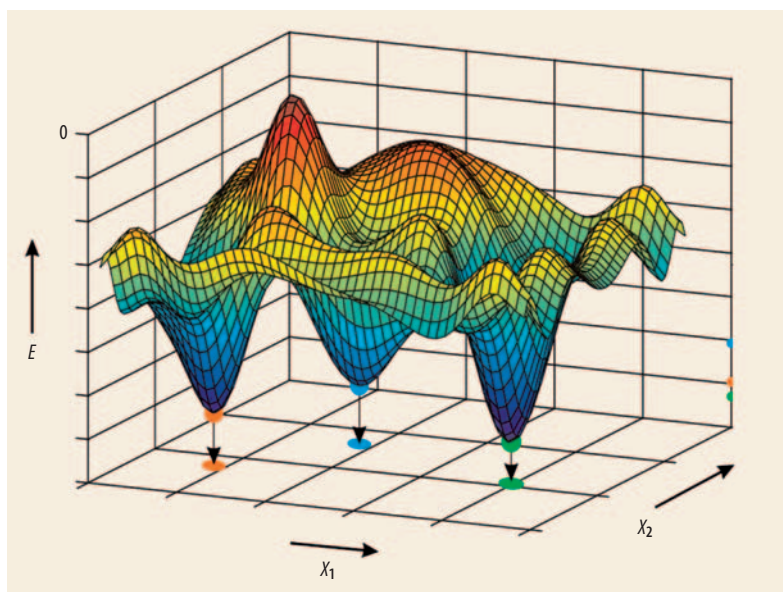


## Wanderungen in der Energie-Landschaft

Die Energieminima im Konfigurationsraum verraten Materialwissenschaftlern die stabilen Strukturen einer Substanz. Neue computergestützte Suchverfahren ermitteln solche Phasen mithilfe quantenmechanischer Algorithmen.

Welche geometrische Struktur nimmt ein Festkörper abhängig von seiner Temperatur und dem äußeren Druck ein? Wieviele Atome bilden in welcher Anordnung stabile Cluster? Solche Fragen brennen Materialforschern unter den Nägeln. Sie wollen möglichst genau vorhersagen, welche Phasen einer Substanz auftauchen, wenn sie die Parameter des Phasendiagramms variieren. Insbesondere bei experimentell kaum zugänglichen Regionen des Diagramms ist man auf Modellrechnungen angewiesen. Verschiedene Disziplinen aus Physik und Chemie sowie der Kristallographie und der angewandten Mathematik leisten dazu Beiträge. Ob es um Cluster [1], Proteine [1, 2], Molekulkristalle [2, 3] oder Bulk-Kristalle [2, 4] geht, ein wichtiges Fernziel solcher Rechnungen ist die Planung von Syntheserouten neuer Materialien ohne vorangehende aufwändige Laboruntersuchungen, also quasi am Reißbrett [4].

Alle Strukturvorhersagen für ein chemisches System, die ohne Annahmen über die räumlichen Anordnungen der Atome auskommen, basieren auf der globalen Erkundung seiner Energielandschaft. Dabei entsprechen Kandidaten für existenzfähige (meta-)stabile



Über einem schematischen Konfigurationsraum einer hypothetischen Substanz ist die potentielle Energie als Funktion der Parameter  $x_1$  und  $x_2$  aufgetragen. Drei Minima weisen auf (meta-)stabile Phasen hin, wobei die grün dargestellte Region derjenigen Phase mit der geringsten Energie entspricht.

Strukturen besonderen Regionen im Konfigurationsraum. Bei tiefen Temperaturen umfassen diese die Bassins um einzelne Minima der Energie bzw. der Enthalpie. Bei Hochtemperaturphasen, z. B. bei festen Lösungen, umschließen diese jedoch oft viele lokale Minima. Formal betrachtet sind in beiden Fällen diese speziellen Gebiete die lokal ergodischen Regionen auf der Energielandschaft [2]. Wenn

diese Regionen und die sie trennenden Barrieren bestimmt sind, lässt sich die Landschaft der freien Energie des Systems konstruieren.<sup>1)</sup> Da Energieberechnungen auf quantenmechanischer Ebene, z. B. mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT), jedoch sehr aufwändig sind, ist eine globale Minimasuche auf der vollen quantenmechanischen Energielandschaft kaum möglich. Man nutzt deshalb zur Überwindung dieser Hürde einen modularen Ansatz: Programmläufe zur globalen Suche werden auf einer mithilfe klassischer empirischer Potentiale angenäherten Energielandschaft durchgeführt und, in einem zweiten Schritt, die aufgefundenen Kandidaten mit lokalen quantenmechanischen Strukturrechnungen optimiert [2–4]. Solche globalen Erkundungen kann man sich als „Wanderungen“ im Konfigurationsraum vorstellen, bei denen einer oder mehrere „Wanderer“ in immer tiefer liegenden Regionen der Energielandschaft vorstoßen.

