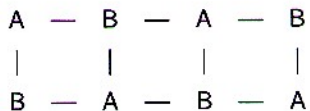


Quantenchemische Simulation von kristallinen Festkörpern ohne und mit Defekten

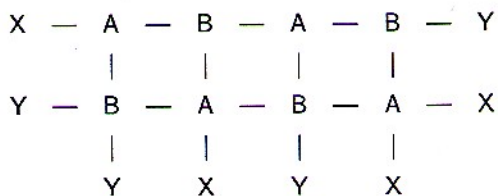
1. Simulation von Festkörpern
2. Eigenschaften
3. Quantenchemische Methoden
4. Energetik von Reaktionsprozessen (Ternäres System Ti-Si-N)
5. Härte und Weichheit ($K_2Ti_4O_9$)
6. Bindungsreaktivität, Azidität und Basizität (AMo_3X_3)
7. Fukuifunktion (Zeolithsynthese)
8. Ladungssensitivitätsanalyse (TiO_2)
9. Festkörperreaktionen
10. Oberflächen ($CuGa/MgO$ (100))
11. Oberflächen (ZrO_2/Si (100))
12. Oberflächen (Auflösung MgO)
13. Grenzflächen ($Ni/\beta-SiC$ (001))
14. Grenzflächen (ZnO , Sb-Dotierung)
15. Grenzflächen ($Ca(OH)_2/SiO_2$)
16. Defekte (Leerstellen, Zwischengitterplätze)
17. Defekte (Versetzungen)
18. Dotierung (Si)
19. Dotierung (Si)
20. Leerstellen (NaCl)
21. Leerstellen (SiO_2 , MgO)
22. Diffusion (TiS_2)
23. Diffusion (SiO_2)
24. Diffusion (Si, B-Dotierung)
25. Diffusion (Si, B-Dotierung)
26. Diffusion (Li_3N)
27. Diffusion ($LiAl$)
28. Diffusion ($Li_{2-2x}Mg_{1+x}Si$)
29. Phasenübergänge (Si amorph, GaAs)
30. Phasenübergänge ($Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, kristallin \rightarrow amorph)

Simulation von Festkörpern

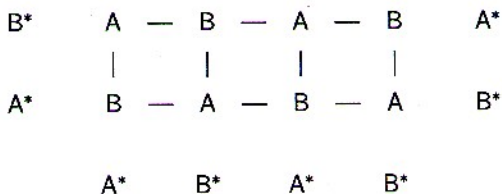
1. Freie Cluster



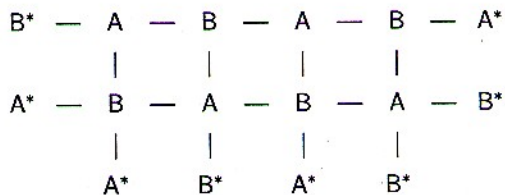
2. Abgesättigte Cluster



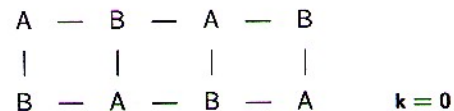
3. Eingebettete Cluster



4. Zyklische Cluster



5. Große Einheitszelle



6. Konventionelle Einheitszelle



Eigenschaften

Experimentell

Theoretisch

Oberflächen- und
Festkörperstruktur

Oberflächen- und
Festkörperstruktur

- a) fest
- b) optimiert
- c) relaxiert
- d) rekonstruiert

Kohäsionsenergie

Bindungsenergie pro Atom
Bindungsenergie pro Molekül

Mobilität

Aktivierungsenergie

Photoelektronenspektrum

Molekülorbital

- a) Energien
- b) Zustandsdichte (DOS)
- c) Bandlücke

Rumpfelektronenspektrum

Bindung
Ladungstransfer
Reaktivität

Quantenchemische Methoden

Ab initio-Methoden

Hartree-Fock (HF)

Basissätze: minimal, doppel zeta, doppel zeta + Polarisation

Konfigurationswechselwirkung (CI)

Dichtefunktionaltheorie (DFT)

Kohn-Sham (KS)

Lokale DFT (LDA)

Gradientenkorierte DFT (GGA)

Semiempirische Methoden

AM1

PM3

MNDO/d

MSINDO

Modellmethoden

Extended Hückel

Periodische Methoden

Ebene Wellen

Kristallorbitale

Molekulardynamik

Car-Parrinello

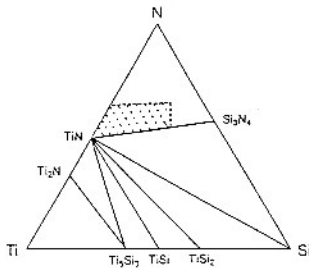
Energetik von Reaktionsprozessen

- Ternäre Systeme

Ziel: Präparation und Charakterisierung von Ti-Si-N

ternären Pulvern und dünnen Filmen

Reaktion: $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4 + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{TiN} - \text{Si}_3\text{N}_4$ Mischung



Ab initio-Rechnungen eines Reaktionsprozesses (HF3-21G, MP2)

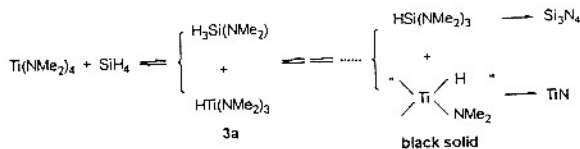
Reaktanden: $\text{Ti}(\text{NH}_2)_4 + \text{SiH}_4$ aber auch NMe_2

Übergangszustände

Zwischenstufen: $\text{HTi}(\text{NH}_2)_3$ und H_3SiNH_2

Weiterreaktion: $\text{Ti}(\text{NH}_2)_4 + \text{H}_3\text{SiNH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2$

