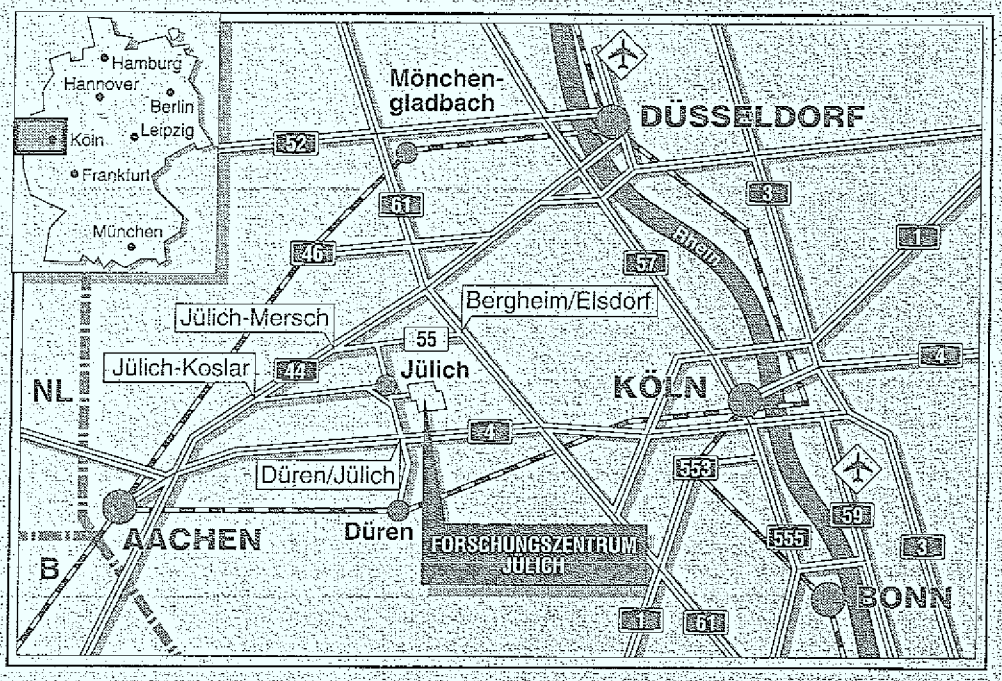
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Institut für Festkörperforschung

Dynamik struktureller Gläser

Christina Oligschleger



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2968
ISSN 0944-2952
Institut für Festkörperforschung Jül-2968
D 82 (RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Dynamik struktureller Gläser

Christina Oligschleger

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1

Einleitung

In den letzten 20 Jahren hat die Forschung auf dem Gebiet der amorphen Materie und der Gläser eine starke Entwicklung erfahren. Obwohl die Gläser zu den ältesten Werkstoffen der Menschheit gehören, ist ihr physikalisches Verhalten nur unzulänglich verstanden.
Auf der experimentellen Seite konnten durch den Einsatz spektroskopischer Methoden wie Ramanstreuung und Neutronenstreuung die dynamischen Eigenschaften immer besser bestimmt und durch Röntgenbeugung die Strukturen immer besser aufgelöst werden. Auf der theoretischen Seite wurden durch die immer leistungsfähigeren Rechner Simulationen der Glaseigenschaften möglich.
Eine Aufteilung der ungeordneten Festkörper in amorphe Zustände und Gläser, die häufig wegen der verschiedenen Herstellungsverfahren gemacht wird, werden wir nicht vornehmen.
Der Glaszustand repräsentiert die Phase des festen Köpers, die aus der Flüssigkeit durch Unterkühlen unter die Glasbildungstemperatur T_g entstanden ist. Die Unterkühlung muß dabei so schnell geschehen, daß die Kristallisation des Materials verhindert wird. Durch diesen Prozeß besitzt der Festkörper nur eine kurzreichweitige Ordnung, die durch die chemische Bindung der Atome zu ihren nächsten Nachbarn bestimmt wird. Die langreichweitige Ordnung, die im Kristall vorherrscht, geht im amorphen Festkörper völlig verloren.
In der Physik wird häufig zwischen Spingläsern, Orientierungsgläsern und strukturellen Gläsern unterschieden. Die Spingläser, wie z.B. AuFe–Legierungen, zeichnen sich durch Unordnung und Frustration der Spins oder ma-

gnetischen Momente aus. In den Orientierungsgläsern, wie z.B. KCN, sind die Atome zwar auf einem regelmäßigen Gitter angeordnet, doch sind die Achsenrichtungen der Moleküle ungeordnet.
Gegenstand dieser Arbeit bilden die strukturellen Gläser, bei denen die Atompositionen ungeordnet sind.
Ungeordnete Materialien unterscheiden sich bei tiefen Temperaturen drastisch von den entsprechenden Kristallen.
Diese Glasanomalien werden z.B. an sorgfältig untersuchtem Quarzglas unterhalb von etwa 10K beobachtet. Die spezifische Wärme liegt um Größenordnungen über der des Quarzkristalls [1], die Wärmeleitfähigkeit dagegen wird um Größenordnungen kleiner als im Kristall [2].
Dabei handelt es sich nicht um eine Besonderheit des Quarzglases, vielmehr wird dieses anomale Verhalten bei anderen Gläsern unabhängig von der Stoffklasse beobachtet, wie z.B. in Selen [1] und B_2O_3 [3, 4]. Diese Phänomene sind also bei tiefen Temperaturen universell.
Diese Universalität ist eine starke Motivation für die Theorie nach Erklärungen und Modellen zu suchen, mit denen die Experimente verstanden werden können.
1972 entstand mit dem Tunnelmodell von Anderson, Halperin und Varma [5] und W.A. Phillips [6] ein theoretischer Ansatz, der die Tieftemperaturanomalien der Gläser für $T < 2$K sehr gut beschreiben kann. Durch die Annahme von Tunnelzuständen können zusätzliche Beiträge in der spezifischen Wärme erklärt werden, und durch die Streuung der Phononen an den Tunnelsystemen wird die verminderte Wärmleitfähigkeit in Gläsern verständlich.
Die Sättigung in der Ultraschallabsorption bei hohen Intensitäten [7] ist eine weitere Bestätigung der Annahme, daß es sich bei diesen zusätzlichen Anregungen um Tunnelsysteme handelt. Denn bei einer Ankopplung an Schallwellen können Systeme, die zwei energetisch dicht beieinander liegende Zustände besitzen, soviele Phononen absorbieren wie sie emittieren, wenn die der Energiedifferenz entsprechende Frequenz angeregt ist.
Für Temperaturen zwischen 2–10K beschreibt das Tunnelmodell die Eigenschaften der amorphen Zustände nicht mehr, insbesondere kann es die beobachtete Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme in diesem Bereich ($c_p \propto T^5$) nicht wiedergeben.
Durch eine Erweiterung des Tunnelmodells zum Modell weicher Potentiale ("soft potential model") ist 1983 ein entscheidender Schritt zum Verständnis der Experimente im Temperaturbereich bis 10K getan worden [8]. Zusätz-

lich zu den Tunnelmoden wird in diesem Modell anharmonischen weichen Schwingungen Rechnung getragen, die bei diesen Temperaturen die physikalischen Eigenschaften der Gläser bestimmen. Das Tunnelmodell und das "soft potential model" sind rein phänomenologische Modelle ohne wirkliche mikroskopische Begründung.
Einen wesentlich direkteren Zugang zu den unverstandenen niederfrequenten Anregungen der Gläser bieten Computersimulationen [9]–[14].
Eine systematische Untersuchung der Glaseigenschaften mit Hilfe der Computersimulation wird in dieser Arbeit für zwei unterschiedliche Gläser (metallisches Glas und Selenglas) vorgestellt. Wir benutzen die klassische Molekular–Dynamik, um Gläser aus heißen Schmelzen zu erzeugen und um die Teilchentrajektorien der Gläser für verschiedene Temperaturen zu berechnen.
Zur Untersuchung der thermischen und dynamischen Eigenschaften werden die Gläser auf 0K abgeschreckt und die Frequenzspektren der so gefundenen lokalen Minima der erzeugten Gläser berechnet. Aus dem Spektrum kann die spezifische Wärme c_p der Konfigurationen in harmonischer Näherung bestimmt werden, die mit den Experimenten und den Aussagen des Modells weicher Potentiale verglichen wird. Die Verteilungen der Potentialparameter, die im "soft potential model" postuliert werden, werden für die niederfrequent lokalisierten Schwingungen berechnet, und so die Annahmen des Modells weicher Potentiale überprüft.
Um Relaxationen in Gläsern zu beobachten, heizen wir die Gläser in Stufen auf Temperaturen bis zu 30% der Glastemperatur T_g auf. Die während der Beobachtungsdauer von etwa $0.5 \cdot 10^{-9}$s auftretenden Relaxationen werden aufgezeichnet und analysiert. So wird der im Modell weicher Potentiale geforderte starke Zusammenhang zwischen Relaxationen und weichen Schwingungen dann direkt mit Hilfe der Simulation quantitativ überprüft.
Der Aufbau der Arbeit ist folgendermaßen:
Im zweiten Kapitel werden kurz das Tunnelmodell, das Modell weicher Potentiale und die wesentlichen Experimente beschrieben. Kapitel 3 dieser Arbeit stellt die Molekular–Dynamik–Methode mit einigen von uns benutzten Details der Simulation vor. Im vierten Kapitel werden die zur Simulation benutzten Wechselwirkungspotentiale der Gläser und die Resultate der Rechnungen beschrieben. In den letzten beiden Abschnitten werden die wichtigsten Ergebnisse diskutiert und zusammengefaßt.
Die Konzepte der Gitterdynamik und der Molekular–Dynamik, die in dieser

Arbeit benutzt werden, werden nicht im Detail vorgestellt, da sie in der Literatur oft beschrieben sind. Genauere Hinweise sind von Fall zu Fall zitiert.

Kapitel 2

Das Tunnelmodell für Gläser und das Modell weicher Potentiale

Gläser sind amorphe Zustände der Materie, die im Gegensatz zu den Kristallen keine langreichweitige Ordnung besitzen, die kurzreichweitige Ordnung, die durch die Chemie der Bindungen bestimmt wird, bleibt im Wesentlichen jedoch erhalten. Bei sehr niedrigen Temperaturen unterscheiden sich die Gläser in ihrem physikalischen Verhalten allerdings drastisch von den entsprechenden Kristallen. Gläser besitzen eine um Größenordnungen höhere spezifische Wärme und eine um Größenordnungen kleinere Wärmeleitfähigkeit als die kristallinen Phasen [1]. Diese Eigenschaften sind bei tiefen Temperaturen universell, d.h., daß sich die Gläser qualitativ sehr ähnlich verhalten und sich nur quantitativ unterscheiden.
In Bild (2.1) ist die spezifische Wärme c_p für Quarzglas und für Selenglas als c_p/T^3 gegen die Temperatur T doppelt-logarithmisch aufgetragen. Die Auftragung ist so gewählt, daß Abweichungen vom Debye–Verhalten des Glases, das in dieser Darstellung eine Konstante liefert, sofort deutlich werden.
Im Debye–Modell werden die akustischen und optischen Dispersionszweige des Festkörpers durch einen Dispersionszweig ersetzt, der durch $\omega = ck$ beschrieben wird. ω ist die Frequenz der Phononen, k der Wellenvektor und c die mittlere Schallgeschwindigkeit im Festkörper. Für niedrige Temperaturen, bei denen nur Phononen mit entsprechend niedrigen Frequenzen angeregt sind, ist dieses Modell eine gute Näherung, um z.B. die Beiträge zur spezifi-

schen Wärme zu bestimmen, die von den langwelligen Phononen herrühren. In diesem Modell verläuft die Zustandsdichte $Z_D(\omega)$ proportional zu ω^2 und damit wächst die spezifische Wärme c_p mit T^3. Beiträge von lokalisierten Zuständen sind in diesem Modell nicht enthalten.

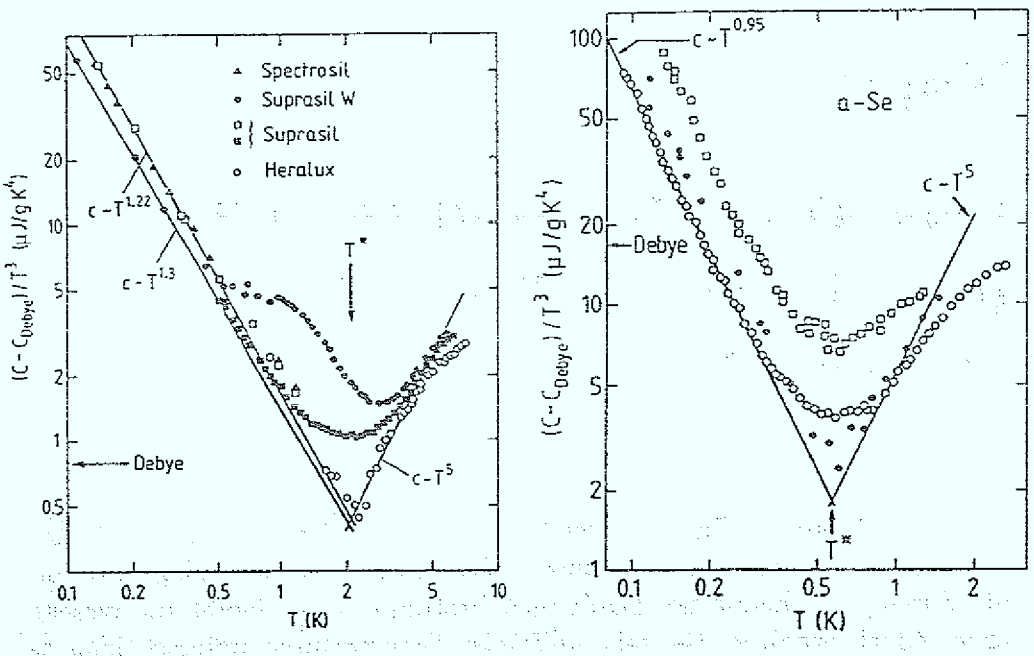


Fig.2.1 Spezifische Wärme als c_p/T^3 doppelt–logarithmisch gegen die Temperatur T für verschiedene Quarzgläser nach Zeller und Pohl [1], Hunklinger und Raychaudhuri [7], v. Löhneisen, Rüsing und Sander [15] und Buchenau, Prager, Nücker, Dianoux, Ahmad und Phillips [16] und für amorphes Selen nach Zeller und Pohl [1], Lasjaunias et al. [17]

Für Temperaturen unterhalb von $1-2$ K finden die Experimentatoren einen linearen Anstieg der spezifischen Wärme mit der Temperatur T, dieser Beitrag wird von Tunnelsystemen verursacht. Bei etwas höheren Temperaturen, aber immer noch unterhalb von etwa 10 K, steigt die spezifische Wärme wie T^5 an, durch Beiträge, die von niederfrequenten Vibrationen herrühren, die mit den Schallwellen koexistieren.

Die Temperatur, bei der sich das Verhalten der spezifischen Wärme ändert

und die Beiträge von Tunneln und Vibrationen zur spezifischen Wärme gleich werden, wird als "cross-over"-Temperatur T^* bezeichnet. Bei noch höheren Temperaturen tritt ein Maximum in der spezifische Wärme c_p auf, das als Boson-peak bezeichnet wird. Das starke Anwachsen der spezifischen Wärme für niedrige Temperaturen, das deutlich über dem Debye-Verhalten des entsprechenden Kristalls und des Glases liegt, kann nur durch zusätzliche Anregungen im Glas erklärt werden, die nicht im Debye-Modell berücksichtigt werden.
Diese Anregungen wechselwirken mit den Phononen, wodurch die mittlere freie Weglänge der Phononen derart verkürzt wird, daß die Wärmleitfähigkeit in den Gläsern im Vergleich mit den entsprechenden Kristallen stark vermindert wird.
Diese experimentellen Sachverhalte unter 1–2K können durch das Tunnelmodell [5, 6] erklärt werden, in dem die zusätzlichen Anregungen mit Tunnelmoden in Verbindung gebracht werden.

2.1 Das Tunnelmodell

Das Tunnelmodell postuliert, daß der Beitrag zur spezifischen Wärme $c_p \propto T$ durch Tunnelsysteme hervorgerufen wird. Diese werden im Tunnelmodell phänomenologisch beschrieben. Nach dieser Vorstellung können sich im Glas einzelne Atome oder auch Gruppen von Atomen gleichermaßen in zwei Gleichgewichtspositionen befinden. Diese Situation wird in dem $3N$-dimensionalen Konfigurationsraum durch ein Doppelmuldenpotential dargestellt, wie in Bild (2.2) abgebildet. Im Bild (2.2a) wird die Energievariation entlang einer Reaktionskoordinate x gezeigt, die die Positionen von einem oder auch mehreren Atomen enthält. Die Energiedifferenz der beiden Minima wird als Asymmetrie Δ bezeichnet. Durch eine symmetrische und eine antisymmetrische Überlagerung der Einzelwellen in den beiden Minima (siehe Bild 2.2 b und c) erhält man zwei Zustände, die sich energetisch um die Tunnelaufspaltung Δ_0 unterscheiden, mit

$$\Delta_0 \approx \hbar\Omega \exp[-d(2mV_0/\hbar^2)^{1/2}] \tag{2.1}$$

$$= \hbar\Omega \exp(-\lambda) \tag{2.2}$$

Dabei entspricht $\hbar\Omega$ etwa $\hbar(\omega_1 + \omega_2)/2$, Ω ist also der Mittelwert der Frequenzen der Einzelmulden, und d ist der Abstand zwischen den Minima, m

ist die Masse der tunnelnden Teilchen und V_0 die Energiebarriere, λ wird als Tunnelparameter bezeichnet.
Die Aufspaltung Δ_0 ist von der Größenordnung $k_B T$. Die Energie der Eigenzustände beträgt $E = \sqrt{\Delta^2 + \Delta_0^2}$.

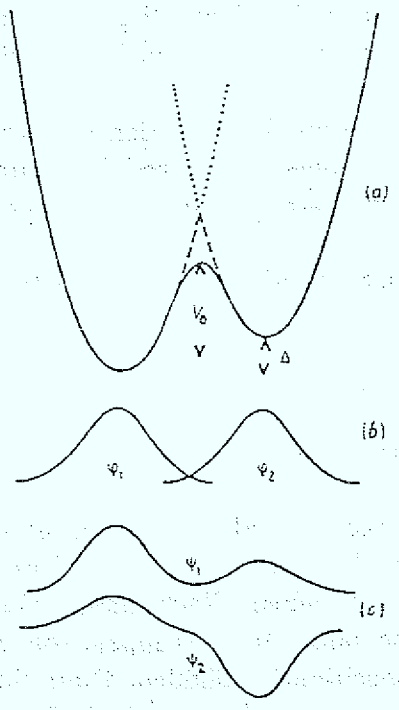


Fig.2.2 (a) Doppelmuldenpotential, (b) die entsprechenden Wellenfunktionen in lokalisierter Darstellung und (c) in diagonaler Darstellung

Im Glas sind die Werte der Asymmetrie Δ und des Tunnelparameters λ verteilt, und die Gestalt der Verteilungsfunktion der Potentialparameter Δ und λ beeinflußt die Zustandsdichte Z_T der Tunnelmoden. Die Verteilung der Asymmetrie Δ und des Tunnelparameters λ wird im Tunnelmodell als konstant angenommen. Damit wird die Zustandsdichte der Tunnelmoden $Z_T(\omega)$ konstant, und die spezifische Wärme steigt linear mit der Temperatur an.
Für höhere Temperaturen kann das Tunnelmodell das physikalische Verhalten der Gläser allerdings nicht mehr richtig wiedergeben, denn lokale, an-

harmonische Schwingungen, die bei Temperaturen zwischen 1 und 10K die physikalischen Prozesse dominieren, werden in diesem Modell nicht berücksichtigt. Ebenso werden die thermischen Relaxationen über höhere Energiebarrieren, die bei den entsprechenden Temperaturen immer leichter angeregt werden, in diesem Modell nicht beschrieben.

2.2 Tieftemperaturexperimente oberhalb des Tunnelregimes

Die Messung der spezifischen Wärme c_p verdeutlicht den Übergang von Tunnelzuständen zu höherfrequenten Anregungen. Unterhalb einer cross–over–Temperatur T^* wächst die spezifische Wärme etwa linear mit der Temperatur an, oberhalb von T^* verhält sich c_p wie T^5. T^* bestimmt den Gültigkeitsbereich des Tunnelmodells, das das Verhalten der Gläser für Temperaturen $T < T^*$ sehr gut beschreiben kann.
Aussagen über die Natur dieser höherfrequenten Anregungen lassen sich aus den Experimenten mit Neutronenstreuung [16] und der Ramanspektroskopie [18] gewinnen. Am Beispiel von Quarzglas sollen die Aussagen der Experimente erläutert und die Folgen für das Tunnelmodell beschrieben werden.
Quarzglas kann man sich grob aus Tetraedern zusammengesetzt denken, wobei die Siliziumatome im Zentrum sitzen und die Sauerstoffatome an den Ecken. Die Tetraeder sind an den Ecken miteinander verbunden.
In Bild (2.3) ist für Quarzglas der Strukturfaktor $S(q)$ gegen q aufgetragen. Bei der elastischen Messung werden 2 peaks bei $q = 1.6$ Å und $q = 3.0$ Å gefunden.
Der Vergleich von Messungen zur Neutronenstreuung an Quarzglas im Elastischen und Inelastischen ($\nu < 1$THz) lassen den Schluß zu, daß sich die Atome am gleichen Tetraeder kooperativ bewegen, während Atome benachbarter Tetraeder gegeneinander schwingen. Die niedrige Frequenz ist also an eine kurzwellige Bewegung gebunden.
Theorien, die diese niedrigen Frequenzen mit langwelligen Bewegungen verbinden, wie das Fraktonenmodell [19], können dieses experimentelle Ergebnis also nicht erklären.
Durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Neutronenstreuintensitäten können weitere Aussagen über diese Anregungen getroffen werden. Diese In-

tensitäten hängen vom Debye–Waller–Faktor $\exp(-2W)$ ab, der die mittlere Schwingungsamplitude der Teilchen mißt, und vom Bose–Faktor, der ein Maß für die Besetzung der Zustände ist [16].

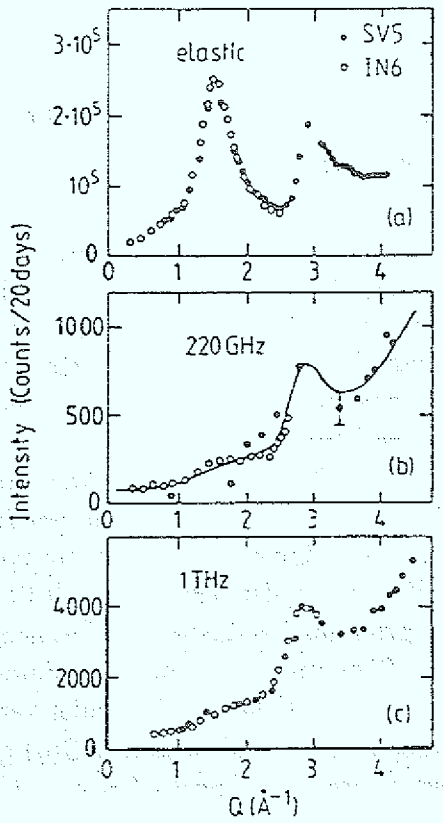


Fig.2.3 Abhängigkeit der Neutronenstreuintensitäten vom Impulsübertrag (a) elastisch, (b) inelastisch bei 220GHz, (c) bei 1THz nach Buchenau et al. [16].

Für hohe Frequenzen (> 500 GHz) wird in Quarzglas eine Temperaturabhängigkeit gefunden, die durch harmonische Schwingungen beschrieben werden kann. Bei Frequenzen von weniger als 300 GHz weicht die Temperaturabhängigkeit in den Intensitäten deutlich von den harmonischen Zuständen

ab.
Unter Berücksichtigung von thermisch angeregten Relaxationen kann diese Abweichung vom harmonischen Verhalten quantitativ gedeutet werden [16]. Aus der Gleichheit des dynamischen Strukturfaktors der thermischen Relaxationssprünge und der weichen Schwingungen kann gefolgert werden, daß beide Bewegungszustände einen gemeinsamen Ursprung besitzen, der auch verantwortlich für die Existenz der Tunnelzustände ist.

2.3 Erweiterung des Tunnelmodells

Um den anharmonischen Schwingungen und den thermisch angeregten Relaxationen Rechnung zu tragen, wird das Tunnelmodell zum Modell weicher Potentiale erweitert [8]. Die Doppelmuldenpotentiale und die Einmuldenpotentiale werden gemeinsam durch ein quartisches Potential $V(x)$ beschrieben:

$$V(x) = \varepsilon(\eta(\frac{x}{a})^2 + t(\frac{x}{a})^3 + (\frac{x}{a})^4) \quad . \tag{2.3}$$

Hierbei bedeutet x eine reaktive Koordinate, an der ein oder auch mehrere Atome teilhaben. Der Skalenfaktor a ist so gewählt, daß der harmonische und der quartische Anteil des Potentials für $x = 1$ und $\eta = 1$ gleich werden. Da das Potential um ein Extremum entwickelt worden ist, verschwindet der lineare Term, und der konstante Term tritt nicht auf, da er zur Dynamik des Systems nicht beiträgt.
Für Ein-Mulden-Potentiale gilt immer $\eta > \frac{9}{32}t^2$. Das Ein-Mulden-Potential wird für größere η harmonisch. Die Koordinate x beschreibt dann in guter Näherung eine Schwingungsmode. Für $\eta \to 0$ werden die Potentiale anharmonischer und weicher, da der Einfluß des quartischen Terms immer stärker wird.
Ein gegebenes Doppel-Mulden-Potential kann dann durch 3 Parametersätze ε, η, t bestimmt werden, die von den Entwicklungen um das jeweilige Extremum herrühren. Der Parametersatz ε, η und t ändert sich also je nachdem, ob man das Potential um eines der beiden Minima oder um das Maximum entwickelt. Die Größen der Parameter η und t bestimmen die Form des Potentials und legen damit fest, ob die zugehörige Mode einen Tunnelzustand oder einen anharmonischen Zustand beschreibt.
Im symmetrischen Fall ($t = 0$) sind Doppel-Mulden-Potentiale bei einer Entwicklung um das Maximum einfach zu beschreiben. η ist dann immer

negativ. Die Positionen der Minima x_1 und x_2 ergeben sich aus den Nullstellen der ersten Ableitung des Potentials

$$x_{1,2} = \pm\sqrt{-\frac{1}{2}\eta} \quad . \tag{2.4}$$

Bei nicht zu großen Abständen der Minima und zu hohen Werten der Energiebarriere bilden sich Tunnelsysteme. Wird η immer stärker negativ, so wird das Tunneln unterdrückt und das System kann nur durch thermische Aktivierung von einem Minimum ins nächste relaxieren.
Nimmt dagegen die Asymmetrie t des Potentials zu, so ändern sich die Übergangsbereiche von Tunneln, anharmonischen Schwingungen und Relaxationen. Entwickeln wir wieder um das Maximum, so liegen die Minima der Doppelmuldenpotentiale bei

$$x_{1,2} = \frac{3}{8}t \pm \sqrt{\frac{9}{64}t^2 - \frac{1}{2}\eta} \quad , \tag{2.5}$$

und das Maximum liegt bei $x_3 = 0$.
Der Abstand der Minima wächst also mit der Asymmetrie t an, da aber gleichzeitig die Energiedifferenz das Tunnelregime beeinflußt, wird der Übergangsbereich zwischen (an-)harmonischen Schwingungen und Tunnelsystemen durch Asymmetrien in den Potentialen verschoben. Bei sehr stark asymmetrischen Potentialen kann der Einfluß des zweiten energetisch höherliegenden Minimums unterdrückt werden.
Da im Glas wegen der ungeordneten Atome und der fehlenden Symmetrien eine Vielzahl von unterschiedlichen Potentialen existiert, sind die Parameter ε, t und η mit Wahrscheinlichkeiten $P(\varepsilon), P(t)$ und $P(\eta)$ verteilt. Der Parameter t ist eine symmetrisch um null verteilte Größe, da es im Glas keine ausgezeichneten Richtungen gibt. Es gilt also

$$P(t) = P(-t) \quad . \tag{2.6}$$

Die Größe η bestimmt den harmonischen Anteil des Potentials.
Bild (2.4) stellt schematisch die Verteilung des Potentialparameters η dar, dessen Verteilung eine Singularität für $\eta \to 0$ aufweist. Diese Singularität wird auch als "sea–gull–singularity" [20] bezeichnet.
Der Ursprung der Singularität liegt darin begründet, daß die Potentiale mit einem $\eta = 0$ eine verschwindende Krümmung besitzen. Eine noch so kleine

Störung im Glas verursacht eine große Verschiebung der Lage des Minimums, das dann aber wieder einen endlichen Wert für η besitzt. Solche flachen Potentiale werden schon durch die Wechselwirkung der Moden zerstört.

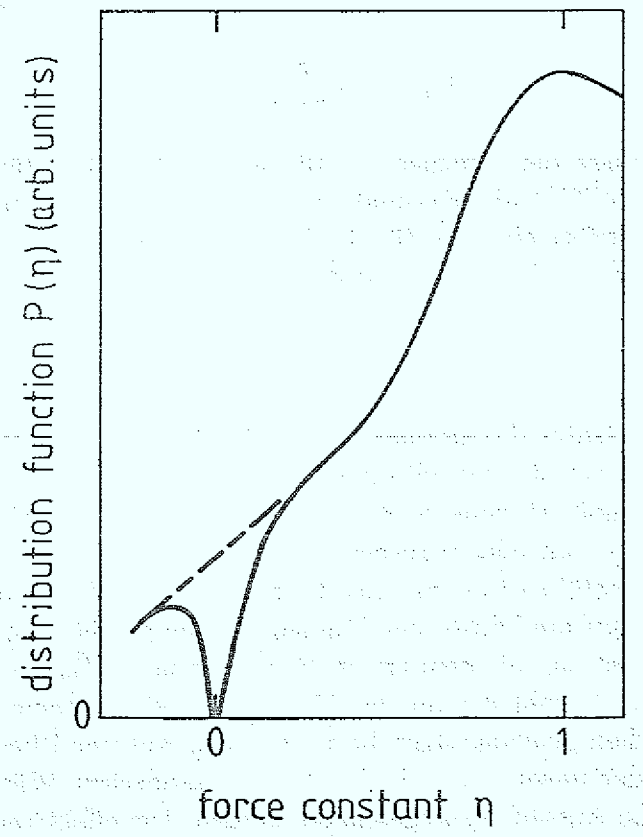


Fig.2.4 Verteilung $P(\eta)$ des Parameters η mit (—) und ohne (– –) "sea-gull-singularity".

Die Position des Maximums in der Verteilung $P(\eta)$ wird mit der typischen Systemfrequenz ω_c in Verbindung gebracht.

$$P(\eta) = |\eta| P_0(\eta) \tag{2.7}$$

Aus den Verteilungsfunktionen $P(\eta)$ und $P(t)$ folgt die Zustandsdichte $Z_S(\omega)$

für die weichen Moden ("soft modes"), die mit

$$Z_S(\omega) = \omega^4 Z_0 \quad (\omega \to 0) \tag{2.8}$$

gegeben ist.
Der Parameter ε skaliert mit der effektiven Masse M_{eff} der niederfrequent lokalisierten Moden

$$M_{eff} = \frac{m}{(\mathrm{e}^{max})^2} \quad , \tag{2.9}$$

wobei m die Masse der Teilchen ist, die wir als konstant für alle Atome annehmen, und $(\mathrm{e}^{max})^2$ die maximale Amplitude in der Schwingung ist. Die effektive Masse liefert ein Maß für die Zahl der Teilchen N_S, die an einem Bewegungszustand teilhaben. Es gilt die Beziehung

$$\varepsilon = \varepsilon_a \cdot \frac{M_{eff}}{m} \quad . \tag{2.10}$$

Die Größe ε_a bedeutet die atomare Stärke der Anharmonizität. Die Verteilung von ε hängt von der Verteilung von ε_a und M_{eff} ab.
Die Verteilung dieser Parameter ist mit der Dichte der Tunnelzustände und der weichen Moden im Glas korreliert.
Aus der experimentellen Bestimmung der spezifischen Wärme für tiefe Temperaturen kann auf die Dichte der Tunnelzustände geschlossen werden. Mit der Systemfrequenz ω_c, die dem ersten Maximum in der Zustandsdichte entspricht, und der Anzahl der an der Mode beteiligten Atome N_S wird die Dichte der weichen Schwingungen bestimmt [21]. Aus der Übergangstemperatur T^*, von der linearen Abhängigkeit der spezifischen Wärme zum T^5–Bereich kann die Anzahl N_S abgeschätzt werden. Die effektiven Massen der niederfrequent lokalisierten Moden liegen bei 20–100 atomaren Massen.
Zwischen den im Tunnelmodell üblicherweise zur Charakerisierung des Potentials benutzten Parametern d, Δ und E_a und den im "soft potential model" eingeführten Parametern ε, η und t besteht ein einfacher Zusammenhang. Der Abstand d zwischen den Minima wird gegeben durch

$$d = 2\sqrt{\frac{9}{64}t^2 - \frac{1}{2}\eta} \quad . \tag{2.11}$$

Und die Asymmetrie Δ wird bestimmt durch

$$\Delta = 2\varepsilon t(\frac{9}{64}t^2 - \frac{1}{2}\eta)^{3/2} \quad . \tag{2.12}$$

Die Aktivierungsenergie E_a für Doppelmuldenpotentiale ist bei einer verschwindenden Asymmetrie Δ gegeben durch

$$E_a = \frac{1}{8}\varepsilon d^4 = -\frac{1}{8}\varepsilon\eta^2 \quad . \tag{2.13}$$

Unter Berücksichtigung der Asymmetrie erhalten wir für die Aktivierungsenergie

$$E_a = -\frac{1}{8}\varepsilon(\eta^2 + \frac{3}{16}\eta t^2) \quad . \tag{2.14}$$

Das Modell der weichen Potentiale ist ein phänomenologisches Modell, das keinen mikroskopischen Ansatz enthält. Es werden keine Aussagen über die atomaren Strukturen und die mikroskopischen Vorgänge gemacht. Zur Überprüfung der Aussagen dienen einerseits Experimente und andererseits Computersimulationen, die auf einem unabhängigen Weg die Annahmen des Modells weicher Potentiale bestätigen können.

Kapitel 3

Klassische Molekular–Dynamik

3.1 Einleitung

Die mikroskopischen Vorstellungen über die dynamischen Vorgänge in der kondensierten Materie lassen sich durch Experimente oft nur unzulänglich überprüfen. Einen detaillierten Einblick in die atomaren Prozesse im Festkörper kann man durch Computersimulationen gewinnen.
Mit der Molekular–Dynamik (MD) berechnen wir numerisch die klassischen Trajektorien von N Teilchen, die über ein Potential V wechselwirken, wobei N als Systemgröße bezeichnet wird. Ein physikalisches System ist dann vollständig bestimmt, wenn zu jedem Zeitpunkt die Positionen und Geschwindigkeiten aller Teilchen bekannt sind. Diese Informationen erhalten wir durch Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen.
In der Molekular–Dynamik werden die Newtonschen Bewegungsgleichungen

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i \tag{3.1}$$

mit einem diskreten Zeitschritt Δt integriert, der etwa $\frac{1}{20}$ der kleinsten Systemzeit $(\Delta t)_{min}$ beträgt. $(\Delta t)_{min}$ ist die Inverse der maximalen Systemfrequenz ν_{max}. Die Kräfte, die auf die Teilchen wirken, ergeben sich aus dem Wechselwirkungspotential $V(r)$

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i V(r) \quad . \tag{3.2}$$

Mögliche andere Kräfte, wie Reibungskräfte oder Rauschen, werden in unseren Systemen nicht simuliert. Mit Hilfe der MD erhalten wir die zeitliche Entwicklung der physikalischen Eigenschaften des betrachteten Systems. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß durch die Wahl der äußeren Bedingungen, wie Druck und Temperatur der untersuchten Konfiguration, das Phasenraumgebiet, das im Verlauf der Simulation erfaßt wird, eingeschränkt ist. Die Ergodizität ist bei relativ stabilen Strukturen wie Kristallen oder auch metastabilen Zuständen wie Gläsern bei niedrigen Temperaturen selbst für große Zeiträume nicht gegeben. Diese Methode ist also nicht geeignet, den gesamten Phasenraum zu erfassen, wenn das System in einem lokalen Energieminimum verweilt. Durch die fehlende Ergodizität ist das betrachtete System in einem Teilgebiet des Phasenraums strukturell arretiert.
Zuverlässige Aussagen über metastabile Konfigurationen können wir mit der MD–Methode nur machen, wenn wir über viele verschiedene Zustände mitteln, also viele Gläser erzeugen und untersuchen.
Die Computersimulation jedoch kann Aufschluß über die mikroskopischen Vorgänge im Glas geben. Diese Resultate ergänzen die Experimente, die keinen mikroskopischen Zugang zur Untersuchung der Gläser besitzen.

3.2 Velocity–Verlet–Algorithmus

Bei der numerischen Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen werden aus den Differentialgleichungen Differenzengleichungen, d.h. die Integration geht in eine Summation mit einem endlichen, kleinen Zeitschritt Δt über. Führen wir eine Taylor–Entwicklung der Position des Teilchens i in der Zeit durch, so erhalten wir

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \cdot \dot{\mathbf{r}}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \cdot \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad . \tag{3.3}$$

Terme höherer Ordnung werden vernachlässigt. Die Positionen der Teilchen i zu einem späteren Zeitpunkt lassen sich aus den Orten $\mathbf{r}_i$, den Geschwindigkeiten $\mathbf{v}_i = \dot{\mathbf{r}}_i$ und den Kräften $\mathbf{F}_i$ des vorangegangenen Zeitschrittes berechnen. Die Molekular–Dynamik löst in dieser Form also deterministische Anfangswertprobleme.
Für die Geschwindigkeiten $\mathbf{v}_i$ können wir eine ähnliche Entwicklung durchführen wie für die Orte der Teilchen:

$$\mathbf{v}_i(t+\Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \Delta t \cdot \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad . \tag{3.4}$$

Wegen des endlichen Zeitschrittes Δt ändern sich aber die auf die Teilchen einwirkenden Kräfte zwischen den Zeitpunkten t und $t+\Delta t$, so daß für lange Beobachtungszeiten die Kräfte nicht richtig bestimmt werden. Ein Verfahren, das dem entgegen wirkt, ist der Velocity–Verlet–Algorithmus [22]. Aus den zum Zeitpunkt $t+\Delta t$ bestimmten Positionen der Teilchen resultieren aus den Potentialen nach Gl.3.2 die zur Zeit $t+\Delta t$ wirkenden Kräfte. Mit diesen Kräften werden die neuen Geschwindigkeiten gemäß

$$\mathbf{v}_i(t+\Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i}(\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t+\Delta t)) \tag{3.5}$$

korrigiert. In dieser Gleichung werden die Kräfte zwischen den Zeitpunkten t und $t+\Delta t$ gemittelt, um den Fehler der Diskretisierung möglichst klein zu halten.
Wegen der Symmetrie ist dieser Algorithmus in der Zeit umkehrbar.
Der Fehler, der mit dieser Näherung gemacht wird, liegt in der Größenordnung von $(\Delta t)^3$.

