
**Zur Zweiphotonenpolymerisation
von ORMOCER[®]en:
Modellierung und strukturelle
Untersuchungen**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.**

genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Chem. Sebastian Fessel
geboren am 23.03.1985 in Hannover

2013

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens
Korreferent: Prof. Dr. Franz Renz
Tag der Promotion: 22.04.2013

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel, experimentell gewonnenes Wissen über ORMOCER[®]e, eine Klasse von organisch-anorganischen Hybridpolymeren, durch theoretische und praktische Arbeiten zu ergänzen. Dazu wurden Röntgen-Streuxperimente im Kleinwinkelbereich (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS) und Modellierungsstudien mit Kraftfeldmethoden an drei ausgewählten Materialien durchgeführt.

In den Röntgenstreuxperimenten an ORMOCER[®]-Lösungen in Essigsäureisobutylester (EIBE) konnte die bereits bekannte Strukturgröße von ORMOCER[®]-I (0.7 bis 1.0 nm) wiedergefunden werden. Die bisher nicht bekannte Strukturgröße von ORMOCER[®]-II konnte auf ungefähr 1.2 nm angenähert werden.

Für das experimentell gut untersuchte Material ORMOCER[®]-I konnte ein atomistisches Modell entwickelt werden, das die Dichteverhältnisse im Material sowohl vor als auch nach der radikalischen Polymerisationsreaktion sehr gut wiedergeben konnte. Durch die besondere Berücksichtigung des auch experimentell (²⁹Si-NMR-Spektroskopie) im Material gefundenen Octaphenylcyclotetrasiloxans (*cyclo*-DDDD) konnten die Ergebnisse weiter verbessert werden. Darüber hinaus wurden erste Untersuchungen zum Einfluss der gewählten Modellgröße auf die Modellierungsergebnisse sowie erste Versuche zur Simulation des Diffusionsverhaltens des Hybridpolymers durchgeführt.

Für das zweite untersuchte Material, das ORMOCER[®]-II, konnte ebenfalls ein atomistisches Modell entwickelt werden. Die Dichteverhältnisse wurden im Modell gut wiedergegeben, die Simulationen bestätigten die Annahme aus den SAXS-Ergebnissen, dass die Strukturgröße im ORMOCER[®]-II etwas größer ist als die im ORMOCER[®]-I. Ergänzend wurden zwei unterschiedliche Strategien zur Generierung der Polymermodelle vergleichend untersucht. Als drittes Beispiel wurde das strukturell einfacher und definierter aufgebaute Material ORMOCER[®]-DIM01 in ein atomistisches Modell überführt. Das entwickelte Simulationsmodell konnte die Dichte vor der Polymerisation schon ganz gut wiedergeben, die Dichte des Polymers wurde aber deutlich (6 bis 8 %) unterschätzt.

Stichworte: ORMOCER[®]e, Modellierung, Small Angle X-Ray Scattering (SAXS), Hybridpolymere, Kraftfeldmethoden, Mehrphotonenpolymerisation

Abstract

The aim of the present work was to expand experimentally gained knowledge about ORMOCER[®]s, a class of organic-inorganic hybrid polymers, with analytical and theoretical methods. Small Angle X-Ray Scattering experiments (SAXS experiments) were combined with modeling studies based on force field methods to investigate selected ORMOCER[®] materials.

SAXS measurements utilizing solutions of ORMOCER[®]s in isobutylacetate (EIBE) confirmed the structural size of ORMOCER[®]-I (0.7 to 1.0 nm) obtained in previous analyses. The unknown structural size of the primary particles of ORMOCER[®]-II could be approximated to 1.2 nm.

An atomistic model could be developed for the experimentally well characterized material ORMOCER[®]-I. The developed model is able to correctly reproduce the experimental values for the density of this material both before and after the radical polymerization reaction. The special consideration of octaphenylcyclotetrasiloxane (*cyclo*-DDDD) as a part of the polymer lead to a further improvement of the modeling results concerning the densities. Noteworthy, the presence of *cyclo*-DDDD in ORMOCER[®]-I had been experimentally confirmed by ²⁹Si-NMR measurements. Based on the model, simulations were performed in order to investigate the influence of the selected model size on the modeling results. First approaches to describe the diffusion properties of ORMOCER[®]-I were made, additionally.