$\text{Ti}(\text{NH}_2)_4 + \text{H}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{HSi}(\text{NH}_2)_3$



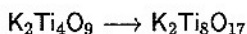
Kriterium: Reaktivität R gemessen über Aktivierungsenergie

Folgerung: $R(\text{SiH}_4) < R(\text{H}_3\text{SiNH}_2) < R(\text{H}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_2)$

X. Liu et al., J. Am. Chem. Soc. **123**, 8011 (2001)

Härte und Weichheit

Säure-Base-Festkörpersynthese



Parr-Pearson-Konzept von Azidität und Basizität auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie

$$\text{chemisches Potential} \quad \mu = (\partial E / \partial N)_{N^0} \approx -\frac{1}{2}(I + A) = -\chi$$

$$\text{Härte} \quad \eta = \frac{1}{2}(\partial^2 E / \partial N^2)_{N^0} \approx \frac{1}{2}(I - A) \geq 0$$

$$\text{Weichheit} \quad \xi = \frac{1}{2\eta}$$

Gesamte Elektronenenergie eines Festkörperkristalls bis zur Fermienergie ϵ_F in der Extended Hückel-Näherung

$$E = \int d\mathbf{k} \int^{\epsilon_F} d\epsilon (E_{\text{diag}}(\epsilon, \mathbf{k}) + E_{\text{n\ddot{a}diag}}(\epsilon, \mathbf{k}))$$

$$\text{Näherung: } \eta \approx \frac{1}{2}(E^+ + E^-) - E^0$$

$$\text{Ansatz: } \eta = \sum_R \xi_R$$

ξ_R atomares Reaktivitätsinkrement, besteht aus Nettoatomreaktivität

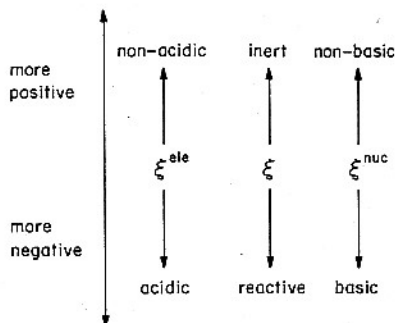
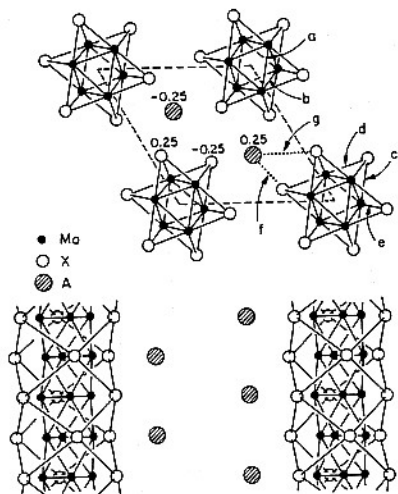
(Einzentrenanteile) und Bindungsreaktivität (Zweizentrenanteile)

→ Definition elektrophiler (azider) und nukleophiler (basischer) Indizes

Ziel: Bestimmung der Basizität der Sauerstoffatome zur Verbrückung

Bindungsreaktivität, Azidität und Basizität

AMo_3X_3 -Phasen (A = Li, Na, K, In; X = Se, Te)



Extended Hückel-Rechnungen von:

- Bindungsreaktivitäten ξ_{RR}
- Elektrophilieinkrementen ξ_{RR}^{ele}
- Nukleophilieinkrementen ξ_{RR}^{nuc}

Folgerungen: • Mo-Mo-Bindung, chemisch inert

- A-X-Bindung, hohe Azidität
- Mo-X-Bindung, hohe Basizität, Angriff starker Lewis-Säure

Fukui-Funktion

Zeolithsynthese mit Templaten

Clustermodelle für Zeolithgerüst

SiO_4H_4 , AlO_4H_5 , $\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_6$, AlSiO_7H_7 , $\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{H}_8$, $\text{Si}_2\text{AlO}_{10}\text{H}_9$ Ketten

$\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{H}_8$, $\text{Si}_3\text{AlO}_{12}\text{H}_9$, $\text{Si}_5\text{O}_{15}\text{H}_{10}$, $\text{Si}_4\text{AlO}_{15}\text{H}_{11}$ Ringe

Template

Formaldehyd, Methylamin, Methanol,

Tetramethylammoniumkation, Tetraethylammoniumkation,

Tetrapropylammoniumkation, Tetrabutylammoniumkation

Ziel: Suche nach aktiver Stelle im Zeolithgerüst,

um das beste Templat zu finden

Methodè: Berechnung der globalen Weichheit, lokalen Weichheit (s)

und Fukuifunktion (f) mit DFT für Cluster und Template

Konzept: Wechselwirkung von Clustern und Templaten ist günstig,

wenn Atome mit größtem s^+ bzw f^+ (elektrophil) und Atome

mit größtem s^- und f^- (nukleophil) kombiniert werden

Folgerung: Ringförmige Cluster sind günstiger als kettenförmige

Kleine Template sind günstiger als große

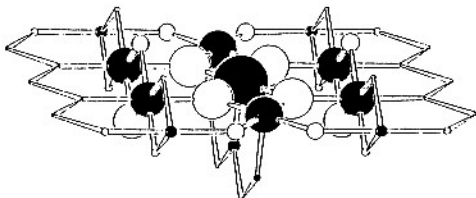
A. Chatterjee, T. Iwasaki, J. Phys. Chem. A **105**, 6187 (2001)