3.3 "Finite–Size"–Effekte

Die typischen Systemgrößen, die wir mit der Molekular–Dynamik–Methode behandeln, umfassen einige 100–1000 Atome. Betrachtet man ein kubisches Volumen (proportional zur Teilchenzahl N), so befinden sich etwa $6 \cdot N^{2/3}$ Teilchen in der Oberfläche. Bei kleinen Systemgrößen besteht ein schlechtes Verhältnis zwischen der Anzahl der in der Oberfläche liegenden Atome zur Gesamtzahl. Damit die Oberflächeneffekte reduziert werden, führen wir periodische Randbedingungen ein, indem wir die Konfiguration in alle Richtungen periodisch fortsetzen und so eine kleine Basiszelle mit N Atomen in ein im Prinzip unendliches Volumen einbetten.
Wenn nun ein Teilchen durch eine Oberfläche die Basiszelle verläßt, tritt es mit unveränderter Geschwindigkeit durch die gegenüberliegende Fläche wieder in das System ein. Auf diese Weise bleibt die Dichte des Systems erhalten.

Damit aber keine Wechselwirkungen der Teilchen mit ihren Bildatomen auftreten, wird der Radius r_c der Reichweite des Wechselwirkungspotentials kleiner als die halbe Seitenlänge L der Basiszelle gewählt.

$$r_c \leq \frac{L}{2} \tag{3.6}$$

Für die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen i und j benötigt man den Abstand r_{ij}, der unter Berücksichtigung der periodischen Randbedingungen erhalten wird ("minimum image convention"). Da ein Großteil der Rechenzeit in die Bestimmung der Wechselwirkung und der Kräfte eingeht, ist es sinnvoll, für Reichweite r_c der Wechselwirkung einen kürzeren Abstand zu wählen. Dabei vernachlässigen wir allerdings die Beiträge von weiter entfernt liegenden Teilchen [22].

3.4 Ensembles

Mit Hilfe der Molekular–Dynamik ist es möglich, verschiedene physikalische Ensembles zu simulieren, also unterschiedliche thermodynamische Größen konstant zu halten, wie die Gesamtenergie im mikrokanonischen Ensemble, die Temperatur im kanonischen Ensemble und Temperatur und Druck im isotherm–isobaren Ensemble, das zum Vergleich mit der experimentellen Situation besonders wichtig wird.

3.4.1 Mikrokanonisches Ensemble

Die einfachste Simulation von abgeschlossenen, isolierten Systemen führt zur Erhaltung des Volumens, der Teilchenzahl und zur Energieerhaltung. Die durch die Anfangsgeschwindigkeit vorgegebene Temperatur und durch die Anfangsorte initialisierte potentielle Energie bleiben in der Summe konstant. Im Verlauf der Simulation können diese Größen jedoch fluktuieren. Die Phasenraumtrajektorie des Systems verläuft immer auf einer Fäche konstanter Energie. Ein sehr stabiler Algorithmus, der die Gesamtenergie konstant hält ist der oben beschriebene Velocity–Verlet–Algorithmus.

3.4.2 Kanonisches Ensemble

Betrachten wir ein System, das sich im Wärmekontakt mit seiner Umgebung befindet, so wird nicht die Energie, sondern die Temperatur der Konfiguration konstant gehalten. Dieser Zustand kann in der Simulation durch verschiedene Methoden erreicht werden. Häufig benutzt wird die sogenannte Methode der gedämpften Kräfte, in der die Atome mit virtuellen Teilchen kollidieren, um Energiefluktuationen zuzulassen [23].

Wir benutzen ein einfacheres Verfahren. Da die Temperatur zu jedem Zeitschritt durch den Gleichverteilungssatz gegeben ist (Gl.3.7), können wir durch eine geeignete Skalierung der Geschwindigkeiten die Temperatur im System konstant halten.

$$\sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2(t) = \frac{3}{2} N k_B T(t) \quad . \tag{3.7}$$

Wir skalieren die Geschwindigkeiten mit einem Faktor β, der die momentane Temperatur $T(t)$ auf die Systemtemperatur T_{SYS} zurückführt. Er beträgt

$$\beta = (3N-4) k_B T_{SYS} / \sum_i m_i v_i^2(t) \quad , \tag{3.8}$$

da die Konfiguration wegen der Impulserhaltung und der Erhaltung der kinetischen Energie $3N-4$ Freiheitsgrade besitzt. In der Simulation benutzen wir aber $\beta = 3Nk_B T_{SYS} / \sum_i m_i v_i^2(t)$. Für den Velocity–Verlet–Algorithmus folgt, daß nach der Berechnung der Geschwindigkeiten diese mit β skaliert werden. Für Simulationen, in denen die Geschwindigkeitsskalierung in jedem Zeitschritt erfolgt, kann die Dynamik der Teilchen beeinträchtigt werden. Mögliche Fluktuationen in der Temperatur, die zur Relaxation notwendig sind, werden unterdrückt, deshalb wird, um ein Überdämpfen der Bewegung zu vermeiden, nicht nach jedem Zeitschritt skaliert. Wir mitteln die Temperatur über 20 Molekular–Dynamik–Schritte, d.h. über einen Zeitraum, der einer hochfrequenten Schwingungsdauer entspricht, und skalieren die Geschwindigkeiten anschließend mit der gemittelten Temperatur auf die Systemtemperatur T_{SYS}.

3.4.3 Isotherm–Isobares Ensemble

Viele Experimente werden unter den Bedingungen konstanter Temperatur und konstanten Druckes durchgeführt. In der Molekular–Dynamik simulieren wir diese Situation durch Fluktuationen in der Gesamtenergie (notwendig für eine konstante Temperatur) und durch Fluktuationen im Volumen (notwendig für einen konstanten Druck). Damit sich das Volumen verändern kann, wird es wie ein zusätzliches Teilchen der Masse M_V behandelt [24, 25].
Um nun Verformungen des Volumens wie Scherungen zu erlauben, wird das Volumen durch den Tensor $\mathbf{h}$ dargestellt, dazu benutzen wir skalierte Teilchenkoordinaten $\mathbf{s}_i$, deren Komponenten $s_{i\alpha}$ in einem auf 1 normierten Volumen, dem sogenannten skalierten Raum, vorliegen mit $s_{i\alpha} \in [-0.5, 0.5]$. Den Volumeninhalt V im reellen Raum bestimmt man über $V = \mathrm{Det}\ \mathbf{h}$. Die Koordinaten $\mathbf{r}_i$ des Teilchens i im reellen Raum erhalten wir durch folgende Transformation

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{h}\mathbf{s}_i \tag{3.9}$$

aus den skalierten Koordinaten $\mathbf{s}_i$. Den auf das System einwirkenden äußeren Druck bezeichnen wir mit P_{ex}. Die Bewegungsgleichungen, die aus der Lagrange–Funktion L

$$L = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 - E_{pot} + \frac{1}{2} M_V \sum_{i,j} \dot{h}_{ij}^2 - P_{ex} V \tag{3.10}$$

folgen, bestimmen die Änderung der skalierten Koordinaten und Geschwindigkeiten der Teilchen und die Volumenfluktuationen. M_V ist ein Maß für die Trägheit der Volumensänderungen. Für die Teilchen findet man

$$m_i \ddot{\mathbf{s}}_i = \mathbf{h}\mathbf{F}_i - \mathbf{G}^{-1}\dot{\mathbf{G}}\dot{\mathbf{s}}_i \quad , \tag{3.11}$$

wobei $\mathbf{G} = \mathbf{h}^t\mathbf{h}$ den Tensor der Metrik darstellt. Für die Bewegungsgleichung des Volumens erhalten wir auf diese Weise

$$M_V \ddot{h}_{ij} = \sum_k (P_{ik} - P_{ex}\delta_{ik})\sigma_{kj} \quad , \tag{3.12}$$

wobei σ_{ij} durch

$$\sigma_{ij} = V h_{ji}^{-1} \tag{3.13}$$

und der interne Druck P_{kl} durch das Virial

$$P_{kl} = \frac{1}{V}\{\sum_i (\mathbf{h}\dot{\mathbf{s}}_i)_k^t (\mathbf{h}\dot{\mathbf{s}}_i)_l + \sum_{i<j} (\mathbf{F}_{ij})_k (\mathbf{h}(\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j))_l\} \tag{3.14}$$

gegeben wird. Die Masse M_V des Volumens wählen wir so, daß die Zeitskala der Volumenfluktuation größer ist als die der langsamsten Moden der Konfiguration, $M_V = m\sqrt{N}$ ist ein typischer Wert der Volumenmasse.

3.5 Simulation

Ziel unserer Molekular–Dynamik–Simulation ist die Untersuchung von Gläsern unter konstanter Temperatur und/oder konstantem Druck, um die experimentelle Situation möglichst genau nachzuvollziehen. Ausgehend von einer Anfangskonfiguration –je $3N$ Koordinaten und Geschwindigkeiten– stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, der sich je nach Ensemble in der Konstanz der Temperatur und/oder des Druckes zeigt.
Zum Studium von Relaxationen sind die Gläser in mehreren Anlaßstufen auf Temperaturen bis zu $0.30T_g$ aufgeheizt worden. Die durch Sprungprozesse erreichten neuen Minima werden durch Konfigurationsmittelung über einige 100 Zeitschritte bestimmt, den Grundzustand des jeweiligen Minimums erhalten wir durch eine Minimierung der potentiellen Energie.

3.5.1 Details der Simulation

Der größte Teil der Rechenzeit (etwa 90%) wird auf die Bestimmung der Kräfte verwendet. Prinzipiell müßten die Kräfte für alle Abstände r_{ij} bestimmt werden –ein Problem, das für eine reine 2–Teilchen–Wechselwirkung von der Ordnung N^2 ist. Da jedes Atom i aber nur mit den Teilchen j wechselwirkt, die sich innerhalb der Wechselwirkungsreichweite r_c befinden, so müssen in jedem Zeitschritt nur die Teilchenabstände $r_{ij} < r_c$ bekannt sein. Diese Information wird in der sogenannten Nachbarschaftsliste gespeichert, die für jedes Teilchen i die Nachbarn j enthält, deren Abstand $r_{ij} < r_c + r_S$ ist. r_S ist die Dicke einer zusätzlichen Schale, die alle Atome enthält, die sich in der Nähe der Wechselwirkungsreichweite r_c befinden. Bei einem System mit einer langsamen Dynamik ändern sich diese Nachbarschaftsatome im Verlauf der Simulation nur wenig, so daß bei einer Schalendicke $r_S \simeq 0.1 \cdot r_c$

die Nachbarschaftsliste etwa alle 10-50 Molekular–Dynamik–Schritte neu angelegt werden muß. Diese Prozedur hilft Rechenzeit einzusparen, da die Summation der Kräfte nur über die relevanten Teilchen erfolgt.
Bei komplizierten Wechselwirkungspotentialen V, die z.B. 3–Teilchen–Terme enthalten, läßt sich eine Reduzierung der Rechenzeit durch Abspeichern der Potentiale und Kräfte in einer Tabelle erreichen, die dann nicht mehr neu gerechnet werden müssen, sondern aus der Tabelle aufgerufen werden.

Kapitel 4

Gläser

Bei tiefen Temperaturen verhalten sich die Gläser anomal verglichen mit den entsprechenden Kristallen. Durch zusätzliche Anregungen wie Tunneln, anharmonische Schwingungen und Relaxationen liegt die spezifische Wärme im Glas um Größenordnungen höher als im Kristall und die Wärmeleitfähigkeit um Größenordnungen niedriger. Diese Effekte sind universell, d.h. sie sind bei den verschiedensten Gläsern zu finden. Zum Nachweis der Universalität der Glaseigenschaften studieren wir zwei verschiedene Systeme: metallische Gläser, die in einem einfachen Modell dargestellt werden und dabei einen qualitativen Einblick in die mikroskopischen Vorgänge in Gläsern liefern sollen, und kovalente Selen–Gläser, die mit einem komplizierten Wechselwirkungspotential beschrieben werden und deren Resultate mit den Experimenten verglichen werden sollen.
Durch Bestimmung der Strukturfaktoren und der Paarkorrelationsfunktionen erhalten wir einen Einblick in die strukturellen Eigenschaften der betrachteten Konfigurationen. Mit der Molekular–Dynamik–Simulation gewinnen wir Aussagen über die strukturellen Änderungen der Gläser, wobei durch Zeitmittelung und Statistik über verschiedene Konfigurationen Meßgrößen wie der Debye–Waller–Faktor und Relaxationszeiten gewonnen werden.
Die thermischen Eigenschaften wie die spezifische Wärme werden durch die Moden und Bewegungszustände der Festkörper beeinflußt. Aussagen über das Schwingungsspektrum, das bei tiefen Temperaturen die Thermodynamik der Gläser bestimmt, erhalten wir durch Diagonalisierung der dynamischen Matrix $\mathbf{D}$. Mit dieser Methode, die in den folgenden Kapiteln näher beschrieben wird, berechnen wir die Eigenfrequenzen und Eigenzustände der

Konfigurationen.

4.1 Metallische Gläser

Die Simulation der metallischen Gläser basiert auf stark vereinfachenden Annahmen über die physikalischen Eigenschaften der Metalle. In Metallgläsern sind die positiven Ionenrümpfe von freien Valenzelektronen umgeben. Wegen der stark unterschiedlichen Massen der Elektronen und der Ionen entkoppeln die Bewegungen der Elektronen und der Ionen näherungsweise. Nach der Born-Oppenheimer-Näherung [26] befinden sich die Elektronen bezüglich der kleinen Bewegungen der Ionen immer im Gleichgewicht.
Um einen grundsätzlichen Einblick in die Glasdynamik zu erhalten, sind metallische Modellgläser simuliert worden. In der Natur kommen metallische Gläser fast ausschließlich als binäre oder ternäre Mischungen vor. Für die Simulation ist es aber einfacher, monoatomare Konfigurationen zu behandeln, weil dann nur eine Art der Wechselwirkung zu berücksichtigen ist. Im Fall von Mischungen gehen die unterschiedlichen Wechselwirkungen der verschiedenen Elemente in die Simulation ein. Doch für qualitative Anwendungen genügt es, monoatomare Gläser zu betrachten [27]. In einem einfachen bei Temperaturen in der Nähe des Glasübergangs [28] und in der Flüssigkeit [13, 29] gut untersuchten Modell werden die Atome als weiche Kugeln dargestellt.
Die Wechselwirkung der Atome wird durch ein weiches, repulsives 2–Teilchen–Potential $V(r)$ [30] beschrieben werden.

$$V(r) = \epsilon(\frac{\sigma}{r})^6 \tag{4.1}$$

Die Energieskala wird durch ϵ vorgegeben und die typischen Längen des Systems werden in Einheiten von σ angegeben. In diesem Potential skalieren Druck und Temperatur relativ einfach mit den atomaren Größen ϵ, σ und der Systemzeit τ [31]. In unserem einfachen System setzen wir die atomaren Größen auf 1.
Um die Reichweite dieses Potentials zu verkürzen und damit die Rechnungen zu vereinfachen, wird das Potential bei einem "cut–off" r_c so abgeschnitten, daß das Potential und die erste Ableitung stetig verschwinden.

$$V(r) = \epsilon(\frac{\sigma}{r})^6 + A(\frac{r}{\sigma})^4 + B \quad für \ \frac{r}{\sigma} < \frac{r_c}{\sigma} \tag{4.2}$$

$$V(r_{ij}) = 0 \quad sonst$$

Das Potential besteht aus einem im Prinzip langreichweitigen Anteil, der durch das Polynom mit $A = 2.54 \times 10^{-5}\epsilon$ und $B = 3.43 \times 10^{-3}\epsilon$ bei $r = r_c$ abgeschnitten wird. Die Parameter A und B sind so bestimmt worden, daß das Potential und die Kraft für $r/\sigma = r_c/\sigma = 3.0$ verschwinden, dabei wurde die Form der Abschneidefunktion so gewählt, daß sie das Potential für Abstände bei $r/\sigma = 1.0$ kaum beeinflußt.

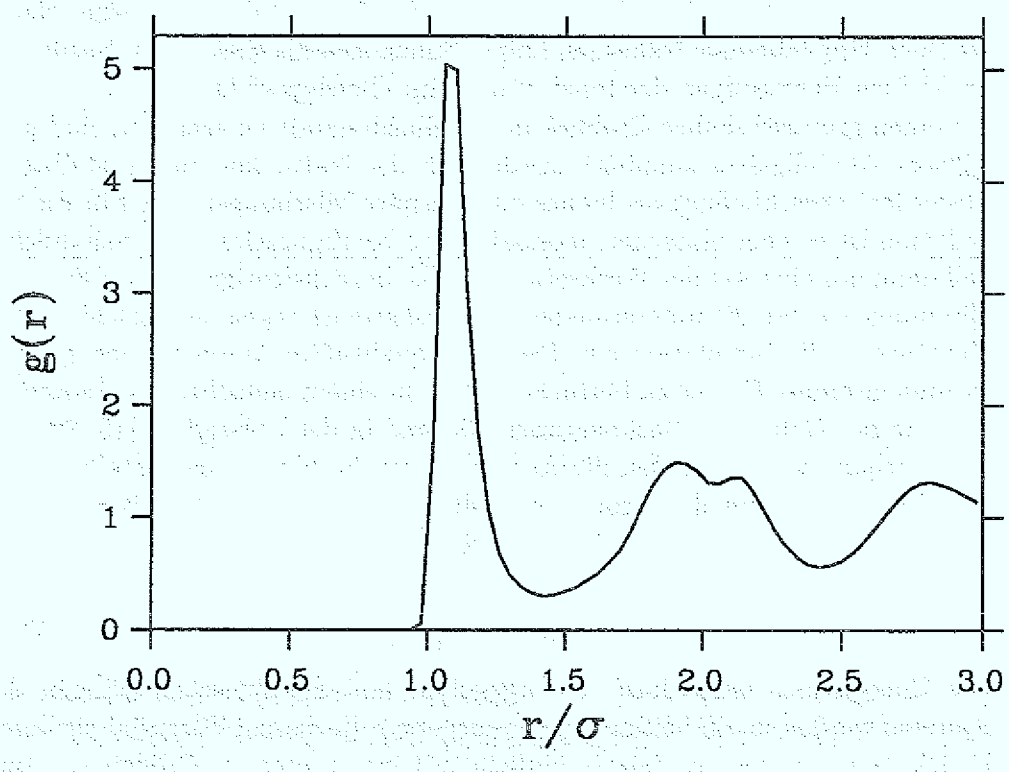


Fig.4.1 Über 60 Konfigurationen gemittelte Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ der Gläser mit 500 Teilchen aufgetragen gegen den Abstand r in Einheiten von σ nach Laird und Schober [32].

Aus der Messung der Diffusionskonstanten D für verschiedene Temperaturen kann die Glastemperatur T_g abgeschätzt werden.

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{6t} < |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 > \quad , \tag{4.3}$$

$\mathbf{r}(t)$ bezeichnet den zeitabhängigen Positionsvektor eines Teilchens. Die Klammern $< ... >$ deuten eine Konfigurationsmittelung an. Die Glastemperatur T_g liegt nach diesen Messungen bei einer reduzierten Temperatur von 0.085. Unterhalb dieser Temperatur werden die diffusiven Bewegungen der Atome eingefroren. Daß es sich bei den Konfigurationen um Gläser handelt, kann durch die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ gezeigt werden.

$$g(r) = \frac{1}{4\pi\rho r^2 \Delta r} \int_{r-\Delta r/2}^{r+\Delta r/2} \sum_i \delta(r - r_i) dr^2 \tag{4.4}$$

Diese Größe mißt die Anzahl der Teilchen, die sich innerhalb einer Kugelschale der Dicke Δr im Abstand r vom Teilchen i befinden. ρ bedeutet die Dichte der Konfiguration, die Paarkorrelationsfunktion ist so normiert, daß $g(r) \to 1$ für $r \to \infty$. Bild (4.1) zeigt eine Paarkorrelationsfunktion mit dem für metallische Gläser typischen Doppelpeak im Abstand der übernächsten Nachbarn.

4.1.1 Niederfrequente, lokalisierte Moden

Nach einer Simulation von Laird und Schober [32] existieren in Modellgläsern, die ein solches Wechselwirkungspotential besitzen, niederfrequente, quasi-lokalisierte Vibrationsmoden. Die untersuchten Konfigurationen bestehen aus $N = 500$ und 1024 weichen Kugeln. Um die "finite-size"-Effekte zu reduzieren und um Wechselwirkungen der Moden zu untersuchen, habe ich Konfigurationen mit $N = 5488$ Atomen hergestellt. Um eine genügende Statistik zu erhalten, sind insgesamt 60 Gläser mit 500 Atomen, 21 mit 1024 Atomen und 15 Konfigurationen mit 5488 Atomen erzeugt worden.
Die Gläser sind aus heißen Schmelzen abgeschreckt worden, die bei dem 2.5-fachen der Schmelztemperatur dieser Systeme äquilibriert worden sind. Durch rasches Abkühlen mit Abkühlraten von $0.25k_B/(m\sigma^2\epsilon)^{1/2}$ sind für die Konfigurationen mit $N = 500$ und 1024 Teilchen Gläser mit Temperaturen, die bei der halben Glastemperatur liegen erzeugt worden.
Zur Stabilisierung der potentiellen Energie sind die Konfigurationen 1200 Zeitschritte bei dieser Temperatur gealtert worden.

Die Schmelzen mit $N = 5488$ sind bei derselben Temperatur äquilibriert worden wie die kleineren Systeme, doch beim Abkühlen auf eine Temperatur von $0.005T_g$ wurden die Konfigurationen mit einer Kühlrate von etwa $0.015k_B/(m\sigma^2\epsilon)^{1/2}$ erzeugt. Anschließend sind diese Konfigurationen auf eine Temperatur von $0.05T_g$ aufgeheizt worden und für einige 1000 Molekular-Dynamik-Zeitschritte gealtert worden.

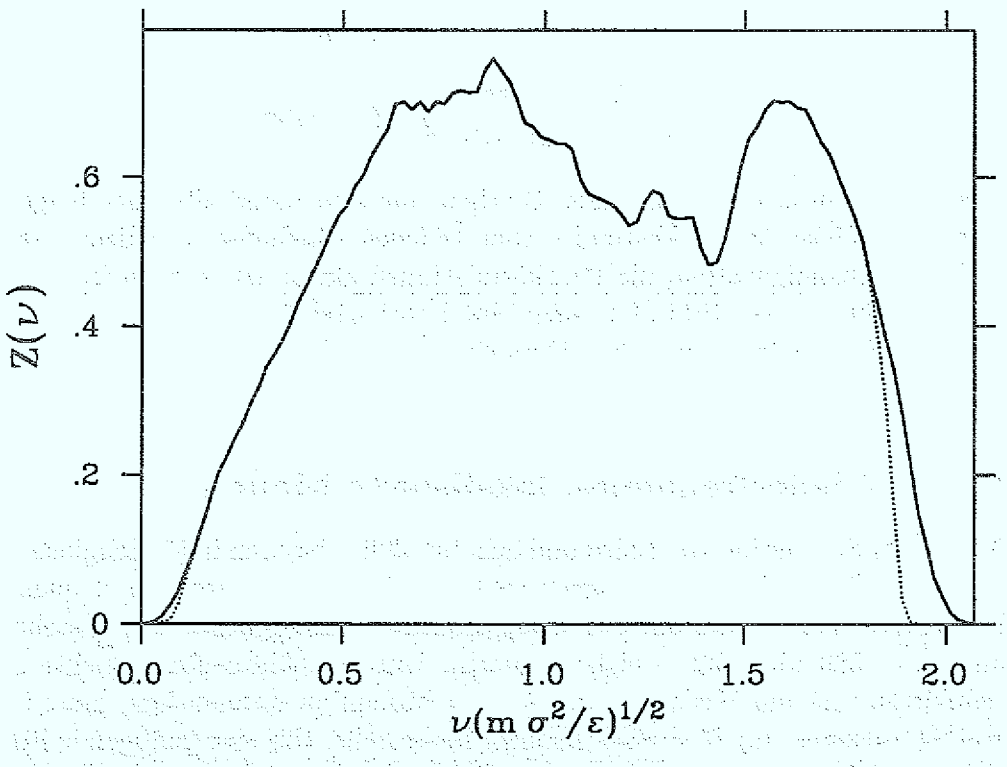


Fig.4.2 Zustandsdichte $Z(\nu)$ gegen die Frequenz ν, die punktierte Linie zeigt das Spektrum der Moden mit $p_\nu > 0.25$ für die Konfigurationen mit 500 Atomen nach Laird und Schober [32].

Die lokalen Minima dieser Gläser sind durch eine Minimierung der Energie mit einem "steepest descent/conjugate gradient"-Verfahren [33] bestimmt worden, um die Strukturen der Gläser für $T = 0$K zu erhalten.
Die Eigenschwingungen eines Festkörpers erhält man in harmonischer Nähe-

rung durch Diagonalisierung der dynamischen $3N \times 3N$– Matrix $\mathbf{D}$, also durch die Lösung der Eigenwertgleichung

$$\mathbf{D}\mathbf{e} - m\omega^2\mathbf{e} = 0 \quad . \tag{4.5}$$

Die Komponenten der dynamischen Matrix $\mathbf{D}$ sind gegeben mit

$$D^{ij}_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial R^i_\alpha \partial R^j_\beta} \quad , \tag{4.6}$$

wobei R^i_α die Ortskoordinate des Teilchens i in Richtung α ist. Für die Konfigurationen mit bis zu 1024 Teilchen ist eine direkte Diagonalisierung der dynamischen Matrizen auf der CRAY Y–MP möglich durch eine Reduzierung der $3N \times 3N$–Matrix auf eine tridiagonale Bandmatrix, deren Eigenwerte und Eigenvektoren mit dem QL–Algorithmus bestimmt werden.
Diese Diagonalisierung liefert die $3N$ Eigenfrequenzen $\nu = \omega/2\pi$ und orthonormalisierten Eigenmoden $\mathbf{e}_\nu$ dieser Konfigurationen.
Ein Maß für die Lokalisierung einer Schwingung $\mathbf{e}_\nu$ der Frequenz ν wird nach Bell und Dean [34] durch die Größe p_ν –den sogenannten "participation ratio"– gegeben

$$p_\nu = \{N \sum_{i=1}^{N} (\sum_{\alpha=1}^{3} e^i_\alpha e^i_\alpha)^2\}^{-1} \quad . \tag{4.7}$$

Hierbei bedeutet e^i_α die Komponente des Teilchens i in Richtung α im normalisierten Eigenvektor $\mathbf{e}_\nu$. Für eine Mode (z.B. eine Translationsmode), an der alle Teilchen gleichermaßen beteiligt sind, bei der die Amplituden der Teilchen in der Mode dann $|e^i| = 1/\sqrt{N}$ betragen, erhält man für p_ν den Wert 1. Ist dagegen nur ein Teilchen an der Eigenschwingung beteiligt, so nimmt p den Wert $1/N$ an, die lokalen Moden skalieren also mit der inversen Systemgröße $1/N$. Ein anderes Maß für die Lokalisierung ist mit der effektiven Masse M_{eff} nach Gleichung (2.9) gegeben. Im Fall einer Translationsmode erhält man $M_{eff} = Nm$ und für eine extrem stark auf ein Atom lokalisierte Mode ist $M_{eff} = m$. Für lokale Moden ist die effektive Masse konstant und unabhängig von der Systemgröße N.
Bild (4.2) zeigt die über die Konfigurationen gemittelte Zustandsdichte $Z(\nu)$ aufgetragen gegen die Frequenz ν. Die punktierte Linie zeigt das Spektrum für die Moden, deren "participation ratio" $p_\nu > p_c = 0.25$ für $N = 500$ Teilchen ist. Die Wahl der Lokalisierung mit $p_c = 0.25$ entspricht bei 500 Atomen

einer effektiven Masse von etwa $M_{eff} \approx 20$ Teilchen. Die 60 erzeugten Konfigurationen besitzen 95 Moden mit $p_\nu < 0.25$. Wählen wir die Lokalisierung bei $p_c = 0.35$, so ist die Änderung nur quantitativ, aber qualitativ erhalten wir ein ähnliches Verhalten. Die Zahl der niederfrequenten Moden mit einer Lokalisierung von $p_\nu < 0.35$ beträgt 222.
Die Lokalisierung der Moden wird besonders am hochfrequenten Ende deutlich. Dort lokalisieren die Schwingungen wegen der starken interatomaren Wechselwirkung. Bei den niederfrequenten Moden wird die Lokalisierung nicht in diesem Maße sichtbar. Wegen der Wechselwirkung mit den Schallwellen ist die Lokalisierung dieser Moden nicht so stark ausgeprägt wie bei den hochfrequenten Eigenzuständen. Der Anteil der niederfrequenten lokalisierten Moden beträgt etwa 10^{-3} des Gesamtspektrums, wenn wir die Moden mit einem "participation ratio" $p_\nu < 0.25$ für $N = 500$ Atome als lokalisiert definieren, der Anteil der hochfrequenten Moden liegt bei 10^{-2}.
Das Verhalten des Spektrums für sehr niedrige Frequenzen kann mit den kleinen Systemen nicht vollständig untersucht werden, da der kleinste Wellenvektor $\mathbf{k}$, der im System existieren kann, durch die Seitenlänge der Probe begrenzt wird. Deshalb ist es sinnvoll, die dynamischen Matrizen der Gläser mit 5488 Atomen zu diagonalisieren, in denen die niedrigsten Phononen einen Wellenvektor besitzen, der etwa halb so groß ist wie der in den Gläsern mit 500 Teilchen. Für diese großen Systeme ist die direkte Diagonalisierung wegen der Größe der Matrizen auf der CRAY Y–MP allerdings nicht mehr durchführbar. Wir benutzen eine "sparse matrix"–Methode (Lanczos–Verfahren) zur Berechnung der niedrigsten Eigenwerte [35], die allerdings viel zeitaufwendiger ist als die direkte Methode, deshalb sind nur die Moden mit einer Frequenz $\nu < 0.25$ bestimmt worden.
In Bild (4.3) ist das Spektrum der großen Gläser für $\nu < 0.16$ gegen die Frequenz ν aufgetragen. Das Spektrum zu höheren Frequenzen ist von den Konfigurationen mit 500 Atomen übernommen worden. Die punktierte Linie zeigt das Debye–Verhalten der metallischen Gläser. Für kleine Frequenzen erhalten wir einen zusätzlichen Beitrag von Moden, der deutlich über dem der Debye–Phononen liegt. Nur ein kleiner Teil dieser Moden ist nach unserer Definition lokalisiert, denn die meisten dieser Moden haben einen "participation ratio", der mit der Frequenz der Moden auf Werte bis zu $p_\nu \approx 0.5$ ansteigt. Verursacht werden diese hohen Werte im "participation ratio" vermutlich durch Wechselwirkungen zwischen lokalisierten Schwingungen und durch Wechselwirkungen von lokalen Moden mit Phononen entsprechender

Frequenz. In jedem Fall führt die Überlagerung dieser Zustände zu einem Verlust an Lokalisierung.

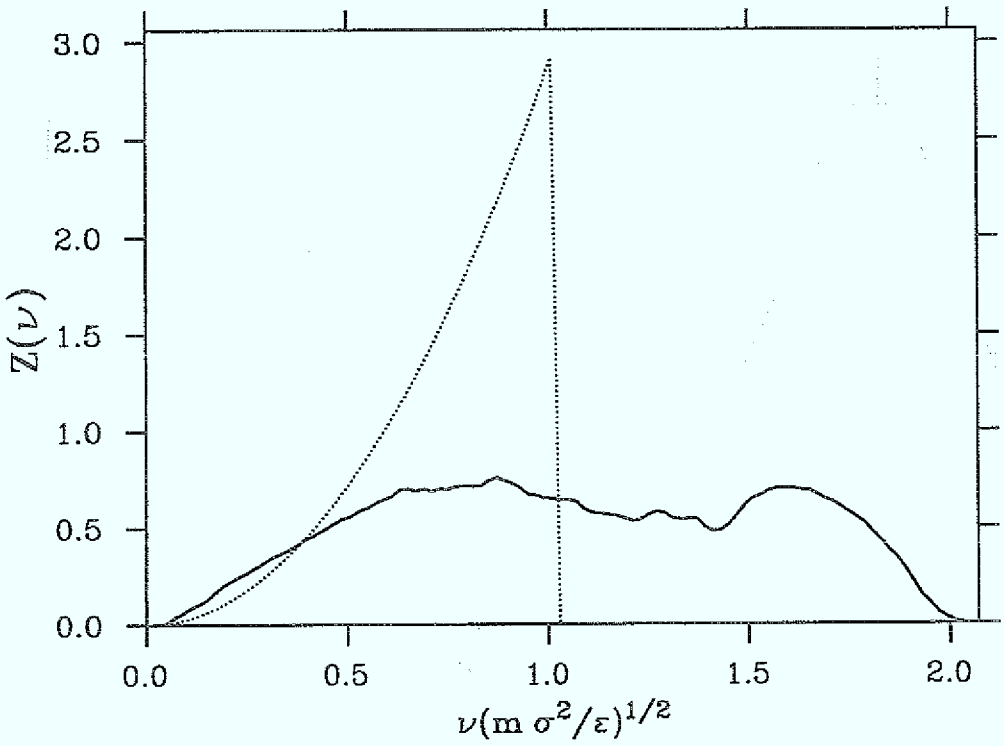


Fig.4.3 Zustandsdichte $Z(\nu)$ gegen die Frequenz ν, aus den Rechnungen der Konfigurationen mit $N = 5488$ Atomen für $\nu < 0.16$ und für höhere Frequenzen aus dem Spektrum der Konfigurationen mit 500 Atomen, die punktierte Linie zeigt das Debye–Spektrum

Im Gegensatz zu unserer Definition der Lokalisierung durch den "participation ratio" bezeichnen einige Experimentalphysiker diese zusätzlichen Schwingungen, die über dem Debye–Spektrum liegen, als lokale Moden [87]. Diese Überhöhung zeigt sich als sogenannter Boson–peak im Spektrum [16, 36]. Um diese Überhöhung im Spektrum zu verdeutlichen, tragen wir in Bild (4.4) die Zustandsdichte $Z(\nu)$ des vorherigen Bildes in der Form $Z(\nu)/\nu^2$ gegen die Frequenz ν auf, da bei dieser Darstellung der Debye–Beitrag, durch die gestri-

chelte Linie markiert, konstant wird. Alle weiteren Beiträge zum Spektrum liegen also über der Konstanten.

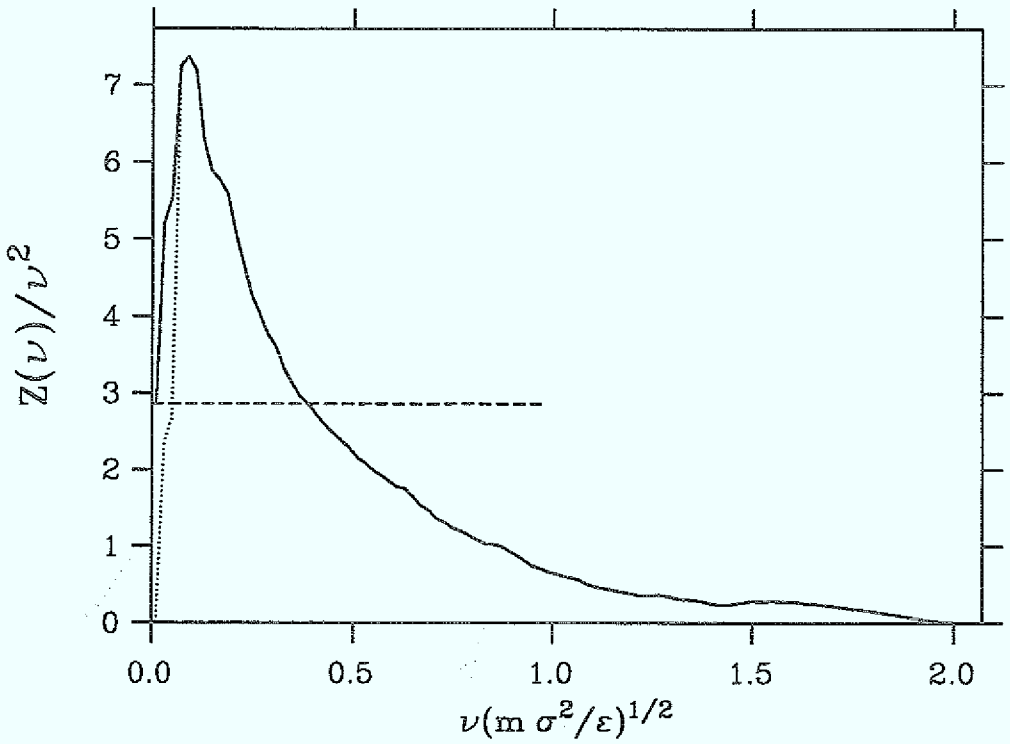


Fig.4.4 $Z(\nu)/\nu^2$ gegen die Frequenz ν: die punktierte Linie aus der Zustandsdichte $Z(\nu)$ des vorhergehenden Bildes, die gestrichelte Linie zeigt das Debye–Spektrum, die durchgezogene Linie stellt das Spektrum mit der Debye–Korrektur dar.

Für niedrige Frequenzen finden wir einen in dieser Darstellung besonders deutlich ausgeprägten Boson–peak. Die punkierte Linie zeigt das im letzten Bild dargestellte Spektrum $Z(\nu)$ mit den niedrigsten Frequenzen der großen Gläser. Die durchgezogene Linie stellt das um den Debye–Beitrag korrigierte Spektrum dar, d.h. wir haben zu dem Teil des Glasspektrums mit Frequenzen ν, die etwas niedriger als das erste Phonon in den Gläsern mit 5488 Atomen liegen, das Debye–Spektrum addiert, um so das Verhalten des Spektrums für

$\nu \to 0$ zu beschreiben.

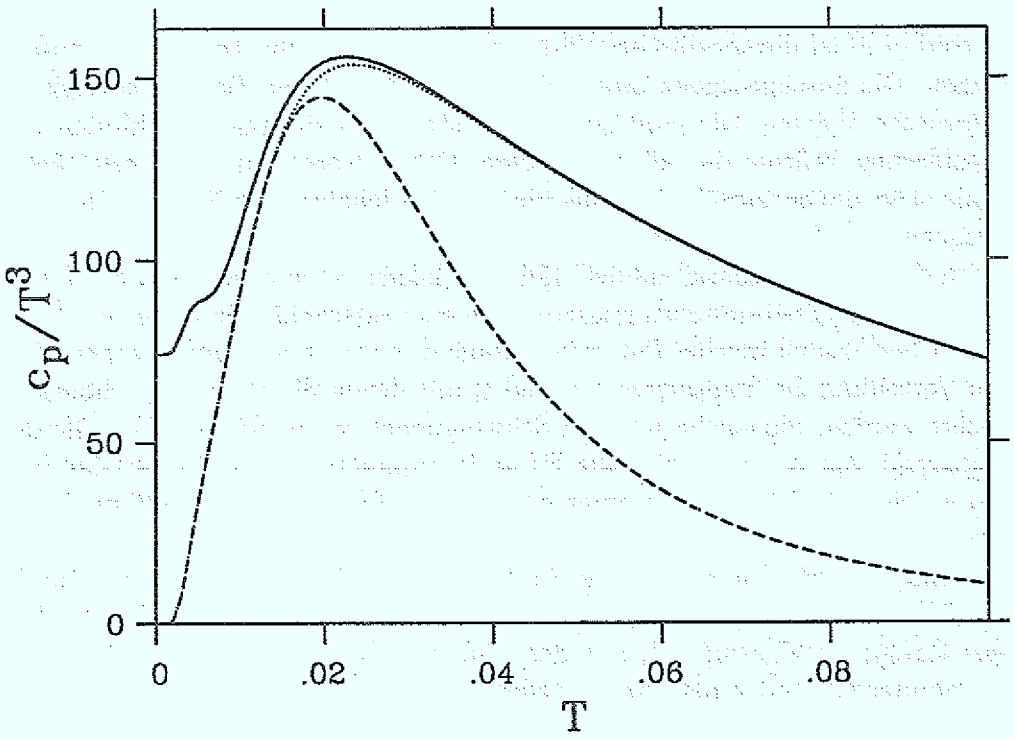


Fig.4.5 c_p/T^3 gegen die Temperatur T, die durchgezogene Linie zeigt die spezifische Wärme mit der Debye–Korrektur, die punktierte Linie stellt die spezifische Wärme aus der Zustandsdichte $Z(\nu)$ des vorhergehenden Bildes ohne den Debye–Beitrag dar, die gestrichelte Linie stellt c_p/T^3 der niederfrequenten Moden mit einer Frequenz $\nu < 0.18$ ohne Debye–Korrektur dar.

