

Quantensimulationen physisorbierter
Molekülschichten auf Graphit:
Phasenübergänge, Quanteneffekte und
Glaseigenschaften

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

von
DIRK OLAF LÖDING
geboren in Wiesbaden

Mai 2000

Datum der mündlichen Prüfung: 30. Juni 2000

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 262 der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Teilprojekt D1/D2, angegliedert an den Fachbereich Physik der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, gefördert und finanziell unterstützt.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abbildungsverzeichnis	iv
Tabellenverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
2 Simulationsmethoden	7
2.1 Die Monte Carlo-Simulation	7
2.2 Die Pfadintegral-Monte Carlo-Methode (PIMC)	9
2.2.1 PIMC: Translatorische Freiheitsgrade	10
2.2.2 PIMC: Rotationsfreiheitsgrade	12
2.3 Die klassische Simulation als Spezialfall der PIMC	15
3 Modellpotenziale	17
3.1 Die intermolekularen Potenziale	18
3.1.1 Das Potenzial für Edelgase	18
3.1.2 Das Stickstoff-Potenzial	18
3.1.3 Das CO-Potenzial	20
3.2 Das Substratpotenzial	24
3.2.1 Die van der Waals-Wechselwirkung	24
3.2.2 Die Quadrupol-Wechselwirkung	26
3.3 Die induzierten Wechselwirkungen	27

3.3.1	Das elektrostatische Bildpotenzial	27
3.3.2	Das McLachlan-Potenzial	28
4	Simulation	31
4.1	Die Observablen der Simulation	31
4.1.1	Die Energieschätzer in der PIMC	31
4.1.2	Die Ordnungsparameter	32
4.1.3	Sonstige Observablen	38
4.2	Statistische und systematische Fehler der PIMC-Simulation	40
4.2.1	Korrelation der Daten und Blocking-Methode	40
4.2.2	Finite-Size-Scaling: Fehler durch Systemgröße	41
4.2.3	Trotter-Scaling: Fehler durch PIMC	42
4.3	Details der Simulation	43
4.3.1	Der Monte Carlo-Schritt (MCS)	43
4.3.2	Die Relaxation und Bestimmung von Observablen	45
4.3.3	Die Simulationsbox	45
4.3.4	Der Cutoff-Radius und die Verlet-Tabelle	47
4.3.5	Die Entscheidung für ein Substrat-Potenzial	49
4.3.6	Die Parallelisierung über die Trotterdimension	51
5	Krypton auf Graphit	53
5.1	Experimentelles Phasendiagramm	53
5.2	Simulationsergebnisse Krypton-Monolage, klassisch	55
5.3	Simulationsergebnisse Krypton-Monolage, quantenmechanisch	61
6	Argon auf Graphit bei Dichte $n = 1$	67
6.1	Experimentelles Phasendiagramm	67
6.2	Simulationsergebnisse Argon, klassisch	69
6.3	Simulationsergebnisse Argon, quantenmechanisch	72
7	Stickstoff auf Graphit	75
7.1	Experimentelles Phasendiagramm	75

7.2	Simulationsergebnisse Stickstoff–Monolage, klassisch	78
7.3	Simulationsergebnisse Stickstoff–Monolage, quantenmechanisch	87
8	Kohlenmonoxid auf Graphit	99
8.1	Experimentelles Phasendiagramm	99
8.2	Simulationsergebnisse CO–Monolage, klassisch	102
8.3	Simulationsergebnisse CO–Monolage, quantenmechanisch	114
9	Ar–N₂–Mischsysteme auf Graphit	123
9.1	Experimentelles Phasendiagramm	123
9.2	Vorbemerkungen zu den Simulationen	125
9.3	Simulationsergebnisse Ar _x (N ₂) _{1–x} –Monolage, klassisch	126
9.3.1	Zufällige Argon-Verteilung	126
9.3.2	Diffusives Mischsystem (Teilchenaustausch)	139
9.4	Simulationsergebnisse Ar _x (N ₂) _{1–x} –Monolage, quantenmechanisch	155
10	Ar–CO–Mischsysteme auf Graphit	163
10.1	Experimentelles Phasendiagramm	163
10.2	Simulationsergebnisse Ar _x (CO) _{1–x} –Monolage, klassisch	165
10.2.1	Zufällige Argon-Verteilung	166
10.2.2	Diffusives Mischsystem (Teilchenaustausch)	181
10.3	Simulationsergebnisse Ar _x (CO) _{1–x} –Monolage, quantenmechanisch	195
11	Zusammenfassung	201
12	Ausblick	205
A	Rechenzeit	207
B	Inhalt der CD-ROM	209
	Lebenslauf	213
	Literaturverzeichnis	215

Abbildungsverzeichnis

1.1	Physisorbiertes System	2
1.2	Temperaturabhängigkeit der mittleren Höhe ausgewählter Adsorbat-Teilchen über dem Graphit-Substrat	3
2.1	Wechselwirkungen im Pfadintegralformalismus für translatorische Freiheitsgrade	13
2.2	$K_P^{(rot)}$ als Funktion von γ in Abhängigkeit von der Rotationssymmetrie des Moleküls	15
3.1	Die N_2 -Elektronendichteverteilung	19
3.2	Das verwendete N_2 -Modell	21
3.3	Die CO-Elektronendichteverteilung	21
3.4	Das verwendete CO-Modell mit Wechselwirkungspunkten	24
3.5	Die Korrugation des Graphit-Potenzials	26
3.6	Die Geometrie des McLachlan-Potenzials	28
4.1	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur: Die drei unabhängigen Domänen	34
4.2	Fischgrät-Struktur: Die drei unabhängigen Orientierungen	35
4.3	Fischgrät-Struktur: Die drei unabhängigen Orientierungen	36
4.4	Beispiel zur Anwendung der Blocking-Methode	41
4.5	Die Einheitszelle der Simulationsbox	46
4.6	Geometrie zum Link-Cell-Verlet-Algorithmus	48
4.7	CPU-Zeit in Abhängigkeit von der Teilchenzahl für Verlet-Algorithmen	49
4.8	Fischgrät-Ordnung von CO in Abhängigkeit vom gewählten Substratpotenzial	50

4.9	Zeitverhalten des in der Trotterdimension parallelisierten Programms in Abhängigkeit von der Trotterzahl	52
5.1	Krypton: Experimentelles Phasendiagramm	54
5.2	Kr-Monolage, klass.: Konfiguration bei $T = 2$ K	56
5.3	Kr-Monolage, klass.: Ordnungsparameter der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur und der Kommensurabilität	57
5.4	Kr-Monolage, klass.: Energien	58
5.5	Kr-Monolage, klass.: Spezifische Wärme	59
5.6	Kr-Monolage, klass.: Mittlere Höhe der Atome	60
5.7	Kr-Monolage, klass.: Konfigurationen bei $T = 90$ und 95 K	61
5.8	Kr-Monolage, klass.: Ordnungsparameter der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur und z_{42} bei verschiedenen Höhen der Simulationsbox	62
5.9	Kr-Monolage, QM: Ordnungsparameter der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur für verschiedene Trotterzahlen P	63
5.10	Kr-Monolage, QM: Translationskinetische Energie im Tieftemperaturbereich	64
5.11	Kr-Monolage, QM: Spezifische Wärme	65
5.12	Kr-Monolage, QM: Quantendispersion	66
6.1	Argon: Experimentelles Phasendiagramm	68
6.2	Argon, $n = 1$, klass.: Konfiguration bei $T = 5$ K	69
6.3	Argon, $n = 1$, klass.: Heizen aus der perfekten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur und anschließendes Kühlen	70
6.4	Argon, $n = 1$, klass.: Mittelung über 5 Heiz- und Kühlläufe	71
6.5	Argon, $n = 1$, QM: Mittelung über 5 Heiz- und Kühlläufe	73
7.1	N_2 : Experimentelles Phasendiagramm	76
7.2	N_2 -Monolage, klass.: Konfiguration im „Grundzustand“	79
7.3	N_2 -Monolage, klass.: Alle Energien im Überblick	80
7.4	N_2 -Monolage, klass.: Energieableitungen und spezifische Wärme	81
7.5	N_2 -Monolage, klass.: Ordnungsparameter der Fischgrät-Struktur	82
7.6	N_2 -Monolage, klass.: Domänenverteilung der Fischgrät-Struktur	83

7.7	N ₂ -Monolage, klass.: Finite-Size-Effekt am Beispiel des Ordnungsparameters der Fischgrät-Struktur	84
7.8	N ₂ -Monolage, klass.: Höhe z und Tiltwinkel α	86
7.9	N ₂ -Monolage, klass.: Ordnungsparameter der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur und das Momentenverhältnis z_{42} für verschiedene Simulationsboxhöhen	88
7.10	N ₂ -Monolage, QM: Translationskinetische, rotationskinetische und Gesamtenergie	90
7.11	N ₂ -Monolage, QM: Spezifische Wärme	91
7.12	N ₂ -Monolage, QM: Ordnungsparameter der Fischgrät-Struktur	92
7.13	N ₂ -Monolage, QM: Domänenverteilungen der Fischgrätphase für $P = 1, 4$ und 64	93
7.14	N ₂ -Monolage, QM: Quantendispersion des Ortes	94
7.15	N ₂ -Monolage, QM: Winkeldispersion	95
7.16	N ₂ -Monolage, QM: Adsorbathöhe und Tiltwinkel	96
8.1	CO: Experimentelles Phasendiagramm	100
8.2	CO-Monolage, klass.: Gesamtenergie	102
8.3	CO-Monolage, klass.: Ordnungsparameter der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur und das Momentenverhältnis z_{42} für verschiedene Simulationsboxhöhen	103
8.4	CO-Monolage, klass.: Ordnungsparameter und Domänenverteilungen der Fischgrät-Strukturen	105
8.5	CO-Monolage, klass.: Finite-Size-Effekt am Beispiel des Ordnungsparameters der Fischgrät-Struktur	106
8.6	CO-Monolage, klass.: Höhe z und Tiltwinkel α	107
8.7	CO-Monolage, klass.: Alle Energien im Überblick	109
8.8	CO-Monolage, klass.: Energieableitungen und spezifische Wärme	110
8.9	CO-Monolage, klass.: Konfiguration bei $T = 1$ K	111
8.10	CO-Monolage, klass.: Displacement	112
8.11	CO-Monolage, klass.: Ordnungsparameter der antiferroelektrischen Phase	113
8.12	CO-Monolage, klass.: Domänenverteilung der antiferroelektrischen Phase	114
8.13	CO-Monolage, QM: Translationskinetische, rotationskinetische und Gesamtenergie	115
8.14	CO-Monolage, QM: Spezifische Wärme	116

8.15	CO-Monolage, QM: Die antiferroelektrische Struktur	117
8.16	CO-Monolage, QM: Ordnungsparameter und Domänverteilungen der Fischgrät-Struktur	118
8.17	CO-Monolage, QM: Quantendispersion	120
8.18	CO-Monolage, QM: Adsorbathöhe und Tiltwinkel	121
9.1	Ar-N ₂ : Experimentelles Phasendiagramm	124
9.2	Ar-N ₂ -Monolage, klass., Zufallsverteilig.: Ordnungsparameter der Fischgrät-Struktur	127
9.3	Ar-N ₂ -Monolage, klass., Zufallsverteilig.: Konfiguration bei $x = 0.2$, $T = 2$ K .	128
9.4	Ar-N ₂ -Monolage, klass., Zufallsverteilig.: Summe der Einzel-Ordnungsparameter der Fischgrät-Struktur	129
9.5	Ar-N ₂ -Monolage, klass., Zufallsverteilig.: Orientierungskorrelationsfunktionen $g_P(\tau)$ bei $T = 4$ K	130
9.6	Ar-N ₂ -Monolage, klass., Zufallsverteilig.: Edwards-Anderson-Ordnungsparameter	131
9.7	Ar-N ₂ -Monolage, klass., Zufallsverteilig.: Datenüberblick, $x = 0.02$, 0.04 und 0.06	132
9.8	Ar-N ₂ -Monolage, klass., Zufallsverteilig.: Datenüberblick, $x = 0.08$, 0.10 , und 0.12	133
9.9	Ar-N ₂ -Monolage, klass., Zufallsverteilig.: Datenüberblick, $x = 0.20$, 0.30 und 0.40	134
9.10	Ar-N ₂ -Monolage, klass., Zufallsverteilig.: Datenüberblick, $x = 0.60$ und 0.80 .	135
9.11	Ar-N ₂ -Monolage, klass., Zufallsverteilig.: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ordnungsparameter . . .	135
9.12	Ar-N ₂ -Monolage, klass., Zufallsverteilig.: Phasendiagramm in der x - T -Ebene .	137
9.13	Ar-N ₂ -Monolage, klass., Diffusion: Akzeptanzrate des Teilchenaustausches für $x = 0.02$, 0.10 und 0.20	139
9.14	Ar-N ₂ -Monolage, klass., Diffusion: Konfigurationen bei $T = 2$ K und $x = 0.02$, 0.10 , 0.12 und 0.20	140
9.15	Ar-N ₂ -Monolage, klass., Diffusion: Ordnungsparameter der Fischgrät-Struktur	141
9.16	Ar-N ₂ -Monolage, klass., Diffusion: Orientierungskorrelationen und Edwards-Anderson-Ordnungsparameter	143
9.17	Ar-N ₂ -Monolage, klass., Diffusion: Datenüberblick, $x = 0.02$, 0.04 und 0.06 .	144

9.18 Ar-N ₂ -Monolage, klass., Diffusion: Datenüberblick, $x = 0.08, 0.10$ und 0.12 . . .	145
9.19 Ar-N ₂ -Monolage, klass., Diffusion: Datenüberblick, $x = 0.14, 0.16$ und 0.18 . . .	146
9.20 Ar-N ₂ -Monolage, klass., Diffusion: Datenüberblick, $x = 0.20, 0.25, 0.30$ und 0.40	147
9.21 Ar-N ₂ -Monolage, klass., Diffusion: Datenüberblick, $x = 0.50, 0.60, 0.70, 0.75,$ 0.80 und 0.90	148
9.22 Ar-N ₂ -Monolage, klass., Diffusion: Konfigurationen bei $T = 2$ K und $x = 0.75$ und 0.80	150
9.23 Ar-N ₂ -Monolage, klass., Diffusion: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ordnungsparameter	151
9.24 Ar-N ₂ -Monolage, klass.: Vergleich der Gesamtenergien pro Teilchen	153
9.25 Ar-N ₂ -Monolage, klass., Diffusion: Phasendiagramm in der x - T -Ebene	154
9.26 Ar-N ₂ -Monolage, QM, Zufallsverteilg.: Datenüberblick, $x = 0.00, 0.10, 0.20$. . .	156
9.27 Ar-N ₂ -Monolage, QM, Diffusion: Datenüberblick, $x = 0.00, 0.10, 0.20$	158
9.28 Ar-N ₂ -Monolage, QM, Diffusion: Akzeptanzrate des Teilchenaustausches für $x = 0.10$ und 0.20	159
9.29 Ar-N ₂ -Monolage, QM, Zufallsverteilg.: Phasendiagramm in der x - T -Ebene . . .	160
10.1 Ar-CO: Experimentelles Phasendiagramm	164
10.2 Ar-CO-Monolage, klass., Zufallsverteilg.: Ordnungsparameter der Fischgrät- Struktur	167
10.3 Ar-CO-Monolage, klass., Zufallsverteilg.: Datenüberblick, $x = 0.02, 0.04$ und 0.06	168
10.4 Ar-CO-Monolage, klass., Zufallsverteilg.: Datenüberblick, $x = 0.08, 0.10$ und 0.12	169
10.5 Ar-CO-Monolage, klass., Zufallsverteilg.: Datenüberblick, $x = 0.20, 0.30$ und 0.40	170
10.6 Ar-CO-Monolage, klass., Zufallsverteilg.: Datenüberblick, $x = 0.60$ und 0.80 . . .	171
10.7 Ar-CO-Monolage, klass., Zufallsverteilg.: Beispiel-Konfiguration für $x = 0.06,$ $T = 1$ K	172
10.8 Ar-CO-Monolage, klass., Zufallsverteilg.: Tiltwinkelverhältnis α_{42}	173
10.9 Ar-CO-Monolage, klass., Zufallsverteilg.: Orientierungskorrelation und Edwards- Anderson-Ordnungsparameter	174

10.10 Ar-CO-Monolage, klass., Zufallsverteilg.: Domänenverteilungen der antiferroelektrischen Struktur	175
10.11 Ar-CO-Monolage, klass., Zufallsverteilg.: Spezifische Wärme im Tieftemperaturbereich	176
10.12 Ar-CO, Experiment bei $n = 0.75$: Spezifische Wärme am Dipolübergang . . .	177
10.13 Ar-CO-Monolage, klass., Zufallsverteilg.: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ordnungsparameter . .	178
10.14 Ar-CO-Monolage, klass., Zufallsverteilg.: Phasendiagramm in der x - T -Ebene	180
10.15 Ar-CO-Monolage, klass., Diffusion: Tiltwinkelverhältnis α_{42}	181
10.16 Ar-CO-Monolage, klass., Diffusion: Ordnungsparameter der Fischgrät-Struktur	182
10.17 Ar-CO-Monolage, klass., Diffusion: Orientierungskorrelationsfunktionen $g_P(\tau)$ bei $T = 4$ K	183
10.18 Ar-CO-Monolage, klass., Diffusion: Datenüberblick, $x = 0.02, 0.04$ und 0.06 .	184
10.19 Ar-CO-Monolage, klass., Diffusion: Datenüberblick, $x = 0.08, 0.10$ und 0.12 .	185
10.20 Ar-CO-Monolage, klass., Diffusion: Datenüberblick, $x = 0.14, 0.16$ und 0.18 .	186
10.21 Ar-CO-Monolage, klass., Diffusion: Datenüberblick, $x = 0.20, 0.25, 0.30$ und 0.40	187
10.22 Ar-CO-Monolage, klass., Diffusion: Datenüberblick, $x = 0.50, 0.60, 0.70, 0.75, 0.80$ und 0.90	188
10.23 Ar-CO-Monolage, klass., Diffusion: Domänenverteilungen der antiferroelektrischen Struktur und spezifische Wärme im Tieftemperaturbereich	189
10.24 Ar-CO-Monolage, klass., Diffusion: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ordnungsparameter	190
10.25 Ar-CO-Monolage, klass., Diffusion: Akzeptanzrate des Teilchenaustausches .	191
10.26 Ar-CO-Monolage, klass., Diffusion: Phasendiagramm in der x - T -Ebene . . .	193
10.27 Ar-CO-Monolage, QM, Zufallsverteilg.: Datenüberblick, $x = 0.00, 0.10, 0.20$	196
10.28 Ar-CO-Monolage, QM, Diffusion: Datenüberblick, $x = 0.00, 0.10, 0.20$. . .	197
10.29 Ar-CO-Monolage, QM, Diffusion: Phasendiagramm in der x - T -Ebene	199

Tabellenverzeichnis

3.1	Die Lennard-Jones-Parameter und Massen der Edelgase	19
3.2	Die Punktladungen von CO und ihre Lokalisierung	22
3.3	Vergleichende Übersicht über einige physikalische Eigenschaften von Stickstoff und Kohlenmonoxid, Experiment und Modell	23
3.4	Die teilchenabhängigen McLachlan-Parameter	29
5.1	Die Phasen des Systems Krypton auf Graphit	54
6.1	Die Phasen des Systems Argon auf Graphit	68
7.1	Die Phasen des Systems Stickstoff auf Graphit	75
8.1	Die Phasen des Systems Kohlenmonoxid auf Graphit	99
9.1	Die Phasen des Mischsystems Argon-Stickstoff auf Graphit bei $n \simeq 1$	124
9.2	Ar-N ₂ -Monolage, klass., Zufallsverteilt.: Übergangstemperaturen in Abhängig- keit von der Ar-Konzentration x und der Bestimmungsmethode	136
9.3	Ar-N ₂ , klass., Zufallsverteilt.: Die Phasen des Simulations-Phasendiagramms	138
9.4	Ar-N ₂ , klass., Diffusion: Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Ar- Konzentration x und der Bestimmungsmethode	152
9.5	Ar-N ₂ , klass., Diffusion: Die Phasen des Simulations-Phasendiagramms	154
9.6	Ar-N ₂ , QM, Zufallsverteilt.: Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Ar-Konzentration x und der Bestimmungsmethode	155
9.7	Ar-N ₂ , QM, Diffusion: Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Ar- Konzentration x und der Bestimmungsmethode	157
10.1	Die Phasen des Mischsystems Argon-Kohlenmonoxid auf Graphit bei $n \simeq 1$	163

10.2 Ar-CO-Monolage, klass., Zufallsverteilig.: Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Ar-Konzentration x und der Bestimmungsmethode 179

10.3 Ar-CO, klass., Zufallsverteilig.: Die Phasen des Simulations-Phasendiagramms 180

10.4 Ar-CO-Monolage, klass., Diffusion: Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Ar-Konzentration x und der Bestimmungsmethode 192

10.5 Ar-CO, klass., Diffusion: Die Phasen des Simulations-Phasendiagramms . . . 194

10.6 Ar-CO, QM, Zufallsverteilig.: Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Ar-Konzentration x und der Bestimmungsmethode 195

10.7 Ar-CO, QM, Zufallsverteilig.: Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Ar-Konzentration x und der Bestimmungsmethode 198

A.1 Rechenzeitverteilung auf die verschiedenen Rechner(architekturen) 208

Kapitel 1

Einleitung

Quanteneffekte spielen bei tiefen Temperaturen in jeder Form von kondensierter Materie eine wichtige Rolle. Die theoretische Beschreibung der Quantenmechanik findet mit der Quantenstatistik Eingang in die Statistische Mechanik, die damit einfache Vielteilchensysteme, wie z.B. Photonen, Phononen, Fermionen und Bosonen, als Gas bei hohen Temperaturen bereits gut beschreiben kann. Das besondere Tieftemperaturverhalten von Festkörpern wird mit diesem Ansatz ebenfalls erfasst, so z.B. die Bose-Einstein-Kondensation oder das Verschwinden der spezifischen Wärme am absoluten Nullpunkt der Temperatur (Debye- und Einstein-Modell). Zwischen den beiden Extremen sehr hoher und sehr niedriger Temperaturen ist bei endlichen Werten von T ein analytischer Zugang wesentlich schwieriger und kaum mehr praktikabel. Doch gerade in diesem Bereich finden sehr viele Zustandsänderungen in der kondensierten Materie statt.

Vielteilchensysteme bei endlichen Temperaturen sind meist nur numerisch lösbar und mit der rasanten Zunahme von Rechenleistung und -kapazitäten in den letzten Jahrzehnten hat sich die Computerphysik zu einem dritten Pfeiler neben der historischen Einteilung in Experimental- und Theoretische Physik entwickelt. Seit einigen Jahren ist die in der Beschreibung klassischer Phänomene sehr erfolgreiche Methode der Computersimulation auf Quantensysteme anwendbar. Die bestgeeignete Methode zur Simulation von Vielteilchenquantensystemen bei endlicher Temperatur ist die Pfadintegral-Monte Carlo-Methode (PIMC). Der wesentliche Vorteil besteht darin, dass mittels einer eindeutigen Vorschrift und ohne *a priori* Näherungen ein klassisches Äquivalent zum Quantenproblem gefunden wird. Somit können die klassischen Simulationsmethoden eingesetzt werden. Dieser Vorteil wird jedoch dadurch erkauft, dass ein N -Teilchen-Quantenproblem in ein klassisches $N \times P$ -Teilchen-Problem überführt wird, wobei noch der Limes $P \rightarrow \infty$ durchgeführt werden muss. Die mit P zusätzlich eingeführte Dimension macht die Quantensimulation im Vergleich zur klassischen enorm aufwendig. Aus diesem Grund ist die PIMC-Methode bei Quantensystemen mit translatorischen Freiheitsgraden erst seit Ende der 1980er Jahre zur Anwendung gekommen.

Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von quasi zweidimensionalen adsorbierten Molekülschichten. Die Adsorption, d.h. die Anlagerung von Atomen/Molekülen auf der Grenzfläche eines festen oder flüssigen Substrates, unterteilt sich in zwei Arten: die Physisorption und die Chemisorption. Bei der Chemisorption reagieren die Adsorbat-Atome chemisch mit den Atomen des Substrats; die Bindungsenergien betragen 1–5 eV und die Moleküle sind an den Plätzen auf dem Substrat fixiert. Beruht die Wechselwirkung des Adsorbats mit dem Substrat allein auf van der Waals-Kräften, so spricht man von Physisorption. Es findet keinerlei chemische Bindung statt und die Bindungsenergien sind entsprechend geringer (kleiner 0.5 eV). Physisorbierte Teilchen sind auf der Oberfläche leicht zu verschieben und die Systeme zeigen ein sehr kompliziertes Phasenverhalten. Relevant sind nicht mehr nur die Wechselwirkungen des Adsorbats, sondern auch die Oberflächeneigenschaften in Bezug auf die Moleküle. Das subtile und empfindliche Wechselspiel dieser beiden Einflüsse führt zu komplexen Phasendiagrammen.

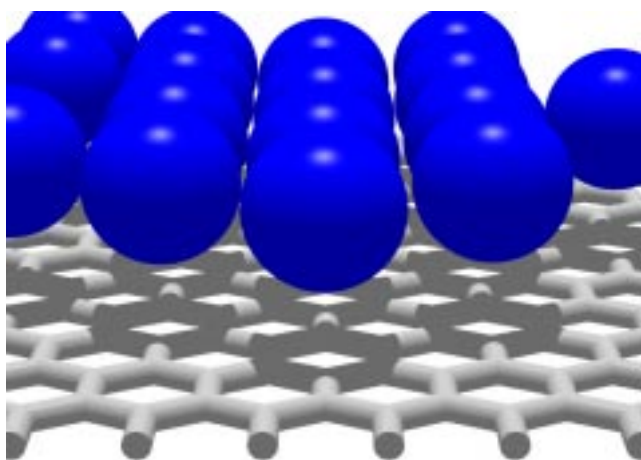


Abbildung 1.1: Physisorbiertes System (Krypton auf Graphit).

Die präsentierten Computersimulationen untersuchen Molekülschichten aus Edelgas-Atomen und den zweiatomigen Molekülen Stickstoff und Kohlenmonoxid, die auf Graphit physisorbiert sind. In Abbildung 1.1 wird beispielhaft ein Ausschnitt einer Schicht aus Krypton-Atomen physisorbiert auf Graphit gezeigt. Solche Systeme sind experimentell sehr genau vermessen worden, wobei einige Eigenschaften und die Identifikation von Phasen für den Experimentator nur schwer oder gar nicht zugänglich sind. Da die relevanten Phasenübergänge meist bei tiefen Temperaturen stattfinden, können quantenmechanische Einflüsse wichtig werden und traditionelle analytische Ansätze sind meist nicht anwendbar. Die Computersimulation kann mit der Pfadintegral-Monte Carlo-Methode gerade in diesem Bereich zur Aufklärung und Identifikation von Phasen, ihren Übergängen und Eigenschaften beitragen und somit das theoretische Verständnis der physikalischen Vorgänge in und an adsorbierten Molekülschichten vertiefen.

Insbesondere stellen die zweiatomigen Moleküle mit ihren rotatorischen Freiheitsgraden eine Herausforderung an die Simulation dar. Erst seit wenigen Jahren sind diese in allen drei Dimensionen im Rahmen der Pfadintegral-Monte Carlo-Methode erfasst (Pionierarbeiten sind die Artikel von Marx (1994) und Müser (1996)), weshalb in Kapitel 2 bei der Vorstellung der Simulationsmethoden auf diesen Punkt genauer eingegangen wird. Neben der PIMC-Methode ist die Verwendung realistischer Wechselwirkungspotenziale (Kapitel 3.1) zwischen den Adsorbat-Teilchen ein eminenten Bestandteil zur korrekten Erfassung der Tieftemperaturphasen der Systeme.

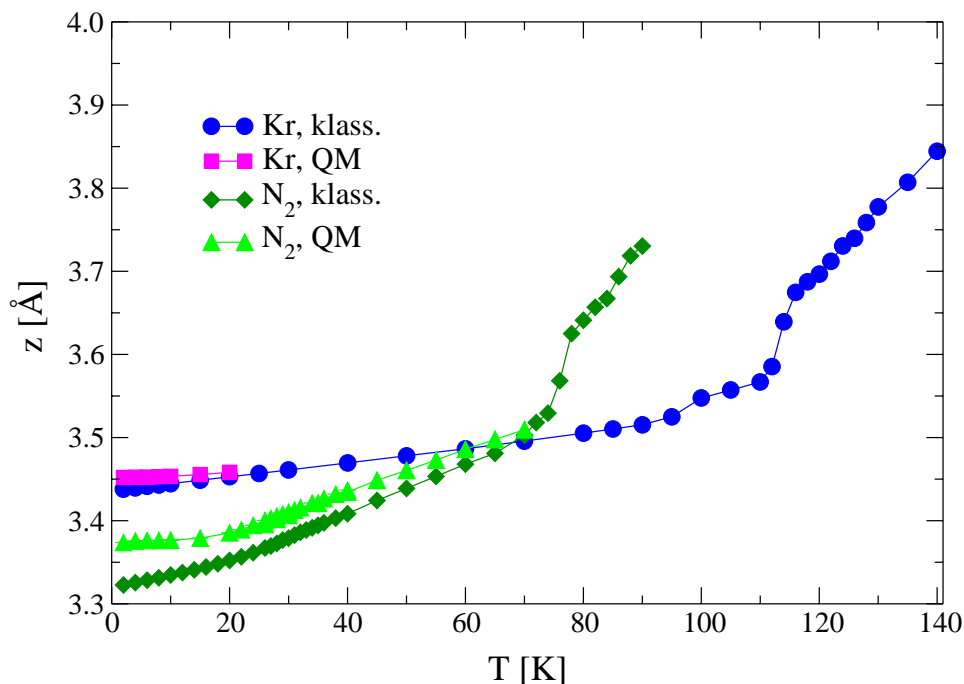


Abbildung 1.2: Temperaturabhängigkeit der mittleren Höhe ausgewählter Adsorbat-Teilchen über dem Graphit-Substrat. Der Einfluss der Quantenmechanik ist deutlich zu sehen.

Neben der Verwendung der PIMC-Methode und realistischer intermolekularer Potenziale ist die explizite Berücksichtigung aller Freiheitsgrade des Adsorbats ein wesentlicher Unterschied dieser Arbeit zu den meisten früheren Simulationen, die die Schicht durch Festlegen einer mittleren Höhe z der Teilchen über dem Substrat zu einem reinen 2D-System gemacht haben (z.B. Marx, 1992; Opitz, 1993; Opitz et al., 1993). Kapitel 3.2 und 3.3 listen die verwendeten Substratpotenziale mit ihrer z -Abhängigkeit auf. Abbildung 1.2 zeigt im Vorgriff auf die Simulationsdaten die Temperaturabhängigkeit von z für verschiedene Adsorbat-Graphit-Systeme und damit die Wichtigkeit dieses Freiheitsgrads zur wirklichkeitsgetreuen Simulation. Eingetragen sind zusätzlich die Ergebnisse der jeweiligen Quantensimulationen, bei denen die mittlere Adsorbathöhe gerade im Tieftemperaturbereich gegenüber der klassischen Simulation erhöht ist.

Sehr schön ist an Abbildung 1.2 ebenfalls zu sehen, dass in der PIMC-Simulation ein „An- und Abschalten der Quantenmechanik“ leicht möglich ist, weshalb Quanteneffekte deutlich zu erkennen sind und quantifizierbar werden. An den in Kapitel 4.1 definierten Observablen lässt sich der Einfluss der Quantenfluktuationen ablesen. Beim Bestimmen der Mittelwerte treten nicht nur statistische sondern auch systematische Fehler auf (Kapitel 4.2). Denn allein dadurch, dass die Simulation immer nur ein endlich großes (N) sowie „endlich quantenmechanisches“ System (P) betrachten kann, gibt es Abweichungen zum thermodynamischen System im Limes $N, P \rightarrow \infty$. Im Anschluss an die Diskussion der Fehlerbestimmung und Extrapolationsmethoden gibt das folgende Kapitel 4.3 einen kleinen Einblick in die Details der Implementierung der Computersimulation, die wichtig zum Verständnis der Ergebnisse sind.

Die verschiedenen mit der Quantensimulation betrachteten Adsorbat-Systeme werden in den Kapiteln 5 – 10 präsentiert. Am Anfang jedes Kapitels sind Experimente und frühere Simulationen aufgeführt, deren Resultate in einem Phasendiagramm zusammengefasst sind. Das experimentelle Phasendiagramm wird als Referenz für die im Anschluss diskutierten Simulationsergebnisse genommen, denn durch die Verwendung der PIMC-Methode mit allen Freiheitsgraden und der realistisch modellierten Wechselwirkungen ist nicht nur ein qualitativer sondern auch ein quantitativer Vergleich mit dem Experiment möglich. Computersimulationen bieten gegenüber dem Experiment neben der Separation und Bestimmung von Quanteneffekten den Vorteil, durch Visualisierung von Konfigurationen Phaseneigenschaften zu sehen und Strukturen zu identifizieren. Desweiteren ist die Bestimmung des Bedeckungsgrades im Experiment äußerst schwierig und mit einem Fehler von bestenfalls 5% behaftet. In der Simulation hingegen wird die Dichte der Adsorbat-Teilchen vorgegeben und ist somit eindeutig. Die in dieser Arbeit vorgestellten Simulationen behandeln eine komplette Monolage, d.h. die Anzahl der physisorbierten Moleküle bildet eine einzige, vollständig besetzte Schicht auf dem Substrat.

Die einfachsten physisorbierten Adsorbat-Teilchen sind Edelgas-Atome. Darunter zeichnet sich das Krypton-Graphit-System (Kapitel 5) dadurch aus, dass die Atome im Experiment ein regelmässiges kommensurables Gitter ausbilden. Kommensurabilität bedeutet, dass die Gitterkonstanten in einer oder mehreren Richtungen einem Vielfachen der Gitterkonstante des zugrundeliegenden Substrates, hier Graphit, entsprechen. Das kommensurable Gitter ist im Systemausschnitt von Abbildung 1.1 unter anderem am Schatten zu erkennen, den die Krypton-Atome auf das Graphit-Gitter werfen. Das Krypton-Graphit-System eignet sich sehr gut zur Überprüfung der Korrektheit und Wirklichkeitsnähe der in den Computersimulationen verwendeten Modelle und des „Funktionierens“ der eingeführten Observablen. Der Schmelzübergang der kommensurablen Struktur wird in Hinblick auf laterale Unordnung und Desorption, bei der Atome aus der ersten Schicht abdampfen, unter die Lupe genommen.

Im Gegensatz zu Krypton ist Argon bei gleicher Anzahl von Atomen inkommensurabel. In Kapitel 6 wird die Tieftemperaturstruktur dieses Edelgas-Graphit-Systems kurz analysiert.

Mittels PIMC-Simulationen soll geklärt werden, ob die Quantenmechanik einen Einfluss auf die klassisch berechnete Schmelztemperatur hat.

Die nächste Stufe an Komplexität sind zweiatomige Moleküle, die Rotationsfreiheitsgrade und elektrostatische Wechselwirkungen ins Spiel bringen und damit das Phasendiagramm des physisorbierten Systems deutlich komplexer werden lassen. Stickstoff (N_2) ist homonuklear und besitzt ein Quadrupolmoment, das sowohl mit den anderen N_2 -Molekülen als auch mit den Quadrupolmomenten der C-Atome des Graphits in Wechselwirkung tritt. Die Orientierungen der Molekülachsen führen zu einer speziell geordneten Tieftemperaturphase, deren Übergang in eine orientierungsungeordnete Phase mit den entwickelten Methoden in Kapitel 7 untersucht wird. Die zentrale Frage betrifft die quantitative Bestimmung der Absenkung der Phasenumwandlungstemperatur auf Grund von Quantenfluktuationen.

Kohlenmonoxid-Moleküle (CO) sind heteronuklear und besitzen neben dem Quadrupolmoment ein kleines, aber nicht-verschwindendes Dipolmoment. Experimentell wurde in den letzten Jahren im CO-Graphit-System ein Phasenübergang bei sehr tiefen Temperaturen gefunden, der auf eine dipolar geordnete Tieftemperaturstruktur hindeutet. Die PIMC-Ergebnisse in Kapitel 8 tragen wesentlich zur Klärung der Struktur dieser besonderen Phase bei. Die Quantenmechanik verändert wie bei Stickstoff die Eigenschaften der orientierungsgeordneten Strukturen, die unter anderem am „Grad der Ordnung“ bei tiefen Temperaturen untersucht werden.

Aufbauend auf der Kenntnis der Molekülschichten aus reinen Sorten werden in den kommenden Kapiteln 9 – 10 Mischsysteme behandelt. Ein Teil der Moleküle wird durch Argon-Atome ersetzt, die kein Quadrupolmoment besitzen und somit Leerstellen in der elektrostatischen Wechselwirkung der Schicht gleichkommen. Die sphärischen Atome stören die langreichweitige Orientierungsordnung und als Konsequenz weisen die Phasendiagramme in Abhängigkeit vom Argon-Anteil x eine Vielzahl neuer Phasen und Koexistenzgebiete auf.

Im Argon-Stickstoff-Mischsystem auf Graphit (Kapitel 9) stellen sich die Experimentatoren vor, dass das System bei Werten um $x = 25\%$ in eine Glasphase gefriert. Glas hat in diesem Zusammenhang nichts mit den Materialien zu tun, aus denen Fenster- und Autoscheiben, Flaschen und Trinkgefäße, Schüsseln und Vasen gefertigt sind. Hier geht es vielmehr um Orientierungsgläser, bei denen die Molekülachsen keine langreichweitige Ordnung mehr zeigen, sondern scheinbar zufällig variieren und zeitlich „eingefroren“ sind. Nur eine lokale Nahordnung kann festgestellt werden.

Bei Mischungen von Argon mit Kohlenmonoxid (Kapitel 10) werden die Experimente so interpretiert, dass die Argon-Atome nicht zufällig verteilt sind, sondern sich im Mischsystem eine neue Phase ausbildet, die so genannte Windrad-Struktur. Darin ist ein Atom immer von sechs hantelförmigen CO-Molekülen umgeben, die wie bei einem sich drehenden Windrad leicht in die Mitte zeigen. Die Argon-Atome bilden dabei ein regelmäßiges Gitter (genauer eine $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur).

In den Simulationen werden zwei unterschiedliche Wege beschritten, um die Mischsysteme

me näher zu untersuchen. Im einen Fall wird eine zufällige (kommensurable) Verteilung der Teilchen bei 60 K aufgesetzt und anschließend gekühlt. Damit sind Effekte wie glasartiges Einfrieren und Domänenbildung gut zu beobachten. Die Adsorbate bleiben dabei jedoch in der Monolage und damit an ihrem Gitterplatz. Im zweiten Fall wird eine künstliche Diffusion mittels eines Teilchenaustauschs in die Simulation eingeführt. Allein dadurch können die Mischsysteme eine verteilungsgeordnete Windrad-Phase bilden, wie sie das Experiment im $\text{Ar}_x\text{-(CO)}_{1-x}$ -Mischsystem findet.

Schließlich werden die Auswirkungen der Quantenmechanik auf die in diesen Simulationen beobachteten Phasen und ihrer Übergänge untersucht. Die resultierenden Phasendiagramme werden untereinander und mit den experimentellen Phasendiagrammen verglichen.

Kapitel 2

Simulationsmethoden

Die in dieser Arbeit durchgeführten Computersimulationen basieren auf der Pfadintegral-Monte Carlo-Methode (PIMC). Mit ihr ist es möglich, die Quantenmechanik vollständig ohne Näherungen in die Simulation zu integrieren und quantenmechanische Effekte und Größen zu beobachten. Ein quantenmechanisches Vielteilchensystem wird in ein klassisches Analogon überführt, das dann mit den üblichen Methoden behandelt werden kann. Daher wird in Kapitel 2.1 erst das Standard-Monte Carlo-Verfahren vorgestellt, bevor der Algorithmus der Pfadintegral-Monte Carlo-Methode in Kapitel 2.2 abgeleitet wird.

2.1 Die Monte Carlo-Simulation

Der exakte Zustand eines physikalischen Systems ist durch die Kenntnis aller mikroskopischen Freiheitsgrade (Ort und Impuls) festgelegt. Die k Orts- und k Impulskomponenten definieren einen $2k$ -dimensionalen Phasenraum Γ , in dem ein Punkt einem Zustand des Systems entspricht. Die Wahrscheinlichkeit, mit der das System den Phasenraumpunkt \mathbf{x} einnimmt, ist allgemein durch die Boltzmann-Verteilung gegeben.

$$p(\mathbf{x}) = g(\mathbf{x}) e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{x})} \quad (2.1)$$

wobei $\beta = \frac{1}{k_B T}$, $g(\mathbf{x})$ das statistische Gewicht und $\mathcal{H}(\mathbf{x})$ die Hamilton-Funktion des Systems in diesem Zustand darstellen. Um das System statistisch behandeln zu können, müssen die Zustände, die das System einnehmen kann, bekannt sein. Ferner ist es eine notwendige Voraussetzung dafür, thermodynamische Observablen zu berechnen. Diese makroskopischen Größen ergeben sich als Mittelwert über ein Ensemble vieler Systeme, wobei jedes System einen Punkt im hochdimensionalen Phasenraum Γ besetzt.

$$\langle A \rangle = \int_{\Gamma} A(\mathbf{x}) p(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (2.2)$$

Im kanonischen oder NVT -Ensemble, in dem die Teilchenzahl N , das Volumen V und die Temperatur T des Systems konstant sind, ergibt sich die Verteilungsfunktion $p(\mathbf{x})$ aus der Boltzmann-Verteilung (2.1) mit

$$g(\mathbf{x}) = g = \frac{1}{Z(N, V, T)} \quad ; \quad Z(N, V, T) = \int_{\Gamma} e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{x})} d\mathbf{x} \quad . \quad (2.3)$$

$Z(N, V, T)$ ist die Zustandssumme des kanonischen Ensembles und normiert die Boltzmann-Verteilung $p(\mathbf{x})$. Diese läßt sich allgemein schreiben als Spur über die Dichteverteilung, $Z(N, V, T) = Sp(e^{-\beta\mathcal{H}})$. Somit lautet die Formel für den Ensemblemittelwert (2.2) der Observablen A

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{\Gamma} A(\mathbf{x}) e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{x})} d\mathbf{x}}{\int_{\Gamma} e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{x})} d\mathbf{x}} \quad . \quad (2.4)$$

Um eine Observable zu berechnen, muss vor allen Dingen die Hamilton-Funktion $\mathcal{H}(\mathbf{x})$ des Systems bekannt sein. Allerdings wechselwirken in den meisten Fällen die Freiheitsgrade auf so komplizierte Weise miteinander, dass eine analytische Lösung der Integrale in (2.4) nicht möglich ist. Man kann die Integrale aber numerisch nähern, indem die kontinuierliche Integration durch eine diskrete Summe über eine geeignete Menge von Phasenraumpunkten ersetzt wird:

$$\langle A \rangle = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{\sum_{m=1}^M A(\mathbf{x}_m) e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{x}_m)}}{\sum_{m=1}^M e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{x}_m)}} \quad . \quad (2.5)$$

Das große Problem ist dabei die Wahl der Phasenraumpunkte. Gefordert ist, dass sie repräsentativ den gesamten Phasenraum widerspiegeln. Ein gleichmäßiges Gitter über den gesamten Phasenraum zu legen liefert schon für 10 Teilchen und einer Gittereinteilung von 10 Punkten pro Koordinate eine Gesamtzahl von 10^{60} Stützstellen! Würde die Zahl der Gitterpunkte verringert werden, so lägen fast alle Punkte auf der Oberfläche des mehrdimensionalen Kubus und nur wenige im Inneren und das Phasenraumbild würde nur schlecht wiedergegeben.

Einen Ausweg aus diesem Dilemma bietet eine zufällige Bestimmung der Stützstellen im Phasenraum. Die Zufallszahlen sind gleichverteilt (Güte des Zufallszahlengenerators) und tasten somit sowohl Oberfläche als auch Volumen des Phasenraums gleichmäßig ab. Das Benutzen von Zufallszahlen zur Berechnung von Erwartungswerten hat dem Vorgehen seinen Namen gegeben: Monte Carlo-Methode (Binder und Heermann, 1992; Binder, 1994).

Das oben beschriebene Verfahren wird „Simple Sampling“ genannt und funktioniert immer dann gut, wenn der Integrand im Phasenraum langsam veränderlich ist. Dies ist im sogenannten athermalen Grenzfall für $T \rightarrow \infty$ richtig. Wird die Verteilung der Observablen hingegen bei einer endlichen Temperatur betrachtet, so ist sie stark um ihren Mittelwert zentriert. Simple Sampling würde dazu führen, dass sehr häufig Orte bestimmt werden, an denen der Integrand praktisch Null ist. Das Verfahren ist dadurch sehr ineffektiv

und es müssten sehr viele Punkten gezogen werden, um in dem kleinen relevanten Bereich genügend Stützstellen zu erhalten. Im thermischen Fall ist es wesentlich sinnvoller, wenn die zufällig gezogenen Phasenraumpunkte mit einer Wahrscheinlichkeit proportional zu ihrem Boltzmann-Faktor $e^{-\beta\mathcal{H}(\mathbf{x})}$ auftreten. Die Berechnung von $\langle A \rangle$ reduziert sich gleichzeitig auf die Berechnung eines einfachen arithmetischen Mittels.

$$\langle A \rangle = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M A(\mathbf{x}_m) \quad (2.6)$$

Diese Art der Monte Carlo-Methode wird „Importance Sampling“ genannt und kann z.B. durch den Metropolis-Algorithmus verwirklicht werden (Metropolis et al., 1953). Dabei wird eine sogenannte Markov-Kette im Phasenraum erzeugt, bei der die Wahrscheinlichkeit $p(\mathbf{x})$ für das Auftreten eines Zustandes \mathbf{x} durch die relevante Verteilung gegeben ist. Bei einer Markov-Kette hängt die Wahrscheinlichkeit $W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{y})$, mit der ein Zustand \mathbf{x} in den Zustand \mathbf{y} übergeht, allein von diesen beiden Zuständen ab. Damit eine solche Markov-Kette einer kanonischen Verteilung entspricht, ist eine notwendige Forderung die detaillierte Balance:

$$p(\mathbf{x})W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{y}) = p(\mathbf{y})W(\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{x}) \quad (2.7)$$

Diese Gleichung lässt mehrere Lösungen zu, wovon eine mögliche das sogenannte „Metropolis-Kriterium“ ist:

$$W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{y}) = \min(1; p(\mathbf{y})/p(\mathbf{x})) \quad (2.8)$$

$$= \min\left(1; e^{-\beta\Delta\mathcal{H}(\mathbf{x},\mathbf{y})}\right) \quad (2.9)$$

Die Zustandsänderungen, bei denen die Energie abnimmt (d.h. $\Delta\mathcal{H}(\mathbf{x},\mathbf{y}) = \mathcal{H}(\mathbf{y}) - \mathcal{H}(\mathbf{x}) < 0$), werden immer durchgeführt. Solche Zustandsänderungen dagegen, die einen Energieanstieg bedeuten, werden nur mit der dem Boltzmann-Faktor entsprechenden Wahrscheinlichkeit angenommen. So kann sich das System aus lokalen Energieminima wieder herausbewegen und es wird sichergestellt, dass der Phasenraum geeignet repräsentativ abgetastet werden kann (Ergodizität).

2.2 Die Pfadintegral-Monte Carlo-Methode (PIMC)

Die Ableitung der Monte Carlo-Methode im vorherigen Kapitel beruht auf rein klassischen Überlegungen. Zur vollständigen Beschreibung physikalischer Phänomene und Eigenschaften gerade bei tiefen Temperaturen reicht diese Betrachtungsweise nicht aus. Quantenmechanische Effekte wie die Nullpunktenergie und Quantenfluktuationen gewinnen eine große Bedeutung in diesem Temperaturbereich, und nur sie können Effekte wie z.B. Tunneln und eine verschwindende spezifische Wärme für $T \rightarrow 0$ erklären.

Daher wurden Methoden entwickelt, die eine quantenmechanische Behandlung eines physikalischen Systems in der Simulation ermöglichen. Für die Monte Carlo-Simulation wurde

ein Algorithmus analog zur Feynmanschen Pfadintegraldarstellung abgeleitet, der den Namen Pfadintegral-Monte Carlo-Methode (PIMC) erhielt. Während dieser Schritt für die translatorischen Freiheitsgrade schon längere Zeit bekannt ist (Barker, 1979; Chandler und Wolynes, 1981), wurde erst in den letzten Jahren dieser Schritt für die rotatorischen Freiheitsgrade in drei Dimensionen erfolgreich durchgeführt (Marx, 1994; Müser, 1996).

In der Arbeitsgruppe wurden PIMC-Simulationen mit Translations- und Rotationsfreiheitsgraden bereits erfolgreich zur Analyse der Tieftemperaturphase von Stickstoff im 3D-Bulk-System eingesetzt (Presber et al., 1998; Presber, 1998).

2.2.1 PIMC: Translatorische Freiheitsgrade

Barker (1979); Chandler und Wolynes (1981) waren Wegbereiter für die Einführung der PIMC-Methode in der Computersimulation, die heute immer mehr zu einem Standard-Werkzeug wird (Kleinert, 1990; Doll und Gubernatis, 1990; Schmidt und Ceperley, 1992). Zur Ableitung der Pfadintegral-Monte Carlo-Methode für translatorische Freiheitsgrade wird hier der schnelle und programmatische Weg über das unten vorgestellte Trotter-Theorem gewählt (Swanson, 1992).

Ausgehend von der allgemeinen Beschreibung der kanonischen Zustandssumme (vgl. Gleichung (2.3)) läßt sich diese in einer quantenmechanischen Formulierung durch einen vollständigen Basissatz, z.B. den der Ortszustände $\{|\mathbf{q}_i\rangle\}$, $i = 1, \dots, N$, wie folgt ausdrücken

$$Z(N, V, T) = Sp(e^{-\beta\hat{H}}) \quad (2.10)$$

$$= \int d\mathbf{q}_1 \dots \int d\mathbf{q}_N \langle \{\mathbf{q}_i\} | e^{-\beta\hat{H}} | \{\mathbf{q}_i\} \rangle \quad (2.11)$$

Die Temperaturabhängigkeit steckt im Faktor $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Nun ist der Hamilton-Operator eine Funktion der Impuls- und Orts-Operatoren,

$$\hat{H} = \hat{T}_{trans} + \hat{V} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + V(\{\hat{\mathbf{q}}_i\}) \quad (2.12)$$

Bei der Auswertung von Gleichung (2.11) nach Einsetzen dieses Hamilton-Operators muss die Nichtkommutativität der Orts- und Impuls-Operatoren berücksichtigt werden, so dass eine Faktorisierung der Exponentialfunktion gemäß

$$e^{-\beta(\hat{T}_{trans} + \hat{V})} \neq e^{-\beta\hat{T}_{trans}} e^{-\beta\hat{V}} \quad (2.13)$$

nicht möglich ist. In diesem Fall hilft das Trotter-Theorem, auch Trotter-Produkt-Formel genannt, auf elegante Art weiter. Sie ermöglicht eine *exakte* Faktorisierung nicht kommutierender Exponentialfaktoren im Grenzfall

$$\exp[-\beta(\hat{T}_{trans} + \hat{V})] = \lim_{P \rightarrow \infty} \left\{ \exp\left[-\frac{\beta}{P}\hat{T}_{trans}\right] \exp\left[-\frac{\beta}{P}\hat{V}\right] \right\}^P \quad (2.14)$$

durchzuführen (Schulmann, 1981; Kleinert, 1990, worin die mathematischen Voraussetzungen und ihre Gegebenheit in physikalischen Systemen diskutiert werden). Der Faktor P wird im folgenden Trotter-Zahl genannt. Besteht der Hamilton-Operator ausschließlich aus kommutierenden Operatoren, so kann die Spurbildung direkt in der Eigenbasis des Hamilton-Operators durchgeführt werden.

Zur Auswertung der Zustandssumme wird das Trotter-Theorem angewendet und fügt $P - 1$ vollständige Basissätze zwischen die P Exponentialfaktoren ein. In der sich daraus ergebenden Zustandssumme

$$Z = \lim_{P \rightarrow \infty} \int d\mathbf{q}_1 \cdots \int d\mathbf{q}_N \prod_{s=1}^{P-1} \langle \{\mathbf{q}_i\}^{(s)} | \exp[-\frac{\beta}{P} \hat{T}_{trans}] \exp[-\frac{\beta}{P} \hat{V}] | \{\mathbf{q}_i\}^{(s+1)} \rangle \quad (2.15)$$

müssen nun die Matrixelemente ausgewertet werden; der Stern an der Summe symbolisiert die durch die Spur geforderte Periodizität der Trotterdimension, d.h. für $s = P$ ist $s + 1 = 1$ bzw. $\{\mathbf{q}_i\}^{(P+1)} = \{\mathbf{q}_i\}^{(1)}$. Setzen wir zur Berechnung die explizite Form des Hamilton-Operators aus Gleichung (2.12) ein, so lassen sich die Matrixelemente als Gaußintegrale berechnen,

$$\begin{aligned} K_P^{(trans)}(s, s+1) &= \langle \{\mathbf{q}_i\}^{(s)} | \exp[-\frac{\beta}{P} \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i}] \exp[-\frac{\beta}{P} V(\{\hat{\mathbf{q}}_i\})] | \{\mathbf{q}_i\}^{(s+1)} \rangle \quad (2.16) \\ &= \left(\frac{m_i P}{2\pi \hbar^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}N} \times \\ &\quad \exp \left[-\frac{\beta}{P} \left(\sum_{i=1}^N \frac{m_i P^2}{2\hbar^2 \beta^2} (\mathbf{q}_i^{(s)} - \mathbf{q}_i^{(s+1)})^2 + V(\{\mathbf{q}_i^{(s)}\}) \right) \right]. \quad (2.17) \end{aligned}$$

K_P^{trans} wird auch Hochtemperaturdichtematrix genannt, da sie eine um den Faktor P erhöhte Temperatur gegenüber der klassischen Dichtematrix darstellt ($\frac{\beta}{P} = \frac{1}{k_B \cdot TP}$).

Damit erhalten wir die Zustandssumme als Grenzfall

$$Z(N, V, T) = \lim_{P \rightarrow \infty} Z_P^{(trans)}(N, V, T) \quad (2.18)$$

mit der Pfadintegralformulierung der Zustandssumme

$$\begin{aligned} Z_P^{(trans)}(N, V, T) &= \left(\frac{m_i P}{2\pi \hbar^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}NP} \times \\ &\quad \exp \left[-\frac{\beta}{P} \sum_{s=1}^{P-1} \left(\sum_{i=1}^N \frac{m_i P^2}{2\hbar^2 \beta^2} (\mathbf{q}_i^{(s)} - \mathbf{q}_i^{(s+1)})^2 + V(\{\mathbf{q}_i^{(s)}\}) \right) \right] \quad (2.19) \end{aligned}$$

Die Zustandssumme $Z_P^{(trans)}(N, V, T)$ stellt sich somit als ein System bestehend aus $N \times P$ klassischen Teilchen heraus, das mittels der Standard-Monte Carlo-Methode im NVT -Ensemble behandelt werden kann, vgl. Kapitel 2.1. Aus einem d -dimensionalen Quantenproblem wird so ein $(d + 1)$ -dimensionales klassisches Problem, bei dem die Trotterdimension

hinzugekommen ist. Die Trotterdimension wird häufig auch als imaginäre Zeitachse bezeichnet, da durch eine Wickrotation der Zeitachse um $\pi/2$ die Dichtematrix aus Gleichung (2.11) in den Realzeitpropagator des gleichen Hamilton-Operators übergeht, $t \rightarrow -i\hbar\beta$ bzw. $\beta \rightarrow it/\hbar$.

Bildlich gesprochen wird ein Quantenteilchen i als ein Ring aus P Trotter-Teilchen dargestellt, wobei die Trotter-Teilchen nur mit ihren nächsten Nachbarn in Kontakt stehen. Die quasi intramolekulare Wechselwirkung besteht aus dem temperaturabhängigen ersten Term in der Exponentialfunktion aus Gleichung (2.19), der aus dem translationskinetischen Energie-Operator entstanden ist. Die Form entspricht einer harmonischen Federenergie mit einer temperaturabhängigen Federkonstanten $\frac{m_i P}{2\hbar^2 \beta^2}$, die nur zwischen den benachbarten Trotter-Teilchen s und $s + 1$ wirkt. Die potenzielle intermolekulare Wechselwirkung V der Quantenteilchen i und j hingegen wird allein zwischen Trotter-Teilchen mit gleichem Trotterindex s berechnet. Daher ist das vielzitierte Polymerbild als klassischer Isomorphismus nur auf den ersten Blick richtig, da im Gegensatz zu einem Polymer nur ausgesuchte „Monomere“ miteinander wechselwirken, siehe Abbildung 2.1.

Bemüht man wieder die Äquivalenz der Trotterdimension zu einer imaginären Zeitachse, so kann gesagt werden, dass zwei benachbarte imaginäre Zeitpunkte s und $s + 1$ über den translationskinetischen Anteil verknüpft sind, wogegen der potenzielle Beitrag zweier Teilchen i und j zur gleichen imaginären Zeit ausgewertet wird.

2.2.2 PIMC: Rotationsfreiheitsgrade

Bei zweiatomigen Molekülen wie Stickstoff und Kohlenmonoxid reicht die quantenmechanische Behandlung der Translationsfreiheitsgrade nicht aus. Vielmehr kommen zusätzlich Rotationsfreiheitsgrade hinzu, die sich analog der im vorigen Kapitel gezeigten Herleitung der Zustandssumme in der Pfadintegralformulierung behandeln lassen. Die konkrete Durchführung gelang erstmals Marx (1994), und Müser (1996) löste das so genannte „Vorzeichenproblem“ zur Bestimmung von Observablen in Computersimulationen.

Zur Ableitung betrachten wir den Hamilton-Operator *eines* starren linearen Moleküls im Winkelraum Ω

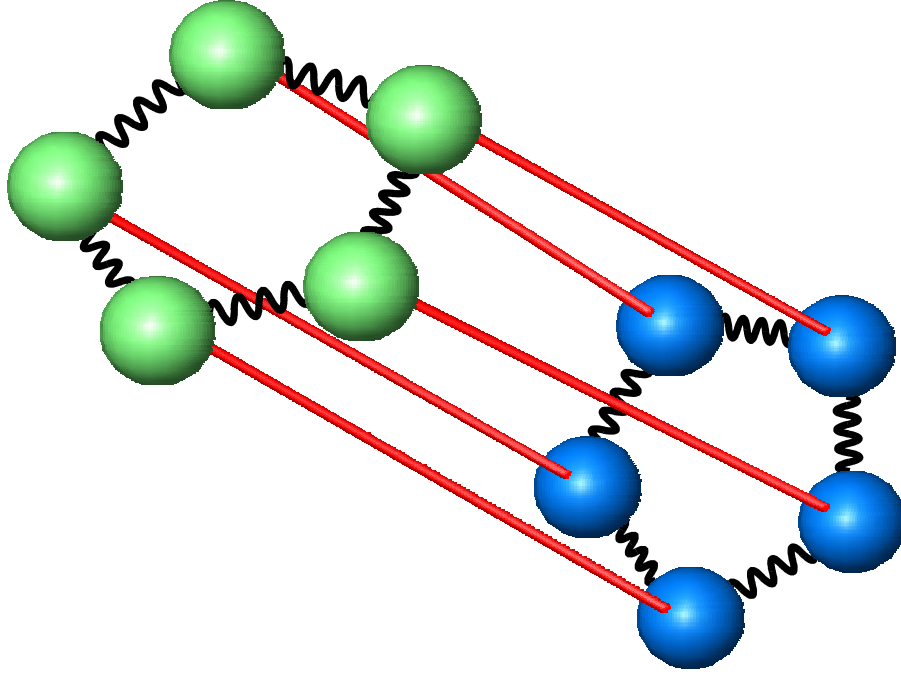
$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_{rot} + \hat{V} = \frac{\hat{L}^2}{2\Theta} + V(\hat{\Omega}) \quad , \quad (2.20)$$

mit den Operator-Definitionen

$$\hat{L}^2 |LM\rangle = \hbar^2 L(L+1) |LM\rangle \quad (2.21)$$

$$\hat{\Omega} |\Omega\rangle = \Omega |\Omega\rangle \quad . \quad (2.22)$$

Analog zur Behandlung der translatorischen Zustandssumme, siehe Gleichungen (2.10), (2.11) und (2.15), wird hier mittels des Trotter-Theorems (2.14) die Zustandssumme diskretisiert. Dies geschieht allerdings diesmal durch Einfügen eines vollständigen Basissatzes im

**Abbildung 2.1:**

Wechselwirkungen im Pfadintegralformalismus für translatorische Freiheitsgrade. Jedes Trotter-Teilchen (Kugel) wechselwirkt über die „translationskinetische“ Energie (Federn) mit seinen nächsten Nachbarn in der Trotterdimension. Die Quantenteilchen dagegen sind verknüpft über die potenzielle Energie (Linien), wobei diese nur zwischen Trotter-Teilchen mit demselben Trotterindex wirkt.

Winkelraum, $\int d\Omega |\Omega\rangle\langle\Omega| = 1$. Damit ergibt sich für die Zustandssumme

$$Z(N, V, T) = \lim_{P \rightarrow \infty} Sp \left\{ \left(\exp[-\beta \hat{T}_{rot}/P] \exp[-\beta \hat{V}/P] \right)^P \right\} \quad (2.23)$$

$$= \lim_{P \rightarrow \infty} \prod_{s=1}^P \left[\int d\Omega^{(s)} \right] \times \prod_{s=1}^P K_P^{(rot)}(s, s+1) \quad (2.24)$$

mit den rotatorischen Matrixelementen

$$K_P^{(rot)}(s, s+1) = \langle \Omega^{(s)} | \exp[-\beta \hat{L}^2/2\Theta P] \exp[-\beta V(\hat{\Omega})/P] | \Omega^{(s+1)} \rangle \quad (2.25)$$

Die Hochtemperaturmatrizen $K_P^{(rot)}(s, s+1)$ lassen sich durch Einfügen eines vollständigen Satzes von Drehimpulseigenfunktionen $|LM\rangle$ berechnen. Als Winkelprojektion ergeben sich so die Kugelflächenfunktionen $Y_{LM}(\Omega) = \langle \Omega | LM \rangle$ und damit der Ausdruck

$$K_P^{(rot)}(s, s+1) = \sum_{L^{(s)}=0}^{\infty} \sum_{M=-L^{(s)}}^{L^{(s)}} \exp[-\beta L^{(s)}(L^{(s)}+1)B/P] \times$$

$$\exp[-\beta V(\Omega^{(s+1)})/P] Y_{L^{(s)}M}(\Omega^{(s+1)}) Y_{L^{(s)}M}^*(\Omega^{(s)}) \quad (2.26)$$

für die Matrixelemente. $B = \hbar^2/2\Theta$ ist die Rotationskonstante des Moleküls.

Die Summe über M kann durch Ausnutzen des Additionstheorems für Kugelflächenfunktionen

$$\sum_{M=-L}^L Y_{LM}(\Omega^{(s+1)}) Y_{LM}^*(\Omega^{(s)}) = \left(\frac{2L+1}{4\pi} \right) P_L(\cos \gamma^{(s,s+1)}) \quad (2.27)$$

ausgeführt und dabei die Legendrepolynome P_L in Abhängigkeit vom Relativwinkel $\gamma^{(s,s+1)}$ zwischen zwei imaginären Zeiten erhalten werden. Dieser Relativwinkel ist die physikalische Größe, von der das Matrixelement in seiner endgültigen Form abhängt,

$$K_P^{(rot)}(s, s+1) = \sum_{L=0}^{\infty} \frac{2L+1}{4\pi} P_L(\cos \gamma^{(s,s+1)}) \times \exp[-\beta L(L+1)B/P] \exp[-\beta V(\Omega^{(s+1)})/P] \quad (2.28)$$

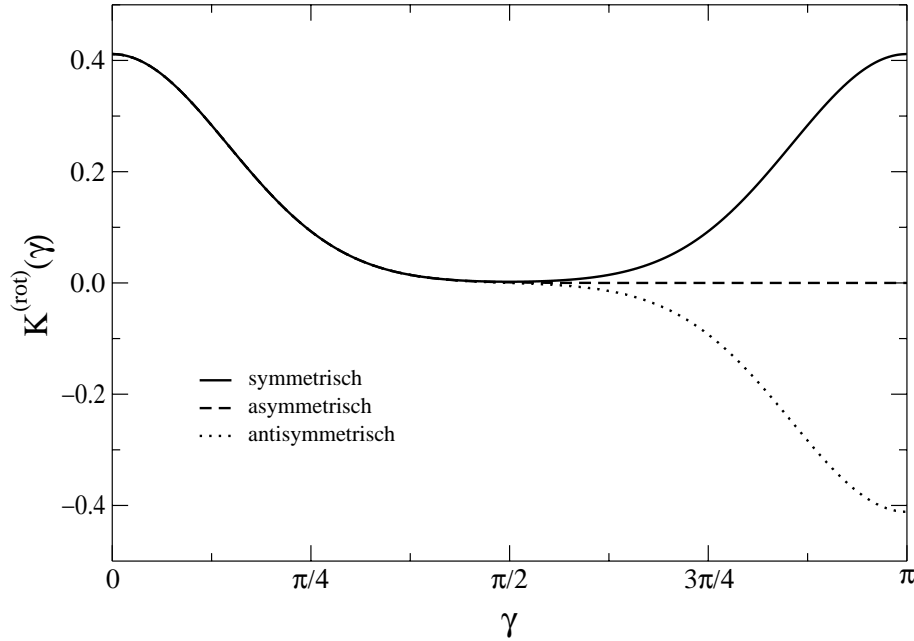
$\cos \gamma^{(s,s+1)}$ kann als Skalarprodukt der Direktoren der beiden Trotter-Teilchen mit den Trotterindizes s und $s+1$ eines Quantenteilchens i berechnet werden

$$\cos \gamma^{(s,s+1)} = \mathbf{n}_i^{(s)} \cdot \mathbf{n}_i^{(s+1)} \quad (2.29)$$

Das Legendrepolynom P_L besitzt L Nullstellen und hat einen Wertebereich $-1 \leq P_L \leq 1$. Der Faktor aus Gleichung (2.28) kann negative Werte annehmen, die für einen Boltzmannfaktor im üblichen Sinn (mit einer reellen Hamiltonfunktion) nicht vorkommen können. Man spricht daher vom „Vorzeichen-Problem“, das Marx (1994) und Müser (1996) detailliert diskutiert haben.

Ein negativer Wert für $K_P^{(rot)}(s, s+1)$ tritt bei Summation über ungerade L auf, die ein Molekül mit antisymmetrischen Rotationszuständen kennzeichnen, wie z.B. ortho-Wasserstoff. Bei Stickstoff, einem Molekül mit Rotationssymmetrie, wird allein über gerade Werte von L summiert. Moleküle ohne Rotationssymmetrie wie z.B. Kohlenmonoxid lassen die Summe über gerade und ungerade Werte von L laufen. Abbildung 2.2 verdeutlicht diesen Zusammenhang zwischen der Rotationssymmetrie und den Werten des Boltzmannfaktors. Da nur Stickstoff und Kohlenmonoxid behandelt wird, braucht in dieser Arbeit kein besonderes Augenmerk auf das Vorzeichenproblem gelegt zu werden.

Die Behandlung der Rotationsfreiheitsgrade mit Hilfe des Pfadintegral-Formalismus führt zu einem quasi „intramolekularen“ Wechselwirkungsanteil, der nicht mehr einfach als Federenergie zwischen den Wechselwirkungszentren interpretiert werden kann, sondern eine etwas kompliziertere Abhängigkeit vom Relativwinkel der Moleküle aufweist. Das mit der Trotter-Zahl P gewichtete winkelabhängige Potenzial V wird wie im translatorischen Fall nur zwischen Trotter-Teilchen mit dem selben Index s berechnet.


Abbildung 2.2:

$K_P^{(rot)}$ als Funktion von γ in Abhängigkeit von der Rotationsymmetrie des Moleküls; $\beta B/P = 0.1$, $V = 0$. Die durchgezogene Linie (symmetrisch, d.h. gerade L) repräsentiert den Boltzmann-Faktor für Stickstoff und die gestrichelte Linie (asymmetrisch, d.h. gerade und ungerade L) den für Kohlenmonoxid. $K_P^{(rot)}$ ist unnormalisiert dargestellt.

2.3 Die klassische Simulation als Spezialfall der PIMC

Zusammenfassend kann die Zustandssumme in Pfadintegraldarstellung geschrieben werden als Zustandssumme eines klassischen Systems

$$Z_P(N, V, T) = \int d\{\mathbf{q}\} d\{\Omega\} \prod_{s=1}^P \prod_{i=1}^N \sum_{L=0}^{\infty} e^{-\beta \mathcal{H}_{eff}(\beta, \{\mathbf{q}\}, \{\Omega\})} \quad (2.30)$$

mit einer effektiven Hamiltonfunktion in der Form

$$\mathcal{H}_{eff}(\beta, \{\mathbf{q}\}, \{\Omega\}) = -\frac{3NP}{2\beta} \ln \left(\frac{m_i P}{2\pi \hbar^2 \beta} \right) + \frac{m_i P}{2\pi \hbar^2 \beta^2} \left(\mathbf{q}_i^{(s)} - \mathbf{q}_i^{(s+1)} \right)^2 + \quad (2.31)$$

$$\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{2L+1}{4\pi} P_L(\cos \gamma_i^{(s, s+1)}) \right) + \frac{B}{P} L(L+1) + \quad (2.32)$$

$$\frac{1}{P} V(\{\mathbf{q}\}, \{\Omega\}) \quad . \quad (2.33)$$

Die Simulation von klassischen Teilchen ergibt sich als Spezialfall für $P = 1$. Dann entsprechen sich Quanten- und Trotter-Teilchen und die translatorischen und rotatorischen Anteile, die auf der Berechnung von Potenzialen von Trotter-Teilchen benachbarter Trotterindizes bzw. imaginärer Zeiten beruhen (siehe (2.31) und (2.32)), verschwinden; es gibt keine intramolekulare Wechselwirkung.

Vom translationskinetischen Term bleibt lediglich der klassische Anteil $(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta})^{\frac{3}{2}N}$ übrig, der für ein freies Teilchen im wesentlichen dem Reziprokwert der thermischen deBroglie-Wellenlänge entspricht.

Der rotatorische Boltzmann-Faktor reduziert sich auf $\sum_{L=0}^{\infty} \frac{2L+1}{4\pi} \exp[-\beta B L(L+1)]$.

Somit ist es also ein leichtes, mit einem Pfadintegral-Monte Carlo-Programm rein klassische Systeme zu simulieren.

Kapitel 3

Modellpotenziale

Wie wir bereits in den vorangegangenen Kapiteln (Kapitel 2.1 und 2.2) gesehen haben, ist der Dreh- und Angelpunkt einer Monte Carlo-Simulation die Kenntnis der Hamiltonfunktion und damit die Kenntnis der Wechselwirkungspotenziale. Von der Güte der Potenziale hängt die Güte der Simulationsergebnisse ab.

Dabei ergibt sich ein intrinsisches Dilemma: Auf der einen Seite sollen die Potenziale die mikroskopischen Eigenschaften realistisch widerspiegeln und das kann nur durch Erhöhung des Komplexitätsgrades geschehen. Auf der anderen Seite sollen sie möglichst einfach sein, damit überhaupt mit ihnen in der zur Verfügung stehenden Rechenzeit Ergebnisse berechnet werden können, die den statistischen Anforderungen genügen (thermodynamisches Gleichgewicht, kleine Varianz).

Die Einfachheit lässt sich auf mehreren Wegen erreichen. Zum einen durch einfache Wechselwirkungen, z.B. beim Isingmodell in der Art $V = -J \sum_{i \neq j} s_i s_j$, $s_i = \pm 1$, oder durch harmonische Wechselwirkungen ($\propto r^2$), zum anderen durch Benutzen eines festen Gitters, womit die Abstände fest vorgegeben sind. Solchen Modellen beschreiben bereits viele Effekte und Systeme (Magnetisierung, Phasenseparation, Mischsysteme), ein quantitativer Vergleich mit Experimenten ist dabei aber nicht möglich. Dies gelingt erst, wenn so genannte realistische Potenziale zur Beschreibung der Wechselwirkungen und kontinuierliche Freiheitsgrade in der Simulation eingesetzt werden.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Adsorbat-Systemen gibt es im wesentlichen zwei Arten von Wechselwirkungen. Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen selbst sind universell und von der Geometrie unabhängig. Für die verschiedenen Adsorbat-Sorten werden diese Potenziale in Kapitel 3.1 vorgestellt und diskutiert. Die entscheidende Größe bei Adsorbat-Systemen ist die Wechselwirkung des Adsorbats mit dem Substrat, die möglichst realistisch modelliert sein sollte. Viele Verfeinerungen und die Berücksichtigung selbst indirekter Effekte sind in der Literatur zu finden (eine Übersicht liefert Marx und Wiechert (1996)). Kapitel 3.2 stellt den aktuellen Stand vor, worin relevan-

te Größen für die in dieser Simulation verwendeten Adsorbat-Substrat-Systeme abgeleitet werden.

3.1 Die intermolekularen Potenziale

In der vorliegenden Arbeit werden nicht nur die Eigenschaften reiner Adsorbat-Systeme, bei denen das Adsorbat aus einer Teilchensorte besteht, sondern auch Mischsysteme untersucht. Dies führt zu besonderen Schwierigkeiten, da theoretisch für die Wechselwirkung der verschiedenen Teilchen untereinander ein jeweils anderes Potenzial nötig ist. Für diese Arbeit wurde ein Potenzial gewählt, das sowohl realistisch als auch einfach in der Beschreibung von Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Teilchensorten ist: das Lennard-Jones-Potenzial (Allen und Tildesley, 1987).

Das Lennard-Jones-Potenzial eignet sich immer dann gut, wenn die Systeme abgeschlossene Elektronenhüllen haben, wie bei allen hier verwendeten Teilchensorten. Es besteht aus einem repulsiven ($\propto r^{-12}$) und einem attraktiven Anteil ($\propto r^{-6}$) sowie zwei molekülabhängigen Parametern ϵ und σ ,

$$V = 4\epsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - 1 \right] . \quad (3.1)$$

Für die Parameter bei Wechselwirkung zweier unterschiedlicher Moleküle gelten die Lorentz-Berthelot-Mischungsregeln (Allen und Tildesley, 1987). Für das Mischungs-Potenzial bestimmen sie den Parameter ϵ als geometrisches und σ als arithmetisches Mittel der Lennard-Jones-Parameter der beiden Moleküle.

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_{AA}\epsilon_{BB}} \quad (3.2)$$

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_{AA} + \sigma_{BB}) \quad (3.3)$$

3.1.1 Das Potenzial für Edelgase

Edelgase sind sphärische Atome ohne Ladungsmomente und lassen sich besonders gut als Punkt-Teilchen mit Lennard-Jones-Wechselwirkung beschreiben. Sie bilden nach den Ising- und Spinmodellen die nächste Stufe in der Komplexität der Modellbeschreibung, weshalb schon recht früh Edelgas-Systeme simuliert wurden.

3.1.2 Das Stickstoff-Potenzial

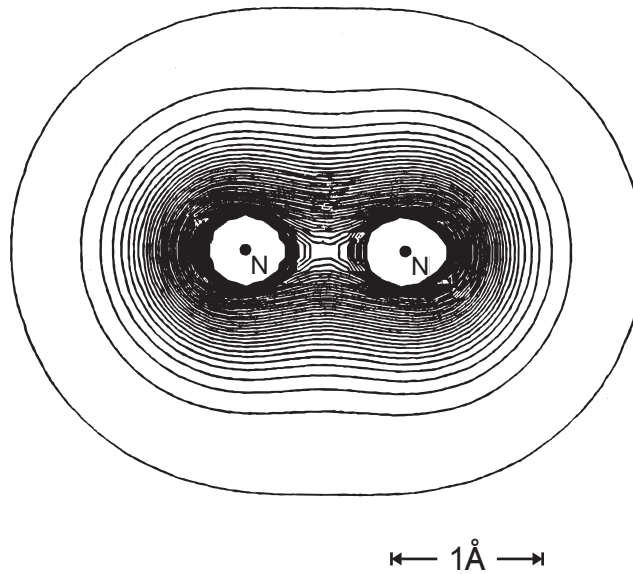
Das Stickstoffmolekül wird aus zwei N_2 -Atomen gebildet und ist symmetrisch, d.h. Massen-, Molekül- und Ladungsschwerpunkt fallen zusammen. Das Molekül ist nach außen neutral geladen, besitzt aber auf Grund der rotationsellipsoiden Ladungsverteilung (siehe Abbildung 3.1) ein nicht verschwindendes Quadrupolmoment. Die Molekülgröße basierend auf der

	ϵ [K]	σ [Å]	m [u]
Argon	120	3.4	39.95
Krypton	170	3.6	83.80
Xenon	236	3.9	131.29

Tabelle 3.1:

Die Lennard-Jones-Parameter und Massen der Edelgase. Die Werte der Lennard-Jones-Parameter sind entnommen aus Abraham (1983) und die Massen aus Christen (1988).

0.002 au-Linie, äußerste Linie in Abbildung 3.1, beträgt 3.34×4.38 Å. Die durch den Verbindungsvektor zwischen den beiden Atomen gebildete Molekülachse kann als starr angenommen werden, da der intramolekulare Abstand über einen sehr großen Temperatur- und Druckbereich konstant bleibt (Scott, 1976).

**Abbildung 3.1:**

Die Elektronendichteverteilung des Stickstoff-Moleküls, entnommen aus Fain (1986).

Die äußerste 0.002 au-Kontur enthält 95% der Gesamtladungsdichte und wird oft als Molekülgröße genommen (Scott, 1976).

Stickstoff ist in der Arbeitsgruppe ein gut bekanntes Molekül, mit dem viele Monte Carlo-Studien durchgeführt wurden; sowohl zweidimensional (Opitz, 1993; Marx und Wiechert, 1996) als auch im dreidimensionalen Bulk-System (Müser, 1995; Löding, 1996; Löding et al., 1997; Müser et al., 1998; Presber et al., 1998; Presber, 1998).

Trotzdem ist es nahezu unmöglich, ein universelles Potenzial anzugeben. In der Literatur und in Simulationen finden sich einige Potentiale, die sich in ihrer Komplexität sehr stark voneinander unterscheiden. Gemeinsam ist ihnen, dass sie die van der Waals-Wechselwirkungen

durch Punktzentren und das Quadrupolmoment durch Verteilung von Punktladungen entlang der Molekülachse modellieren.

Ab initio-Potenziale versuchen, die Eigenschaften der N-Atome in der Molekülverbindung nachzubilden. Dabei wird der repulsive Anteil durch einen exponentiellen Term gebildet, der Dispersionsterm bleibt wie im Lennard-Jones-Potenzial, $U = Ae^{-\alpha r} - \frac{B}{r^6}$. Berns und van der Avoird (1980) beschränken sich in ihrer Arbeit auf einen Parametersatz ($A = 92609200 \text{ K}$, $\alpha = 4.037 \text{ \AA}^6$, $B = 181730 \text{ K\AA}^{-1}$, $r_d = 0.471 \text{ \AA}$), während Kuchta und Eters (1987) dieses Potenzial weiter verfeinern und die Parameter für drei Abstandsbereiche anpassen. Für die Quadrupolwechselwirkung werden vier Punktladungen entlang der Molekülachse gesetzt.

Auf Grund der hohen Komplexität und der oben schon angesprochenen Probleme bei der Beschreibung von Mischsystemen eignen sich diese Potenziale leider nicht für die in dieser Arbeit geplanten Untersuchungen.

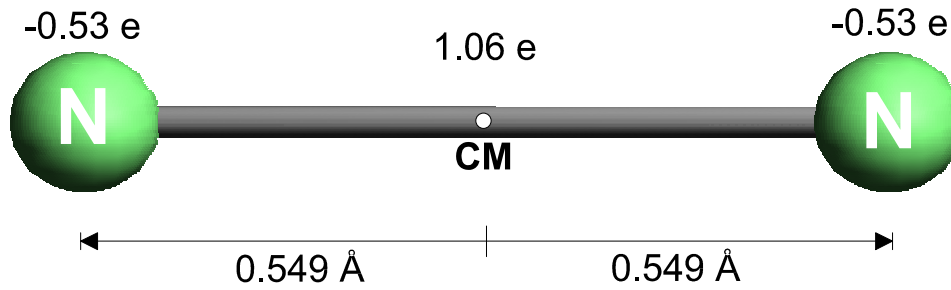
Empirische Potenziale bilden auf möglichst einfache Art die Eigenschaften der Moleküle nach. Das bekannteste N₂-Potenzial aus diesem Bereich ist sicher das X1-Modell von Murthy et al. (1980). Die Wechselwirkungszentren des Lennard-Jones-Potenzials sitzen ebenso an den Atom-Positionen wie die Punktladungen ($\epsilon = 36.4 \text{ K}$, $\sigma = 3.318 \text{ \AA}$, $q = 165.55 \sqrt{\text{K\AA}}$). Eine Punktladung mit der doppelten negativen Ladung ist im Massenschwerpunkt lokalisiert. Dieses Potenzial bildet die Bulk-Eigenschaften von Stickstoff nach, indem es ein gegenüber dem freien Molekül reduziertes Quadrupolmoment verwendet.

In dreidimensionalen Simulationen (Löding, 1996; Löding et al., 1997; Müser et al., 1998; Presber et al., 1998; Presber, 1998) wurde ein Potenzial mit Erfolg eingesetzt, das aus dem Lennard-Jones-Potenzial des X1-Modells und der Quadrupolmodellierung von Berns und van der Avoird gebildet ist.

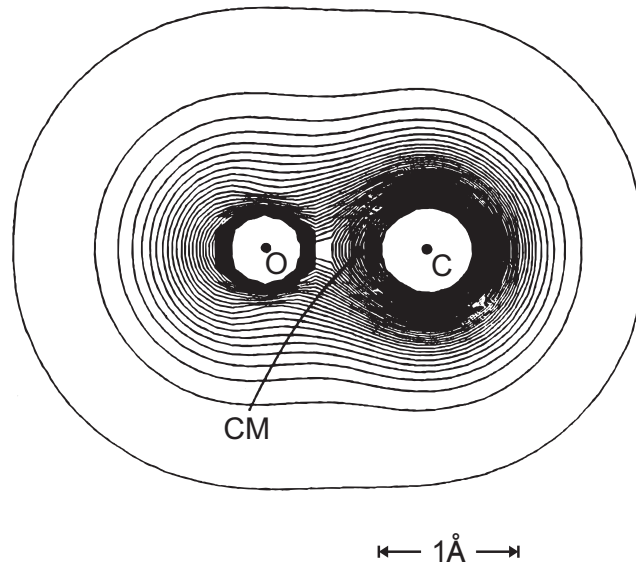
Im Gegensatz zum X1-Modell reproduziert das Talbot-Potenzial (Talbot et al., 1984) das experimentelle Quadrupolmoment durch eine Punktladung von $q = 216.61 \sqrt{\text{K\AA}}$ an den Lennard-Jones-Zentren (eine doppelt negative Ladung sitzt im Massenschwerpunkt). Dieses Potenzial wird in der vorliegenden Arbeit zur Modellierung des Stickstoff-Moleküls verwendet, Abbildung 3.2 zeigt die Verteilung der Lennard-Jones-Zentren und der Punktladungen.

3.1.3 Das CO-Potenzial

Kohlenmonoxid besteht aus einem Kohlenstoff- und einem Sauerstoff-Atom. Durch die heterogenen Atome resultieren einige Unterschiede zum Stickstoff-Molekül, wobei es auf der anderen Seite viele Gemeinsamkeiten zwischen den Molekülen gibt. Beide Moleküle sind isoelektrisch, selbst die Neutronen- und Protonenzahl stimmen überein. Deswegen entsprechen sich Masse, Molekülform und -größe und Rotationskonstante, vgl. dazu die Elektronendichteverteilungen in Abbildung 3.1 und 3.3.

**Abbildung 3.2:**

Das verwendete Stickstoff-Modellpotenzial. Lennard-Jones- und Punktladungen sitzen an den Atompositionen. Die Masse des Moleküls beträgt $m_{N_2} = 28.0134 u$ (Christen, 1988) und die Rotationskonstante $B = \frac{\hbar^2}{2\Theta} = 2.88 K$ (Müser, 1996).

**Abbildung 3.3:**

Die Elektronendichteverteilung des CO-Moleküls, entnommen aus Fain (1986). Die äußerste 0.002 au-Linie unterscheidet sich in Form und Ausmaß nur marginal von der des N_2 -Moleküls. Hier beträgt die Kontur $3.36 \times 4.48 \text{ \AA}$, während sie bei N_2 $3.34 \times 4.38 \text{ \AA}$ misst.

Die Molekülachse kann ebenfalls als starr angenommen werden, da die Atome (ähnlich dem Stickstoff-Molekül) durch eine Dreifachbindung gebunden sind. An der Elektronendichteverteilung in Abbildung 3.3 ist die Anisotropie des CO-Moleküls gut zu erkennen. Kontur- und Massenschwerpunkt fallen nicht zusammen; vielmehr ist der Konturschwerpunkt um 0.02 \AA vom Massenschwerpunkt in Richtung des Sauerstoffatoms verschoben. Kohlenmonoxid besitzt ein kleines, aber nicht-verschwindendes Dipolmoment. Für Orientierungsphänomene hauptverantwortlich ist das Quadrupolmoment, das um einen Faktor 1.1 bis 1.9 größer als das von Stickstoff ist (Stogryn, 1966).

