

**Freie Enthalpie binärer metallischer
Legierungsschmelzen:
Molekulardynamik Simulationen für $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von
Klaus-Boris Küchemann
aus Rendsburg

Göttingen 2004

D7

Referent: Prof. Dr. H. Teichler

Koreferent: Prof. Dr. R. Kirchheim

Tag der mündlichen Prüfung:

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Molekulardynamik-Simulationen	11
2.1	Methode	11
2.2	MD-Simulationsprogramm	13
3	Theorie	17
3.1	Freie Enthalpie binärer Schmelzen mit Zusammensetzung von intermetallischen kristallinen P	
3.2	Freie Enthalpie der Schmelze beliebiger Zusammensetzung	19
3.3	Bestimmung der Modell-Schmelztemperatur	21
4	Durchführung der MD-Simulationen	25
4.1	Bestimmung der Schmelztemperatur von NiZr_2 und NiZr	25
4.2	Ermittlung der spezifischen Wärmekapazitäten	27
4.3	Ermittlung der Schmelzwärme	29
4.4	Vibrationsentropie	30
4.5	Berechnung der freien Enthalpie für $\text{Ni}_{0.33}\text{Zr}_{0.67}$ und $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$	37
4.6	Gradient des chemischen Potentials	39
4.7	Ermittlung des Volumenquotienten	42
4.8	Freie Enthalpie der Schmelze bei allgemeiner Konzentration	43
5	Diskussion	47
5.1	Vergleich mit experimentellen Daten	47
5.1.1	Das Vibrationsspektrum des Zr-Kristalls	47

5.1.2	Die spezifische Wärmekapazität der Kristalle	48
5.1.3	Die Schmelztemperaturen	48
5.1.4	Die Schmelzentropien	49
5.2	Test der ermittelten Werte der freien Enthalpie	50
5.2.1	Liquiduskurve zwischen Zr-Kristall und NiZr-Schmelze	50
5.2.2	Zr-reicher Teil des Phasendiagramms	53
6	Zusammenfassung	55
A	Rechnung zur Bestimmung des Volumenquotienten	57
B	Konfigurationsentropie im krz-Kristall am Beispiel Zr mit interstitiell gelöstem Ni in Okta	
C	Minimum der freien Enthalpie bei angelegtem Zusatzpotential	61

Kapitel 1

Einleitung

Bei der thermodynamischen Beschreibung von Phasentübergängen und Phasengleichgewichten ist das zugehörige thermodynamische Potential die wesentliche Kenngröße: Bei Phasengleichgewicht zwischen zwei oder mehreren Phasen sind deren chemische Potentiale, d.h. die Variation des thermodynamischen Potentials mit den Teilchenzahlen gleich. Darüber hinaus ist der Gesamtwert des thermodynamischen Potentials die Größe, deren Minimum die thermodynamisch stabile Struktur bestimmt. Deshalb hat die Kenntnis des thermodynamischen bzw. des chemischen Potentials eine hohe Bedeutung für die Erforschung jeglicher Phänomene bei Phasengleichgewichten.

In dieser Arbeit betrachten wir binäre Legierungen, wie sie im Bereich der Materialphysik als Prototypen mehrkomponentiger Systeme von großem Interesse sind, und zwar metallische Legierungen unter isobaren Bedingungen. Dann ist die freie Enthalpie das relevante thermodynamische Potential.

Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, im mikroskopischen Bereich eine Methode zur einfachen numerischen Ermittlung der freien Enthalpie der binären Schmelzen beliebiger Zusammensetzung zu entwickeln. Damit sollen die thermodynamischen Gleichgewichte zwischen Schmelze und Kristall, wie sie in den Phasendiagrammen der Legierungen erfasst werden, im Atomistischen einer hinreichend einfachen numerischen Behandlung zugänglich gemacht werden. Vertieftes Verständnis dieser Gleichgewichte und der damit verknüpften Strukturen ist von wichtiger technologischer Relevanz, da sie die Grundlagen liefern für das Verständnis der Erstarrungsvorgänge, über die im großen Umfang technisch

relevante kristalline Materialien produziert werden.

Für die Ermittlung des thermodynamischen Potentials der beteiligten Phasen bei Erstarrungsprozessen ist der entropische Anteil die schwieriger zugängliche Grösse; die enthalpischen (oder energetischen) Anteile sind aus atomistischen Modellierungen verschiedenster Art zugänglich, z.B. aus First Principles Local Density Approximation (LDA) Modellierungen [1], aus Cluster Entwicklungen (ECI) [2], aus EAM-Beschreibungen [3], oder über geeignete phänomenologische Wechselwirkungspotentiale, wie wir sie hier benutzen.

Für kristalline Legierungen sind die Entropiebeiträge der Vibrationsfreiheitsgrade leicht zugänglich. Damit kann die freie Enthalpie defektfreier geordneter, kristalliner Phasen in einfacher Weise beschrieben werden. Ungeordnete Phasen erfordern die Abschätzung der Konfigurationsentropie — entweder in einfachen analytischen Ansätzen oder durch Monte Carlo (MC) Verfahren.

Entsprechende first principles Analysen sind kürzlich z.B. zur Ermittlung der Mischungslücke in entmischenden Legierungen durchgeführt worden, zur Ermittlung der Stabilitätsbereiche der kristallinen Phasen bzw. der zweiphasig kristallinen Bereiche im Palladium - Vanadium - System [2].

Die für diese kristallinen Phasen angewandten Methoden zur Abschätzung der Entropie erweisen sich als ungeeignet zur Behandlung binärer Legierungsschmelzen. Dementsprechend wird bei den atomistischen Computerstudien der Phasendiagramme binärer Legierungen i.Allg. die Schmelze als eigenständige Phase häufig nicht berücksichtigt, sondern nur die Stabilität der kristallinen Phasen diskutiert.

Vor diesem Hintergrund ist es Ziel der vorliegenden Arbeit, eine hinreichend einfache Methode zur numerischen Ermittlung der freien Enthalpie einer binären metallischen Legierungsschmelze allgemeiner Zusammensetzung zu entwickeln und damit auch den Hochtemperaturbereich der Phasendiagramme einer einfachen atomistischen Behandlung zugänglich zu machen.

Standardmethoden zur Erfassung entropischer Effekte in der freien Enthalpie bzw. im chemischen Potential basieren auf MC Verfahren [4] [5][6], die insbesondere beim Ising-Modell oder vergleichbaren Modellen gut anwendbar sind. In den binären Schmelzen me-

tallischer Dichte tritt als spezielles Problem auf, dass Teilchenaustausch und Teilchenzuführung oder -entnahme mit starken strukturellen Veränderungen einher gehen, so dass Änderungen der Konfiguration und strukturelle Relaxation unvermeidlich miteinander verknüpft sind.

Damit sind allenfalls Hybrid - Methoden aus MC und Molekulardynamik (MD) Modellierung geeignet. Beispiel eines solchen Verfahrens ist die Modellierung der Mischungslücke im kristallinen Teil des Pd-H-Phasendiagramms [7], wobei die Modellierung die H-Verteilung unter Berücksichtigung von Entropie und Gitterverzerrung bestimmt wird.

Die meisten Methoden zur Ermittlung der freien Enthalpie bzw. des chemischen Potentials basieren auf Monte-Carlo Verfahren. Dabei werden in Zufallsexperimenten bestimmte Eigenschaften der Konfigurationen verändert, und die Wahrscheinlichkeit für eine Veränderung aus einer energetischen Wichtung der Auswirkungen ermittelt.

Die einfachste Methode ist das Einsetzen eines Testpartikels, wie von Widom 1963 [4] beschrieben. Dort werden in einer MC Simulation beliebige Konfigurationen herausgenommen, ein Testpartikel zugefügt und seine Bewegung in der sonst angehaltenen Konfiguration simuliert. Dabei wird seine potentielle Energie über die Zustandsgleichung in Relation mit der thermodynamischen Aktivität gebracht. Da diese Methode nur in Ensembles mit geringer Partikeldichte effektiv ist, wurden vielfältige Erweiterungen zur Anwendung auf dichtere Systeme entwickelt.

In der Monographie [8] sind mehrere Kapitel dem Thema freie Enthalpie gewidmet, welche einen ausführlichen Überblick bieten und die einzelnen Methoden ausführlich beschreiben. Zu den erweiterten MC-Methoden gehören die 'Umbrella-Sampling'-Methode [9], die 'Expanded Ensembles'-Methode [10] [11] [12] und die 'Histogram/ Distribution'-Methode [13] [6] [5] [14].

Methoden, die auf der testweisen Entnahme von Partikeln basieren statt auf Partikeleinfügung, können zu ganz anderen Ergebnissen führen als letztere. Man denke an ein Hartkugelsystem, wo sich die Enthalpie bei der Partikelentnahme nicht ändert und diese daher immer erfolgreich ist, während das Einsetzen eines Testpartikels nur dann erfolgt, wenn es dabei zu keiner Überlappung mit einem der anderen Partikel kommt, weil dieses zu einer unendlich hohen Enthalpie führen würde.

Die Arbeitsweise der erweiterten Methoden liegt darin, dass der Testpartikel nicht mehr in einem Schritt eingefügt wird, sondern Zwischenschritte zwischen Anwesenheit und Abwesenheit des Testpartikels modelliert werden. Ein solcher Zwischenschritt könnte beispielsweise die Anwesenheit eines Hartkugelteilchens kleineren Durchmessers sein. Die Methoden unterscheiden sich hinsichtlich der Frage, welches System in den Simulationen das Referenzsystem bildet.

Bei der 'Staged Insertion-Method' [15] wird z.B. eine Lennard-Jones(LJ)-Flüssigkeit mit einem zusätzlichen kleineren Hartkugelteilchen simuliert. Statt des Einsetzens eines Testpartikels wird hier getestet, welche Auswirkungen es hat, dieses Hartkugelteilchen in ein LJ-Teilchen umzuwandeln und ein neues Hartkugelteilchen an einer anderen Stelle wieder einzufügen. Da hier zwei statistisch unabhängige Vorgänge untersucht werden, die jede für sich eine wesentlich größere Wahrscheinlichkeit haben, führt dies zu einer Reduzierung des Rechenaufwandes bei dichteren Systemen gegenüber der Widom-Methode.

Alle Testpartikelmethode (bis auf die 'Histogram/Distribution'-Methode) basieren auf einer zusätzlichen Einfügung von MC Schritten. Bei der 'Histogram/Distribution'-Methode werden die Energieverteilungen während zweier MC-Simulationen ausgewertet, wo bei einem System ein Teilchen durch ein ideales Gasteilchen ersetzt wurde. Um auch die freie Enthalpie dichter Systeme bestimmen zu können, werden auch Systeme mit Zwischenteilchen simuliert.

Die 'Expanded Ensembles'-Methode ermöglicht es dem Testpartikel über einen Kopplungsparameter zwischen An- und Abwesenheit kontinuierlich hin- und herzuwandern und berechnet die freie Enthalpie über die Häufigkeitsverteilung der Zwischenstufen.

Bei der 'Umbrella-Sampling'-Methode wird die freie Enthalpie eines zu untersuchenden Systems mit der bekannten freien Enthalpie eines anderen Systems (Referenzsystem) verglichen. Um eine für die statistische Genauigkeit ausreichende Trefferquote zu erreichen, wird hierfür ein System simuliert, welches möglichst viele Konfigurationen liefert, die sowohl im zu untersuchenden System als auch im Referenzsystem oft genug vorkommen.

Die 'Histogram-Distribution'-Methode sowie die 'Umbrella-Sampling'-Methode vertragen sich überhaupt nicht mit Molekulardynamik(MD)- Simulationen.

Ein weiteres Verfahren ist die thermodynamische Integration. Damit sind nicht nur

reale Integrationswege wie Volumen-, Druck- oder Temperaturänderungen gemeint, sondern es kann die Veränderung des Potentials von einigen bzw. von allen Teilchen in der Simulation einen effektiven Integrationsweg bieten [16]. Dieses Verfahren ist sowohl mit MD- als auch mit MC-Simulationen realisierbar. In [17] wird beispielsweise ein glasbildendes, aus organischen Molekülen bestehendes Material untersucht. Hierbei wird zunächst in der Hochtemperaturphase bei niedrigen Drücken die Entropie wie beim idealen Gas ermittelt. Dann wird die Probe verdichtet, bis sie jenseits des Druckes des kritischen Punktes ist. Von dort aus kann die Probe abgekühlt werden, ohne dass ein Phasenübergang erster Ordnung geschieht. In metallischen Legierungsschmelzen, speziell im hier untersuchten NiZr-System, betragen die attraktiven NiZr- und ZrZr-Bindungsenergien etwa 0,4 eV. Eine hinreichende Dissoziation aller atomaren Cluster wird deshalb erst bei Temperaturen oberhalb von 10^5 K erreicht, so dass sich die Probe annähernd wie ein ideales Gas verhält. Die Entropien im druckfreien Bereich von 10^3 K sind dann durch Integration des jeweiligen Wärmeaustausches über ein sehr großes Temperatur- und Druckintervall zu ermitteln. Diese Prozedur ist für jede Zusammensetzung der Legierung separat durchzuführen.

Ein reines MD-Verfahren zur Bestimmung des chemischen Potentials wurde von Rowley et al. [18] [19] [20] vorgestellt. Es beruht auf dem Prinzip der Messung des osmotischen Drucks, der auf eine semipermeable Grenze innerhalb der Simulationsbox wirkt. Dies ermöglicht die Berechnung des Unterschiedes des chemischen Potentials des Lösungsmittels auf beiden Seiten der semipermeablen Wand. Damit ist ein Verfahren zur direkten Bestimmung des chemischen Potentials gegeben, falls auf der einen Seite der semipermeablen Wand der Zustand eines idealen Gases herrscht. Dieses erfordert allerdings, dass die Konstituenten bei den gegebenen Temperaturen leicht flüchtig sind, was für eine binäre metallische Legierungsschmelze kurz über dem Schmelzpunkt nicht zutrifft.

Zur Erfassung der entropischen Effekte machen wir bei der Behandlung der Schmelzen von deren Ergodizität Gebrauch und nutzen aus, dass in diesem Fall die thermodynamischen Informationen nicht nur im Scharmittel, sondern auch im Zeitmittel enthalten sind. Somit sind im ergodischen System die Entropieeffekte auch im Zeitmittel verborgen und über MD-Simulationen erfassbar. Im einzelnen beruht unsere Ermittlung der freien Enthalpie der Schmelze auf zwei Teilschritten.

- (a) In kristallinen Systemen ist die Berechnung der Schwingungsentropie durch Auswerten der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion möglich [21]. In einem fehlerfreien Kristall ist die Konfigurationsentropie null, so dass die Gesamtentropie gleich der Schwingungsentropie ist. In dieser Arbeit wird dieses Verfahren zur Berechnung der Absolutwerte der Entropie der Kristallinen Systeme NiZr₂ und NiZr genutzt. Mit dieser Grundlage kann aufgrund klassischer thermodynamischer Gleichungen die Entropie der Schmelze bei den entsprechenden Zusammensetzungen berechnet werden.
- (b) Für die Bestimmung der Differenzen des chemischen Potentials von Konstituenten in Schmelzen unterschiedlicher Konzentrationen wurde ein Verfahren entwickelt, das die Reaktion des Systems auf äußere Hilfspotentiale ausnutzt, ähnlich der elektrochemischen Messung der Aktivität, wie sie in [22] beschrieben ist.

Letzteres erlaubt die Bestimmung von $\partial_x^2 g(x) = \partial_x(\mu_{Ni}(x) - \mu_{Zr}(x))$ aus MD-Simulationen, wobei $g(x)$ die Dichte der freien Enthalpie pro Atom einer Ni_xZr_{1-x} - Schmelze bedeutet und μ_{Ni} , μ_{Zr} die zugehörigen chemischen Potentiale bezeichnet. Mit den Werten der freien Enthalpie für NiZr- und NiZr₂ -Schmelzen aus (a) kann daraus dann $g(x)$ ermittelt werden.

Um die Ergebnisse dieser Simulationen bewerten zu können, wird mit der so ermittelten freien Enthalpie die Konstruktion eines Teils des Ni-Zr-Phasendiagramms durchgeführt und dieses einerseits mit den Ergebnissen entsprechender Simulationen von Schmelze/Kristall-Gleichgewichten und andererseits mit dem realen Phasendiagramm verglichen.

Kapitel 2

Molekulardynamik-Simulationen

In dieser Arbeit wird die freie Enthalpie virtueller NiZr-Schmelzen untersucht, die mittels Molekulardynamik(MD)-Simulationen modelliert werden. Dieses Kapitel soll sich vor allem mit den allgemeinen Grundzügen der MD-Simulationen befassen.

2.1 Methode

In der Molekulardynamik werden die Trajektorien der einzelnen Atome als klassischer Teilchen durch numerische Integration der Newtonschen Bewegungsgleichung unter Einfluss der Potentialfunktion $E_{pot}(\{r_i\})$ berechnet:

$$m_i \ddot{r}_j = -\frac{\partial E_{pot}(\{r_i\})}{\partial r_j}. \quad (2.1)$$

Betrachtet werden dabei N Teilchen in einer orthorhombischen Simulationsbox. Für dieses N -Teilchenproblem werden die Koordinaten r_i ($i \in \{1 \dots N\}$) der Teilchen mit den Massen m_i in Zeitschritten neu ermittelt, die so kurz sind, dass die thermischen atomaren Schwingungen noch gut aufgelöst werden. Um Oberflächeneffekte an den Rändern der Simulationsbox zu vermeiden, werden meistens periodische Randbedingungen benutzt.

Durch geeignete Nebenbedingungen lassen sich thermodynamische Größen für das simulierte Ensemble festlegen. So ist es möglich, mit der Beziehung

$$P = \frac{\partial H}{\partial V} \quad (2.2)$$

den Druck in einer Teilchenkonfiguration über die Variation der Enthalpie H mit dem Volumen V zu bestimmen und durch Volumen Anpassung zu regeln. Entsprechend ist auch eine Messung und Regulierung von Schermodulen möglich:

$$F_R = \frac{\partial H}{\partial KL_R}. \quad (2.3)$$

Hierbei steht R für die Richtungen x, y, z ; F für die in die entsprechende Richtung wirkende Kraft und KL für die jeweilige Kantenlänge der Simulationsbox.