Diese zusätzlichen Beiträge machen sich auch als eine Überhöhung der spezifischen Wärme c_p bemerkbar. Tragen wir c_p/T^3 gegen die Temperatur T auf, so erhalten wir einen konstanten Beitrag von den langwelligen Phononen, die lokalen Zustände führen dagegen zu einer Überhöhung in dieser Darstellung. Wir berechnen die spezifische Wärme in harmonischer Näherung [37] nach

$$c_p(T) = 3k_B \int d\omega \frac{(\hbar\omega/2k_BT)^2}{(\sinh(\hbar\omega/2k_BT))^2} Z(\omega) \tag{4.8}$$

aus dem Spektrum $Z(\omega)$ der Gläser.
In Bild (4.5) ist die spezifische Wärme als c_p/T^3 gegen die Temperatur aufgetragen. Die durchgezogene Linie zeigt die um den Debye–Beitrag korrigierte spezifische Wärme. Die punktierte Linie stellt den Beitrag aller Moden zur spezifischen Wärme dar allerdings ohne Debye–Korrektur. Die gestrichelte Linie zeigt die spezifische Wärme, die von den lokalisierten Moden mit einer Frequenz $\nu < 0.18$ herrührt.
Nach dem "soft potential model" fällt den lokalisierten Moden bei der Interpretation der Tieftemperaturexperimente eine entscheidende Rolle zu. Dabei macht das Modell weicher Potentiale einige Annahmen und Voraussagen über die Verteilung der Parameter ε, η und t, mit denen die Potentiale charakterisiert werden, die solche weichen Schwingungen verursachen. Mit Hilfe der Eigenvektoren e_ν lassen sich die Potentialparameter ε, t und η des Modells der weichen Potentiale bestimmen und so die Gültigkeit der Modellannahmen überprüfen.
Bei einer Verschiebung $\mathrm{s} = x \cdot \mathrm{e}_\nu/|\mathrm{e}_\nu^{max}|$ der Konfiguration aus dem Gleichgewichtszustand in Richtung des Eigenmodes e_ν erhalten wir den Verlauf des Potentials $V(x/|\mathrm{e}_\nu^{max}|)$, aus dem mit einer Lagrange–Interpolation, die Parameter ε, t und η berechnet werden können [38]

$$V(\frac{x}{|\mathrm{e}_\nu^{max}|}) = \frac{\varepsilon^*}{(|\mathrm{e}_\nu^{max}|)^4} \cdot (\eta^* \cdot x^2|\mathrm{e}_\nu^{max}|^2 + t^* \cdot x^3|\mathrm{e}_\nu^{max}| + x^4) \tag{4.9}$$

$$= \varepsilon \cdot (\eta \cdot x^2 + t \cdot x^3 + x^4) \tag{4.10}$$

In dieser Darstellung skaliert ε mit der effektiven Masse M_{eff}. Wenn ε_a die atomare Stärke des anharmonischen Potentials ist, gilt $\varepsilon = \varepsilon_a M_{eff}/m$, wenn m die Teilchenmasse ist. Im "soft potential model" wird ε_a als konstant angenommen.
In Bild (4.6) zeigen wir die Verteilungen der Potentialparameter $|t|, \eta, \varepsilon$ und ε_a der lokalisierten Moden mit $p_\nu < 0.35$. Nach unserer Simulation erhalten wir eine breite Verteilung für ε. Die Verteilung des Parameters ε weist bei 211.1 ein Maximum auf, die Varianz der Verteilung liegt bei 106.48. Die Größe ε_a ist hingegen im Einklang mit dem "soft potential model" sehr viel schärfer verteilt, das Maximum liegt bei 7.6 und die Standardabweichung

beträgt 2.16. Der Mittelwert der effektiven Masse M_{eff} liegt bei diesem Abschneideparameter bei 27.7 atomaren Massen, die Varianz beträgt 9.32. Die Skalierung der Anhamonizität mit der effektiven Masse $\varepsilon = \varepsilon_a \cdot M_{eff}/m$ ist im "soft potential model" also im Mittel sehr gut erfüllt, und die Beschreibung der weichen Moden durch die Potentialparameter trifft zu.
Der harmonische Anteil des Potentials wird durch den Parameter η bestimmt. Da in den 222 untersuchten niederfrequent lokalisierten Moden mit einem "participation ratio" von $p_\nu < 0.35$ kein Tunnelsystem gefunden wurde, besitzt η keine negativen Werte. Da die Wahrscheinlichkeit eines Tunnelsystems bei 10^{-6}–10^{-5} pro Atom liegt, ist die Existenz eines Tunnelsystems bei 60 untersuchten Konfigurationen mit je 500 Atomen unwahrscheinlich. Aus diesem Grund können wir mit unserem Modell zwar nicht die "sea–gull–singularity" beweisen, doch sehen wir einen deutlichen Abfall in der Verteilung $P(\eta)$ für $\eta \to 0$. Weil wir nur die niedersten, lokalisierten Frequenzen untersucht haben, fällt die Verteilung des Parameters η, der ja proportional zu ν^2 ist, zu höheren Werten hin stark ab.
Der Betrag $|t|$ aus der Asymmetrie der Potentiale fällt zu hohen Werten hin stark ab, ist aber von der gleichen Größenordnung wie der Parameter η.

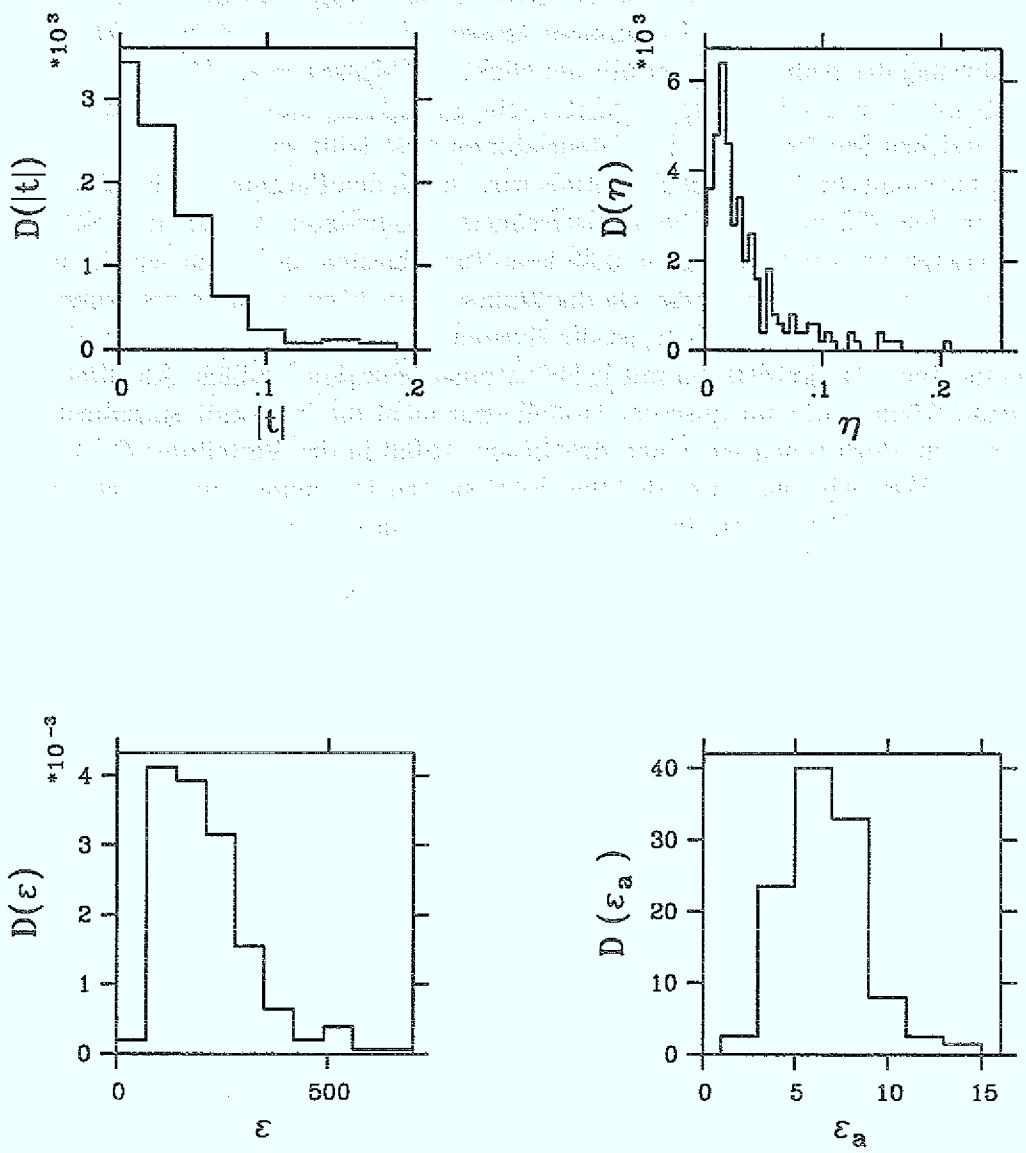


Fig.4.6 Verteilung der Potentialparameter $|t|, \eta, \varepsilon$ und ε_a für die Moden mit $p_\nu < 0.35$

Um einen Vergleich mit den Verhältnissen im Kristall zu erhalten, haben wir die Anharmonizität der Einsteinmoden, das sind Schwingungen eines Atoms ohne Auslenkung im restlichen Gitter, im Kristall berechnet. Bild (4.7) zeigt den Vergleich der Verteilungen des Potentialparameters ε_a, dessen Wert für verschiedene Raumrichtungen berechnet worden ist, für den kubisch–flächenzentrierten Kristall und kubisch–raumzentrierten Kristall. Im kubisch–flächenzentrierten Kristall beträgt die atomare Stärke der Anharmonizität $\varepsilon_a \approx 60$, und liegt somit um eine Größenordnung höher als für die weichen Moden im Glas. Für den entsprechenden kubisch–raumzentrierten Kristall finden wir $\varepsilon_a \approx 70$, allerdings existieren in diesem Kristall weiche Richtungen, die etwa dieselbe Größe liefern wie das Glas. Die Anharmonizitäten der betrachteten Eigenmoden der Gläser entsprechen also denen der weichsten Schwingungen im Kristall.

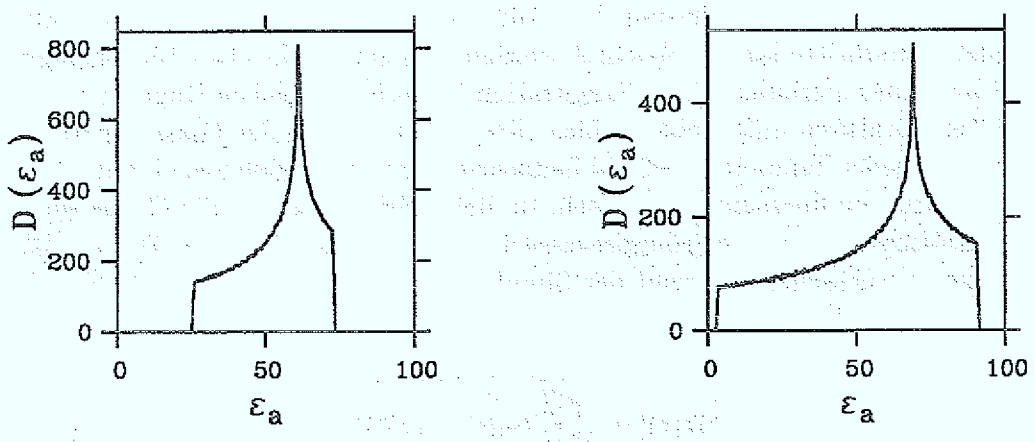


Fig.4.7 Verteilung des Potentialparameter ε_a für den kubisch–flächenzentrierten Kristall (links) und kubisch–raumzentrierten Kristall (rechts)

4.1.2 Relaxationen

Bei sehr tiefen Temperaturen ($T < 2 - 3$K) dominieren Tunnelprozesse die Dynamik im Glas, anharmonische Schwingungen und Relaxationen sind zwar immer vorhanden, doch ihr Beitrag zur spezifischen Wärme ist in diesem Temperaturbereich vernachlässigbar.
Bei etwas höheren Temperaturen ($T < 20$K) werden anharmonische, weiche Schwingungen immer wichtiger für die physikalischen Vorgänge. Bei noch höheren Temperaturen relaxieren die Gläser auf kurzen, experimenteil zugänglichen Zeitskalen durch thermische Anregung über die entsprechenden Energiebarrieren in andere lokale Minima des $3N$-dimensionalen Konfigurationsraums. Der Zeitraum, den das System im Mittel in einem Minimum verbringt, wird als Relaxationszeit τ bezeichnet. Jeder dieser Übergänge ist mit einem Nicht–Gleichgewichtszustand verknüpft, der sich in Fluktuationen der thermodynamischen Größen äußert. Das Verständnis dieser Relaxationen bildet ein zentrales Problem der Dynamik der Gläser.
Um die Dynamik der Gläser zu studieren, sind die Gläser auf 4 Temperaturen zwischen 5% und 12.5% der Glastemperatur T_g aufgeheizt worden.
Die Gläser mit $N = 500$ und $N = 1024$ Atomen sind bei jeder Temperatur 9000 Zeitschritte lang beobachtet worden, das entspricht etwa 500 mittleren Schwingungsperioden. Die Konfigurationen mit 5488 weichen Kugeln sind auf 3 Temperaturen aufgeheizt worden (5%, 10% und 15% der Glastemperatur) und bei jeder Temperatur 90000 Zeitschritte, d.h. also 5000 Schwingungen einer mittleren Frequenz, verblieben. In dieser Zeit relaxieren die Gläser durch thermisch angeregte Sprungprozesse in neue Konfigurationen. Die Relaxationen verursachen während der Simulation eine deutliche Veränderung des Verschiebevektors $\mathbf{R}(t)$

$$|\mathbf{R}(t)| = \sqrt{\sum_{i=1}^{N}(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2} \quad . \tag{4.11}$$

Dabei ist $\mathbf{r}_i(t)$ der Positionsvektor des Teilchens i zur Zeit t und $\mathbf{r}_i(0)$ beschreibt die Anfangspositions des Teilchens i. Wenn die Verweilzeit in einem neuen Zustand mehr als 900 Zeitschritte beträgt, das entspricht etwa der Dauer von mehr als 3 langsamen Schwingungen, wird das Minimum aufgenommen. Weniger stabile Minima, in die das System nur kurzfristig relaxiert, und solche Zustände, deren Abstand vom vorherigen Minimum einen Schwell-

wert unterschreitet, werden nicht aufgezeichnet, da nicht ausgeschlossen werden kann, daß in einem solchen Fall nur eine anharmonische Schwingung vorliegt.

Zur besseren Bestimmung der Minima sind die Koordinaten der neuen Konfigurationen über 3 langsame Schwingungen gemittelt worden, um den Einfluß der Temperatur auf die Auslenkung der Atome aus den neuen Gleichgewichtspositionen zu reduzieren.

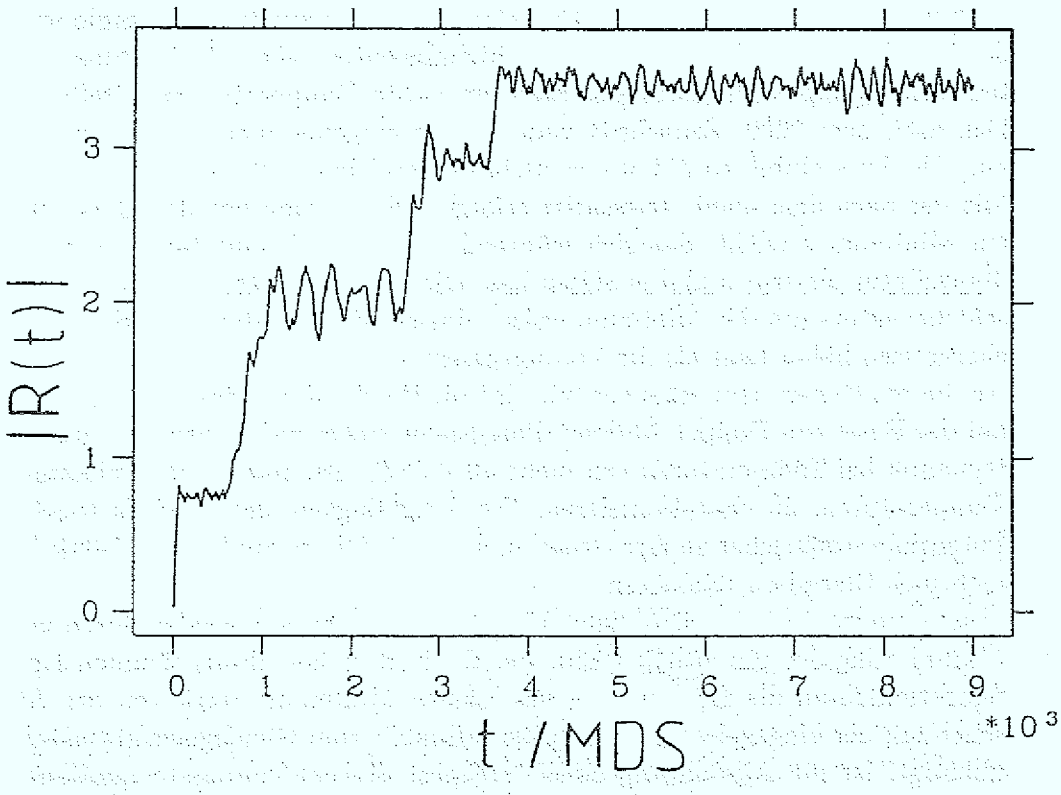


Fig.4.8 Betrag des totalen Verschiebevektors $|\mathbf{R}(t)|$ gegen die Zeit t in Molekular-Dynamik-Schritten MDS

Bild (4.8) zeigt das typische Verhalten eines aufgeheizten Glases. Wir simulieren die Dynamik einer Konfiguration mit $N = 500$ Teilchen, die aus dem Gleichgewichtszustand auf eine Temperatur von $0.05T_g$ aufgeheizt wurde. Die

anfängliche, deutliche Vergrößerung im Betrag des Verschiebevektors $\mathbf{R}(t)$ wird durch schnelle Verschiebungen aus der Gleichgewichtsposition während des Aufheizens bedingt.
Die Oszillationen in der Verschiebung werden durch die Schwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtspositionen verursacht. Nach etwa 1000 MDS relaxiert das System in ein anderes Minimum, das sich etwa einen atomaren Abstand vom ersten entfernt befindet. Da die Oszillationen des Verschiebevektors, die durch die kinetische Energie der Teilchen bestimmt werden, in diesem Minimum stärker sind als im ersten, liegt das neue Minimum energetisch niedriger als das ursprüngliche. Die gewonnene kinetische Energie wird den Teilchen durch Skalierung der Geschwindigkeiten nach jeder hochfrequenten Schwingung entzogen und so die gewünschte Temperatur eingestellt.
Das nach dem 2000. Zeitschritt vom System eingenommene Minimum war nur sehr kurz stabil, so daß wir es nicht aufgezeichnet haben.
Mit der nach dem 4000. Zeitschritt erfolgten Relaxation hat das Glas dann ein Minimum erreicht, das sich während der Beobachtungsdauer in dieser Temperatur als sehr stabil erwiesen hat. Die kleinen Fluktuationen des Verschiebevektors um das Minimum weisen darauf hin, daß diese Konfiguration energetisch höher liegt als die Vorangegangene.
An diesem Experiment erkennen wir, daß die Beschreibung des Glaszustandes auf der Basis von Doppel–Mulden–Potentialen sicher nicht ausreicht, um die Dynamik bei Temperaturen von mehr als $0.05T_g$, also immer noch niedrigen Temperaturen, zu charakterisieren. Die Tragfähigkeit des Modells weicher Potentiale stößt sicher an ihre Grenzen, wenn die Gläser auf kurzen Zeitskalen mehrfach thermisch relaxieren.
Den Grundzustand im jeweiligen Minimum erhalten wir wieder durch eine Minimierung der potentiellen Energie. Da in dem hochdimensionalen Konfigurationsraum die Bestimmung des lokalen Minimums stark von der Abweichung der eingegebenen Anfangskoordinaten vom Gleichgewichtszustand abhängt, ist die Anwendung eines "steepest descent/conjugate gradient"-Verfahrens nur dann sinnvoll, wenn die tatsächliche Lage des Minimums schon relativ gut bekannt ist. Denn die Positionen einer instantanen, also nur zu einem Zeitpunkt abgespeicherten Konfiguration können durch die thermischen Verschiebungen der Teilchen stark von ihren Gleichgewichtspositionen abweichen. In diesem Fall kann eine Energieminimierung zu einem anderen Minimum führen als zu dem, in dem das System tatsächlich verweilte.

Durch die Zeitmittelung der Konfigurationen während der Molekular-Dynamik-Simulation werden die thermischen Schwingungen um das eigentliche lokale Minimum im wesentlichen herausgemittelt, und der Grundzustand relativ gut angenähert, die Energiedifferenzen zwischen den so genäherten Minima und den tatsächlichen betragen weniger als $10^{-4}\epsilon$ pro Atom.
Im Verlauf der Simulation zeigt sich, daß die Gläser mit geringen Teilchenzahlen weniger stabil sind als die mit einer größeren Anzahl von Atomen. Die regelmäßige Struktur, die durch die periodischen Randbedingungen entsteht, kommt bei kleinen Systemgrößen viel stärker zum Tragen als bei Konfigurationen mit höheren Teilchenzahlen.
So sind etwa 30% der Gläser mit 500 Atomen kristallisiert. Die Kristallisation setzt bei einem Teil der Gläser schon sofort nach dem Aufheizen auf $7.5\%T_g$ oder $10\%T_g$ ein, andere Konfigurationen kristallisieren erst nachdem sie einige 1000 Zeitschritte bei diesen Temperaturen gealtert worden sind. Von den 21 Konfigurationen mit $N = 1024$ sind 3 kristallisiert. 2 Konfigurationen begannen zu kristallisieren, nachdem sie einige 1000 MDS bei einer Temperatur von $0.05T_g$ gealtert worden sind, eine andere Konfiguration ist erst nach 8000 Zeitschritten bei einer Temperatur $T = 0.1T_g$ kristallisiert. Da die Gläser mit $N = 5488$ Teilchen weniger stark von den Randbedingungen abhängen als die kleineren Systeme, bleiben sie bei Temperaturbehandlung länger stabil. Im Verlauf der Simulationen ist nur eine der 15 Konfigurationen, nachdem sie bei der höchsten angelegten Temperatur $T = 0.15T_g$ etwa 25000 MDS gehalten worden ist, kristallisiert.
Die Relaxationen der Gläser sind bei den betrachteten Temperaturen im wesentlichen auf wenige (10–100) Atome beschränkt, diese Zahl ist unabhängig von der Systemgröße der Gläser. Den Grad der Lokalisierung p_R berechnen wir analog zum "participation ratio" p_ν mit der Formel

$$p_R = \frac{[\sum_{m=1}^{N}(\mathbf{r}_m^i - \mathbf{r}_m^f)^2]^2}{N\sum_{m=1}^{N}(\mathbf{r}_m^i - \mathbf{r}_m^f)^4} \quad , \tag{4.12}$$

wobei $\mathbf{r}_m^i$ und $\mathbf{r}_m^f$ die gemittelten Anfangs- und Endpositionen der Teilchen m bezeichnen. Die Größe p_R skaliert mit der inversen Teilchenzahl N. Die berechneten Werte von p_R machen deutlich, daß der Grad der Lokalisierung bei den Relaxationen stärker ist als bei den Eigenmoden.
Bild (4.9) zeigt den "participation ratio" p_R für die in den 3 simulierten Systemgrößen gefundenen Relaxationen aufgetragen gegen die Sprungwei-

te R der Gesamtverschiebung der Konfigurationen. Für die Konfigurationen mit 500 Atome liegen die lokalisierten Relaxationen bei weniger als 0.20, die Gläser mit 1024 Teilchen weisen starke Lokalisierung für $p_R < 0.12$ auf und die Systeme mit $N = 5488$ für $p_R < 0.05$. Wegen der Wechselwirkung der Relaxationen skaliert der "participation ratio" nicht exakt mit der Systemgröße N. Da wir ja die Gesamtverschiebung messen, können wir gleichzeitig angeregte lokale Relaxationen, die in den größeren Systemen entstehen, nicht als Einzelsprünge trennen.

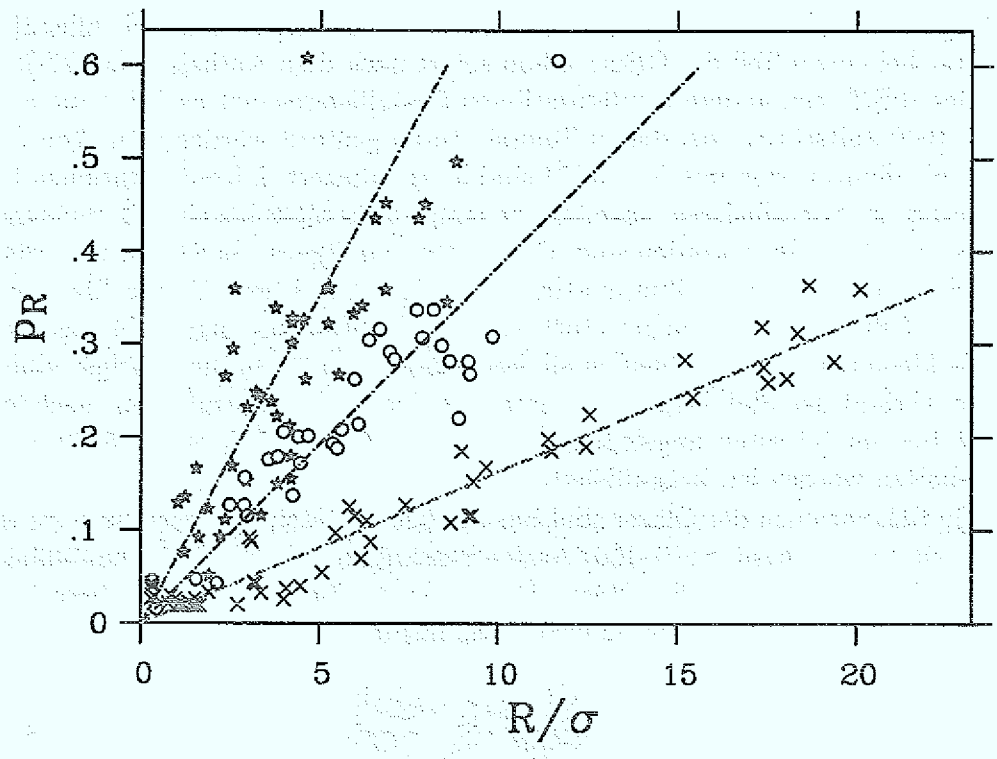


Fig.4.9 "participation ratio" p_R gegen die Distanz der Minima R in Einheiten von σ für die Konfigurationen mit $N = 500(\star)$ und $1024(\circ)$ der Relaxationen bei $T = 0.05$–$0.125T_g$ und für die Systeme mit $N = 5488(\times)$ Teilchen bei einer Temperatur von $T = 0.05T_g$. Die Linien dienen nur der Orientierung.

In einer Simulation von Doppelmuldenpotentialen finden Heuer und Silbey

Relaxationen, die auf weniger als 5 Atome lokalisiert sind [39]. Die Autoren untersuchen dabei systematisch die benachbarten Minima, deren räumlicher Abstand weniger als 1 atomaren Abstand beträgt. In den wenigen sehr kurzen Sprüngen ($R < 1\sigma$) unserer Simulationen finden wir Lokalisierungen auf etwa 6 Atome, doch für eine statistische Aussage haben wir in dem Bereich kurzer Sprünge zu wenige Ereignisse gefunden.
Die Relaxationen mit relativ hohen "participation ratios" sind typischerweise mit Sprüngen verknüpft, die beim Aufheizen der Konfigurationen auf die verschiedenen Temperaturen erfolgten.

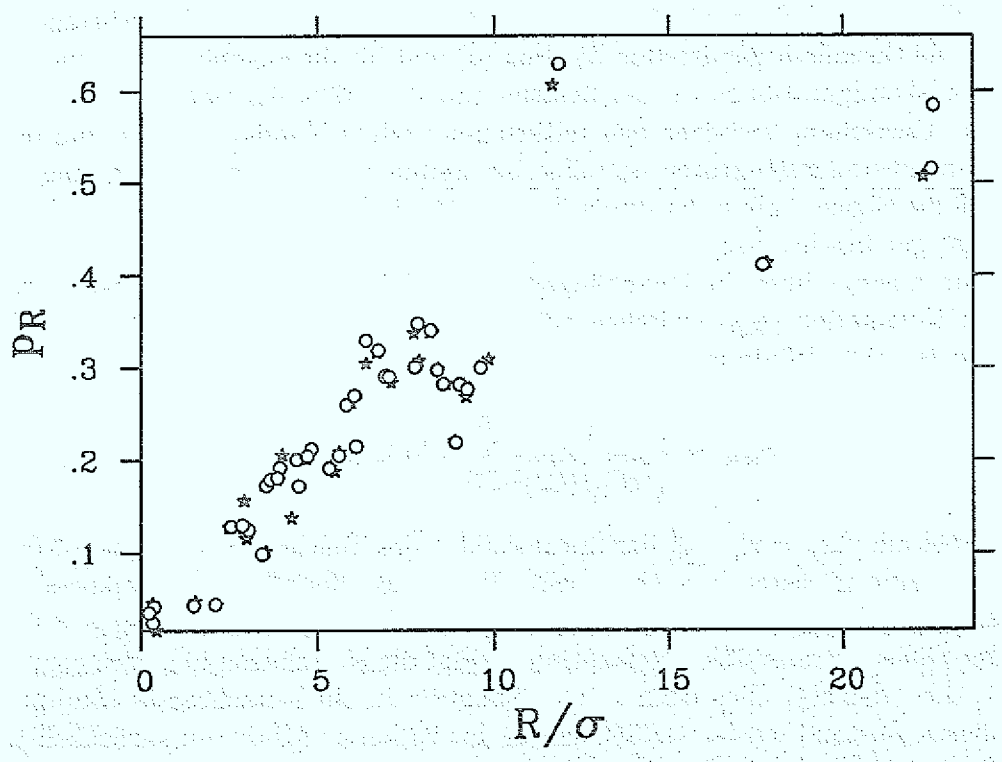


Fig.4.10 Vergleich der "participation ratios" p_R für die Konfigurationen mit $N = 1024$ die thermisch gemittelten Minima ($\circ$) und die durch Energieminimierung bestimmten Grundzustände ($\star$).

Dabei verursacht die den Gläsern zugeführte kinetische Energie bei vielen

Atomen relativ große anharmonische Verschiebungen aus der anfänglichen Gleichgewichtslage im Vergleich mit den folgenden Relaxationen, die sich nach der Äquilibrierung des Glases auf eine höhere Temperatur ereigneten. Viele dieser weiten Sprünge sind durch Relaxationen der Konfigurationen über mehrere Energiebarrieren entstanden, die wegen der in der Simulation gewählten Schwellwerte (Abstand der Minima und Mindestverweildauer in den lokalen Minima) nicht besser aufgelöst worden sind.
Zur Kontrolle, ob die zeitgemittelten Konfigurationen den tatsächlichen Grundzustand des Glases hinreichend gut annähern, berechnen wir den "participation ratio" für die auf $T = 0$K mit einer Minimierungsroutine abgeschreckten Minima.
In Bild (4.10) zeigen wir den "participation ratio" p_R gegen den Abstand R für die thermisch gemittelten Minima ($\circ$) und für die zugehörigen Grundzustandskonfigurationen ($*$) der Systeme mit $N = 1024$ Atomen.
Die Abweichung zwischen den zeitlich gemittelten Konfigurationen und den Grundzustandsstrukturen ist selbst bei weiten Sprüngen nur sehr gering, so daß die Eigenschaften der durch Zeitmitteln genäherten Minima die Verhältnisse gut beschreiben.
Eine Aussage über die Unabhängigkeit der Relaxationen erhalten wir durch die Korrelation $c_{\mathbf{RR}'}$ zwischen zeitlich aufeinander folgenden Sprüngen $\mathbf{R}$ und $\mathbf{R}'$. Wir definieren:

$$c_{\mathbf{RR}'} = \frac{1}{\sqrt{\mathbf{R}^2}\sqrt{(\mathbf{R}')^2}} \sum_{n=1}^{N} |(\Delta \mathbf{r})_n||(\Delta \mathbf{r}')_n| \quad , \tag{4.13}$$

wobei mit $\Delta \mathbf{r}_n = \mathbf{r}_n^i - \mathbf{r}_n^f$ der Sprungvektor des Teilchens n von einem Minimum zum nächsten bezeichnet wird. Wenn zwei Sprünge völlig unkorreliert sind, also kein Atom an beiden Relaxationen beteiligt ist, so ist $c_{\mathbf{RR}'} = 0$.
Im Fall einer reversiblen Relaxation beträgt die Korrelation hingegen $c_{\mathbf{RR}'} = 1$, d.h., daß das Glas nach einer Relaxation in ein benachbartes Minimum diesen Zustand wieder verläßt und in das vorherige Minimum zurückkehrt.
Bild (4.11) zeigt die Verteilung der Korrelation $c_{\mathbf{RR}'}$ für $N = 1024$ und 5488 Teilchen. Selbst bei der größten betrachteten Teilchenzahl sind die Sprünge noch stark korreliert.
Die Frage nach dem Einfluß der Alterungsprozesse auf das Schwingungsverhalten der Gläser klären wir durch Bestimmung der Eigenfrequenzen und Eigenmoden der gealterten Strukturen.

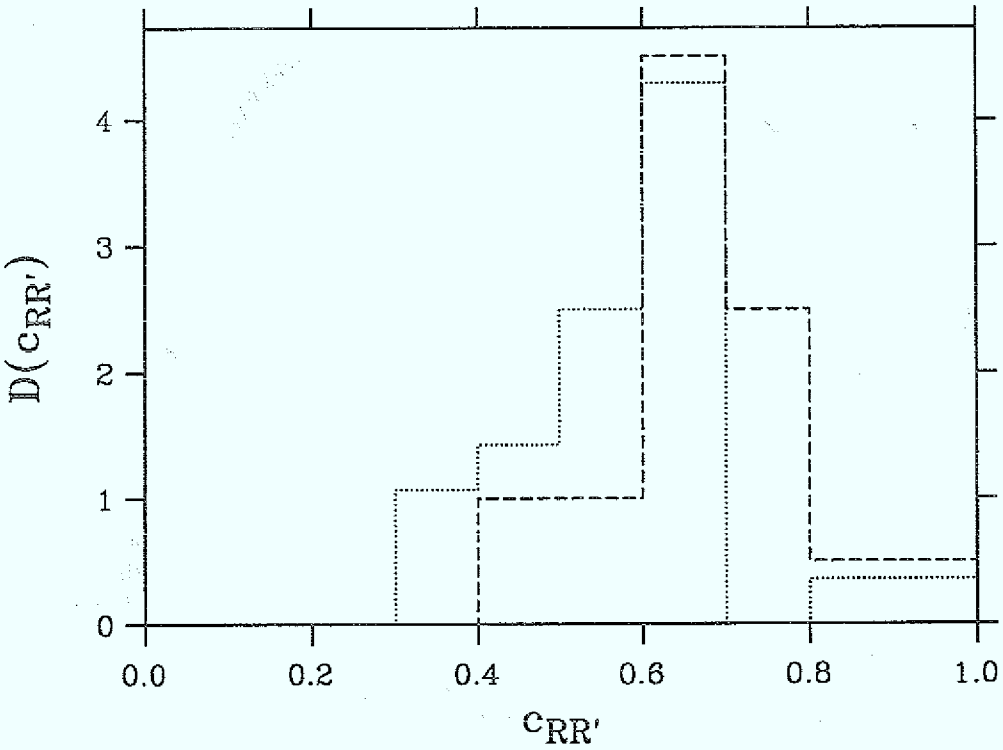


Fig.4.11 Verteilung der Korrelationen $c_{RR'}$ der Relaxationen der Gläser mit (– –) für die Gläser mit 1024 Atomen und (···) für die Relaxationen mit 5488 Teilchen.

Die Eigenfrequenzen und Eigenschwingungen der relaxierten und auf $T = 0$K abgeschreckten Gläser werden wieder durch die Diagonalisierung der dynamischen Matrix berechnet. In Bild (4.12) sind die gemittelten "participation ratios" p_ν der unrelaxierten Konfigurationen mit $N = 500$ und $N = 1024$ Teilchen und der "participation ratio" der gealterten Konfigurationen mit $N = 1024$ Teilchen gegen die Frequenz aufgetragen. Der Vergleich zwischen den ursprünglichen und gealterten Konfigurationen zeigt deutlich, daß bei den relaxierten Gläsern die weichen Moden immer noch ähnliche Eigenschaften haben [40]. In den Gläsern mit 5488 Teilchen hat die Zahl der weichen Moden mit $\nu < 0.08$ nach 90000 MDS bei einer Temperatur $T = 0.1T_g$ im Mittel um 9% abgenommen.

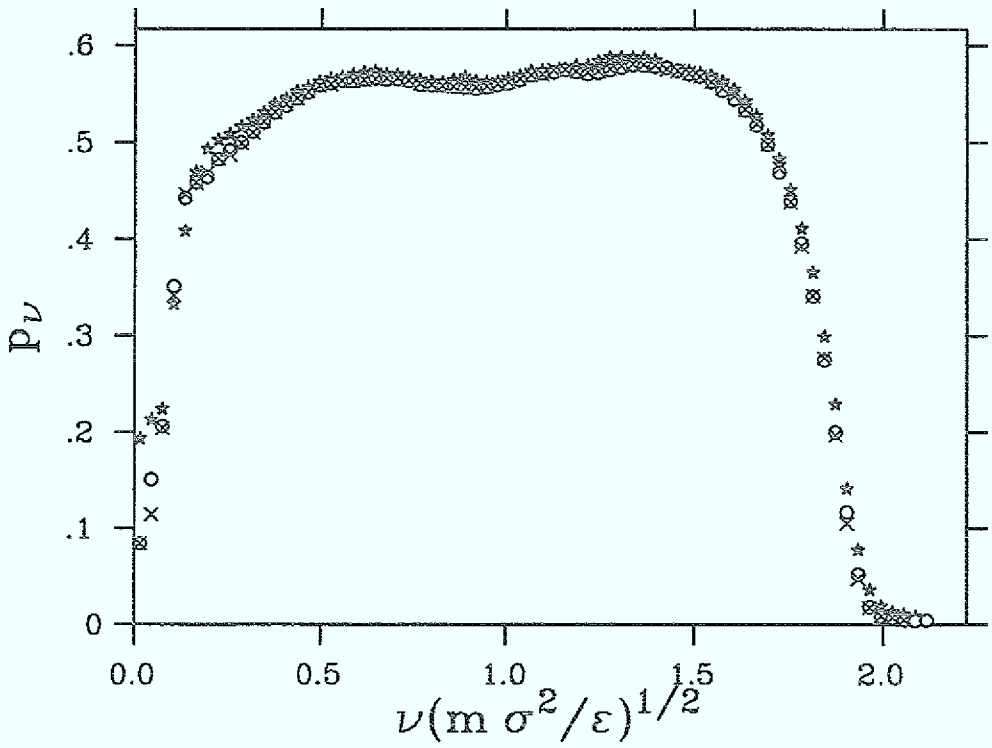


Fig.4.12 "participation ratios" p_ν gegen die Frequenz ν der ursprünglichen Konfigurationen für $N = 500$ weiche Kugeln ($\star$) und für $N = 1024$ Atome ($\circ$) und der bei $T = 0.05T_g$ gealterten Gläser ($\times$) mit 1024 Teilchen [40].