Ab initio-Potenziale für CO liegen vor (Janssen et al., 1991), können auf Grund der erwähnten Probleme bei Mischsystemen (vgl. Kapitel 3.1.2 und Einleitung zu Kapitel 3) nicht in dieser Form für die geplanten Simulationen verwendet werden.

Einzig die Modellierung der elektrostatischen Eigenschaften des Moleküls, die in Form von drei Punktladungen an den Atompositionen und am Massenschwerpunkt realisiert wird, wird aus dem Artikel von Janssen et al. (1991) übernommen. Tabelle 3.2 gibt die Lokalisierung und Größe der Teilladungen an.

i	q	$\sqrt{K\text{\AA}}$	$r[\text{\AA}]$
O	-308.79	0.4835	
C	-246.05	-0.6447	
CM	554.84	0.0	

Tabelle 3.2:

Die Punktladungen von CO und ihre Lokalisierung in Bezug zum Massenschwerpunkt (aus Marx et al., 1994b).

Die Lennard-Jones-Zentren werden so gesetzt, dass sie die 0.002 au -Elektronendichtekontur widerspiegeln, d.h. sie liegen symmetrisch zum Konturschwerpunkt entlang der Molekülachse. Da diese äußere Molekülform sich nur wenig von der des Stickstoff-Moleküls unterscheidet, werden die Lennard-Jones-Parameter von N_2 zur Modellierung benutzt, siehe Kapitel 3.1.2. Einziger Unterschied zum Stickstoff-Molekül besteht im größeren Abstand zwischen den Lennard-Jones-Zentren — 1.128 \AA gegenüber 1.098 \AA —, um die größere Längsausdehnung des CO-Moleküls zu berücksichtigen. Tabelle 3.3 gibt eine vergleichende Übersicht über einige physikalische Eigenschaften der beiden Moleküle und der wichtigsten Modellpotenziale.

Bei Belak et al. (1985) findet sich die gleiche Argumentation, auf Grund der Ähnlichkeiten der beiden Moleküle die gleiche Parametrisierung für die Modellierung von Stickstoff und Kohlenmonoxid zu benutzen. Die Asymmetrie des CO-Moleküls besteht bei diesem Potenzial in dem vorhandenen Dipolmoment, in den verschiedenen Abständen der Wechselwirkungs-Zentren vom Massenschwerpunkt und vor allem darin, dass die Lennard-Jones-Zentren nicht symmetrisch um den Massenschwerpunkt sondern um den Konturschwerpunkt angeordnet sind. Die Anisotropie durch die unterschiedliche Elektronendichteverteilung um die beiden

Eigenschaft	N ₂	CO	Einheit
Zahl der Elektronen	28	28	
Zahl der Protonen	28	28	
Zahl der Neutronen	28	28	
Molekülmasse	28.0134	28.0105	u
Dipolmoment	0	0.374	10 ⁻³⁰ Cm
Janssen et al. (1991)		0.366	10 ⁻³⁰ Cm
Quadrupolmoment	-5.07 (± 6.34)	-8.34 (± 9.37)	10 ⁻⁴⁰ Cm ²
Murthy et al. (1980)	-3.91		10 ⁻⁴⁰ Cm ²
Talbot et al. (1984)	-5.07		10 ⁻⁴⁰ Cm ²
Janssen et al. (1991)		-6.84	10 ⁻⁴⁰ Cm ²
Bindungslänge	1.098	1.128	Å
Ladungskontur (0.002 au-Linie)	3.34 × 4.38	3.36 × 4.48	Å
Rotationskonstante	2.88	2.88	K
Temperatur des Tripelpunkts	63.150	68.127	K
Druck des Tripelpunkts	0.1246	0.1540	10 ⁵ Pa
Siedetemperatur	72.2	73.8	K
Kritische Temperatur	126.26	132.85	K
Kritisches Volumen	89.19	92,17	10 ⁻⁶ m ³ /mol
Kritischer Druck	33.991	34.935	10 ⁵ Pa

Tabelle 3.3:

Vergleichende Übersicht über einige physikalische Eigenschaften von Stickstoff und Kohlenmonoxid. Experimente nach Marx und Wiechert (1996), Moleküleigenschaften aus Christen (1988), Rotationskonstanten aus Müser (1996); Modelle wie angegeben.

verschiedenen Atome kann in diesem Potenzial nicht berücksichtigt werden.

Abbildung 3.4 zeigt die Verteilung der Lennard-Jones-Zentren und der Punktladungen des letztendlich verwendeten CO-Modells.

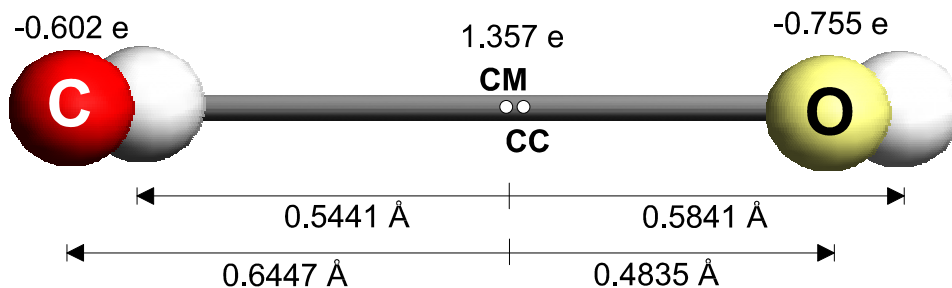


Abbildung 3.4:

Das verwendete CO-Modellpotenzial. Die Punktladungen sind an den Atompositionen (C,O) und am Massenschwerpunkt (CM) lokalisiert. Die Lennard-Jones-Zentren sind symmetrisch um den Konturschwerpunkt (CC) angeordnet. Die Masse des Moleküls beträgt $m_{CO} = 28.0105 u$ (Christen, 1988) und die Rotationskonstante $B = \frac{\hbar^2}{2I} = 2.88 \text{ K}$ (Müser, 1996).

3.2 Das Substratpotenzial

Die Wechselwirkung des Adsorbats mit dem Substrat ist die relevante Größe in einer Adsorbat-Simulation, weshalb sie Gegenstand vieler Untersuchungen und ständiger Verbesserung unterworfen ist.

Die in der Literatur gefundenen Substratpotenziale bestehen aus mehreren Teilen. Den Hauptteil macht die van der Waals-Wechselwirkung der Adatome mit dem Substrat aus, das in Kapitel 3.2.1 detailliert dargestellt ist. Daneben besitzt das Graphit durch die asphärische sp^2 -Bindung der Kohlenstoffatome eine elektrostatische Wechselwirkung, die auf die linearen Adsorbat-Moleküle mit Quadrupolmoment wirkt (Kapitel 3.2.2).

3.2.1 Die van der Waals-Wechselwirkung

Das Adsorbat-Graphit-Potenzial basiert auf einem intermolekularen Potenzial, mit dem das Adsorbat mit allen Teilchen des Substrats wechselwirkt. Tatsächlich sind in manchen Molekulardynamik-Simulationen, z.B. Abraham (1983), die Atome der obersten Substratschicht Wechselwirkungspartner.

Am gebräuchlichsten ist eine Fourierentwicklung der Adsorptionsenergie eines Adatoms, das einen Abstand z von der Substratoberfläche und einen zweidimensionalen, lateralen

Positionsvektor \mathbf{r} besitzt.

$$V(z, \mathbf{r}) = V_0(z) + \sum_{\mathbf{g}} V_g(z) \exp[i\mathbf{g}\mathbf{r}] \quad (3.4)$$

\mathbf{g} bezeichnet die zweidimensionalen reziproken Gittervektoren des Graphits. Für die Lennard-Jones-Wechselwirkung eines Atoms mit dem Graphit-Substrat hat dies zuerst Steele (1973) durchgeführt.

Die stark anisotrope elektrostatische Wechselwirkung von Graphit kann durch ein anisotropes Potenzial zwischen einem Adatom X und einem Graphit-Kohlenstoffatom C modelliert werden (Carlos und Cole, 1980; Vidali und Cole, 1984).

$$u_{XC}(r) = 4\epsilon_{XC} \left\{ \left(\frac{\sigma_{XC}}{r} \right)^{12} \left[1 + \gamma_R \left(1 - \frac{6}{5} \cos^2 \theta \right) \right] - \left(\frac{\sigma_{XC}}{r} \right)^6 \left[1 + \gamma_A \left(1 - \frac{3}{2} \cos^2 \theta \right) \right] \right\} \quad (3.5)$$

In der Substrat-Ebene besitzt ein Kohlenstoffatom eine größere Polarisierbarkeit als in Richtung der Oberflächennormalen. Für $\gamma_R = \gamma_A = 0$ ergibt sich das normale isotropische Substratpotenzial.

Carlos und Cole (1980) finden nahezu unabhängig vom Adsorbat einen Koeffizientensatz von $\gamma_R = -0.54$ und $\gamma_A = 0.4$, der die gesamte Adsorptionsenergie nahezu unverändert lässt, die laterale Energiebarriere dagegen um 65% erhöht.

Damit ergibt sich für die mittlere laterale Energie aus Gleichung (3.4)

$$V_0(z_\alpha) = \frac{4\pi\epsilon_{XC}}{a_S} \left[\frac{2}{5} \frac{\sigma_{XC}^{12}}{z_\alpha^{10}} - \frac{\sigma_{XC}^6}{z_\alpha^4} \right], \quad (3.6)$$

wobei $a_S = 5.24 \text{ \AA}^2$ die Fläche der Einheitszelle und z_α die α -te Basalebene des Graphits sind. Die Fourierkomponenten bestimmen sich zu (Hansen und Bruch, 1995)

$$V_g(z_\alpha, \mathbf{r}) = \frac{2\pi\epsilon_{XC}\sigma_{XC}^6}{a_S} \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \left\{ \left(\frac{\sigma_{XC}^6}{30} \right) \left[\left(\frac{g}{2z_\alpha} \right)^5 (1 + \gamma_R) K_5(gz_\alpha) - \frac{1}{5} \left(\frac{g}{2z_\alpha} \right)^6 \gamma_R z_\alpha^2 K_6(gz_\alpha) \right] - \left[2 \left(\frac{g}{2z_\alpha} \right)^2 (1 + \gamma_A) K_2(gz_\alpha) - \left(\frac{g}{2z_\alpha} \right)^3 \gamma_A z_\alpha^2 K_3(gz_\alpha) \right] \right\} \times \sum_n \exp[i\mathbf{g}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)] \quad (3.7)$$

wobei K_i die modifizierte Besselfunktion i -ter Art und \mathbf{r}_n die zweidimensionalen Ortsvektoren der Kohlenstoff-Atome einer Graphiteinheitszelle (also $n = 2$) sind.

Da theoretisch $\alpha \rightarrow \infty$ gilt, werden in der Simulation genäherte Ausdrücke für die Gleichungen (3.4), (3.6) und (3.7) verwendet (Marx et al., 1994a),

$$V = V_0(z) + V_1(z)f(x, y) \quad (3.8)$$

mit

$$V_0(z) = \frac{4\pi\epsilon_{XC}}{a_S} \left\{ \frac{2}{5}\sigma_{XC}^{12} \left[z^{-10} + (9d(z + 0.72d)^9)^{-1} \right] - \sigma_{XC}^6 \left[z^{-4} + \frac{2z^2 + 7dz + 7d^2}{6d(z+d)^5} - \frac{d^3}{6(z+d)^7} \right] \right\} \quad (3.9)$$

$$V_1(z) = \frac{2\pi\epsilon_{XC}}{a_S} \left\{ \frac{\sigma_{XC}^{12}}{30} \left[\left(\frac{g_1}{2z} \right)^5 (1 + \gamma_R) K_5(g_1 z) - \frac{1}{5} \left(\frac{g_1}{2z} \right)^6 \gamma_R z^2 K_6(g_1 z) \right] - \sigma_{XC}^6 \left[2 \left(\frac{g_1}{2z} \right)^2 (1 + \gamma_A) K_2(g_1 z) - \left(\frac{g_1}{2z} \right)^3 \gamma_A z^2 K_3(g_1 z) \right] \right\} \quad (3.10)$$

$$f(x, y) = -2\{\cos(x' + y') + \cos(x' - y') + \cos(2y')\}, \quad (3.11)$$

wobei hier $d = 3.357 \text{ \AA}$ der Basalebenenabstand, $g_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}$ ein reziproker Gittervektor und $a = 2.46 \text{ \AA}$ die Gitterkonstante von Graphit sind.

Die Größen x' und y' bezeichnen die xy -Koordinaten im reziproken Gitter,

$$x' = \frac{2\pi}{a}x; \quad y' = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}y \quad . \quad (3.12)$$

Die Korrugation des Graphitpotenzials beschreibt der Term $f(x, y)$ in Gleichung (3.11), die Korrugationsamplitude $V_1(z)$ ist im Experiment mittels inelastischer Neutronenstreuung zugänglich (Hansen et al., 1990). Abbildung 3.5(a) und 3.5(b) zeigen das Korrugationspotenzial. Gut zu erkennen ist die hexagonale Struktur mit den Potenzialmulden in der Mitte eines solchen Hexagons.

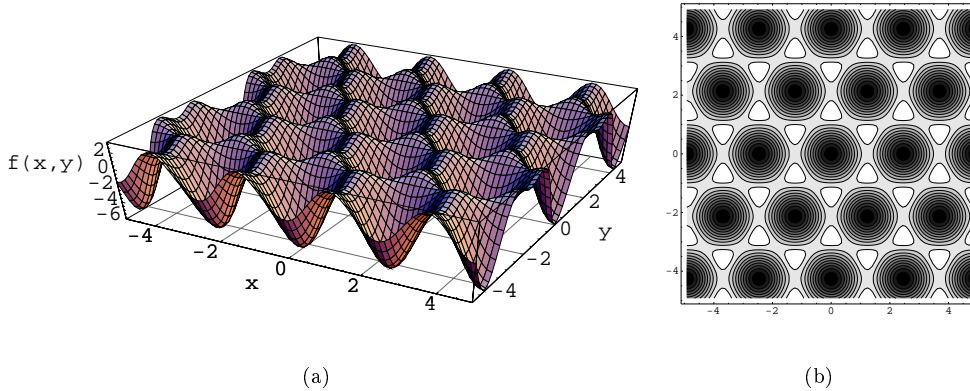


Abbildung 3.5:

Der Korrugationsterm $f(x, y)$ in der 3D-Ansicht (a) und als Konturplot (b).

3.2.2 Die Quadrupol-Wechselwirkung

Hansen und Bruch (1995) leiten in ihrer Arbeit ein effektives elektrostatisches Potenzial des Graphits ab, das aufgrund der asphärischen Ladungsverteilung entlang der sp^2 -Bindungen

der Kohlenstoffatome entsteht. Die zusätzlichen Ladungsmomente fassen sie in einer Quadrupoldarstellung an den Positionen der Kohlenstoffatome zusammen, so dass sich die Wechselwirkung einer Punktladung q mit einem effektiven Quadrupol Θ_C schreiben lässt als

$$V_{q\Theta_C} = \frac{1}{2}q\Theta_C \left[\frac{3z^2}{r^5} - \frac{1}{r^3} \right] \quad . \quad (3.13)$$

Das effektive Quadrupolmoment beträgt $\Theta_C = 3.336 \cdot 10^{-40} \text{ Cm}^2$ (Marx und Wiechert, 1996).

Die Fourierdarstellung dieser elektrostatischen Energie liefert als Zusatzterm zum Ausdruck in Gleichung (3.7) den Beitrag

$$V_{el}(z, \mathbf{r}) = \frac{\pi}{a_S} q \Theta_C \sum_n \sum_{\mathbf{g}} g \exp[-gz] \exp[i\mathbf{g}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)] \quad . \quad (3.14)$$

Somit kommt in der in dieser Arbeit gewählten Notation eine zusätzliche elektrostatische Adatom-Substrat-Wechselwirkung hinzu, wobei über die Punktladungen der Moleküle summiert wird. Analog zum $V_1(z)$ - und $f(x, y)$ -Term (Gleichungen (3.10) und (3.11)) lässt sich die elektrostatische Substratenergie schreiben als

$$V_{el} = \sum_{\alpha=1}^3 V_1^{el}(z_\alpha) f(x_\alpha, y_\alpha), \quad (3.15)$$

wobei die Koordinaten der Punktladungen als $(x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha)$ angegeben sind. Verantwortlich für die laterale Korrugation ist der Term $f(x_\alpha, y_\alpha)$ analog zu Gleichung (3.11) und für die höhenabhängige Amplitude gilt nach Gleichung (3.14)

$$V_1^{el}(z_\alpha) = \frac{\pi}{a_S} \Theta_C g_1 q_\alpha \exp[-g_1 z_\alpha] \quad . \quad (3.16)$$

3.3 Die induzierten Wechselwirkungen

Zusätzlich zu der Wechselwirkung der Adsorbat-Teilchen mit dem Substrat werden in der Literatur manchmal die durch die Adsorption induzierten Wechselwirkungen berücksichtigt. Das Graphit reagiert auf die elektrostatischen Eigenschaften des Adsorbats sehr sensitiv. Durch diese Effekte gibt es eine Rückkopplung an die Wechselwirkung der Adsorbat-Teilchen untereinander, bei denen das Graphit als ausgedehnter dritter Körper mit hineinspielt.

Die statischen Ladungsmomente werden in Kapitel 3.3.1 durch Bildladungen beschrieben. Fluktuiierende Dipolmomente führen zur MacLachlan-Wechselwirkung, die in Kapitel 3.3.2 vorgestellt wird.

3.3.1 Das elektrostatische Bildpotenzial

Die Reaktion des Graphit-Substrats auf statische elektrostatische Momente lässt sich standardmäßig durch Spiegel-Ladungen beschreiben (Jackson, 1975). Die Spiegel-Ebene liegt

parallel zur Graphitebene in einem Abstand von $d/2$ über der obersten Graphitschicht (Bruch, 1983). An ihr werden die Punktladungen gespiegelt, d.h. $q \rightarrow -q$ und $(x, y, z) \rightarrow (x, y, d - z)$.

Die Wechselwirkungsenergie eines Moleküls mit seinen eigenen Bildladungen beeinflusst die Adsorptionsenergie, aber kaum die laterale Wechselwirkung. Umgekehrt trägt die Wechselwirkung eines Moleküls mit den Bildladungen der anderen Moleküle zur lateralen Wechselwirkung und nur wenig zur Adsorptionsenergie bei.

Hansen et al. (1992) zeigen in ihrer Arbeit, dass es für die Stabilität der berechneten Monolagen von Stickstoff und CO von Vorteil ist, wenn die Spiegel-Ebene um 0.25 \AA in Richtung Graphit-Substrat verschoben wird. Gerade bei den sich dreidimensional drehenden linearen Molekülen, deren elektrostatische Momente durch Punktladungen an den Atompositionen realisiert werden, kommt es zu Problemen, wenn sich die Ladungen der Spiegelebene nähern (davon berichten z.B. Belak et al., 1985; Peters und Klein, 1985a).

3.3.2 Das McLachlan-Potenzial

Der Effekt fluktuierender Dipolmomente der Adsorbat-Teilchen auf das Graphit wird durch die McLachlan-Energie beschrieben (McLachlan, 1964), die das van der Waals-Potenzial abschwächt. Ähnlich wie bei den Spiegel-Ladungen werden hier Spiegel-Teilchen als zusätzliche Wechselwirkungspartner eingeführt, siehe Abbildung 3.6.

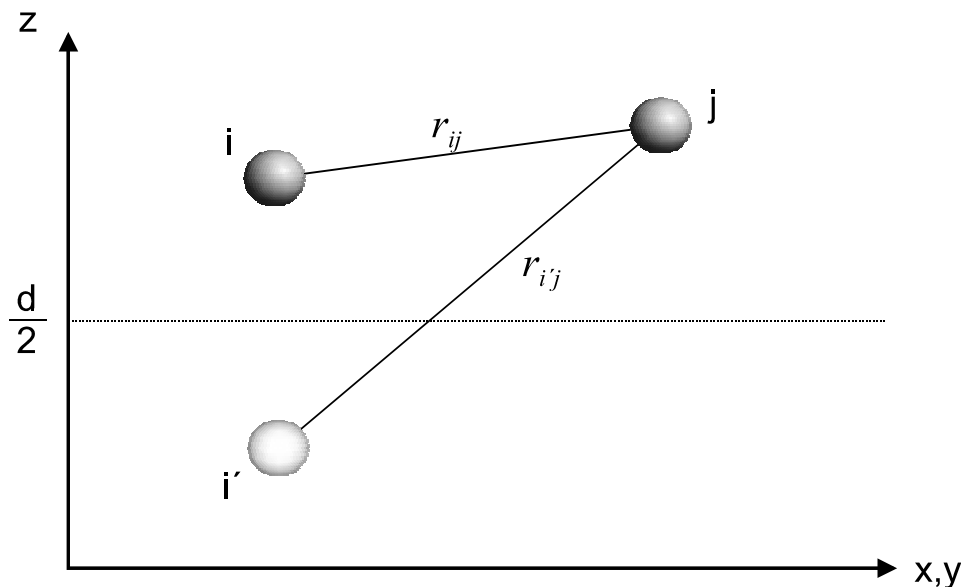


Abbildung 3.6:

Die zugrundeliegende Geometrie des McLachlan-Potenzials. Die Bild-Atome, die durch Spiegelung an der Ebene $z = d/2$ „erzeugt“ werden, wechselwirken über den Abstand $r_{i'j}$.

Diese zusätzliche McLachlan-Energie hat die Form

$$V_{McL}(r_i, r_j) = \frac{C_{S1}}{(r_{ij}r_{i'j})^3} \left[\frac{4}{3} - \frac{(z_i + z_j - d)^2}{r_{ij}^2} - \frac{(z_i - z_j)^2}{r_{ij}^2} \right] - \frac{C_{S2}}{r_{ij}^6}, \quad (3.17)$$

mit den teilchenabhängigen Größen C_{S1} und C_{S2} . Diese beiden Parameter lassen sich exakt aus der dielektrischen Funktion des Substrates $\epsilon(i\omega)$ und der dynamischen Polarisierbarkeit der Moleküle $\alpha(i\omega)$ in Abhängigkeit von der imaginären Frequenz berechnen (Rauber et al., 1982)

$$C_{S1} = \frac{3\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega \frac{\epsilon(i\omega) - 1}{\epsilon(i\omega) + 1} \alpha^2(i\omega) \quad (3.18)$$

$$C_{S2} = \frac{3\hbar}{\pi} \int_0^\infty d\omega \left(\frac{\epsilon(i\omega) - 1}{\epsilon(i\omega) + 1} \right)^2 \alpha^2(i\omega) \quad (3.19)$$

Rauber et al. (1982) geben für diese komplizierten Ausdrücke folgende Näherungen an:

$$C_{S1} = g_0 C_6 \frac{x(x+2)}{(x+1)^2} \quad (3.20)$$

$$C_{S2} = g_0 C_6 \frac{x(x^2 + 3x + 1)}{(x+1)^3}, \quad (3.21)$$

mit den Parametern $g_0(\text{Graphit}) = 0.619$, $x = E_s(\text{Graphit})/E_a(\text{Teilchen})$, $E_s(\text{Graphit}) = 0.667$ und den teilchenabhängigen Größen C_6 und E_a . Die beiden letztgenannten Größen sowie die sich daraus ergebenden McLachlan-Parameter $C_{S1/2}$ sind in Tabelle 3.4 für die in dieser Arbeit betrachteten Teilchen aufgeführt.

	C_6	E_a	C_{S1}	C_{S2}
Ar	64.20	0.6972	203572.7	168384.8
Kr	127.90	0.6056	424626.4	359471.8
Xe	290.50	0.5270	1003914.6	868229.3
N ₂	73.39	0.7100	231243.7	190680.7
CO	81.40	0.6324	266939.3	224409.7

Tabelle 3.4:

Die teilchenabhängigen McLachlan-Parameter $C_{S1/2}$.

C_6 und E_a sind in atomaren Einheiten angegeben, d.h. C_6 in $0.9573 \cdot 10^{-12} \text{ erg}\text{\AA}^6$, E_a in $4.36 \cdot 10^{-11} \text{ erg}$ (Daten aus Bruch et al., 1997, Appendix E). $C_{S1/2}$ besitzen die Einheit $\text{K}\text{\AA}^6$.

Im Gegensatz zu den Bildladungen werden hier nur Wechselwirkungen der Spiegel-Teilchen mit anderen Adsorbat-Teilchen betrachtet. Es gibt keine Selbstwechselwirkung. Die Wechselwirkungszentren sind bei den Molekülen N₂ und CO nicht die Lennard-Jones-Zentren sondern die Massenschwerpunkte, da die McLachlan-Parameter in Tabelle 3.4 gemittelte Größen für das jeweilige Molekül sind.

Bei der Wechselwirkung zweier unterschiedlicher Adsorbat-Moleküle hängen die McLachlan-Parameter von den Polarisierbarkeiten beider Moleküle ab, d.h. der Ausdruck $\alpha^2(i\omega)$ in den Gleichungen (3.18) und (3.19) wird durch $\alpha_X(i\omega) \cdot \alpha_Y(i\omega)$ ersetzt. Daher werden die McLachlan-Parameter der Misch-Wechselwirkung als geometrisches Mittel der Einzelparameter bestimmt.

Kapitel 4

Simulation

In Kapitel 2 wurden die Simulationsmethoden, vor allem die Pfadintegral-Monte Carlo-Simulation, vorgestellt und abgeleitet. Diese Methoden dienen dazu, thermodynamisch „sinnvolle“ Konfigurationen und damit eine Trajektorie im hochdimensionalen Phasenraum zu generieren. Aus der Statistik über diese – möglichst unabhängigen – Zustände des Systems lassen sich sehr leicht Observablen bestimmen, wie in Gleichung (2.6), Kapitel 2.1, allgemein angegeben.

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die makroskopischen Observablen abgeleitet bzw. erläutert, die zur Analyse und Interpretation der physikalischen Vorgänge in den betrachteten Teilchensystemen Verwendung finden werden.

Im zweiten Teil wird auf die Bestimmung von Fehlern bei der Bestimmung von Mittelwerten in der Computersimulation eingegangen.

Schließlich werden im letzten Kapitel eher technische Details des Simulationsprogramms vorgestellt, die zum Verständnis der benutzten Algorithmen und Potenziale beitragen und von großer Bedeutung für die Interpretation der in den folgenden Kapiteln vorgestellten Ergebnisse sind.

4.1 Die Observablen der Simulation

4.1.1 Die Energieschätzer in der PIMC

Durch die diskretisierte Zustandssumme in Pfadintegraldarstellung, Gleichung (2.18), ist ein klassischer Isomorphismus zum Quantenproblem gefunden. Daher können ab jetzt die klassischen thermodynamischen Größen wie gewohnt abgeleitet werden.

Die Energieschätzer lassen sich aus der Ableitung des Logarithmus der Zustandssumme

nach β berechnen,

$$\langle E \rangle_P = -\partial_\beta \ln Z_P(N, V, T) \quad . \quad (4.1)$$

Die Schätzer werden bei festem P bestimmt, wie es in der Simulation technisch nicht anders möglich ist. Die Gesamtenergie E läßt sich als Summe der drei Terme translationskinetische, rotationskinetische und potenzielle Energie schreiben, für die sich nach Ausführung der Ableitung mittels der Gleichungen (2.18) – (2.33)

$$\langle V \rangle_P = \frac{1}{P} \left\langle \sum_{s=1}^P \sum_{i=1}^N V \left(\{ \mathbf{q}_i^{(s)} \}, \{ \Omega_i^{(s)} \} \right) \right\rangle_P \quad (4.2)$$

$$\langle T_{trans} \rangle_P = \frac{3NP}{2\beta} - \left\langle \sum_{s=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{m_i P}{2\hbar^2 \beta^2} \left(\mathbf{q}_i^{(s)} - \mathbf{q}_i^{(s+1)} \right)^2 \right\rangle_P \quad (4.3)$$

$$\langle T_{rot} \rangle_P = \frac{1}{P} \left\langle \sum_{s=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{\sum_{L=0}^{\infty} \frac{2L+1}{4\pi} P_L(\cos \gamma_i^{(s,s+1)}) B_i L(L+1) e^{-\beta L(L+1) B_i / P}}{\sum_{L=0}^{\infty} \frac{2L+1}{4\pi} P_L(\cos \gamma_i^{(s,s+1)}) e^{-\beta L(L+1) B_i / P}} \right\rangle_P \quad (4.4)$$

ergeben. Die potenzielle Energie wird in der Simulation getrennt in die Lennard-Jones-Energie V_{LJ} , die elektrostatische Energie V_{coul} , die Substratenergie auf Grund der Steeleschen Fourierzerlegung V_{sub} , der Energie durch die elektrostatischen Bildladungen $V_{coul,image}$ und der MacLachlan-Energie V_{McL} .

Mit den Energieschätzern verknüpft ist die spezifische Wärme C_V , die sich aus der Beziehung

$$\frac{C_V}{k_B} = \beta^2 \partial_\beta^2 \ln Z_P(N, V, T) \quad (4.5)$$

ableitet. Daraus wird nach Einsetzen der Zustandssumme aus Gleichung (2.18) die allgemeine Form

$$\frac{C_V}{k_B} = -\beta^2 \langle 2\partial_\beta \mathcal{H} + \beta \partial_\beta^2 \mathcal{H} \rangle_P + \beta^2 \left[\langle (\mathcal{H} + \beta \partial_\beta \mathcal{H})^2 \rangle_P - \langle \mathcal{H} + \beta \partial_\beta \mathcal{H} \rangle_P^2 \right]; \quad (4.6)$$

wobei $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{eff}(\beta)$ gilt. Die Ableitungen der effektiven Hamiltonfunktion (2.31) – (2.33) nach β führen schließlich für die spezifische Wärme auf die Form

$$\frac{C_V}{k_B} = \frac{3}{2} NP - \left\langle \sum_{s=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{m_i P}{\hbar^2 \beta} \left(\mathbf{q}_i^{(s)} - \mathbf{q}_i^{(s+1)} \right)^2 \right\rangle_P + \beta^2 \left(\langle E^2 \rangle_P - \langle E \rangle_P^2 \right) \quad (4.7)$$

$$= -\frac{3}{2} NP + 2\beta \langle T^{trans} \rangle_P + \beta^2 \left(\langle E^2 \rangle_P - \langle E \rangle_P^2 \right) \quad . \quad (4.8)$$

In der klassischen Monte Carlo-Simulation tritt nur der jeweils letzte Term, die Fluktuation der Gesamtenergie, auf.

4.1.2 Die Ordnungsparameter

Ordnungsparameter (OP) sind Indikatoren für eine bestimmte Ordnung im System und haben einen Wertebereich von $0 \leq OP \leq 1$. Vollständige Ordnung liegt beim Wert 1 vor,

während beim Wert 0 das System ungeordnet ist. Mit Ordnungsparametern können auf diese Weise verschiedene Phasen des Systems voneinander unterschieden und somit Phasenübergänge identifiziert und vermessen werden. In einem Adsorbat-System mit Rotatoren finden sich eine ganze Reihe von Ordnungsphänomenen, weshalb in der Simulation unterschiedliche Ordnungsparameter betrachtet werden.

Ordnungsparameter für den Kommensurabilitätsgrad

Für Adsorbat-Systeme interessiert die Kommensurabilität eines Adsorbat-Teilchens mit dem Substrat, d.h. passt sich die Verteilung des Adsorbats der Geometrie des Substrates so an, dass die Gitterkonstante des Adsorbat-Gitters in einer oder mehreren Richtungen ein Vielfaches der Gitterkonstante des Substrats ist. Für ein einzelnes Teilchen bedeutet dies meistens, dass es sich in einem Minimum des Substratpotenzials aufhält. Dafür wird zuerst der Abstand des Schwerpunktes zum nächsten Substratpotenzialminimum, das „Displacement“, bestimmt. Unterschreitet dieser Wert eine vorher definierte Schwelle, so wird das betreffende Teilchen als kommensurabel gezählt. Im Falle von Graphit wird für diesen Schwellenwert, angelehnt an Abraham (1983), der Wert 0.5 \AA gewählt. So läßt sich auf einfache Weise ein Prozentsatz von kommensurablen Teilchen bestimmen, der als Kommensurabilitäts-Ordnungsparameter OP_C genommen werden kann.

Ordnungsparameter für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur

Die meisten hier betrachteten Adsorbate bilden eine kommensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur aus. Diese Phase hat die gleiche Struktur wie das zugrunde liegende trigonale Honigwabengitter des Graphitsubstrats, die Gitterkonstante ist um einen Faktor $\sqrt{3}$ vergrößert. Außerdem ist die gesamte Überstruktur um 30° gegenüber dem Substrat gedreht.

Nun gibt es für diese Überstruktur beim Graphit aufgrund der Dreiecksgitterstruktur drei ($\alpha = 1, 2, 3$) unabhängige Grundzustände, für die jeweils ein Ordnungsparameter im Quantensystem definiert wird (nach Kreer, 1996),

$$\phi_\alpha = \frac{1}{2NP} \sum_{s=1}^P \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^2 \exp \left[i \left(\mathbf{g}_k \cdot \mathbf{q}_i^{(s)} + \mathbf{d}_\alpha \right) \right] \quad , \quad (4.9)$$

mit den reziproken Gittervektoren \mathbf{g}_k und dem Propagationsvektor \mathbf{d}_α ,

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_1 &= \frac{2\pi}{3a} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}} \right) \\ \mathbf{g}_2 &= \frac{2\pi}{3a} \left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \\ \mathbf{d}_\alpha &= a(\alpha - 2, 0) \quad . \end{aligned} \quad (4.10)$$

$a = 2.46 \text{ \AA}$ ist immer die Gitterkonstante von Graphit und $\{\mathbf{q}\}$ sind die Schwerpunktskoordinaten der Adsorbat-Teilchen.

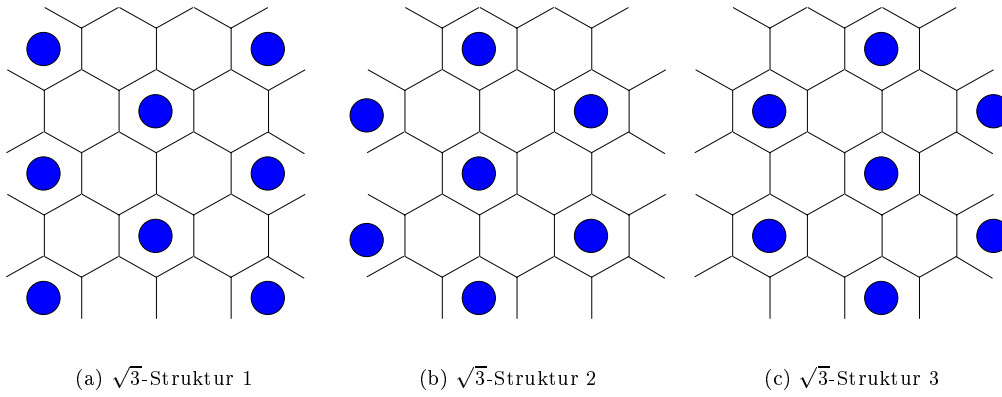


Abbildung 4.1:

Die drei unabhängigen Domänen der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur bezüglich des Graphitsubstrats.

Abbildung 4.1 zeigt diese drei unabhängigen Domänen der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur.

Als Gesamtordnungsparameter dient nach Kreer (1996) der Ausdruck

$$OP_{\sqrt{3}} = \left\langle \max_{\alpha} |\phi_{\alpha}| \right\rangle_P, \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (4.11)$$

Ordnungsparameter für die Fischgrät-Struktur

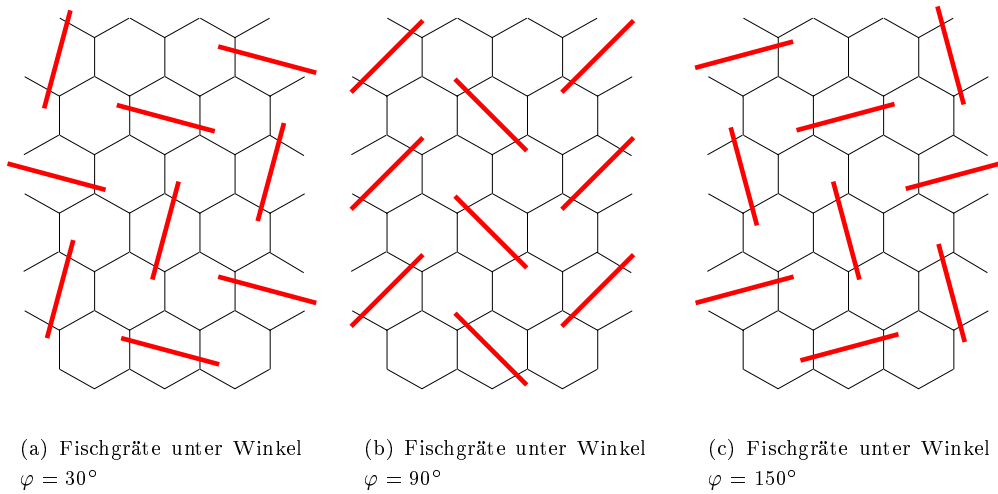
Ähnlich wird der Ordnungsparameter für die Herringbone/Fischgrät-Struktur der linearen Moleküle definiert. Sie basiert auf einer translationsgeordneten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur und es gibt drei unabhängige Domänen, wobei es sich hier um äquivalente Orientierungen der Moleküle und nicht um die Translationsäquivalenz handelt, wie Abbildung 4.2 zeigt.

Die drei Domänen sind bezüglich der Translation in Richtung ihrer Alternierung zweifach realisierbar, so dass der Grundzustand insgesamt sechsfach entartet ist. Die einzelnen Komponenten des Ordnungsparameters lauten (Mouritsen, 1984)

$$\psi_{\alpha} = \frac{1}{NP} \sum_{s=1}^P \sum_{i=1}^N \sin \left(2\varphi_i^{(s)} - \eta_{\alpha} \right) \exp \left[i \mathbf{Q}_{\alpha} \cdot \mathbf{q}_i^{(s)} \right], \quad (4.12)$$

wobei \mathbf{Q}_{α} die Propagationsvektoren der Fischgrät-Struktur und η_{α} die Richtungswinkel des Graphitgitters (Dreiecksgitter) bezeichnen,

$$\begin{aligned} \mathbf{Q}_1 &= \frac{\pi}{a} \left(0, \frac{2}{\sqrt{3}} \right) \\ \mathbf{Q}_2 &= \frac{\pi}{a} \left(-1, -\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \\ \mathbf{Q}_3 &= \frac{\pi}{a} \left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}} \right) \end{aligned} \quad (4.13)$$

**Abbildung 4.2:**

Die drei unabhängigen Orientierungen der Fischgrät-Struktur bezüglich des Graphitsubstrats.

$$\eta_\alpha = (\alpha - 1) \frac{2\pi}{3}, \quad \alpha = 1, 2, 3 \quad . \quad (4.14)$$

Der globale Ordnungsparameter wird wie der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ordnungsparameter als Maximum der Komponenten in Gleichung (4.13) gebildet Mouritsen und Berlinsky (1982),

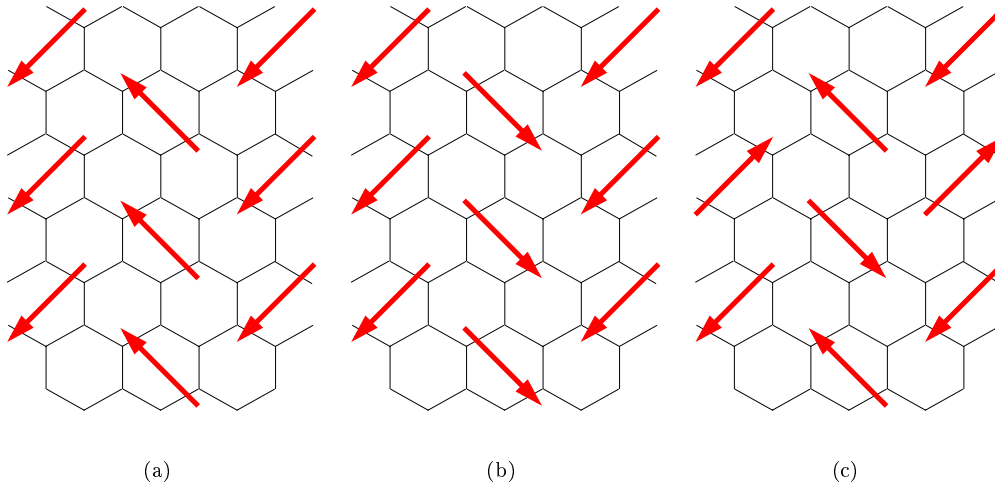
$$OP_{HB} = \left\langle \max_\alpha |\psi_\alpha| \right\rangle_P \quad . \quad (4.15)$$

Ordnungsparameter für End-zu-End-Orientierungen innerhalb der Fischgrät-Struktur

Beim symmetrischen Stickstoff-Molekül sind die beiden Moleküleenden ununterscheidbar. Beim Kohlenmonoxid-Molekül hingegen können sie unterschieden werden und die Frage entsteht, wie die End-zu-End-Konfiguration innerhalb der Fischgrät-Struktur aussieht. Ursache für das Auftreten einer solchen langreichweitigen End-zu-End-Orientierung ist das nicht verschwindende Dipolmoment des CO-Moleküls, das zu einem dipolar geordneten Grundzustand führt. Der experimentell beobachtete Tieftemperatur-Übergang des CO-Adsorbats bei ca. 5 K wird als Phasenübergang von solch einem dipolar geordneten Grundzustand zu einer nicht mehr End-zu-End-geordneten Fischgrätphase interpretiert.

Nun gibt es mehrere Möglichkeiten, eine dipolare Ordnung in einer Fischgrätphase zu verwirklichen; zwei ferroelektrische und eine antiferroelektrische, siehe Abbildung 4.3. Für beide Fälle werden unterschiedliche Ordnungsparameter benötigt.

In engster Analogie zum Fischgrät-Ordnungsparameter wird für die ferroelektrischen

**Abbildung 4.3:**

Die drei möglichen dipolar geordneten Fischgrät-Strukturen in der CO-Monolage, angelehnt an die Abbildungen 54 (a)–(c) im Übersichtsartikel von Marx und Wiechert (1996). (a) Ferroelektrische Struktur mit Gesamtdipol senkrecht zur Fischgrät-Symmetrieachse. (b) Ferroelektrische Struktur mit Gesamtdipol parallel zur Fischgrät-Symmetrieachse. (c) Antiferroelektrische Struktur ohne Gesamtdipol.

Möglichkeiten der End-zu-End-Orientierung der Ausdruck (Marx et al., 1994b,c)

$$\varphi_\alpha = \frac{1}{NP} \sum_{s=1}^P \sum_{i=1}^N \sin(\varphi_i^{(s)} - \eta_\alpha) \exp[i\mathbf{Q}_\alpha \cdot \mathbf{q}_i^{(s)}] \quad (4.16)$$

definiert, wobei die Parameter denen des Fischgrät-Ordnungsparameters, gegeben durch die Gleichungen (4.13) und (4.14), entsprechen. Bei dieser Struktur wird ebenfalls aus dem Maximum der einzelnen Komponenten der totale ferroelektrische Ordnungsparameter

$$OP_{HT} = \left\langle \max_\alpha |\varphi_\alpha| \right\rangle_P \quad (4.17)$$

als Mittelwert bei fester Trotterzahl P berechnet.

Im Falle der antiferroelektrischen Ordnung der Moleküle muss darauf geachtet werden, dass die Molekülachsen entlang einer Fischgräte alternieren.

Die bisher betrachteten Ordnungsparameter werden alle zweidimensional gebildet, da nur die Verteilung der Adsorbat-Teilchen in der Ebene eine Rolle spielt.

Ordnungsparameter für die Orientierungs-Korrelation

Zur Untersuchung von Spin- und Quadrupolgasern werden Korrelationsfunktionen benutzt, um die unterschiedlichen Relaxationszeiten und -regimes zu erkennen und zu berechnen

(Binder und Reger, 1992). Dies macht natürlich in einer Molekulardynamik-Simulation mehr Sinn, da dort für jeden Zeitschritt die Bewegungsgleichungen gelöst werden und somit eine Zeitskala in Realzeit vorliegt, wohingegen die Schritte in der Monte Carlo-Simulation nicht einem realen Zeitabstand zugeordnet werden können. Trotzdem lassen sich in der Monte Carlo-Dynamik eingefrorene Zustände von freien mittels Korrelationsfunktionen unterscheiden. In dieser Arbeit liegt das Interesse auf den Orientierungsgläsern, die von den Mischsystemen der linearen Moleküle gebildet werden. Als Maß für die Orientierungsdynamik wird ein an den Edwards-Anderson-Ordnungsparameter angelehnter Ordnungsparameter verwendet.

Ausgangspunkt ist die Autokorrelationsfunktion der Direktoren \mathbf{n} der linearen Moleküle

$$\mathbf{n}_i^{(s)}(t) \cdot \mathbf{n}_i^{(s)}(t - \tau), \quad (4.18)$$

wobei die Zeit in Monte Carlo-Schritten angegeben wird. Daraus wird die Orientierungskorrelationsfunktion

$$g_P(\tau) = \frac{3}{2NP} \sum_{s=1}^P \sum_{i=1}^N \left\langle \left(\mathbf{n}_i^{(s)}(t) \cdot \mathbf{n}_i^{(s)}(t - \tau) \right)^2 - \frac{1}{3} \right\rangle_{t,P} \quad (4.19)$$

durch Mittelung über die Zeiten t bei festem P bestimmt, nach Binder und Reger (1992). Der Ordnungsparameter ist der Wert dieser Korrelation im Grenzfall

$$OP_{EA} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \lim_{P \rightarrow \infty} \lim_{N \rightarrow \infty} g_P(\tau) \quad . \quad (4.20)$$

Dieser Ordnungsparameter gibt an, wie lokalisiert ein Rotatormolekül bezüglich der Orientierung im Raum ist. $OP_{EA} = 1$ bedeutet, dass ein Molekül lokal perfekt richtungsorientiert ist und keine Orientierungsdiffusion auftritt. Dagegen zeigt $OP_{EA} = 0$ an, dass keine lokal bevorzugte Richtung existiert und ein Molekül sich frei drehen kann.

Es ist klar, dass die Grenzbildung der Gleichung (4.20) in der konkreten Simulation nicht durchgeführt werden kann. Es werden die Werte mit dem größten τ als Ordnungsparameter OP_{EA} genommen; in den meisten Simulationen ist $\tau_{max} = 10000$ MCS, damit eine genügend große Statistik für diesen Wert vorliegt. Im allgemeinen genügt das, um eine Aussage über den Zustand des Systems treffen zu können.

Domänen

Die Ordnungsparameter bilden die Ordnung des Gesamtsystems ab. Nun kann es vor allen Dingen bei den Mischsystemen vorkommen, dass das System in Domänen zerfällt. Lokal liegt dann eine sehr gute Ordnung vor, über alle Teilchen gemittelt verschwindet hingegen der Ordnungsparameter. Daher werden in der Simulation für die Fischgrät-Struktur und die dipolare Ordnung Histogramme über die Domänengröße aufgenommen, d.h. es wird gezählt, wie viele Teilchen eine Domäne umfasst. Ein Teilchen wird als zu einer Domäne gehörig betrachtet, wenn der entsprechende Ordnungsparameter für dieses Teilchen größer als ein

bestimmter Schwellenwert ist. Der Schwellenwert wurde empirisch zu 0.8 gewählt. Über die Verteilung der Domänengröße haben wir ein weiteres Instrument zur Beurteilung der Ordnung im System an der Hand und können damit ebenfalls Phasenübergänge identifizieren.

4.1.3 Sonstige Observablen

Höhe der Teilchen über dem Substrat

Da in dieser Arbeit die Translation in allen drei Raumrichtungen frei ist, verändert sich in der Simulation die Höhe der Adsorbat-Teilchen über dem Graphit. Die mittlere Höhe wird bestimmt, um einen Eindruck von der Temperaturabhängigkeit dieser Größe zu bekommen, die in vielen zweidimensionalen Studien einfach festgehalten wird.

Das vierte Moment von z liefert eine Aussage über die Symmetrie der Verteilungsfunktion und wird genutzt, um die Güte der Adsorbat-Schicht zu erkennen. Genau genommen wird das Verhältnis der Momente

$$z_{42} = \frac{\langle z^4 \rangle_P}{\langle z^2 \rangle_P^2} - 3 \quad (4.21)$$

erfasst, denn für eine Gaußverteilung verschwindet dieser Ausdruck. Ist also $z_{42} = 0$, so liegt eine sehr gut zweidimensionale Schicht vor; je größer der Wert wird, desto weniger kann von einem zweidimensionalen Schichtsystem gesprochen werden. Das Auflösen der Schicht durch den Prozess der Desorption, also des „Abdampfens“ der Teilchen vom Substrat, kann sehr gut an Hand dieser Observable gesehen werden.

Tiltwinkel der linearen Moleküle

Neben der Orientierungsordnung ist bei den linearen Molekülen der so genannte Tiltwinkel α von starkem Interesse. Der Tiltwinkel ist der Winkel eines Moleküls, um den es von der zur Graphitebene parallelen Lage abweicht. Ist in der Fischgrät-Struktur der Tiltwinkel im Mittel Null und liegen die Teilchen somit alle parallel zur Oberfläche, so ist dies die „2-in“-Fischgrät-Struktur. Bei einem systematischen Tiltwinkel der Moleküle wird von einer „2-out“-Fischgrät-Struktur gesprochen.

Für den Tiltwinkel α wird das Momenten-Verhältnis α_{42} analog zu z_{42} (siehe Gleichung (4.21)) aufgenommen, um eine Aussage über die Winkelverteilung zu erhalten.

Quantenmechanische Dispersion

Zu den quantenmechanischen Effekten wie Nullpunktsenergie und Tunneleffekt tragen bei allen Molekülen die Ortsfluktuationen und bei den linearen Rotator-Molekülen zusätzlich die Winkelfluktuationen bei. Die im klassischen Fall eindeutig definierten Größen Ort und

Winkel gehen im quantenmechanischen Regime (d.h. bei tiefen Temperaturen) über in Verteilungen und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Dies wird in der Simulation über die „Aufspaltung“ eines Quantenteilchens in P Trotter-Teilchen nachgebildet, siehe Kapitel 2.2. Im Hochtemperaturgrenzfall entsprechen die Mittelwerte von Ort bzw. Winkel eines Quantenteilchens dem Ort bzw. Winkel eines klassischen Teilchens bei derselben Temperatur. Bei tiefen Temperaturen gilt dieses Analogon nicht mehr; vielmehr sind Ort und Winkel delokalisiert und nur über eine Verteilung adäquat charakterisierbar.

Für die Translation kann in Analogie zu einem Polymersystem – vergleiche dazu klassischer Isomorphismus in Kapitel 2.2.1 und Abbildung 2.1 – der Gyrationradius

$$r_i^D = \left[\frac{1}{P} \sum_{s=1}^P \left(\mathbf{q}_i^{(s)} - \sum_{k=1}^P \mathbf{q}_i^{(k)} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4.22)$$

als Maß für die Ortsunschärfe eines Quantenteilchens definiert werden.

Für ein freies (Punkt-)Teilchen mit Masse m ergibt sich dafür unter Berücksichtigung von Gleichung (2.19) im Mittel

$$r^D = \sqrt{\frac{\hbar^2 \beta}{4m}} \quad . \quad (4.23)$$

Bis auf einen numerischen Faktor entspricht r^D der thermischen DeBroglie-Wellenlänge ($\Lambda_T = \sqrt{2\pi\hbar^2\beta/m}$).

Für die Delokalisierung der Winkel werden in der Simulation die Spreizung der sphärischen Koordinaten φ_i^D und ϑ_i^D – beide äquivalent zu Gleichung (4.22) definiert – als Observablen bestimmt. Der Azimutwinkel φ eines Teilchens wird neben der Wechselwirkung mit den Nachbarpartikeln hauptsächlich von der Korrigation des Substratpotenzials beeinflusst werden, während der Winkel ϑ daneben von der lateralen Substratwechselwirkung beeinflusst wird. Somit können die beiden Winkelverteilungen durchaus voneinander abweichen. Aus demselben Grund werden nicht nur der Gyrationradius r^D sondern auch dessen Komponenten x_j^D , $j = 1, 2, 3$, aufgenommen.

Eine weitere Größe ist die Fluktuation der Massenschwerpunkte

$$\langle (\Delta \mathbf{r}_{CM})^2 \rangle_N = \langle (\mathbf{r}_{CM} - \langle \mathbf{r}_{CM} \rangle)^2 \rangle_N, \quad (4.24)$$

wobei hier die Mittelwertbildung über die Anzahl der Teilchen N ausgeführt wird. In der Simulation werden konkret die Komponenten $\langle (\Delta x_{CM})^2 \rangle_N$, $\langle (\Delta y_{CM})^2 \rangle_N$ und $\langle (\Delta z_{CM})^2 \rangle_N$ berechnet, da für die Fluktuation der Massenschwerpunkte eine Anisotropie auf Grund des Substratpotenzials erwartet wird.

4.2 Statistische und systematische Fehler der PIMC-Simulation

Die Bestimmung von Fehlern in einer Monte Carlo-Simulation ist nicht trivial. So wird im ersten Abschnitt näher erläutert, dass die statistischen Fehler von Observablen in der Computersimulation von der Korrelation der Daten abhängen.

Systematische Fehler treten in der Simulation allein schon dadurch auf, dass nicht im thermodynamischen Limes gerechnet werden kann. Dies betrifft zum einen die Systemgröße (N), zum anderen die Trotterzahl (P), und führt jeweils zu einem bestimmten Skalenverhalten der Simulation. Eine Skalierung kann umgekehrt benutzt werden, um auf den thermodynamischen Limes zu schließen, wie in den entsprechenden Abschnitten gezeigt werden wird.

4.2.1 Korrelation der Daten und Blocking-Methode

In der Monte Carlo-Methode werden die Observablen als arithmetische Mittel über die Anzahl der Messschritte der Simulation berechnet, vgl. Gleichung (2.6). Die Varianz $\langle(\Delta A)^2\rangle$ einer Observable A sollte dann ebenfalls standardmäßig definiert sein. Bei einer korrekten Behandlung der Erwartungswerte in der Monte Carlo-Methode (Binder und Heermann, 1992) hängt die Varianz von der Korrelation der Daten ab,

$$\langle(\Delta A)^2\rangle = \frac{1 + 2\tau}{M} (\langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2), \quad (4.25)$$

wobei τ die integrierte Relaxationszeit ist. Es gibt statt M nur $\widetilde{M} = \frac{M}{1+2\tau}$ unabhängige Werte.

Eine von der Art der Methode unabhängige Fehlerbestimmung findet sich in der so genannten Blocking-Methode. Dabei werden die M Messungen in Blocks der Länge b und damit in M/b Klassen eingeteilt. Anschließend wird für jede Klasse der Mittelwert A' berechnet, wobei trivialerweise gilt $\overline{A'} = \langle A\rangle$. Die Standard-Fehlerrechnung liefert für die Varianz

$$\langle(\Delta A)^2\rangle(b) = \frac{1}{M/b} \sum_{j=1}^{M/b} (A'_j - \langle A\rangle)^2, \quad (4.26)$$

und man kann zeigen, dass

$$\frac{\langle(\Delta A)^2\rangle(b)}{\langle(\Delta A)^2\rangle} \simeq 1 - \mathcal{O}\left(\frac{1}{b}\right). \quad (4.27)$$

Ist die Blockgröße b kleiner als die integrierte Relaxationszeit τ , so wird gemäß Gleichung (4.27) der Fehler mit der Blocking-Methode systematisch unterschätzt. Wird der Fehler $\langle(\Delta A)^2\rangle(b)$ als Funktion der Blockgröße b aufgetragen, so strebt er asymptotisch einen Plateauwert an, der dem wahren statistischen Fehler entspricht. Abbildung 4.4 zeigt dieses

Verhalten an Hand von konkreten Simulations-Daten, wobei hier nicht die Varianz sondern die für die Ergebnisse relevante Standardabweichung $\langle \Delta A \rangle = \sqrt{\frac{\langle (\Delta A)^2 \rangle}{M-1}}$ als Funktion der Blockgröße b aufgetragen ist.

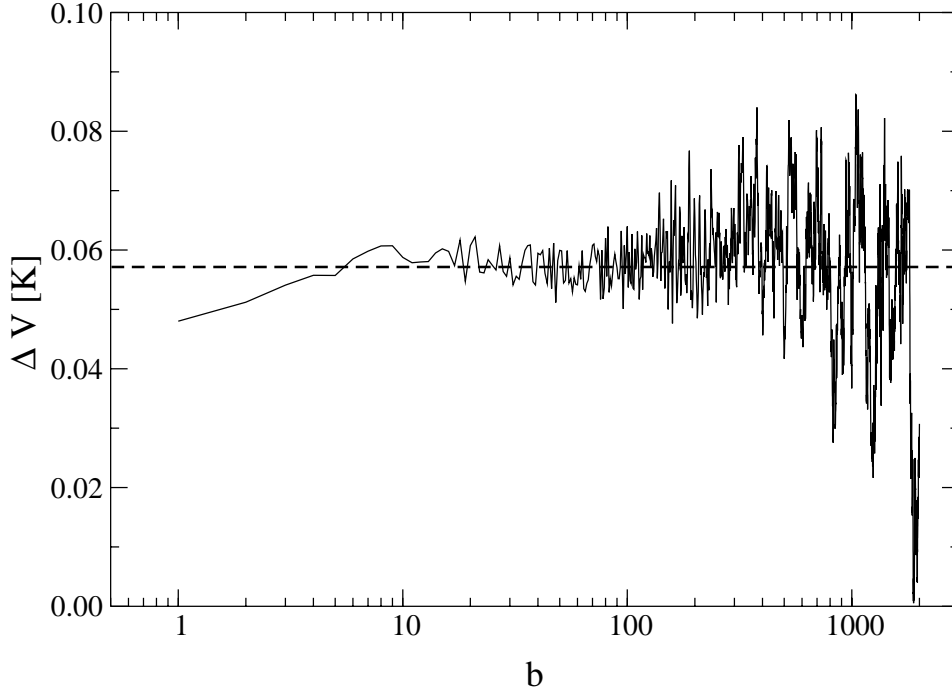


Abbildung 4.4:

Anwendung der Blocking-Methode am Beispiel der potenziellen Energie pro Teilchen in einer Monolage mit 400 Krypton-Atomen, $T = 80$ K, $P = 1$. Die Blockgröße b ist logarithmisch aufgetragen, dabei ist ein Datenpunkt nach jeweils 10 MCS aufgenommen worden, die Simulation umfasst insgesamt 40000 MCS. Der Plateauwert beträgt $\Delta V = 0.058$ K. Die Fluktuationsrelation liefert einen Wert von nur 0.048 K; das entspricht dem Wert bei $b = 1$.

Rückschließend gibt es die Möglichkeit, die integrierte Relaxationszeit τ aus

$$1 + 2\tau = \frac{\langle (\Delta A)^2 \rangle (b \gg \tau)}{\langle (\Delta A)^2 \rangle (b = 1)} \quad (4.28)$$

zu berechnen.

Bei der Anwendung der Blocking-Methode muss darauf geachtet werden, dass der Plateauwert stabil ist, denn nur dann ist das System relaxiert! (Auf diese Weise ist nebenbei die Relaxation zu testen.)

4.2.2 Finite-Size-Scaling: Fehler durch Systemgröße

Computersimulationen haben immer das Problem, dass sie nicht im thermodynamischen Limes unendlicher Systemlänge ($L \rightarrow \infty$) sondern nur mit endlichen Systemgrößen L rechnen

können. Durch die periodischen Randbedingungen, die in Kapitel 4.3.3 genauer beschrieben werden, werden Randeﬀekte zwar abgeschwächt, trotzdem kommen die so genannten Size-Eﬀekte ins Spiel, die z.B. zur Abrundung von Phasenübergängen und Verschiebung des kritischen Bereichs führen (Binder und Heermann, 1992). Diese Eﬀekte beruhen darauf, dass bei der kritischen Temperatur T_c die Korrelationslänge im System divergiert, $\xi \rightarrow \infty$.

Durch das Finite-size-Scaling ist es möglich, aus dieser Beschränkung der Simulation eine weitere Analyse­methode zu schneiden, die die Bestimmung der kritischen Temperatur erlaubt. Es wird ausgenutzt, dass sich die Momente eines Ordnungsparameters Φ in Abhängigkeit von der dimensionslosen Größe L/ξ wie

$$\langle \Phi^k \rangle = L^{-\beta k/\nu} \psi_k(L/\xi) \quad (4.29)$$

verhalten, wobei ν der kritische Exponent der Korrelationslänge am kritischen Punkt ist $\left(\xi \propto \left| \frac{T-T_c}{T_c} \right|^{-\nu} \right)$. Bei geschickter Wahl sind die Verhältnisse von Momenten, insbesondere die so genannte „Binder-Kumulante“

$$U_L^{(4)} = 1 - \frac{\langle \Phi^4 \rangle}{3\langle \Phi^2 \rangle^2}, \quad (4.30)$$

unabhängig von L und insbesondere beim kritischen Punkt $T = T_c$ immer gleich groß. Die Temperaturverläufe von U_L für unterschiedlich große Systeme schneiden sich dann in einem Punkt, der genau bei der kritischen Temperatur liegt. Auf diese Weise lässt sich durch endliche Systeme die kritische Temperatur bestimmen.

4.2.3 Trotter-Scaling: Fehler durch PIMC

Fye (1986) und Suzuki (1986) haben in systematischen Analysen von Trotter-Näherungen gezeigt, dass die Konvergenz einer Observable in erster Ordnung quadratisch in der Trotter-Zahl ist

$$\langle A \rangle_P = \langle A \rangle_{\text{exakt}} + \mathcal{O}(1/P^2) + \mathcal{O}(1/P^4) + \dots \quad (4.31)$$

$\langle A \rangle_{\text{exakt}}$ ist der gesuchte kanonische Mittelwert der Observablen A im Quantenlimes $P \rightarrow \infty$. Obwohl der Quantenlimes in der Simulation nicht zugänglich ist, kann aufgrund der P -Abhängigkeit in Gleichung (4.31) der exakten Wert der Observablen aus den Simulationsdaten extrapoliert werden. In diesem so genannten Trotter-Scaling werden die in der Simulation bei einer festen Trotter-Zahl ermittelten Werte $\langle A \rangle_P$ als Funktion von $1/P^2$ aufgetragen. Eine (in erster Näherung lineare) Regression liefert den exakten Mittelwert der Observablen als Ordinatenabschnitt, der dem Grenzfall $P \rightarrow \infty$ entspricht.

4.3 Details der Simulation

Im folgenden werden einige technische Details des Simulations-Algorithmus' vorgestellt, die für das weitere Verständnis dieser Arbeit von Bedeutung sind.

Als erstes wird der Begriff des Monte Carlo-Schritts erläutert, der in unterschiedliche Bewegungen gegliedert ist. Für die PIMC-Methode müssen zusätzlich andere Schritte eingebaut werden als für die Standard-Monte Carlo-Simulation.

Danach wird auf den zeitlichen Ablauf der Simulation eingegangen und Geometrie und Aufbau der Simulationsbox erklärt.

Die nächsten beiden Abschnitte betreffen die Potenziale und ihre Berechnung in der Simulation. Da hier die meiste Rechenzeit anfällt, werden geschickte Algorithmen zur Beschleunigung eingesetzt. Für das Substratpotenzial existieren viele Zusatz-Terme und in einer Analyse werden die für diese Arbeit relevanten Terme herausgefiltert.

Schließlich wird der Algorithmus zur Parallelisierung der Simulation über die Trotterdimension vorgestellt, der es erlaubt, in einfacher Weise die Trotterzahl zu erhöhen. Selbst für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Adsorbat-Systeme mit realistischen Potenzialen kann auf diese Weise der Quantenlimes in der Simulation fast erreicht werden.

4.3.1 Der Monte Carlo-Schritt (MCS)

In Kapitel 2.1 wurde gezeigt, dass mit der Monte Carlo-Methode ein Pfad durch den Phasenraum erzeugt wird, wobei mit der Übergangswahrscheinlichkeit des Metropolis-Kriteriums (2.8) von einem zum nächsten Zustand gegangen wird. Doch wie werden in der Simulation diese Zustände konkret erzeugt?

Dazu werden zunächst die möglichen Arten von Teilchenbewegungen festgestellt. Diese sind bei den kompliziertesten Molekülen dieser Arbeit, also den CO-Molekülen,

- die Translation, d.h. die Veränderung der Koordinaten des Massenschwerpunktes,
- die Rotation, d.h. die Veränderung der Winkel der Molekülachse relativ zum Koordinatensystem, und
- die 180°-Drehung des Moleküls und damit Austausch von Kohlenstoff- und Sauerstoffatom (wichtig für die dipolare Ordnung).

Diese Bewegungen sind in ihrer Art unabhängig voneinander und können somit in beliebiger Reihenfolge auftreten. Desweiteren erfüllen sie die Forderung nach der Detaillierten Balance, vgl. Gleichung (2.7).

Die Pfadintegral-Formulierung, wie sie in Kapitel 2.2 vorgestellt wurde, legt eine Unterteilung dieser allgemeinen Bewegungen nahe:

- lokale Bewegung eines einzelnen Trotter-Teilchens und
- globale Bewegung des gesamten Quantenteilchens.

Diese Unterscheidung ergibt für die 180°-Drehung eines Moleküls keinen Sinn; hier gibt es nur die globale Drehung des gesamten Quantenteilchens.

In der Simulation werden die Translationsbewegungen in jede der drei Raumrichtungen gemäß $\Delta r = \text{random} \cdot \Delta r_{max}$ vorgeschlagen, wobei $\text{random} \in [0, 1[$ eine (Pseudo-)Zufallszahl und Δr_{max} die maximale Schrittweite sind. Die Rotationen werden mittels Rotationsmatrizen als Drehung der Molekülachse um die x -, y - und z -Achse des Koordinatensystems ausgeführt, wobei die jeweiligen Drehwinkel analog zur Translation durch $\Delta \omega = \text{random} \cdot \Delta \omega_{max}$ bestimmt werden. Änderungen der Kugelkoordinaten-Winkel φ und ϑ werden nicht vorgenommen, da dies einer Ungleichverteilung der Direktor-Koordinaten auf der Einheitskugel gleichkommt. Der Grundsatz der Detaillierten Balance wäre dadurch verletzt und die Simulation entspräche keiner Markov-Kette (vgl. Kapitel 2.1)!

Nachdem eine Zustandsänderung vorgeschlagen wurde, wird unter Einsatz des Metropolis-Kriteriums (2.8) der neue Zustand akzeptiert oder abgelehnt. Ist der Quotient des Boltzmann-Faktors des neuen gegenüber dem des alten Zustandes kleiner oder gleich 1, wird die Änderung akzeptiert, anderenfalls abgelehnt. Das Verhältnis von angenommenen zu abgelehnten Bewegungen wird Akzeptanzrate genannt. Mit Hilfe der maximalen Schrittweiten Δr_{max} und $\Delta \omega_{max}$ lassen sich diese Akzeptanzraten beeinflussen. Die maximalen Schrittweiten werden in der Relaxationszeit des Systems (dazu ausführlicheres im folgenden Abschnitt) so gewählt, dass sich Akzeptanzraten von ca. 50 % einstellen. Bei kleineren Raten wäre der Rechenaufwand gegenüber dem Grad an Zustandsänderungen zu hoch, dafür sinken aber die Korrelationen zwischen den Schritten (vgl. Blocking-Methode, Kapitel 4.2.1). Größere Raten bewirken zwar eine gute Ausnutzung der Rechenzeit, besitzen aber intrinsisch hohe Korrelationen zwischen den einzelnen Schritten. So ist eine Rate von ca. 50 % ein Kompromiss zwischen Ausnutzung der Rechenzeit und Korrelationen des Systems.

Für Mischsysteme, d.h. mindestens zwei Teilchensorten in der Simulation, wird zusätzlich ein Austausch der Teilchensorte vorgeschlagen. Genauer bedeutet das ein Vertauschen der Koordinaten; die linearen Moleküle (N_2 und CO) behalten ihre Orientierung bei.

Für jedes Teilchen werden in der Simulation die unterschiedlichen Monte Carlo-Bewegungen vorgeschlagen, so dass sich letztendlich ein Monte Carlo-Schritt (1 MCS) für das gesamte simulierte System aus

- lokaler Translation aller Trotter-Teilchen,
- globaler Translation aller Quantenteilchen,
- lokaler Rotation aller Trotter-Teilchen der linearen Moleküle,
- globaler Rotation aller Quantenteilchen der linearen Moleküle,

- 180°-Drehung aller CO-Quantenteilchen und
- Austausch der Teilchensorte in Mischsystemen

zusammensetzt. Dies sind im Algorithmus entsprechend die verschiedenen Objekte bzw. Module eines Monte Carlo-Schritts.

Konkret werden die 180°-Drehungen und Austausch von Teilchensorten nur jeden zehnten Monte Carlo-Schritt probiert. Damit hat das System die Möglichkeit, die durch diese großen Veränderungen hervorgerufenen Spannungen durch Translations- und Rotationsbewegungen abzubauen.

4.3.2 Die Relaxation und Bestimmung von Observablen

In Kapitel 2.1 über die Monte Carlo-Methode wurde schon erwähnt, dass Observablen nur bei Systemen im thermischen Gleichgewicht eine Aussage erlauben. Aufgrund der Korrelationszeiten in der Simulation, vgl. Kapitel 4.2.1, ist es nötig, vor der Bestimmung von Mittelwerten das System erst einmal eine Zeit relaxieren zu lassen, wobei die Relaxationszeit sehr viel größer als die Korrelationszeit sein sollte; $T_{rel} \gg \tau$. Um die Relaxation zu testen, kann die Blocking-Methode verwendet werden, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben.

Erst nach dieser Relaxation kann mit der Bestimmung von Observablen begonnen werden; in dieser Arbeit werden die Observablen immer alle 10 MCS aufgenommen, um schon von vorne herein die Korrelation zwischen den Werten zu verkleinern.

4.3.3 Die Simulationsbox

Die Simulationsbox ist ein dreidimensionaler Körper, dessen Geometrie einigen Bedingungen genügen muss. Sie muss als erstes periodisch fortsetzbar sein, d.h. durch Verschiebung um eine Kantenlänge erzeugte Repliken müssen an die Simulationsbox anschließen. Damit kann ein quasi unendlich ausgedehnter Körper simuliert werden. In dieser Arbeit muss die Periodizität nur in zwei Dimensionen (x und y) gewährleistet sein, da das Graphitsubstrat die Box schon in einer Richtung beschränkt. Dies wird in den so genannten periodischen Randbedingungen ausgenutzt, bei denen die Randteilchen mit den Teilchen in den sich anschließenden Replika (in zwei Dimensionen 8 um die Simulationsbox) wechselwirken. D.h. ein Teilchen an einem Rand der Simulationsbox hat die Teilchen am gegenüberliegenden Rand als Nachbarn, und Teilchen in einer Ecke spüren den Einfluss der Teilchen der gegenüberliegenden Ecke.

Um die Periodizität parallel zum Substrat zu ermöglichen, muss die Ausdehnung der Box so sein, dass sie ein Vielfaches der Einheitszelle von Graphit darstellt. Da außerdem in der Hauptsache kommensurable Adsorbat-Teilchen in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur untersucht werden, sollten die Abmessungen der Simulationsbox ebenfalls ein Vielfaches der betreffenden Einheitszelle betragen.

Alle diese Kriterien erfüllt die in Abbildung 4.5 gezeigte Einheitszelle der Simulationsbox, die zur besseren Anschaulichkeit als zweidimensionale Projektion auf das Graphitgitter gezeigt ist.

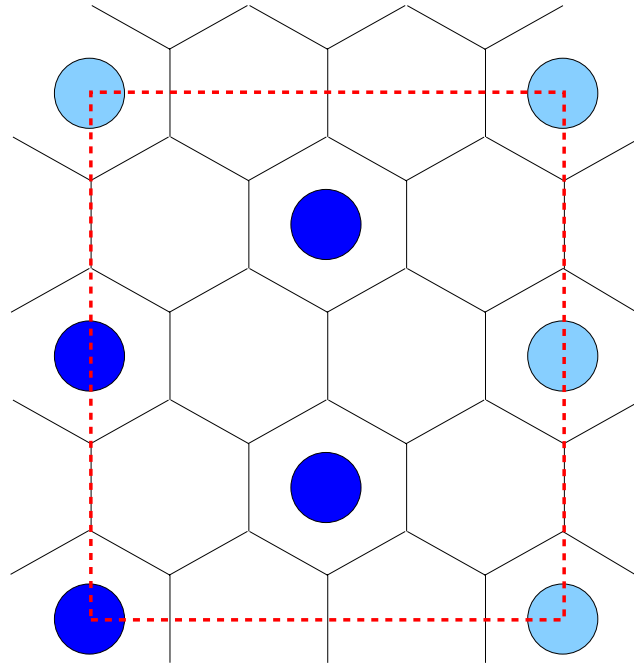


Abbildung 4.5:

Die Einheitszelle der Simulationsbox in Bezug auf das Graphitgitter. Als dunkle Kreise sind die Positionen der Adsorbat-Teilchen in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur eingezeichnet. Die hellen Kreise markieren die Abbilder dieser Teilchen in den anschließenden Zellen.

Sie hat zudem den Vorteil, dass sie nahezu quadratische Abmessungen besitzt, nämlich $3a \times 2\sqrt{3}a$, wobei $a = 2.46 \text{ \AA}$ die Gitterkonstante von Graphit ist. In der Simulation wird meist eine Simulationsbox aus $L \times L$ solcher Einheitszellen gebildet. Eine komplette Monolage mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur enthält dann eine Gesamtzahl von $4 \cdot L^2$ Teilchen.

Die Höhe der Simulationsbox über dem Graphitsubstrat, das bei $z = 0$ liegt, wird in der Simulation im allgemeinen bei 9 \AA gehalten (so dass sich eine zweite Schicht bilden kann), dies ist physikalisch nicht unbedingt erforderlich. Es werden in dieser Arbeit ebenfalls Untersuchungen mit stark eingeschränkter Höhe der Simulationsbox vorgenommen, um somit einen Verbleib der Adsorbat-Teilchen in der ersten Schicht zu erzwingen.

In regelmäßigen Abständen (in MCS gesprochen) wird die Konfiguration aller Teilchen und die Observablen in einer Datei gespeichert. Eine solche Konfiguration kann wieder in die Simulation eingelesen werden, wodurch es möglich ist,

- die Bestimmung von Observablen bei derselben Temperatur fortzusetzen,

- sie neu zu beginnen, oder
- einen Heiz- bzw. Kühllauf zu fahren, indem bei der Simulation einer Temperatur die Endkonfiguration der Simulation der vorangegangenen Temperatur eingelesen wird.

4.3.4 Der Cutoff-Radius und die Verlet-Tabelle

Wie schon aus dem vorangegangenen Kapitel 4.3.1 und dem Kapitel 2.1 über die Monte Carlo-Methode, sowie dem Kapitel 3 über die Modellpotenziale zu erkennen ist, besteht der Hauptteil einer Monte Carlo-Simulation in der Berechnung der Potenziale, die bei jeder Anwendung des Metropolis-Kriteriums (2.8) durchzuführen ist. Daher ist es unerlässlich, sich geschickte Algorithmen zu überlegen, um diese immer wieder anfallenden Berechnungen im Aufwand zu minimieren.

In dieser Arbeit findet der Link-Cell-Verlet-Algorithmus nach Grest et al. (1989) Verwendung, der von einem Cutoff-Radius der Potenziale ausgeht. Es ist allgemein üblich, ein intermolekulares Lennard-Jones-Potenzial nur bis zu einem Radius von 2.5σ konkret auszurechnen, da alle weiteren Terme nur marginal zum Wert des Potenzials beitragen (Allen und Tildesley, 1987). Dies entspricht in unserem Fall einem Cutoff-Radius von ca. 9 Å. Bei einem $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Gitter bedeutet das, dass die Potenziale bis zu den dritt-nächsten Nachbarpartikeln explizit ausgerechnet werden. Marx et al. (1994b) zeigen, dass selbst die Verwendung eines viel rigideren Cutoff-Radius, der nur die nächsten Nachbarn einschließt, nichts an der Physik der Phasen ändert, sondern diese höchstens durch Berücksichtigung weiterer Nachbarschaftsschalen stabilisiert werden.

Das gleiche gilt nach Marx et al. (1994b) genau so für die langreichweitigen elektrostatischen Kräfte. Normalerweise wird dazu eine Ewald-Summation über alle Teilchen der Simulation verwendet, bei der eine Summation über das Potenzial auf dem reziproken Gitter durchgeführt wird, siehe dazu z.B. Allen und Tildesley (1987).

In dieser Arbeit wird mit einem Cutoff-Radius von 9 Å für *alle* Potenzialberechnungen gearbeitet.

Allein durch die Einführung eines Cutoff-Radius wird die Rechenzeit für die Potenzialberechnung eines Teilchens stark herabgesetzt. Es müssen aber immer die Entfernungen zu allen Teilchen der Simulation berechnet werden. In einer großen Simulationsbox kostet das unnötig viel Zeit. Wenn die Überstruktur weitestgehend stabil bleibt, könnten die Nachbarn fest tabelliert werden. In dieser Arbeit sollen daneben die Übergänge kommensurabel-inkommensurabel und fest-flüssig studiert werden, bei denen eine solche Überstruktur aufgelöst wird. An dieser Stelle kommt der Link-Cell-Verlet-Algorithmus ins Spiel (Grest et al., 1989).

In einer Verlet-Nachbarschafts-Tabelle werden alle aktuellen Nachbarn gespeichert, deren Abstände kleiner als der um den so genannten Skin-Radius erhöhte Cutoff-Radius sind; $R_{Verlet} = R_{Skin} + R_{Cutoff}$, siehe Abbildung 4.6. Diese Verlet-Tabelle muss immer dann neu

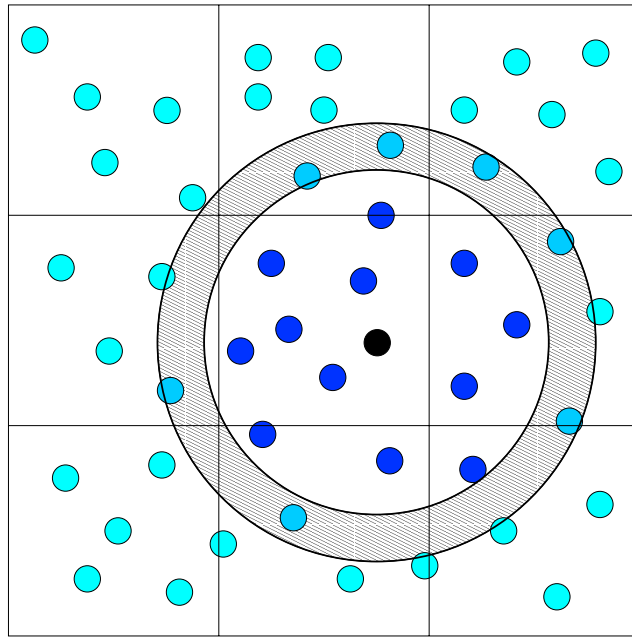


Abbildung 4.6:

Die Geometrie des Link-Cell-Verlet-Algorithmus. Zur Erstellung der Nachbarschaftstabelle für das schwarze Teilchen werden die 9 Zellen um dieses Teilchen benutzt. In die Verlet-Tabelle kommen alle Teilchen, die innerhalb des Verlet-Kreises mit Radius $R_{Verlet} = R_{Cutoff} + R_{Skin}$ liegen. Der schraffierte Bereich der Dicke R_{Skin} dient als Puffer, denn Teilchen in ihm können in den nächsten Translations-Schritten eventuell in den relevanten Bereich ($R \leq R_{Cutoff}$) diffundieren, wo sie dann in die Potenzialberechnung eingehen (blaue Teilchen).

berechnet werden, wenn die Summe der seit der letzten Tabellen-Erstellung zurückgelegten Entfernungen zweier Teilchen gerade der Hälfte des Skin-Radius entspricht. Denn dann könnte es sein, dass ein Teilchen gerade aus der Nachbarschaft des jeweils anderen „verschwinden“ ist. Die Nachbarschafts-Tabelle muss während einer Simulation nur selten neu erstellt werden, wenn die Struktur stabil bleibt, dagegen sehr häufig, wenn die Translation der Teilchen sehr stark ist. Theoretisch müssen für die Verlet-Tabelle eines Teilchens die Abstände zu allen anderen Teilchen berechnet werden und der Algorithmus zum Aufbau der Nachbarschaftstabellen hat damit die Ordnung $\mathcal{O}[N(N - 1)]$. Das Link-Cell-Verfahren drückt dieses Verhalten auf die Größenordnung $\mathcal{O}(N)$ in großen Systemen, indem es die Simulationsbox in Zellen mit Kantenlängen von ca. R_{Verlet} oder größer aufteilt. Es müssen dann zur Erstellung der Verlet-Tabelle eines Teilchens nur Teilchen in der gleichen und in den benachbarten Zellen berücksichtigt werden; in dem hier vorliegenden zweidimensionalen Fall also 9 Zellen. Abbildung 4.6 verdeutlicht die Geometrie dieser Konstruktion.

Ein weiterer zeitkritischer Faktor ist die Größe des Skin-Radius. Ist er zu klein, muss die Nachbarschaftstabelle sehr häufig neu berechnet werden, dafür wird bei der Potenzialbe-

rechnung gespart, da weniger Teilchen auf ihren Abstand überprüft werden müssen. Ist der Skin-Radius zu groß, muss die Tabelle nicht so häufig angepasst, aber bei jeder Potenzialberechnung viele Teilchen berücksichtigt werden. So ergibt sich ein parabelförmiger Verlauf für die CPU-Zeit der Simulation in Abhängigkeit vom Skin-Radius. Aus diesem Grund wird während der System-Relaxation R_{Skin} so angepasst, dass sich die Simulation annähernd im CPU-Zeit-Minimum befindet.

Einen Eindruck von der Effizienz des Link-Cell-Verlet-Algorithmus in Verbindung mit der Anpassung des Skin-Radius vermittelt Abbildung 4.7, wofür Zeiten einer konkreten Simulation verwendet werden.

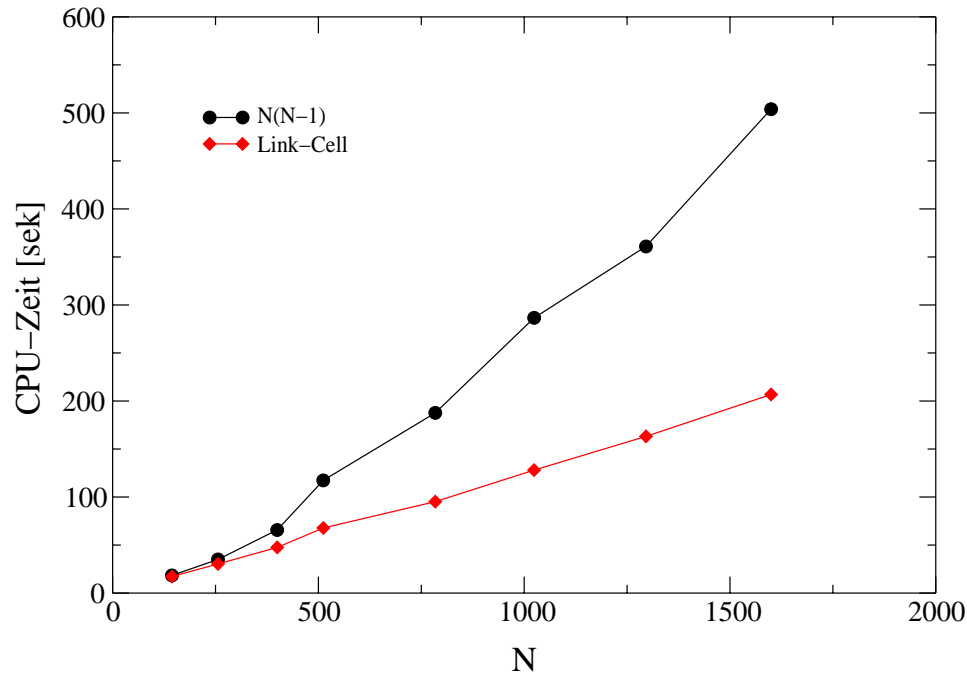


Abbildung 4.7:

CPU-Zeit in Abhängigkeit von der Teilchenzahl für den $N(N-1)$ - und den Link-Cell-Verlet-Algorithmus, beide mit Anpassung des Skin-Radius während der Relaxation. Gerechnet wurde ein klassisches Argon-System bei Temperatur 100 K mit je 1000 MCS für Relaxation und Observablen-Bestimmung auf einem Intel Celeron-Prozessor mit 400 MHz Taktfrequenz.

4.3.5 Die Entscheidung für ein Substrat-Potenzial

Die vielen Erweiterungen und Zusatzterme, die das Substratpotenzial in der Literatur erfahren hat und wie sie in Kapitel 3.2 aufgezählt sind, sollen an dieser Stelle auf ihre Tauglichkeit und Relevanz in der Simulation getestet werden. Dazu werden die wichtigsten Observablen und Eigenschaften einer Kohlenmonoxid-Monolage betrachtet, da dies das komplizierteste

Molekül in dieser Arbeit ist.

Abbildung 4.8(a) zeigt den Verlauf des Ordnungsparameters der Fischgrät-Struktur, vgl. Gleichung (4.15), in Abhängigkeit von dem gewählten Substratpotenzial.

