

Abstract

Metalle begegnen uns an den verschiedensten Stellen unseres Lebens, da ihre Eigenschaften an ein breites Spektrum technologischer Anforderungen angepasst werden können (leichtes Gewicht, hohe Festigkeit, Beständigkeit, etc.). Unsere Befähigung eine solche Variabilität in metallischen Eigenschaften zu gewährleisten, beruht dabei auf tiefgehenden Erkenntnissen über diese Materialklasse, die über Jahrhunderte hinweg von Forschern zusammengetragen wurden. Man könnte deshalb in die Versuchung geraten, die Metallforschung als abgeschlossen anzusehen. Das ist aber bei Weitem noch nicht der Fall. Der Grund hierfür ist die enorme Komplexität dieser Materialien auf der mikroskopischen Skala, welche die eigentliche Ursache für ihre Vielseitigkeit ist. Diese Komplexität ist noch immer ungenügend verstanden und die meisten traditionellen Ansätze haben fundamentale Schwierigkeiten weitere Fortschritte zu erzielen.

Einen sehr jungen Ansatz, der weiteren Erkenntnisgewinn ermöglichen könnte, stellt die Klasse der sogenannten *ab initio*-Methoden dar. Deren Grundidee ist, die Materialbeschreibung direkt auf der elektronischen Skala zu beginnen, ganz im Gegensatz zu vielen traditionellen Ansätzen, bei denen die meso-/makroskopische Skala im Fokus steht. Der Hauptvorteil von *ab initio*-Methoden ist ihr Ursprung in universellen quantenmechanischen Gesetzen, wodurch die den Metallen inhärente Komplexität im Prinzip vollständig einbezogen werden kann. Die eigentliche Anwendung solcher Methoden steht jedoch vor gravierenden Herausforderungen: (i) Eine direkte Lösung der quantenmechanischen Gleichungen ist nicht möglich und Approximationen sind unausweichlich. Ein Beispiel ist der besonders erfolgreiche *ab initio*-Ansatz der Dichtefunktionaltheorie (DFT), welcher bei der praktischen Umsetzung auf das sogenannte Austauschkorrelationsfunktional angewiesen ist, das nicht systematisch verbessert werden kann. (ii) Trotz zahlreicher Approximationen sind *ab initio*-Rechnungen numerisch höchst anspruchsvoll und machen daher die Entwicklung fortgeschrittener Simulationsmethoden notwendig. (iii) Typischerweise werden nur $T = 0$ K Gegebenheiten berücksichtigt und die Erweiterung auf endliche Temperaturen – äußerst wichtig für Metalle – ist sogar mit noch höheren CPU-Anforderungen verbunden.

Das generelle Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, verschiedene Aspekte dieser Herausforderungen zu behandeln. Zu diesem Zweck wird eine systematische und in Bezug auf numerische Genauigkeit vollständig kontrollierte DFT-Studie von thermodynamischen Eigenschaften für eine große Anzahl verschiedener Metalle erstellt. Ein Hauptmerkmal der Arbeit liegt dabei auf der Abschätzung der Vorhersagekraft heutiger Austauschkorrelationsfunktionale und des Einflusses der Temperatur bis hin zum Schmelzpunkt. Die zentrale thermodynamische Größe, die freie Energie-Oberfläche, wird im Detail studiert und es wird gezeigt, dass eine hohe Qualität in der Temperatur- und Volumenbeschreibung dieser Oberfläche notwendig ist, um unverfälschte Materialeigenschaften zu liefern. Es stellt sich heraus, dass dieses insbesondere bei hohen Temperaturen problematisch ist, da der numerische/kontrollierbare Fehler stark mit der Temperatur anwächst. Wir haben deshalb eine Reihe von neuartigen Ansätzen entwickelt und angewendet, die deutlich über frühere Studien hinausgehen: 1) Eine Methode zur effizienten Reduzierung des kontrollierbaren Fehlers in allen relevanten freie Energie-Beiträgen auf wenige meV/Atom – sogar bei den höchsten behandelten Temperaturen. 2) Eine hierarchische "coarse-graining" Methode zur effizienten Bestimmung des anharmonischen freie Energie-Beitrags, der die atomare Bewegung jenseits der einfachen harmonischen Näherung beschreibt und der daher normalerweise mit erheblichen numerischen Aufwand verbunden ist. 3) Ein allgemeines und intuitives Verfahren zur Berechnung der freien Energie von Punktdefekten, aus dem die Standardansätze problemlos abgeleitet werden können.

Unsere Methoden können verwendet werden, um seit Langem bestehende Unklarheiten über physikalische Mechanismen zu beseitigen. Dazu zählt z.B. die Bewertung des Beitrags einzelner Effekte zu dem Phasenübergang aus der festen in die flüssige Phase. Eines dieser Schlüsselprobleme, das für über 90 Jahre ungelöst blieb, ist das detaillierte Wechselspiel der Beiträge zur Wärmekapazität eines Metalls vor dem Schmelzen. Für das spezielle Beispiel von Aluminium erlaubten unsere Methoden erstmals eine genaue Quantifizierung aller relevanten Anregungsmechanismen und daher die Beilegung einer Jahrzehnte langen Debatte über deren Bedeutung. Diese Resultate zeigen, dass die in dieser Studie entwickelten und angewendeten Methoden einen wichtigen Beitrag zum generellen Anspruch eines computerbasierten Materialdesigns liefern.