Auf Grund von Experimenten [16, 18] wissen wir, daß weiche Schwingungen und Tieftemperaturrelaxationen sehr eng verknüpft sind und ähnliche Bewegungsmuster zeigen. Im folgenden wollen wir untersuchen, in wie weit diese Forderung des "soft potential models" und des Experiments in unserem Modell erfüllt ist.
Um den Zusammenhang zwischen den Relaxationen $\mathbf{R}$ und den Eigenmoden $\mathbf{e}_\nu$ der Gleichgewichtskonfigurationen zu verdeutlichen, bestimmen wir den Entwicklungskoeffizienten $c_{\mathbf{R}\mathbf{e}_\nu}$.

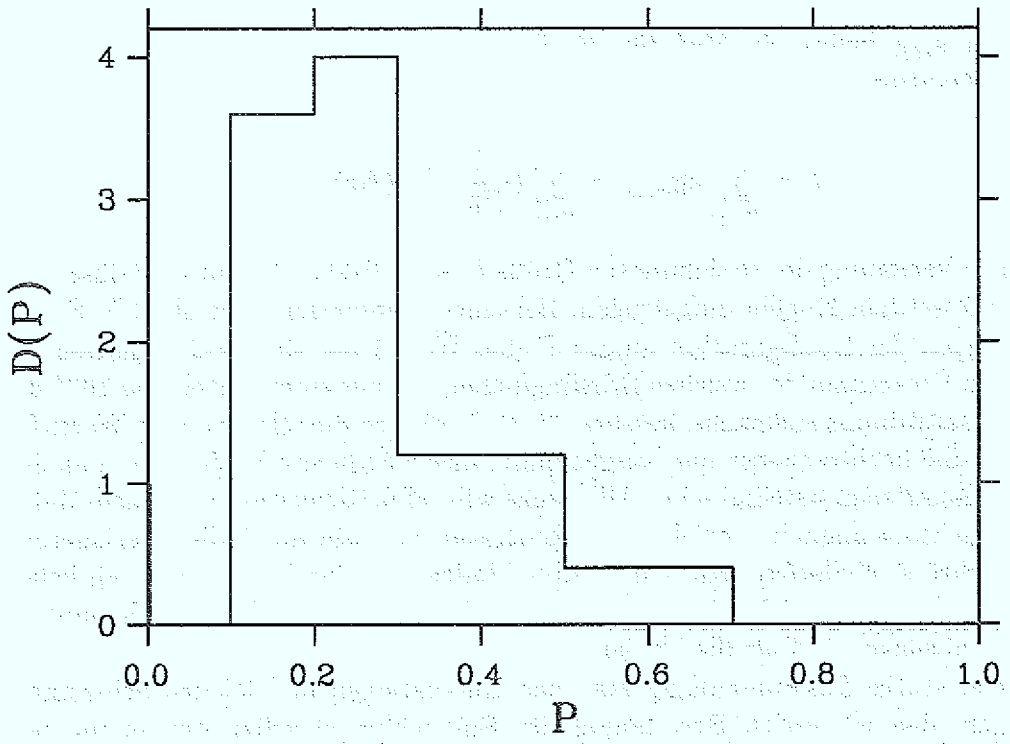


Fig.4.13 Verteilung der Projektion P zwischen den Relaxationen und den niederfrequent lokalisierten Moden für die Gläser mit 500 Atomen. Der Strich symbolisiert den Wert $1/N$, der für völlig unkorrelierte Relaxationen und Moden zu erwarten wäre.

Da die $3N$ Eigenschwingungen ein vollständiges, orthonormiertes Basissystem bilden, läßt sich jeder $3N$–dimensionale Vektor nach dieser Basis entwickeln:

$$c^2_{\mathbf{Re}_\nu} = \frac{1}{\mathbf{R}^2}\left(\sum_{n=1}^{N}(\Delta\mathbf{r})_n(\mathbf{e}_\nu)_n\right)^2. \tag{4.14}$$

Falls die Relaxation und die Eigenmoden nicht korreliert sind, nehmen die Entwicklungskoeffizienten $c^2_{\mathbf{Re}_\nu}$ den Wert $1/N$ an, wird dagegen die Relaxation durch eine Mode allein vollständig beschrieben, beträgt der Entwicklungskoeffizient für diese Mode 1 und für alle anderen 0.
Die Projektion P auf den Unterraum der niederfrequent lokalisierten Mo-

den e_{soft} liefert ein Maß für die Beteiligung dieser Schwingungen an der Relaxation

$$P = \sum_{\mathrm{e}_{soft}} c^2_{\mathbf{R}\mathrm{e}_{soft}} = \sum_{\mathrm{e}_{soft}} (\frac{1}{\sqrt{\mathbf{R}^2}} \sum_{n=1}^{N} (\Delta \mathrm{r})_n (\mathrm{e}_{soft})_n)^2. \tag{4.15}$$

Die Verteilung der so definierten Größe P ist in Bild (4.13) für die Gläser mit 500 weichen Kugeln aufgetragen. Bei einer Summation über alle $3N$ Eigenmoden der Konfiguration nimmt P den Wert 1 an. Da die Summation auf den Unterraum der weichen Schwingungen, der nur einen Anteil von 10^{-3} des Gesamtraums ausmacht, beschränkt ist, bedeuten die relativ hohen Werte für P, daß hochfrequente und ausgedehnte, niederfrequente Moden kaum an den Relaxationen beteiligt sind. Allerdings wird eine Relaxation auch nicht durch eine Mode allein beschrieben, die Relaxation entsteht durch die Überlagerung mehrerer niederfrequent lokalisierter Moden. Bei dieser Überlagerung heben sich die längerreichweitigen Anteile der Moden so weg, da die Relaxationen lokalisierter sind als die Moden.

Der starke Zusammenhang zwischen Relaxationen und lokalen Schwingungen, den wir durch Berechnung der Entwicklungskoeffizienten quantitativ erfaßt haben, soll in Bild (4.14) qualitativ veranschaulicht werden. In der oberen Abbildung wird eine lokale Schwingung einer Konfiguation mit 1024 Teilchen, die bei $T = 0.05T_g$ gealtert worden ist, dargestellt. Alle Atome mit einer Amplitude von mehr als 0.4 der maximalen Amplitude sind markiert. Die gefüllten Kreise bezeichnen die Gleichgewichtspositionen der Teilchen und die schattierten die Positionen nach einer beliebigen Auslenkung in der Eigenschwingung. Die offenen Kreise markieren die Positionen von Atomen, die in dieser Vibration nicht so stark beteiligt sind, aber für den Vergleich mit den Relaxationen, die in den anderen Bildern dargestellt sind, hilfreich sind. Diese Schwingung mit einem "participation ratio" $p_\nu = 0.13$ ist im wesentlichen auf weniger als 20 Atome beschränkt.

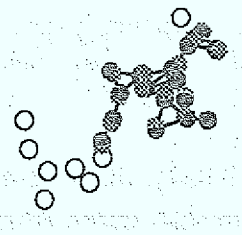
Das mittlere Bild zeigt eine reversible Relaxation bei $T = 0.05T_g$. Reversibel bedeutet, daß die Teilchen nur vorübergehend die Ausgangskonfiguration verlassen haben und nach einiger Zeit, die das System in einem anderen –hier als Endkonfiguration bezeichneten– Minimum verweilte, in ihre Ausgangsposition zurückgekehrt sind. Es werden wie bei der Vibration nur die Atome mit einer größeren Amplitude als 0.4 der maximalen Amplitude in der Relaxation sichtbar gemacht. Die gefüllten Kreise bilden die Anfangskonfiguration und

die schattierten die Endkonfiguration. Diese beiden Konfigurationen sind nur 0.43 Atomabstände voneinander entfernt, die Asymmetrie zwischen den Minima beträgt $\Delta = 2.1 \cdot 10^{-5}\epsilon$ und die Verweildauer im zweiten Minimum 7000 Molekular–Dynamik–Zeitschritte, das sind etwa 400 mittlere Schwingungen. An dieser Relaxation sind im wesentlichen die gleichen Atome beteiligt, die auch an der Schwingung teilnehmen. Das ist eine qualitative Bestätigung für die Vermutung des "soft potential models", daß die lokalisierten Relaxationen von einigen weichen Schwingungen angetrieben werden. Die Korrelation zwischen der dargestellten Mode aus der Anfangskonfiguration und der Relaxation beträgt $c^2_{\mathbf{Re}_{soft}} = 0.39$. Zu dieser Relaxation trägt noch eine weitere niederfrequente, lokalisierte Mode mit $c^2_{\mathbf{Re}_{soft}} = 0.34$ bei. Die lokalste Mode der Endkonfiguration besitzt eine Korrelation mit der Relaxation von $c^2_{\mathbf{Re}_{soft}} = 0.73$. Das Bild spiegelt qualitativ den Sachverhalt wider, den wir in der Abbildung (4.13) quantitativ in der Verteilungsfunktion $D(P)$ der Projektion P der Relaxationen $\mathbf{R}$ auf den Unterraum der niederfrequent lokalisierten Moden dargelegt haben.

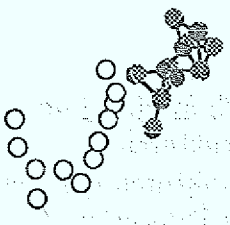
Die dargestellte Relaxation ist stärker lokalisiert als die weiche Schwingung, der "participation ratio" hat den Wert $p_R = 0.016$.

Im unteren Bild ist eine Relaxation des Glases bei einer Temperatur $T = 0.125T_g$ dargestellt. Die ausgefüllten Kugeln bezeichnen wieder die Ausgangsposition der Teilchen und die schattierten Kugeln die Endpositionen. Wie vorher werden nur die Atome abgebildet, deren Amplitude in dieser Relaxation mehr als 0.4 der maximalen Auslenkung beträgt. Bei dieser höheren Temperatur werden zusätzlich zu den schon vorher aktivierten Teilchen weitere zur thermischen Relaxation angeregt. Obwohl die Relaxation nun ausgedehnter ist, besteht dennoch ein deutlicher Zusammenhang zwischen dieser Relaxation und der oben gezeigten Schwingung. An das schon vorhandene Zentrum in der Schwingung und der ersten Relaxation hat ein zweites weiches Gebiet angekoppelt, dessen Teilchen aber nicht unabhängig vom ersten Zentrum relaxieren, sondern mit diesem eine kooperative Bewegung ausführen. Dieses Bild veranschaulicht die Wechselwirkungseffekte, die bei höheren Temperaturen immer wichtiger werden. Die Endkonfiguration liegt energetisch um 0.004ϵ höher als die Ausgangsposition, der Abstand zwischen den Konfigurationen liegt bei 0.32 atomaren Abständen, im Vergleich mit der früheren Relaxation haben sich die einzelnen Teilchen weniger weit aus ihren Ausgangspositionen wegbewegt. Daran zeigt sich wie kompliziert die

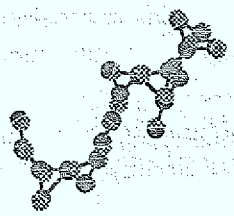
Energioberfläche eines $3N$–dimensionalen Phasenraumes ist.
Die letzte Konfiguration veranschaulicht eine typische Struktur, die die an einer Relaxation beteiligten Atome bilden. Diese Struktur weist in ihrer Ausdehnung einen eher linearen Charakter auf.



SCHWAL



SCHWAL



SCHWAL

Fig.4.14 Zusammenhang zwischen Relaxation und weicher Schwingung,
(oben) Atome mit den größten Amplituden (> 0.4 der maximalen Amplitude) in einer lokalen Mode, ausgefüllte Kreise markieren die Gleichgewichtspositionen der Teilchen, schattierte Kugeln bezeichnen die Positionen der Atome nach einer beliebigen Auslenkung in dieser Schwingung, offene Kreise deuten Teilchen an, die in dieser Mode eine niedrige Amplitude besitzen, aber in den Relaxationen wichtig werden.
(Mitte) Relaxation bei $T = 0.05T_g$, die ausgefüllten Kugeln stellen die Ausgangskonfiguration der Atome dar, deren Amplitude in der Relaxation mindestens 0.4 der Maximalamplitude beträgt. Die schattierten Kugeln bilden die Endkonfiguration dieser Teilchen. Die offenen Kreise dienen nur der Anschauung.
(unten) Relaxation bei $T = 0.125T_g$ die unterschiedlichen Symbole gelten wie vorher.

Die Atome, die hauptsächlich an den gezeigten Moden oder den Relaxationen beteiligt sind, bilden Strukturen, die eine lineare Form besitzen. Aussagen über die Gestalt der Strukturen erhalten wir durch die Dimension der Strukturen. Ein Maß für die Dimension der Mode wie der Relaxation wird durch den Trägheitstensor Θ_{ij} gegeben.

$$\Theta_{ij} = \frac{\sum_n \tilde{m}_n (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_S)_i \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_S)_j}{\sum_n \tilde{m}_n} \quad , \tag{4.16}$$

Der Gewichtsfaktor $\tilde{m}_n$ wird durch das Quadrat des Eigenvektors $\mathbf{e}_n$ oder der Verschiebung $\Delta\mathbf{r}_n$ des Teilchens n gegeben (analog zur effektiven Masse) oder durch die 4. Potenz (analog zum "participation ratio") bestimmt. r_S ist der Schwerpunkt des Systems.
Die Diagonalisierung des Trägheitstensors Θ_{ij} liefert die Hauptachsen a_i des Systems. Die Dimension d der Struktur wird gegeben durch

$$d = \frac{1}{a_{max}} \sum_{i=1}^{3} a_i \quad , \tag{4.17}$$

wobei a_{max} der maximale Eigenwert des Trägheitstensors ist. Da bei einem linearen Gebilde eine Hauptachse groß gegen die beiden anderen ist, erhält man für die Dimension d den Wert 1. Bei einer planaren Struktur ist ein Eigenwert sehr viel kleiner als die anderen, die Dimension beträgt also 2. Im

Fall einer Kugelform sind die drei Eigenwerte gleich, und die Dimension ist 3.
Die Analyse der Form der Strukturen zeigt, daß die Relaxationen mit kleinen Sprungweiten eher eine lineare Gestalt besitzen. In Bild (4.15) zeigen wir die Dimension d aus dem Trägheitstensor (Gl.4.17) mit einem Gewichtsfaktor, der durch die 4. Potenz der Verschiebung gegeben ist, gegen den Abstand der Minima.

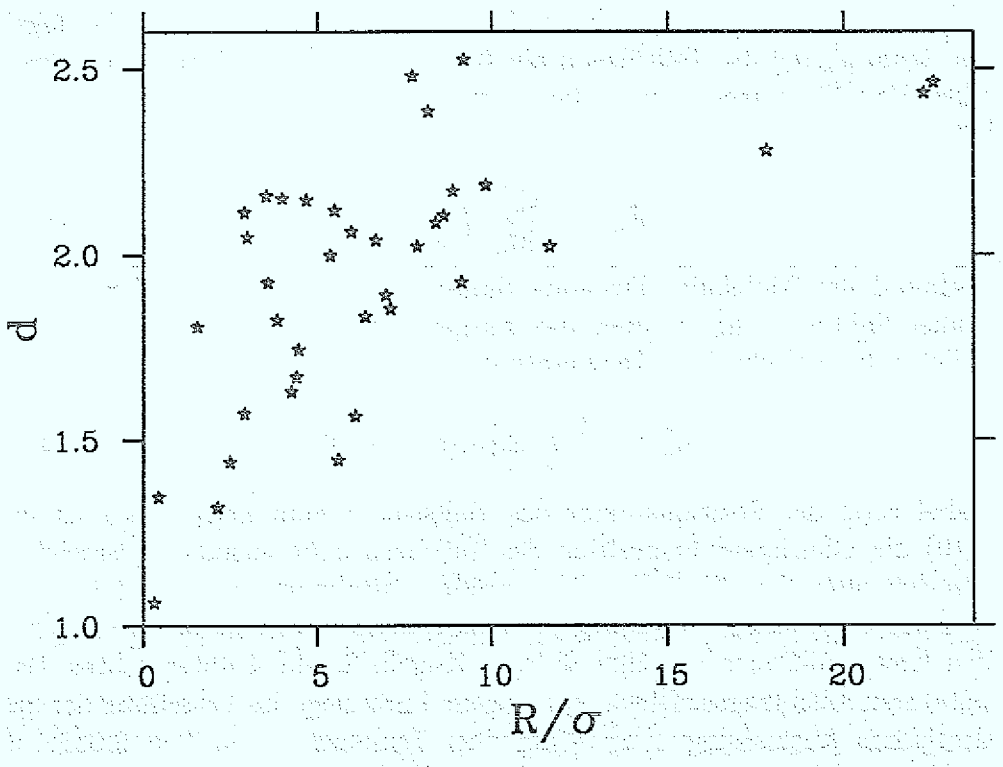


Fig.4.15 Dimension d der Relaxationen der Gläser mit 1024 Atomen gegen die Sprungweite R in Einheiten von σ.

Bei weiten Sprüngen sind die an der Relaxation beteiligten Strukturen eher zweidimensional.
Eine experimentell interessante Größe ist der Debye–Waller–Faktor, der ein Maß für die Schwingungsamplituden der Teilchen bei einer gegebenen Tem-

peratur T ist.
Wenn wir die Teilchen als harmonische Oszillatoren betrachten, so wächst das Quadrat ihrer Schwingungsamplituden u_n^2 linear mit der angelegten Temperatur an, da die kinetische Energie der Atome bei einer Auslenkung in Richtung α durch $E_{kin} = \frac{1}{2}k_BT = \frac{1}{2}M_n\omega^2 u_{n\alpha}^2$ bestimmt wird, wobei M_n die Masse des Teilchens n und ω die Schwingungsfrequenz ist. Da das Teilchen im Festkörper aber nicht mit einer festen Frequenz oszilliert, ist über das Spektrum der Frequenzen zu integrieren. Das Spektrum der Schwingungsfrequenzen eines einzelnen Teilchens wird hauptsächlich durch die Wechselwirkung mit allen seinen Nachbarn bestimmt, das bedeutet, daß das lokale Spektrum $g_{n\alpha}^l(\omega)$ des Teilchens n die Temperaturabhängigkeit der quadratischen Verschiebungen $< u_n^2 >$ bestimmt. Für hohe Temperaturen hat man [37]

$$< u_{n\alpha}^2 >= \frac{k_BT}{M_n} \int \frac{1}{\omega^2} g_{n\alpha}^l(\omega) d\omega \tag{4.18}$$

Während der Molekular–Dynamik–Simulation berechnen wir den Debye–Waller–Faktor $< u_n^2 >$ über das zeitgemittelte Auslenkungsquadrat der Teilchen für verschiedene Temperaturen mit

$$< u_n^2 >= \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt (\mathbf{r}_n(t) - \mathbf{r}_n(0))^2 \quad , \tag{4.19}$$

wobei $\mathbf{r}_n(t)$ der Positionsvektor des Teilchens n zum Zeitpunkt t ist und $\mathbf{r}_n(0)$ die Gleichgewichtsposition des Teilchens n bezeichnet. τ bezeichnet den Zeitraum, den das System im jeweiligen Minimum verbracht hat.
In Bild (4.16) ist die Verteilung der quadratischen Auslenkungen $< u_n^2 >$ in den Konfigurationen mit 1024 weichen Kugeln für die 4 untersuchten Temperaturen aufgetragen. Die durchgezogene Linie zeigt die Verteilung der quadratischen Auslenkung $< u_n^2 >$ bei einer Temperatur von $T = 0.05T_g$, die punktierte Linie entsprechend für $T = 0.075T_g$, mit $(- \cdot -)$ markieren wir die Verteilung bei einer Temperatur $T = 0.10T_g$ und $(- -)$ gilt entsprechend für $T = 0.125T_g$.
Nach einer Skalierung der quadratischen Verschiebungen mit der Temperatur finden wir, daß sich die peak–Positionen linear mit wachsender Temperatur verschieben, was wegen der zunehmenden Vibrationen der Teilchen, die bei höherer Temperaturen mit größerer Amplitude um die Gleichgewichtspositionen schwingen, nach der harmonischen Näherung zu erwarten ist. Für die mit

der Temperatur skalierten Verteilungen erhalten wir eine leichte Verbreiterung der peaks mit zunehmender Temperatur, was auf Anharmonizitäten in den Minima hindeutet, die mit höher werdender Temparatur immer wichtiger werden, da sie für die Relaxationen eine entscheidende Rolle spielen.

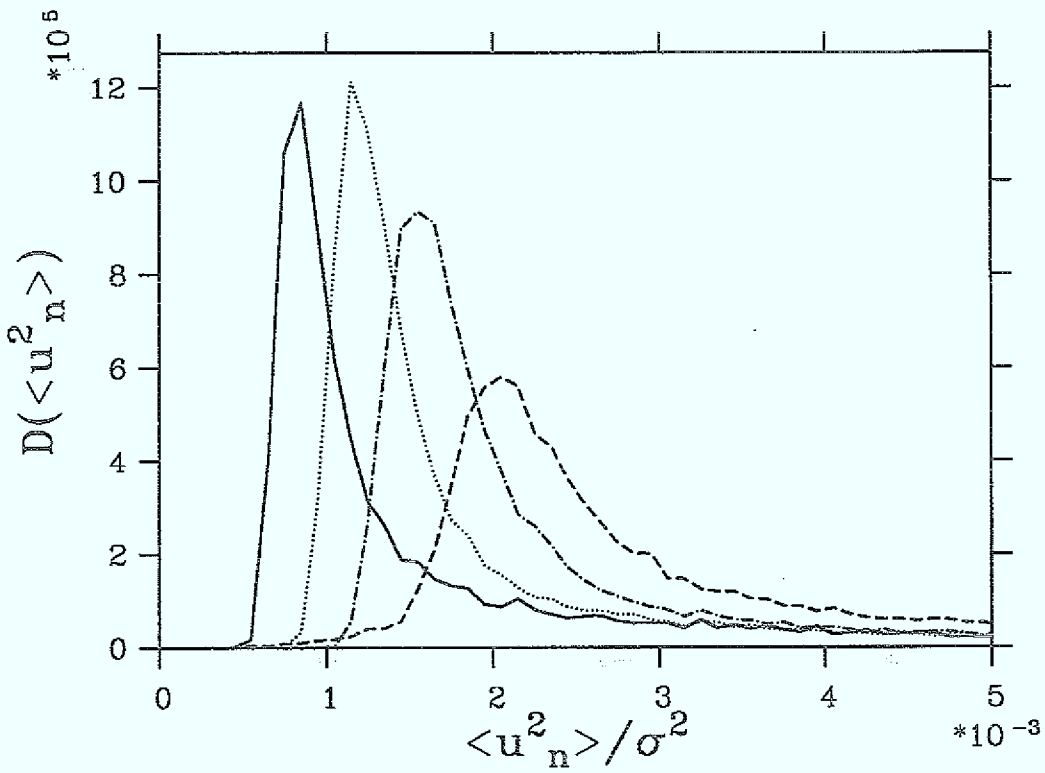


Fig.4.16 Die Verteilung des konfigurationsgemittelten Debye–Waller–Faktors $< u^2 >$ der Strukturen mit 1024 Atomen, für die untersuchten Temperaturen mit: — für $T = 0.05T_g$, $\cdots$ für $T = 0.075T_g$, $- \cdot -$ für $T = 0.10T_g$ und $- - -$ für $T_g = 0.125T_g$.

Im Verlauf der Simulation hat sich gezeigt, daß die monoatomaren, metallischen Gläser dahin tendieren, in energetisch stabilere Minima zu relaxieren, d.h. die Asymmetrie $\Delta = E_i - E_{i+1}$, die die Energiedifferenz der Minima i und $i+1$ angibt, ist in der Regel positiv.

Im Fall der reversiblen Sprünge und einiger nicht zu weiter Sprünge nimmt Δ negative Werte an.
In Bild (4.17) ist für die Konfigurationen mit $N = 500$ und 1024 Atomen die Asymmetrie Δ gegen den Gleichgewichtsabstand R^2/σ^2 der Minima aufgetragen. Die Linie soll als Orientierung dienen.

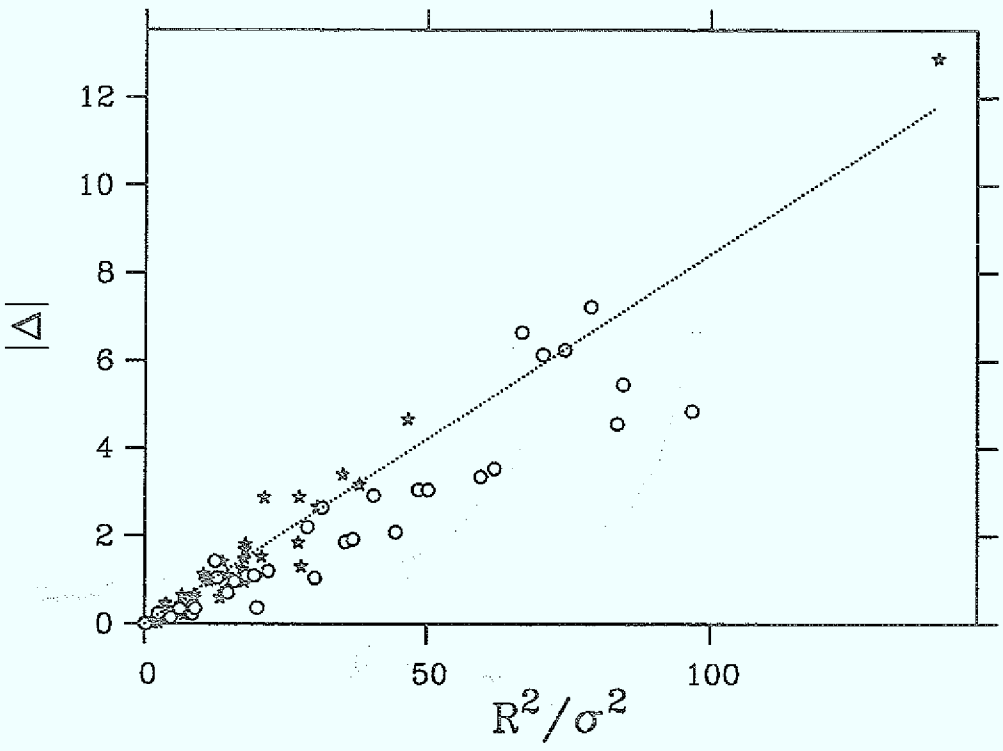


Fig.4.17 Betrag der Asymmetrie Δ gegen den Abstand R^2/σ^2 der Minima für $N = 500$ Teilchen ($\circ$) und für 1024 Teilchen ($\star$). Die Gerade hilft der Orientierung.

Die Asymmetrie nimmt in etwa quadratisch mit dem Abstand der Minima zu. Dabei sind die meisten Relaxationen mit Energiedifferenzen pro Atom verknüpft, die deutlich unter der Glastemperatur $T_g \approx 0.08$, aber im Bereich der höchsten angelegten Temperatur von $T_{max} = 0.01$ liegen. Die nicht reversiblen Relaxationen skalieren etwa mit der Systemgröße N, d.h., daß diese

Sprünge auf eine Anzahl von Atomen lokalisiert sind, die nicht von der Systemgröße abhängt. Allerdings sind diese weiten Sprünge aus mehreren kurz aufeinanderfolgenden Relaxationen zusammengesetzt, die wir nicht aufgelöst haben.

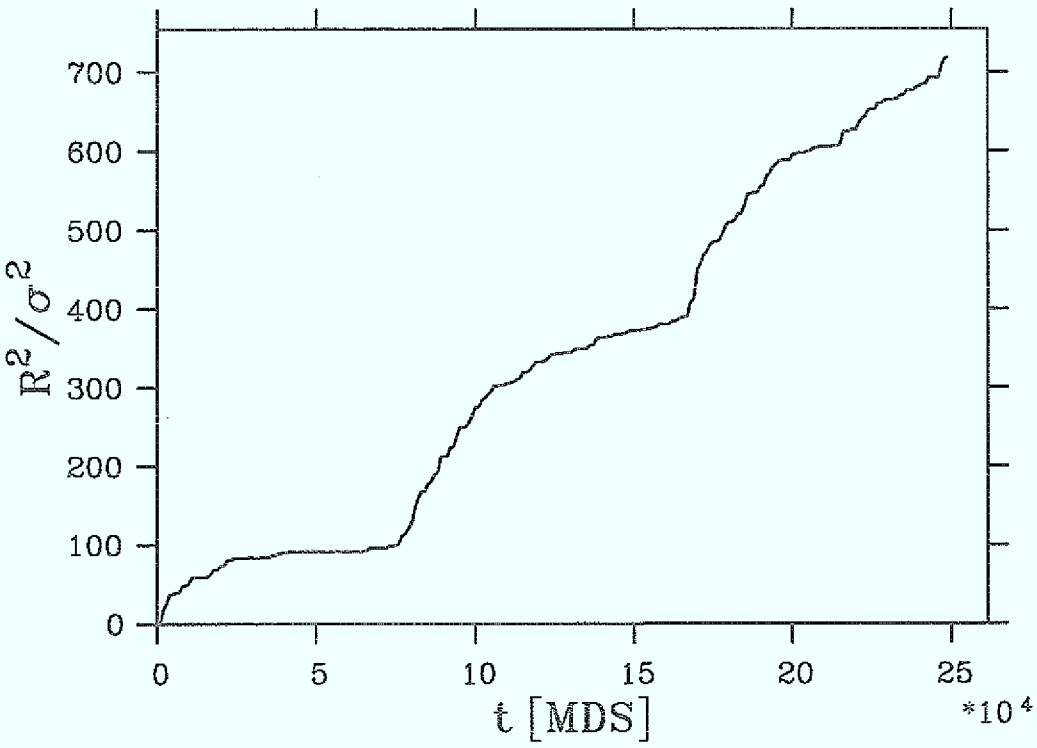


Fig.4.18 Quadrat des Verschiebevektors $|\mathbf{R}(t)|$ gegen die Zeit t in Molekular–Dynamik–Schritten für die Konfigurationen mit 5488 Teilchen.

Dieser Sachverhalt wird klar, wenn wir die Verschiebung $R(t)$ gegen die Zeit auftragen. Die größten Relaxationen erfolgen während des Aufheizens auf die Temperaturen $T = 0.05, 0.1$ und $0.15T_g$ zu den Zeiten $t = 0$ MDS, $t \approx 80000$ MDS und $t \approx 170000$ MDS. In Bild (4.18) ist der über 15 Gläser mit 5488 Atomen gemittelte Alterungsprozeß repräsentiert durch die quadratischen Verschiebungen gegen die Zeit in MD–Schritten dargestellt. Kurz nach dem Aufheizen der Konfigurationen geschehen weite Sprungprozesse, die nach-

folgenden Relaxationen führen in den ersten Temperaturen ($T < 0.1T_g$) zu keinen starken Veränderungen der Konfigurationen.

4.2 Selen

Selen bevorzugt kovalente Bindungen mit einer Koordinationszahl von etwa 2, d.h. ein Selenatom hat in der Regel 2 nächste Nachbarn, weist also im Vergleich zu den im letzten Abschnitt besprochenen Gläsern eine niedrige Koordinationszahl auf. Die Bindungswinkel zwischen den nächsten Nachbarn liegen typischerweise bei 100°. Die stabile, kristalline Phase des Selen besteht aus unendlich langen, parallelen Ketten mit trigonaler Symmetrie.
Da die an Se-Gläsern durchgeführten Messungen auf eine hohe Dichte von niederfrequent, lokalisierten Moden schließen lassen [36], die für das Verständnis der Eigenschaften von Gläsern und ihrer Dynamik wichtig sind, ist eine Simulation des Selens von großem Interesse.
Wir untersuchen amorphes Selen, dessen Schwingungsmoden zum Teil lokalisiert sind, d.h. nur wenige Teilchen nehmen an der Vibration teil, im Gegensatz zu den ausgedehnten Moden (Phononen) des trigonalen Kristalls und der Schallwellen.

4.2.1 Selen–Potential

Damit die physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Systems mit der klassischen Molekular–Dynamik richtig beschrieben werden, müssen wir ein geeignetes Wechselwirkungspotential V zwischen den einzelnen Teilchen simulieren. Ein solches Potential soll für Selen bestimmt werden. Dazu soll es an bekannte Se–Strukturen angepaßt werden, um die physikalischen Gegebenheiten gut zu reproduzieren.
Selen gehört wegen seiner vielfältigen Erscheinungsformen zu den meist untersuchten chemischen Elementen. Die stabile kristalline Modifikation hat trigonale Symmetrie und besteht aus langen, parallelen Ketten mit drei Atomen pro Einheitszelle. Daneben existieren monokline Phasen, die aus Se_8–Ringen unterschiedlicher Anordnung bestehen. In weiteren rhomboedrischen kristallinen Phasen treten besonders die Strukturen Se_6 auf, die auch in der Flüssigkeit als wichtige Bestandteile zu finden sind, aber die Häufigkeit und die Struktur der Moleküle sind experimentell nicht zuverlässig untersucht. Massenspektroskopische Messungen in der Gasphase haben ergeben, daß Selen kleine Cluster Se_n bildet, mit $n = 2...9$ [41]. Experimentell zuverlässige Daten, die die Grundzustandsenergie und die Struktur der Cluster angeben, sind auf die kristallinen Phasen von Se_6 [42] und Se_8 [43] beschränkt. Um nun

Aussagen über Strukturen und Energien der Moleküle in der Gasphase, der Flüssigkeit und im Festkörper zu erhalten, sind Computersimulationen sinnvoll und notwendig. In den letzten Jahren ist mit der Molekular–Dynamik–Dichte–Funktional–Methode (MD–DF–Methode) ein Werkzeug entwickelt worden, das bei Systemen mit relativ kleinen Teilchenzahlen, gut zur Bestimmung der Strukturen und Energien der betrachteten Konfigurationen geeignet ist [44]. Mit MD–DF–Rechnungen sind die Grundzustandsstrukturen und –energien der Cluster Se_3 bis Se_8 bestimmt worden [45]. Da die berechneten Eigenschaften von Se_6 und Se_8 sehr gut mit den experimentell bekannten übereinstimmen, ist anzunehmen, daß die vorausgesagten Strukturen der anderen Cluster (Se_{3-5} und Se_7) eine gute Beschreibung der tatsächlichen Verhältnisse liefern.
Neben der strukturellen Vielfalt ist Selen vor allem wegen der dynamischen Eigenschaften in den letzten Jahren intensiv untersucht worden. Da Selen sehr leicht Gläser bildet und sich dabei als stabil gegen Kristallisierung erweist, ist es besonders gut für die Untersuchung der Tieftemperatureigenschaften amorpher Materialien geeignet. Nach [21] besitzt Selenglas eine hohe Dichte an lokalen Moden und Tunnelsystemen, die bei tiefen Temperaturen die Dynamik im Glas bestimmen. Um einen mikroskopischen Einblick in die Glasdynamik zu erhalten, sind Computersimulationen notwendig, die zum einen experimentell bekannte Eigenschaften reproduzieren und auf der anderen Seite die Aussagen theoretischer Modelle überprüfen sollen. Damit ausgedehnte Effekte von lokalen unterschieden werden können, müssen die untersuchten Systeme mehr als 500 Atome besitzen. Die MD–DF–Rechnungen sind aber auf relativ kleine Systeme beschränkt, mit weniger als 150 Atomen. Dagegen können mit der klassischen MD Konfigurationen mit einigen 1000 Atomen simuliert werden. Die Wechselwirkung zwischen den Atomen wird dabei nicht wie in den MD–DF–Rechnungen ab–initio berechnet, sondern durch ein Potential vorgegeben. Um die Eigenschaften des Selens richtig zu beschreiben, sind die Parameter eines Wechselwirkungspotentials V an einige experimentell und theoretisch bekannte Strukturen angepaßt worden. Die Moleküle, die zur Bestimmung der Potentialparameter benutzt werden, sind das Dimer Se_2, die Ringstruktur und die C_{2v}–Struktur des Se_3, die C_{2v}–Struktur des Se_4–Moleküls, die C_S–Form des Se_5 und die kronenförmige Struktur des Se_8. Die strukturellen Eigenschaften werden mit Rechnungen der MD–DF–Theorie gut beschrieben. Da mit der MD–DF–Methode zwar die Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Molekülen gut wieder-

gegeben werden, doch die Bindungsenergien deutlich überschätzt werden, benutzen wir zur Festlegung der Energie die tatsächlich in der Gasphase gemessenen Werte.

Bestimmung des Potentials

Mit Hilfe der von D. Hohl und R.O. Jones [46] zur Verfügung gestellten Grundzustandsstrukturen für Se_3 in C_{2v} und D_{3h}–Symmetrie, Se_4, Se_5 und Se_8 und den aus Gasphasenmessungen bekannten Bindungsenergien [49, 52] soll ein Potential gefittet werden, das die wesentlichen Eigenschaften der Cluster wiedergibt. Der Ansatz, der für dieses Wechselwirkungspotential gewählt wird, gleicht dem, den Stillinger und Weber für die Beschreibung von Schwefel [47] vorgeschlagen haben.

$$V = \sum_{i<j=1}^{N} v_2(r_{ij}) + \sum_{i<j<k=1}^{N} v_3(r_i, r_j, r_k) \tag{4.20}$$

Dabei wird der Zwei–Teilchenterm $v_2(r)$ gegeben durch

$$v_2(r) = a_1(\frac{1}{r^2} - a_2)(\frac{1}{r^2} - a_3)(\frac{1}{r^2} - a_4) \times \exp(\frac{a_5}{r - r_c}) \quad , für \quad r < r_c \tag{4.21}$$

$$v_2(r) = 0 \quad , \quad für \quad r \geq r_c \tag{4.22}$$

Mit r wird der Abstand zwischen zwei Teilchen bezeichnet. In den Molekular–Dynamik–Simulationen von Stillinger und Weber haben die Autoren den Parametersatz so gewählt, daß das Zwei–Teilchen– Potential drei Extremwerte besitzt, dabei wird die Lage des ersten Minimums durch die Bindungslänge des Dimer festgelegt und die Tiefe durch dessen Bindungsenergie. Die anderen Extrema sind notwendig, um langreichweitige Wechselwirkungen zwischen Atomen benachbarter S_8–Ringe zu beschreiben.
Der Drei–Teilchenterm des Potentials wird aus Symmetriegründen zyklisch angesetzt

$$v_3(r_i, r_j, r_k) = h(r_{ij}, r_{kj}, \Theta_{ijk}) + zykl. \quad , \tag{4.23}$$

wobei $h(r, s, \theta)$ gegeben ist durch

$$h(r,s,\theta) = (b_1(\cos\theta - \cos\beta_2)^2 + b_3) \times \exp\left(\frac{b_4}{r - r_{c_3}} + \frac{b_4}{s - r_{c_3}}\right) \quad , für \quad r, s < r_{c_3}$$

$$h(r, s, \theta) = 0 \quad , \quad für \quad r, s \geq r_{c_3} \quad . \tag{4.24}$$

Dabei sind r und s die Abstände der Teilchen und θ steht für den Bindungswinkel. Das Drei–Teilchenpotential ist immer positiv. Der Beitrag des 3–Teilchen–Anteils führt also immer zur Abstoßung zwischen den Teilchen. Der Winkel, bei dem das Potential minimal wird, sollte dem typischen Bindungswinkel entsprechen und bei etwa 100° liegen.
Die Parameter a_1 bis r_{c_3} müssen nun so bestimmt werden, daß das Potential V die von Hohl und Jones gefundenen Strukturen und Energien der Cluster reproduziert und gleichzeitig die kristallinen Eigenschaften wiedergibt.
Da in den MD–DF–Rechnungen für entartete Strukturen eine Energiedifferenz von 0.05eV/Atom nicht aufgelöst werden kann, ist diese Größe als die Toleranz für die Genauigkeit in den Energien und den Energiedifferenzen anzusetzen. Die Bindungslängen (BL) stimmen mit den "all–electron"–Rechnungen [48] innerhalb von 0.05Å überein, und die Bindungswinkel sind bis auf 1° genau [45].
Mit den Strukturen Se_3 in den Symmetrien C_{2v} und D_{3h}, Se_4, Se_5 und Se_8 wird ein "least–square–fit" durchgeführt. Diese Geometrien werden als feste Parameter in die HSL–Routine VA05AD (Harwell Subroutine Library) eingegeben. Mit diesem Programm wird der Parametersatz $\{a_1, \ldots, r_{c_3}\}$ so variiert, daß die Strukturen die entsprechenden experimentell bestimmten Energien erhalten und die Kräfte zwischen den Teilchen verschwinden (notwendige Bedingung für ein Minimum). Wegen der Toleranzen werden dabei die Strukturen der Moleküle nicht exakt reproduziert.