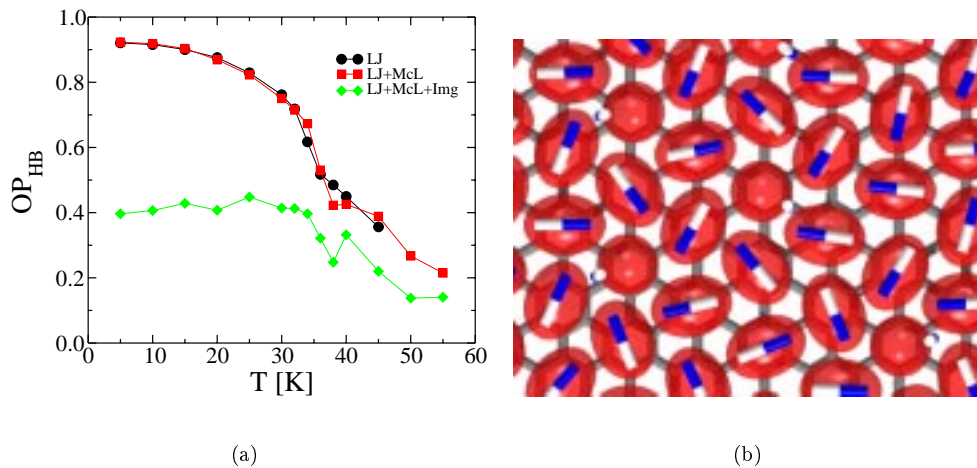


Abbildung 4.8:

Die Fischgrät-Ordnung der CO-Monolage in Abhängigkeit vom gewählten Substratpotenzial beim Kühlen, $P = 1$.

(a) Der Fischgrät-Ordnungsparameter für die verschiedenen Substratpotenziale.

(b) Konfiguration ($T = 5$ K) mit Windrad-Struktur, die sich mit dem vollständigen Substratpotenzial (LJ+McL+Img) bildet.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich beim vollständigen Substratpotenzial, d.h. Lennard-Jones nach Steele mit Anisotropie-Termen + quadrupolarem Zusatzterm + McLachlan- + elektrostatischen Bildladungen, im Gegensatz zu den anderen Substratpotenzialen keine Fischgrät-Struktur ausbildet. Vielmehr entsteht beim Kühlen eine Windrad-Struktur, wie die Konfiguration bei $T = 5$ K zeigt, bei der das Kohlenstoffende der senkrecht stehenden CO-Moleküle zur Graphitoberfläche zeigt, siehe Abbildung 4.8(b). Die Windrad-Struktur ist nicht ganz perfekt; so zeigt z.B. die Konfiguration rechts unten zwei getrennte Windräder, während in der perfekten Struktur sich die „Flügel“ überlappen wie in Abbildung 4.8(b) links und Mitte. Im Experiment gibt es keinen Hinweis darauf, dass bei der CO-Monolage eine solche Phase auftritt, vielmehr findet man eine Fischgrät-Struktur wie bei Stickstoff. Bei höheren Bedeckungen hingegen zeigt das Phasendiagramm sehr wohl eine Windrad-Struktur. Dieses Verhalten wird aber auf die höhere Kompressibilität der Windrad-Phase auf Grund der senkrecht gestellten Moleküle zurückgeführt und nicht auf die elektrostatische Wechselwirkung mit dem Substrat. Deshalb wird sich gegen die Verwendung von elektrostatischen Bildladungen in dieser Arbeit entschieden.

Dagegen verlaufen die Ordnungsparameter der beiden in Frage kommenden Substratpo-

tenziale nahezu gleich. Der Unterschied zeigt sich in den Absolutwerten der Substratenergie, da mit dem McLachlan-Term eine zusätzliche Repulsion eingeführt wird, die zu einer höheren mittleren Lage der Adsorbat-Teilchen über dem Graphit führt. Die Schmelzübergangstemperatur erniedrigt sich gegenüber einer Simulation mit Lennard-Jones-Wechselwirkung nach Steele mit Anisotropie- und quadrupolaren Termen (bei der die Übergangstemperaturen sehr gut mit dem Experiment übereinstimmen, wie später gezeigt werden wird).

Aus all diesen Gründen wird in dieser Arbeit als Substratpotenzial allein das Lennard-Jones-Potenzial nach Steele mit den Anisotropie- und Quadrupol-Termen verwendet, wie sie in Kapitel 3.2.1 und 3.2.2 angegeben sind.

4.3.6 Die Parallelisierung über die Trotterdimension

In der Simulation ist es nicht möglich, den Quantenlimes $P \rightarrow \infty$ zu erreichen, vgl. Kapitel 2.2 und 4.2.3. Eine Annäherung gelingt bei genügend großer Trotterzahl P , so dass im Rahmen der Fehler eine Übereinstimmung mit dem Wert im Quantenlimes vorliegt. Da die Rechenzeit linear mit P ansteigt, bedeutet „genügend großes P “ einen entsprechend höheren Rechenaufwand, der es unmöglich macht, dieses Ziel zu erreichen.

Die Entwicklung von massiv parallelen Rechnersystemen wie z.B. die in dieser Arbeit stark genutzte CRAY-T3E bietet in diesem Zusammenhang einen enormen Fortschritt. Indem die Simulation in Prozesse zerlegt wird, die unabhängig voneinander sind und somit parallel ablaufen können, bestimmt sich allein durch die Anzahl parallel laufender Prozesse die Trotterzahl des Gesamtsystems. Dabei wird ausgenutzt, dass die Potenzialberechnung, die den größten Zeitanteil der Simulation ausmacht, nur über Trotter-Teilchen mit gleichem Trotterindex läuft. Diese sind unabhängig voneinander, weshalb also ein Prozess des Parallel-Programms mindestens einem Trotterindex entspricht.

Die weitere Überlegung ist, dass die einzelnen Trotter-Teilchen mit ihren nächsten Nachbarn in der Trotterdimension wechselwirken und somit von diesen abhängen. Für die lokale Änderung (Translation, Rotation) eines Trotter-Teilchens müssen folglich die beiden Nachbarpartikel in der Trotterdimension fix sein und dürfen nicht gleichzeitig bewegt werden. Daraus ergibt sich, dass in einem Prozess mindestens zwei (benachbarte) Trotterindizes behandelt werden müssen, damit die PIMC-Simulation funktioniert.

Gegenüber einem seriellen Programm entsteht bei der Parallelisierung auf Grund der Kommunikation zwischen den einzelnen Prozessen ein gewisser Zusatzaufwand. Kommunikation ist nötig bei den lokalen Monte Carlo-Schritten zur Berechnung der Boltzmann-Faktoren zwischen den einzelnen Trotter-Teilchen, bei den globalen MCS zur Berechnung der Gesamtenergie, bei der Berechnung der Observablen und ihrer Fehler und beim Schreiben von Dateien, damit immer nur eine Datei mit allen relevanten Daten entsteht. Dieser Kommunikations-Aufwand hängt von der Zahl der Prozesse und damit natürlich von der Trotterzahl ab, siehe Abbildung 4.3.6.

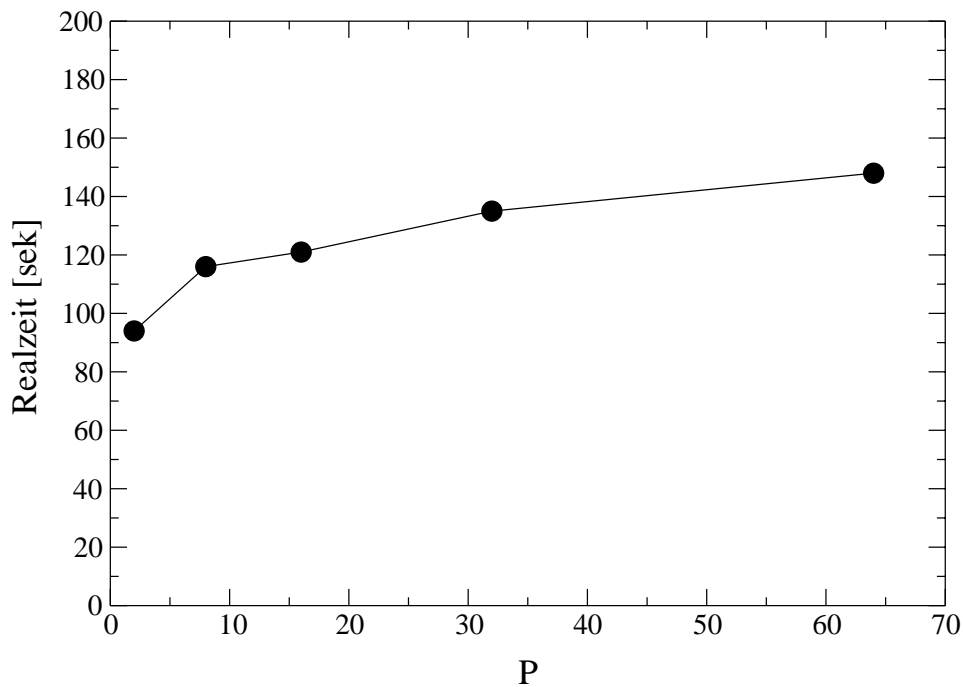


Abbildung 4.9:

Zeitverhalten des in der Trotterdimension parallelisierten Programms in Abhängigkeit von der Trotterzahl. Gerechnet wurde immer eine CO-Monolage mit 400 Teilchen und einer Trotterordnung von 2 pro Prozess. 100 MCS wurden jeweils für die Relaxation und Observablenberechnung verwendet.

Der Anstieg der Realzeit besitzt einen wurzelfunktionsförmigen Verlauf und eine Verachtfachung der Trotterzahl von z.B. 8 auf 64 hat eine Erhöhung der Programmzeit um lediglich 28 % zur Folge. Das serielle Programm würde bei einer 8fach größeren Trotterzahl die 8fache Zeit dafür benötigen!

Damit ist es möglich, mit minimalen Verlusten in der Realzeit Trotterzahlen zu erreichen, die bis dato nicht denkbar gewesen sind.

Kapitel 5

Krypton auf Graphit

Edelgase sind auf Grund der Einfachheit der Wechselwirkungspotenziale, vgl. Kapitel 3.1.1 und 3.2.1, in der Simulation am schnellsten zu berechnen. Damit eignen sie sich hervorragend zur Überprüfung des Simulationsprogramms, der unterschiedlichen Observablen und der Übereinstimmung mit Experimenten. In diesem Kapitel wird ein erstes Gefühl für die verschiedenen Analysemethoden und ihrer Interpretation vermittelt.

Das Edelgas Krypton zeichnet sich dadurch aus, dass es bei tiefen Temperaturen eine kommensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur ausbildet, bei der die Massenschwerpunkte auf den jeweiligen Substratpotenzialminima sitzen. Der Grad der Ordnung im System wird an dieser Struktur als Funktion der Temperatur aufgenommen und damit der Schmelzübergang in eine inkommensurable Struktur festgestellt. Der Einfluss der Bedeckung und der Quantenmechanik auf die Tieftemperaturstruktur und die Phasenübergangstemperatur werden untersucht.

5.1 Experimentelles Phasendiagramm

Das Phasendiagramm des Adsorbat-Systems Krypton-Graphit wurde schon Ende der siebziger – Anfang der achtziger Jahre mit Wärmekapazitätsmessungen von Butler et al. (1979) und Butler et al. (1980) aufgenommen. Das aus Bruch et al. (1997) entnommene Phasendiagramm in Abbildung 5.1 weist im wesentlichen drei Phasen auf, siehe Tabelle 5.1.

Bei hohen Temperaturen liegt eine flüssige Phase vor, die mit „F“ bzw. „Fluid“ gekennzeichnet ist. In ihr bewegen sich die Atome nahezu frei ohne eine langreichweitige Translationsordnung einzunehmen.

Die Tieftemperaturstruktur in der „festen“ Phase ist für Bedeckungen im (Sub-) Monolagenbereich eine kommensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur, wofür in Abbildung 5.1 das „C“ steht. Diese translationsgeordnete Phase hat die gleiche Struktur wie das zugrunde liegen-

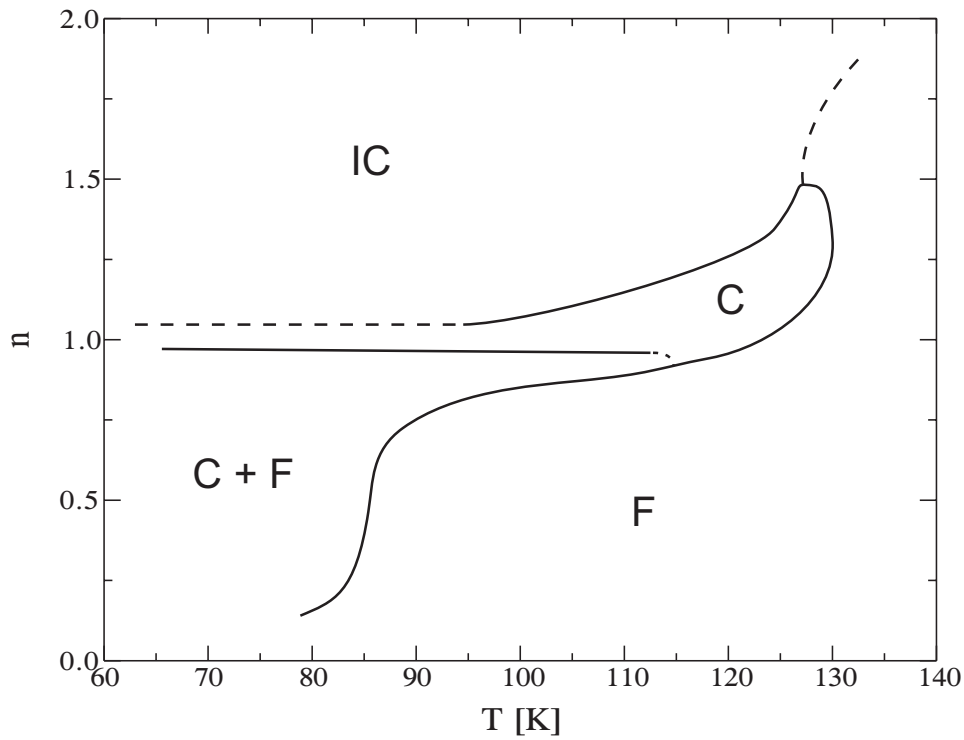


Abbildung 5.1:

Experimentelles Phasendiagramm nach Bruch et al. (1997). Die durchgezogenen Linien zeigen Phasenübergänge erster Ordnung an, bei den gestrichelten Linien handelt es sich um kontinuierliche Übergänge. Die Bedeutung der Abkürzungen ist in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Abkürzung	Beschreibung der Phase
F	Flüssige Phase
C	Feste kommensurable Phase mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur
IC	Feste inkommensurable Phase

Tabelle 5.1:

Die Bedeutung der Abkürzungen des Krypton-Phasendiagramms mit kurzer Beschreibung der Phasen.

de Graphit-Gitter, die Gitterkonstante ist um einen Faktor $\sqrt{3}$ vergrößert und die gesamte Überstruktur ist um 30° gegenüber dem Substrat gedreht. Im folgenden Abschnitt 5.2 zeigt Abbildung 5.2 diese Struktur.

Für Bedeckungen zwischen einer und zwei kompletten Monolagen findet sich bei Kompression des Adsorbats bei Temperaturen unterhalb 130 K eine inkommensurable Phase (IC). Die inkommensurable Phase wird gebildet aus Domänen mit $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur und Domänenwänden aus Atomen, die zum Substrat inkommensurablen Positionen einnehmen. Dazu haben Koch et al. (1984) ausgedehnte Molekulardynamik-Simulationen durchgeführt, die diese Strukturen und ihr Verhalten sehr schön wiedergeben. In den achziger Jahren bestand besonderes Interesse am Phasenübergang kommensurabel-inkommensurabel bei Bedeckungen knapp oberhalb der kompletten Monolage. Experimente mit Röntgenstreuung von Stephens et al. (1979) und Streuung von Helium-Atomen von Chung et al. (1987), theoretische Untersuchungen zu Grundzuständen (Gooding et al., 1983) sowie zahlreiche Computersimulationen mit den unterschiedlichsten Ansätzen und Methoden (Potts-Modell-Untersuchungen von Halpin-Healy und Kardar (1985), Energie-Betrachtungen von Schobinger und Koch (1985), Molekulardynamik-Simulationen von Koch et al. (1984) und Untersuchungen des Domänen(-wand-)gitters von Shrimpton und Joos (1990)) haben diesen Übergang näher untersucht und von den verschiedensten Seiten beleuchtet.

In der kompletten Monolage mit $n = 1$ findet ein Schmelzübergang bei der Temperatur $T_S = 123$ K von der kommensurablen in die flüssige Phase statt.

Im Submonolagenbereich steht die kommensurable Phase in Koexistenz mit der fluiden Phase. Im Bereich von $0.75 \leq n \leq 1.0$, d.h. für Bedeckungen, die nur wenig kleiner als die volle Monolage sind, fällt im Phasendiagramm (Abbildung 5.1) vor allem die sehr starke Erniedrigung der Schmelztemperatur T_S auf. Im Dichtebereich um $n = 0.5$ herum bleibt die Phasenübergangstemperatur relativ konstant bei $T_S \simeq 85$ K, um für Bedeckungen unter 0.25 dann gegen 0 zu streben.

5.2 Simulationsergebnisse Krypton-Monolage, klassisch

In diesem Abschnitt wird der Phasenübergang kommensurabel-inkommensurabel bei Bedeckungen von einer kompletten Monolage untersucht. Die Maßeinheit $n = 1$ bezieht sich auf eine komplette Schicht Teilchen, die in einem perfekten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Gitter angeordnet sind. Es gibt in dieser Überstruktur weder Lücken noch befinden sich Teilchen oberhalb dieser ersten Schicht über dem Substrat.

Die Simulation der kompletten Monolage wurde immer mit $N = 400$ Krypton-Atomen durchgeführt, das entspricht einer Substrat-Oberfläche von 73.80×85.22 Å. Im Tieftemperaturbereich weist sie wie das Experiment eine perfekt kommensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur auf, wie die Konfiguration bei der Temperatur $T = 2$ K in Abbildung 5.2 eindrucksvoll belegt.

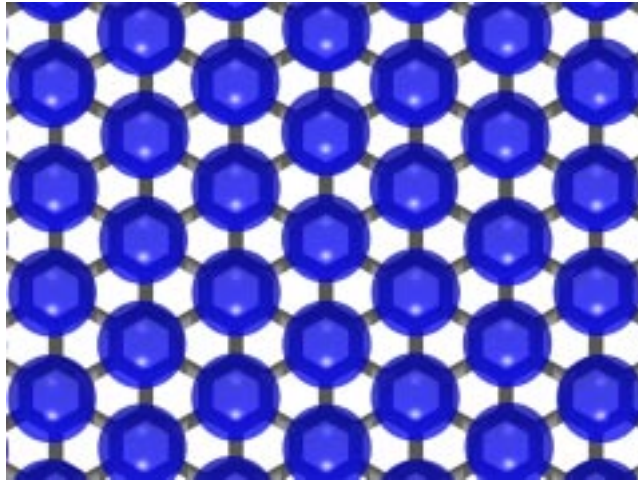


Abbildung 5.2:

Konfiguration einer Krypton-Monolage bei $T = 2$ K. Die kommensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur ist perfekt ausgebildet.

Der Ordnungsparameter $OP_{\sqrt{3}}$, vgl. Gleichung (4.11), zeigt diese perfekte Struktur an und der einfache Komensurabilitäts-Ordnungsparameter OP_C , vgl. Abschnitt 4.1.2, weist einen Wert von 1 auf.

Verfolgt man in Abbildung 5.3 den Temperaturverlauf dieser beiden Ordnungsparameter, so ist bei einer Temperatur von $T = 114$ K jeweils ein Sprung erkennbar, der den Phasenübergang von der kommensurablen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur in eine inkommensurable Phase anzeigt. In der kommensurablen Phase liegt der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ordnungsparameter höher als OP_C , da letzterer aus der Verteilung des Abstandsquadrates Massenschwerpunkt-Substratpotenzialminimum gebildet wird und Fluktuationen um 0 nicht so gut wiedergibt. In der inkommensurablen Phase hingegen zeigt der Komensurabilitäts-Ordnungsparameter an, dass im Mittel ein Fünftel aller Teilchen kommensurable Plätze einnehmen, die aber nicht mehr mit der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur vereinbar sind ($OP_{\sqrt{3}} \simeq 0$).

Beim Phasenübergang kommensurabel-inkommensurabel gibt es Sprünge in allen Energie-Observablen, siehe Abbildung 5.4.

Dementsprechend zeigt die spezifische Wärme einen ausgeprägten, delta-funktionsförmigen Peak beim Phasenübergang (Abbildung 5.5). Grafische Energieableitung und Fluktuationsrelation führen zu nahezu identischen Kurven der spezifischen Wärme, die in der kommensurablen Phase exakt den klassisch erwarteten Wert von 3 K aufweist; 1 K für jeden der drei Translationsfreiheitsgrade.

Gerade der Energiesprung und der delta-funktionsförmige Peak der spezifischen Wärme sind klare Indizien dafür, dass der kommensurabel-inkommensurabel Schmelzübergang ein Phasenübergang 1. Ordnung ist.

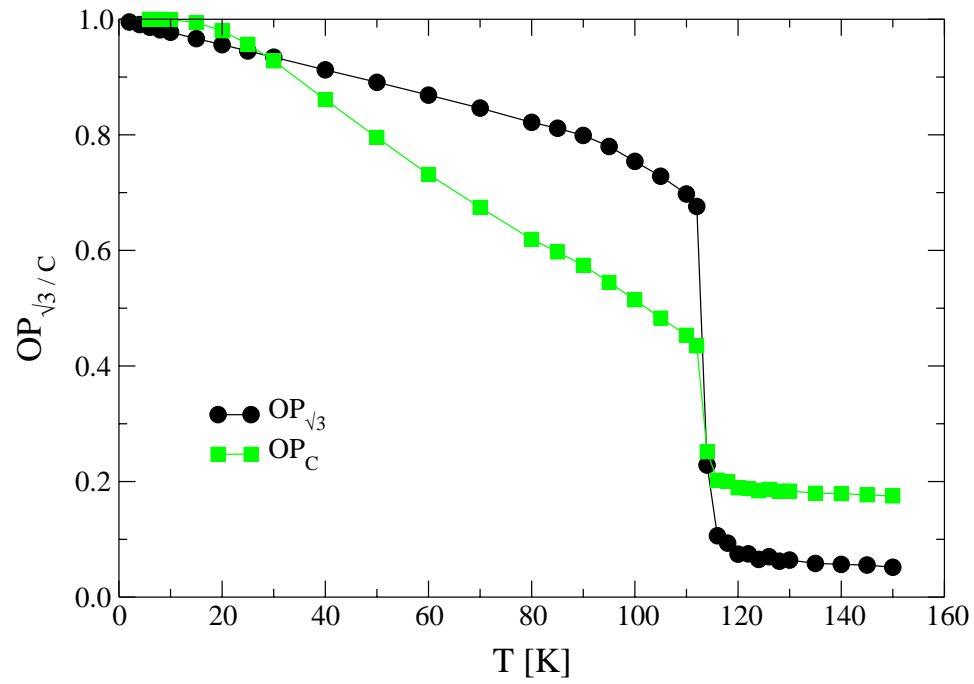


Abbildung 5.3:
Ordnungsparameter der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur und Ordnungsparameter der Kommensurabilität als Funktion der Temperatur.

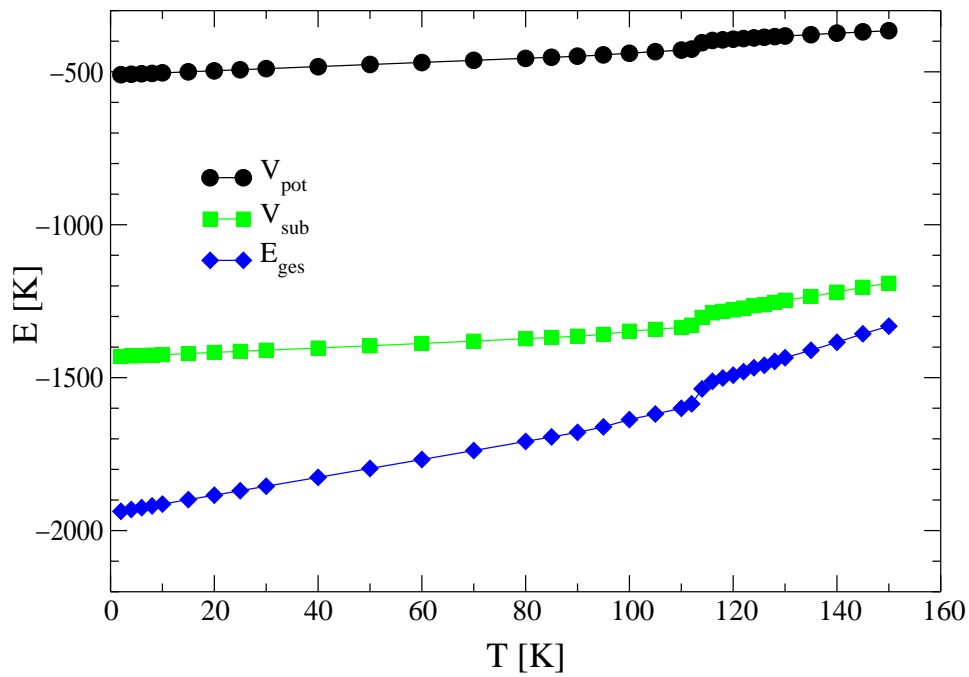


Abbildung 5.4:

Als Funktion der Temperatur sind die potenzielle (Lennard-Jones-), Substrat- und Gesamtenergie der Krypton-Monolage gezeigt.

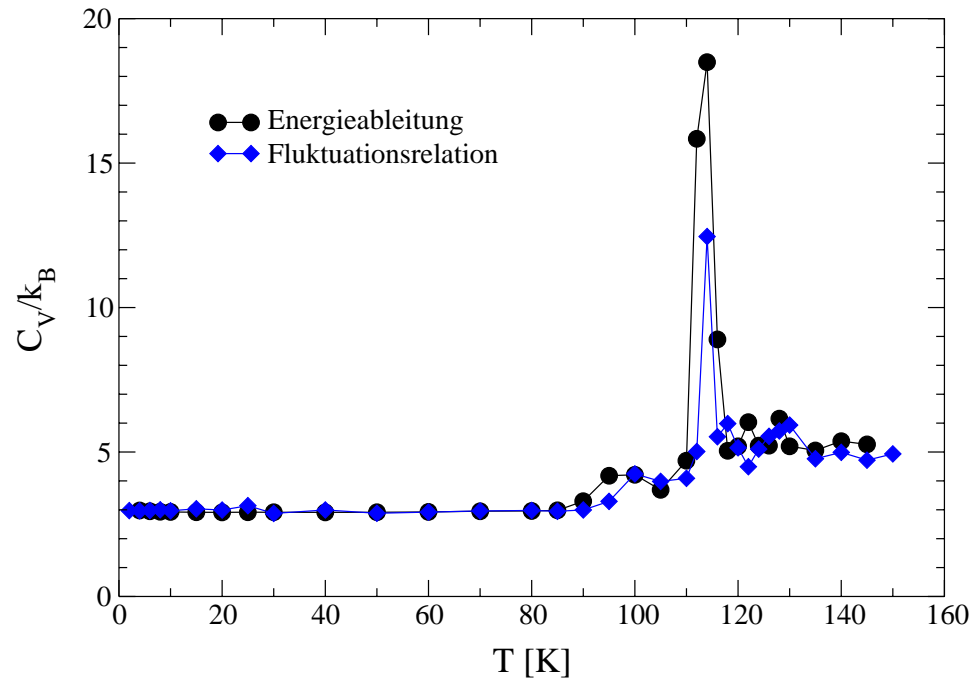


Abbildung 5.5: Spezifische Wärme, berechnet aus der Fluktuationsrelation gemäß Gleichung (4.6) und als grafische Ableitung (zentriert) der Gesamtenergie E_{ges} , als Funktion der Temperatur.

An der Temperaturabhängigkeit der mittleren Höhe z der Krypton-Atome in Abbildung 5.6 wird deutlich, wie wichtig es ist, die Translation der Adsorbat-Teilchen in drei Dimensionen zu behandeln.

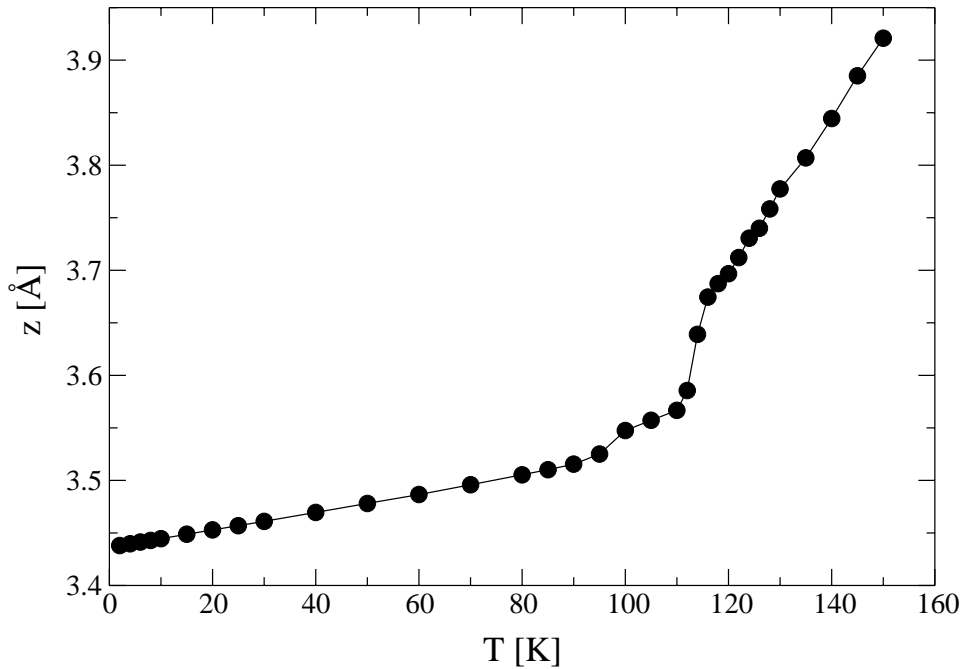


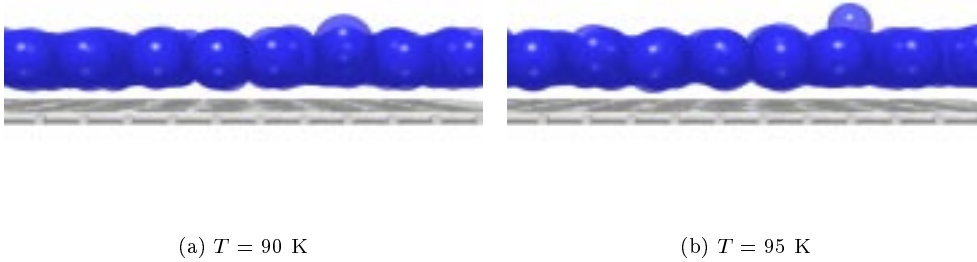
Abbildung 5.6:

Mittlere Höhe z der Krypton-Atome über dem Substrat als Funktion der Temperatur.

Auffällig ist, dass schon vor dem Schmelzübergang, der bei dieser Observable mit einem deutlichen Sprung einhergeht, ein weniger ausgeprägter Sprung bei einer Temperatur von 100 K zu sehen ist. Die spezifische Wärme zeigt in diesem Temperaturbereich einen, wenn auch kleinen, Peak. Die entsprechenden Sprünge können ebenfalls in der Substrat- und in der Gesamtenergie detektiert werden.

Dies alles deutet darauf hin, dass schon bei Temperaturen unter der gefundenen Schmelztemperatur von $T_{CI} = 114$ K in der Krypton-Monolage etwas passiert, das mit der Höhe der Teilchen über dem Substrat zusammenhängt. Die Konfigurationen bei den betreffenden Temperaturen in Abbildung 5.7 zeigen, dass sich schon bei einer Temperatur von 95 K ein Atom deutlich oberhalb der Monolage befindet. Dies ist durch die Höhe der Simulationsbox von $z_{max} = 9$ Å möglich, denn so haben die Krypton-Moleküle die Möglichkeit, aus der Monolage zu desorbieren und eine zweite Schicht bzw. ein Gas oberhalb der ersten Schicht zu bilden.

Die Desorption wird sehr gut am Anstieg des Momentenverhältnisses $z_{42} = \frac{\langle z^4 \rangle_P}{\langle z^2 \rangle_P^2} - 3$, vgl. Gleichung (4.21), erkennbar, das in Abbildung 5.8(b) dem Ordnungsparameter-Verlauf gegenübergestellt ist. Die desorbierten Atome hinterlassen „Löcher“, wodurch eine erhöhte

**Abbildung 5.7:**

Konfigurationen der Krypton-Monolage. Bei $T = 95 \text{ K}$ befindet sich schon deutlich ein Atom in der zweiten Schicht über der Monolage.

Diffusion der in der Monolage verbleibenden Teilchen möglich wird. Effektiv reduziert der Vorgang der Desorbition die Dichte n der Monolage, so dass für eine Simulationsboxhöhe von $z_{max} = 9 \text{ \AA}$ nicht der Phasenübergang der Mono- sondern einer Submonolagen-Bedeckung betrachtet wird. Aus diesem Grund ist die Übergangstemperatur niedriger als erwartet.

Wird die Höhe der Simulationsbox auf $z_{max} = 4 \text{ \AA}$ beschränkt und ist es den Krypton-Atomen nicht möglich, die Monolage zu verlassen und zu desorbieren, dann stellt sich ein ganz anderes Verhalten und eine deutlich gegenüber der Simulation mit $z_{max} = 9 \text{ \AA}$ erhöhte Phasenübergangstemperatur ein, siehe Abbildungen 5.8(a) und 5.8(b).

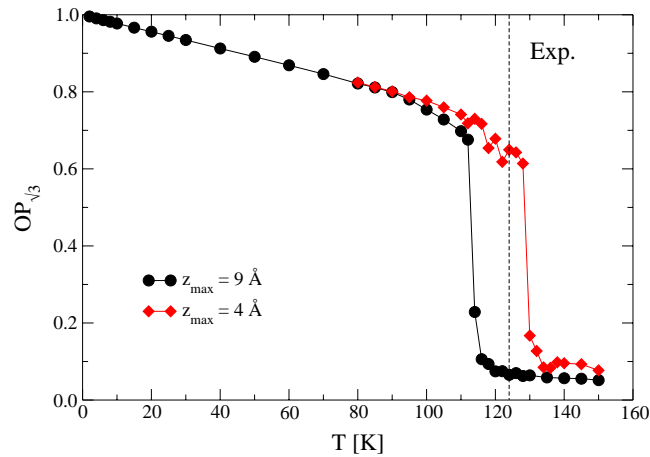
In Experimenten herrscht ein Dampfdruck über dem Adsorbat, der die Teilchen hinsichtlich der Desorbition ähnlich einschränken mag wie die in der Simulation mit $z_{max} = 4 \text{ \AA}$ nach oben beschränkte Höhe der Simulationsbox.

Die damit in der Simulation gefundene Übergangstemperatur der kommensurablen in die inkommensurable Struktur von $T_{CI} = 129 \text{ K}$ vergleicht sich recht gut mit dem experimentellen Wert des Schmelzübergangs von $T_S = 123 \text{ K}$ (Bruch et al., 1997).

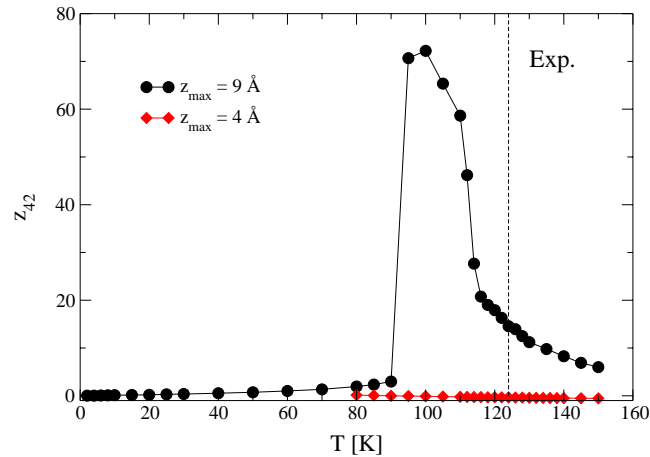
5.3 Simulationsergebnisse Krypton-Monolage, quantenmechanisch

Wird in der Simulation die Quantenmechanik durch Erhöhen der Trotterzahl P „eingeschaltet“, siehe Kapitel 2.2, so sollen zwei wichtige Fragen beantwortet werden. Ändert sich etwas an den bis jetzt klassisch beobachteten Phasen und ihren Eigenschaften, und verschiebt sich der Phasenübergang zu anderen Temperaturen.

Dazu wird zunächst der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ordnungsparameter für verschiedene Trotterzahlen P als Funktion der Temperatur betrachtet.



(a)



(b)

Abbildung 5.8:

Ordnungsparameter der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur (a) und z_{42} (b) als Funktion der Temperatur für verschiedene Höhen z_{\max} der Simulationsbox. Werden die Atome durch Beschränken der Höhe in der Monolage „eingesperrt“, so wird eine gute Übereinstimmung der Phasenübergangstemperatur mit dem Experiment erzielt. Die Desorption von Kr-Atomen wird neben dem Betrachten von Konfigurationen an dem starken Anstieg des Momentenverhältnisses z_{42} sichtbar.

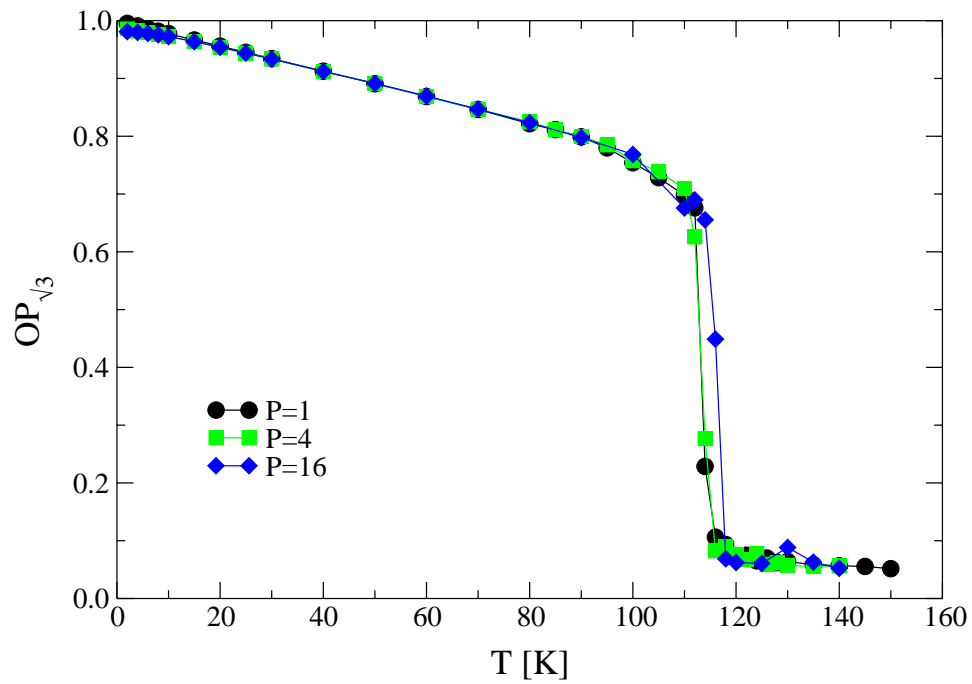


Abbildung 5.9:

Ordnungsparameter der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur für verschiedene Trotterzahlen P als Funktion der Temperatur. Quantenfluktuationen führen zu einer Erniedrigung von $OP_{\sqrt{3}}$ im Tieftemperaturbereich, während der Phasenübergang davon nicht beeinflusst wird.

In Abbildung 5.9 weichen die Temperatur-Verläufe der Ordnungsparameter für die Trotterzahlen $P = 1, 4, 16$ nur bei Temperaturen unter $T = 20$ K voneinander ab. Die mit größer werdendem P immer besser erfassten Quantenfluktuationen führen zu einer Erniedrigung von $OP_{\sqrt{3}}$. Im Bereich des Phasenübergangs befindet sich das Krypton-System bereits im klassischen Bereich und es sind keine quantenmechanischen Effekte zu beobachten.

An Hand der translationskinetischen Energie, Abbildung 5.10, wird dies deutlicher. Für eine Temperatur von 60 K sind die quantenmechanischen Werte nahezu identisch mit den klassischen. Bei höheren Temperaturen spielt die Quantenmechanik keine Rolle mehr.

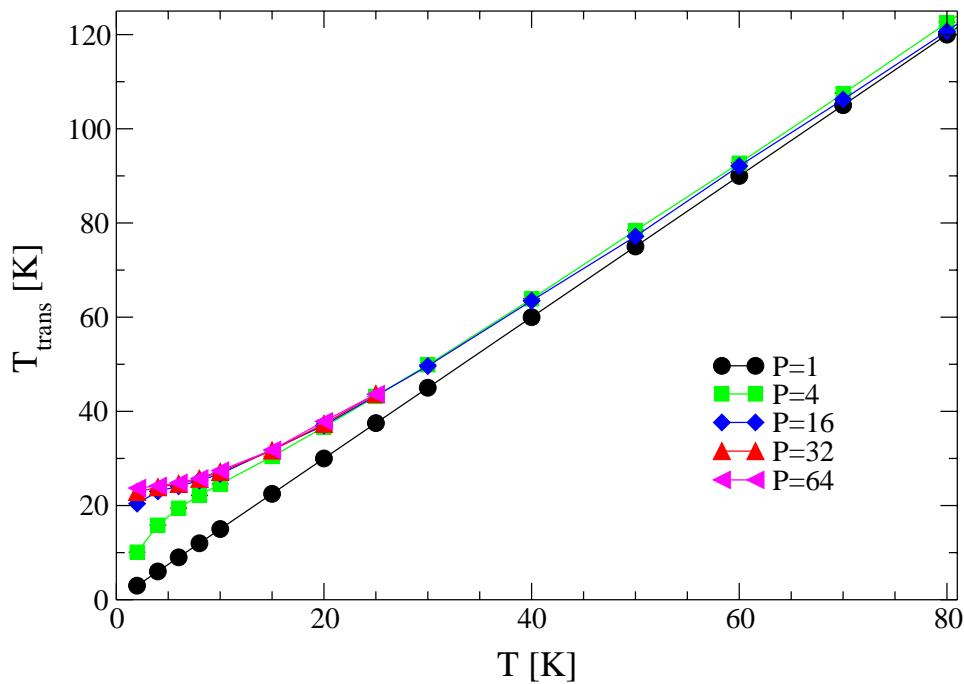


Abbildung 5.10:

Observable der translationskinetischen Energie als Funktion der Temperatur für verschiedene Trotterzahlen P . Im Quantenlimes läuft T_{trans} mit Steigung Null für $T \rightarrow 0$ gegen einen Wert von 24 K, der Nullpunktenergie durch Quantenfluktuationen.

Im Tieftemperaturbereich hingegen müssen immer höhere Werte der Trotterzahl P eingesetzt werden, um den Quantenlimes zu erreichen. Abbildung 5.10 zeigt deutlich, wie für tiefe Temperaturen die Energie der Quantenfluktuationen zunimmt, so dass im Quantenlimes die Steigung von T_{trans} gegen Null für $T \rightarrow 0$ geht, wie es der dritte Hauptsatz der Thermodynamik fordert. Ebenso lässt sich eine Nullpunktenergie der Quantenfluktuationen in Höhe von 24 K ablesen. Das Verhalten der anderen Energien (potenzielle, Substrat- und Gesamtenergie) sieht gleich aus und die Quantenfluktuationen führen zu einem zusätzlichen Energiebeitrag, der die Kurven so anhebt, dass sie mit einer verschwindenden Steigung für $T \rightarrow 0$ in die Ordinate einmünden.

Jede Energie-Observable der klassischen Simulation weist im Tieftemperaturbereich eine konstante Steigung und damit ein thermodynamisch nicht korrektes Verhalten für $T \rightarrow 0$ auf. An Hand der spezifischen Wärme C_V lassen sich die angesprochenen Punkte besser erkennen. Für Abbildung 5.11 wurde C_V als zentrierte grafische Ableitung der Gesamtenergie berechnet. Die Werte der klassischen Simulation bleiben konstant bei 3; dieser Wert entspricht dem Equipartitionstheorem im klassischen Limes. Im Quantenlimes dagegen verschwindet für tiefe Temperaturen die spezifische Wärme, d.h. die Ableitung der Gesamtenergie. Dieses Verhalten sagt das Einstein- bzw. Debye-Modell des Festkörpers in der Quantenstatistik voraus und wird ebenfalls experimentell so beobachtet.

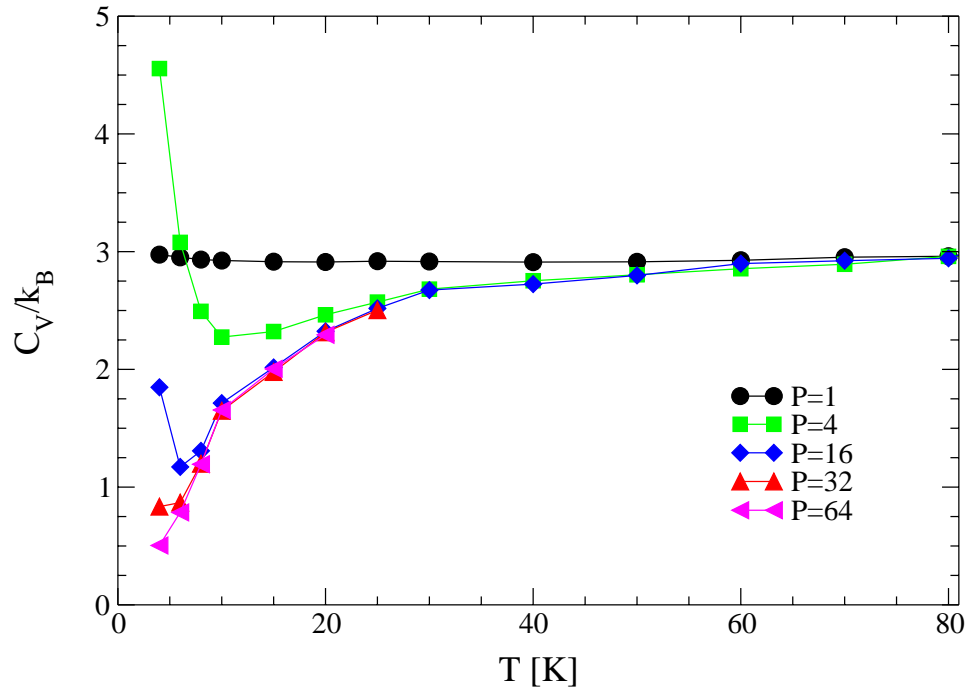


Abbildung 5.11:

Die spezifische Wärme C_V , errechnet durch zentrierte grafische Ableitung der Gesamtenergie, als Funktion der Temperatur. Für $T \rightarrow 0$ verschwindet C_V im Quantenlimes, während sich für die klassische Simulation bei $P = 1$ ein konstanter Wert von 3 einstellt.

Den Quantencharakter der Krypton-Atome wird besonders in der Quantendispersion als Maß für die Ortsunschärfe deutlich, vgl. Gleichung (4.22) in Abschnitt 4.1.3. Abbildung 5.12 zeigt das Anwachsen dieser Observablen für kleiner werdende Temperaturen und an dieser Messgröße wird klar, dass zu immer größeren Trotterzahlen P gegriffen werden muss, um das Tieftemperatur-Quantenverhalten korrekt zu erfassen. Den Werten der Simulation ist die aus der Theorie abgeleitete Quantendispersion eines freien Krypton-Atoms gegenübergestellt. Diese deckt sich sehr gut mit den Simulationsergebnissen im Bereich $T \geq 25$ K, im Tieftemperaturbereich macht sich dagegen immer mehr der Einfluss der verschiedenen

Wechselwirkungspotenziale bemerkbar, so dass hier die Näherung des adsorbierten mit einem freien Krypton-Atom nicht mehr zutrifft.

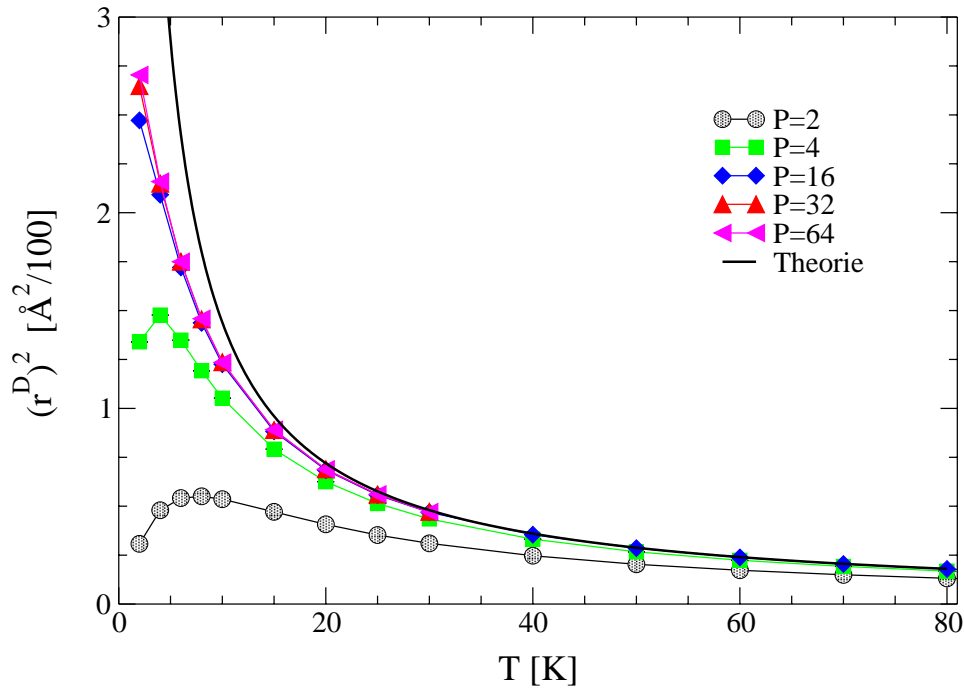


Abbildung 5.12:

Observable der Quantendispersion als Funktion der Temperatur für verschiedene Trotterzahlen P . Zum Vergleich ist der theoretische Verlauf für ein freies Krypton-Atom gemäß Gleichung (4.23) eingezeichnet.

Alle vorgestellten Observablen haben gezeigt, wie gut die PIMC-Methode quantenmechanische Effekte erfasst und wie wichtig sie ist, um das Tieftemperaturverhalten der Krypton-Monolage thermodynamisch und physikalisch richtig zu erfassen. Da der Phasenübergang bei Temperaturen stattfindet, bei denen die Quantenmechanik keine Rolle mehr spielt, wird zur Aufnahme des Phasendiagramms keine PIMC-Simulationen benötigt. Hierfür genügen klassische Monte Carlo-Simulationen, die wie gezeigt die Phasen und ihren Übergang bereits korrekt wiedergeben.

Kapitel 6

Argon auf Graphit bei Dichte

$$n = 1$$

6.1 Experimentelles Phasendiagramm

Argon bildet im Gegensatz zu Krypton in der festen Phase nur inkommensurable Strukturen aus. In Abbildung 6.1 ist das Phasendiagramm aus der Arbeit von Migone et al. (1984) gezeigt. Die Bedeckung n ist genau wie in der restlichen Arbeit so definiert, dass bei $n = 1$ ein Argon-Atom auf drei Graphitwaben kommt.

Das Phasendiagramm zeigt bei der Dichte $n = 1$ einen Fest-Flüssig-Phasenübergang bei ca. 47 K an. Bei höheren Bedeckungen verhält sich die Phasenübergangstemperatur wie im Krypton-System und steigt sehr stark als Funktion der Bedeckung an. Die Monolagendichte von Argon ist auf Grund der Inkommensurabilität erhöht und liegt bei etwa $n = 1.26$ (Chung, 1979).

In den letzten 10 Jahren wurde Hinweisen auf die Bildung von kommensurablen Strukturen in der Nähe der kompletten Monolage nachgegangen (experimentell z.B. von Day et al. (1993) und Johnson et al. (1997), sowie mit Molekulardynamik-Simulationen von Roth und Salazar (1999)). Die Untersuchungen waren nötig geworden, um das Schmelzverhalten von Argon auf Graphit besser zu verstehen (Zhang und Larese, 1991).

In dieser Arbeit wird das Argon-System vor allen Dingen zur Klärung der Vorgänge auf der argonreichen Seite der Phasendiagramme von Argon-Stickstoff und Argon-Kohlenmonoxid bei Dichte $n = 1$ betrachtet. Bei dieser für das Argon-System Submonolagenbedeckung ist der inkommensurable Charakter klar. Die Ausrichtung der Argon-Atome scheint trotz des allgemein inkommensurablen Charakters eine langreichweitige Orientierung einzunehmen, so dass zwischen der festen Argon-Schicht und dem Graphit-Substrat ein relativer Winkel von $2-4^\circ$ zu beobachten ist (Shaw et al., 1978). Solche gedrehten Strukturen treten in klas-

sischen Monte Carlo-Simulationen von Stickstoff-Submonolagen ebenfalls auf (Schwarz van Doorn, 1999) und scheinen in Submonolagen häufiger aufzutreten.

Abkürzung	Beschreibung der Phase
S	Feste Phase, inkommensurabel
V	Dampf
L	Flüssigkeit
F	Flüssige Phase

Tabelle 6.1:

Die Bedeutung der Abkürzungen des Argon-Phasendiagramms mit kurzer Beschreibung der Phasen.

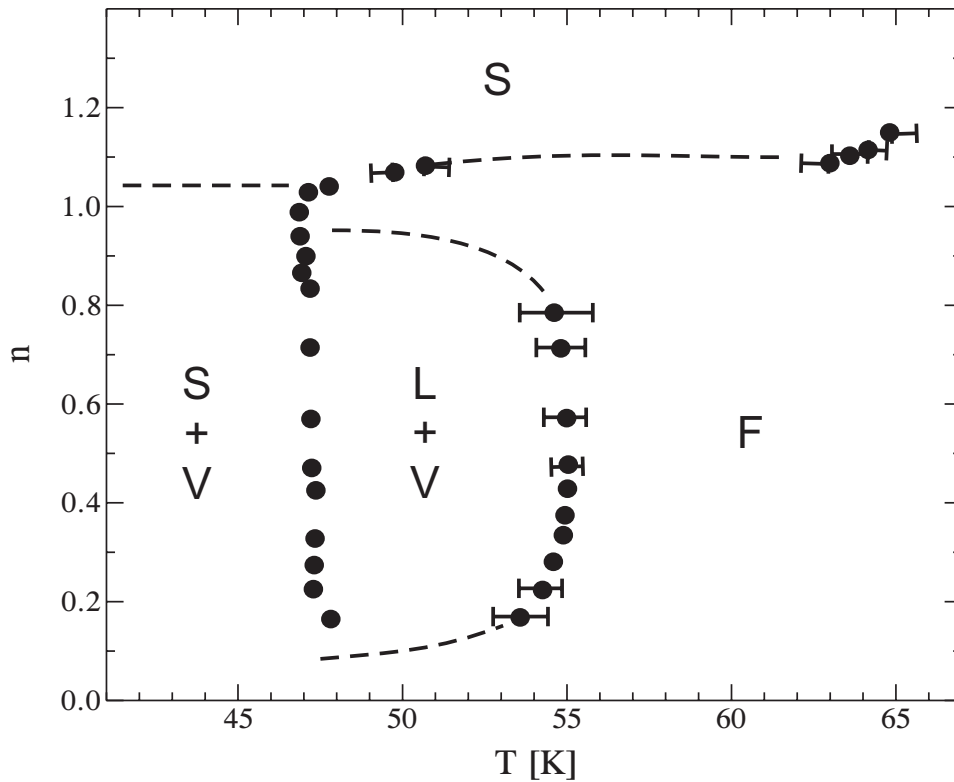


Abbildung 6.1:

Experimentelles Phasendiagramm von Argon aus Migone et al. (1984). Die Bedeutung der Abkürzungen ist in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

6.2 Simulationsergebnisse Argon, klassisch

Wird das Argon-System in der perfekten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur aufgesetzt und geheizt, so bleibt diese Struktur bis zu einer Temperatur von 20 K erhalten, siehe den Temperaturverlauf des $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ordnungsparameters in Abbildung 6.3(a). Bei höheren Temperaturen ist Argon auf Graphit inkommensurabel, wie es der sehr niedrige Wert von $OP_{\sqrt{3}}$ belegt. Beim Kühlen bleibt Argon inkommensurabel, siehe Abbildung 6.3(a). Die Gesamtenergie pro Teilchen in Abbildung 6.3(b) belegt, dass die kommensurable Struktur beim Heizen wirklich nur metastabil war. Energetisch sehr viel günstiger ist die inkommensurable Struktur.

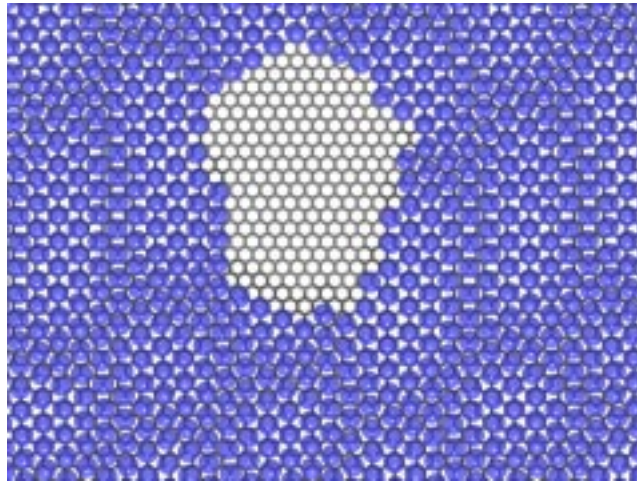
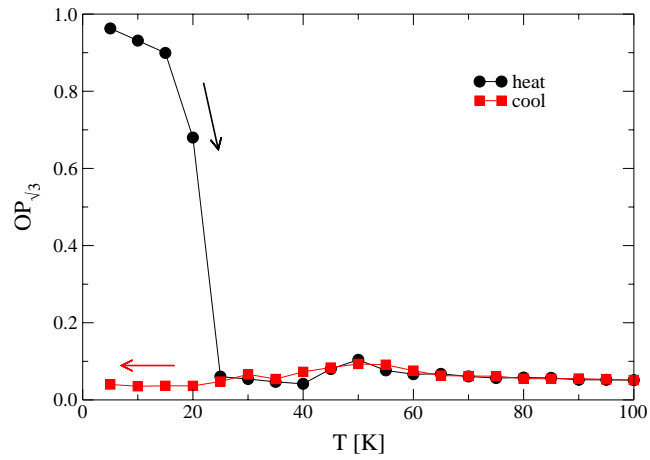
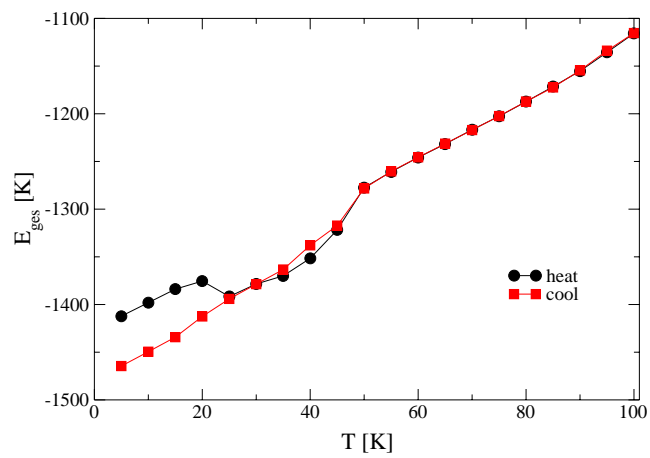


Abbildung 6.2:

Konfiguration bei $T = 5$ K (nach Abkühlen). Kommensurable Bereiche sind durch inkommensurable Domänenwände voneinander getrennt. Der leere Bereich zeigt, dass sich das Argon-System bei Dichte $n = 1$ im Submonolagenbereich befindet.

Die beim Kühlen entstandene Konfiguration bei $T = 5$ K in Abbildung 6.2 weist einen leeren Bereich auf, der belegt, dass sich bei Dichte $n = 1$ das Argon-System im Submonolagenbereich befindet. Es passen noch einige Atome in die Monolage. Desweiteren erkennt man in der Konfiguration annähernd kommensurable Bereiche, die durch ein Netzwerk von inkommensurablen Domänenwänden voneinander getrennt sind. Solche Domänenwandstrukturen treten auch in inkommensurablen Krypton-Graphit-Systemen auf ($n > 1$) und wurden in diesem System von Koch et al. (1984) mit Molekulardynamik-Computersimulation untersucht. Solche Strukturen scheinen ein Charakteristikum von zweidimensionalen inkommensurablen Strukturen zu sein. Die Domänenwände bilden hier wie dort annähernd ein Honigwabengitter.

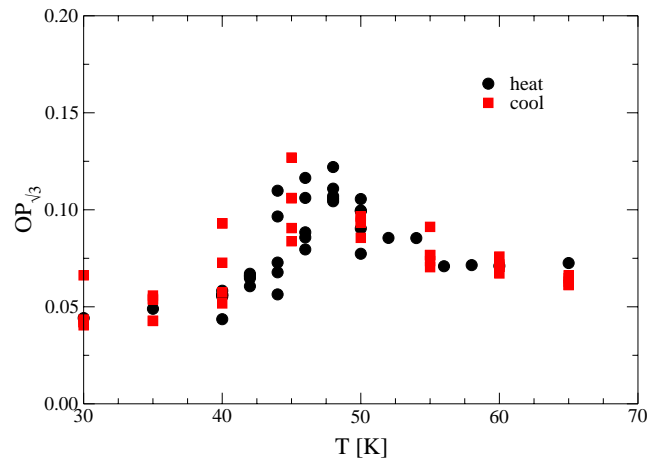
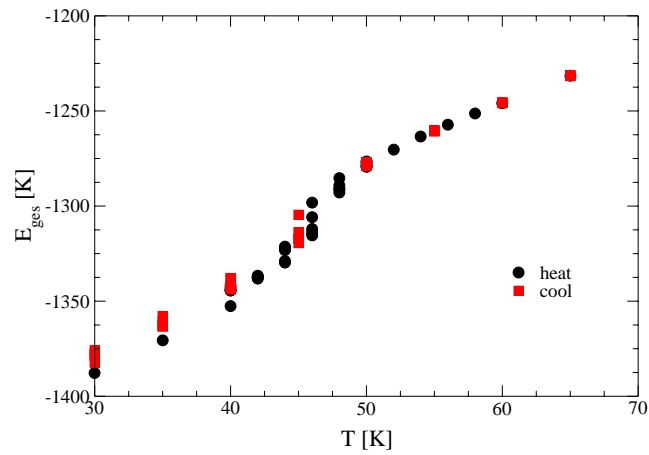
In dieser Arbeit interessiert uns aber vor allen Dingen der Fest-Flüssig-Phasenübergang, der sich in der Gesamtenergie als Sprung zwischen 45 und 50 K abzeichnet, siehe Abbildung 6.3(b). Im gleichen Temperaturbereich wächst der Ordnungsparameter $OP_{\sqrt{3}}$ kurzzeitig an, bevor er bei höheren Temperaturen gegen Null strebt.

(a) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ordnungsparameter

(b) Gesamtenergie

Abbildung 6.3:

Ordnungsparameter der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur (a) und Gesamtenergie pro Teilchen (b) beim Heizen aus der perfekten kommensurablen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur und dem anschließenden Abkühlen.

(a) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ordnungsparameter

(b) Gesamtenergie

Abbildung 6.4:

Ordnungsparameter der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur (a) und Gesamtenergie pro Teilchen (b) für 5 Kühlläufe mit anschließendem Heizen.

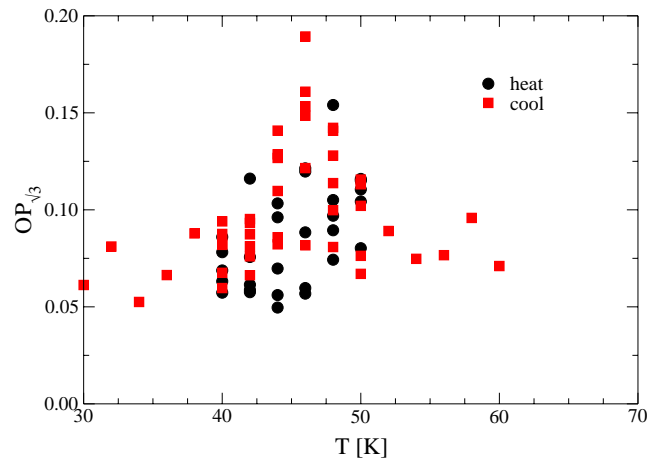
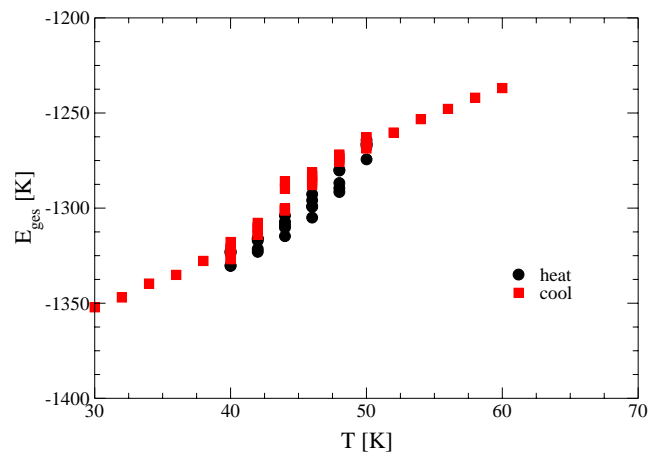
Dieses Verhalten verstärkt sich bei Betrachtung der entsprechenden Werte über 5 verschiedene Konfigurationen, die erst von hohen Temperaturen in der Simulation gekühlt und anschließend geheizt werden. Die Werte der Ordnungsparameter und Gesamtenergien in Abbildung 6.4 zeigen bei 46 ± 1 K den Phasenübergang fest-flüssig an. Die Gesamtenergien in Abbildung 6.4(b) sowohl der Heiz- als auch der Kühlläufe springen bei dieser Temperatur, und die Ordnungsparameter in Abbildung 6.4(a) bilden dort ein Maximum aus. Die so detektierte Übergangstemperatur von 46 ± 1 K stimmt sehr gut mit dem experimentellen Wert von 47 K überein.

6.3 Simulationsergebnisse Argon, quantenmechanisch

Die PIMC-Simulationen mit Trotterzahl $P = 16$ werden durchgeführt, um den Einfluss der Quantenmechanik auf den Schmelzübergang zu untersuchen. Es keine Änderungen bei der doch recht hohen Temperatur erwartet, denn im Krypton-System konnten Effekte erst unter 40 K festgestellt werden.

In Abbildung 6.5 sind wie für die klassischen Simulationen die Werte des Ordnungsparameters $OP_{\sqrt{3}}$ und der Gesamtenergie pro Teilchen für 5 verschiedene Konfigurationen dargestellt. Sowohl die Ordnungsparameter in Abbildung 6.5(a) als auch die Gesamtenergien in Abbildung 6.5(b) zeigen im Übergangsbereich eine große Streuung der Werte. Die Heiz- und Kühlläufe scheinen eine Hysterese aufzuzeigen, die auf Grund des flachen Übergangs nicht quantifiziert werden kann. Die Verteilungen der Werte weisen auf eine unveränderte Übergangstemperatur von 46 K hin; die Ordnungsparameter zeigen dort einen Peak und auch die Gesamtenergie hat bei dieser Temperatur einen Wendepunkt.

Damit wird das Ergebnis der klassischen Simulationen bestärkt und eine Übergangstemperatur in allernächster Nähe zum Experiment gefunden. Berücksichtigen wir die Unsicherheiten, die im Experiment bei der Bestimmung des Bedeckungsgrades herrschen (bestenfalls $\pm 5\%$), dann ist die Übereinstimmung als ausgezeichnet zu bewerten.

(a) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ordnungsparameter

(b) Gesamtenergie

Abbildung 6.5:

Ordnungsparameter der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur (a) und Gesamtenergie pro Teilchen (b) für 5 Kühlläufe mit anschließendem Heizen. Die PIMC-Simulationen rechneten bei der Trotterzahl $P = 16$.

Kapitel 7

Stickstoff auf Graphit

7.1 Experimentelles Phasendiagramm

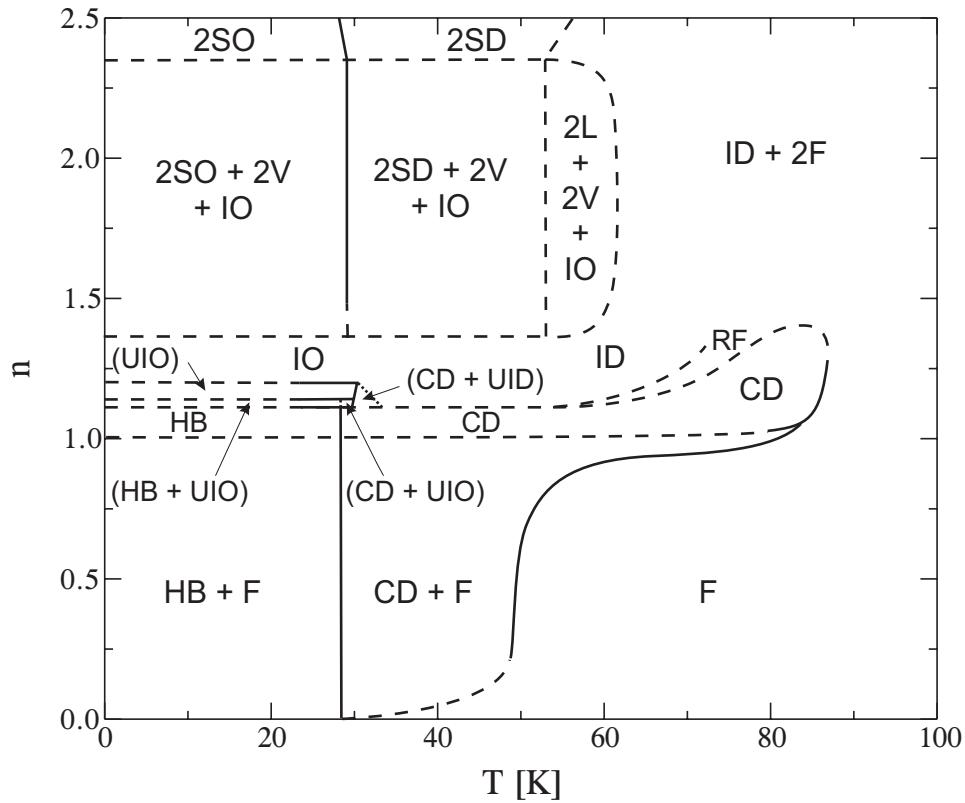
Seit mehr als zwanzig Jahren forschen Wissenschaftler am System Stickstoff–Graphit und erst vor wenigen Jahren erschien ein umfassender Übersichtsartikel (Marx und Wiechert, 1996), der die vielfältigen experimentellen und durch Simulation gewonnenen Ergebnisse und Einblicke in dieses System zusammenfasst. Aus diesem Übersichtsartikel stammt das aus allen experimentellen Quellen extrahierte Phasendiagramm, das für diese Arbeit als Vergleichsgrundlage dient (Abbildung 7.1 und Tabelle 7.1).

Abkürzung	Beschreibung der Phase
F	Flüssige Phase
RF	Reentrance-Bereich der flüssigen Phase
CD	Feste kommensurable ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$)-Phase, orientierungsungeordnet
HB	Fischgrät-Phase, orientierungsgeordnet
UIO/UID	Feste uniaxial inkommensurable Phase, orientierungsgeordnet/-ungeordnet
IO/ID	Feste inkommensurable Phase, orientierungsgeordnet/-ungeordnet
2L	Flüssigkeits-Phase in der zweiten Schicht
2V	Dampf-Phase in der zweiten Schicht
2F	Flüssige Phase in der zweiten Schicht
2SO/2SD	Feste Phase in der zweiten Schicht mit Orientierungs-Ordnung/Unordnung

Tabelle 7.1:

Die Bedeutung der Abkürzungen des Stickstoff-Phasendiagramms mit kurzer Beschreibung der Phasen.

Im wesentlichen entspricht das Phasendiagramm von Stickstoff dem von Krypton auf Graphit. Stickstoff bildet in der „festen“ Phase eine perfekt kommensurable ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ -

**Abbildung 7.1:**

Experimentelles Phasendiagramm von Stickstoff nach Marx und Wiechert (1996). Die Bedeutungen der Abkürzungen sind in Tabelle 7.1 aufgelistet. An den gestrichelten Linien finden kontinuierliche Phasenübergänge statt, während bei den durchgezogenen Linien Übergänge erster Ordnung vorliegen.

Struktur aus, wie sie schon von Krypton bekannt ist, vgl. Abbildung 5.2 in Kapitel 5.2. Diese Überstruktur bezieht sich auf die Translationsordnung der Massenschwerpunkte und das Schmelzen in die flüssige Phase wird wie bei Krypton als Phasenübergang 1. Ordnung für Bedeckungen $n \leq 1$ und als kontinuierlicher Phasenübergang für höhere Bedeckungen angenommen (Marx und Wiechert, 1996). Der Schmelzübergang zeigt im Phasendiagramm, Abbildung 7.1, einen S-förmigen Verlauf wie wir es bereits vom Krypton-Phasendiagramm kennen, vgl. Abbildung 5.1. Die Schmelztemperatur der Monolage beträgt etwa $T_S = 83$ K.

Innerhalb der translationsgeordneten Phase findet ein weiterer Phasenübergang statt, der auf die Orientierungsordnung des Stickstoffs zurückgeht. Oberhalb des Orientierungsübergangs, dessen Übergangstemperatur recht bedeckungsunabhängig etwa 28 K beträgt (Inaba et al., 1991), sind die Molekülachsen statistisch verteilt. Unterhalb dieser Temperatur bilden die Stickstoff-Hanteln eine orientierungsgeordnete Struktur, in der die Molekülorientierungen eine Ordnung wie in einer Fischgräte annehmen (Diehl et al., 1982; Diehl und Fain Jr., 1983; Sullivan und Vaissiere, 1983). Deshalb wird diese Phase Fischgrät-Struktur genannt (englisch "herringbone", daher meist mit HB abgekürzt). Weiterhin zeigen Experimente an (Diehl et al., 1982; Chan et al., 1984; Zhang et al., 1985), dass die Moleküle mit hoher Bevorzugung parallel zum Graphit liegen und dabei eine scharfe Verteilung um eine mittlere Höhe über der Graphitoberfläche einnehmen. Die Art des Orientierungsübergangs wurde durch LEED-Messungen (Diehl et al., 1982; Diehl und Fain Jr., 1983), NMR-Studien (Sullivan und Vaissiere, 1983) und durch Computersimulationen mit dem APR-Modell (Opitz et al., 1993; Marx et al., 1994a) als Übergang schwach erster Ordnung klassifiziert.

Wird die Bedeckung erhöht, so bildet sich eine uniaxial inkommensurable Phase (Diehl und Fain Jr., 1982; You und Fain Jr., 1985a; Zhang et al., 1985), bei der die Domänenwände regelmäßige Streifen bilden. Die Moleküle liegen nicht mehr parallel zur Substratoberfläche sondern zeigen einen systematischen Tiltwinkel (You und Fain Jr., 1985a). Diese inkommensurable Phase steht in Koexistenz zur kommensurablen Phase; die Molekülachsen sind in beiden bei tiefen Temperaturen geordnet. Interessanterweise sind die Übergangstemperaturen in die orientierungsungeordneten Strukturen leicht verschieden; die Übergangstemperatur der kommensurablen Phase ist weiterhin ca. 28 K während die der uniaxial inkommensurablen Phase ca. 29 K beträgt. So entsteht ein kleiner Temperaturbereich, in dem die ungeordnete kommensurable mit der geordneten inkommensurablen Phase koexistiert. Zu dieser inkommensurablen Phase gibt es Computersimulationen, in denen die Kinetik und die Domänenstruktur untersucht wurden (Kaski et al., 1984; Peters und Klein, 1985a,b; Talbot et al., 1986).

Höhere Bedeckungen führen zur Ausbildung einer zweiten Schicht, die mit der inkommensurablen und der Dampfphase koexistiert. Die schließlich entstehenden Vielschichtsysteme nehmen immer mehr die Eigenschaften eines Stickstoff-Kristalls an (Volkman und Knorr, 1991).

7.2 Simulationsergebnisse Stickstoff–Monolage, klassisch

Für das System Stickstoff–Graphit existieren für Bedeckungen $n \leq 1$ in der Literatur schon viele Studien mit Computersimulationen. Diese basieren aber entweder auf stark abstrahierenden Modell-Potenzialen und/oder schränken die Freiheitsgrade der Moleküle stark ein. So gibt es Arbeiten mit dem anisotropen planaren Rotator (APR) von Mouritsen (1985); Opitz et al. (1993); Marx et al. (1994a) und mit diesem Modell Pfadintegral-Monte Carlo-Untersuchungen von Marx (1992); Marx und Nielaba (1995)) Marx (1992) betrachtet z.B. nur festgepinnte Moleküle, die sich lediglich in der Ebene drehen können. Andere Monte Carlo-Studien (Peters und Klein, 1985a) berücksichtigen keine Quanteneffekte und Molekulardynamik-Simulationen (Talbot et al., 1984; Cardini und O’Shea, 1985) können dies intrinsisch nicht .

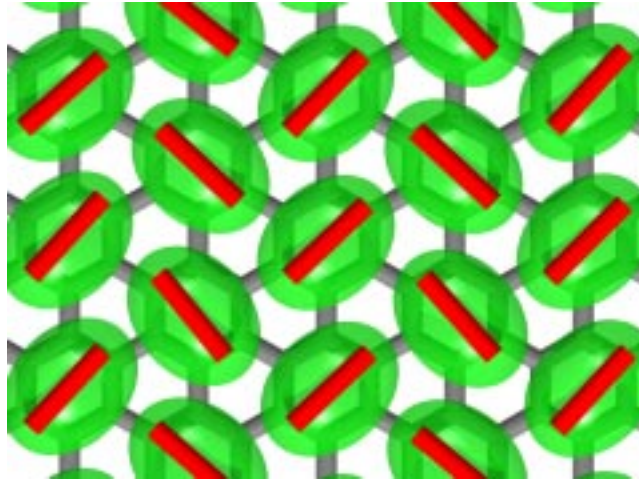
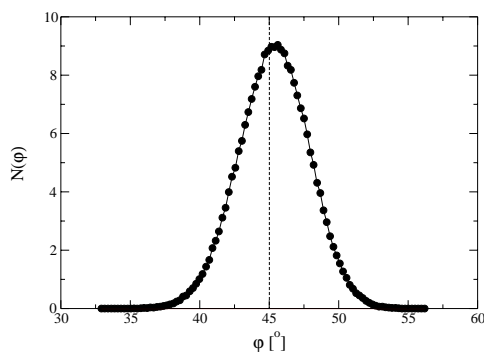
Das Augenmerk der klassischen Simulation liegt besonders auf dem Einfluss der freien Translation und vor allen Dingen der Rotation auf die Fischgrät-Struktur und deren Übergang. Darauf aufbauend werden Quanteneffekte auf die Tieftemperaturphase und den Phasenübergang mit Hilfe von PIMC-Simulationen behandelt und quantifiziert. Ein direkter und quantitativer Vergleich mit dem Experiment wird damit ermöglicht.

Das Simulationssystem besteht in der Regel aus 400 Stickstoff-Molekülen — entspricht einer Graphit-Oberfläche von $73.80 \times 85.22 \text{ \AA}$ —, die in der perfekten 90° -Fischgrät-Struktur aufgesetzt werden, siehe Abbildung 7.2(a). Bei tiefen Temperaturen (in Abbildung 7.2 beispielhaft 1 K) ist die Fischgrät-Phase ideal ausgebildet und bei Kühlflüssen wird diese von den Stickstoff-Molekülen perfekt eingenommen. Die Winkelverteilungen zeigen, dass in der Konfiguration nahe dem Grundzustand die Molekülachsen einen Winkel nahe dem perfekten Fischgrät-Winkel von 45° in Bezug zur Fischgrät-Orientierung von 90° aufweisen (Abbildung 7.2(b)) und die Moleküle parallel zum Graphit-Substrat liegen; der Tiltwinkel aus dieser Ebene ist im Mittel Null (Abbildung 7.2(c)).

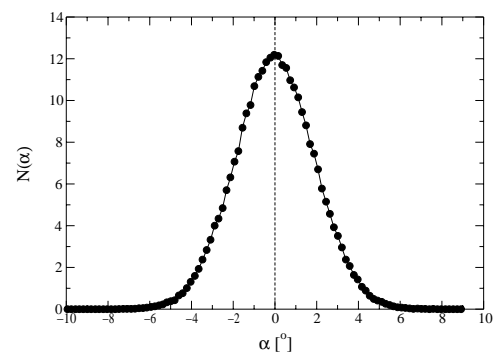
Wird dieses Stickstoff-Graphit-System simulationstechnisch geheizt, siehe Kapitel 4.3.3, so zeichnen sich bereits an den Temperaturverläufen der Energie-Observablen die beiden Phasenübergänge ab, siehe Abbildung 7.3.

Analog zum Experiment wird in der Simulation erwartet, dass der erste Phasenübergang um 30 K der Orientierungsphasenübergang von der Fischgrät-Struktur in eine orientierungsungeordnete kommensurable Phase ist. Dieser erste Phasenübergang macht sich vor allem in der elektrostatischen Energie der N_2 -Moleküle bemerkbar, siehe Abbildung 7.3(a). Dies deutet bereits auf den Orientierungsübergang hin, denn schon im Bulk-System von Stickstoff ist das Quadrupolmoment ausschlaggebend für die Existenz und das Einstellen der Orientierungsordnung, vgl. Löding (1996); Löding et al. (1997).

Interessanterweise zeigt die Lennard-Jones-Energie als einzige Energie-Observable keine Anomalie an diesem Phasenübergang, siehe Abbildungen 7.3(b) und 7.4(a). Genauso wie bei der Krypton-Monolage stimmen die aus der Fluktuationsrelation und die aus der

(a) Konfiguration bei $T = 1$ K

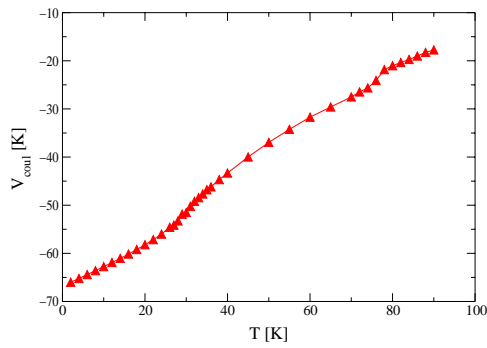
(b) Verteilung des Ebenenwinkels



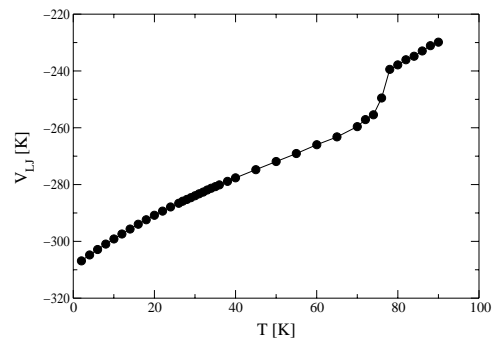
(c) Verteilung des Tiltwinkels

Abbildung 7.2:

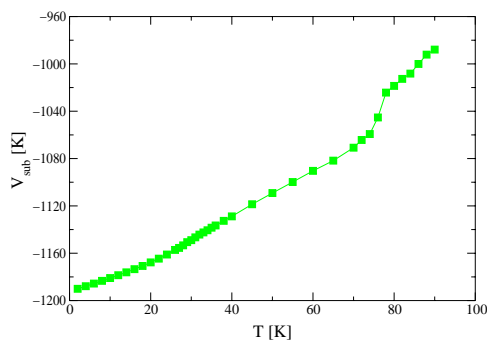
Konfiguration für $T = 1$ K (a) und ihre Eigenschaften. Die Verteilung des Ebenenwinkels φ (b) entspricht einer Gaussverteilung um einen Winkel nahe dem perfekten Fischgrät-Winkel von 45° und die Verteilung des Tiltwinkels (c) zeigt, dass die Moleküle parallel zum Graphitsubstrat liegen.



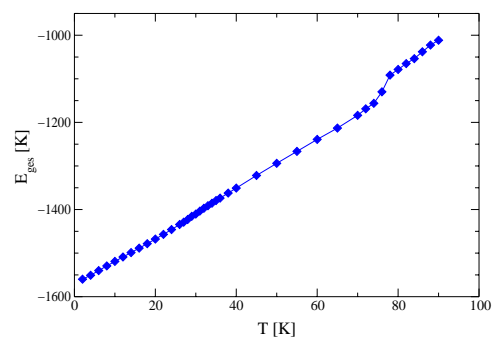
(a) Coulomb-Energie



(b) Lennard-Jones-Potenzial



(c) Substrat-Energie



(d) Gesamtenergie

Abbildung 7.3:

Die Temperaturverläufe aller Energien im Überblick: (a) elektrostatische Wechselwirkung zwischen den N_2 -Molekülen V_{coul} , (b) die intermolekulare potenzielle Energie V_{LJ} , (c) die Substrat-Energie V_{sub} und (d) die Gesamtenergie E_{ges} . Die translationskinetische Energie beträgt klassisch $1.5 k_B T$ und der rotationskinetische Anteil $1 k_B T$.

