

Wachstum und Eigenschaften von Eisennanopartikeln:  
Eine molekulardynamische Studie

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Norbert Lümmen  
aus Neuss

Köln  
2004

Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. Thomas Kraska  
Univ.-Prof. Dr. Reinhard Strey  
Prof. Dr. Wolfgang Paul (Johannes Gutenberg-Universität Mainz)

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Dezember 2004.

Für meine Eltern und Ulf Stöwe†



# Kurzzusammenfassung

Zum ersten Mal wurden molekulardynamische Simulationen der Entstehung von Eisennanopartikeln aus der Gasphase durchgeführt. Dabei wurde mit der Embedded Atom Method (EAM) ein Mehrkörperpotential für die Wechselwirkung der Eisenatome eingesetzt. Da in Gasphasenpräparationsmethoden in der Regel ein Inertgas als Wärmebad vorhanden ist, wurde hier ein Inertgasthermostat aus Argonatomen implementiert, die über das Lennard-Jones-Potential mit den Eisenatomen wechselwirken.

In den in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen bei verschiedenen Dichten, Inertgastemperaturen und Inertgasmengen beginnt das Partikelwachstum aus der Gasphase zunächst mit Oberflächenwachstum bevor Agglomeration und Koaleszenz einsetzen. Die Strukturentwicklung wurde mit der Common Neighbour Analysis (CNA) verfolgt. Zur Beschreibung der Clustermorphologie wurde erstmals der Oberflächenbruch benutzt, da mit ihm direkt die Oberflächenenergie zugänglich ist, die beispielsweise bei Koaleszenzprozessen eine wichtige Rolle spielt. Aus der übersättigten Gasphase bilden sich kompakte Cluster, die zunächst ikosaedrische Strukturelemente aufweisen, bevor diese sich mit zunehmender Clustergröße in dichtgepackte Strukturen umlagern. Die Grundstruktur von Bulk-Eisen, die kubisch raumzentrierte Phase, wird nicht in den gebildeten Partikeln gefunden. Aus der zeitlichen Entwicklung der Clustergrößenverteilung wurden Keimbildungsraten ermittelt und mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen. Weiterhin wurden ausgewählte Koaleszenzprozesse im Detail untersucht. Dabei zeigten sich im Verlauf der Prozesse Unterschiede zwischen flüssigen und strukturierten Clustern.

Die Ergebnisse der durchgeführten Simulationen des gesamten Partikelbildungsprozesses von der Keimbildung bis zum Ende des Wachstums zeigen gute Übereinstimmung mit anderen theoretischen Arbeiten und experimentellen Ergebnissen der einzelnen, während der Partikelbildung ablaufenden Prozesse.

# Abstract

For the first time, molecular dynamics simulations have been used for investigating the formation of iron clusters from the supersaturated gas phase. A many body interaction model, the embedded atom method (EAM), has been used for the interaction of the iron atoms. As inert gases are always present in gas phase preparation methods, an inert gas thermostat consisting of argon atoms interacting via the Lennard-Jones-potential has been implemented.

Simulations have been carried out at various inert gas temperatures, iron particle densities and different amounts of inert gas. After small clusters have formed from the supersaturated gas phase by density fluctuations, they start to grow first by surface growth, before agglomeration and coalescence become the dominant growth modes. The formation of the particles' structure was investigated by the common neighbour analysis method (CNA). The surface fraction was used as an order parameter for the analysis of the particles' morphology.

Throughout all the simulations compact clusters are formed which change their structure from icosahedral to close packed structures with increasing size. Changes in atomic structure are also observed while clusters cool down from the liquid phase or after particle collisions followed by a coalescence process. The bcc-structure, which is the ground state structure of bulk iron, has not been found in the particles.

Nucleation rates have been calculated from the time development of cluster size distributions and compared with experimental data. Detailed analysis for selected coalescence processes have been carried out and differences were found between the coalescence of liquid and solid clusters.

All results of these simulations, which give an insight into the whole particle formation process, were compared with other theoretical and experimental investigations of single aspects of the whole process and show good agreement with those.

# Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	x
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Nanopartikel und nanoskalige Materialien . . . . .	1
1.2 Eisen . . . . .	4
1.3 Herstellung von Eisennanopartikeln . . . . .	5
1.4 Computersimulationen . . . . .	8
1.5 Aufgabenstellung . . . . .	11
<b>2 Methoden</b>	<b>13</b>
2.1 Molekulardynamische Simulationen . . . . .	13
2.1.1 Bewegungsgleichungen . . . . .	14
2.1.2 Algorithmen . . . . .	15
2.1.3 MD in der Praxis . . . . .	19
2.1.3.1 Ein einfaches Programm . . . . .	19
2.1.3.2 Periodische Randbedingungen, minimum-image- convention und cutoff-Radius . . . . .	20
2.1.3.3 Nachbarschaftslisten . . . . .	23
2.1.4 Thermostaten . . . . .	25
2.1.4.1 velocity scaling . . . . .	26
2.1.4.2 Berendsen-Thermostat . . . . .	26
2.1.4.3 Nosé-Hoover-Thermostat . . . . .	27
2.1.4.4 Andersen-Thermostat . . . . .	27
2.1.4.5 Inertgas-Thermostat . . . . .	29
2.1.5 Wechselwirkungspotentiale . . . . .	30
2.1.5.1 Das Lennard-Jones-Potential . . . . .	32
2.1.5.2 Das Morsepotential . . . . .	32
2.1.5.3 Probleme mit Paarpotentialen . . . . .	33
2.1.5.4 Effektive Mehrkörperpotentiale für Metalle . .	35
2.1.5.5 Die Embedded Atom Method . . . . .	37
2.1.5.6 Entwicklung von EAM-Potentialen . . . . .	38

2.2	Partikelbildung in Experiment und Simulation . . . . .	44
2.2.0.1	Keimbildungstheorie . . . . .	46
2.2.0.2	Nukleationstheorem . . . . .	47
2.3	Software und Hardware . . . . .	48
2.3.1	Software . . . . .	48
2.3.2	Hardware . . . . .	48
2.4	Auswertemethoden . . . . .	49
2.4.1	Eigenschaften des größten Clusters im System . . . . .	49
2.4.2	Paarverteilungsfunktion . . . . .	49
2.4.3	Common Neighbour Analysis . . . . .	51
2.4.4	Oberflächenbruch . . . . .	53
2.4.5	Keimbildungsraten . . . . .	55
2.4.6	Bestimmung der kinetischen Temperatur eines Clusters . . . . .	56
2.4.7	Bestimmung der Rotationsenergie eines Clusters . . . . .	57
<b>3</b>	<b>Simulationen und Ergebnisse</b>	<b>61</b>
3.1	Größe des größten Clusters im System . . . . .	63
3.2	Partikel- und Systemtemperatur . . . . .	64
3.3	Paarverteilungsfunktion . . . . .	67
3.4	Common Neighbour Analysis . . . . .	68
3.5	Oberflächenbruch . . . . .	71
3.6	Einfluß der Inertgasmenge . . . . .	72
3.7	Keimbildungsraten . . . . .	76
3.8	Koaleszenzprozesse . . . . .	80
<b>4</b>	<b>Diskussion</b>	<b>95</b>
4.1	Partikelwachstum . . . . .	95
4.2	Einfluß der Inertgasmenge . . . . .	95
4.3	Partikelstruktur . . . . .	97
4.4	Keimbildungsraten . . . . .	102
4.5	Koaleszenzprozesse . . . . .	102
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>107</b>
<b>A</b>	<b>Algorithmen</b>	<b>109</b>
A.1	Common Neighbour Analysis . . . . .	109
A.2	cone-Algorithmus . . . . .	110
A.3	Stoddard-Algorithmus . . . . .	112



<b>B Neue Unterrountinen und Auswerteprogramme für das MD-Simulationspaket cluster</b>	<b>115</b>
B.1 Unterrountinen . . . . .	115
B.2 Auswerteprogramme . . . . .	118
B.3 Perl-Skripte . . . . .	122
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>125</b>
<b>Danksagung</b>	<b>141</b>
<b>Erklärung</b>	<b>143</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>145</b>

# Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
$A, B$	Fitparameter zur Ermittlung der Übersättigungsabhängigkeit der Keimbildungsraten
$a$	Clusteroberfläche
$\vec{a}, \vec{r}$	Beschleunigungsvektor
$C_{11}, C_{12}, C_{44}$	elastische Konstanten in Voigt-Notation
$C_i, \xi_i, n_i$	Parameter der Doppel- $\zeta$ -Wellenfunktionen
$C_{NT}$	Korrekturgröße zur Anzahl Teilchen des kritischen Clusters im Keimbildungstheorem von Kashchiv
$c$	Vakuum-Lichtgeschwindigkeit
$c_v$	Wärmekapazität bei konstantem Volumen
$D_e$	Minimum des Morse-Potentials
$D_0$	Dissoziationsenergie
$d_{\text{Cluster}}$	Clusterdurchmesser
$E$	Energie
$\Delta E^{\text{hom}}$	Einbettungsenergie im Fall einer homogenen Elektronendichte
$E_{\text{vib}}$	Schwingungsenergie
$\mathcal{F}_{Z, \vec{r}}$	Elektronendichtefunktional einer Störstelle $Z$ am Ort $\vec{r}$
$F, F', F''$	Einbettungsfunktion, erste sowie zweite Ableitung nach der Elektronendichte $\rho$
$\vec{f}_i$	Kraft, die auf Teilchen $i$ wirkt
$\Delta G$	freie Enthalpie
$\Delta G^*$	kritische freie Bildungsenthalpie des kritischen Clusters
$g(r)$	Paarverteilungsfunktion
$\mathcal{H}$	Hamilton-Funktion
$H(N_{\text{Cluster}})$	Häufigkeit der Clustergröße $N_{\text{Cluster}}$
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$i, j, k$	Indizes
$J$	Keimbildungsrate
$\underline{\underline{J}}_{\text{gesamt}}$	Trägheitstensor
$J_{kl}$	$kl$ -te Komponente des Trägheitstensors $\underline{\underline{J}}_{\text{gesamt}}$
$K$	kinetischer Faktor im Boltzmann-Ansatz der Becker-Döring-Keimbildungstheorie
$\mathcal{K}$	kinetische Energie

Tabelle 1: (Symbolverzeichnis - Fortsetzung)

Symbol	Bedeutung
$\vec{k}$	Wellenvektor
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$\mathcal{L}$	Lagrange-Funktion
$L$	Bildungswärme
$m_i$	Masse des Teilchens $i$
$N$	Anzahl der Teilchen in einem System
$N_{\text{Cluster}}$	Anzahl Teilchen in einem Cluster
$N_{\text{conf}}$	Anzahl der Konfigurationen in einer Simulation
$N_L$	Anzahl abgeschlossener Atomlagen in einem Cluster
$N_{\text{Oberfl.}}$	Anzahl Teilchen an der Oberfläche eines Clusters
$N_t$	Anzahl Cluster über dem Schwellenwert $N_Y$
$N_Y$	Schwellenwert der Anzahl Teilchen im Cluster zur Bestimmung der Clustergrößenverteilung nach Yasuoka
$N_s$	Anteil der s-artigen Valenzelektronen
$N_V$	Zahl der Valenzelektronen
$N_1$	Anzahl Monomere
$N^*$	Teilchenzahl im kritischen Cluster
$\Delta N^*$	Exzess-Teilchenzahl im kritischen Cluster
$n$	natürliche Zahl
$n_{\text{his}}(b)$	$b$ -te Spalte des Teilchendichtehistogramms $n_{\text{his}}$
$P(t; \nu_{\text{AT}})\Delta t$	Wahrscheinlichkeit einer stochastischen Kollision im Andersen-Thermostat
$p$	Druck
$p_{\text{vap,liq}}$	Gleichgewichts-Dampfdruck
$p_1$	Partialdruck der Monomere
$\vec{p}_i$	Impuls des Teilchens $i$
$p_k, \dot{p}_k$	zu den generalisierten Koordinaten konjugierte Impulse und deren Zeitableitung
$Q$	Kopplungskonstante im Nosé-Hoover-Thermostaten
$q_k, \dot{q}_k$	generalisierte Koordinaten, Zeitableitungen der generalisierten Koordinaten
$R$	Clusterradius
$R^*$	Radius des kritischen Clusters
$\vec{r}$	Ortsvektor
$\dot{\vec{r}}, \ddot{\vec{r}}, \ddot{\vec{r}}$	erste, zweite und dritte Zeitableitung des Ortsvektors $\vec{r}$
$r_{\text{CNA}}$	Abstandskriterium in der Common Neighbour Analysis
$r_c$	Cutoff-Radius

Tabelle 1: (Symbolverzeichnis - Fortsetzung)

Symbol	Bedeutung
$r_1$	Abstandskriterium für die Erzeugung der Verlet-Nachbarschaftslisten
$S$	Übersättigung
$S(\vec{k})$	Strukturfaktor
$s, \dot{s}$	zusätzlicher Freiheitsgrad im Nosé-Hoover-Thermostaten und dessen erste Zeitableitung
$s_{vs}$	Skalierungsfaktor des velocity-scaling Thermostaten
$s_{BT}$	Skalierungsfaktor des Berendsen-Thermostaten
$T$	Temperatur
$T_b$	Bulk-Schmelztemperatur einer Substanz
$T_{\text{Cluster}}$	mittlere Temperatur der Atome eines Clusters ohne den Beitrag der Energie des Translationsbewegung des Massenmittelpunktes des Clusters
$T_{\text{gew}}$	gewichtete mittlere Temperatur
$T_{\text{m,th}}$	theoretische Schmelztemperatur eines Clusters
$\Delta T_{\text{th}}$	theoretischer Wert des Temperaturanstiegs eines Clusters als Folge einer Kollision mit einem weiteren Cluster
$T_{\text{rot}}$	Beitrag der Rotationsbewegung eines Clusters zu seiner Temperatur $T_{\text{Cluster}}$
$T_s$	Systemtemperatur
$T_1$	mittlere Temperatur der Monomere
$t$	Zeit
$\Delta t$	Zeitintervall, Zeitschritt
$\mathcal{U}$	potentielle Energie
$U_{\text{rot}}$	Rotationsenergie
$u_1$	externes Potential
$u_2$	Paarpotential
$u_3$	Dreikörperpotential
$V$	(Simulations-)Volumen
$\vec{v}, \dot{\vec{r}}_i$	Geschwindigkeitsvektor
$\vec{v}_{\text{com}}$	Geschwindigkeitsvektor der Bewegung des Massenmittelpunktes eines Clusters
$\vec{v}_{\perp}, \vec{v}_{\parallel}$	senkrechte und parallele Komponente des Vektors $\vec{v}$
$x$	Oberflächenbruch
$\delta x$	Unterschied im Oberflächenbruch zu verschiedenen Zeitpunkten

Tabelle 1: (Symbolverzeichnis - Fortsetzung)

Symbol	Bedeutung
$x_{ik}, x_{il}$	$k$ -te und $l$ -te Komponente des Ortsvektors $\vec{r}_i$
$\alpha$	Winkel
$\beta$	Morse-Potentialparameter
$\delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$	Delta-Funktion
$\delta_{ij}$	Kronecker-Symbol
$\epsilon$	Lennard-Jones-Potentialparameter (Energiminimum)
$\Phi$	Paarpotential
$\mu$	reduzierte Masse
$\Delta\mu$	Unterschied im chemischen Potential zweier Phasen
$\nu_{AT}$	Frequenz der stochastischen Kollisionen im Andersen-Thermostaten
$\omega_e$	Schwingungskonstante
$\omega_e\chi_e$	Anharmonizitätskonstante
$\rho_0$	homogene Elektronendichte
$\rho^{at}$	atomare Elektronendichte
$\rho_h, \rho'$	Elektronendichte am Ort eines Atoms und zugehörige Ortsableitung
$\rho_s, \rho_l$	Dichte der festen (s) und flüssigen (l) Phase einer Substanz
$\sigma$	Lennard-Jones-Potentialparameter (Nulldurchgang der Potentialkurve)
$\sigma_O$	Oberflächenspannung
$\sigma_s, \sigma_l$	Oberflächenspannung der festen (s) und flüssigen (l) Phase einer Substanz
$\sigma_{T_s}$	Standardabweichung der Systemtemperatur
$\tau$	Relaxationszeit des Oberflächenbruchs bei einem Koaleszenzprozess
$\tau_{Gas,Cluster}$	mittlere Zeit zwischen zwei Stößen von Inertgasatomen mit einem Cluster
$\xi, \dot{\xi}$	Reibungskoeffizient im Nosé-Hover-Thermostat, erste Zeitableitung
$\Psi_{3d}, \Psi_{4s}$	Doppel- $\zeta$ -Wellenfunktion des 3d- und 4s-Orbitals in Hartree-Fock-Näherung
$\bar{\Omega}$	mittlere Winkelgeschwindigkeit
$\vec{\omega}$	Winkelgeschwindigkeit
$\hat{\omega}$	Einheitsvektor in Richtung von $\vec{\omega}$
$\nabla_{\vec{r}}$	Nabla-Operator bezüglich des Vektors $\vec{r}$



# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Nanopartikel und nanoskalige Materialien

Der Begriff Nanopartikel (Nanos ist griechisch und bedeutet Zwerg) wurde Anfang der 1990er Jahre immer bekannter, als im Rahmen der Materialforschung immer kleinere Partikel und Strukturen untersucht wurden, deren Abmessungen den Mikrometerbereich unterschritten [1].

Als *Nanopartikel* bezeichnet man Objekte mit weniger als 100 nm Durchmesser. Nanopartikel aus weniger als 10000 Molekülen oder Atomen werden häufig auch *Cluster* genannt. Ihr Durchmesser beträgt meist nur wenige Nanometer [1]. Dabei unterscheidet man zwischen kleinen Clustern mit weniger als 10 Atomen oder Molekülen, Clustern mittlerer Größe mit 10–100 und großen Clustern aus mehr als 100 Atomen oder Molekülen [2].

Sogenannte *Nanomaterialien* oder *nanostrukturierte Materialien* haben charakteristische Längenskalen von weniger als 100 nm. Deswegen fallen auch Systeme aus dünnen Schichten und Oberflächenbeschichtungen unter diesen Begriff. Nanostrukturierte Materialien bestehen aus einzelnen Domänen, die geordnete geometrische Strukturen aufweisen. Man stellt sie durch Sintern aus Nanopartikelpulvern her. Diese gepressten Materialien zeichnen sich durch eine hohe Anzahl von Korngrenzen aus (bis zu 50% Anteil an der Gesamtstruktur) [3]. Die atomare Struktur dieser Grenzflächen hängt unter anderem von der Orientierung der einzelnen geordneten Domänen und der Winkel zwischen den Grenzflächen ab. Je kleiner die Pulverpartikel bei der Herstellung solcher nanokristalliner Materialien sind, desto härter wird die gesinterte Probe [4].

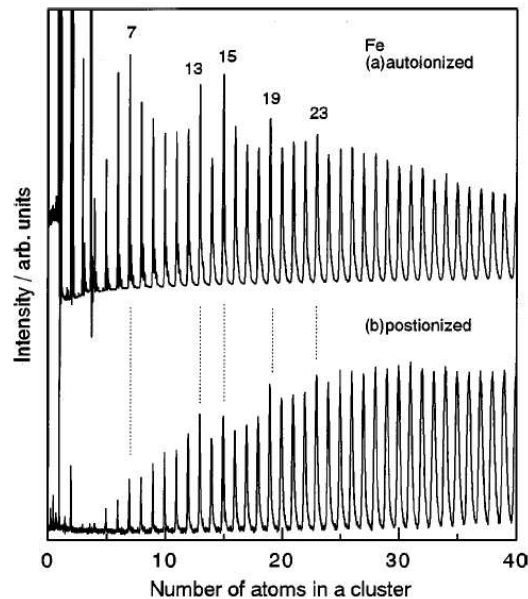
Auf Grund ihrer geringen Größe liegen Cluster und Nanopartikel zwischen den klassischen Arbeitsgebieten der Quantenmechanik einerseits und

der Festkörperphysik andererseits. Durch die große Oberfläche im Verhältnis zum Partikelvolumen unterscheiden sie sich in vielen Eigenschaften von makroskopischen Kristallen, der sog. Bulk-Phase. Besonders bei Clustern aus weniger als einhundert Atomen kann oft schon ein Atom mehr oder weniger im Cluster eine einzelne oder mehrere seiner Eigenschaften stark verändern, z.B. das magnetische Moment pro Atom [5] oder die Schmelztemperatur [6]. Verglichen mit der Bulk-Phase haben Cluster beispielsweise kleinere Gitterkonstanten [7] und andere Gitterstrukturen [8]. Letzteres kommt durch die mit der Größe variierenden Beiträge von Clusteroberfläche und den Beiträgen des Clusterinnern zur Gesamtenergie zu Stande. Die Oberflächenenergie ist in Nanopartikeln signifikant höher als in der Bulk-Phase [9]. Somit wird je nach Clustergröße eine bestimmte Struktur bevorzugt. Allgemein haben Cluster mit abnehmender Größe eine niedrigere Schmelztemperatur [10, 11] verglichen mit der Bulk-Phase. Es wurden jedoch auch schon Schmelztemperaturen beobachtet, die über der Bulk-Schmelztemperatur liegen [12]. Optische Materialeigenschaften ändern sich mit abnehmender Partikelgröße, weil die geringe Ausdehnung eines Partikels eine Auswirkung auf die möglichen Zustände der Elektronen hat [13]. Ebenso ändern sich magnetische Eigenschaften. So gibt es das Phänomen des Superparamagnetismus [14]. Unterschreitet die Größe eines Partikels aus einem ferromagnetischen Material eine bestimmte Größe, beginnt das magnetische Moment des Partikels als ganzes in der Orientierung zu fluktuieren, wenn das Produkt aus Partikelvolumen und seiner magnetischen Anisotropie vergleichbar oder kleiner als die thermische Energie wird. Die atomaren magnetischen Momente in dem Partikel sind jedoch im Gegensatz zum gewöhnlichen Paramagnetismus korreliert. Magnetisierungskurven solcher Materialien zeigen keinerlei Hysterese.

Es gibt allerdings eine Reihe von Legierungen, wie z.B. Eisen-Platin, die eine ausreichende magnetische Anisotropie besitzen, um selbst bei Partikelgrößen von wenigen Nanometern Durchmesser ferromagnetisch zu sein. Sie eignen sich somit zur Erhöhung der Speicherdichte magnetischer Speichermedien wie Festplatten und Magnetbändern [15]. Auch in der Medizin werden sie zur Entwicklung neuer Tumorthérapien wie der Magnetflüssigkeitshyperthermie verwendet [16, 17] oder zum gezielten Medikamententransport in Organismen [18, 19] mit Hilfe von Magnetfeldern.

Eine ungewöhnliche Eigenschaft, die beispielsweise kleine Natriumcluster zeigen, ist eine scheinbare negative Wärmekapazität bei der fest-flüssig Phasenumwandlung [20]. Zuführte Energie wird dabei vollständig in potentielle Energie umgewandelt und somit der Übergang aus der festen in die flüssige Phase begonnen. Da in sehr kleinen Natriumclustern feste und flüssige Phase nicht gleichzeitig vorliegen [21], wird zur kompletten Phasenumwandlung zusätzlich kinetische Energie der Clusteratome in potentielle Energie





**Abbildung 1.1:** Time-of-flight-Massenspektrum von ionisierten (oben) und neutralen (unten) Eisenclustern [22]. Die mit Zahlen bezeichneten Peaks sind die der Magic-Number-Cluster von Eisen.

umgewandelt, wodurch die Temperatur des Clusters sinkt.

Ein besonderes Phänomen sind sogenannte *Magic-Number* Cluster. In den Massenspektren von Clusterquellen finden sich, je nach Material, einzelne besonders hohe Peaks [6, 22] (siehe Abbildung 1.1). Sie stehen für Clustergrößen besonderer Stabilität. Meist können sie mit geometrischen Argumenten oder der elektronischen Struktur der Cluster erklärt werden. Oft bilden diese Cluster ideale geometrische Körper wie beispielsweise Ikosaeder, Kuboktaeder oder Dekaaeder [2, 23].

Auch wenn Nanomaterialien schon in einer Reihe von Gebieten, besonders als Pigmente in Farbstoffen und Sonnencremes, in magnetischen Speichermedien und als Sintermaterialien zum Einsatz kommen, gibt es noch großen Bedarf sowohl an Grundlagenforschung als auch Entwicklung von Analyse- und Herstellungsmethoden. Besonders das Verständnis von Partikelentstehung und Partikelwachstum sind wichtig, da beides einen großen Einfluss auf die Partikeleigenschaften hat.

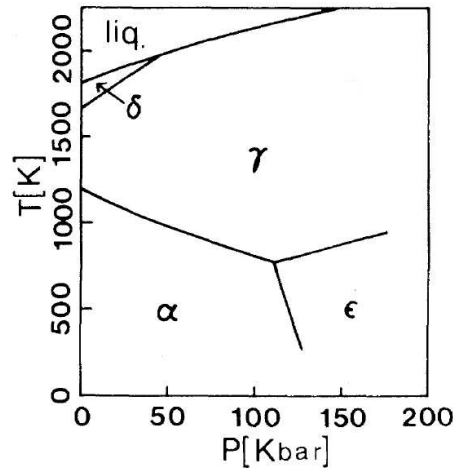


Abbildung 1.2: Strukturelles Phasendiagramm von Bulk-Eisen [25].

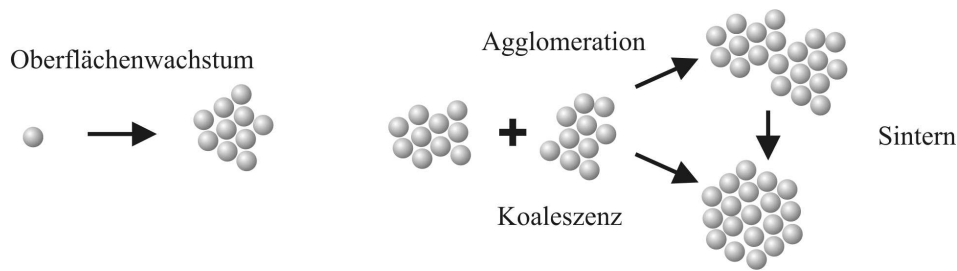
## 1.2 Eisen

Als Werkstoff ist Eisen seit mehr als 2000 Jahren in Gebrauch [24]. Seine Bedeutung als Material für Waffen und Werkzeuge wuchs in Mitteleuropa um ca. 800 v. Chr. Gewonnen wird Eisen aus Eisenerz (eisenhaltiges Gestein), in dem es hauptsächlich als Oxid in Form von Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) oder Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) vorliegt. Reines Eisen erhält man durch Reduktion der Oxide in Hochöfen.

Als Werkstoff liegt Eisen selten in reiner Form vor. Meist findet man es in Verbindung mit Kohlenstoff oder anderen Metallen. Seine häufigste Anwendung ist Stahl.

Abbildung 1.2 zeigt das strukturelle Phasendiagramm von reinem Bulk-Eisen [25]. Bei Atmosphärendruck liegt es unterhalb von 1183 K und oberhalb von 1663 K bis zum Schmelzpunkt bei 1807 K in der kubisch-raumzentrierten Phase (engl.: body centered cubic, bcc) vor. Das untere dieser beiden Phasengebiete nennt man die  $\alpha$ -Phase von Eisen, die unterhalb der Schmelztemperatur liegende bcc-Phase die  $\delta$ -Phase. Zwischen den beiden Bereichen der raumzentrierten Phase liegt die kubisch flächenzentrierte  $\gamma$ -Phase (engl.: face centered cubic, fcc). Unter hohem Druck lagert sich das Kristallgitter in die hexagonal dichteste Kugelpackung um (engl.: hexagonal close packed, hcp) und bildet die  $\epsilon$ -Phase [26].

Unterhalb der Curie-Temperatur von 1096 K ist Eisen ferromagnetisch und über dieser Temperatur ist es paramagnetisch ( $\beta$ -Phase, in Abbildung 1.2 nicht eingezeichnet). Liegt Eisen z.B. in kleinen Partikeln unterhalb von



**Abbildung 1.3:** Schematische Darstellung verschiedener Wachstumsarten. Links: Oberflächenwachstum durch Anlagerung einzelner Monomere auf der Clusteroberfläche. Rechts: Das Verschmelzen zweier Cluster als Folge einer Kollision bezeichnet man als Koaleszenz. Als Agglomeration bezeichnet man den Fall, wenn zwei Cluster lediglich aneinander haften bleiben. Durch anschließendes Sintern können agglomerierte Partikel sowohl morphologisch als auch in ihrer atomaren Struktur verändert werden.

500 K in der fcc-Phase vor, so wird auch diese Phase  $\gamma$ -Phase genannt und ist ferromagnetisch geordnet. Unterhalb von 20 K liegt in kleinen Partikeln die antiferromagnetische  $\gamma'$ -Phase vor [26].

Nanopartikel und -materialien aus Eisen [27, 28] und Eisenlegierungen [29, 30] sind wegen ihrer besonderen magnetischen Eigenschaften Gegenstand aktueller Forschung. Dabei stehen zur Zeit Eisen-Platin-Nanopartikel im Mittelpunkt der Forschung an neuen magnetischen Speichermedien [15], da mit ihnen die Speicherdichte von Festplatten um ein Vielfaches erhöht werden kann und sie erst bei sehr kleinen Partikelgrößen superparamagnetisch werden.

### 1.3 Herstellung von Eisennanopartikeln

Entscheidend für die Herstellung von Nanopartikeln ist das Verständnis des Entstehungs- und Wachstumsprozesses. Sind diese Prozesse in Abhängigkeit aller Einflüsse und Prozessparameter verstanden, so ist es möglich, gezielt Partikel mit gewünschten Eigenschaften wie z.B. Größe, atomare Struktur, Form, Oxidationsgrad usw. herzustellen bzw. nach geeigneten Herstellungsmethoden zu suchen.

Bei der Entstehung von Nanopartikeln aus der Gasphase können sich an die Keimbildung, beispielsweise in einem übersättigten Metaldampf, verschiedene Wachstumsprozesse anschließen. So kann ein stabiler Cluster durch Anlagerung einzelner Monomere auf seiner Oberfläche wachsen (siehe Abbildung 1.3), was als Oberflächenwachstum bezeichnet wird. Verschmelzen zwei

Cluster zu einem kompakten Partikel in Folge einer Kollision, so bezeichnet man diesen Vorgang als Koaleszenz. Bleiben sie nach einer Kollision jedoch nur an der Kontaktstelle aneinander haften, spricht man von Agglomeration, bei der irregulär geformte Partikel entstehen. In einem nachgeschalteten Sinterprozess können solche Partikel jedoch sowohl morphologisch als auch in ihrer atomaren Struktur noch verändert werden.

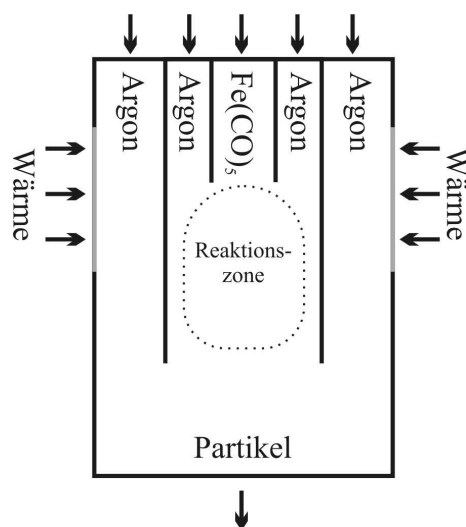
Eisennanopartikel kann man sowohl aus der Gasphase als auch der flüssigen Phase herstellen [1]. Das Zermahlen makroskopischer Partikel ist ebenso möglich [31] wie die Herstellung in Polymermatrizen [32]. Die meisten dieser Verfahren sind allgemein zur Herstellung von Metallnanopartikeln anwendbar.

Die Herstellung in der flüssigen Phase geschieht beispielsweise durch Vermischen eines organometallischen Precursors, wie z.B. Eisenpentacarbonyl ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ), mit einer Mischung aus Ölsäure (ein Tensid) und Oktylether [33]. Unter Wärmeeinwirkung löst sich das Eisenpentacarbonyl auf und es bilden sich Eisencluster. Das Tensid stoppt das weitere Anwachsen der Cluster, da es sich auf dessen Oberfläche legt und das Anlagern weiterer Atome verhindert. Die Größe der Partikel wird über das Tensid:Eisen-Verhältnis gesteuert. Als letzter Schritt erfolgt die Ausfällung der Partikel auf einer Oberfläche z.B. durch Verdampfen des Lösungsmittels. In flüssiger Phase gebildete Eisennanopartikel bilden auf Oberflächen regelmäßig geordnete Gitterstrukturen [33].

Ist wie bei der nasschemischen Herstellung von Eisen-Platin-Nanopartikeln ein anschließender Sinterprozess nötig, um beispielsweise eine Veränderung der Gitterstruktur auszulösen, können nah beieinander liegende Partikel miteinander verschmelzen, was unerwünscht ist. Daher bieten sich in solchen Fällen Gasphasenmethoden an, bei denen das Sintern der Partikel vor der Ablagerung auf der Oberfläche erfolgen kann [34].

Zur Herstellung von Eisennanopartikeln aus der Gasphase hat man grundsätzlich zwei verschiedene Möglichkeiten. Die eine Möglichkeit nutzt hochreine makroskopische Vorlagen, die andere die Zersetzung von gasförmigen Ausgangsmaterialien wie z.B. Eisenpentacarbonyl.

Thermisches Zersetzen von Eisenpentacarbonyl in der Gasphase kann auf viele unterschiedliche Arten erfolgen. Das Verhältnis von Inertgas zu Precursor beträgt meist um 99:1 oder mehr [35, 36]. Die Energiezufuhr kann z.B. über Laserstrahlung erfolgen. Da  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  im UV-Bereich absorbiert eignen sich beispielsweise Excimer-Laser wie ArF- oder KrF-Laser als Energiequelle [37]. Eine gängige Laserquelle sind auch TEA- $\text{CO}_2$ -Laser (TEA: transversal excited atmospheric). Deren Infrarotlicht regt einen Photosensitizer wie z.B. Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) an, der schließlich die aufgenommene Energie über Stöße an das Eisenpentacarbonyl weitergibt und so den Zerfallsprozess



**Abbildung 1.4:** Schematische Darstellung eines Rohrreaktors mit beheizter Wand. Durch das innere dreier ineinander angeordneter Röhre fließt der Precursor ein (z.B. Eisenpentacarbonyl) und durch das mittlere ein Wärmeträgergas (z.B. Argon). In Höhe der Reaktionszone wird von aussen Wärme zugeführt, um in der Reaktionszone das Zersetzen des Precursors auszulösen. Über die Innenwand des äussersten Rohres strömt ebenfalls ein Inertgas, um Partikelablagerungen auf der Reaktorwand zu verhindern. Am Fuß des Reaktors werden die gebildeten Partikel aufgefangen.

auslöst [38, 39].  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  zerfällt über einen sequentiellen Prozess, in dem nacheinander innerhalb der ersten 100 fs die ersten vier CO-Moleküle den Komplex verlassen [40]. Die Verbindung  $\text{FeCO}$  ist dagegen mit 230 fs langlebiger [41].

Die thermische Energie zur Aktivierung dieses Prozesses kann aber auch durch Stöße mit dem Inertgas zugeführt werden, wie z.B. in einem wandbeheizten Rohrreaktor (siehe Abbildung 1.4) [42]. Am oberen Ende des Reaktors strömen Precursor und Inertgas ein und werden in der Reaktionszone vermischt. In dieser Zone wird auch die Wärme über die Heizung der Reaktorwand zugeführt, über die ebenfalls ein Schutzgas strömt, damit sich die Partikel, die sich im weiteren Verlauf des Prozesses bilden, nicht an dieser ablagern. Auf dem Weg durch den Reaktor kühlt sich das Gasgemisch ab und wird mit Eisenatomen übersättigt, was die Partikelbildung startet. Weitere Reaktortypen sind Flammen- und Plasmareaktoren [1].

Makroskopische Vorlagen kann man z.B. in einem Schmelzofen verdampfen. Dabei sorgt ein vorbeiströmendes Inertgas für den Abtransport der ver-

dampfenden Metallatome. Ist das Inertgas mit den Metallatomen übersättigt bilden sich in ihm Cluster und Partikel aus dem verdampften Metall [8]. Durch Bestrahlung beispielsweise mit gepulsten Lasern [43] oder Beschuss mit hochenergetischen Teilchen (Sputtern) können ebenfalls einzelne Atome und sogar sehr kleine Cluster aus der Vorlage in eine Schutzgasatmosphäre herausgelöst werden [44, 45]. Die nötige Übersättigung vorausgesetzt, kondensieren sie dort zu Partikeln.

Alle diese Prozesse können kontinuierlich betrieben werden und ermöglichen gegenüber nasschemischen Methoden eine höhere Reproduzierbarkeit der Partikeleigenschaften, was sie besonders für die industrielle Anwendung interessant macht.

Eine der wenigen nicht kontinuierlich betriebenen Herstellungsmethoden aus der Gasphase ist der Stoßrohrreaktor, an dem beispielsweise Freund und Bauer [35] Ende der 1970er Jahre eine ausführliche Studie der Eisennanopartikelbildung aus der Gasphase durchführten. In einem Stoßrohr bildet sich an der Stoßfront eines in einem schmalen Rohr expandierenden Gases eine heiße Zone aus, die entsprechend die nötige Wärme liefert, um beispielsweise das Zersetzen von Eisenpentacarbonyl in einem Edelgasgemisch auszulösen. Hinter der Stoßfront ist die Temperatur entsprechend niedriger, was die Gasphase dann mit den freigesetzten Metallatomen übersättigt und die Partikelbildung auslöst.

## 1.4 Computersimulationen

Computersimulationen bilden in der Wissenschaft eine wichtige Brücke zwischen Theorie und Experiment. Mit ihrer Hilfe lassen sich theoretische Vorhersagen und experimentelle Ergebnisse überprüfen sowie Prozesse untersuchen, die experimentell nur schwer oder gar nicht zugänglich sind. So ist es beispielsweise bisher nicht gelungen, den Beginn des Wachstums und der Strukturbildung metallischer Nanopartikel aus der Gasphase zu untersuchen. Die meisten Strukturuntersuchungen betreffen Partikel, die auf Oberflächen deponiert wurden (z.B. [46]). Besonders bei Clustern aus wenigen Atomen muss man beachten, dass die Oberfläche, auf der sie liegen, einen Einfluss auf ihre Eigenschaften hat [47].

Erst kürzlich wurde eine Methode vorgestellt, die erlaubt, experimentell das Wachstum von Clustern auf Oberflächen in Echtzeit zu verfolgen [48, 49].

Struktureigenschaften freier Cluster wurden von Reinhard *et al.* [8] mit Hilfe von Elektronenbeugung an einem Strahl aus Silberclustern untersucht. Allerdings ist auch dort der unmittelbare Beginn der Partikelbildung nicht zugänglich.

Computersimulationen können einen wichtigen Beitrag liefern, Wachstums- und Strukturbildungsprozesse auf atomarer Ebene zu verstehen. Es gibt eine Reihe von Computersimulationsmethoden, die in der Forschung an Nanopartikeln und nanoskaligen Materialien eingesetzt werden.

Verfahren, die direkt die Schrödingergleichung eines Systems ohne Benutzung experimenteller Daten als Grundlage lösen, bezeichnet man als *ab initio*-Verfahren (ab initio: von Beginn an) [50]. Dazu zählen u.a. die Hartree-Fock Methode, auch *molecular orbital theory* genannt, sowie die Dichtefunktionaltheorie.

Im Rahmen der Hartree-Fock-Theorie wird die Gesamtwellenfunktion des Systems als Produkt aus so vielen Einteilchen-Wellenfunktionen geschrieben, wie es Elektronen im System gibt. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung [51] sind diese nur von den Koordinaten der Atomkerne abhängig. Entwickelt werden sie als Linearkombinationen aus Basissätzen ebener Wellen, Slater Orbitalen, Gaussischen Orbitalen oder anderen geeigneten Funktionen. Mit Hartree-Fock-Verfahren lassen sich beispielsweise Energieniveaus kleiner Cluster oder einfacher Moleküle sowie deren Grundstruktur untersuchen. Korrelationseffekte zwischen den Elektronen werden jedoch nicht berücksichtigt und der Rechenaufwand steigt mit der Zahl der Elektronen stark an.

In der *Dichtefunktionaltheorie* (DFT) tritt die Elektronendichte des Systems an die Stelle der Wellenfunktionen, was den Rechenaufwand wesentlich reduziert. Hohenberg und Kohn zeigten in den 1960er Jahren [52], dass die Grundzustandsenergie eines Systems bis auf eine additive Konstante aus der Grundzustandselektronendichte berechnet werden kann. Die Elektronendichte wird dabei lokal als homogen angenommen (Local (Spin) Density Approximation) oder mit Korrekturen in Form von Gradienten versehen (Generalized Gradient Corrections) [50]. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass Austausch- und Korrelationseffekte der Elektronen berücksichtigt werden können [53]. DFT-Rechnungen eignen sich damit besonders zur Untersuchung von Clustern oder Bulk-Systemen aus Halbleitern und Übergangsmetallen. So sind Berechnungen magnetischer Eigenschaften kleiner und mittlerer Cluster möglich [54, 55].

Untersuchungen von magnetischen Eigenschaften von Clustern und Festkörpern erfolgen ebenso auf Grundlage des Hubbard-Modells [56], von dem es heutzutage eine Zahl von Weiterentwicklungen gibt (z.B. [57, 58, 59]). Das Hubbard-Modell ist ein einfaches Modell zur quantenmechanischen Beschreibung von Elektronen auf einem Gitter [60]. Die Hamiltonfunktion dieses Modells besteht aus einem kinetischen Anteil und einem Anteil, der die lokale Wechselwirkung der Elektronen untereinander beschreibt (z.B. den Wechsel von Gitterplätzen und die Stärke der Coulombwechselwirkung).

Aus den 1950er Jahren stammen die *Monte-Carlo*-Methode (MC) und

die Methode der *Molekulardynamischen Simulation* (MD). Es ist laut Ergodenhypothese möglich, Mittelwerte von Funktionen von Teilchenorten und -impulsen sowohl als Zeitmittelwert als auch als Ensemblemittel zu bestimmen [61].

Zeitmittelwerte können mit Hilfe der molekulardynamischen Simulationen durch Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichung eines Systems aus  $N$  Teilchen im Gleichgewicht gewonnen werden. Die zentrale Rolle in dieser Methode spielt das Wechselwirkungspotential der Teilchen untereinander. Der Anwendungsbereich reicht von harten Kugeln, die in den 1950er Jahren die ersten untersuchten Systeme waren [62, 63], bis zu Molekülen, die über komplexe Kraftfelder beschrieben werden (z.B. das COMPASS- [64] oder das SHAPES-Kraftfeld [65]). Mitte der 1980er Jahre entwickelten Car und Parrinello ein Verfahren, um DFT und Molekulardynamik miteinander zu verbinden [66]. Je nach Komplexität des verwendeten Potentialmodells sind Untersuchungen an Systemen von bis zu mehreren hunderttausend Teilchen bis zu einer Simulationszeit von mehreren hundert Nanosekunden möglich. MD-Simulationen werden zur Untersuchung dynamischer Prozesse in festen, flüssigen und gasförmigen Systemen eingesetzt.

Die Monte-Carlo-Methode erhielt ihren Namen wegen der wichtigen Rolle die Zufallszahlen in diesem statistischen Verfahren zur Ermittlung von Ensemblemittelwerten einnehmen [67]. Statt der zeitlichen Entwicklung der Systemkonfiguration werden zufällig vorgeschlagene Konfigurationen eines Systems untersucht. Monte-Carlo-Simulationen werden meistens zur Untersuchung von Systemen eingesetzt, deren Symmetrie sich durch Gitter beschreiben lässt, wie z.B. das Ising-Modell [68]. Aber auch in Simulationen von Kristall- und Schichtwachstum oder der Ablagerung von Clustern auf Oberflächen kommt sie zur Anwendung [69, 70].

Neuere MC-Methoden, die den Übergang aus einem Nichtsgleichgewichtszustand ins Gleichgewicht anhand von Übergangsraten simulieren können, werden als kinetische Monte-Carlo-Methoden (KMC) bezeichnet [69]. Die zeitliche Entwicklung solcher Systeme kann aus den Zeitkonstanten der stattfindenden Übergangsprozesse lediglich abgeschätzt werden.

Um größere Systeme simulieren zu können, als mit der MD möglich, und auch, um in den Mikrosekunden- bis Sekundenbereich in der Simulationszeit vorzustoßen, wurde in den 1990er Jahren die *Dissipative Particle Dynamics* (DPD) entwickelt [71, 72]. Dabei werden beispielsweise Gruppen von Lösungsmittelmolekülen zu Wechselwirkungseinheiten zusammengefasst, die *beads* oder auch DPD-Partikel genannt werden. Komplexe Moleküle, z.B. Polymere, werden ebenfalls auf diese Art und Weise vereinfacht dargestellt. Dabei sind die Untereinheiten durch harmonische Federpotentiale miteinander verbunden. Auf die einzelnen beads wirken drei Kräfte: eine Reibung-



kraft und eine Zufallskraft, die zusammen für die Thermostatisierung des Systems sorgen. Die dritte Kraft ist eine schwach abstoßende konservative Kraft zwischen den beads. Simulationen großer komplexer Systeme wie z.B. Biomembranen sind mit dieser Methode möglich [73, 74]. Die Berechnung der zeitlichen Entwicklung geschieht ähnlich wie in der Molekulardynamik über die Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichungen.

Während in den bisher vorgestellten Methoden noch die atomare Struktur der Systeme zugänglich war, ist dies in der *Computational Fluid Dynamics* (CFD) [75] nicht mehr der Fall. Trotzdem spielt auch sie eine Rolle in der Simulation von Partikelbildungsprozessen. Mit ihr können Strömungs- und Partikelbildungsprozesse in Reaktoren durch die Berechnung von Raten- und Erhaltungsgleichungen beschrieben werden. Dazu wird das Reaktorvolumen in Zellen zerlegt und das ursprünglich kontinuierliche System diskretisiert. Dabei spielt die Zerlegung des Volumens eine wichtige Rolle im Rahmen der Lösung der sich ergebenden gekoppelten Differentialgleichungen. Sie muss der Geometrie des Problems angepasst und fein genug sein, um verlässliche Resultate zu erhalten. Als Eingabewerte und Randbedingungen spielen Ergebnisse aus Molekulardynamik-Simulationen mitunter eine wichtige Rolle, wenn es um die Modellierung der mikroskopischen Prozesse in den Erhaltungs- und Ratengleichungen geht.

## 1.5 Aufgabenstellung

Es wurden bisher relativ wenige molekulardynamische Untersuchungen zur Partikelbildung und Nukleation durchgeführt. Die meisten solcher Untersuchungen beschäftigen sich mit der Bildung flüssiger Partikel von einfachen Fluiden wie Edelgasen [76, 77, 78, 79]. Die theoretischen Untersuchungen auf dem Gebiet der Metallpartikel behandeln in den meisten Fällen die Berechnung der Eigenschaften und Struktur von vorgegebenen idealen Clustern. Neben theoretischen Untersuchungen Anfang der 1980er Jahre [54] gibt es einige neuere Untersuchungen der Struktur von Metallclustern, die auf quantenmechanischen Methoden [80, 81] oder *effective-medium* Theorien basieren [82, 83], bei denen die Elektronen der Clusteratome nicht einzeln sondern in Form eines Kontinuums berücksichtigt werden.

In dieser Arbeit wird erstmals die Partikelbildung und das anschließende Wachstum von Eisenclustern aus der Gasphase untersucht. Dazu wird die Methode der molekulardynamischen Simulationen verwendet, da sie insbesondere dazu geeignet ist, diesen Prozess zeitlich hochaufgelöst auf atomarer Ebene zu verfolgen. Die simulierbare Zeitspanne von einigen zehn bis hundert Nanosekunden erlaubt es, den Prozess der Partikel- und Strukturbildung in

seinen Anfängen zu verfolgen. Dabei kommt ein Potentialmodell zum Einsatz, dass die in Metallen wichtigen Mehrkörperwechselwirkungen berücksichtigt.