The modeling study of the second material ORMOCER[®]-II lead to an adjusted atomistic model that is able to describe the investigated material before and after the polymerization reaction. The simulation results confirmed the larger structure size derived from the scattering results. The investigation of two different polymerization strategies completed the modeling study of ORMOCER[®]-II.

ORMOCER[®]-DIM01 was the third material investigated using force field methods. An atomistic model could be derived from the less complex and more defined structure of this material. The density of the polymerized material was underestimated by the model (6 to 8 %), although the non-polymerized material was well described concerning the density.

Keywords: ORMOCER[®]s, Molecular Modeling, Small Angle X-Ray Scattering, Hybrid Polymers, Force Field Methods, Multi-Photon Polymerization

Danksagung

Die vorliegende Dissertation zeigt die Ergebnisse aus über drei Jahren wissenschaftlicher Arbeit. Sie wäre ohne die Unterstützung, die mir von ganz unterschiedlichen Seiten zuteil geworden ist, in dieser Form niemals entstanden. Deshalb möchte ich mich an dieser Stelle bei allen Menschen bedanken, die auf ihre Weise zur Entstehung dieser Dissertation beigetragen haben:

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Peter Behrens bedanken. Er hat mich in seinen Arbeitskreis aufgenommen und mir die Möglichkeit gegeben, eine interessante und anwendungsnahe Aufgabenstellung mit theoretischen Methoden zu bearbeiten. Besonders möchte ich mich bei ihm für die vielen Freiheiten und die interessanten Diskussionen während der Forschungsarbeit bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. Franz Renz bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferats.

Bei Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro bedanke ich mich dafür, dass er bereits das Korreferat für meine Diplomarbeit übernommen hatte und nun als Drittprüfer die Disputation begleiten wird.

Des Weiteren danke ich allen unseren Kooperationspartnern innerhalb des DFG-Schwerpunktprogramms 1327 „Optisch erzeugte Sub-100-nm-Strukturen für biomedizinische und technische Applikationen“. Besonders bedanken möchte ich mich bei Sönke Steenhusen und Frau Dr. Ruth Houbertz-Krauß vom Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC) in Würzburg für die Bereitstellung von Informationen und experimentellen Daten zu den untersuchten Materialien (ORMOCER[®]e) sowie die zahlreichen intensiven Diskussionen. Ich danke aber auch Frank Burmeister, Prof. Dr. Andreas Tünnermann, Prof. Dr. Stefan Nolte und Dr. Uwe Zeitner vom Fraunhofer-Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik (IOF) in Jena, sowie Karl-Heinz Gärtner und Prof. Dr. Heike Walles vom Universitätsklinikum in Würzburg für die spannenden Gespräche und Diskussionen während unserer Projekttreffen. Ich habe in dieser Zeit eine ganze Menge dazugelernt.

Mein besonderer Dank gilt allen ehemaligen und jetzigen Mitgliedern des Arbeitskreis Behrens für die freundliche und offene Arbeitsatmosphäre. Wenn es Probleme gab, war immer jemand da, der geholfen hat. Sehr gerne denke ich an die vielen gemeinsamen Aktivitäten auch abseits der Wissenschaft zurück, z.B. an gemeinsame Kaffeepausen, Arbeitskreisausflüge, Kanu-Touren, Filmabende und die vielen fröhlichen Stunden in den Teeküchen „Am Kleinen Felde“ und im frisch sanierten Institut in der Callinstraße.

Ich komme an dieser Stelle nicht daran vorbei, mich noch einmal besonders bei Dr. Andreas M. Schneider zu bedanken. Er hat mich begleitet, von den ersten Gehversuchen auf dem Gebiet des „Molecular Modeling“ bis zum Abschluss der vorliegenden Dissertation. Er hat immer wieder hilfreiche Ideen beige-steuert und mit seinen vielen guten Korrekturvorschlägen dazu beigetragen, dass dieses wissenschaftliche Werk nun so aussieht, wie es aussieht.