Ein weiterer wichtiger Parameter zur thermodynamischen Beschreibung einer Teilchenkonfiguration ist die Temperatur. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Teilchenbewegung nach dem Gleichverteilungssatz mit der Temperatur durch folgende Beziehung verknüpft:

$$\frac{3}{2} \cdot k_B T = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \dot{r}_i^2. \quad (2.4)$$

Möglich ist eine Reskalierung der Teilchengeschwindigkeiten, so dass der Mittelwert der kinetischen Energie einer vorgegebenen Temperatur entspricht. Beim Einführen einer solchen Nebenbedingung zur Temperaturregelung muss überprüft werden, ob die kinetischen Energien der Teilchen bereits im Systemmittel nach dem Gleichverteilungssatz vorliegen. Ein solches isokinetisches Ensemble darf allerdings nicht mit dem kanonischen Ensemble gleichgesetzt werden. Es liefert aber, Ergodizität vorausgesetzt, bei Vorliegen einer Maxwell-Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten eine gute Näherung.

Zur Modellierung eines kanonischen Ensembles muss das System an ein Wärmebad angekoppelt werden. Schneider und Stoll [23] realisierten dies durch Ergänzung der interatomaren Kräfte durch gaußverteilte Zufallskräfte k_i und die Einführung interatomarer Reibungskräfte $\Gamma m_i p_i$, so dass die Bewegungsgleichung die Form einer Langevin-Gleichung erhält.

$$\partial_t p_i = -\nabla_i U(\{x_i\}) - \Gamma m_i p_i + k_i. \quad (2.5)$$

Die aufaddierten Zufallsimpulse stellen dabei eine temperaturunabhängige Heizrate dar, während die Reibungskräfte eine lineare temperaturabhängige Kühlung bewirken. Die sich einstellende Temperatur hängt vom Gleichgewicht beider Größen ab.

Andersen [24] hat zu poissonverteilten Zeitpunkten einem zufällig ausgewählten Atom einen komplett neuen Impuls gegeben, dessen Wert wiederum zufällig aus der Boltzmannverteilung bei der Temperatur T gezogen wurde.

Nosé [25] realisierte die Ankopplung an ein Wärmebad durch die Erweiterung des Ensembles um zwei zusätzliche Freiheitsgrade s und p_s . Dabei moduliert s die Zeitskala und damit die Impulse p_i ; p_s ist selbst wiederum der Impuls von s . Die Hamiltonfunktion wird dann

$$H = \sum_i p_i^2/2m_i s^2 + \phi(q) + p_s^2/2Q + gkT \ln s. \quad (2.6)$$

Die Konstante Q bildet dabei eine Masse für die Bewegung von s , T ist die gesetzte Temperatur und g die Anzahl der Freiheitsgrade des physikalischen Systems.

Das Zeitmittel eines kanonischen Systems mit der Temperatur T gleicht dem Scharmittel, da so die Markov-Kette im Phasenraum irreduzibel ist [24]. Da die Entropie im Scharmittel voll berücksichtigt ist, ist sie unter diesen Umständen auch im Zeitmittel enthalten.

2.2 MD-Simulationsprogramm

In dieser Arbeit wurde ein in C++ geschriebenes MD-Simulationsprogramm benutzt, das in unserer Arbeitsgruppe [26] [27] schon seit Jahren existiert und ständig an die jeweiligen Problemstellungen angepasst und erweitert wurde. Die letzten großen Veränderungen wurden von Böddeker im Rahmen seiner Dissertation [26] durchgeführt und in dieser beschrieben. Eine Beschreibung der Steuerung des Programms befindet sich bei Rößler [27]. Es seien hier nur die wichtigsten Eigenschaften und einige kleine Veränderungen im Rahmen dieser Arbeit beschrieben.

- Das Programm benutzt einen Gear-Prädiktor-Korrektor-Algorithmus 5. Stufe.
- Es gibt eine Nachbarschaftstabelle, in der für jedes Atom alle Atome innerhalb der Reichweite des Potentials plus einem Sicherheitsabstand eingetragen sind. Diese wird während der MD-Simulation regelmäßig erneuert.

- Es sind sowohl Bulk-Simulationen mit periodischen Randbedingungen in allen drei Dimensionen als auch Film-Simulationen mit periodischen Randbedingungen in x- und y-Richtung möglich.
- Eine Kontrolle des Drucks und der Schermodule ist implementiert, es sind aber auch Simulationen unter konstantem Volumen möglich.
- Die Temperaturregelung ist ein Hybrid zwischen dem Schneider- Stoll- Verfahren und der einfachen Reskalierung der Teilchengeschwindigkeiten. Es wird ein zufälliger Zusatzimpuls auf den bestehenden Impuls addiert und dann reskaliert. Das entspricht einer Anpassung des Dämpfungstherms an die geforderte Temperaturänderung.

Zwei Erweiterungen sind im Rahmen dieser Arbeit hinzugefügt:

- Es wurde die Option eines Kraftfeldes in zwei Schichten geschaffen, die in x- und y-Richtung ausgedehnt sind und in z-Richtung 2 \AA breit sind. Eine Schicht befindet sich in der Mitte der Simulationsbox, die andere am Rand, so dass sie die Simulationsbox in zwei Gebiete gleichen Volumens einteilen. Die Kräfte in diesen Schichten bilden Potentialstufen zwischen den Gebieten. Diese wirken unterschiedlich auf die beiden Atomsorten. Ni-Atome haben ein niedrigeres Potential in der einen Boxhälfte, Zr-Atome in der anderen Boxhälfte. Dabei sind die Kräfte in Abhängigkeit der jeweiligen Atomanteile so dimensioniert, dass sich die entstehenden Drücke gerade aufheben. Weiterhin soll, wenn n Ni-Atome in die erste Boxhälfte und dabei m Zr-Atome in die zweite Boxhälfte gehen, eine Potentialdifferenz von $n \cdot 0.1 \text{ eV}$ für das Gesamtsystem resultieren. Hierbei wird davon ausgegangen, dass n und m in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen, das aus dem Volumen der einzelnen Teilchen hervorgeht.
- Das Thermostat wurde so erweitert, dass statt einer Temperaturvorgabe auch eine Vorgabe der Enthalpie möglich ist. Dabei werden die potentielle und die kinetische Energie gemessen und deren Summe mit der Vorgabe verglichen. Die potentielle Energie hängt allerdings allein von der atomaren Konfiguration des Systems ab.

Dagegen wird die Reskalierung der kinetischen Energie schon beim herkömmlichen Thermostat benutzt. Die Anpassung der Summe an die Vorgabe geschieht deshalb ausschließlich durch eine Reskalierung der kinetischen Energie. Man könnte auch sagen, die Enthalpie wird über die Temperatur geregelt. Mit der Teilchengeschwindigkeit ändert sich aber auch die Schwingungsamplitude der einzelnen Teilchen und damit ihre mittlere potentielle Energie. Die Korrektur sollte also nicht zu abrupt erfolgen, sondern über mehrere kleine Korrekturschritte, in denen eine stetige Annäherung an die Vorgabe stattfindet.

Kapitel 3

Theorie

Das in dieser Arbeit benutzte Verfahren zur Ermittlung der freien Enthalpie einer binären metallischen Schmelze besteht aus zwei Schritten. Im ersten Schritt wird die freie Enthalpie von zwei Mischschmelzen mit den Zusammensetzungen von intermetallischen kristallinen Phasen ermittelt. Im zweiten Schritt wird die zweite Ableitung der freien Enthalpie nach der Zusammensetzung der betreffenden Schmelze ermittelt. Die für die anschließende Integration notwendigen Integrationskonstanten ergeben sich aus den in Schritt eins ermittelten Fixpunkten.

3.1 Freie Enthalpie binärer Schmelzen mit Zusammensetzung von intermetallischen kristallinen Phasen

Im ersten Schritt soll die freie Enthalpie der Schmelze bei zwei verschiedenen Zusammensetzungen ermittelt werden, nämlich NiZr und NiZr₂. Zur Bestimmung der freien Enthalpie ist die Kenntnis sowohl der Enthalpie als auch der Entropie erforderlich. In Molekulardynamiksimulationen ist die Enthalpie leicht zugänglich. Die Ermittlung des Absolutwertes der Entropie wird in dieser Arbeit ausgehend von der Schwingungsentropie S_{Vib} von perfekten Mischkristallen bei niedrigen Temperaturen (500 K) durchgeführt.

Wie in Grundlagenwerken der Festkörperphysik (z.B. W. Jones, N.March [28]) oder

der Statistischen Physik (z.B. Landau, Lifschitz [29]) beschrieben, ist die freie Energie eines Festkörpers bei bekanntem Schwingungsspektrum $\nu(x)$

$$F = N\epsilon_0 + k_B T \int \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \nu(\omega) d\omega. \quad (3.1)$$

Mit der Beziehung $S = -(\partial F/\partial T)_\Omega$ ergibt sich für die Vibrationsentropie

$$\begin{aligned} S_{Vib}(T) &= -k_B \sum_{\omega} \nu(\omega) \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{\beta} \ln(1 - e^{-\omega\beta}) \right) \\ &= k_B \sum_{\omega} \nu(\omega) \left[-\ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) + \frac{e^{-\hbar\omega/k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \cdot \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right] \end{aligned} \quad (3.2)$$

Da ein geordneter, defektfreier Kristall bei Ununterscheidbarkeit der Atome einer Atomsorte nur eine Möglichkeit der Konfiguration hat, liefert die Schwingungsentropie den einzigen Beitrag zur Gesamtentropie des Kristalls S_K . Bei Aufheizen der idealen Gitterstruktur bis zu $T = 500$ K sind thermisch aktivierte Gitterfehler weitgehend ausgeschlossen, daher ist davon auszugehen, dass

$$S_K(500K) = S_{Vib}(500K). \quad (3.3)$$

Um aus der jetzt bekannten Entropie des Kristalls bei der untersuchten Temperatur $T_0 = 500K$ auf die Entropie des Kristalls bei allgemeinen Temperaturen zu kommen, ist die Kenntnis der spezifischen Wärmekapazität c_p^K erforderlich, welche als Ableitung der Enthalpie des Kristalls nach der Temperatur durch eine Molekuladynamiksimulation einer Erwärmung oder einer Abkühlung des Kristalls zugänglich ist:

$$S_K(T) = S_K(T_0) + \int_{T_0}^T dT' c_p^K(T')/T'. \quad (3.4)$$

Auf diese Weise lässt sich auch die Entropie des Kristalls bei der Schmelztemperatur T_m berechnen. Die Bestimmung der Schmelztemperatur wird später beschrieben.

Die Entropie der Schmelze bei T_m ist dann

$$S_L(T_m) = S_K(T_m) + (H_L(T_m) - H_K(T_m))/T_m. \quad (3.5)$$

Ähnlich wie beim Kristall lässt sich die Entropie der Schmelze dann aus Kenntnis ihrer spezifischen Wärme $c_p^L(T)$ für allgemeine Temperaturen berechnen:

$$S_L(T) = S_L(T_m) + \int_{T_m}^T dT' c_p^L(T')/T'. \quad (3.6)$$

Die freie Enthalpie der Schmelze ist dann definitionsgemäß

$$G_L = H_L - S_L \cdot T. \quad (3.7)$$

3.2 Ermittlung der freien Enthalpie der Schmelze beliebiger Zusammensetzung

Anhand des thermodynamischen Modells in Abb. 3.2 sei verdeutlicht, wie anschließend die zweite Ableitung der freien Enthalpie der Schmelze nach der Konzentration x einer Teilchensorte ermittelt wird.

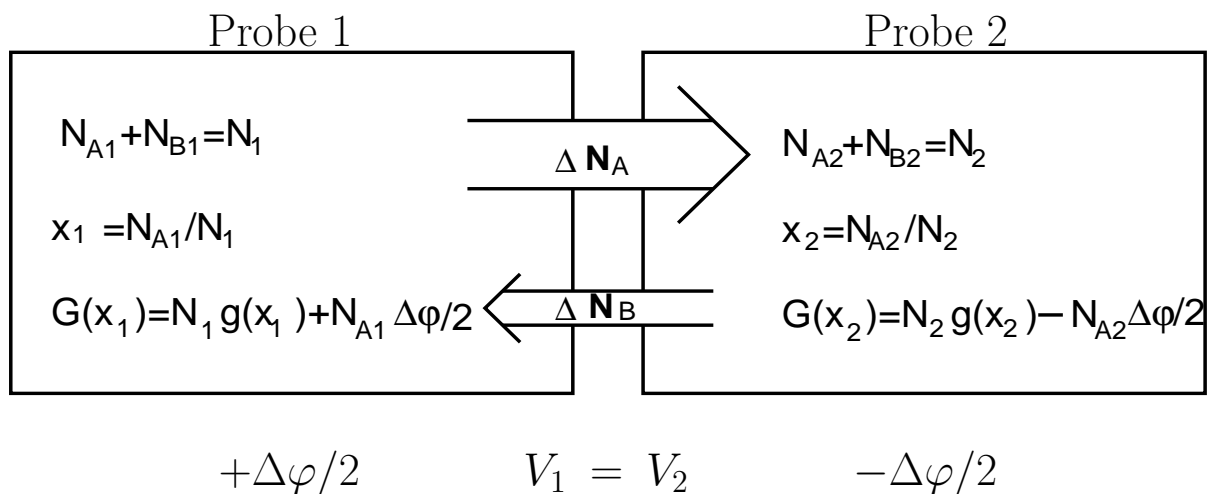


Abbildung 3.1: Thermodynamisches Modell

Das Modell besteht aus zwei Proben, gekennzeichnet durch die Indices 1 und 2. In jeder Probe befinden sich $N_k = N_{A,k} + N_{B,k}$ Teilchen, wobei die Indices A und B auf die Teilchensorte hinweisen, und $k = 1, 2$ die Proben bezeichnen. Dementsprechend ist die Konzentration an A -Teilchen $x_k = N_{A,k}/N_k$.

Zwischen beiden Proben wird ein Teilchenaustausch zugelassen. Beide Proben haben das gleiche Volumen. Findet ein Teilchenaustausch mit Atomen unterschiedlicher Elemente statt, so ist deren unterschiedlicher Volumenbedarf zu berücksichtigen. Es wird deshalb kein 1:1-Austausch stattfinden, vielmehr wird sich das Verhältnis der Atome der jeweiligen Elemente an deren jeweiligen Volumenbedarf anpassen. Im Folgenden wird dieses durch den Volumenkoeffizienten κ beschrieben.

$$\kappa = \frac{\partial V}{\partial N_A} / \frac{\partial V}{\partial N_B}. \quad (3.8)$$

Es wird eine Potentialstufe $\Delta\varphi$ zwischen den beiden Proben angelegt, die nur auf Teilchen der Sorte A wirkt, so dass das Potential in Probe 1 $+\Delta\varphi/2$ und in Probe 2 $-\Delta\varphi/2$ ist. Dies führt zu einem Teilchenstrom ΔN_A von A -Teilchen aus Probe 1 in Probe 2. Diese verdrängen ΔN_B B -Teilchen, welche zurück in Probe 1 fließen. Hierbei wird davon ausgegangen, dass $\Delta N_B = \kappa \cdot \Delta N_A$ ist.

Durch diese Teilchenströme verändern sich die Konzentrationen x_1 und x_2 . Damit verändert sich auch die freie Enthalpie $G(x)$. Mit der freien Enthalpiedichte (bezogen auf ein Atom) $g(x)$ ist die jeweilige freie Enthalpie der beiden Proben

$$G(x_{1,2}) = N_{1,2} \cdot g(x_{1,2}) \pm N_{A1,A2} \cdot \Delta\varphi/2. \quad (3.9)$$

Diese Teilchenströme werden so lange fließen, bis $g(x_{1,2})$ so stark steigt, dass $\Delta N_A \cdot \Delta\varphi = N_{A1} - N_{A2} \Delta\varphi/2$ kompensiert wird und die freie Enthalpie des Gesamtsystems $G(x_1) + G(x_2)$ minimal wird. Wie im Anhang C gezeigt wird, ist dies der Fall, wenn

$$\frac{d^2 g(\bar{x})}{d\bar{x}^2} = \frac{\Delta\varphi}{\Delta x \cdot (1 - \bar{x}(1 - \kappa))}. \quad (3.10)$$

Im wesentlichen heißt das, dass die zweite Ableitung der freien Enthalpie nach der Konzentration von A -Teilchen bei einem solchen Experiment mit Zusatzpotential gerade dem Quotienten von der Höhe der Potentialstufe und dem Gleichgewichtskonzentrationsunterschied Δx entspricht. Hierbei ist noch ein Korrekturfaktor zu berücksichtigen, in den κ eingeht.

Die Realisierung eines solchen Experiments in einem MD-Simulationsprogramm ist die Folgende:

Die Potentialstufe wird durch eine zusätzliche Kraft, die nur auf die entsprechenden Teilchen innerhalb einer dünnen Schicht wirkt, erzeugt. Diese dünne Schicht befindet sich in der Mitte der Simulationsbox in z-Richtung. Um die Periodizität der Simulationszelle zu berücksichtigen, wird eine entsprechend entgegengesetzte Kraft am Rand der Simulationszelle eingefügt. Die Dicke der Schichten, in denen die Kräfte wirken, beträgt 2 \AA ; als Höhe der Potentialstufe erwies sich 0.1 eV pro Atom als gut geeignet.

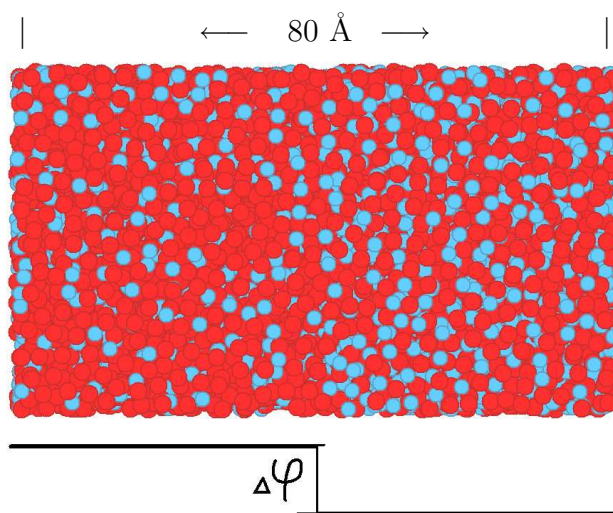


Abbildung 3.2: Realisierung des Verfahrens in der MD-Simulation.