Um die Situation der Gasphasensynthese so realistisch wie möglich zu modellieren, kommt ein Inertgasthermostat aus Argonatomen zum Einsatz, da Argon oft in Experimenten als Schutz- und Wärmeträgergas vorhanden ist.

Weiterhin werden ausgewählte in den Simulationen auftretende Koaleszenzprozesse im Detail untersucht, da bisher lediglich Untersuchungen von Kollisionen idealer Cluster unter vorgegebenen Bedingungen bekannt sind [84, 85, 86]. Dabei wird erstmals der Oberflächenbruch der Cluster als Ordnungsparameter zur Beschreibung ihrer Morphologie verwendet, da er Vorteile gegenüber den bisher in der Literatur verwendeten Ordnungsparametern aufweist. Mit seiner Hilfe ist die Größe der Partikeloberfläche direkt zugänglich.

In Kapitel 2 wird ein Überblick über die verwendeten Methoden gegeben. Die Ergebnisse der durchgeführten Simulationen sind in Kapitel 3 zusammengefasst. Kapitel 4 beinhaltet die Diskussion der Resultate.

# Kapitel 2

## Methoden

### 2.1 Molekulardynamische Simulationen

Die Methode der molekulardynamischen Simulation (MD) ermöglicht es, die zeitliche Entwicklung eines klassischen Vielteilchensystems auf atomarer bzw. molekularer Ebene zu verfolgen. Ein solches System besteht aus einer endlichen Zahl  $N$  von Teilchen gleicher oder unterschiedlicher Art, die über ein Potential miteinander wechselwirken und deren Bewegungen der klassischen Mechanik gehorchen.

Eine molekulardynamische Simulation ist einem realen Experiment sehr ähnlich. In beiden Fällen wird zu Beginn ein System in einem definierten Zustand präpariert und während eines geeigneten Zeitintervalls werden charakteristische Größen des Systems gemessen. Sind diese Größen mit einem statistischen Fehler behaftet, so führt eine längere Messung in einem Gleichgewichtszustand dazu, dass die gemessenen Größen kleinere Fehler aufweisen. In einer Molekulardynamik Simulation legt man zuerst die sogenannte Startkonfiguration fest, d.h. den  $N$  Teilchen werden Positionen und Geschwindigkeiten in einem Simulationsvolumen  $V$  zugewiesen (was so allerdings in einem Experiment nicht möglich ist). Die zeitliche Entwicklung wird über die Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichungen verfolgt, wobei jedes Teilchen im Kraftfeld aller anderen Teilchen sowie eventuell vorhandener externer Potentiale betrachtet wird. Die Dynamik wird so lange verfolgt, bis das System einen Gleichgewichtszustand erreicht hat. Dann können Mittelwerte der Größen von Interesse gebildet werden. Die Quellen möglicher Fehler sind in einem solchen Computerexperiment ähnlich denen in einem realen Experiment, z.B. dass das System schlecht präpariert war, die Messung zu kurz war oder dass man etwas anderes misst, als man meint zu messen. Das kann der Fall sein, wenn man beispielsweise Einflüsse möglicher Störungen auf eine

Größe nicht bedenkt und entsprechend berücksichtigt [61].

### 2.1.1 Bewegungsgleichungen

Zur Lösung der Bewegungsgleichung eines klassischen  $N$ -Teilchensystems betrachtet man die Lagrangesche Bewegungsgleichung

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k} \right) - \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial q_k} \right) = 0. \quad (2.1)$$

$\mathcal{L}(\vec{q}, \dot{\vec{q}})$  ist die Lagrange-Funktion, die von den generalisierten Koordinaten  $\vec{q} = (q_1, q_2, \dots, q_N)$  sowie deren einfachen Zeitableitungen  $\dot{\vec{q}} = (\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_N)$  abhängt. Sie ist die Differenz aus kinetischer Energie  $\mathcal{K}$  und potentieller Energie  $\mathcal{U}$  des Systems:

$$\mathcal{L} = \mathcal{K} - \mathcal{U}. \quad (2.2)$$

Betrachtet man ein atomares System mit kartesischen Koordinaten  $\vec{r}_i$  und zugehörigen Impulsen  $\vec{p}_i$ , so ergibt sich die kinetische Energie zu

$$\mathcal{K} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i}. \quad (2.3)$$

Die potentielle Energie eines Systems schreibt man üblicherweise als Summe der Beiträge externer Potentiale  $u_1$ , Paarwechselwirkungen  $u_2$ , Dreikörperwechselwirkungen  $u_3$  usw.

$$\mathcal{U} = \sum_i^N u_1(\vec{r}_i) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j>i}^N u_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (2.4)$$

Setzt man  $\mathcal{K}$  und  $\mathcal{U}$  in die Lagrangesche Bewegungsgleichung ein so erhält man die Newtonschen Bewegungsgleichungen

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i = \vec{f}_i \quad (2.5)$$

mit der konstanten Masse  $m_i$  und der Kraft  $\vec{f}_i$  auf Atom  $i$  mit

$$\vec{f}_i = \nabla_{\vec{r}_i} \mathcal{L} = -\nabla_{\vec{r}_i} \mathcal{U}. \quad (2.6)$$

Dies lässt sich nicht nur auf Atome sondern auch auf die Schwerpunkte von Molekülen anwenden.

Aus der Lagrange-Gleichung lassen sich die zu den generalisierten Koordinaten  $q_k$  konjugierten Impulse  $p_k$  bestimmen:

$$p_k = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_k}. \quad (2.7)$$

Somit lautet die Hamiltongleichung des Systems:

$$\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) = \sum_k \dot{q}_k p_k - \mathcal{L}(\vec{q}, \dot{\vec{q}}). \quad (2.8)$$

Setzt man die Definition von  $p_k$  und  $\mathcal{L}$  in Gleichung 2.8 ein, so erhält man die Gesamtenergie des Systems, beispielsweise für ein System in kartesischen Koordinaten

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i \dot{\vec{r}}^2}{2} + \mathcal{U}. \quad (2.9)$$

Mit den Definitionen

$$\dot{q}_k = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_k} \quad \text{und} \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_k} \quad (2.10)$$

lauten die Bewegungsgleichungen in kartesischen Koordinaten

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \quad \text{und} \quad \dot{\vec{p}}_i = -\nabla_{\vec{r}_i} \mathcal{U} = \vec{f}_i. \quad (2.11)$$

Man hat die Wahl entweder  $3N$  Differentialgleichungen zweiter Ordnung (Gleichung 2.5) zu lösen oder  $6N$  Differentialgleichungen erster Ordnung (Gleichungen 2.11). Sind  $\mathcal{K}$  und  $\mathcal{U}$  nicht explizit zeitabhängig und ist  $\mathcal{U}$  unabhängig von den Teilchengeschwindigkeiten, so ist die Gesamtenergie  $\mathcal{H}$  des Systems eine Erhaltungsgröße.

Eine Eigenschaft der Bewegungsgleichungen ist, dass sie invariant unter Zeitumkehr sind. Würde man Geschwindigkeiten oder Impulse mit jeweils umgekehrtem Vorzeichen versehen, würden sich die Teilchen entlang ihrer Trajektorien zurückbewegen.

## 2.1.2 Algorithmen

Eine Standardmethode zur Lösung gewöhnlicher Differentialgleichungen ist die Methode finiter Differenzen. Sind Teilchenorte und -geschwindigkeiten zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  bekannt, kann man Orte und Geschwindigkeiten für einen folgenden Zeitpunkt  $t + \Delta t$  berechnen. Die Bewegungsgleichungen werden so Schritt für Schritt gelöst. Das Zeitintervall  $\Delta t$  bezeichnet man auch als Zeitschritt. Seine Länge hängt von der konkreten Lösungsmethode ab, aber auch von den Eigenschaften des Wechselwirkungspotentials, insbesondere davon, ob dies eine stetige Funktion der Teilchenkoordinaten ist. Diese Stetigkeit ist notwendig, möchte man die Teilchentrajektorien  $\vec{r}_i(t)$  in einer Taylorreihe entwickeln. Üblicherweise wird  $\Delta t$  so gewählt, dass diese

Zeitspanne wesentlich kleiner ist, als ein Atom oder Molekül unter den gegebenen Bedingungen benötigt, um eine Strecke zurückzulegen, die seinem Durchmesser entspricht [87].

Ein Algorithmus zur Lösung der Bewegungsgleichungen sollte folgende Eigenschaften haben [87]:

1. Er sollte schnell sein und wenig Speicherplatz benötigen.
2. Er sollte es ermöglichen, einen langen Zeitschritt  $\Delta t$  zu benutzen.
3. Die Trajektorien der Teilchen in der Simulation sollten den klassischen Trajektorien entsprechen.
4. Erhaltungsgrößen wie Energie und Impuls müssen berücksichtigt werden sowie die Zeitumkehrbarkeit der Trajektorien gewährleistet sein.
5. Der Algorithmus sollte eine einfache mathematische Form haben und einfach zu implementieren sein um z.B. Speicher- und Rechenaufwand zu minimieren.

Im Fall von MD-Simulationen ist nicht jeder dieser Punkte von gleich großer Bedeutung. Zwar ist ein schneller Algorithmus bei gleicher Genauigkeit immer einem langsameren Algorithmus vorzuziehen, jedoch ist die Kraftberechnung der zeitlich aufwändigste Teil einer MD-Simulation. Mit einem langen Zeitschritt ist es möglich mit der gleichen Zahl Zeitschritte eine längere Zeitspanne abzudecken, in der man das System untersucht, als mit einem kürzeren. Dabei ist darauf zu achten, dass nicht auf Kosten der Erhaltungsgrößen ein zu großer Zeitschritt gewählt wird. Der letzte Punkt auf der Liste ist eher praktischer Natur, denn einfache Algorithmen sind bei der Programmierung weniger fehleranfällig und benötigen weniger Speicherplatz, um die nötigen Größen wie Positionen, Geschwindigkeiten, Kräfte usw. zu speichern.

Im Laufe der Zeit sind einige verschiedene Algorithmen zur Lösung der Bewegungsgleichungen entwickelt worden. Eine sehr verbreitete Version mit guten Eigenschaften ist der Verlet-Algorithmus [88]. Er bietet eine direkte Lösung der Bewegungsgleichung in der Form von Gleichung 2.5. Ausgehend von einer Taylorentwicklung der Teilchenorte zu den Zeitpunkten  $t \pm \Delta t$

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \vec{a}(t) + \frac{1}{6} \Delta t^3 \ddot{\vec{r}}(t) + \dots \quad (2.12)$$

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \Delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \vec{a}(t) - \frac{1}{6} \Delta t^3 \ddot{\vec{r}}(t) + \dots \quad (2.13)$$

erhält man durch Addition der beiden Gleichungen die Teilchenorte zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \Delta t^2 \vec{a}(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4). \quad (2.14)$$

Zur Berechnung der neuen Teilchenorte müssen also die aktuellen Teilchenorte  $\vec{r}(t)$  und Beschleunigungen  $\vec{a}(t)$ , also die Kräfte auf die Teilchen, bekannt sein sowie die alten Teilchenorte  $\vec{r}(t - \Delta t)$  aus dem vorhergehenden Zeitschritt. Die neuen Teilchenorte sind korrekt bis auf einen Fehler der Ordnung  $\Delta t^4$ , da die Terme proportional zu  $\Delta t^3$  herausfallen. Die Teilchengeschwindigkeiten werden zur Berechnung der neuen Orte nicht benötigt. Man kann sie jedoch mit

$$\vec{v}(t) = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.15)$$

mit einem Fehler der Ordnung  $\Delta t^2$  berechnen, sobald die neuen Teilchenorte bekannt sind. Die Berechnung der Teilchengeschwindigkeit ist zwar eigentlich nicht notwendig, wird aber meist durchgeführt, um über sie die kinetische Energie zu berechnen (siehe Kapitel 2.1.4).

Auf Grund der Konstruktion des Algorithmus mit der Taylorreihenentwicklung um den Zeitpunkt  $t$  ist der Verlet-Algorithmus zeitumkehrbar. Der Gesamtimpuls eines Systems bleibt erhalten, wenn die auftretenden Kräfte konservativ sind und auch die Energieerhaltung des Algorithmus ist gewährleistet.

Nicht nur wegen der endlichen Genauigkeit, mit der Orte, Geschwindigkeiten und Kräfte gespeichert werden, sondern auch wegen des frühen Abbrechens der Taylorreihenentwicklung hinter dem kubischen Glied ergeben sich Abweichungen von der klassischen Trajektorie des Systems im  $6N$ -dimensionalen Phasenraum der Teilchenorte und -impulse  $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ . Somit weisen alle so gearteten Algorithmen eine mehr oder weniger starke Drift der Energie sowohl auf kurzen als auch langen Zeitskalen auf. Einen wesentlichen Einfluss hat hier auch die Wahl der Länge des Zeitschrittes.

Die Berechnung der Teilchengeschwindigkeit im Rahmen des Verlet-Algorithmus ist recht einfach und im Vergleich zu den Teilchenorten mit einem recht großen Fehler der Ordnung  $\Delta t^2$  verbunden. Benötigt man präzisere Werte der Geschwindigkeiten, z.B. zur Berechnung von Geschwindigkeitskorrelationen, so kann man die sogenannte velocity-Version des Verlet-Algorithmus anwenden. Dieser hat die Form [89]

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\Delta t^2\vec{a}(t) \quad (2.16)$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\Delta t [\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \Delta t)] \quad (2.17)$$

und läuft in zwei Schritten ab. Als erstes werden die neuen Orte zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$  berechnet und anschließend die Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt  $t + \Delta t/2$

$$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\Delta t\vec{a}(t). \quad (2.18)$$

Danach werden die Beschleunigungen für den Zeitpunkt  $t + \Delta t$  berechnet, womit sich auch die neuen Geschwindigkeiten ergeben

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2}\Delta t\vec{a}(t + \Delta t). \quad (2.19)$$

Dass dieses Verfahren äquivalent zur ursprünglichen Version des Verlet-Algorithmus ist, kann man leicht überprüfen. Dazu betrachtet man die Orte in Gleichung 2.16 zu einem weiteren Zeitpunkt  $t + 2\Delta t$

$$\vec{r}(t + 2\Delta t) = \vec{r}(t + \Delta t) + \Delta t\vec{v}(t + \Delta t) + \frac{1}{2}\Delta t^2\vec{a}(t + \Delta t). \quad (2.20)$$

Gleichung 2.16 stellt man um zu

$$\vec{r}(t) = \vec{r}(t + \Delta t) - \Delta t\vec{v}(t) - \frac{1}{2}\Delta t^2\vec{a}(t) \quad (2.21)$$

und erhält durch Addition mit Gleichung 2.20

$$\begin{aligned} \vec{r}(t + 2\Delta t) + \vec{r}(t) = \\ 2\vec{r}(t + \Delta t) + \Delta t [\vec{v}(t + \Delta t) - \vec{v}(t)] + \frac{1}{2}\Delta t^2 [\vec{a}(t + \Delta t) - \vec{a}(t)]. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Setzt man dort Gleichung 2.17 ein, fallen die Geschwindigkeiten wieder heraus und man erhält die ursprüngliche Form des Verlet-Algorithmus

$$\vec{r}(t + 2\Delta t) = 2\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t) + \Delta t^2\vec{a}(t + \Delta t). \quad (2.23)$$

Die Teilchengeschwindigkeiten sind mit der velocity-Verlet-Methode mit größerer Genauigkeit zum gleichen Zeitpunkt wie die Teilchenorte und -beschleunigungen verfügbar. Somit ist die potentielle und kinetische Energie und damit die Gesamtenergie des Systems zu jedem Zeitpunkt  $t$  bekannt. Die größere Genauigkeit der Geschwindigkeiten ist insbesondere dann notwendig, wenn Simulationen bei konstanter Systemtemperatur  $T$  durchgeführt werden sollen, wobei die Systemtemperatur über die Teilchengeschwindigkeiten ermittelt wird (siehe Kapitel 2.1.4).

Neben dem Verlet-Algorithmus in seinen beiden Varianten gibt es noch eine Reihe ähnlicher Verfahren, die sich nur in wenigen Punkten voneinander unterscheiden wie z.B. den Leap-Frog-Algorithmus, Beeman-Algorithmus und Prediktor-Korrektor-Verfahren verschiedener Ordnungen [87].

Auf Grund seiner Einfachheit, des geringen Speicherplatzbedarfs, der Zeitumkehrbarkeit sowie des guten Verhaltens was die Konstanz der Gesamtenergie betrifft, wird der velocity-Verlet-Algorithmus in vielen Simulationen gegenüber anderen Verfahren bevorzugt. Auch in dieser Arbeit wurde er in allen durchgeführten Simulationen benutzt.



## 2.1.3 MD in der Praxis

### 2.1.3.1 Ein einfaches Programm

Der folgende Algorithmus zeigt ein sehr einfaches MD-Programm in einer Pseudoprogrammiersprache [61]

```

program md

call init
t=0

do while (t.lt.tmax)
    call force(f,pot)
    call integrate(f,pot)
    t=t+delta
    call sample
enddo

stop
end

```

Die erste Zeile kennzeichnet den Start des Programmtextes. Zuerst wird die Unterroutine `init` aufgerufen. Sie sorgt dafür, dass notwendige Programmparameter und Werte eingelesen werden und das zu simulierende System bezüglich dieser Größen wie z.B. Teilchenzahl, Dichte, Temperatur, Startpositionen und -geschwindigkeiten usw. initialisiert wird. Danach wird der interne Zeitähler `t` auf Null gesetzt. Die Schleife, auch MD-Loop genannt, die nun zwischen der nächsten Zeile und der Zeile mit `enddo` durchlaufen wird, bildet das Herzstück eines MD-Programms. Die Unterroutine `force` berechnet die Kräfte auf die Teilchen und speichert diese im Variablenfeld `f`. Die potentielle Energie kann ebenfalls berechnet und in der Variablen `pot` abgelegt werden. Diese beiden Größen werden an das nächste Unterprogramm (`integrate`) weitergegeben. Dies ist der sogenannte Integrator, der beispielsweise als velocity-Verlet-Algorithmus implementiert ist und neue Teilchenorte und -geschwindigkeiten berechnet. Anschließend wird der interne Zeitähler um die Länge eines Zeitschrittes `delta` erhöht. Bevor die Schleife nun wieder von vorne durchlaufen wird bietet es sich an, verschiedene Größen wie z.B. die kinetische Temperatur aus den aktuellen Teilchengeschwindigkeiten zu berechnen, Werte zur Bestimmung von Mittelwerten zu akkumulieren, oder bestimmte Daten zur späteren Auswertung auf Festplatte auszugeben. Ist die MD-Schleife schließlich so oft durchlaufen worden, dass der Zeitähler `t`

den vorgegebenen Wert `tmax` erreicht hat, verlässt man die Schleife, bildet Mittelwerte und beendet das Programm.

Üblicherweise fehlen die Ressourcen um Simulationen von Systemen mit makroskopischer Teilchenzahl bei atomarer Auflösung durchzuführen. Meist beschränkt die zur Verfügung stehende Computerkapazität in Form des vorhandenen Hauptspeichers die Teilchenzahl auf einen Wert zwischen 100 und mehreren 10000. Der zeitliche Aufwand ist hauptsächlich auf die Kraftberechnung zwischen den Teilchen zurückzuführen. Da jedes Teilchen eines  $N$ -Teilchensystems mit den anderen  $N - 1$  Teilchen wechselwirkt ist der Aufwand der Kraftberechnung proportional zu  $N^2$ . Durch geschickte Techniken lässt sich der Aufwand auf die Ordnung  $N$  reduzieren,

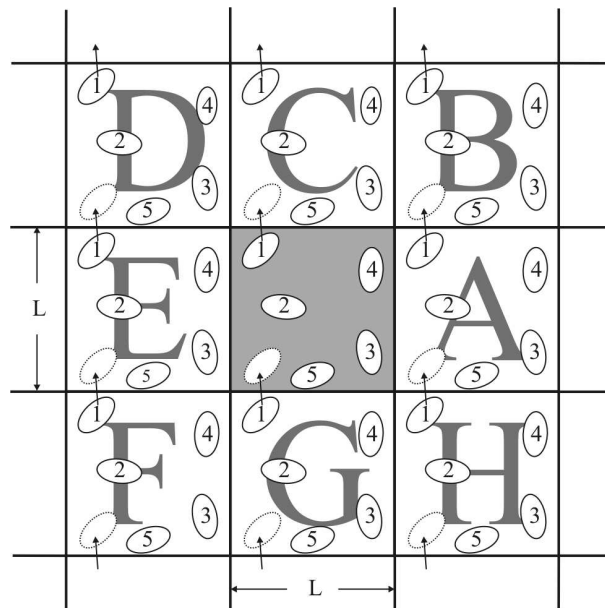
### 2.1.3.2 Periodische Randbedingungen, minimum-image-convention und cutoff-Radius

Die  $N$  Teilchen eines zu untersuchenden Systems befinden sich üblicherweise in einer kubischen Box der Kantenlänge  $L$ , wodurch auch die Teilchendichte des Systems gegeben ist. Andere Geometrien als kubische Boxen sind natürlich auch möglich [87]. Bei den genannten üblichen Teilchenzahlen wären jedoch ein Großteil Oberflächenteilchen, die andere Kräfte spüren als Teilchen im Innern eines Teilchenclusters. So befinden sich z.B. von 1000 Teilchen eines Würfels mit einer Kantenlänge von 10 Teilchen 488 Teilchen an dessen Oberfläche [87]. Dies hat einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften des Würfels. Zusätzlich würden die Wände des Systems, ausser bei sehr geringen Teilchendichten, ebenfalls eine Rolle spielen. Betrachtet man lediglich die Eigenschaften vorgegebener einzelner Cluster wie z.B. die Struktur oder die Schmelzkurve und hat man sie an einem Punkt im Raum fixiert, spielt es keine Rolle ob Wände im System vorhanden sind oder nicht.

Eine Standardmethode, um die Einflüsse von Oberflächen und Wänden zu vermeiden sind sogenannte periodische Randbedingungen (Abbildung 2.1). Das kubische Simulationsvolumen wird dabei in alle Raumrichtungen mit identischen Kopien seiner selbst umgeben. Somit hat das System keine Wände mehr und die zentrale Originalbox definiert das Koordinatensystem dieser unendlichen periodischen Anordnung des ursprünglichen Systems und seiner Kopien.

Die Abbilder der Originalteilchen haben in ihrer Kopie der Originalbox die gleichen Orte und Geschwindigkeiten. Auf sie wirken die gleichen Kräfte wie auf die Originalteilchen. Das bedeutet auch, dass ein externes Potential die gleiche räumliche Periodizität aufweisen muss wie die Anordnung der Boxen.

Da es nicht möglich ist, eine unendliche Anzahl von Teilchen mit ihren

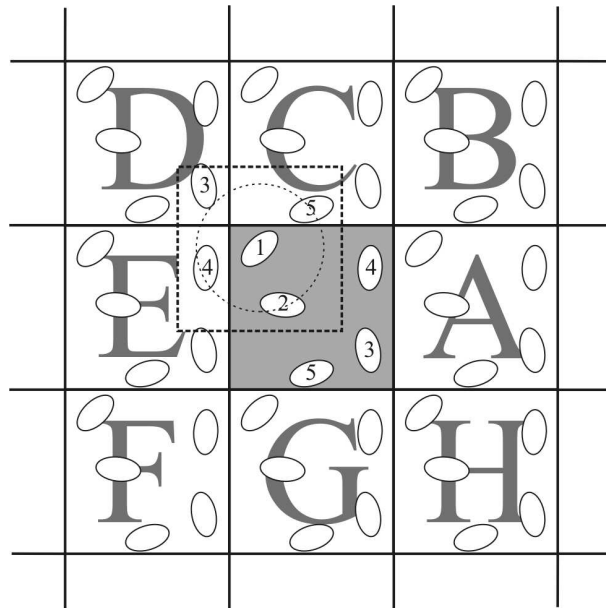


**Abbildung 2.1:** Periodische Randbedingungen in zwei Dimensionen. Die Boxen A bis H sind identische Kopien der grau unterlegten Originalbox im Zentrum der Abbildung.

Eigenschaften zu speichern, werden nur die Teilchen in der zentralen originalen Box berücksichtigt. Verlässt ein Teilchen durch Überqueren einer Grenze die Box, so tritt an anderer Stelle seine Kopie in die Box. Teilchenzahl  $N$  und Gesamtimpuls bleiben so erhalten.

Es ist auch möglich periodische Randbedingungen nur in zwei Raumrichtungen (oder auch nur einer) zu benutzen, wenn man z.B. die Ablagerung von Teilchen aus der Gasphase auf einer Oberfläche untersuchen möchte. Dazu wird die Box auf einer Seite der nicht periodisch fortgesetzten Raumrichtung mit der Oberfläche versehen, die beispielsweise aus mehreren Monolagen Teilchen besteht. Die gegenüberliegende Seite der Box ist dann eine Wand, an der die Teilchen einfach reflektiert werden oder mit einem Wandpotential wechselwirken. Sie sollte weit genug entfernt sein, damit die dort stattfindenden Prozesse keinen Einfluss auf das Geschehen in unmittelbarer Nähe der zu untersuchenden Oberfläche haben.

Wenn es an die Berechnung der Kräfte geht, so wechselwirkt jedes Teilchen mit den restlichen  $N - 1$  Teilchen in der Simulationsbox und eigentlich auch mit all seinen Abbildern und den Abbildern der anderen Teilchen. Für kurzreichweitige Wechselwirkungspotentiale, das sind solche, die mit dem Abstand schneller abfallen als  $r^{-d}$ , wobei  $d$  die Dimensionalität des Systems

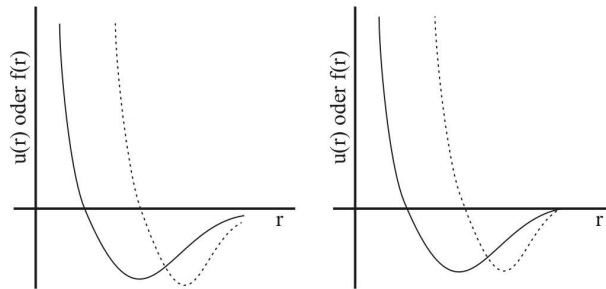


**Abbildung 2.2:** Teilchen 1 wechselwirkt nur mit den nächstliegenden Originalen und Abbildern, den sog. *minimum images*, die innerhalb des gestrichelten Kastens mit Teilchen 1 im Mittelpunkt liegen. Der gestrichelte Kreis um Teilchen 1 herum zeigt die Lage des cutoff-Radius  $r_c$ .

ist, macht man folgende Näherung: Wie in Abbildung 2.2 für Teilchen Nr. 1 in zwei Dimensionen gezeigt, stellt man es sich im Zentrum einer Box vor, die die gleichen Abmessungen hat wie die eigentliche Simulationsbox. Als Wechselwirkungspartner von Teilchen 1 kommen nur die Originale aus der Simulationsbox in Frage, so wie die nächstliegenden Abbilder der anderen Teilchen in der Teilchen Nr. 1 umgebenden Box. Da also nur die Wechselwirkung mit den nächsten Originalen und Abbildern berechnet wird, bezeichnet man diese Methode auch als *minimum-image-convention* [87].

Teilchen 1 hat somit die Teilchen 2, 3D, 4E und 5C als mögliche Wechselwirkungspartner. Die Zahl der Kraftberechnungen ist dadurch von unendlich vielen auf  $N(N - 1)$  reduziert worden und sie reduziert sich noch einmal auf die Hälfte dieses Wertes, wenn man im Fall paarweise additiver Kräfte das 3. Newtonsche Axiom berücksichtigt.

Für kurzreichweitige Potentiale, wie sie zur Einführung der periodischen Randbedingungen schon angenommen wurden, ist eine weitere Reduzierung möglich, wenn man beachtet, dass sich die meisten Wechselwirkungspartner eines Teilchens in seiner unmittelbaren Umgebung befinden. Weiter entfernte Teilchen tragen kaum oder vernachlässigbar zur Kraft auf ein Teilchen



**Abbildung 2.3:** Abgeschnittene und nicht verschobene Potential- und Kraftkurve (links) und die verschobenen Kurven (rechts).

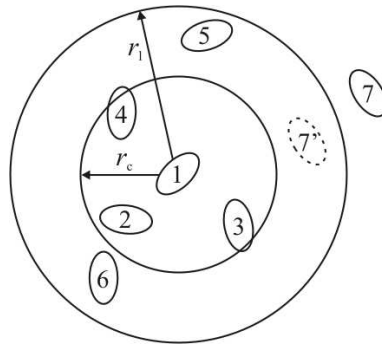
bei. Somit betrachtet man nur die Teilchen als Wechselwirkungspartner, die innerhalb einer Kugel mit dem sogenannten cutoff-Radius  $r_c$  um das entsprechende Teilchen zu finden sind, auf das Kräfte berechnet werden sollen (siehe auch Abbildung 2.2). Jenseits dieses Abstands werden Potential und zugehörige Kraft abgeschnitten und auf null gesetzt. Der Wert von  $r_c$  wird üblicherweise so gewählt, dass der Wert der potentiellen Energie an diesem Abstand kleiner oder gleich einem Prozent des absoluten Potentialminimums ist. Potentielle Energie und Kraft werden dann jeweils an dieser Stelle korrigiert, dass sie dort zu Null werden (siehe Abbildung 2.3). Wird nur die potentielle Energie verschoben spricht man von einem shifted-Potential. Wird auch die Kraft am cutoff-Radius so modifiziert, dass der gesamte Kurvenverlauf um den Wert am cutoff-Radius verschoben wird, nennt man dies ein shifted-force-Potential.

Im Fall langreichweitiger Wechselwirkungen, die nicht schneller als mit  $r^{-d}$  abfallen, wie z.B. elektrostatische Kräfte oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, gibt es Methoden wie die Ewald-Summe oder die Reaktionsfeldmethode [87], die es trotzdem erlauben, periodische Randbedingungen einzusetzen.

### 2.1.3.3 Nachbarschaftslisten

Zwar konnte durch das Abschneiden des Potentials die Anzahl der Kraftberechnungen verringert werden, jedoch muss immer noch in jedem Zeitschritt jedes mögliche Paar von Teilchen überprüft werden, ob sie als Wechselwirkungspartner in Frage kommen.

Von Verlet stammt die Methode der sogenannten Nachbarschaftsliste [88]. Um die Cutoff-Kugel eines Teilchens herum denkt man sich eine weitere Kugel mit dem Radius  $r_1$ , der größer ist als der Cutoff-Radius  $r_c$  des Potentials (siehe Abbildung 2.4). Zu Beginn der Simulation werden für jedes Atom  $i$  in



**Abbildung 2.4:** Die Teilchen innerhalb des Radius  $r_1$  befinden sich in der Nachbarschaftsliste und nur sie werden im Rahmen der Kraftberechnung noch einmal daraufhin überprüft, ob sie auch innerhalb des Cutoff-Radius  $r_c$  liegen. Teilchen 7 bewegt sich vielleicht bis zur nächsten Aktualisierung der Liste in den äusseren Kreis, braucht aber trotzdem noch nicht in der Kraftberechnung auf Teilchen 1 berücksichtigt zu werden [87, 88].

einer ersten Liste die Indizes der Atome eingetragen, die sich innerhalb einer Kugel mit dem Radius  $r_1$  um  $i$  herum befinden. In einer zweiten Liste, die genau so viele Einträge hat wie es Teilchen gibt, steht für jedes der Teilchen der Feldindex der ersten Liste, ab dem die Indices seiner Nachbaratome zu finden sind.

Sinn dieser beiden Listen ist, sie so selten wie nötig anzulegen, um nicht in jedem Zeitschritt alle möglichen Paarabstände berechnen zu müssen. Entsprechend muss  $r_1$  größer als  $r_c$  gewählt werden, damit ein Teilchen, das bei Erstellen der Listen einen Abstand größer als  $r_1$  hat, nicht nach dem nächsten Schritt näher als  $r_c$  ist. Ein zu großer Wert ist allerdings auch nachteilig, weil dann in der Kraftroutine wieder zu viele Nachbarn überprüft werden müssen.

Auch wenn ein Aktualisierungsintervall von 10 – 20 Zeitschritten zunächst wenig klingt, bringt dies jedoch schon einen entscheidenden Geschwindigkeitszuwachs. Man kann es aber auch dem Simulationsprogramm überlassen zu erkennen, wann die nächste Nachbarschaftslistenaktualisierung notwendig ist. Dazu wird bei jeder Aktualisierung für jedes Teilchen ein Vektor angelegt und auf Null gesetzt. In jedem Zeitschritt wird nun die Strecke, die es zurückgelegt hat, aufaddiert und somit erhält man die zurückgelegte Strecke seit der letzten Aktualisierung. Überschreitet die Summe der beiden größten zurückgelegten Entfernungen die Distanz  $r_1 - r_c$ , werden die Nachbarschaftslisten auf den neuesten Stand gebracht [90].

### 2.1.4 Thermostaten

Da die Newtonschen Bewegungsgleichungen sowohl Energie als auch Impuls erhalten, ist das natürliche Ensemble der molekulardynamischen Simulationen das NVE-Ensemble (auch mikrokanonisches Ensemble genannt), in dem Teilchenzahl  $N$ , Volumen  $V$  und Gesamtenergie  $E$  zeitlich konstant sind. Bei konstanter Gesamtenergie  $E$  ist es jedoch nur schwer möglich Partikelbildung zu untersuchen. Nähern sich zwei Atome aneinander an, wird die freiwerdende potentielle Energie in kinetische Energie umgewandelt, die sich auf beide Atome verteilt. Steht kein dritter Stoßpartner zur Verfügung, der die freiwerdende Wärme aufnimmt, kann sich kein stabiles Dimer bilden. Das gleiche gilt für Cluster aus wenigen Atomen. Die freiwerdende Kondensationswärme bei der Anlagerung eines Monomers führt zur Aufheizung des gesamten Clusters und zur Verdampfung des selben, wenn es keinen Mechanismus gibt, der den Cluster schnell genug abkühlt.

Um molekulardynamische Simulationen bei konstanter Systemtemperatur durchzuführen, sind im Laufe der Zeit eine Reihe von Methoden entwickelt worden, die man als Thermostaten bezeichnet. Sie stellen eine Kopplung des untersuchten Systems an ein Wärembad dar und haben die Aufgabe, dem System je nach dessen Temperatur Wärme zu entziehen oder zuzuführen [61].

Für ein System mit  $f$  Freiheitsgraden ist die Systemtemperatur  $T_s$  durch

$$k_B T_s = \frac{\langle 2\mathcal{K} \rangle}{f} \quad (2.24)$$

gegeben [61]. Die Anzahl Freiheitsgrade  $f$  für ein System aus  $N$  Teilchen in  $d$  Dimensionen ist  $f = dN$ , also  $3N$  für drei Dimensionen, wenn keine rotatorischen oder Schwingungsfreiheitsgrade berücksichtigt werden müssen. Zusammen mit der Definition von  $\mathcal{K}$  in Gleichung 2.3 folgt für die Systemtemperatur

$$T_s = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_i^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} \right\rangle. \quad (2.25)$$

Mittelt man nicht über mehrere Konfigurationen und interessiert sich für die zu einem konkreten Zeitpunkt herrschende Systemtemperatur, so folgt

$$T_s = \frac{1}{3Nk_B} \sum_i^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} = \frac{1}{3Nk_B} \sum_i^N m_i \vec{v}_i^2. \quad (2.26)$$

Damit lässt sich  $T_s$  in jedem Zeitschritt aus den aktuellen Teilchengeschwindigkeiten  $\vec{v}_i$  berechnen.

Ein System mit konstantem Volumen  $V$ , konstanter Teilchenzahl  $N$  in Kontakt mit einem Wärmebad der Temperatur  $T$  ist ein kanonisches Ensemble. Für endliche  $N$  fluktuiert die Systemtemperatur und die relative Varianz ist [61]

$$\frac{\sigma_{T_s}^2}{\langle T_s \rangle_{NVT}^2} = \frac{2}{3N}. \quad (2.27)$$

Je weniger Teilchen im System vorhanden sind, um so stärker sind die Temperaturfluktuationen.

#### 2.1.4.1 velocity scaling

Eine sehr einfache Möglichkeit ein System auf eine vorgegebene Temperatur  $T$  zu bringen ist, die Geschwindigkeiten der Teilchen mit einem Faktor  $s_{vs} = (T/T_s)^{\frac{1}{2}}$  zu skalieren [87]. Diese Methode ist daher auch als *velocity-scaling* bekannt. Der Faktor ergibt sich aus dem Vergleich der kinetischen Energie des Systems bei seiner tatsächlichen Temperatur  $T_s$  und der bei der gewünschten Temperatur  $T$ . Da alle Teilchen des Systems gleich behandelt werden, nennt man so einen Thermostaten auch homogen [91]. Das Umskalieren der Teilchengeschwindigkeiten wendet man normalerweise in jedem Zeitschritt an [87].

Mit dieser Methode hält man zwar die mittlere kinetische Energie pro Teilchen konstant, das untersuchte System entspricht aber nicht dem  $NVT$ -Ensemble. Es repräsentiert ein isokinetisches Ensemble, in dem es keine Temperaturfluktuationen gibt. Es kann daher problematisch sein, bei Einsatz dieser Methode Mittelwerte von Gleichgewichtsgrößen zu bestimmen, die empfindlich bezüglich der Temperaturfluktuationen sind. Zur Equilibrierung eines Systems ist dieses Verfahren jedoch geeignet [61].

#### 2.1.4.2 Berendsen-Thermostat

Die Kopplung an das Wärmebad ist im Fall des einfachen Umskalierens der Geschwindigkeiten unendlich stark. Eine Möglichkeit die Kopplungsstärke zu beeinflussen bietet der Berendsen-Thermostat [92]. Der Skalierungsfaktor hat hier die Form

$$s_{BT} = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau_{BT}} \left( \frac{T}{T_s} - 1 \right)}. \quad (2.28)$$

$\Delta t$  ist der MD-Zeitschritt,  $\tau_{BT}$  ist eine vorgegebene Zeitkonstante, die üblicherweise ein Vielfaches von  $\Delta t$  ist. Dadurch wird der Skalierungsfaktor beispielsweise im Fall  $T_s > T$  kleiner als  $s_{vs}$  und damit wird nur ein Teil der überschüssigen Wärme innerhalb eines Zeitschrittes abgeführt. Entsprechend



weniger Wärme im Vergleich zum *velocity-scaling* wird im Fall  $T_s < T$  zugeführt. Der Grenzfall für  $\tau_{\text{BT}} = \Delta t$  ist das *velocity scaling*. Für  $\tau_{\text{BT}} \rightarrow \infty$  erhält man ein adiabatisches System, bei dem keine Wärme zwischen System und Wärmebad ausgetauscht wird.

Auch die Anwendung des Berendsen-Thermostats führt zu einem isokinetischen Ensemble.

### 2.1.4.3 Nosé-Hoover-Thermostat

Eine weitere Methode der Verbindung eines Systems mit einem Wärmebad ist der Nosé-Thermostat [93, 94] in der Formulierung von Hoover [95, 96]. Nosé führte in die Lagrange-Gleichung eines klassischen  $N$ -Teilchensystems eine zusätzliche Koordinate  $s$  mit dem Ziel ein, auf diese Weise ein kanonisches Ensemble zu realisieren. Dieser zusätzliche Freiheitsgrad ist mit einer effektiven 'Masse'  $Q$  versehen.  $Q$  beschreibt die Trägheit des Wärmeaustausches und damit die Kopplung an das Wärmebad. Er wirkt sich wie ein Skalierungsfaktor auf die Impulse, im Gegensatz zum *velocity-scaling* aber auch auf den Zeitschritt  $\Delta t$  aus. Für Simulationen sind fluktuierende Zeitschritte jedoch nicht praktikabel und deswegen arbeitet man mit einer Formulierung des Nosé-Thermostaten, in der die Länge des Zeitschritts  $\Delta t$  konstant bleibt und das System weiterhin ein kanonisches Ensemble repräsentiert. In der Formulierung von Hoover geht  $s$  in einer Größe auf, die thermodynamischer Reibungskoeffizient  $\xi$  genannt wird und gleich der Zeitableitung von  $\ln s$  ist. Die Hamiltonfunktion lautet in der Nosé-Formulierung [61]

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{U} + \xi^2 \frac{Q}{2} + 3Nk_{\text{B}}T \ln s . \quad (2.29)$$

Die zugehörigen Bewegungsgleichungen sind [61]

$$\dot{\vec{p}}_i = m_i \dot{\vec{r}}_i, \quad \dot{\vec{p}}_i = -\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \vec{r}_i} - \xi \vec{p}_i, \quad \xi = \frac{\dot{s}}{s} \quad \text{und} \quad \dot{\xi} = \frac{1}{Q} \left( \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - 3Nk_{\text{B}}T \right). \quad (2.30)$$

Gibt es im System nur eine Erhaltungsgröße, entspricht es einem kanonischen Ensemble.

### 2.1.4.4 Andersen-Thermostat

Alle drei bisher vorgestellten Thermostatisierungsmethoden zählen zu den sogenannten deterministischen Methoden, weil sie zu eindeutigen Phasenraumtrajektorien führen [91].

Der Andersen-Thermostat ist dagegen stochastischer Natur [97]. Die Kopplung des Systems an das Wärmebad geschieht durch eine Änderung der Geschwindigkeit zufällig ausgewählter Teilchen. Zwischen diesen sogenannten stochastischen Kollisionen verläuft eine Simulation bei konstanter Energie  $E$ . Die Stärke der Kopplung wird durch die Frequenz  $\nu_{\text{AT}}$  geregelt, mit der die stochastischen Kollisionen stattfinden. Sind zwei aufeinanderfolgende Kollisionen nicht miteinander korreliert, dann ist die Verteilung der Zeitintervalle zwischen zweien solcher Stöße eine Poissonverteilung

$$P(t; \nu_{\text{AT}}) = \nu_{\text{AT}} \exp(-\nu_{\text{AT}}t). \quad (2.31)$$

$P(t; \nu_{\text{AT}})dt$  ist die Wahrscheinlichkeit, dass die nächste Kollision im Zeitintervall  $[t, t + dt]$  stattfindet.

In einer Computersimulation mit Andersen-Thermostat werden gemäß der Stärke der Kopplung zufällig Teilchen ausgewählt, die mit dem Wärmebad wechselwirken. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen ausgewählt wird, ist  $\nu_{\text{AT}}\Delta t$ , wobei  $\Delta t$  der MD-Zeitschritt ist. Wird ein Teilchen ausgewählt, bekommt es eine Geschwindigkeit aus einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung zugewiesen. Alle anderen Teilchen bleiben davon unbeeinflusst. Damit ist dieser Thermostat nicht homogen, gibt jedoch ein kanonisches Ensemble wieder [61]. Vorsicht ist jedoch bei der Bestimmung dynamischer Größen wie z.B. dem Diffusionskoeffizienten geboten. Durch die stochastischen Kollisionen wird die Dynamik des Systems in einer unnatürlichen Weise beeinflusst. Lediglich für relativ kleine Frequenzen  $\nu_{\text{AT}}$  bleibt der Einfluss auf die dynamische Entwicklung des Systems gering. Zu hohe Frequenzen dagegen führen zu einem exponentiellen Abfall von Korrelationsfunktionen [87].

Die vorgestellten deterministischen Thermostaten basieren alle auf der Annahme starker Wechselwirkung der Teilchen untereinander [91], wodurch sich beispielsweise Temperaturfluktuationen schnell ausbreiten können. Diese Situation ist jedoch in verdünnten Systemen, insbesondere Gasen, nicht mehr gegeben und führt zu unerwünschten Begleiterscheinungen. Eine davon ist das unphysikalische Abkühlen besonders von Monomeren bei der Partikelbildung. Bei jeder Ausbildung einer neuen Bindung zwischen Atomen z.B. bei der Dimerbildung oder der Anlagerung eines Teilchens an einen Cluster, wird potentielle Energie in kinetische Energie umgewandelt. Je mehr solche Prozesse in einem Zeitschritt stattfinden umso größer ist die kinetische Energie zu diesem Zeitpunkt. Diese wird jedoch zur Skalierung der Geschwindigkeiten herangezogen. Skalierungsfaktor bzw. Reibungskoeffizient sind in den drei vorgestellten deterministischen Thermostaten für alle Atome gleich. Durch die Geschwindigkeitsskalierung werden insbesondere bei Substanzen

mit stark attraktiven Potentialen, wie z.B. Eisen, speziell die Monomere stark abgekühlt. Sie können dadurch so langsam werden, dass sie sich fast nicht mehr bewegen. Cluster, die in solch einer Simulation gebildet werden zeichnen sich durch meist raue, flache, unförmige Strukturen mit niedriger Koordinationszahl aus [91]. Gerade von Metallclustern ist aber beispielsweise bekannt, dass sie kompakte Strukturen ausbilden, besonders wenn sie sehr klein sind [98, 99]. Die bei der Teilchenanlagerung freiwerdende Wärme wird zu schnell abgeführt, als dass sie lange genug zur Verfügung steht, um den Teilchen die Diffusion an eine geeignete Position auf dem Cluster oder eine Umlagerung dessen zu ermöglichen [100]. Homogene Thermostaten sind daher für das Studium der Partikelbildung aus der Gasphase ungeeignet [91].

Mit den stochastischen Kollisionen zufällig ausgewählter Teilchen mit einem Wärmebad liegt der Andersen-Thermostat von den bisher vorgestellten Thermostaten der Realität am nächsten und über die Kollisionsfrequenz  $\nu_{AT}$  kann man die Rate der Kollisionen mit den Atomen eines Wärmeträgergases steuern.

#### 2.1.4.5 Inertgas-Thermostat

Der sogenannte Inertgasthermostat [78] kommt nicht nur der experimentellen Situation noch näher als der Andersen-Thermostat, sondern liefert auch was z.B. Partikelmorphologieeigenschaften betrifft im Vergleich zum Experiment die besten Ergebnisse [91]. In der Gasphasenpräparation von Metallclustern ist in der Regel ein Inertgas vorhanden, meist im großen Überschuss [35]. Seine Hauptaufgabe ist die Funktion als Wärmebad oder des Wärmetransports. Im Inertgasthermostaten nimmt man keinen direkten Einfluss auf die kinetische Energie der Teilchen der Sorte, die von Interesse ist. Diese Teilchensorte wird lediglich durch Stöße mit den Atomen eines Inertgases thermostatisiert. Dieses Inertgas sollte bei den herrschenden Zustandsbedingungen gasförmig bleiben. Zur Thermostatisierung des Inertgases kann ein beliebiger Thermostat eingesetzt werden also z.B. einfaches velocity scaling oder der Andersen-Thermostat – die genaue Natur des Thermostaten spielt keine große Rolle. Erhart *et al.* geben in ihrem Vergleich von Thermostaten [91] dem Andersen-Thermostaten gegenüber dem Nosé-Hoover-Thermostaten lediglich aus dem Grund den Vorzug, weil dieser durch den Mechanismus der stochastischen Kollisionen näher an der Situation der Partikelbildung in der Gasphase ist.

In dieser Arbeit wird ausschließlich der Inertgasthermostat mit Argon als Inertgas verwendet. Vergleiche mit Simulationen der Partikelbildung, in denen velocity scaling und Berendsen-Thermostat zum Einsatz kamen bestätigten die Ergebnisse von Erhart *et al.* [91] was sowohl das starke Abkühlen der Monomere als auch die irregulär geformten Clusterstrukturen betrifft.

Westergren *et al.* haben die Eigenschaften des Inertgasthermostaten im Detail untersucht [101]. Als Wechselwirkungspotential zwischen Metall- und Edelgasatomen kam das Lennard-Jones-Potential (siehe Kapitel 2.1.5.1) zum Einsatz. Der Energietransfer zwischen Edelgasatomen und einem Cluster hängt von folgenden Parametern ab:

- vom Stoßparameter zwischen Edelgasatom und Cluster,
- der Cluster- und der Inertgastemperatur,
- der Stärke der Wechselwirkung zwischen Edelgas- und Metallatomen,
- dem Potentialmodell für das Metall sowie
- der Masse des Edelgases.

