). Dies zeigt, dass sich die beiden Komponenten unterschiedlich verhalten und damit die Voraussetzungen für die Gültigkeit der Modenkopplungstheorie höchstens eingeschränkt erfüllt sein können. Aus der Untersuchung der Abweichung der Selbstkorrelationsfunktion von der Gauß-Form wurde gezeigt, dass die atomare Dynamik bis in das frühe α -Regime heterogen ist, aber für große Zeiten wieder homogen wird („dynamische Heterogenität“). Aus dem zeitlichen Verhalten des Fremd-Anteils der Van-Hove-Korrelation wurde auf die Kollektivität der atomaren Bewegung für Cu geschlossen. Weiterhin wurden die Strukturfaktoren für kohärente und inkohärente Streuung berechnet. Hieraus wurden die Bhatia-Thornton-Strukturfaktoren abgeleitet. Mit diesen wurde gezeigt, dass der sogenannte Pre-Peak des statischen Strukturfaktors im $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ -System durch eine schwache chemische Ordnung hervorgerufen wird.

Weiterhin wurden Sprungereignisse direkt aus den Trajektorien der atomaren Bewegung detektiert und untersucht. Hierbei wurden besonders die Verteilungen der Sprunglängen und der Wartezeiten zwischen aufeinander folgenden Sprungprozessen untersucht. Letztere lässt sich mit dem Trapping-Diffusion-Modell beschreiben und eröffnet somit einen Zugang zur Auswertung der Daten, der komplementär zur Modenkopplungstheorie ist. Die kritische Temperatur des Trapping-Diffusion-Modells steht in Einklang mit T_g .

Alle diese Daten liefern zusammen ein einheitliches Bild des mikroskopischen Mechanismus der Diffusion in $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$. Hiernach führen beide Atomarten im Glas Hüpfprozesse aus, bei denen sich in einem kurzen Zeitintervall die mittlere Position einzelner Atome um einen Betrag ändert, der größer als die mittlere thermische Schwankung ist. Die Breite der Sprunglängenverteilung und die Sprunghäufigkeiten steigen mit der Temperatur und gehen in der Schmelze kontinuierlich in ein Verhalten über, wie es für viskoses Fließen erwartet wird. In einer Zeit, die groß gegen die mittlere Zeit zwischen zwei Sprüngen ist, häufen sich im Glas die gesprungenen Cu-Atome bei einem Nächsten-Nachbar-Abstand an. Dies lässt auf das Vorhandensein bevorzugter Kupfer-Plätze schließen. Da sich die Zr-Atome wesentlich langsamer bewegen als die Cu-Atome, ist die hauptsächlich von diesen gebildete, ursprüngliche Nahordnung in diesem Zeitbereich noch vorhanden. Hingegen ist in dem Zeitbereich, in dem auch die Zr-Atome beweglich erscheinen, diese Nahordnung bereits zerfallen, sodass sich die zeitliche Ausbildung von räumlichen Strukturen in der Selbstkorrelationsfunktion von Zr nur wesentlich schwächer zeigt als bei Cu. Das hier beschriebene Bild ist auch für die unterkühlte Schmelze noch gültig, sodass es in dem verwendeten Modell-System $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ keinen Mechanismenwechsel der Diffusion bei T_g oder T_c gibt.

Für Cu-Atome konnten Ersetzungssprünge gezeigt werden, d. h. wenn ein Cu-Atom seine ursprüngliche Position verlassen hat, rückt ein anderes Cu-Atom auf diese nach, wobei das neue Atom eine neue Lücke hinterlässt, die wiederum aufgefüllt wird. Die Kollektivität der atomaren Bewegung wurde mit Hilfe des Isotopieeffekts weiter untersucht. Für die Simulationen hierzu musste auf das Lennard-Jones-System zurückgegriffen werden. Die Kollektivität nimmt mit fallender Temperatur stark zu. Bei der Beschreibung durch eine effektive Masse beträgt sie bei T_g mehr als 10 Atome.