Ladungssensitivitätsanalyse

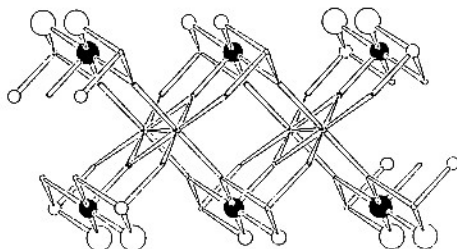
Reaktivität von Ti-Atomen auf Rutiloberflächen

Berechnung der Fukui-Funktion mit der semiempirischen Methode SINDO1 für verschiedene TiO_2 -Cluster zur Simulation der Oberfläche

Rutil (110)



Rutil (100)



Fukuifunktion negativ (schwarz) oder positiv (weiß)

negativ bedeutet aktive Stelle für nukleophilen Angriff

Folgerung: Vierfach koordiniertes Ti auf (110)-Oberfläche
ist die günstigste Stelle

Festkörperreaktionen

Oberfläche	Mehrkomponentensystem	Rauhigkeit
	Fest-Gas	(Ecken, Kanten, Stufen)
	Fest-Flüssig	hohe Mobilität einer Komponente
Grenzfläche	Einkomponentensystem	Korngröße
	Zweikomponentensystem	Rauhigkeit
	Fest-Fest	Kristallebene
Volumen (Bulk)	Einkomponentensystem	Defekte (Leerstellen, Fehlstellen)
Temperatur	tief (kinetische Kontrolle)	sanfte Chemie (soft chemistry)
	hoch (thermodynamische Kontrolle)	Fest-Fest, Fest-Gas
	hohe Mobilität der Defekte →	schnelle Diffusion
Temperatur, Zeit	Molekulardynamik	
Druck	Zellvolumen	

Oberflächen

Fest-Gas-Reaktion

Keimbildung von Kupfer-Gallium-Clustern auf der MgO (100)-Oberfläche

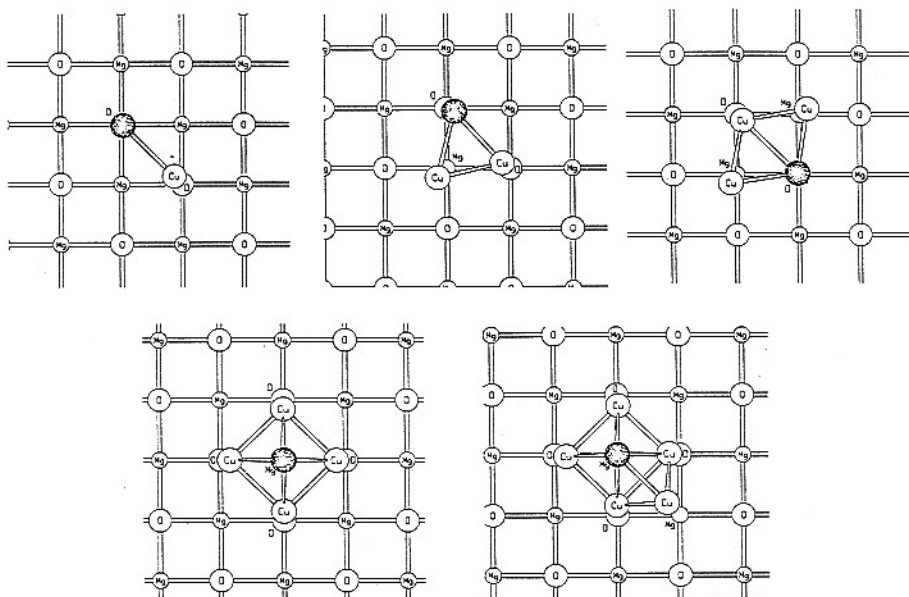
Modell: $Mg_{96}O_{96}$ ($8 \times 8 \times 3$) Cluster mit zweidimensional angesetzten

Randbedingungen im zyklischen Clustermodell

Oberfläche: Belegung mit Cu_mGa_n Clustern ($m \leq 36, n \leq 2$)

Methode: semiempirische MSINDO

Ziel: Einfluß von Fremdatomen auf Wachstum von Cu-Clustern



Resultat: Der Einbau von Ga-Atomen verändert die Struktur der Cu-Cluster nicht

Oberflächen

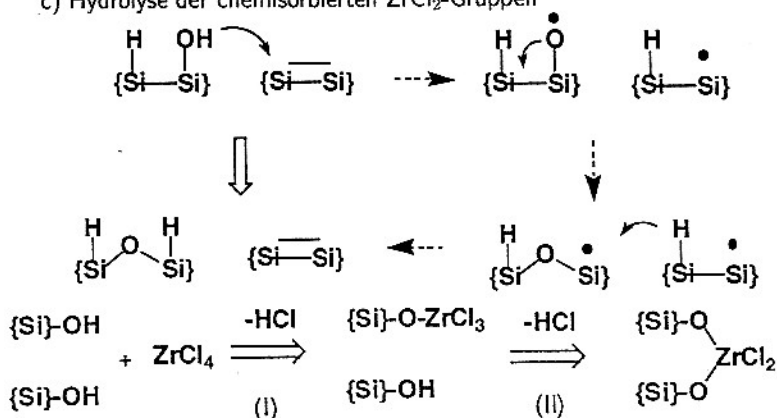
Fest-Flüssig-Gas-Reaktion

Bildung von Zirkoniumdioxid auf der Si (100)-Oberfläche aus $ZrCl_4$ und H_2O

DFT-Rechnungen an Clustern mit B3LYP und vierschichtigen Lagen mit PW91 (GGA)

Reaktionsschritte:

- nasse Oxidation von Silicium
- Reaktion von Gasphasen $ZrCl_4$ mit der hydroxylierten Siliciumoberfläche
- Hydrolyse der chemisorbierten $ZrCl_2$ -Gruppen



Folgerungen: nasse Oxidation von Silicium erfolgt durch Wanderung von H der OH-Gruppe und H_2 -Desorption. Gasphasenreaktion mit $ZrCl_4$ hat geringe Aktivierungsenergie und ist geringfügig exotherm. Nach Hydrolyse Bildung von Zr-OH...Zr-Brücken.