So ist beispielsweise der Energietransfer für ein schweres Edelgas effizienter als für ein leichtes. Der Energieaustausch zwischen einem Cluster und einem Edelgasatom ist maximal für zentrale Stöße mit kleinem Stoßparameter und nimmt mit zunehmendem Stoßparameter ab. Dabei scheint der Zuwachs der kinetischen Energie des Edelgasatoms keine obere Schranke zu haben im Gegensatz zur Abnahme derselben als Folge einer Kollision mit einem Cluster. Für ein Potentialmodell mit weicher clusterinterner Wechselwirkung ist der Energietransfer bei gleicher Cluster-Edelgas-Wechselwirkung für kleine Stoßparameter ebenfalls besser als für ein hartes Potential [101].

In Abhängigkeit von der Temperatur verläuft der Energietransfer von und zu einem Cluster mit einer vorgegebenen Temperatur nichtlinear in einem Bereich um die Temperatur des Clusters herum. Für weiter steigende Edelgastemperatur wird der Energietransfer bei festgehaltener Clustertemperatur linear.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Lennard-Jones-Parameter  $\epsilon$  und  $\sigma$  (siehe Kapitel 2.1.5.1) bei festgehaltener Edelgasmasse zeigte sich, dass großes  $\epsilon$  und kleines  $\sigma$  effizient beim Kühlen eines Clusters sind.

In den hier durchgeführten Simulationen wechselwirken sowohl die Argonatome des Inertgases untereinander als auch Argon- und Eisenatome miteinander über das Lennard-Jones-Potential. Die Argonatome werden mit der velocity-scaling Methode thermostatisiert, da für diese Substanz die Natur des Thermostaten keine Rolle spielt.

## 2.1.5 Wechselwirkungspotentiale

Da die Kraft als Ortsableitung des Potentials in den Bewegungsgleichungen die zentrale Rolle in der Molekulardynamik hat, ist die Wahl des richtigen

Potentialmodells zur Beschreibung der Kräfte zwischen den Teilchen fundamental wichtig. Geht es um Systeme aus einigen wenigen Teilchen oder mehreren zehntausend? Welcher Art ist die Natur der auftretenden Kräfte? Sind es Gravitation, elektrostatische oder Dispersionskräfte? Wird ein Festkörper oder ein Gas untersucht? Welche Größen sollen mit den Simulationen ermittelt werden? Welcher Art sind die Teilchen des Systems: Werden Atome oder Moleküle oder gar Sterne betrachtet? Nach solchen Gesichtspunkten ist ein geeignetes Potentialmodell auszuwählen.

Allgemein ist bei der Beschreibung der Wechselwirkung auf atomarer Basis die kinetische Energie von Atomkernen und Elektronen zu berücksichtigen, ebenso die Wechselwirkung der Kerne mit den Kernen, der Elektronen mit den Elektronen und die der Elektronen mit den Kernen sowie der Einfluss äusserer Felder.

Interessiert man sich beispielsweise für elektronische, magnetische oder optische Eigenschaften, so kommt man an einer quantenmechanischen Beschreibung der Wechselwirkung, im Rahmen welcher Näherung auch immer, nicht vorbei. Eine solch detaillierte Beschreibung geht auf Kosten der Größe des Systems – selbst auf Supercomputern benötigen diese ab initio-Rechnungen an Systemen von wenigen Atomen je nach Art der Näherung viele Stunden bis Wochen CPU-Zeit.

Wie bereits erwähnt ist es für viele Fragestellungen jedoch nicht nötig solch einen Aufwand zu betreiben. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung [50, 51] kann die Hamiltonfunktion eines Systems als Funktion der Größen der Atomkerne ausgedrückt und die elektronischen Eigenschaften der Atome effektiv in die Wechselwirkung mit eingebunden werden. Solche Potentialmodelle nennt man daher auch effektive Potentiale.

Die bisher getroffenen Aussagen gelten sowohl für Atome wie Moleküle; im folgenden geht es aber um die benötigten Wechselwirkungspotentiale, die für die Simulation der Eisennanopartikelentstehung aus der Gasphase in Frage kommen und daher werden Moleküle und ihre Potentialmodelle hier nicht weiter betrachtet.

Im Ansatz für die potentielle Energie in Formel 2.4 fällt der erste Term auf der rechten Seite ( $u_1$ ), der externe Potentiale berücksichtigt, heraus, da die Partikelbildung in Abwesenheit äusserer Felder untersucht wird.

Für die Beschreibung neutraler Atome in der Gasphase reicht üblicherweise ein Paarpotential ( $u_2$ ) aus. Je dichter ein System oder ein Teil dessen wird, beispielsweise ein Cluster oder ein Tropfen, umso größer kann der Einfluss von Mehrkörperwechselwirkungen werden ( $u_3$  und höhere Terme) [87].

Gesucht ist ein Potentialmodell (eventuell auch mehrere, die sich miteinander kombinieren lassen), das sowohl Argon und Eisen in der Gasphase beschreibt und die Eigenschaften von Eisen in flüssiger und fester Phase rich-

	$\epsilon/k_B$ (K)	$\sigma$ (nm)	
Ar	120	0,3405	[90]
Fe	3000	0,43	[102]

**Tabelle 2.1:** Lennard-Jones-Potentialparameter für Argon und Eisen.

tig wiedergibt.

### 2.1.5.1 Das Lennard-Jones-Potential

Das Lennard-Jones-12-6-Potential

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.32)$$

ist ein effektives Paarpotential, für das für eine ganze Reihe von Elementen Parameter  $\epsilon$  und  $\sigma$  zur Verfügung stehen und das nur vom Teilchenabstand  $r$  abhängt. Der zu  $r^{-6}$  proportionale attraktive Term des Potentials (van der Waals-Wechselwirkung) beruht auf der gegenseitigen Induzierung eines Dipols bei der Annäherung zweier Atome oder Moleküle. Durch den repulsiven, zu  $r^{-12}$  proportionalen Term wird die abstoßende Wechselwirkung auf Grund des Pauli-Prinzips bei Überlapp der Ladungsverteilungen der Atome oder Teile eines Moleküls bei kleinen Abständen berücksichtigt [103].

Die Wahl des Potentialminimums  $\epsilon$  und des Parameters  $\sigma$ , der den Ort des Nulldurchgangs des Potentials auf der  $r$ -Achse angibt, sind für Argon und Eisen in Tabelle 2.1 angegeben. Die zugehörigen Graphen der Potentiale sind in Abbildung 2.5 zu sehen. Wechselwirken Argon und Eisen miteinander, ergeben sich  $\epsilon$  und  $\sigma$  für das kombinierte Potential gemäß den Lorentz-Berthelot-Mischungsregeln [87]

$$\epsilon_{ArFe} = \sqrt{\epsilon_{Ar} \cdot \epsilon_{Fe}}, \quad (2.33)$$

$$\sigma_{ArFe} = \frac{1}{2} (\sigma_{Ar} + \sigma_{Fe}). \quad (2.34)$$

### 2.1.5.2 Das Morsepotential

Der Vollständigkeit halber sei ein weiteres Paarpotential erwähnt, das Morse-Potential [107]

$$U_M(r) = D_e \left[ (1 - \exp(-\beta(r - r_e)))^2 - 1 \right] \quad (2.35)$$

mit

$$D_e = D_0 + E_{\text{vib}}(0) = D_0 + \frac{hc}{4} (2\omega_e - \omega_e \chi_e), \quad (2.36)$$

Größe	Wert	
$r_e$	$2,02 \cdot 10^{-10} \text{ m}$	[104]
$\omega_e$	$2,996 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$	[105]
$\omega_e \chi_e$	$1,4 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1}$	[105]
$D_0$	$1,14 \text{ eV}$	[106]

**Tabelle 2.2:** Parameter für das Fe-Morse-Potential.

das die Tiefe des Potentialminimums beschreibt.  $D_0$  ist die Dissoziationsenergie und  $E_{\text{vib}}(0)$  die Schwingungsenergie des Grundzustandes eines Dimers mit

$$E_{\text{vib}}(n) = hc \left[ \left( n + \frac{1}{2} \right) \omega_e - \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \omega_e \chi_e \right]. \quad (2.37)$$

Weiterhin ist  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit,  $\omega_e$  die Schwingungskonstante,  $\omega_e \chi_e$  die Anharmonizitätskonstante und  $r_e$  die Gleichgewichtsbindungsänge. Den Parameter  $\beta$  bestimmt man aus

$$\beta = 2\pi c \omega_e \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}} \quad (2.38)$$

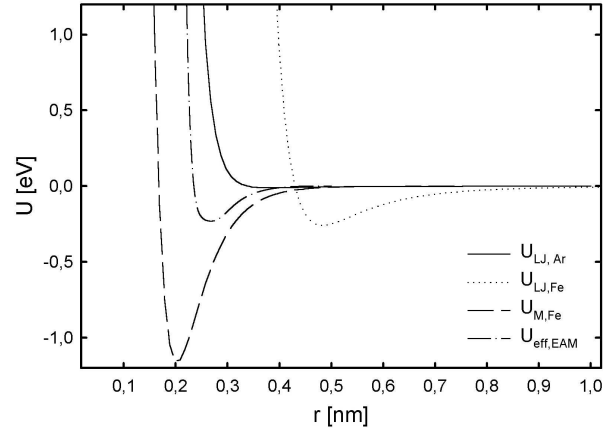
mit der reduzierten Masse  $\mu$ . Neben den Naturkonstanten  $h$  und  $c$  sind alle anderen Größen experimentell zugänglich und in Tabelle 2.2 aufgelistet. Die zugehörige Kurve findet sich zusammen mit den Kurven der Lennard-Jones-Potentiale in Abbildung 2.5.

Beim Vergleich der beiden Lennard-Jones-Potentiale für Argon und Eisen fällt auf, dass das Potentialminimum von Eisen sehr viel tiefer liegt als das von Argon, so dass der Potentialtopf von Argon kaum zu erkennen ist.

Zwischen Lennard-Jones- und Morse-Potential für Eisen ist ein deutlicher Unterschied zu sehen. Das Potentialminimum ist beim Morsepotential viel tiefer und liegt bei wesentlich kleinerem  $r$ . Zusätzlich ist der Potentialtopf um das Minimum herum wesentlich steiler als beim Lennard-Jones-Potential. Bis auf die Dissoziationsenergie sind die Parameter des Morsepotentials alle an in Edelgasmatrizen eingebetteten Eisendimeren bestimmt worden [104, 105]. Dies kann durchaus einen Einfluss auf die entsprechenden Parameter haben, so dass die hier angegebenen Parameter nicht denen eines Eisendimers im Vakuum entsprechen können.

### 2.1.5.3 Probleme mit Paarpotentialen

Zur Modellierung der Wechselwirkung flüssiger und fester Strukturen sind Paarpotentiale lediglich für Substanzen geeignet, deren Wechselwirkung über



**Abbildung 2.5:** Paarpotentialkurven für Argon und Eisen: durchgezogene Linie: Lennard-Jones-Potential für Argon; gepunktete Linie: Lennard-Jones-Potential für Eisen; gestrichelte Linie: Morse-Potential für Eisen; punktiert-gestrichelte Linie: effektives EAM-Paarpotential für Eisen (siehe Kapitel 2.1.5.5).

die van-der-Waals-Wechselwirkung beschrieben werden kann, wie z.B. die Edelgase und Moleküle wie Methan. Im Gegensatz zu den Edelgasen sind die äusseren Elektronenschalen der anderen Elemente nicht abgeschlossen. Daher gehen sie Bindungen ein anstatt z.B. über schwache van-der-Waals-Kräfte miteinander in Verbindung zu stehen.

Einige wichtige Eigenschaften von metallischen Festkörpern weichen von denen von Lennard-Jones-Systemen ab z.B. die elastischen Konstanten. Die elastischen Konstanten eines Festkörpers ergeben sich als zweite Ableitung der freien Enthalpie nach den Scherspannungen an den Minima der freien Enthalpie. Für einen kubischen Kristall können die Kriterien für seine mechanische Stabilität durch die drei unabhängigen elastischen Konstanten  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  und  $C_{44}$  (Voigt-Notation) ausgedrückt werden [108]

$$C_{11} > |C_{12}|, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad \text{und} \quad C_{44} > 0. \quad (2.39)$$

Eine korrekte Wiedergabe der elastischen Konstanten durch ein Potentialmodell ist wichtig, um die elastischen Eigenschaften von Festkörpern richtig zu reproduzieren.

In Lennard-Jones-Systemen ist das Verhältnis von  $C_{12}$  zu  $C_{44}$ , das auch Cauchy-Relation genannt wird, genau 1. Dieses Verhältnis weicht für Metalle bis zu 30% von diesem Wert ab [109]. Weiterhin gibt es beim Einsatz von Paarpotentialen für Metalle Abweichungen im Verhältnis der Leerstellenbildungsenergie zur Bindungsenergie von den tatsächlichen Verhältnissen



[110]. Bei der Untersuchung von Oberflächen beim Einsatz von Paarpotentialen zeigt sich eine Expansion der oberen Atomlagen in Richtung der Oberflächennormalen. Das steht im Gegensatz zu experimentellen Befunden, einer Kontraktion [111].

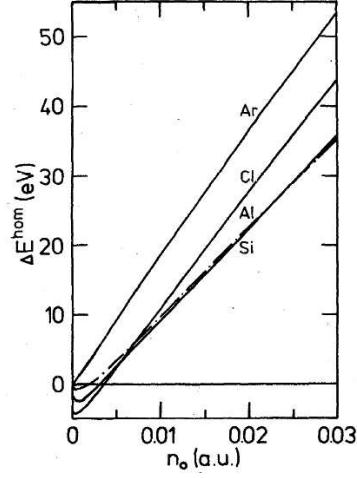
Zwar konnte Johnson [112] zeigen, dass das Problem mit den elastischen Konstanten beim Einsatz von Paarpotentialen durch Hinzufügen vom Atomvolumen abhängiger Terme zur Paarwechselwirkung gelöst werden kann, jedoch ist dies nur für ideale Kristallgitter verschiedener Symmetrie möglich.

#### 2.1.5.4 Effektive Mehrkörperpotentiale für Metalle

Seit Anfang der 1980er Jahre verfolgte man ein neues Konzept in der Beschreibung der interatomaren Wechselwirkung, nämlich anstatt nur des Paarabstandes auch die Koordination eines Atoms und die lokale Elektronendichte zu berücksichtigen. Das sollte unter anderem der Natur der in Metallen delokalisierten Elektronen Rechnung tragen. Ziel war es, effektive Mehrkörperpotentiale für Metalle zu entwickeln, um größere Systeme zu untersuchen, als dies mit der Dichtefunktionaltheorie und anderen ab initio Methoden möglich war.

Nørskov und Lang betrachteten dazu die Bindungsenergie  $\Delta E$  eines in ein inhomogenes Elektronengas der Dichte  $\rho_0(\vec{r})$  eingebetteten Atoms [113]. Dieses inhomogene System kann beispielsweise das System der delokalisierten Elektronen in einem wie auch immer gearteten metallischen System sein. Die grundlegende Idee ist,  $\Delta E$  durch die Energie  $\Delta E^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})]$  eines Atoms in einem homogenen Elektronengas anzunähern, dessen Dichte gleich der Dichte am Ort des Atoms im inhomogenen System ist. Der Einfluss der inhomogenen Umgebung auf das Atom wird also durch ein effektives homogenes Medium modelliert. Daher hat diese Methode ihren Namen: *effective medium theory*. Das homogene Elektronengas mit gleichförmigem positiven Hintergrund, das hier zum Einsatz kommt, wird *jellium* genannt. Im einfachsten Fall geht also der Beitrag des inhomogenen Systems durch seine Elektronendichte  $\rho_0(\vec{r})$  ein, und die des Atoms durch  $\Delta E^{\text{hom}}[\rho_0(\vec{r})]$ .

Einen ähnlichen Ansatz verfolgten Stott und Zaremba [114]. Aus dem Hohenberg-Kohn-Theorem [52], das besagt, dass die Grundzustandsenergie eines Systems von Atomkernen und Elektronen ein Funktional der Elektronendichte im Grundzustand ist, folgerten sie, dass die Energie einer Störstelle ein Funktional der Elektronendichte des gleichen Systems im Grundzustand ohne die Störstelle ist. Wie in der *effective medium theory* ist auch hier das Funktional universell in dem Sinn, dass es nicht von dem System abhängt, in das die Störstelle eingebettet wird, und dass seine Form unbekannt ist. Der Ansatz von Stott und Zaremba betrachtet Atomkerne und das zugehörige



**Abbildung 2.6:** Einbettungsfunktionen  $\Delta E^{\text{hom}}(n_0)$  für Ar, Al, Si und Cl. Deutlich ist zu sehen, dass die Kurve für Argon linear ist, während alle anderen ein Minimum bei niedrigen Elektronendichten  $n_0$  aufweisen [115]. Die Elektronendichte ist hier in atomaren Einheiten (a.u.: atomic units) angegeben ( $a_B^{-3}$ ,  $a_B$ : Bohrscher Radius).

Elektronensystem im Gegensatz zu Nørskov und Lang als einzige Einheit, als sogenanntes Quasiatom. Die Annahme, dass die Einbettungsenergie eines Quasiatoms im wesentlichen von der Elektronendichte am Ort der Störstelle aber auch deren Art abhängt, wird hier als *uniform density approximation*

$$E = \mathcal{F}_{Z, \vec{r}}[\rho_h(\vec{r})] \quad (2.40)$$

bezeichnet. Dabei ist  $\rho_h$  die Elektronendichte am Ort  $\vec{r}$  ohne die Störstelle der Kernladung  $Z$  und  $\mathcal{F}$  ist das zugehörige Elektronendichte-Funktional.

In beiden Arbeiten findet sich somit die Annahme, dass die Einbettungsenergie nur von der lokalen Umgebung des Ortes abhängt, an dem ein Atom eingebettet werden soll.

Für die Elemente Wasserstoff bis Argon wurde von Puska *et al.* mit der Dichtefunktionaltheorie die Einbettungsenergie als Funktion der Elektronendichten berechnet [115]. Dabei wurde herausgefunden, dass es zwei Klassen von Kurven gibt. Für die Edelgase gibt es eine rein lineare Abhängigkeit der Einbettungsenergie von der Elektronendichte. Alle anderen Elemente weisen ein Minimum bei niedrigen Elektronendichten und ebenfalls lineares Wachstum für große Elektronendichten auf, wie in Abbildung 2.6 zu sehen ist. Der lineare Verlauf im Fall der Edelgase spiegelt ihr repulsives Verhalten bei der Wechselwirkung mit jeder Art von Elektronensystem wieder.

Besteht die Elektronendichte aus einer Superposition atomarer Dichten, dann bedeutet ein linearer Kurvenverlauf der Einbettungsenergie, dass die Wechselwirkung in diesem Kurvenabschnitt ebenfalls als Superposition paarweise additiver Beiträge dargestellt werden kann. Es gibt also in diesem Bereich ein Paarpotential. Da die Edelgase über den gesamten Bereich ein lineares Verhalten zeigen, kann ihre Wechselwirkung grundsätzlich mit einem Paarpotential beschrieben werden. Für alle anderen Elemente mit nicht linearem Kurvenverlauf ist dies nicht möglich. Der Wert des Minimums ist mit der Stärke der Bindungsenergien korreliert, die das betreffende Element typischerweise eingeht. Die Krümmung im Bereich um das Minimum geht in die elastischen Konstanten ein [116].

### 2.1.5.5 Die Embedded Atom Method

Für die gesamte Bindungsenergie eines Festkörpers machten Daw und Baskes folgenden Ansatz [116]:

$$U_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^N F_i [\rho_i(\vec{r}_i)]. \quad (2.41)$$

$F_i$  ist die Einbettungsenergie (auch Einbettungsfunktion) und  $\rho_i$  die Elektronendichte am Ort  $\vec{r}_i$  ohne das Atom  $i$ . Dies ist eine verallgemeinerte Version des Quasiatomkonzepts von Stott und Zaremba, und betrachtet jedes Atom als Störstelle im System aller anderen Atome. Die Beziehung zwischen Einbettungsfunktion  $F$  und Einbettungsfunktional  $\mathcal{F}$  ist auf Grund dieser Annahme nicht trivial.

Der Ansatz in 2.41 führt aber ebenfalls zu unrealistischen Eigenschaften eines Festkörpers, der im Unterschied zwischen realem Festkörper und dem homogenen Elektronengas mit positivem Hintergrund liegt. Wieder ergibt sich ein abweichendes Verhalten bei den drei unabhängigen elastischen Konstanten. Diesmal ist  $C_{11} = C_{12}$  und  $C_{44} = 0$ , was ebenfalls nicht den Eigenschaften eines kubischen Festkörpers entspricht [108].

In den bisherigen Modellen waren die Störstellen als punktförmig angenommen worden. Durch Hinzunahme eines repulsiven Paarpotentials  $\Phi$ , das die Abstoßung der teilweise abgeschirmten Kernladung berücksichtigt, konnten Daw und Baskes dieses Problem beheben. Im Rahmen ihrer sogenannten *embedded atom method* (EAM) [116, 117] ist die Gesamtenergie eines Systems

$$U_{\text{EAM,ges}} = \sum_{i=1}^N F_i [\rho_{h,i}(\vec{r}_i)] + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \Phi_{ij}(r_{ij}). \quad (2.42)$$

Die Elektronendichte  $\rho_{h,i}$  am Ort des Atoms  $i$  ist eine lineare Superposition der atomaren Elektronendichten  $\rho^{\text{at}}$  seiner Nachbarn

$$\rho_{h,i}(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i} \rho_j^{\text{at}}(r_{ij}). \quad (2.43)$$

Das repulsive Paarpotential lautet

$$\Phi_{ij}(r_{ij}) = \frac{Z_i(r_{ij})Z_j(r_{ij})}{r_{ij}} \quad (2.44)$$

wobei die  $Z(r)$  effektive Ladungen darstellen und  $r_{ij}$  der Abstand zwischen den Atomrümpfen  $i$  und  $j$  ist.

Somit lässt sich die Energie des Systems als einfache Funktion der Atomabstände schreiben. Die Kraft auf ein Atom ergibt sich zu

$$\vec{f}_i = - \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} (F'_i \rho'_j + F'_j \rho'_i + \Phi'_{ij}) \frac{\vec{r}_{ij}}{|\vec{r}_{ij}|} \quad (2.45)$$

wobei  $F'$ ,  $\rho'$  und  $\Phi'$  die Ableitungen der ungestrichenen Größen nach ihren jeweiligen Argumenten sind.

In einer Molekuldynamik-Simulation erfolgt die Berechnung der potentiellen Energie und der Kräfte in drei Schritten. Zuerst wird für alle Atome die Elektronendichte berechnet. Anschließend werden die Größen  $F_i[\rho_i]$  und  $F'_i[\rho_i]$  ermittelt. Im dritten Schritt erfolgt die Auswertung des Paarpotentials sowie die Berechnung der Kräfte [118]. Insgesamt ist die Kraftberechnung so nur unwesentlich aufwändiger als mit einem reinen Paarpotential.

Neben der *embedded atom method* existieren noch eine Reihe ähnlicher Potentialmodelle, die aus der Betrachtung der Energie von Störstellen in homogenen Elektronengasen hervorgegangen sind. Dies sind z.B. das *glue model* [109], das Finnis-Sinclair-Potential [119] sowie das Sutton-Chen-Potential [120]. Weiterentwicklungen auf Systeme mit stark gerichteten Bindungen sind beispielsweise die *modified embedded atom method* (MEAM) [121, 122] und das Stillinger-Weber-Potential [123], das besonders für Halbleiter benutzt wird. Das Tersoff-Potential [124] hat die Form eines Paarpotentials, berücksichtigt jedoch über einen Parameter für die Bindungsstärke die lokale Umgebung eines Atoms.

### 2.1.5.6 Entwicklung von EAM-Potentialen

Bei der Entwicklung eines EAM-Potentials für ein bestimmtes Element geht es im wesentlichen darum, die Funktionen  $F[\rho]$  und  $\Phi(r)$  zu bestimmen.

Möglich ist dies auf empirische Weise durch Anpassen der Funktionen an Eigenschaften der festen Phase [116]. In der ursprünglichen Version benutzen Daw und Baskes Gitterkonstante, elastische Konstanten, Leerstellenbildungsenergie, Sublimationsenergie sowie die Energiedifferenz zwischen fcc- und bcc-Struktur von Nickel und Palladium, um für diese Metalle  $F[\rho]$  und  $\Phi(r)$  bzw.  $Z(r)$  zu ermitteln.

Die Anforderung an  $F[\rho]$  ist, dass sie qualitativ die Form der  $\Delta E^{\text{hom}}[\rho]$ -Kurven aus der Arbeit von Puska *et al.* hat, also null ist für verschwindende Elektronendichte, ein einziges Minimum bei niedrigen Elektronendichten hat und lineares Verhalten für große Elektronendichten aufweist. Von der Funktion  $Z(r)$  in  $\Phi(r)$  fordert man monoton fallendes Verhalten und dass sie stetig innerhalb einer bestimmten Distanz vom Kern verschwindet.

Nicht eindeutig ist, welche Zustände die Atome im Festkörper annehmen. Für Eisen sind beispielsweise die Zustände  $4s^1 3d^7$  und  $4s^2 3d^6$  in freien Atomen möglich. Daw und Baskes führten daher einen freien Parameter  $N_s$  ein, der den Anteil des s-Orbitals an der Gesamtvalenzelektronendichte festlegt. Die atomare Elektronendichte ist für Eisen eine Summe aus den Beiträgen des 4s- und 3d-Orbitals und wird radialsymmetrisch angenähert

$$\rho^{\text{at}}(r) = N_s \rho_s(r) + (N_v - N_s) \rho_d(r). \quad (2.46)$$

$N_v$  ist die Gesamtzahl der Valenzelektronen. Zur Bestimmung von  $N_s$  wird die Lösungswärme eines anderen Elements z.B. Wasserstoff, im betrachteten Metall berechnet. Daraus kann man die effektive Zahl der s-Elektronen ableiten [116].

$Z(r)$  und  $F[\rho]$  werden als kubische Splines angesetzt und die oben genannten Bedingungen festgelegt. Mit abgeschätzten Werten für die Stützstellen startet man einen Iterationsprozess, in dessen Verlauf man immer wieder leicht die Stützstellen der Splines verändert, bis die genannten Festkörpereigenschaften möglichst gut wiedergegeben werden. Die Hinzunahme weiterer Eigenschaften ist genauso möglich, wie auch bestimmte Größen exakter als andere wiederzugeben – je nachdem für welche Eigenschaften man sich in der konkreten Anwendung interessiert. Eine genaue Beschreibung dieses Anpassungsprozesses findet man in Referenz [116].

Neuere Versionen von Parametersätzen für EAM-Potentiale verwenden teilweise Einbettungsfunktionen, die mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie berechnet wurden [125] oder die mit der sogenannten *force matching method* ermittelt wurden [126, 127].

EAM-Potentiale lassen sich sowohl für die feste als auch für die flüssige Phase einsetzen [128] sowie für Legierungen aus Metallen [129, 130]. Weiterhin existieren EAM-Potentiale, die eine andere Form des Paarpotentials ansetzen [125], z.B. das Morsepotential [131]. Ausserdem gibt es einige

$N_s$	$N_v$	$r_c$ (Å)	$a_0$ (Å)	$\bar{\rho}$ (Å <sup>-3</sup> )	$F'[\bar{\rho}]$ (eV/Å <sup>3</sup> )
0,57	8	4,408	2,87	0,018752	-1,60

**Tabelle 2.3:** Tabelle mit Parametern für das Meyer-Entel-EAM-Potential [118].  $N_s$ : effektive Zahl der s-Elektronen;  $N_v$ : Anzahl der Valenzelektronen;  $r_c$ : Cutoff-Radius für die Elektronendichte;  $a_0$ : Gitterkonstante der bcc-Struktur von Eisen im Grundzustand;  $\bar{\rho}$ : Gleichgewichtselektronendichte;  $F'[\bar{\rho}]$ : Ableitung der Einbettungsfunktion bei der Gleichgewichtselektronendichte.

Modelle, die analytische Funktionen für die Einbettungsfunktion ansetzen [132, 133, 134].

In dieser Arbeit kommt ausschließlich das EAM-Potential von Meyer und Entel [118, 129] zum Einsatz, da von ihm bekannt ist, dass es den Übergang zwischen kubisch raumzentrierter und kubisch flächenzentrierter Phase zeigt.

Zur Berechnung der atomaren Elektronendichte  $\rho^{\text{at}}$  werden die Doppel- $\zeta$ -Wellenfunktionen der Valenzzustände von Eisen in Hartree-Fock-Näherung freier Atome aus den Tabellen von Clementi und Roetti benutzt [135] und in die folgende Formel eingesetzt.

$$\rho^{\text{at}}(r) = \begin{cases} N_s |\Psi_{4s}(r)|^2 + (N_v - N_s) |\Psi_{3d}(r)|^2 - \rho_c & : r < r_c \\ 0 & : r \geq r_c. \end{cases} \quad (2.47)$$

$\Psi_{4s}$  und  $\Psi_{3d}$  sind die Wellenfunktionen der Valenzzustände mit [135]

$$\Psi(r) = \sum_i \frac{C_i (2\xi_i)^{(n_i + \frac{1}{2})}}{(4\pi(2n_i)!)^{\frac{1}{2}}} r^{n_i - 1} \exp(-\xi_i r). \quad (2.48)$$

Alle verwendeten Parameter sind in Tabelle 2.3 und 2.4 zusammengefasst. Der Cutoff-Radius  $r_c$  für die atomare Elektronendichte liegt zwischen der dritten und vierten Nachbarschaftsschale der kubisch raumzentrierten Struktur mit einer Gitterkonstante von 2,87 Å. Durch Subtrahieren des Wertes der atomaren Elektronendichte  $\rho_c$  am Ort  $r_c$  wird  $\rho^{\text{at}}(r)$  dort stetig zu Null. Der Kurvenverlauf der Elektronendichte ist in Abbildung 2.7 zu sehen.

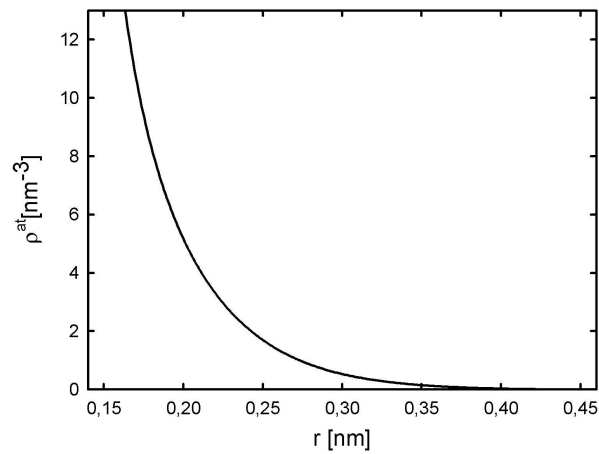
Das Paarpotential

$$\Phi(r) = \frac{Z(r)Z(r)}{r} \quad (2.49)$$

ist ein abgeschirmtes Coulombpotential mit effektiven Ladungen  $Z(r)$ . Die Stützstellen der Splines für  $Z(r)$  und  $F[\rho]$  sind in den Tabellen 2.5 und 2.6 angegeben. Gegenüber der Originalversion in [118, 129] wurden für die Darstellung von  $Z(r)$  aus Abbildung 4.2 in Referenz [118] zwei weitere Stützstellen hinzugenommen (siehe Tabelle 2.5).

$i$	$n_i$	$\xi_i$	$C_i$
4s			
1	1	27,03350	-0,00392
2	1	19,01040	-0,03027
3	2	13,51700	-0,02829
4	2	10,13050	0,15090
5	3	5,21660	-0,21337
6	3	3,47616	-0,05096
7	4	1,92517	0,50156
8	4	1,07742	0,60709
3d			
1	3	6,06828	0,40379
2	3	2,61836	0,71984

**Tabelle 2.4:** Parameter der Doppel- $\zeta$ -Wellenfunktionen (Formel 2.48) der Valenzzustände von Eisen [135]. Die Werte der  $\xi_i$  sind in Einheiten von Bohrschen Radien angegeben.



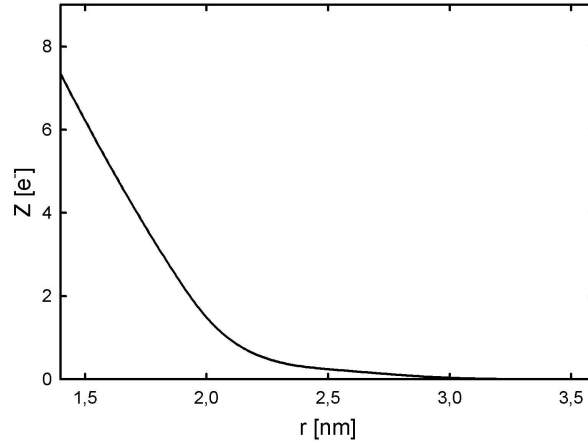
**Abbildung 2.7:** Atomare Elektronendichte für Eisen [118, 129].

Die effektive Ladung  $Z(r)$  ist in Abbildung 2.8 zu sehen. Abbildung 2.9 zeigt die Einbettungsfunktion mit ihrem typischen Minimum und dem für ansteigende Elektronendichten linear verlaufenden Kurvenabschnitt.

Aus den drei Funktionen  $\Phi(r)$ ,  $\rho(r)$  und  $F[\rho]$  lässt sich ein sogenanntes effektives Paarpotential ableiten. Dabei wird von der sogenannten Eichinva-

$r$ (Å)	$Z(r)$ (e)	$Z''(r)$
0,0	26,0	0,0
1,8521195	2,7 *	
2,007697583	1,4403	
2,24900225	0,5 *	
2,495281226	0,2452	
2,69605098	0,1491	
3,441767208	0,0	0,0

**Tabelle 2.5:** Stützstellen der kubischen Splines für  $Z(r)$ . Gegenüber der Originalversion des Potentials in [118, 129] wurden für die Darstellung von  $Z(r)$  aus Abbildung 4.2 in [118] zwei weitere Stützstellen, die mit \* gekennzeichnet sind, hinzugenommen.



**Abbildung 2.8:** Abgeschirmte Kernladung  $Z(r)$  nach dem EAM-Potential von Meyer und Entel [118, 129].

rianz der Gesamtenergie Gebrauch gemacht. Geht man zu neuen Funktionen

$$\tilde{F}_i[\rho] = F_i - c_i \rho^{\text{at}} \quad (2.50)$$

$$\tilde{\Phi}_{ij}(r) = \Phi_{ij}(r) + c_i \rho_j^{\text{at}}(r) + c_j \rho_i^{\text{at}}(r) \quad (2.51)$$

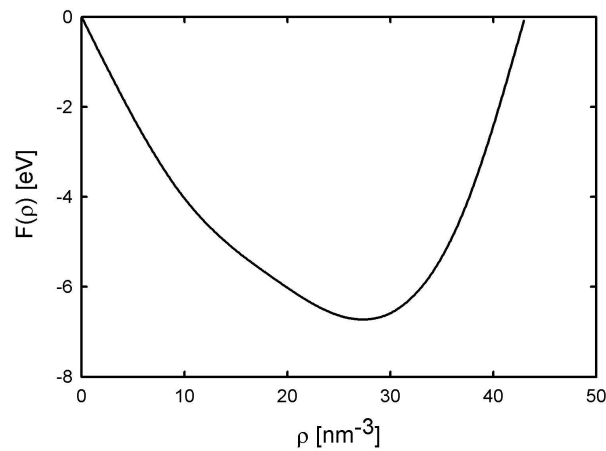
über, wobei die  $c_i, c_j$  beliebige Konstanten sind, so bleibt die Gesamtenergie unverändert [118]. Setzt man nun  $c_i = F'_i[\bar{\rho}]$ , also gleich der Ableitung der Einbettungsfunktion an der Gleichgewichtselektronendichte  $\bar{\rho}$ , so folgt  $\tilde{F}'_i[\bar{\rho}] = 0$  und das zugehörige Potential lautet [116, 118]

$$\Phi_{ij}^{\text{eff}}(r) = \Phi_{ij}(r) + 2F'_i[\bar{\rho}] \rho^{\text{at}}(r). \quad (2.52)$$



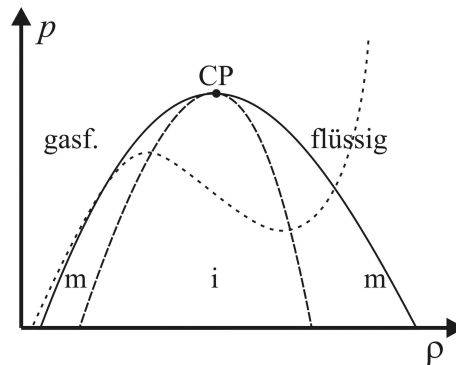
$\rho$ (nm <sup>-3</sup> )	$F[\rho]$ (eV)	$F'''[\rho]$
0,0	0,0	0,0
9,366699	-3,84	
18,733398	-5,82	
37,466797	-4,12	
43,086817	0,0	0,0

**Tabelle 2.6:** Stützstellen der kubischen Splines für  $F[\rho]$ .



**Abbildung 2.9:** Einbettungsfunktion für Eisen nach dem EAM-Potential von Meyer und Entel [118, 129].

Mit der Transformation des Paarpotentials  $\Phi(r)$  auf  $\tilde{\Phi}(r)$  werden die paarartigen Anteile aus der Einbettungsenergie in das Paarpotential übertragen. In Abbildung 2.5 ist dieses effektive Paarpotential zusammen mit dem LJ- und Morse-Potential für Eisen zu sehen. Verglichen mit dem Lennard-Jones- und Morse-Potential für Eisen liegt dieses effektive EAM-Paarpotential zwischen den beiden anderen Modellen. Tiefe und Form des Potentialtopfes und dessen Form ähneln eher dem Lennard-Jones-Potential. Es steigt jedoch rechts des Minimums ein wenig stärker an. Die Lage des Minimums ist gegenüber dem Lennard-Jones-Potential zu kleineren Werten hin verschoben.

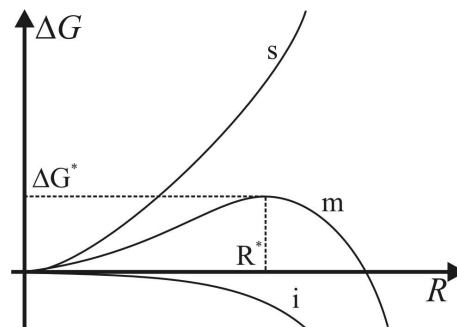


**Abbildung 2.10:** Schematisches flüssig-gasförmig-Phasendiagramm eines Reinstoffes in Druck-Dichte-Projektion. Koexistenzkurve (durchgezogene Linie) und Spinodale (lang-gestrichelte Linie) treffen sich im kritischen Punkt (CP). Unterhalb der Spinodale befindet sich das instabile Gebiet (i) und zwischen Koexistenzkurve und Spinodale das metastabile Gebiet (m). Die kurzgestrichelte Linie ist eine Isotherme.

## 2.2 Partikelbildung in Experiment und Simulation

Die Bildung fester Partikel aus der Gasphase läuft über einen flüssigen Zwischenzustand [136]. Abbildung 2.10 zeigt das flüssig-gasförmig-Phasendiagramm einer reinen Substanz in der Druck-Dichte Projektion. Die durchgezogene Linie, die Binodale (Koexistenzkurve), trennt die stabilen Zustände des Systems von den nicht stabilen Zuständen. Unterhalb der Binodalen liegen die metastabilen Zustände des Systems, die wiederum von den instabilen Zuständen durch die Spinodale (lang-gestrichelte Linie) getrennt sind. Spinodale und Binodale berühren sich im kritischen Punkt (CP). Links unterhalb des kritischen Punktes und oberhalb der Binodalen ist das System gasförmig, rechts unterhalb des kritischen Punktes und oberhalb der Binodalen ist es flüssig. Systeme mit Temperaturen und Drücken oberhalb des kritischen Punktes nennt man überkritisch. Zusätzlich ist in der Abbildung eine Isotherme eingezeichnet (kurz-gestrichelte Linie).

Die Partikelbildung aus der stabilen Gasphase wird durch Überführung des Systems aus einem stabilen gasförmigen Zustand in einen metastabilen Zustand ausgelöst, beispielsweise durch einen Temperatur- oder Drucksprung. Unterhalb der Binodalen befindet sich das System in einem übersättigten Zustand und durch Dichtefluktuationen können sich Keime flüssiger Phase im übersättigten Gas bilden. Das wird als homogene Keimbildung be-

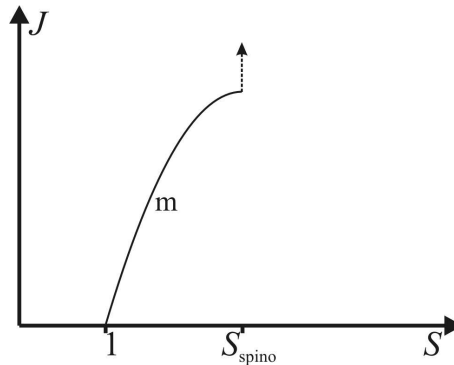


**Abbildung 2.11:** Schematischer Verlauf der Keimbildungsarbeit  $\Delta G$  in Abhängigkeit des Clusterradius  $R$  für das instabile (i), metastabile (m) und stabile (s) Gebiet des Phasendiagramms.

zeichnet. Je näher die Zustandsänderung an die Spinodale heranführt, umso stärker sind die Dichtefluktuationen und die Bildung flüssiger Keime in der Gasphase. Ein hypothetischer Sprung in das instabile Gebiet des Phasendiagramms hätte die spontane Entmischung des Systems zur Folge, die auch spinodale Entmischung genannt wird. Dabei zerfällt das System in große Bereiche flüssiger und gasförmiger Phase, ohne dass der Zustandspunkt im instabilen Gebiet je erreicht wird.

Zur Ausbildung eines Keims der neuen Phase in der Ausgangsphase ist die Keimbildungsarbeit  $\Delta G^*$  in Form einer Aktivierungsbarriere zu überwinden. Abbildung 2.11 zeigt schematisch die Bildungsenthalpie für einen Cluster mit Radius  $R$  in der Ausgangsphase. Im stabilen Bereich (s) steigt  $\Delta G$  monoton mit  $R$ . Es gibt zwar Dichtefluktuationen aber aus ihnen bildet sich kein stabiler Keim einer neuen Phase. Im metastabilen Bereich (m) dagegen hat  $\Delta G$  ein Maximum  $\Delta G^*$ , die kritische freie Bildungsenthalpie, bei  $R^*$ , dem kritischen Clusterradius. Führen Dichtefluktuationen im System dazu, dass diese Aktivierungsbarriere überwunden wird, ist es sehr wahrscheinlich, dass dieser Cluster der neuen Phase stabil bleibt und weiter wachsen kann. In der instabilen Region (i) des Phasendiagramms nimmt  $\Delta G$  monoton ab, so dass das System spontan in große Bereiche gasförmiger und flüssiger Phase zerfällt (sogenannte spinodale Entmischung).

Abbildung 2.12 zeigt schematisch die Keimbildungsrate  $J$  als Funktion der Übersättigung  $S$  in doppel-logarithmischer Auftragung. Der metastabile Bereich der Gasphase liegt zwischen  $S = 1$  und  $S = S_{\text{Spino}}$ . Die Keimbildungsrate ist null an der Binodalen ( $S = 1$ ) und divergiert an der Spinodalen ( $S = S_{\text{Spino}}$ ). Beginnend an der Binodalen werden mit steigender Übersättigung und damit steigender Keimbildungsrate mehr und kleinere Cluster er-



**Abbildung 2.12:** Doppel-logarithmischer Plot der Keimbildungsrate  $J$  gegen die Übersättigung  $S$ . Die Keimbildungsrate  $J$  steigt im metastabilen Gebiet (m) mit zunehmender Übersättigung  $S$  an. Erreicht die Übersättigung den Wert an der Spinodalen  $S_{Spino}$ , divergiert die Keimbildungsrate.

zeugt. Ab der Spinodalen versagt diese Kontrolle der Keimgröße mit der Übersättigung, da dort die Keimbildungsrate divergiert. Da man in Experimenten keine unendlichen großen Keimbildungsraten messen kann gelangt man bereits vor Erreichen der Spinodalen an die kinetische Stabilitätsgrenze des Systems [137].

Keimbildung flüssiger und fester Partikel aus der Gasphase ist für die unterschiedlichsten Systeme experimentell durchgeführt worden, beispielsweise für Alkane, Alkanole und Wasser [138, 139, 140] sowie Eisenoxid [42]. Mit molekulardynamischen Simulationen wurden bereits die homogene Keimbildung des Lennard-Jones-Fluids [78, 79], von Argon [90] und Wasser [141] untersucht. In dieser Arbeit wird erstmals die Partikelbildung von Eisen aus der Gasphase simuliert.

### 2.2.0.1 Keimbildungstheorie

Die klassische Theorie zur Keimbildung geht auf die Arbeiten von Volmer und Weber [142] sowie Becker und Döhning [143] zurück. Die Keimbildungsrate ist dabei proportional zu einem kinetischen Faktor  $K$  multipliziert mit einem Boltzmannfaktor

$$J = K \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right). \quad (2.53)$$

Zur Berechnung von Eigenschaften der Keime der neuen Phase werden Bulk-Größen z.B. für die Oberflächenspannung oder den Dampfdruck verwendet, auch wenn die Keime sehr klein sind und zum Teil nur aus wenigen Teilchen bestehen (Kapillaritätsnäherung). Bei den mittlerweile bekannten Ab-

weichungen von Bulk-Werten vieler Größen in kleinen Partikeln ist diese Näherung fragwürdig. Eine weitere Schwäche ist, dass die freie Keimbildungsenthalpie  $\Delta G^*$  an der Binodalen nicht Null wird und es somit auch für Monomere eine endliche Bildungsenthalpie gibt.

Girshick und Chiu konnten dieses Problem durch einen veränderten Ausdruck für  $\Delta G^*$  beheben [144]. Der Unterschied zur klassischen Keimbildungstheorie liegt im veränderten kinetischen Vorfaktor  $K$  des Boltzmann-Terms. Durch diese Modifikation entsteht ein selbstkonsistentes Modell, weswegen der Ansatz von Girshick und Chiu auch als selbstkonsistente klassische Theorie (self consistent classical (nucleation) theory) bezeichnet wird. Eine weitere Entwicklungsstufe der Keimbildungstheorie stammt von Reiss *et al.* und setzt an der Boltzmannverteilung der kritischen Cluster an [145].

Während sich die Modelle von Girshick und Chiu sowie Reiss *et al.* nur in der Temperaturabhängigkeit unterscheiden, liefern sie eine andere Abhängigkeit der Keimbildungsrate von der Temperatur und Übersättigung als die Arbeit von Becker und Döhning. Die Keimbildungsrate liegt bei z.B. gleichem  $T$  und  $S$  im Rahmen des selbstkonsistenten Modells um mehrere Größenordnungen über der von Becker und Döhning [144].

### 2.2.0.2 Nukleationstheorem

Kurven von Keimbildungsraten als Funktion der Übersättigung sind ein direktes Maß für die Anzahl Teilchen im kritischen Cluster ( $N^*$ ). Nach dem Keimbildungstheorem von Kashchiev [146], das z.B. in Experimenten von Viisanen *et al.* [147] und Strey *et al.* [148] bestätigt wurde, gilt unabhängig vom theoretischen Ansatz der jeweiligen Keimbildungstheorie

$$\left. \frac{\partial \Delta G^*}{\partial \Delta \mu} \right|_T = -N^*. \quad (2.54)$$

Dabei ist  $\Delta \mu$  der Unterschied im chemischen Potential zwischen alter und neuer Phase. Aus Gleichung 2.53 kann man dann herleiten, dass die Anzahl Teilchen im kritischen Cluster bis auf eine additive Konstante  $C_{\text{NT}}$ , die je nach verwendeter Theorie 2 (Becker und Döhning) oder 1 (Girshick und Chiu bzw. Reiss *et al.*) beträgt, aus der Steigung der Keimbildungskurven bei konstanter Temperatur bestimmt werden kann

$$\left. \frac{\partial \ln J}{\partial \ln S} \right|_T = N^* + C_{\text{NT}}. \quad (2.55)$$

Viisanen *et al.* [147] zeigten, dass Gleichung 2.55 die sogenannte Excess-Teilchenzahl  $\Delta N^*$  des kritischen Keims anstelle von  $N^*$  liefert. Diese Excess-Teilchenzahl gibt an, um wieviele Teilchen sich das Volumen, in dem sich ein

Cluster gebildet hat, bei der Keimbildung im Vergleich zur Ausgangsphase ( $N_{\text{Gas}}$ ) angereichert hat [149]

$$\Delta N^* = N^* - N_{\text{Gas}}. \quad (2.56)$$

## 2.3 Software und Hardware

### 2.3.1 Software

Basis aller durchgeführten Simulationen ist das Molekulardynamikprogramm-paket `cluster` von Wonczak [90], das hier um eine Vielzahl von Routinen und Auswerteprogrammen ergänzt wurde (siehe Anhang B). Beim `cluster-MD`-Paket handelt sich um eine Sammlung von Haupt- und Unterprogrammen in Fortran77 zur Simulation und zur Auswertung von in Simulationsläufen ausgegebenen Daten.