In Abb. 3.2 wird eine Ansicht auf einen willkürlichen Querschnitt durch die Simulationsbox (8 nm Länge in z-Richtung, jeweils 4 nm Breite und Tiefe, 8000 Atome) gezeigt. Die hellen (blauen) Kugeln symbolisieren Ni-Atome, die dunklen (roten) Zr-Atome. Sichtbar ist in Abb. 3.2 ein Unterschied in der Ni-Dichte als Auswirkung des Zusatzpotentials $\Delta\varphi$, wobei allerdings in Abb. 3.2 zur besseren Sichtbarkeit der Konzentrationsänderung $\Delta\varphi = 0,5 \text{ eV}$ gewählt wurde.

3.3 Bestimmung der Modell-Schmelztemperatur aus Molekulardynamik-Simulationen

Eine Methode der Bestimmung der Schmelztemperatur T_m ist von Teichler [30] beschrieben. In dieser Methode wird ein Schichtpaket aus Schmelze und Kristall bei verschiede-

nen Temperaturen ausgelagert. Dabei ist die Anzahl der Atome so zu wählen, dass ein Durchkristallisieren der gesamten Probe zu einem perfekten Einkristall möglich ist. Bei Auslagerungen unterhalb von T_m kristallisiert die Probe, oberhalb von T_m schmilzt sie auf. So lässt sich iterativ die Schmelztemperatur T_m eines Kristalls sehr genau ermitteln.

Diese Methode lässt sich folgendermaßen erweitern: Es wird nur noch eine MD-Simulation durchgeführt, wobei die Temperaturvorgabe während der Simulation automatisch verändert werden soll. Schmilzt die Probe auf, muss die Temperatur heruntergeregelt werden, beim Kristallisieren der Probe muss eine Temperaturerhöhung stattfinden. Die Frage, ob die Probe schmilzt oder kristallisiert, wird dabei über die Enthalpie beantwortet.

Die Enthalpie der Schmelze ist deutlich höher als die des Kristalls. Bei nur grober Kenntnis der Schmelztemperatur kann man also in einer MD-Simulation mit einer Probe, die aus einem Schichtpaket aus Schmelze und Kristall besteht, eine Enthalpie vorgeben, deren Wert zwischen der des Kristalls und der Schmelze bei dieser Temperatur liegt. Hierbei liegen die beiden Schichten wie zwei Systeme mit Wärme- und Teilchenaustausch vor.

Folgendermaßen kommt die Probe ins thermodynamische Gleichgewicht bei der vorgegebenen Enthalpie: Zunächst wird eine Temperaturänderung durchgeführt (die Anpassung der Enthalpie an die Enthalpievorgabe geschieht ausschließlich durch Variation der kinetischen Energie, siehe Beschreibung des MD-Simulationsprogrammes).

Liegt die neu eingestellte Temperatur über oder unter T_m , so schrumpft oder wächst der Mengenanteil der kristallinen Phase. Durch das Schrumpfen oder Wachsen findet eine zeitlich verzögerte Änderung der potentiellen Energie des Systems statt, so dass die Temperatur sich T_m annähert. Eine der Phasen wächst also, bis die Schmelztemperatur erreicht ist oder die Phase sich über das ganze System erstreckt.

Die möglichen Gleichgewichtssituationen sind in Abb. 3.3 skizziert. Das Schichtpaket Schmelze-Kristall bleibt demnach erhalten, wenn die vorgegebene Enthalpie zwischen den Enthalpien der Schmelze und des Kristalls bei der Schmelztemperatur liegt (A). Lediglich das Verhältnis der Schichtdicken variiert dann mit der vorgegebenen Enthalpie nach dem Hebelgesetz. Liegt die Enthalpievorgabe allerdings über der Enthalpie der Schmelze bei T_m , so schmilzt die gesamte Probe auf (B), bei zu niedriger Enthalpievorgabe kri-

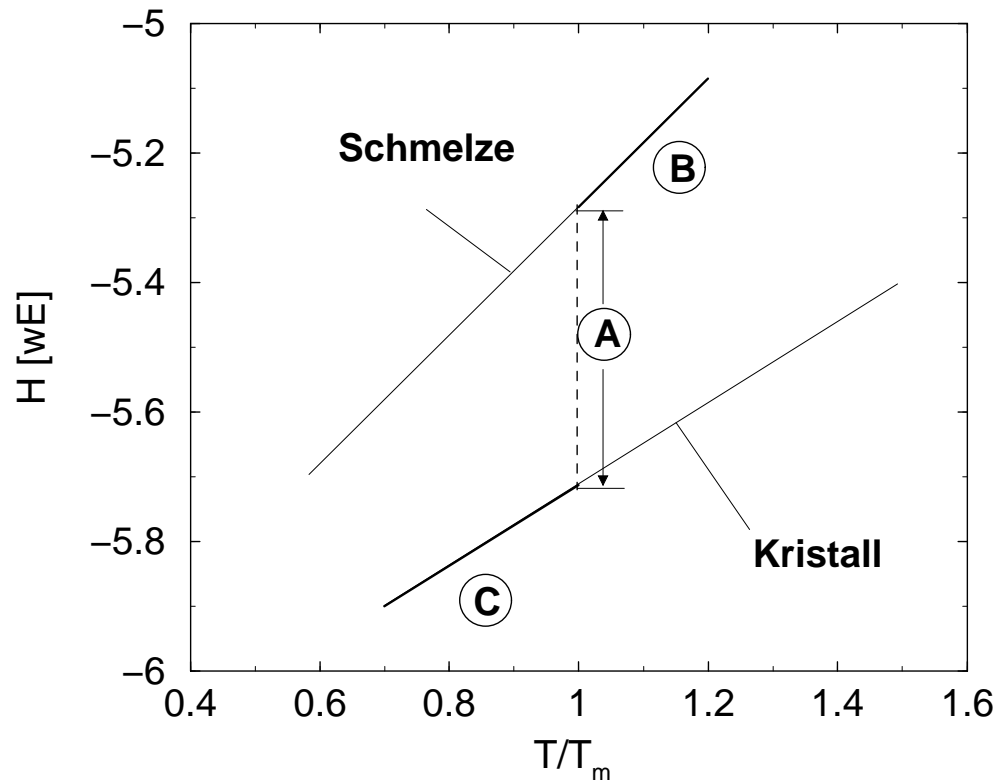


Abbildung 3.3: Skizze zu den thermodynamischen Gleichgewichten bei der Ermittlung der Schmelztemperatur durch Vorgabe der Enthalpie

stallisiert sie durch (C). Bei Endkonfigurationen, in denen Schmelz- und Kristallschicht erhalten geblieben sind, entspricht der Mittelwert der kinetischen Energie der Atome gerade $3/2k_bT_M$.

Kapitel 4

Durchführung der MD-Simulationen

In diesem Kapitel werden die einzelnen MD-Simulationen beschrieben, die zur Ermittlung der freien Enthalpie Zr-reicher NiZr Schmelzen durchgeführt wurden.

4.1 Bestimmung der Schmelztemperatur von NiZr_2 und NiZr

Die Schmelztemperaturen des NiZr- bzw. NiZr_2 -Kristalls wurde durch Simulation eines Schichtpaketes aus Kristall und Schmelze bei vorgegebener Enthalpie ermittelt. Die kristallinen Schichten haben dabei die Strukturen B33 für NiZr bzw. C16 für NiZr_2 (siehe z.B. [31]).

Abb. 4.1 zeigt den Temperaturverlauf einer solchen Simulation bei wechselnden Enthalpievorgaben, die nacheinander im Intervall zwischen der Enthalpie des Kristalls und der Enthalpie der Schmelze angestrebt wurden. Es ist zu erkennen, dass das System auf eine stufenförmige Enthalpieveränderung zunächst mit einem entsprechenden Temperatursprung antwortet, die Temperatur sich dann aber asymptotisch wieder derselben Temperatur annähert, welche die Schmelztemperatur sein muss.

Die stufenweise Änderung der Enthalpievorgabe während der Simulation ermöglicht, dass die Schmelztemperatur sowohl von oben als auch von unten angenähert wird und damit gleichzeitig ein Fehlerintervall abzuschätzen ist. Abzulesen sind die Schmelztempe-

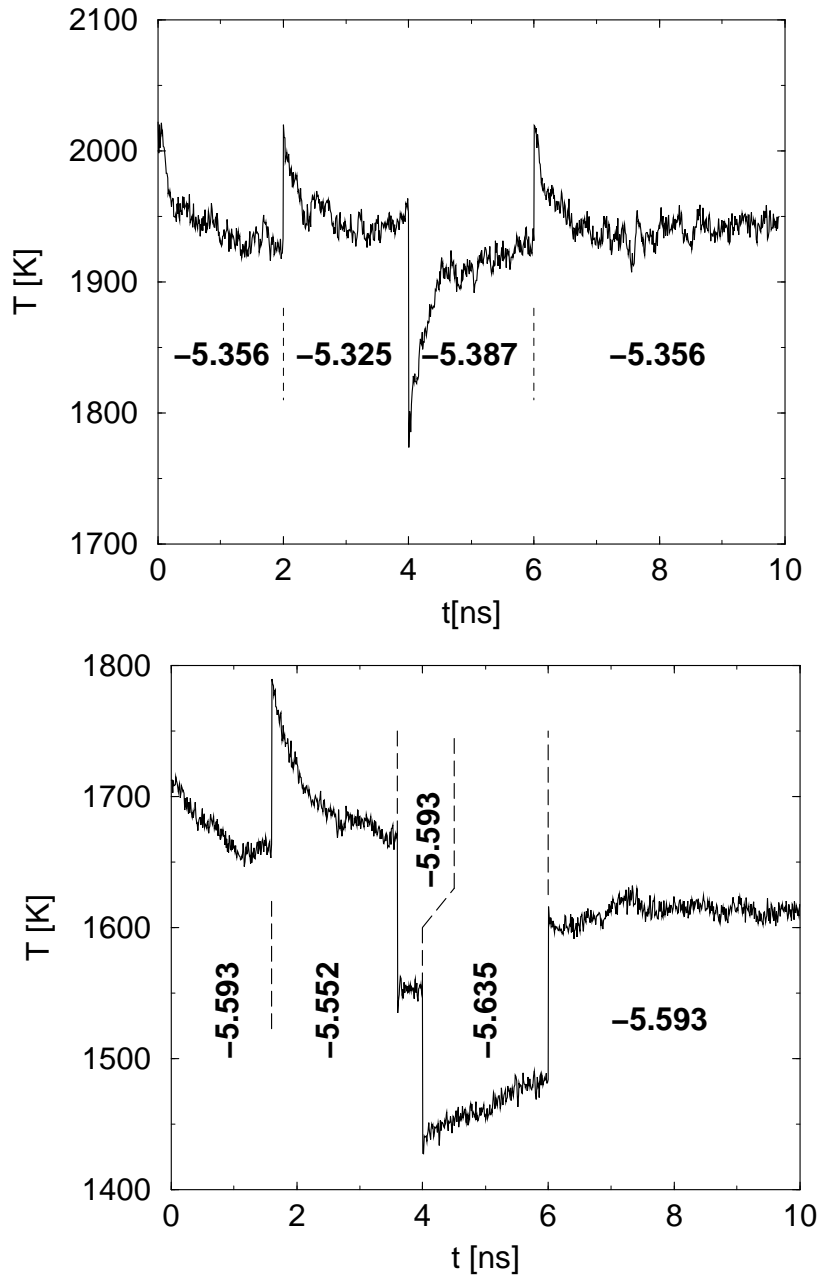


Abbildung 4.1: Verlauf der Temperatur von MD-simulierten Schmelze-Kristall-Schichtpaketen unter Auslagerung bei stufenweise veränderter, vorgegebener Enthalpie (oben: NiZr; unten: NiZr₂). Der Betrag der Enthalpievorgabe pro Atom ist in den Zeitabschnitten jeweils in eV angegeben.

raturen 1940 K für NiZr und 1610 K für NiZr₂ mit einem Fehler von ± 10 K. Für das NiZr-System stimmt dieser Wert gut mit dem von Teichler [30] abgeschätzten Wert überein, der $T_m = 1950 \pm 5$ K angibt.

Abb. 4.2 zeigt das Schichtpaket NiZr-Kristall - Ni_{0.5}Zr_{0.5}-Schmelze nach zwei Simula-

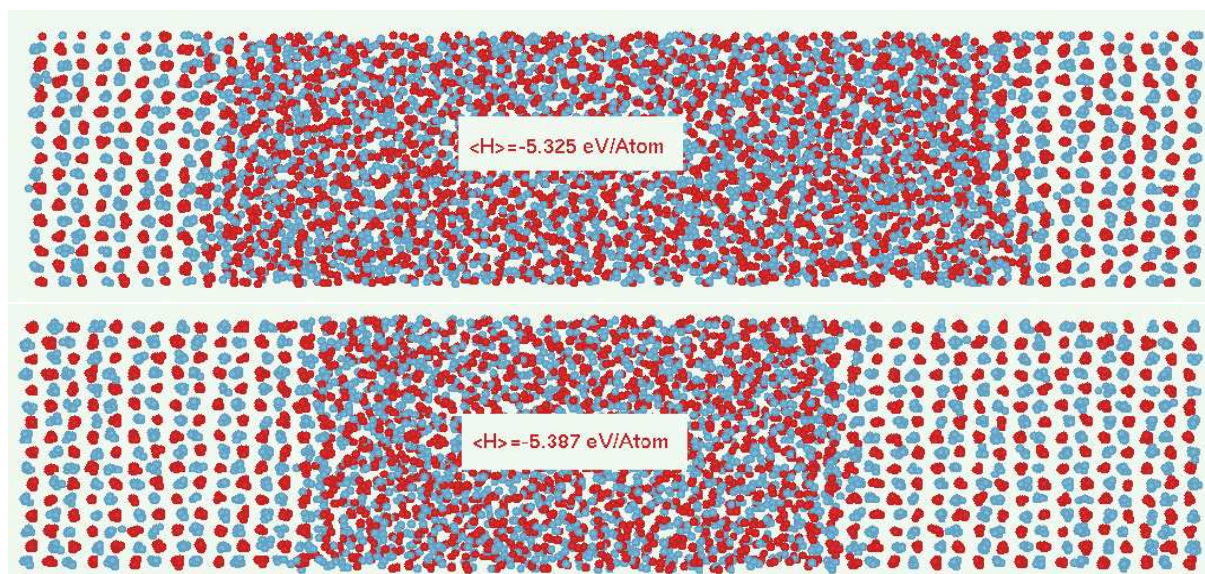


Abbildung 4.2: Schichtpaket NiZr-Kristall - Ni_{0.5}Zr_{0.5}-Schmelze nach Auslagerung bei verschiedenen vorgegebenen Enthalpien

tionsphasen mit unterschiedlichen mittleren Enthalpien bei der Bestimmung der Schmelztemperatur. Die Probe ist oben nach Auslagerung bei einer mittleren Enthalpie von -5,325, unten von -5,387 eV pro Atom zu sehen (zu den Zeiten 4 ns bzw. 6 ns siehe Abb. 4.1). Zu erkennen ist eine deutliche Veränderung des Verhältnisses der Schichtdicken des Kristalls und der Schmelze, während sich die Temperaturen nur um 15 K unterscheiden. Somit ist bestätigt, dass der Unterschied in der Enthalpie durch das Verhältnis der Schichtdicken erreicht wird.

4.2 Ermittlung der spezifischen Wärmekapazitäten

Zur Ermittlung der spezifischen Wärmekapazität wurde bei den verschiedenen Kristallen je eine MD-Simulation durchgeführt, in der eine Probe von 500 K auf die Schmelztemperatur (NiZr₂ und NiZr) bzw. 2000 K (Zr mit 0.4 At% interstitiell gelöstem Ni) erwärmt wurde. Da zwischen Temperatur und Enthalpie ein annähernd linearer Zusammenhang bestand, wurde der Wert für c_p aus einer Anpassung an eine lineare Gleichung entnommen (siehe Abb. 4.3).

c_p ist $2,704 \cdot 10^{-4}$ eV pro Atom für den Zr-Kristall, $2,733 \cdot 10^{-4}$ eV pro Atom für den

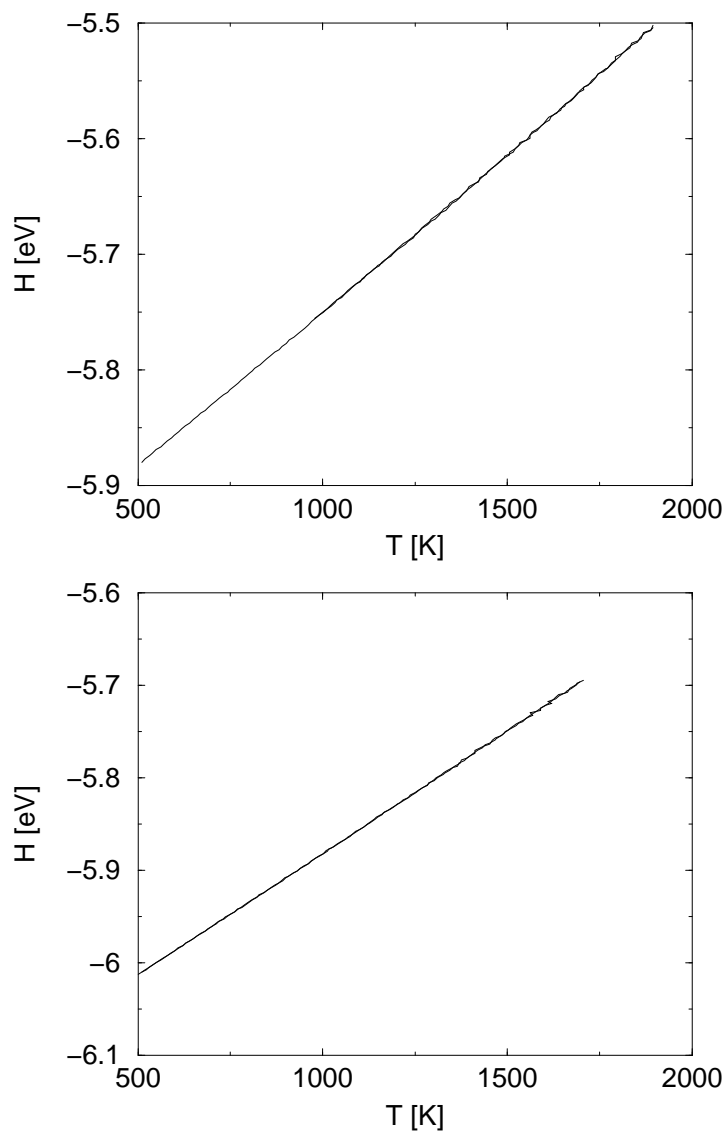


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der Enthalpie des NiZr-Kristalls (oben) und des NiZr₂-Kristalls (unten) von der Temperatur

NiZr-Kristall und $2,618 \cdot 10^{-4}$ eV pro Atom für den NiZr₂-Kristall. Die spezifische Wärmekapazität der Schmelze wurde entsprechend bei sieben verschiedenen Konzentrationen im Bereich zwischen 20 und 50 At% Ni anhand von Abkühlsimulationen von 1700 K auf 1400 K bestimmt. Wie in Abb. 4.4 zu sehen ist, gibt es eine Konzentrationsabhängigkeit von etwa 6%.