Oberflächen

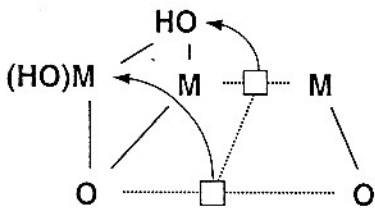
Fest-Flüssig-Reaktion

Azide Auflösung an der MgO (100)-Oberfläche

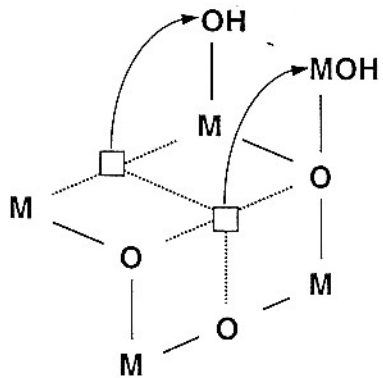
Reaktivität erfaßt über Reaktionsenergien und Aktivierungsenergie

Berechnung mit MSINDO

Mechanism X



Mechanism Y



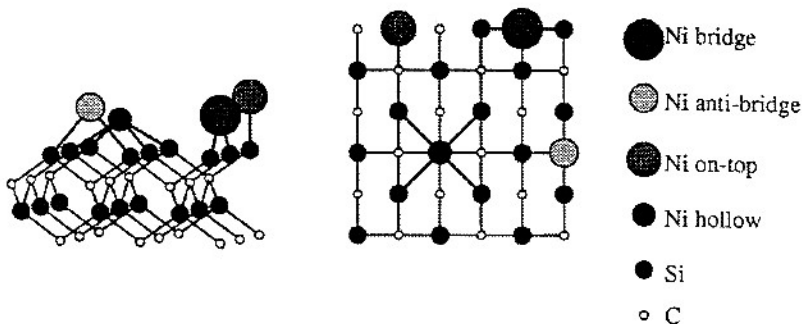
Folgerungen: Nach Aufnahme von Protonen wird MgO auf der idealen (100)-Oberfläche aufgelöst, es bildet sich sowohl solvatisiertes Mg^{2+} als auch Löcher an der Oberfläche.

D. Simpson, T. Bredow et al., Surf. Sci. **516**, 134 (2002)

Grenzflächen

Energetik und Bindungseigenschaften der Ni/ β -SiC (001)-Grenzfläche

Lokale Dichtefunktionalrechnungen mit ebenen Wellen an einer Monolage von Ni auf der SiC-Oberfläche simuliert durch 7(6) Lagen Si und 6(7) Lagen C für die Si-(C-) terminierte Fläche



Adsorptionsplätze: anti-Brücke, Brücke, Loch, Atom

Beide Seiten der Platte (Slab) sind mit Ni belegt

Resultate: hohe Adsorptionsenergien von 6.6-7.4 eV für die Adsorption von Ni an allen Adsorptionsplätzen außer am Atom sowohl für die Adsorption an der Si-terminierten Oberfläche, als auch für die Adsorption an der C-terminierten Oberfläche

Folgerungen: die SiC (001)-Oberfläche ist sehr reaktiv für Ni, sie ist zum Wachstum von metallischem Nickel und Nickelsiliziden geeignet

Grenzflächen

Elektronenstruktur von verdrillten Korngrenzen im ZnO und Dotierung mit Antimon

Korngrenzen werden durch Verdrillung der (0001)-Oberfläche erzeugt. Zwei verschiedene Korngrenzen werden untersucht

Periodische DFT-Rechnungen werden im Rahmen der GGA-Näherung durchgeführt

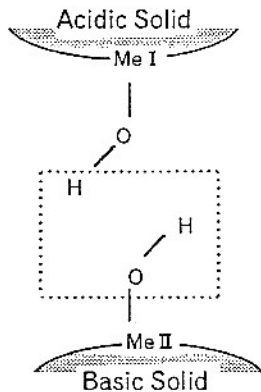
Eine Korngrenzenenergie wird definiert und die Korngrenze mit der geringeren Energie als stabilere identifiziert

Resultate: Die DOS-Kurven für Korngrenzensysteme und Bulk sind sehr ähnlich. Dotierung mit Antimon führt im Bulk nur zu geringen Änderungen in der Struktur, an der Korngrenze jedoch zu erheblichen. Die Korngrenze fördert Elektronenlokalisierung zwischen dem Sb und dem benachbarten Zn, die zu einer schwachen Bindung führt. Dabei entstehen neue Grenzflächenzustände.