Die neu implementierten Kraftprogrammen zur Berechnung der Wechselwirkung mit einem EAM-Potential basieren auf dem Fortran-Programm `paradyn` von Plimpton [150, 151]. Die Struktur der Kraftberechnung wurde aus diesem Programmpaket übernommen und entsprechende Routinen für das `cluster`-Paket entwickelt.

Die Fortran77-Programme wurden alle unter Debian-Linux mit dem GNU `f77`-Compiler übersetzt.

### 2.3.2 Hardware

Sämtliche Simulationen wurden auf 13 Knoten des aus 28 Rechnern bestehenden arbeitsgruppeneigenen Linux-Clusters durchgeführt [152].

Die verwendete Hardware besteht aus einem Masterknoten und 27 Clients. Der Masterknoten hat 256 MB RAM, eine 40 GB SCSI-Festplatte sowie zwei 120 GB IDE-Festplatten. 25 der Knoten enthalten ebenfalls je 256 MB RAM und je eine 20 GB IDE-Festplatte. Die CPU des Masterknotens ist ein AMD Athlon XP mit 1,2 GHz Taktfrequenz, die der Clients sind AMD Athlon XP mit 1 GHz. Zwei weitere Clients haben neben den 256 MB RAM und einer 40 GB IDE-Festplatte einen AMD Athlon XP 2000+ mit 1,6 GHz.

Alle Clients besitzen bootfähige 3COM-Netzwerkkarten. Als Betriebssystem wird Linux in der Distribution von Debian verwendet. Installiert und gewartet werden alle Rechner mit dem FAI-System (FAI: Fully Automated Installation) [152, 153, 154].

Die Simulationen werden massiv parallel durchgeführt. Das bedeutet, dass auf je einem Rechner ein Simulationslauf bei einem einzelnen Zustandspunkt durchgeführt wird.

Hier ein Beispiel für Dauer und Speicherplatzbedarf einer typischen Simulation: setzt man  $7^3$  (=343) Eisenatome und doppelt so viele Argonatome als Wärmebad ein, so benötigt man je nach Dichte und Inertgastemperatur 0,3 bis 1,9 Tage CPU-Zeit für eine Nanosekunde Simulationszeit. Die typische Simulationszeit betrug 16 Nanosekunden bei einem Zeitschritt von einer Femtosekunde. Im Schnitt wird während der Simulation für abgespeicherte Konfigurations- und andere Ausgabedateien 3,5 GB Festplattenspeicherplatz benötigt, wenn diese in jedem 500. von 16 Millionen Zeitschritten ausgegeben werden.

## 2.4 Auswertemethoden

### 2.4.1 Eigenschaften des größten Clusters im System

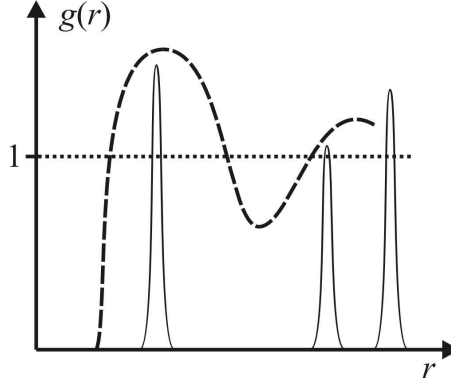
Zur Untersuchung der Eigenschaften von Clustern muss eine Methode vorhanden sein, um aus den Konfigurationsdaten zu ermitteln, welche Atome zu einem Cluster gehören. In einem Computerprogramm ist dies auf einfache Weise möglich. Es geschieht über ein Abstandskriterium, das sogenannte Stillinger-Kriterium [155]. Zwei Atome gehören zu einem Cluster, wenn ihr Abstand kleiner oder gleich einer bestimmten vorgegebenen Entfernung ist (siehe auch die Abbildung A.2 in Anhang A.3). Dieser Abstand kann eine typische nächste oder übernächste Nachbarentfernung sein. Auf jeden Fall ist es sinnvoll sie kleiner zu wählen als den Cutoff-Radius des Potentials. Der Stoddard-Algorithmus [156], mit dem innerhalb einer Konfiguration mit Hilfe des Stillinger-Kriteriums nach Clustern gesucht wird, ist in Anhang A.3 erklärt.

### 2.4.2 Paarverteilungsfunktion

Die Paarverteilungsfunktion  $g(r)$ , bei sphärischen Teilchen auch radiale Verteilungsfunktion genannt, ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit ein beliebiges Paar von Atomen in einem bestimmten Abstand zueinander zu finden, relativ zu einer komplett zufälligen Verteilung bei gleicher Dichte. In der Auswertung von Simulationsdaten nutzt man sie in der Form [87]

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle \quad (2.57)$$

mit dem Volumen  $V$  und der Teilchenzahl  $N$ . In der Praxis tritt an die Stelle der  $\delta$ -Funktion ein Histogramm. Jede Histogrammspalte  $n_{\text{his}}(b)$  steht für ein



**Abbildung 2.13:** Schematische Darstellung von Paarverteilungsfunktionen: ideales Gas (gepunktete Linie), Flüssigkeit (gestrichelte Linie), Kristallgitter (Gruppe der drei schmalen Peaks).

kleines Abstandsintervall  $[r, r + \Delta r]$ , dessen Wert für jedes Atompaar um 2 erhöht wird, das in einem Abstand gefunden wird, der in dieses Intervall fällt. Abschließend wird das gesamte Histogramm normiert. Zunächst wird jede Histogrammspalte mit dem Produkt aus der Anzahl der Teilchen und Anzahl der Konfigurationen  $N_{\text{conf}}$ , über die das Histogramm ermittelt wurde, dividiert. Danach erfolgt eine weitere Division mit der Teilchenzahl  $N_{\text{id}}$ , die man bei der zugehörigen Dichte  $\rho$  in einem idealen Gas der Kugelschale mit dem Volumen  $\frac{4\pi}{3}[(r + \Delta r)^3 - r^3]$  finden würde. So ergibt sich

$$g(r + \frac{1}{2}\Delta r) = \frac{n_{\text{his}}(b)}{N_{\text{id}}N_{\text{conf}}} \frac{1}{\frac{4\pi}{3}\rho[(r + \Delta r)^3 - r^3]} \quad (2.58)$$

Der Wert  $b$  ist die Nummer der zum Abstandsintervall  $[r, r + \Delta r]$  zugehörigen Spalte des Teilchendichtehistogramms  $n_{\text{his}}$ .

Durch Vergleich von Paarverteilungsfunktionen aus Simulationen mit denen vorgegebener idealer Strukturen können erste Aussagen über Struktureigenschaften eines untersuchten Systems gemacht werden, so z.B. ob es gasförmig oder fest ist (siehe Abbildung 2.13). Durch Fouriertransformation von  $g(r)$  lassen sich Simulationsergebnisse auch direkt mit den Strukturfaktoren  $S(k)$  aus Beugungsexperimenten vergleichen

$$S(k) - 1 = \int d\vec{r} \exp(i\vec{k}\vec{r}) \rho(r)g(r). \quad (2.59)$$

Mit Hilfe der Funktion  $g(r)$  ist es auch möglich Ensemble-Mittel beliebiger Funktionen  $a(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ , die auf paarweisen Eigenschaften basieren, zu bestimm-



men:

$$\langle a(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \rangle = \frac{1}{V^2} \int d\vec{r}_i d\vec{r}_j g(\vec{r}_i, \vec{r}_j) a(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \quad (2.60)$$

bzw.

$$\langle A \rangle = \left\langle \sum_i \sum_j a(r_{ij}) \right\rangle = \frac{1}{2} N \rho \int_0^\infty a(r) g(r) 4\pi r^2 dr. \quad (2.61)$$

Ist beispielsweise das Wechselwirkungspotential  $u(r)$  ein reines Paarpotential, so gilt für die Energie  $E$

$$E = \frac{3}{2} N k_B T + 2\pi N \rho \int_0^\infty r^2 u(r) g(r) dr. \quad (2.62)$$

Auf diese Art und Weise ist es auch möglich, beim Einsatz kugelsymmetrischer Paarpotentiale mit Cutoff-Radius  $r_c$ , die nicht bei  $r_c$  zu null verschoben werden, Korrekturen zu Größen wie der Energie oder des Drucks zu berechnen. So wird der in der Kraft- und Energieberechnung vernachlässigte, jenseits des Cutoff-Radius liegende Teil des Potentials berücksichtigt. Dazu nimmt man an, dass für  $r > r_c$  die radiale Verteilungsfunktion ungefähr eins ist. Damit ergibt die Summe aus potentieller Energie plus Korrekturen

$$E_{\text{pot}} + E_{\text{Korrektur}} = E_{\text{pot}} + 2\pi N \rho \int_{r_c}^\infty r^2 u(r) dr. \quad (2.63)$$

### 2.4.3 Common Neighbour Analysis

Während die Paarverteilungsfunktion über sämtliche in einer Konfiguration vorhandenen Strukturen bzw. Strukturtypen integriert, ist es möglich, diese mit der *common neighbour analysis* (CNA) in die Beiträge der einzelnen Strukturtypen zu zerlegen [157, 158, 159, 160]. Die CNA ist eine rein geometrische Analyse der Anordnung der gemeinsamen Nachbarn zweier benachbarter Atome.

Der erste Peak der Paarverteilungsfunktion repräsentiert Anzahl und Abstände der nächsten Nachbarn eines Atoms. Die einzige Eingangsgröße für die Analyse ist der Abstand  $r_{\text{CNA}}$  des Minimums zwischen erstem und zweitem Maximum der Paarverteilungsfunktion. Da das verwendete Abstandskriterium einem Minimum in der Paarverteilungsfunktion entspricht, reagiert der Algorithmus relativ unempfindlich auf kleine Schwankungen der Lage des Minimums im Verlauf der Simulation.

Atome, die sich in einem Abstand kleiner oder gleich  $r_{\text{CNA}}$  zueinander befinden, sind also nächste Nachbarn und werden als 'verbundene Paare' bezeichnet. Der im Rahmen der CNA benutzte Begriff 'Bindung' steht nicht

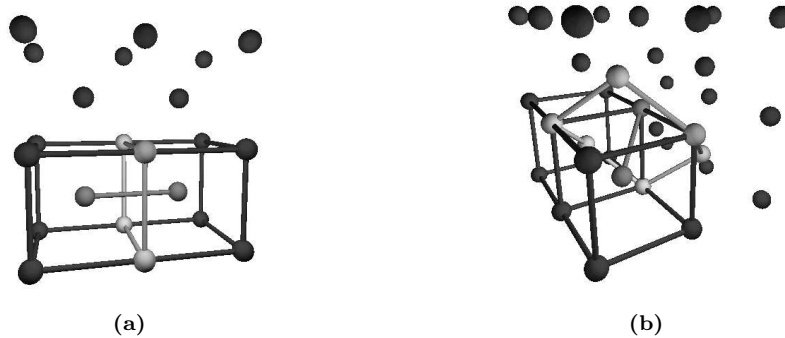
für eine chemische Bindung sondern besagt lediglich, dass sich zwei Atome in einem Abstand kleiner oder gleich  $r_{\text{CNA}}$  befinden.

Im Laufe der Analyse wird für jedes Paar von Atomen, die nächste Nachbarn sind, die lokale Anordnung der Atome in ihrer unmittelbaren Umgebung durch ein Indextripel  $jkl$  charakterisiert. Der Index  $j$  steht für die Anzahl gemeinsamer Nachbarn zweier Atome. Legt man um jedes der beiden Atome eine gedachte Kugel mit dem Radius  $r_{\text{CNA}}$ , so steht  $j$  für die Anzahl Atome in der Schnittmenge der beiden Kugeln. Der zweite Index,  $k$ , ist die Anzahl der Bindungen unter den gemeinsamen Nachbarn. Der dritte Index,  $l$ , ist die Anzahl der längsten ununterbrochenen Kette von Bindungen unter den gemeinsamen Nachbarn. Diese Analyse führt man für jedes Atom mit seinen nächsten Nachbarn durch. Anzahl der nächsten Nachbarn und die Kombination der ermittelten  $jkl$ -Tripel werden für jedes Atom gespeichert.

Die verschiedenen Strukturtypen, wie z.B. fcc- und hcp-Struktur, haben bei einer festen Anzahl nächster Nachbarn charakteristische Tripelkombinationen, sogenannte Signaturen. So hat ein Atom in Bulk-fcc-Struktur beispielsweise zwölf nächste Nachbarn mit denen es zwölf 421-Tripel ausbildet. Ein Atom in hexagonal dichtester Kugelpackung hat die Signatur sechs Mal 422 und sechs Mal 421 mit seinen 12 Nachbarn.

Manche CNA-Signaturen lassen sich nicht eindeutig einer Struktur alleine zuweisen. Diese werden im Rahmen dieser Arbeit nicht einzeln berücksichtigt sondern zusammen mit den Atomen in ungeordneten oder nicht erkannten Strukturtypen gezählt. Die in dieser Arbeit verwendeten CNA-Signaturen sind in Tabelle A.1 in Anhang A.1 zusammengefasst.

Ein wesentlicher Unterschied zu anderen Arbeiten [159, 160] ist die hier verwendete Signatur der Bulk-bcc-Struktur. In Testläufen an idealen bcc-Strukturen mit der Signatur 14 nächste Nachbarn, davon sechs mit 666 und 8 mit 444 wurden keine Atome in bcc-Struktur erkannt. Die Kombination 14 nächste Nachbarn mit sechs 444 Triplets (Abbildung 2.14(a)) und acht 666 Triplets (Abbildung 2.14(b)) dagegen erkannte diesen Strukturtyp. Ursache ist der verwendete Wert für  $r_{\text{CNA}}$ . Dieser ergibt sich in den Simulationen zwischen  $3,1 \text{ \AA}$  und  $3,5 \text{ \AA}$ , je nach Clustergröße und Clustertemperatur. Er liegt damit zwischen zweiter und dritter Koordinationsschale in der bcc-Struktur von Eisen. Der  $r_{\text{CNA}}$ -Wert einer idealen bcc-Struktur von Eisen würde viel niedriger liegen, da der Abstand zum übernächsten Nachbarn, das ist in diesem Fall die Gitterkonstante,  $2,87 \text{ \AA}$  beträgt. Damit wären die dichtgepackten Strukturen mit den größeren Gitterkonstanten nicht gleichzeitig mit der bcc-Struktur detektierbar. Mit  $r_{\text{CNA}}$  zwischen den Werten  $3,1 \text{ \AA}$  und  $3,5 \text{ \AA}$  gelingt mit der hier abgewandelten bcc-Signatur sowohl die Detektion der bcc-Struktur als auch gleichzeitig die der anderen Strukturen aus Tabelle A.1 in Anhang A.1. Eine genaue Beschreibung des CNA-Algorithmus befin-



**Abbildung 2.14:** Common Neighbour Analysis in der Bulk-bcc-Struktur. Mit dem hier verwendeten Abstandskriterium, das zwischen zweiter und dritter Nachbarschaftsschale liegt, lässt sich diese Struktur mit der Kombination sechs Mal 444 (links) und acht Mal 666 (rechts) detektieren. Die dunkelgrau eingefärbten Atome sind die beiden, für die die gemeinsamen nächsten Nachbarn untersucht werden. Die hellgrau eingefärbten Atome sind die gemeinsamen Nachbarn. Zusätzlich sind in hell- und dunkelgrau die geometrischen Verbindungen zwischen den Atomen eingezeichnet. In schwarz ist das umliegende Kristallgitter angedeutet.

det sich in Anhang A.1.

#### 2.4.4 Oberflächenbruch

Die Morphologie kleiner Cluster hat einen wichtigen Einfluss auf ihre Eigenschaften. Raue oder glatte Partikeloberfläche, sphärische, nadelförmige oder irreguläre Form können einen großen Unterschied ausmachen. In den meisten bisher erschienenen Veröffentlichungen wurde zur Charakterisierung der Partikelmorphologie entweder das Trägheitsmoment bzw. die Trägheitsachsen von Clustern herangezogen, Gyrationradien von Clustern oder ihr Aspekt-Verhältnis (Längen-Durchmesser-Verhältnis) [86, 161, 162]. Meist wurden die aus Experimenten und Simulationen erhaltenen Werte mit denen einer Kugel verglichen und dann Aussagen über die Form der Partikel und Cluster getroffen.

In dieser Arbeit soll ein neuer Ansatz verfolgt werden. Um festzustellen, in wie weit ein Cluster von der Kugelform abweicht, wird der Oberflächenbruch

$$x = \frac{N_{\text{Oberfl.}}}{N_{\text{Cluster}}}, \quad (2.64)$$

das Verhältnis von Atomen an der Clusteroberfläche zur Gesamtzahl von Atomen im Cluster, ermittelt. Für einen kugelförmigen Cluster wird der Ober-

flächenbruch minimal. Mit Hilfe des Oberflächenbruchs ist beispielsweise die Oberflächenenergie eines Clusters direkt zugänglich.

Für fcc-Cluster kann man mit folgender Formel die Anzahl  $N_{\text{Cluster}}$  von Atomen in einem Cluster aus  $N_L$  abgeschlossenen Atomlagen, den Magic-Number-Clustern, berechnen [4]

$$N_{\text{Cluster}} = \frac{10}{3}N_L^3 - 5N_L^2 + \frac{11}{3}N_L - 1. \quad (2.65)$$

Den Durchmesser eines solchen fcc-Clusters mit abgeschlossenen Lagen aus Atomen kann man mit

$$d_{\text{Cluster}} = (2N_L - 1)d_{\text{Atom}} \quad (2.66)$$

ausrechnen. So ergibt sich z.B. mit dem Atomdurchmesser von Eisen (252 pm [163]) für drei Lagen ein Clusterdurchmesser von 1,26 nm.

Die Anzahl Oberflächenatome ergibt sich für  $N_L \geq 2$  aus [4]

$$N_{\text{Oberfl.}} = 10N_L^2 - 20N_L + 12. \quad (2.67)$$

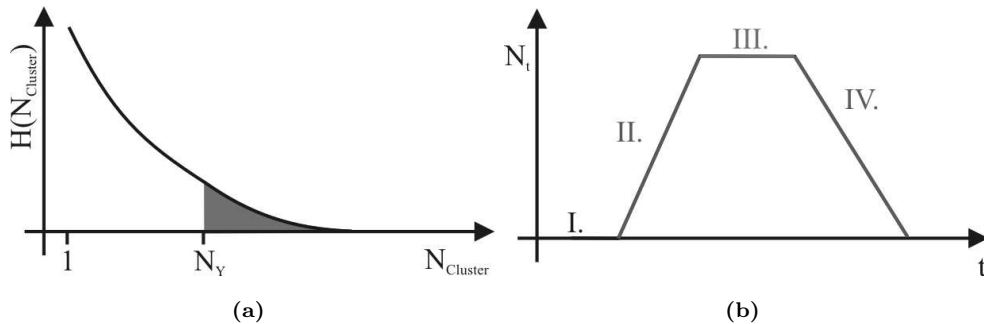
Um für beliebiges  $N_{\text{Cluster}}$  den minimalen Oberflächenbruch auszurechnen, berechnet man zunächst  $N_L$  aus Gleichung 2.65. Das Ergebnis setzt man in Gleichung 2.67 ein, erhält damit die Anzahl der Oberflächenatome  $N_{\text{Oberfl.}}$  und dividiert zuletzt durch  $N_{\text{Cluster}}$ .

Die Methode zur Ermittlung der Oberflächenatome eines Clusters ist der sogenannte *cone*-Algorithmus von Wang [164]. Für jedes Atom in einer Konfiguration wird untersucht, ob es einen Kegel mit der Spitze am Ort des Atoms gibt, in dem sich keine anderen Atome befinden, ein sogenannter Hohlkegel. Ist dies der Fall, so ist das getestete Atom ein Oberflächenatom.

Der Algorithmus benötigt als Eingabe einen Satz Ortskoordinaten, die Länge der Kegelkante als Cutoff-Länge und den Cosinus des Öffnungswinkels des Kegels.

Aus der Anzahl der Oberflächenatome  $N_{\text{Oberfl.}}$  im Verhältnis zur Gesamtzahl Atome im Cluster bzw. der Konfiguration  $N_{\text{Cluster}}$  erhält man den Oberflächenbruch  $x$ .

Es ist auch möglich den Algorithmus so zu benutzen, dass man ihn immer wieder auf die gleiche Konfiguration anwendet, aber die im letzten Durchlauf identifizierten Oberflächenatome nicht mehr berücksichtigt. So kann man von der Oberfläche zum Clusterzentrum gehend die einzelnen Atomlagen identifizieren. Diese Methode wurde hier benutzt, um die Temperaturverteilung in einem Cluster zu bestimmen. Dazu wurden neben den Atompositionen auch die Geschwindigkeiten der Atome miteingelesen. Die Geschwindigkeitskomponente der Massenmittelpunktsbewegung des Clusters wurde jeweils



**Abbildung 2.15:** Links: Schematische Darstellung einer Clustergrößenverteilung zu einem Zeitpunkt  $t$ . Nur die Anzahl Cluster  $N_t$  im grau markierten Bereich werden gezählt. Rechts: Schematischer Verlauf von  $N_t(t)$ .

abgezogen. Nach der Bestimmung der Oberflächenatome wurde die mittlere kinetische Temperatur (Kapitel 2.4.6) der zugehörigen Atome berechnet und entweder zur nächsten Lage oder zur nächsten Konfiguration übergegangen.

Allgemein lässt sich der ursprüngliche Algorithmus auf beliebige Anordnungen von Atomen anwenden. In dieser Arbeit werden nur einzelne Cluster untersucht. Eine Beschreibung des Algorithmus befindet sich in Anhang A.2.

## 2.4.5 Keimbildungsraten

Zur Ermittlung von Keimbildungsraten wird eine Methode von Yasuoka *et al.* angewendet [78]. Dazu wird in regelmäßigen Abständen eine Statistik der im System vorhandenen Clustergrößen erstellt, was für jede Atomsorte einzeln bzw. nur für die Sorte von Interesse durchgeführt wird. Dabei wird für jede Konfiguration, zu der diese Clustergrößenverteilung zur Verfügung steht, die Anzahl  $N_t$  der Cluster bestimmt, die aus gleich vielen oder mehr Atomen bestehen, als ein vorgegebener Schwellenwert  $N_Y$  (Abbildung 2.15(a)). Trägt man diese Anzahl über die Zeit auf, so ergibt sich für ein System mit konstanter Teilchenzahl  $N$  ein charakteristischer Verlauf, wie er in Abbildung 2.15(b) schematisch dargestellt ist.

Die Kurve lässt sich in vier Abschnitte gliedern. Im ersten Abschnitt hat noch kein Cluster den Schwellenwert erreicht oder überschritten. Es treten eventuell kleine Fluktuationen auf, wenn sich entsprechend große Cluster gebildet haben und danach wieder zerfallen. Der zweite Abschnitt ist durch einen linear verlaufenden Anstieg der Kurve gekennzeichnet, in der nach und nach immer mehr Cluster gebildet werden, die größer sind als der Schwellen-

wert. Zu einem Plateau, dem dritten Teil der Kurve, kommt es, wenn sich Clusterneubildung und Vereinigungsprozesse von Clustern (Agglomeration, Koaleszenz) die Waage halten. Bleibt der Nachschub neuer Cluster aus, weil beispielsweise die Monomere aufgebraucht sind oder die Übersättigung abgebaut ist, kommt es bei weiterer Agglomeration und Koaleszenz dazu, dass die Anzahl der Cluster oberhalb des Schwellenwertes wieder abnimmt und damit der vierte Kurvenabschnitt durchlaufen wird. Als Grenzfall bleibt ein einziger großer Cluster übrig, in dem alle Atome des Systems vereint sind.

Im zweiten Kurvenabschnitt, der annähernd linear verläuft, kann durch Bestimmung der Steigung und Division durch das Simulationsvolumen die Keimbildungsrate ermittelt werden. Sie wird üblicherweise in Einheiten von Anzahl pro Kubikzentimeter und Sekunde oder Anzahl pro Kubikmeter und Sekunde angegeben.

#### 2.4.6 Bestimmung der kinetischen Temperatur eines Clusters

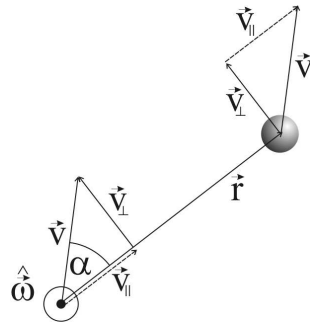
Zwar ist es relativ einfach, aus der Summe der kinetischen Energien der einzelnen Atome eines Clusters eine Clustertemperatur zu bestimmen, jedoch setzen sich die Komponenten der Teilchengeschwindigkeiten aus verschiedenen Beiträgen zusammen. Dies sind die Bewegung der Atome an ihrem Gitterplatz auf Grund ihrer Temperatur, je eine Komponente der Translationsbewegung des Clusters selbst sowie der Rotation des Clusters um seinen Massenmittelpunkt. Dieses und das nächste Unterkapitel behandeln die Wege, wie sich die Beiträge der Translation des Massenmittelpunkts und die Rotationsbewegung eines Clusters aus den Geschwindigkeitsvektoren der Atome eines Clusters berechnen lassen.

Aus der Translationsenergie eines Clusters kann mit Formel 2.26 dessen Temperatur berechnet werden. Dazu wird zunächst der Geschwindigkeitsvektor der Massenmittelpunktsbewegung  $\vec{v}_{\text{com}}$  des Clusters aus den Geschwindigkeitsvektoren der Clusteratome bestimmt

$$\vec{v}_{\text{com}} = \frac{1}{N_{\text{Cluster}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{Cluster}}} \vec{v}_i. \quad (2.68)$$

Der Anteil der Massenmittelpunktsbewegung wird bei der Bestimmung der Temperatur des Clusters von den einzelnen Teilchengeschwindigkeiten der zum Cluster gehörenden Atome abgezogen

$$T_{\text{Cluster}} = \frac{1}{3N_{\text{Cluster}}k_{\text{B}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{Cluster}}} m_i (\vec{v}_i - \vec{v}_{\text{com}})^2. \quad (2.69)$$



**Abbildung 2.16:** Skizze zur Erläuterung der Herleitung der Formeln zur Ermittlung der Winkelgeschwindigkeit eines Clusters (siehe Kapitel 2.4.7).

## 2.4.7 Bestimmung der Rotationsenergie eines Clusters

Gesucht ist die Winkelgeschwindigkeit jedes Atoms um eine beliebige Achse durch den Massenmittelpunkt in einem Cluster, um mit ihrer Hilfe Rotationsgeschwindigkeit und Rotationsenergie des gesamten Clusters zu bestimmen. Dieser Schritt wird durchgeführt, nachdem die Geschwindigkeitskomponente  $\vec{v}_{\text{com}}$  der Massenmittelpunktsbewegung des Clusters von den Geschwindigkeitsvektoren der einzelnen Clusteratome subtrahiert worden sind.

Gesucht werden Richtung der Winkelgeschwindigkeit in Form eines Einheitsvektors  $\hat{\omega}$  sowie der Betrag der Winkelgeschwindigkeit  $|\vec{\omega}|$  jedes Atoms um den Massenmittelpunkt.

Dazu betrachte man Abbildung 2.16: Die senkrecht auf dem Abstandsvektor  $\vec{r}$  zum Massenmittelpunkt stehende Komponente  $\vec{v}_{\perp}$  der Teilchengeschwindigkeit  $\vec{v}$  ist das Vektorprodukt aus Winkelgeschwindigkeit  $\vec{\omega}$  und Abstandsvektor  $\vec{r}$ :

$$\vec{v}_{\perp} = \vec{\omega} \times \vec{r} \quad \text{und damit} \quad \vec{\omega} = \vec{r} \times \vec{v}_{\perp}, \quad (2.70)$$

da die Vektoren zyklisch vertauscht werden können. Es gilt weiterhin:

$$\vec{r} \perp \vec{v}_{\perp}, \quad \vec{r} \perp \vec{\omega}, \quad \vec{\omega} \perp \vec{v}_{\perp}. \quad (2.71)$$

Den Vektor  $\vec{v}$  zerlegt man in eine Komponente  $\vec{v}_{\parallel}$  parallel zum Vektor  $\vec{r}$  und  $\vec{v}_{\perp}$

$$\vec{v} = \vec{v}_{\parallel} + \vec{v}_{\perp}. \quad (2.72)$$

Den Vektor  $\vec{v}_{\parallel}$  erhält man auch, wenn man  $\vec{v}$  auf  $\vec{r}$  projiziert:

$$\vec{v}_{\parallel} = \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|} |\vec{v}| \cos \alpha \quad (2.73)$$

womit umgehend folgt

$$\vec{v}_\perp = \vec{v} - \vec{v}_\parallel = \vec{v} - \frac{\vec{r}}{|\vec{r}|} |\vec{v}| \cos \alpha. \quad (2.74)$$

Damit kann man nun das Kreuzprodukt ausrechnen und erhält die Richtung des Vektors der Winkelgeschwindigkeit  $\vec{\omega}$

$$\begin{aligned} \vec{\omega} = \vec{r} \times \vec{v}_\perp &= \begin{pmatrix} r_y v_{\perp z} - r_z v_{\perp y} \\ r_z v_{\perp x} - r_x v_{\perp z} \\ r_x v_{\perp y} - r_y v_{\perp x} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} r_y \left( v_z - \frac{|\vec{v}|}{|\vec{r}|} r_z \cos \alpha \right) - r_z \left( v_y - \frac{|\vec{v}|}{|\vec{r}|} r_y \cos \alpha \right) \\ r_z \left( v_x - \frac{|\vec{v}|}{|\vec{r}|} r_x \cos \alpha \right) - r_x \left( v_z - \frac{|\vec{v}|}{|\vec{r}|} r_z \cos \alpha \right) \\ r_x \left( v_y - \frac{|\vec{v}|}{|\vec{r}|} r_y \cos \alpha \right) - r_y \left( v_x - \frac{|\vec{v}|}{|\vec{r}|} r_x \cos \alpha \right) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.75)$$

$$(2.76)$$

Durch Normieren erhält man den Einheitsvektor in Richtung der Winkelgeschwindigkeit  $\hat{\omega}$ .

Der Betrag der Winkelgeschwindigkeit ergibt sich aus

$$\vec{v}_\perp = \vec{\omega} \times \vec{r} \Rightarrow |\vec{v}_\perp| = |\vec{\omega}| |\vec{r}| \underbrace{\sin \angle(\vec{\omega}, \vec{r})}_{=1, \text{ da } \vec{\omega} \perp \vec{r}} \Leftrightarrow |\vec{\omega}| = \frac{|\vec{v}_\perp|}{|\vec{r}|}. \quad (2.77)$$

Somit erhält man

$$\vec{\omega} = \frac{|\vec{v}_\perp|}{|\vec{r}|} \hat{\omega}. \quad (2.78)$$

Die mittlere Winkelgeschwindigkeit des Clusters wird aus allen Einzelwinkelgeschwindigkeiten der Atome berechnet

$$\vec{\Omega} = \frac{1}{N_{\text{Cluster}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{Cluster}}} \vec{\omega}_i. \quad (2.79)$$

Zuletzt wird die Rotationsenergie berechnet

$$U_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \vec{\Omega}^T \underline{\underline{J}}_{\text{gesamt}} \vec{\Omega} \quad (2.80)$$

mit dem Trägheitstensor  $\underline{\underline{J}}_{\text{gesamt}}$  des Clusters, für dessen  $kl$ -te Komponente

$$J_{kl} = \sum_{i=1}^N m_i (r_i^2 \delta_{kl} - x_{ik} x_{il}) \quad (2.81)$$



gilt. Die  $x_{ik}$  und  $x_{il}$  sind die  $k$ -te und  $l$ -te Komponente des Abstandsvektors  $\vec{r}_i$  von Atom  $i$  zum Massenmittelpunkt und  $\delta_{kl}$  ist das Kronecker-Symbol.

Mit

$$\frac{3}{2}Nk_{\text{B}}T_{\text{rot}} = \frac{1}{2}\vec{\Omega}^T \underline{\underline{J}}_{\text{gesamt}} \vec{\Omega} \quad (2.82)$$

wird schließlich der Beitrag  $T_{\text{rot}}$  der Rotationsenergie zur kinetischen Temperatur berechnet.



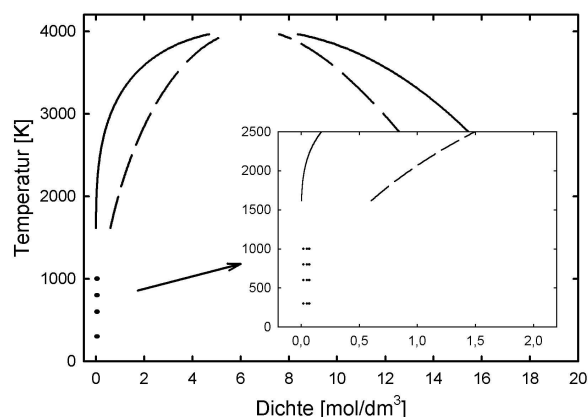
# Kapitel 3

## Simulationen und Ergebnisse

Um Keimbildung in einer Computersimulation zu untersuchen, muss das System genau wie in einem Experiment in einen metastabilen, also übersättigten, Zustand überführt werden. Abbildung 3.1 zeigt ein mit den Lennard-Jones Parametern aus Tabelle 2.1 abgeschätztes Lennard-Jones-Phasendiagramm für Eisen. Als Punkte eingezeichnet sind die Zustandspunkte, bei denen die Simulationen gestartet wurden. Sie liegen deutlich im metastabilen Bereich des Phasendiagramms. Im Rahmen dieser groben Abschätzung ergibt sich die kritische Temperatur mit den verwendeten Parametern zu ca. 4011 K. Martinez *et al.* [165] geben dagegen einen Wert von 10970 K beim Vergleich ihrer *scaled nucleation theory* mit experimentellen Befunden an. Dieser Wert ist jedoch ebenfalls nur abgeschätzt [166].

Es wurden Simulationsläufe mit jeweils 343 ( $=7^3$ ) Eisenatomen bei verschiedenen Dichten, Inertgastemperaturen und Inertgasmengen durchgeführt. Die Temperaturen betragen jeweils 300 K, 600 K, 800 K und 1000 K. Bei Argon:Eisen-Verhältnissen von 1:1, 2:1 und 3:1 wurden Simulationen bei Teilchendichten von 0,02 mol/l, 0,05 mol/l und 0,07 mol/l Eisen durchgeführt. Für die genannten Dichten betragen die Kantenlängen der kubischen Simulationsbox bei 343 Eisenatomen 30 nm, 22,5 nm und 20 nm. Darüberhinaus gab es bei der niedrigsten Dichte für die Temperaturen 600 K, 800 K und 1000 K je einen Simulationslauf mit dem Verhältnis Argon:Eisen=5:1 und 10:1. Zum Test, ob es Abweichungen vom beobachteten Verhalten dieser recht kleinen Systeme im Vergleich zu größeren Systemen gibt, wurden für Ar:Fe=1:1 bei 0,07 mol/l und 600 K, 800 K und 1000 K jeweils ein Lauf mit je 1331 ( $=11^3$ ) Argon- und Eisenatomen durchgeführt.

Die einzelnen Simulationsläufe wurden in Abschnitten von 4 ns durchgeführt, wobei ein Zeitschritt von 1 fs benutzt wurde. Von der Startkonfiguration sowie jeder der 500. der folgenden Konfigurationen wurden die Atompositionen, -geschwindigkeiten sowie die mittlere kinetische Temperatur der



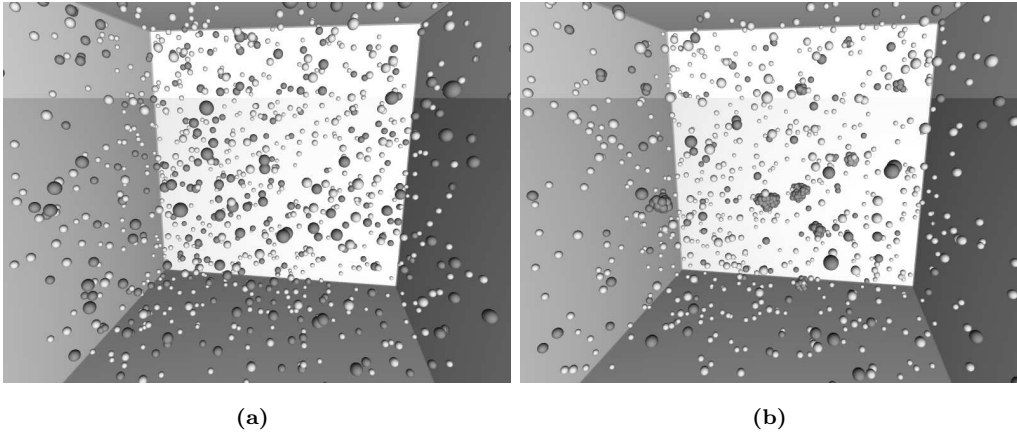
**Abbildung 3.1:** Ausschnitt eines mit den Lennard-Jones-Parametern von Eisen aus Tabelle 2.1 abgeschätzten  $T$ - $\rho$ -Phasendiagramms. Die kritische Temperatur ergibt sich hier zu ca. 4011 K. Die Zustandspunkte, bei denen die Simulationen durchgeführt wurden, liegen im metastabilen Bereich.

einzelnen Atomsorten in Dateien zur späteren Auswertung geschrieben. 16 ns ist die typische Dauer eines solchen Simulationslaufes, jedoch wurde die Entwicklung einiger ausgewählter Systeme länger verfolgt – eines bis zu 40 ns Simulationszeit.

Zu Beginn der Simulationsläufe wurden die Eisenatome auf einem einfachen kubischen Gitter platziert. Der Abstand zwischen den einzelnen Atomen war dabei so groß, dass sie während der ersten Zeitschritte zu Beginn der Simulation nicht miteinander wechselwirkten. Die Argonatome dagegen wurden zufällig in der kubischen Simulationsbox verteilt. Beide Atomsorten bekamen ihre Geschwindigkeitsvektoren zufällig zugeordnet. Die Verteilung der Geschwindigkeitsbeträge lag um die jeweilige vorgegebene Starttemperatur des Inertgasthermostaten.

Die Wahl des Startgitters hat keine Auswirkungen auf das aus der übersättigten Gasphase beginnende Partikelwachstum, da das Wachstum nicht sofort nach Simulationsstart einsetzt. Es wurden Testläufe mit verschiedenen Startgittertypen (einfach kubisch, kubisch flächenzentriert, kubisch raumzentriert) bei ansonsten gleichen Zustands- und Startbedingungen durchgeführt, die zeigten, dass Einsetzen, Geschwindigkeit und Art des Partikelwachstums unabhängig vom Startgitter waren.

Die zum Vergleich durchgeführten Simulationen größerer Systeme mit 1331 Eisenatomen zeigten weder hier noch bei anderen ausgewerteten Größen und Eigenschaften Unterschiede zu den Systemen mit 343 Eisenatomen.



**Abbildung 3.2:** Schnappschüsse aus einer Simulation 5 ps (links) und 23 ps nach dem Simulationsstart ( $T_{\text{Ar}} = 800 \text{ K}$ ,  $\text{Ar:Fe} = 2:1$ ,  $\rho_{\text{Fe}} = 0,07 \text{ mol/l}$ ). Die Argonatome sind hellgrau, die Eisenatome dunkelgrau eingefärbt. Zusätzlich ist durch die Wände die Ausdehnung der Simulationsbox angedeutet.

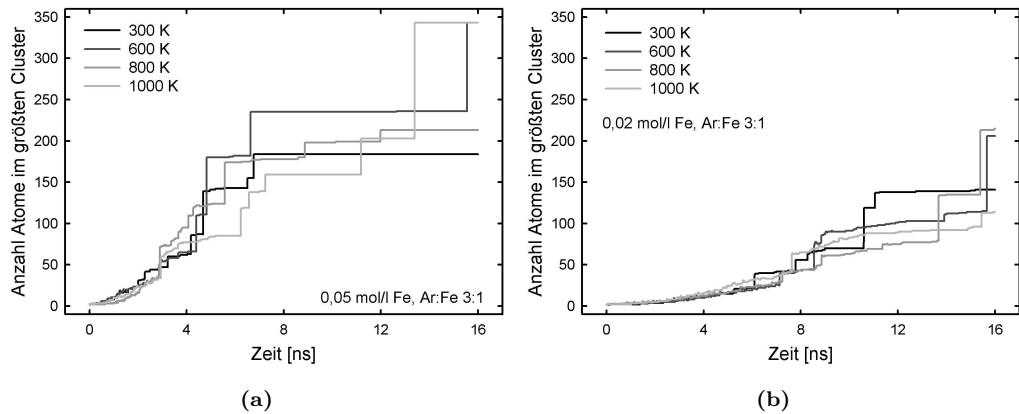
Zum Einsatz kam in allen Simulationen ein Inertgasthermostat, bei dem die Eisenatome nur durch Stöße mit Argonatomen thermostatisiert wurden. Die Geschwindigkeit der Argonatome wurde in jedem Zeitschritt entsprechend der vorgegebenen Temperatur skaliert. Weiterhin wurden periodische Randbedingungen sowie die minimum-image-convention angewendet.

Die Simulationen beginnen alle in einer übersättigten Phase von Eisen, wie sie z.B. nach einem Sputter- oder Laserpuls vorliegt, bei dem Eisenatome aus einem hochreinen makroskopischen Target heraus in eine Inertgasatmosphäre gelöst wurden. Eine andere Möglichkeit ist die Situation nach der Zersetzung eines Precursors, wie z.B.  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Dabei wird angenommen, dass der Zersetzungsprozess so schnell erfolgt, dass er keinen Einfluss auf die beginnende Partikelbildung hat. Zusätzlich wird in diesem Fall auch der Einfluss verbleibender Precursorreste, wie z.B. der CO-Moleküle, vernachlässigt.

### 3.1 Größe des größten Clusters im System

Als Ordnungsparameter für das Partikelwachstum wurde die Größe des größten Clusters im System ausgewählt, der mit Hilfe des Stillingerkriteriums ermittelt wurde. Der Detektionsabstand betrug dabei etwa 1% weniger als die Reichweite des EAM-Potentials von  $4,4 \text{ \AA}$ .

Zu Beginn der Simulation bleibt das System zunächst für eine kurze Zeit im übersättigten Zustand. In Abbildung 3.2 ist solch ein System unmittelbar



**Abbildung 3.3:** Wachstumskurven des größten Clusters im System bei unterschiedlicher Dichte aber gleichem Argon:Eisen-Verhältnis von 3:1. Bei höheren Teilchendichten erfolgt das Wachstum schneller als bei niedrigeren Teilchendichten

nach dem Simulationsstart und 2,3 ns nach dem Start zu sehen. In der rechten Abbildung sind schon einige kleine Cluster zu erkennen.

Das Partikelwachstum beginnt durch Anlagerung einzelner Monomere an kleinen Clustern, die etwa 5 Atome groß sind. Oberflächenwachstum kann man in den Abbildungen 3.3(a) und 3.3(b) an den kontinuierlich verlaufenden Kurvenabschnitten erkennen. Die Kollision zweier Cluster führt zu Sprüngen in den Kurvenverläufen.

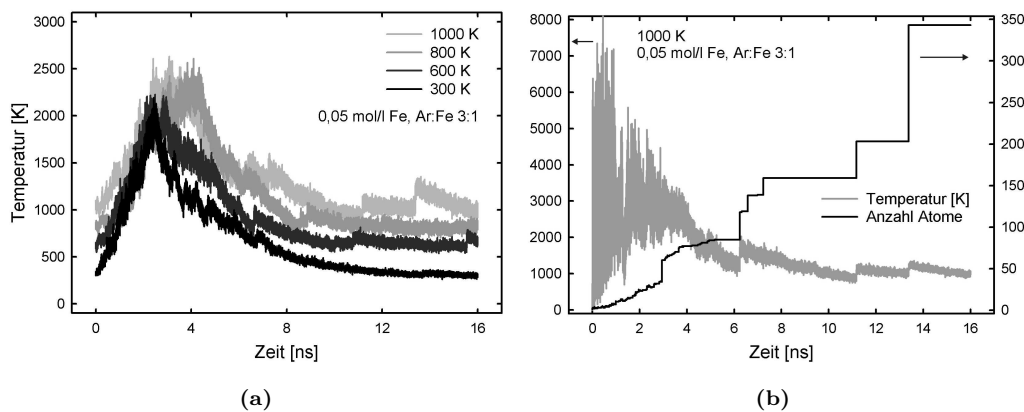
Bei höheren Temperaturen ist das Oberflächenwachstum über einen längeren Zeitraum zu beobachten als bei niedrigen Temperaturen. Allgemein verläuft das Wachstum bei höheren Temperaturen weitgehend langsamer als bei niedrigen.

Mit abnehmender Dichte bleibt die Abfolge der Wachstumsarten erhalten, jedoch verläuft das Wachstum insgesamt langsamer. Somit dominiert das Oberflächenwachstum den größten Teil der Simulationszeit.

## 3.2 Partikel- und Systemtemperatur

Da die Eisenatome in den Simulationen nur durch Stöße mit den Argon-Atomen thermostatisiert werden, wird die bei der Clusterbildung freiwerdende Wärme nicht sofort abgeführt. Somit heizen sich die Cluster bei ihrer Entstehung sehr schnell stark auf und kühlen danach nur langsam wieder ab.

Abbildung 3.4(a) zeigt die zeitliche Entwicklung der mittleren kinetischen

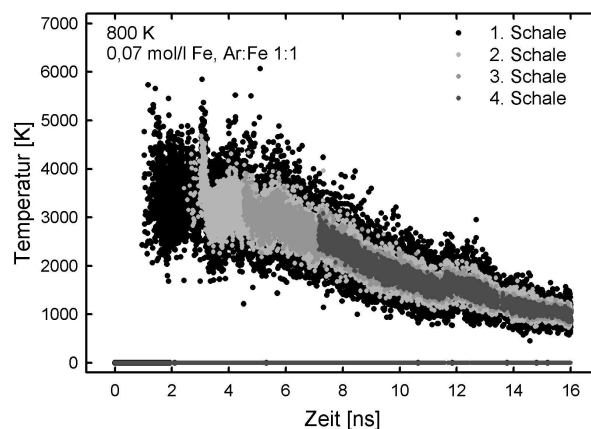


**Abbildung 3.4:** Links: Entwicklung der Temperatur der gesamten Eisenphase für Ar:Fe 3:1 und 0,05 mol/l Fe. Die Sprünge in den Kurven sind mit Kollisionen zwischen Clustern verbunden. Rechts: Temperatur des größten Clusters zusammen mit seiner Größenentwicklung. Deutlich sind Kollisionen mit anderen Clustern an den Sprüngen in der Größenentwicklung und der Temperaturkurve zu erkennen. Mit zunehmender Clustergröße nimmt auch die Stärke der Temperaturfluktuationen ab.