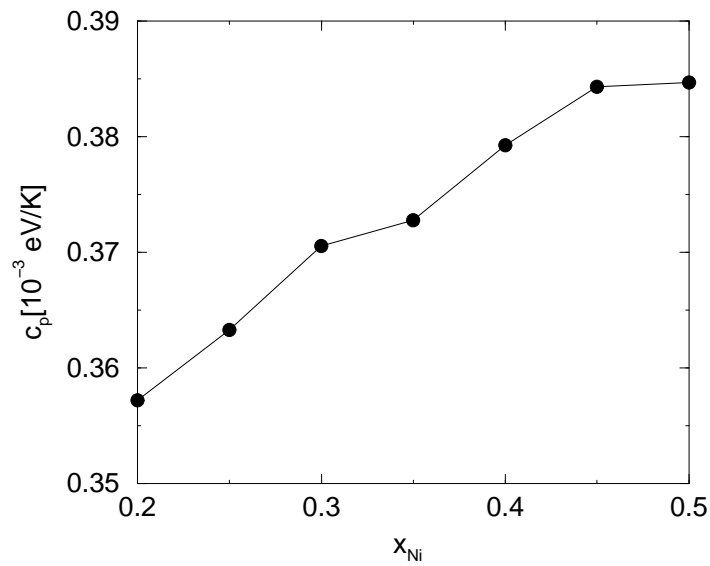


Abbildung 4.4: Abhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität der Schmelze von der Ni-Konzentration

4.3 Ermittlung der Schmelzwärme

Bei bekannter Schmelztemperatur ist die Schmelzwärme einfach die Differenz zwischen der Enthalpie der Schmelze und der Enthalpie des Kristalls. Die Enthalpie ist in MD-Simulationen eine leicht zugängliche Größe.

4.4 Vibrationsentropie

Änderungen der Entropie sind mit thermodynamischen Methoden leicht zugänglich. Hier ist aber die Kenntnis des absoluten Wertes der Entropie eines Systems erforderlich.

In geordneten, defektfreien Kristallen gibt es bei Ununterscheidbarkeit von Teilchen einer Sorte nur eine Möglichkeit der Konfiguration, so dass sich die Konfigurationsenthalpie zu Null gibt. Daher liefert nur die Vibrationsentropie einen Beitrag zur Gesamtentropie, so dass Gesamtentropie und Vibrationsentropie für kristalline Systeme bei niedrigen Temperaturen (keine thermisch aktivierten Gitterfehler) gleichzusetzen sind.

Untersucht wurden die Kristalle NiZr mit B33-Struktur, NiZr₂ mit C16-Struktur (siehe z.B. [31]) und Zr (entsprechend der Hochtemperaturphase als kfz-Kristall; mit 0,02 bzw. 0,2 At% interstitiell gelösten Ni-Atomen). Zur Ermittlung der Schwingungsentropien wurden zunächst deren Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktionen bei 500 K ermittelt:

$$\psi(t) = \frac{\langle v_i(t), v_i(t_0) \rangle}{\langle v_i(t_0), v_i(t_0) \rangle}. \quad (4.1)$$

Dazu wurden zu allen vier Kristallen je 16 Simulationen über jeweils 10 ps bei $T = 500$ K durchgeführt. Zu jeder Simulation wurden 999 Konfigurationen gespeichert und ausgewertet. Dabei wurde eine symmetrische Darstellung gewählt, d.h. t_0 befindet sich in der Mitte der Simulationszeit. Entsprechend wurde beim NiZr₂-Kristall auch bei $T = 300$ K, $T = 400$ K und $T = 600$ K verfahren.

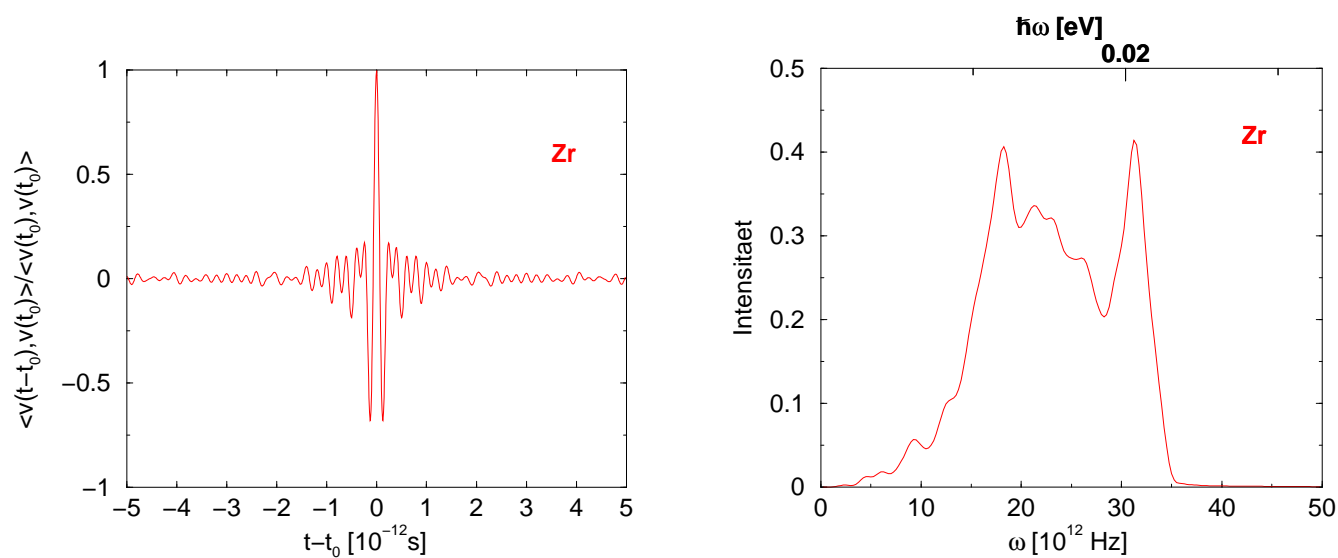


Abbildung 4.5: Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion und Frequenzspektrum des Zr-Kristalls mit 0,02 At% Ni

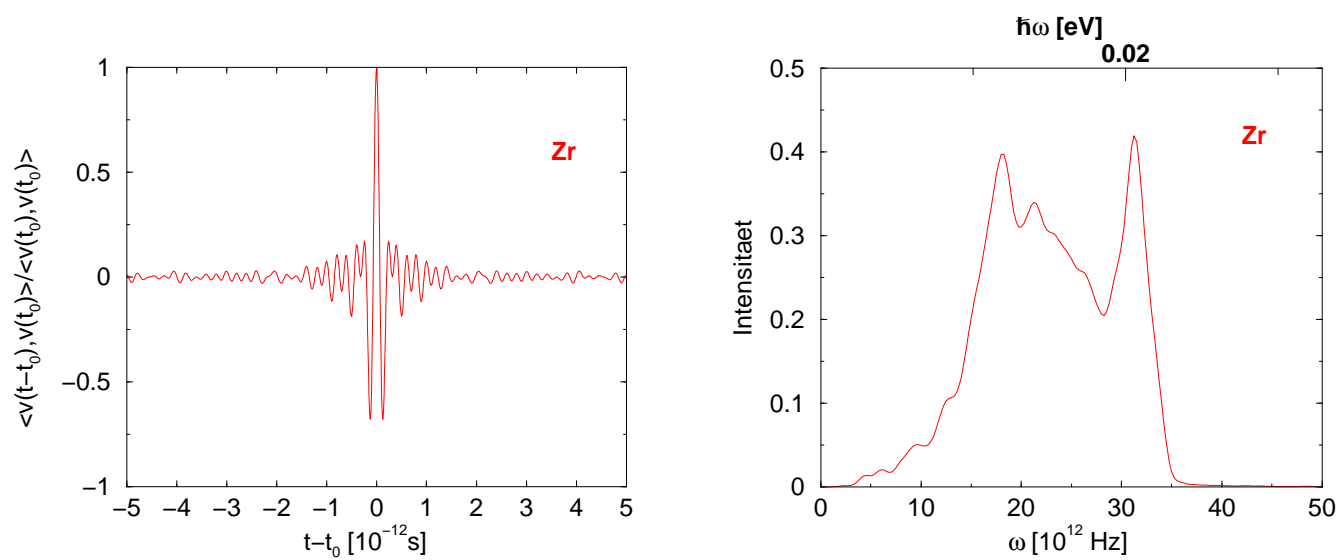


Abbildung 4.6: Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion und Frequenzspektrum des Zr-Kristalls mit 0,2 At% Ni

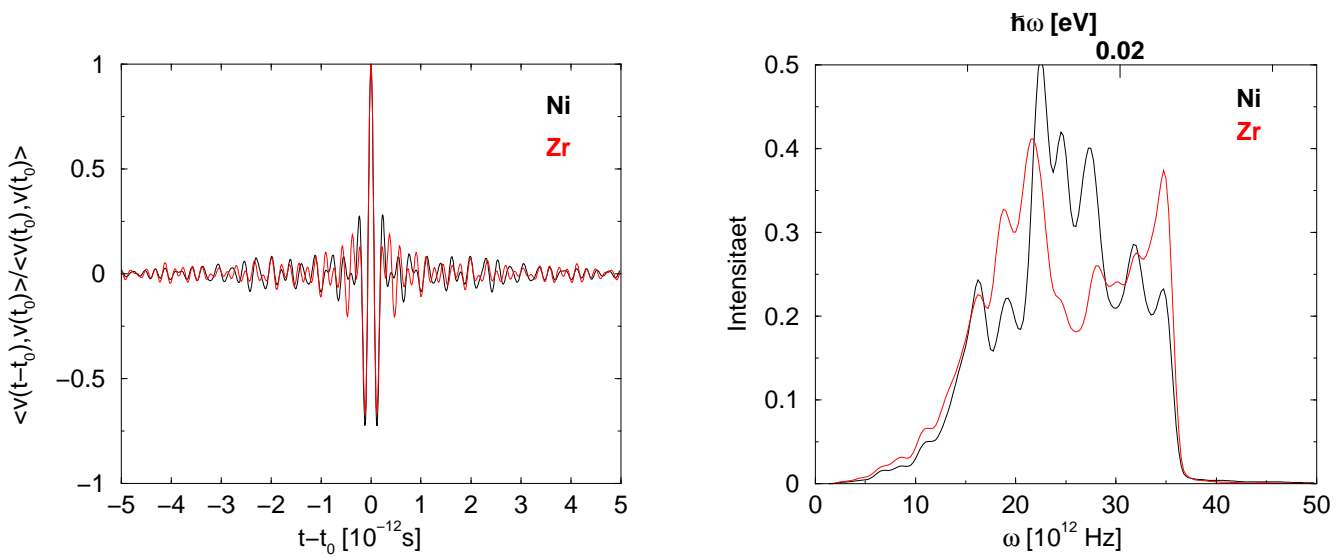


Abbildung 4.7: Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion und Frequenzspektrum des NiZr₂-Kristalls bei 300K

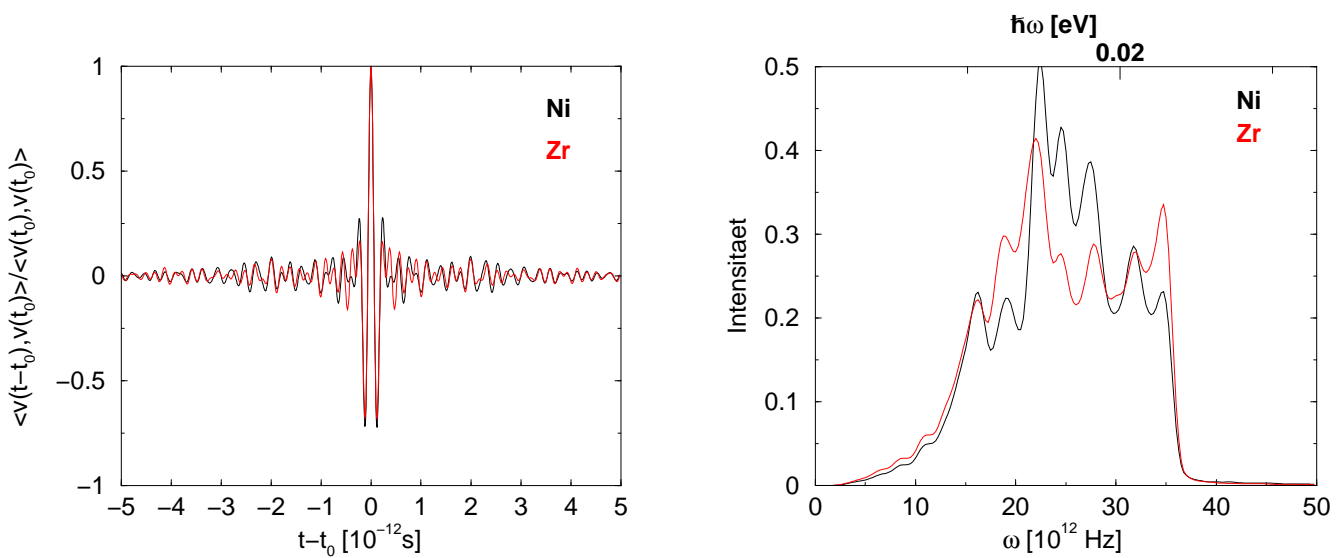


Abbildung 4.8: Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion und Frequenzspektrum des NiZr₂-Kristalls bei 400K

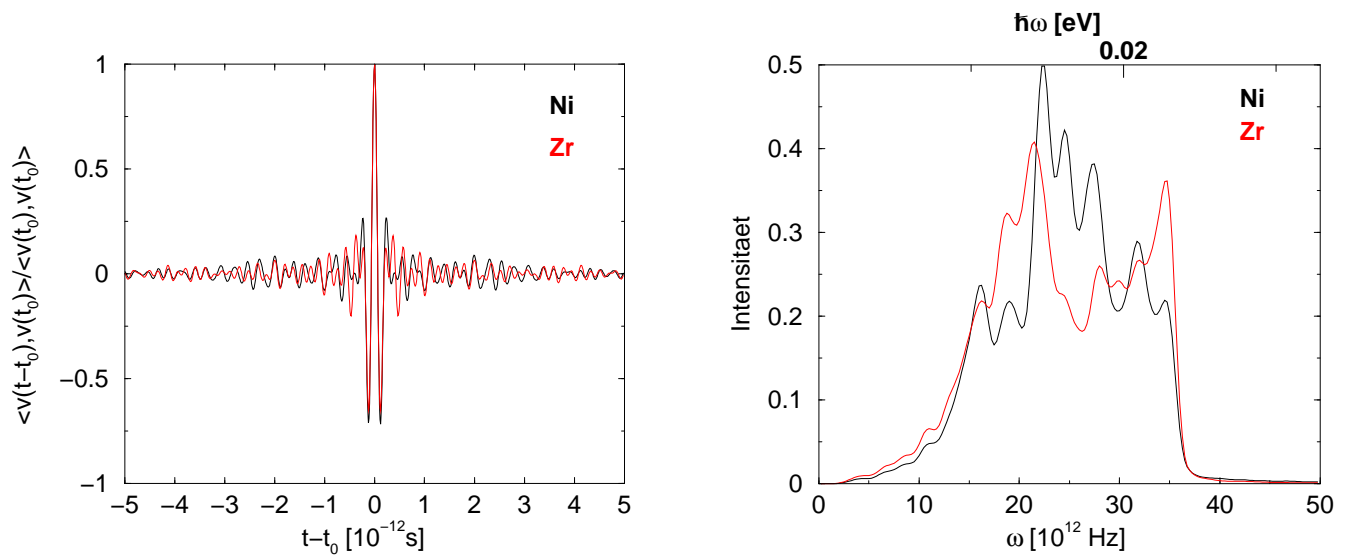


Abbildung 4.9: Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion und Frequenzspektrum des NiZr₂-Kristalls bei 500K

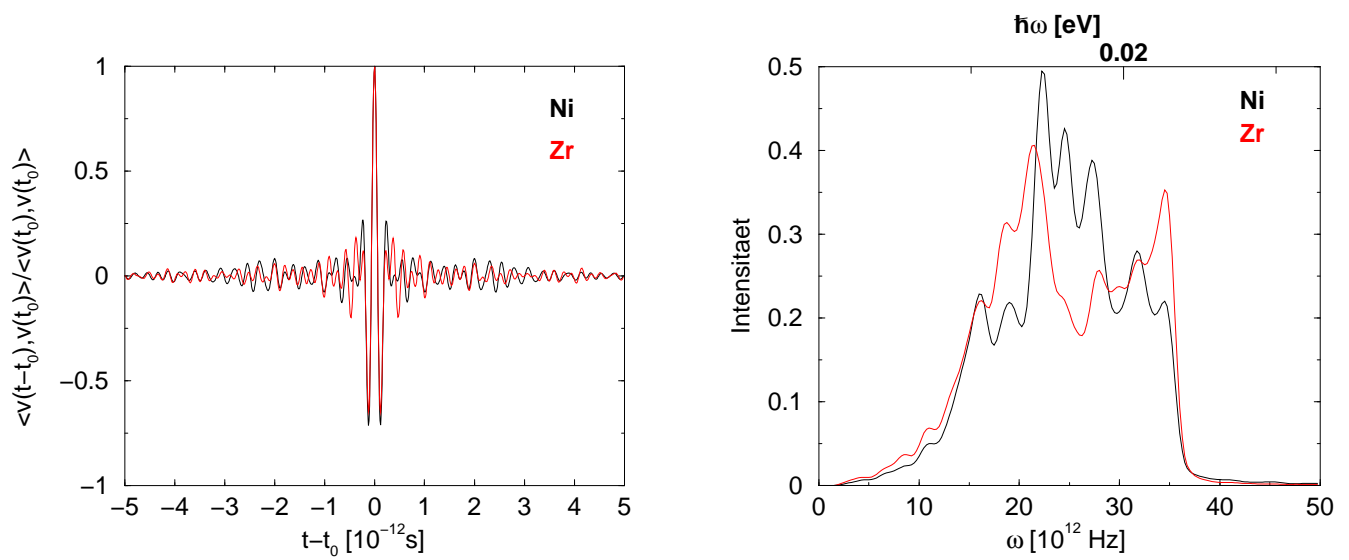


Abbildung 4.10: Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion und Frequenzspektrum des NiZr₂-Kristalls bei 600K