Energieableitung bestimmten spezifischen Wärmen sehr gut überein, siehe Abbildung 7.4(b). Klassisch wird für die spezifische Wärme ein Wert von 5 K erwartet; 3 K für die drei Translationsfreiheitsgrade und 2 K für die beiden Rotationsfreiheitsgrade eines Stickstoff-Moleküls. Dass sich dieser Wert in der Simulation einstellt, zeigt die Korrektheit der Simulationsmethoden.

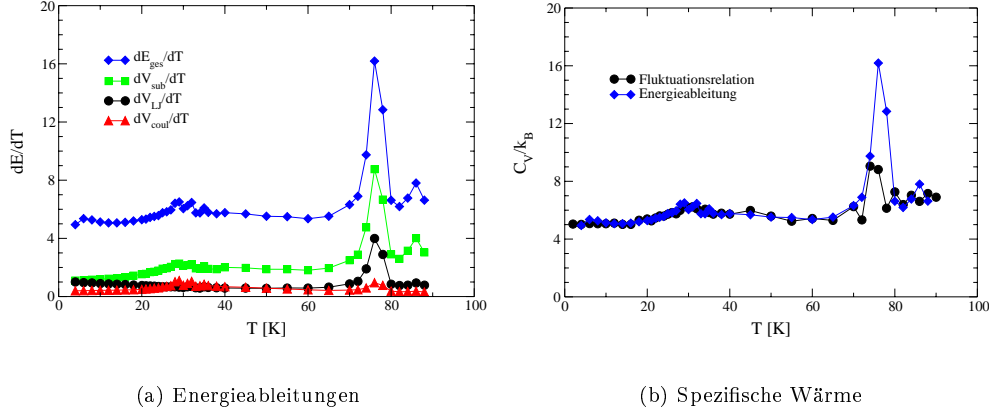


Abbildung 7.4:

Energieableitungen (a) und spezifische Wärme (b) als Funktion der Temperatur. Dargestellt sind die Werte aus der (zentrierten) grafischen Ableitung der jeweiligen Energie sowie für die spezifische Wärme der Fluktuationsrelation der Gesamtenergie E_{ges} (Gleichung (4.6)).

Betrachtet man den Temperaturverlauf der spezifischen Wärme am ersten Phasentübergang genauer, so lässt sich statt des erwarteten Maximums ein Doppelpack erkennen. Der Grund für dieses Verhalten wird am Temperaturverlauf des Fischgrät-Ordnungsparameters OP_{HB} in Abbildung 7.5 deutlich.

Bis zu 28 K besteht das Stickstoff-Graphit-System aus einer einzigen großen Fischgrät-Struktur mit 90° Orientierung. Bei einer Temperatur von 29 K sinkt der Ordnungsparameter dieser Orientierung, während gleichzeitig die Ordnungsparameter der beiden anderen Orientierungen, 30° und 150° , sprunghaft ansteigen. Genau bei dieser Temperatur ist der erste Peak in der spezifischen Wärme lokalisiert. Gegenüber den einzelnen OP-Werten zeigt der Gesamt-Ordnungsparameter OP_{HB} , der gemäß Gleichung (4.15) als deren Maximum zum Zeitpunkt der Observaben-Berechnung definiert ist, einen sehr hohen Wert an. Das kann nur so interpretiert werden, dass hier Fluktuationen zwischen den drei Fischgrät-Orientierungen im System stattfinden.

Das Studium der Domänenverteilungen in diesem Temperaturbereich belegt dieses Verhalten (zur Aufnahme solcher Verteilungen in der Simulation siehe Kapitel 4.1.2). In Abbildung 7.6 ist sehr schön zu sehen, dass bis zur Temperatur 28 K eine einzige große Domäne mit einer gaußförmigen Verteilung der Domänengröße um einen wohldefinierten Mittel-

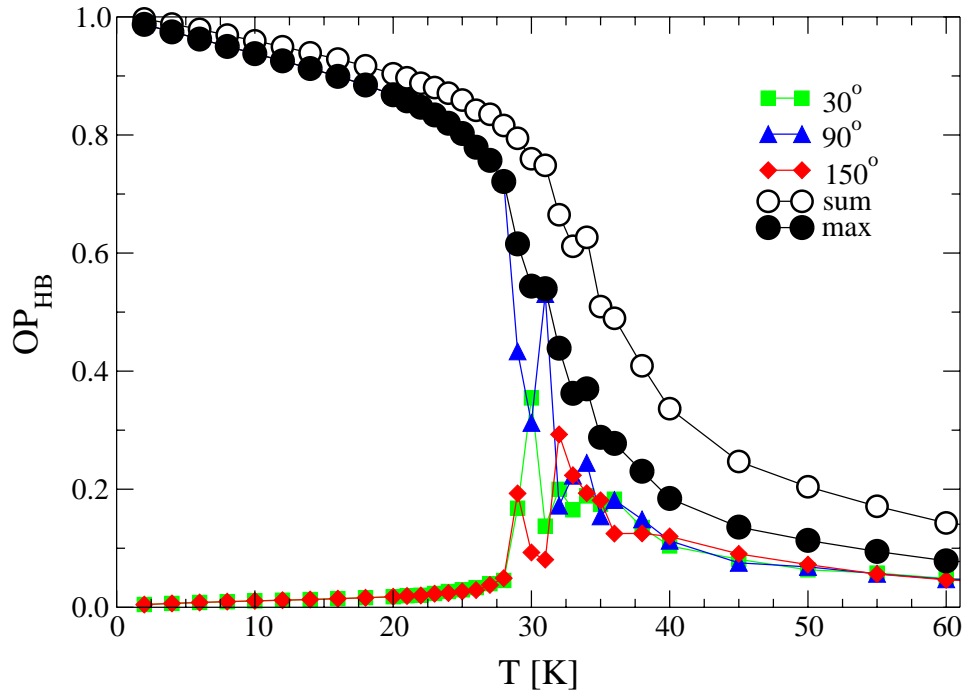


Abbildung 7.5:

Die Ordnungsparameter der Fischgrät-Struktur als Funktion der Temperatur. Der Wendepunkt des Fischgrät-Ordnungsparameters OP_{HB} , der als Maximum der drei Fischgrät-Strukturen gemäß Gleichung (4.15) gebildet wird, kennzeichnet den Phasenübergangspunkt mit $T_{HB} = 32 \text{ K}$. Schon bei tieferen Temperaturen gibt es große Fluktuationen zwischen den drei Fischgrät-Strukturen. Als Referenz ist die Summe der drei einzelnen Ordnungsparameter gezeigt.

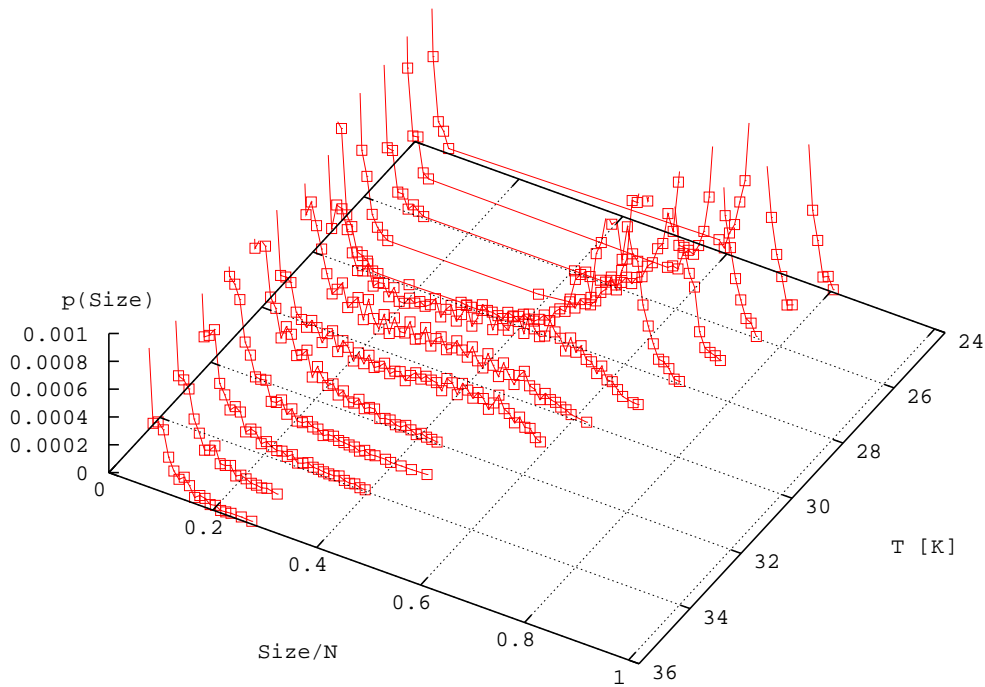


Abbildung 7.6:

Domänenverteilung der Fischgrät-Struktur im Temperaturbereich von 24 – 36 K.

wert vorliegt. Die Temperaturen 29, 30 und 31 K stellen einen Übergangsbereich dar, in dem die Domänenverteilungen zwar deutlich großflächige Domänen anzeigen, die in ihrer Größe hingegen zunehmend fluktuieren, wodurch eine breite Verteilung mit Gewicht zu kleinen Domänengrößen entsteht. Davon deutlich abgegrenzt sind die Verteilungsfunktionen für Temperaturen ab 32 K, die nur zufällige, kurzreichweitige Bildung von Domänen mit Fischgrät-Struktur belegen. Bei der Temperatur 32 K liegt ebenfalls der zweite Peak in der spezifischen Wärme C_V und der Wendepunkt des Fischgrät-Ordnungsparameters, der an dieser Stelle den Wert $OP_{HB} = 0.5$ hat.

Nach all diesen Untersuchungen der verschiedensten Messgrößen wird die Übergangstemperatur von der orientierungsgeordneten Fischgrät-Struktur in die orientierungsungeordnete kommensurable Struktur auf $T_{HB} = 32$ K festgelegt. Dieser Wert deckt sich sehr gut mit der Übergangstemperatur von 33 K, die Talbot et al. (1984) mit nahezu identischen Potenzialen in ihrer Molekulardynamik-Simulation bestimmt haben. In der Arbeit von Talbot et al. (1984) wurde mit lediglich 96 N_2 -Adsorbatmoleküle gerechnet. Das führt zu der Frage, wie sich die Systemgröße in der Simulation auf den Phasenübergang auswirkt.

Eine Finite-Size-Studie wurde mit den Systemlängen $L = 6, 10, 14$ und 20 entsprechend $N = 128, 400, 784$ und 1600 durchgeführt. In Abbildung 7.7 wird als wichtigste Größe der Fischgrät-Ordnungsparameter OP_{HB} als Funktion der Temperatur und der verschiedenen Systemgrößen gezeigt.

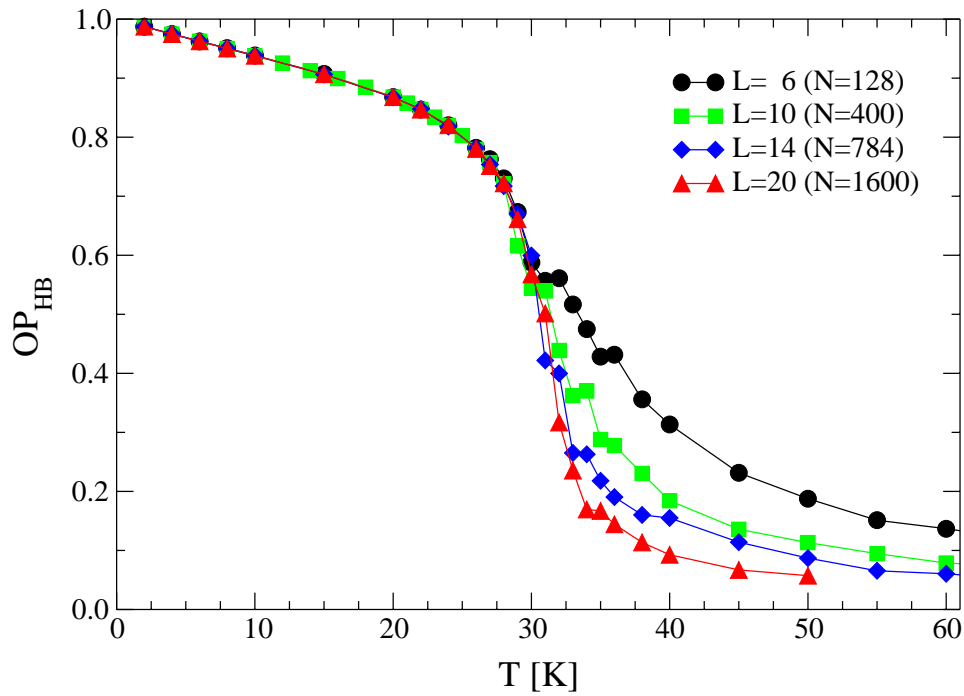
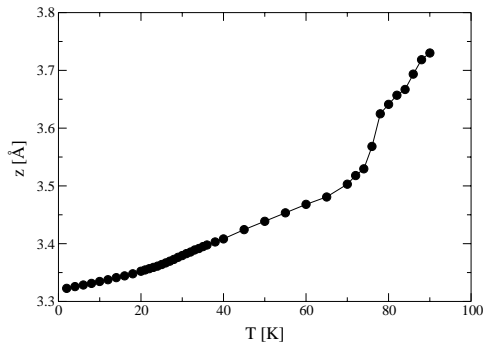


Abbildung 7.7:

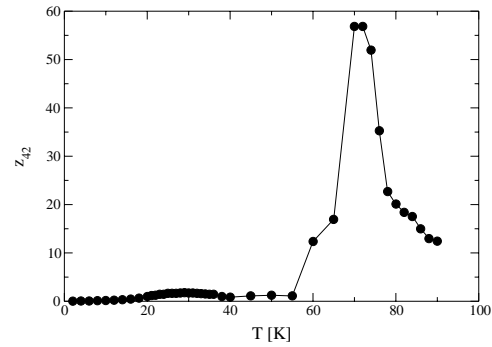
Finite-Size-Effekt am Beispiel des Ordnungsparameters der Fischgrät-Struktur. Mit steigender Systemgröße wird der Übergang immer schärfer und der Ordnungsparameter für höhere Temperaturen geht deutlicher gegen Null. Bis zur Phasenübergangstemperatur stimmen die Temperaturverläufe der OP_{HB} für $L \geq 10$ überein.

Unterhalb der festgestellten Übergangstemperatur von 32 K decken sich alle Kurven, erst oberhalb macht sich der Finite-Size-Effekt deutlich bemerkbar. Der Übergang wird mit steigender Systemgröße immer schärfer insofern, als der Ordnungsparameter einen immer kleiner werdenden Wert anstrebt und somit deutlicher gegen Null geht. Im Rahmen der Rechengenauigkeit ist kein eindeutiger Kumulantschnittpunkt auszumachen und es ist keine Aussage über die Art des Phasenübergangs möglich. In Computersimulationen von Opitz et al. (1993); Marx et al. (1994a) mussten sehr hohe Systemgrößen und Teilchenzahlen, sowie ausgefeilte Analysemethoden gewählt werden, um über die Art des Phasenübergangs eine Aussage treffen zu können. Die beschriebenen Finite-Size-Effekte des Ordnungsparameters OP_{HB} decken sich in jedem Fall qualitativ mit den von Marx et al. (1994a) veröffentlichten Resultaten für den APR-Hamiltonian. Marx et al. (1994a) haben aufgrund einer extensiven Analyse des APR-Modells gezeigt, dass der Orientierungsübergang ein durch Fluktuationen getriebener Phasenübergang schwach erster Ordnung ist. Wie bei der Auswertung der Simulationen dieser Arbeit brachte die gängige Analyse mittels Kumulanten keine Aussage. Es mussten explizit Korrelationslängen im Phasenübergangsbereich betrachtet werden und das für Systeme mit 900, 3600, 14400 und 32400 Teilchen. Solche Systemgrößen sind mit dem realistischen Potenzialansatz unter Berücksichtigung aller Freiheitsgrade in Rahmen dieser Arbeit nicht erreichbar.

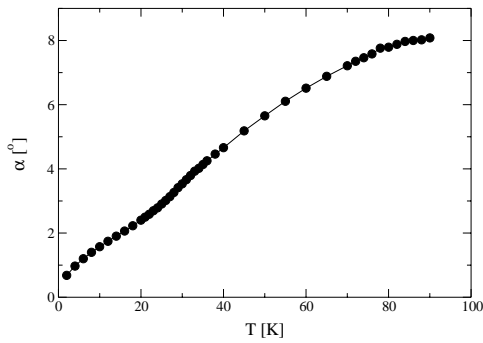
Die vollen dreidimensionalen Freiheitsgrade in der hier vorliegenden Simulation führen im Falle der Translation zu einer Temperaturabhängigkeit der mittleren Höhe z der Massenschwerpunkte über der Graphitsubstrat-Oberfläche wie schon für das System Krypton–Graphit gezeigt worden ist, vgl. Abbildung 5.6 in Kapitel 5.2. Mit dem Fischgrät-Übergang verknüpft ist ein Anwachsen der Höhe z in Abbildung 7.8(a), das im Gegensatz zum Sprung beim Schmelzübergang kontinuierlich verläuft. Die Werte von z in Abhängigkeit der Temperatur decken sich mit den Werten, die Hansen und Bruch (1995) in ihrem Artikel veröffentlicht haben. Da sie die gleichen Substratpotenziale wie in dieser Arbeit verwendet haben, ist das ein weiterer Test für die Korrektheit des entwickelten Simulationsprogramms. *A priori* ist nicht klar, weshalb sich im Momentenverhältnis z_{42} eine Anomalie in diesem Temperaturbereich ausbildet, die in Abbildung 7.8(b) deutlich zu erkennen ist. Theoretisch könnten die Molekülachsen weiterhin parallel zur Substratoberfläche liegen. Im erst durch die freie Rotation ermöglichten Temperaturverlauf des mittleren Tiltwinkels α in Abbildung 7.8(c) und aus dem steilen Anstieg des Momentenverhältnisses α_{42} in Abbildung 7.8(d) lässt sich schließen, dass sich einige (wenige) Stickstoff-Moleküle senkrecht zur Oberfläche stellen, wodurch die Verteilung des Tiltwinkels asymmetrisch wird. Das geschieht schon bei viel tieferen Temperaturen als der des Orientierungsübergangs, und da das Aspektverhältnis des Stickstoff-Moleküls etwas größer als eins ist, haben die weiterhin parallel zur Substratoberfläche liegenden Moleküle zusätzlichen Raum für Rotationen in der Ebene – ein Vorgang, der ganz analog zur Diffusionserhöhung durch Desorption für den Schmelzübergang abläuft. Stellt sich ein Stickstoff-Molekül senkrecht, so dreht es sich nicht um den Massenschwerpunkt, vielmehr verbleibt ein Stickstoff-Atom auf der Höhe parallel zur Oberfläche liegender Moleküle. Das Molekül ragt also als ganzes aus der Ebene heraus und somit liegt der Mas-



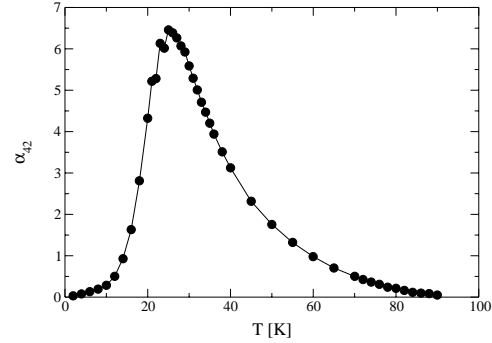
(a) Molekülhöhe



(b) Momentenverhältnis der Molekülhöhe



(c) Tiltwinkel



(d) Momentenverhältnis des Tiltwinkels

Abbildung 7.8:

Die vollen 3D-Freiheitsgrade führen zu einer Temperaturabhängigkeit der mittleren Molekülhöhe z (a) und des mittleren Tiltwinkels α (c). Im Momentenverhältnis z_{42} zeigt sich eine Anomalie, die symmetrisch um den Orientierungsphasenübergang ist (b). Wie schon bei Krypton (vgl. Abbildung 5.8(b)), findet im System Stickstoff-Graphit eine Desorbition von Molekülen aus der Monolage statt, hier bereits bei Temperaturen größer 55 K. Unterhalb des Fischgrät-Übergangs ($T_{HB} = 32$ K) zeigt das Momentenverhältnis α_{42} (d) an, dass sich einige Moleküle aus der Ebene herausdrehen.

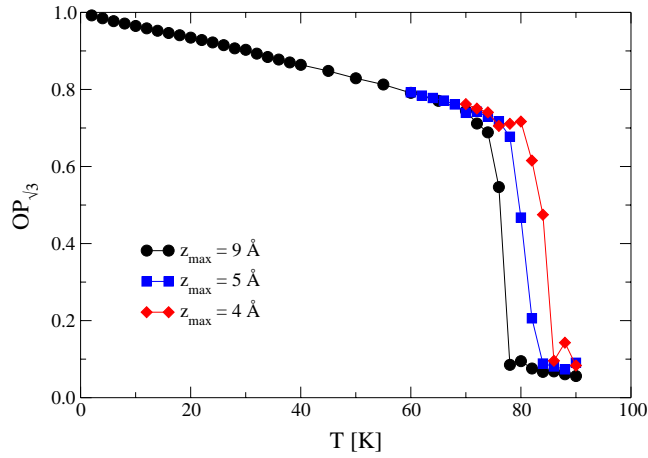
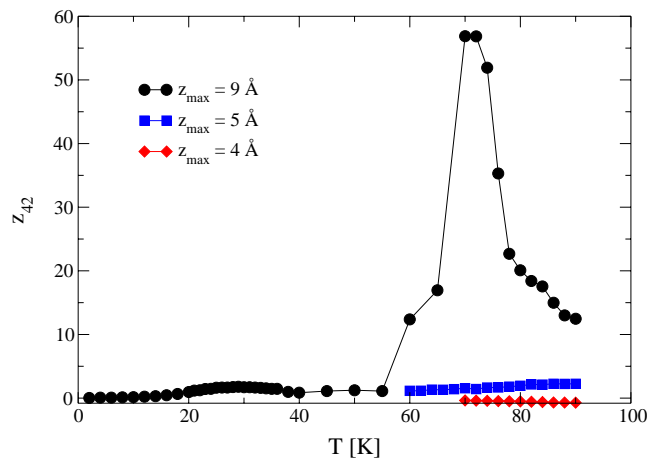
senschwerpunkt systematisch höher als der in der Ebene liegender Moleküle. Auf diese Weise sind die mittlere Adsorbathöhe z und der Tiltwinkel der Moleküle α eng miteinander verknüpft und das erklärt die Asymmetrie der Verteilung von z , die im Momentenverhältnis z_{42} in Abbildung 7.8(b) rund um den Orientierungsphasenübergang sichtbar ist. Das Aufstellen der Moleküle und die Auswirkungen auf den Orientierungs-Phasenübergang haben Talbot et al. (1984) und Hansen und Bruch (1995) in ihren Molekulardynamik-Simulation ebenfalls bemerkt und diskutiert. Hansen und Bruch (1995) sehen diesen Unordnungsübergang im Azimutwinkel bei $T = 22$ K. Bei genau dieser Temperatur findet sich das Anwachsen des Momentenverhältnisses α_{42} in der vorliegenden Simulation, vgl. Abbildung 7.8(d).

Der Schmelzübergang von der kommensurablen in die inkommensurable Phase erfährt im Stickstoff-Graphit-System genau wie im Krypton-Graphit-System einen deutlichen Einfluss durch die Simulationsboxhöhe. In der ersten Simulation mit der Standardhöhe $z_{max} = 9$ Å springt der zugehörige Ordnungsparameter $OP_{\sqrt{3}}$ in Abbildung 7.9(a) bei 76 K. Der Sprung im entsprechenden Momentenverhältnis z_{42} zeigt an, dass schon bei einer Temperatur von 60 K mindestens ein Teilchen die erste Schicht verlassen hat, vgl. Abbildung 7.9(b). In Molekulardynamik-Simulationen mit freier Höhe z beobachteten Hansen und Bruch (1995) schon unterhalb des Schmelzübergangs eine Desorption von Stickstoff-Molekülen und sie legten aufgrund der Sprünge in der intermolekularen Energie und im Strukturfaktor $S_{rel}(1, 1)$ die Schmelztemperatur auf 73 K fest. Dieser Wert harmonisiert sehr gut mit der in der Simulation festgestellten Übergangstemperatur von 76 K.

Wird die Höhe der Simulationsbox auf $z_{max} = 5$ und letztendlich auf 4 Å beschränkt, verschiebt sich die Übergangstemperatur kommensurabel-inkommensurabel zu höheren Temperaturen, wobei sich im Momentenverhältnis z_{42} bei $z_{max} = 5$ Å noch etwas „regt“. Für $z_{max} = 4$ Å wird die experimentelle Schmelztemperatur von 83 K sehr gut getroffen und z_{42} bleibt bei Null. Die deutlichen Sprünge in den verschiedenen Messgrößen (alle Energien, Höhe z , Tiltwinkel α und vor allem natürlich $OP_{\sqrt{3}}$) sowie die Divergenz in der spezifischen Wärme C_V sind deutliche Indizien dafür, dass der kommensurabel-inkommensurabel Übergang ein Phasenübergang erster Ordnung ist, so wie ihn die Experimentatoren ebenfalls klassifizieren (Marx und Wiechert, 1996).

7.3 Simulationsergebnisse Stickstoff-Monolage, quantenmechanisch

Die spannende Frage im Stickstoff-System ist, ob sich durch explizite Berücksichtigung von Quanteneffekten in der Simulation die Fischgrät-Tieftemperaturphase und deren Phasenübergang ändern. Klassisch wurde dieser Phasenübergang bei 32 K lokalisiert, einer im Vergleich zum Schmelzübergang recht niedrigen Temperatur. Bei der Krypton-Monolage machten sich Quanteneffekte bei Temperaturen unterhalb von 50 K bemerkbar, so dass für die Stickstoff-Monolage ebenfalls mit einem Einfluss der Quantenmechanik gerechnet wird.

(a) Ordnungsparameter ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Struktur

(b) Momentenverhältnis der Molekülhöhe

Abbildung 7.9:

Ordnungsparameter der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Struktur (a) und das Momentenverhältnis z_{42} (b) als Funktion der Temperatur und der Simulationsboxhöhe. Genau wie bei der Krypton-Monolage führt das „Einsperren“ der Moleküle in der Monolage zu einer drastischen Temperaturerhöhung des kommensurabel-inkommensurabel Phasenübergangs. Mit $z_{max} = 4 \text{ \AA}$ wird die experimentelle Schmelztemperatur von $T_S = 83 \text{ K}$ in der Simulation genau getroffen.

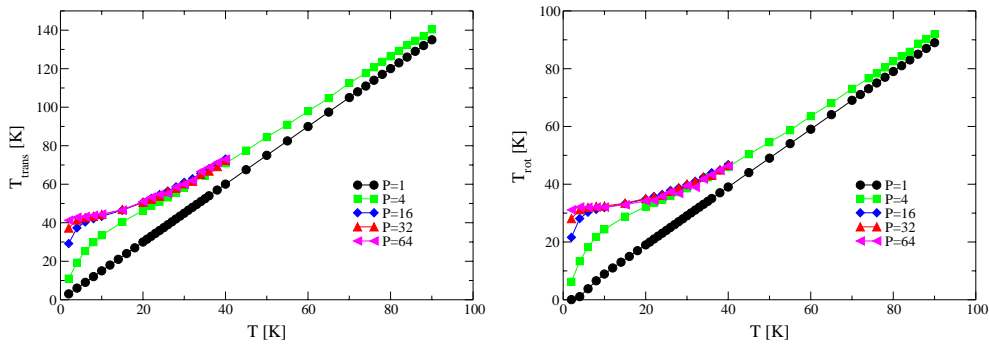
Dazu wird die Trotterzahl P erhöht und die verschiedenen Observablen in Abhängigkeit von dieser Größe und der Temperatur aufgenommen.

Betrachten wir als erstes, wie sich die Quanteneffekte auf die Energien in der PIMC-Simulation auswirken. Quantenfluktuationen des Ortes führen zu einer massiven Erhöhung des Schätzers für die translationskinetische Energie, siehe Abbildung 7.10(a). Betrag die Nullpunktsenergie durch die Ortsunschärfe bei Krypton 24 K, so wird für Stickstoff 45 K abgelesen, also ein nahezu doppelt so großer Wert. Die translationskinetische Energie für $P = 4$ bis zu Temperaturen über den Schmelzübergang hinaus verläuft oberhalb der klassischen Kurve und nähert sich dieser nur langsam an. Der große Einfluss der Quantenmechanik für dieses System wird dadurch untermauert.

Bei Stickstoff als zweiatomigem Molekül liefert zusätzlich die rotationskinetische Energie einen Beitrag zur Nullpunktsenergie in Höhe von ca. 32 K, siehe Abbildung 7.10(b). Eine 2D-Simulation von N_2 Rotatoren mit festgehaltener Translationsordnung von Marx (1992) findet eine Nullpunktsenergie von 30 K. In der vorliegenden Arbeit können die Rotatoren sich aus der Ebene drehen, wodurch die Rotationsenergie erhöht wird. Aus der Analyse der Tieftemperaturstruktur, insbesondere der Verteilung des Tiltwinkels (Abbildung 7.2(c)), wurde gefolgert, dass die Moleküle im Mittel parallel zur Graphit-Oberfläche liegen und der zusätzliche Energiebeitrag somit nicht sehr groß sein kann. Er beträgt tatsächlich nur 2 K. Beim Vergleich mit den Ergebnissen von Marx (1992) muss weiterhin beachtet werden, dass die jeweils verwendeten Modellpotenziale voneinander abweichen.

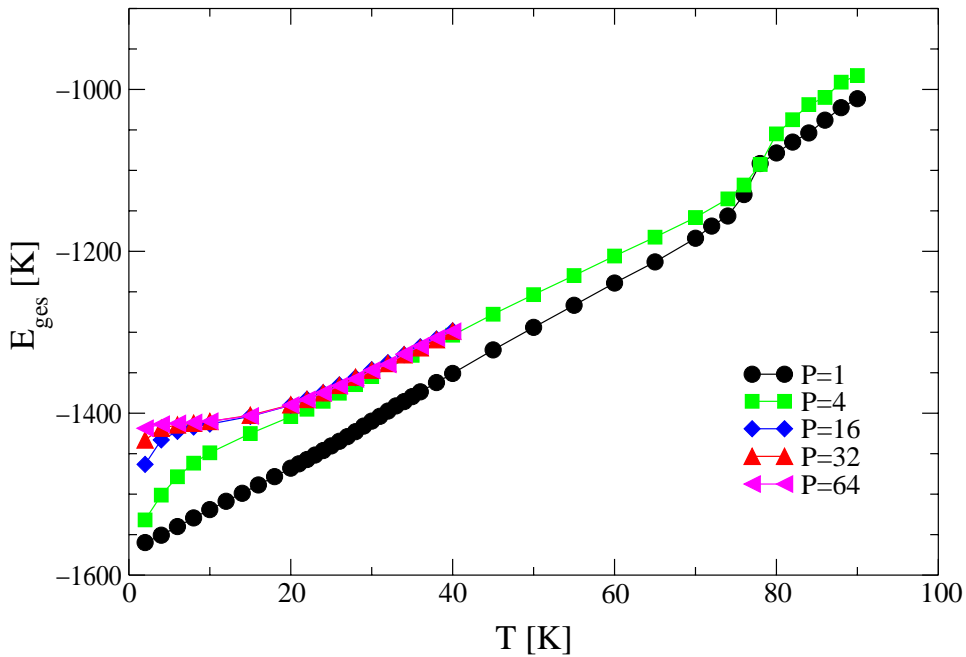
Werden die Beiträge der sich analog verhaltenden anderen Wechselwirkungsenergien (Lennard-Jones-Potenzial, elektrostatisches Potenzial und Substrat-Energie) hinzu genommen, so erreicht die Gesamtenergie der quantenmechanischen Simulation eine Erhöhung gegenüber der klassischen von insgesamt 150 K für $T \rightarrow 0$. Die gleiche Nullpunktsenergie geben Roosevelt und Bruch (1990) im Rahmen von quasiharmonischen Gitterdynamik-Rechnungen an; die verwendeten Modellpotenziale unterscheiden sich leicht von den in dieser Arbeit verwendeten. In Abbildung 7.10(c) ist die massive Zunahme der Gesamtenergie E_{ges} im Vergleich zur Simulation mit $P = 1$ zu sehen. Die Quantenmechanik hat eine sehr große Änderung in allen Energien zur Folge und diese sind so hoch, dass damit der Phasenübergangsbereich der Orientierungsordnung betroffen ist. Die Energie eines Stickstoff-Teilchens in der Nähe des Phasenübergangs der klassischen Simulation entspricht in etwa der Nullpunktsenergie der quantenmechanischen Simulation!

Für Temperaturen größer 30 K befindet sich das System mit $P = 4$ bereits im Quantenlimes, während dieser für ganz tiefe Temperaturen nicht einmal mit $P = 64$ erreicht ist. Das Abknicken der aus der zentrierten Ableitung der Gesamtenergien bestimmte spezifische Wärme C_V in Abbildung 7.11 ist ein deutliches Zeichen dafür. Ansonsten wird für große Trotterzahlen P immer mehr das Verhalten eines Debyeschen Festkörpers angenommen; die spezifische Wärme geht gegen Null für $T \rightarrow 0$ und im Tieftemperaturbereich ist ein T^3 -Gesetz zu erahnen. Im Gegensatz zum Verhalten in der Krypton-Monolage steigt die spezifische Wärme kontinuierlich bis hin zum Orientierungsphasenübergang, der nur ein



(a) Translationskinetische Energie

(b) Rotationskinetische Energie



(c) Gesamtenergie

Abbildung 7.10:

Schätzer für die translations- (a) und rotationskinetische Energie (b) im Temperaturverlauf für verschiedene Trotterzahlen P . Die Quantenfluktuationen in diesen Freiheitsgraden führen zu einer massiven Erhöhung der Gesamtenergie (c).

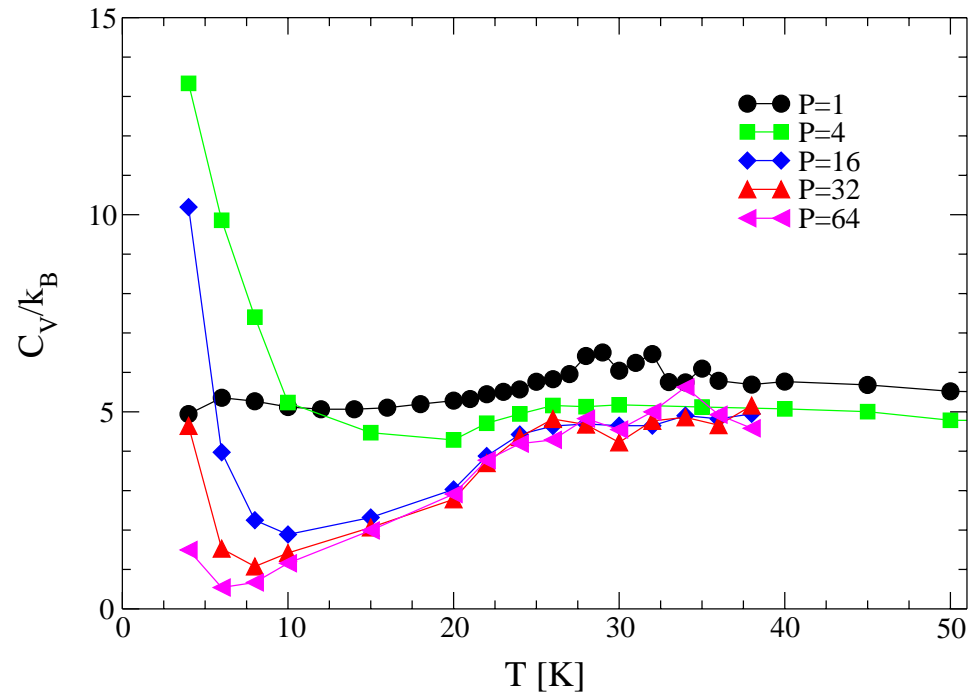


Abbildung 7.11:

Die spezifische Wärme nimmt für steigende Trotterzahlen P immer mehr ein debyesisches Verhalten an, d.h. für kleine Temperaturen gilt $C_V \propto T^3$ und für $T \rightarrow 0$ ist $C_V \rightarrow 0$.

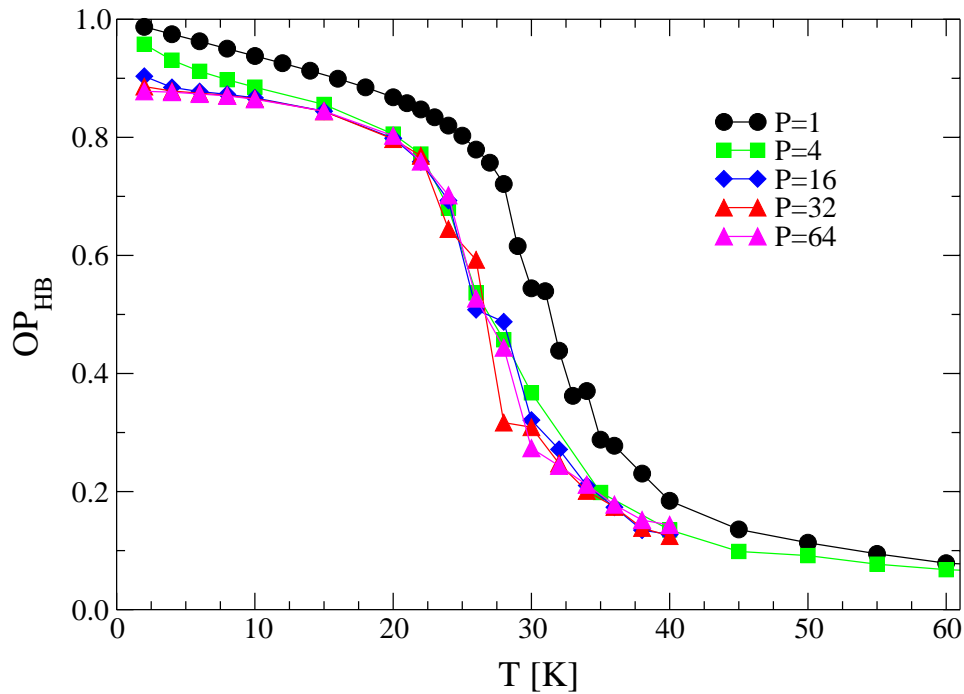


Abbildung 7.12:

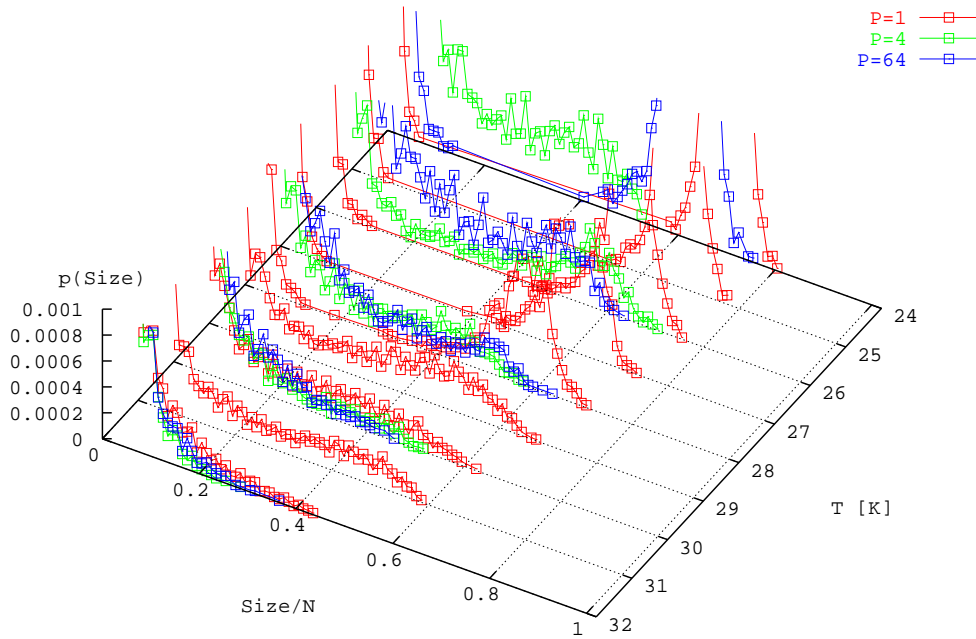
Ordnungsparameter der Fischgrät-Struktur als Funktion der Temperatur für verschiedene Trotterzahlen P .

schwaches Maximum in Abbildung 7.11 ausbildet.

Der Temperaturverlauf des Fischgrät-Ordnungsparameters OP_{HB} in Abbildung 7.12 scheint für die quantenmechanischen Simulationen im Graph gegenüber der klassischen Kurve einfach nach links unten verschoben. Für den Ordnungsparameter OP_{HB} macht sich sowohl die Verbreiterung der Orts- als auch der Winkelverteilung bemerkbar und reduzieren den Ordnungsparameter im Tieftemperaturbereich um 12%. Wie die Energien läuft der Ordnungsparameter mit einer Steigung von Null in die Ordinate ein. Im Bereich des Orientierungsübergangs liegen alle Ordnungsparameter-Kurven für $P \geq 4$ übereinander, d.h. für diese Observable ist die Simulation mit $P = 4$ bereits „ausreichend quantenmechanisch“.

Dies belegt die Domänenverteilung der Fischgrät-Struktur in Abbildung 7.13, bei der kaum ein Unterschied zwischen der Verteilung mit $P = 4$ und der mit $P = 64$ festzustellen ist. Sehr schön ist die Erniedrigung der Phasenübergangstemperatur zu erkennen, die um 4 K gegenüber dem klassischen Wert abgenommen hat. Die Übergangstemperatur von $T_{HB} = 28$ K wird ebenfalls erhalten, wenn der Wendepunkt von OP_{HB} bei 0.5 als Maß herangezogen wird. Das hatte bereits für die klassische Simulation sehr gut zugefallen, vgl. voriger Abschnitt.

Die Quantensimulation trifft mit $T_{HB} = 28$ K die experimentelle Übergangstemperatur

**Abbildung 7.13:**

Die Domänenverteilung der Fischgrät-Struktur für die Trotterzahlen $P = 1, 4$ und 64 zeigt den Fischgrät-Orientierungsübergang bei $T_{HB} = 28$ K an.

exakt. Das zeigt, dass im Falle des Systems Stickstoff–Graphit ein ganz einfaches Modellpotenzial mit Parametern, die aus den Eigenschaften eines freien Stickstoff-Moleküls gewonnen wurden (siehe Kapitel 3.1.2), allein durch Berücksichtigung von Quanteneffekten das experimentelle Verhalten sehr gut wiedergibt und beschreibt. Simulationen und Untersuchungen zum Grundzustand, die die Quantenmechanik nicht berücksichtigten, versuchten bislang auf andere Art und Weise die Simulation in den Bereich des Experimentes zu bringen. Rauber et al. (1982); Bruch (1983); Hansen et al. (1992); Bruch et al. (1997) führten z.B. zusätzliche Potenzial-Termen ein. Das verringerte Quadrupolmoment im X1-Model bei Talbot et al. (1986) erniedrigt letztendlich genauso die Phasenübergangstemperatur wie das Benutzen anderer Potenzialformen (Peters und Klein, 1985a; Opitz, 1993; Opitz et al., 1993).

Die Quantendispersion des Ortes eines Stickstoff-Moleküls in der Simulation, r^D , stimmt erst für Temperaturen ab 40 K mit den theoretischen Werten für ein freies Stickstoff-Molekül in Abbildung 7.14 in etwa überein. Im Vergleich mit der Krypton-Monolage ist das eine etwa doppelt so große Temperatur. Demnach hat das Graphit-Substrat einen recht großen Einfluss auf die Stickstoff-Moleküle in der Monolage bis über den Fischgrät-Orientierungsübergang hinaus.

Die Quantendispersion der (Kugelkoordinaten-)Winkel φ und ϑ ist als Funktion der Temperatur und der Trotterzahl P in Abbildung 7.15 dargestellt. Während sich die Winkelstreuung ϑ^D (Abbildung 7.15(a)) analog zur Quantendispersion des Ortes r^D verhält, zeigt die Dispersion des Azimutwinkels φ^D eine völlig andere Systematik. Für alle Trotter-

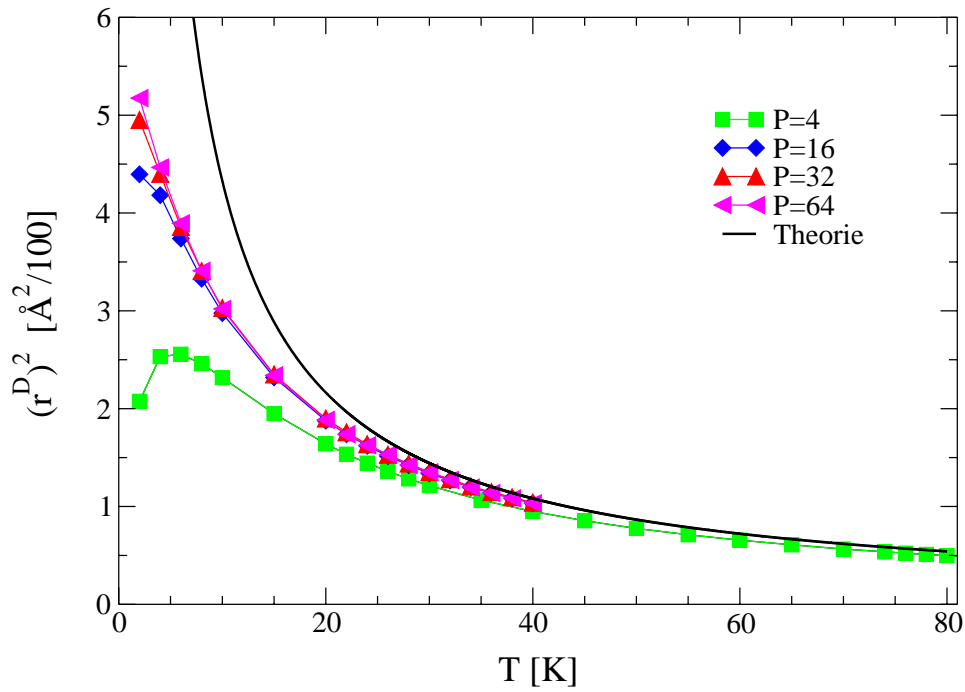
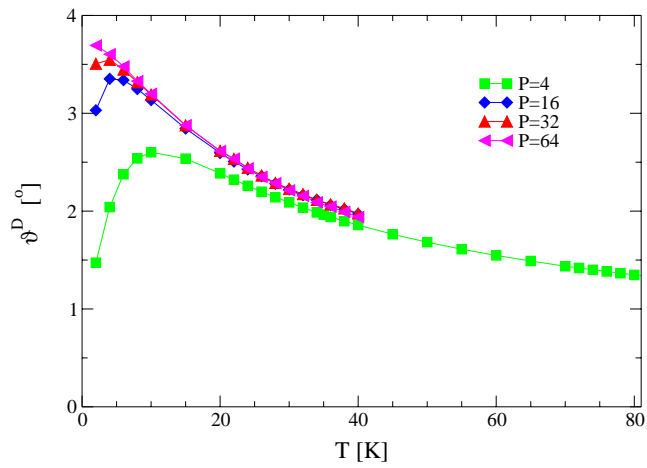
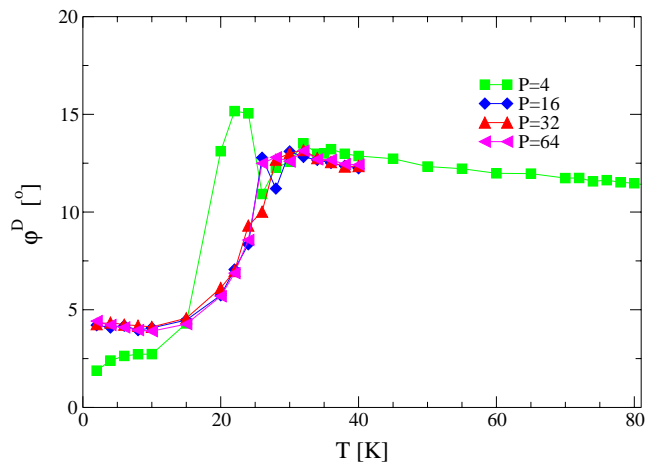


Abbildung 7.14:

Temperaturabhängigkeit der Quantendispersion des Ortes für verschiedene Trotterzahlen P . Die theoretische Kurve für ein freies Stickstoff-Molekül wird in der Simulation erst bei recht hohen Temperaturen nahe dem Schmelzübergang erreicht.

(a) Dispersion des Winkels ϑ (b) Dispersion des Winkels φ **Abbildung 7.15:**

Temperaturabhängigkeit der Quantendispersion der Winkel ϑ (a) und φ (b) für verschiedene Trotterzahlen P .

zahlen P nahezu gleich steigt φ^D in Abbildung 7.15(b) sehr steil bis zu einer Temperatur von ca. T_{HB} an. Ab der Temperatur des Orientierungsphasenübergangs bleibt φ^D auf einem fast konstanten Niveau und sinkt für steigende Temperaturen nur leicht. Die quantenmechanische Dispersion des Winkels φ ist somit eine Observable, die geeignet ist, um den Orientierungsphasenübergang zu lokalisieren. Das ist natürlich nur in Quantensimulationen überhaupt möglich. Der Fischgrät-Übergang hängt somit in erster Linie vom Freiwerden des Rotations-Freiheitsgrades des Azimutwinkels ab.

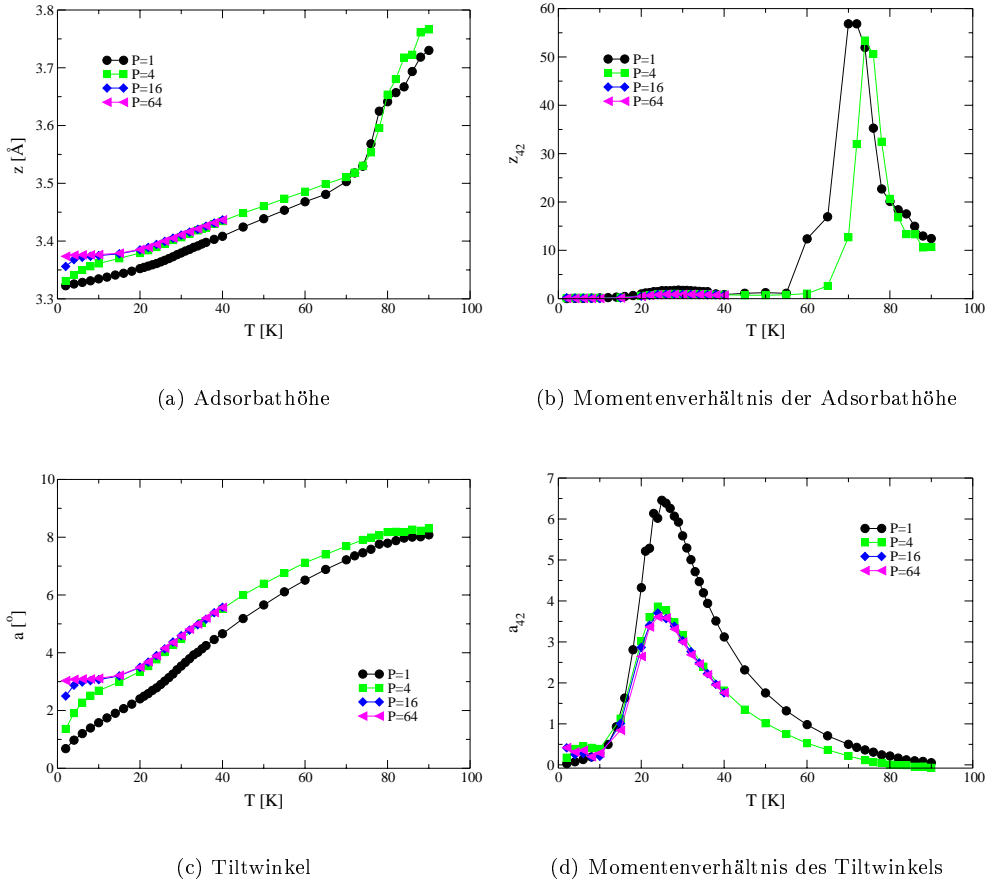


Abbildung 7.16:

Quantenfluktuationen führen zu einer Erhöhung der mittleren Adsorbathöhe z (a) und des Tiltwinkels α (c). Gleichzeitig flachen sich die Momentenverhältnisse (b)+(d) ab, wobei die Lage der Maxima um den Orientierungsübergang herum nahezu konstant bleibt.

Auf Grund der Quantenmechanik und der damit verbundenen Orts- und Winkelunschärfe steigen die mittlere Adsorbathöhe z und der Tiltwinkel α gegenüber der klassischen Kurve, siehe Abbildungen 7.16(a) und 7.16(c). Durch die größere Anzahl von Rotatoren werden die Verteilungen glatter und damit sinken die Momentenverhältnisse z_{42} (Abbildung 7.16(b))

und α_{42} (Abbildung 7.16(d)) im Vergleich zu den klassischen Werten. Die Lage der Maxima ist im Bereich des Fischgrät-Orientierungsübergangs nahezu konstant; nur beim Schmelzübergang steigt die quantenmechanische Kurve mit $P = 4$ für z_{42} erst bei höheren Temperaturen an, wodurch die Phasenübergangstemperatur leicht größer ist als bei der klassischen Kurve. Dennoch findet in diesem System eine Desorption von Molekülen statt, bevor der kommensurabel-inkommensurabel Übergang durch einen Sprung z.B. in der Adsorbathöhe z angezeigt wird. In diesem Temperaturbereich decken sich die quantenmechanischen Werte nahezu mit den klassischen, d.h. die Quantenmechanik spielt nur eine untergeordnete Rolle. Deswegen wird die Schmelztemperatur $T_S = 84$ K aus der klassischen Simulation mit Einschränkung der Höhe auf den Wert $z_{max} = 4$ Å als Phasenübergangstemperatur der Phasen kommensurabel und inkommensurabel genommen.

Kapitel 8

Kohlenmonoxid auf Graphit

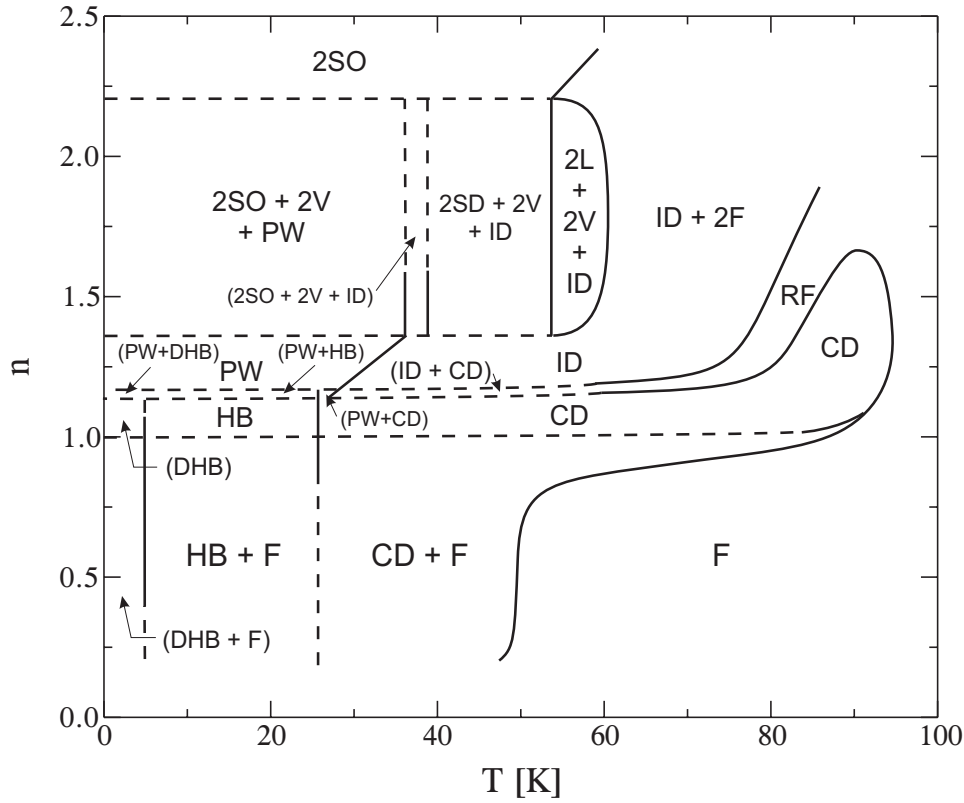
8.1 Experimentelles Phasendiagramm

Die Ähnlichkeit zwischen den beiden Molekülen Stickstoff und Kohlenmonoxid, auf die in Kapitel 3.1.3 schon näher eingegangen wurde, legt nahe, dass sich die Phasendiagramme der entsprechenden Adsorbat-Systeme sehr ähneln. In der Tat zeigt das aus dem Übersichtsartikel von Marx und Wiechert (1996) entnommene Phasendiagramm des CO-Graphit-Systems in Abbildung 8.1 deutliche Parallelen zu dem des N₂-Graphit-Systems, vgl. Abbildung 7.1 und Tabelle 8.1.

Abkürzung	Beschreibung der Phase
F	Flüssige Phase
RF	Reentrance-Bereich der flüssigen Phase
CD	Feste kommensurable ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$)-Phase, orientierungsungeordnet
HB	Fischgrät-Phase, orientierungsgeordnet
DHB	Dipolar orientierungsgeordnete Fischgrätphase
PW	Inkommensurable Windrad-Phase, orientierungsgeordnet
ID	Feste inkommensurable Phase, orientierungsungeordnet
2L	Flüssigkeits-Phase in der zweiten Schicht
2V	Dampf-Phase in der zweiten Schicht
2F	Flüssige Phase in der zweiten Schicht
2SO/2SD	Feste Phase in der zweiten Schicht mit Orientierungs-Ordnung/Unordnung

Tabelle 8.1:

Die Bedeutung der Abkürzungen des Kohlenmonoxid-Phasendiagramms mit kurzer Beschreibung der Phasen.

**Abbildung 8.1:**

Experimentelles Phasendiagramm von Kohlenmonoxid für Dichten $n \leq 1.1$ nach Wiechert und Kortmann (1999). Es gleicht im wesentlichen dem Phasendiagramm von Stickstoff, vgl. Abbildung 7.1 und Tabelle 7.1. Hier tritt statt einer uniaxial inkommensurablen Phase ($n \simeq 1.15$) eine inkommensurable Windrad-Phase auf (PW). Bei ganz tiefen Temperaturen < 5 K und im (Sub-)Monolagenbereich orientieren sich die Moleküle innerhalb der Fischgrät-Struktur dipolar (DHB). In Tabelle 8.1 werden alle Phasen mit ihren Abkürzungen kurz erläutert.

Das Phasendiagramm basiert auf Messungen der spezifischen Wärme (Inaba et al., 1988, 1991; Feng und Chan, 1990, 1993; Wiechert und Arlt, 1993), die Strukturen der Phasen wurden durch Röntgenstreuung (Moroshige et al., 1985), LEED (You und Fain Jr., 1985b) und Neutronenstreu-Experimente (Kortmann et al., 1997) identifiziert. Bei Submonolagen-Bedeckungen ($0.2 < n < 0.75$) kondensiert das System unterhalb von 48 K in eine kommensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur in Koexistenz mit der fluiden Phase (CD+F). Die Schmelzlinie steigt für Bedeckungen $n > 0.75$ sehr rasch zu höheren Temperaturen wie schon bei Krypton und Stickstoff. Die Schmelztemperatur von ca. 94 K (Feng und Chan, 1990) für $n > 1$ übertrifft selbst die des dreidimensionalen CO-Festkörpers (ca. 68.1 K), wofür die stabilisierenden Wechselwirkungen des Substrates verantwortlich sein dürften. Der Schmelzübergang wird als ein Phasenübergang erster Ordnung angesehen, zumindest für $n < 1.2$.

Der Orientierungsübergang, den spezifische Wärmemessungen (Moroshige et al., 1985; You und Fain Jr., 1985b; Inaba et al., 1991; Feng und Chan, 1993; Kortmann et al., 1997) bei 26 K lokalisieren, ist sehr breit und in den Messkurven von C_V kaum auszumachen. Die Art des Orientierungsübergangs und die Vorgänge, die dabei eine Rolle spielen, sind experimentell nicht geklärt und in diesem Zusammenhang sind viele Fragen offen. Wie bei Stickstoff ist die Übergangstemperatur bedeckungsunabhängig bis hin zu $n = 1.2$ Monolagen. Die Struktur der orientierungsgeordneten Phase (HB) ist wie bei Stickstoff eine Fischgrät-Struktur (Moroshige et al., 1985; You und Fain Jr., 1985b; Kortmann et al., 1997), die auf Grund der starken quadrupolaren Wechselwirkungen zwischen den Molekülen gebildet wird. Es fällt auf, dass die Übergangstemperatur mit 26 K niedriger als die von Stickstoff mit 28 K ist. Auf Grund des gegenüber N_2 um einen Faktor 1.2 größeren Quadrupolmoments würde eigentlich eine höhere Übergangstemperatur bei CO erwartet werden, wie es im dreidimensionalen Festkörper beim α - β -Übergang der Fall ist.

Eine Kompression der Monolage führt zu einem kommensurabel-inkommensurabel Übergang (C-IC) bei einer Bedeckung von $n = 1.15$. Die inkommensurable Phase ist bei hohen Temperaturen orientierungsungeordnet (ID) und geht bei etwa 35 K in eine orientierungsgeordnete Windrad-Phase (PW) über, bei der jedes vierte Molekül senkrecht zur Oberfläche steht während die anderen drei nahezu parallel in der Basalebene des Graphits liegen (Moroshige et al., 1985; You und Fain Jr., 1985b). Die zweite Lage bildet sich dann ab $n = 1.35$ heraus.

Durch die Existenz eines wenn auch kleinen Dipolmomentes und der durch die verschiedenen Atome möglichen Identifizierung der „Kopf-Schwanz“-Orientierung des Moleküls (engl. head-tail) besitzt Kohlenmonoxid gegenüber Stickstoff einen zusätzlichen Freiheitsgrad. Dieser macht sich im (Sub-)Monolagen-Bereich $n < 1.15$ bemerkbar, in dem ein Phasenübergang bei einer Temperatur von 5.18 K beobachtet wird (Inaba et al., 1991; Wiechert und Arlt, 1993; Wiechert und Kortmann, 1999). Ergebnisse aus Neutronenstreuung (Kortmann et al., 1997) werden so interpretiert, dass die Tieftemperaturstruktur eine dipolar geordnete Fischgrät-Struktur besitzt. Die genaue Struktur dieser End-zu-End-geordneten Phase ist experi-

mentell nicht geklärt; so sind ferroelektrische oder antiferroelektrische Dipol-Orientierungen innerhalb der Fischgrät-Struktur denkbar.

8.2 Simulationsergebnisse CO-Monolage, klassisch

Alle Simulationen zur CO-Monolage sind, soweit nicht anders vermerkt, mit einer Konfiguration von 400 CO-Molekülen durchgeführt worden, das entspricht einer Graphit-Oberfläche von $73.80 \times 85.22 \text{ \AA}$. Die Moleküle können sich bis zu einer Höhe von 9 \AA , wo sich eine reflektive Wand befindet, frei bewegen und drehen, vgl. Kapitel 4.3.3. Um die Relaxation des Systems in eine dipolar geordnete Struktur mit Kopf-Schwanz-Orientierung zu beschleunigen, wurde in der Simulation eine zusätzliche Monte Carlo-Bewegung eingeführt, die eine 180° -Drehung eines gesamten Moleküls probiert. Details zu den einzelnen Monte Carlo-Bewegungen wurden in Kapitel 4.3.1 vorgestellt.

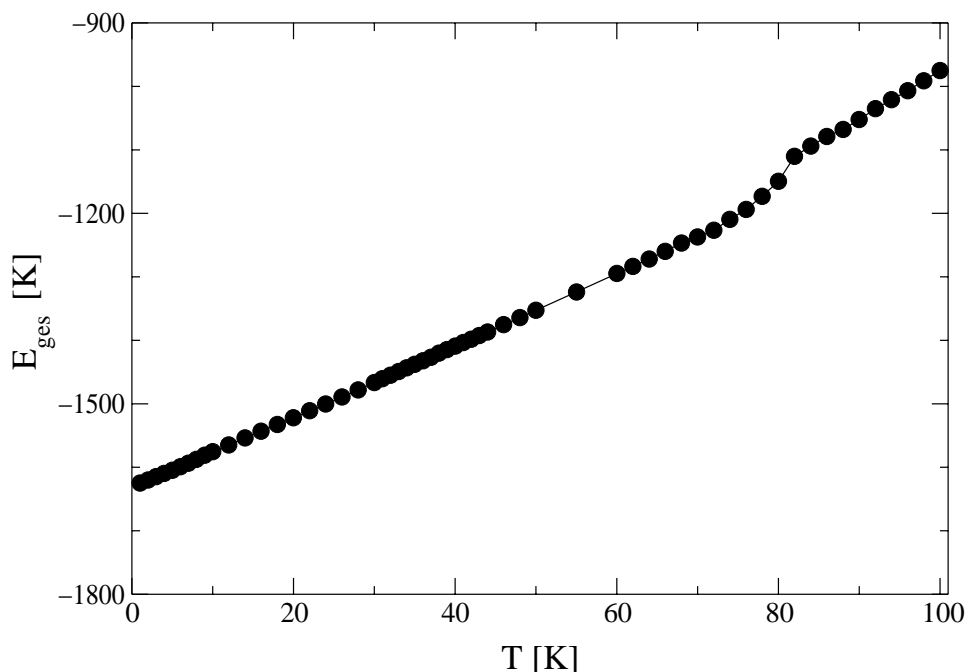
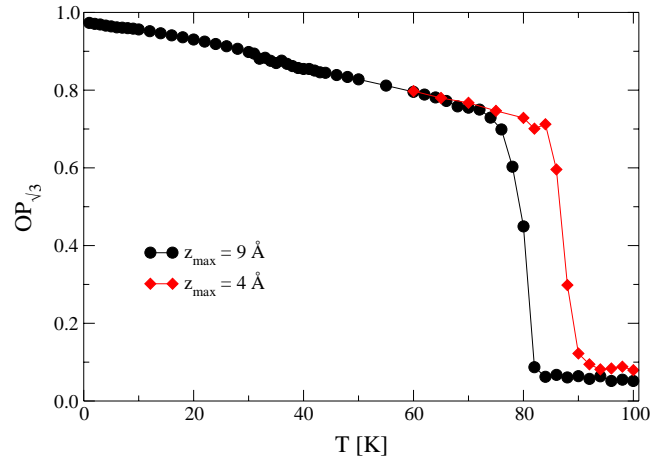
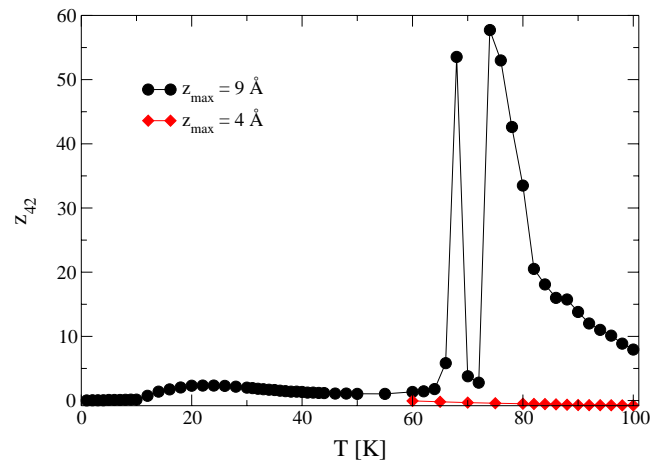


Abbildung 8.2:

Temperaturverlauf der Gesamtenergie E_{ges} . Deutlich zu sehen ist der kommensurabel-inkommensurabel Phasenübergang bei 80 K.

Der Temperaturverlauf der Gesamtenergie in Abbildung 8.2 weist auf den ersten Blick außer einem Sprung bei 80 K keine Besonderheiten auf. Bei dieser Temperatur findet der Phasenübergang kommensurabel-inkommensurabel statt, den der Ordnungsparameter der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur in Abbildung 8.3(a) durch einen Sprung ebenfalls anzeigt. Genau wie schon bei Krypton und Stickstoff desorbieren im CO-Graphit-System schon bei tieferen

Temperaturen einige Moleküle aus der ersten Schicht. Interessanterweise ist im Momentenverhältnis z_{42} (Abbildung 8.3(b)) zu sehen, dass mindestens ein CO-Molekül schon bei 66-68 K in die zweite Schicht gegangen ist. Dann muss es wieder einen Platz in der Monolage gefunden haben, denn z_{42} ist bei 70 und 72 K wieder auf einen niedrigen Wert zurückgesprungen. Ab 74 K bleiben die desorbierten Moleküle dann dauerhaft in der zweiten Schicht

(a) Ordnungsparameter der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Struktur

(b) Momentenverhältnis der Molekülhöhe

Abbildung 8.3:

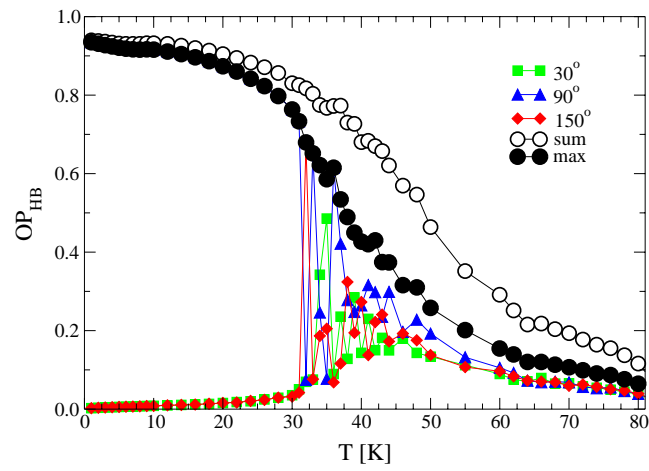
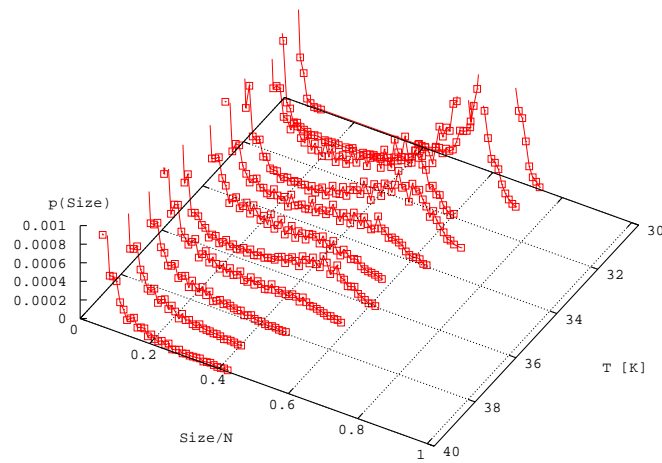
Ordnungsparameter der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur (a) und das Momentenverhältnis z_{42} (b) als Funktion der Temperatur und der Simulationsboxhöhe. Wie schon von Krypton und Stickstoff bekannt führt das „Einsperren“ der Moleküle in der Monolage zu einer drastischen Temperaturerhöhung des kommensurabel-inkommensurabel Phasenübergangs.

bzw. bilden ein Gas oberhalb der ersten Lage. Werden die CO-Moleküle in der Monolage festgehalten, indem die Simulationsboxhöhe auf $z_{max} = 4 \text{ \AA}$ beschränkt wird, verschiebt sich die Phasenübergangstemperatur kommensurabel-inkommensurabel zu höheren Temperaturen und kommt in gute Übereinstimmung mit der experimentellen Schmelztemperatur von $T_S = 86 \text{ K}$, die aus dem Phasendiagramm in Abbildung 8.1 abgelesen werden kann.

Für die Lage des kommensurabel-inkommensurabel Phasenübergangs ist in der Hauptsache das Lennard-Jones-Potenzial verantwortlich und da bei der Modellierung des CO-Moleküls die beiden Wechselwirkungszentren einen leicht größeren intramolekularen Abstand besitzen als beim Modell des Stickstoff-Moleküls, war schon von vorneherein zu vermuten, dass die Übergangstemperatur der CO-Monolage etwas höher liegen würde als die der N_2 -Monolage. Die Temperatur des kommensurabel-inkommensurabel Phasenübergangs in der Simulation trifft bei beiden Molekülen sehr gut die experimentelle Schmelztemperatur, wenn die Desorption der Moleküle aus der Monolage unterbunden wird. Dies zeigt, dass die Beschreibung der van der Waals-Wechselwirkungen mittels Lennard-Jones-Potenzialen recht gut ist.

So wie die Lennard-Jones-Wechselwirkung den Translationsübergang bestimmt, wird der Orientierungsübergang von den Quadrupolmomenten der Moleküle getrieben. Das Quadrupolmoment des in dieser Simulation benutzten Modells von CO ist um einen Faktor 1.35 größer als das eines Stickstoff-Moleküls in der Simulation, vgl. Tabelle 3.3. Auf Grund dieser Argumentation müßte der Orientierungsübergang bei $1.35 \times 32 \text{ K}$ (der Übergangstemperatur in der klassischen N_2 -Simulation), also 43 K liegen. Wie in der Simulation von Stickstoff wird aber die mittlere Höhe der CO-Monolage mit steigender Temperatur wachsen und durch die Translations-Rotations-Kopplung zu einer Erniedrigung des Orientierungsübergangs hinsichtlich der Temperatur führen. Da für CO die gleichen Lennard-Jones-Parameter wie für N_2 gewählt wurden, werden sich die mittleren Höhen beider Systeme bis in die Nähe des kommensurabel-inkommensurabel Phasenübergangs bzw. der Desorption von Molekülen kaum unterscheiden.

Dass überhaupt eine Fischgrät-Struktur bei tiefen Temperaturen vorliegt zeigt der Fischgrät-Ordnungsparameter OP_{HB} in Abbildung 8.4(a), der gemäß Gleichung (4.15) als Maximum der drei Fischgrät-Orientierungen zum Zeitpunkt der Berechnung gebildet wird. Wie schon aus den Vorüberlegungen abgeschätzt, wird der Fischgrät-Übergang knapp unterhalb von 40 K gefunden. Gegenüber dem Temperaturverhalten von OP_{HB} der Stickstoff-Monolage (Abbildung 7.5) ist der Orientierungsübergang von CO deutlich breiter und erst die Studie der Domänenverteilungen der Fischgrät-Strukturen in Abbildung 8.4(b) macht es möglich, die Übergangstemperatur genauer zu bestimmen. Bis zu 31 K besteht das System im wesentlichen aus einer großen Fischgrät-Struktur mit 90° -Orientierung. Ab 32 K gibt es massive Fluktuationen und Umorientierungen; das gesamte System „kippt“ aus der 90° - in die 150° -Orientierung der Fischgrät-Struktur, um im nächsten Temperaturschritt wieder die ursprüngliche Orientierung einzunehmen, siehe Abbildung 8.4(a). Bis zu 37 K gibt es langreichweitige Domänen mit Fischgrät-Struktur. Das ändert sich ab 38 K, ab die-

(a) Ordnungsparameter OP_{HB} 

(b) Domänenverteilungen

Abbildung 8.4:

Die Ordnungsparameter der Fischgrät-Strukturen (a) und die Domänenverteilungen als Funktion der Temperatur.

ser Temperatur weisen die Domänenverteilungen nur auslaufende Kurven durch kurzzeitige Fluktuationen auf. Zwischen 37 und 38 K liegt der Wendepunkt der Ordnungsparameterkurve bei einem Wert von $OP_{HB} \simeq 0.5$.

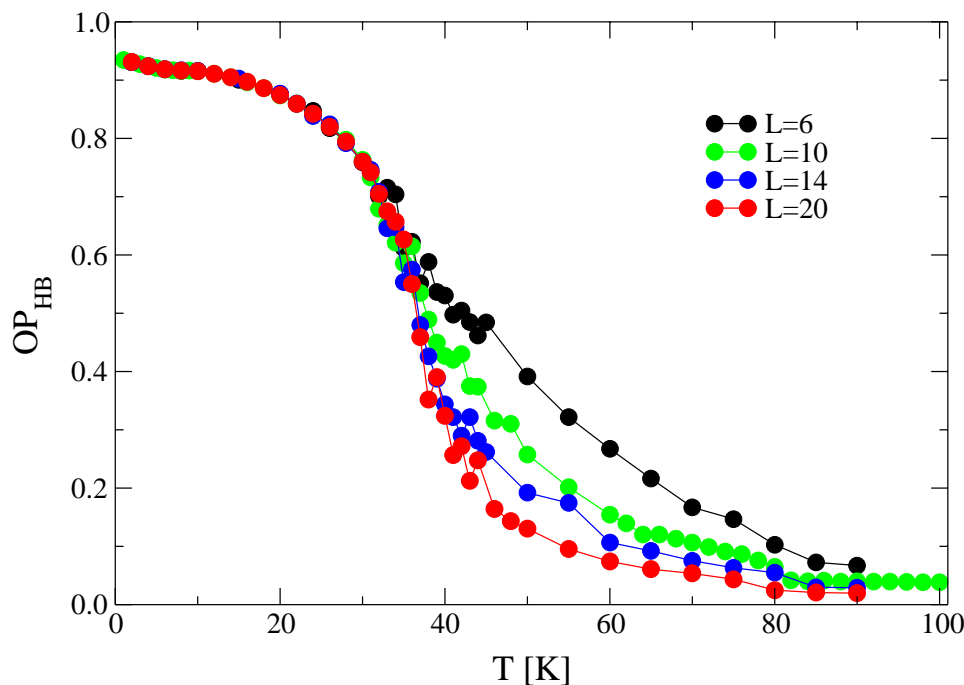
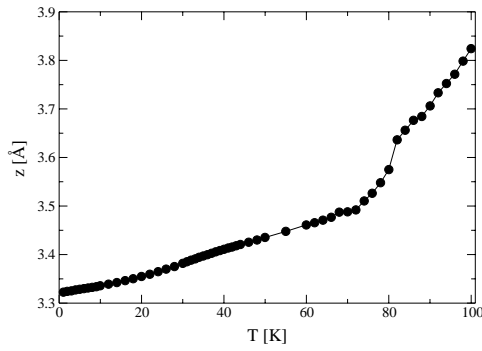


Abbildung 8.5:

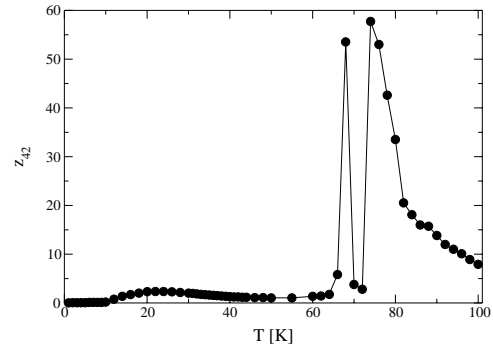
Finite-Size-Effekt am Beispiel des Ordnungsparameters der Fischgrät-Struktur.

Eine Finite-Size-Studie, siehe Abbildung 8.5, ergibt, dass sich das Verhalten von OP_{HB} für Systemgrößen $L = 10, 14$ und 20 (entspricht den Molekülzahlen $N = 400, 784$ und 1600) im kritischen Bereich des Orientierungs-Phasenübergangs kaum ändert. Auf Grund dessen wird dem Phasenübergang der orientierungsgeordneten Fischgrät-Struktur in die orientierungsungeordnete $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur die Temperatur $T_{HB} = 37$ K in der klassischen Simulation zugeordnet. Leider ist es im Rahmen der Rechengenauigkeit nicht möglich, durch die Methode der Kumulantenschnittpunkte die Übergangstemperatur zu bestimmen oder die Frage nach der Ordnung des Phasenübergangs zu klären.

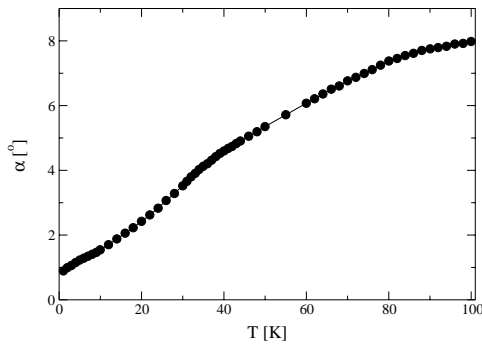
Völlig unklar bleibt bis jetzt weiterhin, wieso im Experiment ein schwacher Peak in der spezifischen Wärme bei 26 K, also gut 10 K unter dem hier beobachteten Orientierungsübergang, auftaucht. Die klassische Simulation verhält sich so, wie von der Theorie erwartet. Auf Grund des höheren Quadrupolmomentes von CO ist die Übergangstemperatur mit $T_{HB} = 37$ K gegenüber der der Stickstoff-Monolage (klassisch: $T_{HB} = 32$ K) erhöht. Die Kohlenmonoxid-Moleküle verhalten sich in den Simulationen jedoch anders als die Stickstoff-Moleküle. Der Peak des Momentenverhältnisses z_{42} , der im N_2 -Graphit-System beim Orientierungsübergang liegt, ist hier bei viel niedrigeren Temperaturen lokalisiert, vgl.



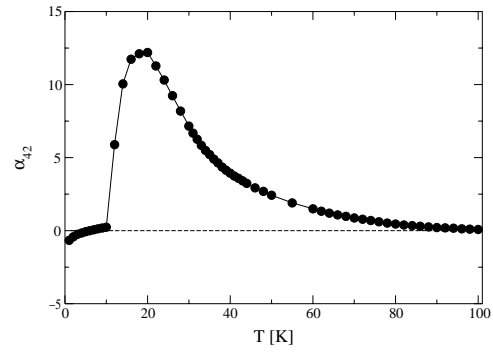
(a) Molekülhöhe



(b) Momentenverhältnis der Molekülhöhe



(c) Tiltwinkel



(d) Momentenverhältnis des Tiltwinkels

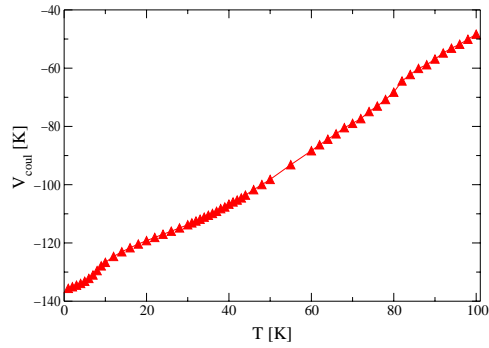
Abbildung 8.6:

Temperaturabhängigkeit der mittleren Molekülhöhe z (a) und des mittleren Tiltwinkels α (c) mit den dazugehörigen Momentenverhältnissen (b)+(d).

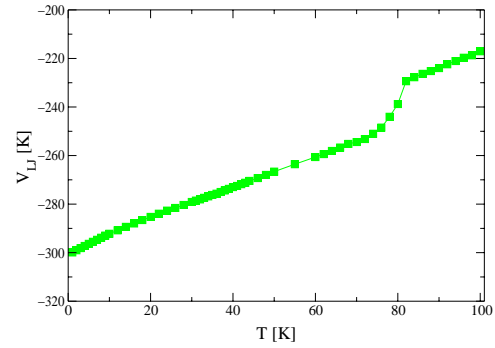
Abbildung 8.6(b). Eine wichtige Rolle spielt dabei wieder die Kopplung von Tiltwinkel und Höhe des Massenschwerpunktes. Richten sich die Moleküle auf, d.h. nimmt der Tiltwinkel zu, so hebt sich damit genau wie bei Stickstoff das gesamte Molekül aus der Ebene heraus, da die Abstoßung des Graphit-Substrates keine Drehung um den Massenschwerpunkt zulässt. Beim Momentenverhältnis α_{42} in Abbildung 8.6(d) ist schon für Temperaturen ab 12 K eine deutliche Tendenz zum Senkrechtstellen der CO-Moleküle zu erkennen. War das Maximum von α_{42} bei N_2 in der Nähe des Phasenübergangs, so ist es in der CO-Monolage schon bei 20 K und damit ganze 17 K unterhalb von T_{HB} ! Das zeigt, dass CO sehr viel leichter als N_2 Windrad-Strukturen ausbildet und erklärt die Existenz einer solchen Phase bei höheren Bedeckungen als der Monolage, vgl. vorheriger Abschnitt über das experimentelle Phasendiagramm.