Mit dem so erhaltenen Parametersatz können wir die kristalline Phase des Selens noch nicht richtig beschreiben und die bekannten Sublimationsenergien nicht wiedergeben. Die Informationen über die theoretisch bestimmten Grundzustandsenergien und –strukturen der Moleküle genügen nicht, um die Wechselwirkungen zwischen den schraubenförmigen Ketten im trigonalen Kristall und zwischen den Molekülringen in der α–monoklinen Phase richtig darzustellen. Das Potential muß modifiziert werden, damit auch die Kristallformen gut beschrieben werden.
Wegen der langsam abfallenden Exponenten sind die Wechselwirkungen zwischen den übernächsten Nachbarn oder den Atomen verschiedener Ketten so stark eingegangen, daß die berechneten Strukturen und Energien der Kristalle nicht mit den experimentell bekannten Resultaten übereinstimmten. Der Abschneideradius des 3–Teilchenpotentials r_{c_3} mußte verkürzt werden, um die Kristallstrukturen (trigonal, α– und β–monoklin) zu stabilisieren. Da diese Maßnahme allein nicht genügte, um die Kristallstrukturen hinreichend zu stabilisieren, werden die Radialanteile des 2– und 3–Teilchen–Potentials für Abstände $d \geq r_p$ durch ein Polynom beschrieben, das schneller verschwindet als der exponentielle Anteil. Die beiden Funktionen schließen im Punkt r_p bis zur zweiten Ableitung stetig an.
Diese Eigenschaft ist notwendig, damit die dynamische Matrix $\mathbf{D}$, aus der die Eigenfrequenzen und Eigenschwingungen berechnet werden, keine Unstetigkeiten aufweist.

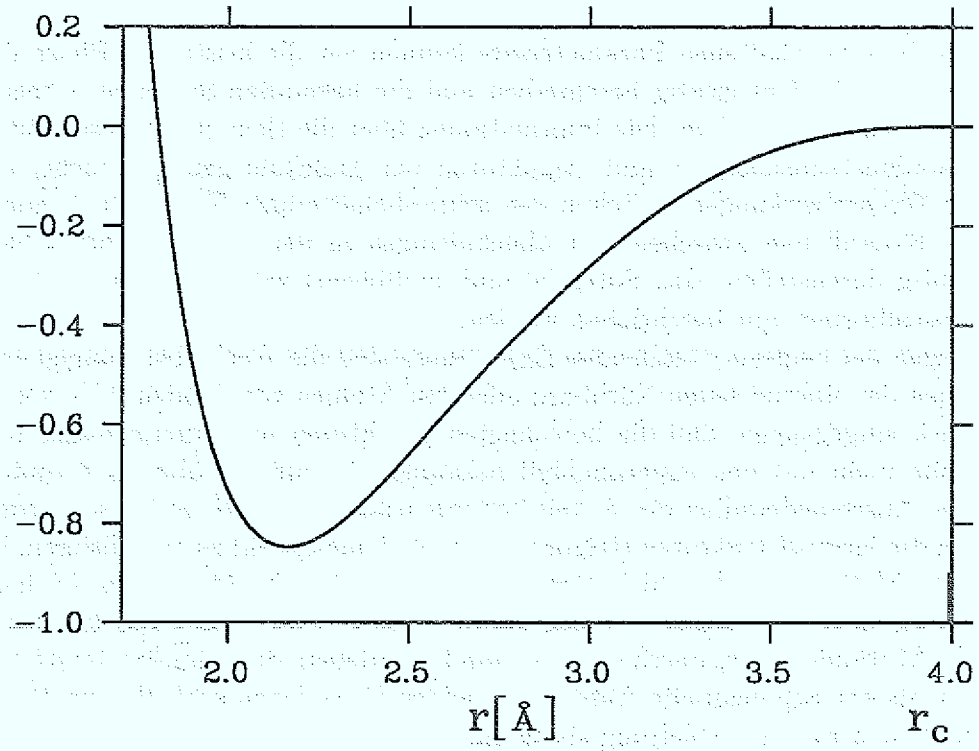


Fig.4.18 Verlauf des Zwei–Teilchen–Potentials $v_2(r_{ij})$

Die Winkelabhängigkeit des 3–Teilchen–Potentials, die in der Wechselwirkung der Atome verschiedener Ketten eine entscheidende Rolle spielt, ist abgeändert worden, um die Winkelverteilung an die experimentell bekannte anzupassen.

$$h(r,s,\theta) = (b_1(\cos\theta - \cos\beta_2)^2 + b_3 - 0.5 \cdot b_1(cos\theta)^4) \times v_3(r) \cdot v_3(s) \quad , \quad (4.25)$$

$$für \quad r,s < r_{c_3}$$

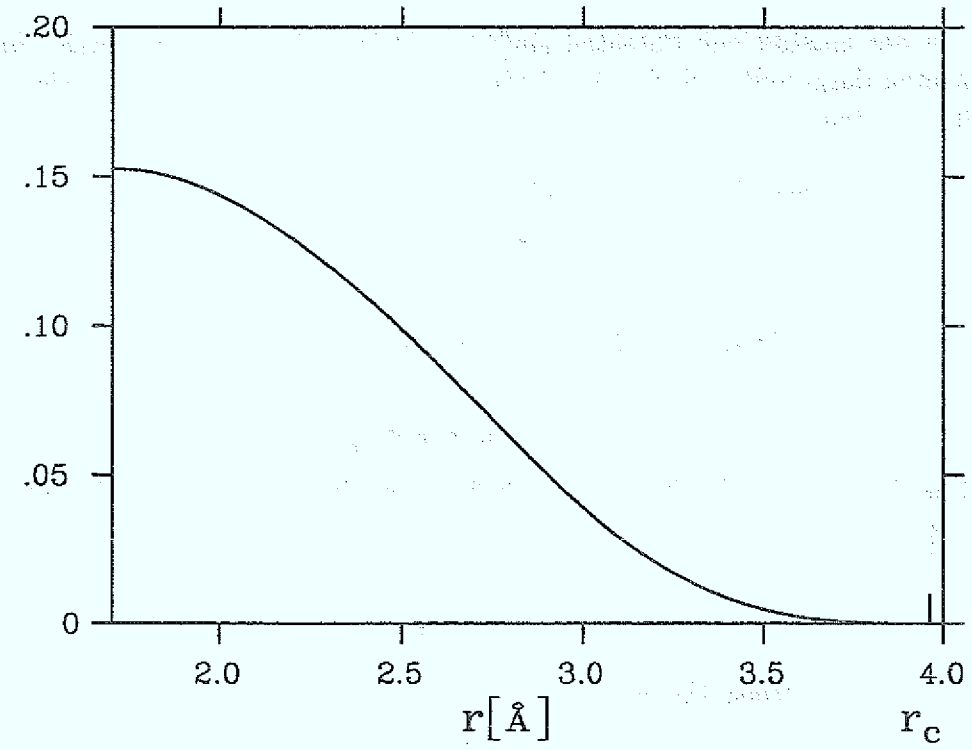


Fig.4.19 Verlauf des Radialteils des Drei–Teilchen–Potentials $v_3(r)$

Als Ergebnis erhalten wir für das Zwei–Teilchenpotential den Parametersatz:

$$a_1 = 15.57185 \quad a_2 = 0.14461 \quad a_3 = 0.00858$$

$$a_4 = 0.85951 \quad a_5 = 0.5850 \quad r_c = 3.09820$$

und für das Drei–Teilchenpotential:

$$b_1 = 34.48657 \quad \beta_2 = 1.66450 \quad b_3 = 11.95723$$

$$b_4 = 3.510 \quad r_{c_3} = 2.885$$

Um das entstandene Potential einfacher darzustellen, wird es durch Exponenten dargestellt und für Abstände $r \geq r_p$ mit einer Polynomfunktion abgeschnitten:

$$v_{2,3}(r) = c_1 \exp(p_1 \cdot r) + c_2 \exp(p_2 \cdot r) + c_3 \exp(p_3 \cdot r) \qquad (4.26)$$
$$für \quad r \leq r_p$$

$$v_{2,3}(r) = s_1(r - r_c)^5 + s_2(r - r_c)^4 + s_3(r - r_c)^3 \qquad (4.27)$$

$$für \quad r_p \leq r \leq r_c$$

Sowohl im Zwei–Teilchen– als auch im Drei–Teilchen–Potential werden der exponentielle und der Polynom–Anteil im gleichen Punkt r_p aneinandergefügt:

$$r_p = 1.60$$

für das 2–Teilchen–Potential

$$c_1 = 928.12 \quad c_2 = 0.26802 \quad c_3 = -16.599$$

$$p_1 = -7.9284 \quad p_2 = -0.000077781 \quad p_3 = -1.8634$$

$$s_1 = 1.86425 \quad s_2 = 4.58628 \quad s_3 = 3.62029$$

$$r_c = 2.37$$

für das 3–Teilchen–Potential

$$c_1 = 8.8297 \quad c_2 = -2.5932 \quad c_3 = -6.9384$$

$$p_1 = -0.47601 \quad p_2 = -1.5637 \quad p_3 = -0.37049$$

$$s_1 = 0.22556 \quad s_2 = 0.12527 \quad s_3 = -0.21019$$

$$r_c = 2.35$$

In diesen Einheiten entspricht 1Å $= 1.7426^{-1} a.u.$, 1eV $= 3.2152^{-1} a.u.$ und 1 THz $= 10.3494^{-1} a.u.$. Die Radialanteile der Paarwechselwirkung und des Drei–Teilchen–Potentials sind in den Abbildungen (4.18 und 4.19) dargestellt.

Ergebnisse

Die Strukturen und Energien, die mit diesem Parametersatz für die Molekülstrukturen und die trigonale und α–monokline Phase des Selens erhalten werden, werden mit den Ergebnissen von Hohl und Jones und den experimentell zugänglichen Daten verglichen.
Wichtig für die Qualität des parametrisierten Se–Potentials sind hierbei besonders die Eigenschaften, die zwar mit diesem Potential berechnet wurden, dabei aber nicht zur Bestimmung der Potentialparameter dienten. Die Aussagen über die Strukturen und Energien der Moleküle Se_6 und Se_7 jeweils in ihrer "Boot"– und "Stuhlstruktur", die nicht zur Parameterbestimmung benutzt wurden, sind ein Maßstab für die Gültigkeit des Potentials. Da die Frequenzspektren der Moleküle nicht zur Anpassung des Potentials an die Eigenschaften des Selens verwandt wurden, sind die Rechnungen der Molekülspektren, die aus dem Modell folgen, ein weiterer Test für die Qualität des Potentials.

Se_2

Die von uns berechnete Bindungslänge des Dimer beträgt $d = 2.23$Å und die Bindungsenergie $E = 1.44$ eV/Atom. Die von Hohl und Jones berechnete Bindungslänge und die experimentell in der Gasphase ermittelten Werte ($d = 2.17$Å und $E = 1.54$ eV/Atom [49]) werden durch dieses Potential gut wiedergegeben. Die im empirischen Potential berechnete Schwingungsfrequenz $\nu = 9.664$ THz liegt aber etwas unter dem Wert der experimentell bestimmten: Bondybey und English [50] erhalten für die Grundzustandsschwingung $X(0_g^+)$ in der Gasphase eine Frequenz $\nu_e = 11.551$ THz.

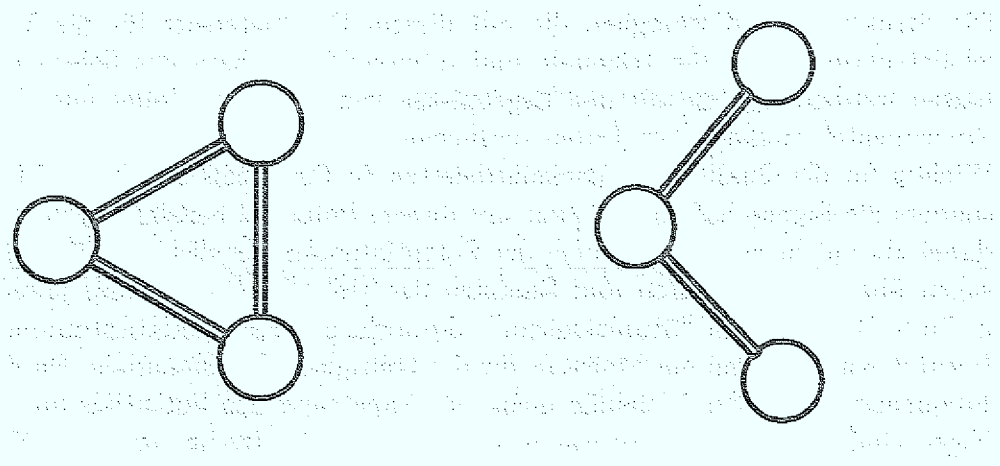


Fig.4.20 Grundzustandsstrukturen des Se_3 mit D_{3h}– Triangelstruktur (links) und C_{2v}–Symmetrie (rechts)

Se_3

Nach den MD–DF–Rechnungen von Hohl und Jones [45] existieren zwei fast entartete Se_3–Geometrien mit C_{2v} bzw. D_{3h}–Symmetrie. Die offene Struktur (C_{2v}) besitzt die Bindungslänge (BL) $d = 2.20$Å und einen Bindungswinkel $\alpha = 118°$. Die Ringstruktur (Triangel) wird mit der etwas größeren BL $d = 2.36$Å und einem Winkel $\alpha = 60°$ als zusätzliches Minimum gefunden. Die Bindungsenergie der Strukturen beträgt nach den MD–DF–Rechnungen 2.77 eV/Atom. Im Gegensatz dazu liefern "all–electron"–Rechnungen [48] eine um etwa 0.1eV/Atom niedrigere Energie für die offene Struktur. Nach Experimenten in der Gasphase beträgt die Bindungsenergie 1.82 eV/Atom [52].

Im Resonanzramanspektrum messen Schnöckel et al. [51] eine symmetrische Streckschwingung von $\nu_1 = 9.358 \pm 0.006$ THz für das Isotop $^{80}Se_3$ in ei-

ner Ar–Matrix, auf Grund dieses Bandenspektrums schließen die Autoren allerdings im Gegensatz zu den theoretischen Vorhersagen die Existenz eines Se_3–Moleküls in Form eines gleichseitigen Dreiecks aus.

Mit unserem Potential werden zwei fast entartete Strukturen gefunden. Die Ringstruktur (D_{3h}–Symmetrie) hat eine BL $d = 2.36$Å und einen Bindungswinkel $\alpha = 60°$. Die BL stimmt mit der aus den Rechnungen von Hohl und Jones überein. Die Dissoziationsenergie dieser Struktur beträgt 1.67 eV/Atom. Wegen der Symmetrie ergeben sich zwei Grundzustandsschwingungen mit den Frequenzen $\nu_1 = 5.079$ THz und $\nu_2 = 8.201$ THz.
Die offene Geometrie (C_{2v}–Symmetrie) besitzt eine BL von $d = 2.26$Å und ist um 0.06Å länger als die von Hohl und Jones angegebene Bindungslänge. Der Bindungswinkel beträgt $\alpha = 94.4°$ und ist somit deutlich kleiner als der Winkel aus den MD–DF–Rechnungen. Die mit dem parametrisierten Potential ermittelte Energie dieser Struktur liegt bei $E = 1.74$ eV/Atom und ist um 0.08 eV/Atom niedriger als in der Gasphase gemessen [52]. Die Grundzustandsfrequenzen dieser Konfiguration liegen bei $\nu_1 = 3.052$ THz, $\nu_2 = 8.747$ THz und $\nu_3 = 8.984$ THz.

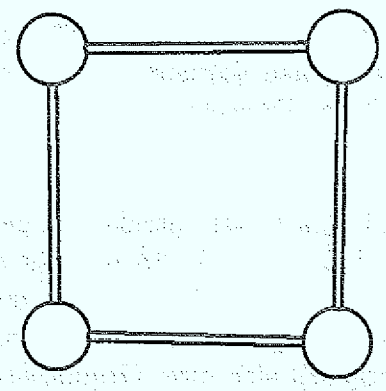


Fig.4.21 Grundzustandsstruktur des Se_4

Se_4

Der Grundzustand des Se_4–Moleküls besitzt nach den Rechnungen mit dem parametrisierten Potential eine quadratische Konfiguration mit einer BL von $d = 2.40$Å. Diese Struktur hat eine Energie von $E = 2.07$ eV/Atom, die um 0.12 eV/Atom höher liegt als die gemessene. Neben dieser Struktur existiert eine weitere planare, kettenförmige Konfiguration mit C_{2h}–Symmetrie und einer Bindungsenergie von $E = 1.84$ eV/Atom (um 0.11 eV/Atom niedriger als die in der Gasphase [52] experimentell bestimmte Energie). Die BL betragen $d_{12,34} = 2.28$Å und $d_{23} = 2.33$Å. Die Bindungswinkel liegen bei $\alpha_{2,3} = 99.2°$.

Die Grundzustandsstruktur für Se_4, die von Hohl und Jones vorausgesagt wird, besitzt C_{2v}–Symmetrie. Diese trapezförmige Geometrie hat die Bindungslängen $d_{12,34} = 2.17$Å und $d_{23} = 2.42$Å. Die Bindungswinkel betragen $\alpha_2 = \alpha_3 = 108°$. Hohl und Jones finden eine Bindungsenergie von $E = 2.95$ eV/Atom. Für den C_{2h}–Zustand findet man mit der MD–DF–Theorie BL von $d_{12,34} = 2.20$Å und $d_{23} = 2.40$Å, der Bindungswinkel liegt bei $\alpha_{2,3} = 110°$ und die Energie beträgt $E = 2.88$ eV/Atom.

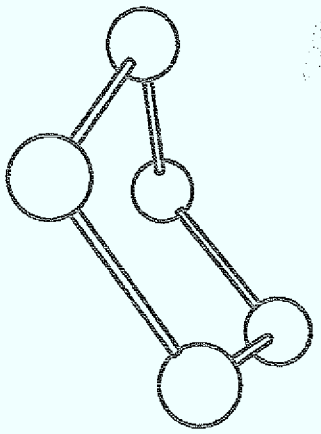


Fig.4.22 Grundzustandsstruktur des Se_5 mit C_S–Struktur

Se_5

In dem empirischen Potential bildet eine C_S–Struktur den Grundzustand des Se_5–Molekül. Diese Geometrie kann mit einem Briefumschlag verglichen werden, sie besitzt BL zwischen $d = 2.32$Å und $d = 2.34$Å, der Bindungswinkel beträgt $\alpha_1 = 71.4°$ und $\alpha_{2-5} = 99.3°$. Die Energie übersteigt mit $E = 2.20$ eV/Atom die gemessene um 0.06 eV/Atom.

Mit den MD–DF–Rechnungen erhalten Hohl und Jones einen Grundzustand mit C_S–Symmetrie. Die berechneten BL betragen $d_{12,25} = 2.37$Å, $d_{23,45} = 2.29$Å und $d_{34} = 2.46$Å. Für die Bindungswinkel erhält man $\alpha_1 = 87°$ und $\alpha_{2-5} = 100°$, die Torsionswinkel betragen $\gamma_{12,51} = 66°$ und $\gamma_{23,45} = 42°$. Diese Struktur verfügt über eine Bindungsenergie $E = 3.17$ eV/Atom. In der Gasphase erhält man den Wert $E = 2.14$ eV/Atom [52].

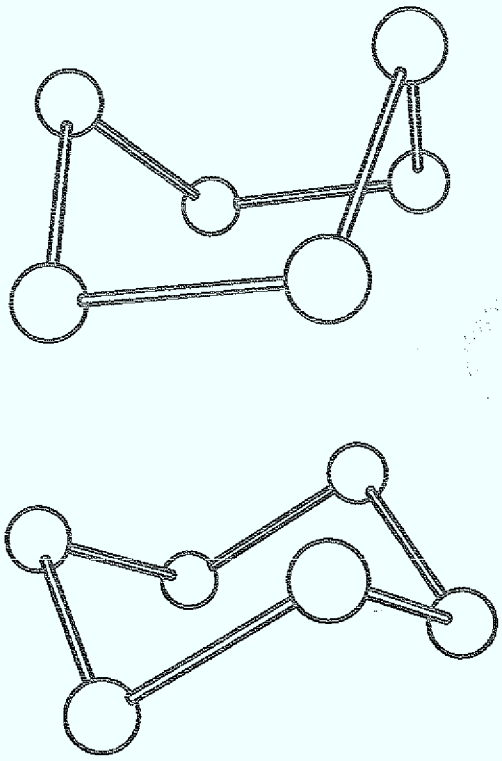


Fig.4.23 Grundzustandsstrukturen des Se_6 mit D_{3d} (Bootsstruktur, oben) und C_{2v}–Symmetrie (Stuhlstruktur, unten)

Se_6

Mit unserem Potential finden wir für das Se_6–Molekül eine Grundzustandsgeometrie, die eine D_{3d}–Symmetrie besitzt. Die Bindungslänge $d = 2.33$Å stimmt (wie die mit MD–DF–Theorie berechnete) gut mit der gemessenen überein. Der Bindungswinkel α beträgt 99.4° und stimmt gut mit dem experimentell erhaltenen und nach MD–DF–Theorie berechneten Wert von $\alpha = 101°$–$102°$ überein. Der Torsionswinkel ist $\gamma = 78.7°$ (im Vgl. mit

$\gamma = 76°$). Die Energie liegt mit 2.24 eV/Atom um 0.05 eV/Atom über dem gemessenen Wert.
Mit der C_{2v}-Struktur finden wir eine weitere Se_6–Konfiguration, deren Bindungslängen bei 2.335Å liegen, und die Bindungswinkel von $\alpha_{2,3,5,6} = 102°$ und $\alpha_{1,4} = 99°$ besitzt. Der Torsionswinkel beträgt $\gamma = 75.8°$.

Die kristalline Phase des Se_6 besitzt eine Ringstruktur mit D_{3d}–Symmetrie. Die daraus experimentell gefundenen Werte, $d = 2.34 \pm 0.01$Å, Bindungswinkel $\alpha = 101.3 \pm 0.3°$ und Torsionswinkel $\gamma = 76.2 \pm 0.4°$ stimmen mit den berechneten Ergebnissen von Hohl und Jones gut überein. Experimentell mißt man eine Bindungsenergie $E = 2.19$ eV/Atom, nach den ab–initio–Rechnungen liegt die Energie bei $E = 3.22$ eV/Atom.

Die C_{2v}–Konfiguration hat nach den MD–DF–Rechnungen Bindungslängen von $d_{12,16,34,45} = 2.31$Å und $d_{23,56} = 2.52$Å, die Bindungswinkel liegen bei $\alpha_{2,3,5,6} = 107°$ und $\alpha_{1,4} = 98°$, der Torsionswinkel bei $\gamma = 79°$. Die langen Bindungslängen der C_{2v}–Struktur können mit dem parametrisierten Potential nicht wiedergegeben werden, während die Winkelverhältnisse relativ gut beschrieben werden. Experimentell ist diese Struktur allerdings noch nicht gefunden worden.

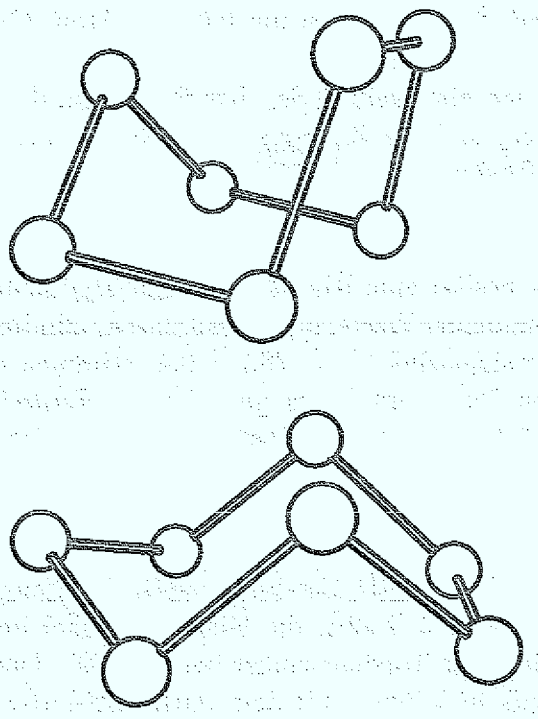


Fig.4.24 Grundzustandsstrukturen des Se_7: Bootsstruktur (oben) und Stuhlstruktur (unten), beide mit C_S–Symmetrie

Se_7

Der Grundzustand des Se_7–Moleküls besitzt nach Hohl und Jones eine "stuhlartige" Struktur mit C_S–Symmetrie. Die Bindungslängen betragen im einzelnen $d_{12,17} = 2.33$Å, $d_{23,67} = 2.41$Å, $d_{34,56} = 2.26$Å und $d_{45} = 2.49$Å. Die Bindungswinkel werden berechnet zu : $\alpha_{1,3,6} = 106°$, $\alpha_{2,7} = 101°$, $\alpha_{4,5} = 105°$, die Torsionswinkel sind $\gamma_{12,71} = 75°$, $\gamma_{23,67} = 110°$ und $\gamma_{34,56} = 86°$. Die Energie wird angegeben mit $E = 3.25$ eV/Atom.

Ein zusätzliches Minimum wird mit der C_S–Boot–Struktur gefunden, deren Bindungslängen $d_{12,17} = 2.32$Å, $d_{23,67} = 2.46$Å, $d_{34,56} = 2.23$Å und $d_{45} = 2.55$Å betragen. Die Bindungswinkel werden angegeben mit : $\alpha_{1,3,6} = 108°$, $\alpha_{2,7} = 100°$, $\alpha_{4,5} = 108°$, die Torsionswinkel sind $\gamma_{12,71} = 71°$, $\gamma_{23,67} = 44°$ und $\gamma_{34,56} = 89°$. Die Energie wird angegeben mit $E = 3.24$ eV/Atom. Die "Boot–Struktur" unterscheidet sich vor allem im Torsionswinkel $\gamma_{23,67} = 44°$ von der "Stuhl–Struktur". In Gasphasenexperimenten wird die Energie $E = 2.21$ eV/Atom gemessen.

Als Grundzustandskonfiguration liefert unser Potential eine Geometrie mit "stuhlartiger" C_S–Symmetrie, wie von Hohl und Jones vorausgesagt. Doch liegt die BL konstant bei $d = 2.34$Å, insbesondere wird der Wechsel in den BL nicht reproduziert. Die mit dem parametrisierten Potential berechnete Energie ist nur um 0.05 eV/Atom höher als der experimentell in der Gasphase bestimmte Wert [52] .
Daneben existiert eine C_S–Konfiguration mit "bootsartiger" Struktur, die eine Energie von 2.27 eV/Atom besitzt und damit von dem experimentellen Wert um 0.07 eV/Atom abweicht. Die BL liegen konstant bei $d = 2.34$Å und die Bindungswinkel liegen bei $\alpha = 93.5°$ und $100.4°$ und die Torsionswinkel bei $\gamma = 38.6°$, $\gamma = 79.2°$ und $\gamma = 99.6°$.

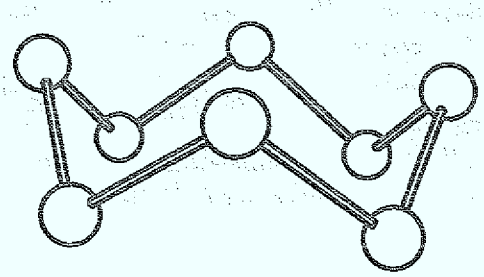


Fig.4.25 D_{4d}–Symmetrie des Se_8–Ring

Se_8

Die Daten der Grundzustandsstruktur des Se_8–Moleküls, die das empirische Potential liefert ($d = 2.33$Å, $\alpha = 100°$ und $\gamma = 107°$), stimmen gut mit den experimentell und durch MD–DF–Theorie gefundenen Größen ($d = 2.34$Å, $\alpha = 105°$ und $\gamma = 101°$) überein. Die Energie liegt nach unserer Rechnung bei $E = 2.24$ eV/Atom, diese Größe stimmt damit mit den Experimenten in der Gasphase überein [52]. Hohl und Jones berechnen die Bindungsenergie zu $E = 3.28$ eV/Atom.

Die kristallinen, monoklinen Modifikationen (α, β und γ) bestehen aus kronenförmigen Se_8–Ringen mit D_{4d}–Symmetrie. Die Messungen ($d = 2.34 \pm 0.006$Å, $\alpha = 105.7° \pm 1.6°$ und $\gamma = 101.3°$) und die berechneten Größen sind in guter Übereinstimmung.
Aus Raman– und Infrarot–Spektren von α–monoklinen Se [53, 54, 55] werden 11 Schwingungsmoden des Se_8–Moleküls bestimmt [56] mit Frequenzen von 1.409 bis 7.675 THz.

Mit unserem Potential werden 11 Schwingungsmoden berechnet mit Frequenzen zwischen 0.844 und 7.908 THz.

Kristallstrukturen und thermodynamische Eigenschaften

Experimentell sind 6 stabile Kristallstrukturen bekannt, von denen eine trigonale Symmetrie besitzt. 3 Kristalle liegen als α-, β- und γ-monokline Phase (aus Se_8-Ringen aufgebaut) vor. Eine weitere kristalline Form ist rhomboedrisch (aus Se_6-Molekülen aufgebaut). Die energetisch stabilste Form ist die trigonale, deren Einheitszelle 3 Atome enthält und die zur Raumgruppe D_3 gehört. Die Gitterkonstanten der Einheitszelle sind bei Raumtemperatur zu $a = 4.355$Å und $c = 4.949$Å [43] bestimmt worden. Die Konfiguration besteht aus unendlich langen, helixartigen Ketten mit Periode 3, die entlang der c-Achse verlaufen. Der nächste Nachbarabstand beträgt $d = 2.374$Å, der Bindungswinkel liegt bei $\alpha = 103.1°$ und der Torsionswinkel bei $\gamma = 100.7°$. Der übernächste Nachbarabstand zu den vier Atomen der 3 nächsten Ketten wird mit $d = 3.436$Å angegeben. Die Dichte wird in der Literatur mit 4.807 g/cm^3 [57] angegeben.
Mit der α-, β- und der γ-monoklinen Form liegen drei weitere kristallinen Modifikationen des Selens vor, deren Einheitszellen aus Se_8-Ringen unterschiedlicher Anordnung bestehen. Die Gitterkonstanten der α-monoklinen Form sind bei Raumtemperatur mit $a = 9.054$Å, $b = 9.083$Å und $c = 11.601$Å gemessen worden, der Winkel beträgt $\beta = 90.82°$. Die Bindungslänge wird mit $d = 2.336$Å angegeben, der Bindungswinkel mit $\alpha = 105.7°$ und der Torsionswinkel mit $\gamma = 101.3°$. Für die entsprechenden Werte der β-monoklinen Struktur findet man : $a = 12.85$Å, $b = 8.07$Å, $c = 9.31$Å, $\beta = 93.13°, d = 2.337$Å, $\alpha = 105.7°$ und $\gamma = 101.4°$ [58]. In all diesen Strukturen hat jedes Selenatom 2 nächste Nachbarn, d.h. Selen bevorzugt Bindungen mit einer Koordinationszahl von etwa 2.
Neben den strukturellen Eigenschaften sind vor allem das thermische und das dynamische Verhalten wichtig. Einige für die Simulation wesentliche Merkmale und experimentell gewonnene Ergebnisse sollen hier kurz dargestellt werden.
Die Sublimationsenergie für einen Se_8-Ring beträgt $\Delta H_s = 0.217 \pm 0.013$ eV/Atom aus Ref.[49]. Die Energiedifferenz zwischen der stabilen triogona-

len Struktur und der α–monoklinen wird nach den Experimenten [59] mit 0.022eV/Atom angegeben.
Das Schwingungsspektrum des trigonalen Se besitzt eine charakteristische Struktur, die durch die Existenz der Ketten erklärt werden kann. Experimentell mißt Gompf [60] Torsionsschwingungen bei $\nu = 1.5$ THz mit einer Schulter bei $\nu = 1.35$ THz, Librationsmoden bei $\nu = 2.7$ THz und "bending"–Moden mit einer Frequenz $\nu = 4.1$ THz im niederfrequenten Teil des Spektrums, am hochfrequenten Ende werden "stretching"-Moden bei $\nu = 7.4$ THz gemessen mit einer Schulter bei $\nu = 6.6$ THz. Die maximale Frequenz liegt bei etwa $\nu = 8$ THz.
Selen schmilzt bei einer Temperatur von $T_m = 464$ K und bildet leicht Gläser bei einer Glasübergangstemperatur von $T_g = 305$ K [61] .
Ein Test für die Qualtität des parametrisierten Potentials ist der Vergleich mit diesen experimentellen Ergebnissen.
Für den α–monoklinen Kristall liefern die Rechnungen mit dem parametrisierten Potential Bindungslängen $d = 2.35$Å. Der Bindungswinkel beträgt $\alpha = 103.9°$ und der Torsionswinkel $\gamma = 101.5°$, in den Experimenten mißt man $d = 2.34$Å, $\alpha = 105.7°$ und $\gamma = 101.3°$ [58], was sehr gut mit unseren Ergebnissen übereinstimmt.
Mit dem parametrisierten Potential finden wir eine Grundzustandsstruktur mit trigonaler Symmetrie. In diesem Modell beträgt der Abstand zwischen 2 Atomen in einer Kette des trigonalen Kristalls $d = 2.37$Å. Der kürzeste Abstand zweier Atome verschiedener Ketten ist $d = 3.45$Å. Die berechnete trigonale Struktur hat einen Bindungswinkel $\alpha = 100.4°$ und einen Torsionswinkel $\gamma = 98.6°$. Diese Werte stimmen gut mit den experimentell bekannten Daten überein [62]. Die Dichte des trigonalen Se ergibt einen Wert von 5.137 g/cm^3, liegt also um 7% höher als das experimenteile Resultat.
Die Sublimationsenergie in der trigonalen Phase beträgt für die Se_8–Ringstruktur nach unseren Rechnungen $\Delta H_s(Se_8)$= 0.203 eV/Atom, in der α–monoklinen Modifikation erhalten wir $\Delta H_s(Se_8)$= 0.183 eV/Atom. Auch diese Werte stimmen gut mit den oben angegebenen experimentellen Befunden überein.
Im Frequenzspektrum des trigonalen Se, das in Bild (4.26) gezeigt wird, finden wir Maxima bei $\nu = 1.6$ THz, $\nu = 2.7$ THz und $\nu = 3.2$ THz und 2 weitere peaks bei $\nu = 4.2$ THz und $\nu = 5.0$ THz. Am hochfrequenten Ende des Spektrums liegt ein peak bei $\nu = 6.5$ THz mit Schultern bei $\nu = 6.2$ THz. Die ausgeprägte Lücke am hochfrequenten Ende beträgt etwa 0.7 THz, expe-

rimentell findet man eine Lücke von etwa 1.2 THz. Die niederen Frequenzen sind zu hart, verglichen mit der experimentellen Situation.

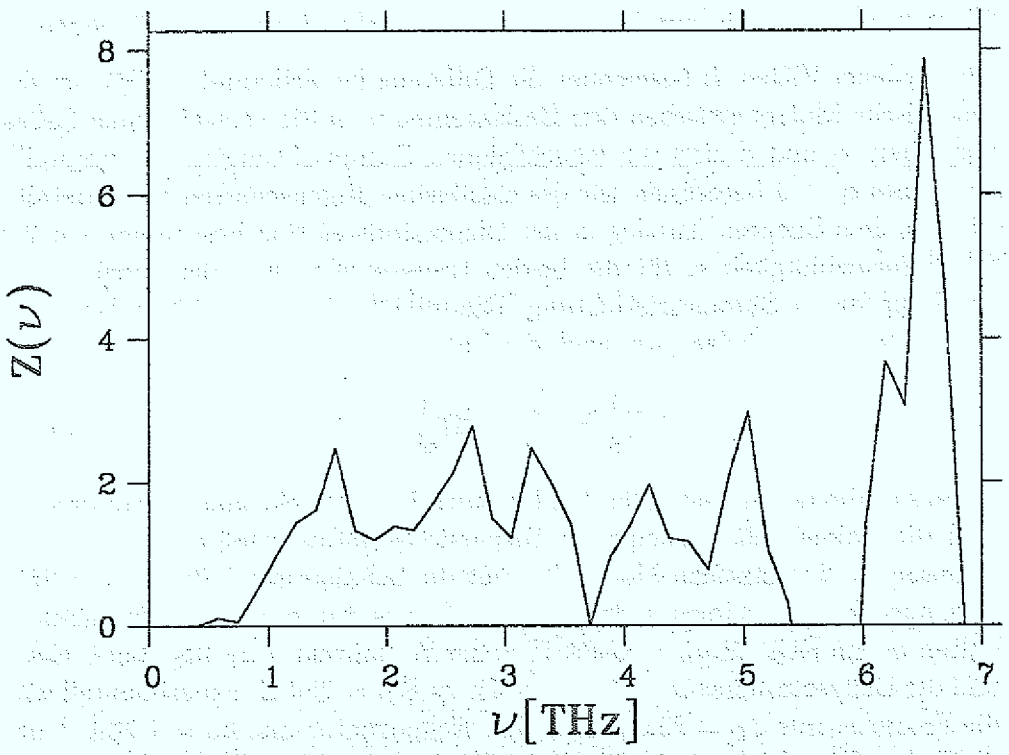


Fig.4.26 Zustandsdichte $Z(\nu)$ des trigonalen Selens, aufgetragen gegen die Frequenz ν in THz, berechnet für einen Kristalliten aus 750 Atomen.