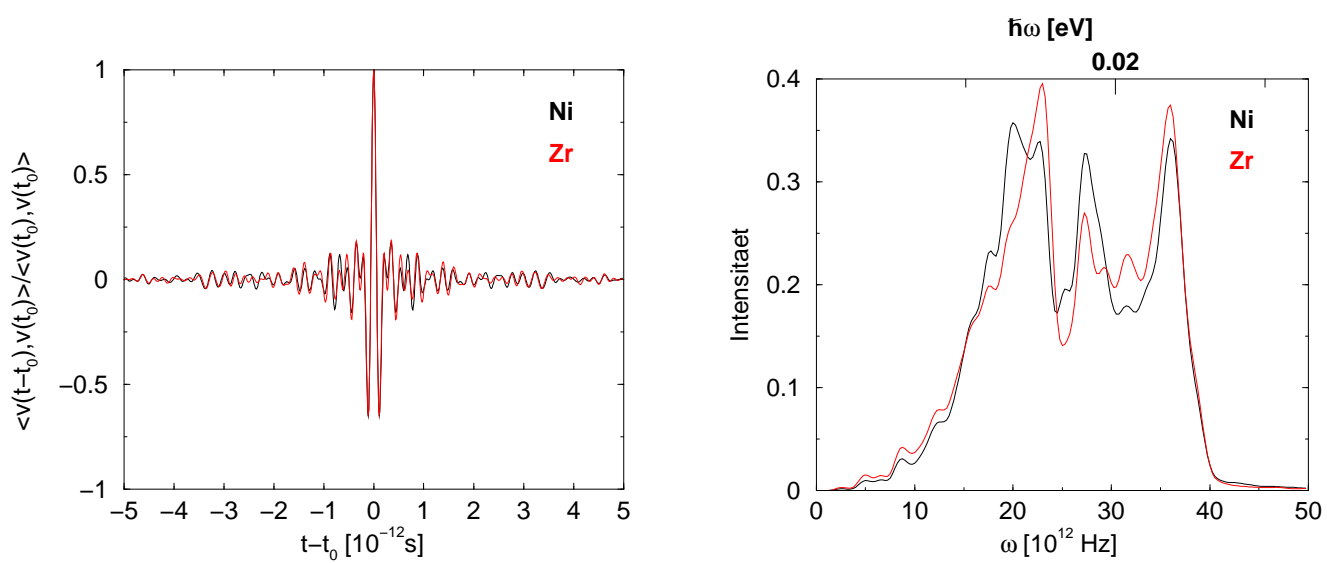


Abbildung 4.11: Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion und Frequenzspektrum des NiZr-Kristalls bei 500K

Abb. 4.5 bis 4.11 zeigen für jeden Kristall die Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion und deren Fouriertransformierte. Für die Fouriertransformation wurde eine einhüllende Dämpfung der Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion benutzt, um störende Frequenzen durch ein scharfes Abbrechen des Auswertintervalls zu vermeiden. Gewählt wurde hierfür $\epsilon(t) = 1/2 \cdot (1 + \cos(\pi \cdot (t_{max} - t_0)))$. Das Integral der Fouriertransformierten muss für die Ermittlung der Schwingungsentropie auf den Wert drei normiert werden, da die drei Schwingungsrichtungen berücksichtigt werden müssen. Gemäß Gleichung 3.2 wird dann per Computerprogramm die Schwingungsentropie errechnet.

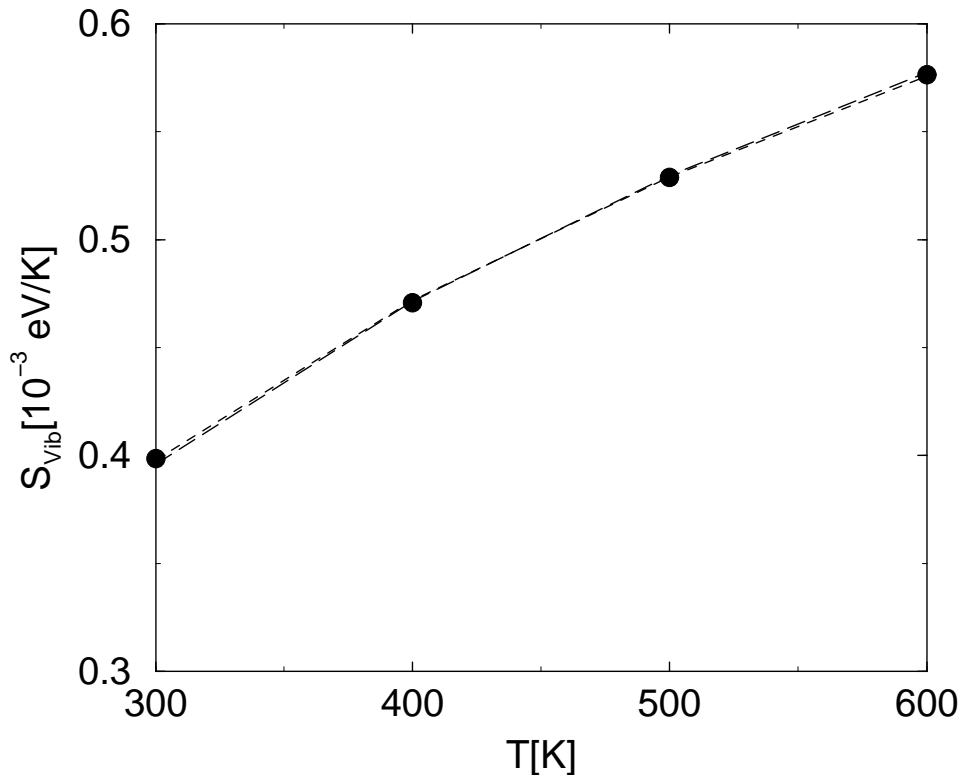


Abbildung 4.12: Vibrationsentropie des NiZr₂-Kristalls bei vier verschiedenen, niedrigen Temperaturen

Abb. 4.12 zeigt die Vibrationsentropie eines NiZr₂-Kristalls bei vier verschiedenen Temperaturen im Bereich von 300 K bis 600 K. Angepasst an diese Daten ist die Funktion

$$S = S_0 + c_p \cdot \ln(T), \quad (4.2)$$

wobei einerseits der einzige freie Parameter S_0 ist und $c_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}$ auf Daten einer Erwärmungssimulation beruht (lang gestrichelte Linie), andererseits auch c_p an die Da-

ten angepasst ist (kurz gestrichelte Linie). Die Werte sind $c_p = \Delta H/\Delta T = 2.618 \cdot 10^{-4} \text{eV}/(\text{K} \cdot \text{Atom})$ bzw. $c_p = 2.563 \cdot 10^{-4} \text{eV}/(\text{K} \cdot \text{Atom})$, letzteres ermittelt als freier Parameter der Gl. 4.2.

4.5. BERECHNUNG DER FREIEN ENTHALPIE FÜR $\text{Ni}_{0.33}\text{Zr}_{0.67}$ UND $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$

Tabelle 4.1: Beiträge der einzelnen Schritte zur ermittelten Entropie der Schmelzen $\text{Ni}_{0.33}\text{Zr}_{0.67}$ und $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ bei 1700 K.

	$S_{vib}^K(500\text{K})$	$\Delta S^K _{500\text{K}}^{T_m}$	$S^K(T_m)$	ΔS_m	$S^L(T_m)$	$\Delta S^L _{T_m}^{1700\text{K}}$	$S^L(1700\text{K})$
NiZr ₂	0.5286	0.3087	0.8373	0.1249	0.9622	0.0203	0.9825
NiZr	0.5130	0.3703	0.8836	0.1144	0.9982	-0.0508	0.9474

4.5 Berechnung der freien Enthalpie für $\text{Ni}_{0.33}\text{Zr}_{0.67}$ und $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$

Mit Kenntnis aller in Kapitel 3.1 angesprochenen Daten lässt sich die freie Enthalpie von $\text{Ni}_{0.33}\text{Zr}_{0.67}$ und von $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ berechnen. Die hierzu notwendigen Rechenschritte und Zwischenergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

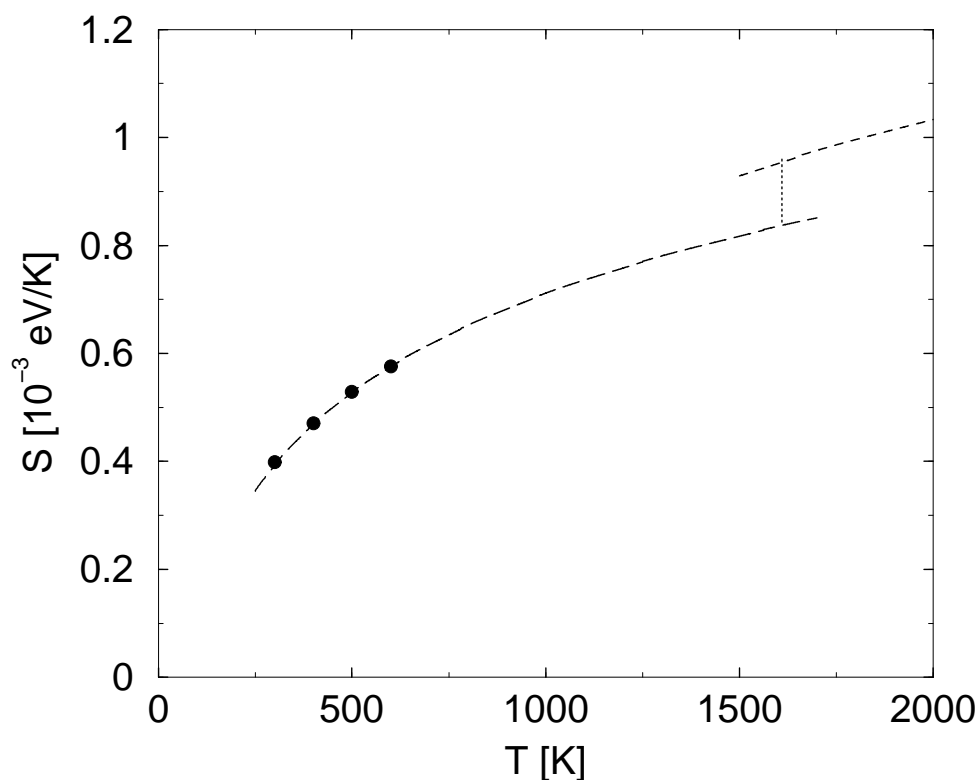


Abbildung 4.13: Entropie der einzelnen Phasen am Beispiel von NiZr₂. Die lang gestrichelte Kurve stellt die Entropie des Kristalls dar, die schwarzen Punkte gehören zu den ermittelten Werten der Vibrationsentropie. Die Entropie der Schmelze ist durch die kürzer gestrichelte Kurve dargestellt, die vertikale Linie zeigt die Schmelzentropie.

Abbildung 4.13 zeigt die Beiträge der einzelnen Schritte zur Bestimmung der Entropie der Schmelzen von NiZr_2 . Zunächst wurde die Vibrationsentropie des Kristalls bei niedrigen Temperaturen bestimmt. Es folgt die Berechnung der Entropie des Kristalls bei allgemeinen Temperaturen nach Gl. 4.3.

$$S^K = S_0^K + c_p^K \cdot \ln(T/T_0). \quad (4.3)$$

Bei der Schmelztemperatur wird der Beitrag der Schmelzwärme zur Entropie hinzugeaddiert

$$S^L(T_m) = S^K(T_m) + \Delta H_m/T_m. \quad (4.4)$$

Für die Entropie der Schmelze bei allgemeinen Temperaturen gilt ähnlich wie oben

$$S^L(T) = S^L(T_m) + c_p^L \cdot \ln(T/T_m). \quad (4.5)$$

Die Schmelze des NiZr ist bei 1700 K unterkühlt. Solange noch keine Kristallisation einsetzt, ist die Unterkühlung jedoch vollkommen reversibel und die Berechnung der Entropie möglich.

Damit ist die Berechnung der freien Enthalpie der Schmelzen $\text{Ni}_{0,33}\text{Zr}_{0,67}$ und $\text{Ni}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}$ möglich.

Aus diesen Werten folgen unmittelbar die Integrationskonstanten zur Berechnung der freien Enthalpie von $\text{Ni}_x\text{Zr}_{(1-x)}$ -Schmelzen nach Gl. 3.10.

4.6 Gradient des chemischen Potentials bei Änderung der Zusammensetzung der Schmelze

Um $g(x)$ bei beliebiger Zusammensetzung nach Abschnitt 3.2 zu ermitteln, wurde zunächst die zweite Ableitung der freien Enthalpie nach der Ni-Konzentration in der $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ -Schmelze bestimmt. Dazu wurden acht verschiedene Proben unterschiedlicher Konzentration x jeweils 20 Nanosekunden ausgelagert mit zwei Zusatzpotentialen, von welchen das eine nur auf die Ni-Atome wirkt und das andere nur auf Zr-Atome. Bei Kenntnis der Ni-Konzentration x und des Volumenquotienten κ , der im nächsten Abschnitt ausführlich behandelt wird, lassen sich die Zusatzpotentiale so einstellen, dass folgende Bedingungen erfüllt werden: (I) Die Druckgefälle an den Potentialstufen heben sich gegenseitig auf (II) Die Änderung der potentiellen Energie bei einem Übergang von n Ni-Atomen in den einen Teil und $\kappa \cdot n$ Zr-Atomen in den anderen Teil der Simulationszelle entspricht deren Änderung bei einem Übergang von n Ni-Atomen in den ersten Teil der Simulationszelle bei einem frei wählbaren effektiven Potential, welches nur auf Ni-Atome wirkt.

Die Proben bestanden aus je 8000 Atomen, die Ni-Konzentration ging von 15 At% bis 50 At% in Stufen von 5 At%. Als Höhe der effektiven Potentialstufe erwies sich 0,1 eV als gut geeignet. Damit wurden Konzentrationsunterschiede zwischen 1,5 und 6 Atomprozent erreicht. In der Simulation wurden die Potentialstufen durch zusätzliche Kraftfelder realisiert, welche sich in z-Richtung im Bereich zwischen der Mittellinie der Simulationsbox und 2 Å von der Mittellinie in z-Richtung entfernt befindet und auf die jeweiligen Atome in z-Richtung wirken. Zur Wahrung der Periodizität wurden jeweils entgegengesetzt wirkende Kraftfelder am Anfang der Simulationszelle eingerichtet.

Die Ermittlung des Konzentrationsunterschiedes geschah durch Abzählen der in den beiden Messbereichen befindlichen Ni- bzw. Zr-Atome. Der Messbereich für Probe 1 reicht in z-Richtung von 0,1 bis 0,45 Boxlängen, der Messbereich für Probe 2 reicht von 0,6 bis 0,95 Boxlängen. Damit sind die Messbereiche von dem Bereich der Krafteinwirkungen räumlich um etwa einen Atomabstand getrennt.

Im Laufe der Simulationen wurden jeweils 400 Konfigurationen gespeichert und ausgewertet. Abb 4.14 zeigt den zeitlichen Verlauf des Konzentrationsunterschiedes, jeweils

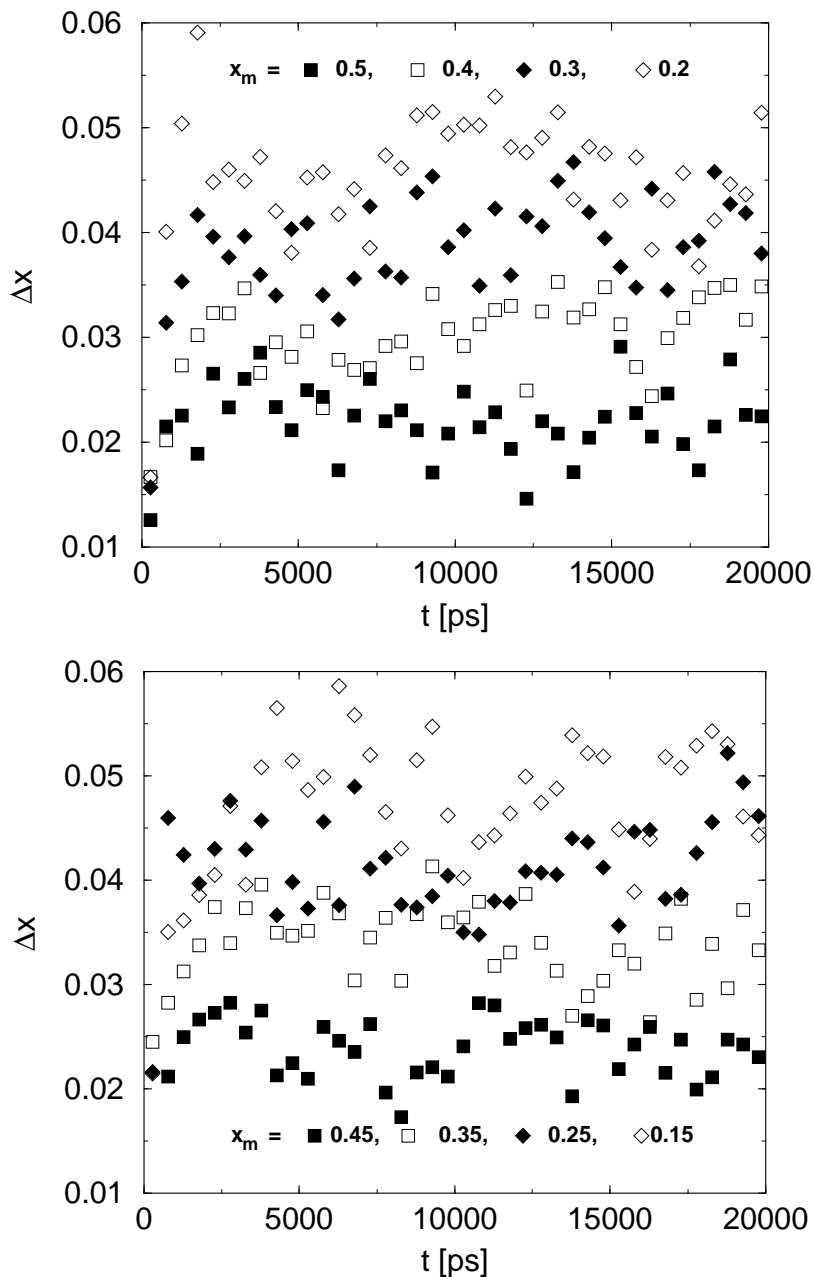


Abbildung 4.14: Verlauf des Konzentrationsunterschiedes bei angelegter Potentialstufe von 0.1 eV für Ni-Atome. Die Konzentration an Ni-Atomen im gesamten System ist angegeben.

gemittelt über 10 Konfigurationen. Es ist zu erkennen, dass nach einem Zeitraum von zwei bis drei Nanosekunden das Plateau erreicht ist. Sicherheitshalber wurde der Zeitraum der weiteren Auswertungen aber erst nach 5 ns begonnen.