Bei der Potenzialstudie in Kapitel 4.3.5 wurden Simulationsergebnisse mit einem Substratpotenzial vorgestellt, das, neben der Steeleschen Fourierentwicklung des Lennard-Jones-Potenzials plus Quadrupolwechselwirkung, induzierte Wechselwirkungen beinhaltet. Die zusätzlichen Dreikörperpotenziale bestanden aus Bildmolekülen, die die van der Waals-Wechselwirkung beeinflussen, und Bildladungen, die die Reaktion des Graphits auf elektrostatische Momente beschreibt, vgl. Kapitel 3.3. Die Tieftemperaturstruktur der Simulation einer reinen CO-Monolage mit diesem erweiterten Potenzial bestand allein aus Windrad-Strukturen, siehe Abbildung 4.8(b). Werden die Bildladungen in der Simulation nicht berücksichtigt, stellt sich die Fischgrät-Struktur ein, die ja auch experimentelle Analysen als Orientierungsordnung vorfinden. Die Einführung von Bildladungen und damit der Versuch, die elektrischen Eigenschaften des Graphit-Substrats zu modellieren, resultiert in einer massiven Unterstützung des Aufstellens der CO-Moleküle, das in dieser Form schon in früheren Simulationen beobachtet wurde (Peters und Klein, 1985a; Belak et al., 1985). Da die Wirkung der Bildladungen effektiv zu stark für CO ausfällt und den experimentellen Ergebnissen widerspricht, wurde eine Verschiebung der Spiegelebene diskutiert (Hansen et al., 1992). Die Verschiebung fand in der durchgeführten Potenzialstudie bereits Verwendung und brachte sichtlich keine wirkliche Verbesserung der Situation. Auf Grund des kleinen Dipolmoments der CO-Moleküle ist es jedoch sehr wahrscheinlich, dass eine Wechselwirkung mit dem Graphit stattfindet. Und schon ohne deren explizite Berücksichtigung zeigen die CO-Moleküle eine auffällige Tendenz zum Senkrechtstellen und damit Bilden von Windrad-Strukturen, und das bei Temperaturen, die relativ weit unterhalb des gefundenen Fischgrät-Übergangs liegen. Die experimentell gefundene Anomalie bei 26 K könnte aus diesen Überlegungen heraus vielleicht den Phasenübergang von einer Fischgrät- in eine Windrad-Struktur markieren, und nicht den Fischgrät-Ordnungs-Unordnungsübergang.

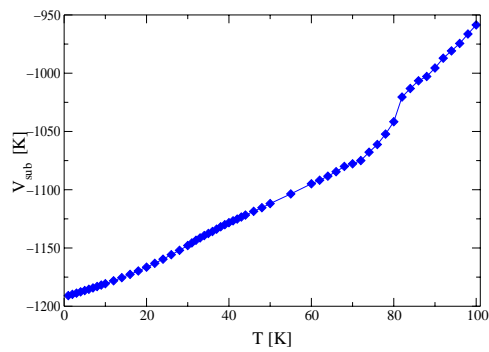
Die Energie-Observablen zeigen um den Fischgrät-Übergang eine kaum merkliche Änderung im Temperaturverlauf. Am deutlichsten fällt dies in der elektrostatischen Energie V_{coul} (Abbildung 8.7(a)) und dem Substratpotenzial V_{sub} (Abbildung 8.7(c)) aus, während sich in der Lennard-Jones-Energie V_{LJ} (Abbildung 8.7(b)) und in der Gesamtenergie V_{total} (Abbildung 8.7(d)) nichts abzeichnet. Nur ein schwaches und breites Maximum ist beim Orientierungsübergang in den Energieableitungen, dargestellt in Abbildung 8.8(a), zu sehen. Bei



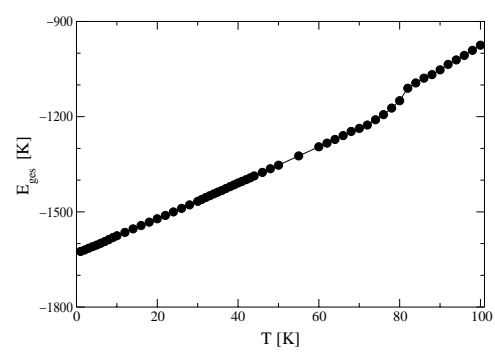
(a) Coulomb-Energie



(b) Lennard-Jones-Potenzial



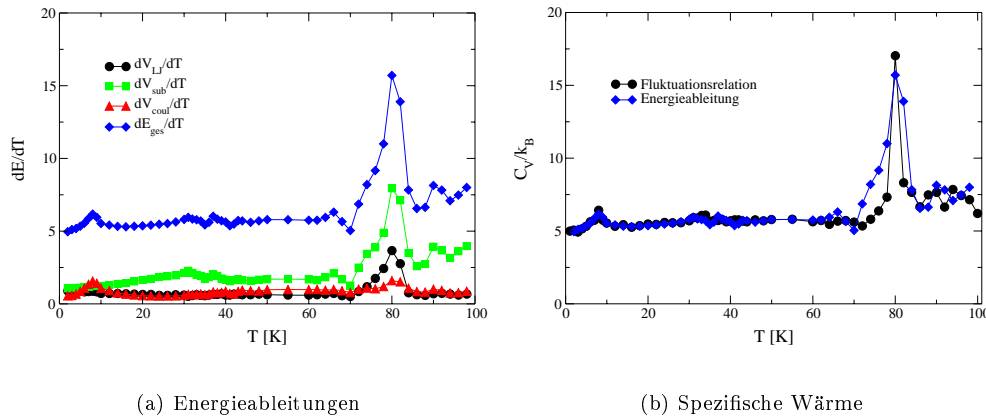
(c) Substrat-Energie



(d) Gesamtenergie

Abbildung 8.7:

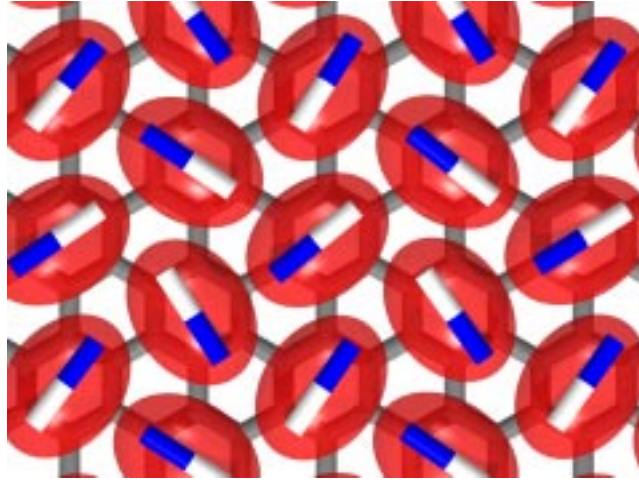
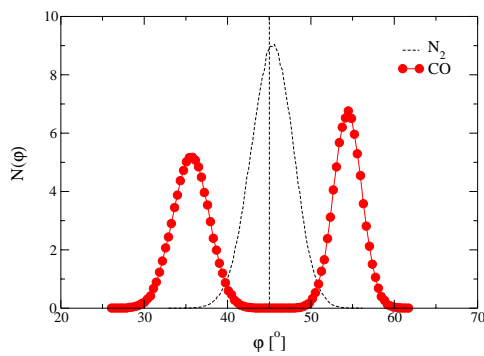
Die Temperaturverläufe aller Energien im Überblick: (a) elektrische Wechselwirkung zwischen den CO-Molekülen V_{coul} , (b) die intermolekulare potenzielle Energie V_{LJ} , (c) die Substrat-Energie V_{sub} und (d) die Gesamtenergie E_{ges} . Die translationskinetische Energie beträgt klassisch $1.5 k_B T$ und der rotationskinetische Anteil $1 k_B T$.

**Abbildung 8.8:**

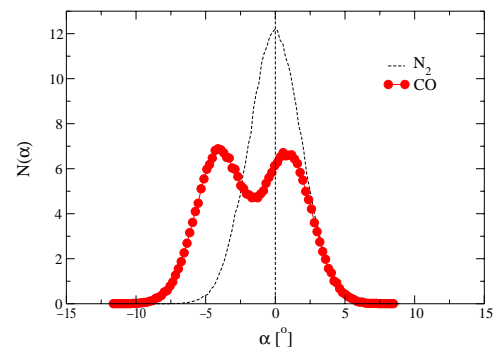
Energieableitungen (a) und spezifische Wärme (b) als Funktion der Temperatur. Dargestellt sind die Werte aus der (zentrierten) grafischen Ableitung der jeweiligen Energie sowie für die spezifische Wärme der Fluktuationsrelation der Gesamtenergie E_{ges} (Gleichung (4.6)).

der spezifischen Wärme C_V muss genau hingeschaut werden, um den Peak bei $T_{HB} = 37$ K zu erkennen (Abbildung 8.8(b)). Energieableitung und Fluktuationsrelation bilden nahezu dieselbe Kurve, bei der der Wert $C_V/k_B = 5$ die Grundlinie bildet. Theoretisch wird dies für die klassische Simulation von Rotatoren mit drei Translations- und zwei Rotationsfreiheitsgraden erwartet, vgl. Abbildung 7.4(b) in Kapitel 7.2 über die Simulationen der klassischen Stickstoff-Monolage. Beim Orientierungsübergang lassen sich zwei Peaks in der Energieableitung ausmachen. Bei 32 K beginnen zum ersten Mal Fluktuationen zwischen den Fischgrät-Orientierungen und bei 37 K ist der Orientierungsübergang lokalisiert. In der Fluktuationsrelation gibt es nur einen Peak bei 34 K. Dort sind die meisten Fluktuationen zwischen Fischgrät-Orientierungen festzustellen ($OP_{HB} = 0.62$ steht in Gegensatz zu den einzelnen Ordnungsparametern, deren Werte im Bereich $0.2 - 0.3$ liegen, vgl. Abbildung 8.4). Hier liegt also ein Unterschied zwischen der spezifischen Wärme aus der Fluktuationsrelation und Energieableitung vor. Würde nur eine Kurve betrachtet werden, kann dies leicht zu irigen Aussagen führen. Beide Kurven zeigen im Gegensatz dazu ganz klar einen scharfen Peak bei sehr tiefen Temperaturen weit unterhalb des Orientierungsübergangs.

Im Experiment liegt dort der Phasenübergang, unterhalb dessen sich innerhalb der Fischgrät-Struktur die CO-Moleküle dipolar ordnen. Experimentell nicht geklärt ist die genaue Lage der CO-Moleküle in dieser dipolaren Ordnung, denn es gibt genau drei Möglichkeiten, wie sie aussehen kann, siehe Abbildung 4.3 in Kapitel 4.1.2. Eine Analyse der Konfiguration nahe dem Grundzustand ($T = 1$ K) zeigt, dass sich tatsächlich eine dipolare Ordnung durch die gesamte Monolage zieht. Die Struktur ist antiferroelektrisch, d.h. entlang einer Fischgräte wechseln sich die Ausrichtungen der CO-Moleküle immer ab, siehe Abbildung 8.9(a). Bei genauerer Betrachtung stellt sich heraus, dass die Moleküle keine perfekten Fischgrät-Winkel

(a) Konfiguration bei $T = 1$ K

(b) Verteilung des Ebenenwinkels



(c) Verteilung des Tiltwinkels (O-Atom-Ende)

Abbildung 8.9:

Konfiguration bei $T = 1$ K (a) und ihre Eigenschaften. Das weiße Ende der zylindrischen Molekülachsen markiert die Lage des O-Atoms, das blaue Ende die des C-Atoms. Sowohl die Verteilung des Ebenenwinkels φ (b) als auch die des Tiltwinkels α (c) zeigen eine ausgeprägte Doppelpeakstruktur, was diese Phase deutlich von dem „Grundzustand“ der Stickstoff-Monolage unterscheidet; zum Vergleich wurden die Verteilungen als gestrichelte Kurven eingezeichnet.

annehmen; der Azimutwinkel ist entsprechend der CO-Ausrichtung zweifach entartet. Das Histogramm von φ in Abbildung 8.9(b) belegt, dass die Winkel symmetrisch um den idealen Fischgrätwinkel von 45° zur Fischgrät-Orientierung liegen und davon um $\pm 10^\circ$ abweichen. Von den Stickstoff-Molekülen wird der 45° -Winkel dagegen perfekt eingenommen und ist als Referenz eingezeichnet. Wird ein Histogramm des Tiltwinkels α aufgenommen, wozu im Falle von CO das O-Atom-Ende des Moleküls verwendet wurde, so taucht darin ebenfalls eine Doppelpeak-Struktur auf (Abbildung 8.9(c)). Sie ist in diesem Fall nicht symmetrisch; Referenzpunkt ist der Winkel von 0° , der bei den Stickstoff-Molekülen eine Lage parallel zur Graphit-Oberfläche angezeigt hat und deren Verteilung zum Vergleich eingezeichnet ist. Die Maxima der Tiltwinkel-Verteilung betragen -4.11° und 0.56° . Da die Verteilung des Tiltwinkels asymmetrisch ist, weist das Momentenverhältnis α_{42} in Abbildung 8.6(d) für die Temperatur $T = 1$ K negative Werte auf (bei Stickstoff war der Tieftemperaturlimites Null, vgl. Abbildung 7.8(d)). Durch einen Blick von der Seite auf das System wird der Grund für diese Asymmetrie deutlich. In den Reihen senkrecht zur Fischgrät-Orientierung, bei denen die O-Atome aufeinander zeigen und in der Mitte sind, stehen die Moleküle mit einem deutlichen Winkel systematisch aus der Ebene heraus. In den Reihen, bei denen die C-Atome in der Mitte sind, liegen die Moleküle dagegen in der Ebene.

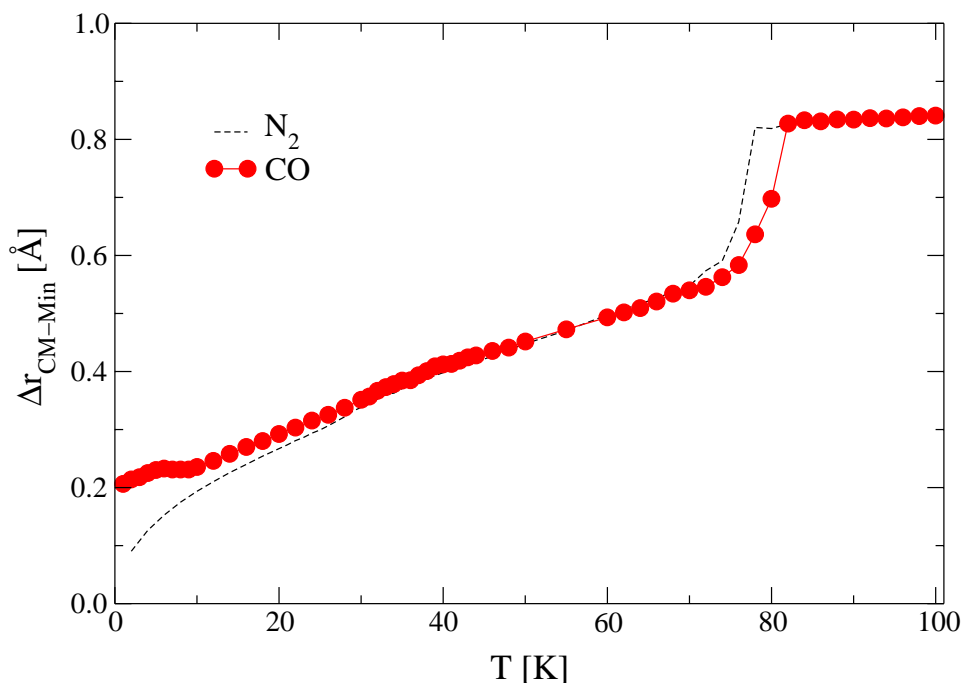


Abbildung 8.10:

Mittlerer Abstand des Massenschwerpunktes zum nächsten Substratpotenzial-Minimum. Im Vergleich zu Stickstoff (gestrichelte Linie) weist die CO-Monolage einen nicht verschwindenden Wert für $T \rightarrow 0$ auf.

Gleichzeitig verändern sich durch die systematischen Tiltwinkel die Abstände der Mas-

senschwerpunkte zwischen den CO-Molekülen und zu den jeweiligen Substratpotenzial-Minima, wodurch das Displacement als Observable für $T \rightarrow 0$ nicht verschwindet wie bei Stickstoff auf Graphit, siehe Abbildung 8.10. Ein deutlicher Abstand zwischen Massenschwerpunkt und Graphitpotenzial-Minimum tritt bei den Molekülen mit großem Tiltwinkel auf, die Moleküle, die in der Ebene liegen, sitzen fast perfekt auf den kommensurablen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Gitterplätzen.

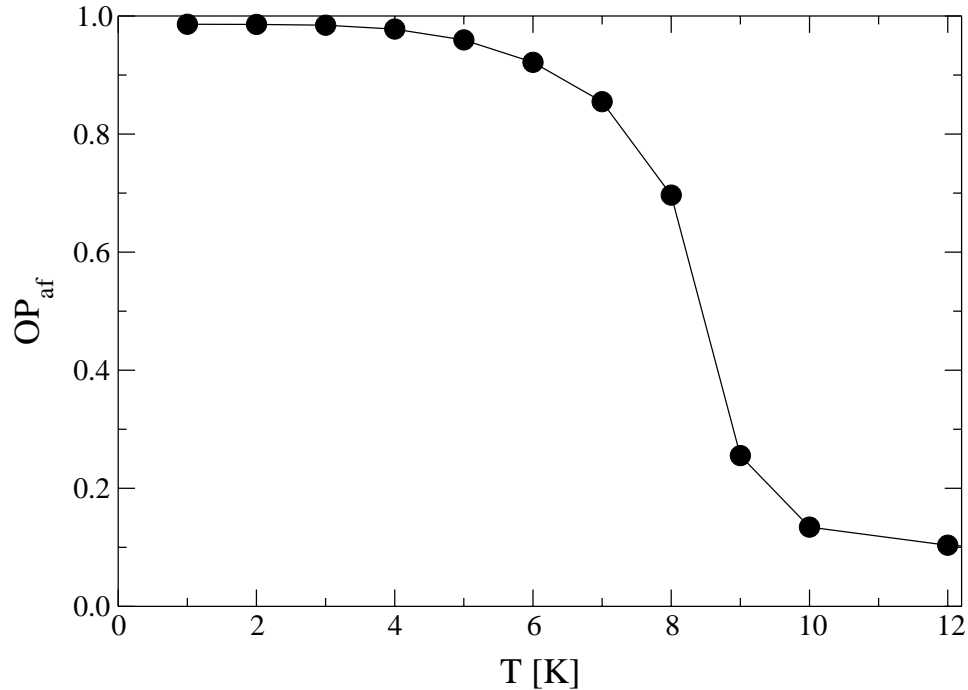


Abbildung 8.11:Ordnungsparameter der antiferroelektrischen Phase

Der Ordnungsparameter für die antiferroelektrische Phase in Abbildung 8.11 springt bei der Temperatur $T_{af} = 8$ K von 0.7 direkt auf 0.25. Das gesamte System besteht bis zu dieser Temperatur aus einer einzigen großen antiferroelektrischen Domäne, denn die Domänenverteilungen in Abbildung 8.12 sind gaußförmig um einen Mittelwert größer als 0.8 mal die Teilchenzahl. Bei 8 K zerfällt diese eine große Domäne und es bilden sich im Mittel zwei Domänen heraus, weshalb die Verteilungen einen, wenn auch schwachen, Peak bei der halben Teilchenzahl zeigen.

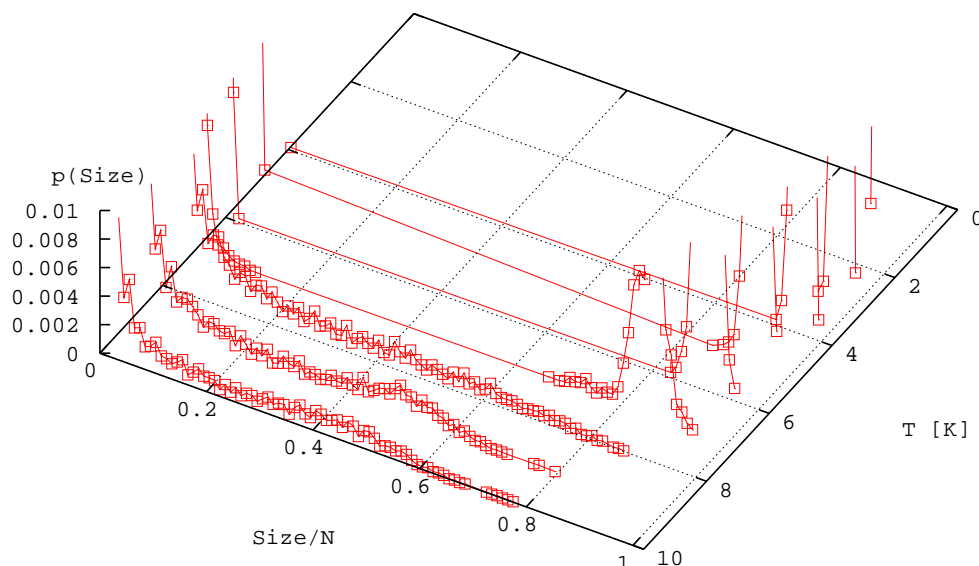


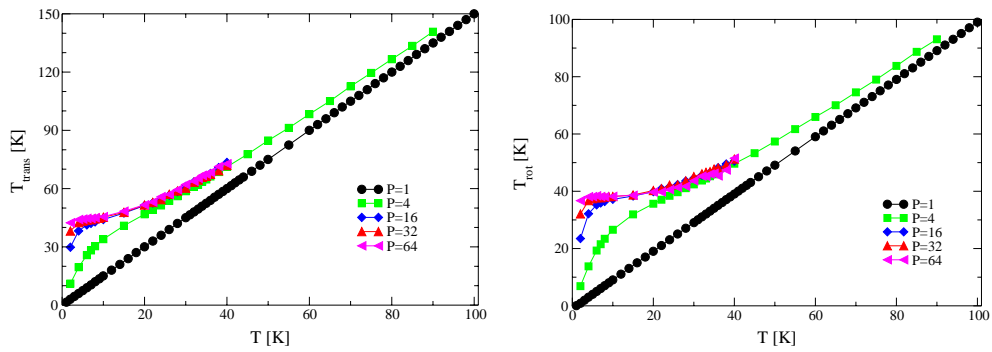
Abbildung 8.12: Die Domänenverteilung der antiferroelektrischen Phase.

8.3 Simulationsergebnisse CO-Monolage, quantenmechanisch

Durch die Ähnlichkeit der Moleküle wird erwartet, dass die Quanteneffekte in der Kohlenmonoxid-Monolage dieselbe Größenordnung besitzen wie die der Stickstoff-Monolage, siehe Kapitel 7.3. Die Nullpunktenergie beträgt dort etwa 150 K, wozu die Quantenfluktuationen der Translation mit 45 K und die der Rotation mit 32 K beitragen.

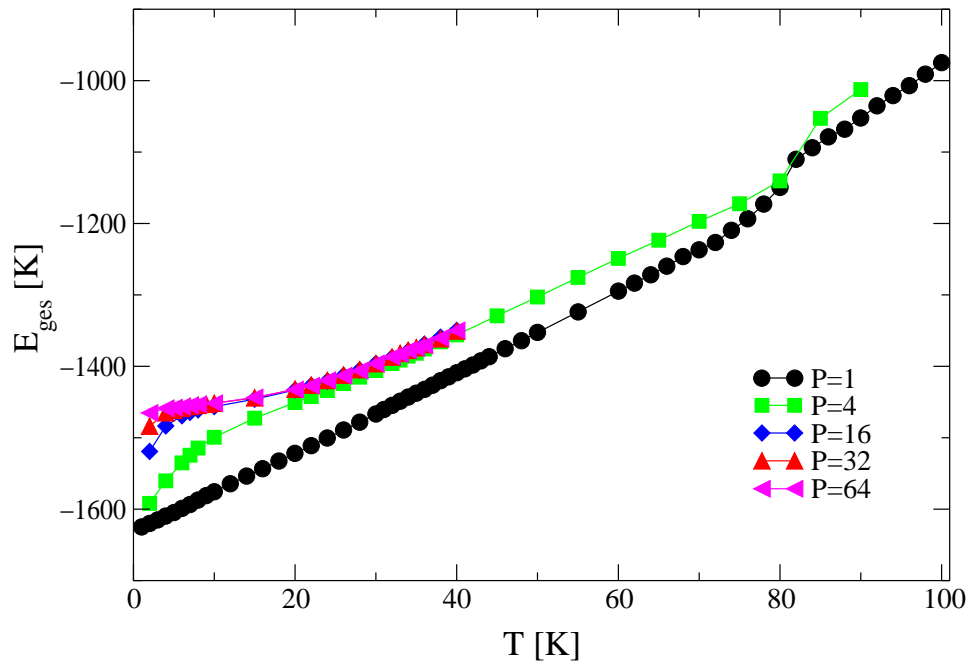
Im CO-Graphit-System mündet die translationskinetische Energie im Quantenlimes für $T \rightarrow 0$ ebenfalls bei einem Wert von 45 K horizontal ein, siehe Abbildung 8.13(a). Die rotationskinetische Energie (Abbildung 8.13(b)) liegt mit 38 K um 6 K über dem Stickstoff-Wert und unterstreicht damit den besonderen Quantencharakter bezüglich der Orientierungsordnung in der dipolaren Tieftemperaturstruktur, die im Quantensystem wie im klassischen antiferroelektrisch ist. Zusammen mit der Substrat- und den intermolekularen Energien ergibt sich eine Nullpunktenergie von insgesamt 180 K, um die sich die Gesamtenergie der klassischen von der der quantenmechanischen Simulation unterscheidet, vgl. Abbildung 8.13(c).

Das Abflachen der Gesamtenergie, die im Quantenlimes mit Steigung Null in die Ordinate einmündet, sichert den Abfall der spezifischen Wärme für $T \rightarrow 0$. Der Tieftemperaturpeak, der in der klassischen Simulation den dipolaren Phasentübergang markiert, verschwindet in den PIMC-Simulation mit $P < 64$ im Anstieg von C_V , siehe Abbildung 8.14. Bei Temperaturen unterhalb 10 K verhalten sich die PIMC-Simulationen mit diesen Trotterzahlen vergleichsweise klassisch und es müssen sehr große Werte von P eingesetzt werden, damit die spezifische Wärme als Energieableitung aussagekräftig wird. Erst in der Temperaturkurve mit $P = 64$ ist der Dipol-Übergang an einem Peak in C_V zu erkennen, der eine



(a) Translationskinetische Energie

(b) Rotationskinetische Energie



(c) Gesamtenergie

Abbildung 8.13:

Schätzer für die translations- (a) und rotationskinetische Energie (b) im Temperaturverlauf für verschiedene Trotterzahlen P . Die Quantenfluktuationen in diesen Freiheitsgraden führen zu einer massiven Erhöhung der Gesamtenergie (c).

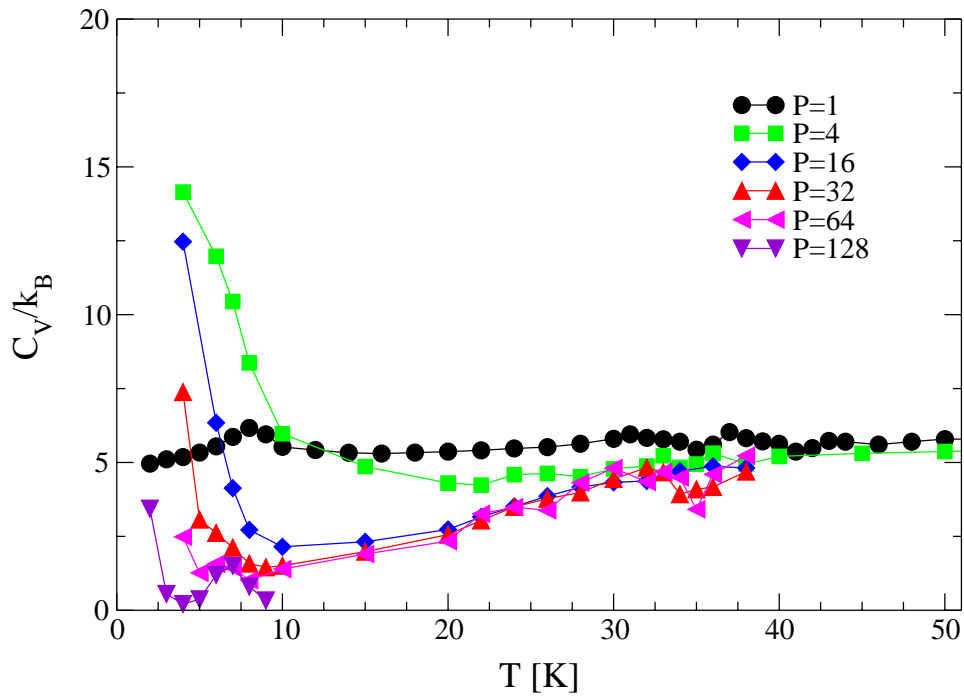
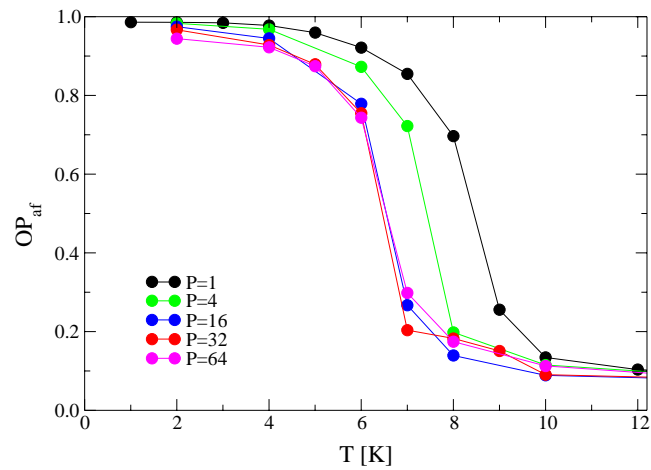
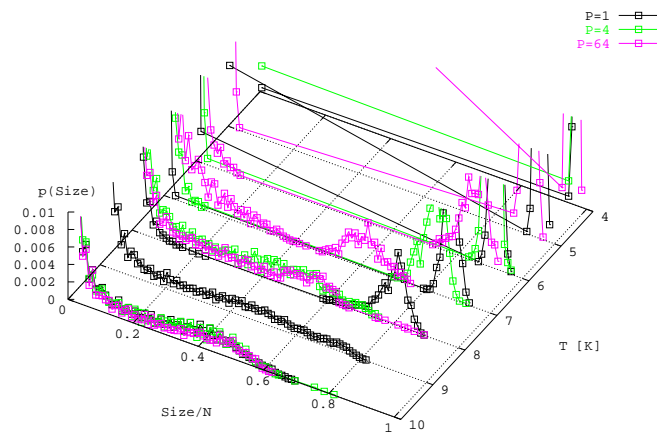


Abbildung 8.14:

Die spezifische Wärme fällt in der Quantensimulation bei tiefen Temperaturen deutlich ab. Der erste Peak, der den Dipol-Übergang anzeigt, wird in der PIMC-Simulation erst wieder für $P \geq 64$ sichtbar; für kleinere P verschwindet er im Anstieg von C_V .



(a) Ordnungsparameter



(b) Domänenverteilung

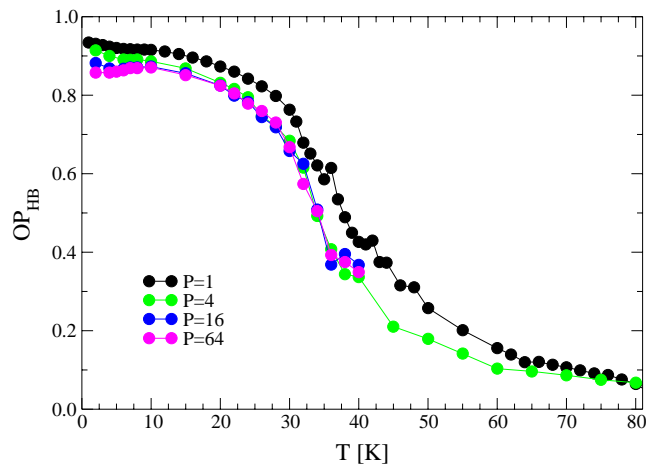
Abbildung 8.15:

Ordnungsparameter (a) und Domänenverteilung (b) der antiferroelektrischen Struktur für verschiedene Trotterzahlen P . Der Übersicht wegen werden die Domänenverteilungen nur für die klassische ($P = 1$), kaum quantenmechanische ($P = 4$) und deutlich quantenmechanische ($P = 64$) Simulation gezeigt.

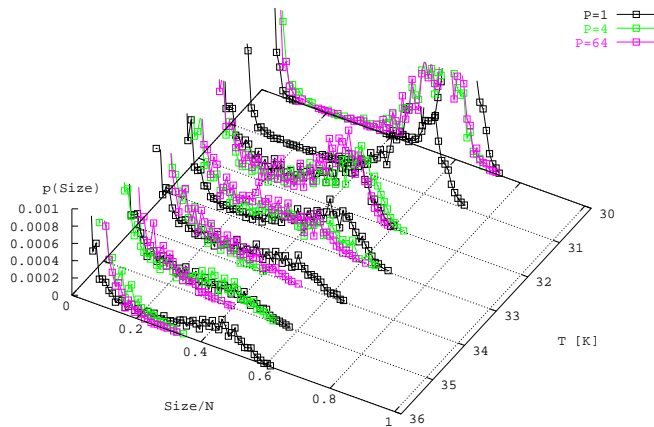
Übergangstemperatur von $T_{af} = 6$ K anzeigt.

Der Ordnungsparameter OP_{af} und die Domänenverteilungen der antiferroelektrischen Phase in Abbildung 8.15 belegen, dass der dipolare Phasenübergang durch die Quantenmechanik um 2 K gegenüber der klassischen Phasenübergangstemperatur erniedrigt wird. Eine Trotterzahl von $P = 4$ ist bei diesen Temperaturen zu „klassisch“, liefert aber schon einen

Dipol-Übergang bei 7 K. Erst für $P \geq 16$ decken sich die Ordnungsparameter-Kurven in Abbildung 8.15(a) und erst für $P = 64$ wird die durch Quantenfluktationen verursachte Erniedrigung von OP_{af} bei tiefen Temperaturen beobachtet. Mit $T_{af} = 6$ K liegt die dipolare Phasenübergangstemperatur sehr dicht am experimentellen Wert von 5.18 K (Wiechert und Kortmann, 1999). Eine so gute Übereinstimmung konnte mit dem im Vergleich zu anderen Arbeiten (z.B. Janssen et al., 1991; Marx et al., 1994b,c) sehr einfachen Modellpotenzial für das CO-Molekül nicht erwartet werden und zeigt, wie gut sich das Simulationspaket mit allen Freiheitsgraden plus Quantenmechanik in diesem Fall bewährt.



(a) Ordnungsparameter



(b) Domänenverteilung

Abbildung 8.16:

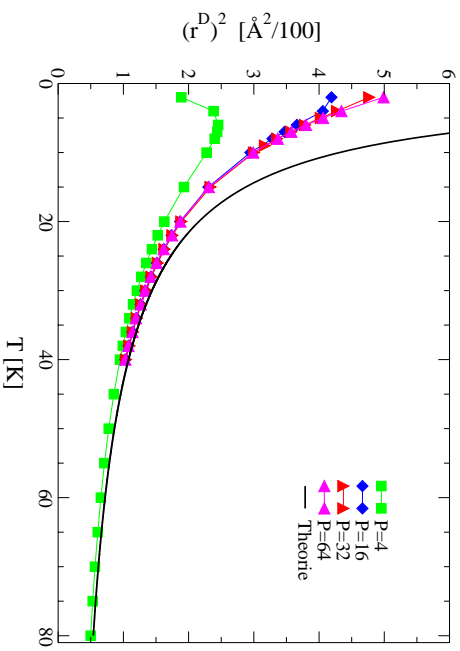
Ordnungsparameter (a) und Domänenverteilungen (b) der Fischgrät-Struktur für die verschiedenen Trotterzahlen P .

Quanteneffekte führen wie beim antiferroelektrischen Übergang zu einer Erniedrigung der Phasenübergangstemperatur der Orientierungsordnung, siehe Abbildung 8.16. 32-33 K bilden in den PIMC-Simulationen den Übergangsbereich, in dem OP_{HB} auf einen Wert von 0.5 abgefallen ist (Abbildung 8.16(a)). Die Domänenverteilungen in Abbildung 8.16(b) lassen bei $T_{HB} = 32$ K den Zerfall einer einzigen großen Fischgrät-Domäne in kleinere, fluktuierende Domänen erkennen. Bei dieser Temperatur befindet sich auch der Peak in der spezifischen Wärme, vgl. Abbildung 8.14. Die Berücksichtigung der Quantenmechanik in der Simulation führt somit zu einer Erniedrigung von T_{HB} um 5 K gegenüber der klassischen MC-Simulation. Dies ist vergleichbar mit der quantenmechanischen Absenkung der Übergangstemperatur von 4 K in der Stickstoff-Monolage. Um die Orientierungsübergangstemperatur in die Nähe von 26 K zu bringen, bei der die Experimentatoren eine Anomalie in der spezifischen Wärme beobachten (z.B. Kortmann et al., 1997), müsste sie sich um weitere 5 K erniedrigen.

Bei tiefen Temperaturen wird der Ordnungsparameter OP_{HB} auf Grund der Quantenfluktuationen im Orts- und Winkelraum abgesenkt, wobei die Delokalisierung der Massenschwerpunkte in der antiferroelektrischen Phase einen zusätzlichen Beitrag liefert. So ist denn der Wert bei $T = 2$ K in der PIMC-Simulation mit $P = 64$ in der CO-Monolage etwas niedriger als der in der N_2 -Monolage, vgl. Abbildung 7.12. Die reinen Quantenfluktuationen des Ortes und der Winkel in Abbildung 8.17 gleichen denen von Stickstoff (Abbildungen 7.14 und 7.15). Insbesondere liegt der Peak in der Winkelspreizung des Azimutwinkels φ im Bereich des Fischgrät-Übergangs und deckt sich wertemäßig mit φ^D der N_2 -Monolage. Aus der Analyse des Winkelverhaltens der klassischen Simulation war das nicht unbedingt zu erwarten, denn das Momentenverhältnis α_{42} zeigt bei $T \simeq 20$ K das Aufstellen von Molekülen in der CO-Monolage an. Dadurch besitzen die um ein senkrecht stehendes CO liegenden Moleküle zusätzlichen Platz für Drehungen in der Ebene und die Winkelspreizung von φ könnte größer werden.

Abbildung 8.18(a) zeigt, dass der mittlere Tiltwinkel α ansteigt, wenn die Trotterzahl P erhöht wird. Das Momentenverhältnis α_{42} in Abbildung 8.18(b) flacht sich gegenüber der klassischen Simulation ab, das Maximum verändert seine Lage dagegen nicht. Ähnliches ist für die mittlere Adsorbathöhe zu beobachten (Abbildung 8.18(c)), wobei sich in dieser Observablen das erste Maximum des Momentenverhältnis in die Region des Orientierungsübergangs und damit zu einer höheren Temperatur verschiebt, siehe Abbildung 8.18(d).

Genau wie in der Stickstoff-Monolage scheinen in der PIMC-Simulation die Moleküle in der ersten Schicht festgehalten zu werden, wodurch die Übergangstemperatur des kommensurabel-inkommensurabel Phasenübergangs erhöht wird; der Peak in z_{42} fällt mit dem Sprung in z zusammen. Gegenüber der klassischen Kurve ändert sich bei diesen für das System hohen Temperaturen durch die Quantenmechanik kaum etwas, weswegen für den Schmelzübergang die aus der Betrachtung der MC-Simulation abgeleitete Übergangstemperatur von $T_S = 86$ K als Schmelztemperatur übernommen wird.



(a) Quantendispersion des Ortes

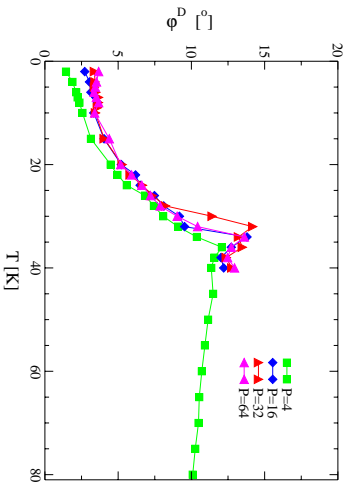
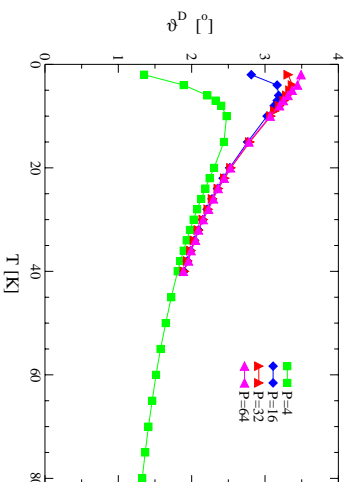
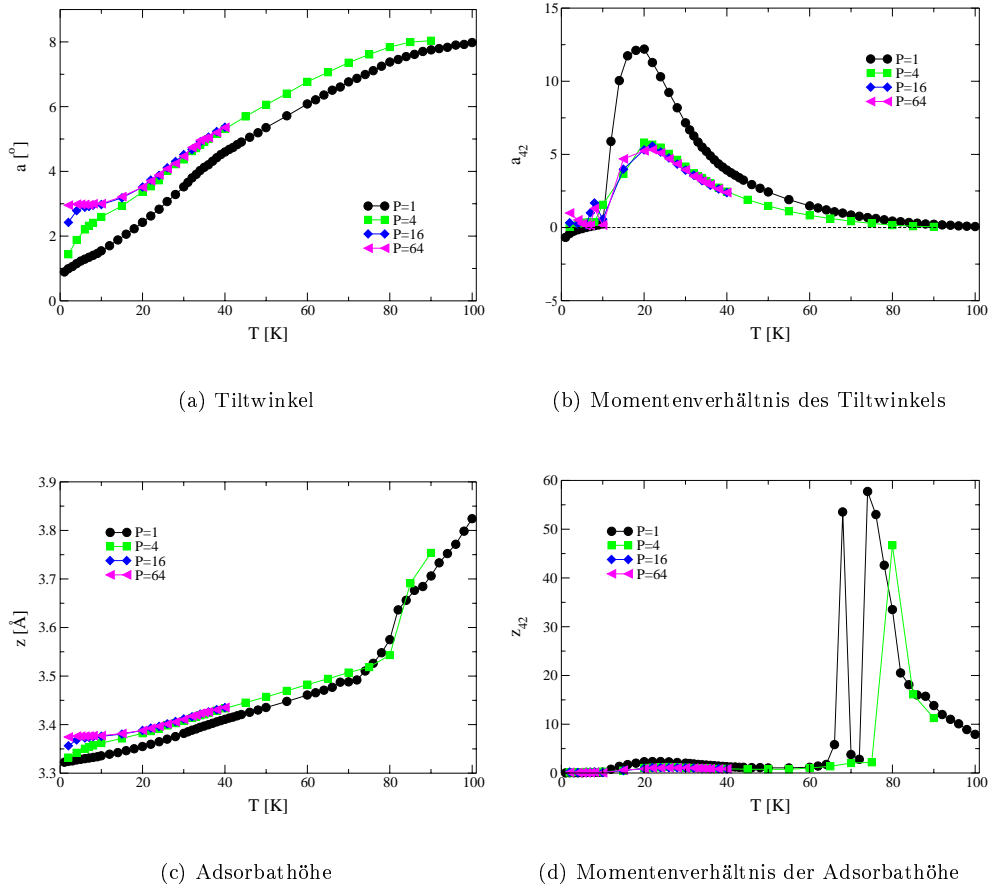
(b) Quantendispersion des Winkels φ (c) Quantendispersion des Winkels ϑ

Abbildung 8.17: Quantendispersion des Ortes (a), des Winkels φ (b) und des Winkels ϑ (c).

**Abbildung 8.18:**

Quantenfluktuationen führen zu einer Erhöhung des mittleren Tiltwinkels α (a) und der Adsorbathöhe z (c). Gleichzeitig flachen sich die Momentenverhältnisse (b)+(d) ab; bei z_{42} verschiebt sich die Lage des Maximums in den Bereich des Fischgrät-Übergangs.

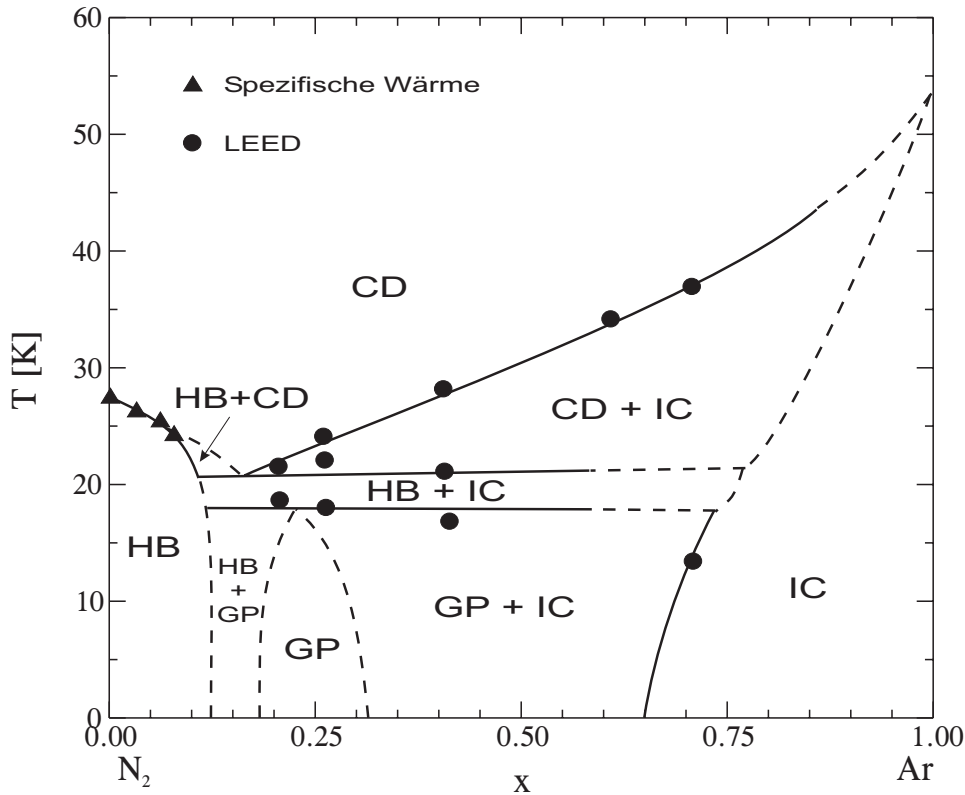
Kapitel 9

Ar-N₂-Mischsysteme auf Graphit

9.1 Experimentelles Phasendiagramm

You (1985) stellt in seiner Dissertation, deren Ergebnisse später in einem Journal veröffentlicht wurden (You und Fain Jr., 1986), ausführliche LEED-Untersuchungen an Mischsystemen von Stickstoff/Kohlenmonoxid und Argon auf Graphit vor. Experimentell ist es schwierig, den jeweiligen Anteil an Atomen bzw. Molekülen zu bestimmen, denn allein von dem Mischungsverhältnis der Gase, die in die Ultrahochvakuum-Kammer einbracht werden, können die Bedeckung und das Mischungsverhältnis des Adsorbats nicht genau gemessen werden. Stattdessen machten sich You und Fain zwei Besonderheiten des Mischungssystems zunutze, um die Gasanteile vorzugeben. Bei ca. 38 K bilden die Mischsysteme kommensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Strukturen, so dass der erste Überstruktureflex sehr gut zu beobachten ist. Bei einem Druck von $\sim 5 \cdot 10^{-9}$ Torr zeigt die Intensität des Reflexes einen linearen Verlauf in Abhängigkeit von der auf dem Substrat adsorbierten Gasmenge bis sich die komplette Monolage gebildet hat. Danach stoppt der Intensitätszuwachs. An dieser so vorgegebenen Messlatte kann nun anteilig die Menge an adsorbiertem Gas und damit die Submonolagen-Bedeckung recht gut eingestellt werden. Indem sie erst die zweiatomigen Moleküle adsorbieren lassen und dann die verbliebenen Leerstellen mit Argon-Atomen auffüllen, bewegen sich die Untersuchungen von You und Fain bei Bedeckungen von $n = 0.95 \pm 0.05$, d.h. bei ungefähr einer kompletten Monolage.

Ar_x(N₂)_{1-x}-Mischsysteme bilden bei tiefen Temperaturen inkommensurable Strukturen, wenn der Argon-Anteil größer als 70% ist. Daher ist das Experiment wie oben beschrieben nur für geringere Argon-Konzentrationen x möglich. Ein schematisches Phasendiagramm zeigt Abbildung 9.1 in Verbindung mit Tabelle 9.1.

**Abbildung 9.1:**

Experimentelles Phasendiagramm für Mischungen von Stickstoff und Argon bei einer Dichte $n = 0.95 \pm 0.05$ nach You (1985); You und Fain Jr. (1986). Die Dreiecke beruhen auf Messungen der spezifischen Wärme (Migone et al., 1983) und die Punkte wurden aus LEED-Experimenten gewonnen (You und Fain Jr., 1986). Die durchgezogenen Linien gründen somit auf experimentellen Daten, während die gestrichelten aus theoretischen Gründen und Simulationen des anisotropen planaren Rotatormodells mit Leerstellen (Harris et al., 1984) abgeleitet wurden. Die verschiedenen Phasen sind in Tabelle 9.1 kurz aufgelistet.

Abkürzung	Beschreibung der Phase
CD	Feste kommensurable ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$)-Phase, orientierungsungeordnet
HB	Fischgrät-Phase, orientierungsungeordnet
IC	Feste inkommensurable Phase
GP	Glasphase mit Windrad-Strukturen

Tabelle 9.1:

Die Bedeutung der Abkürzungen des Phasendiagramms $\text{Ar}_x(\text{N}_2)_{1-x}$ mit kurzer Beschreibung der Phasen.

Bei hohen Temperaturen haben die Mischungen eine kommensurable Struktur, in der keine Orientierungsordnung detektierbar ist (CD-Phase). In der mit HB bezeichneten Fischgrät-Phase ist die Struktur der Moleküle im wesentlichen wie in der reinen N₂-Monolage bei tiefen Temperaturen. Wird der Argon-Anteil erhöht, reduziert sich die Temperatur des Orientierungsübergangs. Diesen Teil des Phasendiagramms haben Migone et al. (1983) für $x < 10\%$ mittels Wärmekapazitätsmessungen sorgfältig untersucht. Der kleine Koexistenzbereich HB + CD wurde von You und Fain aus thermodynamischen Gründen eingefügt. Auf der anderen Seite des Phasendiagramms findet sich bei hohen Argon-Konzentrationen eine inkommensurable Struktur (IC), wie sie für ein reines Argon-System bei der Dichte $n = 1$ besteht. In der Mitte des Phasendiagramms koexistieren inkommensurable Bereiche mit kommensurablen (CD + IC) bzw. Fischgrät-Strukturen (HB + IC).

Bei etwa 25% Argon und 75% Stickstoff wird das Koexistenzgebiet HB + IC unterhalb von 18 K zu einer glasartigen Windradphase (GP). Es wird angenommen, dass in der GP-Phase die N₂-Orientierungen in einem kurzreichweitigen vierfachen Untergitter eingefroren sind. Schwache LEED-Reflexe der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ -Überstruktur deuten darauf hin. Weiterhin handele es sich nicht um eine zufällige Verteilung der beiden Komponenten; vielmehr seien die in der Windrad-Struktur senkrecht stehenden N₂-Moleküle durch Argon ersetzt. Um diese energetisch günstigste Verteilung annehmen zu können, müssten sich die Moleküle aus einer Fischgrät-Struktur, bei der die nächsten Nachbarn am günstigsten ebenfalls N₂ sind, durch Diffusionsprozesse entsprechend umordnen. You und Fain Jr. (1986) argumentieren, dass die langsame Kinetik der Mischung unterhalb von 18 K dafür verantwortlich ist, dass sich nicht das ganze System in die Windrad-Phase bewegen kann und sich damit keine langreichweitigen Windrad-Strukturen ausbilden können.

9.2 Vorbemerkungen zu den Simulationen

Die Behandlung von Ar-N₂-Mischsystemen mit Hilfe von Pfadintegral-Monte Carlo-Simulationen wurde für den dreidimensionalen Kristall bereits erfolgreich durchgeführt (Müser, 1995; Presber, 1998). In diesen Simulationen wurden die Argon-Atome zufällig substituiert und störten dadurch die langreichweitige Orientierungsordnung des Stickstoff-Kristalls. Argon-Konzentrationen von $x > 30\%$ ließen die Vorzugsachsen der N₂-Moleküle nur noch zufällig einfrieren, so dass sich ein Orientierungsglas bildete (Presber, 1998).

Durch die niedrigere Dimension des Schichtsystems und der dadurch geringeren Anzahl von Nachbarn wird für die Mischsysteme in der vorliegenden Arbeit eine deutlich geringere Argon-Konzentration x erwartet, ab der keine orientierungsgeordnete Fischgrät-Struktur ausgebildet wird. Im Experiment (Migone et al., 1983) genügt bereits eine Beimischung von 7% Argon, um den Fischgrät-Übergang nicht mehr nachweisen zu können.

Ein Problem bei einer kompletten Monolage ist die Verteilung der Argon-Atome. Die Simulationen müssen bei Temperaturen unterhalb des kommensurabel-inkommensurabel Pha-

senübergangs stattfinden, da ansonsten beim Kühlen Teilchen in der zweiten Schicht verbleiben und sich keine komplette Monolage bildet. Dadurch ist es auf der anderen Seite nicht möglich, dass die Argon-Atome durch Diffusion quasi „selbständig“ eine Energie minimierende Verteilung annehmen. Um dieses Problem zu umgehen, werden zwei unterschiedliche Methoden angewendet, die Mischsysteme zu generieren und zu behandeln.

Die erste und einfachste Methode ist, die Argon-Atome zufällig zu substituieren und die Observablen über mehrere solcher Konfigurationen zu mitteln. Dies ist eine ideale Anwendung für Parallelrechner, da die einzelnen Konfigurationen ohne Kommunikation nebeneinander simuliert werden können. Die Mittelung erfolgte immer über 32 verschiedene Konfigurationen.

In der zweiten Methode wird ein Austausch der Teilchensorten versucht und somit eine künstliche Diffusion in die Simulation eingebaut. Da der Nächste-Nachbar-Abstand in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Struktur größer ist als im freien N_2 -System ohne äußeres Potenzial, ist in der physisorbierten Schicht ein Austausch in der Simulation denkbar. Auf diese Weise kann eine energetisch günstige Verteilung der Argon-Atome auf einer Ein-Prozessor-Maschine erreicht werden. Gerade im Hinblick auf die Bildung von Windrad-Phasen und der damit verbundenen, von den Experimentatoren begründeten Verteilungsordnung der Argon-Atome ist ein solcher Teilchenaustausch der sinnvollste Zugang.

Die Vorgehensweise zur Untersuchung der Mischsysteme ist dabei immer die gleiche. Ausgehend von einer zufällig erzeugten Teilchenverteilung wird ein Kühllauf bei einer Temperatur von 60 K gestartet. Diese Temperatur befindet sich unterhalb des $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Phasenübergangs, so dass die Teilchen in der Monolage verbleiben. Gleichzeitig liegt 60 K oberhalb der Fischgrät-Übergangstemperatur und die Moleküle können frei rotieren, womit eine schnelle Relaxation gewährleistet sein sollte.

9.3 Simulationsergebnisse $\text{Ar}_x(\text{N}_2)_{1-x}$ -Monolage, klassisch

9.3.1 Zufällige Argon-Verteilung

Schwerpunkt der Untersuchungen ist das Verhalten des Fischgrät-Übergangs in Abhängigkeit von der Argon-Konzentration x . Experimentell ist der Orientierungsübergang der reinen Fischgrät-Phase nur für $x < 0.10$ nachweisbar, wobei die Übergangstemperatur mit steigendem Argon-Anteil sinkt, vgl. experimentelles Phasendiagramm, Abbildung 9.1.

Dieses Verhalten wird für kleine Anteile Argon in der Simulation bestätigt. Die Ordnungsparameter-Verläufe, d.h. die über 32 Konfigurationen gemittelten Werte von OP_{HB} als Funktion der Temperatur in Abbildung 9.2, zeigen zwei Charakteristika in Abhängigkeit von der Argon-Konzentration x . Einmal wird der Wert von OP_{HB} für $T \rightarrow 0$ mit steigendem x immer kleiner und gleichzeitig sinkt die Übergangstemperatur T_{HB} .

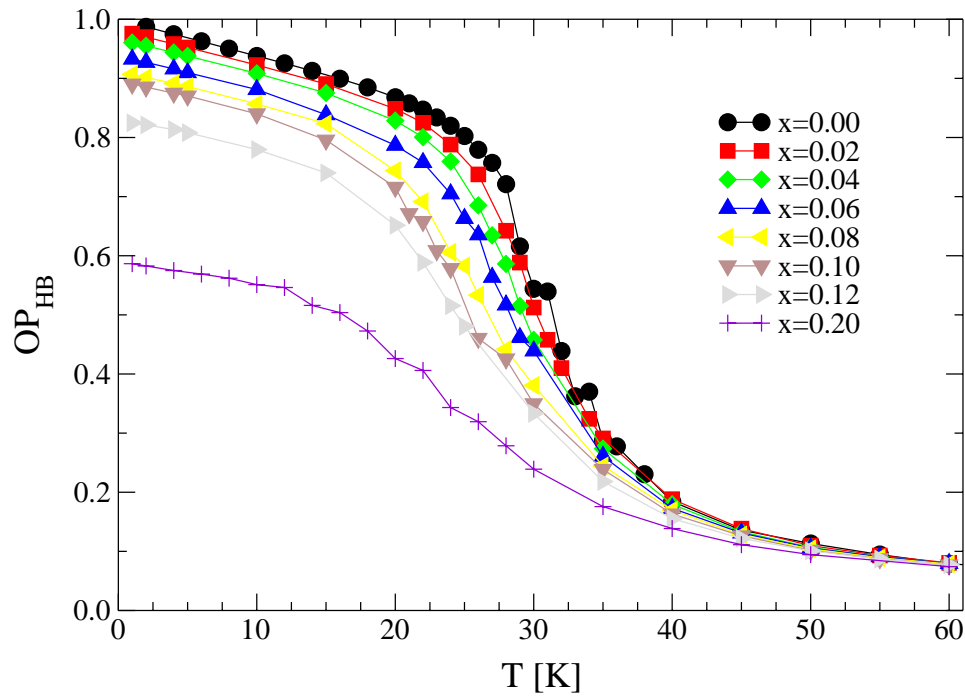


Abbildung 9.2:

Dargestellt ist der Gesamt-Ordnungsparameter, Gleichung (4.15), als Funktion der Temperatur und Argon-Konzentrationen $0 \leq x \leq 0.2$.

Die Erniedrigung der Fischgrät-Ordnung beruht auf der Störung der quadrupolaren Ordnung durch die Substitution von Stickstoff mit Argon, das keine elektrischen Momente besitzt. Die nächsten Stickstoff-Nachbarn eines Argon-Atoms bilden bevorzugt Windrad-Strukturen, die in einer Beispiel-Konfiguration in Abbildung 9.3 hervorgehoben sind. Zum anderen wissen wir, dass es drei äquivalente Fischgrät-Orientierungen gibt (30° , 90° und 150° , vgl. Abbildung 4.2 in Kapitel 4.1.2). Während im reinen Stickstoff-System eine dieser drei Domänen für Temperaturen kleiner 28 K dominiert, können sie in den Mischsystemen nebeneinander existieren. Die Argon-Verteilung gibt dann die Domänenwände vor, vgl. Abbildung 9.3. Die Bildung und Koexistenz von Windrad-Strukturen und Fischgrät-Domänen schwächen in den Mischsystemen den Wert des Fischgrät-Ordnungsparameters OP_{HB} deutlich ab.

Werden die Ordnungsparameter der einzelnen Fischgrät-Orientierungen Ψ_α (Gleichung (4.12)) einfach addiert, so kann man daran zwar keinen Fischgrät-Übergang mehr detektieren, es ergibt sich jedoch ein besseres Bild von der Fischgrät-Ordnung des Systems bei tiefen Temperaturen. Abbildung 9.4 zeigt, dass die Kurven im Bereich $0.00 \leq x \leq 0.10$ für $T \rightarrow 0$ nahezu übereinander liegen und gegen 1 streben. Dagegen verläuft $\sum \Psi_\alpha$ für $x = 0.12$ deutlich unterhalb der genannten Kurven und gegen einen Wert von 0.96. Bei dieser Konzentration scheinen sich große Domänen nicht dauerhaft bilden zu können und mindestens

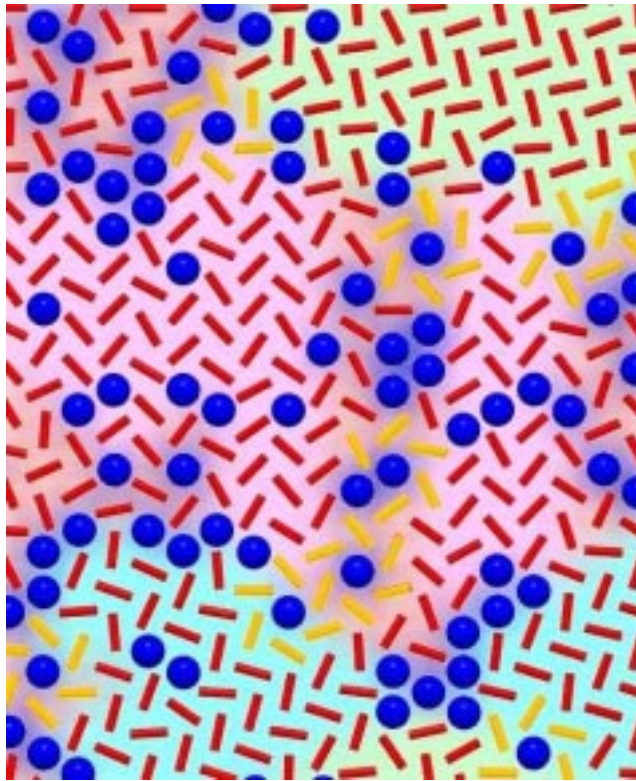


Abbildung 9.3:

Konfiguration einer Zufallsverteilung von Argon, $x = 0.20$, $T = 2$ K. Farblich unterlegt sind die verschiedenen Fischgrät-Domänen, deren Wände im wesentlichen von der Argon-Verteilung vorgegeben sind. An einzelnen Atomen bilden die benachbarten Stickstoff-Moleküle Windrad-Strukturen (gelb).

4% der Stickstoff-Moleküle keiner Fischgrät-Struktur zuzuordnen zu sein.

Die Tatsache, dass einige Moleküle für Argon-Konzentrationen $x > 0.10$ nicht mehr in einer Fischgrät-Struktur eingebunden sind, führt dazu, dass sie bezüglich ihrer Orientierung freier sind. Die Molekülachsen dieser Moleküle frieren für $T \rightarrow 0$ in einer (zufälligen) Richtung ein und bilden somit ein Orientierungsglas. In der PIMC-Simulation ist dieses Verhalten an der Orientierungs-Autokorrelation $g_P(\tau)$ (Gleichung (4.19)), ablesbar. Diese Observable – in Abbildung 9.5 bei der Temperatur $T = 4$ K als Funktion der Monte Carlo-Schritte dargestellt – zeigt eine deutliche Änderung im Zeitverhalten. Laufen die Werte von $g_P(\tau)$ für $x \leq 0.10$ auf ein stabiles Plateau zu, so fällt die Autokorrelationsfunktion für $x \geq 0.12$ kontinuierlich ab (im logarithmischen Zeitverlauf). Solche Zeitverläufe der Orientierungskorrelationsfunktion ergeben sich auch für dreidimensionale $\text{Ar}_x(\text{N}_2)_{1-x}$ -Mischsysteme, in denen Stickstoff ebenfalls zufällig durch Argon substituiert wird (Presber, 1998).

Die Endwerte von $g_P(\tau)$ definieren den Edwards-Anderson-Ordnungsparameter OP_{EA} ,

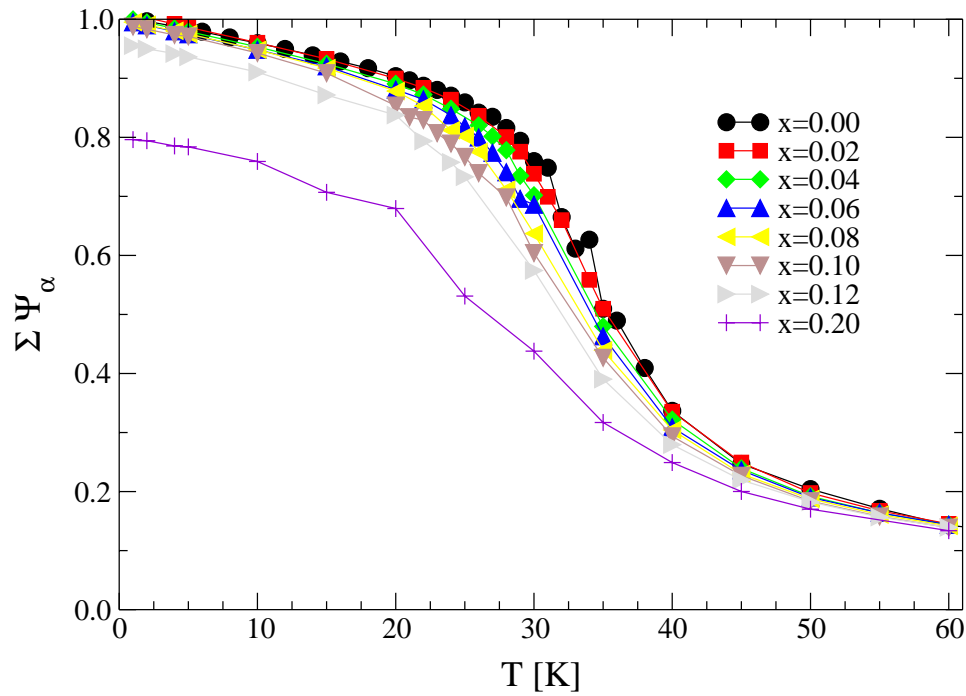


Abbildung 9.4:

Summe der Einzel-Ordnungsparameter, Gleichung (4.12), als Funktion der Temperatur für $0.0 \leq x \leq 0.2$.

vgl. Gleichung (4.20) und Kapitel 4.1.2. Die Temperaturverläufe von OP_{EA} in Abbildung 9.6 liegen im Tieftemperaturbereich ($T < 30$ K) untereinander, für ein größeres x erfolgt im Mittel ein rascherer Zerfall der Orientierung einer Molekülachse. Für $T \rightarrow 0$ streben alle Kurven gegen 1; alle Moleküle sind bezüglich ihrer Achsenrichtung fest (eingefroren).

Für ein Phasendiagramm basierend auf den Simulationsdaten werden drei verschiedene Methoden zur Lokalisierung des Fischgrät-Übergangs verwendet:

- der Wendepunkt im Temperaturverlauf des Fischgrät-Ordnungsparameters OP_{HB} ,
- die Temperatur, ab der die Bildung von größeren Domänen in der Verteilung erkennbar ist und
- der Wendepunkt im Temperaturverlauf des Edwards-Anderson-Ordnungsparameters OP_{EA} , der das Einfrieren von Orientierungen anzeigt.

Um das Phasendiagramm weiter zu untersuchen, wurden zusätzlich Simulationen mit Argon-Konzentrationen $x = 0.30, 0.40, 0.60$ und 0.80 durchgeführt. Die Abbildungen 9.7 bis 9.10 zeigen für jede betrachtete Konzentration x die Ordnungsparameter $\sum \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} sowie die Domänenverteilungen als Funktion der Temperatur. Die maximale Fischgrät-Domänengröße beträgt bei einer Argon-Konzentration von $x = 0.30$ nur noch $0.4 \times N_{N_2}$

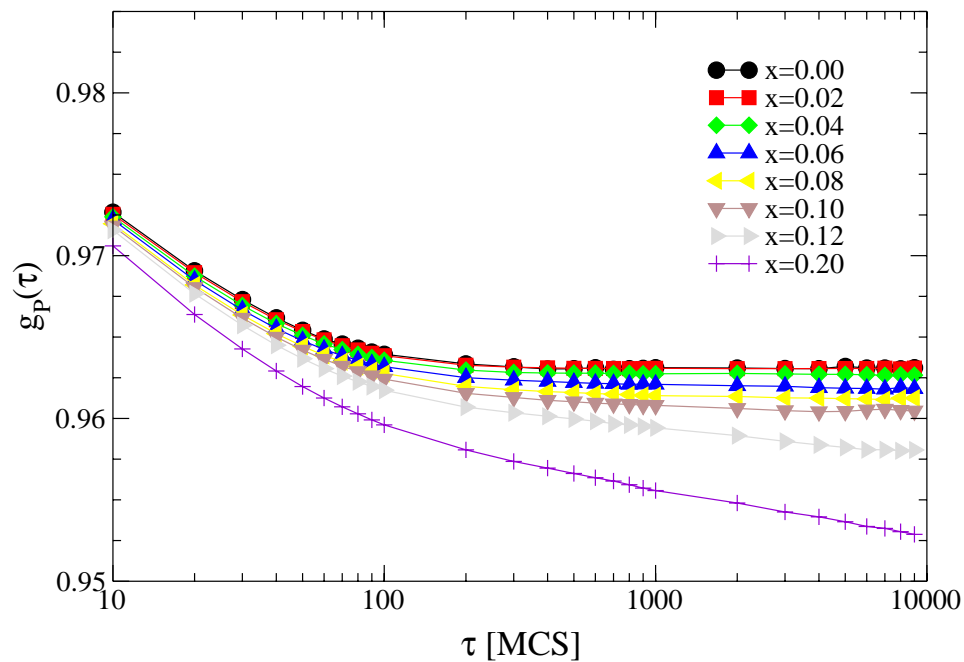


Abbildung 9.5:

Orientierungskorrelationsfunktionen $g_P(\tau)$ bei $T = 4$ K, Gleichung (4.19), als Funktion der Monte Carlo-Zeit τ in MCS und für $0 \leq x \leq 0.2$.

und nimmt mit steigender Beimischung von Argon weiter ab, so dass daraus keine Information gewonnen werden kann.

Das Auftreten von Domänen lässt sich sehr gut an den Domänenverteilungen der Abbildungen 9.7 bis 9.10 verfolgen. Die Mischsysteme $x = 0.02$ und $x = 0.04$ bestehen wie das reine Stickstoff-System aus einer einzigen Fischgrät-Domäne. Bei $x = 0.06$ kann das System bereits in zwei etwa gleich große Domänen zerfallen, die für die Peaks bei 0.5 in der Verteilung verantwortlich sind. Mischsysteme mit höheren Argon-Anteilen weisen eine Vielzahl von Fischgrät-Domänen unterschiedlichster Größe auf. Die Beispiel-Konfiguration in Abbildung 9.3 vermittelt einen Eindruck eines solchen Mischsystems. Langreichweitige Fischgrät-Strukturen durch nahezu die gesamte Konfiguration treten bis zur Argon-Konzentration $x = 0.10$ auf; darüber hinaus sind nur noch flach auslaufende Verteilungen zu sehen.

Zusammenfassend ergeben die Analyse der Fischgrät-Domänenverteilungen, der Summe der Einzel-Fischgrät-Ordnungsparameter und der Orientierungskorrelationsfunktion, dass bis zu einer Argon-Konzentration von $x = 0.10$ langreichweitige Fischgrät-Strukturen festzustellen sind, das System aber zunehmend in Fischgrät-Domänen zerfällt. Für höhere Argon-Beimischungen überwiegt der Domänencharakter, gepaart mit der Bildung von Windrad-Strukturen, und es ist ein Orientierungsglasverhalten zu beobachten. Die in den Simulationen auftretenden Phasen und Strukturen decken sich sehr gut mit dem experimentellen Phasendiagramm, das für $x > 0.10$ die Koexistenz einer Glasphase mit Windrad-Struktur und

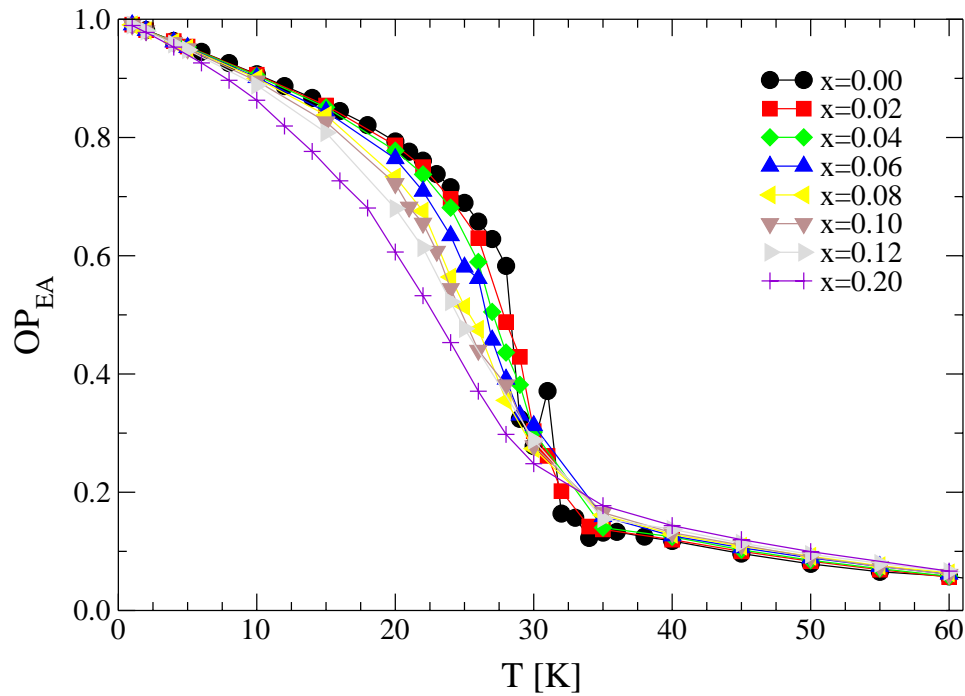
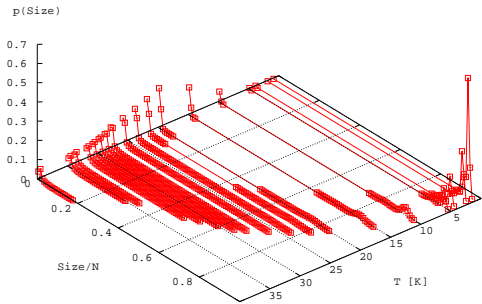
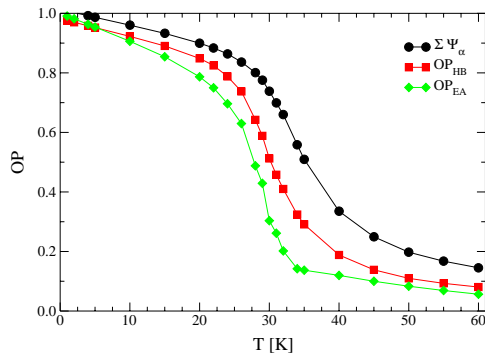


Abbildung 9.6:
Edwards-Anderson-Ordnungsparameter, Gleichung (4.20), als Funktion der Temperatur für $0.0 \leq x \leq 0.2$.

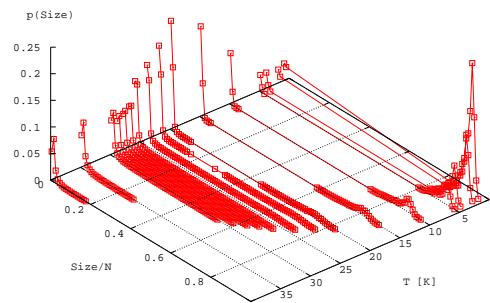
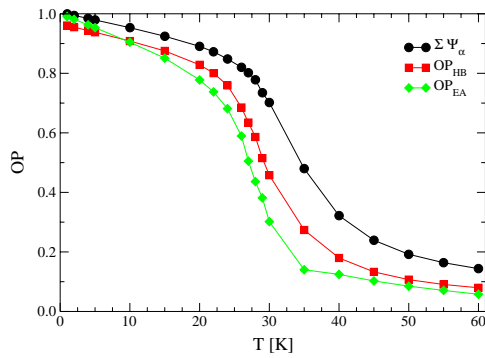
Fischgrät-Strukturen verzeichnet, vgl. Abbildung 9.1.

In den argonreichen Systemen ($x = 0.60$ und $x = 0.80$) findet bei Temperaturen kleiner 60 K der Hochtemperatur-Phasenübergang kommensurabel-flüssig statt, siehe Abbildung 9.11. Dieser scheint für $x \simeq 0.50$ bei 60 K in das Phasendiagramm hineinzukommen, denn schon das $\text{Ar}_{0.4}(\text{N}_2)_{0.6}$ -System zeigt einen beginnenden Abfall von $OP_{\sqrt{3}}$ bei 60 K, dem Startpunkt der Kühlläufe in diesen Untersuchungen. Wird der Wendepunkt im Abfall von $OP_{\sqrt{3}}$ als Übergangstemperatur T_{CI} definiert, fällt T_{CI} ab $x \simeq 0.5$ mit zunehmendem x von 60 K schließlich auf die Temperatur von 48 K ab, die den fest-flüssig Phasenübergang des reinen Argon-Systems bei Dichte $n = 1$ markiert. Bei $x = 0.80$ ist im Tieftemperaturbereich eine inkommensurable Struktur wie im reinen Argon-System zu verzeichnen. Die sich bildenden Argon-Domänen dominieren eindeutig das Verhalten des Gesamtsystems. Bei ca. 30 K werden die Mischsysteme wieder kommensurabler, siehe $OP_{\sqrt{3}}$ in Abbildung 9.11, bis zum fest-flüssig-Übergang bei etwa 47 K. Dies deckt sich mit dem experimentellen Phasendiagramm, das in diesem Konzentrationsbereich ebenfalls einen Übergang einer inkommensurablen in die kommensurable Phase verzeichnet, vgl. Abbildung 9.1.

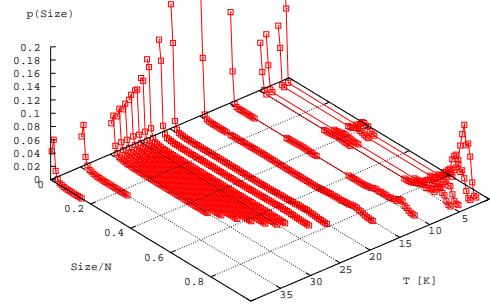
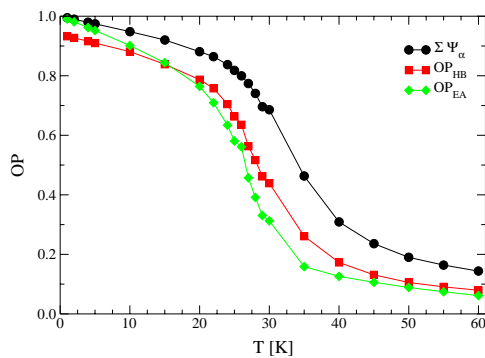
Die aus den Wendepunkten der Ordnungsparameter sowie den Domänenverteilungen abgeleiteten Übergangstemperaturen sind in Tabelle 9.2 zusammengefasst und als Phasendiagramm in Abbildung 9.12 dargestellt. Das Simulations-Phasendiagramm vergleicht sich er-



(a) $x = 0.02$



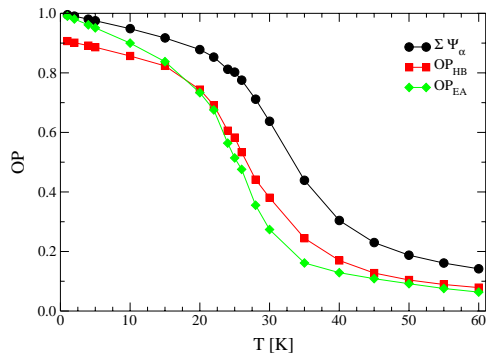
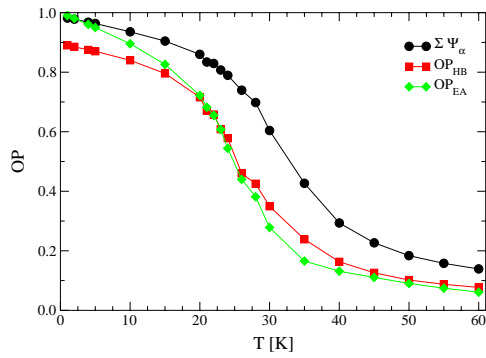
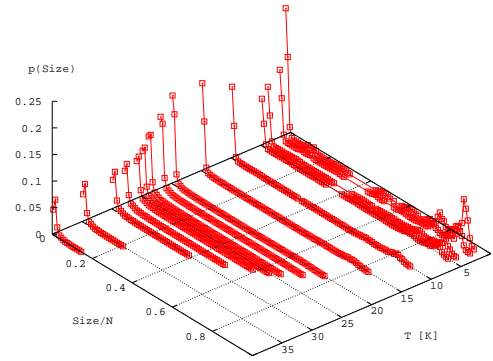
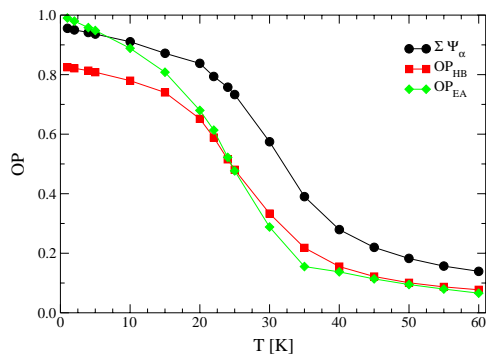
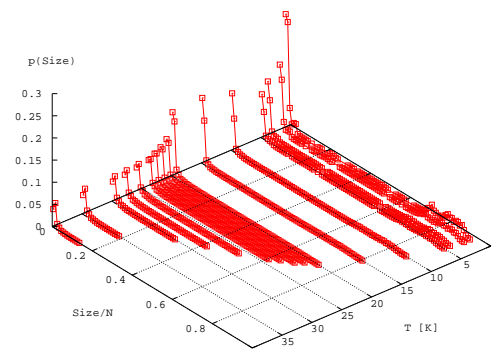
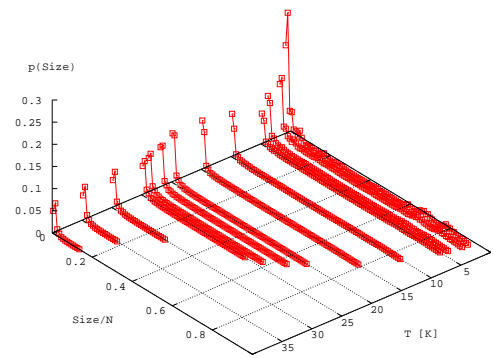
(b) $x = 0.04$



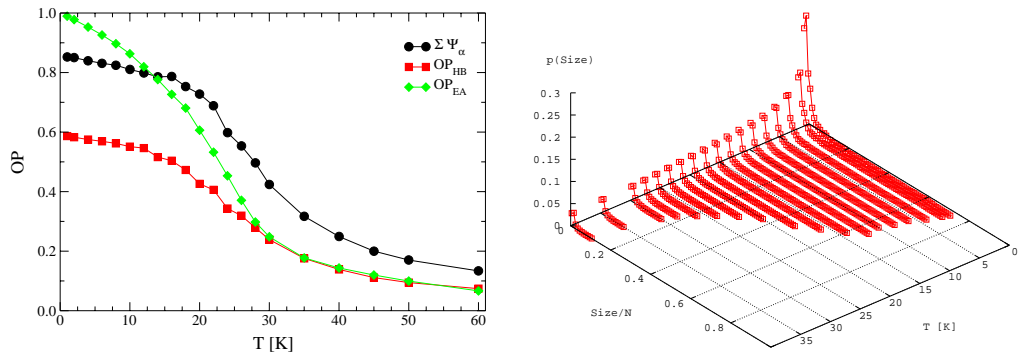
(c) $x = 0.06$

Abbildung 9.7:

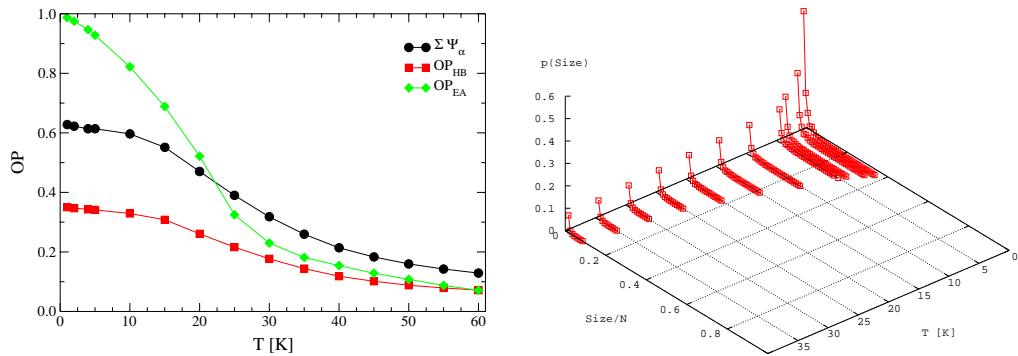
Datenüberblick. Für jede Argon-Konzentration x sind die Ordnungsparameter $\sum \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} sowie die Domänenverteilungen der Fischgrät-Struktur als Funktion der Temperatur dargestellt.