Bei Dr. Michael Wiebcke bedanke ich mich für die Unterstützung und die Begleitung bei der Durchführung und der Auswertung der Röntgen-Streuxperimente im Kleinwinkelbereich (SAXS).

Thomas S. Asche danke ich für die Unterstützung im Bereich der Modellierung als wissenschaftliche Hilfskraft. Gerne denke ich auch an die Zeit der Bachelorarbeit von Thomas zurück. Gerade in dieser Zeit aber auch darüber hinaus haben wir viele interessante und fruchtbare Diskussionen geführt.

Bedanken möchte ich mich darüber hinaus bei Dr. Florian Bittner und Stefan Henkel. Bereits im Studienverlauf haben wir viele Aufgaben gemeinsam bewältigt. Während der Promotion hat sich dann das gemeinsame Mittagessen am Mittwoch etabliert, da sich jeder von uns ein anderes Institut und damit ein anderes Aufgabenfeld gesucht hatte. Auch unsere gemeinsamen Ausflüge und Spieleabende haben immer sehr viel Spaß gemacht.

Ich danke aber auch Stephan Brüggmann für die langjährige und enge Freundschaft, Elke Faßhauer, die schon zu Schulzeiten die Leidenschaft für die Chemie mit mir geteilt hat und immer noch teilt und allen meinen Freundinnen und Freunden für viele schöne gemeinsame Stunden.

Zum Schluss danke ich allen meinen Familienmitgliedern und Verwandten für ihre Unterstützung und die vielen netten Wünsche. Besonders zu nennen sind hier meine Eltern Barbara und Peter, mein Bruder Daniel und meine Großeltern Gisela, Margrit und Karl, die auch in den schwierigeren Zeiten immer an mich geglaubt haben und mich auf meinem Weg unterstützt und begleitet haben.

Erklärung zur Dissertation

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation

„Zur Zweiphotonenpolymerisation von ORMOCER[®]en: Modellierung und strukturelle Untersuchungen“

selbständig verfasst habe und alle benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie eventuell zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben wurden.

Diese Dissertation wurde nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 24.01.2013

Dipl.-Chem. Sebastian Fessel

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iii
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	9
2.1 Die Materialklasse der ORMOCER [®] e	9
2.1.1 Einführung	9
2.1.2 Synthese	11
2.1.3 Eigenschaften	15
2.1.4 Anwendungen	19
2.1.5 ORMOCER [®] -I	22
2.1.6 ORMOCER [®] -II	23
2.1.7 ORMOCER [®] -DIM01	26
2.2 Strukturgeneration durch Mehrphotonenpolymerisation	27
2.3 Kraftfeld-basierte Modellierungsmethoden	32
2.3.1 Vorteile von Kraftfeldmethoden gegenüber <i>ab initio</i> - Methoden	33
2.3.2 Methoden	34
2.3.3 Wechselwirkungen und ihre Beschreibung im Kraftfeld	35
2.3.4 Energieminimierung	43
2.3.5 Moleküldynamik-Simulationen	54
2.3.6 Kombination von Energieminimierung mit Moleküldyna- mikmethoden: Die Suche nach dem globalen Minimum	67
2.3.7 Interatomare Potentiale	71
2.3.8 Das COMPASS-Kraftfeld	72
3 Experimenteller Teil	81
3.1 Röntgen-Kleinwinkel-Streuung	81
3.2 Molecular Modelling Experimente	83
3.2.1 Methoden und Potentiale	83
3.2.2 Simulationsstrategie: Generierung der Modelle	89
3.2.3 Polymerisationsstrategien im Vergleich	91
3.2.4 Untersuchung von Diffusionsprozessen im ORMOCER [®] -I	93