Meilensteine in der Entwicklung der Strukturvorhersage waren

1) Um Missverständnisse zu vermeiden: Der Konfigurationsraum einer Energielandschaft besteht aus einzelnen Atom-anordnungen, während die Grundbausteine der Landschaft der freien Energie die lokal ergodischen Regionen auf der Energielandschaft sind. Diese umfassen viele Atomanordnungen.

### KURZGEFASST

#### Neue Konstanten für das Elektron

Genauere Werte für die Feinstrukturkonstante  $\alpha$  und das magnetische Moment des Elektrons, ausgedrückt durch den  $g$ -Faktor, haben Physiker der Harvard University ermittelt. In einer Art künstlichem makroskopischen Atom schlossen die Forscher ein einzelnes Elektron in einem kombinierten elektrischen und magnetischen Feld ein. Aus der Verfolgung der Elektronenbewegung in diesem „Ein-Elektron-Zyklotron“ ermittelten sie für die beiden dimensionslosen Konstanten  $\alpha^{-1} = 137,035999710(96)$  und  $g/2 = 1,00115965218085(76)$ .

B. Odom et al., Phys. Rev. Lett. 97, 030801 und 030802 (2006)

#### Junge Pulsare mögen's heiß

Pulsare sind mögliche Relikte von Supernova-Explosionen. Bekannt ist, dass junge Exemplare solcher Neutronensterne Röntgenstrahlung von ihren heißen Polkappen emittieren. Max-Planck-Forscher fanden nun mit dem europäischen Röntgensatelliten XMM Hinweise, dass die dafür benötigte Energie aus dem Innern der Sternleiche stammt. Da die Wärmeleitung dort durch Elektronen geschieht, wird die Wärmeenergie im starken Magnetfeld zu den Polen geleitet. Heiße Flecken von mehreren Millionen Grad sind die Folge. Bei älteren Pulsaren werden diese Flecken nicht beobachtet. W. Becker et al., ApJ. 645, 1421 (2006)

2) Ein evolutionärer oder genetischer Algorithmus verwendet eine Population aus vielen gleichzeitigen Wandernern, die untereinander Informationen austauschen können.

3) In konkreten Anwendungen sollte man immer möglichst viele Verfahren zur Bestimmung der Strukturkandidaten kombinieren: Also bekannte Strukturen verwandter Systeme aus Datenbanken auswählen, globale Suchen auf empirischer und quantenmechanischer Ebene mit verschiedenen stochastischen und quasi-erschöpfenden Verfahren durchführen und ferner die Landschaft in der Nähe bekannter Strukturen untersuchen.

Priv.-Doz. Dr. J. Christian Schön, MPI für Festkörperforschung, Abteilung Jansen, Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart

u. a. die freie Variation der Zellparameter der Kristallstrukturen schon während der globalen Suche [4], die Verwendung von Baueinheiten, z. B. individueller Moleküle [2, 3], sowie der Einsatz quantenmechanischer Energieberechnungen bei der globalen Erkundung von Clustern [1] bzw. bei der Vorhersage von Phasenübergängen in Festkörpern [5].

In einer neuen Arbeit [6] stellen nun Oganov und Glass Strukturvorhersagen für eine Reihe von Festkörperverbindungen vor, bei denen ein evolutionärer Algorithmus<sup>2)</sup> als globales Suchverfahren mit einer quantenmechanischen Rechnung kombiniert wird. Ihre Vorgehensweise wird als Hybrid-Verfahren bezeichnet: Große Schritte im Konfigurationsraum während der globalen Suche, die den Wandernern ermöglichen, strukturell stark unterschiedliche Bassins der Landschaft zu erreichen, werden mit einer lokalen Optimierung der einzelnen Testkonfigurationen kombiniert. Der entscheidende Fortschritt in der erwähnten Arbeit ist der Einsatz quantenmechanischer Energieberechnungen schon während der globalen Erkun-

dungsphase. Dabei geschieht die Gradientenoptimierung von Testkonfigurationen auf Basis der DFT und ersetzt die vorher gebräuchlichen klassischen Potentiale. Dies erlaubt es den Autoren im Prinzip, chemische Systeme zu behandeln, in denen die Verwendung rein empirischer Potentiale den Suchraum auf der Energielandschaft entweder zu stark einschränken oder zu viele nicht-existenzfähige Kandidaten zur lokalen Optimierung auf quantenmechanischer Ebene vorschlagen würde (z. B. Elementverbindungen oder komplexe intermetallische Verbindungen). Zu den in der Arbeit von Oganov und Glass vorgestellten Beispielsystemen gehören Elementverbindungen, wie die des Kohlenstoffs und des Schwefels, Molekülkristalle wie die von Wassereis und  $N_2$ , sowie die insbesondere in der Geophysik bedeutsamen Oxide  $MgSiO_3$ ,  $SiO_2$  und  $CaCO_3$ . Ihre Rechnungen bestätigen und erweitern Ergebnisse früherer Arbeiten zu diesen Systemen und sagen z. B. eine Hochdruckphase für  $CaCO_3$  voraus, die bereits beobachtet wurde [6].