Temperatur aller Eisenatome im Verlauf der Simulation. Sie ist eine Annäherung an die tatsächliche Temperatur und weicht nur wenig von ihr ab. Zu Beginn der Simulation, die hauptsächlich durch Entstehung und Wachstum der ersten Cluster bestimmt ist, steigt die Temperatur stark an und erreicht ein Maximum. Anschließend fällt sie langsam ab und strebt der Inertgastemperatur entgegen. Je wärmer das Inertgas und je höher damit die Starttemperatur ist, umso niedriger ist zu Beginn die Übersättigung der Eisenphase und damit die Rate der Clusterentstehung. Dadurch steigt die Temperatur nicht so stark an, wie bei niedrigerer Inertgastemperatur.

Zur Betrachtung der kinetischen Temperatur des größten Clusters wurde der Beitrag der Bewegung des Massenmittelpunktes des Clusters bei der Temperaturbestimmung nicht berücksichtigt, sondern nur die Bewegungen der Atome innerhalb des Clusters. Beiträge der Rotation eines Clusters zu seiner Temperatur sind vernachlässigbar klein (siehe Kapitel 4.5).

Abbildung 3.4(b) zeigt eine typische zeitliche Entwicklung der Größe des größten Clusters für ein Beispielsystem zusammen mit seiner Temperaturentwicklung. Das Wachstum wird bis ca. 3 ns durch Oberflächenwachstum bestimmt. Die plötzlichen Temperatursprünge und Größenänderungen bei ca. 6,1 ns, 11,5 ns und später bei ca. 13,5 ns werden durch Kollisionen mit ande-



**Abbildung 3.5:** Temperatur der einzelnen Atomlagen eines Clusters (ohne Kern), die um einen gemeinsamen Mittelwert schwanken. Mit zunehmender Größe kommen im Laufe der Simulationszeit weitere Schalen hinzu.

ren Clustern verursacht, bei denen ein neuer größerer Cluster entsteht.

Während das Oberflächenwachstum durch thermodynamische Größen wie Übersättigung und atomare Kinetik bestimmt wird, sind die Clusterkollisionen mit anschließender Koaleszenz stochastische Prozesse. Für höhere Übersättigung findet man aus dem Grund einen stärkeren Beitrag an Koaleszenzprozessen zum Wachstum, weil die Keimbildungsrate größer ist und mehr Partikel zu Beginn der Simulation gebildet werden. Sind die Eisenmonomere schließlich aufgebraucht bleibt nur noch das Wachstum durch Agglomeration und Koaleszenz.

Wie in Abbildung 3.4(b) zu erkennen ist, gibt es zu Beginn des Wachstums starke Temperaturfluktuationen. Das liegt daran, dass der größte Cluster im System zu Beginn ein Monomer, Dimer, Trimer oder ein ähnlich kleiner Cluster ist und das Hinzufügen eines weiteren Atoms so viel Wärme freisetzt, dass die Clustertemperatur stark ansteigt. Kann das Inertgas diese Wärme nicht schnell genug aufnehmen, kommt es dazu, dass ein Cluster sich auflöst und verdampft. Entsprechend stark kann der Verlust eines Atoms auch zu einer Abkühlung führen, wenn es dem Cluster entsprechend viel kinetische Energie entzieht.

Mit abnehmender Temperatur wird es wahrscheinlicher, dass ein Atom bei einer Kollision mit einem Cluster haften bleibt und der entsprechende Temperaturanstieg nicht zum Verdampfen des Clusters führt. Gleiches gilt für zunehmende Clustergröße, wenn dieser auf Grund der höheren Anzahl Atome eine höhere Wärmekapazität hat.



Die schon erwähnten Sprünge in der Temperaturkurve, die auf Koaleszenzprozesse folgen, können zwei Ursachen haben. Einerseits kann ein großer Cluster mit einem kleineren, heißen kollidieren, so daß die resultierende Temperatur des vergrößerten Clusters über der des alten liegt. Andererseits kann der Temperaturanstieg auf die beim Verschmelzen der beiden Stoßpartner freiwerdende Wärme zurückgeführt werden, wenn potentielle Energie in kinetische Energie umgewandelt wird, und das Inertgas diese Wärme nicht in der gleichen Zeit abführen kann, in der sie frei wird.

Abbildung 3.5 zeigt die Temperaturentwicklung in den einzelnen Atomlagen eines Clusters. Zu erkennen ist, wie im Verlauf der Zeit einzelne Schalen hinzukommen. Der Kern des Clusters ist nicht dargestellt, da wegen der geringen Anzahl von Atomen im Clusterkern die Temperaturfluktuationen sehr stark sind und das Diagramm unübersichtlich machen. Deswegen beginnt die Kurve erst bei ca. 1 ns. Mit zunehmendem Abstand der Schalen zum Clustermittelpunkt werden die Fluktuationen kleiner, da die Anzahl Atome pro Schale nach aussen hin zunimmt. Die Temperaturen der einzelnen Schalen bewegen sich alle um einen gemeinsamen Mittelwert.

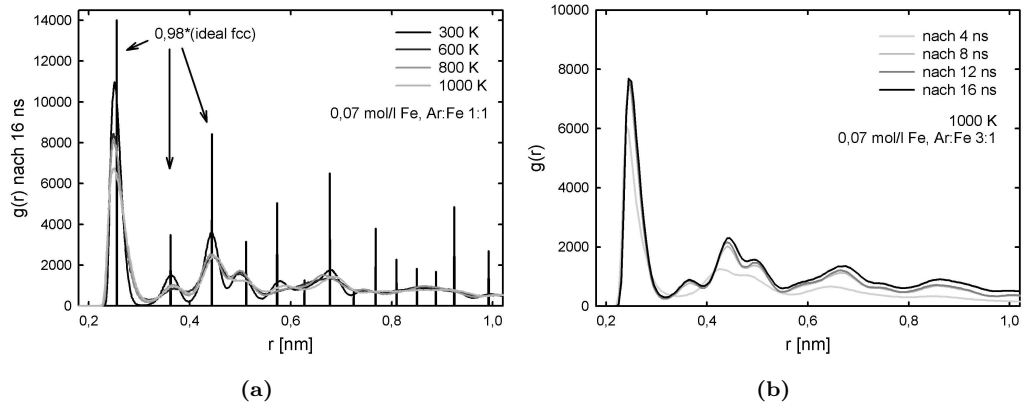
### 3.3 Paarverteilungsfunktion

Der Vergleich der nach 16 ns Simulationszeit über eine Anzahl von 200 Konfigurationen, (0,1 ns) ermittelten Paarverteilungsfunktionen  $g(r)$  aus den Simulationen mit der einer idealen fcc-Eisenstruktur mit der Gitterkonstante 0,3676 nm [167] zeigt eine gute Übereinstimmung (Abbildung 3.6(a)).

Um den jeweils zweiten Peak der idealen und aus den Simulationen erhaltenen Paarverteilungsfunktionen zur Deckung zu bringen, mußte die ideale Kurve um 1%-2% auf der  $r$ -Achse nach unten skaliert werden.

Für die in Abbildung 3.6(a) gezeigten Paarverteilungsfunktionen verschiebt sich die Lage des zweiten Peaks von 0,362 nm bei 300 K über 0,365 nm bei 600 K zu 0,366 nm bei 800 K. Das ist allerdings nur sehr schwer in den Diagrammen zu erkennen. Je niedriger die Temperatur ist, um so schärfer sind die Peaks. Abbildung 3.6(b) zeigt die zeitliche Entwicklung der Paarverteilungsfunktion eines Simulationslaufes bei 1000 K, 0,07 mol/l Eisen und einem Ar:Fe-Verhältnis von 3:1. Ermittelt wurden die einzelnen Kurven über jeweils 200 Konfigurationen alle 4 ns. Zu erkennen ist, wie sich die einzelnen Peaks im Laufe der Zeit entwickeln und schärfer werden. Das hängt mit der zunehmenden Größe aber auch der im Laufe der Simulation abnehmenden Temperatur der Cluster im System zusammen.

Die Übereinstimmung der erhaltenen Paarverteilungsfunktionen mit der idealen fcc-Phase von Eisen ist jedoch nur für die ersten drei bis vier Peaks



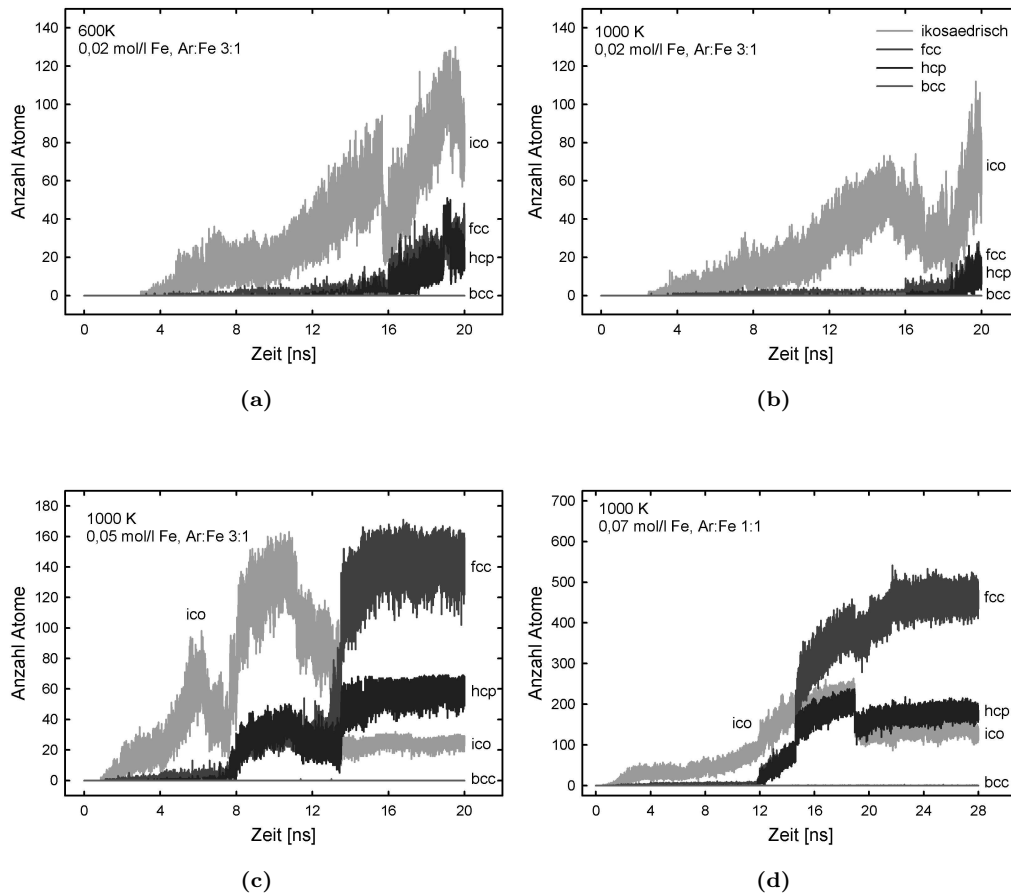
**Abbildung 3.6:** Links: Paarverteilungsfunktionen nach 16 ns von Simulationen bei unterschiedlicher Temperatur im Vergleich mit der Paarverteilungsfunktion einer idealen fcc-Struktur mit der Gitterkonstante von fcc-Eisen. Rechts: Zeitliche Entwicklung der Paarverteilungsfunktion in Schritten von 4 ns. Diese wurden jeweils aus 200 aufeinanderfolgenden Konfigurationen ermittelt.

gut. Danach zeigen sich deutliche Abweichungen. Grund dafür sind weitere Strukturkomponenten neben der fcc-Phase.

### 3.4 Common Neighbour Analysis

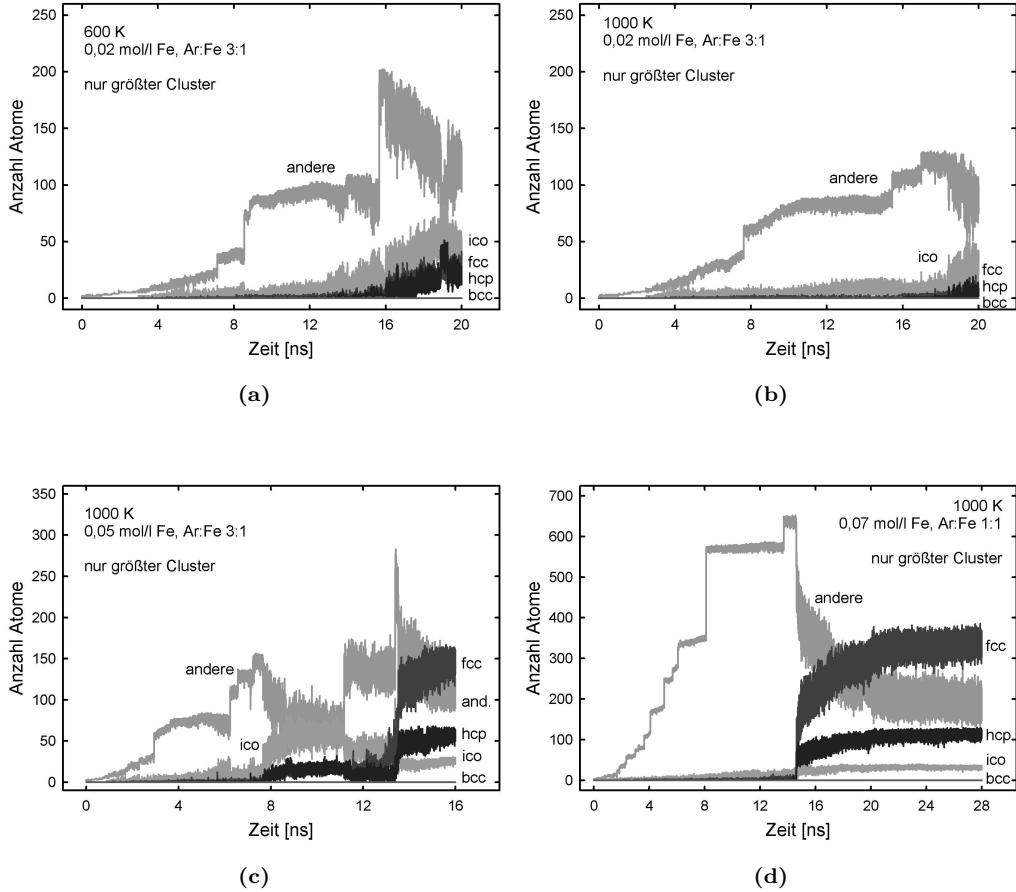
Mit der Common Neighbour Analysis gelingt eine viel detailliertere Analyse der Clusterstruktur als mit der Paarverteilungsfunktion. Als Eingabewert für die Auswertung ist lediglich die Position  $r_{\text{CNA}}$  des Minimums zwischen dem ersten und zweiten Peak aus der Paarverteilungsfunktion notwendig. Meist lag dieser Wert zwischen  $3,1 \text{ \AA}$  und  $3,5 \text{ \AA}$ . Da in allen Untersuchungen alle 4 ns eine Paarverteilungsfunktion ermittelt wurde, wurde für den entsprechenden vorhergehenden Zeitraum in der CNA dieser Wert verwendet. Es ist nicht notwendig, die Paarverteilungsfunktion öfters als hier durchgeführt zu bestimmen, um einen guten Abstandsparameter für die Common Neighbour Analysis zu haben.

In allen Simulationsläufen erscheint als erste der geordneten Strukturen die ikosaedrische Struktur. In den Abbildungen 3.7(a) und 3.7(b) ist ein Vergleich der Strukturentwicklung bei verschiedenen Temperaturen und ansonsten gleicher Dichte und gleicher Inertgaskonzentration zu sehen. Sowohl in der Betrachtung des Gesamtsystems als auch in der Einzelbetrachtung des



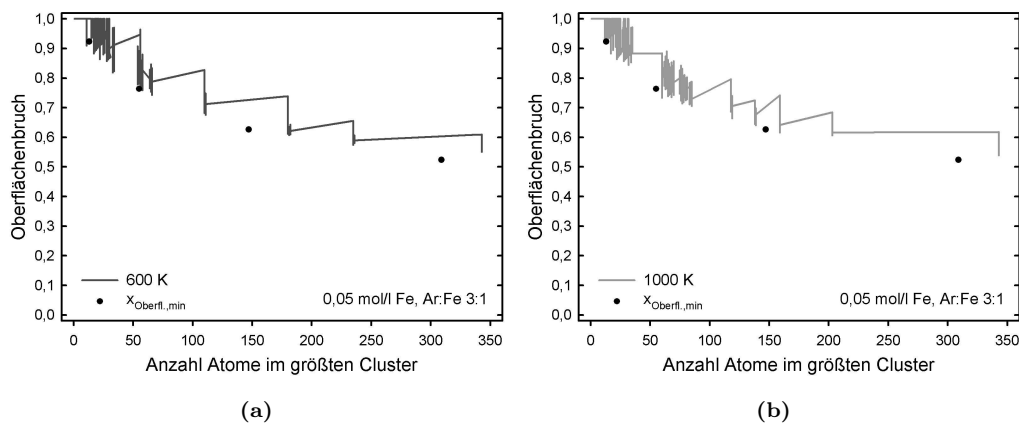
**Abbildung 3.7:** a)–c) Zeitliche Strukturentwicklung für drei Simulationsläufe bei verschiedenen Temperaturen und Teilchendichten (jeweils  $7^3$  Eisenatome). Das Diagramm in d) zeigt zum Vergleich die Strukturentwicklung in einem größeren System mit  $11^3$  Eisenatomen. Die Abkürzungen in den Diagrammen bezeichnen die unterschiedlichen Strukturtypen: ico: ikosaedrisch; fcc: kubisch flächenzentriert, hcp: hexagonal dichteste Kugelpackung; bcc: kubisch raumzentriert.

größten Clusters im System (Abbildung 3.8) ist zu sehen, wie sich zunächst langsam die fünfzähligen Strukturelemente entwickeln. Mit fortschreitender Zeit und zunehmender Clustergröße entstehen dann die dichtgepacktesten Strukturen fcc und hcp. Die hcp-Struktur erscheint hier nur als Folge von Wechseln in der Stapelfolge. Sonst liegt sie in Eisen nur unter sehr hohem Druck vor (vgl. Phasendiagramm in Abbildung 1.2). Abgesehen von kleinen Fluktuationen (höchstens 1-3 Atome von 343 Atomen) werden keine Atome in der bcc-Struktur detektiert, so daß sie praktisch nicht auftritt. In den



**Abbildung 3.8:** Strukturentwicklung des größten Clusters der Systeme aus Abbildung 3.7. Hier ist zusätzlich die zeitliche Entwicklung der Anzahl Atome, die in nicht detektierten Strukturen oder unstrukturierter Phase vorliegen, mit eingezeichnet.

Abbildungen 3.7(a) und 3.7(b) sieht man den Effekt, daß bei höheren Temperaturen nicht nur das Wachstum langsamer verläuft als bei niedrigeren Temperaturen, sondern auch die Strukturentwicklung. Zusätzlich ist in Abbildung 3.7 zu sehen, dass die Strukturentwicklung kontinuierlich verlaufen kann wie in den Abbildungen 3.7(b) und 3.7(d), oder dass sie diskontinuierlich verlaufen kann wie in 3.7(a) oder 3.7(c), wo Clusterkollisionen und Koaleszenz dazu führen, daß sich die Strukturzusammensetzung innerhalb sehr kurzer Zeit stark ändern kann. Ein kontinuierlicher Verlauf wie in 3.7(b) ist auf Strukturbildung während des Abkühlens aus dem flüssigen Zustand zurückzuführen. Das ist auch besonders gut in Abbildung 3.8(d) zu erkennen.

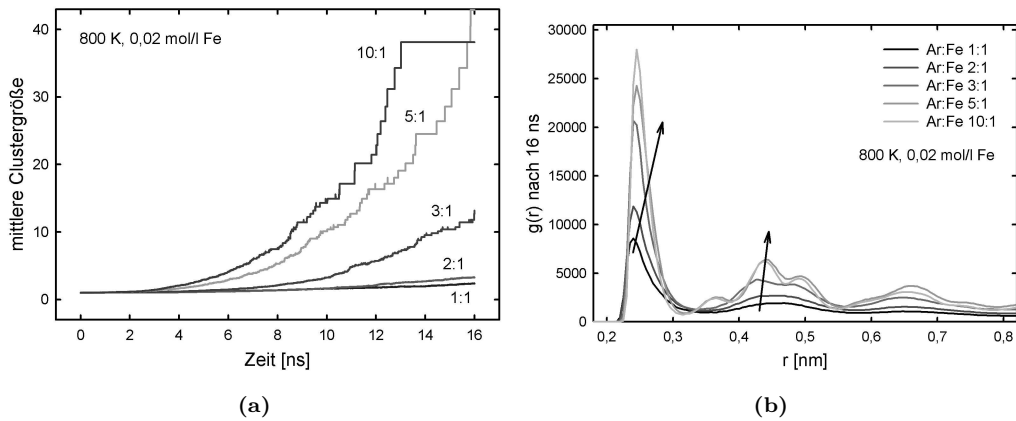


**Abbildung 3.9:** Oberflächenbruch des größten Clusters aufgetragen über die Anzahl Atome im größten Cluster für zwei Simulationsläufe bei unterschiedlichen Temperaturen und ansonsten gleicher Dichte und gleicher Inertgaskonzentration. Die minimalen Oberflächenbrüche von Magic-Number-fcc-Clustern mit 13, 55, 147 und 309 Atomen sind als schwarze Punkte miteingezeichnet.

### 3.5 Oberflächenbruch

Abbildung 3.9 zeigt den Oberflächenbruch des größten Clusters im System als Funktion der Anzahl von Atomen im größten Cluster für zwei verschiedene Inertgastemperaturen. Als schwarze Punkte sind in beiden Diagrammen die minimal möglichen Oberflächenbrüche der Magic-Number-fcc-Cluster mit 13, 55, 147 und 309 Atomen markiert (siehe auch Kapitel 2.4.4). Zwei verschiedene Kurvenabschnitte sind in den beiden Diagrammen in Abbildung 3.9 zu sehen. Horizontale Sprünge sind auf Kollisionen des größten Clusters mit einem weiteren Cluster zurückzuführen, wobei der Oberflächenbruch gleich bleibt oder zunimmt. Sich an solche horizontalen Sprünge anschließende senkrechte Abschnitte (die Clustergröße ändert sich nicht) bedeuten, dass sich der Kollision ein Koaleszenzprozess anschließt, bei dem die beiden Stoßpartner miteinander verschmelzen. Das ist mit einer Abnahme der Oberfläche und damit des Oberflächenbruchs des neuen Clusters verbunden.

In den beiden gezeigten Fällen verläuft die Kurve entlang einer gedachten Verbindungslinie zwischen den schwarzen Punkten. Die Abweichungen und Fluktuationen sind Folge des Wachstumsprozesses währenddessen sich immer wieder die Anzahl Atome im Cluster selbst und an dessen Oberfläche ändert. Auch hier lassen sich die beiden unterschiedlichen Wachstumsarten unterscheiden. Zu sehen ist, dass der Cluster nach jeder Größenänderung wieder seine Oberfläche minimiert.



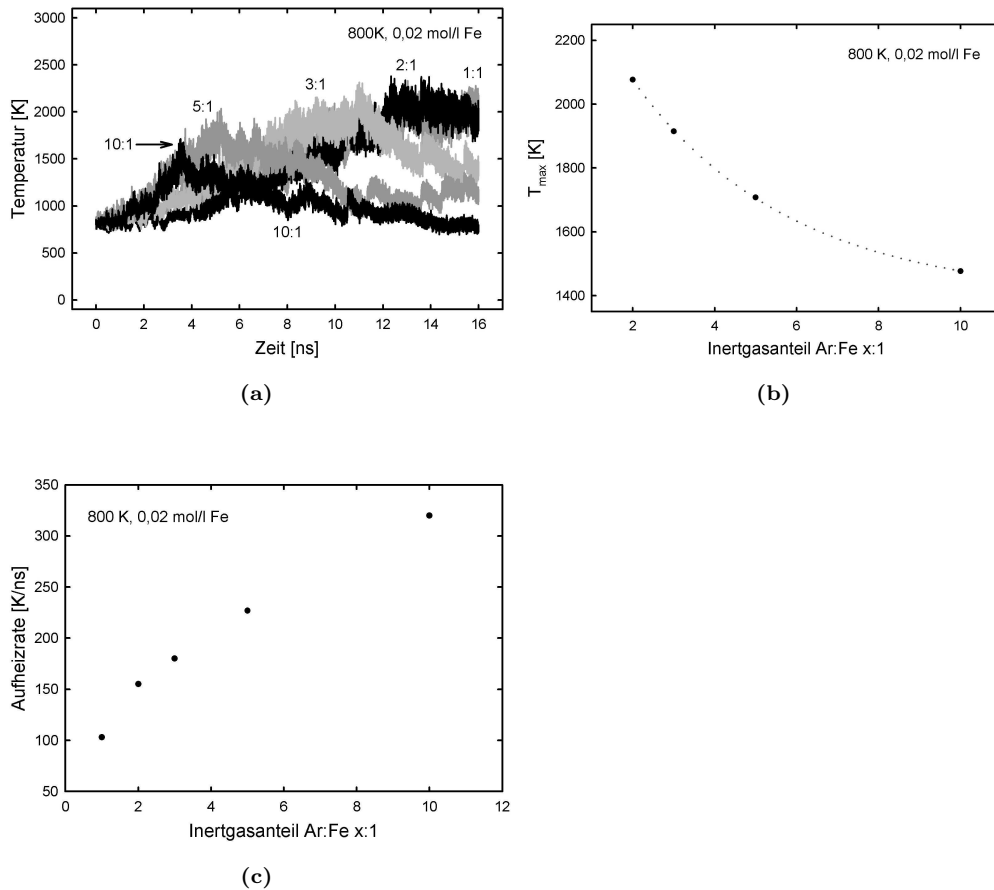
**Abbildung 3.10:** Links: Zeitliche Entwicklung der mittleren Clustergröße: Sie wächst mit zunehmendem Inertgasanteil schneller. Rechts: Paarverteilungsfunktion verschiedener Systeme bei gleicher Teilchendichte und Inertgastemperatur aber verschiedenem Inertgasanteil nach 16 ns. Mit zunehmendem Inertgasanteil ist der Anteil geordneter Strukturen nach 16 ns größer als bei niedrigen Inertgasmengen. Die Pfeile in der rechten Abbildung zeigen die Tendenz der Entwicklung der Peaks mit zunehmender Inertgasmenge.

### 3.6 Einfluß der Inertgasmenge

Zur genaueren Untersuchung des Einflusses der Inertgasmenge auf Partikelbildung und Strukturentwicklung wurden Simulationsläufe bei 600 K, 800 K und 1000 K mit 0,02 mol/l Eisen durchgeführt. Dabei wurden Argon:Eisen-Verhältnisse von 1:1, 2:1, 3:1, 5:1 und 10:1 untersucht.

In Abbildung 3.10(a) sind die mittleren Clustergrößen der Simulationsläufe bei 800 K Inertgastemperatur über die Zeit aufgetragen. Das Wachstum verläuft mit zunehmender Inertgasmenge schneller, was mit einer schnelleren Wärmeabfuhr durch mehr Stöße mit Inertgasatomen zu erklären ist. Jedoch wird nicht nur das Wachstum beschleunigt, sondern auch die Strukturbildung als Folge des schnelleren Abkühlens. Das lässt sich an der Gesamtpaarverteilungsfunktion nach 16 ns Simulationszeit erkennen (Abbildung 3.10(b)), die für zunehmende Inertgasmenge ausgeprägtere und schärfere Peaks aufweist. Die Kurven für das 2:1 und 3:1 Verhältnis ähneln noch der einer Flüssigkeit. Dagegen repräsentieren die Kurven für das 5:1 und 10:1 Verhältnis die von Systemen mit größerer Nahordnung bzw. fester Struktur.

Um den Effekt der Inertgasmenge auf die gesamte Eisenphase zu untersuchen ist in den Abbildungen 3.11(a) die mittlere Temperatur aller Eisenatome für unterschiedliche Inertgasmengen bei 800 K Inertgastemperatur



**Abbildung 3.11:** a) Entwicklung der mittleren Temperatur der Eisenphase bei 800 K Inertgastemperatur,  $\rho_{\text{Fe}} = 0,02 \text{ mol/l}$  und unterschiedlichem Inertgasanteil. b) Plot der Temperaturmaxima aus a) gegen den Inertgasanteil. Die Punkte liegen auf einer exponentiell abklingenden Kurve mit 1392 K als Grenzwert für große Inertgasanteile. c) Aufheizrate der Eisenphase bei unterschiedlichen Inertgasanteilen.

aufgetragen. Während im System mit 1:1 Argon:Eisen die Temperatur über den gesamten Zeitraum vor 16 ns ansteigt, wird für  $\text{Ar:Fe} = 2:1$  ein Temperaturmaximum bei ca. 14 ns erreicht. Mit weiter steigendem Inertgasanteil wird dieses Maximum zu einem früheren Zeitpunkt überschritten. Dieser Trend ist unabhängig von der Temperatur des Inertgases.

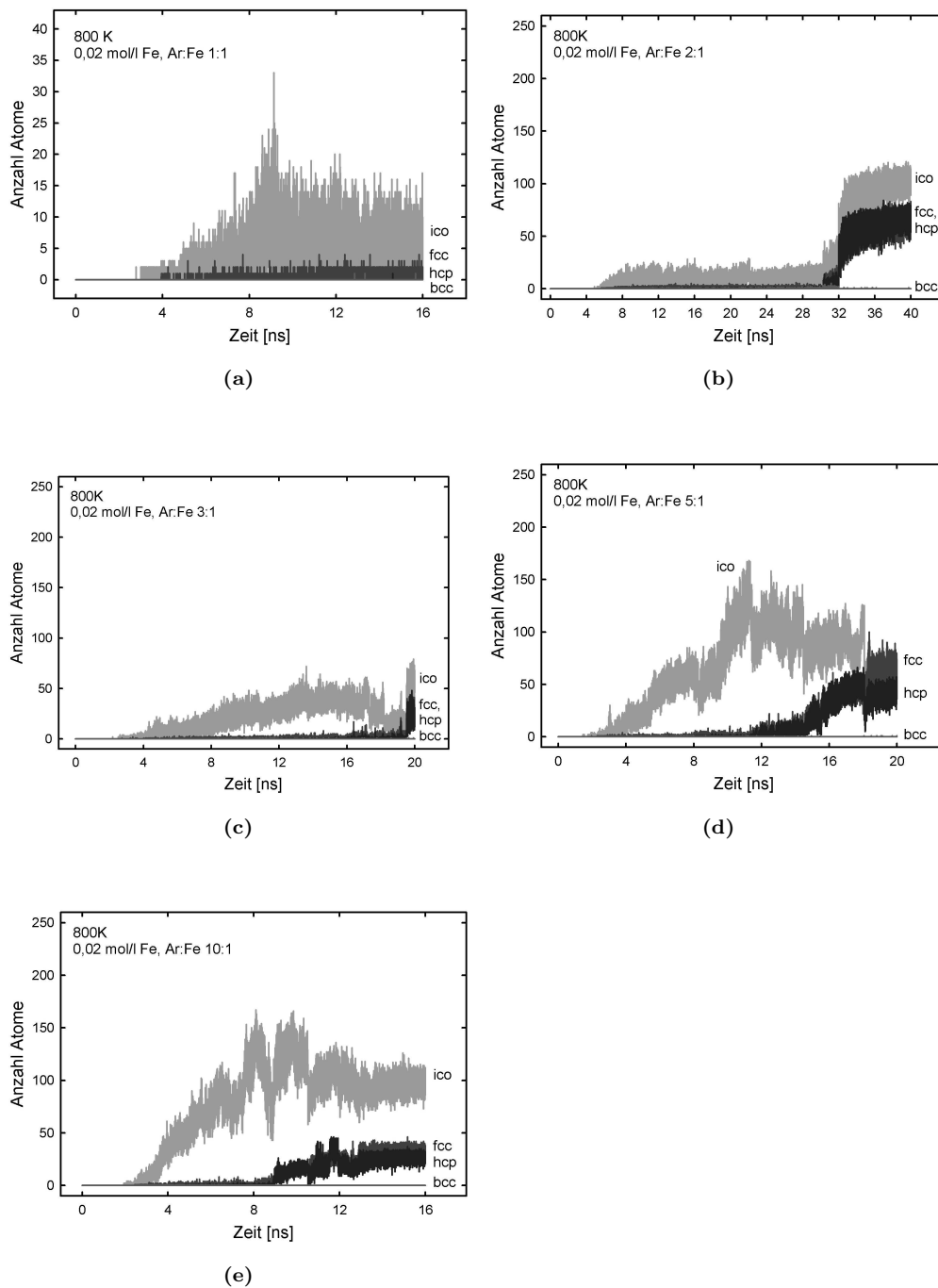
Die Temperatur der Eisenatome für die Simulationsläufe bei 800 K wird in Abbildung 3.11(a) verglichen. Hier ist ebenfalls zu erkennen, dass die Höhe des Maximums mit zunehmender Inertgasmenge abnimmt. Die Wärme wird schneller abgeführt und der Abkühlprozess beginnt früher.

Abbildung 3.11(b) zeigt das erreichte Maximum der mittleren Temperatur der Eisenatome in Abhängigkeit des jeweiligen Inertgasüberschusses. Legt man eine exponentiell abfallende Kurve durch diese vier Punkte ergibt sich für große Inertgasüberschüsse ein Grenzwert von 1392 K. Das liegt ca. 1,74mal über der Inertgastemperatur von 800 K. Die höchste Inertgaskonzentration betrug in dieser Untersuchung 10:1. In diesem Bereich ist Wärmeaustausch der Haupteinfluss auf das Clusterwachstum. Andere Effekte wie z.B. Diffusion der Eisenatome bei hohen Argondichten sind in dieser Extrapolation nicht berücksichtigt. Die Abschätzung bezieht sich ausserdem auch nur auf das jeweilige Maximum, das während des Simulationslaufes erreicht wurde und z.B. nicht auf eine Temperatur, die später im Simulationslauf erreicht wurde.

Zusätzlich wurde die Aufheizrate der Eisenatome in den einzelnen Simulationsläufen im Rahmen der recht starken Fluktuationen abgeschätzt (Abbildung 3.11(c)). Mit zunehmender Inertgasmenge nimmt die Aufheizrate zu, was zunächst widersprüchlich erscheint, da man auf Grund der schnelleren Wärmeabfuhr einen langsameren Temperaturanstieg erwartet. Es ist jedoch so, dass der höhere Inertgasanteil zwar zu einer schnelleren Kühlung der Cluster führt, dadurch jedoch auch weitere Eisenatome an die Cluster angelagert werden können. Damit wird das Wachstum beschleunigt und als Folge mehr Wärme freigesetzt.

Ein höherer Inertgasanteil beschleunigt nicht nur das Wachstum sondern auch die Strukturentwicklung. Für ein Argon:Eisen-Verhältnis von 2:1 beginnt zwar ab 4 ns die Ausbildung der ikosaedrischen Strukturen (Abbildung 3.12(a)), jedoch dauert es bis ca. 32 ns bis ein signifikanter Anteil geordneter Strukturen vorhanden ist. Hier entwickeln sich parallel sowohl ikosaedrische als auch dichtgepackte Strukturen. In den anderen abgebildeten CNA-Diagrammen ist zu sehen, dass sich meist schon ab ca. 2 ns zunächst ikosaedrische Strukturen ausbilden. Das geschieht umso schneller je mehr Inertgasatome im System vorhanden sind.





**Abbildung 3.12:** Zeitliche Strukturentwicklung bei gleicher Temperatur und Dichte für verschiedene Inertgasanteile: a) Ar:Fe 1:1, b) Ar:Fe 2:1, c) Ar:Fe 3:1, d) Ar:Fe 5:1, e) Ar:Fe 10:1. Mit steigendem Inertgasanteil setzt die Strukturentwicklung früher ein.

Der Vergleich zeigt insgesamt, dass mit zunehmendem Inertgasanteil sowohl das Partikelwachstum als auch die Strukturentwicklung schneller verläuft.

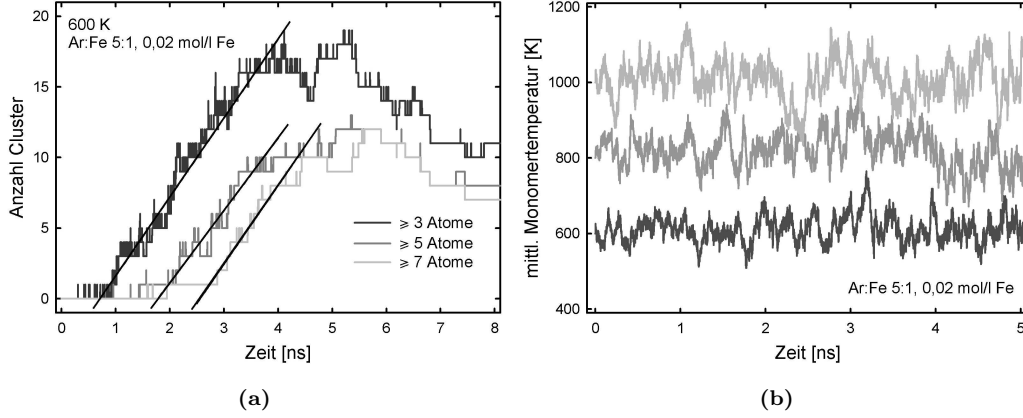
### 3.7 Keimbildungsraten

Zur Untersuchung der Keimbildungsraten von Eisennanopartikeln aus der Gasphase wurden Simulationsläufe bei einem Argon:Eisen-Verhältnis von 3:1 und bei den Inertgastemperaturen 800 K, 900 K und 1000 K durchgeführt. Es wurden Teilchendichten von 0,02 mol/l, 0,035 mol/l, 0,05 mol/l und 0,07 mol/l Eisen vorgegeben. Bei der Verwendung von  $7^3$  Eisenatomen entspricht dies Kantenlängen der kubischen Simulationsbox von 30,0 nm, 25,3 nm, 22,5 nm und 20,0 nm. Die Temperaturen wurden so gewählt, um sie direkt mit Ergebnissen von Giesen *et al.* [36] vergleichen zu können. In jener Arbeit wird die Eisennanopartikelentstehung aus der Gasphase durch thermisches Zersetzen von Eisenpentacarbonyl in einem wandbeheizten Rohrreaktor mit Hilfe eines analytischen Modells untersucht. Dazu wird in Experimenten die Monomerkonzentrationsänderung über die Zeit gemessen und als einer von mehreren Parametern in einem analytischen Keimbildungs- und Wachstumsmodell verwendet. Dieses Modell beruht auf der sogenannten *selfconsistent classical nucleation theory* von Girshick und Chiu [144]. Als Ergebnis erhält man unter anderem Keimbildungsraten in Abhängigkeit der Übersättigung. Diese Größe wird hier verglichen.

Im Fall der hier durchgeführten Simulationen wurden die Keimbildungsraten mit der Methode von Yasuoka bestimmt, wie sie in Kapitel 2.4.5 beschrieben ist. Die Ausgleichsgeraden wurden mit dem Programm `gnuplot` so an die Daten gefittet, dass die Steigung der Geraden den linear ansteigenden Teil der Yasuoka-Kurve möglichst gut wiedergab. Beim Vergleich der Yasuoka-Kurven von Simulationen mit unterschiedlicher Anzahl an Eisenatomen (343 und 1331 Eisenatome) zeigte sich der Einfluss der Größe der Systeme (finite size effect) lediglich dadurch, dass der Anstieg der Kurven für die größeren Systeme länger andauerte und das Plateau erst zu einem späteren Zeitpunkt erreicht wurde.

Für jede in den Rohdaten vorhandene Konfiguration wurde aus der Monomernzahl und der mittleren Monomertemperatur die zugehörige Übersättigung bestimmt. Die zugehörige Formel ist

$$\ln S = \ln \left( \frac{p_1}{p_{\text{vap,liq}}} \right) \quad (3.1)$$



**Abbildung 3.13:** Links: Typischer Plot von Yasuoka-Kurven für drei verschiedene Schwellenwerte  $N_Y$  mit eingezeichneten linearen Ausgleichsgeraden. Rechts: Zeitliche Entwicklung der Monomertemperatur bei 0,02 mol/l Eisen und Ar:Fe 5:1.

mit dem Partialdruck der Monomere

$$p_1 = \frac{N_1 k_B T_1}{V} \quad (3.2)$$

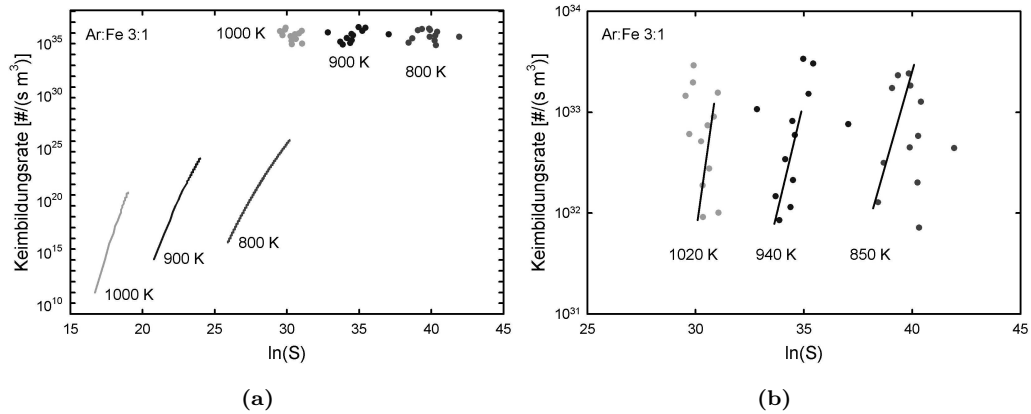
und dem Dampfdruck  $p_{\text{vap,liq}}$  [168] bei der mittleren Monomertemperatur  $T_1$

$$p_{\text{vap,liq}} = 10^{5,006+6,347-19574/T_1} \text{ Pa.} \quad (3.3)$$

$N_1$  ist die Anzahl der Monomere in der jeweiligen Konfiguration und  $V$  das Volumen der Simulationsbox.

Im gleichen Zeitintervall, in dem auch die Keimbildungsrate bestimmt wurde, wurde der Mittelwert der Übersättigung berechnet. Die Standardabweichung der Mittelwerte des natürlichen Logarithmus der Übersättigung  $S$  beträgt ca. 2,5. Die Bestimmung der Keimbildungsrate ist ebenfalls fehlerbehaftet. Der Fehler bei der Ermittlung der Steigung der Geraden resultiert in maximal einer halben Größenordnung in der Keimbildungsrate, meist ist er jedoch kleiner. Ihren Ursprung haben diese Abweichungen in dem nicht immer ganz linear oder mit Unterbrechungen linear verlaufenden Kurvenabschnitt der Yasuoka-Diagramme.

Zur Bestimmung der Keimbildungsrate wurden die Yasuoka-Kurven für Eisencluster bestehend aus fünf Atomen und mehr benutzt (siehe Abbildung 3.13(a)), da sich in allen durchgeführten Simulationen gezeigt hat, dass diese Clustergröße im Gegensatz zu kleineren Clustern in den meisten Fällen stabil blieb und weiter zu größeren Partikeln anwuchs.



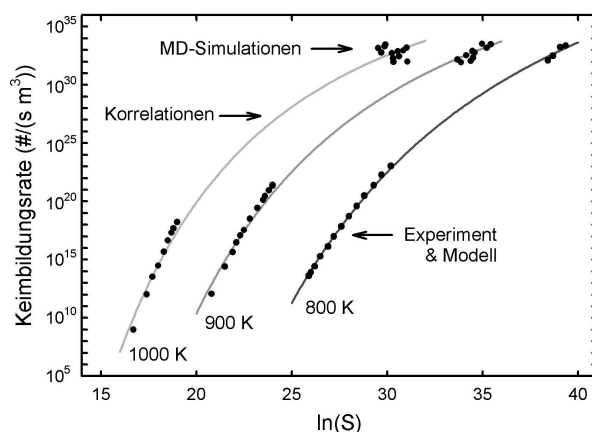
**Abbildung 3.14:** Links: Keimbildungsraten in Abhängigkeit der Übersättigung. Die Punkte oben rechts sind Ergebnisse der hier durchgeführten Simulationen. Die durchgezogenen Kurven links unten sind Ergebnisse aus Referenz [36]. Rechts: Mit Molekulardynamik-Simulationen und der Methode von Yasuoka *et al.* bei verschiedenen Teilchendichten und Inertgastemperaturen ermittelte Keimbildungsraten. Das Argon:Eisen-Verhältnis betrug 3:1. Der Fehler auf der  $\ln S$ -Achse liegt bei ungefähr  $\pm 2,5$  und der der Keimbildungsrate bei ca.  $\pm$  einer halben Größenordnung. Die durchgezogenen Linien verdeutlichen den Trend der Keimbildungsraten mit steigender Übersättigung. Die Temperaturangabe entspricht ungefähr der mittleren Monomertemperatur der Systeme, deren Datenpunkte in unmittelbarer Nähe zu diesen Geraden liegen.

Abbildung 3.13(b) zeigt beispielhaft die zeitliche Entwicklung der Eisenmonomertemperatur für verschiedene Inertgastemperaturen. Es ist gut zu erkennen, dass die Temperatur der Eisenmonomere, um die Inertgastemperatur herum fluktuiert. Daher rühren auch die zeitlichen Schwankungen der Übersättigung. Der zugehörige Yasuoka-Plot zur Temperatur 600 K ist in Abbildung 3.13(a) zu sehen. Eingezeichnet sind auch die Geraden, deren Steigung bezogen auf das Simulationsvolumen die Keimbildungsrate ist.

Keimbildungsraten über die Übersättigung aufgetragen ergibt ein Diagramm wie in Abbildung 3.14(a). Mit eingezeichnet sind die Ergebnisse aus dem analytischen Keimbildungsmodell von Giesen *et al.* [36] als durchgezogene Linien. Trotz der unterschiedlichen benutzten Methoden sind die Ergebnisse vergleichbar. Die Punkte repräsentieren die Ergebnisse aus den durchgeführten Simulationen. Abbildung 3.14(b) zeigt die Ergebnisse der Molekulardynamik Simulationen im Detail. Die eingezeichneten schwarzen Geraden kennzeichnen Gruppen von Punkten, bei denen die mittlere Monomertem-

$T / \text{K}$	A	B
800	110,47719	52795,640
900	101,71408	31135,891
1000	98,307515	20997,510

**Tabelle 3.1:** Fit-Parameter der  $J(S)$ -Kurven in Abbildung 3.15.



**Abbildung 3.15:** Vergleiche der Keimbildungsraten aus den MD-Simulationen mit denen von Giesen *et al.* zeigen eine gute Übereinstimmung.

peratur in dem Zeitintervall, in der die Keimbildungsrate bestimmt wurde, nur wenig von der unter der Linie angegebenen Temperatur abweicht. Diese Abweichung von der jeweiligen Inertgastemperatur ist auf die jeweils unterschiedliche zeitliche Entwicklung der Anzahl der verbleibenden Monomere sowie deren Temperaturentwicklung zurückzuführen. Der Fehler auf der  $\ln S$ -Achse beträgt ungefähr  $\pm 2,5$  und der der Keimbildungsrate ca.  $\pm$  eine halbe Größenordnung. Die durchgezogenen Linien verdeutlichen den Trend der Keimbildungsraten mit steigender Übersättigung.

Abbildung 3.15 zeigt für drei verschiedene Temperaturen eine Korrelation der Keimbildungsraten aus den MD-Simulationen und Ergebnissen des analytischen Modells. Die Übereinstimmung ist gut, wobei die Korrelation verglichen mit einer Extrapolation der Ergebnisse von Giesen *et al.* etwas flacher verläuft.