Da der Glas-„Zustand“ kein Zustand im thermodynamischen Sinn ist, können sich die Eigenschaften von Gläsern mit der Zeit ändern. Bei der Herstellung der verwendeten Proben wurde besonderer Wert darauf gelegt, Alterungseffekte möglichst zu minimieren. Die nicht zu vermeidende Restalterung hat nur eine vernachlässigbare Auswirkung auf die Ergebnisse. Die zeitliche Änderung der Materialeigenschaften lässt sich für $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ sowohl mit einem Potenzgesetz als auch mit einem logarithmischen Gesetz beschreiben. Mit denselben Gesetzen lässt sich die Alterung auch in einem Lennard-Jones-System beschreiben.[93]

Für das Modellsystem $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ wurde die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_g von der Kühlrate bestimmt. Die Extrapolation in den experimen-

tell zugänglichen Bereich ergibt eine gute Übereinstimmung dieses Modellsystems mit der Natur.

Insgesamt zeigt diese Arbeit, dass sowohl das α - als auch das β -Regime („langsame“ und „schnelle“ Relaxation) der unterkühlten Flüssigkeit und des $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ -Glases durch Sprünge dominiert wird. In der Selbstkorrelationsfunktion von Kupfer entwickelt sich ein Peak bei einem atomaren Nächsten-Nachbar-Abstand. Dieser wird *nicht* durch ein Maximum bei diesem Wert in der Sprunglängenverteilung, sondern durch die höhere Beweglichkeit der Cu-Atome gegenüber den Zr-Atomen hervorgerufen. Das Entstehen und Verschwinden dieses Peaks mit der Zeit ist mit der räumlichen Heterogenität der Sprungrate der Atome verknüpft, die erst für lange Zeiten verschwindet.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Scholze: „Glas“. Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg, New York), 3. Aufl., 1988. ISBN 3-540-18977-7.
- [2] W. Götze und L. Sjögren: „Relaxation Processes in Supercooled Liquids“, *Rep. Prog. Phys.*, Bd. 55, S. 241–376, Mär. 1992.
- [3] T. Odagaki und Y. Hiwatari: „Stochastic Model for the Glass Transition of Simple Classical Liquids“, *Phys. Rev. A*, Bd. 41, S. 929–937, Jan. 1990.
- [4] Ch. Gaukel: „Dynamics of Glasses and Undercooled Melts of Cu–Zr“, Dissertation, RWTH Aachen, *Ber. Forschungszentrum Jülich*, Bd. Jül-3556, Jul. 1998.
- [5] A. L. Greer: „Metallic Glasses“, *Science*, Bd. 267, S. 1947–1953, Mär. 1995.
- [6] J. M. Poate, P. S. Peercy und M. O. Thompson: „The Melting of Amorphous Si“, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Bd. 57, S. 465–485, 1987.
- [7] M. Wuttig: „Rewritable DVDs Based on Phase Change Materials“, *IFF-Ferienkurs*, Bd. 32, Kap. E3, Mär. 2001.
- [8] J. E. McKinney und M. Goldstein: „PVT Relationships for Liquid and Glassy Poly(vinyl acetate)“, *J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A*, Bd. 78, S. 331–352, Mai–Jun. 1974.
- [9] P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand und A. Loidl: „Relaxationsdynamik in Gläsern“, *Phys. Bl.*, Bd. 56, S. 35–41, Jun. 2000.
- [10] J. Jäckle: „Models of the Glass Transition“, *Rep. Prog. Phys.*, Bd. 49, S. 171–231, Feb. 1986.
- [11] C. A. Angell und W. Sichina: „Thermodynamics of the Glass Transition: Empirical Aspects“, *Ann. New York Acad. Sci.*, Bd. 279, S. 53–67, 1976.
- [12] L. D. Landau und E. M. Lifschitz: „Statistische Physik – Teil I“, Bd. 5 von *Lehrbuch der Theoretischen Physik*. Akademie-Verlag (Berlin), 7. Aufl., 1987. ISBN 3-05-500069-2.