Da durch die Beschränkung der Systemgröße auf Teilchenzahlen von $N = 750$ Atomen der kleinste mögliche k–Wert festgelegt wird, kann das Debye–Verhalten mit solchen Systemen nicht realisiert werden.
Um die Korrekturen aus dem langwelligen Verhalten zu erhalten, bestimmen wir aus der fouriertransformierten dynamischen Matrix $\mathbf{D}(\mathbf{q})$ durch Variation des Wellenvektors $\mathbf{q}$ die Dispersionsrelationen für die verschiedenen Symme-

trierichtungen. Es gilt:

$$D_{\alpha\beta}^{nm}(\mathrm{q}) = \sum_{\mathrm{h}} D_{\alpha\beta}^{\overset{\mathrm{h}}{nm}} \exp(i\mathrm{q}\mathrm{R}_{\mathrm{h}}) \tag{4.28}$$

Dabei bezeichnen wir mit R_{h} den Gleichgewichtsabstand der Basisatome verschiedener Zellen, h bezeichnet die Differenz im Zellenindex. $D_{\alpha\beta}^{\overset{\mathrm{h}}{nm}}$ ist die dynamische Matrix zwischen den Basisatomen n, m die verschiedenen Zellen angehören. α und β sind die verschiedenen Raumrichtungen. Im langwelligen Limes $\mathrm{q} \to 0$ berechnen wir die elastischen Eigenschaften des Kristalls, d.h. aus dem linearen Anstieg in der Dispersionsrelation bestimmen wir die Schallgeschwindigkeit v_i für die beiden transversalen und den longitudinalen Zweig dieser Symmetrierichtung. Die mittlere Schallgeschindigkeit c im trigonalen Selen erhalten wir nach der Formel

$$c = [(\frac{1}{3}\sum_i \frac{1}{4\pi}\int d\Omega \frac{1}{v_i^3})]^{-1/3} \quad , \tag{4.29}$$

wobei sich die Integration über den Raumwinkel erstreckt und die Summation über die 3 akustischen Zweige der Dispersionsrelation erfolgt.
In unserem theoretischen Modell beträgt die Schallgeschwindigkeit $c = 2588$ m/s, nach den Experimenten liegt c bei 1730 m/s. Für die Debye–Frequenz erhalten wir im Kristall $\omega_D = 32.86$ THz, der Wellenvektor k_D liegt bei 1.29Å^{-1} und die Debyetemperatur bestimmen wir zu $\Theta_D = 250$ K, experimentell wird die Frequenz mit $\omega_D = 23.69$ THz, der Wellenvektor mit $k_D = 1.28\text{Å}^{-1}$ und die Debye–Temperatur mit $\Theta_D = 181$ K angegeben [63]. Das Modell ist also zu hart im Vergleich mit den experimentellen Resultaten.
Eine weitere Eigenschaft, die aus dem Potential folgt, ist die Abhängigkeit der spezifischen Wärme c_v von der Temperatur T, die aus dem Spektrum nach Gl.4.9 bestimmt wird. In Bild (4.27) ist die spezifische Wärme c_v/T^3 gegen die Temperatur T aufgetragen, bei $T = 14.9$ K finden wir einen ausgeprägten Peak für, das unkorrigierte Spektrum. Mit dem zum niederfrequenten Spektrum addierten Debye–Beitrag verschiebt sich die Lage des Maximums auf $T = 12$ K. Nach Gaur et al. [59] findet man zwischen 6 und 7 K einen peak in der spezifischen Wärme des trigonalen Se. Die peak–Position des Maximums in c_p/T^3 liegt also etwas zu hoch im Vergleich mit den Experimenten.

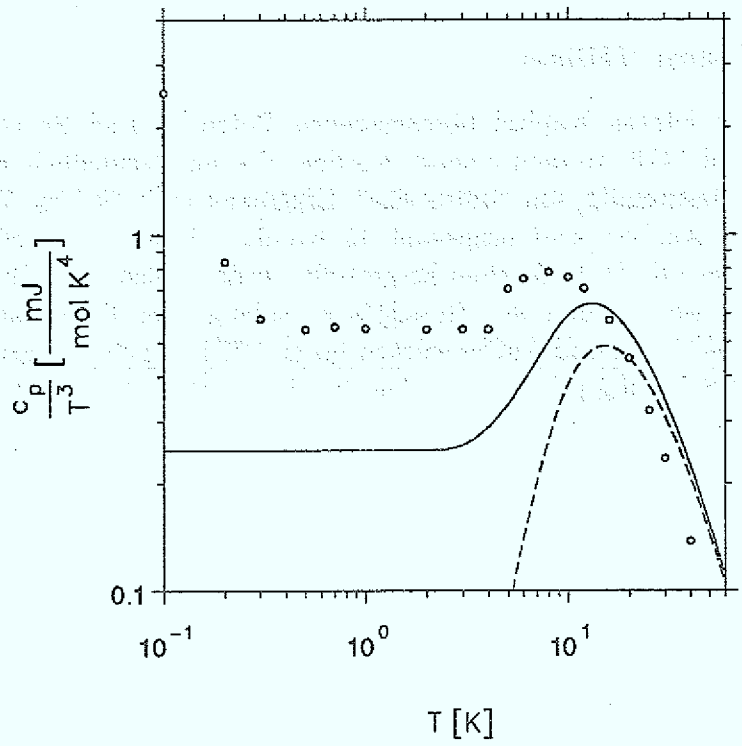


Fig.4.27 Spezifische Wärme als c_p/T^3 des trigonalen Kristalls gegen die Temperatur T doppel-logarithmisch aufgetragen. Die gestrichelte Linie zeigt den Beitrag des Spektrums ohne Debye–Korrektur, die durchgezogene Linie stellt die spezifische Wärme mit dem Debye-Beitrag dar. Die offenen Kreise sind Meßpunkte nach Gaur [59].

4.2.2 Selen–Gläser

Mit dem im letzten Kapitel beschriebenen Potential sind Se–Gläser mit $N = 750$ und 1470 Atomen erzeugt worden. Die unterschiedlichen Systemgrößen sind notwendig, um "finite–size"–Effekte zu untersuchen. Wegen der statistischen Analyse sind insgesamt 45 Konfigurationen mit 750 Atomen und 10 Gläser mit 1470 Teilchen hergestellt worden. Dazu sind Se–Kristalle geschmolzen worden und die Flüssigkeiten solange bei Temperaturen von $T = 570$K bis 1500K und Außendrücken bis zu 10GPa in einem variablen Volumen ohne Scherung gehalten worden, bis die Strukturen ihren kristallinen Charakter verloren haben und so gut durchmischt sind, daß wir "memory"–Effekte ausschließen können.

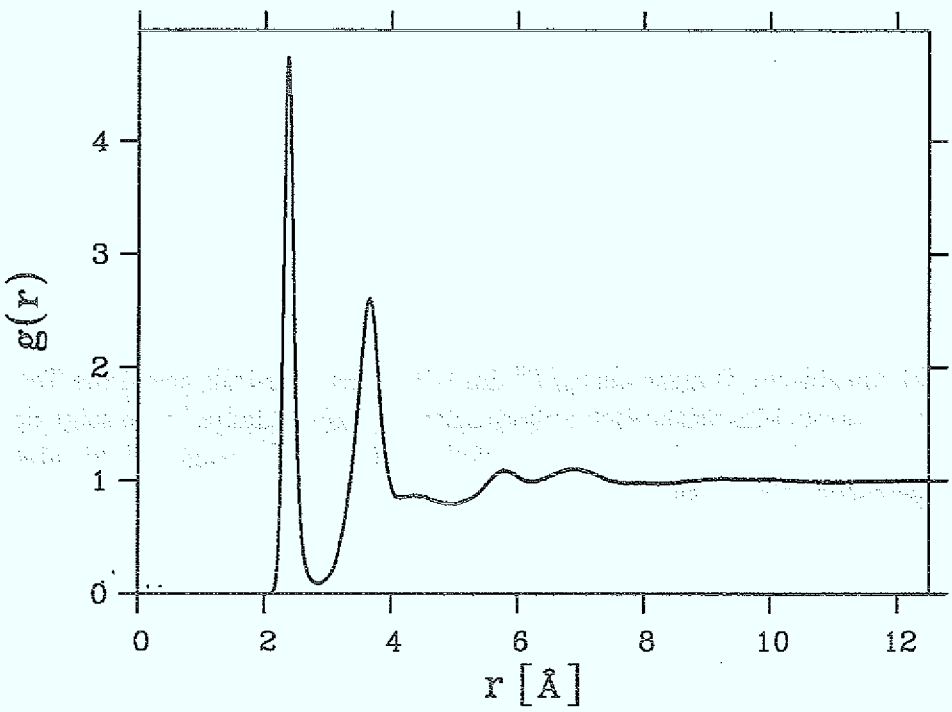


Fig.4.28 Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ für flüssiges Selen mit 1470 Teilchen bei einer Temperatur $T = 800$K.

Die zeit– und konfigurationsgemittelte Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ in Bild

(4.28) weist die für Flüssigkeiten typischen Verbreiterungen der nächsten Nachbarpeaks auf. Das Fehlen der langreichweitigen Ordnung im flüssigen Se zeigt sich in der Konstanz der Paarkorrelationsfunktion für große Distanzen zwischen den Teilchen, weil die wohldefinierten atomaren Abstände der kristallinen Struktur verschwunden sind.

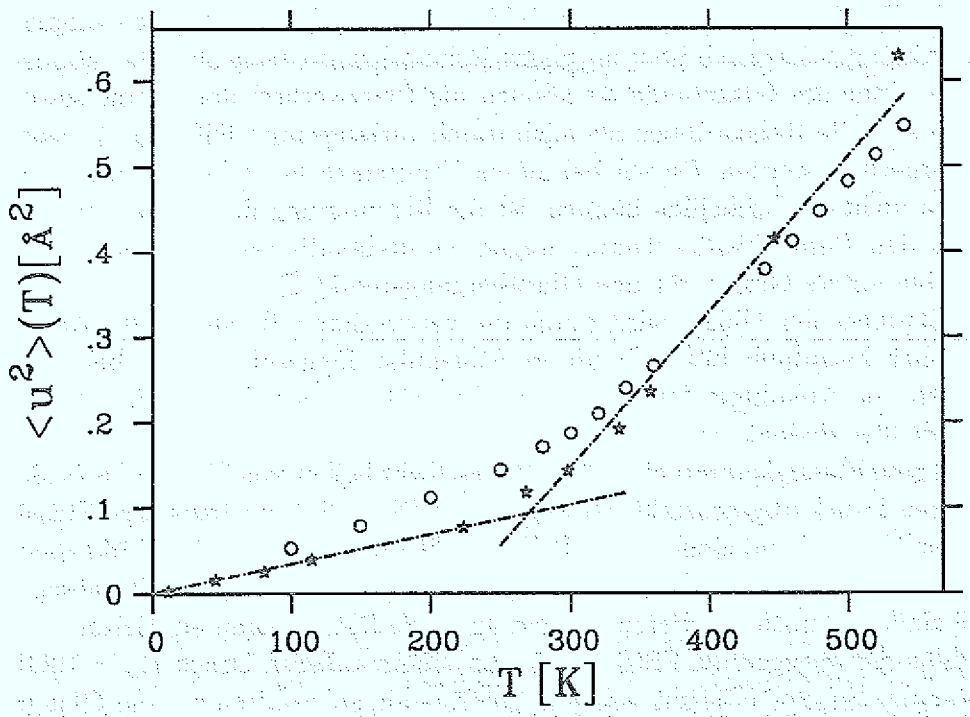
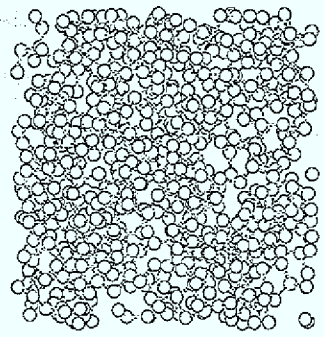


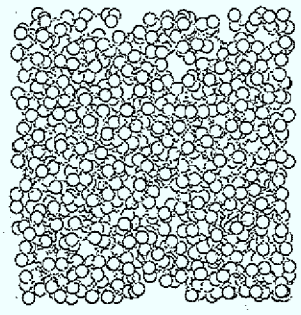
Fig.4.29 Debye–Waller–Faktor $< u^2 >$ gegen Temperatur T, die Sterne symbolisieren die theoretisch gefundenen Werte, die offenen Kreise sind die experimentellen Meßpunkte [80]. Die Kurven stellen den Übergang zwischen dem Festkörperverhalten und dem Verhalten des Debye–Waller–Faktors in der Flüssigkeit dar.

Durch rasches Abkühlen des flüssigen Selens unter den Glastransformationspunkt T_g auf etwa 30% der Glastemperatur erhalten wir Se–Glas. Eine anschließende Energieminimierung liefert den Grundzustand der Glaskonfiguration. Die Glastemperatur T_g wird dabei durch Messung des Debye–Waller–

Faktors $< u^2 >$ bestimmt (siehe Gl.4.19). In Bild (4.29) ist der Debye-Waller-Faktor $< u^2 >$ gegen die Temperatur T aufgetragen. Oberhalb der Glastemperatur steigen die quadratischen Verschiebungen der Atome sehr viel stärker mit der Temperatur an als unterhalb von T_g. Die Übergangstemperatur von der Festkörperdiffusion zum flüssigen Verhalten legt die Glastemperatur fest.
Unterhalb einer Temperatur von etwa 270K frieren die Diffusionsbewegungen des flüssigen Selens ein, und es bilden sich Se-Gläser, bei denen atomare Umordnungen nur noch über langsame Relaxationsprozesse ablaufen können. In der Nähe des Glasübergangs können die Platzwechsel der Atome sowohl durch schnelle Relaxationen als auch durch verlangsamte Diffusionsprozesse hervorgerufen werden. Da wir bei diesen Temperaturen zwischen diesen Beiträgen nicht unterscheiden können, ist die Bestimmung der Glastemperatur durch den Debye–Waller–Faktor wegen der Relaxationssprünge der Atome nur eine untere Grenze für den Glasübergangspunkt T_g.
Die Struktur der Gläser wird durch die verwendeten Herstellungsverfahren erheblich beeinflußt [65]. Für unsere Molekular–Dynamik sind dabei insbesondere die Abkühlgeschwindigkeiten $\dot{T}$ und der äußere Druck P_{ex} von entscheidender Bedeutung.
Wird eine Flüssigkeit mit einer Abkühlgeschwindigkeit von $\dot{T} = 10^{14}$K/s ohne äußeren Druck abgeschreckt, so werden die Dichtefluktuationen der Flüssigkeit im Glaszustand eingefroren. In Bild (4.30 oben) sind deutlich Mikroporen zu erkennen. Den Teilchen wird die kinetische Energie so schnell entzogen, daß sie kaum noch relaxieren können und ihre Bewegungen einfrieren.
Kühlen wir dagegen die Flüssigkeit unter einem äußeren Druck $P_{ex} = 10$GPa und einer Geschwindigkeit von $\dot{T} = 10^{13}$K/s ab, so erhalten wir ein Glas mit deutlich geringeren Dichteschwankungen wie in Bild (4.30 unten) dargestellt. Durch den Druck werden die Schwankungen in den Fluktuationen verringert, und durch das langsamere Abkühlen haben die Teilchen noch genügend kinetische Energie, um durch Umlagerungsprozesse günstigere Bindungen einzugehen.



SCHAKRL



SCHAKAL

Fig.4.30 Glasstrukturen unterschiedlicher Herstellungsverfahren:
(oben) $\dot{T} = 10^{14}$K/s, $P_{ex} = 0$Pa, (unten) $\dot{T} = 10^{13}$K/s, $P_{ex} = 10$GPa

Um die Dichteschwankungen zu quantifizieren, unterteilen wir die Konfigurationen in N gleichgroße Würfel und bestimmen die Anzahl der Atome, die sich in jedem Quader befinden, also die lokale Dichte. Bei einer gleichmäßigen Verteilung der Atome im Glas befindet sich genau 1 Atom in jedem Quader. Wir haben also die Dichte ρ so normiert, daß eine Struktur ohne Dichte-

fluktuationen in der Dichteverteilung einen scharfen peak bei $\rho = 1$ liefert. Schwankungen in der lokalen Dichte der Gläser machen sich als Abweichung von $\rho = 1$ bemerkbar. Die Dichteverteilungen $D(\rho)$ der beiden Gläser aus Bild (4.30) sind in Bild (4.31) gegen die Dichte ρ aufgetragen. Die punktierte Linie stellt die Dichteverteilung der unter Druck mit einer Abkühlrate von $\dot{T} = 10^{13}$K/s abgeschreckten Probe dar, und die gestrichelte Kurve zeigt die Verteilung der ohne Druck abgekühlten Struktur.

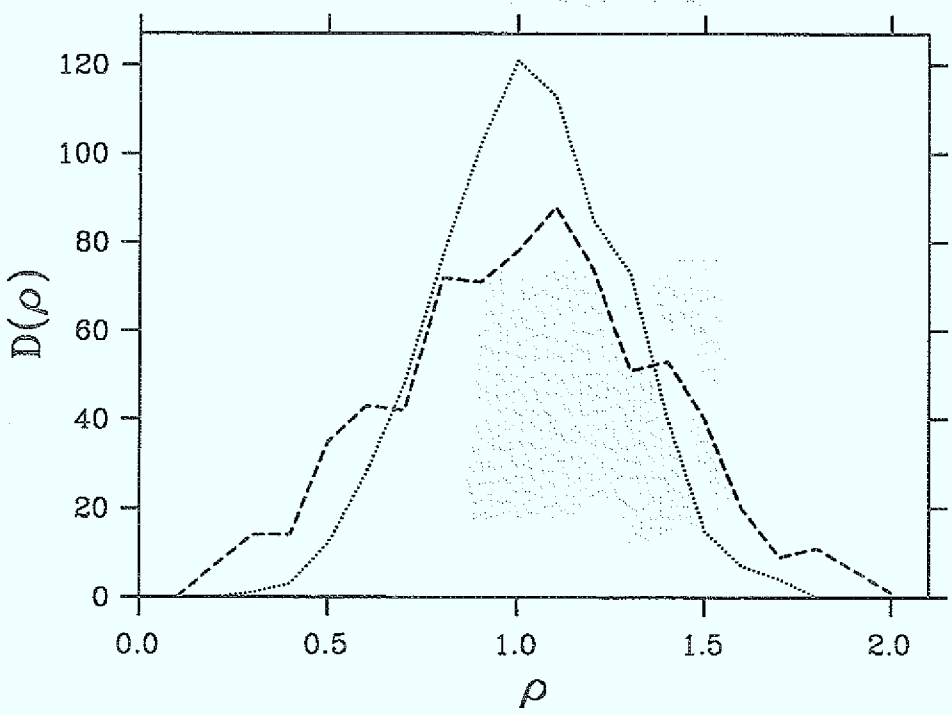


Fig.4.31 Dichteverteilungen für die vorher gezeigten Konfigurationen unterschiedlicher Herstellungsverfahren: (– –) schnell abgekühlte Konfiguration und (· · ·) langsam unter Druck abgekühlte Struktur.

Die langsam unter Druck abgekühlte Struktur ist wesentlich homogener als die eine Größenordnung schneller abgeschreckte Probe.
Im Vergleich zu den experimentell erreichbaren Abkühlgeschwindigkeiten [66] liegen die von uns verwendeten Kühlraten 7–8 Größenordnungen höher.

Langsameres Unterkühlen der Füssigkeiten ist jedoch nur unter hohem Rechenzeitaufwand zu erreichen. Deshalb setzen wir die Konfigurationen unter Druck, um so Änderungen in den kovalenten Bindungen zu erleichtern.
Daß die vorliegenden Konfigurationen Gläser sind, läßt sich an Hand der Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ testen.

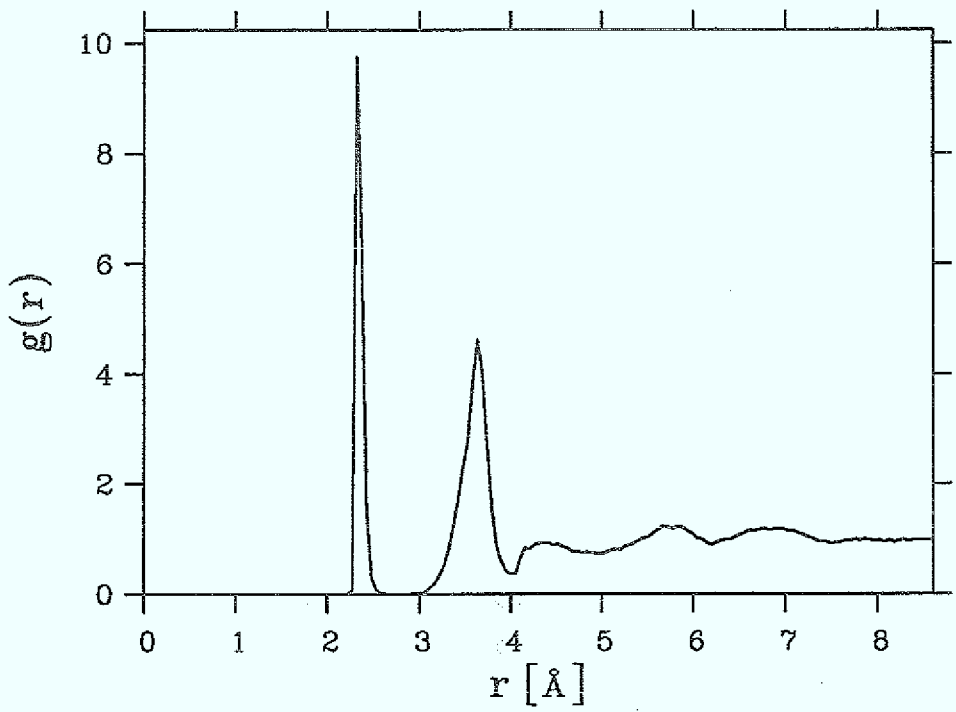


Fig.4.32 Über 10 Konfigurationen gemittelte Paarkorrelationfunktion $g(r)$ für Se–Glas mit $N = 1470$ Atomen

In Bild (4.32) zeigen wir die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ für die Grundzustandskonfigurationen der Gläser mit $N = 1470$ Teilchen. Zur statistischen Analyse wurde $g(r)$ über 10 Konfigurationen gemittelt. Der Vergleich mit XANES–Untersuchungen zeigt eine gute Übereinstimmung der peak–Positionen zwischen der Simulation und den Experimenten [67].
Von der Paarkorrelation kann allerdings nicht hinreichend genau auf die strukturelle Zusammensetzung der Gläser geschlossen werden. Experimentell

läßt sich die Frage nach der Glasstruktur nur unzureichend klären, da die typischen Abstände der Atome sowohl für Ketten als auch für Ringstrukturen nur unwesentlich differieren. Auf Grund von Spektralanalysen der Gläser ist bekannt, daß sie zum Teil Ringfragmente mit 5 und 6 Atomen enthalten [68].

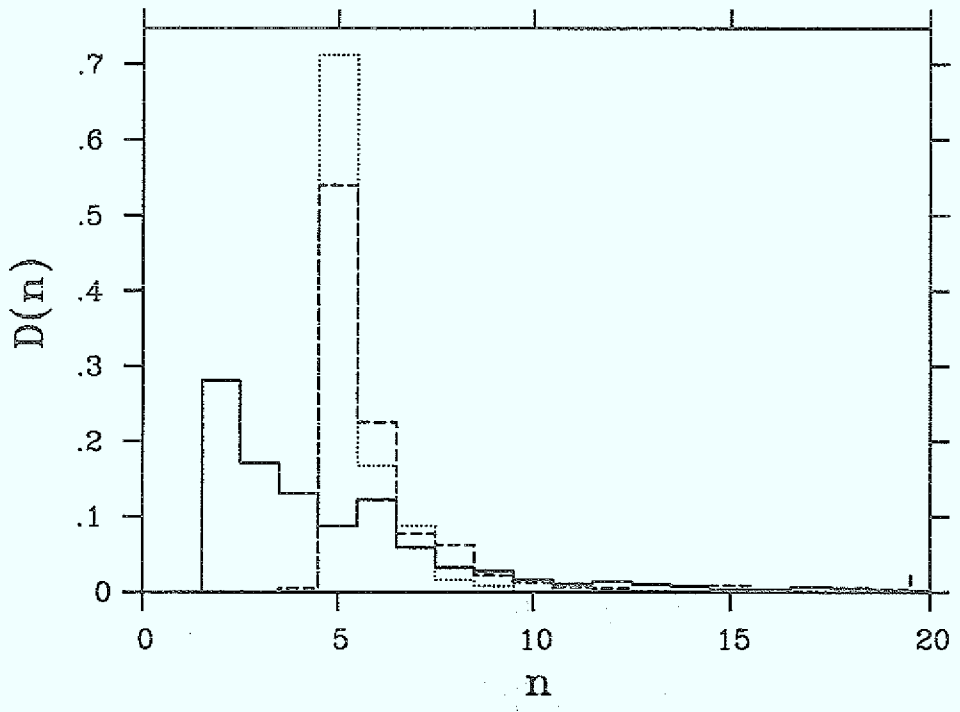


Fig.4.33 Verteilung der Ringgrößen und Kettenlängen in Se: (—) Verteilung der Kettenlängen, (– –) Verteilung der eingebundenen Ringe, (· · ·) Verteilung der freien Ringe, die Verteilung ist aus den bei $T = 0.04T_g$ thermisch gemitteilten Konfigurationen mit 1470 Atomen bestimmt worden.

Genaueren Aufschluß über die Strukturen in Se–Gläsern bietet die Molekular–Dynamik–Simulation. Die Auswertung der von uns hergestellten Gläser zeigt, daß die Konfigurationen aus Kettenfragmenten und Ringen unterschiedlicher Größe bestehen. Wir definieren eine Kette so, daß der Anfang und das Ende einer Kette von Atomen gebildet wird, die nicht zweifach koordiniert sind. Die Ketten verzweigen also bei den Atomen, die mehr als zwei

nächste Nachbarn besitzen. Als ein Maß für die Länge einer Kette definieren wir die Anzahl der Atome, die die Kette enthält. Dazu gehören alle zweifach koordinierten Atome, die in dieser Kette enthalten sind, das Anfangsatom und das Endatom. Ringe werden aus Ketten so zusammengesetzt, daß der Anfang und das Ende von demselben Atom gebildet werden.

Bild (4.33) zeigt ein Histogramm der Kettenlängen und Ringgrößen, wobei wir bei den Ringen zwischen gebundenen, d.h. an Ketten angehängte Ringe, und freien Ringen unterscheiden, das sind die Ringe, die von den nächsten Ketten mehr als einen Nachbarabstand entfernt sind. In diesem Histogramm sind die drei Verteilungen jeweils auf 1 normiert worden.

Die Zahl der Atome in einer Kette variiert recht stark, es werden Ketten bis zu 20 Atomen gefunden. Im Mittel finden wir eine Kettenlänge von etwa 5 Atomen. In einer Monte–Carlo–Simulation erhalten Bichara, Pellegati und Gaspard im Durchschnitt 5 Bindungen pro Kette [69]. In unserer Simulation enthält ein Selen–Glas mit 1470 Atomen im Schnitt 360 Ketten, etwa 70 eingebundene Ringe und 10 freie Ringe. Diese Werte ändern sich kaum durch die Temperaturbehandlung. Sowohl die eingebundenen aus Kettenfragmenten zusammengesetzten Ringe als auch die freien Ringe bestehen im Durchschnitt aus 5 Atomen. Das bedeutet, daß nur ein kleiner Anteil der Atome in Ringen vorliegt, dieses Resultat wird von spektroskopischen Untersuchungen [68, 70, 71] unterstützt. Molekülstrukturen wie Se_{6-9}–Ringe sind in geringerem Ausmaß vorhanden. Nach unseren Rechnungen besteht amorphes Se also sowohl aus Ketten als auch aus Ringen, was in Übereinstimmung mit den Experimenten ist [68].

Die Koordinationszahl c_{NN} der Gläser liegt bei 2.13–2.17. Dabei sind typisch mehr als 80% der Atome zweifach koordiniert, etwa 15% der Teilchen besitzen 3 nächste Nachbarn, jeweils weniger als 1% der Se–Atome haben nur ein Nachbaratom oder sind von 4 Teilchen umgeben. Experimentell wird die Koordinationszahl c_{NN} aus der Messung des Strukturfaktors bestimmt [72, 73, 74]. Die Autoren erhalten für c_{NN} Werte zwischen 1.7 und 2.3.

Im amorphen Selen ist die Winkelverteilung der Bindungswinkel und der Diederwinkel experimentell nur indirekt über die nächsten und übernächsten Nachbarpeaks in der Paarkorrelationsfunktion zugänglich [74].

In Bild (4.34) tragen wir für die bei einer Temperatur von $T = 0.04T_g$ thermisch gemittelten Systeme mit 1470 Atomen die Winkelverteilung $D(\cos\alpha)$ (α ist der Bindungswinkel zwischen nächsten Nachbarn) gegen $\cos\alpha$ auf.

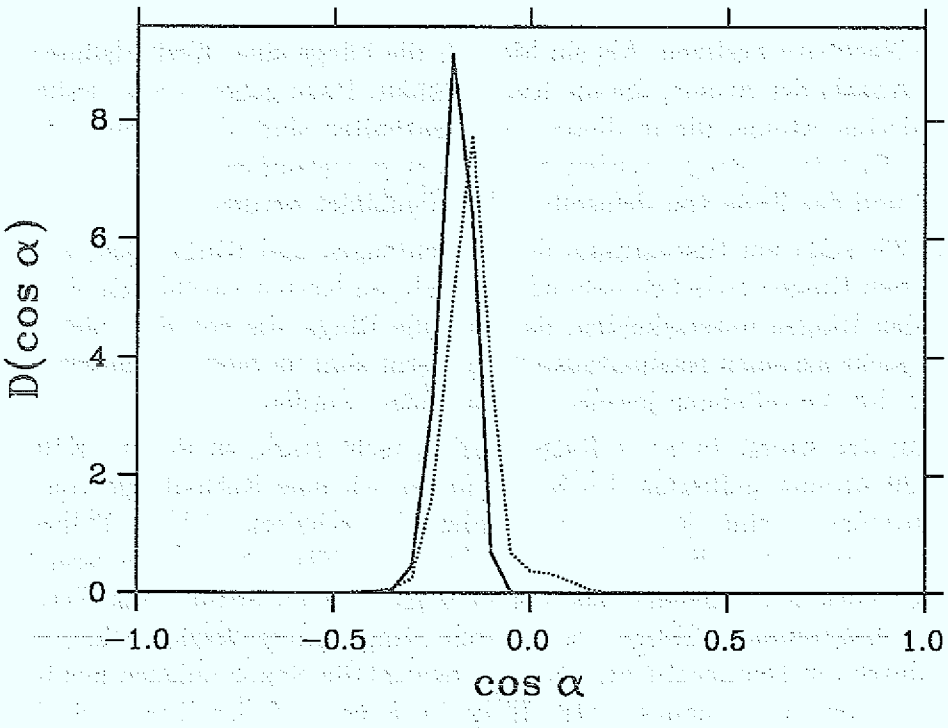


Fig.4.34 Verteilung des $\cos\alpha$ für die zweifach koordinierten (durchgezogene Linie) und dreifach koordinierten Atome (punktierte Linie), bestimmt aus den bei $T = 0.04T_g$ thermisch gemittelten Minima mit 1470 Atomen.

Unsere Simulationen lassen den Schluß zu, daß für die Teilchen mit einer Koordinationszahl von 2 die Bindungswinkel α relativ scharf um den Winkel $\alpha_0 = 101°$ verteilt sind, für die dreifach koordinierten Atome verschiebt sich der Wert zu $\alpha_0 = 98°$ hin. Für den Diederwinkel γ erhalten wir eine relativ breite Verteilung, wie in Bild (4.35) dargestellt. Dieses Resultat unterstützt Steudels Hypothese [77], daß der Diederwinkel γ alle Werte zwischen 0° und 180° annehmen kann.
Der Anstieg zu $\gamma = 0°$ läßt den Schluß zu, daß sich die Ringe, die im Glas existieren, von denen in der Gasphase, die im letzten Abschnitt vorgestellt wurden, unterscheiden und deutlich flacher werden.
Durch die Wechselwirkungen zwischen Ringen und Kettenfragmenten im Glas verformen sich die Ringe, es werden relativ flache Strukturen gebildet, die einen Diederwinkel $\gamma = 0$ besitzen. Dieses Ergebnis stimmt gut mit MD–DF–Simulationen von Hohl und Jones [46] überein, die Glasstrukturen

bei $T = 350$K untersucht haben. Die Autoren finden eine temperaturabhängige Verteilung des Diederwinkels mit einen deutlichen Anstieg zu $\gamma = 0°$ für niedrige Temperaturen.

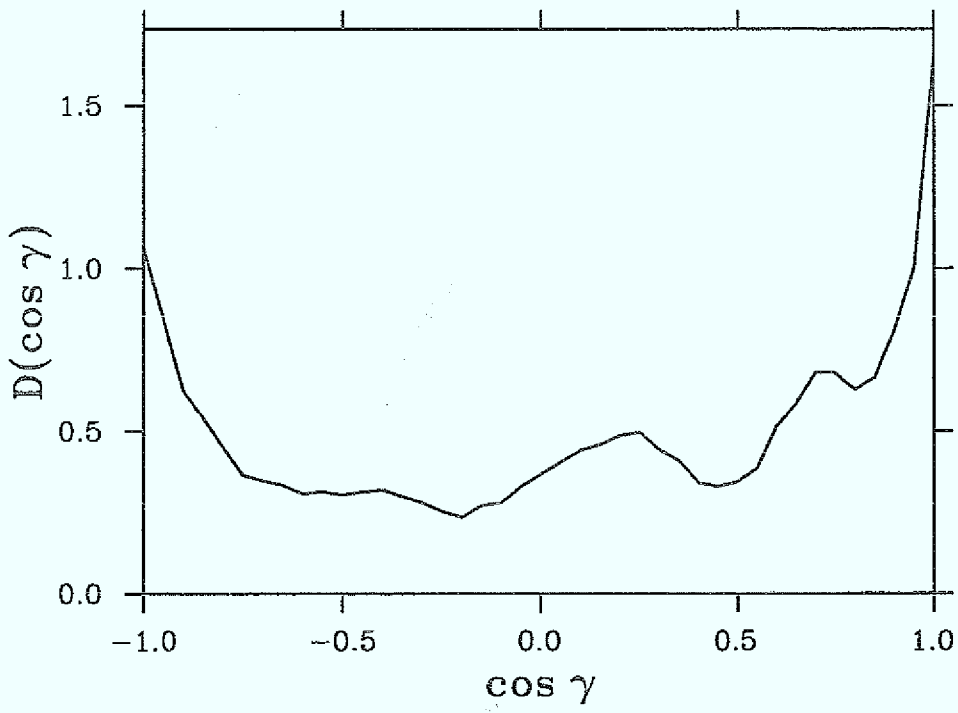


Fig.4.35 Verteilung des cos des Diederwinkels γ für die bei $T = 0.04T_g$ thermisch gemittelten Minima mit $N = 1470$ Teilchen.

4.2.3 Schwingungsmoden in Se–Gläsern

Nach Experimenten mit Neutronenstreuung [17, 21, 36] existieren in amorphem Selen weiche Moden, die vermutlich auf wenige Atome lokalisiert sind. Die Zahl der an den niederfrequent lokalisierten Moden beteiligten Atome beträgt nach [21] etwa 20 Teilchen.

Zur Bestimmung der Schwingungszustände der Selen–Gläser diagonalisieren

wir wieder die dynamischen Matrizen $D^{ij}_{\alpha\beta}$ (s. Gl.4.6) der Grundzustandskonfigurationen, wie im Abschnitt über metallische Gläser beschrieben.
Als Maße für die Lokalisierung der Eigenschwingungen wählen wir wieder den "participation ratio " p_ν (nach Gl.4.7) und die effektive Masse M_{eff} (nach Gl.2.9).

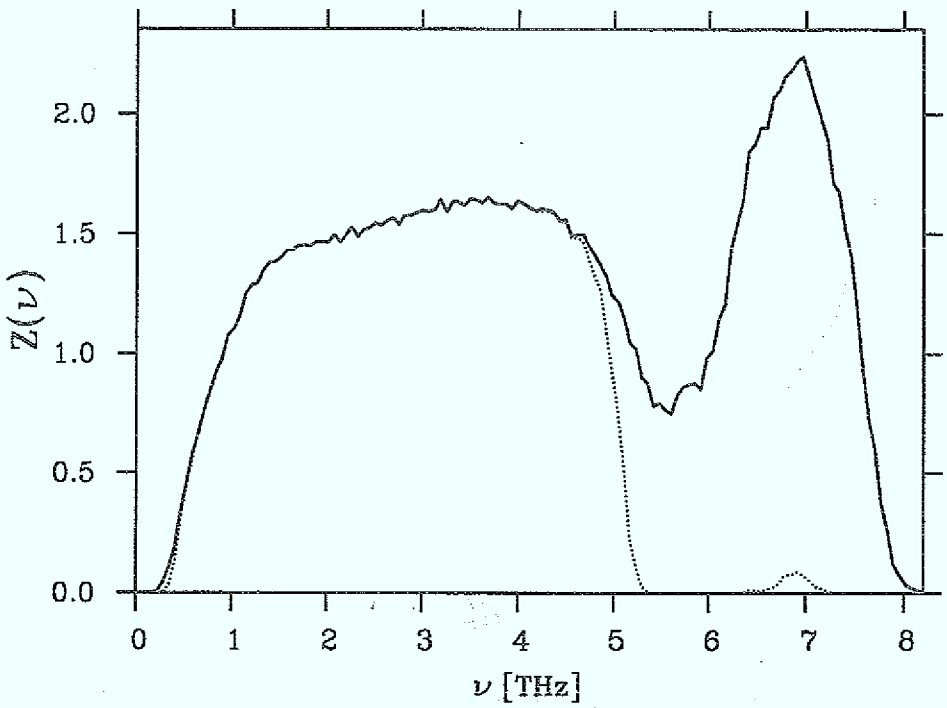


Fig.4.36 Schwingungszustandsdichte $Z(\nu)$ von amorphen Se gegen die Frequenz ν. Die punktierte Linie zeigt das Spektrum der Moden mit $p_\nu > 0.18$ für die Konfigurationen mit 750 Atomen.

In Bild (4.36) tragen wir wieder das Spektrum $Z(\nu)$ des amorphen Selens gegen die Frequenz ν in THz auf.Die durchgezogene Linie zeigt das Gesamtspektrum gemittelt über 45 Konfigurationen mit $N = 750$ Atomen. Im Gesamtspektrum des amorphen Selens erhalten wir einen für Selen typischen hochfrequenten peak bei etwa 7 THz. Die Lücke im Frequenzspektrum, die im trigonalen Se gefunden wurde, ist im Glas nicht mehr erkennbar.

Details der experimentell bekannten Struktur des Se–Spektrums für Frequenzen $\nu < 5$THz [60] können nicht wiedergegeben werden, insbesondere können die peak–Lagen der Torsions– und Librationsmoden in unserem Modell nicht separiert werden.
Die punktierte Linie stellt den Beitrag der Moden dar, deren "participation ratio" $p_\nu > 0.18$ ist. Ein "participation ratio" von $p_\nu = 0.18$ entspricht bei Systemen mit 750 Teilchen etwa einer effektiven Masse von 20 Atomen.
Für hohe Frequenzen ist der größte Teil der Moden lokalisiert, was auf die starken intramolekularen Wechselwirkungen der Teilchen zurückgeführt werden kann.
Im niederfrequenten Bereich des Spektrums finden wir einen kleinen Teil lokalisierter Zustände, was im Einklang mit den Forderungen des "soft–potential–models" und experimentell bekannten Resultaten [21] steht.
Um Aussagen über das langwellige Verhalten zu gewinnen, bestimmen wir wie für die metallischen Gläser die mittlere Schallgeschwindigkeit c aus den Scherungs– und Kompressionsmduln der Gläser. Im Gegensatz zum Kristall sind die Gläser isotrop. Die transversale Schallgeschwindigkeit c_t bestimmen wir zu 1435 m/s und die longitudinale c_l zu 2508 m/s, damit nimmt die mittlere Schallgeschwindigkeit nach

$$\bar{c} = (\frac{1}{3}(\frac{2}{c_t^3} + \frac{1}{c_l^3}))^{-\frac{1}{3}} \tag{4.30}$$

den Wert 1594 m/s an, der wie im Falle der Kristallphase im Vergleich zum Experiment, $\bar{c}_{exp} = 1030$ m/s [78], zu hoch ist. Daraus leiten wir das Verhalten des Spektrums für $\nu \to 0$ ab. Damit liegt die Debye–Frequenz in unserem Modell bei etwa 3.25 THz, aus den experimentellen Daten erhält man $\nu_D \approx 2.1$ THz.
In Bild (4.37) tragen wir das Debye–Spektrum des Se–Glases gegen die Frequenz auf. Die durchgezogene Linie zeigt das Spektrum des vorhergehenden Bildes und die punktierte Linie das Debye–Spektrum.
Für kleine Frequenzen finden wir zusätzliche Zustände, die über den Debye–Beitrag hinausgehen. Der Anteil dieser Moden macht etwa 2% des Gesamtspektrums aus, darin sind also nicht allein die von als lokal bezeichneten Moden enthalten, sondern auch Zustände mit einem mittleren "participation ratio".
Um diese Überhöhung zu verdeutlichen, tragen wir wie für die metallischen Gläser die Zustandsdichte $Z(\nu)$ über ν^2 in Bild (4.38) auf.