Die Fitfunktion, die durch die Datenpunkte gelegt wurde, hat folgende Form

$$\ln J = A - \frac{B}{(\ln S)^2}. \quad (3.4)$$

$A$  und  $B$  sind Fit-Parameter, deren Werte für die einzelnen Kurven in Tabelle 3.1 aufgelistet sind. Die Ableitung von  $\ln J$  nach  $\ln S$  ergibt mit der hier benutzten Fitfunktion

$$\left. \frac{\partial \ln J}{\partial \ln S} \right|_T = \frac{2B}{(\ln S)^3} = \Delta N^*. \quad (3.5)$$

Nach Gleichung 2.56 gilt für die Anzahl Atome  $N^*$  im kritischen Cluster bei konstanter Temperatur  $T$

$$N^* = \Delta N^* + N_{\text{Gas}}. \quad (3.6)$$

Bei den Systemen mit der höchsten Eisendichte (0,07 mol/l) befindet sich im Mittel in  $23 \text{ nm}^3$  ein Eisenatom. Der Wert von  $N_{\text{Gas}}$  ist damit vernachlässigbar klein, so dass in guter Näherung  $N^* = \Delta N^*$  gilt. Mit Gleichung 3.5 erhält man somit aus den MD-Simulationen für  $N^*$  Werte zwischen eins und drei. Diese passen im Rahmen der Temperaturfluktuationen der Eisenmonomere im Laufe der Partikelbildung und den teils weit über der Inertgastemperatur liegenden Clustertemperaturen zu der Beobachtung in den ausgewerteten Yasuoka-Diagrammen, dass auch die Trimere kurz nach ihrer Bildung wieder zerfallen können. Damit liegt die kritische Clustergröße in den durchgeführten Simulationen zwischen einem und drei Eisenatomen.

Das analytische Modell ist für zunehmende Übersättigung dadurch begrenzt, dass als kritische Keimgröße ein Keim von weniger als einem Monomer resultieren würde, was unphysikalisch ist. Molekulardynamik-Simulationen bei geringerer Übersättigung als hier gezeigt sind mit vertretbarem Zeit- und Datenaufwand kaum durchzuführen. Daher bleibt ein gewisser Bereich auf der  $\ln S$ -Achse offen, für den keine der beiden Methoden Daten liefern kann. Zusammenfassend bleibt aber die gute Übereinstimmung des Trends in den Keimbildungsraten zwischen diesen beiden Modellen.

### 3.8 Koaleszenzprozesse

Koaleszenzprozesse haben einen wichtigen Anteil am Partikelwachstum und einen starken Einfluss auf die Partikelstruktur. Daher wurden typische Clusterkollisionen, wie sie in den Simulationsläufen zum Partikelwachstum auftraten, im Detail untersucht. In diesen zeitlich hochaufgelösten Läufen wurden alle 10 bis 20 Zeitschritte die Konfiguration des Systems abgespeichert und ein Zeitraum von 150 ps – 200 ps um den jeweiligen Stoßprozess untersucht, da in dieser Zeitspanne sehr schnelle Prozesse als Folge der Kollision ablaufen. Diese Untersuchung unterscheidet sich von bisherigen Simulationen

von Koaleszenzprozessen, in denen meist idealisierte Startbedingungen und Cluster vorgegeben wurden [84, 85, 86].

Der Fortgang eines Koaleszenzprozesses wird über die zeitliche Entwicklung des Oberflächenbruchs des neu gebildeten Clusters verfolgt, sowie über die Änderung der Strukturzusammensetzung mit Hilfe der Common Neighbour Analysis. Dies ist insgesamt ein neuer Ansatz zur Untersuchung von Koaleszenzprozessen auf atomarer Basis, da in bisherigen Untersuchungen anhand anderer Größen die Abweichungen von der Kugelgestalt beschrieben wurde wie z.B. mit den Hauptträgheitsmomenten [86], Gyrationenradien [161], oder dem Aspekt-Verhältnis eines Clusters [161, 162].

Der kleinstmögliche Oberflächenbruch ist nur für einen sphärischen Cluster realisierbar, während nichtsphärische Cluster oder solche mit einer rauen Oberfläche einen größeren Oberflächenbruch aufweisen. Die treibende Kraft hinter einem Koaleszenzprozess ist das Bestreben eines Clusters, seine Oberfläche und damit seine Oberflächenenergie zu minimieren. Diese Tendenz ist umso stärker, je größer die Abweichungen von der Kugelgestalt und damit die Abweichung von der minimal möglichen Oberfläche sind [85, 169].

Die zeitliche Entwicklung der Oberfläche während eines Koaleszenzprozesses kann durch folgende Differentialgleichung beschrieben werden [85, 169]:

$$\frac{da}{dt} = -\frac{a - a_{\text{Ende}}}{\tau}. \quad (3.7)$$

Die zeitliche Änderung der Oberfläche  $a$ , ausgehend von einem Wert, der größer ist als der minimal mögliche Wert  $a_{\text{Ende}}$ , wird durch eine charakteristische Zeitkonstante  $\tau$  bestimmt. Anstatt der Oberfläche kann aber auch der Oberflächenbruch  $x$  eingesetzt werden. Mit  $x = N_{\text{Oberfl.}}/N_{\text{Cluster}}$  kann  $a$  durch  $x$  ersetzt werden und nach Integration erhält man

$$x = x_{\text{Ende}} + \delta x \exp\left(-\frac{t - t_{\text{Start}}}{\tau}\right). \quad (3.8)$$

Hier ist  $t_{\text{Start}}$  der Zeitpunkt, an dem der Koaleszenzprozess beginnt, also genau dann, wenn die beiden Stoßpartner einander berühren und sich danach nicht mehr trennen.  $\delta x$  ist ein Vorfaktor, der die Differenz  $x_{\text{Start}} - x_{\text{Ende}}$  zwischen Start- und Endwert des Oberflächenbruchs wiedergibt. Damit erhält man

$$x = x_{\text{Ende}} + (x_{\text{Start}} - x_{\text{Ende}}) \exp\left(-\frac{t - t_{\text{Start}}}{\tau}\right). \quad (3.9)$$

In Abbildung 3.16 sind mittlerer Oberflächenbruch, CNA und mittlere Temperatur zweier Cluster in ihrer zeitlichen Entwicklung vor und nach der Kollision zu sehen. Bei der Ermittlung der Mittelwerte der Temperatur und

des Oberflächenbruchs wurde mit der Anzahl Atome der jeweiligen Cluster gemittelt, z.B.

$$T_{\text{gem}} = \frac{N_1 T_1 + N_2 T_2}{N_1 + N_2} \quad (3.10)$$

für die mittlere Temperatur der beiden Stoßpartner. Die zeitliche Änderung des Oberflächenbruchs ist zusammen mit einer exponentiell abfallenden Kurve geplottet, deren Parameter in Tabelle 3.2 zusammen mit den Werten weiterer untersuchter Koaleszenzprozesse zu finden ist.

Durch die Definition eines Clusters mit Hilfe des Stillingerkriteriums und die Bewegung der Cluster vor dem Stoß kann es dazu kommen, dass das System für wenige Augenblicke zwischen den beiden Zuständen 'zwei Cluster – ein Cluster' hin- und herfluktuiert. Der Startpunkt des Koaleszenzprozesses ist der Zeitpunkt, ab dem die beiden Stoßpartner vom Programm nur noch als ein Cluster detektiert werden.

Zur Ermittlung der Parameter der exponentiellen Abklingfunktion wurden zunächst  $t_{\text{start}}$  und  $\delta x$  festgelegt, wofür der gewichtete mittlere Oberflächenbruch der beiden Cluster unmittelbar vor der Kollision benutzt wurde. Die Zeitkonstante  $\tau$  wurde dann durch einen *least squares*-Fit an den zeitlichen Verlauf des Oberflächenbruchs für  $t > t_{\text{start}}$  berechnet. In wenigen Fällen war es nötig auch  $x_{\text{start}}$  festzulegen, um eine gute Korrelation zwischen Simulationsergebnis und Fitfunktion zu erzielen.

Abbildung 3.16(a) zeigt, wie zu Beginn des Koaleszenzprozesses der Oberflächenbruch anfängt abzunehmen und der Cluster einer kugelähnlichen Form zustrebt. Da der neue Cluster größer ist als seine Stoßpartner vorher, muss sein Oberflächenbruch geringer sein. Im gezeigten Fall folgt die zeitliche Abnahme des Oberflächenbruchs sehr gut der exponentiell abfallenden Funktion. Die zugehörige Common Neighbour Analysis (Abbildung 3.16(d)) zeigt, dass die beiden kollidierenden Cluster keinen signifikanten Anteil an geordneten Strukturen besitzen und demnach flüssig sind. Bei 10,13 ns in Abbildung 3.16(a) beträgt der Oberflächenbruch 0,488 und nimmt im Lauf der Zeit auf 0,486 ab. Der theoretische Minimalwert von 0,46 wird nicht erreicht.

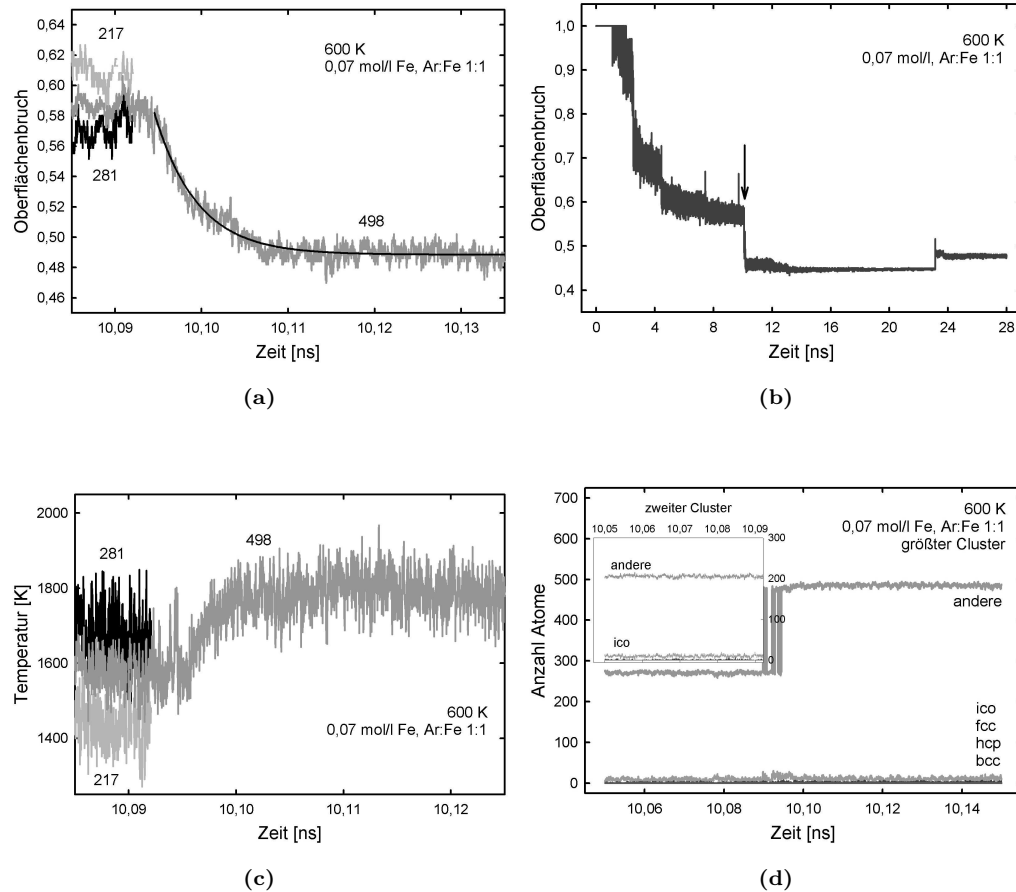
Da der resultierende Cluster ebenfalls flüssig ist und eine mehr oder weniger kugelförmige Gestalt hat, kann die Differenz zwischen theoretischem und in der Simulation erreichtem Minimalwert als Beitrag der Rauigkeit der Oberfläche aber auch als Folge der Fluktuationen der Anzahl der Oberflächenatome erklärt werden. Der theoretische Wert ist dagegen eine Interpolation zwischen den Oberflächenbrüchen der idealen Magic-Number-Cluster.

In Abbildung 3.16(c) ist die Temperaturentwicklung des Systems vor und nach der Kollision zu sehen. Der kleinere der beiden Cluster, mit 217 Atomen, hat eine Temperatur von ca. 1420 K, der größere der beiden ca. 1700 K.



	$\rho/\text{mol/l}$	$T_{\text{Ar}}/\text{K}$	Ar:Fe	$N_1 + N_2 = N$	$t_{\text{Start}}/\text{ns}$	$x_{\text{Ende}}$	$x_{\text{Kugel}}$	$\delta x$	$\tau/\text{ps}$	$x_{\text{sim}}$
C1	0,07	600	1:1	281+217=498	10,09456	0,488428	0,463628	0,093467	4,932	0,485743
C2 kurz	0,07	800	1:1	397+284=681	16,23508	0,473778	0,426361	0,047827	4,709	0,454545
C2 lang	0,07	800	1:1	397+284=681	16,23508	0,473778	0,426361	0,067060	132,1	0,454545
C3	0,05	1000	3:1	203+140=343	13,38752	0,551020	0,510642	0,069980	4,545	0,555728
C4	0,02	600	3:1	117+89=206	15,67801	0,616949	0,578865	0,071884	3,091	0,601426
C5	0,02	800	3:1	135+77=212	15,39482	0,612361	0,574923	0,0805407	3,331	0,611229
C6	0,02	800	5:1	131+107=238	14,46228	0,579832	0,559148	0,1092440	9,273	0,578554
C7	0,02	800	10:1	139+68=207	10,52935	0,615357	0,578199	0,062802	3,184	0,592740
C8	0,02	800	5:1	239+23=262	15,3892	0,568702	0,546190	0,038168	2,667	0,568467
C9	0,02	600	10:1	86+61=147	8,47214	0,653061	0,652850	0,095238	9,081	0,659852

**Tabelle 3.2:** Fitparameter für Gleichung 3.8 bzw. 3.9 für verschiedene Koaleszenzprozesse.  $t_{\text{Start}}$ : Zeitpunkt, ab dem der neue Cluster stabil ist;  $x_{\text{Ende}}$ : wird in den beiden genannten Gleichungen zum Fitten verwendet;  $x_{\text{Kugel}}$ : minimaler Oberflächenbruch eines kugelförmigen Clusters mit der gleichen Anzahl  $N$  von Atomen;  $\delta x = x(t_{\text{Start}}) - x_{\text{Ende}}$ ;  $\tau$ : Zeitkonstante der exponentiellen Abklingfunktion des Oberflächenbruchs;  $x_{\text{sim}}$ : Oberflächenbruch zum Zeitpunkt des Endes der Simulation oder bevor ein weiterer Koaleszenzprozess stattfindet.



**Abbildung 3.16:** Ergebnisse für die Koaleszenzprozesse, die in Tabelle 3.2 mit C1 markiert sind: a) Zeitliche Entwicklung des Oberflächenbruchs der beiden Cluster vor der Kollision und nach der Kollision. Die Zahlen geben die Anzahl Atome in den Clustern an. Zusätzlich ist der mit den Clustergrößen gewichtete mittlere Oberflächenbruch eingezeichnet. An die Kurve ist eine exponentielle Abklingfunktion gefittet, deren Parameter in Tabelle 3.2 zu finden sind. b) Zeitliche Entwicklung des Oberflächenbruchs des größten Clusters im System für die gesamte Simulation. Die Zunahme bei ca. 23 ns hängt mit einem weiteren Agglomerationsprozess zusammen, der in einer Clusterform mit höherem Oberflächenbruch endet, da die beiden Stoßpartner lediglich agglomerieren. Der Zeitpunkt des in a) gezeigten Prozesses ist durch einen Pfeil markiert. c) Zeitliche Entwicklung der Temperaturen der Cluster. d) Common Neighbour Analysis der Cluster vor und nach der Kollision.

Die mit der Anzahl der Atome gewichtete mittlere Temperatur beträgt ca. 1600 K, was unter der Schmelztemperatur sowohl von Bulk-Eisen als auch

der theoretischen Schmelztemperatur des Clusters selber liegt (siehe Tabelle 3.3).

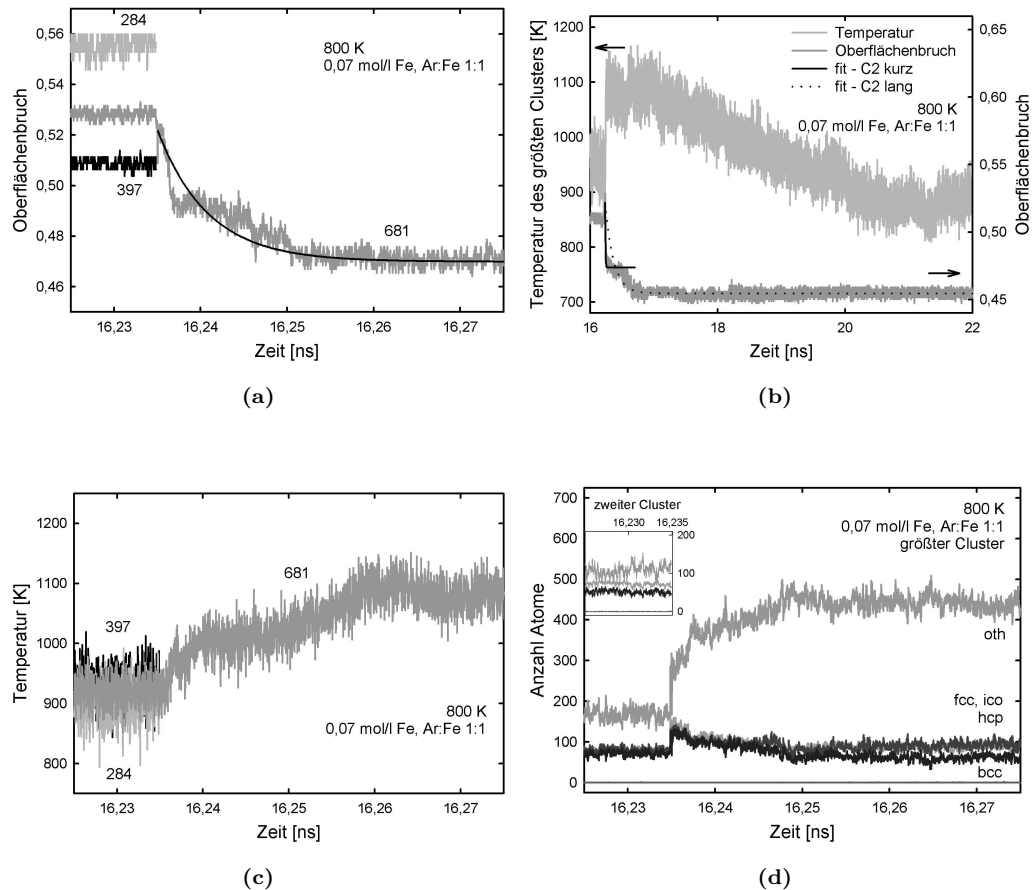
Während des Verschmelzens nimmt die Temperatur innerhalb weniger Pikosekunden auf 1800 K zu, einem Anstieg um 200 K. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass die Temperatur danach beinahe konstant bleibt (bis auf die Fluktuationen). Das zeigt, dass die Inertgasatome bei der hier vorhandenen Konzentration keinen Einfluß auf den Koaleszenzprozess im betrachteten Zeitintervall haben. Das kann man auch der Betrachtung der mittleren Zeit zwischen zwei Stößen eines Argonatoms mit einem Cluster in Kapitel 4.2 entnehmen. Somit kann dieser, aber auch die anderen Koaleszenzprozesse, in dieser Phase als quasi-adiabatisch beschreiben.

In Abbildung 3.17 ist ein weiterer Koaleszenzprozess von Clustern ähnlicher Größe zu sehen. Vor der Kollision liegt die gewichtete mittlere Clustertemperatur bei ca. 930 K und nach der Kollision ca. 150 K darüber, bei 1080 K. Hier jedoch folgen weder Oberflächenbruch noch Temperatur so gut der exponentiellen Zerfallsfunktion wie im Fall der heißen, flüssigen Cluster aus dem Beispiel davor. Aus dem CNA-Plot ist zu erkennen, dass der größte Anteil der Atome in den beiden Clustern in geordneten Strukturen vorliegt. Ein Teil dieser Struktur geht nach Beginn der Koaleszenz verloren, was auf ein Aufschmelzen der Struktur hinweist. Änderungen bei Oberflächenbruch und Temperatur sind miteinander verbunden.

Bei 16,26 ns z.B. ändert sich für eine kurze Zeit sowohl der Oberflächenbruch als auch die Clustertemperatur kaum. Die während des Koaleszenzprozesses freiwerdende Wärme heizt den Cluster auf und die beiden Stoßpartner verschmelzen miteinander. Zum Zeitpunkt bei 16,27 ns liegt der Wert des Oberflächenbruchs mit 0,47 über dem Wert am Ende des Prozesses bei 28 ns, wo er 0,45 beträgt. Der theoretische Minimalwert bei der gegebenen Anzahl Atome liegt mit 0,43 noch deutlich darunter.

Abbildung 3.18 zeigt den größten Cluster unmittelbar vor der Kollision, 0,165 ns danach und ca. 11,3 ns nach der Kollision. Zusätzlich ist der Stoßpartner mit abgebildet (Abbildung 3.18(b)). Während der Cluster vor der Kollision noch sphärischen Charakter hat und stark strukturiert ist, zeigt er kurz nach der Kollision eine hantelähnliche Form. Die beiden Cluster haben an der Kontaktstelle ihre Struktur verloren und es hat sich ein Hals zwischen ihnen ausgebildet. Die anderen Teile der Cluster besitzen jedoch noch ihre ursprüngliche Struktur. 11,3 ns nach der Kollision ist die Form des Clusters recht kompakt geworden. Sie ist jedoch nicht sphärisch sondern eher ellipsoid mit einigen facettierten Bereichen.

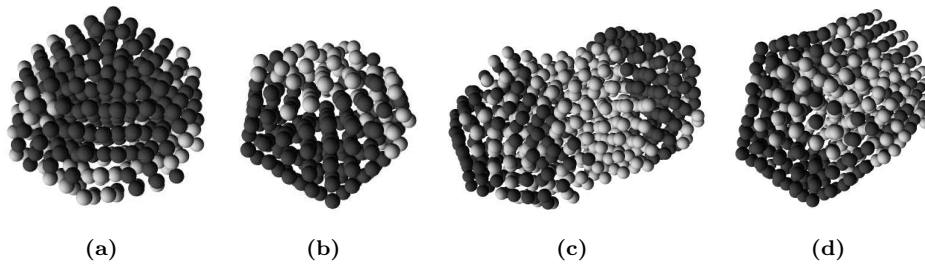
Die Relaxationszeit  $\tau$  hängt stark mit dem Wert des Oberflächenbruchs zusammen, der am Ende der Simulation erreicht wird. Die Koaleszenzzeitkonstante  $\tau$  beträgt 4,709 ps wenn für  $x_{\text{Ende}}$  der Wert aus Abbildung 3.17(a)



**Abbildung 3.17:** Ergebnisse für den mit C2 in Tabelle 3.2 gekennzeichneten Prozess: a) Oberflächenbruch der Cluster vor und nach der Kollision. b) Zeitliche Entwicklung des Oberflächenbruchs und der Clustertemperatur auf größerer Zeitskala. Die durchgezogene Kurve ist eine exponentielle Abklingfunktion, die an den Wert 0,4738 für den Oberflächenbruch gefittet wurde (C2-kurz in Tabelle 3.2). Die gestrichelte Kurve ist an den Wert 0,4545 (C2-lang in Tabelle 3.2) gefittet, der später im Verlauf der Simulation erreicht wird. c) Mittlere Temperatur der Cluster vor und nach dem Stoß. d) Zeitliche Strukturentwicklung der Cluster vor und nach dem Stoß.

verwendet wird. Dagegen liegt der Wert bei 132,1 ps, wenn man den Wert von 11,3 ns nach der Kollision einsetzt (Abbildung 3.17(b)).

Diese Zeit ist aber immer noch nicht die Zeit, die für die Annahme einer Kugelgestalt benötigt wird. Es bleibt unklar, ob der Koaleszenzprozess schon abgeschlossen ist, oder noch auf der Mikro- bis Millisekundenskala weiterläuft und damit ausserhalb der Möglichkeiten der hier benutzten Methode liegt.

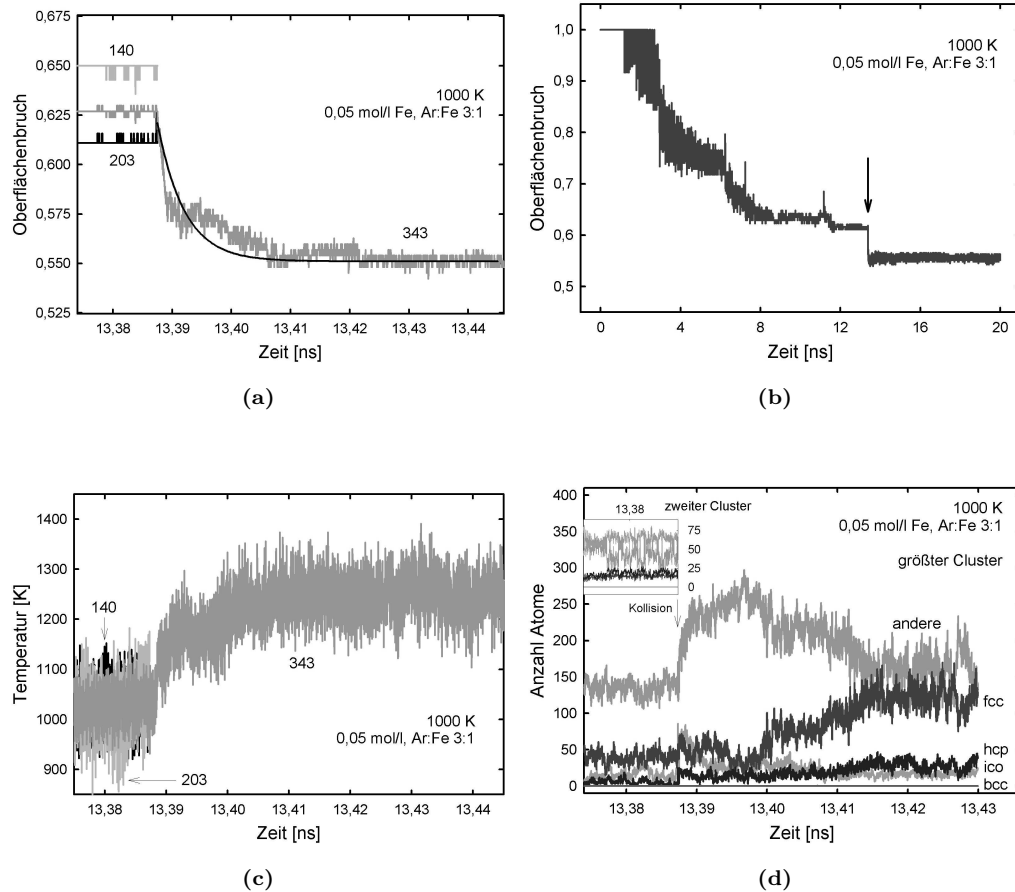


**Abbildung 3.18:** Konfigurationen der Cluster aus Prozess C2: a) größter Cluster vor der Kollision; b) der Stoßpartner aus 284 Eisenatomen vor der Kollision; c) der neue Cluster 0,165 ns nach der Kollision (16,4 ns nach Beginn der Simulation); d) 11,3 ns nach der Kollision (bei 27,5 ns in der Simulation). Die dunklen Atome sind solche in strukturierter Umgebung, die hellgrau eingefärbten Atome sind in unstrukturierter Umgebung. Die Atomradien sind zur besseren Veranschaulichung kleiner als die wirklichen Radien.

Ein weiterer, ähnlicher Koaleszenzprozess wie in Abbildung 3.17 diesmal aber mit kleineren Clustern wird in Abbildung 3.19 gezeigt. Im Laufe der Minimierung der Oberfläche gibt es zwischen 13,39 ns und 13,395 ns einen Zeitraum, in dem sich weder Temperatur noch Oberflächenbruch merklich ändern. Auch hier folgen weder Oberflächenbruch noch Clustertemperatur einer exponentiellen Funktion, was wieder ein Hinweis auf die Koaleszenz strukturierter Cluster schließen lässt. Dies wird auch bei einem Blick auf die zugehörige Common Neighbour Analysis deutlich. Der Wert des Oberflächenbruchs am Ende der Simulation mehr als 6 ns nach der Kollision liegt immer noch bei 0,55 und damit deutlich über dem theoretischen Minimalwert von 0,51.

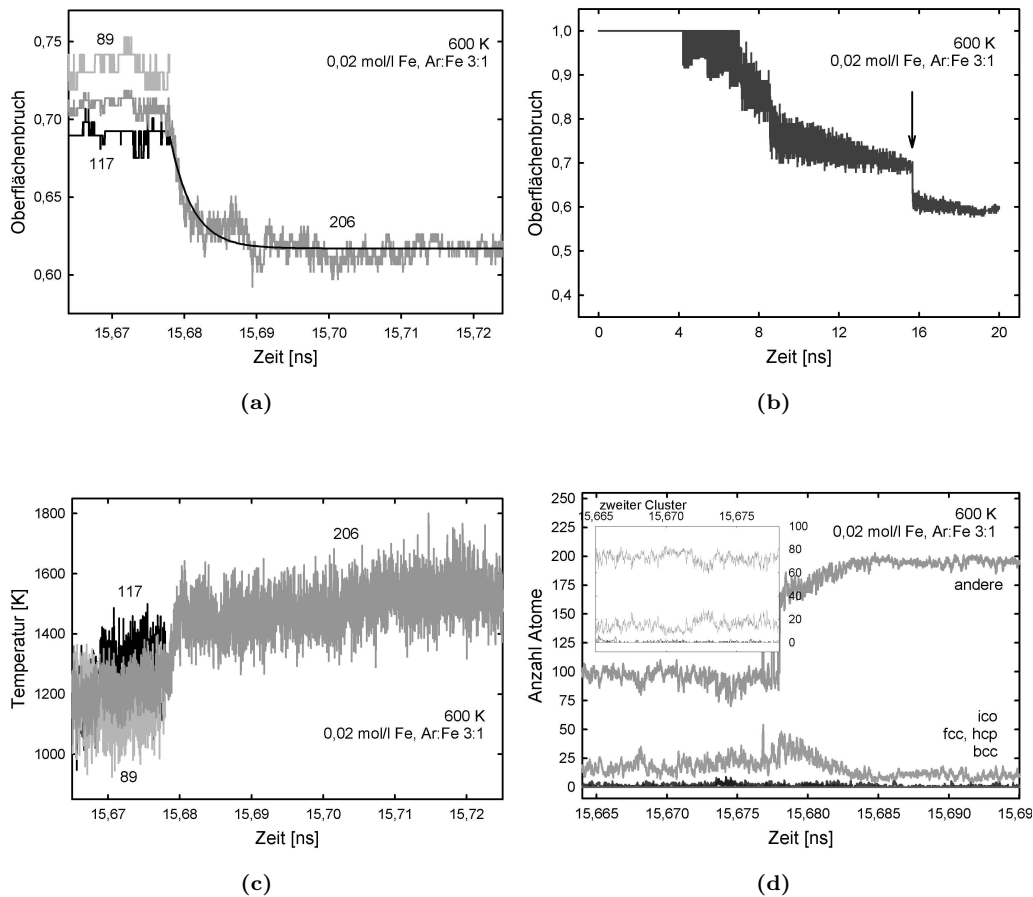
Die Abbildungen 3.20 und 3.21 zeigen je vier Diagramme zweier weiterer Koaleszenzprozesse (C4 und C5). Der Verlauf von Oberflächenbruch und Temperatur entlang der exponentiell abklingenden Funktion lässt hier auf die Koaleszenz je zweier flüssiger Cluster schließen.

Dass einige Koaleszenzprozesse diesem exponentiellen Abklingverhalten folgen und andere nicht, kann mit der Temperatur der beteiligten Cluster erklärt werden. Die an den Koaleszenzprozessen C1, C4, und C5 beteiligten Cluster sind flüssig und das Verschmelzen ist ähnlich dem zweier Tropfen. In den Fällen C2 und C3 sind die beteiligten Stoßpartner zum größten Teil schon strukturiert und abgekühlt. Für die Fälle guter Übereinstimmung mit dem exponentiellen Verhalten zeigt die zugehörige CNA jeweils einen hohen Anteil amorpher Strukturen sowohl vor als auch nach der Kollision. Es muss



**Abbildung 3.19:** Ergebnisse für den mit C3 gekennzeichneten Prozess aus Tabelle 3.2: a) Oberflächenbruch in hoher zeitlicher Auflösung. b) Zeitliche Entwicklung des Oberflächenbruchs in der gesamten Simulation. Der Pfeil markiert den Zeitpunkt des untersuchten Prozesses. c) Gewichtete mittlere Temperatur der Cluster vor und nach der Kollision. d) Zeitliche Strukturentwicklung vor und nach der Kollision. Der zweite Cluster besteht hauptsächlich aus Atomen in ikosaedrischer Struktur und ungeordneten Strukturen.

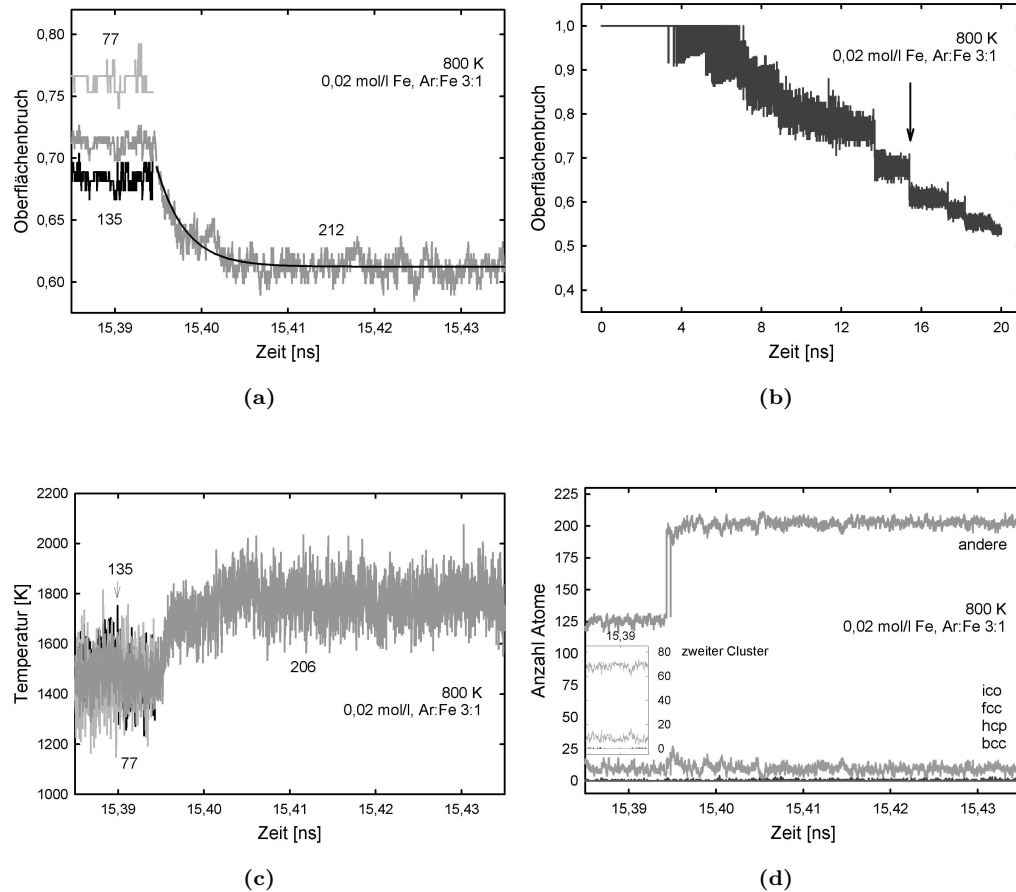
keinerlei Struktur an der Kontaktfläche aufgelöst werden und es findet Tröpfchenkoaleszenz statt. Im Fall des zweiten hier im Detail gezeigten Prozesses (C2) enthalten beide Cluster vor der Kollision einen großen Anteil geordneter Struktur, die von der CNA erkannt wird. Nach der Kollision ist der Anteil erkannter fester Strukturen geringer. Der vereinigte Cluster verliert also als Folge der Kollision einen Teil wohlgeordneter Strukturanteile. Die Einzelbilder der Cluster vor, kurz und lange nach der Kollision in Abbildung



**Abbildung 3.20:** Ergebnisse für den mit C4 gekennzeichneten Prozess aus Tabelle 3.2: a) Oberflächenbruch in hoher zeitlicher Auflösung. b) Zeitliche Entwicklung des Oberflächenbruchs in der gesamten Simulation. Der Pfeil markiert den Zeitpunkt des untersuchten Prozesses. c) Gewichtete mittlere Temperatur der Cluster vor und nach der Kollision. d) Zeitliche Strukturentwicklung vor und nach der Kollision. Der zweite Cluster besteht aus ca. 80 Atomen in ungeordneten Strukturen und ca. 20 Atomen in ikosaedrischer Strukturumgebung.

3.18 zeigen ebenfalls, wie der Cluster kurz nach der Kollision noch stark von der Kugelform abweicht. Das ist im höheren Oberflächenbruch verglichen mit dem theoretischen Minimum zu erkennen.

Besonders zu Beginn eines Koaleszenzprozesses wird selbiger durch den Stoßparameter und den Winkel, den die Geschwindigkeitsvektoren der Clustermassenmittelpunkte im Moment des Auftreffens miteinander bilden, bestimmt. Der Stoßparameter ist der minimale Abstand, der Geschwindigkeits-



**Abbildung 3.21:** Ergebnisse für den mit C5 gekennzeichneten Prozess aus Tabelle 3.2: a) Oberflächenbruch in hoher zeitlicher Auflösung. b) Zeitliche Entwicklung des Oberflächenbruchs in der gesamten Simulation. Der Pfeil markiert den Zeitpunkt des untersuchten Prozesses. c) Gewichtete mittlere Temperatur der Cluster vor und nach der Kollision. d) Zeitliche Strukturentwicklung vor und nach der Kollision. Der zweite Cluster besteht hauptsächlich aus Atomen in ungeordneter Struktur.

vektoren. Hier wird er aus den Positionen und den Massenmittelpunkts-geschwindigkeitsvektoren der Cluster im Moment des Aufeinandertreffens bestimmt. Der Stoßwinkel ist der Winkel, den die beiden Geschwindigkeitsvektoren der Massenmittelpunkte zu diesem Zeitpunkt einschließen.

Hendy *et al.* [162] haben nachgewiesen, dass ein Koaleszenzprozess zweier fester Cluster beschleunigt abläuft, wenn die Temperatur des neuen Clusters im Verlauf des Prozesses über seine Schmelztemperatur ansteigt. Daher



Event #	$R_1/\text{\AA}$	$R_2/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$\alpha/^\circ$	$N$	$b/(R_1 + R_2)$	$T_{\text{av,sim}}/\text{K}$	$T_{\text{nc,sim}}/\text{K}$	$\Delta T_{\text{sim}}/\text{K}$	$\Delta T_{\text{th}}/\text{K}$	$T_{\text{m,th}}/\text{K}$
C1	9,90	8,96	12,255	140,5	498	0,650	1600	1800	200	393	1740
C2	10,8	9,66	3,158	158,9	681	0,154	930	110	170	367	1746
C3	8,69	7,69	4,459	64,2	343	0,272	1030	1250	220	456	1732
C4	7,27	6,696	12,687	120,8	206	0,908	1280	1500	220	538	1720
C5	7,707	6,41	7,385	106,5	212	0,523	1500	1800	300	508	1721
C6	7,54	7,068	6,32	155,8	238	0,433	1050	1400	350	519	1723
C7	7,663	6,10	1,57	78,79	207	0,114	970	1170	200	515	1720
C8	9,199	4,40	12,94	104,84	262	0,952	1200	1350	150	283	1726
C9	6,57	5,908	0,49	99,5	147	0,039	850	1080	230	604	1711

**Tabelle 3.3:** Stoßparameter und Temperaturänderungen der einzelnen Koaleszenzprozesse.  $b$ : Stoßparameter;  $\alpha$ : Winkel zwischen den Geschwindigkeitsvektoren der Cluster unmittelbar vor dem Stoß;  $T_{\text{av,sim}}$ : gewichtete mittlere Temperatur der Kollisionspartner vor dem Stoß (Formel 3.10);  $T_{\text{nc,sim}}$ : aus den Diagrammen abgeschätzte Temperatur des jeweils neuen Clusters nach der Aufheizphase in Folge der Kollision;  $\Delta T_{\text{sim}}$ : maximaler Anstieg der Clustertemperatur vom gewichteten Mittelwert in Folge der Kollision;  $\Delta T_{\text{th}}$ : mit Formel 3.11 berechneter Temperaturanstieg als Funktion der Clusterradien;  $\Delta T_{\text{m,th}}$ : theoretische Schmelztemperatur des neuen Clusters (Formel 3.12).

wurden hier für die neugebildeten Cluster die jeweiligen theoretischen Temperaturanstiege auf Grund der Koaleszenz mit der Formel von Hendy *et al.* berechnet:

$$\Delta T_{\text{th}} = \frac{3\sigma_{\text{O}}}{\rho c_{\text{v}}} \frac{1}{R_2} \frac{(1 + (R_1/R_2)^2) - (1 + (R_1/R_2)^3)^{\frac{2}{3}}}{(1 + (R_1/R_2)^3)}. \quad (3.11)$$

Für Oberflächenspannung  $\sigma_{\text{O}}$  und Dichte  $\rho$  wurden temperaturabhängige Werte aus Referenz [36] benutzt sowie der Bulk-Wert für die Wärmekapazität  $c_{\text{v}}$  ( $449 \cdot 10^6 \text{ J}/(\text{kg K})$ ) [163]. Die Clusterradien  $R_1$  und  $R_2$  wurden über den mittleren Abstand der Oberflächenatome zum Massenmittelpunkt des jeweiligen Clusters bestimmt. In der obigen Formel ist  $R_1$  immer als Radius des kleineren Clusters definiert.

Ein Vergleich des theoretischen Temperaturanstiegs mit dem in der Simulation auftretenden befindet sich in Tabelle 3.3. Der theoretische Wert liegt immer über dem aus der Simulation. Eine mögliche Ursache für die Abweichung ist eventuell der Wert der Packungsdichte, der in den Clustern mit ca. 0,6 viel niedriger liegt als z.B. in der fcc-Bulk-Phase mit 0,74. Dies kann durch Fehlstellen und die Präsenz verschiedener Strukturtypen in den Clustern hervorgerufen werden. Andere Einflüsse können an der Verwendung von Bulk-Parametern wie z.B. für die Wärmekapazität liegen, oder aber auch von der Geschwindigkeit der Cluster beim Zusammenstoß abhängen.

Um die Schmelztemperatur der neuformierten Cluster abzuschätzen wurde folgende Formel von Lewis *et al.* [161] verwendet, die für Goldcluster sinnvolle Werte lieferte:

$$T_{\text{m,th}}(R) = T_{\text{b}} \cdot \left( 1 - 2 \frac{\sigma_{\text{s}} - \sigma_{\text{l}}(\rho_{\text{s}}/\rho_{\text{l}})^{\frac{2}{3}}}{\rho_{\text{s}}LR} \right). \quad (3.12)$$

$T_{\text{b}}$  ist die Bulk-Schmelztemperatur (1807 K),  $L$  die Bildungswärme ( $2,66 \cdot 10^6 \text{ J}/\text{kg}$ ),  $R$  der Clusterradius,  $\sigma_{\text{s}}$  und  $\sigma_{\text{l}}$  die Oberflächenspannung der festen und flüssigen Phase ( $\sigma_{\text{s}} = 2,44 \text{ J}/\text{m}^2$  und  $\sigma_{\text{l}} = 1,788 \text{ J}/\text{m}^2$ ) und  $\rho_{\text{s}}$  sowie  $\rho_{\text{l}}$  die Dichten der zugehörigen Phasen ( $\rho_{\text{s}} = 7,874 \text{ g}/\text{cm}^3$  und  $\rho_{\text{l}} = 7,01 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) [163]. Die so abgeschätzten Schmelztemperaturen sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Durch Vergleich dieser abgeschätzten Schmelztemperaturen und den Clustertemperaturen unmittelbar nach der Kollision kann man erkennen, ob der neue Cluster flüssig oder fest ist.

Im Fall von Prozess C2 ist die Clustertemperatur nach der Kollision auf ca. 1100 K angestiegen, wohingegen die Schmelztemperatur bei ca. 1746 K liegt. Hier handelt es sich also um einen Koaleszenzprozess zweier fester Cluster, wobei der neu formierte Cluster während der Umstrukturierung größten-

teils fest bleibt. Dies passt zu den bisherigen Erkenntnissen über diesen Prozess. Das gleiche gilt für Ereignis C1, bei dem der Cluster bei 1800 K im flüssigen Zustand ist, was ebenfalls die bisherigen Annahmen unterstützt. Im letzteren Fall vollzieht sich der gesamte Koaleszenzprozess in einem einzigen Schritt innerhalb sehr kurzer Zeit von der Kollision bis zur Neuformierung, die letztendlich nur wenig von einer perfekten Kugel abweicht, was sich an Werten der Oberflächenbrüche  $x_{\text{sim}}$  und  $x_{\text{Kugel}}$  ablesen lässt. Die verbleibende Abweichung liegt an der Fluktuation in der Anzahl der Oberflächenatome hervorgerufen durch die endliche Temperatur des Clusters.



# Kapitel 4

## Diskussion

Die Simulationen der Clusterbildung geben nicht nur Aufschluss über die Grundstruktur von Clustern verschiedener Größe sondern auch über alle Zwischenstadien auf dem Weg von der Kondensation aus der Gasphase bis zum Abschluss des Wachstums.

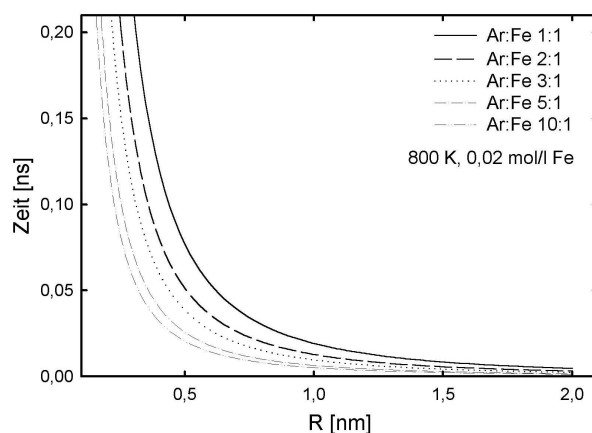
### 4.1 Partikelwachstum

Im Rahmen der durchgeführten Simulationen konnte gezeigt werden, dass das Clusterwachstum in Art und Geschwindigkeit von der anfänglichen Übersättigung der Eisenphase abhängt. Bei niedriger Inertgastemperatur tragen, nach einer kurzen Phase des Oberflächenwachstums, hauptsächlich Agglomeration und Koaleszenz zum Wachstum bei. Wegen der größeren Übersättigung bei niedriger Temperatur ist die Keimbildungsrate höher und es werden mehr kleine Cluster gebildet, die im Laufe der Zeit miteinander kollidieren und größere Cluster bilden. Mit zunehmender Inertgastemperatur nimmt die Keimbildungsrate ab und die wenigen pro Zeit und Volumen gebildeten Cluster wachsen hauptsächlich durch Oberflächenwachstum, also durch Kondensation von Monomeren auf der Clusteroberfläche.

Der Einfluss der Dichte auf das Wachstum ist ähnlich. Bei niedriger Dichte und damit niedriger Übersättigung überwiegt Oberflächenwachstum.