- [13] H. Müller-Krumbhaar: „Phasenübergänge: Ordnung und Fluktuationen“, *IFF-Ferienkurs*, Bd. 25, Kap 10, Mär. 1994.
- [14] R. O. Davies und G. O. Jones: „The Irreversible Approach to Equilibrium in Glasses“, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, Bd. 217, S. 26–42, Mär. 1953.
- [15] R. O. Davies und G. O. Jones: „Thermodynamic and Kinetic Properties of Glasses“, *Adv. Phys.*, Bd. 2, S. 370–410, Jul. 1953.
- [16] I. Prigogine und R. Defay: „Chemische Thermodynamik“. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (Leipzig), 1962.
- [17] W. Kauzmann: „The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures“, *Chem. Rev.*, Bd. 43, S. 219–256, Okt. 1948.
- [18] J. Hirschfelder, D. Stevenson und H. Eyring: „A Theory of Liquid Structure“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 5, S. 896–912, Nov. 1937.
- [19] J. E. Lennard-Jones und A. F. Devonshire: „Critical Phenomena in Gases—I“, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, Bd. 163, S. 53–70, 1937.
- [20] G. S. Fulcher: „Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 8, S. 339–355, Jun. 1925.
- [21] G. Tammann und W. Hesse: „Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten“, *Z. Anorg. u. Allg. Chem.*, Bd. 156, S. 245–257, 1926.
- [22] D. Turnbull und M. H. Cohen: „On the Free-Volume Model of the Liquid–Glass Transition“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 52, S. 3038–3041, Mär. 1970.
- [23] G. Adam und J. H. Gibbs: „On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 43, S. 139–146, Jul. 1965.
- [24] C. A. Angell: „Strong and Fragile Liquids“, in K. L. Ngai und G. B. Wright (Hrsg.): „Relaxations in Complex Systems“, S. 3–11, U.S. Department of Commerce, 1985.
- [25] F. H. Stillinger: „A Topographic View of Supercooled Liquids and Glass Formation“, *Science*, Bd. 267, S. 1935–1939, Mär. 1995.
- [26] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin: „Solid State Physics“. Saunders College (Philadelphia), 1976. ISBN 0-03-049346-3.
- [27] R. N. Augustson: „Constitution Diagram of the Copper–Zirconium Alloy System“, AECD-3456, United States Atomic Energy Commission, Dez. 1950.

- [28] M. V. Nevitt und J. W. Downey: „A Family of Intermediate Phases Having the Si_2Mo -Type Structure“, *Trans. Metall. Soc. AIME*, Bd. 224, S. 195–196, Feb. 1962.
- [29] L. van Hove: „Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles“, *Phys. Rev.*, Bd. 95, S. 249–262, Jul. 1954.
- [30] T. E. Faber und J. M. Ziman: „A Theory of the Electrical Properties of Liquid Metals, III. The Resistivity of Binary Alloys“, *Phil. Mag.*, Bd. 11, S. 153–173, Jan. 1965.
- [31] A. B. Bhatia und D. E. Thornton: „Structural Aspects of the Electrical Resistivity of Binary Alloys“, *Phys. Rev. B*, Bd. 2, S. 3004–3012, Okt. 1970.
- [32] K. Kehr: „Streufunktionen $S(Q, \omega)$ und Korrelationsfunktionen“, *IFF-Ferienkurs*, Bd. 27, Kap. A3, Mär. 1996.
- [33] P. Klugkist, K. Rätzke, S. Rehders, P. Troche und F. Faupel: „Activation Volume of ^{57}Co Diffusion in Amorphous $\text{Co}_{81}\text{Zr}_{19}$ “, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 80, S. 3288–3291, Apr. 1998.
- [34] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens und K. R. Wilson: „A Computer Simulation Method for the Calculation of Equilibrium Constants for the Formation of Physical Clusters of Molecules: Application to Small Water Clusters“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 76, S. 637–649, Jan. 1982.
- [35] H. C. Andersen: „Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 72, S. 2384–2393, Feb. 1980.
- [36] J. M. Haile und H. W. Graben: „Molecular Dynamics Simulations Extended to Various Ensembles. I. Equilibrium Properties in the Isoenthalpic-Isobaric Ensemble“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 73, S. 2412–2419, Sep. 1980.
- [37] M. Parrinello und A. Rahman: „Crystal Structure and Pair Potential: A Molecular-Dynamics Study“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 45, S. 1196–1199, Okt. 1980.
- [38] M. Parrinello und A. Rahman: „Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 52, S. 7182–7190, Dez. 1981.
- [39] S. Nosé und M. L. Klein: „Constant Pressure Molecular Dynamics for Molecular Systems“, *Molec. Phys.*, Bd. 50, S. 1055–1076, 1983.
- [40] Ch. Oligschleger: „Dynamik struktureller Gläser“, Dissertation, RWTH Aachen, *Ber. Forschungszentrum Jülich*, Bd. Jül-2968, Sep. 1994.