H. S. Domingos, P. D. Bristowe, *Comput. Mater. Sci.* **22**, 38 (2001)

Grenzflächen

Binäre (Hydr)oxid-Systeme unter mechanischem Stress



Abspaltung von H_2O und Überbrückung

Beispiel: SiO_2 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ unter der Annahme von OH-Gruppen an der Oberfläche von SiO_2

Modell 1: Cluster $(\text{SiO}_4\text{H}_2)^{2-}$ und $\text{Ca}(\text{OH})_6^{4-}$ mit DFT- $X\alpha$

Überlappungsladung von H_{OSi} und O_{Ca} steigt mit abnehmendem Atomabstand

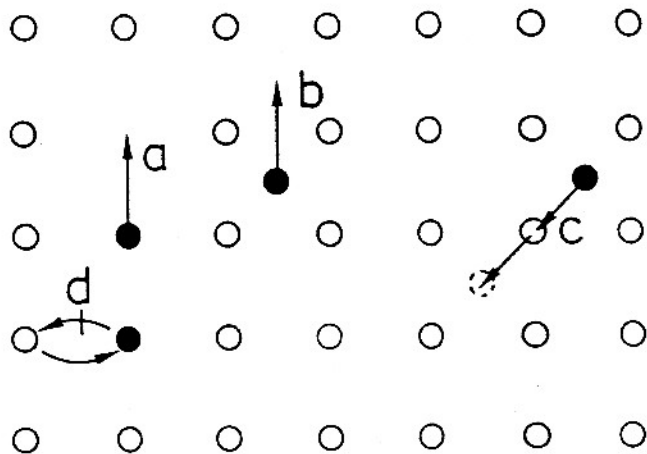
Modell 2: Ausgedehnte Cluster zur Darstellung der Oberfläche

Molekulardynamik mit analytischen Potentialen zur Beschreibung der Oberflächenrelaxation

Mechanismus:

- Protonentransfer von OH des SiO_2 zu OH des $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- Wasserabspaltung und Dehydrierung
- Verschiebung von Ca zur Brückenbildung Ca-O-Si

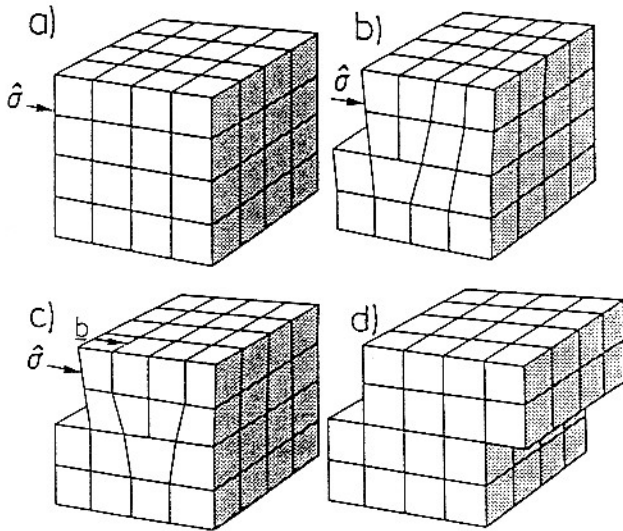
Defekte



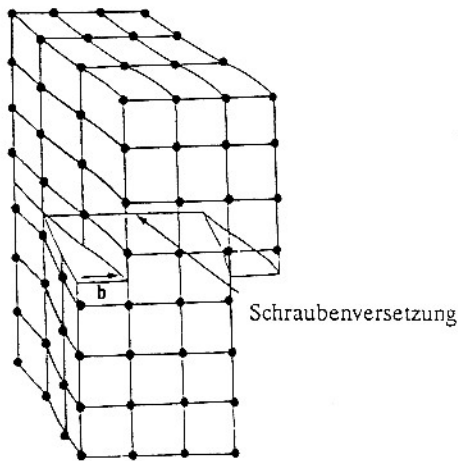
Diffusionsmechanismen

- Leerstellenmechanismus
- Zwischengittermechanismus
- Zwischengittermechanismus
- direkter Austausch

Defekte



Wanderung einer Stufenversetzung durch einen Kristall



Schraubenversetzung

Dotierung

Dotierung in Silicium mit B, N, Al, P

Modell: freie Clusterstrukturen $X Si_n$ ($n = 4, 16, 28, 34$)

mit $X = Si, B, N, Al, P$

Methode: semiempirische MO-Methode SINDO1

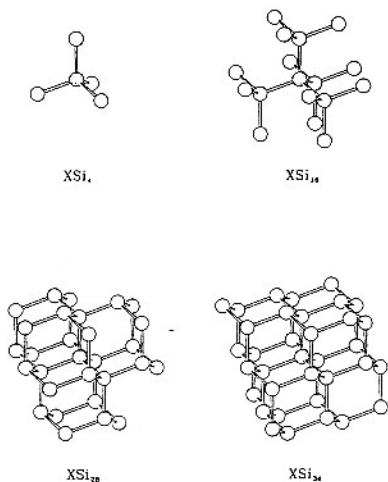


Fig. 1. Unrelaxed structures of XSi_n clusters ($n = 4, 16, 28, 34$); central atom shaded.

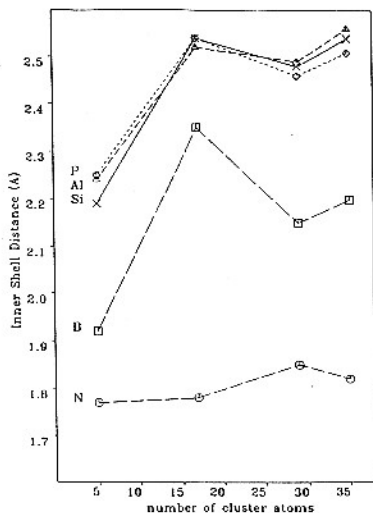


Fig. 3. Inner-shell distance (Å) in dependence of cluster size.