4	Ergebnisse und Diskussion	101
4.1	Röntgen-Kleinwinkel-Streuung	101
4.2	ORMOCER [®] -I	111
4.2.1	Entwicklung des atomistischen Modells	111
4.2.2	Validierung des atomistischen Modells	118
4.2.3	Vergrößerung der Modelle	125
4.2.4	Untersuchung von Diffusionsprozessen	130
4.3	ORMOCER [®] -II	141
4.3.1	Entwicklung des atomistischen Modells	141
4.3.2	Validierung des atomistischen Modells	143
4.3.3	Polymerisationsstrategien im Vergleich	149
4.4	ORMOCER [®] -DIM01	154
4.4.1	Entwicklung des atomistischen Modells	155
4.4.2	Validierung des atomistischen Modells	156
5	Zusammenfassung und Ausblick	171
6	Literatur	177
A	Abbildungsverzeichnis	191
B	Tabellenverzeichnis	197
C	Potentialparameter für das COMPASS-Krafffeld	201
D	Röntgen-Kleinwinkel-Streuung	213
E	ORMOCER[®]-I	215
F	ORMOCER[®]-II	223
G	ORMOCER[®]-DIM01	227
G.1	Ergänzende Ergebnisse aus den Kraftfeldsimulationen	227
G.2	Bestimmung von NMR-Daten aus DFT-Berechnungen	231
G.3	Quelltextbeispiele für die Berechnung von NMR-Parametern . .	236
H	Publikationen	239
I	Lebenslauf	241

Abkürzungsverzeichnis

2PP	Zweiphotonenpolymerisation
Å	Ångström, $10^{-10} m$
a, b, c	Gitterparameter (Achsen)
α, β, γ	Gitterparameter (Winkel)
ABNR	Adjusted Basis Set NEWTON-RAPHSON
BET	BRUNAUER-EMMETT-TELLER
BFGS	BROYDEN-FLETCHER-GOLDFARB-SHANNO
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa, ungefähr
CFF	Consistent Force Field
COMPASS	Condensed-Phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies
CVFF	Consistent Valence Force Field
d.h.	das heißt
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DPD	Diphenylsilandiol
E	Energie
EIBE	Essigsäureisobutylester
ESFF	Extensible Systematic Force Field
ESP	Electrostatic Potential
ggf.	gegebenenfalls
GLYMO	3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan
K	Kelvin
MD	Moleküldynamik
MEMO	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
MSD	mittleres Verschiebungsquadrat (Mean Square Displacement)
N	Teilchenzahl
nPP	Mehrphotonenpolymerisation
NpT	isotherm-isobares Ensemble (MD) (konstant bleiben Teilchenzahl, Druck und Temperatur)

<i>NVE</i>	kanonisches Ensemble (MD) (konstant bleiben Teilchenzahl, Volumen und Energie)
<i>NVT</i>	mikrokanonisches Ensemble (MD) (konstant bleiben Teilchenzahl, Volumen und Temperatur)
OF	(spezifische) Oberfläche
o.g.	oben genannt
<i>p</i>	Druck
PBCs	periodische Randbedingungen (P eriodic B oundary C onditions)
PCFF	Polymer Consistent Force Field
<i>PD</i>	Polymerisationsgrad (P olymerization D egree)
PDMS	Polydimethylsiloxan
PMMA	Polymethylmethacrylat
<i>p</i> STMS	<i>p</i> -Styryltrimethoxysilan
QD	Quenched-Dynamics
ρ	Dichte
Ref.	Referenz
RFO	Rational Functional Optimization
SAXS	Small Angle X-Ray Scattering
sog.	so genannte
<i>T</i>	Temperatur
<i>t</i>	Zeit
TEOS	Tetraethoxysilan
TMOS	Tetramethoxysilan
TPA	Zweiphotonenabsorption (T wo- P hoton A bsorption)
u.a.	unter anderem
usw.	und so weiter
UV	ultraviolett
<i>V</i>	Volumen
v.a.	vor allem
vdW	VAN DER WAALS
<i>x, y, z</i>	Atompositionen (interne Koordinaten)
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgen-Pulverdiffraktometrie)
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil

1 Einleitung

Die physikalischen Grundlagen zur Entwicklung des Lasers wurden bereits am Anfang des 20. Jahrhunderts von Albert Einstein gelegt [1, 2]. Die Realisierung des Rubinlasers als erstem experimentell einsetzbaren Lasersystem gelang Theodore Maiman fast 50 Jahre später im Mai 1960 [3]. Der nächste Meilenstein gelang in den frühen 1980er Jahren mit der Entwicklung von Titan-Saphir-Lasersystemen [4, 5]. Diese ermöglichten den Einsatz von Laserpulsen mit sehr kurzen Pulslängen. Seitdem gibt es stetige Fortschritte im Bereich der Lasertechnologie, so dass Pulsdauern im unteren Femtosekundenbereich inzwischen möglich geworden sind.