- [41] D. W. Heermann: „Computer Simulation Methods in Theoretical Physics“. Springer-Verlag (Berlin, Heidelberg, New York), 2. Aufl., 1990. ISBN 3-540-52210-7.
- [42] T. Gleim, W. Kob und K. Binder: „How Does the Relaxation of a Supercooled Liquid Depend on Its Microscopic Dynamics?“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 81, S. 4404–4407, Nov. 1998.
- [43] S. Nosé: „A Molecular Dynamics Method for Simulations in the Canonical Ensemble“, *Molec. Phys.*, Bd. 52, S. 255–268, 1984.
- [44] S. Nosé: „A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 81, S. 511–519, Jul. 1984.
- [45] W. G. Hoover: „Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-Space Distributions“, *Phys. Rev. A*, Bd. 31, S. 1695–1697, Mär. 1985.
- [46] H. A. Posch, W. G. Hoover und F. J. Vesely: „Canonical Dynamics of the Nosé Oscillator: Stability, Order, and Chaos“, *Phys. Rev. A*, Bd. 33, S. 4253–4265, Jun. 1986.
- [47] I. Foster: „Designing and Building Parallel Programs: Concepts and Tools for Parallel Software Engineering“. Addison-Wesley (Reading, Massachusetts), 1995. ISBN 0-201-57594-9.
- [48] S. J. Plimpton und B. A. Hendrickson: „Parallel Molecular Dynamics with the Embedded Atom Method“, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Bd. 291, S. 37–42, 1993.
- [49] K. M. Nelson, C. F. Cornwell und L. T. Wille: „Massively Parallel Computer Simulations of Fullerenes and Si-Clusters“, *Comput. Mater. Sci.*, Bd. 2, S. 525–535, Jul. 1994.
- [50] B. Hendrickson und S. Plimpton: „Parallel Many-Body Simulations without All-to-All Communication“, *J. Parallel Distribut. Comput.*, Bd. 27, S. 15–25, Mai 1995.
- [51] Ch. Hausleitner und J. Hafner: „Hybridized Nearly-Free-Electron Tight-Binding-Bond Approach to Interatomic Forces in Disordered Transition-Metal Alloys. I. Theory“, *Phys. Rev. B*, Bd. 45, S. 115–127, Jan. 1992.
- [52] Ch. Hausleitner und J. Hafner: „Hybridized Nearly-Free-Electron Tight-Binding-Bond Approach to Interatomic Forces in Disordered Transition-Metal Alloys. II. Modeling of Metallic Glasses“, *Phys. Rev. B*, Bd. 45, S. 128–142, Jan. 1992.