Das Ergebnis der weiteren Verwendung der Messdaten ist in Abb. 4.15 dargestellt. In Abb. 4.15 ist der mittlere Konzentrationsunterschied Δx über dem Mittelwert der Konzen-

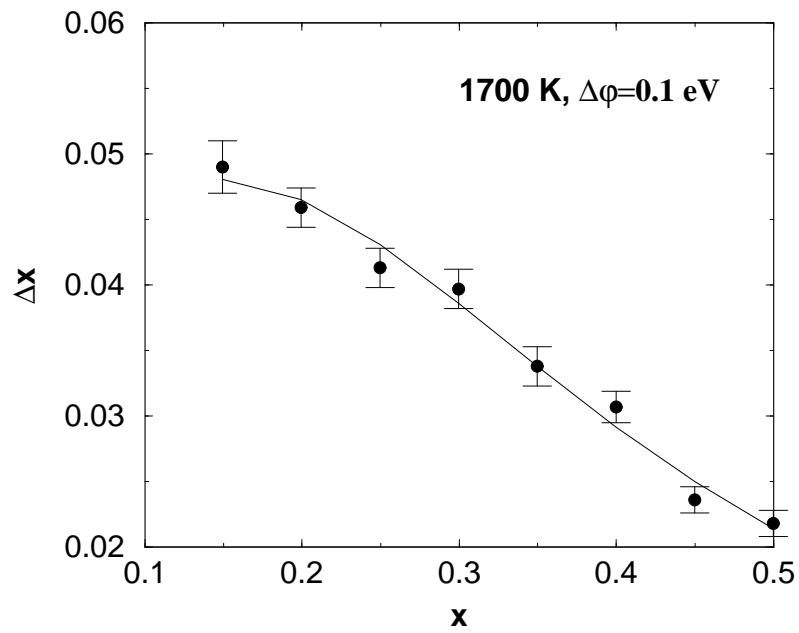


Abbildung 4.15: Abhängigkeit des sich einstellenden Ni-Konzentrationsunterschiedes Δx in Abhängigkeit von der mittleren Konzentration x in der Simulationsbox.

tration x_m aufgetragen. Die Fehlerbalken entsprechen der doppelten Standardabweichung des Mittelwertes der im Messzeitraum ermittelten Daten.

4.7 Ermittlung des Volumenquotienten

Das Verhältnis der Teilchenströme der Ni-Teilchen in Teil 2 der Simulationsbox und der Zr-Teilchen in Teil 1 der Simulationbox beeinflusst die Geschwindigkeit, mit der sich die Konzentrationen x in den Teilen der Simulationsbox ändert und muss bei der Berechnung der freien Enthalpie durch einen Korrekturterm berücksichtigt werden. Dieses Verhältnis der Teilchenströme lässt sich durch einen Volumenquotienten κ beschreiben:

$$\kappa = \frac{\partial V / \partial N_A}{\partial V / \partial N_B}. \quad (4.6)$$

Wie im Anhang gezeigt, ist es möglich, diesen Volumenquotienten durch ein Tangentenverfahren zu bestimmen. Hierbei wird das Volumen der Simulationsbox bei gleicher Gesamtatomzahl, aber unterschiedlicher Zusammensetzung, aufgetragen. Bei der zu untersuchenden Konzentration wird eine Tangente an die Funktion angelegt. Der Volumenquotient ist dann der Quotient des Abschnittes der Tangente mit $x = 1$ (nur Ni-Teilchen) durch den Abschnitt der Tangente bei $x = 0$ (nur Zr-Teilchen).

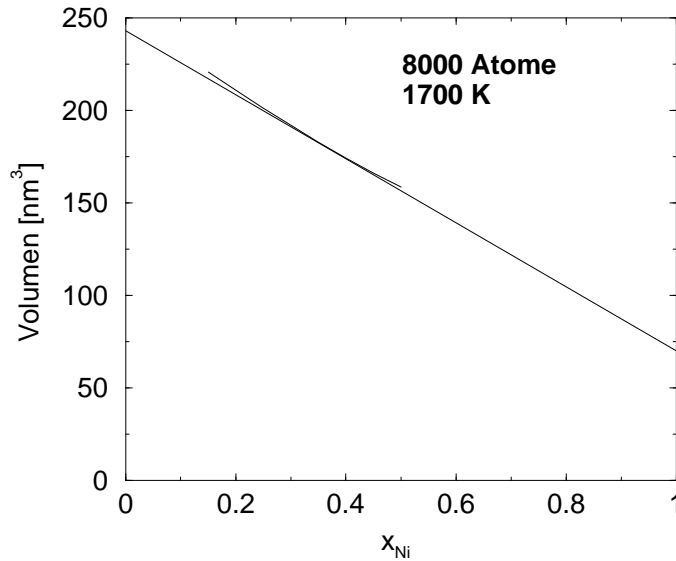


Abbildung 4.16: Tangentenkonstruktion zur Bestimmung von κ (hier bei $x = 0.38$)

In Abb. 4.16 wurde mit diesem Verfahren $\kappa = 70/242 = 0,29$ für $x_{Ni} = 0,38$ bestimmt.

$$\kappa = \frac{V(x) + (\partial V / \partial x) \cdot (1 - x)}{V(x) - (\partial V / \partial x) \cdot x} \quad (4.7)$$

Gleichung 4.7 ist die rechnerische Lösung des Tangentenverfahrens. In einem Computerprogramm wurde sie auf ein Polynom dritten Grades angewandt, das an die in Abb.4.16 abgebildeten Daten angepasst ist.

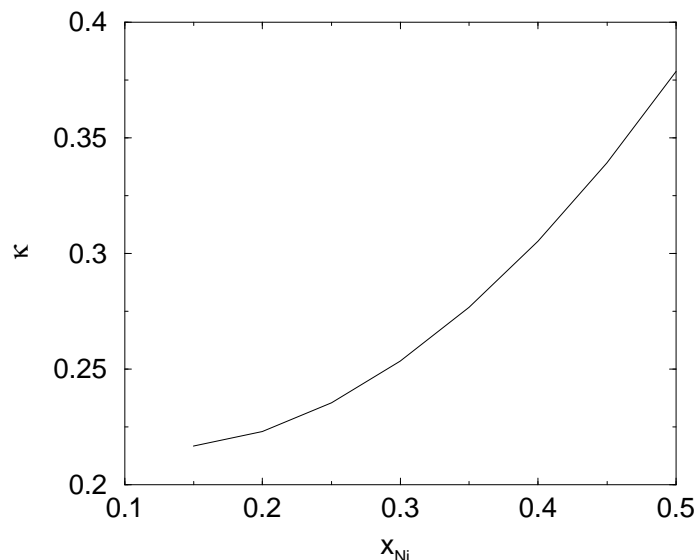


Abbildung 4.17: Volumenquotient κ in Abhängigkeit von der Ni-Konzentration

Der Verlauf des Volumenquotienten κ in Abhängigkeit der Ni-Konzentration x ist in Abb. 4.17 dargestellt.

4.8 Freie Enthalpie der $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ -Schmelze bei allgemeiner Ni-Konzentration x

Nach Anwendung von Gl. 3.10 auf die in Abschnitt 4.7 ermittelten Daten in Verbindung mit den ermittelten freien Enthalpien der $\text{Ni}_{0,33}\text{Zr}_{0,67}$ bzw. der $\text{Ni}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}$ - Schmelze ergibt sich der in Abb. 4.8 dargestellte Verlauf der freien Enthalpie für Zr-reiche $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ -Schmelzen bei 1700 K. Ebenfalls eingetragen sind als Punkte die freien Enthalpien der $\text{Ni}_{0,33}\text{Zr}_{0,67}$ bzw. der $\text{Ni}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}$ -Schmelze, die zur Ermittlung der Integrationskonstanten nötig waren.

Aus der Enthalpie und der freien Enthalpie lässt sich wiederum die Entropie nach $S(x) = (H(x) - G(x))/T_0$ für $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ -Schmelzen für allgemeine Ni-Konzentrationen x

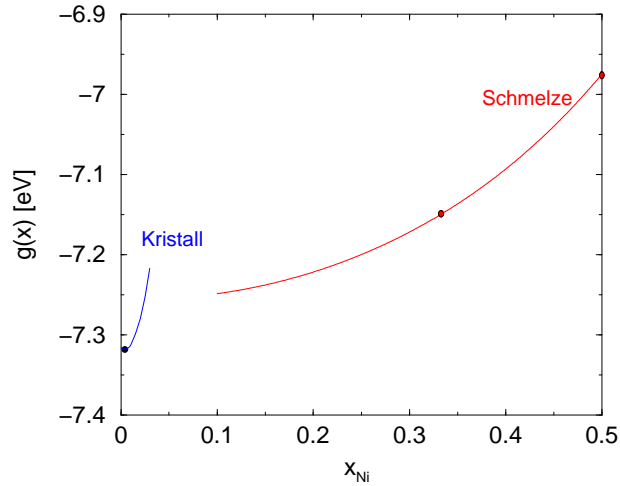


Abbildung 4.18: Verlauf der Freien Enthalpie von Zr-reichen $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ - Schmelzen bei 1700 K

bei $T_0 = 1700$ K berechnen. Der so ermittelte Verlauf von $S(x)$ bei 1700 K ist in Abb. 4.18 gezeigt.

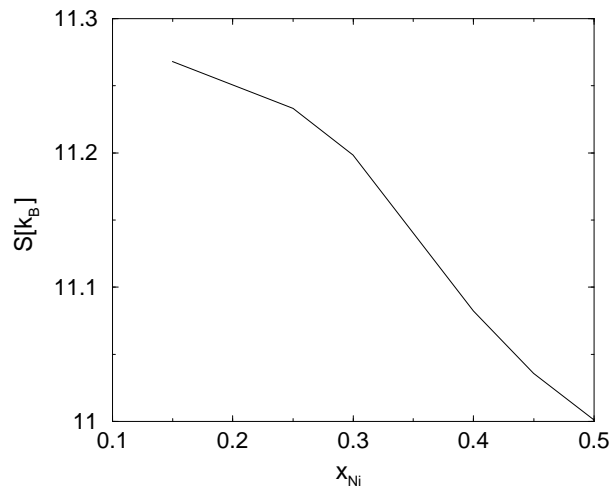


Abbildung 4.19: Verlauf der Entropie von Zr-reichen $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ - Schmelzen bei 1700 K

Kenntnis von $S(x)$ bei 1700 K und $c_p^L(x, T)$, wobei in dem hier interessierenden Bereich $T < 2000$ K $c_p^L(x)$ in guter Näherung T -unabhängig ist, ermöglicht die Berechnung der Entropie von Schmelzen allgemeiner Ni-Zr-Zusammensetzung bei allgemeinen Temperaturen nach

$$S^L(x, T) = S^L(x, T_0) + c_p^L(x) \cdot \ln(T/T_0). \quad (4.8)$$

4.8. FREIE ENTHALPIE DER SCHMELZE BEI ALLGEMEINER KONZENTRATION⁴⁵

Mit Kenntnis der Enthalpie und der Entropie von $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ -Schmelzen für allgemeine Ni-Konzentrationen x bei allgemeinen Temperaturen T ergibt sich die freie Enthalpie G unter diesen allgemeinen Bedingungen nach

$$G^L(x, T) = H^L(x, T) - T \cdot S^L(x, T). \quad (4.9)$$

Kapitel 5

Diskussion

Nachdem eine Methode zur Bestimmung der freien Enthalpie MD-simulierter binärer Legierungsschmelzen vorgestellt und die Anwendung der Methode am NiZr-System nach Hausleitner und Hafner [32] durchgeführt wurde, sollen nun die Ergebnisse und Zwischenergebnisse diskutiert und mit Daten aus der Literatur und anderen MD-Simulationen in Zusammenhang gebracht werden.

5.1 Vergleich der ermittelten thermodynamischen Größen mit experimentellen Daten

5.1.1 Das Vibrationsspektrum des Zr-Kristalls

Das zur Bestimmung der Vibrationsentropie ermittelte Frequenzspektrum des krz-Zr-Kristalls lässt sich mit den bei Heiming et al. [33] angegebenen Phonon-Dispersions-Diagrammen vergleichen. Das in dieser Arbeit ermittelte Spektrum weist nach einem parabelförmigen Anstieg ein erstes Maximum bei etwa 12 meV auf; darauf folgt ein rampenförmiger Abfall mit einem Minimum bei 19 meV, gefolgt von einem zweiten spitzen Maximum bei 21 meV.

Das erste Maximum (12 meV) entspricht wohl der Schulter des T_2 -Zweiges in der N-Richtung (13 meV in [33]), und hat damit eine etwas niedrigere Frequenz. Das zweite Maximum hat mit 21 meV eine etwas höhere Frequenz als der L-Zweig in N-Richtung

oder der L- und T-Zweig in H-Richtung (alle ~ 19 meV in [33]). Der T_1 -Zweig um die N- Richtung mit einem Frequenzmaximum bei 6.5 meV, das nach [33] einen Bereich mit starker Phononendämpfung darstellt, lässt sich im ermittelten Spektrum dieser Arbeit keinem Maximum zuordnen.

5.1.2 Die spezifische Wärmekapazität der Kristalle

Nach dem Dulong-Petitschen Gesetz haben alle Festkörper mit einatomiger Basis eine spezifische Wärmekapazität von $3k_B$, wenn ihre Temperatur hoch gegenüber der Debye-Temperatur ist. Dieses Gesetz folgt aus Gl. 3.2, wenn man keine Änderung des normierten Schwingungsspektrums mit der Temperatur voraussetzt. Aufgrund der thermischen Ausdehnung gibt es aber eine geringe Änderung des Schwingungsspektrums. Hinzu kommen bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt thermisch bedingte Gitterfehler. Die hier ermittelten spezifischen Wärmekapazitäten der Kristalle sind alle geringfügig größer als $3k_B$.

5.1.3 Die Schmelztemperaturen

Die experimentellen Schmelztemperaturen der intermetallischen kristallinen Phasen liegen bei 1530 K für NiZr und bei 1390 K für NiZr₂. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte liegen bei 1940 K bzw. 1610 K und damit etwa 20 % höher als die experimentellen Werte.

Der Wert für NiZr ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem von Teichler [30] für diese Legierung aus MD-Modellierungen bei gleichem atomaren Wechselwirkungsmodell, aber anderer Methode der T_M - Bestimmung erhaltenen Wert von 1950 ± 5 K. Bezüglich der Differenz zwischen experimentellen und simulierten T_m - Werten muss man berücksichtigen, dass die zugrunde liegenden, von Hausleitner und Hafner [32] erstellten Potentiale first - principles Rechnungen entstammen und diese nicht weiter hinsichtlich der korrekten Wiedergabe der Schmelztemperatur korrigiert wurden. Insofern sind die Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Daten als eine ermutigende Bestätigung der first-principles Potentiale zu bewerten.

Tabelle 5.1: Schmelzentropien der in dieser Arbeit untersuchten MD-simulierten Kristalle des NiZr und NiZr₂ und experimentell ermittelte Schmelzentropien einiger Metalle. Die Maßeinheit zu den Angaben ist k_B pro Atom.

NiZr	NiZr ₂		Ag	Al	Au	Cu	Fe	Ni	Pb	Zr
1,33	1,45		1,10	1,38	1,18	1,15	0,99	1,22	1,02	1.30

5.1.4 Die Schmelzentropien

Tabelle 5.1 zeigt die in dieser Arbeit ermittelte Schmelzentropie pro Atom verglichen mit einigen experimentell ermittelten Schmelzentropien.

Damit liegen die hier ermittelten Werte im oberen Bereich der experimentell ermittelten Werte.

5.2 Test der ermittelten Werte der freien Enthalpie

Da vergleichbare Werte für die freien Enthalpien des MD-simulierten NiZr-Systems fehlen, wurde ein anderer Weg der Verifizierung der ermittelten Daten eingeschlagen. Die freie Enthalpie ist *das* Mittel zur Beschreibung von Phasengleichgewichten. Daher liegt es nahe, mit der ermittelten freien Enthalpie entsprechende Phasengleichgewichte zu berechnen und die Ergebnisse mit denen anderer Methoden zu vergleichen. Diese anderen Ergebnisse sind in dieser Arbeit einerseits die Liquiduskurve in MD-Simulationen von Schichtpaketen von $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ -Schmelze und Zr-Kristall, andererseits das reale Phasendiagramm nach Massalski [34]. Im Zr-reichen Teil der Liquiduskurve $x_L(T)$ wurde zur Ermittlung der Liquiduskurve, die die Konzentration x_c der $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ -Schmelze angibt, die sich bei gegebener Temperatur mit dem Zr - Kristall im Gleichgewicht befindet, das Verfahren der Tangentenkonstruktion bzw. Doppeltangentenkonstruktion angewandt, wie in Abb. 5.2 gezeigt. Die sich aus entsprechender Auswertung ergebende Liquiduskurve ist in Abb. 5.3 dargestellt.