Resultate: Innerer Abstand XSi oszilliert mit Clustergröße

$B Si$, $N Si$ kontrahiert, $Al Si$, $P Si$ expandiert verglichen mit $Si Si$,

Nettoladung an N und P reflektiert nicht Donorcharakter

HOMO hat keine Anteile vom dotierenden Zentralatom

⇒ Donor- und Akzeptoreigenschaften unzufriedenstellend

Dotierung

Dotierung in Silicium mit B, N, Al, P

Modell: gesättigte Clusterstrukturen XSi_nY_m ($n = 4, 34; m = 12, 36$)

mit $X = Si, B, N, Al, P$; Y Pseudoatome

Methode: semiempirische MO-Methode SINDO1

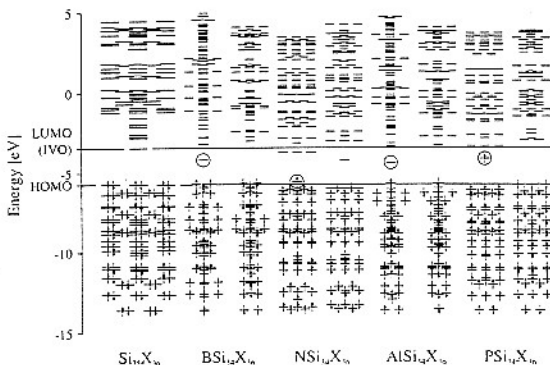


Fig. 4. MO diagrams of YSi_nX_m ; α (left) and β (right) ladders for open shell systems with relevant donor and acceptor levels circled.

Resultate: SOMO von N liegt tiefer als von P

=> P besserer Donor

LUMO von Al liegt tiefer als von B

=> Al besserer Akzeptor

Lage der Orbitale hängt von Clustergröße ab

Leerstellen

F-Zentren in NaCl

Modell: freier Cluster $\text{Na}_{50}\text{Cl}_{50}$ ($5 \times 5 \times 4$)

Methode: semiempirische MO-Methode SINDO1 und MSINDO

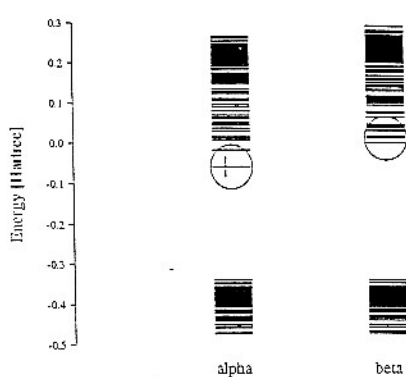


FIGURE 5. SINDO1 MO diagram of a $5 \times 5 \times 4$ NaCl cluster with bulk F center.

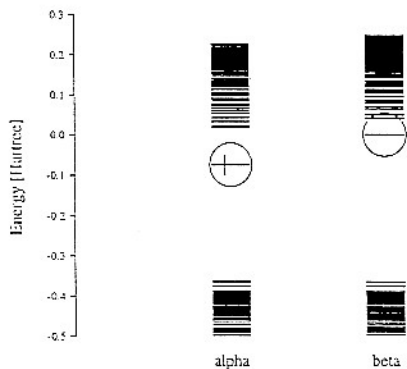


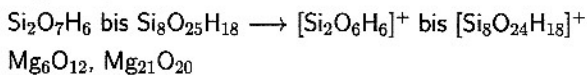
FIGURE 6. MSINDO MO diagram of a $5 \times 5 \times 4$ NaCl cluster with bulk F center.

Resultate: Cl-Rechnung ergibt zu kleine Anregungsenergie (1.37 eV) bei SINDO1, aber akzeptable Übereinstimmung von MSINDO-Wert (2.97 eV) und experimentellem Wert (2.77 eV) für F-Zentrum

Leerstellen

Sauerstoffleerstellen in SiO_2 und MgO

Modell: abgesättigte Cluster



Methode: Hartree-Fock-Methode mit Doppel-zeta-Basis
zusätzlich Punktladungen für MgO zur Einbettung
bzw. effektive Rumpfpotentiale

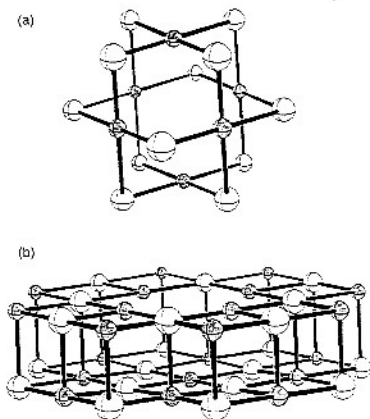


Fig. 6 (a) Mg_6O_{12} and (b) $\text{O}_{20}\text{Mg}_{21}$ cluster models of oxygen vacancies in the bulk and on the surface of MgO

Resultate: Bildungsenergien für Defekte (experimentell schwierig)

Hyperfeinwechselwirkungen

Optische Anregungen (SiO_2)

Verbesserung des Basissatzes und Korrelation

(wichtig für gute Ergebnisse)

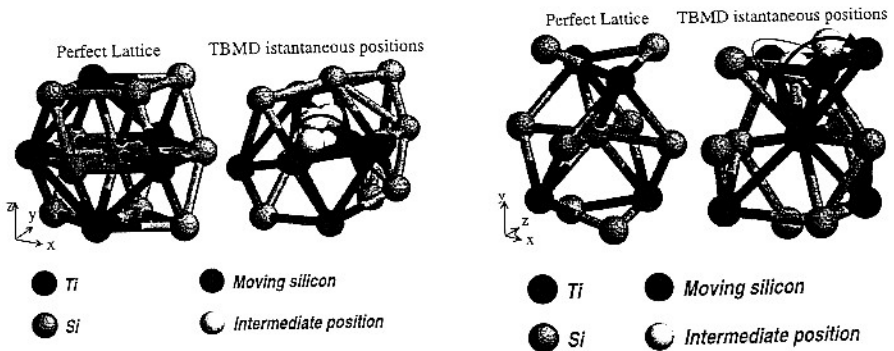
Diffusion

Selbstdiffusion von Si in TiSi_2 -Phasen

Ausgangspunkt: Bildung von TiSi_2 erfolgt durch Deposition einer Schicht Ti auf die Siliciumunterlage an der Grenzfläche

Ziel: Bestimmung der beweglichen Spezies in TiSi_2 , weil das Wachstum durch Diffusion an den Korngrenzen erfolgt

Methode: Semiempirisches Tight-Binding-Potential
Periodischer Ansatz orthorhombischer Zellen



Molekulardynamikrechnungen bei 2900 K und 2500 K zeigen, daß sich Si bewegt, aber das Ti-Untergitter zunächst fest bleibt. Während das Si-Atom längere Zeit auf einem Zwischengitterplatz verharret, bewegen sich die Ti-Atome, um das Si-Atom durchzulassen.