- [53] M. S. Daw und M. I. Baskes: „Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 50, S. 1285–1288, Apr. 1983.
- [54] M. S. Daw und M. I. Baskes: „Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and other Defects in Metals“, *Phys. Rev. B*, Bd. 29, S. 6443–6453, Jun. 1984.
- [55] S. M. Foiles, M. I. Baskes und M. S. Daw: „Embedded-Atom-Method Functions for the fcc Metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their Alloys“, *Phys. Rev. B*, Bd. 33, S. 7983–7991, Jun. 1986.
- [56] R. Pasianot und E. J. Savino: „Embedded-Atom-Method Interatomic Potentials for hcp Metals“, *Phys. Rev. B*, Bd. 45, S. 12704–12710, Jun. 1992.
- [57] M. I. Baskes: „Application of the Embedded-Atom Method to Covalent Materials: A Semiempirical Potential for Silicon“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 59, S. 2666–2669, Dez. 1987.
- [58] M. H. Cohen und D. Turnbull: „Molecular Transport in Liquids and Glasses“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 31, S. 1164–1169, Nov. 1959.
- [59] D. Turnbull und M. H. Cohen: „Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 34, S. 120–125, Jan. 1961.
- [60] M. H. Cohen und G. S. Grest: „Liquid-Glass Transition, a Free-Volume Approach“, *Phys. Rev. B*, Bd. 20, S. 1077–1098, Aug. 1979.
- [61] H. N. Ritland: „Density Phenomena in the Transformation Range of a Borosilicate Crown Glass“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 37, S. 370–378, Aug. 1954.
- [62] E. Kneller, Ch. Du, D. Dümpelmann, B. Fröchte, Y. Khan und M. Sostarich: „Glass Temperature and Solid-Liquid Transition of Metallic Glasses“, *Z. Metallkd.*, Bd. 84, S. 574–579, Aug. 1993.
- [63] W. Kob und J.-L. Barrat: „Aging Effects in a Lennard-Jones Glass“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 78, S. 4581–4584, Jun. 1997.
- [64] Ch. Gaukel, M. Kluge und H. R. Schober: „Diffusion Mechanisms in the Under-Cooled Binary Liquids of $Zr_{67}Cu_{33}$ “, *J. Non-Cryst. Solids*, Bd. 250–252, S. 664–668, Aug. 1999.
- [65] A. Rahman: „Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon“, *Phys. Rev.*, Bd. 136, S. A405–A411, Okt. 1964.
- [66] R. Zorn: „Deviation from Gaussian Behavior in the Self-Correlation Function of the Proton Motion in Polybutadiene“, *Phys. Rev. B*, Bd. 55, S. 6249–6259, Mär. 1997.