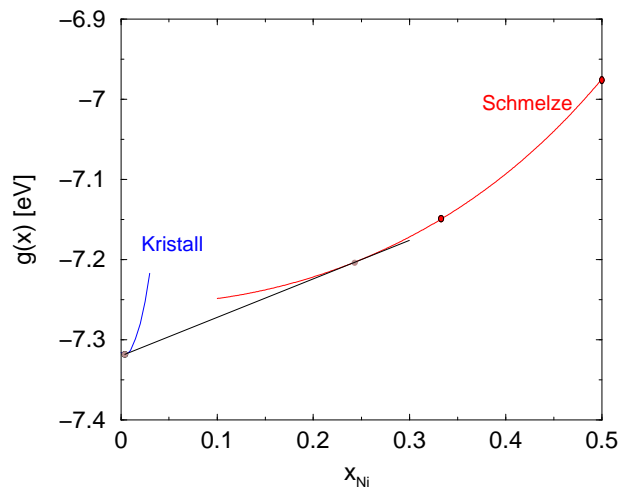


Abbildung 5.1: Doppeltangentenkonstruktion zur Bestimmung der Ni-Konzentration einer $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ -Schmelze im Gleichgewicht mit einem Zr-Kristall bei $T = 1700\text{K}$

5.2.1 Liquiduskurve zwischen Zr-Kristall und NiZr-Schmelze

Lagert man ein Schichtpaket aus Zr-Kristall und $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ -Schmelze bei konstanter Temperatur T aus, so entspricht die Ni-Konzentration der Schmelze im sich einstellenden

Gleichgewichtszustand dem Liquiduspunkt bei dieser Temperatur. Durch Variation der Temperatur lässt sich so ein Ausschnitt der Liquiduskurve ermitteln.

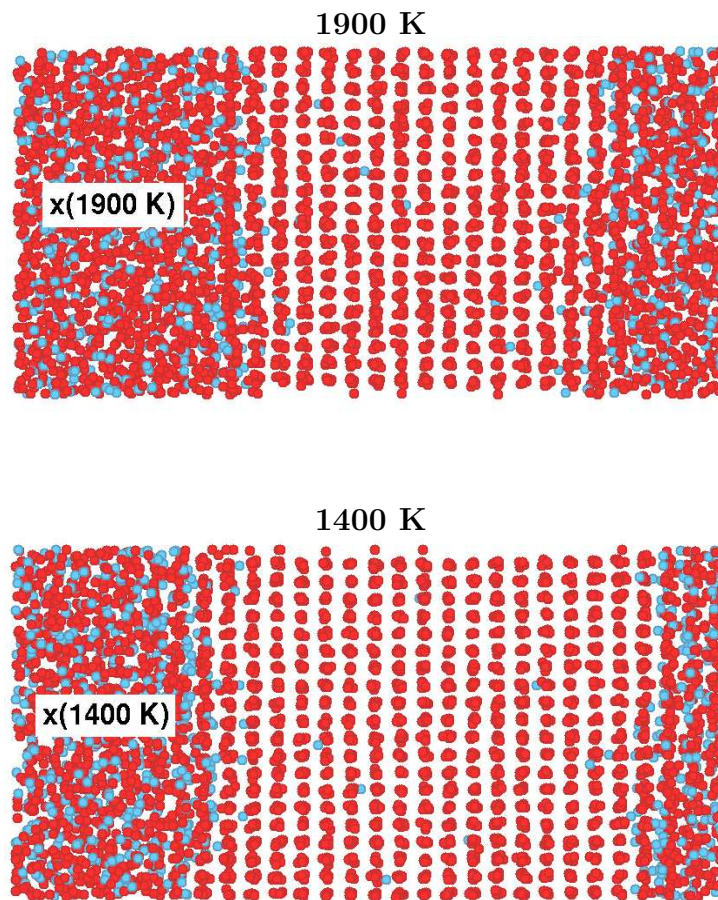


Abbildung 5.2: Schichtpakete mit gleicher Ni- und Zr- Zahl aus Zr-Kristall und $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ -Schmelze nach Auslagerung bei verschiedenen Temperaturen. Unterschiedliche Werte der Ni-Konzentration $x_c(T)$ der Schmelze im Gleichgewicht mit dem Kristall erfordert unterschiedliche Mengenanteile von Schmelze und Kristall in Abhängigkeit von der Temperatur.

Abb. 5.2 zeigt zwei solcher Schichtpakete aus Zr-Kristall und $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$ -Schmelze nach Auslagerung bei Temperaturen von 1900 K bzw. bei 1400 K. Beide haben eine identische Ausgangskonfiguration, d.h. identische Ni- und Zr-Zahlen.

Zu sehen ist, dass bei 1900 K die Schmelze im Verhältnis zum Kristall größer ist als bei 1400 K. Da aber in beiden Fällen die Anzahl der Atom jeder Sorte der gesamten Probe gleich ist, muss die Ni-Konzentration x der Schmelze bei 1400 K höher sein als bei 1900 K.

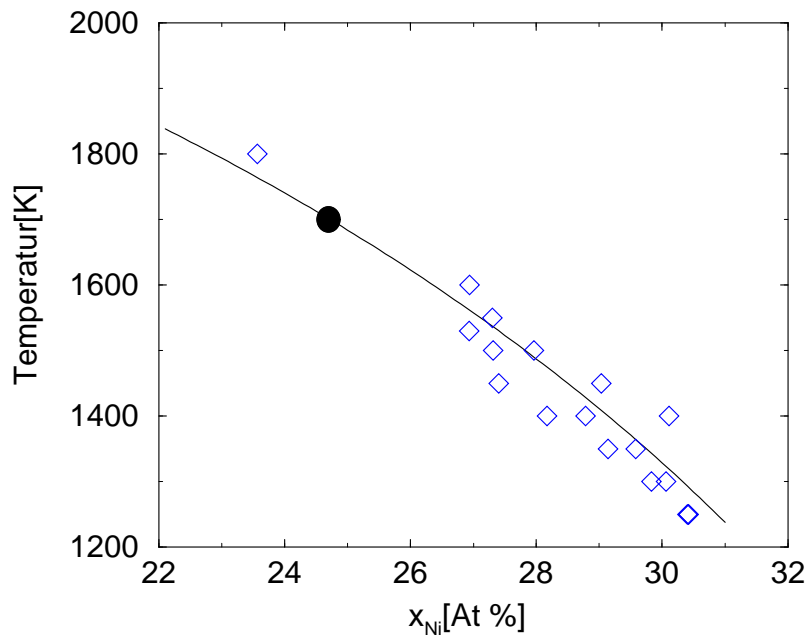


Abbildung 5.3: Liquiduskurve der Schmelze im Kontakt mit dem Zr-Kristall. Schwarz durchgezogen ist das Ergebnis der Doppeltangentenkonstruktionen, die blauen Symbole markieren die Gleichgewichtskonzentrationen in Schichtpaketsimulationen bei verschiedenen Temperaturen.

Zahlreiche Schichtpaketsimulationen wurden bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die Ni-Konzentration x der Schmelze wurde durch Abzählen der sich im Schmelzbereich (mit 1 nm Sicherheitsabstand zum Zr-Kristall) befindlichen Atome ermittelt. Nachdem das Plateau der Ni-Konzentration x erreicht ist, wird diese über 5 ns gemittelt.

Die sich so ergebenden Punkte auf der Liquiduskurve sind in Abb. 5.3 als Rauten eingetragen. Dem gegenüber gestellt ist die schwarz durchgezogene, aus der freien Enthalpie mittels der Tangentenkonstruktion bestimmte Liquiduskurve.

Beide Ergebnisse zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Das ist insbesondere bemerkenswert, weil die Doppeltangentenkonstruktion aufgrund des geringen Wertebereichs der beteiligten freien Enthalpien eine empfindliche Methode der Ermittlung der freien Enthalpie ist.

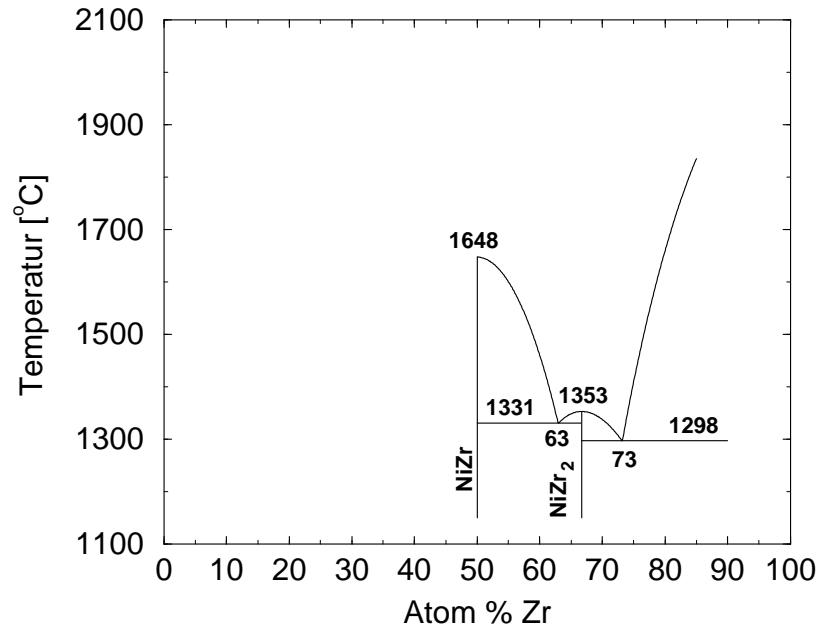


Abbildung 5.4: Ausschnitt des Phasendiagramms, durch Doppeltangentenkonstruktionen aus der freien Enthalpie erstellt

5.2.2 Zr-reicher Teil des Phasendiagramms

Wendet man die Tangentenkonstruktion nicht nur auf das Gleichgewicht zwischen Zr-Kristall und Schmelze, sondern auch auf das Gleichgewicht zwischen NiZr_2 -Kristall bzw. NiZr -Kristall und Schmelze an, so lässt sich der Zr-reiche Teil des Phasendiagramms konstruieren (siehe Abb. 5.4). (Hierbei sei darauf hingewiesen, dass eventuell vorkommende weitere kristalline Ni_mZr_n -Phasen mit $n > m$ in der hiesigen Betrachtung nicht eingegangen sind und somit auch keine Auswirkung haben oder aufgrund von Betrachtungen der freien Enthalpie gefunden werden können.)

Im Vergleich zum experimentellen Phasendiagramm (z.B. nach Massalski [34]) ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der eutektischen Konzentrationen. Zwischen Schmelze, Zr-Kristall und NiZr_2 -Kristall ist das Eutektikum um 3 At% zu Ni-reich; zwischen Schmelze, NiZr_2 -Kristall und NiZr -Kristall ist das Eutektikum um ein At% zu Ni-arm. Lediglich die Temperaturen sind in der Simulation um etwa 20% höher (auf der K-Skala) als im realen Experiment. Hierbei muss man allerdings berücksichtigen, dass die zugrunde liegenden von Hausleitner und Haffner [35] erstellten Potentiale First - Princi-

ple - Rechnungen entstammen und nicht weiter hinsichtlich der korrekten Wiedergabe der Schmelztemperaturen variiert wurden.

Weiterhin sind die eutektischen Temperaturen im Verhältnis zur Schmelztemperatur des NiZr_2 zu hoch ausgefallen. Anders ausgedrückt ist die Krümmung der Liquiduskurve um den Schmelzpunkt des NiZr_2 im experimentellen Phasendiagramm deutlich größer als im berechneten. Dies kann daran liegen, dass der NiZr_2 -Kristall aufgrund von thermisch bedingten Gitterfehlern eine höhere Konfigurationsentropie hat und dadurch thermodynamisch stabilisiert wurde.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Verfahren zur Ermittlung der freien Enthalpie computermodellierter binärer metallischer Legierungsschmelzen auf Basis der Molekulardynamik vorgestellt. An einem Ni-Zr-Modell nach Hausleitner und Hafner [32] wurden die einzelnen Schritte durchgeführt und die so ermittelte freie Enthalpie zur Konstruktion von Teilen des Phasendiagramms angewandt. Es wurde eine sehr gute Übereinstimmung der ermittelten Liquiduskurve zwischen Schmelze und Zr-Kristall mit der aus entsprechenden Schichtpaketsimulationen beobachtet. Die Konstruktion des Zr-reichen Teils des Ni-Zr-Phasendiagramms stimmt mit dem realen Phasendiagramm (nach Massalski [34]) hinsichtlich der eutektischen Zusammensetzungen ebenfalls sehr gut überein. Lediglich die Temperaturskala weicht (auf Kelvin umgerechnet) um etwa 20% ab, was sich bei der Bestimmung der Schmelztemperaturen bemerkbar macht, und sich dann gleichmäßig fortsetzt und sich gegenseitig aufhebt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Potentiale aus First-Principle - Rechnungen stammen und auf jegliche Korrektur hinsichtlich der korrekten Wiedergabe des Schmelzpunktes verzichtet wurde.

Mit dem vorliegenden Verfahren lässt sich also die Ermittlung der freien Enthalpie MD-simulierter, dichter binärer Fluide durchführen. Der Weg über (I) MD-Simulationen zur Berechnung der Vibrationsentropie der kristallinen intermetallischen Phasen, (II) Ermittlung der Wärmekapazitäten der kristallinen Phasen und deren Schmelzen, sowie des Schmelzpunktes und (III) Ermittlung der zweiten Ableitung der freien Enthalpie nach der Zusammensetzung durch eine MD-Simulationsserie mit zusätzlicher Potentialstufe,

erscheint auf den ersten Blick etwas mühsam. Andererseits ist zu beachten, dass der Lohn dieser Mühe gleich die Kenntnis der freien Enthalpie über ein breites Konzentrationsspektrum ist.

Anhang A

Rechnung zur Bestimmung des Volumenquotienten

Es ist zu zeigen, dass für die Bestimmung des atomaren Volumenquotienten auch ein Tangentenverfahren, wie in Kapitel 4.7 angewandt, möglich ist. Dafür muss gelten, dass

$$\kappa = \frac{\partial V_{N_B}(N_A)/\partial N_A}{\partial V_{N_A}(N_B)/\partial N_B} = \frac{V_{N_G}(x) + \partial V_{N_G}(x)/\partial x \cdot (1-x)}{V_{N_G}(x) - \partial V_{N_G}(x)/\partial x \cdot x}. \quad (\text{A.1})$$

Die Indizes bei V bedeuten hierbei die festgelegte Größe. Entnimmt man der Probe ein B-Teilchen und fügt dafür ein A-Teilchen ein, so kann man die Ableitung des Volumens V_{N_G} nach der vorhandenen A-Teilchenzahl bei konstanter Gesamtatomzahl berechnen. Die Ableitung von V_{N_G} nach der A-Teilchenkonzentration x ist dann $N_G = N_A + N_B$ -mal so hoch:

$$\frac{\partial x}{\partial N_A} - \frac{\partial x}{\partial N_B} = \left(\frac{1}{N_A + N_B} - \frac{N_A}{(N_A + N_B)^2} \right) - \left(-\frac{N_A}{(N_A + N_B)^2} \right) = \frac{1}{N_A + N_B}. \quad (\text{A.2})$$

Es ergibt sich:

$$\frac{dV_{N_G}}{dx} = \left(\frac{dV}{dN_A} - \frac{dV}{dN_B} \right) \cdot (N_A + N_B). \quad (\text{A.3})$$

Weiterhin ist das Gesamtvolumen eines Mischsystems

$$V = N_A \cdot \frac{\partial V}{\partial N_A} + N_B \cdot \frac{\partial V}{\partial N_B}. \quad (\text{A.4})$$

Die letzten beiden Gleichungen eingesetzt in den letzten Teil von Gl. A.1 ergeben

$$\begin{aligned}
 & \frac{V_{N_G}(x) + \partial V_{N_G}(x)/\partial x \cdot (1-x)}{V_{N_G}(x) - \partial V_{N_G}(x)/\partial x \cdot x} \\
 = & \frac{N_A \cdot \frac{\partial V}{\partial N_A} + N_B \cdot \frac{\partial V}{\partial N_B} + \left(\frac{dV}{dN_A} - \frac{dV}{dN_B} \right) \cdot (N_A + N_B) \cdot (1-x)}{N_A \cdot \frac{\partial V}{\partial N_A} + N_B \cdot \frac{\partial V}{\partial N_B} - \left(\frac{dV}{dN_A} - \frac{dV}{dN_B} \right) \cdot (N_A + N_B) \cdot x}. \quad (\text{A.5})
 \end{aligned}$$

Nun ist aber $(N_A + N_B) \cdot x = N_A$ und $(N_A + N_B) \cdot (1-x) = N_B$. Daher ist die letzte Gleichung

$$\begin{aligned}
 & \frac{N_A \cdot \frac{\partial V}{\partial N_A} + N_B \cdot \frac{\partial V}{\partial N_B} + \left(\frac{dV}{dN_A} - \frac{dV}{dN_B} \right) \cdot N_B}{N_A \cdot \frac{\partial V}{\partial N_A} + N_B \cdot \frac{\partial V}{\partial N_B} - \left(\frac{dV}{dN_A} - \frac{dV}{dN_B} \right) \cdot N_A} \\
 = & \frac{N_A \cdot \frac{\partial V}{\partial N_A} + N_B \cdot \frac{\partial V}{\partial N_B} - N_B \cdot \frac{\partial V}{\partial N_B} + N_B \cdot \frac{\partial V}{\partial N_A}}{N_A \cdot \frac{\partial V}{\partial N_A} - N_A \cdot \frac{\partial V}{\partial N_A} + N_A \cdot \frac{\partial V}{\partial N_B} + N_B \cdot \frac{\partial V}{\partial N_B}} \\
 = & \frac{(N_A + N_B) \cdot \frac{\partial V}{\partial N_A}}{(N_A + N_B) \cdot \frac{\partial V}{\partial N_B}} = \frac{\frac{\partial V}{\partial N_A}}{\frac{\partial V}{\partial N_B}}. \quad (\text{A.6})
 \end{aligned}$$

Dieser letzte Term entspricht dem mittleren Term in Gl. A.1, womit die Gültigkeit dieser Gleichung und die Anwendbarkeit des Tangentenverfahrens bewiesen ist.

Anhang B

Konfigurationsentropie im krz-Kristall am Beispiel Zr mit interstitiell gelöstem Ni in Oktaederlücken

Gegeben seien die Anzahl der Zr-Atome N_{Zr} in krz Anordnung und der interstitiell gelösten Ni-Atome N_{Ni} . Unmittelbar folgen die Zahl der Oktaederlücken $N_{OL} = 3N_{Zr}$ und die Ni-Konzentration $x = x_{Ni} = N_{Ni}/(N_{Ni} + N_{Zr})$.

Gesucht sei die Konfigurationsentropie pro Atom $S_{\text{Konf}}/(N_{Zr} + N_{Ni})$.