M. Ianuzzi, P. Raïteri, L. Miglio, *Comput. Mater. Sci.* **20**, 394 (2001)

Diffusion

Diffusion von Sauerstoff in SiO_2

Modell: Superzelle von α -Quarz mit zusätzlichem O als Verunreinigung

Methode: Dichtefunktionaltheorie mit ebenen Wellen auf GGA-Niveau
Molekulardynamik

Es wird eine extrem große Zahl ebener Wellen benötigt, um die lokalisierte Form der Wellenfunktion des zusätzlichen O-Atoms zu beschreiben

Resultate: Das zunächst auf einem offenen Zwischengitterplatz eingeführte O-Atom wandert, um eine Peroxyverknüpfung zu bilden. Analoge Rechnungen am molekularen O_2 ergaben, daß das O_2 nahe bei seiner ursprünglichen Zwischengitterlage verharrt, aber die benachbarten O-Atome relaxieren. Die Energie des Zwischengitter O_2 und des O in Peroxyverknüpfung sind fast gleich. Die Arbeit zieht eine Wanderung der Peroxyverknüpfung in Erwägung.

D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **81**, 3447 (1998)

Diffusion

Energetik und Diffusion von Boratomen in Silicium

Methode: Dichtefunktional-Tight-Binding-Molekulardynamik

Modell: B-Atom in verschiedenen großen Si-Zellen mit 64 oder 216 Atomen im Diamantgitter

Energetik: Die Minimumstruktur ergibt sich als Konfiguration, bei der ein B- und Si-Atom als Dimer den Gitterplatz teilen, wobei Si auf einem Zwischengitterplatz sitzt.

Dynamik: Trajektorien von MD-Simulationen

Resultate: Ein B-Atom fängt ein Si-Atom auf einem Zwischengitterplatz ein. Es beginnt eine Oszillation zwischen verschiedenen Konfigurationen, bis das B-Atom auf einen Zwischengitterplatz ausweicht. Von dort kann es einen neuen Gitterplatz erreichen und ein anderes Si-Atom empfangen und auf diese Weise weiterwandern. Es werden Diffusionskoeffizienten und Energien für Platzwechsel bestimmt

Diffusion

Bordiffusion in Silicium

Methode: LDA- und GGA-Rechnungen mit VASP

DFT-Programm mit ebenen Wellen

Bestimmung von Sattelpunkten für Diffusion

Energetik: Bindungsenergie für Zwischengitterpaare B-Si

Verschiedene Diffusionswege von B werden über Migrationsbarrieren (0.6-1.0 eV) verglichen

Wanderung erfolgt über neutrale Paare

Clusterbildung: Es werden Cluster von B_2Si bis $B_{12}Si_7$ untersucht, deren Atome auf Zwischengitterplätzen sitzen

Resultate: Diffusion von B-Atom wird durch Si-Atome auf Zwischengitterplätzen vermittelt. Dies geschieht in Ein- oder Zwei-Schritt-Diffusionsmechanismen

Die Möglichkeit von Clusterbildung wurde in Betracht gezogen. Der Zerfall solcher hochenergetischer Cluster fördert den Aktivierungsprozeß bei höheren Temperaturen

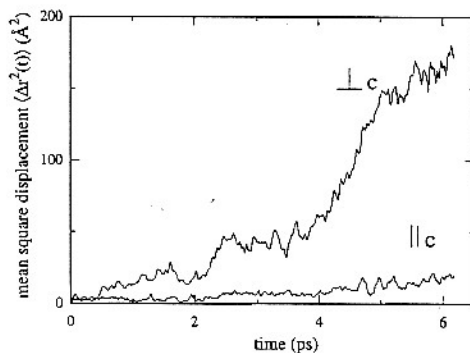
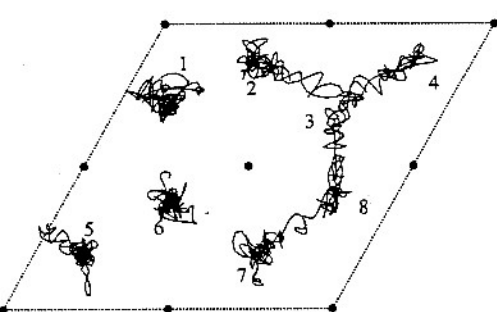
Diffusion