- [67] D. Caprion, J. Matsui und H. R. Schober: „Dynamic Heterogeneity of Relaxations in Glasses and Liquids“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 85, S. 4293–4296, Nov. 2000.
- [68] J. Horbach, W. Kob und K. Binder: „Molecular Dynamics Simulation of the Dynamics of Supercooled Silica“, *Phil. Mag. B*, Bd. 77, S. 297–303, Feb. 1998.
- [69] W. Kob, J. Horbach und K. Binder: „The Dynamics of Non-Crystalline Silica: Insight from Molecular Dynamics Computer Simulations“, *AIP Conf. Proc.*, Bd. 469, S. 441–451, Apr. 1999.
- [70] W. Götze und Th. Voigtmann: „Ideale Glasübergänge“, *Phys. Bl.*, Bd. 57, S. 41–47, Apr. 2001.
- [71] F. Sciortino und W. Kob: „Debye-Waller Factor of Liquid Silica: Theory and Simulation“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 86, S. 648–651, Jan. 2001.
- [72] H. Teichler: „Mode Coupling Theory and the Glass Transition in Molecular Dynamics Simulated NiZr“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 76, S. 62–76, Jan. 1996.
- [73] H. Teichler: „Evaluation of the Memory Kernel for Fluctuation Decay in Simulated Glass-Forming $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ Liquids“, *Phys. Rev. E*, Bd. 53, S. R4287–R4290, Mai 1996.
- [74] H. Teichler: „Atomic Dynamics in Computer Simulated Amorphous $\text{Ni}_{1-x}\text{Zr}_x$ Alloys“, *Defect and Diffusion Forum*, Bd. 143–147, S. 717–722, 1997.
- [75] U. K. Rößler und H. Teichler: „Molecular Dynamics Simulations of Supercooled and Amorphous $\text{Co}_{100-x}\text{Zr}_x$: Atomic Mobilities and Structural Properties“, *Phys. Rev. E*, Bd. 61, S. 394–402, Jan. 2000.
- [76] W. Kob, T. Gleim und K. Binder: „Numerical Tests of Mode Coupling Theory“, *AIP Conf. Proc.*, Bd. 489, S. 68–78, Mai 1999.
- [77] Th. B. Schröder: „Hopping in Disordered Media: A Model Glass Former and a Hopping Model“, Dissertation, Roskilde Universitetscenter, Dänemark, Mai 2000. cond-mat/0005127.
- [78] H. Miyagawa, Y. Hiwatari, B. Bernu und J. P. Hansen: „Molecular Dynamics Study of Binary Soft-Sphere Mixtures: Jump Motions of Atoms in the Glassy State“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 88, S. 3879–3886, Mär. 1988.
- [79] J. W. Haus, K. W. Kehr und J. W. Lyklema: „Diffusion in a Disordered Medium“, *Phys. Rev. B*, Bd. 25, S. 2905–2907, Feb. 1982.

- [80] T. Odagaki und Y. Hiwatari: „Residence Time Distribution of a Tracer Atom in Supercooled Fluids“, *J. Phys.: Condens. Matter*, Bd. 3, S. 5191–5194, Jul. 1991.
- [81] H. R. Schober: „Isotope Effect in the Diffusion of Binary Liquids“, *Solid State Commun.*, Bd. 119, S. 73–77, Jul. 2001.
- [82] N. H. Nachtrieb: „Atomic Transport Properties in Liquid Metals and Alloys“, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, Bd. 80, S. 678–688, 1976.
- [83] R. J. Bearman und D. L. Jolly: „Mass Dependence of the Self Diffusion Coefficients in two Equimolar Binary Lennard-Jones Systems Determined through Molecular Dynamics Simulation“, *Phil. Mag.*, Bd. 44, S. 665–675, Okt. 1981.
- [84] M. Parrinello, M. P. Tosi und N. H. March: „Excitations and Atomic Transport in Classical Binary Isotopic Fluids“, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Bd. 7, S. 2577–2592, Aug. 1974.
- [85] I. Ebbsjö, P. Schofield, K. Sköld und I. Waller: „Diffusion in Liquid Mixtures of Isotopes“, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Bd. 7, S. 3891–3908, Nov. 1974.
- [86] A. H. Schoen: „Correlation and the Isotope Effect for Diffusion in Crystalline Solids“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 1, S. 138–140, Aug. 1958.
- [87] M. Kluge und H. R. Schober: „Isotope Effect of Diffusion in a Simple Liquid“, *Phys. Rev. E*, Bd. 62, S. 597–600, Jul. 2000.
- [88] H. Ehmle: „Isotopieeffekt der Diffusion in der unterkühlten Schmelze metallischer Massivgläser“, Dissertation, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Jul. 1999.
- [89] F. Faupel, P. W. Hüppe und K. Rätzke: „Pressure Dependence and Isotope Effekt of Self-Diffusion in a Metallic Glass“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 65, S. 1219–1222, Sep. 1990.
- [90] H. Ehmle, A. Heesemann, K. Rätzke und F. Faupel: „Mass Dependence of Diffusion in a Supercooled Metallic Melt“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 80, S. 4919–4922, Jun. 1998.
- [91] P. T. Herman und B. J. Alder: „Studies in Molecular Dynamics. XI. Correlation Functions of a Hard-Sphere Test Particle“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 56, S. 987–991, Jan. 1972.
- [92] B. J. Alder, W. E. Alley und J. H. Dymond: „Studies in Molecular Dynamics. XIV. Mass and Size Dependence of the Binary Diffusion Coefficient.“, *J. Chem. Phys.*, Bd. 61, S. 1415–1420, Aug. 1974.