(a) $x = 0.08$ (b) $x = 0.10$ (c) $x = 0.12$ **Abbildung 9.8:**

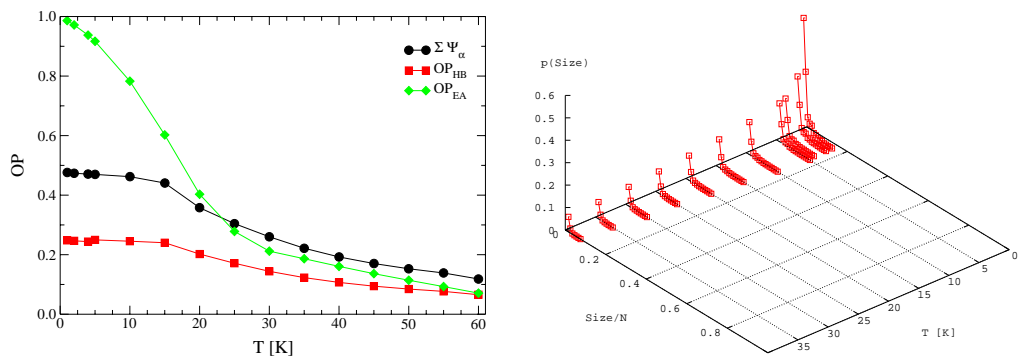
Datenüberblick. Für jede Argon-Konzentration x sind die Ordnungsparameter $\sum \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} sowie die Domänenverteilungen der Fischgrät-Struktur als Funktion der Temperatur dargestellt.



(a) $x = 0.20$



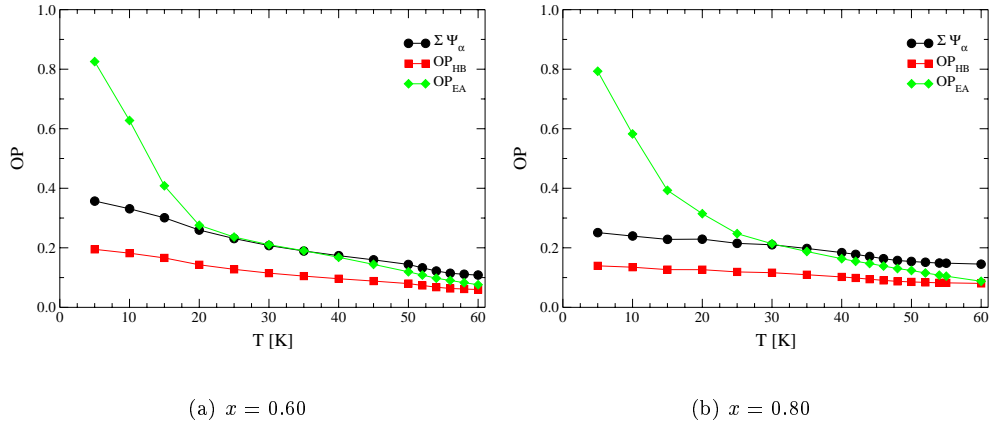
(b) $x = 0.30$



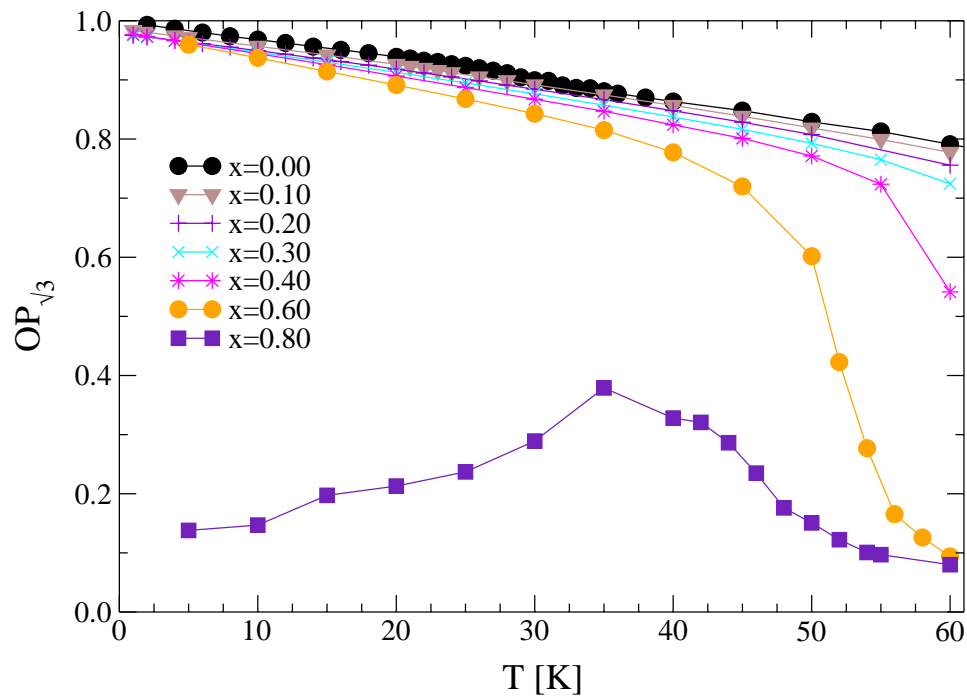
(c) $x = 0.40$

Abbildung 9.9:

Datenüberblick. Für jede Argon-Konzentration x sind die Ordnungsparameter $\Sigma\Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} sowie die Domänenverteilungen der Fischgrät-Struktur als Funktion der Temperatur dargestellt.


Abbildung 9.10:

Datenüberblick. Für jede Argon-Konzentration x sind die Ordnungsparameter $\Sigma \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} als Funktion der Temperatur dargestellt.


Abbildung 9.11:

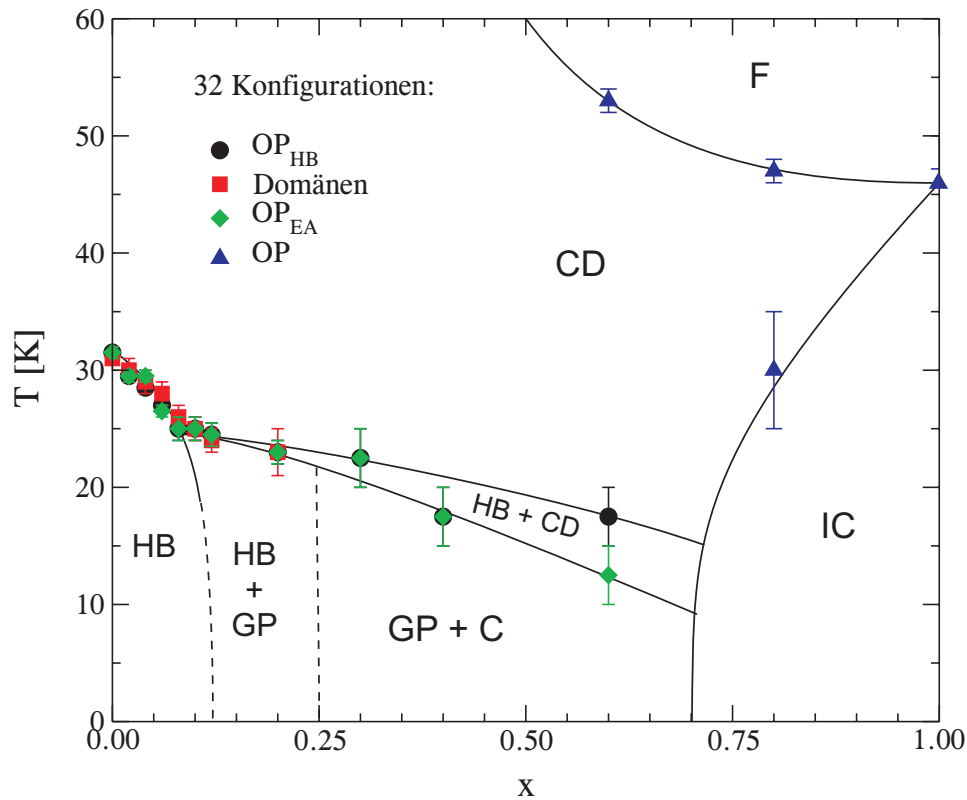
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Ordnungsparameter als Funktion der Temperatur und der Argon-Konzentration x .

Ar-Konzentration x	Mittel über 32 Konfigurationen			
	OP_{HB}	Domänen	OP_{EA}	$OP_{\sqrt{3}}$
0.00	31.5 ± 0.5	31 ± 1	31.5 ± 0.5	
0.02	29.5 ± 0.5	30 ± 1	29.5 ± 0.5	
0.04	28.5 ± 0.5	29 ± 1	29.5 ± 0.5	
0.06	27.0 ± 0.5	28 ± 1	26.5 ± 0.5	
0.08	25.0 ± 1.0	26 ± 1	25.0 ± 1.0	
0.10	25.0 ± 1.0	25 ± 1	25.0 ± 1.0	
0.12	24.5 ± 1.0	24 ± 1	24.5 ± 1.0	
0.20	23.0 ± 1.0	23 ± 2	23.0 ± 1.0	
0.30	(22.5 ± 2.5)		22.5 ± 2.5	
0.40	(17.5 ± 2.5)		17.5 ± 2.5	
0.60	(17.5 ± 2.5)		(12.5 ± 2.5)	53 ± 1
0.80				47 ± 1
				30 ± 5
1.00				46 ± 1

Tabelle 9.2:

Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Argon-Konzentration x und des Kriteriums zur Lokalisierung des Übergangs.

staunlich gut mit dem experimentellen, vgl. Abbildung 9.1. Bis zu einer Argon-Konzentration von $x = 0.10$ fällt die Fischgrät-Übergangstemperatur etwa linear ab. Wir wissen bereits aus der Studie des reinen N_2 -Systems, dass die Temperatur des Orientierungsübergangs durch die Quantenmechanik auf 28 K abgesenkt wird, so dass sich die Phasentrennlinie auf der N_2 -Seite auf jeden Fall abrundet und damit der Linie des experimentellen Phasendiagramms näher kommt. Für $x > 0.10$ bleibt der Fischgrät-Übergang konstant bei ca. 22 K – exakt der Wert, bei dem auch experimentell dieser Übergang lokalisiert wird. Der Verlauf der Punkte, die aus den Edwards-Anderson-Ordnungsparametern OP_{EA} gewonnen wurden, kommt dem Verlauf der experimentellen Grenze von Glas- (GP) und Fischgrät-Phase (HB) sehr nahe und unterstreicht die Brauchbarkeit dieser Observable, selbst wenn nur die Endwerte der Orientierungskorrelationsfunktionen in der Simulation dafür verwendet werden können. Große Fischgrät-Domänen sind noch bei 20% Argon-Beimischung in den Domänenverteilungen auszumachen, vgl. Abbildung 9.9(a). Demzufolge gibt es einen Koexistenzbereich von Fischgrät- und Glas-Phase, der zwischen $x = 0.20$ und 0.30 aufhört. Zwischen der Glas- und der orientierungsungeordneten Phase (CD) scheint ein kleiner Koexistenzbereich von Fischgrät- und orientierungsungeordneter Phase (HB+CD) aufzutreten, der auch experimentell gesehen wird. Im allgemeinen lassen sich Übergänge von Koexistenzbereichen zu reinen Phasen in den Simulationen nur schwer bis gar nicht identifizieren. So sind die im Phasendiagramm gestrichelt eingezeichneten Phasenlinien (HB – HB+GP und HB+GP – GP) nur indirekt aus dem Verhalten der verschiedenen Ordnungsparameter in Verbindung mit den Fischgrät-Domänenverteilungen bestimmt. Unterschiede zum experimentellen Pha-

**Abbildung 9.12:**

Phasendiagramm $Ar_x(N_2)_{1-x}$ -Mischsysteme, bei denen die Argon-Atome zufällig verteilt sind. Gezeigt sind die Übergangstemperaturen, die mit Hilfe der unterschiedlichen Analysemethoden (Wendepunkte der Ordnungsparameter, Domänenverteilung) ermittelt wurden. Die eingezeichneten Phasentrennlinien dienen allein zur Führung des Auges, wobei die durchgezogenen Linien direkt auf den Übergangstemperaturen beruhen und die gestrichelten nur indirekt bestimmt sind. Die Abkürzungen der Phasen sind in Tabelle 9.3 erklärt.

sendiagramm sind auf zwei Effekte zurückzuführen. Zum einen gibt es in der Simulation keine Diffusion, zum anderen wird in den Simulationen im Gegensatz zum Experiment immer eine komplette Monolage mit Dichte $n = 1$ gebildet. Letzteres führt dazu, dass das $Ar_{0.6}(N_2)_{0.4}$ -Mischsystem eine kommensurable Tieftemperaturstruktur besitzt und die Argon-Domänen erst bei 80% Argon-Beimischung inkommensurable Strukturen bewirken. You (1985) sieht dies bereits neben der Glasphase. Bedeckungen unterhalb der Monolage und eine eventuelle Entmischung von Argon und Stickstoff begünstigen die Entstehung inkommensurabler Argon-Domänen.

Abkürzung	Beschreibung der Phase
CD	Feste kommensurable ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$)-Phase, orientierungsungeordnet
HB	Fischgrät-Phase, orientierungsgeordnet
GP	Glasphase mit Fischgrät-Domänen und einzelnen Windrad-Strukturen
C	Feste kommensurable Phase (Ar)
IC	Feste inkommensurable Phase
F	Flüssige Phase

Tabelle 9.3:

Die Bedeutung der Abkürzungen des Simulations-Phasendiagramms $\text{Ar}_x(\text{N}_2)_{1-x}$ mit kurzer Beschreibung der Phasen.

9.3.2 Diffusives Mischsystem (Teilchenaustausch)

You und Fain Jr. (1986) interpretieren ihre LEED-Ergebnisse so, dass sich für Argon-Konzentrationen von $x > 0.10$ eine verteilungsgeordnete Windrad-Struktur bildet, d.h. die Argon-Atome nehmen eine $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur ein. Auf Grund der langsamen Kinetik unterhalb 18 K kann sie jedoch nicht langreichweitig durch diffusive Umordnung entstehen. In der Simulation findet in einem Mischsystem, das mit einer Zufallsverteilung aufgesetzt wird, keine Diffusion statt und es kann sich daher keine Verteilungsordnung ausbilden. Um eine Änderung der Verteilung in der Simulation zu ermöglichen, wurde ein Diffusions-Monte Carlo-Schritt entwickelt, der einen Austausch zufällig ausgewählter Teilchen verschiedener Sorte versucht. Abbildung 9.13 zeigt typische Temperaturverläufe der Akzeptanzrate

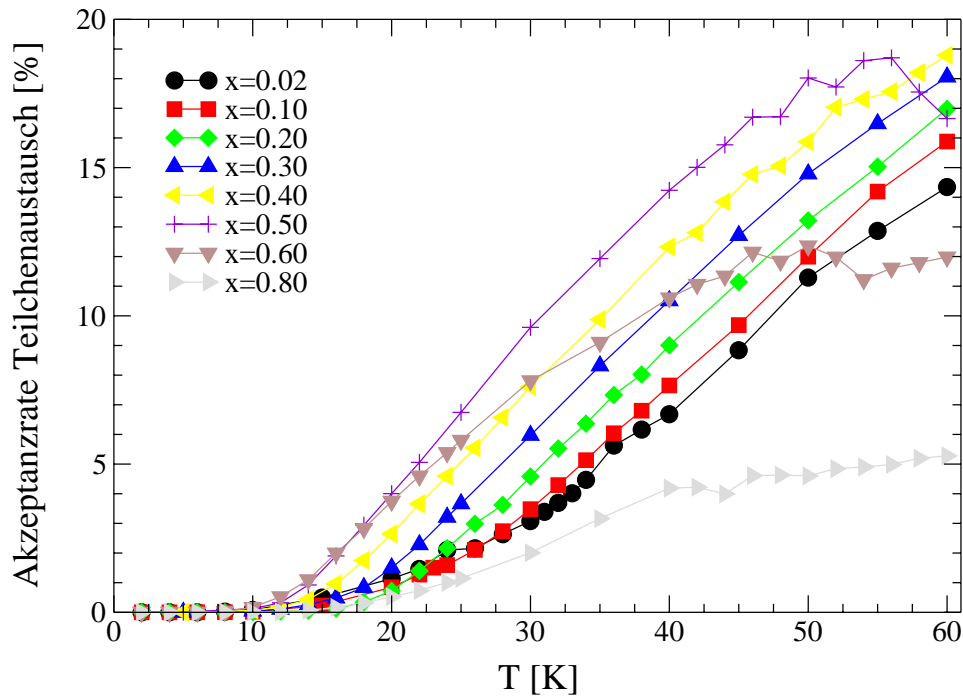


Abbildung 9.13: Akzeptanzrate des Teilchenaustausches für $x = 0.02, 0.10$ und 0.20 .

und es ist zu erkennen, dass die Raten für $x = 0.02, 0.10$ und 0.20 nahezu gleich verlaufen. Die Akzeptanzrate eines Teilchenaustausches erreicht erstaunlich hohe Werte und belegt damit die gute Mischbarkeit von Stickstoff und Argon. Im Temperaturbereich kleiner 10 K hingegen verschwindet die Austauschrate nahezu völlig.

Ein Blick auf die Tieftemperatur-Konfigurationen lässt ganz eindeutig die Tendenz zur Bildung von Windrad-Strukturen erkennen, siehe Abbildung 9.14. Die Argon-Atome organisieren sich im minimalen Abstand $2\sqrt{3}a$, wobei a die Gitterlänge des Graphits ist. Eine Clusterbildung ist erst für Argon-Konzentrationen $x > 0.10$ festzustellen, für niedrigere Beimischungen scheinen sich die Argon-Atome in Ketten anzuordnen, vgl. Abbildung 9.14(a) und

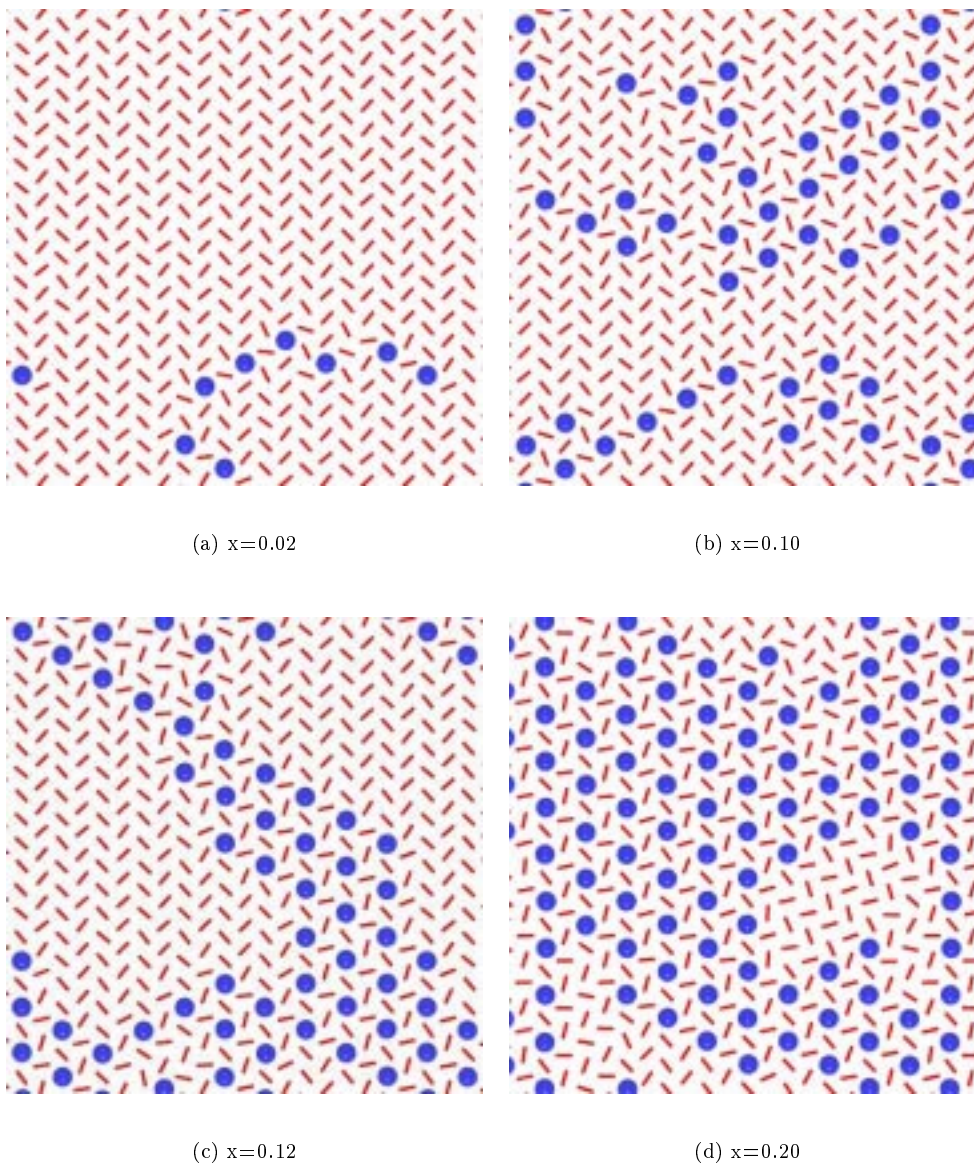
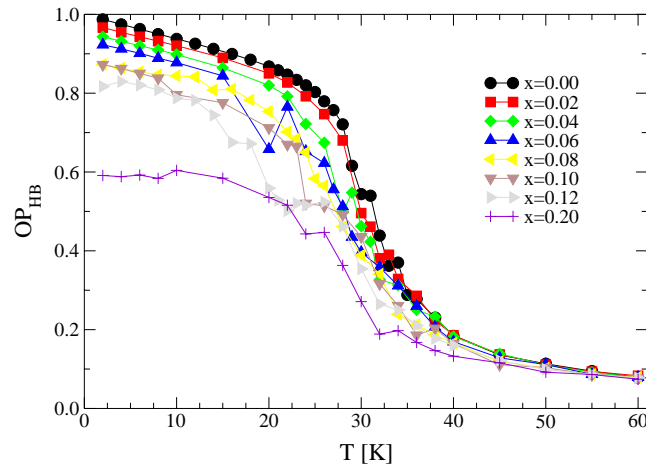
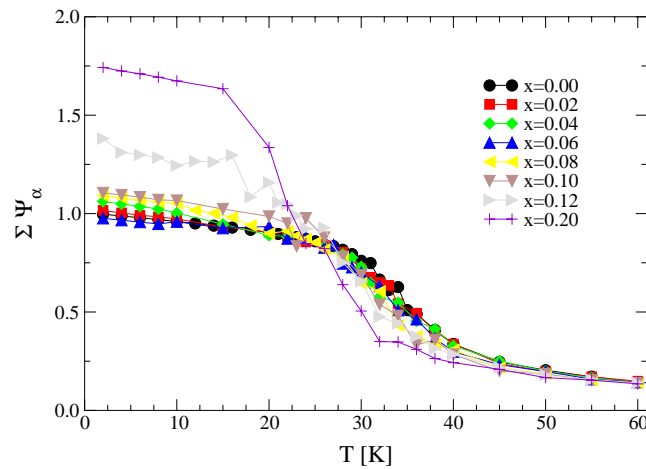


Abbildung 9.14:
Tieftemperatur-Konfigurationen ($T = 2$ K). Die Argon-Verteilung bevorzugt deutlich Windrad-Strukturen.



(a) Gesamt-Ordnungsparameter



(b) Summe der Einzel-Ordnungsparameter

Abbildung 9.15:

Ordnungsparameter der Fischgrät-Struktur als Funktion der Temperatur und der Argon-Konzentration $0.0 \leq x \leq 0.2$.

9.14(b). Die perfekte Windrad-Struktur über das gesamte System wird im $\text{Ar}_{0.25}(\text{N}_2)_{0.75}$ -Mischsystem angenommen und kann schon in Abbildung 9.14(d) für $x = 0.20$ erahnt werden. Die Tieftemperatur-Konfigurationen belegen eine Koexistenz von Fischgrät- und Windrad-Strukturen im Bereich $0.00 < x < 0.25$.

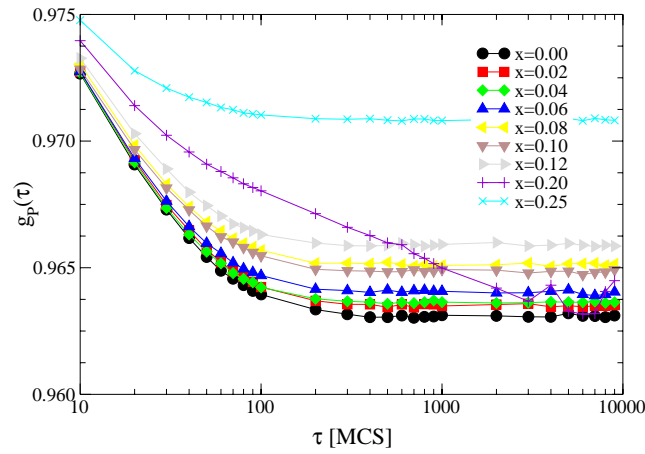
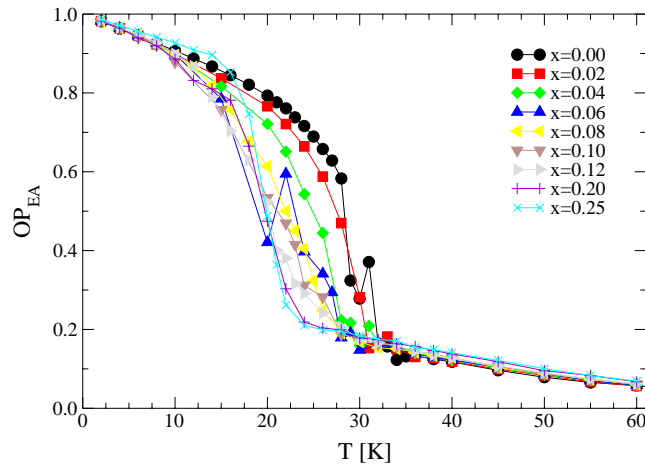
Die Identifikation von Phasenübergängen ist in den Koexistenz-Gebieten sehr schwer, da die Windrad-Phase eine lineare Superposition der drei Fischgrät-Strukturen mit den Rich-

tungen 30° , 90° und 150° ist. Die Winkel der sechs Windrad-Moleküle betragen je zwei Mal 45° , 105° und 165° , was bei Anwendung von z.B. $\Psi_1 = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 |\sin(2\varphi_i)|$ (analog zu Gleichung (4.12)) zum Wert $2/3$ für jede einzelne Komponente des Fischgrät-Ordnungsparameters und letztlich OP_{HB} selbst führt. Der Ordnungsparameter zeigt neben der Fischgrät- daher auch die Windrad-Struktur an. Allein an Hand der Temperaturverläufe von OP_{HB} in Abbildung 9.15(a) Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Systems zu ziehen ist aus diesem Grund nahezu unmöglich. Klarer wird das Phasenverhalten durch Betrachten der Summe der einzelnen Fischgrät-Ordnungsparameter in Abbildung 9.15(b). Der Wert von $\sum \Psi_\alpha$ für eine perfekte Fischgrät-Phase beträgt 1, der für die perfekte Windrad-Phase dagegen 2. In Abbildung 9.15(b) spiegelt sich die bereits in den Konfigurationen festgestellte Clusterung der Argon-Atome und somit die Bildung von perfekten Windrad-Strukturen durch das Anwachsen des von $\sum \Psi_\alpha$ über 1 hinaus wider. Deutlich ist ein Sprung zwischen den Kurven für $x = 0.10$ und $x = 0.12$ bei Temperaturen unterhalb 25 K zu sehen. Schon die Konfigurationen zeigten die Änderung des Phasenverhaltens zwischen diesen beiden Konzentrationen, vgl. dazu die Abbildungen 9.14(b) und 9.14(c).

Im Gegensatz zu den Orientierungskorrelationsfunktionen der zufallsverteilten Mischsysteme werden die Molekülrichtungen mit zunehmender Argon-Konzentration x immer fester, siehe Abbildung 9.16(a). In den Orientierungskorrelationsfunktionen ist eine Auffälligkeit bei den Systemen mit 8% und 10% Argon-Beimischung zu erkennen, da die entsprechenden Kurven aufeinander fallen. Allgemein steigen die Plateauwerte mit steigendem Anteil Argon, lediglich bei $x = 0.20$ läuft die Korrelationsfunktion nicht auf einen stabilen Endwert zu; ein besonderer Grund für dieses Verhalten ist zunächst nicht zu erkennen. Bei $x = 0.25$, in der perfekt ausgebildeten Windrad-Phase, besitzen die Molekülachsen eine sehr feste Raumrichtung; der erreichte Plateauwert ist hoch. Dies gilt nur für sehr niedrige Temperaturen von $T < 6$ K, im allgemeinen liegen die Edwards-Anderson-Ordnungsparameter für steigendes x untereinander und auch die durch den Wendepunkt markierte Übergangstemperatur nimmt ab, vgl. Abbildung 9.16(b). Ein Orientierungsglas-Charakteristikum ist in diesen Simulationen nicht mehr auszumachen, denn das Glasverhalten wird bei tiefen Temperaturen abgelöst durch den Phasenübergang in eine Windrad-Phase.

Nachdem die grundsätzlichen Verhaltensweisen der Mischsysteme und der verschiedenen Observablen klarer geworden sind, sollen nun die Phasenübergangstemperaturen bestimmt werden, woraus dann das Phasendiagramm für die Simulation der $Ar_x(N_2)_{1-x}$ -Mischsysteme erstellt werden soll. Die Abbildungen 9.17 bis 9.21 zeigen für jedes simulierte Mischsystem die zur weiteren Auswertung herangezogenen Ordnungsparameter $\sum \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} , sowie die Fischgrät-Domänenverteilungen als Funktion der Temperatur. Es wurden immer zuerst Kühlläufe durchgeführt, an die sich teilweise Heizläufe anschließen, um die Phasenübergänge deutlicher zu machen.

Die Domänenverteilungen der Fischgrät-Struktur kann eine klare Trennung von Fischgrät- und Windrad-Struktur vornehmen. Die Verteilungen der Abbildungen 9.17(a) bis 9.19(a) zeigen wie die Ordnungsparameter eine Veränderung zwischen den Verteilungen von

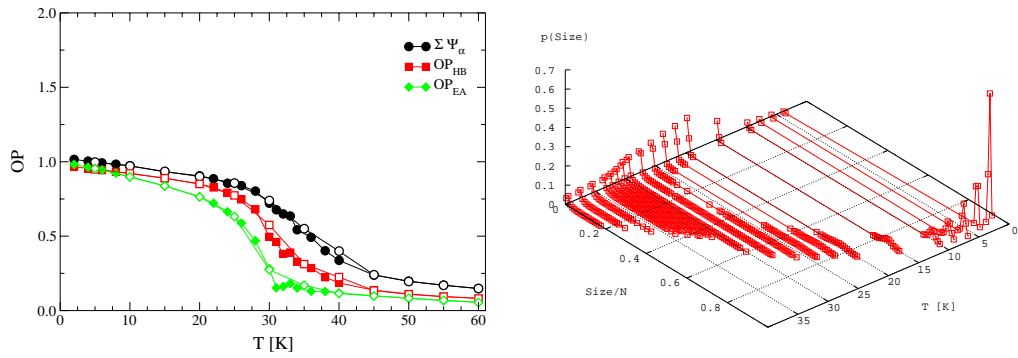

 (a) Orientierungskorrelationsfunktionen bei $T = 4$ K


(b) Edwards-Anderson-Ordnungsparameter

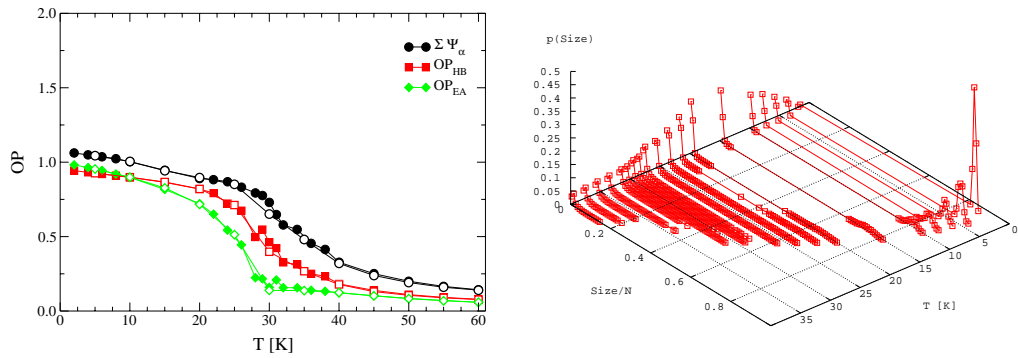
Abbildung 9.16:

Orientierungskorrelationsfunktionen bei $T = 4$ K und Edwards-Anderson-Ordnungsparameter als Funktion der Temperatur und der Argon-Konzentration $0.0 \leq x \leq 0.2$.

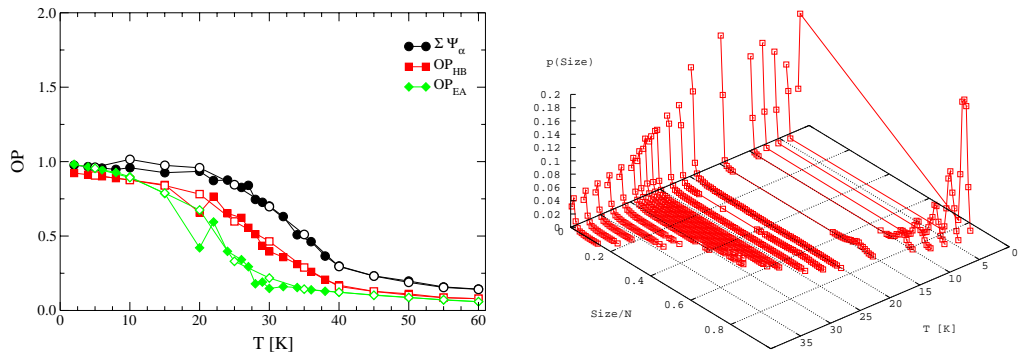
$x = 0.10$ und $x = 0.12$. Die Peaks der langreichweitigen Fischgrät-Domänen im Tieftemperaturbereich liegen für das $x = 0.08$ - und das $x = 0.10$ -Mischsystem im gleichen Bereich, d.h. zwischen 0.7 und $0.8 \times N_{N_2}$. Im $\text{Ar}_{0.12}(\text{N}_2)_{0.88}$ -Mischsystem dagegen zeigen die Verteilungen Fischgrät-Domänen mit einer durchschnittlichen Anzahl von lediglich 60% der Stickstoff-Moleküle an. Dies entspricht exakt dem Wert, der sich bei einer Koexistenz von Windrad- und Fischgrät-Strukturen einstellen muss. In der Windrad-Struktur stehen die



(a) $x = 0.02$



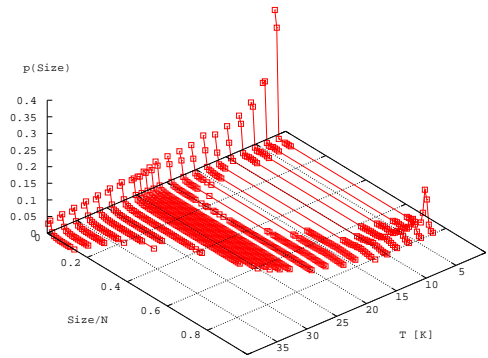
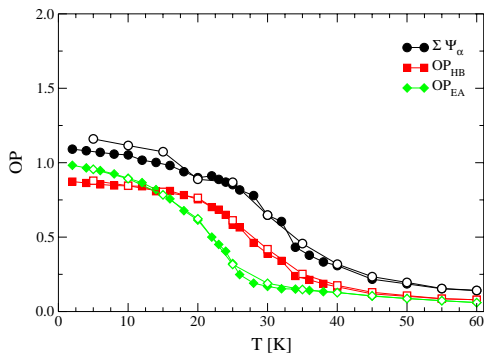
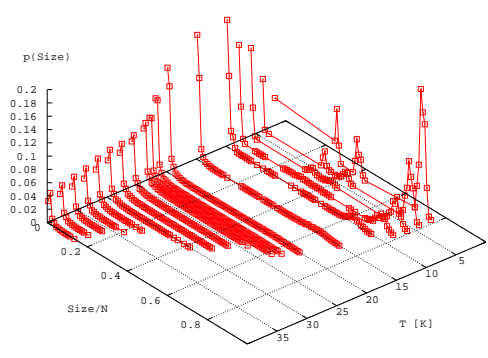
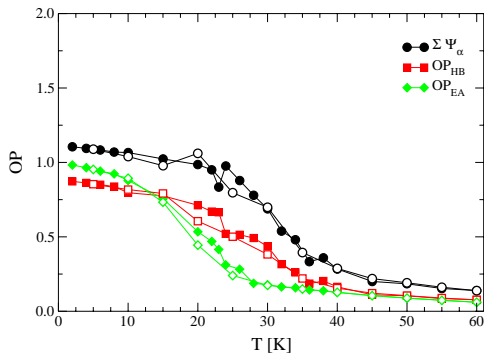
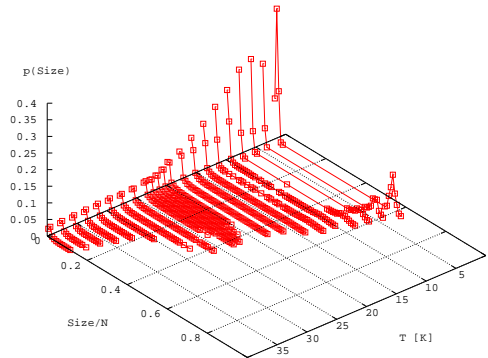
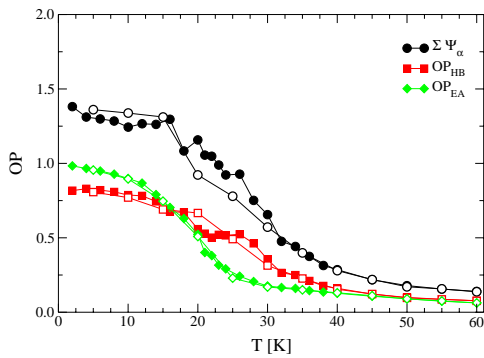
(b) $x = 0.04$



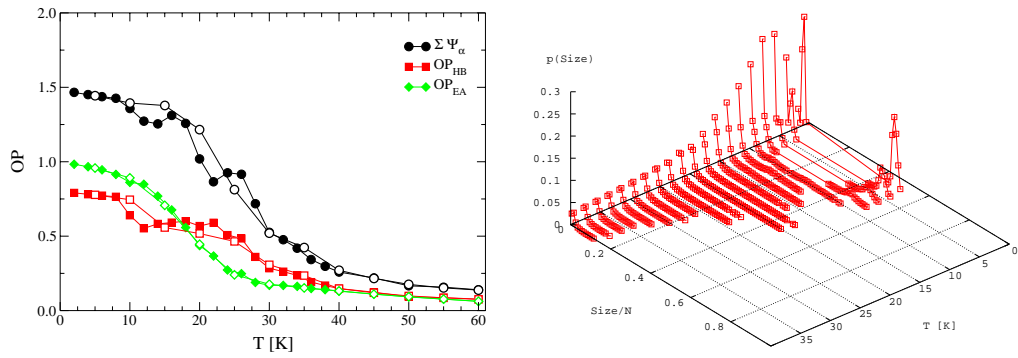
(c) $x = 0.06$

Abbildung 9.17:

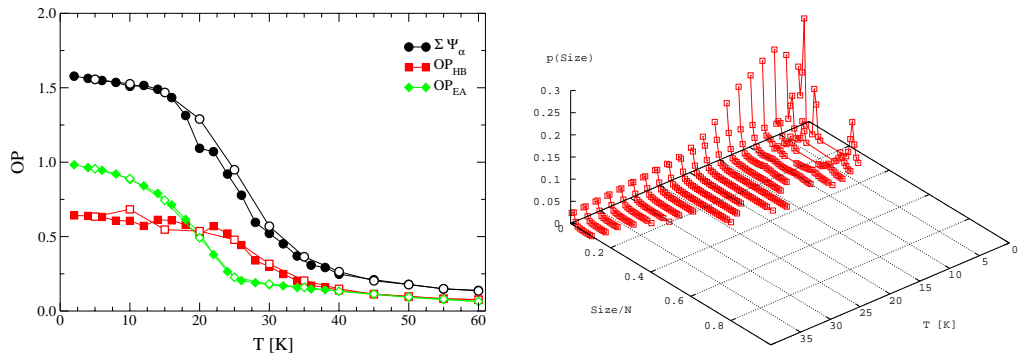
Datenüberblick. Für jede Argon-Konzentration x sind die Ordnungsparameter $\Sigma\Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} sowie die Domänenverteilungen der Fischgrät-Struktur als Funktion der Temperatur dargestellt. Geschlossene Symbole sind Daten aus einem Kühllauf, offene Symbole markieren Werte bei anschließendem Heizen.

(a) $x = 0.08$ (b) $x = 0.10$ (c) $x = 0.12$
Abbildung 9.18:

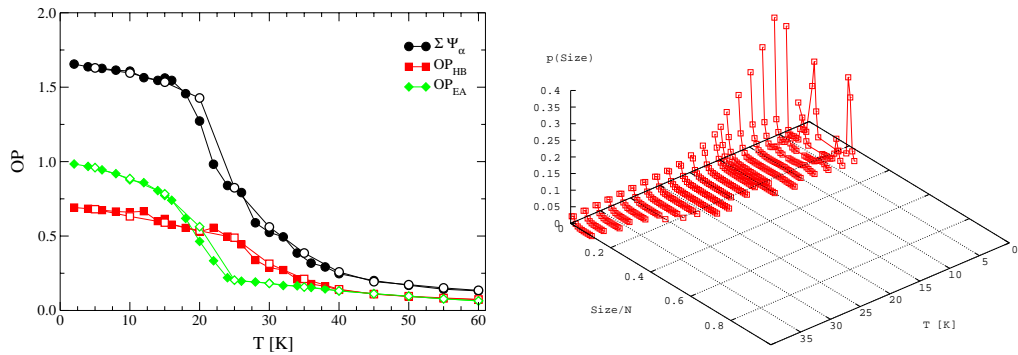
Datenüberblick. Für jede Argon-Konzentration x sind die Ordnungsparameter $\sum \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} sowie die Domänenverteilungen der Fischgrät-Struktur als Funktion der Temperatur dargestellt. Geschlossene Symbole sind Daten aus einem Kühllauf, offene Symbole markieren Werte bei anschließendem Heizen.



(a) $x = 0.14$



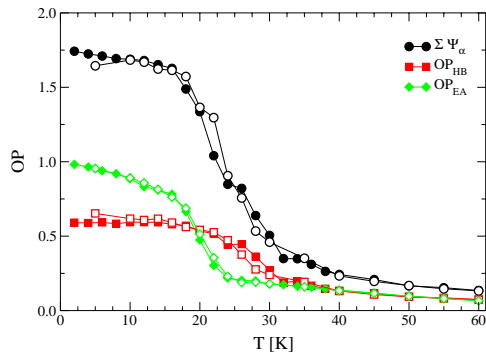
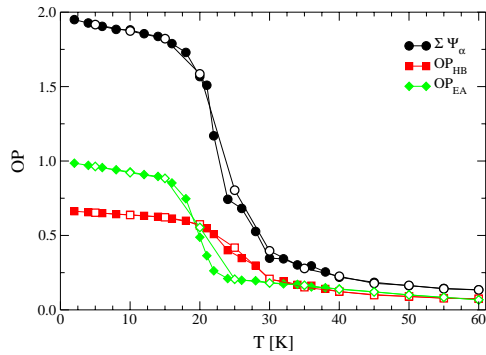
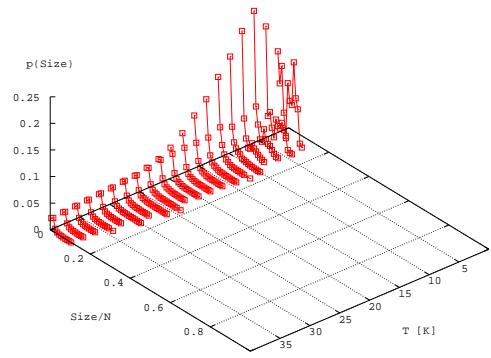
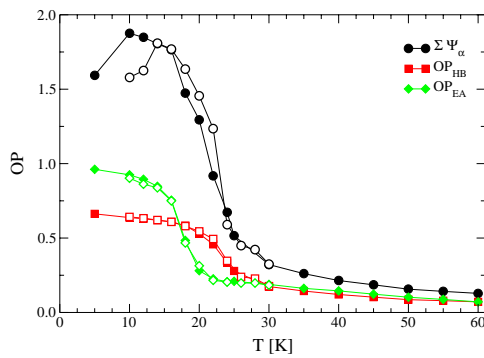
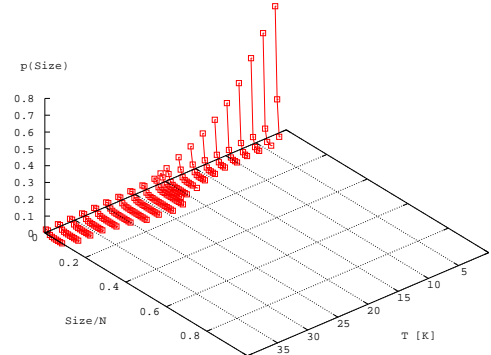
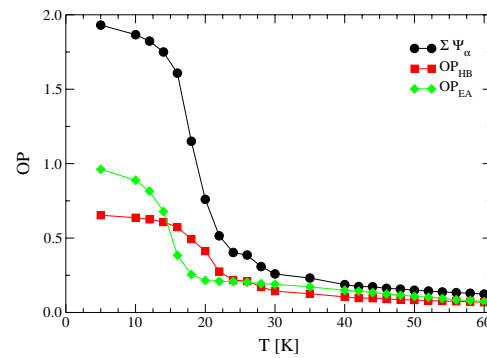
(b) $x = 0.16$



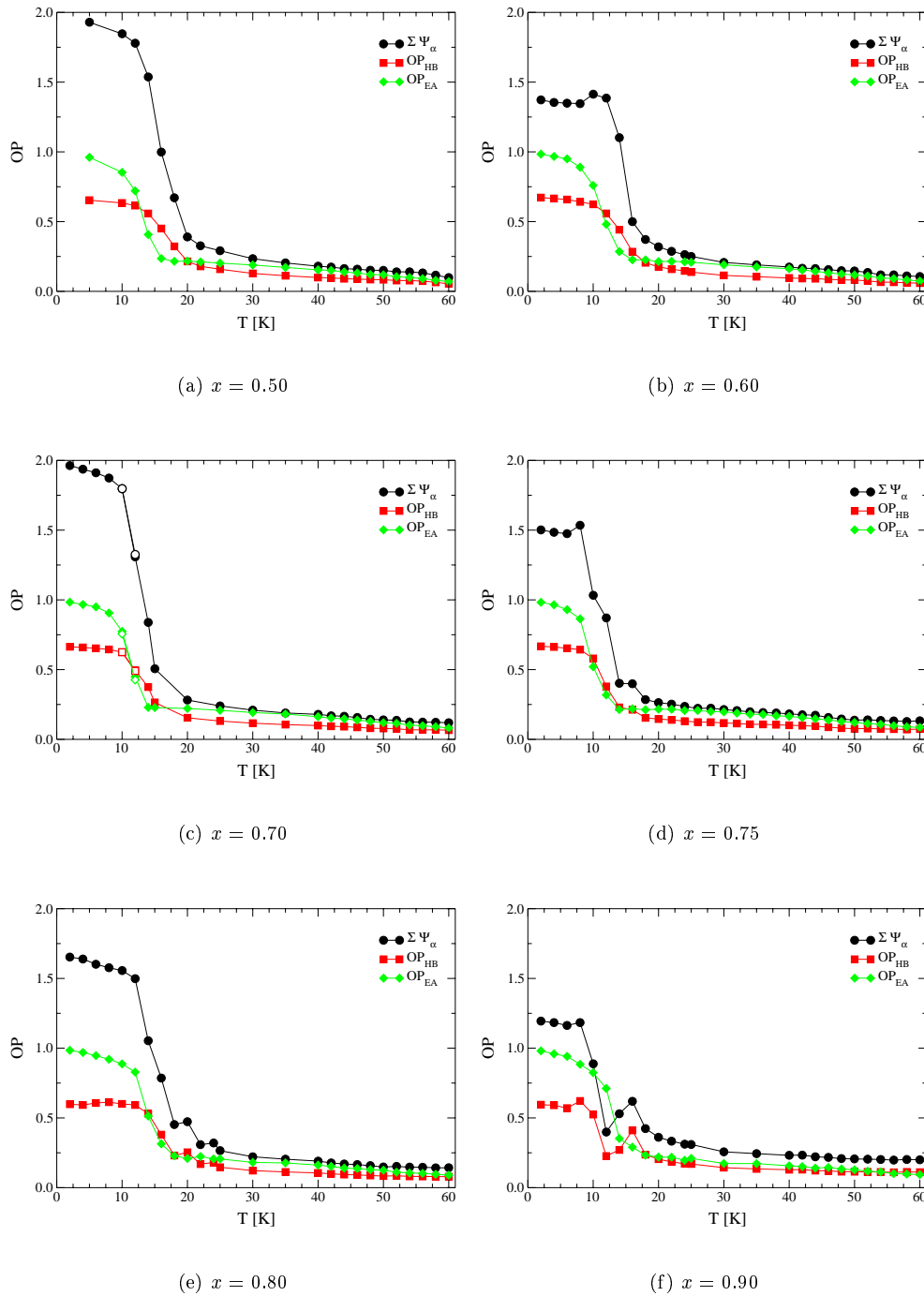
(c) $x = 0.18$

Abbildung 9.19:

Datenüberblick. Für jede Argon-Konzentration x sind die Ordnungsparameter $\Sigma \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} sowie die Domänenverteilungen der Fischgrät-Struktur als Funktion der Temperatur dargestellt. Geschlossene Symbole sind Daten aus einem Kühllauf, offene Symbole markieren Werte bei anschließendem Heizen.

(a) $x = 0.20$ (b) $x = 0.25$ (c) $x = 0.30$ (d) $x = 0.40$
Abbildung 9.20:

Datenüberblick. Für jede Argon-Konzentration x sind die Ordnungsparameter $\sum \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} sowie die Domänenverteilungen der Fischgrät-Struktur als Funktion der Temperatur dargestellt. Geschlossene Symbole sind Daten aus einem Kühllauf, offene Symbole markieren Werte bei anschließendem Heizen.

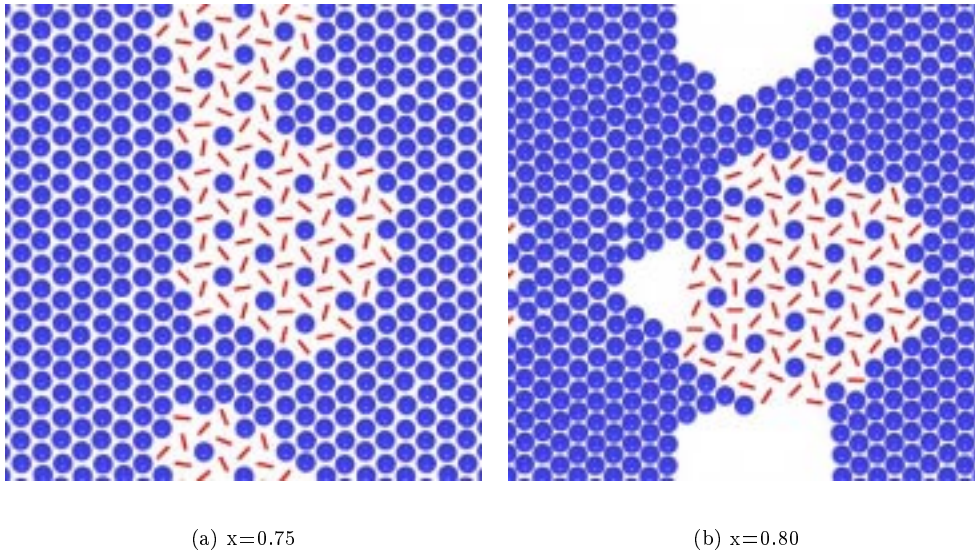

Abbildung 9.21:

Datenüberblick. Für jede Argon-Konzentration x sind die Ordnungsparameter $\Sigma \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} als Funktion der Temperatur dargestellt. Geschlossene Symbole sind Daten aus einem Kühllauf, offene Symbole markieren Werte bei anschließendem Heizen.

linearen Moleküle im Verhältnis 3:1 zu den Atomen, d.h. bei 12% Argon-Beimischung sind bereits 36% Moleküle bezogen auf das Gesamtsystem in dieser Struktur gebunden. Bei 88% N₂-Molekülen entspricht dies einem Anteil von 40%, also genau dem Rest, der in der Fischgrät-Domänenverteilung fehlt. Würde schon bei $x = 0.10$ eine perfekte Windrad-Struktur um die Argon-Atome existieren, müsste der maximale Wert in der Domänenverteilung 0.66 betragen.

Im Konzentrationsbereich $0.10 < x < 0.25$ nimmt die erreichte Domänengröße rapide ab, da sich meist nicht nur eine Fischgrät-Domäne ausbildet, vgl. die Konfiguration von $x = 0.20$ in Abbildung 9.14(d). Desweiteren tritt bei Argon-Beimischungen von $0.12 \leq x \leq 0.18$ ein besonderes Verhalten der Domänen auf. Unter 10 K sind sehr gut ausgebildete Fischgrät-Domänen zu sehen. Bei diesen tiefen Temperaturen findet keine Diffusion in der Simulation statt und somit haben die Moleküle die Möglichkeit, sich innerhalb der dann festen Verteilung perfekt zu orientieren. Zwischen 10 und 20 K sind fluktuierende, aber immer noch verhältnismäßig große Fischgrät-Domänen in den Verteilungen zu verzeichnen. Die Akzeptanzraten sind in diesem Temperaturbereich unter 2% (Abbildung 9.13), interessanterweise schneiden sich die Kurven knapp oberhalb 20 K. Es können sich große orientierungsgeordnete Domänen zwar ausbilden, dies aber auf Grund von Diffusionsprozessen nur mittelfristig. Das Anwachsen der Domänenlängen mit steigender Temperatur ist darauf zurückzuführen, dass bei den tieferen Temperaturen die Reorientierungszeit größer ist als die Diffusionszeit. Dann zeigen die Molekülachsen eine Frustration – und somit ein glasartiges Verhalten. Die Edwards-Anderson-Ordnungsparameter OP_{EA} nehmen ab 10 K ab und haben im betrachteten Konzentrationsbereich $0.12 < x < 0.18$ ihren Wendepunkt konstant bei rund 20 K (Abbildungen 9.18(c) bis 9.19(c)). Auch die Summen-Ordnungsparameter $\sum \Psi_\alpha$ knicken bei dieser Temperatur ab, so dass die Schlussfolgerung nahe liegt, dass hier die Windrad-Phase aufgelöst wird. Bei 20 K erfolgt meist ein „Einbruch“ in der Domänenengröße, gefolgt von einem längeren Abklingen, das bei etwa 30 K endet. Bei ca. 30 K befindet sich der Wendepunkt des Fischgrät-Ordnungsparameters OP_{HB} . Zwischen 20 und 30 K liegt demzufolge eine Koexistenz von Fischgrät- und orientierungsungeordneter Phase vor, wie es sie auch im experimentellen Phasendiagramm gibt, siehe Abbildung 9.1. Der Koexistenzbereich, gekennzeichnet durch die unterschiedlichen Wendepunkte des Edwards-Anderson- und des Fischgrät-Ordnungsparameters, ist weiter bis zu einer Konzentration von $x = 0.70$ zu beobachten, vgl. Abbildungen 9.20 bis 9.21.

Bei Konzentrationen oberhalb der kompletten Windrad-Struktur gibt es bei tiefen Temperaturen eine Koexistenz von kommensurabler Argon- und Windrad-Phase im Bereich $0.25 < x \leq 0.75$, vgl. Abbildung 9.22(a). In noch argonreicheren Mischsystemen werden die Argon-Bereiche inkommensurabel und es bilden sich wie im reinen Argon-System der Dichte $n = 1$ Löcher in der Monolage, siehe Abbildung 9.22(b). Der Tieftemperatur-Übergang kommensurabel-inkommensurabel liegt damit höher als im experimentellen Phasendiagramm eingezeichnet. Dabei muss beachtet werden, dass die Experimente nicht ganz bei einer kompletten Monolage stattfanden, sondern bei $n = 0.95 \pm 0.05$. Aus den Untersuchungen an den reinen Monolagen konnte der große Einfluss der Bedeckung auf den Phasenübergang

**Abbildung 9.22:**

Tieftemperatur-Konfigurationen ($T = 2$ K) am Tieftemperatur-Phasenübergang kommensurabel-inkommensurabel.

nachgewiesen werden, so dass eine kleine Absenkung der Dichte in der Nähe der kompletten Monolage bereits einen massiven Effekt zeigt (im N_2 -System z.B. eine Absenkung von T_{CI} um 10 K). Ein analoges Verhalten wird für die Konzentrationsabhängigkeit gelten.

Die Hochtemperatur-Phasenübergänge kommensurabel-flüssig fallen ab $x = 0.50$ in den betrachteten Temperaturbereich $T \leq 60$ K, siehe Abbildung 9.23. Die Phasenübergangstemperaturen decken sich mit denen der zufallsverteilten Mischsysteme; die Verteilung spielt bei diesen hohen Temperaturen keine Rolle mehr. Die Mischsysteme bei $x = 0.80$ und $x = 0.90$ scheinen ebenfalls zwischen der flüssigen Hochtemperatur- und der inkommensurablen Tieftemperaturphase eine kommensurable Phase zu durchlaufen, wobei die Übergänge nicht eindeutig zu identifizieren sind, vgl. die Kurven von $OP_{\sqrt{3}}$ in Abbildung 9.23.

Ein Vergleich der Gesamtenergien von Zufallsverteilungen und durch Diffusion erzeugte Konfigurationen in Abbildung 9.24 lässt erkennen, dass durch die Diffusion energetisch günstigere Mischsystem-Konfigurationen entstehen. Die Bildung von Windrad-Strukturen wird im Tieftemperaturbereich ganz klar dominiert, doch so richtig deutlich werden die Energie-Unterschiede erst für $x > 0.10$. Das stimmt mit der Beobachtung überein, dass erst in diesem Bereich eine Windrad-Phase in den Diffusions-Simulationen ausgebildet werden. Der Grundzustand in den Ar- N_2 -Mischsystemen ist also ganz eindeutig die Windrad-Phase, bei der die Argon-Atome in einer $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur angeordnet sind. Abweichungen sind bis zu Temperaturen zwischen 20 und 30 K zu sehen, darüber hinaus verlaufen die Energie-Kurven identisch. Dieses Verhalten stützt die aus den Domänenverteilungen und

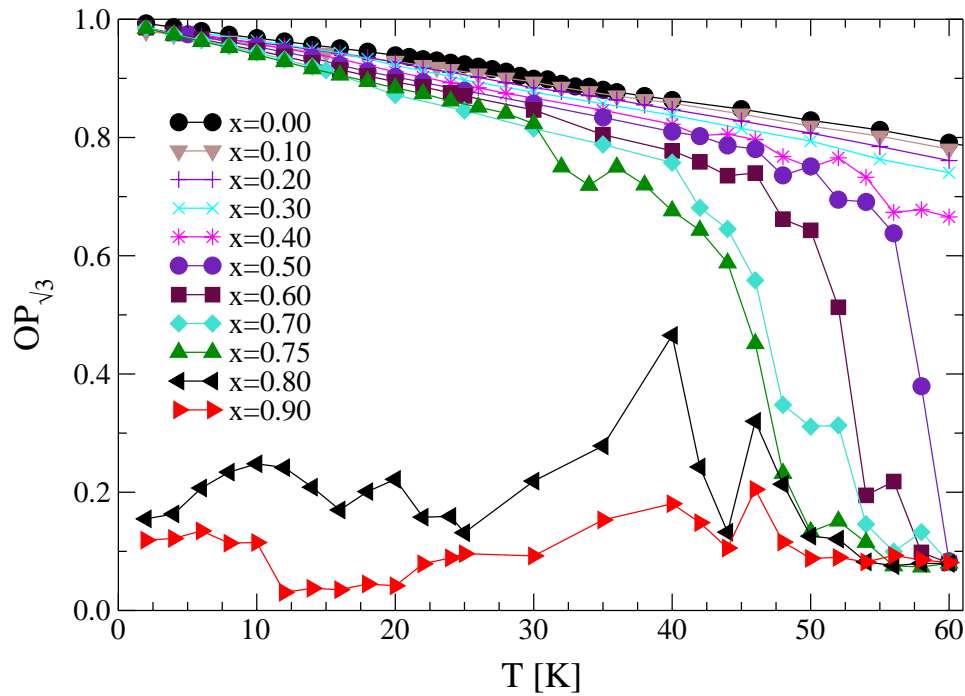


Abbildung 9.23:

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Ordnungsparameter als Funktion der Temperatur und der Argon-Konzentration x .

den Ordnungsparametern gefolgte Koexistenz von Fischgrät- und orientierungsungeordneter Phase zwischen 20 und 30 K.

Zur Erstellung eines Phasendiagramms wurden wie in den zufallsverteilten Mischsystemen die Wendepunkte der Ordnungsparameter OP_{HB} , OP_{EA} und $OP_{\sqrt{3}}$ herangezogen. Die Analyse der Domänenverteilungen führt auf Grund des oben beschriebenen besonderen Verhaltens im Koexistenzbereich von Fischgrät- und Windrad-Phase zu keinen eindeutigen Ergebnissen, trotzdem wurde versucht, damit die diversen Übergänge zu identifizieren. Die aus diesem Konglomerat aus Observablen gewonnenen Übergangstemperaturen sind in Tabelle 9.4 zusammengefasst. Wie bereits angesprochen zeigt der Ordnungsparameter OP_{HB} neben der Fischgrät- auch die Windrad-Phase an. Daher tauchen in der Tabelle neben den Fischgrät-Übergangstemperaturen auch die aus den Wendepunkten ermittelten Windrad-Übergänge auf, die zur Unterscheidung in Klammern gesetzt wurden. Nimmt man statt des Wendepunktes die Temperaturen, an denen der OP_{HB} abknickt, dann erhält man eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten aus der Analyse der Edwards-Anderson-Ordnungsparameter OP_{EA} .

Auf der Grundlage von Tabelle 9.4 wurde das in Abbildung 9.25 präsentierte Phasendiagramm erstellt. Die reine Fischgrät-Phase (HB) zeigt einen nahezu linearen Abfall der Phasenübergangstemperatur mit steigender Argon-Konzentration x bis zu $x = 0.12$. Die

Ar-Konzentration x	Mittel bei Teilchenaustausch			
	OP_{HB}	Domänen	OP_{EA}	$OP_{\sqrt{3}}$
0.00	31.5 ± 0.5	31.0 ± 1.0	31.5 ± 0.5	
0.02	30.0 ± 0.5	30.0 ± 1.0	31.0 ± 0.5	
0.04	30.0 ± 1.0	30 ± 1		
		27.5 ± 0.5	27 ± 1	
0.06	30 ± 1	30 ± 1		
		27.5 ± 0.5	27.5 ± 0.5	
0.08	30 ± 2	27.0 ± 1.0	23.0 ± 1.0	
0.10	30.0 ± 1.0	30.0 ± 1.0		
	(23.5 ± 0.5)	23.5 ± 0.5	23 ± 1	
0.12	29.0 ± 1.0	29.0 ± 1.0		
	(19.0 ± 1.0)	19.0 ± 1.0	20.0 ± 1.0	
0.14	28.0 ± 2.0	30.0 ± 1.0		
		20.0 ± 1.0	20.0 ± 1.0	
	(10.0 ± 2.0)	10.0 ± 1.0		
0.16	28.0 ± 1.0	30.0 ± 1.0		
		19.0 ± 1.0	20.0 ± 1.0	
		11.0 ± 1.0		
0.18	30.0 ± 1.0	29.0 ± 1.0		
		19.0 ± 1.0	21.0 ± 1.0	
	(13.0 ± 1.0)	13.0 ± 1.0		
0.20	27.0 ± 1.0		20.0 ± 1.0	
0.25	29.0 ± 1.0			
	(22 ± 1)		20.0 ± 1.0	
0.30	29 ± 1			
	(23.0 ± 1.0)		18.0 ± 1.0	
0.40	28.0 ± 2.0			
	(18.0 ± 2.0)		15.0 ± 1.0	
0.50	16.0 ± 2.0		13.0 ± 1.0	58 ± 2
0.60	15.0 ± 1.0		13.0 ± 1.0	53 ± 1
0.70	13.0 ± 1.0		13.0 ± 1.0	53 ± 1
				47 ± 1
0.75	13.0 ± 1.0		13.0 ± 1.0	48 ± 1
0.80	16.0 ± 2.0		15.0 ± 1.0	48 ± 1
				35 ± 5
0.90	(17.0 ± 1.0)		13.0 ± 1.0	47 ± 1
	(11.0 ± 1.0)			
1.00				46 ± 1

Tabelle 9.4:

Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Argon-Konzentration x und des Kriteriums zur Lokalisierung des Übergangs.

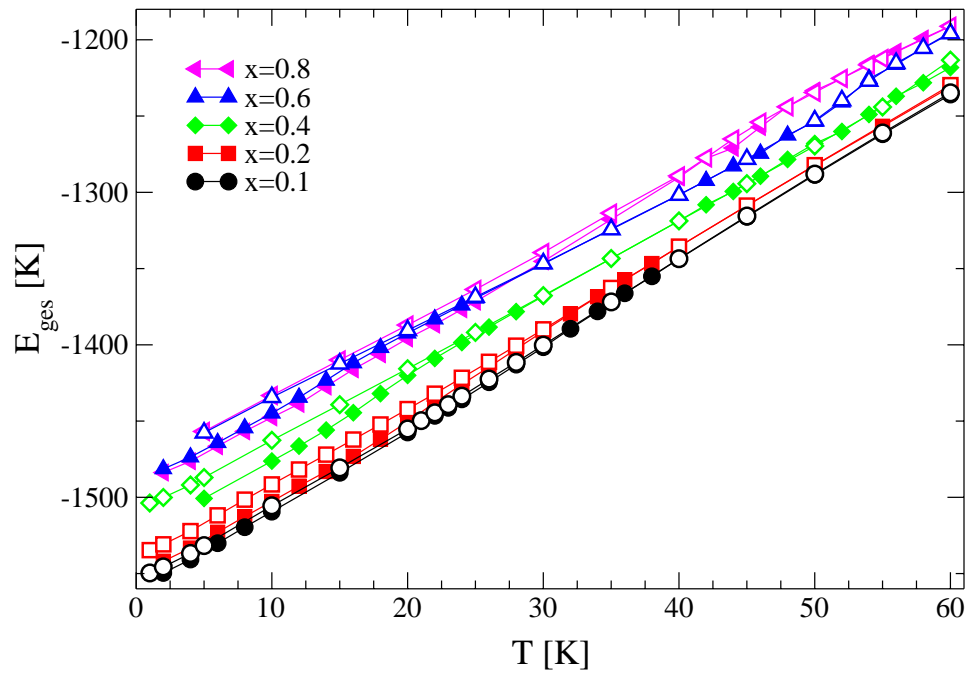
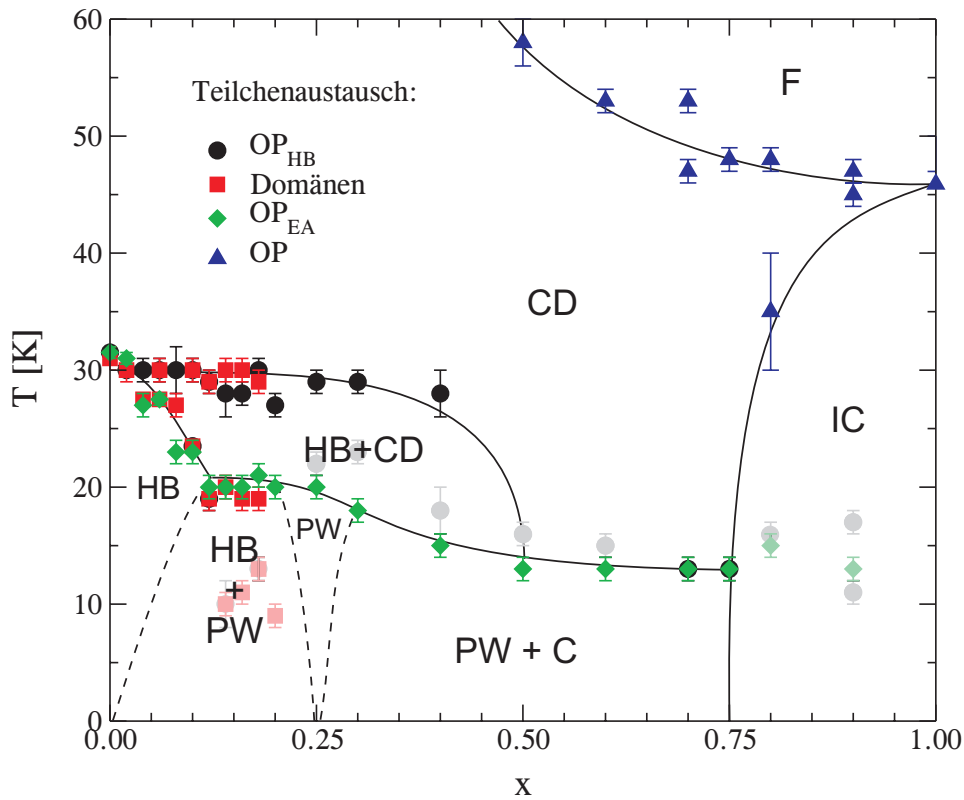


Abbildung 9.24:

Vergleich der Gesamtenergien pro Teilchen der Zufallsverteilung (offene Symbole) und bei Diffusion (geschlossene Symbole). Bei gleicher Argon-Konzentration x ist die Konfiguration, die mit Diffusion entstanden ist, energetisch günstiger als eine zufällig erzeugte.

Windrad-Phase mit $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur der Argon-Atome (PW) tritt im Bereich $0.00 < x < 0.25$ in Koexistenz mit der Fischgrät- und bei höheren Konzentrationen mit der kommensurablen Argon-Phase (C) auf. Zwischen 20 und 30% Argon-Anteil überwiegt der Charakter der reinen Windrad-Phase. Energetisch am günstigsten ist jeweils eine Phasenseparation, siehe dazu die Konfigurationen in den Abbildungen 9.14 und 9.22. Bis ca. $x = 0.50$ schließt sich oberhalb der Windrad-Phase ein Koexistenzbereich von Fischgrät- und orientierungsungeordneter Phase (CD) an. Die rechte Seite des Phasendiagramms gleicht dem Phasendiagramm der Simulationen mit Zufallsverteilungen der Teilchen, vgl. dazu Abbildung 9.12. Der fest-flüssig Phasenübergang CD – F und die inkommensurable Tieftemperaturphase (IC) werden in beiden Simulationen gefunden.

Wie wir noch sehen werden, passt dieses Phasendiagramm eher mit dem experimentellen Phasendiagramm des Ar-CO-Mischsystems zusammen, in dem auch im Experiment die Windrad-Phase nachzuweisen ist, vgl. Kapitel 10, Abbildung 10.1.

**Abbildung 9.25:**

Phasendiagramm als Funktion der Argon-Konzentration x . Gezeigt sind die Übergangstemperaturen, die mit Hilfe der unterschiedlichen Analysemethoden (OP_{HB} , OP_{EA} , $OP_{\sqrt{3}}$ und Domänenverteilung) ermittelt wurden. Die eingezeichneten Phasentrennlinien dienen allein zur Führung des Auges, wobei die durchgezogenen Linien direkt auf den Übergangstemperaturen beruhen und die gestrichelten nur indirekt bestimmt sind. Die Abkürzungen der Phasen sind in Tabelle 9.5 erklärt.

Abkürzung	Beschreibung der Phase
CD	Feste kommensurable ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$)-Phase, orientierungsungeordnet
HB	Fischgrät-Phase, orientierungsgeordnet
PW	Windrad-Phase mit $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur der Argon-Atome
C	Feste kommensurable Phase (Ar)
IC	Feste inkommensurable Phase
F	Flüssige Phase

Tabelle 9.5:

Die Bedeutung der Abkürzungen des Simulations-Phasendiagramms $Ar_x(N_2)_{1-x}$ mit kurzer Beschreibung der Phasen.

9.4 Simulationsergebnisse $Ar_x(N_2)_{1-x}$ -Monolage, quantenmechanisch

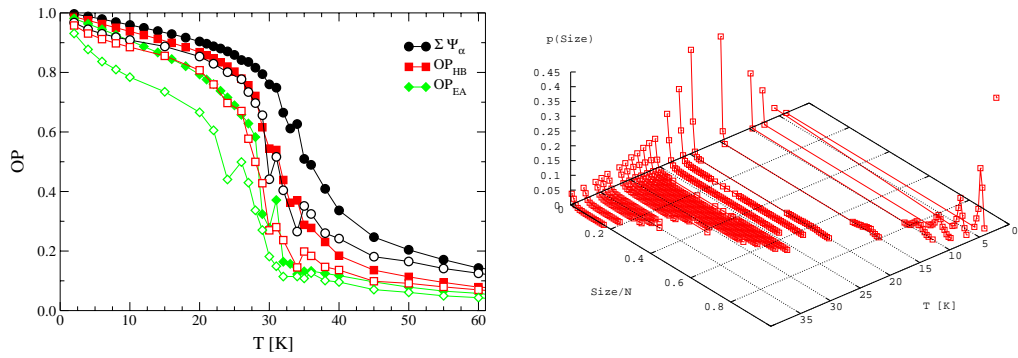
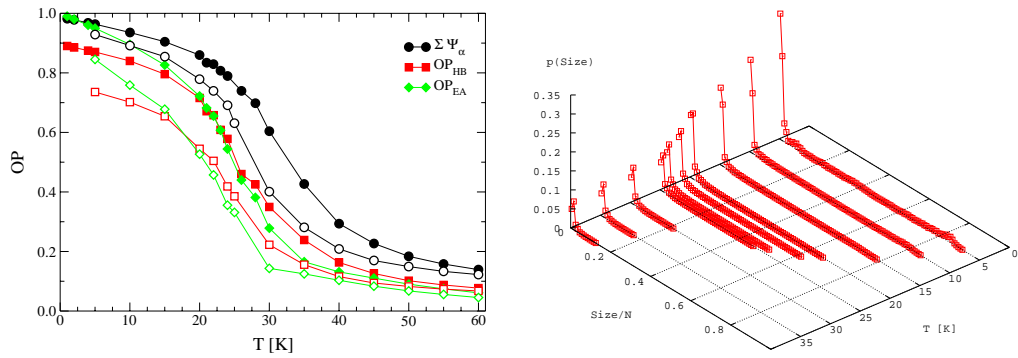
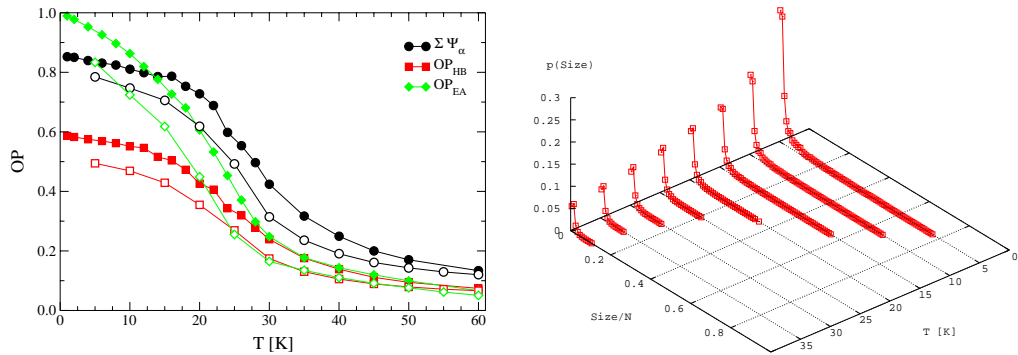
Mit Hilfe der PIMC-Methode werden wie in den reinen Systemen der Einfluss der Quantenmechanik auf die beobachteten Phasen und deren Übergänge untersucht. Im reinen Stickstoff-System konnte gezeigt werden, dass im Bereich des Phasenübergangs eine PIMC-Simulation mit einer Trotterzahl von $P = 4$ bereits den Quantenlimes gut wiedergegeben hat. Der Fischgrät-Ordnungsparameter OP_{HB} in Abbildung 7.12 beginnt erst unter 20 K von denen der Simulationen mit höheren Trotterzahlen abzuweichen. Da die Übergänge in den Mischsystemen oberhalb bzw. bei dieser Temperatur liegen, sollten demzufolge Quanteneffekte auf das Phasendiagramm durch PIMC-Simulationen mit $P = 4$ zu klären und zu quantifizieren sein. Insbesondere interessiert, ob sich an den Phasenübergangspunkten $x = 0.10$ (HB – HB+GP bzw. HB – HB+PW) und $x = 0.20$ (HB+GP – GP bzw. HB+PW – PW) etwas ändert, weshalb diese beiden Konzentrationen für die Quantensimulationen ausgewählt wurden.

In Abbildung 9.26 werden die klassischen ($P = 1$) und quantenmechanischen ($P = 4$) Ordnungsparameter $\sum \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} der Argon-Konzentrationen $x = 0.00$, 0.10 und 0.20 in einer Übersicht zusammengefasst. Die Mittelung erfolgt wie schon im klassischen Fall über 32 verschiedene Konfigurationen mit Zufallsverteilung. Die Quantenmechanik bewirkt in allen Simulationen eine Verschiebung der klassischen Kurven nach links unten im Graphen. Durch die Quantenfluktuationen sind die Werte der Ordnungsparameter für $T \rightarrow 0$ abgesenkt. Die durch den Wendepunkt definierten Übergangstemperaturen werden ebenfalls immer kleiner. Neben den Ordnungsparametern sind in Abbildung 9.26 jeweils die Fischgrät-Domänenverteilungen der Quantensimulationen abgebildet. An den Phasen selbst scheint sich durch die Quantenmechanik nichts geändert zu haben; in den Ordnungsparametern sind die gleichen Anomalien wie in den klassischen Kurven zu sehen, nur bei tieferen Temperaturen, vgl. Abbildung 9.26.

Ar-Konzentration x	Mittel über 32 Konfigurationen			
		OP_{HB}	Domänen	OP_{EA}
0.00	klass.	31.5 ± 0.5	31.0 ± 1.0	31.5 ± 0.5
	QM	28 ± 1	27 ± 1	28 ± 1
0.10	klass.	25.0 ± 1.0	25 ± 1	25.0 ± 1.0
	QM	23 ± 1	23 ± 1	23 ± 1
0.20	klass.	23.0 ± 1.0	23 ± 2	23.0 ± 1.0
	QM	22.5 ± 2.5	22.5 ± 2.5	22.5 ± 2.5

Tabelle 9.6:

Übergangstemperaturen der zufallsverteilten Mischsysteme in Abhängigkeit von der Argon-Konzentration x und des Kriteriums zur Lokalisierung des Übergangs. Vergleich klassische - quantenmechanische Simulationen.

(a) $x = 0.00$ (b) $x = 0.10$ (c) $x = 0.20$ **Abbildung 9.26:**

Datenüberblick der PIMC-Simulationen mit Zufallsverteilung. Die Ordnungsparameter $\sum \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} sind im Vergleich klassisch ($P = 1$, geschlossene Symbole)/ quantenmechanisch ($P = 4$, offene Symbole), die Domänenverteilungen der Fischgrät-Struktur bei $P = 4$, als Funktion der Temperatur dargestellt.

Die abgelesenen Übergangstemperaturen der klassischen und quantenmechanischen Simulationen sind in Tabelle 9.6 zusammengefasst. Mit zunehmender Argon-Konzentration scheinen die Unterschiede klassisch – QM immer geringer zu werden. Das würde bedeuten, dass sich das Phasendiagramm auf der linken, stickstoffreichen Seite drehen würde.

Ein ähnliches Verhalten weisen die Quantensimulationen mit Diffusionsschritt auf. Abbildung 9.27 stellt für die betrachteten Konzentrationen $x = 0.10$ und 0.20 die Ordnungsparameter der klassischen und quantenmechanischen Simulationen, sowie die quantenmechanischen Fischgrät-Domänenverteilungen dar. Zum Vergleich sind wieder die gleichen Größen des reinen N_2 -Systems abgebildet. Die Quantenfluktuationen bewirken wie in den zufallsverteilten Mischsystemen eine Verschiebung der Kurven zu kleineren Werten und tieferen Übergangstemperaturen.

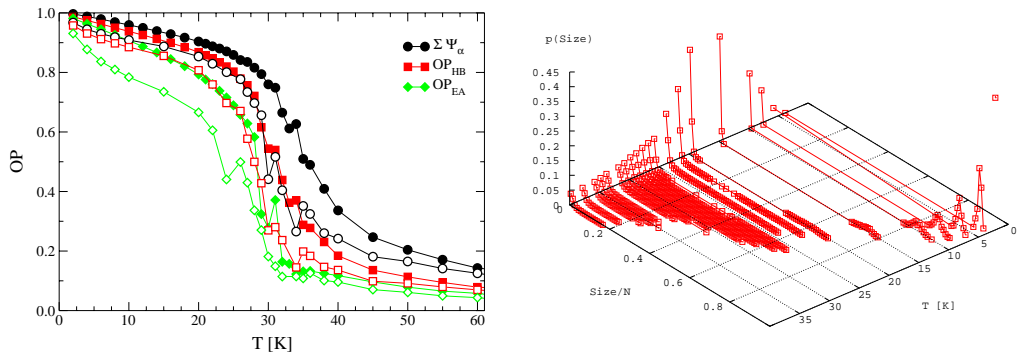
Dass die effektive Temperatur, die in einem Quantensystem herrscht, erhöht ist, lässt sich an den Akzeptanzraten des Teilchenaustauschs in Abbildung 9.28 ablesen. Zwischen 20 und 40 K liegen sie deutlich über den klassischen Kurven. Die Orts- und Winkelunschärfe ermöglicht einen leichteren Austausch eines Quantenteilchens mit 4 Trotter-Teilchen als den eines einzigen, streng lokalisierten, klassischen Teilchens. Die Temperaturverläufe und Fischgrät-Domänenverteilungen in den Abbildungen 9.27(a) bis 9.27(c) zeigen gegenüber den klassischen Werten keine Änderungen im allgemeinen Phasenverhalten oder eine neue Phase an. Bei $x = 0.20$ wird die Koexistenz von Fischgrät- und Windrad-Phase am Absinken des Summen-Ordnungsparameters $\sum \Psi_\alpha$ sichtbar.

Ar-Konzentration		Mittel bei Teilchenaustausch		
x		OP_{HB}	Domänen	OP_{EA}
0.00	klass.	31.5 ± 0.5	31.0 ± 1.0	31.5 ± 0.5
	QM	28 ± 1	27 ± 1	28 ± 1
0.10	klass.	30.0 ± 1.0	30.0 ± 1.0	
	QM	25 ± 1	25 ± 1	(25 ± 1)
	klass.	(23.5 ± 0.5)	(23.5 ± 0.5)	23 ± 1
	QM	(21 ± 1)	(21 ± 1)	21 ± 1
0.20	klass.	27.0 ± 1.0		20.0 ± 1.0
	QM	25 ± 1		19 ± 1

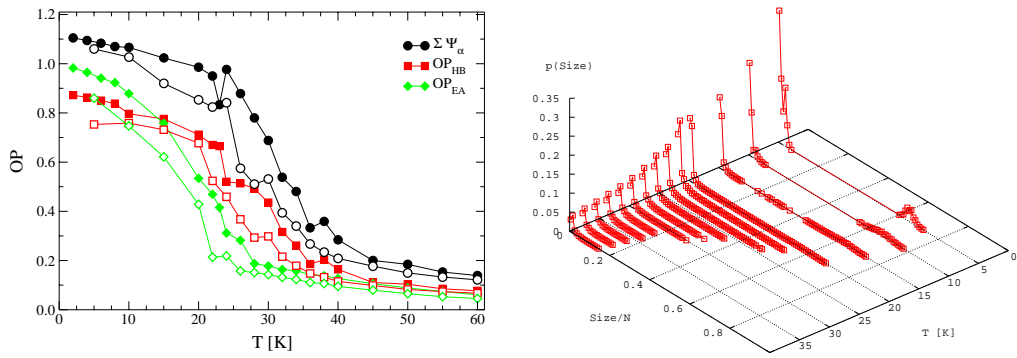
Tabelle 9.7:

Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Argon-Konzentration x und des Kriteriums zur Lokalisierung des Übergangs für die Ergebnisse der klassischen und quantenmechanischen, diffusiven Simulationen.

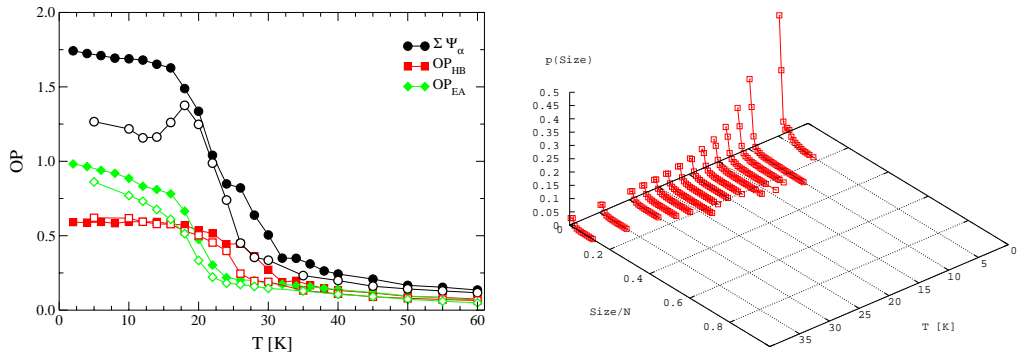
Die quantitativen Auswirkungen der Quanteneffekte auf die Übergangstemperaturen in den Diffusions-Simulationen sind in Tabelle 9.7 dargestellt. Die Änderungen fallen mit zunehmender Argon-Konzentration wie in den zufallsverteilten Konfigurationen kleiner aus. Dadurch wird das Phasendiagramm dem des experimentellen Argon-Kohlenmonoxid-Mischsystems noch ähnlicher und entfernt sich von dem des Argon-Stickstoff-Mischsystems, wes-



(a) $x = 0.00$



(b) $x = 0.10$



(c) $x = 0.20$

Abbildung 9.27:

Datenüberblick der PIMC-Simulationen mit Diffusion. Die Ordnungsparameter $\sum \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} sind im Vergleich klassisch ($P = 1$, geschlossene Symbole)/ quantenmechanisch ($P = 4$, offene Symbole), die Domänenverteilungen der Fischgrät-Struktur bei $P = 4$, als Funktion der Temperatur dargestellt.