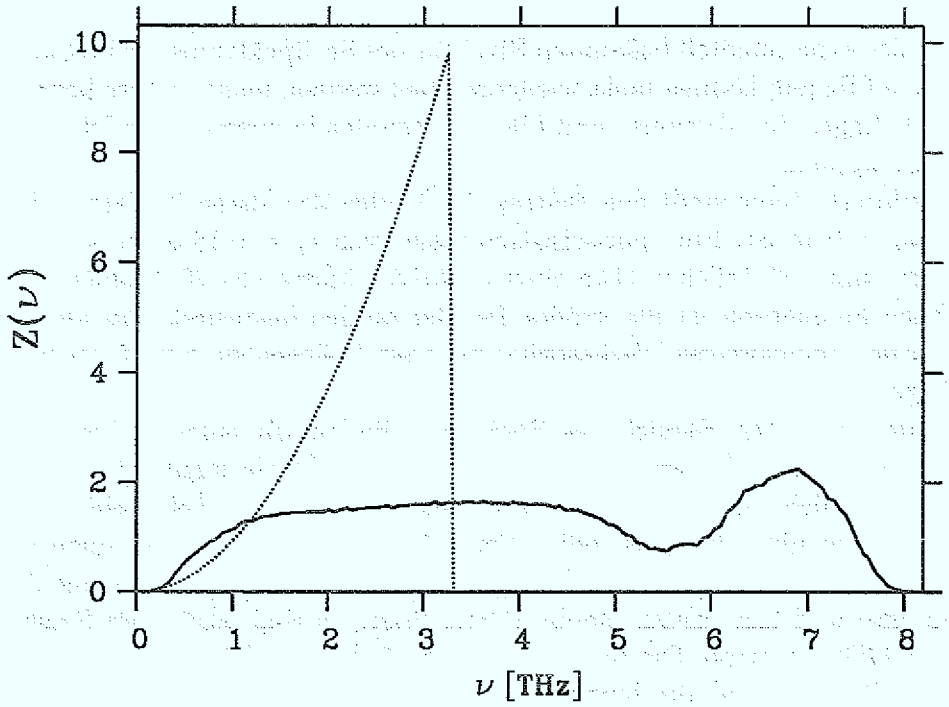


Fig.4.37 Zustandsdichte $Z(\nu)$ gegen die Frequenz ν in THz (durchgezogene Linie), die punktierte Linie zeigt das Debye–Spektrum

Die durchgezogene Linie zeigt das Spektrum des vorhergehenden Bildes. Die punktierte Linie stellt das um den Debye–Beitrag korrigierte Spektrum dar, d. h. wir haben zu allen Frequenzen, die niedriger als das erste Phonon (also $\nu < 0.52$THz) in unseren Gläsern liegen, die Debye–Zustandsdichte addiert, um so das Verhalten des Spektrums für $\nu \to 0$ zu beschreiben.
Die gestrichelte Linie bildet den in dieser Darstellung konstanten Beitrag des Debye–Spektrums.
Es ist ein deutlicher Boson–peak erkennbar, der bei $\nu = 0.45$THz liegt, experimentell liegt er etwas über 0.3THz [16].
Insgesamt sind die niederfrequenten Glasmoden, die mit unserem Modell gefunden werden, zu hart im Vergleich mit der experimentellen Situation.
Die zusätzlich zu den Schallwellen existierenden weichen Moden sind verantwortlich für die Überhöhung in der spezifischen Wärme c_p bei kleinen Temperaturen. Bermejo et al. simulieren amorphes Selen, das aus Ketten mit 20 Atomen besteht, die Wechselwirkung wird durch ein Valenz–Kraft–

Modell beschrieben [75]. In ihrer MD–Simulation finden die Autoren [76] eine ähnlich starke Überhöhung der spezifischen Wärme.

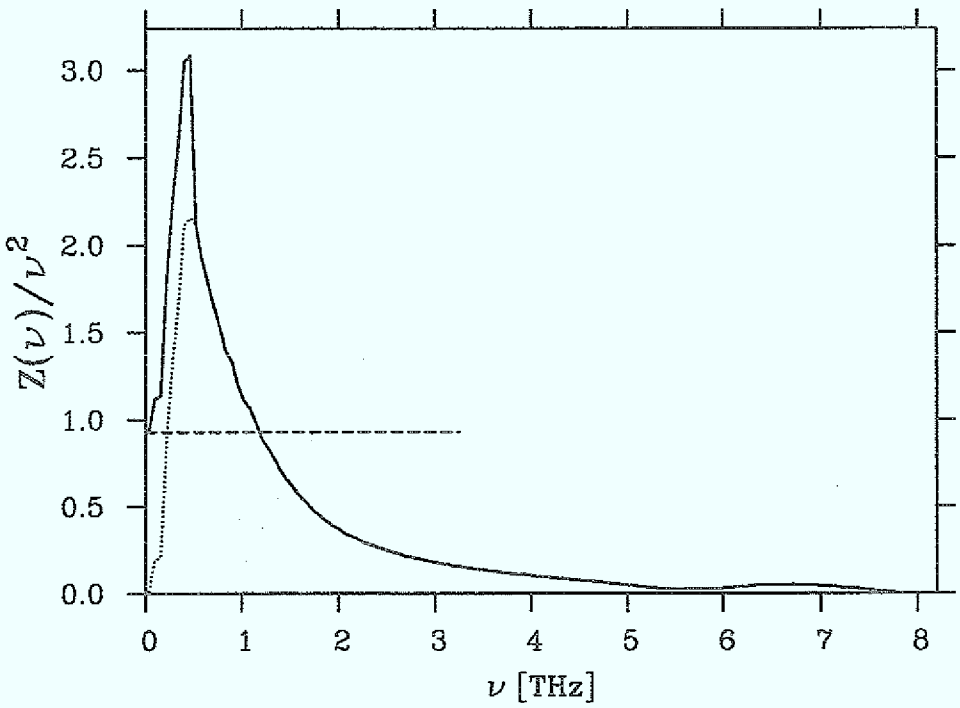


Fig.4.38 $Z(\nu)/\nu^2$ gegen die Frequenz ν in THz, die punktierte Linie bildet die Zustandsdichte $Z(\nu)$ des vorhergehenden Bildes, die gestrichelte Linie zeigt das Debye–Spektrum, die durchgezogene Linie stellt das Spektrum mit der Debye–Korrektur dar.

Die durchgezogene Linie zeigt die um den Debye–Beitrag korrigierte spezifische Wärme. Die punktierte Linie stellt den Beitrag aller Moden zur spezifischen Wärme dar allerdings ohne Debye–Korrektur. Die gestrichelte Linie zeigt die spezifische Wärme, die von den lokalisierten Moden mit einer Frequenz $\nu < 0.52$ THz herrührt.
Diese zusätzlichen Beiträge führen zu einer Überhöhung in der spezifischen Wärme c_p, die wir, wie im Teil über die "soft sphere"–Gläser geschildert, in harmonischer Näherung aus dem Spektrum ableiten.

Wir zeigen in Bild (4.39) die Größe c_p/T^3 aufgetragen gegen die Temperatur T, da in dieser Form der Debye–Anteil konstant wird.
Wir finden das Maximum von c_P/T^3 bei $T = 5$K, der experimentelle Befund gibt die Lage des Maximums bei $T = 3$K an [17].

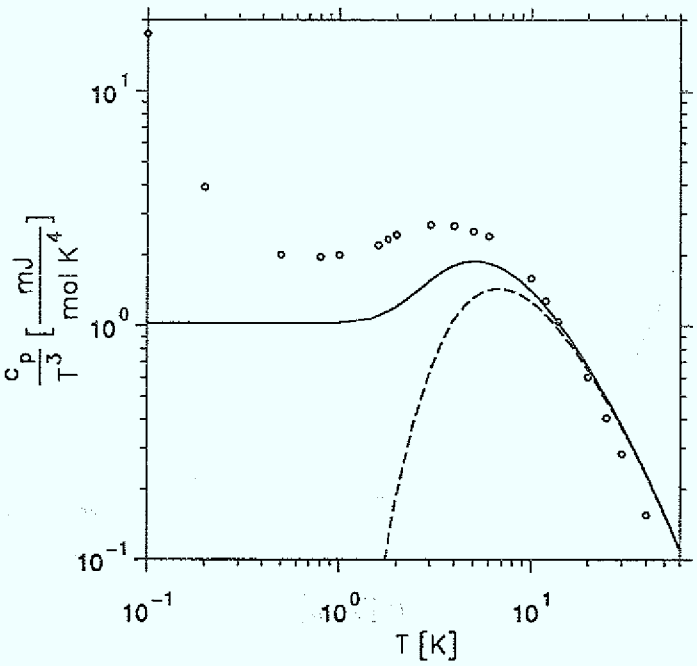


Fig.4.39 c_p/T^3 gegen die Temperatur T in K doppelt–logarithmisch aufgetragen, die durchgezogene Linie zeigt die spezifische Wärme mit der Debye–Korrektur, die gestrichelte Linie bildet die spezifische Wärme aus der Zustandsdichte $Z(\nu)$ des vorhergehenden Bildes ohne den Debye–Beitrag, die offenen Kreise symbolisieren die experimentellen Werte nach Chang und Bestul [79], und Lasjaunias et al. [17].

Insgesamt ergibt der Vergleich unserer Simulationen mit den Experimenten ein etwas zu hartes Verhalten für die mit dem parametrisierten Potential beschriebenen Selen–Gläser.

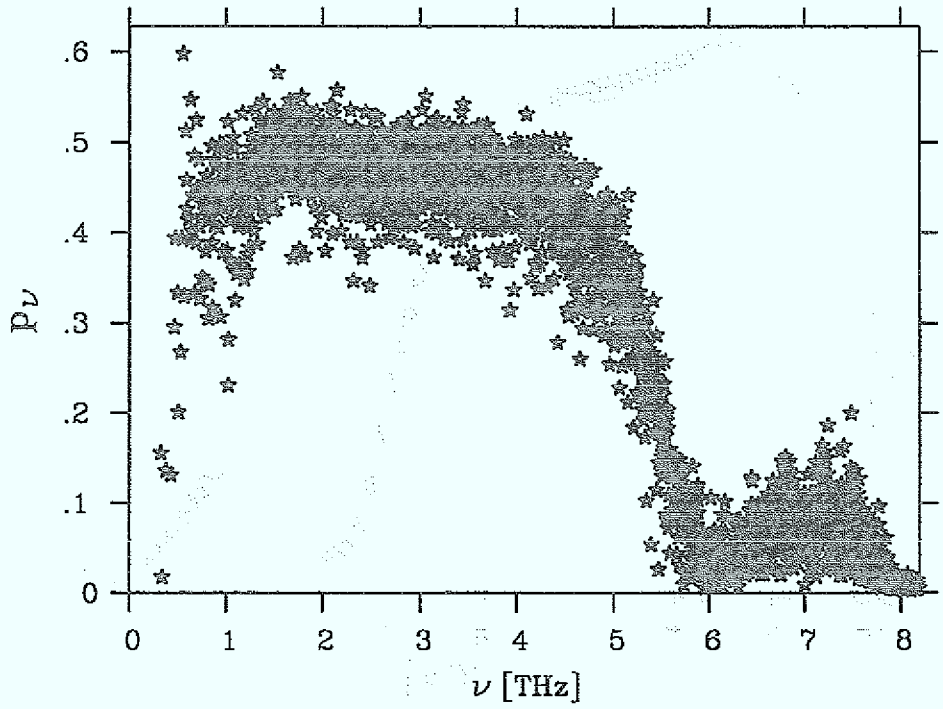


Fig.4.40 "participation ratio" $p(\nu)$ gegen die Frequenz ν für ein Se–Glas aus 750 Atomen.

Wie schon im Kapitel über metallische Gläser wollen wir auch für das Selen einige wichtige Eigenschaften der Moden untersuchen. Eine charakteristische Eigenschaft der Moden ist ihre Lokalisierung. Die Lokalisierung p_ν eines Glases ist in Bild (4.40) gegen die Frequenz ν in THz aufgetragen.

Am niederfrequenten Ende finden wir wie vom "soft potential model" gefordert stark lokale Moden mit $p_\nu < 0.18$, daneben existieren stark ausgedehnte Zustände (Phononen) bei der gleichen Frequenz.

Wegen der im Vergleich zur intermolekularen Wechselwirkung starken intramolekularen Wechselwirkung zwischen den Teilchen, ist der "participation ratio" p_ν für hohe Frequenzen stark lokalisiert.

In Bild (4.41) ist der über 45 Konfiguration mit $N = 750$ Atomen gemittelte "participation ratio" p_ν (markiert durch $*$) und der über 10 Gläser mit 1470 Teilchen gemittelte (markiert durch $\circ$) gegen die Frequenz ν aufgetragen.

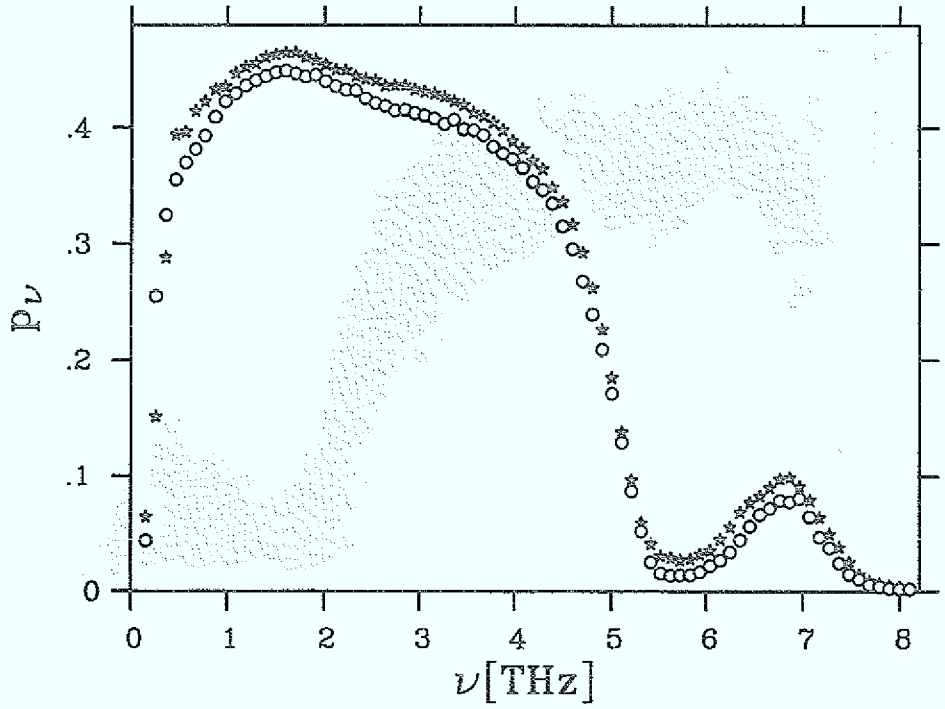


Fig.4.41 Mittleres "participation ratio" $p(\nu)$ gegen die Frequenz ν: ($\star$) Se-Gläser mit 750 Atomen und ($\circ$) solche mit 1470 Atomen.

Da im niederfrequenten Bereich des Spektrums neben lokalen Moden solche mit einem hohen "participation ratio" existieren, wird durch die Mittelung der Wert des "participation ratios" für niedrige Frequenzen erhöht. Nach der Mittelung über die erzeugten Gläser finden wir, daß das "participation ratio" für die verschieden Systemgrößen $N = 750$ und 1470 Atomen nicht gut mit der inversen Teilchenzahl N skaliert.
Die Skalierung ist deshalb nicht ganz erfüllt, da die in den größeren Systemen vorkommenen Wechselwirkungen zwischen den Moden den "participation ratio" erhöhen. Durch die Schallwellen, die schon in den Gläsern mit 750 Atomen bei etwa 0.5THz existieren, wird der "participation ratio" selbst in den kleinen Konfigurationen durch die Wechselwirkungen zwischen lokalen Moden und ausgedehnten Phononen ähnlicher Frequenz erhöht.
Durch eine geeignete Überlagerung der Eigenvektoren mit den niedersten Frequenzen ist es allerdings möglich, die Zahl der Moden mit einem "participation ratio" $p_\nu = 0.30$–0.45 zu verringern und in lokalisierte Moden

($p_\nu < 0.20$) und stark ausgedehnte Moden ($p_\nu > 0.45$) zu zerlegen. Die Frequenzen dieser Vektoren $\tilde{e}$ erhalten wir durch

$$m\omega^2 = < \tilde{e}|D|\tilde{e} > \tag{4.31}$$

Bild (4.42) zeigt das Frequenzspektrum eines Glases mit $N = 750$ Teilchen mit den überlagerten Vektoren und den dazugehörigen Frequenzen.

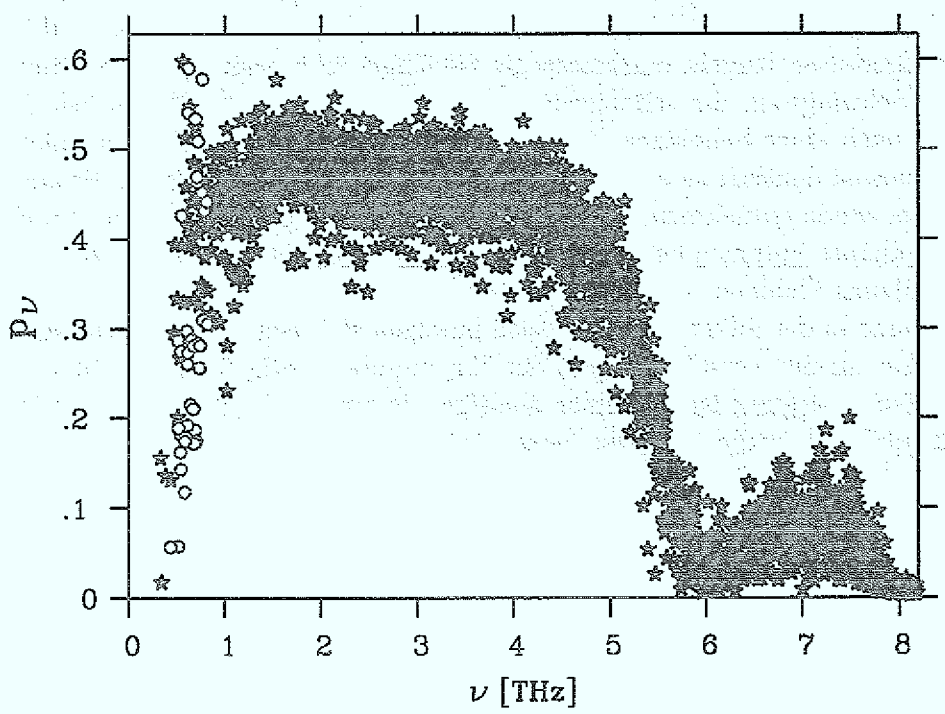


Fig.4.42 "participation ratio" p_ν gegen die Frequenz ν für eine Konfiguration: $\star$ ursprügliche Eigenmoden, $\circ$ überlagerte Moden $\tilde{e}$

Die Zahl der lokalisierten Zustände mit $p_\nu < 0.18$ hat sich von 4 Eigenmoden auf 13 Moden erhöht, ebenso hat sich die Zahl der ausgedehnten Zustände mit $p_\nu > 0.5$ von 4 auf 6 erhöht. Dieses Ergebnis weist auf die starken Wechselwirkungen zwischen den Eigenschwingungen hin, die zu einer Vergrößerung des "participation ratios" führen.

Eine Aussage über die Gestalt der Moden erhalten wir durch ihre Dimension d_ν. Analog zu den "soft sphere"–Gläsern berechnen wir die Dimension wie bei den Relaxationen in den metallischen Gläsern (siehe Gl.4.17) für einen Gewichtsfaktor nach dem "participation ratio". Im Schnitt haben die Moden eine Dimension von $d_\nu = 2.5$. Für die lokalisierten Zustände finden wir aber Dimensionen von $d_\nu = 1.5$.
Als ein Beispiel für den linearen Charakter der niederfrequent lokalisierten Schwingungen zeigen wir in Bild (4.43) diejenigen Atome in einer lokalen Eigenmode, deren Amplitude mehr als 0.4 der maximalen beträgt. Diese Schwingung ist stark lokalisiert mit einem "participation ratio" $p_\nu = 0.11$. Die ausgefüllten Kugeln markieren die Gleichgewichtspositionen der Atome in der Schwingung, die schattierten Kugeln bezeichnen die Positionen der Atome nach einer beliebigen Auslenkung in der Mode. Die Kettenstruktur des Selens ist deutlich zu erkennen, allerdings sind nicht alle Atome, die stark an dieser Mode teilnehmen, an diese Kette gekoppelt. Die Mode ist also nicht auf ein kleines Volumen beschränkt, sondern ist in verschiedenen nur schwach verbundenen Gebieten wirksam.
Die Atome in der linken unteren Kette bewegen sich fast in die gleiche Richtung, was an der Verschiebung in der Eigenmode zu erkennen ist. Diese kooperative Bewegung ist mit einer niedrigen Frequenz der Mode verbunden. Die Eigenfrequenz dieses Bewegungszustandes beträgt 0.5THz, liegt also etwa bei dem ersten in diesem System auftretenden Phonon.

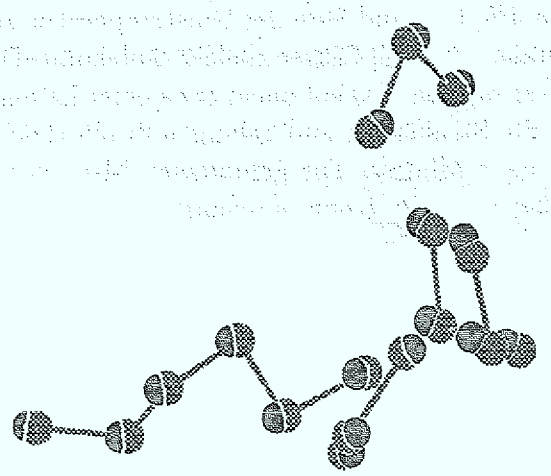


Fig.4.43 Atome mit den größten Amplituden (> 0.4 der maximalen) in einer lokalen Eigenmode mit einem "participation ratio" $p_\nu = 0.11$. Ausgefüllte Kugeln markieren die Gleichgewichtspositionen der Atome, schattierte Kugeln bezeichnen die Positionen der Atome nach einer beliebigen Auslenkung in der Mode.

4.2.4 Relaxationen in Se–Gläsern

Um Relaxationen in Selen–Gläsern zu untersuchen, sind die Konfigurationen auf Temperaturen von 4%, 17% und 30% der Glastemperatur aufgeheizt worden. Bei jeder Temperatur sind die Gläser 108000 Molekular–Dynamik– Zeitschritte lang beobachtet worden, das entspicht etwa einer halben ns. Während dieser Zeit relaxieren die Strukturen und gelangen durch thermisch angeregte Sprungprozesse in neue Minima. Die gefundenen Minima werden wie bei den metallischen Gläsern durch Konfigurationsmittelung über einen Zeitraum von einigen weichen Schwingungen bestimmt.

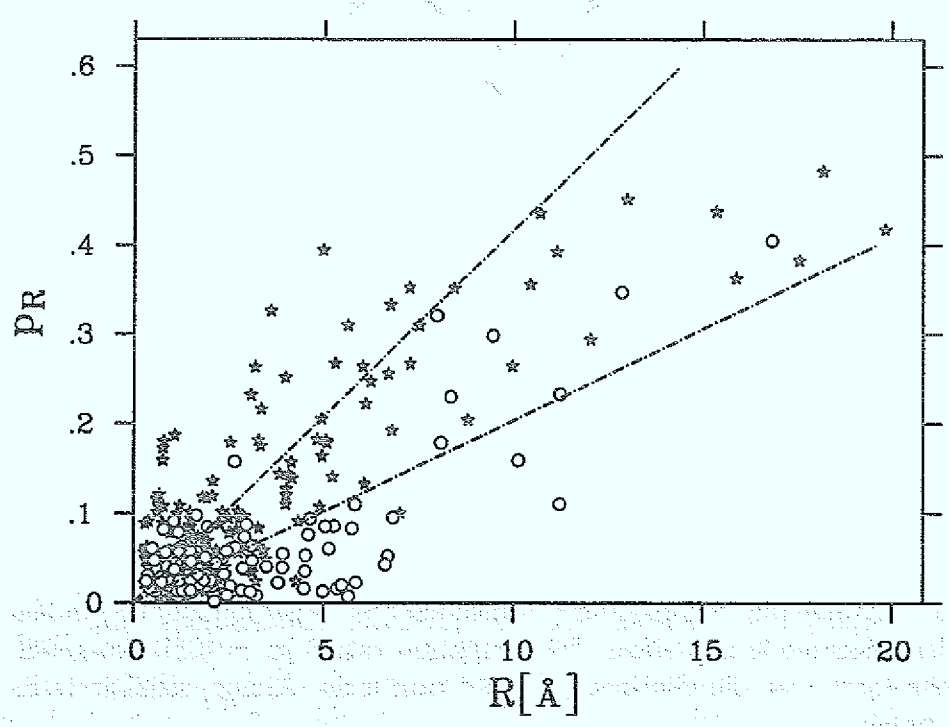


Fig.4.44 "participation ratio" p_R gegen Sprungweite R bei $T = 0.04T_g$ für verschiedene Systemgrößen N: $\star$ $N = 750$ Atome, $\circ$ $N = 1470$ Atome, die Linien dienen nur der Orientierung.

Anschließend wurde für die Konfigurationen, die bei der niedrigsten Tempe-

ratur gefunden wurden, die Energie dieser gemittelten Positionen der Atome durch ein "steepest descent/conjugate gradient"–Verfahren minimiert. Dieses Verfahren ist notwendig zur genauen Bestimmung der Grundzustandseigenschaften der Gläser.
Die Relaxationsprozesse der Se–Gläser sind wie die weichen Moden auf wenige Atome lokalisiert. Wie bei den metallischen Gläsern definieren wir ein "participation ratio" der Relaxation p_R mit der Verschiebung R (siehe Gl.4.12). Das Bild (4.44) stellt den "participation ratio" p_R gegen die Sprungweite R der Relaxationen dar, die bei einer Temperatur $T = 0.04T_g$ gefunden worden sind.
Die Sterne symbolisieren die "participation ratios" für die Gläser mit 750 Atomen, die offenen Kreise sind die "participation ratios" für die Strukturen mit $N = 1470$ Teilchen. Die Linien dienen nur zur Verdeutlichung des mit der Systemgröße N abfallenden "participation ratios". Die Skalierung des "participation ratio" mit der Systemgröße N ist in etwa gegeben.
Die Relaxationen treten besonders gehäuft auf bei kleinen Sprungweiten von weniger als 5Å mit sehr kleinen "participation ratios" $p_R < 0.1$. Wie schon bei den metallischen Gläsern können mehrere schnell aufeinander folgende Relaxationen nicht aufgelöst werden, und deshalb weite Relaxationen mit hohen "participation ratios" vortäuschen.
Wir können deshalb die auftretenden Verschiebungen nicht als große, schwach lokalisierte Relaxationen, die in Flüssigkeiten auftreten, interpretieren.
Um die Temperaturabhängigkeit der Relaxationen aufzuzeigen, tragen wir in Bild (4.45) den "participation ratio" p_R der Relaxationen der Konfigurationen mit 1470 Teilchen, die bei den Temperaturen $T = 0.04T_g$ (symbolisiert durch $\star$) und $T = 0.30T_g$ (markiert durch $\circ$) beobachtet worden sind, gegen den Abstand R in Å zwischen den thermisch gemittelten Minima auf.
Betrachten wir nur die Relaxationen mit einem "participation ratio" $p_R < 0.2$, so finden wir, daß die Relaxationen bei der Temperatur $T = 0.04T_g$ im Mittel 2.75Å betragen, also etwas mehr als einen nächsten Nachbarabstand ($d_{NN} = 2.35$ Å), der "participation ratio" liegt im Mittel bei $p_R \approx 0.04$.
Für die Relaxationen bei $T = 0.30T_g$ erhalten wir einen mittleren Abstand zwischen den Minima von $R = 7.85$Å und ein "participation ratio" $p_R \approx 0.07$. Wir sehen also eine deutliche Abhängigkeit der Relaxationen von der Temperatur.
Bei höheren Temperaturen erhalten wir deutlich weitere Relaxationen. Durch die höhere kinetische Energie sind die Teilchen in der Lage höhere Energie-

barrieren zu überwinden, damit ist aber in der Regel ein größerer Abstand zwischen den Minima verbunden. Gleichzeitig werden mehr Teilchen zur Relaxation angeregt, was sich in dem vergrößerten "participation ratio" niederschlägt.

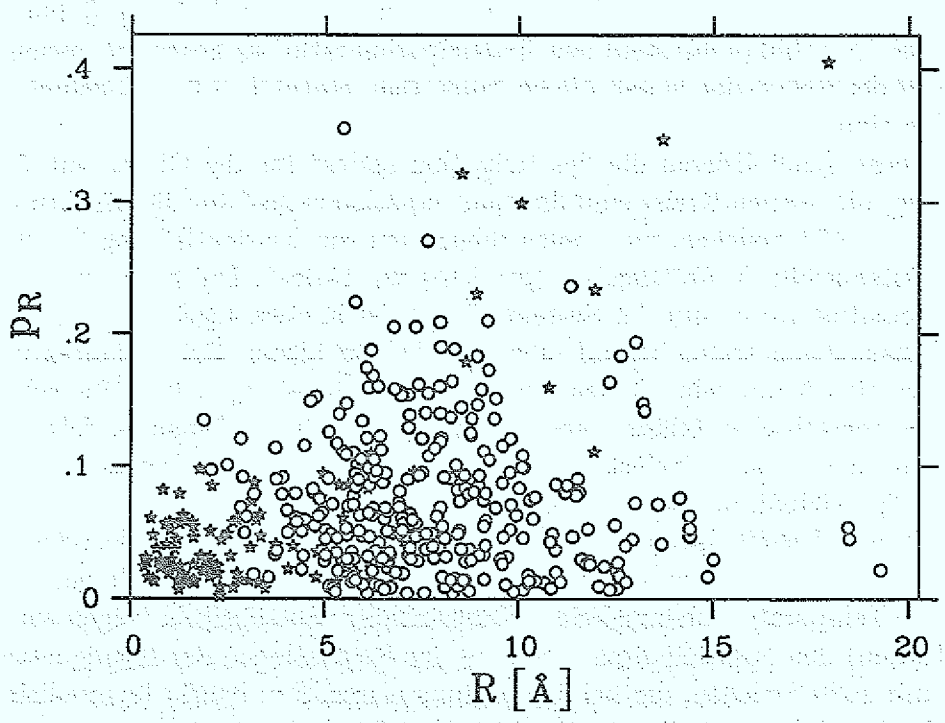


Fig.4.45 "participation ratio" p_R der Gläser mit 1470 Atomen bei 2 verschiedenen Temperaturen mit: $\star$ bei $T = 0.04T_g$ und $\circ$ bei $T = 0.30T_g$.

Wie für die metallischen Gläser bestimmen wir wieder die Korrelation $c_{\mathbf{RR}'}$ der Sprünge, um zu sehen wie unabhängig zeitlich aufeinanderfolgende Relaxationen sind, siehe Bild (4.46).

Die Relaxationen weisen bei einer Temperatur von $T = 0.04T_g$ hohe Korrelationen in beiden Systemgrößen auf, was darauf hinweist, daß sich die Strukturen während der Alterungsprozesse nicht stark verändern.

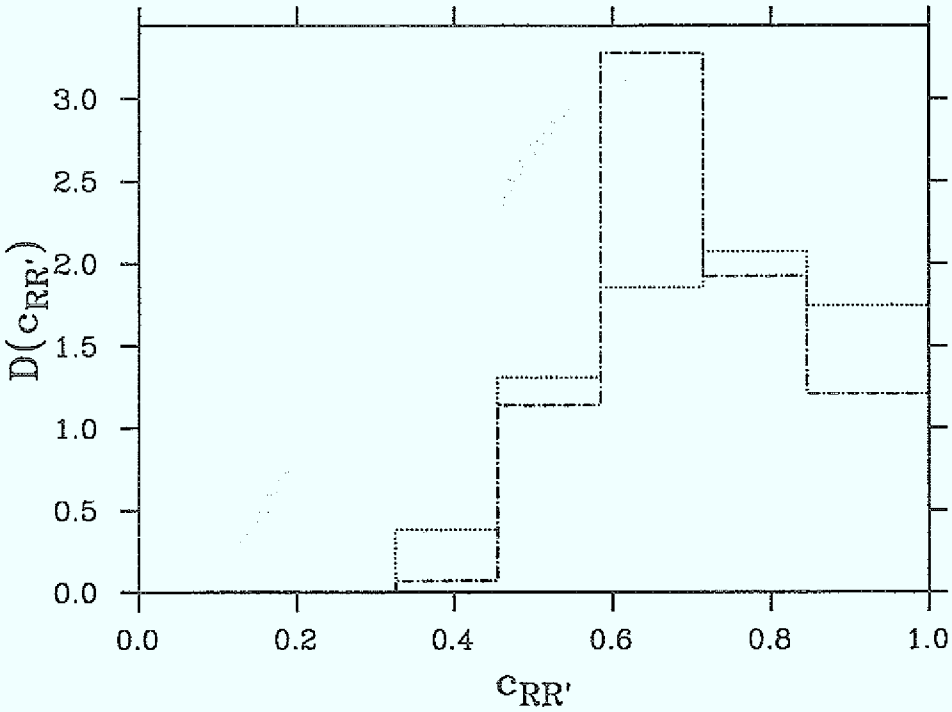


Fig.4.46 Verteilung der Korrelationen $c_{\mathbf{RR'}}$ der Relaxationen der Gläser mit 750 $(\cdots)$ und 1470 Teilchen $(- \cdot -)$ bei einer Temperatur von $0.04T_g$.

Dieses Resultat wird noch weiterhin von der Tatsache unterstützt, daß in den gealterten Konfigurationen immer noch in sehr ähnlicher Weise niederfrequent lokalisierte Moden existieren, wie der Vergleich der "participation ratios" der Ausgangskonfigurationen und der gealterten zeigt. In Bild (4.47) ist der über 45 Konfigurationen mit $N = 750$ Atomen gemittelte "participation ratio" p_ν gegen die Frequenz ν aufgetragen.
Die offenen Kreise bezeichnen den "participation ratio" der ursprünglichen Gläser und die Sterne markieren diese Größe für die gealterten Systeme. Die Unterschiede in der Verteilung der "participation ratios" sind sehr gering, was bedeutet, daß die Alterungsprozesse in diesem Temperaturbereich nur wenig Einfluß auf die weichen Moden besitzen, was mit der Forderungen des "soft potential models" übereinstimmt.
Die Verknüpfung von weichen Schwingungen und Relaxationen im "soft potential model" überprüfen wir wieder durch Bestimmung der Korrelation $c_{\mathbf{Re}}$ analog zu den Rechnungen für die metallischen Gläser (s. Gl.4.14).

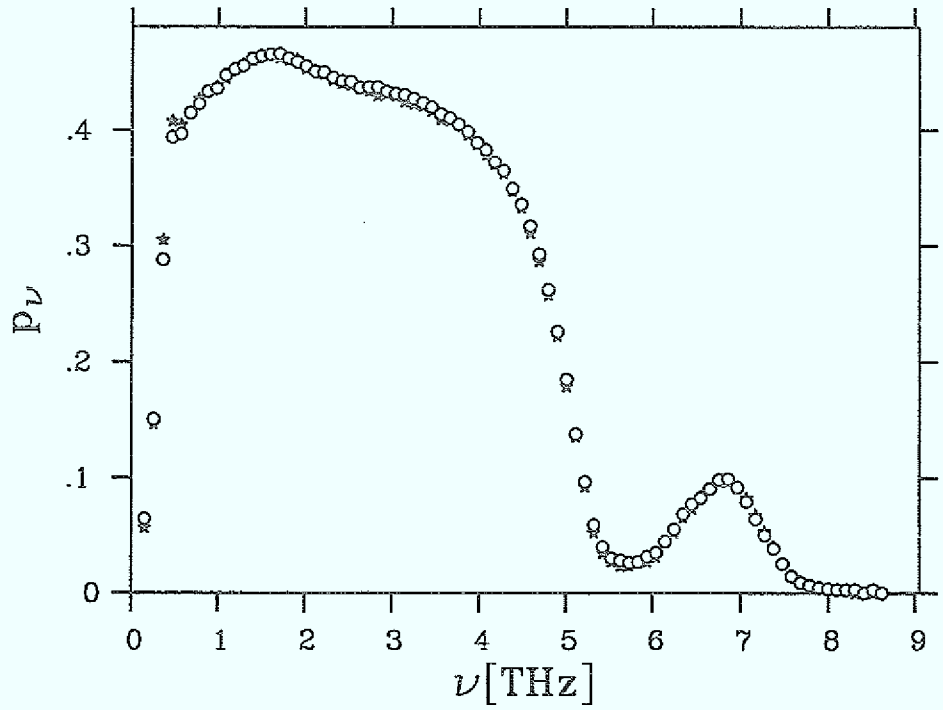


Fig.4.47 Konfigurationsgemittelter "participation ratio": (∘) ursprüngliche Gläser, (⋆) bei einer Temperatur von $0.04T_g$ gealterte Systeme mit $N = 750$ Atomen.

Bei den Se–Gläsern haben wir allerdings die Korrelation des Sprungs zu allen Moden des Minimums bestimmt, aus dem der Sprung erfolgt ist. In Bild (4.48) zeigen wir für ein Glas mit 750 Teilchen den Entwicklungskoeffizienten c^2_{Re} einer Relaxation nach dem Basissystem der Eigenmoden gegen die Frequenz ν.
Die Korrelation zwischen einzelnen Moden und einer lokalen Relaxation ist im Selen typischerweise nicht so hoch wie in den metallischen Gläsern gleicher Größe, wo einzelne niederfrequent lokalisierte Moden Entwicklungskoeffizienten von $c^2_{\mathrm{Re}} = 0.7$ besitzen. Das spiegelt die Tatsache wider, daß im Selen durch die stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Moden und den Schallwellen die Lokalisierung der Moden abgeschwächt wird. Zur Beschreibung einer lokalen Relaxation müssen wir mehr Moden überlagern.
Im wesentlichen sind die Korrelationen allerdings auf den Unterraum der niederfrequenten Moden beschränkt. Der Beitrag der hochfrequenten Mo-

den zur Relaxation ist nur sehr gering. Das wird klar, wenn man bedenkt, daß hochfrequente Moden die Bewegung von im wesentlichen gegeneinander schwingenden Teilchen beschreiben, also eine gleichgerichtete Bewegung wie Relaxationen nicht sehr gut abbilden.