- [93] J. Q. Broughton, G. H. Gilmer und K. A. Jackson: „Crystallization Rates of a Lennard-Jones Liquid“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 49, S. 1496–1500, Nov. 1982.
- [94] J. J. Nicolas, K. E. Gubbins, W. B. Streett und D. J. Tildesley: „Equation of State for the Lennard-Jones Fluid“, *Molec. Phys.*, Bd. 37, S. 1429–1454, Mai 1979.
- [95] M. J. Nuevo, J. J. Morales und D. M. Heyes: „Temperature and Density Dependence of the Self-Diffusion Coefficients of Lennard-Jones Fluids by Molecular Dynamics Simulation“, *Phys. Rev. E*, Bd. 55, S. 4217–4224, Apr. 1997.
- [96] Ch. Oligschleger und H. R. Schober: „Collective Jumps in a Soft-Sphere Glass“, *Phys. Rev. B*, Bd. 59, S. 811–821, Jan. 1999.
- [97] K. Rätzke, P. W. Hüppe und F. Faupel: „Transition from Single-Jump Type to Highly Cooperative Diffusion during Structural Relaxation of a Metallic Glass“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 68, S. 2347–2349, Apr. 1992.

Abkürzungsverzeichnis

In dieser Arbeit werden folgende Abkürzungen verwendet:

VFT	Vogel-Fulcher-Tammann-Gesetz (Abschnitt 1.2.3)
FZ	Faber-Ziman-Strukturfaktor (Abschnitt 2.1.7)
BT	Bhatia-Thornton-Strukturfaktor (Abschnitt 2.1.8)
EAM	Embedded-Atom-Methode (Abschnitt 3.6)
MEAM	Modifizierte Embedded-Atom-Methode (Abschnitt 3.6)
OSP	Original-Site-Peak (Abschnitt 5.2.1)
FNP	First-Neighbour-Peak (Abschnitt 5.2.1)
MSQD	Mittlere Quadratische Verschiebung (Abschnitt 5.2.2)
MCT	Modenkopplungstheorie (Abschnitt 5.3)
TDM	Trapping-Diffusion-Modell (Abschnitt 6.4)

Danksagung

An dieser Stelle blicke ich zurück auf drei Jahre wissenschaftlicher Arbeit, die mir Freude bereitet hat und die ich in einem Forschungszentrum mit internationalem Bekanntheitsgrad durchführen durfte. In dieser Zeit habe ich die Unterstützung und die Hilfe vieler Kollegen erfahren. Deshalb ergreife ich gerne die Gelegenheit, allen zu danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle geht mein Dank an meinen Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Müller-Krumbhaar, für die Bereitstellung des Themas und die Möglichkeit, an seinem Institut eine Arbeit durchzuführen.

Herrn Prof. Dr. Felderhof danke ich für seine spontane Bereitschaft, die Aufgabe des zweiten Referenten zu übernehmen. Herr Prof. Dr. Wuttig und Herr Prof. Dr. Kreibitz zeigten eine ebenso spontane Bereitschaft, als Prüfer zur Verfügung zu stehen, wofür ich ihnen ebenfalls danken möchte.

Ein ganz besonderer Dank geht an meinen Betreuer, Herrn Dr. Schober, für sein Vertrauen in einen Experimentalphysiker. Herr Dr. Schober begleitete mich während der ganzen Zeit mit Freundlichkeit und Kompetenz. Er brachte mir das für mich neue Feld der Physik der Gläser näher. Seine Tür stand ständig offen und seine ständige Diskussionsbereitschaft war eine große Hilfe für mich.