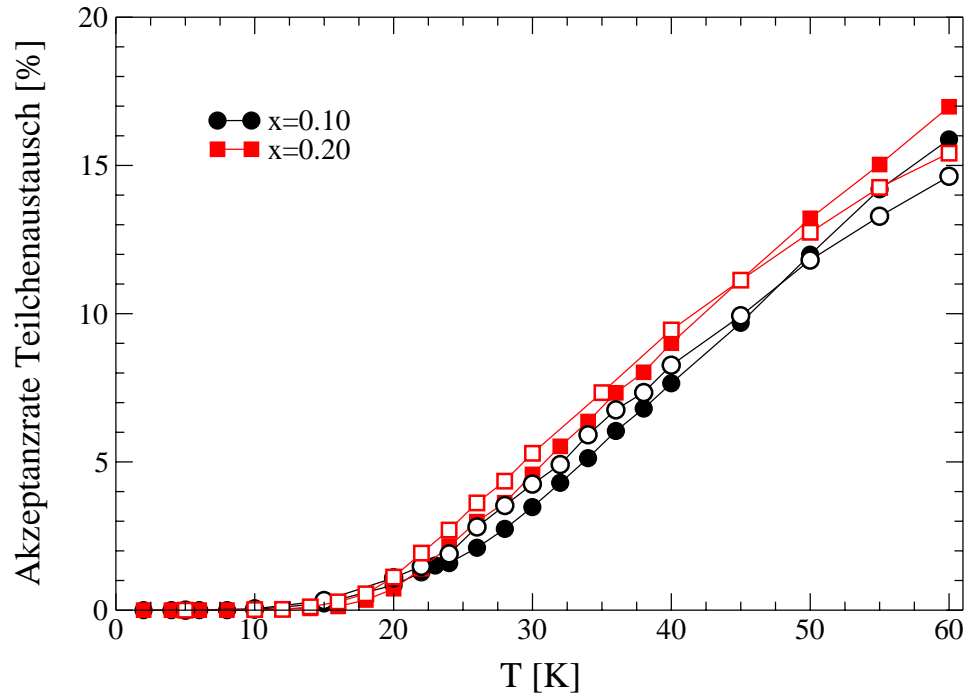


Abbildung 9.28:

Vergleich der Akzeptanzrate des Teilchenaustausches für $x = 0.10$ und 0.20 klassisch ($P = 1$, geschlossene Symbole) / quantenmechanisch ($P = 4$, offene Symbole).

halb für eine weitere Analyse allein die Simulationen mit Zufallsverteilung herangezogen werden.

Die Verschiebungen der Ordnungsparameter in den zufallsverteilten Simulationen scheinen systematisch zu sein und die Änderungen der Übergangstemperaturen durch die Gleichung

$$\Delta T_{P\ddot{U}} = -3.5 \text{ K} + 15 \text{ K} \cdot x, \quad 0 \leq x \leq 0.25 \quad (9.1)$$

beschrieben werden zu können. Quantenfluktuationen und Argon-Beimischung bewirken beide eine Störung der langreichweitigen Orientierungsordnung. Während die Auswirkungen der Quantenmechanik auf die Orts- und Winkelverteilung immer gleich sein wird, nimmt der Einfluss der Argon-Atome auf diese Größen mit steigender Konzentration zu. Ab einem bestimmten Anteil – hier demnach $x \simeq 0.25$ – überwiegt die Unschärfe durch die Argon-Atome die der Quantenfluktuationen und es ist im Phasenverhalten kein Unterschied mehr zwischen quantenmechanischem und klassischem Mischsystem zu sehen. Wir haben auch im reinen Argon-System keinen Quanteneffekt auf die Übergangstemperatur feststellen können, vgl. Kapitel 6.3.

Werden alle klassischen Werte im Definitionsbereich mit den Änderungen entsprechend Gleichung (9.1) korrigiert, so ergeben sich die Übergangstemperaturen des Phasendiagramms

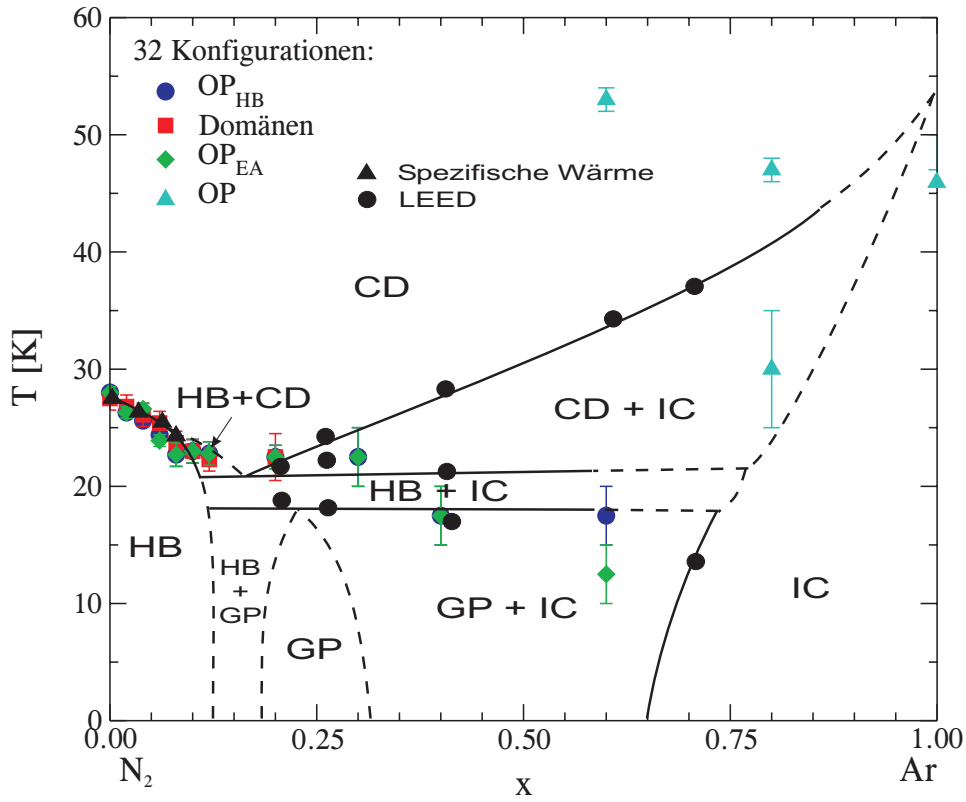


Abbildung 9.29:

Phasendiagramm als Funktion der Argon-Konzentration x . Gezeigt sind die Übergangstemperaturen, die mit Hilfe von Gleichung (9.1) aus den klassischen Werten berechnet wurden. Die Punkte sind in das experimentelle Phasendiagramm (vgl. Abbildung 9.1) eingetragen.

in Abbildung 9.29. Die Daten decken sich fast haargenau mit dem experimentellen Phasendiagramm. In den Simulationen gibt es wie angesprochen Probleme bei der Bestimmung von Koexistenzgebieten, trotzdem passen die Daten auch in diesem Bereich gut mit den experimentellen zusammen. Abweichungen gibt es allein auf der argonreichen Seite, wobei diese experimentell nicht genau definiert ist und sich das Problem der Vergleichbarkeit stellt. Übergänge von kommensurablen zu inkommensurablen Strukturen sind stark bedeckungsabhängig, wie in den reinen Systemen gesehen und in den klassischen Mischsystem-Simulationen bereits diskutiert wurde. Der Übergang fest-flüssig in den Simulationen müsste im Experiment ebenfalls auftauchen, wurde aber in der als Referenz herangezogenen LEED-Studie nicht untersucht (You, 1985).

Kapitel 10

Ar-CO–Mischsysteme auf Graphit

10.1 Experimentelles Phasendiagramm

Die Methode zur experimentellen Erzeugung der Mischsysteme mit einer Gesamtbedeckung von $n = 0.95 \pm 0.05$ wurde schon in Kapitel 9.1 über Experimente an Mischungen aus Stickstoff und Argon auf Graphit ausführlich dargestellt.

Das in Abbildung 10.1 vorgestellte Phasendiagramm von $\text{Ar}_x(\text{CO})_{1-x}$ -Mischsystemen stammt aus der Arbeit von You (1985) bzw. You und Fain Jr. (1986), aus der schon das Ar-N₂-Phasendiagramm entnommen wurde. Tabelle 10.1 enthält eine kurze Übersicht über die im Phasendiagramm zu sehenden Strukturen.

Abkürzung	Beschreibung der Phase
CD	Feste kommensurable ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$)-Phase, orientierungsungeordnet
HB	Fischgrät-Phase, orientierungsgeordnet
IC	Feste inkommensurable Phase
PW	Windrad-Phase, orientierungsgeordnet

Tabelle 10.1:

Die Bedeutung der Abkürzungen des Phasendiagramms $\text{Ar}_x(\text{CO})_{1-x}$ mit kurzer Beschreibung der Phasen.

Bei Temperaturen oberhalb 30 K formen Mischungen aus orientierungsungeordneten CO-Molekülen zufällig gemischt mit Argon-Atomen eine kommensurable Phase (CD) für alle Mischungen bis auf die mit sehr großem Ar-Anteil, bei denen eine inkommensurable Phase (IC) bevorzugt wird. Wird die Temperatur einer CO-reichen Mischung abgesenkt, bilden die Moleküle eine Fischgrät-Struktur. Der Orientierungsübergang (CD / HB + CD)

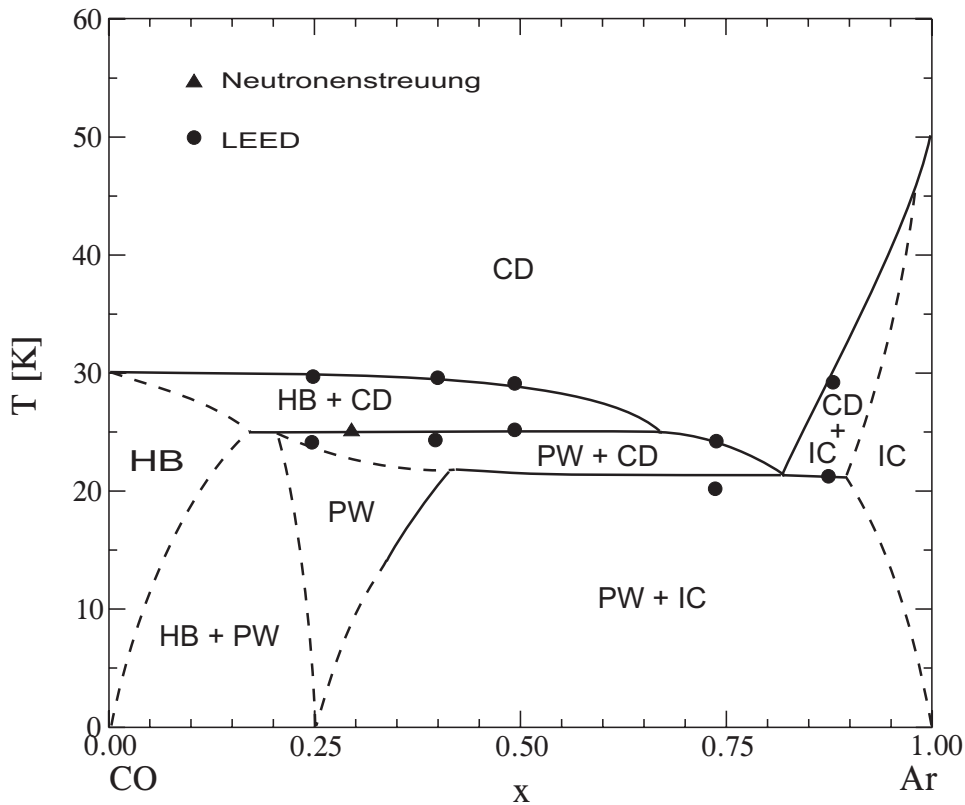


Abbildung 10.1:

Experimentelles Phasendiagramm für Mischungen von Kohlenmonoxid und Argon bei einer Dichte $n = 0.95 \pm 0.05$ nach You (1985); You und Fain Jr. (1986). Das Dreieck stammt aus einer Messungen mit Neutronenstreuung (You et al., 1986), die Punkte sind LEED-Daten (You und Fain Jr., 1986). Die durchgezogenen Linien beruhen somit auf experimentellen Daten, während die gestrichelten aus theoretischen Gründen (You gibt als Quelle Gordon, 1968, an) und Simulationen des anisotropen planaren Rotatormodells mit Leerstellen (Harris et al., 1984) abgeleitet wurden. Tabelle 10.1 listet die auftretenden Phasen mit einer kurzen Beschreibung auf.

ist ähnlich dem der reinen CO-Monolage graduell und kontinuierlich. Im Gegensatz zu dem raschen Abfall der Übergangstemperatur bei wachsender Argon-Konzentration ($x < 10\%$) im System Ar-N₂ ist hier kaum eine Änderung über einen weiten Mischungsbereich feststellbar. Die Übergangstemperatur wurde von You und Fain bei der halben maximalen Intensität der Orientierungsordnungs-Reflexe bestimmt. In den Experimenten scheint der Phasenübergang schärfer zu werden je mehr Argon beigemischt ist.

Mischungen in der Nähe der reinen Argon-Monolage (15% Ar und 85% CO) zeigen unterhalb 30 K eine Koexistenz von kommensurablen und inkommensurablen Bereichen im LEED-Bild an (You und Fain Jr., 1986). Die CO-Moleküle scheinen im argonreichen Bereich dafür zu sorgen, dass die Argon-Atome kommensurable Gitterplätze einnehmen und sich nicht wie im reinen Argon-Graphit-System gegenüber dem Substrat drehen. Dieses Verhalten wird für kleinere CO-Konzentrationen in der IC Phase erwartet.

In der Mitte des Phasendiagramms bilden die Mischungen eine Windrad-Phase (PW) für $T < 25$ K. Da die Überstruktur-Reflexe der kommensurablen Fischgrät-Struktur mit einigen der $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ Windrad-Phase zusammenfallen, lassen sich Koexistenzen nicht am LEED-Bild ablesen (You und Fain Jr., 1986). Aus thermodynamischen Gründen sind sie sehr wahrscheinlich und deswegen in Abbildung 10.1 eingetragen. Neutronenstreu-Experimente einer Mischung aus 30% Argon und 70% CO (You et al., 1986) haben gezeigt, dass in der Windrad-Phase die Argon-Atome die Nabe bilden, um die sich die sechs umgebenden CO-Moleküle „drehen“. Unterhalb 22 K und für $x > 25\%$ werden neben den Reflexen der Windrad-Struktur schwache Reflexe einer inkommensurablen Phase von You und Fain gesehen, die von Argon-Domänen stammen. Argon tritt in die Windrad-Struktur im Verhältnis 3 CO : 1 Ar auf und damit steckt schon ein guter Teil der gesamten Atome in dieser Phase. Bei $x = 0.5$ z.B. umfasst der Anteil der in der Windrad-Struktur eingebundenen Argon-Atome bereits ein Drittel, so dass Argon-Domänen nur noch von den restlichen zwei Dritteln überhaupt gebildet werden könnten. Die Schwäche der inkommensurablen Strukturpeaks erscheint aus diesen Überlegungen heraus nicht verwunderlich.

10.2 Simulationsergebnisse $\text{Ar}_x(\text{CO})_{1-x}$ -Monolage, klassisch

In Anlehnung an die Simulationsmethoden für das Ar-N₂-Mischsystem unterteilen sich die Ergebnisse ebenfalls in zwei Kapitel.

Die Mischsysteme mit zufälliger Verteilung der beiden Komponenten Argon und Kohlenmonoxid werden vor allem auf die Konzentrationsabhängigkeit des Fischgrät-Übergangs untersucht. Domänen- und Glasbildung scheinen dabei eine wesentliche Rolle zu spielen, wie es im Ar-N₂-System zu beobachten war.

Mit Hilfe der diffusiven Simulation mit Teilchenaustausch sollte es möglich sein, Windrad-

Strukturen auszubilden und damit dem experimentellen Phasendiagramm näher zu kommen, das diese Tieftemperaturphase aufweist.

Großes Interesse besteht im Ar-CO-Mischsystem, gleich mit welcher Methode erzeugt, am dipolaren Tieftemperatur-Übergang und der Bildung von antiferroelektrischen Domänen. Auf Grund der Ähnlichkeiten der linearen Moleküle Stickstoff und Kohlenmonoxid wird ein Vergleich der resultierenden Phasendiagramme vorgenommen.

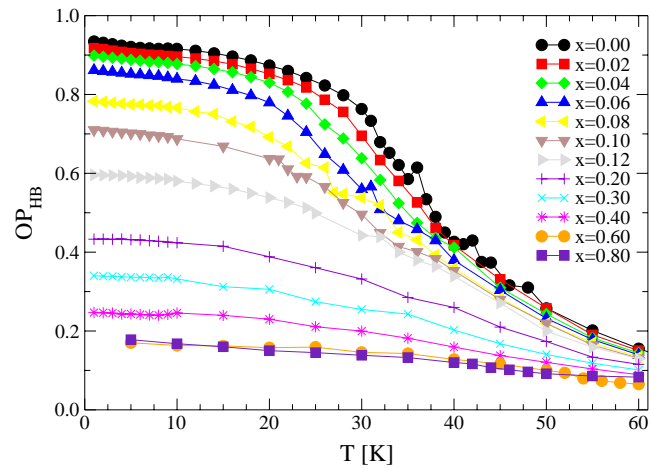
10.2.1 Zufällige Argon-Verteilung

Die Vorgehensweise der Simulation ist die gleiche wie schon in Kapitel 9.2 zum Mischsystem Argon-Stickstoff beschrieben. Ausgehend von einer zufällig verteilten Konfiguration bei Temperatur $T = 60$ K wird ein Kühllauf gestartet. Die Observablen zu einer Temperatur werden jeweils über 32 verschiedene Läufe gemittelt, um eine Statistik über die Zufallsverteilungen zu haben.

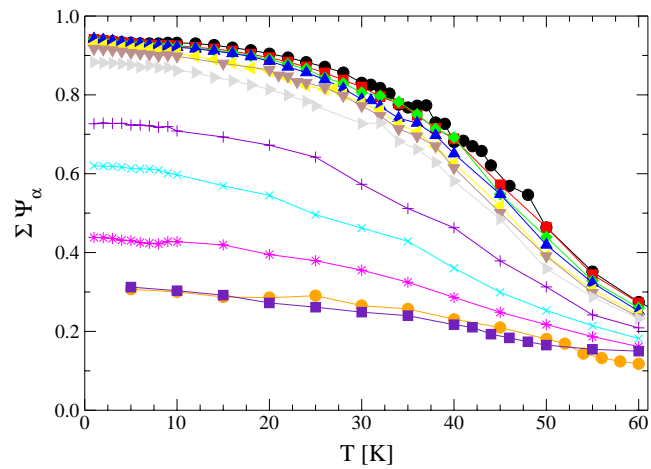
Die auf die eben beschriebene Weise gemittelten Fischgrät-Ordnungsparameter OP_{HB} sind für die untersuchten Argon-Konzentrationen $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.60$ und 0.80 in Abbildung 10.2(a) dargestellt. Mit Erhöhung von x wird der Wert des Ordnungsparameters für $T \rightarrow 0$ kleiner und der Temperaturverlauf flacher. Allgemein erstreckt sich der Übergang über einen großen Temperaturbereich und ist daher nicht so deutlich wie im Ar-N₂-System. In der Reihenfolge der Konzentrationen ist ein Sprung im Tieftemperatur-Verhalten von OP_{HB} zwischen $x = 0.06$ und $x = 0.08$ zu verzeichnen. Das spiegelt sich auch in der Summe der Einzel-Ordnungsparameter $\sum \Psi(\alpha)$ wider, siehe Abbildung 10.2(b). Für die Konzentrationen $x = 0.00 - 0.06$ laufen die Kurven des Summen-Ordnungsparameters gegen den selben Grundzustandswert; die Kurve von $x = 0.08$ strebt einen niedrigeren Wert an.

In den Abbildungen 10.3 bis 10.6 sind die Verteilungen der Domänen mit Fischgrät-Struktur den Ordnungsparametern für jede simulierte Argon-Konzentration gegenübergestellt. Bei Analyse der Verteilungen kommt man zu dem Schluss, dass die Argon-Kohlenmonoxid-Konfigurationen bereits bei $x = 0.06$ in viele Domänen unterschiedlichster Größe zerfallen sind und demnach die Peaks langreichweitiger Domänen nur noch klein ausfallen. Bei Ar-N₂ liegt diese kritische Konzentration erst bei $x = 0.10$, vgl. Kapitel 9.3.1 und die zugehörige Domänenverteilung in Abbildung 9.8(b). Die längste zusammenhängende Domäne ist im Ar_{0.06}(CO)_{0.94}-Mischsystem um 5% kleiner als im Ar-N₂-System der gleichen Konzentration.

Die geringere Domänengröße wird dadurch erklärt, dass sich in den Mischsystemen einige CO-Moleküle senkrecht zur Oberfläche stellen und somit selbst Zentren von Windrad-Strukturen bilden, siehe die Beispiel-Konfiguration in Abbildung 10.7. Die effektive Konzentration, und damit gleichbedeutend Störung der Fischgrät-Struktur, wird durch diesen Effekt, dessen Ursache im größeren Quadrupolmoment und intramolekularen Abstand ge-



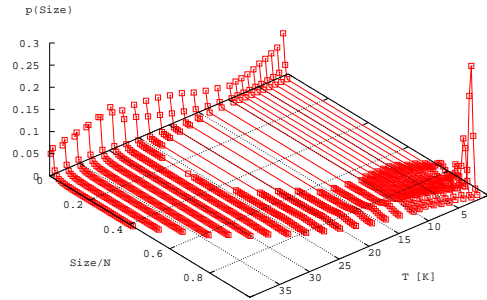
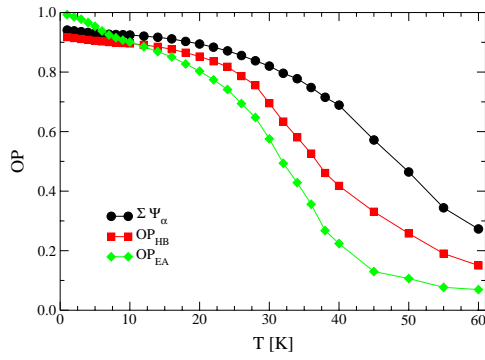
(a) Gesamt-Ordnungsparameter



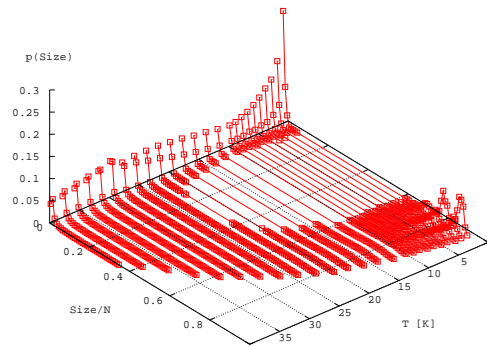
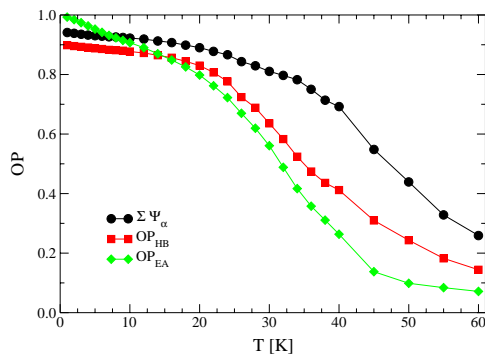
(b) Summe der Einzel-Ordnungsparameter

Abbildung 10.2:

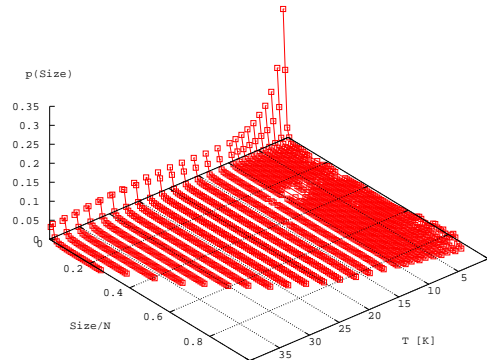
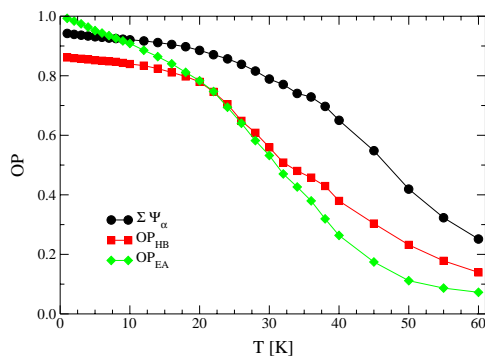
Ordnungsparameter der Fischgrät-Struktur als Funktion der Temperatur und der Argon-Konzentration x . Symbole und Farben sind in beiden Abbildungen die gleichen.



(a) $x = 0.02$



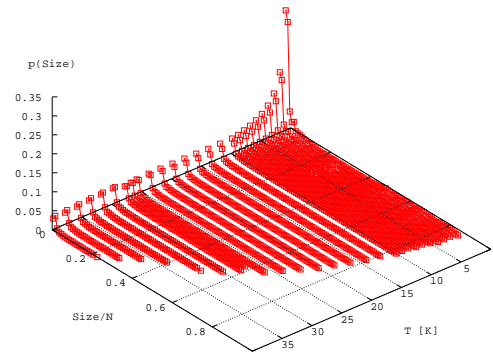
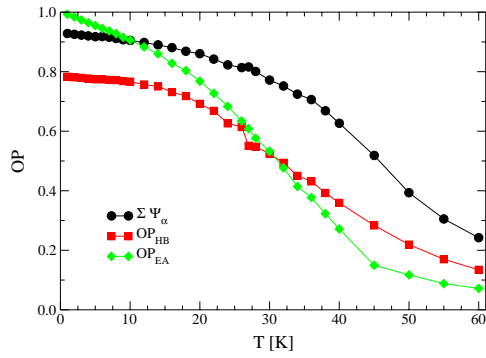
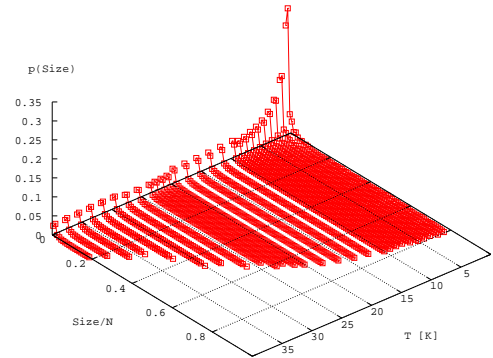
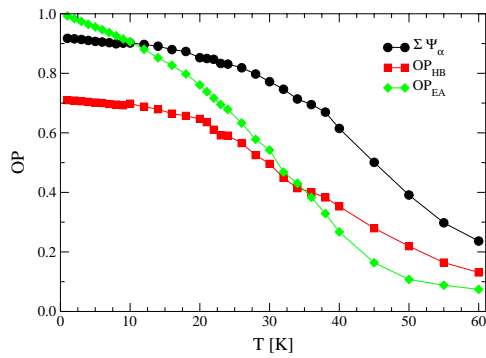
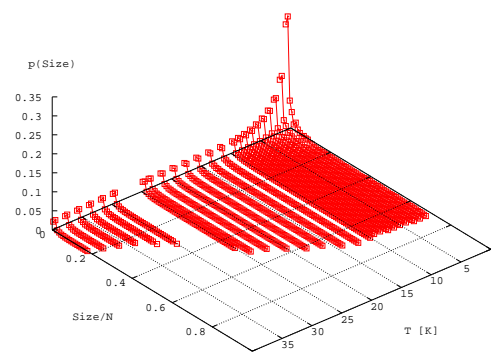
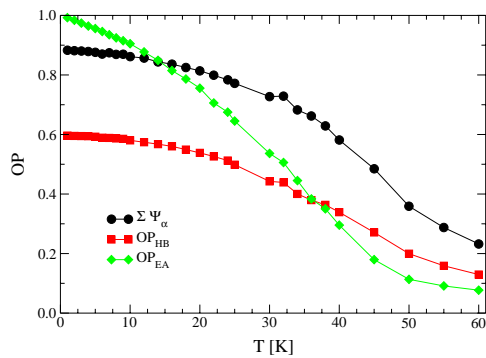
(b) $x = 0.04$



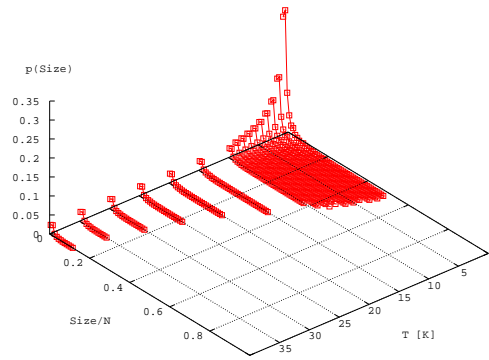
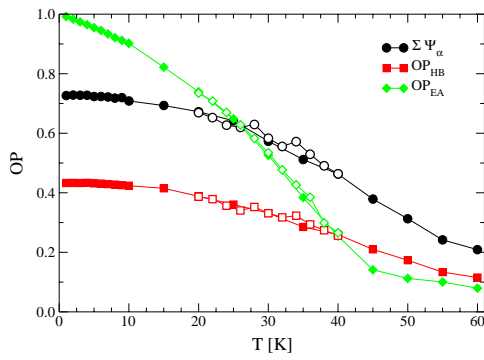
(c) $x = 0.06$

Abbildung 10.3:

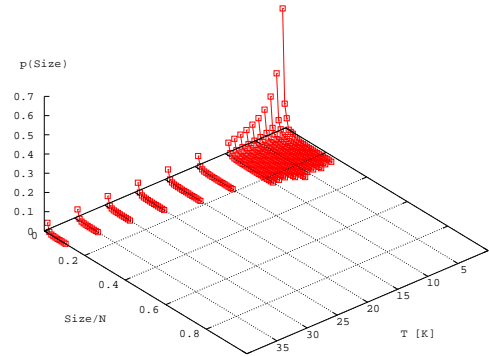
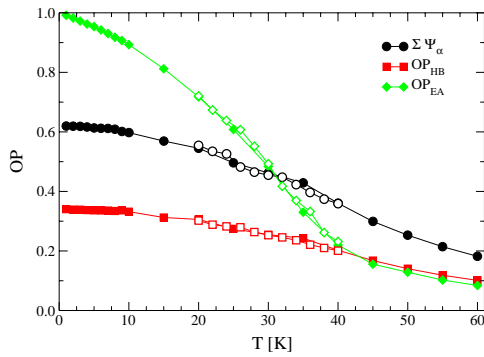
Datenüberblick. Für jede Argon-Konzentration x sind die Ordnungsparameter $\sum \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} sowie die Domänenverteilungen der Fischgrät-Struktur als Funktion der Temperatur dargestellt.

(a) $x = 0.08$ (b) $x = 0.10$ (c) $x = 0.12$ **Abbildung 10.4:**

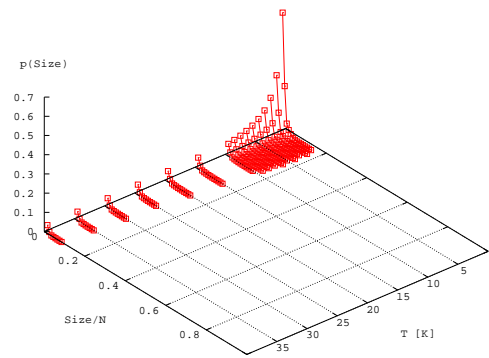
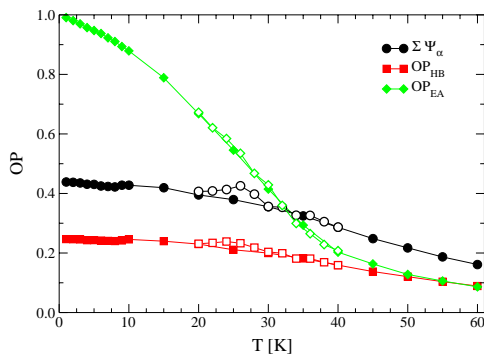
Datenüberblick. Für jede Argon-Konzentration x sind die Ordnungsparameter $\Sigma \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} sowie die Domänenverteilungen der Fischgrät-Struktur als Funktion der Temperatur dargestellt.



(a) $x = 0.20$



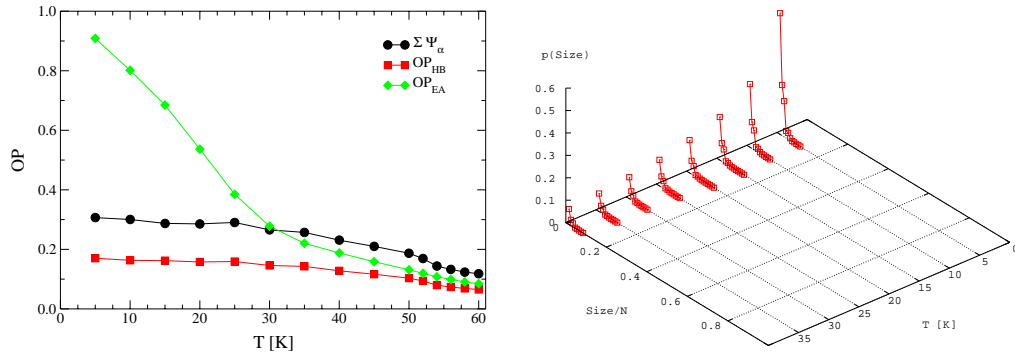
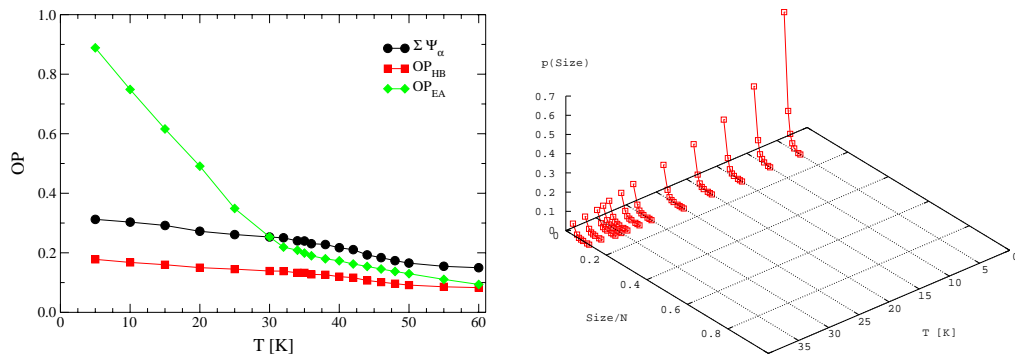
(b) $x = 0.30$



(c) $x = 0.40$

Abbildung 10.5:

Datenüberblick. Für jede Argon-Konzentration x sind die Ordnungsparameter $\sum \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} sowie die Domänenverteilungen der Fischgrät-Struktur als Funktion der Temperatur dargestellt. Geschlossene Symbole sind Daten bei Kühlen, offene Symbole markieren Werte von anschließendem Heizen.

(a) $x = 0.60$ (b) $x = 0.80$ **Abbildung 10.6:**

Datenüberblick. Für jede Argon-Konzentration x sind die Ordnungsparameter $\Sigma \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} sowie die Domänenverteilungen der Fischgrät-Struktur als Funktion der Temperatur dargestellt.

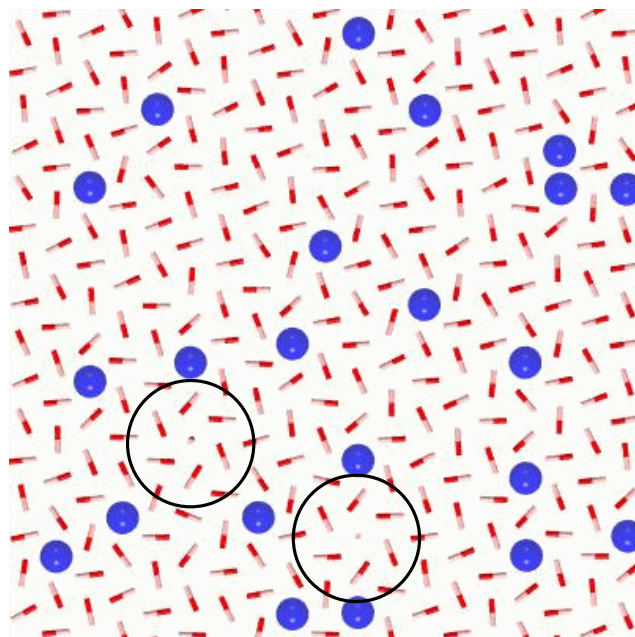


Abbildung 10.7:

Beispiel-Konfiguration für $x = 0.06$, $T = 1$ K. In diesem Mischsystem stellen sich einige CO-Moleküle auf und erhöhen damit zusätzlich zu den Argon-Atomen die Störung der Fischgrät-Struktur.

genüber Stickstoff zu suchen ist, erhöht.

Die anisotrope Verteilung des Tiltwinkels α schlägt sich im Winkelmaß α_{42} nieder, das für die niedrigen Konzentrationen $x = 0.02 - 0.10$ in Abbildung 10.8 als Funktion der Temperatur dargestellt ist. α_{42} wächst bis $x = 0.06$ an; die Kurven für $x = 0.08$ und $x = 0.10$ zeigen dann ein anderes Temperaturverhalten und decken sich nahezu. Diese Observable untermauert demzufolge ebenfalls die Änderung des Systems zwischen den Argon-Konzentrationen 0.06 und 0.08.

Gleiches gilt für die Orientierungskorrelationsfunktionen $g_P(\tau)$. Bis zu einer Konzentration von $x = 0.06$ sinken die Korrelationswerte, vor allem die der Endwert bei $\tau = 10000$ MCS in Abbildung 10.9(a), stetig ab. Für $x \geq 0.08$ fallen die Korrelationsfunktionen fast aufeinander, der Endwert ist stabil und liegt für die gezeigte Temperatur $T = 4$ K sogar oberhalb des Wertes für $x = 0.04$. Ein solches Verhalten haben wir im diffusiven Ar-N₂-Mischsystem (Kapitel 9.3.2, Abbildung 9.16(a)) kennengelernt, in dem sich Windrad-Strukturen gebildet haben, die die Molekülachsen der linearen Moleküle stärker fixieren als es die Fischgrät-Struktur tut. Die Temperaturverläufe des Edwards-Anderson-Ordnungsparameters OP_{EA} in Abbildung 10.9(b) sind für $x = 0.08, 0.10, 0.12$ und 0.20 quasi ununterscheidbar. Trotzdem fallen sie wie in der Glasphase des zufallsverteilten Ar-N₂-Mischsystems ab und zeigen damit eine verlangsamte Dynamik an. Die stabilisierende Wirkung der Windrad-Strukturen

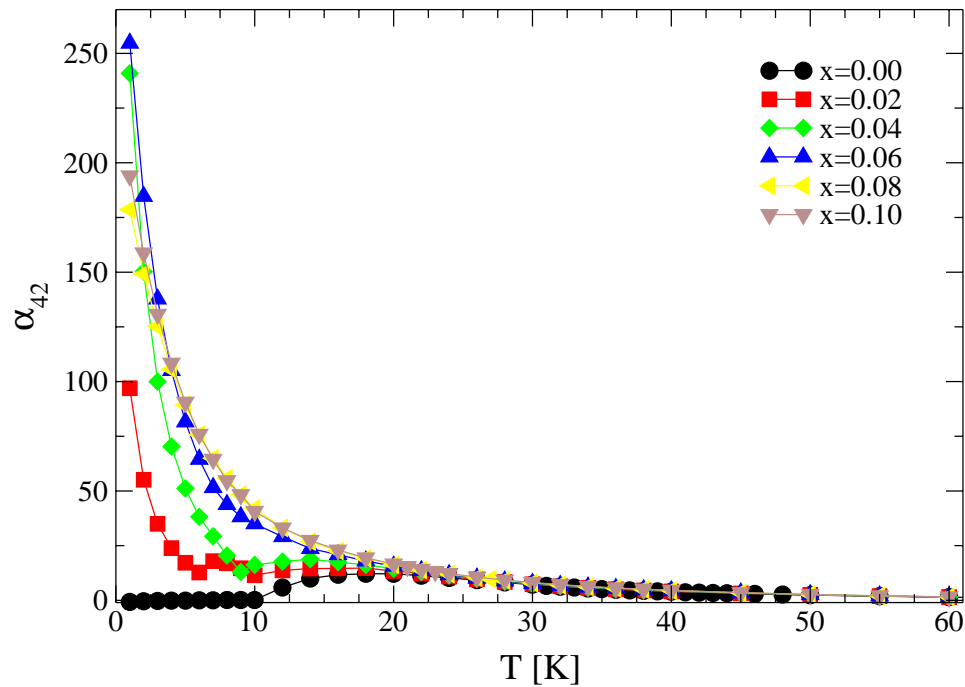
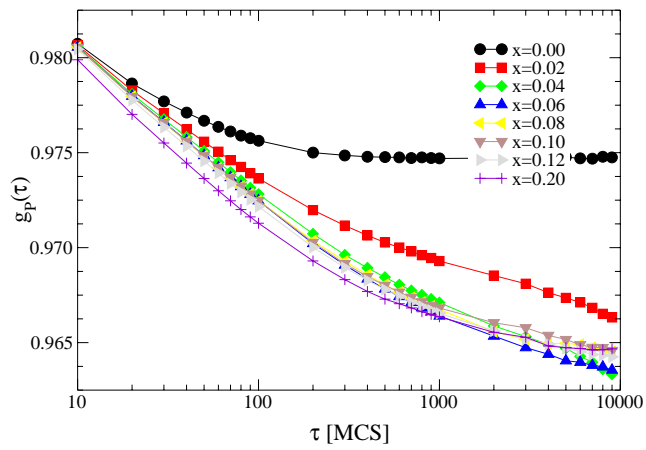


Abbildung 10.8:

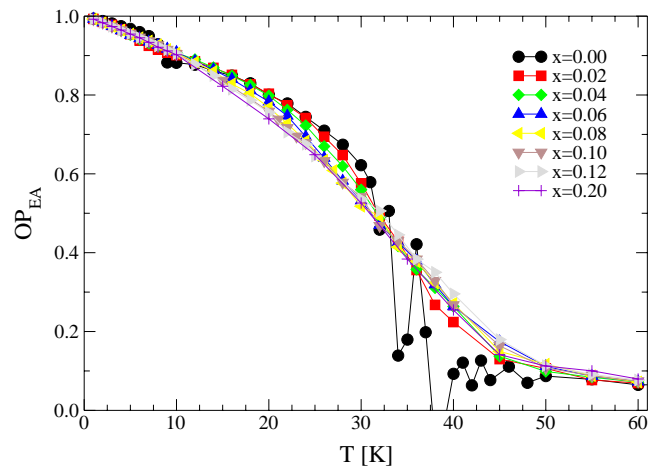
Tiltwinkel-Verhältnis α_{42} als Funktion der Temperatur und der Argon-Konzentration x . Im Gegensatz zum reinen CO-System und den Ar-N₂-Mischsystemen steigt α_{42} bei tiefen Temperaturen an und zeigt dadurch die anisotrope Winkelverteilung hervorgerufen durch die Senkrechtstellung einiger CO-Moleküle an.

scheint jedoch der Ausprägung zum Glas entgegenzuwirken, so dass bei Erhöhung des Argon-Anteils die Korrelationsfunktionen nicht weiter abnehmen. Es ist zu schlussfolgern, dass in diesem Konzentrationsbereich bei tiefen Temperaturen eine Koexistenz zwischen Windrad- und Fischgrät-Phase vorliegt. Dabei werden die „Windräder“ nicht nur um Argon-Atome gebildet, sondern es stellen sich auch CO-Moleküle senkrecht und dienen damit als „Nabe“. Die ausgeprägte Neigung zur Windrad-Phase ist somit schon in den Zufallsverteilungen abzulesen und unterscheidet das Mischsystem Ar-CO grundlegend von Ar-N₂.

Die Identifikation von antiferroelektrischen Strukturen in den Mischsystemen ist schwierig. Der Ordnungsparameter versagt (leider) an dieser Stelle und man ist auf andere Observablen angewiesen. Die Domänenverteilungen in Abbildung 10.10 zeigen, dass bis zu einer Argon-Beimischung von $x = 0.08$ bei tiefen Temperaturen langreichweitige Domänen zu verzeichnen sind, die über die Hälfte der CO-Moleküle umfassen. Eine antiferroelektrische Domäne kann nur innerhalb einer Fischgrät-Domäne auftreten, d.h. sie können maximal so groß werden wie die größte Fischgrät-Domäne. Im Vergleich ist die größte antiferroelektrische Domäne des Ar_{0.10}(CO)_{0.90}-Mischsystems gerade einmal halb so groß wie die größte Fischgrät-Domäne.



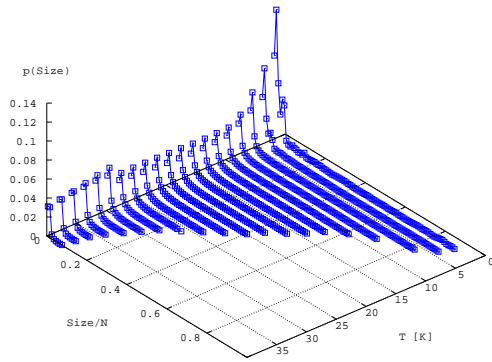
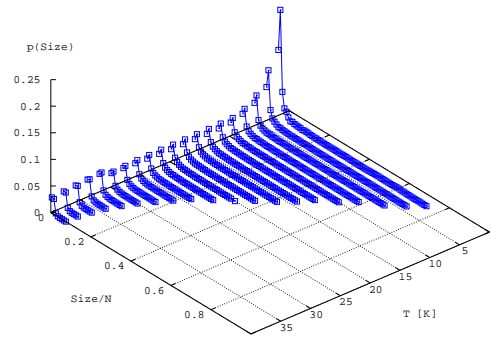
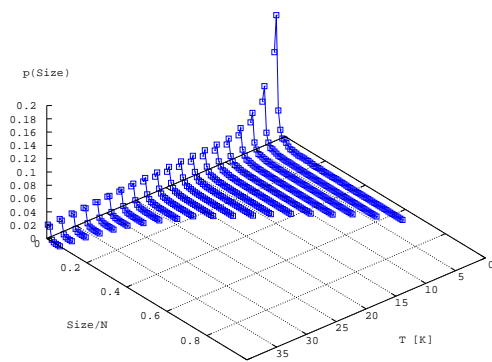
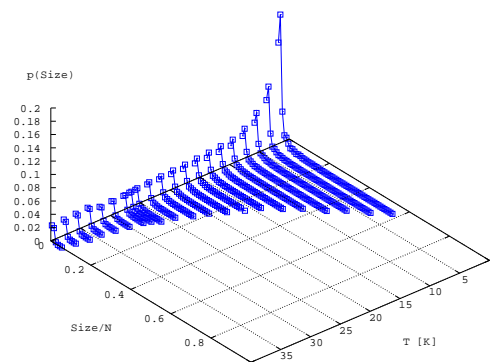
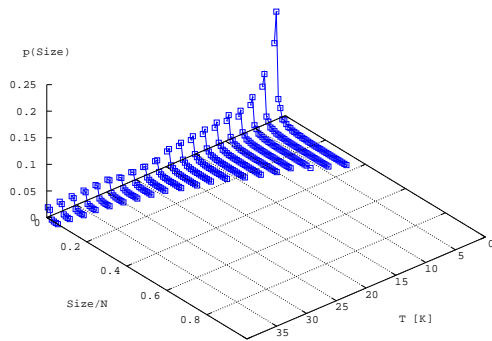
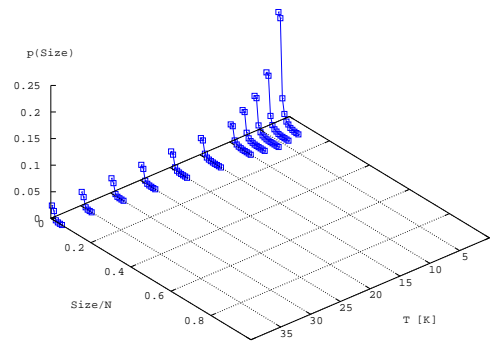
(a) Orientierungskorrelationsfunktionen bei $T = 4$ K



(b) Edwards-Anderson-Ordnungsparameter

Abbildung 10.9:

Orientierungskorrelationsfunktion bei $T = 4$ K und Edwards-Anderson-Ordnungsparameter als Funktion der Temperatur und der Argon-Konzentration $0.0 \leq x \leq 0.2$.

(a) $x=0.02$ (b) $x=0.04$ (c) $x=0.06$ (d) $x=0.08$ (e) $x=0.10$ (f) $x=0.20$ **Abbildung 10.10:**

Domänenverteilungen der antiferroelektrischen Struktur als Funktion der Temperatur und der Argon-Konzentration x .

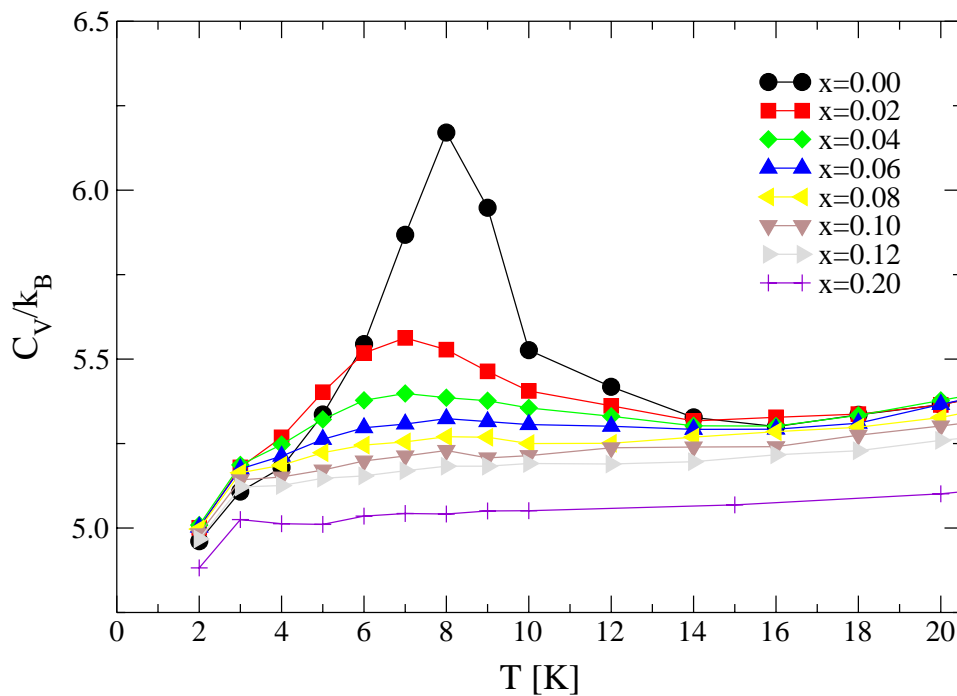


Abbildung 10.11:

Spezifische Wärme pro Teilchen im Tieftemperaturbereich, berechnet als zentrierte grafische Ableitung der Gesamtenergie.

Der antiferroelektrische Übergang ist sehr gut an der spezifischen Wärme abzulesen. Die spezifische Wärme pro Teilchen, in Abbildung 10.11 berechnet als zentrierte grafische Ableitung der Gesamtenergie, flacht sich im Bereich des dipolaren Übergangs mit zunehmender Argon-Beimischung stark ab. Schon für $x = 0.06$ ist eine Anomalie kaum mehr zu erkennen; die Übergangstemperatur bleibt bis dahin im Bereich 6–8 K, scheint aber generell abzunehmen.

Vor kurzem veröffentlichten Wiechert und Kortmann (1999) spezifische Wärmemessungen an Argon-Kohlenmonoxid-Mischsystemen im Bereich des dipolaren Übergangs. Abbildung 10.12 zeigt deren Ergebnisse, wobei zu beachten ist, dass die gezeigten Werte um den Untergrund bereinigt sind. Leider sind die Ergebnisse nicht direkt mit den Simulationen vergleichbar, da der Ausgangspunkt der Experimente ein reines CO-System bei Bedeckung $n = 0.75$ ist. Trotzdem wird C_V mit zunehmendem Argon-Anteil genau wie in der Simulation sehr schnell flacher und breiter. Sogar die entsprechenden Höhen sind – bei Berücksichtigung des Untergrunds in den Simulationen – verhalten sich quantitativ ähnlich. Bei 7% Argon-Beimischung ist der Übergang schließlich fast total unterdrückt, also bei etwa dem gleichen Wert wie in den Simulationen. Die Ergebnisse werden im Rahmen der „random field“-Theorie interpretiert und die Abnahme der Peak-Höhen von C_V sind sehr gut mit einem 2D-Ising-Verhalten erklärbar. Nicht so richtig verstanden ist hingegen die Erhöhung

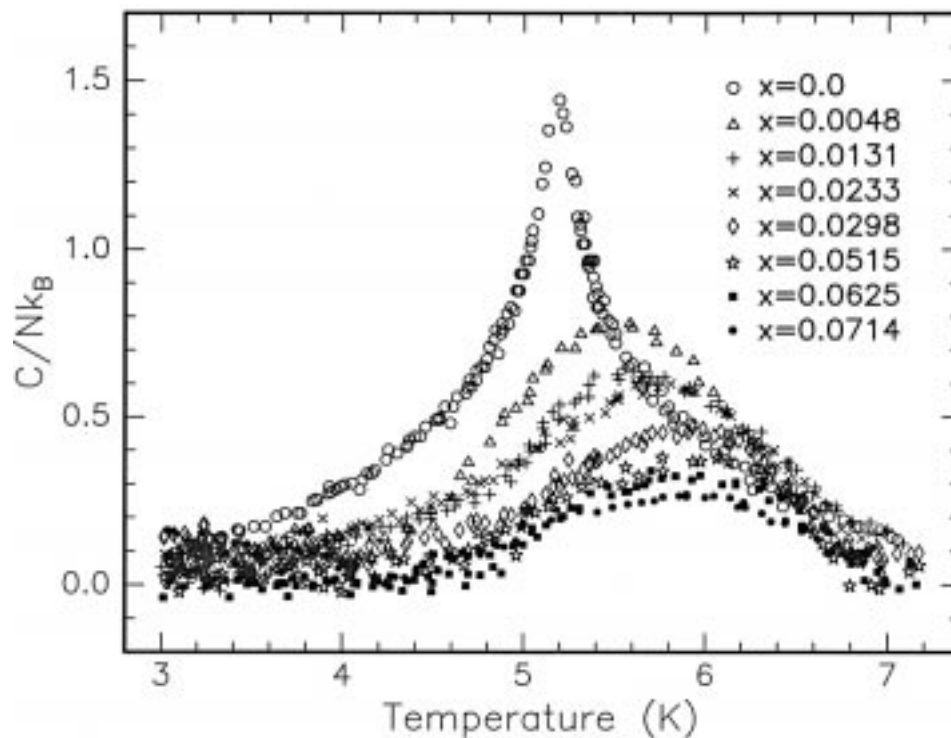


Abbildung 10.12:

Im Experiment gemessene spezifische Wärme pro Teilchen im Tieftemperaturbereich (Wiechert und Kortmann, 1999). Ausgehend von einem reinen CO-System bei Bedeckung $n = 0.75$ wurden die gekennzeichneten Argon-Anteile zugegeben.

der Übergangstemperatur. Wiechert und Kortmann (1999) spekulieren, dass die Bildung von Windrad-Strukturen zu einer Stabilisierung des Systems führen. Dies wurde in den Simulationen genau so beobachtet, wie die Entwicklung der Orientierungskorrelationsfunktionen $g_P(\tau)$ in Abbildung 10.9(a) belegt. Jedoch könnte die anormale Erhöhung der Übergangstemperatur auch an der Messung im Submonolagenbereich liegen, in dem Leerstellen zusätzliche Quellen von Orientierungsunordnung darstellen. Die Anlagerung von Argon könnte durch Bildung von Windrad-ähnlichen Strukturen zu einer Abschwächung der Randeffekte und damit zu einer Stabilisierung des CO-Systems führen. Eine Simulation bei Dichte $n = 0.75$ wäre nötig, um diese Frage beantworten zu können.

Auf der anderen Seite des Phasendiagramm, im argonreichen Bereich, wurden die Konzentrationen $x = 0.60$ und $x = 0.80$ zur Bestimmung des Phasendiagramms herangezogen. Abbildung 10.13 zeigt ähnliche Kurvenverläufe für den $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Ordnungsparameter wie wir sie schon im Ar-N₂-System gesehen haben. Genau so gut vergleichen sich die Übergänge, die bei gleichen Temperaturen stattfinden. Der hohe Argon-Anteil dominiert das Phasenverhalten in diesen Konzentrationsbereichen.

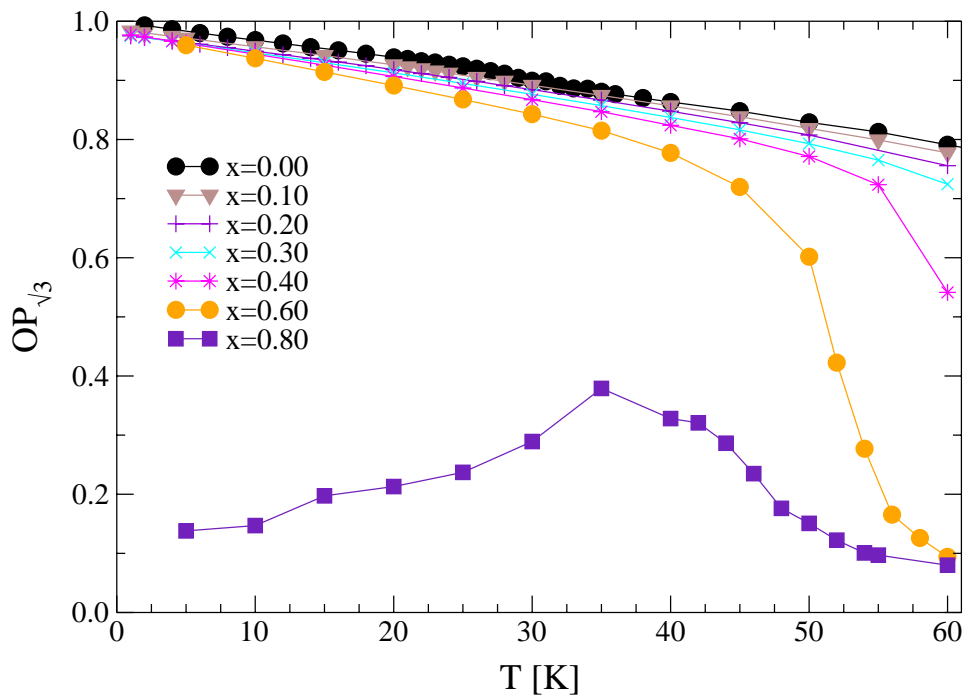


Abbildung 10.13:

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Ordnungsparameter als Funktion der Temperatur und der Argon-Konzentration x .

Auf der Grundlage der Fischgrät-Ordnungsparameter, der Domänenverteilungen, der Edwards-Anderson- und in den argonreichen Mischungen mit $x = 0.60$ und $x = 0.80$ schließlich der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ordnungsparameter wurde versucht, die Übergangstemperaturen der verschiedenen Phasen in konkrete Zahlen zu fassen. Dies ist ein viel schwierigeres Unterfangen als im $\text{Ar}_x(\text{N}_2)_{1-x}$ -Mischsystem, da hier die Übergänge so breit sind und es kaum zu unterscheiden ist, ob sich hinter einem kleinen Sprung in den Observablen ein physikalischer Effekt verbirgt oder einfach nur die Statistik an dieser Stelle einen Ausreißer verursacht hat. Allein die Kombination der verschiedenen Observablen kann Hinweise auf die Lage der Phasenübergänge geben. Die Probleme führen dazu, dass manche Fehlerbalken in Tabelle 10.2 mit 2 K und sogar 5 K relativ groß ausfallen.

Das sich aus diesen Werten ergebende Phasendiagramm in Abbildung 10.14 weist einige Parallelen, aber auch diverse Unterschiede zu dem Phasendiagramm der zufallsverteilten Ar-N_2 -Mischsysteme auf (vgl. Abbildung 9.12). Bei niedrigen Argon-Beimischungen fallen die Übergangstemperaturen des Fischgrät-Übergangs beinahe linear ab. Darin decken sich die beiden simulierten mit den experimentellen Phasendiagrammen. Im Ar-CO -Mischsystem ist der dipolare Phasenübergang (DHB – HB) in Übereinstimmung mit dem Experiment (Wiechert und Kortmann, 1999) nur bis zu einer Konzentration von $x \simeq 0.7$ in der spezifischen Wärme zu sehen. Bei höheren Konzentrationen gibt es eine Koexistenz von Fisch-

Ar-Konzentration x in %	Mittel über 32 Konfigurationen			
	OP_{HB}	Domänen	OP_{EA}	$OP_{\sqrt{3}}$
0.00	37 ± 1	37 ± 1	37 ± 1	
0.02	37 ± 1	37 ± 1	37 ± 1	
0.04	35 ± 2	35 ± 1	33 ± 2	
0.06	33 ± 2	33 ± 1	34 ± 2	
0.08	32 ± 1	32 ± 1	32 ± 1	
0.10	32 ± 1	28 ± 1	32 ± 1	
	23 ± 1	24 ± 1		
0.12	33 ± 1	28 ± 2	33 ± 1	
		20 ± 1		
0.20	32.5 ± 2.5	22.5 ± 2.5	32.5 ± 2.5	
0.30	22.5 ± 2.5		32.5 ± 2.5	
0.40	22.5 ± 2.5		25 ± 5	
0.60			22.5 ± 2.5	53 ± 1
0.80			22.5 ± 2.5	48 ± 2
				30 ± 5
1.00				46 ± 1

Tabelle 10.2:

Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Argon-Konzentration x und des Kriteriums zur Lokalisierung des Übergangs.

grät- (HB) und Windrad-Strukturen (PW). Größere Fischgrät-Domänen gehen zwischen 20 und 30% verloren, wobei die starke Neigung der CO-Moleküle zur Bildung von Windrad-Strukturen die Fischgrät-Domänen zusätzlich zum erhöhten Argon-Anteil verkleinert. Die Windrad-Strukturen scheinen allgemein bei ca. 22 K zu verschwinden und oberhalb dieses Übergangs schließt sich ein Koexistenzbereich von Fischgrät- und orientierungsungeordneter Phase (CD) an. Auf der argonreichen Seite gleichen sich die Phasendiagramme von Ar-N₂ und Ar-CO wieder. Knapp oberhalb 50% Argon-Beimischung taucht der kommensurabel-flüssig Phasenübergang (CD – F) bei 60 K auf und nähert sich schließlich der Schmelztemperatur des reinen Argon-Systems mit ca. 48 K. Im $x = 0.80$ -System durchlaufen beide Mischsysteme zwischen der flüssigen Hoch- (F) und einer inkommensurablen Tieftemperaturphase (IC) einen Bereich mit erhöhter Kommensurabilität. Die wesentlichen Phasen des experimentellen Phasendiagramms finden sich mit den entsprechenden Übergängen auch in der Simulation wieder.

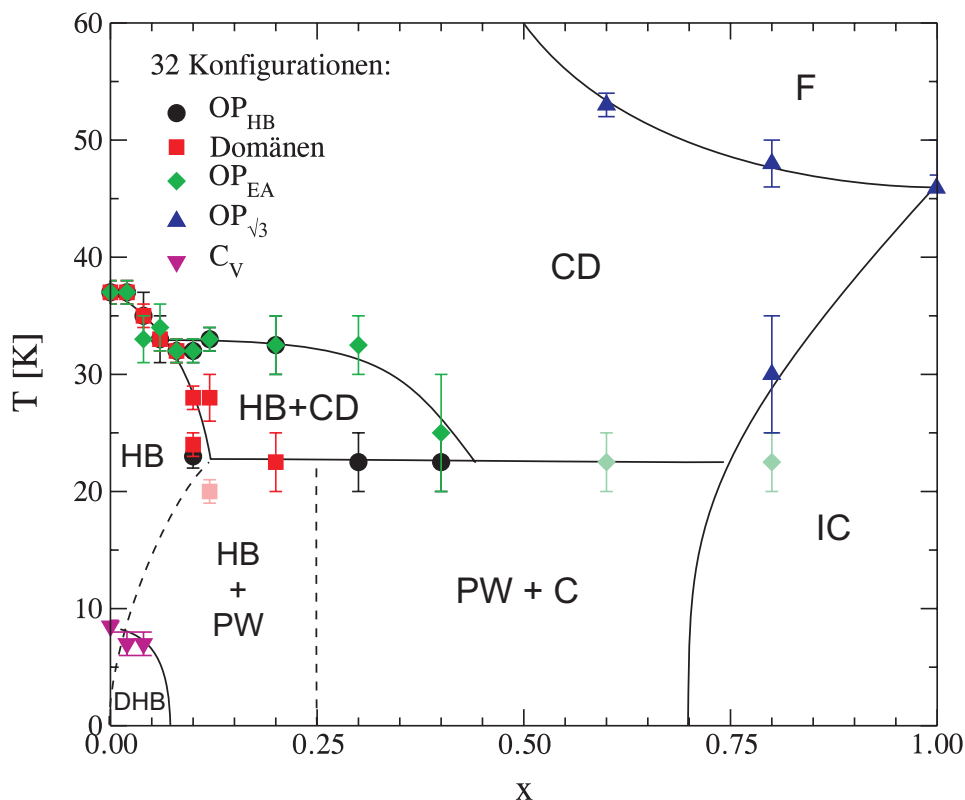


Abbildung 10.14:

Phasendiagramm $Ar_x(CO)_{1-x}$ -Mischsysteme, bei denen die Argon-Atome zufällig verteilt sind. Gezeigt sind die Übergangstemperaturen, die mit Hilfe der unterschiedlichen Analysemethoden (Wendepunkte/Anomalien der Ordnungsparameter, Domänenverteilungen und spezifischer Wärme) ermittelt wurden. Die eingezeichneten Phasentrennlinien dienen allein zur Führung des Auges, wobei die durchgezogenen Linien direkt auf den Übergangstemperaturen beruhen und die gestrichelten nur indirekt bestimmt sind. Die Abkürzungen der Phasen sind in Tabelle 10.3 erklärt.

Abkürzung	Beschreibung der Phase
CD	Feste kommensurable ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$)-Phase, orientierungsungeordnet
HB	Fischgrät-Phase, orientierungsgeordnet
PW	Windrad-Phase, wobei die Achse sowohl von Argon-Atomen als auch von CO-Molekülen gebildet wird, keine Verteilungsordnung
C	Feste kommensurable Phase (Ar)
IC	Feste inkommensurable Phase
F	Flüssige Phase

Tabelle 10.3:

Die Bedeutung der Abkürzungen des Simulations-Phasendiagramms $Ar_x(CO)_{1-x}$ mit kurzer Beschreibung der Phasen.

10.2.2 Diffusives Mischsystem (Teilchenaustausch)

Wird in der Simulation der Austausch von Argon und Kohlenmonoxid erlaubt, so sollte das System sehr viel leichter in die Windrad-Phase übergehen, die sich bereits in den zufallsverteilten Systemen angekündigt hat. Dort haben sich sogar einige CO-Moleküle senkrecht gestellt und damit weitere Windrad-Zentren gebildet.

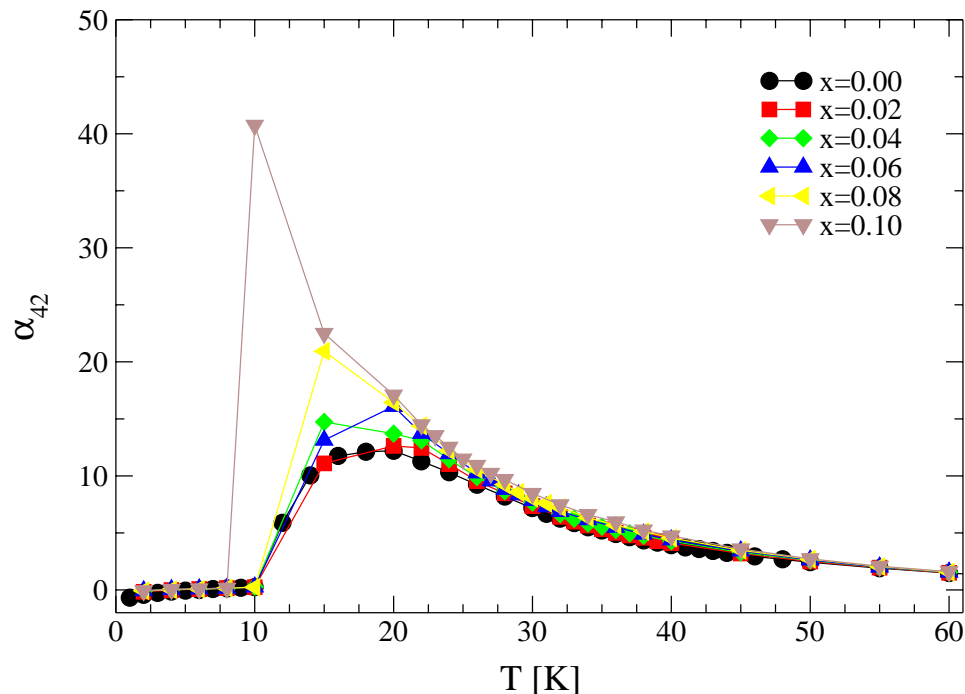
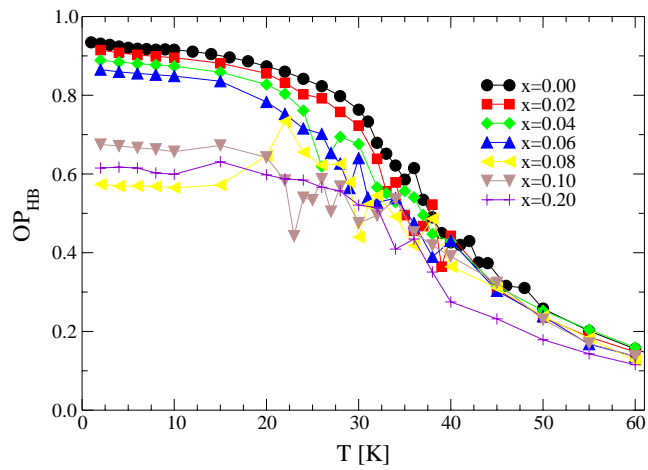


Abbildung 10.15:

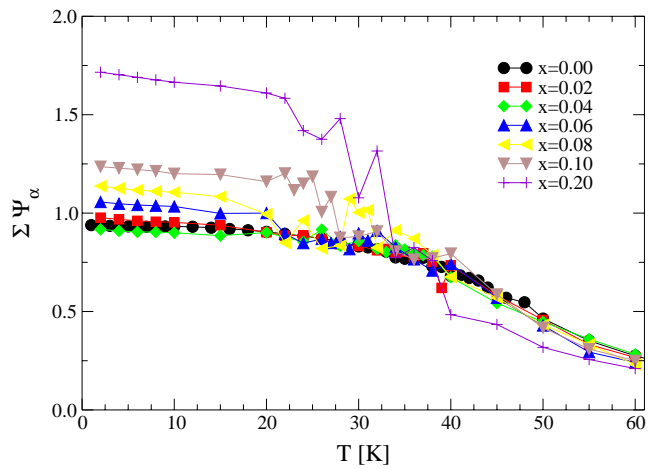
Tiltwinkel-Verhältnis α_{42} als Funktion der Temperatur und der Argon-Konzentration x . Im Gegensatz zu den zufallsverteilten Mischsystemen liegen alle Moleküle bei tiefen Temperaturen nahezu parallel zur Graphit-Oberfläche.

Dieses Phänomen ist in den diffusiven Simulationen nicht zu beobachten. Der Temperaturverlauf der Momentenverhältnisse des Tiltwinkels, α_{42} , folgt dem Verlauf der Observable im reinen CO-System, siehe Abbildung 10.15. Unterhalb 8 K verschwindet α_{42} und zeigt damit an, dass alle Moleküle nahezu parallel zur Substrat-Oberfläche liegen. Hier bilden demzufolge allein Argon-Atome die Zentren der Windrad-Strukturen.

Die Koexistenz von Windrad- und Fischgrät-Phase führt, wie bereits im diffusiven Ar-N₂-Mischsystem gesehen, zu einer Erniedrigung des Fischgrät-Ordnungsparameters OP_{HB} bei gleichzeitiger Erhöhung des Summen-Ordnungsparameters $\sum \Psi_\alpha$, siehe hierzu die Abbildungen 10.16(a) und 10.16(b). Im Temperaturverlauf von OP_{HB} gibt es einen ganz dramatischen Sprung zwischen den Argon-Konzentrationen $x = 0.06$ und $x = 0.08$. Die Summe der Einzel-Ordnungsparameter steigt annähernd linear mit x an und im entsprechenden



(a) Gesamt-Ordnungsparameter



(b) Summe der Einzel-Ordnungsparameter

Abbildung 10.16:

Ordnungsparameter der Fischgrät-Struktur als Funktion der Temperatur und der Argon-Konzentration x .

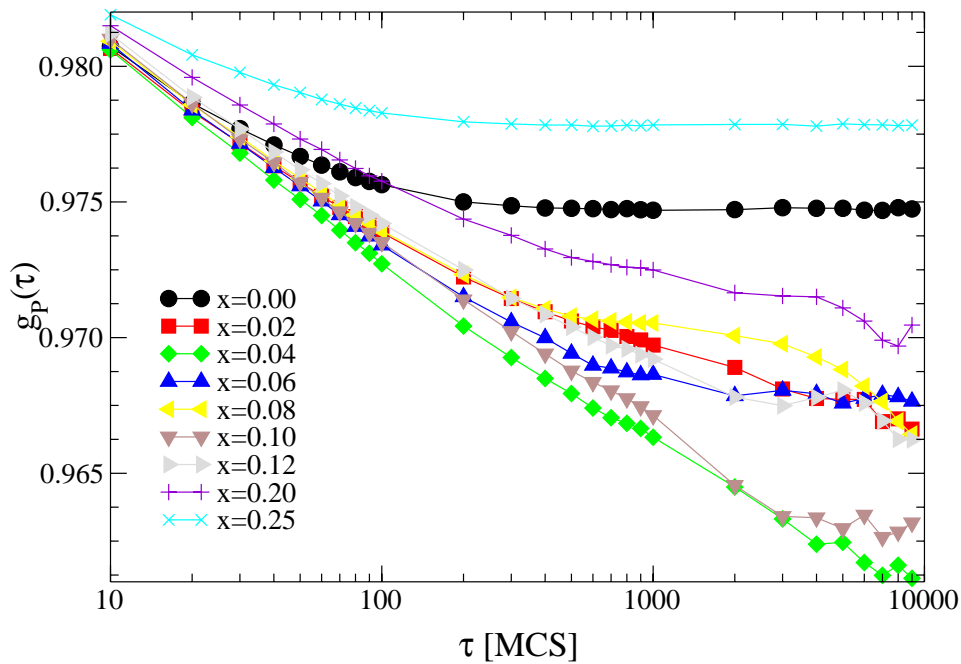


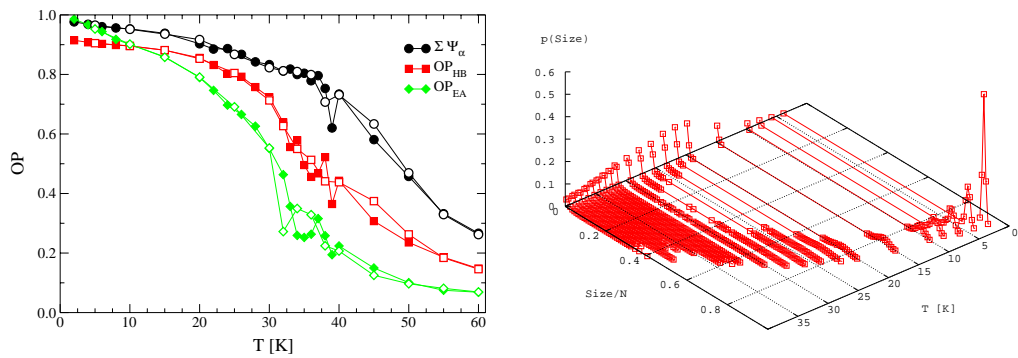
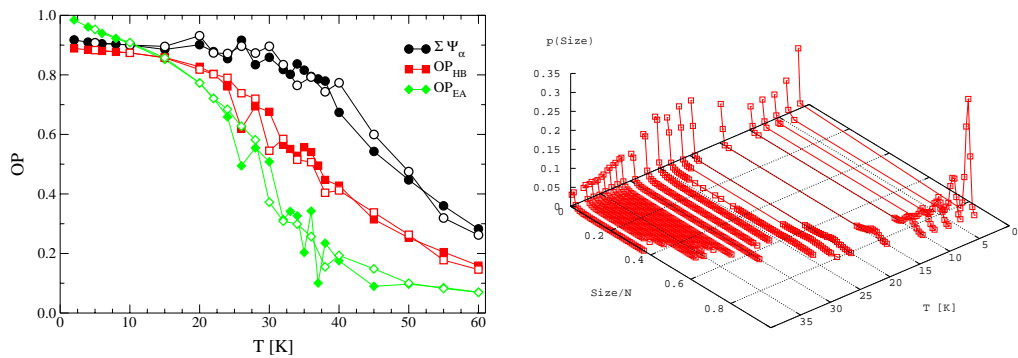
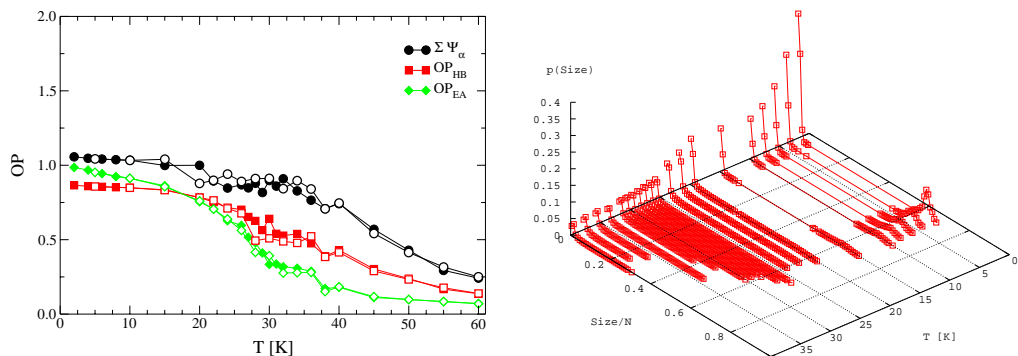
Abbildung 10.17:

Orientierungskorrelationsfunktion bei $T = 4$ K als Funktion der Monte Carlo-Zeit τ in MCS für Argon-Konzentrationen $0.0 \leq x \leq 0.25$.

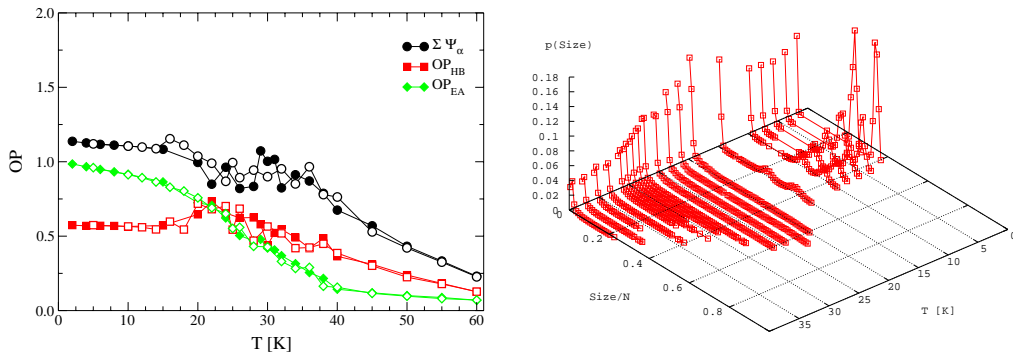
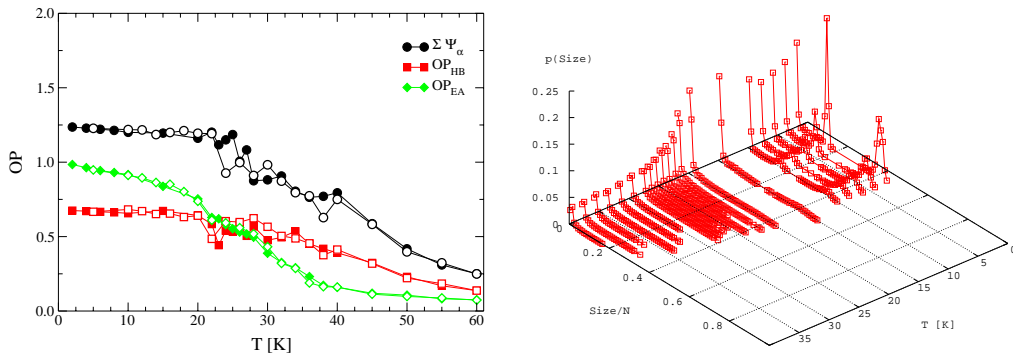
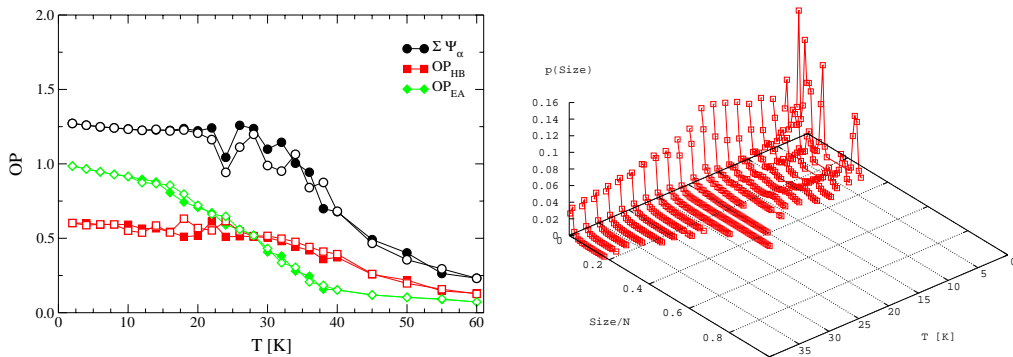
Konzentrationsbereich ist dagegen nichts auffälliges zu verzeichnen.

Bei den Orientierungskorrelationsfunktionen in Abbildung 10.17 sind die Kurvenverläufe bis zu $x = 0.06$ klar und glatt. Im Konzentrationsbereich $0.08 \leq x \leq 0.25$ hingegen gibt es mehr oder weniger deutliche Unterschiede im Kurz- und Langzeitverhalten. Durch Diffusionsprozesse ist dieses Verhalten nicht zu erklären, da es bei der Temperatur $T = 4$ K, für die die Korrelationsfunktionen dargestellt sind, keinen einzigen akzeptierten Diffusionsschritt gibt. Es muss etwas mit der Koexistenz von Windrad- und Fischgrät-Phase zu tun haben. In der Diffusions-Simulation des Ar-N₂-System konnte bereits beobachtet werden, dass die Achsenrichtungen der Moleküle in der Windrad-Struktur stärker korreliert sind als in der Fischgrät-Struktur. $g_P(\tau)$ bei $x = 0.25$ belegt dies ebenfalls für das Mischsystem Ar-CO. Bei Koexistenz „ringen“ die unterschiedlichen Korrelationsverhalten der beiden Phasen miteinander und resultieren letztlich in den gezeigten Zeitverläufen. Die Edwards-Anderson-Ordnungsparameter in den Abbildungen 10.18(a) bis 10.21(a) sind folglich alles andere als glatt, worin sich die unterschiedlichen Phasenverhalten von Windrad- und Fischgrät-Phase ebenfalls widerspiegeln.