Die Entropie berechnet sich aus dem Logarithmus des Konfigurationsraumes Ω

$$S_{\text{konf}} = k_B \ln(\Omega).$$

Dabei ist bei regelloser Verteilung der Ni-Atome auf die Oktaederlücken

$$\ln(\Omega) = \ln \left[\begin{matrix} N_{OL} \\ N_{Ni} \end{matrix} \right] = \ln \left(\frac{N_{OL}!}{N_{Ni}! \cdot (N_{OL} - N_{Ni})!} \right).$$

Mit der Stirlingformel lässt sich dieses umformen zu

$$\ln(\Omega) = N_{OL}(\ln(N_{OL}) - \ln(N_{OL} - N_{Ni})) + N_{Ni}(\ln(N_{OL} - N_{Ni}) - \ln(N_{Ni})).$$

Nutzt man jetzt $N_{Zr} = 3N_{OL}$, $x = N_{Ni}/(N_{Ni} + N_{Zr})$ und $N_{Zr} = (1-x)/x \cdot N_{Ni}$, ergibt sich schließlich

$$\frac{S_{\text{konf}}}{N_{Ni} + N_{Zr}} = k_B \cdot \left(3(1-x) \cdot \ln \left(1 + \frac{x}{3-4x} \right) + x \cdot \ln \left(\frac{3}{x} - 4 \right) \right).$$

□

Anhang C

Minimum der freien Enthalpie bei angelegtem Zusatzpotential

Betrachtet wird ein System aus Atomen der Sorten A und B , aufgeteilt auf zwei Proben 1 und 2, die das gleiche Volumen haben. Zwischen den Proben sei Teilchenaustausch möglich. Auf die Atome der Sorte A wirke zwischen den Proben eine Potentialstufe $\Delta\varphi$. Diese Atome haben also eine zusätzliche potentielle Energie $\pm\Delta\varphi/2$, je nachdem in welcher Probe (1 oder 2) sie sich gerade befinden. Seien weiter x der Anteil der A -Teichen und $g_{1,2}(x)$ die Dichten der freien Enthalpie pro Atom, so ist $G_{1,2} = N_{1,2} \cdot g(x_{1,2}) \pm N_{A1,A2} \cdot \Delta\varphi/2$ die freie Enthalpie in den Proben 1 und 2. Dabei ist N die gesamte Teilchenzahl, $N_{A,B}$ die Zahl der Teilchen einer Sorte und $N_{1,2}$ die Zahl der Teilchen in den jeweiligen Proben.

Gehen wir davon aus, dass die Teilchen der Sorten A und B zunächst zu gleichen Teilen auf die Proben 1 und 2 verteilt sind:

$$N_{A,1} = N_{A,2} = N_A/2 \quad N_{B,1} = N_{B,2} = N_B/2. \quad (\text{C.1})$$

Durch das Zusatzpotential $\Delta\varphi$ werden nun ΔN_A Teilchen der Sorte A von Probe 1 in Probe 2 geschoben, die wiederum $\Delta N_B = \kappa \cdot \Delta N_A$ Teilchen der Sorte B von Probe 2 nach 1 verdrängen.

Die Teilchenbilanz sieht dann wie folgt aus:

$$\begin{aligned}
N_1 &= N_A/2 + N_B/2 - \Delta N_A + \Delta N_B = N_A/2 + N_B/2 - (\Delta N_A - \kappa \cdot \Delta N_A) \\
N_2 &= N_A/2 + N_B/2 + \Delta N_A - \Delta N_B = N_A/2 + N_B/2 + (\Delta N_A - \kappa \cdot \Delta N_A) \quad (\text{C.2})
\end{aligned}$$

Die gesamte freie Enthalpie G beider Proben wird dann

$$\begin{aligned}
G &= \left(\frac{N_A}{2} + \frac{N_B}{2} - \Delta N_A + \kappa \cdot \Delta N_A \right) \cdot g(x_1) + \frac{\Delta \varphi}{2} \cdot \left(\frac{N_A}{2} - \Delta N_A \right) \\
&\quad \left(\frac{N_A}{2} + \frac{N_B}{2} + \Delta N_A - \kappa \cdot \Delta N_A \right) \cdot g(x_2) - \frac{\Delta \varphi}{2} \cdot \left(\frac{N_A}{2} + \Delta N_A \right). \quad (\text{C.3})
\end{aligned}$$

Zur Ermittlung des Minimums von G leiten wir nach dN_A ab:

$$\begin{aligned}
\frac{dG}{d\Delta N_A} &= \frac{1}{2} (N_A + N_B - 2(1 - \kappa)\Delta N_A) \cdot \frac{dg(x_1)}{d\Delta N_A} - (1 - \kappa)g(x_1) + \\
&\quad \frac{1}{2} (N_A + N_B + 2(1 - \kappa)\Delta N_A) \cdot \frac{dg(x_2)}{d\Delta N_A} + (1 - \kappa)g(x_2) - \Delta \varphi \quad (\text{C.4})
\end{aligned}$$

Zunächst wird die Abhängigkeit der Konzentrationen x_1 und x_2 von ΔN_A untersucht:

$$\begin{aligned}
x_1 &= \frac{N_A/2 - \Delta N_A}{N_A/2 + N_B/2 - (1 - \kappa)\Delta N_A} = \frac{N_A - 2\Delta N_A}{N_A + N_B - 2(1 - \kappa)\Delta N_A} \\
x_2 &= \frac{N_A/2 + \Delta N_A}{N_A/2 + N_B/2 + (1 - \kappa)\Delta N_A} = \frac{N_A + 2\Delta N_A}{N_A + N_B + 2(1 - \kappa)\Delta N_A}. \quad (\text{C.5})
\end{aligned}$$

Daraus ergeben sich die Ableitungen nach dN_A

$$\begin{aligned}
\frac{dx_1}{d\Delta N_A} &= \frac{-2(N_A + N_B - 2(1 - \kappa)\Delta N_A) - (N_A - 2\Delta N_A)(-2(1 - \kappa))}{(N_A + N_B - 2(1 - \kappa)\Delta N_A)^2} \\
&= \frac{-2 + 2x_1(1 - \kappa)}{N_A + N_B - 2(1 - \kappa)\Delta N_A} \\
\frac{dx_2}{d\Delta N_A} &= \frac{2(N_A + N_B + 2(1 - \kappa)\Delta N_A) - (N_A + 2\Delta N_A)2(1 - \kappa)}{(N_A + N_B + 2(1 - \kappa)\Delta N_A)^2} \\
&= \frac{+2 - 2x_1(1 - \kappa)}{N_A + N_B + 2(1 - \kappa)\Delta N_A}. \quad (\text{C.6})
\end{aligned}$$

Damit ändert sich die Dichte der freien Enthalpie mit N_A

$$\begin{aligned}\frac{dg(x_1(\Delta N_A))}{d\Delta N_A} &= \frac{dg(x_1)}{dx_1} \cdot \frac{dx_1}{d\Delta N_A} = \frac{dg(x_1)}{dx_1} \cdot \frac{-2 + 2x_1(1 - \kappa)}{N_A + N_B - 2(1 - \kappa)\Delta N_A} \\ \frac{dg(x_2(\Delta N_A))}{d\Delta N_A} &= \frac{dg(x_2)}{dx_2} \cdot \frac{dx_2}{d\Delta N_A} = \frac{dg(x_2)}{dx_2} \cdot \frac{2 - 2x_1(1 - \kappa)}{N_A + N_B + 2(1 - \kappa)\Delta N_A}.\end{aligned}\quad (\text{C.7})$$

Somit gilt für die Ableitung der freien Enthalpie nach dN_A :

$$\begin{aligned}\frac{dG}{dN_A} &= -(1 - x_1(1 - \kappa)) \frac{dg(x_1)}{dx_1} - (1 - \kappa)g(x_1) + \\ &\quad (1 - x_2(1 - \kappa)) \frac{dg(x_2)}{dx_2} + (1 - \kappa)g(x_2) - \Delta\varphi.\end{aligned}\quad (\text{C.8})$$

Nun werden substituiert : $x_1 =: \bar{x} - \frac{1}{2}\Delta x$ und $x_2 =: \bar{x} + \frac{1}{2}\Delta x$.

$$\begin{aligned}\frac{dG}{dN_A} &= - \left(+1 - \bar{x}(1 - \kappa) + \frac{1}{2}\Delta x(1 - \kappa) \right) \frac{dg(x_1)}{dx_1} - (1 - \kappa)g(x_1) \\ &\quad + \left(1 - \bar{x}(1 - \kappa) - \frac{1}{2}\Delta x(1 - \kappa) \right) \frac{dg(x_2)}{dx_2} + (1 - \kappa)g(x_2) - \Delta\varphi\end{aligned}\quad (\text{C.9})$$

Weiter wird substituiert: $g(x_2) - g(x_1) =: dg(\bar{x})/d\bar{x} \cdot \Delta x$ und $dg(x_2)/dx_2 - dg(x_1)/dx_1 =: d^2g(\bar{x})/d\bar{x}^2 \cdot \Delta x$.

$$\begin{aligned}\frac{dG}{dN_A} &= (1 - \bar{x}(1 - \kappa)) \cdot \left(\frac{dg(x_2)}{dx_2} - \frac{dg(x_1)}{dx_1} \right) - \Delta x(1 - \kappa) \frac{dg(\bar{x})}{d\bar{x}} + \\ &\quad (1 - \kappa)(g(x_2) - g(x_1)) - \Delta\varphi \\ &= \Delta x \cdot (1 - \bar{x}(1 - \kappa)) \cdot \frac{d^2g(\bar{x})}{d\bar{x}^2} - \Delta\varphi\end{aligned}\quad (\text{C.10})$$

Im Minimum muss die Ableitung null werden. Dann ergibt sich:

$$\frac{d^2g(\bar{x})}{d\bar{x}^2} = \frac{\Delta\varphi}{\Delta x \cdot (1 - \bar{x}(1 - \kappa))}. \quad \square \quad (\text{C.11})$$

Literaturverzeichnis

- [1] G. Kern, G. Kresse and J. Hafner. Ab initio calculation of the lattice dynamics and phase diagram of boron nitride. *Physical Review B*, 59(13):8551 – 8559, 1999.
- [2] R. Hirschl, J. Hafner and Y. Jeanvoine. The phase diagram and electronic structure of Pd-V alloys: ab initio density functional calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13, 2001.
- [3] P. Entel, R. Meyer, K. Kadau, H.C. Herper and E. Hoffmann. Martensitic transformations: first-principles calculations combined with molecular-dynamics simulations. *European Physical Journal B*, 5, 1998.
- [4] B. Widom. Some topics in the theory of fluids. *Journal of Chemical Physics*, 39(11):2808 – 2812, 1963.
- [5] A. Ferrenberg and R. Swendsen. New monte carlo technique for studying phase transitions. *Physical Review Letters*, 61(23):2635 – 2638, 1988.
- [6] K. Shing and K. Gubbins. The chemical potential in dense fluids and fluid mixtures via computer simulation. *Molecular Physics*, 46(5):1109 – 1128, 1982.
- [7] E. Salomons. Elastic interactions of hydrogen in palladium studied by molecular-dynamics simulations. *Physical Review B*, 42(2):1183 – 1188, 1990.
- [8] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego, 2nd edition, 2002.

- [9] G.M. Torrie and J.P. Valleau. Nonphysical sampling distributions in monte carlo free-energy estimation: Umbrella sampling. *Journal of Computational Physics*, 23, 1977.
- [10] A. P. Lyubartsev, A. A. Martsinovski, S. V. Shevkunov and P. N. Vornontsov-Velyaminov. New approach to monte carlo calculation of the free energy: Method of expanded ensembles. *J. Chem. Phys.*, 96(3):1776 – 1783, 1992.
- [11] R. D. Kaminsky. Monte carlo evaluation of ensemble averages involking particle number variations in dense fluid systems. *Journal of Chemical Physics*, 101(6):4986 – 4994, 1994.
- [12] P. Attard. Simulation of the chemical potential and the cavity free energy of dense hard-sphere fluids. *Journal of Chemical Physics*, 98(3):2225 – 2231, 1993.
- [13] C. Bennett. Efficient estimation of free energy differences from monte carlo data. *Journal of Computational Physics*, 22, 1976.
- [14] A. Ferrenberg and R. Swendsen. Optimized monte carlo data analysis. *Physical Review Letters*, 63(12):1195 – 1198, 1989.
- [15] D. Kofke and P. Cummings. Precision and accuracy of staged free-energy perturbation methods for computing the chemical potential by molecular simulation. *Fluid Phase Equilibria*, 150, 1998.
- [16] M. Watanabe and W. Reinhard. Direct dynamical calculation of entropy and free energy by adiabatic switching. *Physical Review Letters*, 65(26):3301 – 3304, 1990.
- [17] S.mossa, E. La Nave, H. E. Stanley, C. Donati, F. Sciotino and P.Tartaglia. Dynamics and configurational entropy in the Lewis-Wahnström model for supercooled orthoterphenyl. *Physical Review E*, 65, 2002.
- [18] R. Rowley, T. Shupe and M. Schuck. A direct method for determination of chemical potential from osmotic molecular dynamics simulations: 1. pure components. *Molecular Physics*, 82(5):841 – 855, 1994.

- [19] R. Rowley, T. Shupe, M. Schuck and J. Perry. A direct method for determination of chemical potential from osmotic molecular dynamics simulations: 2.mixtures. *Molecular Physics*, 86(1):125 – 137, 1995.
- [20] R. Rowley, T. Shupe and M. Schuck. A direct method for determination of chemical potential from osmotic molecular dynamics simulations. *Fluid Phase Equilibria*, 104, 1995.
- [21] C. Pastorino and Z. Gamba. Free-energy calculations of elemental sulphur crystals via molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics*, 119(4):2147 – 2154, 2003.
- [22] R. Cahn and P. Haasen. *Physical Metallurgy*. North-Holland, Amsterdam, 4th edition, 1996.
- [23] T. Schneider and E. Stoll. Molecular-dynamics study of a three-dimensional one-component model for distortive phase transitions. *Physical Review B*, 17(3):1302 – 1322, 1978.
- [24] H. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *Journal of Chemical Physics*, 72(4):2384 – 2393, 1980.
- [25] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *Journal of Chemical Physics*, 81(1):511–519, 1984.
- [26] B. Böddeker. *Oberflächennahe Dynamik amorpher, freistehender, metallener $Ni_{0,5}Zr_{0,5}$ - Filme in der Molekulardynamik - Simulation*. Cuvillier Verlag, Göttingen, 1 edition, 1999.
- [27] U. Rößler. *Interatomare Potentiale und Simulationen der Schmelzen und Gläser von Übergangsmetallen und Legierungen*. Dissertation an der Georg - August - Universität, Göttingen, 1 edition, 1995.
- [28] W. Jones and N. March. *Theoretical solid state physics, Volume 1*. Wiley-Interscience, London, 1 edition, 1973.

- [29] L. D. Landau und E. M. Lifschitz. *Lehrbuch der theoretischen Physik, Band V: Statistische Physik, Teil 1*. Akademie - Verlag, Berlin, 8 edition, 1979.
- [30] H. Teichler. Melting transition in molecular-dynamics simulations of the $\text{Ni}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}$ intermetallic compound. *Physical Review B*, 59, 1999.
- [31] K. Schubert. *Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen*. Springer-Verlag, Berlin, 1 edition, 1964.
- [32] Ch. Hausleitner and J. Hafner. Structural modeling of transition-metal - metalloid glasses by use of tight-binding bond forces. *Physical Review B*, 47(10):5689 – 5709, 1992.
- [33] A. Heiming, W. Petry, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H. R. Schober, G. Vogl. Phonon dispersion of the bcc phase of group - iv metals. ii. bcc zirconium, a model case of dynamical precursors of martensitic transitions. *Physical Review B*, 43(13):10948 – 10962, 1991.
- [34] T. Massalski. *Binary Alloy Phase Diagrams, Volume 3*. ASM International, 2nd edition, 1990.
- [35] Ch. Hausleitner and J. Hafner. Structural modeling of transition-metal – metalloid glasses by use of tight-binding-bond forces. *Physical Review B*, 47(10):5689 – 5709, 1993.

Danksagung

Zunächst danke ich Herrn Prof. Dr. H. Teichler für die Möglichkeit, am Institut für Materialphysik zu promovieren und für das Thema dieser Arbeit. Vor allem aber danke ich ihm für die vielen fruchtbaren wissenschaftlichen Gespräche, die Motivation, Inspiration und Hilfestellung waren. Aber auch für die große wissenschaftliche Freiheit sei ihm gedankt, die das Betreten neuer wissenschaftlicher Wege ermöglichte und unterstützte.

Zahlreiche wissenschaftliche und nichtwissenschaftliche Gespräche gab es auch mit anderen Institutsangehörigen vor allem aus unserer Arbeitsgruppe (D. Marcano, J. Behrens, K. Brinkmann, Dr. M. Guerdane, Dr. I. Ladadwa und Dr. B. Mutiara, der 1999 hier promoviert hat und zur Zeit wieder in Göttingen zu Gast ist). Diese Gespräche haben einerseits wissenschaftlichen Ansporn, andererseits aber auch Abwechslung und Erfrischung im Institutsleben geboten. Auch dafür vielen Dank.

Weiterer Dank gebührt den Systemadministratoren des Instituts für Materialphysik, die die Computer am Laufen hielten und, wenn dann doch einmal ein Problem auftrat, stets schnell sich der Angelegenheit annahmen.

An dieser Stelle sei auch den Mitarbeitern des Forschungszentrums Jülich gedankt für die Erlaubnis, Berechnungen auf den Crays durchzuführen.

Meinen Eltern und meiner Großmutter danke ich hier vor allem für die finanzielle Unterstützung in den Monaten nach Ablauf meines Arbeitsvertrages.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Klaus-Boris Küchemann
Geburtsort: Rendsburg
Geburtstag: 21. Mai 1970
Nationalität: deutsch

Ausbildung

Schulbildung: 1990 Allgemeine Hochschulreife
Herderschule Rendsburg

Wehrdienst: 07/90 bis 06/91 Marinefernmeldestab 70, Flensburg

Studium: 10/91 bis 07/99 Physikstudium an der
Christian-Albrechts-Universität, Kiel

Diplom: 21. Juli 1999 Diplomarbeit:
“Messung der Elektronendichte
in einem Argon-Plasma mit
einem polarisationsempfindlichen
Interferometer”
am Institut für Experimentalphysik
an der Christian-Albrechts-Universität, Kiel
bei Prof. Dr. V. Helbig

09/99 Materialphysikalisches Praktikum am
Institut für Materialphysik an der
Georg-August-Universität, Göttingen

seit 11/99 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der
Georg-August-Universität, Göttingen
am Institut für Materialphysik in der
Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H. Teichler