Diffusion und Defekte in festem Li_3N

Methode: Periodisches Programm PAW mit ebenen Wellen
Molekulardynamik

Modell: Hexagonale Superzelle mit 32 Atomen

Bestimmung der Sattelpunkte für Li-Wanderung auf Leerstellen



Resultate: Der Diffusionsmechanismus läuft hauptsächlich über Li-Ionen

Die Mobilität ist groß in der Li_2N -Ebene und gering senkrecht
zu dieser Ebene

J. Sarntheim, K. Schwarz, P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **53**, 9084 (1996)

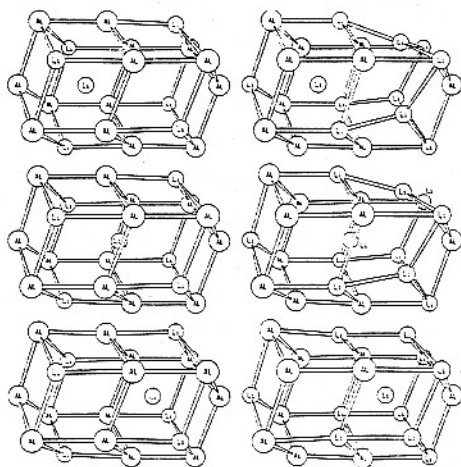
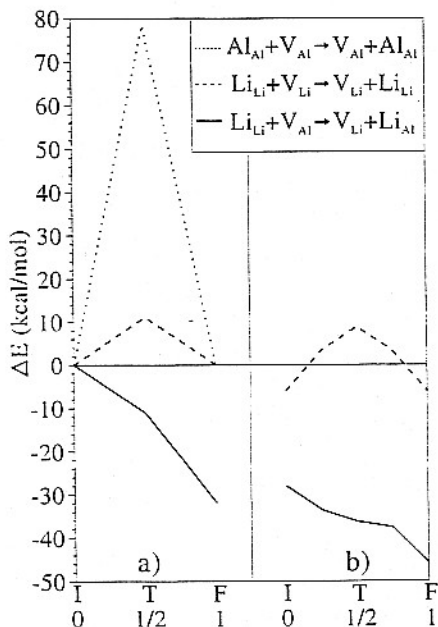
Diffusion

Diffusion in β -LiAl

Modell: Clusterstrukturen von Li_9Al_9 bis $\text{Li}_{196}\text{Al}_{196}$

schalenartige Anordnung

Methode: semiempirische MO-Methode SINDO1



a) $\text{Li} \rightarrow \text{V}_{\text{Li}}$

b) $\text{Li} \rightarrow \text{V}_{\text{Al}}$

Resultate: Li wandert über Leerstellen, Al nicht wegen zu hoher Aktivierungsenergie. Dabei spielt die Größe des Atoms und die Größe des durchwanderten Rings eine Rolle

G. Geudtner, A. M. Köster, K. Jug, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 102, 833 (1998)

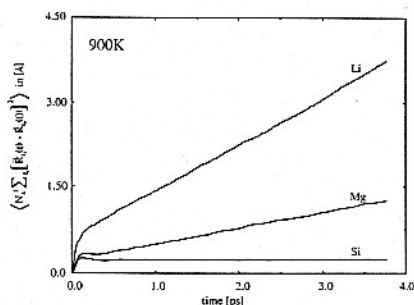
Diffusion

Ionendiffusion in $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{1+x}\text{Si}$ ($x \sim 0.06$)

Methode: Lokale Dichtefunktionaltheorie
Molekulardynamik

Annahme: Verschiedene Defektstrukturen, zu denen Rechnungen bei 600, 900 und 1400 K durchgeführt werden.

Mittlere Verschiebung
der drei Spezies Li, Mg, Si
im Defektmodell
bei 900 K als Funktion
der Zeit



Ergebnis: Die Wanderung von Li ist bevorzugt, aber auch Mg kann wandern, während Si nicht am Diffusionsprozess beteiligt ist. Diffusionsmechanismus kann als Defektmechanismus charakterisiert werden, bei dem es zu einer Wanderung von Leerstellen kommt

S. Wengert, R. Nesper, W. Andreoni, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **77**, 5083 (1996)

Phasenübergänge

Netzwerkbildung aus amorphem Silicium

Aktivierungs-Relaxations-Technik

Ausgangspunkt: MD-Simulationen im Subpicosekundenbereich können keine Reaktionen beschreiben, die länger als Mikrosekunden dauern

Methode: Absuchen der Energiehyperfläche nach Minima

Bestimmung der Sattelpunkte zwischen den Minima

Ausgehend von Sattelpunkten werden Trajektorien berechnet, die die Relaxation des Systems längs eines Reaktionsweges des steilsten Abfalls (Steepest Descent) beschreiben. Die Trajektorien verbinden zwei Minima

Anwendung: amorphes Silicium und amorphes Galliumarsenid

Unter Verwendung vereinfachter analytischer Potentiale wird die Relaxation einer Zufallsanordnung von Si-Atomen zu Netzwerken berechnet

Anmerkung: Minimumenergieweg stammt von Fukui

Die Methode könnte auch mit anspruchsvolleren Rechenverfahren durchgeführt werden

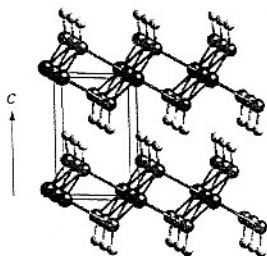
G. Barkema, N. Mousseau, *Comput. Mater. Sci.* **20**, 285 (2002)

Phasenübergänge

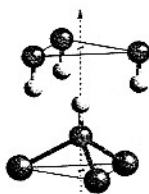
Druck-induzierter Übergang vom kristallinen zum amorphen Zustand im $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Ausgangspunkt: Reversible Unordnung des H-Untergitters im $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bei äußerem Druck beobachtet über IR-Linienverbreiterung

a) Schematische Struktur von $\text{Mg}(\text{OH})_2$



b) Umgebung einer Hydroxyl OH-Gruppe



Methode: Periodische DFT-Rechnungen mit ebenen Wellen
Molekuldynamik, Drucksimulation

Resultate: Der Zwischengitterabstand verringert sich mit steigendem Druck, der Abstand in einer Schicht dagegen nicht. Die Amorphisierung wird durch eine Kombination elektrostatischer Effekte und kurzreichweitiger Abstoßung erklärt

S. Rauegi, P. L. Silvestrelli, M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **83**, 2222 (1999)