### 4.2 Einfluß der Inertgasmenge

Die Menge des Inertgases hat einen Einfluss auf die Wärmeabfuhr. Mit zunehmendem Inertgasanteil bei konstanter Eisenmenge beschleunigt sich das Wachstum. Das liegt daran, dass mehr Inertgas mehr Wärme von den neugebildeten Clustern aufnehmen kann, da mehr Stöße zwischen Edelgasatomen



**Abbildung 4.1:** Mittlere Zeit  $\tau$  zwischen zwei Stößen eines Argonatoms mit einem Cluster vom Radius  $R$  bei 800 K und 0,02 mol/l Fe für verschiedene Inertgasmenngen.

und Eisenatomen stattfinden. So können wieder früher neue Eisenatome angelagert werden, ohne dass die dabei freiwerdende Wärme dazu führt, dass einzelne Atome aus dem Cluster verdampfen oder sich der ganze Cluster auflöst. Mit zunehmender Inertgasmenge steigt aber auch die Aufheizrate der Eisenphase, während das Temperaturmaximum, das die Eisenphase im Laufe der Simulation erreicht, früher auftritt und niedriger ausfällt. Weiterhin führt eine Erhöhung des Inertgasanteils zu einer schnelleren Ausbildung der ikosaedrischen Strukturelemente, die grundsätzlich die ersten geordneten Strukturen darstellen, die beim Abkühlen der Cluster auftreten. Die erhöhte Aufheizrate und schnellere Wärmeabfuhr kann somit auch einen Einfluß auf die Strukturbildung und -entwicklung haben, wenn bestimmte Strukturelemente dadurch bevorzugt gebildet werden, und ein rasches Wachstum und/oder schnelles Abkühlen einen Übergang in andere Strukturen verzögert oder gar verhindert [8]. Die Extrapolation der maximalen Eisentemperatur zu hohen Inertgasmenngen zeigt, dass für diese Fälle die Eisentemperatur das 1,74-fache der Inertgastemperatur erreichen kann. Freund und Bauer [35] haben in ihren Experimenten deutlich niedrigere Werte gemessen. Das könnte ein Hinweis darauf sein, dass die ermittelte exponentielle Abnahme des Temperaturmaximums mit der Inertgasmenge stärker ist, als hier ermittelt, oder dass weitere Effekte bei hohen Inertgasmenngen eine Rolle spielen. Während des Beginns des Zerfalls des Eisenpentacarbonyls erreichte jedoch auch in der Reaktionszone im von Freund und Bauer verwendeten Stoßrohrreaktor die Temperatur 1800 K [35].

Mit der Formel

$$\tau_{\text{Gas,Cluster}} \approx \frac{1}{pR^2} \sqrt{\frac{mk_{\text{B}}T}{8\pi}} \quad (4.1)$$

aus Referenz [162] läßt sich die mittlere Zeit zwischen zwei Stößen von Inertgasatomen der Masse  $m$  beim Druck  $p$  mit einem Cluster vom Radius  $R$  bei der Inertgastemperatur  $T$  abschätzen. Abbildung 4.1 zeigt dies für kleine Cluster bei verschiedenen Argon:Eisen-Verhältnissen. Kleine Cluster aus einigen zehn Atomen stoßen relativ selten, im Schnitt nur alle 10 – 100 Pikosekunden, mit einem Argonatom.

Diese Untersuchung zeigt insgesamt, dass im Vergleich mit den in Experimenten verwendeten Argonüberschüssen in Simulationen schon mit geringen Inertgasmengen verlässliche Ergebnisse erzielt werden können.

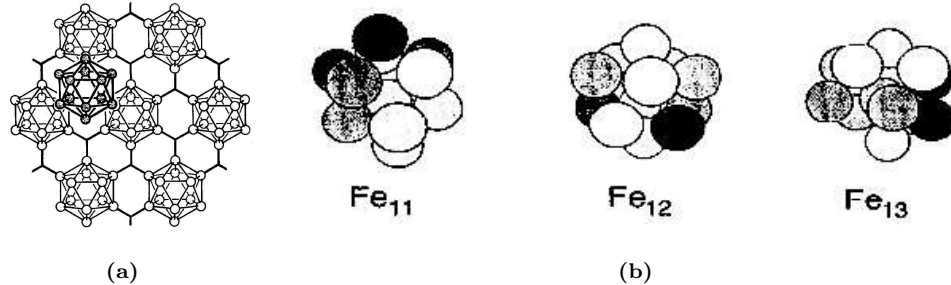
### 4.3 Partikelstruktur

In den durchgeführten Simulationen trat die bcc-Struktur des Eisens, die bis ca. 1185 K in der Bulk-Phase die Grundstruktur des Eisens ist, praktisch nicht auf. Vom CNA-Algorithmus wurden lediglich in nur sehr wenigen Konfigurationen ca. 1–3 Atome in einer Umgebung gefunden, die der bcc-Struktur entspricht. Stabil blieb diese Struktur nicht, so dass es sich nur um Fluktuationen handelte.

Es ist unwahrscheinlich, dass dies an dem verwendeten Potentialmodell liegt, denn es wurde speziell für die Anwendung entwickelt, den Bulk-Phasenübergang zwischen  $\alpha$ -Fe (bcc-Struktur, sog. Ferrit) und  $\gamma$ -Fe (fcc-Struktur, sog. Austenit) mit Computersimulationen zu untersuchen [129]. Im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Tests und die anderer Autoren bestätigten die Fähigkeit dieses Modells die bcc-Phase korrekt wiederzugeben [129, 170].

Im Verlauf der Simulationen bilden sich zunächst aus der gasförmigen Eisenphase kleine Eisencluster aus wenigen Atomen, die zunächst ikosaedrische Strukturelemente ausbilden, und später in dichtgepackte Strukturen wie fcc und hcp umgewandelt werden. Ikosaeder zeichnen sich durch fünfzählige Symmetrieachsen aus, die jeweils durch zwei gegenüberliegende Atome und die Mitte des Körpers führen. Achsen dreizähliger Symmetrie führen durch die Mitte je zwei gegenüberliegender Dreiecksflächen. Zwar lassen sich aus Ikosaedern Quasikristalle aufbauen, wie beispielsweise  $\alpha$ -Bor (siehe Abbildung 4.2(a)) [171], jedoch gibt es keinen Festkörper mit fünfzähliger Symmetrie, da Raumgitter mit einer solchen Eigenschaft keine vollständige Raumerfüllung zulassen [172].

Das Auftreten von Strukturelementen, die von der Bulk-Phase abweichen ist auf den wachsenden Einfluss der Clusteroberfläche mit abnehmender



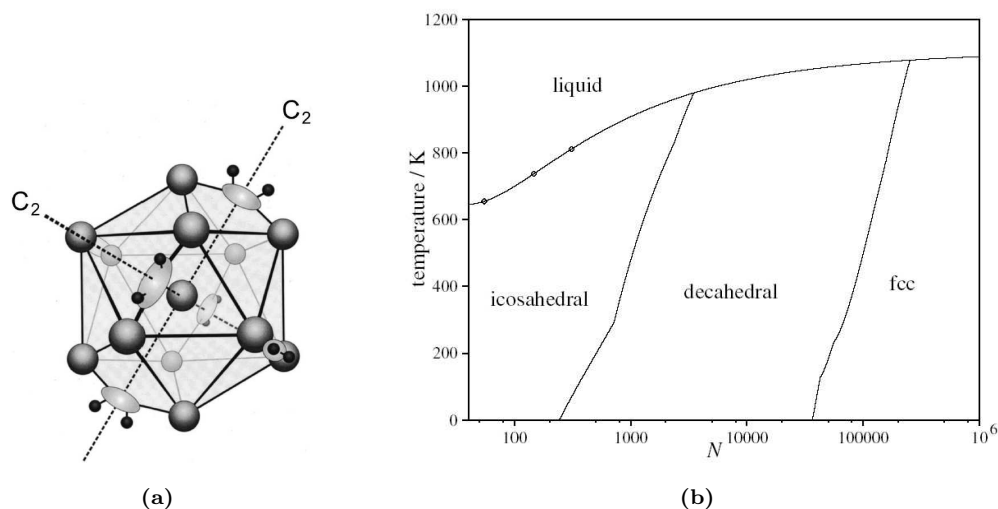
**Abbildung 4.2:** a)  $\alpha$ -Bor-Quasikristall (Abbildung aus Referenz [171]) ; b) Mit ab initio-Methoden bestimmte Grundstrukturen der Cluster  $Fe_{11}$  bis  $Fe_{13}$  (Clusterabbildungen aus Referenz [83]).

Größe zu erklären. Während sich bei einem  $Fe_{55}$ -Icosaeder noch 42 Atome (76,4 %) auf der Oberfläche befinden, sind es bei einem Cluster von ca. 49 nm ( $3,28 \cdot 10^6$  Atome) nur ca. 3 % [4].

Es ist bekannt, dass die atomare Struktur kleiner Cluster ikosaedrisch sein kann. Im Fall von Eisen konnte das Vorhandensein von Strukturelementen mit fünfzähliger Symmetrie mit ab initio-Methoden für Cluster aus 11 – 15 Atomen gezeigt werden [83]. Zu sehen sind aus dieser Arbeit in Abbildung 4.2(b) die Grundstrukturen von  $Fe_{11}$  bis  $Fe_{13}$ . Der  $Fe_{11}$ -Cluster besitzt einen Ring aus fünf Atomen um eine Achse durch das oberste und unterste Atom des Clusters.  $Fe_{12}$  ist ein perfekter Icosaeder. Fügt man ein weiteres Atom hinzu, so ist es energetisch am günstigsten, es im Innern des Icosaeders zu platzieren, was die Oberflächenenergie deutlich reduziert [83].

Die Existenz von ikosaedrischem  $Fe_{13}$  konnte kürzlich experimentell bestätigt werden [173]. Durch laserinduziertes Zersetzen von Eisenpentacarbonyl in einer  $SF_6/C_2H_4$ -Atmosphäre wurden kleine Eisencluster erzeugt. Die Temperatur in der Reaktionszone wurde zwischen 1300 K und 1800 K abgeschätzt, je nach Konzentration der beiden Zusätze  $SF_6$  und  $C_2H_4$ . Aus den resultierenden Massenspektren wurde aus geometrischen Gründen gefolgert, dass der höchste Peak zwischen 200 amu (amu: atomic mass units) und 1800 amu mit der Formel  $Fe_{13}C_{12}H_{12}$  erklärt werden kann. Dabei sind 6  $C_2H_2$ -Gruppen gleichmäßig über die Oberfläche eines  $Fe_{13}$ -Icosaeders verteilt, wie er in Abbildung 4.3(a) gezeigt ist [173]. Die ikosaedrische Form für den Eisen-Kern wurde aus dem erhöhten Peak für  $Fe_{13}$  im Massenspektrum reiner Eisencluster und damit höheren Stabilität dieser Geometrie gegenüber anderen Eisen-Clustergrößen gefolgert. Diese Annahme und auch die Verteilung der  $C_2H_2$





**Abbildung 4.3:** a) Vorgeschlagene Struktur für  $\text{Fe}_{13}(\text{C}_2\text{H}_2)_6$  (Abbildung aus Referenz [173]); b) Strukturelles Phasendiagramm für Silbercluster (Abbildung aus Referenz [176]).

wurde zusätzlich durch eine theoretische Untersuchung der Stabilität dieser vorgeschlagenen Struktur untermauert [174]. Eine Untersuchung der Struktur mit Raman- oder NMR-Spektroskopie war bisher nicht möglich, da noch keine ausreichende Menge von  $\text{Fe}_{13}\text{C}_{12}\text{H}_{12}$  hergestellt werden konnte. Unbekannt ist auch, in wie weit die Liganden die elektronischen Eigenschaften des Eisenclusters beeinflussen, wie es beispielsweise beim  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  der Fall ist [175].

Der Übergang von ikosaedrischen Strukturen zu dichtgepackten Geometrien kann durch die mangelnde Raumerfüllung erklärt werden [177, 178]. Sie nimmt um 5% von Atomlage zu Atomlage ab, die man um einen einfachen Ikosaeder schichtet. Mit zunehmender Clustergröße ist die ikosaedrische Struktur energetisch immer ungünstiger, so dass ein Übergang zu anderen, energetisch günstigeren Strukturen stattfindet. Experimente mit Goldclustern haben gezeigt, daß für Gold dieser Übergang bei ca. 300 Atomen pro Cluster geschieht [46].

Die Temperatur spielt ebenfalls eine Rolle beim Übergang von ikosaedrischen zu dicht gepackten Strukturen. Cleveland *et al.* zeigten mit molekulardynamischen Simulationen von Goldclustern, wobei ein EAM-Potential zum Einsatz kam [179], dass beim Aufschmelzen von dichtgepackten  $\text{Au}_{459}$  und  $\text{Au}_{146}$  ein Übergang in ikosaedrische Strukturen nahe der Schmelztemperatur (dort bei ca. 760 K) auftrat, bevor die Cluster schließlich flüssig wurden.

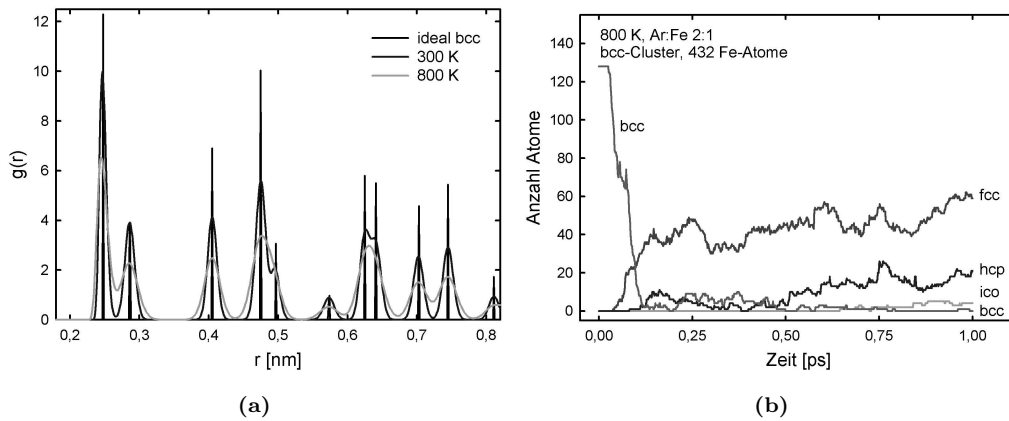
Detektiert wurde die Strukturumwandlung mit der Common Neighbour Analysis. Dieser Übergang zwischen zwei festen Phasen wurde der Vibrations- und Konfigurationsentropie der Cluster bei endlichen Temperaturen zugeschrieben.

Entropische Einflüsse auf die Größenabhängigkeit von Clusterstrukturen untersuchten auch Doye und Calvo [176]. Neben Edelgasclustern wurden auch Metallcluster untersucht, wobei das dem EAM-Potential verwandte Sutton-Chen-Potential [120] zum Einsatz kam. In Abbildung 4.3(b) ist das strukturelle Phasendiagramm von Silber-Clustern zu sehen, wie es sich aus den von Doye und Calvo durchgeführten Simulationen ergab. Dort ist einerseits zu sehen, dass Silbercluster mit weniger als ca. 2000 Atomen aus der flüssigen Phase beim Abkühlen in die ikosaedrische Phase übergehen. Andererseits führt auch hier das Anwachsen eines ursprünglich ikosaedrischen Clusters dazu, dass ein Strukturübergang zur fcc-Phase erfolgt, wobei hier der Weg über die dekahedrale Struktur geht.

Untersuchungen an unterkühlten, levitierten Eisentropfen zeigten, dass es in ihnen eine ikosaedrische Nahordnung gibt [178]. Das legt den Schluß nahe, dass auch kleine Eisencluster beim Abkühlen aus einem flüssigen Zustand zunächst eine ikosaedrische Struktur und Form annehmen, genau wie es in den in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen der Fall war.

Für einige ausgewählte bcc-Metalle, jedoch nicht für Eisen, untersuchten Tománek *et al.* mit einer einfachen elektronischen Theorie die Struktur kleiner Cluster [180]. Auch in ihrem Modell zeigten die Magic-Number Cluster eine ausgeprägte Stabilität. Eine wichtige Erkenntnis aus jener Arbeit, in der entropische Effekte nicht berücksichtigt wurden, war, dass kleine Cluster von bcc-Metallen in ihrer Grundstruktur bei  $T = 0$  K in dichtgepackter Phase vorliegen. Der Grund dafür ist die niedrigere Oberflächenenergie der dichtgepackten Struktur verglichen mit der der bcc-Phase. Mit zunehmender Clustergröße, wenn der Einfluss der Oberfläche an Bedeutung verliert, ist mit dem Übergang in die bcc-Struktur zu rechnen. Nach dem Modell aus Referenz [180] liegt dieser Wert für das bcc-Metall Chrom bei 580 Atomen. Tatsächlich konnte für Chrom der Übergang fcc-bcc bei ca. 500 Atomen beobachtet werden [181]. Für Molybdän lag er ungefähr eine Größenordnung höher zwischen 1460-3900 Atomen, passend zum Wert von 2630 aus der Arbeit von Tománek *et al.*

Majima *et al.* konnten im Jahr 1989 Eisencluster in fcc-Struktur nachweisen [39], die durch laserinduzierte Zersetzung von Eisenpentacarbonyl in Schwefelhexafluorid entstanden waren. Die Eisencluster hatten einen mittleren Durchmesser von 8 nm und enthielten nur 0,75 Gew.-% Kohlenstoff. Für 8 nm Durchmesser findet man im Fall von fcc-Struktur, die eine Packungsdichte von 0,74 hat, dass die Cluster im Schnitt  $2,5 \cdot 10^4$  Atome enthielten,



**Abbildung 4.4:** a) Test des verwendeten EAM-Potentials in der Bulk-bcc-Phase bei zwei verschiedenen Temperaturen (mit velocity scaling); b) Zeitliche Strukturentwicklung eines Eisen-bcc-Würfels in einer Argon-Atmosphäre. Der Würfel lagert sich innerhalb kürzester Zeit in dichtgepackte Strukturen um.

wenn man zusätzlich annimmt, dass die Partikel kugelförmig waren. Sollte in so großen Clustern die Packungsdichte aber mit 0,6 ähnlich niedrig sein, wie sie im Rahmen der Untersuchung der Koaleszenz ermittelt wurde, reduziert sich der Wert auf  $2,0 \cdot 10^4$  Atome. Erst das Abkühlen der Cluster unter eine Temperatur von 10 K löste den Strukturübergang in die bcc-Phase aus. Fukano berichtet von stabiler fcc-Phase in Eisenclustern von bis zu 50 nm Größe [98]. Ein solcher Durchmesser entspricht ca.  $6,1 \cdot 10^6$  Atomen in einem sphärischen Cluster mit Packungsdichte 0,74 und  $4,9 \cdot 10^6$  Atomen bei einer Packungsdichte von 0,6.

Obwohl in den eben genannten Experimenten teils sehr große Cluster in fcc-Struktur nachgewiesen werden konnten ist nicht ausgeschlossen, dass die Cluster aus den Simulationen im Rahmen dieser Arbeit trotz ihrer geringen Größe nicht doch in der bcc-Struktur vorliegen könnten und der Übergang aus den beobachteten Strukturen nur kinetisch gehemmt ist. Er könnte auf einer Zeitskala erfolgen, die jenseits des mit der MD-Methode abdeckbaren Zeitbereiches liegt. In Bulk-Simulationen mit dem gleichen EAM-Potential wie hier verwendet, mußten Kadau *et al.* das untersuchte System stark stören, um den Übergang zur bcc-Struktur auszulösen [170].

Um die Stabilität eines 432 Atome großen Eisenclusters zu testen wurde ein solcher Cluster in bcc-Struktur bei 300 K und 800 K Inertgastemperatur und doppelter Anzahl Inertgasatome untersucht. Wie in Abbildung 4.4(b) zu sehen ist, ist der Würfel bei den gegebenen Bedingungen nicht stabil und die

Struktur zerfällt innerhalb kürzester Zeit in die dichtgepackten Strukturen fcc und hcp.

## 4.4 Keimbildungsraten

Obwohl die hier verglichenen Ergebnisse aus den durchgeführten Simulationen mit denen von Giesen *et al.* mit unterschiedlichen Methoden erhalten wurden, liegen sie auf gemeinsamen Kurven (Abbildung 3.15). Die Abweichung der aus den Simulationen erhaltenen Daten von einer Extrapolation der Daten von Giesen *et al.* ist relativ gering, wenn man bedenkt, dass in Keimbildungsexperimenten meist Abweichungen von mehreren Größenordnungen von den theoretischen Modellen möglich sind.

Die aus den MD-Simulationen erhaltenen Keimbildungsraten in Abbildung 3.15 wurden bei einem Argon:Eisen-Verhältnis von 3:1 ermittelt. In das analytische Keimbildungsmodell von Giesen *et al.* fließen Ergebnisse aus Experimenten zur Eisennanopartikelbildung aus der Gasphase mit ein. Dieses Modell berücksichtigt zwar nicht explizit eine erhöhte Eisenmonomertemperatur im Verlauf der Partikelbildung, jedoch geht diese Eigenschaft implizit über die gemessene Monomerkonzentrationsabnahme in die verwendeten Parameter und Eingabedaten ein.

Auf Grund der guten Übereinstimmung dieser Ergebnisse zweier unterschiedlicher Methoden lässt sich schließen, dass das ursprünglich für die Simulation von Bulk-Eisen entwickelte EAM-Potential von Meyer und Entel auch für Simulationen der Partikelentstehung aus der Gasphase einsetzbar ist.

Simuliert man den Vorgang der Partikelentstehung in der Gasphase im Anschluss an die Zersetzung eines Precursors, so ist eine gute Näherung, wie hier z.B. den Zerfall des Eisenpentacarbonyls und auch Einflüsse der Kohlenmonoxidmoleküle zu vernachlässigen und die Simulation direkt in der übersättigten Gasphase zu starten.

## 4.5 Koaleszenzprozesse

In Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen, wie z.B. der von Lewis *et al.* an EAM-Goldclustern [161], konnte gezeigt werden, dass flüssige Cluster bei der Koaleszenz viel schneller eine kugelhähnliche Form annehmen als feste Cluster. Das liegt an der höheren Beweglichkeit der Atome in flüssigen Clustern, was zu einer schnelleren Ausbildung eines Halses zwischen den beiden kollidierten Clustern führt und damit auch zur schnelleren Annahme einer

kugelähnlichen Form [161].

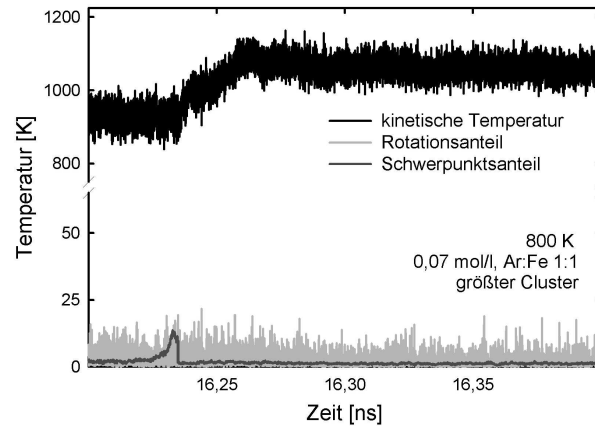
Den Einfluß der Temperatur auf die Relaxationszeit untersuchten Zhao *et al.* [86] in MD-Simulationen von EAM-Silberclustern. Zwischen 800 K und 900 K beobachteten sie eine starke Änderung der Relaxationszeit. Bei der Analyse des Längen-Durchmesser-Verhältnisses wich die Clusterform unterhalb von 875 K nach 50000 Zeitschritten immer noch von den Werten einer Kugel ab. Oberhalb dieser Temperatur betrug die Abweichungen nach der gleichen Anzahl Zeitschritte weniger als 5%.

Im Fall strukturierter Cluster ist ein dreistufiger Prozess zu erkennen. Die schnellere und starke Abnahme des Oberflächenbruchs in den ersten Pikosekunden nach der Kollision der beiden Stoßpartner ist mit der Ausbildung des Halses an der Kontaktfläche verbunden. Ein ähnliches Verhalten wurde von Zhu und Averback [84] in MD-Simulationen von Kupfernanopartikeln beobachtet.

Nach dieser ersten Stufe, die nach wenigen Pikosekunden durchlaufen ist, bleibt der Oberflächenbruch für eine kurze Zeit nahezu konstant. In dieser Phase gleicht der neuformierte Cluster einer Hantel. Im zweiten Schritt bildet sich die Hantel zu einem Ellipsoid um. Abgeschätzt dauert dieser Prozess bis zu mehreren Hundert Pikosekunden oder noch länger. Die dritte Stufe, die Annahme einer kugelförmigen Gestalt verläuft noch langsamer, da nun der Unterschied in der Oberflächenenergie zwischen Ellipsoid und Kugel so gering wird, dass die Antriebskraft für den Koaleszenzprozess entsprechend schwach ist [85].

Die Koaleszenz zweier fester Cluster ist hauptsächlich durch Oberflächendiffusion bestimmt. Cluster aus einigen zehn bis mehreren tausend Atomen weisen eine facettenreiche Form und keine gekrümmte Oberfläche auf. Die Präsenz von Kanten, an denen Facetten aneinander grenzen, bildet Energiebarrieren, die Atome bei der Diffusion entlang der nicht gekrümmten Facettenoberfläche überwinden müssen [182, 183, 184]. Facetten finden sich selbst auf flüssigen Clustern in der Nähe der Schmelztemperatur [84, 161]. Als Konsequenz daraus kann die letzte der drei Stufen mehrere Größenordnungen länger dauern als die vorhergehenden und ausserhalb der Zeitspanne liegen, die sich mit MD-Simulationen untersuchen lässt.

Während der ersten Stufe spielt das Inertgas zunächst keine Rolle und der Temperaturanstieg nach einer Kollision verläuft quasi-adiabatisch. Auf längeren Zeitskalen hat es wiederum einen Einfluß, wenn es den neugebildeten Cluster wieder auf die vorgegebene Inertgastemperatur abkühlt. Schnelles Abkühlen führt dann eher zu Abweichungen von der Kugelform und einer entsprechend langen Koaleszenzzeit, als wenn dem Cluster längere Zeit die freigewordene Wärme zur Verfügung steht, um sich neu zu strukturieren und die Oberfläche zu minimieren. Ist ein nicht-kugelförmiger Cluster auf die In-



**Abbildung 4.5:** Kinetische Temperatur des Clusters, Anteil der Massenmittelpunktsbewegung und Anteil der Rotationsenergie an der kinetischen Energie des größten Clusters im System aus Ereignis C2 in Tabelle 3.2.

ertgastemperatur abgekühlt worden, verläuft der weitere Koaleszenzprozess bei quasi konstanter Temperatur entsprechend langsam, da keine zusätzliche Aktivierungsenergie in Form von Wärme zum Überwinden der Diffusionsbarrieren zur Verfügung steht.

In Abbildung 2 in der Arbeit von Hendy *et al.* [162] ist bei 0,25 ns ein ähnlicher Haltepunkt des Aspekt-Verhältnisses bei der Koaleszenz zweier Bleicluster aus je 565 Atomen zu sehen, wie hier bei der Temperaturentwicklung oder dem Oberflächenbruch unmittelbar nach einer Kollision. Das Aspekt-Verhältnis wird von Hendy *et al.* als Ordnungsparameter für die Abweichung von der Kugelgestalt benutzt. Die zugehörige Temperaturentwicklung im gleichen Diagramm weist ebenfalls diesen Haltepunkt auf. Dies könnte auch dort der Hinweis auf die Ausbildung einer hantelartigen Struktur sein in deren Verlauf ihrer Ausbildung Strukturanteile aufgelöst werden.

Im Fall der hier durchgeführten Detailuntersuchung von Koaleszenzprozessen wird der minimal mögliche Oberflächenbruch nie erreicht. Das liegt einerseits an den bisher genannten Einflüssen auf die benötigte Zeit zur Annahme einer kugelähnlichen Form, andererseits repräsentieren die tabellierten Werte Mittelwerte über einen Zeitraum einiger Pikosekunden am Ende der Detailsimulation bzw. bevor ein weiterer Koaleszenzprozess eintritt. Auf Grund der endlichen Temperatur der Cluster fluktuiert die Anzahl Atome an der Oberfläche je nach Größe und Temperatur zwischen eins und fünf.

Jede der einzelnen Stufen des Koaleszenzprozesses hängt sowohl von den Eigenschaften der Stoßpartner als auch von den Zustandsbedingungen und

der Größe des neugebildeten Clusters ab. Während die erste Stufe in allen Fällen auf der Skala von wenigen Pikosekunden abläuft und ähnlich der Koaleszenz flüssiger Cluster ist, sind die beiden anderen Stufen stark von den Zustandsbedingungen, insbesondere von der Temperatur abhängig. So dominieren z.B. bei niedrigen Temperaturen agglomerierte Cluster, da zwar die Halsausbildung nahezu temperaturunabhängig verläuft dann aber zu wenig Zeit vergeht, um in die Kugelform überzugehen, bis die nächste Kollision mit einem weiteren Cluster erfolgt.

Die durchgeführte Untersuchung zeigt weiterhin, dass der Beitrag von Clusterrotation und Massenmittelpunktsbewegung zur kinetischen Temperatur eines Clusters sehr gering ist (siehe Abbildung 4.5).

Während es in einem Experiment schwierig ist, diese Größen zu beeinflussen, sollten in Modellierungen der Koaleszenz in Partikelwachstumsmodellen entsprechende stochastische Beiträge enthalten sein, die unterschiedliche Kollisionsgeometrien und ihren Einfluss auf den Koaleszenzprozess berücksichtigen. Es ist zu erwarten, dass so ein Beitrag die mittlere Morphologie der resultierenden Partikel beeinflusst.





# Kapitel 5

## Zusammenfassung

Es wurden molekulardynamische Simulationen der Entstehung von Eisennanopartikeln aus der Gasphase durchgeführt. Die Kraftberechnung basierte auf der Embedded Atom Method, einem für Metalle geeigneten und häufig eingesetztem Mehrkörperpotentialmodell. Zur realistischen Modellierung des Wärmehaushaltes der simulierten Systeme kam ein sogenannter Inertgasthermostat zum Einsatz, bei dem die Eisenatome nur durch Stöße mit Argonatomen thermostatisiert wurden. Simulationsläufe bei verschiedenen Inertgaskonzentrationen zeigten, dass schon mit relativ geringen Argon:Eisen-Verhältnissen in relativ kleinen Systemen von wenigen Hundert Atomen sinnvolle Ergebnisse erzielt werden können und man so den Rechenaufwand gegenüber den Argonüberschüssen aus Experimenten gering halten kann. Mit den Simulationen konnten die Partikelentstehung und die Strukturentwicklung sowie einzelne Koaleszenzprozesse im Detail verfolgt werden.

Unabhängig von der Dichte des Systems ist das Wachstum der Eisenpartikel bei niedrigen Inertgastemperaturen auf Grund der höheren Übersättigung schneller als bei höheren Temperaturen. Bei hohen Dichten verläuft der Wachstumsprozess im Vergleich zu niedrigen Dichten schneller. Zu Beginn wachsen die Partikel hauptsächlich durch Anlagerung einzelner Monomere, wobei sehr viel Kondensationswärme frei wird, die die kleinen Cluster stark aufheizt, so dass man davon ausgehen kann, dass sie sich in einem flüssigen Zustand befinden. Mit fortschreitender Zeit geht das Wachstum nach Aufbrauchen der zur Verfügung stehenden Monomere in Wachstum durch Agglomeration und Koaleszenz über. In den durchgeführten Simulationen war dabei zu beobachten, dass die Partikel grundsätzlich koaleszierten und meist annähernd sphärische Cluster bildeten, was für diesen Partikelgrößenbereich und die gegebenen Bedingungen typisch ist. Das Verschmelzen der beiden Stoßpartner geschieht dabei an der Kontaktstelle innerhalb weniger Pikosekunden. Die Annahme der sphärischen Gestalt dagegen liegt im Nano-

sekundenbereich, teilweise sogar darüber, je nach Größe der Stoßpartner und deren Temperatur.

Bei der Strukturentwicklung der aus der Gasphase kondensierenden Partikel entstehen in den zunächst flüssigen Partikeln ikosaedrische Strukturen, die eine fünfzählige Symmetrie aufweisen. Mit zunehmender Größe und abnehmender Temperatur bilden sich später dichtgepackte Strukturen aus, die dann energetisch günstiger sind. In allen Strukturen am Ende der teils bis zu 40 ns dauernden Simulationsläufe wurde die kubisch raumzentrierte Grundstruktur des Bulk-Eisens nicht gefunden, was in diesem Partikelgrößenbereich im Einklang mit anderen theoretischen wie experimentellen Ergebnissen ist.

Die Resultate zur Untersuchung der Keimbildungsraten passen qualitativ zu den Ergebnissen aus Experimenten, die von Giesen *et al.* in Referenz [36] publiziert wurden. Methodenbedingt liegen die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse bei höheren Übersättigungen, als sie derzeit mit experimentellen Methoden erreichbar sind. Molekulardynamische Simulationen eignen sich somit auch für Untersuchung der Keimbildung bei Zustandsbedingungen, die experimentell nur schwer oder gar nicht zugänglich sind.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse der durchgeführten Molekulardynamik-Simulationen des gesamten Partikel- und Strukturbildungsprozesses aus der übersättigten Gasphase gute Übereinstimmung mit in der Literatur vorhandenen Ergebnissen experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Diese betrachteten im Gegensatz zu dieser Arbeit jedoch nur einzelne Aspekte der Partikelentstehung bei teilweise stark idealisierten Bedingungen und nicht den gesamten Prozess.

# Anhang A

## Algorithmen

### A.1 Common Neighbour Analysis

Im Folgenden wird der Ablauf der Common Neighbour Analysis wiedergegeben, wie er im Rahmen dieser Arbeit in der Unteroutine `wrt-xyz-cna-m.f` (siehe Anhang B.1) implementiert wurde.

1. Zuerst werden alle Atom-Atom-Abstände  $r_{ij}$  ermittelt und zwischengespeichert.
2. Für jedes Atompaar  $i, j$  wird getestet, ob ihr Abstand kleiner oder gleich dem Abstandskriterium  $r_{\text{CNA}}$  ist. Ist das nicht der Fall, dann markiert man dieses Paar entsprechend und fährt mit dem nächsten Atompaar fort. Ist das Abstandskriterium erfüllt, wird wie folgt fortgefahren:
  - (a) Es wird die Anzahl der gemeinsamen Nachbarn bestimmt und in einer Variablen abgespeichert ebenso die Indizes der gemeinsamen Nachbarn.
  - (b) Jedes Atom auf der Liste der gemeinsamen Nachbarn des betrachteten Paares wird einmal als Startpunkt für die Suche nach der Anzahl der geometrischen Bindungen und der längsten ununterbrochenen Kette von Bindungen benutzt.
  - (c) Nach Abschluss der Suche nach den gemeinsamen Nachbarn eines Paares werden folgende Daten für beide Atome  $i$  und  $j$  einzeln gespeichert: Anzahl gemeinsamer Nachbarn von  $i$  und  $j$ , die Anzahl geometrischer Verbindungen der gemeinsamen Nachbarn von  $i$  und  $j$  sowie die maximale Anzahl aufeinander folgender Bindungen zwischen den gemeinsamen Nachbarn von  $i$  und  $j$ .

- (d) Aktualisierung der Triplettsstatistik für die Atome  $i$  und  $j$ .
  - (e) zurück zu 2. und weiter mit dem nächsten Atompaar.
3. Nachdem alle Möglichkeiten für Paare  $i$  und  $j$  durchgetestet sind, wird für jedes Atom nacheinander aus der Anzahl Nachbarn und der Triplettskombination nach den Kriterien aus Tabelle A.1 der Strukturtyp ermittelt. Dabei werden Unterstrukturen eines Strukturtyps aufsummiert, z.B. Ecken, Kanten, Flächen und Bulk von fcc werden als fcc-Struktur gezählt.
  4. Zurück zu 1. und von vorne mit der nächsten Konfiguration.

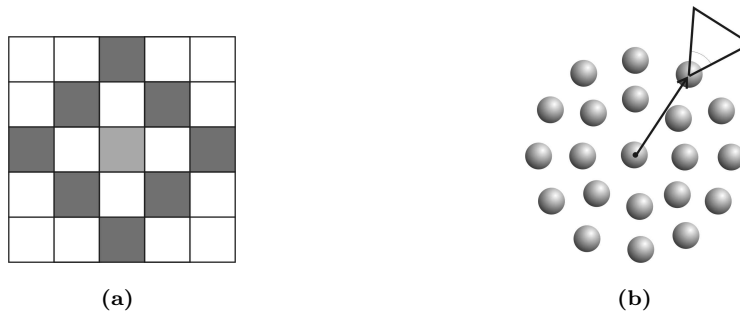
Struktur	# Bindungen	CNA (#)	CNA (#)	CNA (#)
fcc Bulk	12	421(12)		
fcc (100) Oberfl.	8	421(4)	211(4)	
fcc (111) Oberfl.	9	421(3)	311(6)	
fcc (111)-(100)-Kante	7	421(2)	311(2)	211(3)
fcc (111)-(111)-Kante	7	421(1)	311(4)	200(2)
hcp Bulk	12	422(6)	421(6)	
bcc Bulk	14	666(8)	444(6)	
ikosaedrisches Rückgrat	12	555(2)	422(10)	
ikosaedrische Flächenkante	8	422(2)	322(2)	311(4)
ikosaedrisches Zentralatom	12	555(12)		
ikosaedrische Flächenecke	6	555(1)	322(5)	

**Tabelle A.1:** Tabelle der verwendeten CNA-Signaturen [158, 160].

## A.2 cone-Algorithmus

Eingabewerte dieses Algorithmus sind eine Cutoff-Länge (Länge der Kegelskante), der Cosinus des Öffnungswinkels des Kegels und eine Konfiguration von Atomen eines Clusters. Mit Hilfe der sogenannten *cell index method* [61, 87] wird das Volumen, das die Konfiguration einnimmt, in kubische Zellen mit einer Kantenlänge, die ca 0,1% größer ist als die Cutoff-Länge, zerlegt.

Die Suche nach den Oberflächenatomen gestaltet sich folgendermassen: Zunächst erfolgt eine grobe Suche. Die meisten internen Atome sind weit von der Clusteroberfläche entfernt. Wie in Abbildung A.1(a) für den zweidimensionalen Fall dargestellt, wird für die hellgrau eingefärbte Zelle untersucht, ob alle ihre dunkelgrau eingefärbten Nachbarn Atome enthalten. Ist das der



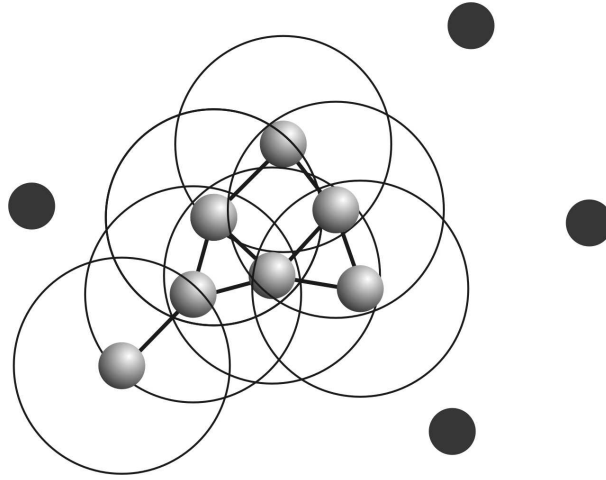
**Abbildung A.1:** a) Die Atome im hellgrau eingefärbten Kasten sind clusterinterne Atome, wenn in allen dunkelgrau eingefärbten Kästen Atome vorhanden sind; b) Atome mit Hohlkegel, dessen Achse vom Massenmittelpunkt des Clusters weg gerichtet ist, sind Oberflächenatome.

Fall, sind alle Atome in der hellgrauen Box interne Atome. Für drei Dimensionen müssen entsprechend mehr Nachbarzellen getestet werden. Die verbleibenden, noch nicht überprüften Atome werden in zwei weiteren Schritten abgearbeitet.

Im ersten dieser beiden Schritte wird für jedes Atom überprüft, ob es einen Hohlkegel gibt, dessen Öffnung genau vom Mittelpunkt des Clusters weg zeigt und in dem sich kein weiteres Atom befindet (Abbildung A.1(b)). Wenn ja, dann ist dieses Atom ein Oberflächenatom. Für alle Atome, die dieses Kriterium nicht erfüllen, besteht der letzte Schritt darin, Kombinationen von benachbarten Atomen zu testen, die bisher nicht als interne Atome identifiziert wurden.

Hat eins der verbleibenden Atome drei oder weniger Nachbarn, so ist es ein Oberflächenatom. Bei mehr als drei Nachbarn wird für jede Kombination von drei Nachbarn eines Atoms nach einem Hohlkegel gesucht, den diese drei Nachbarn aufspannen. Wird einer gefunden, so ist das untersuchte Atom ein Oberflächenatom. Ergibt die Suche über alle Nachbarn keinen solchen Hohlkegel, der nicht mindestens die Eigenschaft aufweist, die als Eingabeparameter übergeben wurden, so ist das untersuchte Atom ein internes Atom.

Am Ende der Untersuchung einer Konfiguration wird die Anzahl interner Atome, Oberflächenatome und der Atome ausgegeben, deren Zugehörigkeit zur Oberfläche oder zum Innern des Clusters nicht eindeutig geklärt werden konnte. Der letzte dieser drei Werte dient lediglich zu Kontrollzwecken. In allen durchgeführten Auswertungen war er null. Aus der Anzahl der Oberflächenatome  $N_{\text{Oberfl.}}$  zur Gesamtzahl Atome im Cluster bzw. der Konfigura-



**Abbildung A.2:** Die zum Cluster gehörenden Teilchen sind durch Verbindungen untereinander gekennzeichnet und von Kugeln umgeben, deren Radius dem Stillinger-Abstandskriterium entspricht. Die schwarz gefärbten Monomere gehören nicht zum Cluster, da sie sich nicht in der Nachbarschaft eines der zum Cluster gehörenden Teilchen befinden (Abbildung nach [185]).

tion  $N_{\text{Cluster}}$  erhält man den Oberflächenbruch

$$x = \frac{N_{\text{Oberfl.}}}{N_{\text{Cluster}}}. \quad (\text{A.1})$$

### A.3 Stoddard-Algorithmus

Der Clustersuchalgorithmus nach Stoddard [156] funktioniert in seiner einfachsten Form auf folgende Art und Weise: Ausgehend von einer Konfiguration mit Teilchenindizes 1 bis  $N$  beginnt man mit Teilchen 1 und kennzeichnet es als Cluster mit der Nummer 1. Man sucht dann nach Nachbarn dieses Teilchens im Abstand kleiner gleich dem Stillinger-Kriterium (siehe auch Abbildung A.2) [155]. Hat dieses Atom keine Nachbarn erhält es eine weitere Kennzeichnung, nämlich dass für es bereits die Nachbarn bestimmt wurden auch wenn es wie hier keine Nachbarn hat. Man fährt nun mit dem nächsten Teilchen fort, für das noch keine Nachbarn bestimmt wurden. Das wäre in diesem Fall Teilchen Nummer 2, das dann als Cluster Nummer 2 gekennzeichnet würde.

Hat Teilchen Nr. 1 jedoch Nachbarn innerhalb des Abstandskriteriums, werden alle diese Nachbarn als zu Cluster Nr. 1 zugehörig markiert. Jedes dieser Nachbarpartikel wird nun auf weitere Nachbarpartikel untersucht, die

ebenfalls zu Cluster Nr. 1 gezählt werden usw. Nach und nach werden so alle zum Cluster Nummer 1 zugehörigen Teilchen untersucht, die im Laufe der Suche als zu ihm gehörig gekennzeichnet wurden.

Sind alle Teilchen gefunden, sucht man in den Indizes aller Atome des Systems nach dem ersten, das noch nicht als zu einem Cluster zugehörig identifiziert wurde und das auch noch nicht die zweite Markierung trägt – dass für es die Suche nach Nachbarn innerhalb des Abstandskriteriums durchgeführt wurde. Dieses erhält dann, nachdem die Suche für Cluster Nummer 1 abgeschlossen ist, die Clusternummer 2 und die Suche beginnt von neuem.

Dieser Algorithmus hat den Nachteil, dass seine Laufzeit proportional zu  $N^3$  ist [90]. Wonzak beschreibt in seiner Dissertation eine Verbesserung des Algorithmus unter der Ausnutzung von Nachbarschaftslisten. Diese ermöglicht es, die Laufzeit im schlechtesten Fall proportional zu  $N^2$ , in der Regel aber proportional zu  $N \log N$  zu halten. Dabei werden die periodischen Randbedingungen mit berücksichtigt, was wichtig ist, wenn sich der Cluster beispielsweise über die Grenze der Simulationsbox erstreckt [90].





# Anhang B

## Neue Unterroutinen und Auswerteprogramme für das MD-Simulationspaket `cluster`

Basis der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen ist das MD-Simulationspaket `cluster` von Wozniak [90], für das eine Reihe neuer Unterroutinen und Auswerteprogramme im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und getestet wurden. Im Folgenden sind einige der wichtigsten Neuentwicklungen dokumentiert.

Es wurden zusätzlich zu den Routinen für das `cluster`-Paket verschiedene Perl-Skripte zur Visualisierung einzelner Konfigurationen programmiert.

Der *cone*-Algorithmus von Wang [164] wurde so in zwei C++-Programme eingebaut, dass der Algorithmus nicht nur den Oberflächenbruch einer einzelnen Konfiguration, sondern eine komplette `.xyz`-Konfigurationsdatei untersucht werden kann, wie sie von den `wrt-xyz`-Routinen von `cluster` ausgegeben werden.

### B.1 Unterroutinen

`AccAtom()`: `for-a-lj-eam-n-pbc-new.f`

Kraftroutine für die alleinige Verwendung des EAM-Potentials von Meyer und Entel [118, 129] für eine einzelne Atomsorte. Diese Unterroutine muss zusammen mit den Unterroutinen `read-3d-lj-meam.f`, `read-pot.f` und `prepare-eam3.f` verwendet werden.

**AccAtom(): for-a-lj-eam-n-pbc-m-me.f**

Kraftroutine zur Verwendung eines Lennard-Jones-Potentials für Atomsorte 1 und eines EAM-Potentials für Atomsorte 2. Als Eingabedateiformat muss der Typ `sample-lj-meam.3d` mit der Einleseroutine `read-3d-lj-meam.f` verwendet werden. Diese Kraftroutine ist die Grundlage zur Verwendung des Inertgasthermostats. Lennard-Jones-Parameter müssen für beide Atomsorten bekannt sein.

**AccAtom(): for-a-mo-n-pbc.f**

In dieser Kraftroutine ist ein Morsepotential implementiert. Es kann nur eine einzelne Atomsorte verwendet werden. Das Modul `read-3d-m.f` muss einkompiliert sein, das die entsprechenden Parameter aus einer Datei des Typs `sample-m.3d` einliest.

**read\_potential(): read-pot-eam3.f**

Liest eine EAM-Potential-Datei ein, in der blockweise Werte für Elektronendichte, effektive Ladung und Einbettungsfunktion sowie einige weitere Daten abgelegt. Die Struktur dieser Potentialdateien ist wie folgt:

- 1. Zeile: Kommentarzeile z.B. mit Beschreibung des Potentials
- 2. Zeile: Kommentarzeile z.B. mit Quellenangabe des Potentials
- 3. Zeile: Anzahl Stützstellen für  $\rho(r)$  und  $F[\rho]$ , Schrittweite `drho` auf der  $\rho$ -Achse für  $F[\rho]$ , Anzahl Stützstellen für  $Z(r)$ , Schrittweite `dr` auf der  $r$ -Achse für  $Z(r)$ , Ableitung  $F'[\rho_{\max}]$  mit der die Einbettungsfunktion für große Elektronendichten linear extrapoliert wird.
- 1. Block:  $F[\rho]$
- 2. Block:  $Z(r)$
- 3. Block:  $\rho(r)$

Die Anzahl der Stützstellen werden jeweils als vierstellige Integerwerte eingelesen, alle anderen Werte im Fortran-Format `e24.16`. Die drei Blöcke werden als `5e24.16` eingelesen, also als Gleitkommazahlen in Blöcken von fünf Spalten Breite.

### `prepare_eam(): prepare-eam3.f`

Für Elektronendichte, Paarpotential und Einbettungsfunktion sowie deren Ableitungen werden Tabellen angelegt, aus denen dann im Verlauf der Kraftberechnungen die entsprechenden (Zwischen-)Werte mittels kubischer Splines ermittelt werden (sogenannte *table look-up*-Methode [87]). Diese Methode ermöglicht einen schnellen Zugriff auf die Werte dieser Funktionen.