Die Herren Prof. Dr. Buchenau, Prof. Dr. Dederichs, Prof. Dr. Schroeder, der leider inzwischen verstorbene Prof. Dr. Kehr sowie insbesondere Dr. Brener zeigten ein ständiges Interesse am Fortgang meiner Arbeit.

Die weiteren Mitglieder meiner Arbeitsgruppe, die Herren Dr. Caprion und Dr. Matsui, zeigten ebenfalls eine ständige Diskussionsbereitschaft und trugen durch ihre freundliche Art zu einem angenehmen Arbeitsklima bei. Herr Dr. Gaukel, mein Vorgänger, beantwortete am Anfang meiner Arbeit viele Fragen über Interna des teilweise von ihm entwickelten Molekulardynamik-Programms.

Herr Dr. Zorn beantwortete mir Fragen zur Neutronenstreuung und zur Physik und Chemie der Polymere.

Herr Heinen, Herr Wingerath, Frau Henkel und Frau Schätzler sorgten für einen reibungslosen Betrieb des IFF-Workstation-Clusters und waren immer kompetente Ansprechpartner bei Computer-Problemen. Herr Dr. Jones sorgte für die In-

stallation ständig aktueller T_EX-Versionen. Herr Groten war der Fortran-Experte des Forschungszentrums, er half mir einige knifflige Computer-Probleme zu lösen.

Allen anderen Mitgliedern des Instituts Theorie III, allen Diplomanden, Doktoranden, Postdocs und fest Angestellten gilt mein herzlicher Dank für die Freundlichkeit, Kollegialität und Hilfsbereitschaft, die ich erlebt habe.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Familie. Meine Eltern haben mir geholfen, dieses Manuskript von Tippfehlern zu befreien. Meiner Frau danke ich ganz besonders für ihre Begleitung während der ganzen Zeit der Arbeit, sie gab mir Unterstützung und Rückhalt.

Diese Arbeit wurde gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Schwerpunkt „Unterkühlte Metallschmelzen: Phasenselektion und Glasbildung“.

Veröffentlichungsliste

- Christoph Gaukel, Martin Kluge und Herbert R. Schober: „Diffusion Mechanisms in Under-Cooled Binary Liquids“, *AIP Conference Proceedings*, Bd. 469, S. 398–405, April 1999
- Christoph Gaukel, Martin Kluge und Herbert R. Schober: „Diffusion Mechanisms in the Under-Cooled Binary Liquids of $\text{Zr}_{67}\text{Cu}_{33}$ “, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Bd. 250–252, S. 664–668, August 1999
- Christoph Gaukel, Martin Kluge und Herbert R. Schober: „Diffusion and Relaxations in Liquid and Amorphous Metals“, *Philosophical Magazine B*, Bd. 79, Nr. 11/12, S. 1907–1914, November/Dezember 1999
- Martin Kluge, Christoph Gaukel und Herbert R. Schober: „Diffusion Mechanisms in Under-Cooled Binary Melts of $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$ “, in Rüdiger Esser, Peter Grassberger, Johannes Grotendorst und Marius Lewerenz (Hrsg.): „Molecular Dynamics on Parallel Computers“, S. 348–349, World Scientific, Singapur, Februar 2000, ISBN 981-02-4232-8
- Martin Kluge und Herbert R. Schober: „Isotope Effect of Diffusion in a Simple Liquid“, *Physical Review E*, Bd. 62, Nr. 1, S. 597–600, Juli 2000
- Didier Caprion, Martin Kluge, Jun Matsui und Herbert R. Schober: „Computer Simulations of the Dynamics in Glasses and Melts“, *Advances in Solid State Physics*, Bd. 40, S. 469–479, September 2000
- Martin Kluge und Herbert R. Schober: „Simulation of Diffusion in Amorphous Solids and Liquids“, *Defect and Diffusion Forum*, Bd. 194–199, S. 849–854, 2001

Forschungszentrum Jülich



Jül-3913
Oktober 2001
ISSN 0944-2952