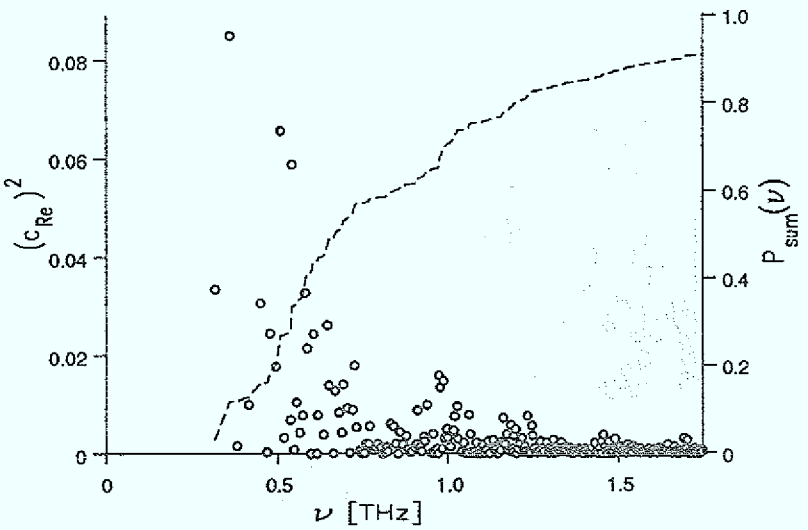


Fig.4.48 Korrelation c_{Re}^2 zwischen einer lokalen Relaxation und den zum Ausgangsminimum gehörenden Schwingungsmoden (linke Skala) gegen die Frequenz ν in THz. Die gestrichelte Linie zeigt die über die Frequenzen aufsummierte Korrelation P_{sum} (rechte Skala). Der dargestellte Frequenzbereich umfaßt etwa 9% aller Moden.

Eine Aussage über die Gestalt der Moden erhalten wir durch Bestimmung der Dimension d (s. Gl.4.17) wie schon bei den metallischen Gläsern. In Bild (4.49) tragen wir die Dimension d (mit einem Gewichtsfaktor wie beim "participation ratio") gegen die Sprungweite R auf.
Bei kleinen Sprungweiten zeigen die Strukturen der an einer Relaxation beteiligten Atome eine eher lineare Form, während die großen Relaxationen mit mehr zweidimensionalen Strukturen verknüpft sind. Ähnlich wie bei den me-

tallischen Gläsern können diese weiten Sprünge auf mehrfache Relaxationen zurückgeführt werden, die wir nicht aufgelöst haben.

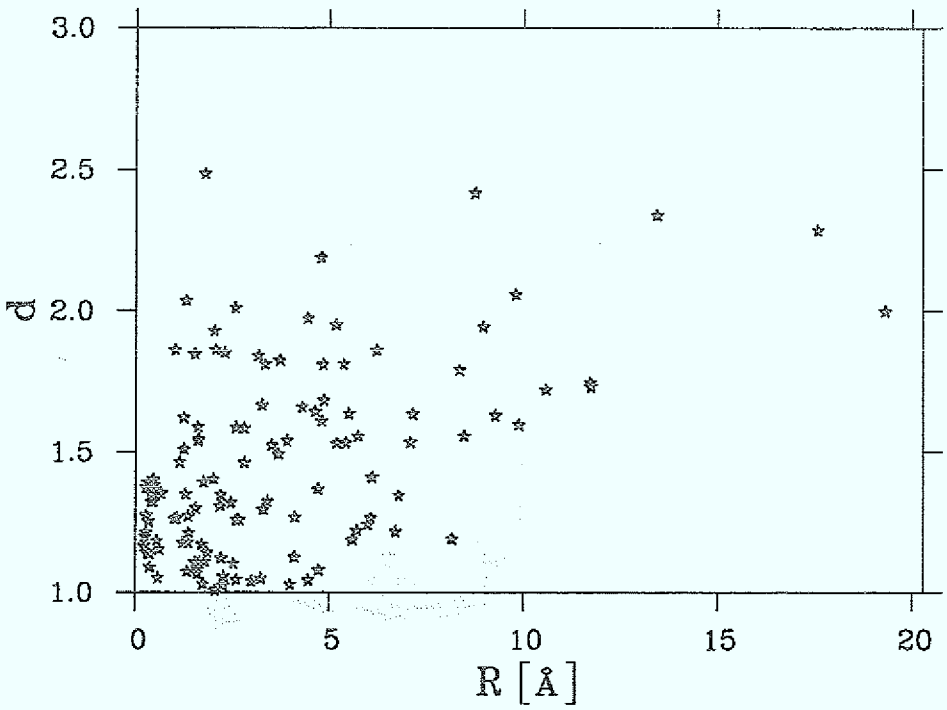


Fig.4.49 Dimension d der Gläser mit $N = 1470$ Atomen gegen die Sprungweite R in Å der Relaxationen bei $T = 0.04T_g$.

Neben den Relaxationen sind die harmonischen Schwingungen der Atome um die Gleichgewichtspositionen, die experimentell im Debye–Waller–Faktor bestimmt werden, verantwortlich für das dynamische Verhalten bei tiefen Temperaturen. Wie bei den metallischen Gläsern berechnen wir die zeitgemittelten quadratischen Verschiebungen der Teilchen in einem Minimum nach Gl.4.19.
In Bild (4.50) tragen wir die Verteilungen des Verschiebungsquadrates der Auslenkungen $< u_n^2 >$ für die 3 untersuchten Temperaturen auf.
Die Kurven zeigen in allen Temperaturen Schultern, die von anharmonischen Schwingungen verursacht werden, mit wachsender Temperatur verbreitern

sich die Verteilungen zunehmend. Im Mittel hat die quadratische Verschiebung bei $T = 0.04T_g$ den Wert $\overline{u_n^2} = 0.0022\text{Å}^2$, bei $T = 0.17T_g$ finden wir $\overline{u_n^2} = 0.016\text{Å}^2$ und bei $T = 0.30T_g$ erhalten wir $\overline{u_n^2} = 0.025\text{Å}^2$. Die mittleren Verschiebungen hängen in etwa linear von der Temperatur ab, wie von der harmonischen Näherung gefordert.

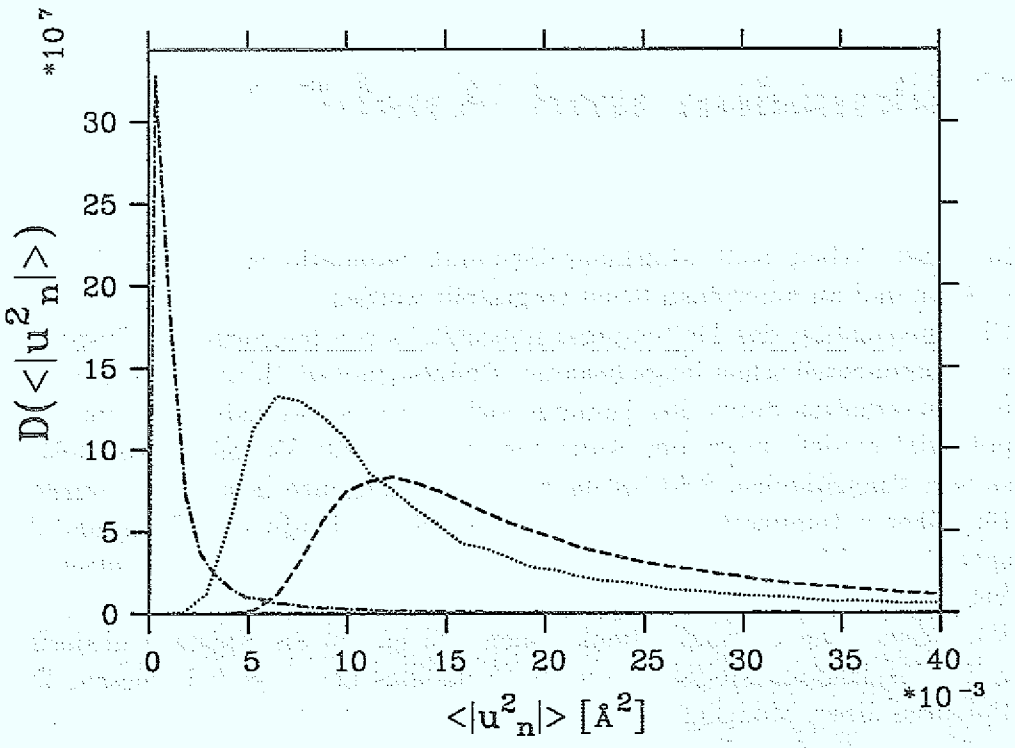


Fig.4.50 Die Verteilung des konfigurationsgemittelten Debye–Waller–Faktors $< u_n^2 >$ der Strukturen mit 1470 Atomen für die untersuchten Temperaturen mit $-\cdot-T = 0.04T_g, \cdots T = 0.17T_g$ und $- - - T_g = 0.30T_g$

Ein Vergleich mit dem Experiment ist aber wegen der unterschiedlichen Methoden in der Bestimmung der Verschiebungsquadrate nur schwer möglich, da in den Experimenten nicht endgültig entschieden werden kann, ob schnelle Relaxationen oder weiche Schwingungen zu den Verschiebungen beitragen [80]. Der Vergleich mit dem Experiment gibt aber die gleiche Größenordnung für die theoretisch bestimmten und die gemessenen Werte.

Kapitel 5

Diskussion und Ausblick

In dieser Arbeit sind Molekular-Dynamik-Simulationen an metallischen Gläsern und an amorphem Selen vorgestellt worden.
Die Universalität des Tieftemperaturverhaltens von ungeordneten Systemen ist experimentell schon lange bekannt. Phänomenologisch kann das Tieftemperaturverhalten durch das Tunnelmodell und seine Erweiterung zum "soft potential model" unter der Annahme einer breiten Verteilung von lokalisierten Tunnelmoden, Schwingungen und Relaxationen beschrieben werden. Bei höheren Temperaturen geht die Universalität allerdings verloren und die spezifischen Eigenschaften der Systeme bestimmen wieder das physikalische Verhalten.
Vorangegangene Computersimulationen [32] hatten die Existenz niederfrequent lokalisierter Moden in einem Modellglas bei $T \approx 0$ bewiesen. Das Potential dieses Modellglases weicher Kugeln entspricht dem eines monoatomaren metallischen Glases.
Ein Ziel dieser Arbeit war es, die bestehenden Simulationen zu endlichen Temperaturen hin zu erweitern, um Relaxationen bei $T \neq 0$ und Alterungsprozesse zu untersuchen. Die erreichbaren Temperaturen sind allerdings durch die starke Tendenz der monoatomaren Gläser zur Kristallisation beschränkt. Innerhalb der Beobachtungszeit von einer halben ns konnte mit den größten betrachteten Gläsern von 5488 Teilchen eine Temperatur von $T = 0.15T_g$ erreicht werden.
Damit wir universelles Verhalten von spezifischen Gegebenheiten der Gläser unterscheiden können, simulierten wir noch ein zweites Glas.
Das zweite, realistische System, das wir simulierten, ist amorphes Selen, das

einer völlig anderen Materialklasse angehört. In der Natur bildet Se relativ stabile Glasstrukturen, die aus Ringen und Kettenfragmenten bestehen. Viele seiner Eigenschaften sind experimentell gut untersucht, so daß sich ein Vergleich zwischen den Resultaten der Computersimulation und den experimentellen Ergebnissen anbietet. Da Se wie Schwefel zu den Elementen mit einer sehr großen Vielfalt an Konfigurationen gehört, –es existieren Molekülstrukturen mit bis zu 20 Atomen–ist die Wechselwirkung zwischen den Se–Ringen und –Ketten sehr kompliziert. Bis heute ist es nicht möglich, die Dynamik hinreichend großer Systeme mit elektronen–theoretischen Modellrechnungen zu beschreiben. Deshalb haben wir ein empirisches interatomares Wechselwirkungspotential, das aus 2–Teilchen– und 3–Teilchen–Wechselwirkungen besteht, entwickelt, das die bekannten Molekül– und Kristallstrukturen reproduziert. Die Parameter des Potentials sind an Molekülstrukturen angepaßt worden, die nach den Car–Parinello–Rechnungen von Hohl und Jones [45] die Grundzustandskonfigurationen bilden. Da die Moleküle allein keine Information über die Wechselwirkung zwischen Ketten– und Ringstrukturen der festen Phasen beinhalten, haben wir das so gewonnene Potential dahin modifiziert, daß es die stabile trigonale Phase und den α–monoklinen Kristall beschreiben kann. Mit diesem Potential haben wir dann amorphes Se simuliert.

Die Gläser wurden durch Abschrecken aus heißen Schmelzen gewonnen, die solange bei der doppelten Schmelztemperatur äquilibiriert wurden, bis Gedächtniseffekte verschwunden sind. Zum Abschrecken verwendeten wir Abkühlraten zwischen 10^{13}–10^{14}K/s und Außendrücke bis zu 10GPa. Unsere Simulation hat gezeigt, daß die eingefrorenen Dichtefluktuationen in den Se–Gläsern stark von dem verwendeten Abkühlprozeß abhängen. Bei zu schnellen Abkühlraten bilden sich vermehrt Mikroporen.

Wegen der Stabilität des Se–Glases konnten wir diese Konfigurationen auf $T = 0.30T_g$ aufheizen und so Relaxationen auch bei höheren Temperaturen untersuchen.

Zur Bestimmung der Grundzustandseigenschaften der Konfigurationen wurde die potentielle Energie der Gläser minimiert, um so die lokalen Minima der Konfigurationen zu finden. Durch Diagonalisierung der dynamischen Matrix D der Grundzustandskonfigurationen wurden ihre Eigenwerte und Eigenfunktionen bestimmt, deren Lokalisierung durch die effektive Masse M_{eff} und den "participation ratio" p_ν charakterisiert wird.

Typischerweise sind etwa 20 Atome und mehr an einer lokalisierten Mode be-

teiligt, diese Anzahl wurde sowohl im metallischen Glas (einem System mit einer Koordinationszahl $c_{NN} \approx 12$) als auch im Selenglas, das eine wesentlich andere Struktur besitzt ($c_{NN} \approx 2.15$), gefunden. Die Beschränkung der Lokalisierung auf etwa 20 Atome erweist sich als unabhängig vom betrachteten System und ist in guter Übereinstimmung mit der Deutung der Experimente im Modell weicher Potentiale.
Der Anteil der stark lokalisierten Moden am Gesamtspektrum liegt in beiden Systemen bei etwa 10^{-3}. Gut lokalisierte Moden können im Festkörper nur bei sehr niedrigen Frequenzen, wo die Zahl der ausgedehnten Phononen sehr gering ist, und in sehr kleinen Konzentrationen vorkommen. Neben den stark lokalisierten Moden finden wir in unseren Gläsern eine viel größere Anzahl von Schwingungen mit mittleren "participation ratios". Diese Zustände entstehen durch die Wechselwirkung von stärker lokalisierten Moden miteinander und mit den bei der entsprechenden Frequenz existierenden ausgedehnten Phononen. Bei hinreichend starker Wechselwirkung werden die lokalisierten Moden und die Phononen so stark gemischt, daß sie ununterscheidbar werden. Im Frequenzspektrum und in der spezifischen Wärme zeigen sich diese gemischten Moden als Überhöhung über den Debye–Anteil (Boson–peak). Dieser Überschuß an niederfrequenten Moden beträgt für die untersuchten Gläser etwa 2%.
In der kleinsten betrachteten Systemgröße der metallischen Gläser werden diese Wechselwirkungseffekte stark unterdrückt. In den kleineren Systemen konnten wir deshalb leichter "nackte", isolierte Moden studieren.
Durch Ausdehnung der Simulationen auf Temperaturen bis zu $0.30T_g$ konnten Wechselwirkungseffekte zwischen den Bewegungszuständen, den Vibrationen und den Relaxationen, untersucht werden.
Die Konfigurationen sind in mehreren Anlaßstufen auf Temperaturen bis zu $0.15T_g$ für die metallischen Gläser und bis zu $0.30T_g$ für die Se–Gläser aufgeheizt worden, dabei sind die beobachteten Relaxationen aufgezeichnet worden. Für die bei $0.05T_g$ (in den metallischen Gläsern) und bei $0.04T_g$ (in den Selengläsern) relaxierten Konfigurationen wurden wie für die ursprünglich erzeugten Gläser die Eigenwerte und Eigenvektoren der Minima berechnet. Für beide Systeme finden wir, daß durch den Alterungsprozeß die Anzahl der lokalisierten Moden nur schwach verringert worden ist.
Eine Analyse der Relaxationen ergibt eine stärkere Lokalisierung der thermisch angeregten Sprünge im Vergleich zu den niederfrequenten Moden. Der "participation ratio" p_R einer Relaxation ist also etwas kleiner als der einer

lokalen niederfrequenten Schwingung p_ν der gleichen Systemgröße N.
Da die Molekular–Dynamik eine mikroskopische Methode ist, können wir atomare Strukturen auflösen und analysieren. Unsere Rechnungen haben gezeigt, daß die Atome, die wesentlich an weichen Moden und Relaxationen beteiligt sind, lineare Strukturen bilden.
Nach Experimenten mit Neutronenstreuung besteht wahrscheinlich ein starker Zusammenhang zwischen den niederfrequenten, lokalen Vibrationen und thermisch angeregten Sprungprozessen. Diesen Sachverhalt konnten wir mit der Molekular–Dynamik mikroskopisch überprüfen. Im Vergleich von metallischen Gläsern und amorphem Selen erhalten wir bei dem metallischen Glas eine höhere Korrelation $c_{\mathbf{Re}}$ zwischen den niederfrequent lokalisierten Moden und den Relaxationen für die Gläser mit 500 Atomen, in denen die Wechselwirkungseffekte gering sind, da die Anzahl der niederfrequenten Moden klein ist und Phononen der entsprechenden Frequenz bei dieser Systemgröße nicht existieren. Im Selenglas dagegen finden wir, daß die Korrelation $c_{\mathbf{Re}}$ für einzelne Moden geringer wird, aber im Unterraum aller niederfrequenten Moden sehr hoch ist. Wegen der Wechselwirkungseffekte der Moden und der Schallwellen wird die Stärke der Lokalisierung vermindert. Wir können also durch Überlagerung von mehreren ausgedehnten und lokalen niederfrequenten Moden die Relaxation beschreiben. Der Beitrag der hochfrequenten Moden zur Relaxation ist vernachlässigbar. Das wird klar, wenn man berücksichtigt, daß die Relaxationen durch kooperative Bewegungen der Atome hervorgerufen werden, die etwa in die gleiche Richtung gehen, also nicht wie die hochfrequenten Schwingungen in entgegengesetzte Richtungen.
Die Korrelation zwischen den einzelnen Sprüngen ist in beiden Systemen hoch und weist darauf hin, daß die Strukturen nur langsam geändert werden und durch das Aufheizen nicht völlig ihr Gedächtnis verlieren. Bei den monoatomaren metallischen Gläsern ist in dem untersuchten Temperaturbereich während der Beobachtungsdauer allerdings die Tendenz zu beobachten, daß die Konfigurationen in energetisch stabilere Minima relaxieren, und einige bei längerer Temperaturbehandlung wegkristallisieren.
Bei den relativ stabilen Selen–Gläsern, die energetisch nur um etwa 6 meV/Atom über dem trigonalen Kristall liegen, ist dieser Trend nicht in diesem Ausmaße sichtbar. Die typischen Asymmetrien liegen im Bereich der an die Gläser angelegten Temperatur T, dabei beträgt die Verweildauer in einem Minimum einige 1000 Molekular–Dynamik–Zeitschritte, liegt also im Bereich von 10^{-12}s.

Nach dem Modell weicher Potentiale wird die Dynamik in Gläsern bei tiefen Temperaturen durch lokale Prozesse bestimmt: durch Tunneln bei Temperaturen unterhalb 1K und bei höheren Temperaturen durch weiche Schwingungen und Relaxationen, die sich auf typischerweise 20–100 Atome oder Moleküle erstrecken.
Da das Tunneln ein quantenmechanischer Effekt ist, ist er mit der klassischen Molekular-Dynamik nicht direkt zu studieren. Schwingungen und thermisch angeregte Sprungprozesse können dagegen mit den Methoden der klassischen MD simuliert werden. Wir können also nur die Aussagen des "soft potential models" zu den niederfrequenten Schwingungen in Gläsern und den lokalen Relaxationen überprüfen. Die im "soft potential model" postulierte Existenz niederfrequent lokalisierter Moden konnte in der früheren Simulation von metallischen Gläsern [32] und mit dieser Arbeit für Selen–Gläser [81] bestätigt werden.
Ein Vergleich unserer Ergebnisse mit den Annahmen des phänomenologischen Modells weicher Potentiale bestätigt es teilweise. Die Vorstellungen dieses Modells über die Verteilung der Potentialparameter konnten wir durch eine Untersuchung der weichen Schwingungen in dem metallischen Glas mit 500 Atomen, in dem die Wechselwirkungseffekte zwischen den Schwingungen keine große Rolle spielen, bestätigen.
Die im Modell geforderte starke Korrelation zwischen den Relaxationen und den niederfrequent lokalisierten Eigenmoden kann für die kleinen metallischen Gläser bestätigt werden, aber für die realistischen Se–Gläser nur dann, wenn wir auch die niederfrequenten Schwingungen berücksichtigen, die durch Wechselwirkungseffekte ein etwas erhöhtes "participation ratio" besitzen.

Insgesamt konnten die Annahmen des "soft potential models" für niedrige Temperaturen durch unsere Simulationen bestätigt werden. Insbesondere konnte durch die Computersimulation gezeigt werden, daß die gleichen Atome sowohl an den niederfrequenten, lokalen Vibrationen als auch an den lokalen Relaxationen stark beteiligt sind.
Bei höheren Temperaturen kann die Dynamik nicht mehr durch einzelne, isolierte Doppelmuldenpotentiale beschrieben werden, da Relaxationen über mehrere Potentialbarrieren anhand des Verschiebevektors $\mathbf{R}$ identifiziert werden konnten. Die Wechselwirkungseffekte zwischen lokalen Moden und Phononen, die wir sowohl im Se–Glas als auch teilweise im metallischen Glas fanden, sind bei hohen Temperaturen nicht zu vernachlässigen und müssen

bei einer Beschreibung der Dynamik berücksichtigt werden.
Für zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet ist eine Erweiterung der MD–Simulationen zu Temperaturen im Bereich des Glasübergangs interessant. Die Unterschiede und Gemeinsamkeiten von Gläsern und Flüssigkeiten könnten damit im Detail untersucht werden. Die Schwingungen sind dann allerdings nicht mehr in einer harmonischen Näherung zu bestimmen, also durch die potentielle Energie, da das System wegen der Temperatur nicht mehr einem lokalen Minimum zugeordnet werden kann, sondern über mehrere Barrieren schwingen kann. Die Schwingungen sind daher über die freie Energie zu bestimmen, die auch die Entropie enthält. Diese quasi–harmonische Näherung ist auch für eine Erweiterung des Modells weicher Potentiale wichtig, um damit den Übergang zwischen weichen Schwingungen und Relaxationen in Gläsern und in der unterkühlten Flüssigkeit beschreiben zu können. Durch eine Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den Moden und den Relaxationen im "soft potential model", die, wie unsere Simulation gezeigt hat, wesentlich sind, um die Dynamik bei höheren Temperaturen zu verstehen, sollte sich das Modell dann zu höheren Temperaturen erweitern lassen.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Ausgehend von den strukturellen Eigenschaften von Se–Molekülen, die von Hohl und Jones [46] mit Car–Parinello–Rechnungen bestimmt worden sind, ist unter Berücksichtigung der kristallinen Struktur ein empirisches 3–Körper–Potential aufgestellt worden, welches das physikalische Verhalten der Se–Cluster und der Kristalle im Einklang mit den experimentellen Resultaten reproduziert.
Mit diesem Potential haben wir Se–Gläser studiert, die einige 100–1000 Atome enthalten. Aus den experimentellen Ergebnissen wurde mit Hilfe des "soft potential models" die Existenz von weichen Schwingungsmoden, die auf etwa 20 Atome lokalisiert sind, abgeleitet. Durch die Simulation von Gläsern, die bis zu 1470 Teilchen umfassen, wurde dies für das Se–Glas bestätigt.
Die Existenz von niederfrequenten, lokalen Moden im Se–Glas konnte durch unsere Simulationen bestätigt werden. Diese Moden koexistieren mit den Schallwellen und bestimmen das anomale Tieftemperaturverhalten der Gläser. Im Spektrum der Gläser verursachen sie den sogenannten Boson–peak.
Durch Molekular–Dynamik–Simulationen sind darüberhinaus auch Relaxationen in Se–Gläsern und metallischen Modellgläsern studiert worden, die, wie die Simulation gezeigt hat, stärker lokalisiert sind als die niederfrequenten Schwingungen.
Unsere Analyse der Relaxationen hat gezeigt, daß dieselben Atome, die stark an den niederfrequent lokalisierten Schwingungen beteiligt sind, auch stark an den Relaxationen teilhaben. Der im "soft potential model" vermutete starke Zusammenhang zwischen lokalen Moden und Relaxationen konnte durch den

mikroskopischen Einblick der Simulation direkt bestätigt werden.
Für höhere Temperaturen, wenn höhere Frequenzen und höhere Barrieren gegen Relaxationsprozesse wichtig werden, muß der Einfluß der Wechselwirkung zwischen den Schwingungsmoden berücksichtigt werden. Es stellte sich heraus, daß mit wachsenden Temperaturen neben der Zahl der Relaxationsprozesse auch die Sprungweite in den Relaxationen und die Anzahl der beteiligten Atome deutlich ansteigt, aber selbst bei 30% der Glastemperatur sind die Relaxationen noch auf weniger als 100 Atome lokalisiert. In diesem Temperaturbereich wird die Lokalisierung der Relaxationen durch die Wechselwirkung zwischen den Moden zwar abgeschwächt, aber nicht völlig aufgehoben.
Mit dieser Simulation konnten wir zeigen, daß lokale Prozesse die Dynamik der Gläser selbst bei Temperaturen von 30% der Glastemperatur dominieren.

Literaturverzeichnis

[1] R.C. Zeller and R.O. Pohl, Phys. Rev. B **4**, 2029 (1971).

[2] D.G. Cahill and R.O. Pohl, Phys. Rev. B **35**, 4067 (1987).
D.G. Cahill, Thesis, Cornell 1989.

[3] G.K. White, S.J. Collocot and J.S. Cook, Phys. Rev. B **29**, 4778 (1984).

[4] A.C. Hannon, R.N. Sinclair and A.C. Wright, ILL Exp. Report 6–06179 (1979).

[5] P.W. Anderson, B.I. Halperin and C.M. Varma, Phil. Mag. **25**, 1 (1972).

[6] W.A. Phillips, J. Low Temp. Phys. **7**, 351 (1972).

[7] S. Hunklinger and A.K. Raychaudhuri, Prog. Low Temp. Phys. **9**, 267 (1986).

[8] V.G. Karpov, M.I. Klinger and F.N. Ignatiev, Sov. Phys. JETP **57**, 439 (1987).

[9] T. Egami, K. Maeda and V. Vitek, Phil. Mag. **41**, 883 (1980).

[10] W. Jin, P. Vashishta, R.K. Kalia and J.P. Rino, Phys. Rev. B **48**, 9359 (1993).

[11] S.R. Nagel, G.S. Grest and A. Rahman, Phys. Rev. Lett. **53**, 368 (1984).

[12] J.M. Delaye and Y.Limoge, Europhys. Lett. **20**, 421 (1992).

[13] J.P. Hansen and I.R. McDonald, in *Theory of Simple Liquids*, New York: Academic Press (1976).

[14] H. Miyagawa, Y. Hiwatari, B. Bernu and J.P. Hansen, J. Chem. Phys. **88**, 3879 (1988).

[15] H. v. Löhneisen, H. Rüsing and W. Sander, Z. Phys. B **60**, 323 (1977).

[16] U. Buchenau, M. Prager, N. Nücker, A.J. Dianoux, N. Ahmad and W.A. Phillips, Phys. Rev. B **34**, 5665 (1986).

U. Buchenau, H.M. Zhou, N. Nücker, K.S. Gilroy and W.A. Phillips, Phys. Rev. Lett. **60**, 1318 (1988).

[17] J.C. Lasjaunias, R. Maynard and D. Thoulouze, Solid State Commun. **10**, 215 (1972).

[18] G. Winterling, Phys. Rev. B **12**, 2432 (1975).

[19] R. Orbach, Science **231**, 814 (1986).

[20] M.A. Il'in, V.G. Karpov and D.A. Parshin, Sov. Phys. JETP **65**, 165 (1987).

[21] U. Buchenau, Yu.M. Galperin, V.L. Gurevich and H.R. Schober, Phys. Rev. B **43**, 5039 (1991).

[22] D.W. Heermann *Computer Simulation Methods*, (Berlin: Springer 1990)

[23] W.G. Hoover, Physica A **18**, 111 (1983).

[24] S. Nosé and M.L. Klein, Molecular Physics **50**, 1055 (1983).

[25] H.C. Andersen, J. Chem. Phys. **72**, 2384 (1980).

[26] M. Born and K. Huang, in *Dynamical theory of crystal lattices*, Oxford: Clarendon Press (1958).

[27] J.N. Cape and L.V. Woodcock, J. Chem. Phys. **72**, 976 (1980).

[28] L.J. Lewis, Materials Science and Engineering, A**133**,423 (1991).

R. Brüning, D.H. Ryan, J.O. Ström–Olsen and L.J. Lewis, Materials Science and Engineering, A**134**,964 (1991).

[29] M.P. Allen and D.J. Tildesley, in *Computer Simulation of Liquids*, Oxford: Clarendon Press (1987).

[30] W.G. Hoover, S.G. Gray and K.W. Johnson, J. Chem. Phys. **55**, 1128 (1971).

[31] Y. Hiwatari, H. Matsuda, T. Ogawa, N. Ogita and A. Ueda, Prog. Theor. Phys. **52**, 976 (1980).

[32] B.B. Laird and H.R. Schober, Phys. Rev. Lett. **66**, 636 (1991).

H.R. Schober and B.B. Laird, Phys. Rev. B **44**, 6746 (1991).

[33] R. Fletcher and C.M. Reeves, Comput. J. **7**, 149 (1964).

[34] R.J. Bell and P. Dean, in: *Amorphous Materials*, eds. R.W. Douglas and B. Ellis, 443, New York, Wiley (1972).

[35] Numerical Recipes, eds. W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky and W.T. Vetterling, Cambridge: Cambridge University Press (1986).

[36] W.A. Phillips, U. Buchenau, N. Nücker, A.J. Dianoux and W. Petry, Phys. Rev. Lett. **63**, 2381 (1989).

[37] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss and I.P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, Solid State Physics, Supplement 3*. New York: Academic Press (1971).

[38] M. Abramowitz and I.A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, New York: Dover Publications, Inc. (1972).

[39] A. Heuer and R.J. Silbey, Phys. Rev. Lett. **70**, 3911 (1993).

A. Heuer and R.J. Silbey, Phys. Rev. B **48**, 9411 (1993).

[40] H.R. Schober, C. Oligschleger and B.B. Laird, J. Noncryst. Sol. **156**, 965 (1993).

[41] J. Berkowitz and W.A. Chupka, J. Chem. Phys. **45**, 4289 (1966).

A. Hoareau, J.-M. Reymond, B. Cabaud and R. Uzan, J. Phys. (Paris) **36**, 737 (1975).

[42] Y. Miyamoto Jap. J. Appl. Phys. **19**, 1813 (1980).

[43] P. Cherin and P. Unger Act. Cryst. B **28**, 31 (1972).

[44] R. Car and M. Parinello Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).

[45] D. Hohl, R.O. Jones, R. Car and M. Parinello, Chem. Physics Letters Vol.139, No.6, 540 (1987).

[46] D. Hohl and R.O.Jones, Phys. Rev. B **43**, 3856 (1991).

[47] F.H. Stillinger, T.A. Weber and R.A. La Violette, J. Chem. Phys. **85**, 6460 (1986).

F.H. Stillinger and T.A. Weber, J. Phys. Chem. **91**, 4899 (1987).

[48] R.O. Jones, J. Chem. Phys. **84**, 318 (1986).

[49] R. Hultgren, P.D. Desai and D.T. Hawkins (eds.) *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, American Society for Metals (1973).

[50] V.E. Bondybey and J.H. English, J. Chem. Phys. **72**, 6479 (1980).

[51] H. Schnöckel, H.-J. Göcke and R. Elsper, Z. anorg. allg. Chem. 494, 78–86 (1982).

[52] K.C. Mills, *Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides* London: Butterworths (1974).

[53] A. Mooradian and G.B. Wright, in *The Physics of Selenium and Tellurium*, ed. W. Ch. Cooper, London: Pergamon (1969).

[54] G. Lucovski, in *The Physics of Selenium and Tellurium*, ed. W. Ch. Cooper, London: Pergamon (1969).

G. Lucovski, A. Mooradian, W. Taylor, G.B. Wright and R.C. Keezer, Solid State Commun. **5**, 113 (1967).

[55] R. Steudel and E.–M. Strauss, Z. Naturforsch. **36b**, 1085 (1981).

[56] R. Steudel and E.–M. Strauss, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 28, 135 (1984).

[57] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie Hrsg. Hans Karl Kugler, Berlin, Springer (1981).

[58] J. Donohue, *The Structures of the Elements*, New York, Wiley (1974).

[59] U. Gaur, H.–C. Shu, A. Mehta and B. Wunderlich, J. Chem. Phys. Ref. Data **10**, 89 (1981).

[60] F. Gompf, J. Phys. Chem. Solids **42**, 539 (1981).

[61] G. Gattow and B. Buss, Naturwissenschaften **56**, 35 (1969).

[62] R.G.W. Wyckoff, *Crystal Structures*, Florida: Krieger (1982).

[63] M. Meißner and J. Mimkes in: *Physics of Selenium and Tellurium*, eds. E. Gerlach and P. Grosse, Berlin, Springer (1979).

[64] U. Bengtzelius, W. Götze and A. Sjölander, J. Phys. C. **17**, 5915 (1984).

[65] J. Zarzycki, in *Materials Science and Technologies Vol.9*, eds. R.W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramer, Weinheim: VCH (1991).

[66] P. Duwez, R.H. Willens and W.Jr. Klement, J. Appl. Phys. **31**, 1136 (1960).

[67] P. Kizler, private Mitteilung

[68] G. Lucovsky, in: *The Physics of Selenium and Tellurium*, eds. E. Gerlach and P. Grosse, Berlin, Springer (1979).

[69] C. Bichara, A. Pellegatti and J.–P. Gaspard zur Veröffentlichung

[70] G. Lucovsky and C.K. Wong, J. Noncryst. Phys. **75**, 51 (1985).

[71] P.J. Carrol and J.S. Lannin, Solid State Commun. **40**, 81 (1981).

[72] L.M. Needham, M. Cutroni, A.J. Dianoux and H.M. Rosenberg, J. Phys.: Condens. Matter **5**, 637 (1993).

[73] R. Bellisent and G. Tourand, J. Noncryst. Sol. **35**, 1221 (1980).

[74] P. Adonov, J. Noncryst. Sol. **47**, 297 (1982).

[75] N.G. Almarza, E. Enciso and F.J. Bermejo, Europhys. Lett. **17**, 595 (1992).

[76] M. Garcia–Hernández, F.J. Bermejo, B. Fåk, N.G. Almarza, E. Enciso and A. Criado Phys. Lett. A **175**, 217 (1993).

M. Garcia–Hernández, F.J. Bermejo, B. Fåk, N.G. Almarza, E. Enciso and A. Criado Phys. Rev. B **48**, 149 (1993).

[77] R. Steudel, J. Noncryst. Sol. **83**, 63 (1986).

[78] D. Caldemaison, C. Lemercier and G. Saada, Rev. Phys. Appl. **13**, 222 (1978).

[79] S.S. Chang and A.B. Bestul, J.Chem. Thermodynamics, **6** 325 (1974).

[80] U. Buchenau and R. Zorn, Europhys. Lett. **18**, 523 (1992).

[81] C. Oligschleger and H.R. Schober, Physica A **201**, 391 (1993).

[82] W.A. Phillips (ed.), *Amorphous Solids: Low Temperature Properties*, (Berlin: Springer 1981).

[83] H.-J. Günterodt and H. Beck (eds.) *Glassy Metals I*, (Berlin: Springer 1981).

[84] J.C. Lasjaunias, A. Ravex, M. Vandorpe and S. Hunklinger, Solid State Commun. **17**, 1045 (1975).

[85] D.G. Cahill and R.O. Pohl, Phys. Rev. B **35**, 4067 (1987); D.G. Cahill, Ph.D. thesis, Cornell University 1989.

[86] U. Buchenau, Yu.M. Galperin, V.L. Gurevich, D.A. Parshin, M.A. Ramos and H.R. Schober, Phys. Rev. B **46**, (1992).

[87] L. Gil, A. Ramos, A. Bringer and U. Buchenau, Phys. Rev. Lett. **70**, 182 (1993).

[88] S. Hunklinger and W. Arnold in: *Physical Acoustics XII*, (W.P. Mason and R.N. Thurston eds.), p. 155, (Academic Press, New York 1976).

[89] W. Weber, Phys. Rev. B **15**, 4789 (1970).

[90] R. Kaplow, T.A. Rowe, and B.L. Averbach, Phys. Rev. **168**, 1068 (1968).

Danksagung

Diese Danksagung ist weit davon entfernt, die Freude und den Spaß, den diese Arbeit gemacht hat, auszudrücken und allen, die dazu beigetragen haben, in vollem Umfang gerecht zu werden.
Dennoch möchte ich mich bei Ihnen und Euch allen für die Unterstützung und den Rückhalt, den Ihr mir in dieser Zeit gegeben habt, herzlich bedanken.

Herrn Prof. H. Müller–Krumbhaar danke ich für die Bereitstellung des Themas und die Möglichkeit an seinem Institut die Arbeit durchzuführen.

Bei Herrn Dr. H.R. Schober bedanke ich mich für die freundliche und freundschaftliche Betreuung der Arbeit und seine ständige Bereitschaft zu Diskussionen. Für sein Verständnis und seine Geduld, die er in einigen schwierigen Phasen während dieser Arbeit aufgebracht hat, sei ihm herzlich gedankt.

Herrn Prof. U. Buchenau danke ich für die klärenden Gespräche über den experimentellen Hintergrund und seine Anregungen, die sehr zum Verständnis und zur Interpretation der Ergebnisse beigetragen haben.

Herrn Dr. B.B. Laird sei für seine Einführung in die Methode der Molekular–Dynamik gedankt.

Herrn Dr. D.Hohl und Herrn Dr. R.O. Jones sei für die Bereitstellung der Selen–Molekülstrukturen gedankt, ohne die die Arbeit über die Selen–Gläser nicht in dieser Form hätte durchgeführt werden können.
Frau S.M. Reimann (Universität Regensburg) hat mir während ihres Aufenthaltes im Forschungszentrum bei der Anpassung des Se–Potentials geholfen, dafür sei ihr herzlich gedankt.

Herr Dr. K. Kassner und Herr Dr. W. Zimmermann und meine Kollegen R. Baumann, A. Bösch, B. Engels, K. Gunkel, J. Hendricks, T. Ihle, P. Lang, L. Nordstrøm, P. Richard, R. Schmitz, M. Ulmke, K. Wildberger, K. Willenborg

und M. Zimmer haben in dieser Zeit sehr zu einem entspannten Arbeitsklima beigetragen, so daß der Spaß an der Physik nicht verloren gegangen ist.

Bei Frau L. Gerken möchte ich mich für ihre Hilfe besonders auch bei der Textverarbeitung bedanken.

Herrn J. Heinen danke ich für seine Unterstützung bei der Erstellung der Abbildungen und seine Hilfe bei der Nutzung der Workstation.

Bei Herrn Dr. H.J. Herrmann und Herrn Dr. M. Frick habe ich in der Übergangszeit, die ich im Höchstleistungsrechenzentrum (HLRZ) verbracht habe, viel über den Umgang mit Rechnern gelernt.

Meiner Familie danke ich besonders, da sie in dieser Zeit sehr viel Geduld bewiesen hat. Ohne Euren Rückhalt hätte ich diese Arbeit nicht durchführen können.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2968
September 1994
ISSN 0944-2952