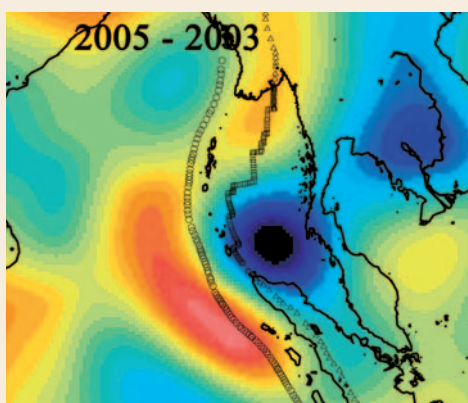
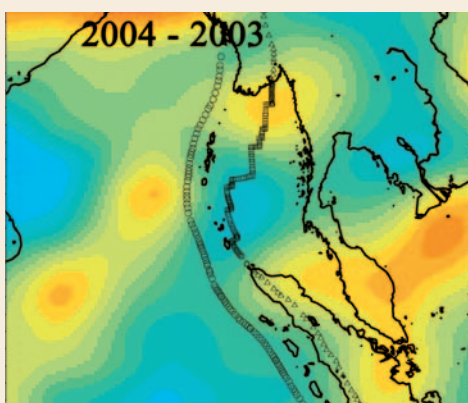
Trotz dieses schönen Fortschritts in der Algorithmenentwicklung bleibt die Entwicklung global einsetzbarer, robuster und transferierbarer klassischer Potentiale hoher Qualität weiterhin eine äußerst wichtige Aufgabe, die in dieser Arbeit ausgeklammert wurde. Wie die Autoren in ihrer Diskussion der Ergebnisse ausführen, sind auch quantenmechanische Energieberechnungen noch kein Allheilmittel – so ist u. a. die Behandlung von Dispersionskräften und Wasserstoffbrücken immer noch ein großes Problem in der Vorhersage von z. B. Molekülkristallen oder Proteinen. Problematisch erweisen sich in dieser Hinsicht auch die in der Arbeit diskutierten Kohlenstoff-, Schwefel- und Eismodifikationen.<sup>3)</sup> Ein weiterer Aspekt ist die kinetische Stabilität der Kandidaten, die eng mit der Frage verknüpft ist, wie sich Übergänge zwischen Strukturen durch Temperatur- oder Druckänderung vollziehen. Eine noch offene Frage ist auch die Vorhersage von Phasen, die nicht mit einem einzelnen lokalen Minimum verknüpft sind, z. B. feste Lösungen oder rotationsfehlgeordnete Strukturen. Eine erfolgreiche Behandlung solcher Phasen würde die Validierung, Vervollständigung und Vorhersage von Phasendiagrammen erlauben [7]. Jüngere Arbeiten in diese Richtung ermöglichen es bereits, die Bildung fester Lösungen ohne Rückgriff auf experimentelle Informationen vorherzusagen [8].

Christian Schön

## ■ Beben im Schwerefeld

Das starke Seebeben vom 26. Dezember 2004, in dessen Folge ein Tsunami Hunderttausende in den Tod riss, veränderte dauerhaft das regionale Erdschwerefeld. Das zeigen Datenauswertungen der US-deutschen GRACE-Mission („Gravity Recovery and Climate Experiment“), die kürzlich Shin-Chan Han und Kollegen von der Ohio State University vorstellten [Science 313, 658 (2006)]. Die beiden identischen Satelliten umkreisen die Erde in ca. 450 km Höhe und mit einer Distanz von etwa 220 km. Anhand des mikrometeregenau gemessenen gegenseitigen Abstands kann GRACE auch

kleine Variationen im Gravitationsfeld enthüllen. Die Abbildungen zeigen die Änderung der Erdbeschleunigung in der betroffenen Küstenregion: Blau (Rot) entspricht negativen (positiven) Änderungen von  $\max. 15 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}^2$ . Während sich das Schwerefeld vom Jahr 2003 zum ersten Halbjahr 2004 noch nicht signifikant geändert hat (links), sind 2005 (wieder im Vergleich zu 2003) über West-Sumatra bzw. der Andaman-See starke positive bzw. negative Abweichungen zu sehen (rechts). Dort hat das Beben den Erdkörper bleibend verformt. (TD)



- [1] D. J. Wales, Energy Landscapes, Cambridge Univ. Press, Cambridge, (2003)
- [2] J. C. Schön und M. Jansen, Z. Krist. **216**, 307 und 361 (2001)
- [3] G. M. Day et al., Acta Cryst. B **61**, 511 (2005)
- [4] J. C. Schön und M. Jansen, Angew. Chem. Int. Ed. **35**, 1286 (1996)
- [5] R. Martonak, A. Laio und M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **90**, 075503 (2003)
- [6] A. R. Oganov und C. W. Glass, J. Chem. Phys. **124**, 244704 (2006)
- [7] N. Saunders und A. P. Miodownik, CALPHAD: A Comprehensive Guide, Pergamon, Oxford (1998)
- [8] J. C. Schön, I. V. Pentin und M. Jansen, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 1778 (2006)