### `wrtXYZ(step, fnum, rcut_cna_m): wrt-xyz-cna-m.f`

Diese Routine führt eine Common Neighbour Analysis (CNA, siehe auch Kapitel 2.4.3 und Anhang A.1) nach Atomsorten getrennt für eine beliebige Anzahl von Atomsorten durch. Im Variablenfeld `rcut_cna_m` sind ab Index 1 aufsteigend die jeweiligen Werte für  $r_{\text{CNA}}$  für die einzelnen Atomsorten enthalten. Ist einer dieser Werte null, wird für die entsprechende Sorte keine CNA durchgeführt und alle Atome dieser Sorte mit 'oth' gekennzeichnet, was für nicht identifizierte oder ungeordnete Strukturen steht.

Nachdem für eine Atomsorte in einer Konfiguration die Analyse durchgeführt wurde erfolgt die Ausgabe der Strukturzusammensetzung auf dem Bildschirm in der Reihenfolge

1. CNA-Atomsortensymbol,
2. Anzahl Atome in fcc-Struktur,
3. Anzahl Atome in hcp-Struktur,
4. Anzahl Atome in bcc-Struktur,
5. Anzahl Atome in ikosaedrischer Struktur,
6. Anzahl Atome, die nicht einer der vorstehenden vier Strukturtypen angehören.

*Atomsortensymbol* steht hier stellvertretend für die Bezeichnung der Atomsorte, wie sie in der `.3d`-Datei angegeben ist. Zum Abschluss der Analyse wird eine Ausgabedatei geschrieben, in der in der fünften Spalte neben Atomsortensymbol und den drei Koordinaten zusätzlich der Strukturtyp des Atoms in Form eines Kürzels aus drei Buchstaben steht: `fcc` für kubisch flächenzentriert, `hcp` für hexagonal dichteste Kugelpackung, `bcc` für kubisch raumzentrierte Struktur, `ico` für ikosaedrische Strukturelemente und `oth` für alle anderen Fälle.

**thermostat(step): scalev-bm3.f**

In dieser Thermostatroutine ist ein Berendsen-Thermostat (Kapitel 2.1.4.2) implementiert, der auch als velocity-scaling-Thermostat verwendet werden kann. Diese kann in Programmen verwendet werden, die die `.3d`-Datei-Einleseroutinen `read-3d-lj-meam.f` oder `read-3d-m.f` verwendet. In dieser Arbeit kam diese Routine als Thermostat für das Inertgas zum Einsatz.

**B.2 Auswerteprogramme****rdf-m**

`rdf-m <.3d> <outfile1> <outfile2> <disc> <rstep> <sort>`

Ermittelt für den Simulationslauf mit der Eingabedatei `.3d` für die Atomsorte `sort` die radiale Verteilungsfunktion (Kapitel 2.4.2). Dazu können `disc` Konfigurationen übersprungen werden. Der Wert `rstep` gibt die Schrittweite des Histogramms an. Die Ausgabe erfolgt in die beiden Dateien `outfile1` und `outfile2`, wie in Referenz [90] beschrieben.

**csi-m**

`csi-m <.3d>`

Dieses Auswerteprogramm erstellt für jede Atomsorte in der Simulation getrennte Clusterstatistiken und schreibt diese in Dateien, die mit dem Atomsymbol der jeweiligen Sorte und auf `.csi` enden, z.B. `-Fe.csi`. Der Inhalt der Ausgabedateien entspricht der der `wrt-csi`-Routinen aus dem Originalpaket. Das Programm liest dazu die in der `.3d`-Datei angegebene `.xyz`-Konfigurationsdatei ein.

Zusätzlich werden für beide Atomsorten zu jedem Zeitpunkt die Konfiguration und Geschwindigkeiten der Atome des größten Clusters im System in eigene Dateien geschrieben. Diese enden ebenfalls auf Atomsymbol und `.bcxyz` bzw. `.bcvel`, z.B. `-Fe.bcvel`.

**csi-m-cna**

`csi-m-cna <.3d>`

Zu `csi-m` analoges Programm, dass aber auch die Strukturtypen der Atome aus der `.xyz`-Datei mit einliest und entsprechend in den `.bcxyz`-Dateien mit ausgibt.

## csi-m-cna-t

csi-m-cna-t <.3d>

Zu `csi-m-cna` analoges Programm, das in eine weitere Spalte in den `.bcxyz`-Dateien die kinetische Temperatur eines Atoms in Kelvin schreibt. Zusammen mit dem Perl-Skript `view-bc-t.pl` (siehe Anhang B.3) können so Visualisierungen von Clustern realisiert werden, in denen die Atome entsprechend ihrer Temperatur anhand einer temperaturabhängigen Farbpalette eingefärbt werden.

## idx-m

idx-m <.3d>

Dieses Programm arbeitet genau wie die `csi-m`-Programme, nur dass nach Atomsorten getrennt `.idx`-Dateien erzeugt werden, in der für jeden Zeitschritt die Indizes der Atome sortiert nach ihrer Clusterzugehörigkeit geschrieben werden.

Eine solche `.idx`-Datei hat folgende Struktur:

- 1. Zeile:  
Nummer des Zeitschritts
- 2. Zeile:  
Clustergröße                      Anzahl Cluster dieser Größe
- 3. Zeile:  
Index des ersten Clusters der in der zweiten Zeile angegebenen Clustergröße
- ab der 4. Zeile:  
Nummern der Atomindizes des Clusters in maximal 10 Spalten pro Zeile.

Gibt es mehrere Cluster der gleichen Größe, so folgt auf den vorhergehenden Block mit Atomindizes in der nächsten Zeile der nächste Clusterindex. Auf diesen schließt sich wieder ein Block mit den zu diesem Cluster gehörenden Atomindizes an.

Die Reihenfolge der Clusterkonfigurationen erfolgt in absteigender Clustergröße, so dass der Block mit den Atomindizes des größten Clusters immer als erster nach dem Zeitschritt folgt.

Sind alle Cluster einer Konfiguration (Monomere werden hier auch als Cluster behandelt) auf diese Weise abgearbeitet worden, wird mit dem nächsten Zeitschritt fortgefahren.

**get-config**

```
get-config <.3d> <prefix> <start> <ende> <sorte> <label>
```

Ist für die Atomsorte `sorte` eine `.idx`-Datei vorhanden, können durch Angabe des Clusterlabels `label` und den Zeitschritten `start` und `ende` in der Art die beiden Dateien `prefix-sorte.cxyz` und `prefix-sorte.cvel` erzeugt werden, die analog zu der Ausgabe der `csi-m`-Programme in die `.bcxyz`- und `.bcvel`-Dateien erfolgt. Nach dem Wert von `label` muss zunächst von Hand in der `.idx`-Datei gesucht werden. Der Wert darf sich zwischen den beiden angegebenen Zeitschritten `start` und `ende` nicht ändern.

Mit diesem Auswerteprogramm wurden die Konfigurationen der Stoßpartner des größten Clusters bei der Analyse der verschiedenen Koaleszenzprozesse ermittelt.

**xyz2cna-m**

```
xyz2cna-m <.3d> <outfile> <rcna1> {<rcna2>, {...}}
```

Dieses Program führt eine Common Neighbour Analysis durch. Dazu wird jeweils eine Konfiguration aus dem in der `.3d`-Datei angegebenen `.xyz`-Datei eingelesen und anschließend die Routine `wrt-xyz-cna-m.f` aufgerufen. Für jede Atomsorte muss ein Wert für  $r_{CNA}$  angegeben werden. Die Angabe `0.0` führt dazu, dass für die entsprechende Sorte keine CNA durchgeführt wird und alle Atome dieser Sorte mit dem Label `oth` gekennzeichnet werden.

**sfr**

```
sfr <cutoff> <cosine> <.xyz> <num-configs> /dev/null  
<cna-flag>
```

Dieses Programm enthält den `cone`-Algorithmus aus Anhang A.2. Es ermittelt für jede Konfiguration in einer Konfigurationsdatei die Anzahl der Oberflächenatome und clusterinterner Atome. Der komplette Pfad plus Dateiname der Konfigurationsdatei muss angegeben werden. Dabei gibt `cna-flag` mit dem Wert `1` an, ob darin auch für jedes Atom CNA-Strukturkürzel stehen oder nicht (Wert `0`). Gestartet wird mit der ersten in der Datei vorhandenen Konfiguration und so lange fortgefahren, bis `num-configs` Konfigurationen bearbeitet wurden. Die Werte `cutoff` und `cosine` bezeichnen Kantenlänge in Ångström und Cosinus des Öffnungswinkels, mit dem der in diesem Programm enthaltene `cone`-Algorithmus von Wang [164] den Kegel definiert, mit dem zwischen Oberflächenatomen und clusterinternen Atomen unterschieden wird.

## sfrvel

```
sfrvel <cutoff> <cosine> <.xyz> <.vel> <num-configs> <tlayer>
<mass>
```

zu `sfr` analoges Programm, das zusätzlich die Datei mit den Atomgeschwindigkeiten einliest. Hier wird der *cone*-Algorithmus auf die Art und Weise angewendet, dass nach Bestimmung der Oberflächenatome dieser wieder auf die selbe Konfiguration angewendet wird, aber alle bisher ermittelten Oberflächenatome nicht mehr berücksichtigt werden. So werden von aussen nach innen die einzelnen Lagen von Atomen ermittelt. Mit Hilfe des Geschwindigkeitsfiles kann so die mittlere Temperatur jeder Atomlage ermittelt werden. Diese werden für bis zu zehn Lagen in der Datei `tlayer` abgespeichert. Für die Ermittlung der Temperatur muss dem Programm die Atommasse `mass` in atomaren Masseneinheiten übergeben werden.

## cluster-stat-eam-y

```
cluster-stat-eam-y <.3d> <input> <output> <width> <max>
```

Dieses Programm analysiert die zu einer Atomsorte gehörende `.csi`-Datei und erstellt eine Clusterstatistik nach der Methode von Yasuoka *et al.*, wie in Kapitel 2.4.5 beschrieben. Beginnend mit den Monomeren wird die Anzahl von Clustern größer oder gleich  $N_Y = 1 + n \cdot \text{width}$  bis maximal  $N_Y = \text{max}$  in entsprechend vielen Spalten ausgegeben, wobei  $n$  eine natürliche Zahl ist.

## monomer-eam

```
monomer-eam <.3d> <output> <sort> <size>
```

Dieses Programm dient zur Ermittlung der Monomeranzahl, mittleren Monomertemperatur und der zugehörigen Übersättigung. Ursprünglich für beliebige Clustergrößen `size` gedacht, ist es bisher noch auf Monomere (`size=1`) beschränkt. Die Ausgabe erfolgt in der Form

1. Zeitschritt,
2. Anzahl Monomere,
3. mittlere Monomertemperatur in Kelvin,
4. natürlicher Logarithmus der Übersättigung ( $\ln S$ ).

**rot-check**

```
rot-check <.3d> <prefix> <start> <ende> <sorte>
```

Dieses Programm ermittelt für ein `.xyz/.cvel`-Dateienpaar, das vorher mit `get-conf` ermittelt wurde und mit `prefix` beginnt, den Anteil der Rotationsenergie an der kinetischen Temperatur eines Clusters. Die Ausgabe erfolgt in der Form

1. Zeitschritt,
2. kinetische Temperatur des Clusters in Kelvin,
3. kinetische Temperatur der Massenmittelpunktsbewegung in Kelvin,
4. Anteil der Rotationsenergie an der kinetischen Temperatur des Clusters in Kelvin.

**sizer-lj-meam**

```
sizer-lj-meam <.3d> <ausgabe>
```

Dieses Programm ermittelt aus der in der `.3d`-Datei angegebenen Clustergrößenstatistikdatei (`.csi`-Datei) den zu den jeweiligen Zeitschritten vorliegenden größten Cluster der verwendeten Atomsorten. Für jede Atomsorte wird eine eigene Datei mit Angaben über diesen größten Cluster im System geschrieben (Ausgabe analog zu der des Originalprogramms `sizer`).

## B.3 Perl-Skripte

**view-bc.pl**

```
view-bc.pl -iParameterdatei
```

Dieses Skript wurde dazu programmiert, Einzelbilder von Clusterkonfigurationen anzufertigen. Dazu werden Konfigurationsdateien eingelesen und als Ausgabedateien werden Szenendateien für den frei erhältlichen Renderer `POV-Ray` (<http://www.povray.org>) erzeugt. Mit genügend Einzelbildern in gleichen aufeinanderfolgenden Zeitabständen, lassen sich mit der ebenfalls frei erhältlichen Software `Videomach` (<http://www.videomach.com>, für Microsoft Windows) Filme z.B. im `.avi`-Format anfertigen.

Die Atome in den einzelnen Konfigurationen werden entsprechend ihres Strukturtyps, wenn er in der Konfigurationsdatei vorhanden ist, eingefärbt: rot für `fcc`, blau für `hcp`, grün für `bcc` und ocker für ikosaedrisch. Alle anderen Atome, die den Strukturtyp `oth` tragen, werden grau eingefärbt.



## `view.pl`

`view.pl -iParameterdatei`

Dieses Skript führt die gleiche Aufgabe aus wie `view-bc.pl`, nur dass hier als Eingabe Konfigurationen eines Gesamtsystems vorgesehen sind. Dabei kennzeichnen unterschiedliche Farben unterschiedliche Atomsorten. Die Farbzuordnung zu den einzelnen Sorten muss allerdings von Hand im Skript programmiert und kann nicht von aussen als Parameter angegeben werden.

## `view-bc-t.pl`

`view-bc-t.pl -iParameterdatei`

Dieses Skript arbeitet analog zu `view-bc.pl`, nur dass die Atome hier entsprechend ihrer Temperatur nach einer im Skript vorgegebenen temperaturabhängigen Farbpalette eingefärbt werden. Dazu muss die einzulesende Konfigurationsdatei mit `csi-m-cna-t` erzeugt worden sein.



# Literaturverzeichnis

- [1] F.E. Kruis, H. Fissan, and A. Peled. Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications – a review. *Journal of Aerosol Science*, 29:511–535, 1998.
- [2] Y. Kawazoe, T. Kondow, and K. Ohno, editors. *Clusters and Nanomaterials – Theory and Experiment*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002.
- [3] X. Zhu, R. Birringer, U. Herr, and H. Gleiter. X-ray diffraction studies of the structure of nanometer-sized crystalline materials. *Physical Review B*, 35:9085–9090, 1987.
- [4] C.P. Poole (Jr.) and T.J. Owens. *Introduction to Nanotechnology*. Wiley-Interscience, 2003.
- [5] I.M.L. Billas, J.A. Becker, A. Châtelain, and W.A. de Heer. Magnetic moments of iron clusters with 25 to 700 atoms and their dependence on temperature. *Physical Review Letters*, 71:4067–4070, 1993.
- [6] M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorf, and H. Haberland. Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters. *Nature*, 393:238–240, 1998.
- [7] R. Lamber, S. Wetjen, and N.I. Jaeger. Size dependence on the lattice parameter of small palladium particles. *Physical Review B*, 51:10968–10971, 1995.
- [8] D. Reinhard, B.D. Hall, D. Ugarte, and R. Monot. Size-independent fcc-to-icosahedral structural transition in unsupported silver clusters: an electron diffraction study of clusters produced by inert-gas aggregation. *Physical Review B*, 55:7868–7881, 1997.
- [9] K.K. Nanda, A. Maisels, F.E. Kruis, H. Fissan, and S. Stappert. Higher surface energy of free nanoparticles. *Physical Review Letters*, 91:106102, 2003.

- [10] P. Pawlow. Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers. *Zeitung für Physikalische Chemie*, 65:1–35, 1909.
- [11] L.H. Liang, D. Liu, and Q. Jiang. Size-dependent continuous binary solution phase diagram. *Nanotechnology*, 14:438–442, 2003.
- [12] G.A. Breaux, R.C. Benirschke, T. Sugai, B.S. Kinnear, and M.F. Jarrold. Hot and solid gallium clusters: too small to melt. *Physical Review Letters*, 91:215508, 2003.
- [13] H. Hövel and I. Barke. Large noble metal clusters: electron confinement and band structure effects. *New Journal of Physics*, 5:31.1–31.14, 2003.
- [14] K.H. Meiwes-Broer, editor. *Metal Clusters at Surfaces – Structure, Quantum Properties, Physical Chemistry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2000.
- [15] A. Moser, K. Takano, D.T. Margulies, M. Albrecht, Y. Sonobe, Y. Ikeda, S. Sun, and E.E. Fullerton. Magnetic recording: advancing into the future. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35:R157–R166, 2002.
- [16] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fähling, J. Krause, W. Wlodarczyk, B. Sander, Th. Vogl, and R. Felix. Effects on Magnetic Fluid Hyperthermia (MFH) on C3H mammary carcinoma *in vivo*. *International Journal on Hyperthermia*, 13:587–605, 1997.
- [17] Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, and J. Dobson. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36:R167–R181, 2003.
- [18] P. Tartaj, M. del Puerto Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, and C.J. Serna. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36:R182–R197, 2003.
- [19] C.C. Berry and A.S.G. Curtis. Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36:R198–R206, 2003.
- [20] M. Schmidt, R. Kusche, T. Hippler, J. Donges, W. Kronmüller, B. von Issendorf, and H. Haberland. Negative heat capacity for a cluster of 147 sodium atoms. *Physical Review Letters*, 86:1191–1194, 2001.

- [21] D.J. Wales and R.S. Berry. Coexistence in finite systems. *Physical Review Letters*, 73:2875–2878, 1994.
- [22] M. Sakurai, K. Watanabe, K. Sumiyama, and K. Suzuki. Magic numbers in transition metal (Fe, Ti, Zr, Nb, and Ta) clusters observed by time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chemical Physics*, 111:235–238, 1999.
- [23] K.K. Nanda, A. Maisels, F.E. Kruis, H. Fissan, and S. Stappert. Determination of nanoparticle structure type, size and strain distribution from X-ray data for monatomic f.c.c.-derived non-crystallographic nanoclusters. *Journal of Applied Crystallography*, 36:1148–1158, 2003.
- [24] *Meyers großes Taschenlexikon in 26 Bänden*. Bibliographisches Institut & F.A. Brockhaus AG, 9th edition, 2003.
- [25] H. Hasegawa and D.G. Pettifor. Microscopic theory of the temperature-pressure phase diagram of iron. *Physical Review Letters*, 50:130–133, 1983.
- [26] K. Haneda, Z.X. Zhou, A.H. Morrish, T. Majima, and T. Miyahara. Low-Temperature stable nanometer-size fcc-Fe particles with no magnetic ordering. *Physical Review B*, 46:13832–13837, 1992.
- [27] C. Binns and M.J. Maher. Magnetic behaviour of thin films produced by depositing pre-formed Fe and Co nanoclusters. *New Journal of Physics*, 4:85.1–85.15, 2002.
- [28] Y. Xie and A. Blackman. Magnetism of iron clusters embedded in cobalt. *Physical Review B*, 55:085410, 2002.
- [29] R.A. Ristau, K. Barmak, L.H. Lewis, K.R. Coffey, and J.K. Howard. On the relationship of high coercivity and L1<sub>0</sub> ordered phase in CoPt and FePt thin films. *Journal of Applied Physics*, 86:085410, 1999.
- [30] S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. *Science*, 287:1989–1992, 2000.
- [31] L. Del Bianco, A. Hernando, and D. Fiorani. Spin-glass-like behaviour in nanocrystalline Fe. *Physica Status Solidi A*, 189:533–536, 2002.

- [32] I.-W. Shim, S. Choi, W.-T. Noh, J. Kwon, J.Y. Cho, D.-Y. Chae, and K.-S. Kim. Preparation of iron nanoparticles in cellulose acetate polymer and their reaction chemistry in the polymer. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 22:772–774, 2001.
- [33] D. Farrell, S.A. Majetich, and J.P. Wilcoxon. Preparation and characterization of monodisperse Fe nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 107:11022–11030, 2003.
- [34] S. Stappert, B. Rellinghaus, M. Acet, and E.F. Wassermann. Multiply twinned structures in gas-phase sintered stoichiometric FePt nanoparticles. *Proceedings of the Materials Research Society*, 704:73–78, 2002.
- [35] H.J. Freund and S.H. Bauer. Homogeneous nucleation in metal vapours. 2. Dependence of the heat of condensation on cluster size. *The Journal of Physical Chemistry*, 81:994–1000, 1977.
- [36] A. Giesen, A. Kowalik, and P. Roth. Iron-atom condensation interpreted by a kinetic model and a nucleation model approach. *Phase Transitions*, 77:115–129, 2004.
- [37] J.T. Yardley, B. Gitlin, G. Nathanson, and A.M. Rosan. Fragmentation and molecular dynamics in the laser photodissociation of iron pentacarbonyl. *Journal of Chemical Physics*, 74:370–378, 1981.
- [38] X.Q. Zhao, Y. Liang, Z.J. Cui, K. Xiao, F. Zheng, and Z.Q. Hu.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle preparation from oxidation of iron powder synthesized by laser-induced decomposition of Fe(CO)<sub>5</sub>. *NanoStructured Materials*, 4:397–402, 1994.
- [39] T. Majima, T. Ishii, Y. Matsumoto, and M. Takami. SF<sub>6</sub>-sensitized infrared photodecomposition of Fe(CO)<sub>5</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, 111:2417–2422, 1989.
- [40] M. Loroño, D.A. Dolson, and P.B. Davies. Infrared laser jet spectroscopy of the  $\nu_{11}$  fundamental band of Fe(CO)<sub>5</sub>. *Molecular Physics*, 97:695–699, 1999.
- [41] L. Bañares, T. Baumert, M. Mergt, B. Keifer, and G. Geiber. Femto-second dissociation dynamics of Fe(CO)<sub>5</sub> in the gas phase. *Chemical Physics Letters*, 267:141–148, 1997.
- [42] H.R. Orthner and P. Roth. Formation of iron oxide powder in a hot-wall flow reactor – effect of process conditions on powder characteristics. *Materials and Chemical Physics*, 78:453–458, 2002.

- [43] E. Janssens, H. Tanaka, S. Neukermans, R.E. Silverans, and P. Lievens. Two-dimensional magic numbers in mass abundances of photofragmented bimetallic clusters. *New Journal of Physics*, 5:46.1–46.10, 2003.
- [44] M. Schumacher, S. Teuber, L. Köller, J. Köhn, J. Tiggesbäumker, and K.H. Meiwes-Broer. Clusters in strong laser fields: Comparison between carbon, platinum, and lead clusters. *New Journal of Physics*, 9:411–414, 1999.
- [45] R.-P. Methling, V. Senz, E.-D. Klinkenberg, Th. Diederich, J. Tiggesbäumker, G. Holzhüter, J. Bansmann, and K.H. Meiwes-Broer. Magnetic studies on mass-selected iron particles. *New Journal of Physics*, 16:173–176, 2001.
- [46] S. Iijima and T. Ichihashi. Structural instabilities of ultrafine metal particles. *Physical Review Letters*, 56:616–619, 1986.
- [47] J. Jellinek, editor. *Theory of Atomic and Molecular Clusters – With a Glimpse at Experiments*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1999.
- [48] G. Thornton. Watching nanoparticles grow. *Science*, 300:1378–1379, 2003.
- [49] G. Renaud, R. Lazzari, C. Revenant, A. Barbier, M. Noblet, O. Ulrich, F. Leroy, J. Jupille, Y. Borensztein, C.R. Henry, J.-P. Deville, F. Scheurer, J. Mane-Mane, and O. Fruchart. Real-time monitoring of growing nanoparticles. *Science*, 300:1416–1419, 2003.
- [50] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 1999.
- [51] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 84:457–484, 1927.
- [52] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogenous electron gas. *Physical Review*, 136:B864–B871, 1964.
- [53] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140:A1133–A1138, 1965.
- [54] C.Y. Yang, K.H. Johnson, D.R. Salahub, J. Kaspar, and R.P. Messmer. Iron clusters: electronic structure and magnetism. *Physical Review B*, 24:5673, 1981.

- [55] F. Liu, M.R. Press, S.N. Khanna, and P. Jena. Magnetism and local order: ab initio tight-binding theory. *Physical Review B*, 39:6914–6924, 1989.
- [56] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society London*, A276:238–257, 1963.
- [57] A. Ferreira da Silva, R. Kishore, and I.C. da Cunha Lima. Hubbard model for disordered systems: Application to the specific heat of the phosphorous-doped silicon. *Physical Review B*, 23:4035–4043, 1981.
- [58] G.M. Pastor, J. Dorantes-Dávila, and K.H. Bennemann. Size and structural dependence of the magnetic properties of small 3d-transition-metal clusters. *Physical Review B*, 40:7642–7654, 1989.
- [59] J. Dorantes-Dávila, H. Dreysse, and G.M. Pastor. Exchange interaction and local environment effects on the magnetic properties of Fe<sub>N</sub> clusters. *Physical Review B*, 46:10432–10436, 1992.
- [60] M. Keller. *Dynamische Mean-Field-Theorie für das attraktive Hubbard-Modell*. Logos Verlag Berlin, 2001.
- [61] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego, San Francisco, New York, Boston, London, Sydney, Tokio, 2<sup>nd</sup> edition, 2002.
- [62] B.J. Alder and T.E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *Journal of Chemical Physics*, 27:1208–1209, 1957.
- [63] B.J. Alder and T.E. Wainwright. Studies in molecular dynamics. I. General method. *Journal of Chemical Physics*, 31:459–466, 1959.
- [64] H. Sun. COMPASS: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications – overview with details on alkane and benzene compounds. *Journal of Physical Chemistry B*, 102:7338–7364, 1998.
- [65] V.S. Alured, C.M. Kelly, and C.R. Landis. SHAPES empirical force field: new treatment of angular potentials and its application to square-planar transition-metal complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 113:1–12, 1991.
- [66] R. Car and M. Parrinello. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*, 55:2471–2474, 1985.



- [67] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller. Equation of state by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, 21:1087–1092, 1953.
- [68] E. Ising. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, 31:253–258, 1925.
- [69] A.C. Levi and M. Kotrlu. Theory and simulation of crystal growth. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9:299–344, 1997.
- [70] K. Hongo, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe. A Monte Carlo simulation on the process of cluster deposition. *Materials Transactions*, 42:439–442, 2001.
- [71] P.J. Hoogerbrugge and J.M.V.A. Koelman. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. *Europhysics Letters*, 19:155–160, 1992.
- [72] R.D. Groot and P.B. Warren. Dissipative Particle Dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *Journal of Chemical Physics*, 107:4423–4435, 1997.
- [73] R.D. Groot. Mesoscopic simulation of polymer–surfactant aggregation. *Langmuir*, 16:7493–7502, 2000.
- [74] D.-W. Li, X.Y. Liu, and Y.P. Feng. Bond-angle-potential-dependent dissipative particle dynamics simulation and lipid inverted phase. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108:11206–11213, 2004.
- [75] C. Hirsch. *Numerical Computation of Internal and External Flows. Volume I. Fundamentals of Numerical Discretization*. John Wiley & Sons Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1988.
- [76] P.R. ten Wolde and D. Frenkel. Computer simulation study of gas-liquid nucleation in a Lennard-Jones system. *Journal of Chemical Physics*, 109:9901–9918, 1998.
- [77] P.R. ten Wolde and D. Frenkel. Computer simulation study of gas-liquid nucleation in partially miscible binary mixtures. *Journal of Chemical Physics*, 109:9919–9927, 1998.
- [78] K. Yasuoka and M. Matsumoto. Molecular dynamics of homogeneous nucleation in the vapour phase. I. Lennard-Jones-fluid. *Journal of Chemical Physics*, 109:8451–8462, 1998.

- [79] K. Laasonen, S. Wonczak, R. Strey, and A. Laaksonen. Molecular dynamics simulation of gas-liquid nucleation of Lennard-Jones fluid. *Journal of Chemical Physics*, 113:9741–9747, 2000.
- [80] K. Lee, J. Callaway, and S. Dhar. Electronic structure of small iron clusters. *Physical Review B*, 30:1724–1730, 1984.
- [81] W. Zhong, G. Overney, and D. Tománek. Structural properties of Fe crystals. *Physical Review B*, 47:95–99, 1993.
- [82] K.W. Jacobson, J.K. Nørskov, and M.J. Puska. Interatomic interactions in the effective-medium theory. *Physical Review B*, 35:7423–7442, 1987.
- [83] O.B. Christensen and M.L. Cohen. Ground-state properties of small iron clusters. *Physical Review B*, 47:13643–13647, 1993.
- [84] H. Zhu and R.S. Averback. Sintering process of two nanoparticles: a study by molecular-dynamics simulations. *Philosophical Magazine Letters*, 73:27–33, 1996.
- [85] M.R. Zachariah and M.J. Carrier. Molecular dynamics computation of gas-phase nanoparticle sintering: a comparison with phenomenological models. *Journal of Aerosol Science*, 30:1139–1151, 1999.
- [86] S.J. Zhao, S.Q. Wang, Z.Q. Yang, and H.Q. Ye. Coalescence of three silver nanoclusters: a molecular dynamics study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13:8061–8069, 2001.
- [87] M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, 1989.
- [88] L. Verlet. Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical Review*, 159:98–103, 1967.
- [89] W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens, and K.R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small water clusters. *Journal of Chemical Physics*, 76:637–649, 1982.
- [90] S. Wonczak. *Molekulardynamische Simulationen von Argon-Clustern*. PhD thesis, Universität Köln, 2001.

- [91] P. Erhart and K. Albe. The role of thermostats in modeling vapor phase condensation of silicon nanoparticles. *Applied Surface Science*, 226:12–18, 2004.
- [92] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. Van Gunsteren, A. DiNola, and J.R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *Journal of Chemical Physics*, 81:3684–3690, 1984.
- [93] S. Nosé. A molecular dynamics method for the simulation in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52:255–268, 1984.
- [94] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics method. *Journal of Chemical Physics*, 81:511–519, 1984.
- [95] W.G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31:1695–1697, 1985.
- [96] W.G. Hoover. Constant pressure equations of motion. *Physical Review A*, 34:2499–2500, 1986.
- [97] H.C. Andersen. Molecular dynamics at constant pressure and/or temperature. *Journal of Chemical Physics*, 72:2384–2393, 1980.
- [98] Y. Fukano. Particles of  $\gamma$ -iron quenched at room temperature. *Japanese Journal of Applied Physics*, 13:1001–1002, 1974.
- [99] C.G. Granqvist and R.A. Buhrmann. Ultrafine metal particles. *Journal of Applied Physics*, 47:2200–2219, 1976.
- [100] P. Krasnochtchekov, K. Albe, and R.S. Averback. Simulations of the inert gas condensation process. *Zeitung für Metallkunde*, 94:1098–1105, 2003.
- [101] J. Westergren, H. Grönbeck, S.-G. Kim, and D. Tománek. Noble gas temperature control of metal clusters: a molecular dynamics study. *Journal of Chemical Physics*, 107:3071–3079, 1997.
- [102] M.D. Rumminger, D. Reinelt, V. Babushok, and G.T. Linteris. Numerical study of the inhibition of premixed and diffusion flames by iron pentacarbonyl. *Combustion and Flame*, 116:207–219, 1999.
- [103] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 6th edition, 1983.

- [104] H. Purdum, P.A. Montano, G.K. Shenoy, and T. Morrison. Extended-x-ray-absorption-finestructure-study of small Fe-molecules in solid neon. *Physical Review B*, 25:4412–4417, 1982.
- [105] M. Moskovits and D.P. DiLella. Di-iron and nickeliron. *Journal of Chemical Physics*, 73:4917–4924, 1980.
- [106] L. Lian, C.X. Su, and P.B. Armentrout. Collision-induced dissociation of  $\text{Fe}_n^+$  ( $n = 2-19$ ) with Xe: bond energies, geometric structures, and dissociation pathways. *Journal of Chemical Physics*, 97:4072–4083, 1992.
- [107] P.M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. *Physical Review*, 34:57–64, 1929.
- [108] H. Ma, S.L. Qiu, and P.M. Marcus. Pressure instability of bcc iron. *Physical Review B*, 66:024113, 2002.
- [109] F. Ercolessi, M. Parrinello, and E. Tosatti. Simulation of gold in the glue model. *Philosophical Magazine A*, 58:213–226, 1988.
- [110] A.E. Carlsson. Beyond pair potentials in elemental transition metals and semiconductors. *Solid State Physics*, 43:1–91, 1990.
- [111] R.P. Gupta. Lattice relaxations at a metal surface. *Physical Review B*, 23:6265–6270, 1981.
- [112] R.A. Johnson. Relationship between two-body interatomic potentials in a lattice model and elastic constants. *Physical Review B*, 6:2094–2100, 1972.
- [113] J.K. Nørskov and N.D. Lang. Effective-medium theory of chemical binding: application to chemisorption. *Physical Review B*, 21:2131–2136, 1980.
- [114] M.J. Stott and E. Zaremba. Quasiatoms: An approach to atoms in nonuniform electronic systems. *Physical Review B*, 22:1564–1583, 1980.
- [115] M.J. Puska, R.M. Nieminen, and M. Manninen. Atoms embedded in an electron gas: Immersion energies. *Physical Review B*, 24:3037–3047, 1981.
- [116] M.S. Daw and M.I. Baskes. Embedded atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B*, 29:6443–6453, 1984.

- [117] M.S. Daw and M.I. Baskes. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. *Physical Review Letters*, 50:1285–1288, 1983.
- [118] R. Meyer. *Computersimulationen martensitischer Phasenübergänge in Eisen-Nickel- und Nickel-Aluminium-Legierungen*. PhD thesis, Universität Duisburg, 1998.
- [119] M.W. Finnis and J.E. Sinclair. A simple  $N$ -body potential for transition metals. *Philosophical Magazine A*, 50:45–55, 1984.
- [120] A.P. Sutton and J. Chen. Long-range Finnis-Sinclair potentials. *Philosophical Magazine Letters*, 61:139–146, 1990.
- [121] M.I. Baskes. Modified embedded atom potentials for cubic materials and impurities. *Physical Review B*, 46:2727–2742, 1992.
- [122] B.-J. Lee and M.I. Baskes. Second nearest neighbour modified embedded-atom-method potential. *Physical Review B*, 62:8564–8567, 2000.
- [123] F.H. Stillinger and T.S. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Physical Review B*, 31:5262–5271, 1985.
- [124] J. Tersoff. New empirical model for the structural properties of silicon. *Physical Review Letters*, 56:632–635, 1986.
- [125] M.S. Daw. Model of metallic cohesion: The embedded-atom method. *Physical Review B*, 39:7441–7452, 1989.
- [126] F. Ercolessi and J.B. Adams. Interatomic potentials from first-principles calculations: the force-matching method. *Europhysics Letters*, 26:583–588, 1994.
- [127] X.Y. Liu, J.B. Adams, F. Ercolessi, and J.A. Moriarty. EAM potential for magnesium from quantum mechanical forces. *Modelling in Simulation, Materials Science and Engineering*, 4:293–303, 1996.
- [128] S.M. Foiles. Application of the embedded atom method to liquid transition metals. *Physical Review B*, 32:3409–3415, 1985.
- [129] R. Meyer and P. Entel. Martensite-austenite transition and phonon dispersion curves of  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$  studied by molecular-dynamics simulations. *Physical Review B*, 57:5140–5147, 1998.

- [130] S.M. Foiles, M.I. Baskes, and M.S. Daw. Embedded-atom-functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Physical Review B*, 32:3409–3415, 1986.
- [131] X.W. Zhou, H.N.G. Wadley, R.A. Johnson, D.J. Larson, N. Tabat, A. Cerezo, A.K. Petford-Long, G.D.W. Smith, P.H. Clifton, R.L. Martens, and T.F. Kelly. Atomic scale structure of sputtered metal multilayers. *Acta Materialia*, 49:4005–4015, 2001.
- [132] R.A. Johnson. Analytic embedded atom method for fcc-metals. *Physical Review B*, 37:3924–3931, 1988.
- [133] R.A. Johnson and D.J. Oh. Analytic embedded atom method for bcc-metals. *Journal of Materials Research*, 4:1195–1201, 1989.
- [134] M. Wen, X.-J. Xu, S. Fukuyama, and K. Yokogawa. Embedded-atom-method functions for the body-centered-cubic iron and hydrogen. *Journal of Materials Research*, 16:3496–3502, 2001.
- [135] E. Clementi and C. Roetti. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 14:167, 1974.
- [136] W. Ostwald. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 22:289–302, 1897.
- [137] T. Kraska. Stability limits of pure substances: an investigation based on equations of state. *Industry & Engineering Chemistry Research*, 43:6213–6221, 2004.
- [138] P.E. Wagner and R. Strey. Measurements of homogeneous nucleation rates for *n*-nonane vapour using a two-piston expansion chamber. *Journal of Chemical Physics*, 80:5266–5275, 1984.
- [139] R. Strey, P.E. Wagner, and T. Schmeling. Homogeneous nucleation rates for the *n*-alcohols from a two-piston expansion chamber. *Journal of Chemical Physics*, 84:2325–2335, 1986.
- [140] J. Wölk and R. Strey. Homogeneous nucleation of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O in comparison: the isotope effect. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105:11683–11701, 2002.
- [141] K. Yasuoka and M. Matsumoto. Molecular dynamics of homogeneous nucleation in the vapour phase. II. Water. *Journal of Chemical Physics*, 109:8463–8470, 1998.

- [142] M. Volmer and A. Weber. Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)*, 119:277–301, 1926.
- [143] R. Becker and W. Döring. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Annalen der Physik*, 24:719–752, 1935.
- [144] S.L. Girshick and C.P. Chiu. A new expression for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated vapour. *Journal of Chemical Physics*, 93:1273–1277, 1990.
- [145] H. Reiss, W.K. Kegel, and J.L. Katz. Role of the model dependent translational volume scale in the classical theory of nucleation. *Journal of Physical Chemistry A*, 102:8548–8555, 1998.
- [146] D. Kashchiev. Thermodynamically consistent description of the work to form a nucleus of any size. *Journal of Chemical Physics*, 118:1837–1851, 2003.
- [147] Y. Viisanen, R. Strey, and H. Reiss. Homogeneous nucleation rates for water. *Journal of Chemical Physics*, 99:4680–4692, 1993.
- [148] R. Strey, P.E. Wagner, and Y. Viisanen. The problem of measuring homogeneous nucleation rates and the molecular contents of nuclei: progress in the form of nucleation pulse measurements. *The Journal of Physical Chemistry*, 98:7748–7758, 1994.
- [149] J. Wölk. *Homogene Keimbildung von  $H_2O$  und  $D_2O$* . PhD thesis, Universität Köln, 2001.
- [150] S.J. Plimpton and B.A. Hendrickson. Parallel molecular dynamics with the embedded atom method. In A. Broughton, P. Bristowe, and J. Newsam, editors, *Materials Theory and Modelling, MRS Proceedings 271*, page 37, 1993.
- [151] <http://www.cs.sandia.gov/~sjplimp/codes.html>.
- [152] T. Lange, C. Hellweg, B. Fischer, N. Lümmer, R. Rozas, and T. Kraska. Installation und Betrieb eines Beowulf Clusters in der Physikalischen Chemie. *RRZK-Kompass*, 100:20–23, 2004.
- [153] H. Levsen. Administration: Debian-basierte automatische Installationen. *iX*, 4:142–145, 2004. Heise Zeitschriften Verlag.
- [154] <http://www.informatik.uni-koeln.de/fai/>.

- [155] F.H. Stillinger. Rigorous basis of the Frenkel-band theory of association equilibrium. *Journal of Chemical Physics*, 38:1486–1494, 1963.
- [156] S.D. Stoddard. Identifying clusters in computer experiments on systems of particles. *Journal of Computational Physics*, 27:291–293, 1978.
- [157] J.D. Honeycutt and H.C. Andersen. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters. *The Journal of Physical Chemistry*, 91:4950–4963, 1987.
- [158] A.S. Clarke and H. Jónsson. Structural changes accompanying densification of random hard-sphere packings. *Physical Review E*, 47:3975–3984, 1993.
- [159] D. Faken and H. Jónsson. Systematic analysis of local atomic structure combined with 3D computer graphics. *Computational Materials Science*, 2:279–286, 1994.
- [160] C.L. Cleveland, W.D. Luedtke, and U. Landman. Melting of gold clusters. *Physical Review B*, 60:5065–5077, 1999.
- [161] L.J. Lewis, P. Jensen, and J.-L. Barrat. Melting, freezing, and coalescence of gold clusters. *Physical Review B*, 56:2248–2257, 1997.
- [162] S. Hendy, S.A. Brown, and M. Hyslop. On the coalescence of nanoscale metal clusters. *Physical Review B*, 68:241403, 2003.
- [163] D.R. Lide, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press Boca Raton, Ann Arbour, Boston, 72<sup>nd</sup> edition, 1991.
- [164] <http://www.pas.rochester.edu/~wangyt/algorithms/cone/>.
- [165] D.M. Martinez, F.T. Ferguson, R.H. Heist, and J.A. Nuth III. Application of scaled nucleation theory to metallic vapor condensation. *Journal of Chemical Physics*, 115:310–316, 2001.
- [166] M. Aniya. Estimation of critical constants from boiling temperature and atomic parameters. *Physica B*, 239:144–150, 1997.
- [167] F. Gao, R.L. Johnston, and J.N. Murrell. Empirical many-body potential energy functions for iron. *The Journal of Physical Chemistry*, 97:12073–12082, 1993.
- [168] C.B. Alcock, V.P. Itkin, and M.K. Horrigan. Vapour pressure equations for the metallic elements: 298–2500 K. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 23:309–313, 1984.



- [169] K.E.J. Lehtinen and M.R. Zachariah. Effect of coalescence energy release on the temporal shape evolution of nanoparticles. *Physical Review B*, 63:205402, 2001.
- [170] K. Kadau, T.C. German, P.S. Lomdahl, and B.L. Holian. Microscopic view of structural phase transitions induced by shock waves. *Science*, 296:1681–1684, 2002.
- [171] U. Müller. *Anorganische Strukturchemie*. Teubner Stuttgart, 1996.
- [172] H. Vogel. *Gerthsen Physik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 18th edition, 1995.
- [173] F. Huisken, B. Kohn, R. Alexandrescu, and I. Morjan. Reactions of iron clusters with oxygen and ethylene: Observation of particularly stable species. *Journal of Chemical Physics*, 113:6579–6584, 2000.
- [174] L.C. Cune and M. Apostol. Iron-ethylene cluster  $\text{Fe}_{13}(\text{C}_2\text{H}_2)_6$ . *Journal of Theoretical Physics*, 51:1–3, 2000.
- [175] H.-G. Boyen, G. Kästle, P. Ziemann, G. Schmid, M.G. Garnier, and P. Oelhafen. Chemically induced metal-to-insulator transition in  $\text{Au}_{55}$  clusters: effect of stabilizing ligands on the electronic properties of nanoparticles. *Physical Review Letters*, 87:275401, 2001.
- [176] J.P.K. Doye and F. Calvo. Entropic effects on the size dependence of cluster structure. *Physical Review Letters*, 86:3570–3573, 2001.
- [177] D.R. Nelson. Order, frustration, and defects in liquids and glasses. *Physical Review B*, 28:5515–5535, 1983.
- [178] D. Holland-Moritz. Short-range order and solid-liquid interfaces in undercooled melts. *International Journal of Non-Equilibrium Processes*, 11:169–199, 1998.
- [179] C.L. Cleveland, W.D. Luedtke, and U. Landman. Melting of gold clusters: icosahedral precursors. *Physical Review Letters*, 81:2036–2039, 1998.
- [180] D. Tománek, S. Mukherjee, and K.H. Bennemann. Simple theory for the electronic and atomic structure of small clusters. *Physical Review B*, 28:665–673, 1983.

- [181] S.H. Huh, H.K. Kim, J.W. Park, and G.H. Lee. Critical cluster size of metallic Cr and Mo nanoclusters. *Physical Review B*, 62:2937–2943, 2000.
- [182] N. Combe, P. Jensen, and A. Pimpinelli. Changing shapes in the nanoworld. *Physical Review Letters*, 85:110–113, 2000.
- [183] M.G. Lagally and Z. Zhang. Thin-film cliffhanger. *Nature*, 417:907–910, 2002.
- [184] H. Huang and J. Wang. Surface kinetics: step-facet barriers. *Applied Physics Letters*, 83:4752–4754, 2003.
- [185] B. Senger, P. Schaaf, D.S. Corti, R. Bowles, J.-C. Voegel, and H. Reiss. A molecular theory of the homogeneous nucleation rate. I. Formation and fundamental issues. *Journal of Chemical Physics*, 110:6421–6437, 1999.

# Danksagung

Herrn Priv.-Doz. Dr. Thomas Kraska danke ich für dieses äusserst interessante und aktuelle Forschungsthema und die angenehme Betreuung und Unterstützung während der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Reinhard Strey danke ich für die Übernahme des Koreferats und die Unterstützung im Verlauf des VerMoS-Projektes.

Für finanzielle Unterstützung danke ich dem Land Nordrhein-Westfalen, das diese Arbeit im Rahmen des Verbundprojektes Modellbildung und Simulation in der Produktionslinie chemischer Produkte (VerMoS) gefördert hat. Der Wilhelm-und-Else-Heraeus-Stiftung danke ich für die Möglichkeit der Teilnahme an zwei Ferienschulen und der DPG-Frühjahrstagung in Regensburg 2004.

Meinen Eltern danke ich für all die Unterstützung und das Vertrauen, das ich in den letzten Jahren erfahren habe.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Arbeitskreise Kraska, Deiters und Strey danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Den Mitarbeitern des Instituts für theoretische Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in Halle (Saale) danke ich für die freundliche Unterstützung während der dortigen WE-Heraeus-Ferierschule im September 2004.

Roland Wilke und Joachim Prochotta danke ich für die kritische Durchsicht der ersten Versionen des Skripts.

Vielen lieben Dank an alle meine Freundinnen und Freunde in Nah und Fern, die mich in den harten Zeiten nicht vergessen sondern für Ablenkung und Erholung gesorgt haben.



# Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Priv.-Doz. Dr. Thomas Kraska betreut worden.

Köln im September 2004, Norbert Lümme

## Teilpublikationen

- N. Lümme, T. Kraska, *Investigation of the formation of iron nanoparticles from the gas phase by molecular dynamics simulation*, *Nanotechnology* **15**, 525-533 (2004)
- N. Lümme, T. Kraska, *Influence of the carrier gas on the formation of iron nano-particles from the gas phase: a molecular dynamics study*, *Computational Materials Science*, angenommen
- N. Lümme, T. Kraska, *Coalescence of iron clusters embedded in an inert gas heat bath investigated by molecular dynamics*, *Physical Review B*, eingereicht



# Lebenslauf

<b>Name</b>	Norbert Lümme
<b>Geburtsdatum</b>	19. Juni 1975
<b>Geburtsort</b>	Neuss
<b>Staatsangehörigkeit</b>	Deutsch
<b>Schulbildung</b>	
1981 – 1985	Grundschule Nord in Dormagen
1985 – 1991	Städtische Realschule am Sportpark Dormagen
1991 – 1994	Bettina-von-Arnim Gymnasium Dormagen
<b>Zivildienst</b>	
07.1994 – 09.1995	Jugendgästehaus Bonn Bad Godesberg und Caritasverband Dormagen
<b>Studium</b>	
10.1995 – 09.2001	Studium der Physik an der Heinrich-Heine- Universität Düsseldorf Abschluss: Diplom Thema der Diplomarbeit: Aufbau und Kon- zeption von Experimenten zum Test der Newtonschen Gravitationskraft bei kleinen Abständen, angefertigt am Institut für Ex- perimentalphysik
11.2001 – 12.2001	wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für Experimentalphysik der Heinrich-Heine- Universität Düsseldorf
seit 01.2002	Promotion am Institut für Physikalische Chemie der Universität Köln
16.9. – 27.9.2002	Teilnahme am WE-Heraeus-Ferienkurs <i>Com- putational Material Science</i> des Fachbereichs Physik der Martin-Luther-Universität Hal- le/Wittenberg
04.11. – 15.11.2002	Teilnahme am Kurs <i>Understanding Molecu- lar Simulations</i> des Department of Chemistry der Universität Amsterdam/NL
13.09.– 24.09.2004	Teilnahme am WE-Heraeus-Ferienkurs <i>Phy- sik der magnetischen Nanostrukturen</i> des Fachbereichs Physik der Martin-Luther- Universität Halle/Wittenberg