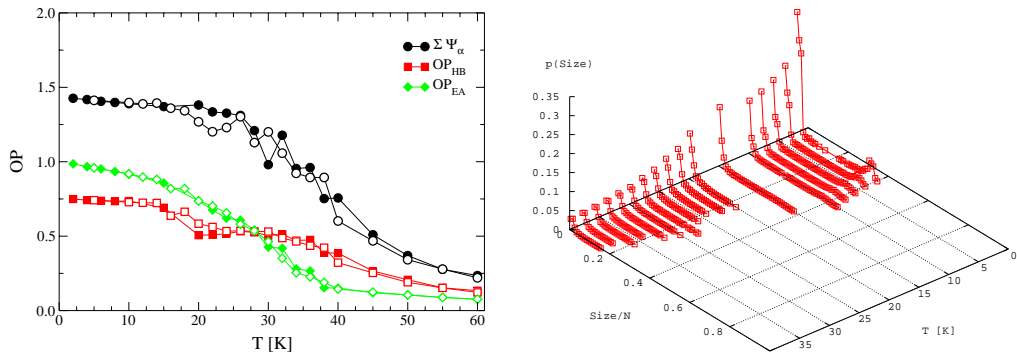
Werden die Ordnungsparameter und die Domänenverteilungen direkt gegenübergestellt (Abbildungen 10.18 bis 10.22), so ist die Ursache für den plötzlichen Abfall von OP_{HB} im Ar_{0.08}(CO)_{0.92}-Mischsystem an den Domänenverteilungen in Abbildung 10.18 ablesbar. Bis


 (a) $x = 0.02$

 (b) $x = 0.04$

 (c) $x = 0.06$
Abbildung 10.18:

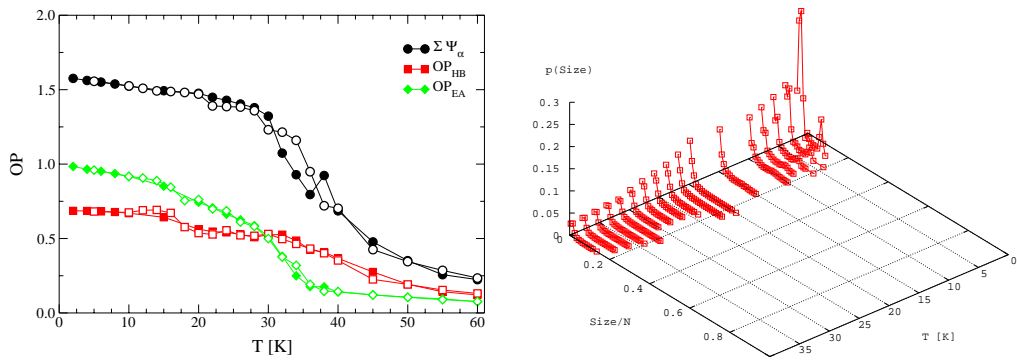
Datenüberblick. Für jede Argon-Konzentration x sind die Ordnungsparameter $\Sigma \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} sowie die Domänenverteilungen der Fischgrät-Struktur als Funktion der Temperatur dargestellt. Geschlossene Symbole sind Daten aus einem Kühllauf, offene Symbole markieren Werte bei anschließendem Heizen.

(a) $x = 0.08$ (b) $x = 0.10$ (c) $x = 0.12$ **Abbildung 10.19:**

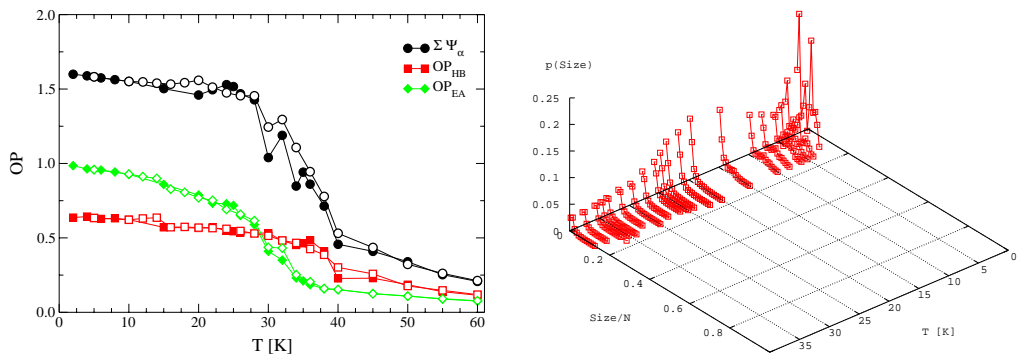
Datenüberblick. Für jede Argon-Konzentration x sind die Ordnungsparameter $\sum \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} sowie die Domänenverteilungen der Fischgrät-Struktur als Funktion der Temperatur dargestellt. Geschlossene Symbole sind Daten aus einem Kühllauf, offene Symbole markieren Werte bei anschließendem Heizen.



(a) $x = 0.14$



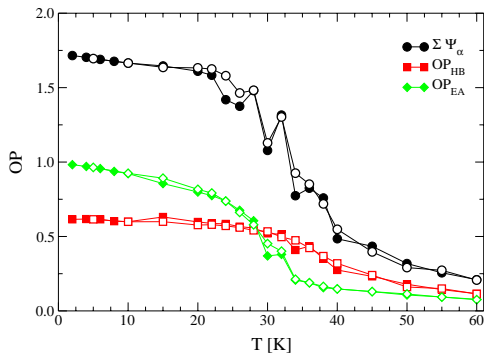
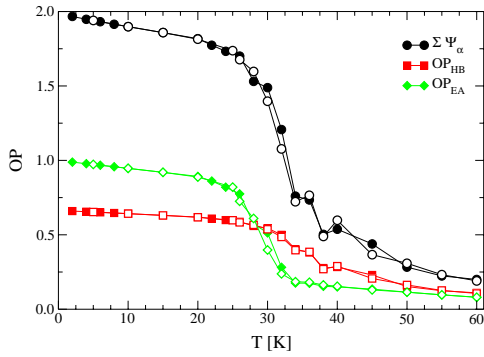
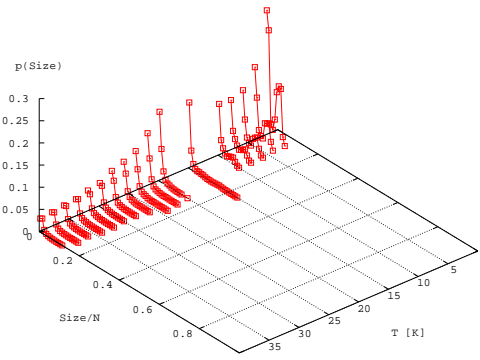
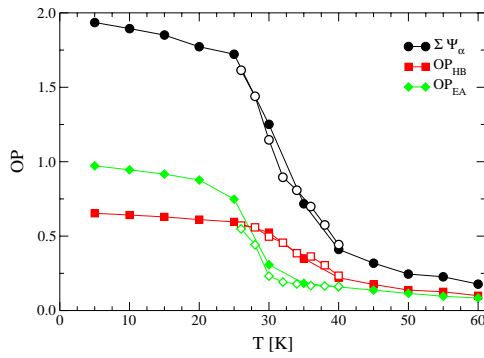
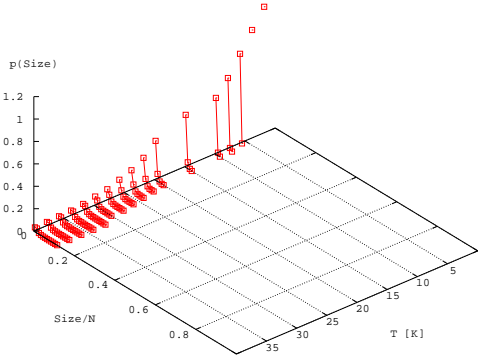
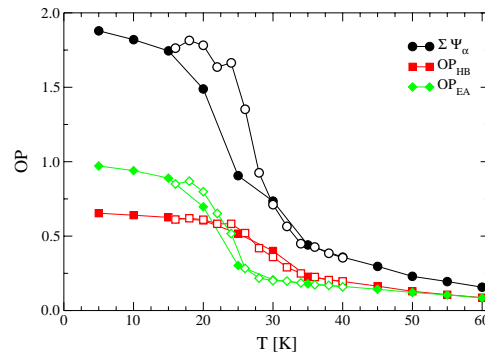
(b) $x = 0.16$



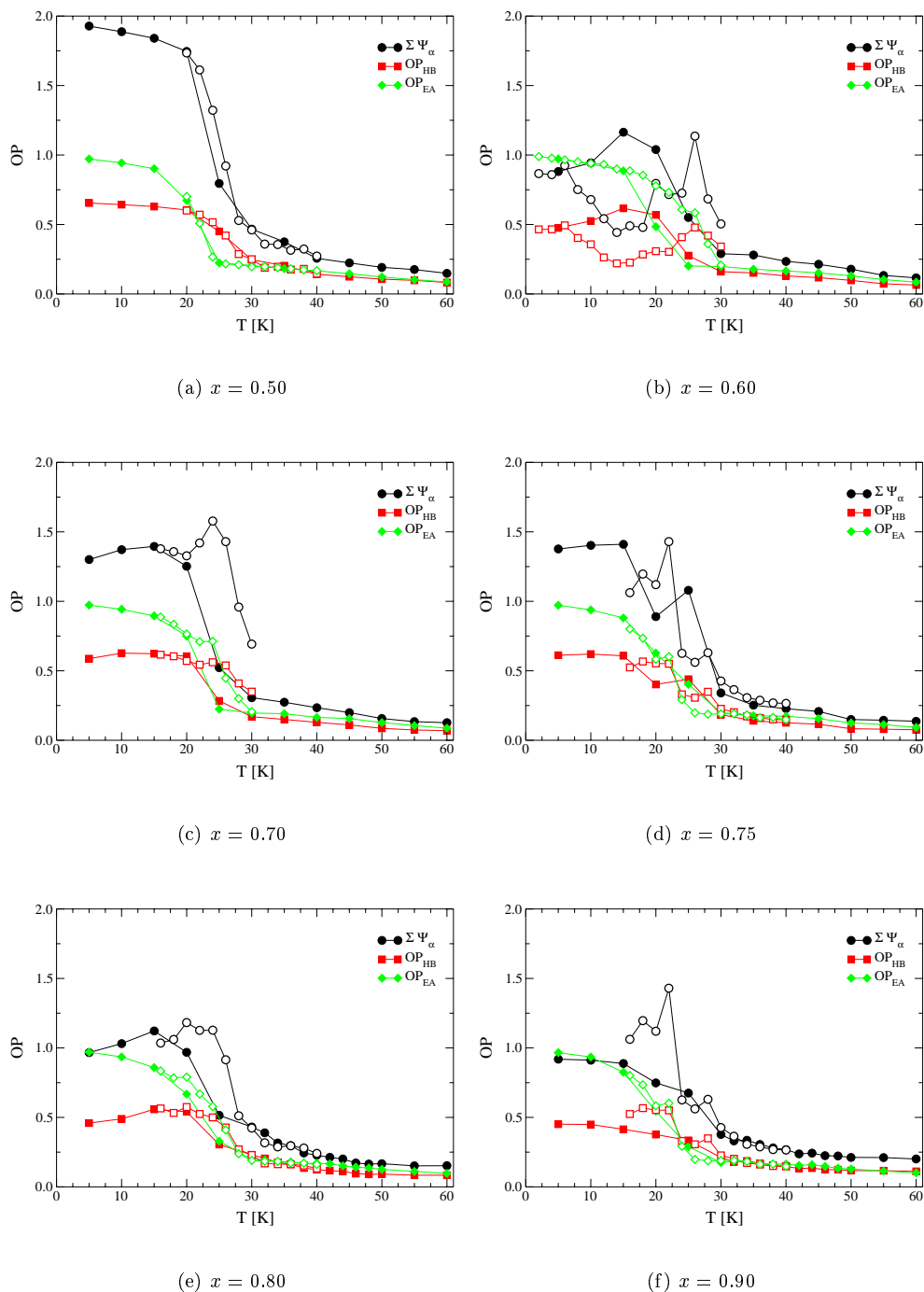
(c) $x = 0.18$

Abbildung 10.20:

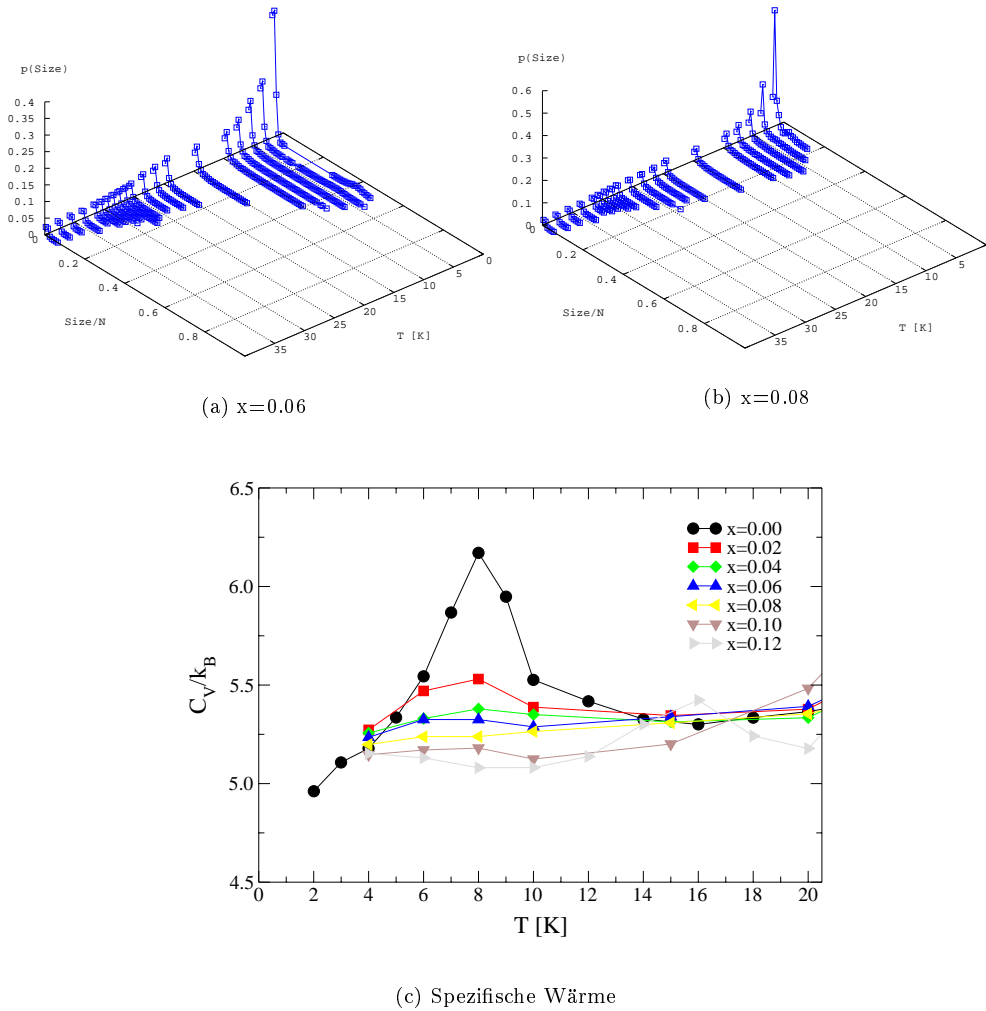
Datenüberblick. Für jede Argon-Konzentration x sind die Ordnungsparameter $\Sigma \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} sowie die Domänenverteilungen der Fischgrät-Struktur als Funktion der Temperatur dargestellt. Geschlossene Symbole sind Daten aus einem Kühllauf, offene Symbole markieren Werte bei anschließendem Heizen.

(a) $x = 0.20$ (b) $x = 0.25$ (c) $x = 0.30$ (d) $x = 0.40$
Abbildung 10.21:

Datenüberblick. Für jede Argon-Konzentration x sind die Ordnungsparameter $\sum \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} sowie die Domänenverteilungen der Fischgrät-Struktur als Funktion der Temperatur dargestellt. Geschlossene Symbole sind Daten aus einem Kühllauf, offene Symbole markieren Werte bei anschließendem Heizen.


Abbildung 10.22:

Datenüberblick. Für jede Argon-Konzentration x sind die Ordnungsparameter $\sum \Psi_{\alpha}$, OP_{HB} und OP_{EA} als Funktion der Temperatur dargestellt. Geschlossene Symbole sind Daten aus einem Kühllauf, offene Symbole markieren Werte bei anschließendem Heizen.


Abbildung 10.23:

Domänenverteilungen der antiferroelektrischen Struktur und die spezifische Wärme pro Teilchen im Tieftemperaturbereich, berechnet als zentrierte grafische Ableitung der Gesamtenergie, als Funktion der Temperatur und der Argon-Konzentration x .

zu $x = 0.06$ gibt es im Mischsystem genau eine Fischgrät-Domäne, siehe Abbildung 10.18(c). Bei $x = 0.08$ zerfällt die Konfiguration in zwei etwa gleich große Fischgrät-Domänen (Abbildung 10.19(a)). Dieses Verhalten setzt sich in höheren Argon-Beimischungen fort (Abbildung 10.19(c)), bis schließlich das gesamte System in einer Windrad-Phase vorliegt und keine Fischgrät-Struktur mehr nachweisbar ist (Abbildung 10.21(b)).

Eine solche Domänenaufteilung der Fischgrät-Struktur hat natürlich einen direkten Einfluss auf die Bildung antiferroelektrischer Domänen. Diese können ja maximal so groß werden wie eine Fischgrät-Domäne. Bis zu einer Argon-Beimischung von 6% bilden sich bei

tiefen Temperaturen langreichweitige antiferroelektrische Strukturen heraus, siehe Abbildung 10.23(a). Zusammen mit der Teilung des Systems in zwei Fischgrät-Domänen verschwindet auch die dipolare Ordnung der Tieftemperaturstruktur bei $x = 0.08$, siehe Abbildung 10.23(b). Zu der selben Schlussfolgerung gelangt man bei Betrachtung der spezifischen Wärme, in Abbildung 10.23(c) berechnet als zentrierte grafische Energieableitung. Mit zunehmendem Argon-Anteil nimmt die Peak-Höhe bei 8 K ab und verschwindet ganz bei 8% Beimischung. Die Konzentrationen und Übergangstemperaturen decken sich sehr gut mit den Untersuchungen des dipolaren Übergangs in den zufallsverteilten Ar-CO-Mischsystemen und genau wie dort scheint die Übergangstemperatur mit zunehmendem Argon-Anteil abzunehmen. Damit kann also das Anwachsen der mittleren Peak-Position im Experiment (siehe Abbildung 10.12, entnommen aus Wiechert und Kortmann, 1999) nicht erklärt werden, vergleiche dazu die Diskussion in Kapitel 10.2.1.

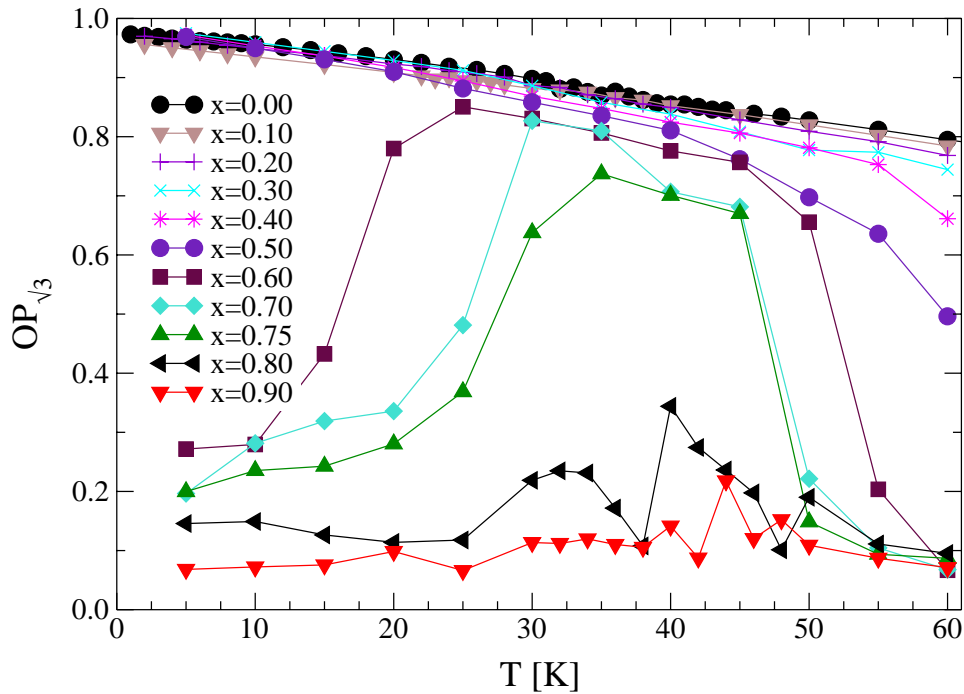


Abbildung 10.24:

$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Ordnungsparameter als Funktion der Temperatur und der Argon-Konzentration x .

Auf der argonreichen Seite des Phasendiagramms wird schon bei $x = 0.60$ eine inkommensurable Tieftemperaturphase durch den $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ordnungsparameter in Abbildung 10.24 angezeigt. Damit erstreckt sich der inkommensurable Bereich erheblich weiter als in der Simulation des Ar-N₂-Mischsystems mit Diffusion.

Aus der Fülle an vorgestellten Observablen (OP_{HB} , $\sum \Psi_\alpha$, OP_{EA} und Domänenverteilungen in den Abbildungen 10.18 bis 10.22, $OP_{\sqrt{3}}$ in Abbildung 10.24) und dem puren Be-

trachten von Konfigurationen wurden die in Tabelle 10.4 zusammengetragenen Phasenübergangstemperaturen extrahiert. An einigen Stellen ist eine genaue Lokalisierung auf Grund der großen Fluktuationen und Schwankungen in den Observablen leider unklar oder gar nicht möglich, so z.B. für den Fischgrät-Übergang bei $x = 0.08$. Häufig zeichnen sich Anomalien in den Observablen ab, die in Tabelle 10.4 in Klammern gesetzt sind.

So sind Anomalien in den Domänenverteilungen, OP_{HB} und OP_{EA} im Konzentrationsbereich $0.06 \leq x \leq 0.16$ um 20 K herum zu verzeichnen. Wie schon in den Argon-Stickstoff-Simulationen mit Diffusion tritt an dieser Stelle ein Anstieg der Akzeptanzrate des Teilchenaustauschs ein, siehe Abbildung 10.25. Dies ist doppelt so hoch wie im Ar-N₂-Mischsystem und der Anstieg ist viel flacher. Der maximal erreichte Endwert ist mit knapp 12% denn auch nur halb so groß. Argon und Kohlenmonoxid sind demzufolge nicht so gut mischbar wie es Argon und Stickstoff sind. Dies mag an der größeren Längsausdehnung und dem größeren Quadrupolmoment des CO-Moleküls gegenüber dem Stickstoff-Molekül liegen. Die Akzeptanzraten im Bereich $0.02 \leq x \leq 0.20$ schneiden sich bei 30 K und treffen damit wie im Ar-N₂-System die Übergangstemperatur der Edwards-Anderson-Ordnungsparameter. Zwischen 20 und 30 K scheint wieder ein orientierungsglasähnliches Verhalten vorzuliegen, da die Moleküle eine längere Zeit zum Reorientieren benötigen als ihnen zwischen zwei Diffusi-

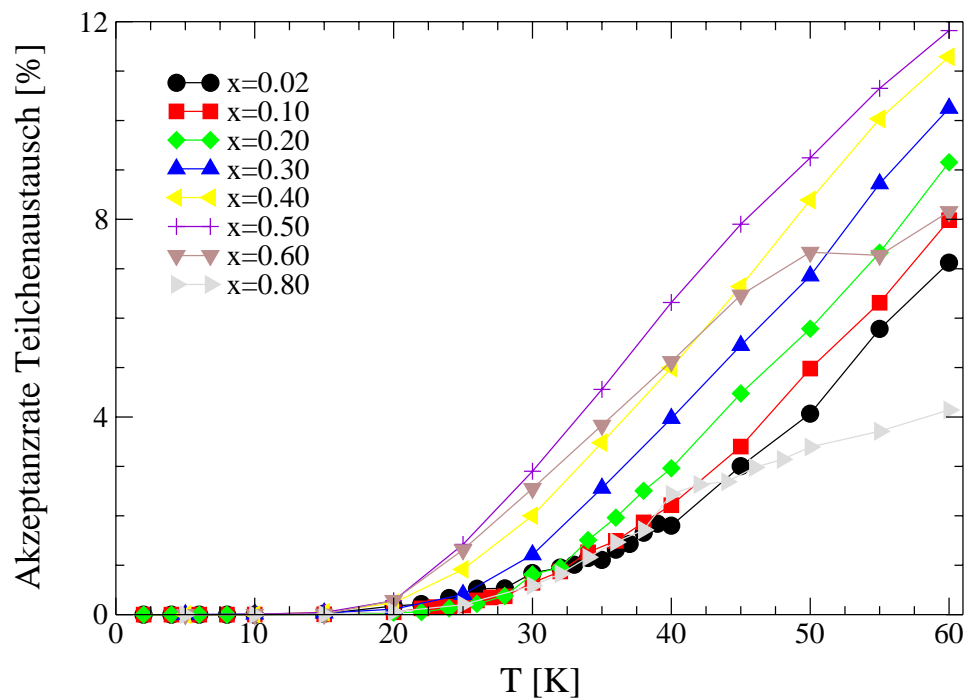


Abbildung 10.25:

Akzeptanzrate des Teilchenaustausches. Im Gegensatz zum Ar-N₂-System, in dem ein Anwachsen schon ab 10 K festzustellen war, steigt die Akzeptanzrate erst ab 20 K langsam an.

Ar-Konzentration x in %	Mittel bei Teilchenaustausch			
	OP_{HB}	Domänen	OP_{EA}	$OP_{\sqrt{3}}$
0.00	37 ± 1	37 ± 1	(37 ± 1)	
0.02	37 ± 1	36 ± 1	(37 ± 1)	
			32 ± 2	
0.04	37 ± 1	36 ± 1	(37 ± 1)	
			30 ± 1	
0.06	37 ± 1	35 ± 1	(37 ± 1)	
	(28 ± 1)	(27 ± 1)	28 ± 1	
0.08		36 ± 2	(37 ± 1)	
		(27 ± 1)	27 ± 2	
	(17 ± 2)	(17 ± 1)		
0.10	36 ± 2	36 ± 2	30 ± 1	
	(21 ± 1)	(21 ± 1)	(21 ± 1)	
0.12	37 ± 2		30 ± 2	
	(23 ± 1)	21 ± 1		
0.14	37 ± 2		30 ± 2	
	(19 ± 1)	(20 ± 1)		
0.16	36 ± 2		30 ± 2	
	(17 ± 1)			
0.18	35 ± 2		30 ± 2	
0.20	35 ± 2		29 ± 2	
0.25	35 ± 2		29 ± 1	
0.30	35 ± 2		27 ± 1	
0.40	28 ± 2		24 ± 1	
0.50	27 ± 1		22 ± 1	
0.60	$(22.5 \pm 2.5, \downarrow)$		$20 \pm 2.5, \downarrow$	52.5 ± 2.5
	$(28 \pm 2, \uparrow)$		$27 \pm 1, \uparrow$	(17.5 ± 2.5)
0.70	$(22.5 \pm 2.5, \downarrow)$		$22.5 \pm 2.5, \downarrow$	47.5 ± 2.5
	$(28 \pm 2, \uparrow)$		$26 \pm 2, \uparrow$	(27.5 ± 2.5)
0.75	(25 ± 2)		25 ± 2	47.5 ± 2.5
				(27.5 ± 2.5)
0.80	(25 ± 2)		25 ± 2	47.5 ± 2.5
				(32.5 ± 2.5)
0.90	(25 ± 2)		25 ± 2	47.5 ± 2.5
1.00				46 ± 1

Tabelle 10.4:

Übergangstemperaturen in Abhängigkeit von der Argon-Konzentration x und des Kriteriums zur Lokalisierung des Übergangs. Beobachtete Anomalien in den Observablen sind in Klammern vermerkt. \uparrow bedeutet Heizen, \downarrow Kühlen.

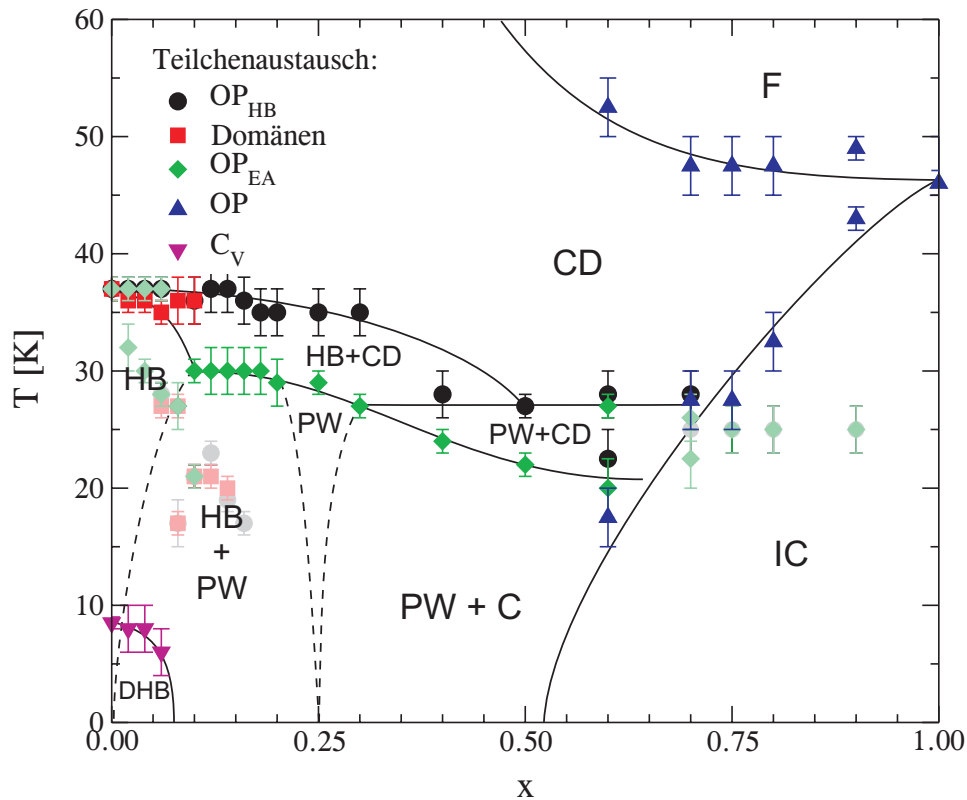


Abbildung 10.26:

Phasendiagramm als Funktion der Argon-Konzentration x . Gezeigt sind die Übergangstemperaturen, die mit Hilfe der unterschiedlichen Analysemethoden (Wendepunkte/Anomalien in den Ordnungsparametern sowie Domänenverteilungen) ermittelt wurden. Die eingezeichneten Phasentrennlinien dienen allein zur Führung des Auges, wobei die durchgezogenen Linien direkt auf den Übergangstemperaturen beruhen und die gestrichelten nur indirekt bestimmt sind. Die Abkürzungen der Phasen sind in Tabelle 10.5 erklärt.

onsschritten zur Verfügung steht.

Trotz der Schwierigkeiten bei der Extraktion der Übergangstemperaturen stimmt das Phasendiagramm in Abbildung 10.26 sehr gut mit dem experimentellen Phasendiagramm überein. Dabei wurde der Bereich der Hysterese zwischen Kühlen und Heizen in den Systemen der Argon-Konzentrationen 0.4 bis 0.6 so interpretiert, dass hier eine Koexistenz von Windrad- und orientierungsungeordneter Phase vorliegen kann. Genau so sieht es im Experiment aus, vgl. das experimentelle Phasendiagramm von You und Fain Jr. (1986) in Abbildung 10.1.

Die Simulationen mit Diffusion führen sowohl in Argon-Stickstoff- als auch in Argon-Kohlenmonoxid-Mischungen zur Ausbildung einer Windrad-Phase, in der die Argon-Atome eine $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R3-\bar{o}$ -Verteilung annehmen. Dies ist die energetisch günstigste Tieftempe-

Abkürzung	Beschreibung der Phase
CD	Feste kommensurable ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$)-Phase, orientierungsungeordnet
HB	Fischgrät-Phase, orientierungsgeordnet
PW	Windrad-Phase mit $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur der Argon-Atome
C	Feste kommensurable Phase (Ar)
IC	Feste inkommensurable Phase
F	Flüssige Phase

Tabelle 10.5:

Die Bedeutung der Abkürzungen des Simulations-Phasendiagramms $\text{Ar}_x(\text{CO})_{1-x}$ mit kurzer Beschreibung der Phasen.

raturstruktur, die unter- und oberhalb der idealen Konzentration $x = 0.25$ möglichst phasensepariert in Koexistenz mit der Fischgrät- bzw. Argon-Phase steht. Die beiden Phasendiagramme sind sich daher sehr ähnlich, vgl. dazu die Abbildungen 9.25 und 10.26. Die bessere Akzeptanz von Teilchenaustauschen, gleichbedeutend mit einer besseren Mischbarkeit bei Ar-N₂ führt zu niedrigeren Windrad-Phasenübergangstemperaturen und einem größeren anschließenden Koexistenz-Bereich von Fischgrät- und orientierungsungeordneter Phase.

10.3 Simulationsergebnisse $\text{Ar}_x(\text{CO})_{1-x}$ -Monolage, quantenmechanisch

Zur Klärung und Quantifizierung von Quanteneffekten auf die Phasendiagramme der Ar-CO-Mischsysteme wurden Pfadintegral-Monte Carlo-Simulationen durchgeführt. Wie bei den Quantensimulationen der Ar-N₂-Mischsysteme reicht eine Trotterzahl von $P = 4$ aus, um im relevanten Temperaturbereich $T \geq 20$ K den Quantenlimes zu erreichen, vgl. dazu die Ordnungsparameter OP_{HB} in Abbildung 8.16(a). Es werden die beiden Konzentrationen am Beginn und Ende des Koexistenzbereichs von Fischgrät- und Windrad-Phase (HB+PW) zur Simulation genommen, d.h. $x = 0.10$ und 0.20 .

Abbildung 10.27 gibt einen Überblick über die Ordnungsparameter $\sum \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} im Vergleich mit den klassischen Daten, sowie die Fischgrät-Domänenverteilungen der quantenmechanischen Simulationen mit Mittelung über die zufallsverteilten Konfigurationen. In den PIMC-Simulationen werden die Observablen ebenfalls über 32 verschiedene Mischsysteme beim Kühlen berechnet. Die Änderungen der Ordnungsparameter sind schon im reinen CO-System (Abbildung 10.27(a)) nicht so ausgeprägt wie bei Stickstoff (vgl. z.B. Abbildung 9.26(a)) und dieser Trend verstärkt sich in den Mischsystemen noch. So gibt es mit Ausnahme des Edwards-Anderson-Ordnungsparameters OP_{EA} in den $\text{Ar}_{0.20}(\text{CO})_{0.80}$ -Mischsystemen erst bei 35 – 40 K sichtbare Abweichungen.

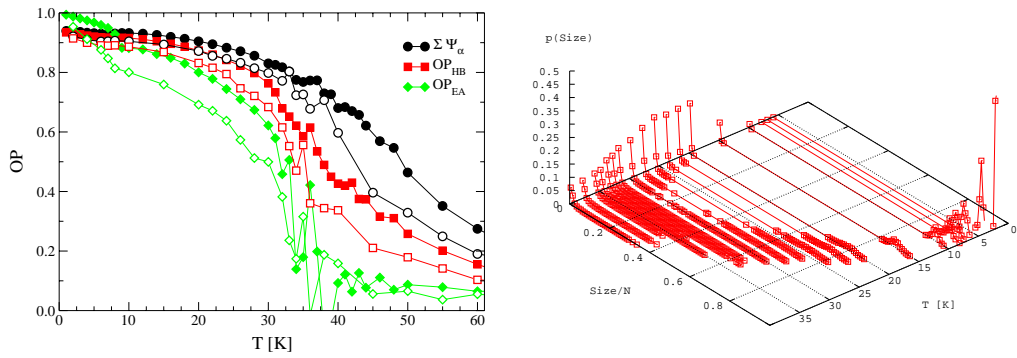
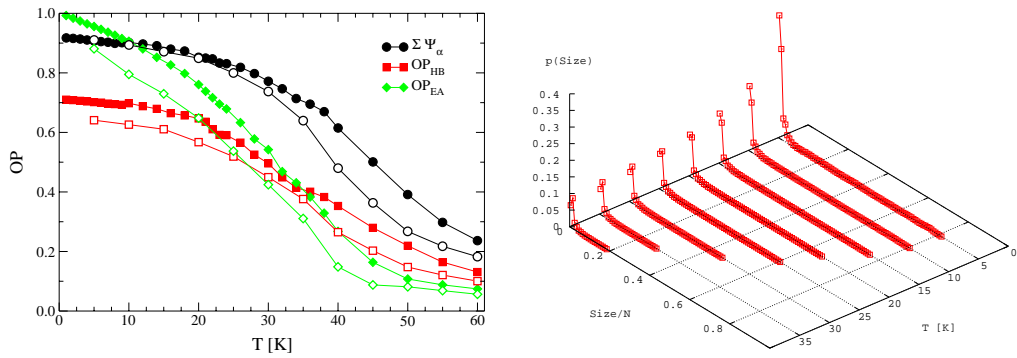
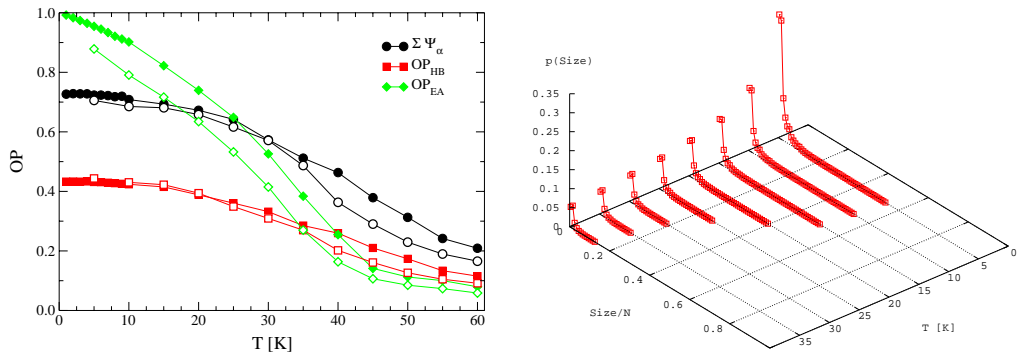
Ar-Konzentration x	Mittel über 32 Konfigurationen			
		OP_{HB}	Domänen	OP_{EA}
0.00	klass.	37 ± 1	37 ± 1	37 ± 1
	QM	32 ± 1	32 ± 1	32 ± 1
0.10	klass.	32 ± 1	28 ± 1	32 ± 1
	QM	27.5 ± 2.5	28 ± 2	
	klass.	23 ± 1	24 ± 1	
	QM	22.5 ± 2.5		22.5 ± 2.5
0.20	klass.	32.5 ± 2.5	22.5 ± 2.5	32.5 ± 2.5
	QM	30 ± 5	22.5 ± 2.5	32.5 ± 2.5

Tabelle 10.6:

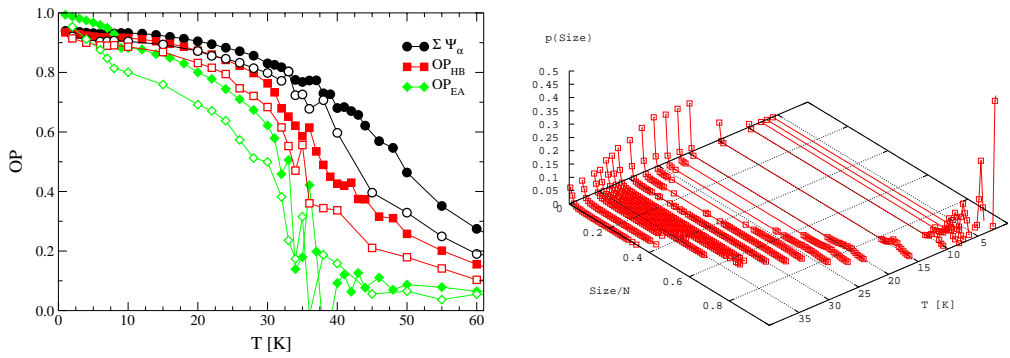
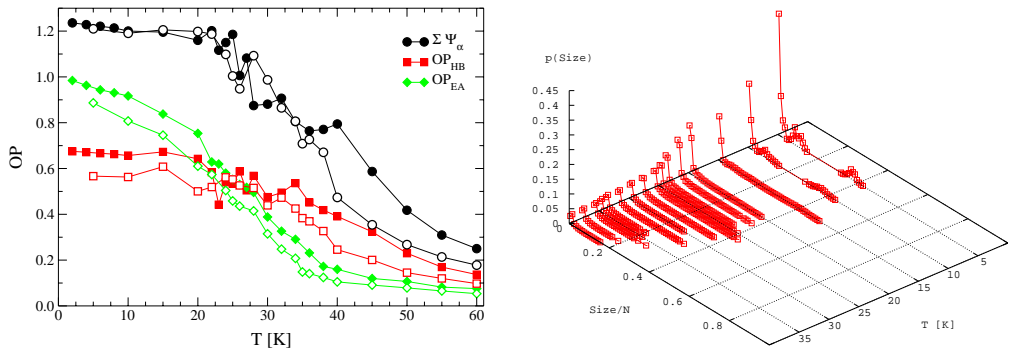
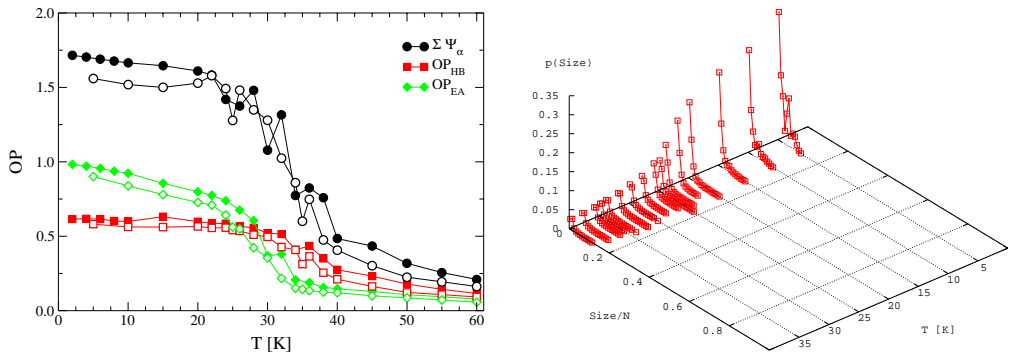
Übergangstemperaturen der zufallsverteilten Mischsysteme in Abhängigkeit von der Argon-Konzentration x und des Kriteriums zur Lokalisierung des Übergangs.

Entsprechend wenig Abweichungen zeigt die Analyse der Übergangstemperaturen auf Grund dieser Daten, siehe Tabelle 10.6. Der Fischgrät-Übergang (HB – CD) rundet sich demzufolge bei niedrigen Konzentrationen ab und der Koexistenzbereich (HB+CD) wird kleiner, da der Übergang in die orientierungsungeordnete Phase früher stattfindet.

In den Simulationen mit Diffusion liegen die klassischen und quantenmechanischen Ordnungsparameter-Werte noch näher zusammen, siehe Abbildungen 10.28(b) und 10.28(c).

(a) $x = 0.00$ (b) $x = 0.10$ (c) $x = 0.20$ **Abbildung 10.27:**

Überblick über die Daten der PIMC-Simulationen mit Zufallsverteilung. Die Ordnungsparameter $\sum \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} sind im Vergleich klassisch ($P = 1$, geschlossene Symbole)/ quantenmechanisch ($P = 4$, offene Symbole), die Domänenverteilungen der Fischgrätstruktur bei $P = 4$, als Funktion der Temperatur dargestellt.

(a) $x = 0.00$ (b) $x = 0.10$ (c) $x = 0.20$ **Abbildung 10.28:**

Überblick über die Daten der PIMC-Simulationen mit Diffusion. Die Ordnungsparameter $\sum \Psi_\alpha$, OP_{HB} und OP_{EA} sind im Vergleich klassisch ($P = 1$, geschlossene Symbole)/ quantenmechanisch ($P = 4$, offene Symbole), die Domänenverteilungen der Fischgrät-Struktur bei $P = 4$, als Funktion der Temperatur dargestellt.

Ar-Konzentration x	Mittel bei Teilchenaustausch			
		OP_{HB}	Domänen	OP_{EA}
0.00	klass.	37 ± 1	37 ± 1	(37 ± 1)
	QM	32 ± 1	32 ± 1	32 ± 1
0.10	klass.	36 ± 2	36 ± 2	30 ± 1
	QM	32 ± 2	32 ± 1	25 ± 2
0.20	klass.	35 ± 2		29 ± 2
	QM	32 ± 1		27 ± 1

Tabelle 10.7:

Übergangstemperaturen der diffusiven Mischsysteme in Abhängigkeit von der Argon-Konzentration x und des Kriteriums zur Lokalisierung des Übergangs.

Die Bestimmung der Übergangstemperaturen gestaltet sich daher genau so schwierig wie in den klassischen Mischsystemen. Die in Tabelle 10.7 aufgelisteten Werte deuten auf eine Erniedrigung der Phasengrenze Fischgrät- – orientierungsungeordnete Struktur, sowie des Windrad-Phasenübergangs hin. Man könnte wie in den PIMC-Simulationen zu Ar-N₂ die Änderungen der Übergangstemperaturen durch eine Gerade nähern, die der Gleichung

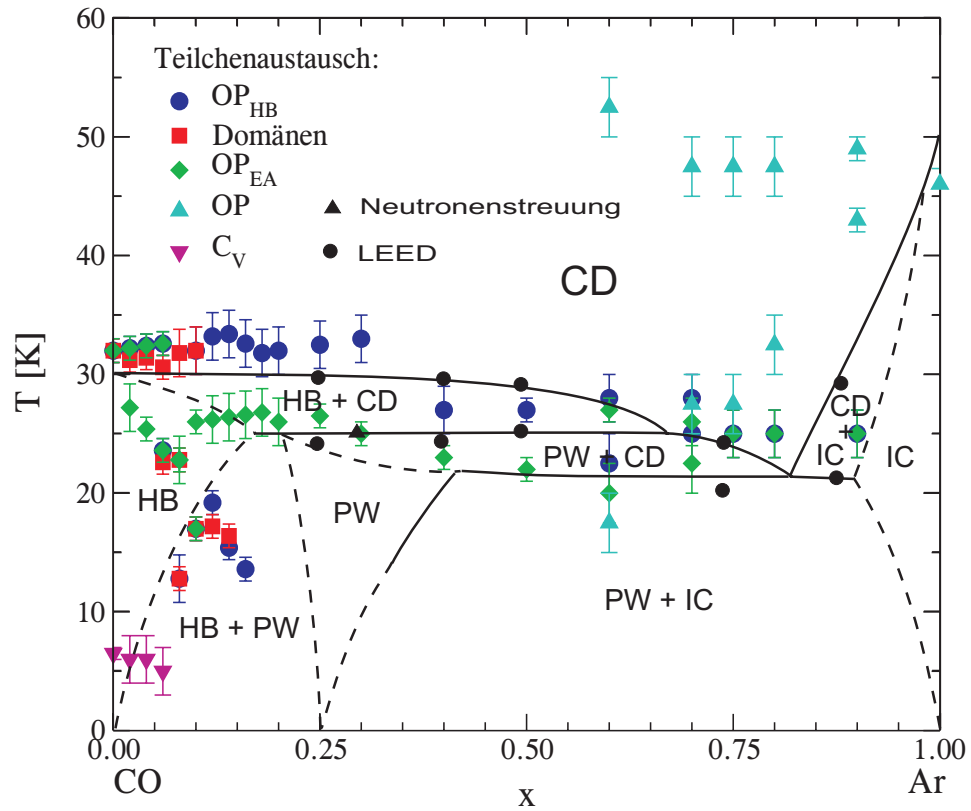
$$\Delta T_{P\ddot{U}} = -5 \text{ K} + 10 \text{ K} \cdot x, \quad 0 \leq x \leq 0.5 \quad (10.1)$$

genügt. Wird diese Funktion auf die klassischen Werte des Diffusions-Phasendiagramms angewendet, wie es schon für das Ar-N₂-System gemacht wurde, so erhält man die in Abbildung 10.29 in das experimentelle Phasendiagramm eingetragenen Übergangstemperaturen.

Die Daten kommen den experimentellen Phasengrenzlinien erstaunlich nahe, insbesondere die Übergänge in den kommensurablen Bereich (hauptsächlich durch OP_{HB} bestimmt) und die Auflösung der Windrad-Phase (bestimmt durch Wendepunkte in OP_{EA}). Die Simulationsdaten lassen die kritische Konzentration, ab der keine reine Fischgrät-Struktur mehr gebildet werden kann, statt der experimentellen 16% eher bei 8–10% ansiedeln. Auf der argonreichen Seite gibt es große Diskrepanzen zwischen Simulations- und experimentellen Daten. Die kommensurable Tieftemperatur-Struktur bleibt in der Simulation bis $x = 0.5$ erhalten, auf der anderen Seite scheint die kommensurable, orientierungsungeordnete Phase erst bei höheren Temperaturen aufzutreten, wobei genaue Phasenübergangspunkte in diesem Bereich nicht auszumachen sind. Die angesprochenen Differenzen könnten an der unterschiedlichen Bedeckung liegen, da gerade die kommensurabel-inkommensurabel Phasenübergänge einem starken Einfluss des Bedeckungsgrades unterliegen, wie wir es in den reinen Monolagen gesehen haben.

Trotz der sehr einfach gewählten Potenziale wird mit Hilfe der Pfadintegral-Monte Carlo-Methode das experimentelle Verhalten und die Übergangstemperaturen sogar quantitativ sehr gut getroffen.

Die Untersuchung der Quanteneffekte auf den dipolaren Übergang erfordert Trotterzahlen von mindestens $P = 64$, wenn nicht sogar größer, und gestaltet sich daher sehr


Abbildung 10.29:

Phasendiagramm als Funktion der Argon-Konzentration x . Gezeigt sind die Übergangstemperaturen, die mit Hilfe von Gleichung (10.1) aus den klassischen Werten berechnet wurden. Die Punkte sind in das experimentelle Phasendiagramm (vgl. Abbildung 10.1) eingetragen.

schwierig. Aus dem allgemeinen Verhalten des dipolaren und des Fischgrät-Übergangs in den klassischen Simulationen der Mischsysteme und den Auswirkungen der Quantenmechanik auf letztgenannten Übergang lassen sich jedoch auch schon Rückschlüsse auf den Dipol-Übergang in den PIMC-Simulationen ziehen. Im reinen CO-System ging die Übergangstemperatur von $T_{DHB, klass.} = 8.5$ K um 2 K auf $T_{DHB, QM} = 6.5$ K zurück. Da in den klassischen Mischsystem-Simulationen die Fischgrät-Struktur durch die Argon-Atome zunehmend gestört wird und der Tieftemperatur-Übergang dadurch zu tieferen Temperaturen verschoben wurde, wird das in den PIMC-Simulationen genauso sein. Andererseits bewirken Quanteneffekte und Argon-Anteil beide eine Zunahme der Störung, so dass die Auswirkungen der Quantenmechanik auf die beobachteten Phasen und ihrer Übergänge mit zunehmender Argon-Konzentration x schwächer werden. Damit wird die Phasenübergangslinie des Dipol-Übergangs genau wie die des Fischgrät-Übergangs flacher werden, wie es im Phasendiagramm (Abbildung 10.29) angedeutet ist.

Kapitel 11

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Pfadintegral-Monte Carlo-Methode (PIMC) wurden physisorbierte Moleküllschichten auf Graphit hinsichtlich Phasenübergängen, Quanteneffekten und Glaseigenschaften untersucht. Es werden realistische Potenziale zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen untereinander und zwischen Adsorbat und Substrat verwendet. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, alle translatorischen und rotatorischen Freiheitsgrade in der Computersimulation zu ermöglichen. Die Beschreibung der Rotation eines linearen Moleküls in drei Dimensionen erfolgte im Rahmen der PIMC erst vor wenigen Jahren und allein durch Einsatz moderner und massiv paralleler Algorithmen war es möglich, bei tiefen Temperaturen dem Quantenlimes in den in dieser Arbeit betrachteten Systemen nahe zu kommen.

Krypton-Atome bilden ein kommensurables $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Gitter auf dem Graphitsubstrat, bei dem die Atome in der Mitte jeder dritten Graphitwabe lokalisiert sind. Sprünge in unterschiedlichen Observablen, z.B. in den Energien und der mittleren Höhe z der Atome über dem Graphitsubstrat, zeigen den Phasenübergang kommensurabel-inkommensurabel an. An Hand des Ordnungsparameters für diese Struktur, $OP_{\sqrt{3}}$, wurde die Übergangstemperatur bei $T_{CI} = 114$ K gefunden. Bereits bei $T = 95$ K desorbieren schon Moleküle aus der ersten Schicht, wodurch effektiv die Bedeckung n und damit die Übergangstemperatur T_{CI} gegenüber der kompletten Monolage reduziert wird. Durch Beschränken der Simulationsboxhöhe auf $z_{max} = 4$ Å werden die Krypton-Atome in der Monolage gehalten und die erhöhte Übergangstemperatur kommt mit $T_{CI} = 129$ K dem experimentellen Schmelzübergang ($T_S = 123$ K) sehr nahe.

In diesem rein translatorischen System führen Quantenfluktuationen des Ortes bei Temperaturen $T < 40$ K zu einer deutlichen Erhöhung der Energie, die schließlich mit einer Steigung von Null in die Ordinate einmündet, wie es der dritte Hauptsatz der Thermodynamik fordert. In den klassischen Simulationen bleibt die Steigung der Energie dagegen konstant und liefert für die spezifische Wärme C_V/k_B einen Wert von 3. In den PIMC-Simulationen verschwindet sie im Quantenlimes für $T \rightarrow 0$ analog einem Einstein- bzw. Debye-Modell des

Festkörpers. Die Quantendispersion des Ortes r^D vergleicht sich dabei sehr gut mit den theoretischen Vorhersagen für ein freies Krypton-Atom.

Argon bildet bei Dichte $n = 1$ in Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen eine inkommensurable Struktur. Der Fest-Flüssig-Übergang zeigt in der Simulation keine Abhängigkeit von der Quantenmechanik und die Schmelztemperatur liegt mit 46 ± 1 K ausgezeichnet zum experimentellen Werte von 47 K.

Im Stickstoff-Graphit-System kommen die Rotationsfreiheitsgrade der symmetrischen, linearen Moleküle hinzu. Das elektrostatische Quadrupolmoment der Stickstoff-Moleküle (N_2) ist hauptverantwortlich für das Entstehen einer orientierungsgeordneten Tieftemperaturstruktur. Sie besitzt $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Symmetrie und die Molekülachsen zeigen in der Ebenen-Projektion eine Anordnung wie in einer Fischgräte, wonach diese Struktur benannt ist (englisch „herringbone“). Die Stickstoff-Moleküle liegen darin parallel zur Oberfläche des Graphits. Quantenfluktuationen im Orts- und Winkelraum senken den Ordnungsparameter der Fischgrät-Struktur OP_{HB} nahe dem Grundzustand um ca. 12% gegenüber dem klassisch berechneten Wert ab. Neben dem Ordnungsparameter wurde der Orientierungsübergang in die kommensurable, orientierungsungeordnete Phase an Hand der Größe von Fischgrät-Domänen in der Simulation analysiert. Die Übergangstemperatur des Quantensystems erniedrigt sich gegenüber der klassischen Simulation um 4 K auf $T_{HB} = 28$ K. Dies entspricht exakt dem experimentell beobachteten Wert.

Der Phasenübergang kommensurabel-inkommensurabel zeigt eine Abhängigkeit von der Höhe der Simulationsbox analog dem Krypton-Graphit-System. Mit $z_{max} = 4 \text{ \AA}$ wird die experimentelle Schmelztemperatur von $T_S = 83$ K in der Simulation reproduziert.

Das Kohlenmonoxid-Molekül (CO) besitzt neben dem Quadrupol- auch ein kleines Dipolmoment, das zu einer dipolar geordneten Tieftemperaturphase sowohl im Experiment als auch in der Simulation führt. Bei tiefen Temperaturen bildet CO wie Stickstoff eine Fischgrät-Struktur aus. Die genaue Ausrichtung der Moleküle in dieser Struktur ist experimentell bis dato nicht geklärt. In der Simulation stellt sich durch Visualisierung einer Konfiguration bei der Temperatur $T = 1$ K die Struktur als antiferroelektrische Fischgrät-Struktur heraus, d.h. die Molekülrichtungen alternieren entlang der Fischgrät-Orientierung. Der Azimutal- und der Tiltwinkel sind genauso zweifach entartet wie der Abstand des Massenschwerpunktes zur Mitte der entsprechenden Graphitwabe. Das Auftreten eines solch komplexen Grundzustandes wird allein durch die freien Translations- und Rotationsbewegungen in den Simulationen ermöglicht. Auf Grund der Entartungen sind die Ordnungsparameter $OP_{\sqrt{3}}$ und OP_{HB} in der antiferroelektrischen Struktur erniedrigt. Der Phasenübergang der antiferroelektrischen in die dipolar ungeordnete Fischgrät-Struktur findet in der Simulation bei 8 K (klassisch) bzw. 6 K (quantenmechanisch) statt. Im Experiment liegt der Peak in der spezifischen Wärme bei 5.18 K. Diese gute Übereinstimmung war mit den relativ einfach gewählten Wechselwirkungen *a priori* nicht zu erwarten und zeigt, wie wichtig neben Verbesserungen der Potenziale die Berücksichtigung der Quantenmechanik in der Simulation ist.

Der Orientierungsübergang der CO-Monolage ist in der Quantensimulation mit $T_{HB} = 32$ K

um 5 K niedriger als in der klassischen Monte Carlo-Simulation. Der Übergang liegt wesentlich tiefer, als durch das Verhältnis der Quadrupolmomente der Modellpotenziale von Stickstoff und Kohlenmonoxid abgeschätzt (ca. 38 K), im Experiment findet sich hingegen eine sehr breite und flache Anomalie in der spezifischen Wärme um eine Temperatur von 26 K. Es wurde diskutiert, ob im Experiment nicht an dieser Stelle ein Übergang von der Fischgrät- in eine Windrad-Phase (englisch „pinwheel“) stattfindet, wofür es Anzeichen in der Simulation gibt.

In den Mischsystemen $\text{Ar}_x(\text{N}_2)_{1-x}$ und $\text{Ar}_x(\text{CO})_{1-x}$ stören die sphärischen Argon-Atome, die kein elektrisches Moment besitzen, die langreichweitige Orientierungsordnung der linearen Moleküle. In den Simulationen werden die Mischungen auf zwei verschiedene Arten behandelt. Im einen Fall werden zufällig verteilte Konfigurationen ab 60 K gekühlt. Dabei bleiben die Adsorbat-Teilchen in der Monolage im wesentlichen positionsgeordnet, weshalb im anderen Fall ein Teilchenaustausch-Monte Carlo-Schritt verwendet wird, um dadurch eine Diffusion zu modellieren.

Im Argon-Stickstoff-Mischsystem ergibt sich aus der Mittelung über 32 zufällig verteilte Konfigurationen und der Analyse der Ordnungsparameter OP_{HB} und $OP_{\sqrt{3}}$ sowie den Fischgrät-Domänenverteilungen ein komplexes Phasendiagramm. Bis zu einer Argon-Beimischung von 12% treten langreichweitige Fischgrät-Domänen auf, deren Übergänge mit zunehmendem Argon-Anteil abnehmen. Größere Argon-Konzentrationen führen zu einem Orientierungsglas-Verhalten der N_2 -Moleküle, das unter anderem an den Orientierungskorrelationsfunktionen und den daraus abgeleiteten Edwards-Anderson-Ordnungsparametern OP_{EA} abgelesen werden kann. Bis zu ca. 25% steht diese Glasphase in Koexistenz mit der Fischgrät- und darüber hinaus mit einer kommensurablen Argon-Phase. Auf der argonreichen Seite des Phasendiagramms findet sich zwischen einer inkommensurablen Tief- und der fluiden Hochtemperaturphase ein Bereich, in dem die Mischsysteme kommensurabel, jedoch orientierungsungeordnet sind. Das Simulations-Phasendiagramm mit Berücksichtigung der Quantenmechanik ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Phasendiagramm von You (1985).

Wird durch Teilchenaustausch eine künstliche Diffusion in die Simulation eingeführt, so ändert sich das Phasendiagramm komplett. Statt einer Glasphase bildet sich nun eine Windrad-Phase, in der die Argon-Atome eine regelmäßiges $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur annehmen. Diese Phase ist perfekt bei $x = 0.25$; bei niedrigeren Konzentrationen tritt sie in Koexistenz mit der Fischgrät- und bei höheren mit einer kommensurablen Argon-Phase auf, wobei in den Simulationen eine Phasenseparation zu beobachten ist. Ein Vergleich der Gesamtenergie pro Teilchen zwischen zufallsverteilter und diffusiver Simulation ergibt, dass die Windrad- gegenüber der Glasphase eindeutig die energetisch günstigere Variante ist. Oberhalb des Windrad-Phasenübergangs schließt sich ein Koexistenzbereich von Fischgrät- und orientierungsgeordneter Phase an.

Damit gleicht das Phasendiagramm eher dem experimentellen Phasendiagramm des $\text{Ar}_x(\text{CO})_{1-x}$ -Mischsystems (You und Fain Jr., 1986). In den Simulationen bilden die CO-

Moleküle bereits in den zufallsverteilten Simulationen zusätzliche Windrad-Strukturen, indem sich einzelne Moleküle senkrecht stellen. Erst in den Diffusions-Simulationen kann die Windrad-Phase durch die besondere Verteilungsordnung der Argon-Atome ausgebildet werden. Auffällig ist die geringe Akzeptanzrate des Teilchenaustausch-Monte Carlo-Schrittes, die erst bei ca. 20 K langsam ansteigt (im Ar-N₂-Mischsystem kann man einen Anstieg schon ab 10 K beobachten). Argon ist offensichtlich besser mit Stickstoff mischbar als mit Kohlenmonoxid. Die Übergänge der Windrad-Phase in die Koexistenzbereiche Fischgrät- bzw. Windrad- mit orientierungsungeordneter Phase liegen dann auch diese 10 K höher als in den diffusiven Ar-N₂-Mischsystemen. Alle Phasen des Experiments können identifiziert und die Übergangstemperaturen aus den PIMC-Simulationen stehen in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Phasendiagramm.

Der dipolare Phasenübergang ist sowohl in den zufallsverteilten als auch in den diffusiven Simulationen bis 6% Argon-Konzentration nachweisbar. Die spezifische Wärme am Übergang fällt sowohl in den Simulationen als auch im Experiment (Wiechert und Kortmann, 1999) als Funktion der Argon-Konzentration sehr stark ab und der Temperaturverlauf wird flacher und breiter. Im Experiment ist der Übergang bei 7% schon fast total unterdrückt.

Kapitel 12

Ausblick

In dieser Arbeit wurden umfassend die Phasenübergänge, Quanteneffekte und Eigenschaften der physisorbierten Monolagen von Edelgasen (Krypton und Argon), Stickstoff, Kohlenmonoxid und der Mischsysteme Argon-Stickstoff sowie Argon-Kohlenmonoxid auf Graphit untersucht.

In einer angeschlossenen Diplomarbeit wurden bereits Submonolagen des Stickstoff-Graphit-Systems mit dem in dieser Arbeit entwickelten Simulationsprogramm behandelt (Schwarz van Doorn, 1999). Genauso steht für die anderen behandelten Systeme der Freiheitsgrad der Bedeckung simulationstechnisch offen.

Die experimentelle Bedeckungsunabhängigkeit des dipolaren Tieftemperatur-Übergangs des physisorbierten Kohlenmonoxids kann mittels Computersimulationen überprüft werden. Bei sinkender Bedeckung erhöht sich die Schärfe und Höhe des Peaks in der spezifischen Wärme (Marx und Wiechert, 1996; Wiechert und Kortmann, 1999), was von Seiten des Experiments nicht verstanden ist.

Im $\text{Ar}_x(\text{CO})_{1-x}$ -Mischsystem wurde der Diploübergang mit dem Experiment bei Dichte $n = 0.75$ verglichen. Dort zeigte sich eine anormale Erhöhung der Übergangstemperatur bei Erhöhung des Argon-Anteils (Wiechert und Kortmann, 1999). Quantensimulationen im Submonolagenbereich könnten zur weiteren Klärung beitragen.

Am Mischsystem Stickstoff-Kohlenmonoxid kann ein random field-Verhalten studiert werden. Die Auswirkungen auf die Phasenübergangstemperaturen, insbesondere des dipolaren Übergangs der Kohlenmonoxid-Moleküle, können im Rahmen von Computersimulationen genauestens untersucht werden. Für dieses Mischsystem sind im Simulationsprogramm ebenfalls die Grundlagen gelegt.

Anhang A

Rechenzeit

Zur Ausführung der numerischen Simulationen standen mir dankenswerterweise Rechenzeit auf den folgenden Rechnern zur Verfügung:

- *IBM RS/6000*-Workstations und PC mit *Intel PentiumPro – 200 MHz* am Lehrstuhl Binder, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz,
- PC mit *Intel Celeron – 400 MHz* im Rahmen des Arbeitsplatzclusters der Theorie der kondensierten Materie, Fachbereich Physik, Universität Konstanz,
- PC mit *Intel Pentium III – 500 MHz* im Rahmen des Rechenclusters „Hydra“ der Theorie der kondensierten Materie, Fachbereich Physik, Universität Konstanz,
- *SGI O2000* des Regionalen Hochschulrechenzentrums Kaiserslautern, RHRK,
- Supercomputer *CRAY-T3E-600* und *CRAY T3E-1200* des John von Neumann-Instituts für Computing im Forschungszentrum Jülich, NIC,
- Supercomputer *CRAY-T3E/512* des Hochleistungsrechenzentrums Stuttgart, HLRS.

Die folgende Tabelle A.1 gibt einen groben Überblick über die Rechenzeitverteilung für die verschiedenen betrachteten Molekülschichten. Dabei werden die Rechenzeiten aus den Daten grob abgeschätzt; es erfolgte keine detaillierte Buchführung darüber. Die Zeiten spiegeln allein die zur Erzeugung der dargestellten Daten benötigte Zeit wider. Die vielen Stunden in der Entwicklungsphase und die aufgewendete Rechenzeit mit falschen Programmversionen – denn welches Programm ist schon von Anfang an fehlerfrei – sind nicht aufgelistet, verdreifachen aber mindestens den Aufwand. Der Einfachheit halber werden in der Tabelle die Rechenzeiten der IBM-Workstations und der PCs auf die Leistung des Intel Celeron-Prozessors mit 400 MHz übertragen. Genauso werden die einzelnen T3E-Parallelrechner nicht unterschieden. Auf Grund des eingeschränkten Rechenzeitkontingents in Jülich wurden ungefähr zwei Drittel der pro Prozessor gerechneten T3E-Zeit in Stuttgart aufgewendet.

System	PC	O2000	T3E
Krypton	292	268	2560
Argon	956	324	—
Stickstoff	1409	288	7776
Kohlenmonoxid	1206	364	7232
Ar-N ₂	5106	—	26880
Ar-CO	5637	—	38472
Summe	14606	1262	82920

Tabelle A.1:

Verteilung der zur Erzeugung der Simulationsdaten der betrachteten Molekülschichten verrechneten Zeit auf die unterschiedlichen Rechner(architekturen). Alle Zahlenangaben in CPU-Stunden.

Die Laufzeiten des Simulationsprogramms auf einem PC mit Intel Celeron – 400 MHz, auf der O2000 und einem T3E-Prozessor verhalten sich etwa im Verhältnis 2:1:2. Werden die Rechenzeiten auf den Durchschnitts-PC normiert, so erhält man eine Zahl von 100000 CPU-Stunden. Das entspricht 11.5 Jahren, die ein Intel Celeron-Prozessor mit 400 MHz Taktfrequenz durchgängig rechnen müsste, um allein die verwendeten Daten zu erzeugen.

Anhang B

Inhalt der CD-ROM

Die beigelegte CD-ROM enthält die für diese Arbeit relevanten Daten und Programme. Diese sind im folgenden kurz an Hand ihrer Verzeichnisstruktur aufgelistet.

/doktor

/doktor/tex

Die Original- \LaTeX -Quelldateien ***.tex**, aus denen diese Arbeit mit dem Textsatzprogramm $\text{\LaTeX}2_{\epsilon}$ erstellt wurde. Nicht übliche \LaTeX -Styles ***.sty** sind ebenfalls hier zu finden. Zur direkten Ansicht steht die Doktorarbeit selbst als Postscript-Version (PS) in der Datei **Doktor.ps** und im Adobe Portable Document Format (PDF) unter **Doktor.pdf** zur Verfügung.

/doktor/figures

Alle Bilder liegen als Encapsulate Postscript-Dateien (***.eps**) vor, die so in die Arbeit eingebunden werden. Zusätzlich sind, so verfügbar, die Quelldateien des erstellenden Programms in diesem Verzeichnis zu finden. Es folgt eine Auflistung der verwendeten Programme mit den dazugehörigen Datei-Endungen. In Klammern sind das Betriebssystem und für die Linux-Programme der Name des Binaries angegeben.

- *.agr** Grace 5.1.0 (xmgrace, Linux)
- *.cdr** CorelDraw 9.337 (Windows)
- *.ds4** Designer 4.0 (Windows)
- *.fig** Xfig 3.2 (xfig, Linux)
- *.pov** Persistence of Vision(tm) Ray Tracer 3.1 (povray, Linux)

Zur Erstellung der Domänenverteilungen wurde das Programm GNUPlot 3.7 unter Linux verwendet (gnuplot), wofür nur eine grobe Quelldatei zur Einstellung der Parameter (**domains.gnu**) existiert.

/doktor/admin

Zu administrativen Zwecken sind ein Lebenslauf, eine Auflistung der geleisteten Lehraufgaben und ein Abstract der Arbeit bei der Einreichung des Promotionsgesuchs nötig. Die entsprechenden Dateien liegen im \LaTeX -, PS- und PDF-Format vor.

/programs

/programs/source

Der Quellcode des Simulationsprogramms COArN2. Es ist im wesentlichen im FORTRAN77-Standard geschrieben, lediglich die Domänen werden rekursiv bestimmt, so dass zum Compilieren des Gesamtprogramms mindestens ein FORTRAN90-Compiler benötigt wird. Neben den speziellen f90-Compilern auf den Rechnern T3E und O2000 wurden die f90- und f95-Compiler der Numerical Algorithm Group NAG verwendet.

Die Programmteile im kurzen Überblick:

main.f	Hauptprogramm mit Steuerung der Monte Carlo-Routinen
var.f	Variablendeklarationen und COMMON-Blocks
init.f	Initialisierungsroutinen
mcs.f	Prozeduren des Monte Carlo-Schrittes mit den verschiedenen Bewegungen
meas.f	Messroutinen
domain.f	Rekursive Prozeduren zur Bestimmung der Domänen
out.f	Dateiausgabe-Prozeduren
pot.f	Berechnung der Wechselwirkungspotenziale
verlet.f	Link-Cell-Verlet-Algorithmus in 2D
bessel.f	Prozeduren zur Berechnung der Besselfunktionen
random.f	Zufallszahlengenerator R250

/programs/mpi

Die Parallel-Version von COArN2. Die Kommunikation wurde mit dem Message Passing Interface-Standard (MPI) implementiert. Die Parallelisierung wurde über die Anzahl von Konfigurationen *und* der Trotterdimension durchgeführt.

/utilities

/utilities/bin

Hier befindet sich eine Sammlung von Bash- und Perl-Skripten, die sich im Laufe der Doktorarbeit als nützlich erwiesen haben. Insbesondere sei auf das Auswerte-Skript **results** verwiesen.

/utilities/bib

Einige Auswertungen liegen als Programm vor, so eine Histogramm-Erstellung (**histogramm.f**), die Blocking-Methode (**blocking.c**), die Normierung der Domänenverteilungen (**norm.f**), die Umwandlung der Observablen-Dateien in ein von GNUPlot lesbares Format (**obs2gnu.f**) und die automatische Konvertierung von Konfigurationen in bestimmte Grafikformate (alle Module unter **./conf2graphics/***).

/utilities/job

Zum Abschicken von Job-Ketten bietet sich die Erstellung von Job-Skripten an, die in diesem Verzeichnis für die unterschiedlichen Rechner- und Queueing-Systeme vorliegen.

/results

Die Unterverzeichnisse sind einheitlich nach dem Schema

$$\{\text{System}\}/L\{\text{Länge}\}P\{\text{Trotterzahl}\}/\{\text{Laufbezeichnung}\}$$

aufgebaut, z.B. steht Kr/L10P01/heat für die Simulation der Krypton-Monolage mit $L = 10$, $P = 1$, wobei eine ideal aufgesetzte Konfiguration geheizt wurde.

Übliche Laufbezeichnungen sind:

heat	Heizlauf
cool	Kühllauf
*_32	Lauf auf der <i>CRAY T3E</i> mit 32 Prozessoren und Parallelisierung über die Konfigurationen
*_df	Lauf mit Teilchenaustausch/Diffusion
*{Nummer}	einzelne Läufe zu derselben Fragestellung
*_z{Höhe in Å}	die Höhe wurde in der Simulation eingeschränkt

Die Ergebnisdateien sind mit **out.Temperatur** bezeichnet, so enthält out.010 z.B. die Simulationsergebnisse zur Temperatur 10 K.

Aus Platzgründen wurden die sonst noch vom Programm erzeugten Konfigurations- und Observablen-Dateien nicht auf die CD-ROM übernommen.

Lebenslauf

Name Dirk Olaf Lödning
Adresse Schöne Aussicht 13, 65232 Taunusstein
Geburtsdatum 21.11.1970
Geburtsort Wiesbaden
Familienstand ledig
Staatsangehörigkeit deutsch

Schulbildung

1977 – 1981 Grundschule Taunusstein–Bleidenstadt
1981 – 1990 Dilthey-Schule Wiesbaden (Althumanistisches Gymnasium)
Juni 1990 Abschluss mit Abitur (Durchschnittsnote 1,5)

Wehrdienst

1996 – 1997 Stabsdienstsoldat Pionierbatallion 320, Koblenz-Lahnstein

Hochschulbildung

1990 – 1996 Diplomstudiengang Physik an der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Februar 1996 Abschluss als Diplom-Physiker (Durchschnittsnote 1,3),
Diplomarbeit: *Monte Carlo-Simulationen von $(Ar)_{1-x}(N_2)_x$ -
Mischsystemen im NpT -Ensemble* (Note 1,0)
1997 – 2000 Zweitstudium Betriebswirtschaftslehre an der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
November 1999 Vordiplom Betriebswirtschaftslehre (Durchschnittsnote 3,2)
1997 – 2000 Promotion Physik an den Universitäten Mainz und Konstanz

Berufserfahrung

1996 – 2000 Wissenschaftlicher Angestellter am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz
1998 – 2000 Systemadministration (Linux/AIX)

Literaturverzeichnis

- F.F. Abraham, Phys. Rev. B **28**, 7338 (1983)
- M.P. Allen und D.J. Tildesley (Ed.), *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1987)
- J.A. Barker, J. Chem. Phys. **70**, 2914 (1979)
- R.M. Berns und A. van der Avoird, J. Chem. Phys. **72**, 6107 (1980)
- J. Belak, K. Kobashi und R.D. Eppers, Surf. Sc. **161**, 390 (1985)
- K. Binder und D.W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Springer, Berlin (1992)
- K. Binder und J.D. Reger, Adv. Phys. **41**, 547 (1992)
- K. Binder, Enc. Appl. Phys. **10**, 568 (1994)
- K. Binder(Ed.), *The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics*, Springer, Berlin (1995)
- L.W. Bruch, J. Chem. Phys. **79**, 3148 (1983)
- L.W. Bruch, M.W. Cole und E. Zaremba, *Physical Adsorption: Forces and Phenomena*, Clarendon Press, Oxford (1997)
- D.M. Butler, J.A. Litzinger, G.A. Stewart und R.B. Griffiths, Phys. Rev. Lett. **42**, 1289 (1979)
- D.M. Butler, J.A. Litzinger und G.A. Stewart, Phys. Rev. Lett. **44**, 466 (1980)
- G. Cardini und S.F. O'Shea, Surf. Sc. **154**, 231 (1985)
- W.E. Carlos und M.W. Cole, Surf. Sc. **154**, 339 (1980)
- M.H.W. Chan, A.D. Migone, K.D. Miner und Z.R. Li, Phys. Rev. B **30**, 2681 (1984)
- D. Chandler und P.G. Wolynes, J. Chem. Phys. **74**, 4078 (1981)

- H.-R. Christen, *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*, 9. Auflage, Salle + Sauerländer, Frankfurt a.M. (1988)
- T.T. Chung, *Surf. Sc.* **87**, 348 (1979)
- S. Chung, A. Kara, J.Z. Larese, W.Y. Leung und D.R. Frankl, *Phys. Rev. B* **35**, 4870 (1987)
- P. Day, M. Lysek, M. LaMadrid und D. Goodstein, *Phys. Rev. B* **47**, 10716 (1993)
- R.D. Diehl, M.F. Toney und S.C. Fain Jr., *Phys. Rev. Lett.* **48**, 177 (1982)
- R.D. Diehl und S.C. Fain Jr., *Phys. Rev. B* **26**, 4785 (1982)
- R.D. Diehl und S.C. Fain Jr., *Surf. Sc.* **125**, 116 (1983)
- J.D. Doll und J.E. Gubernatis (Ed.), *Quantum Simulations of Condensed Matter Phenomena*, World Scientific, Singapur (1990)
- S.C. Fain Jr., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **90**, 211 (1986)
- Y.P. Feng und M.H.W. Chan, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2148 (1990)
- Y.P. Feng und M.H.W. Chan, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3822 (1993)
- R.M. Fye, *Phys. Rev. B* **33**, 6271 (1986)
- R.J. Gooding, B. Joos und B. Bergersen, *Phys. Rev. B* **27**, 7669 (1983)
- P. Gordon, *Principles of Phase Diagrams in Materials System*, McGraw-Hill, New York (1968)
- G.S. Grest, B. Dünweg und K. Kremer, *Comp. Phys. Comm.* **55**, 269 (1989)
- T. Halpin-Healy und M. Kardar, *Phys. Rev. B* **31**, 1664 (1985)
- F.Y. Hansen, V.L.P. Frank, H. Taub, L.W. Bruch, H.J. Lauter und J.R. Dennison, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 764 (1990)
- F.Y. Hansen, L.W. Bruch und S.E. Roosevelt, *Phys. Rev. B* **45**, 11238 (1992)
- F.Y. Hansen und L.W. Bruch, *Phys. Rev. B* **51**, 2515 (1995)
- A.B. Harris, O.G. Mouritsen und A.J. Berlinsky, *Can. J. Phys.* **62**, 915 (1984)
- A. Inaba, T. Shirakami und H. Chihara, *Chem. Phys. Lett.* **146**, 63 (1988)
- A. Inaba, T. Shirakami und H. Chihara, *J. Chem. Therm.* **23**, 461 (1991)
- J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, New York (1975)
- W.B.J.M. Janssen, J. Michiels und A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **94**, 8402 (1991)
- D.E. Johnson, J.M. Phillips und J.Z. Larese, *Phys. Rev. B* **56**, 6462 (1997)

- K. Kaski, S. Kumar, J.D. Gunton und P.A. Rikvold, Phys. Rev. B **29**, 4420 (1984)
- H. Kleinert, *Path Integrals in Quantum Mechanics, Statistics and Polymer Physics*, World Scientific, Singapur, (1990)
- S.W. Koch, W.E. Rudge und F.F. Abaraham, Surf. Sc. **145**, 329 (1984)
- K-D. Kortmann, B. Leinbock, H. Wiechert, S.C. Fain und N. Stüßer, Physica B **234-236**, 167 (1997)
- M. Kreer, *Quantenmechanische Anomalien bei Phasenübergängen in 2D: Eine Pfadintegral-Monte Carlo-Studie zu H_2 und D_2 physisorbiert auf Graphit*, Dissertation, Mainz (1996)
- B. Kuchta, R.D. Eppers, Phys. Rev. B **36**, 3402 (1987)
- D. Löding, *Monte Carlo-Simulationen von $Ar_{1-x}(N_2)_x$ -Mischsystemen im NpT -Ensemble*, Diplomarbeit, Mainz (1996)
- D. Löding, M.H. Müser und P. Nielaba, Z. Phys. B **102**, 505 (1997)
- D. Marx, *Entwicklung von Pfadintegral-Monte Carlo-Methoden für adsorbierte Moleküle mit inneren Quantenfreiheitsgraden*, Dissertation, Mainz (1992)
- D. Marx, Mol. Sim. **12**, 33 (1994)
- D. Marx, S. Sengupta, O. Opitz, P. Nielaba und K. Binder, Mol. Phys. **83**, 31 (1994)
- D. Marx, S. Sengupta, P. Nielaba und K. Binder, Surf. Sc. **321**, 195 (1994)
- D. Marx, S. Sengupta, P. Nielaba und K. Binder, Phys. Rev. Lett. **72**, 262 (1994)
- D. Marx und P. Nielaba, J. Chem. Phys. **102**, 4538 (1995)
- D. Marx und H. Wiechert, Adv. Chem. Phys. **95**, 213 (1996)
- A.D. McLachlan, Mol. Phys. **7**, 381 (1964)
- N. Metropolis, A.W. und M.N. Rosenbluth, A.H. und E. Teller, J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953)
- A.D. Migone, Z. Li, M.H.W. Chan und M.R. Giri, Phys. Rev. B **28**, 6525 (1983)
- A.D. Migone, Z. Li und M.H.W. Chan, Phys. Rev. Lett. **53**, 810 (1984)
- K. Morishige, C. Mowforth und R.K. Thomas, Surf. Sc. **151**, 289 (1985)
- O.G. Mouritsen und A.J. Berlinsky, Phys. Rev. Lett. **48**, 181 (1982)
- O.G. Mouritsen, *Computer Studies of Phase Transitions and Critical Phenomena*, Springer, Berlin (1984)
- O.G. Mouritsen, Phys. Rev. B **32**, 1632 (1985)

- M.H. Müser, *Klassische und quantenmechanische Computersimulationen zu Orientierungsgläsern und Kristallen*, Dissertation, Mainz (1995)
- M.H. Müser, Mol. Sim. **17**, 131 (1996)
- M.H. Müser, D. Löding, P. Nielaba und K. Binder, Ferroelectrics, **293** (1998)
- C.S. Murthy, K. Singer, M.L. Klein, I.R. McDonald, Mol. Phys. **41**, 1387 (1980)
- O. Opitz, *Orientierungsphasenübergang von Stickstoff auf Graphit*, Dissertation, Mainz (1993)
- O. Opitz, D. Marx, S. Sengupta, P. Nielaba und K. Binder, Surf. Sc. Lett. **297**, 122 (1993)
- M. Presber, D. Löding, R. Martonak und P. Nielaba, Phys. Rev. B **58**, 11937 (1998)
- M. Presber, *Pfadintegral-Monte Carlo-Untersuchungen zu Phasenübergängen in molekularen Festkörpern (Stickstoff und Stickstoff-Argon-Mischungen)*, Dissertation, Mainz (1998)
- Ch. Peters und M.L. Klein, Mol. Phys. **54**, 895 (1985)
- Ch. Peters und M.L. Klein, Phys. Rev. B **32**, 6077 (1985)
- S. Rauber, J.R. Klein, M.W. Cole und L.W. Bruch, Surf. Sc. **123**, 173 (1982)
- S.E. Roosevelt und L.W. Bruch, Phys. Rev. B **41**, 12236 (1990)
- M.W. Roth und M. Salazar, Surf. Sc. **441**, 270 (1999)
- K.E. Schmidt und D.M. Ceperley in *Monte Carlo Methods in Condensed Matter Physics* (Ed. K. Binder), Springer, Berlin (1992)
- M. Schobinger und F.F. Abraham, Phys. Rev. B **31**, 4590 (1985)
- L.S. Schulmann, *Techniques and Applications of Path Integration*, Wiley, New York (1981)
- M. Schwarz van Doorn, *Quantum Monte Carlo Computer Simulations of Submonolayer Nitrogen Physisorbed on Graphite*, Diplomarbeit, Konstanz (1999)
- T.A. Scott, Phys. Rep. **27**, 89 (1976)
- C.G. Shaw, S.C. Fain Jr. und M.D. Chinn, Phys. Rev. Lett. **41**, 955 (1978)
- N.D. Shrimpton und B. Joos, Phys. Rev. B **41**, 4764 (1990)
- W.A. Steele, Surf. Sc. **36**, 317 (1973)
- P.W. Stephens, P. Heiney, R.J. Birgeneau und P.M. Horn, Phys. Rev. Lett. **43**, 47 (1979)
- D.E. Stogryn und A.P. Stogryn, Mol. Phys. **11**, 371 (1966)
- N.S. Sullivan und J.M. Vaissiere, Phys. Rev. Lett. **51**, 658 (1983)

- M. Suzuki, J. Stat. Phys. **43**, 883 (1986)
- M. Swanson, *Path Integrals and Quantum Process*, Academic Press, London, 1992
- J. Talbot, D.J. Tildesley und W.A. Steele, Mol. Phys. **51**, 1331 (1984)
- J. Talbot, D.J. Tildesley und W.A. Steele, Surf. Sc. **169**, 71 (1986)
- G. Vidali und M.W. Cole, Phys. Rev. B **29**, 6736 (1984)
- U.G. Volkmann und K. Knorr, Phys. Rev. Lett. **66**, 473 (1991)
- H. Wiechert und S.A. Arlt, Phys. Rev. Lett. **71**, 2090 (1993)
- H. Wiechert und K.-D. Kortmann, Surf. Sc. **144**, 65 (1999)
- H. You und S.C. Fain Jr., Far. Discuss. Chem. Soc. **80**, 159 (1985)
- H. You und S.C. Fain Jr., Surf. Sc. **151**, 361 (1985)
- H. You, *Low-energy electron diffraction study of carbon monoxide, nitrogen and their mixtures with argon physisorbed on graphite*, Dissertation, University of Washington (1985)
- H. You, S.C. Fain Jr., S. Satija und L. Passell, Phys. Rev. Lett. **56**, 244 (1986)
- H. You und S.C. Fain Jr., Phys. Rev. B **34**, 2840 (1986)
- Q.M. Zhang, H.K. Kim und M.H.W. Chan, Phys. Rev. B **32**, 1820 (1985)
- Q.M. Zhang und J.Z. Larese, Phys. Rev. B **43**, 938 (1991)