Diese Entwicklungen führten zu neuartigen Verfahren für die Erzeugung von sehr kleinen dreidimensionalen Strukturen im Mikro- bzw. Nanometerbereich [6, 7]. Für diesen Einsatzzweck hat sich die Mehrphotonenpolymerisation – vor allem in Form der Zweiphotonenpolymerisation – als besonders vielseitige und zuverlässige Methode etabliert. Die theoretische Vorhersage des zugrunde liegenden Zweiphotonenabsorptionsprozess stammt aus dem Jahr 1931 [8], die praktische Demonstration gelang allerdings erst 1997 mit der Entwicklung geeigneter Lasersysteme [9]. Die Zweiphotonenpolymerisation ermöglicht die Erzeugung sehr kleiner Strukturen durch die Polymerisation eines photosensitiven Harzes unter Einstrahlung von ultrakurzen Laserpulsen (vgl. Abbildung 1, links). Die Reaktion wird im Harz nur an Positionen ausgelöst, an denen zeitgleich zwei Photonen absorbiert werden. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess ist nur im Fokus des Laserpulses groß genug. Auf diesem Weg können deshalb dreidimensionale Strukturen direkt im Volumen des Harzes erzeugt werden [10]. Der nicht-lineare Absorptionsprozess ermöglicht darüber hinaus die Unterschreitung des durch das verwendete Licht vorgegebenen Beugungslimits [11, 12].

Als photosensitive Harze – die auch als Resists bezeichnet werden – wurden am Beginn der Entwicklung häufig rein organische Materialien, wie das Epoxypolymer SU-8 [14], verwendet. Auf dem Weg zu immer kleineren Strukturgrößen werden aber immer besser angepasste Materialien benötigt. Hier haben sich Systeme besonderes bewährt, die aus einer anorganischen und ei-

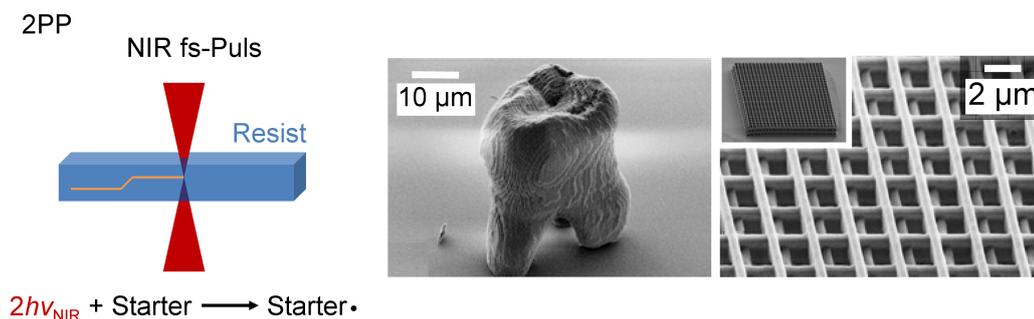


Abbildung 1: Strukturgeneration mittels Mehrphotonenpolymerisation. Links: Schematische Darstellung des Zweiphotonenpolymerisationsprozesses (angepasste Darstellung nach [13]). Mitte: Photolithographisch erzeugter Zahn (angepasste Darstellung nach [12]). Rechts: Photolithographisch erzeugte photonische Kristallstruktur (angepasste Darstellung nach [12]).

ner organischen Komponente bestehen. Diese Kombinationsmaterialien werden auch als Hybridmaterialien bezeichnet, wenn es sich dabei um durchgehend homogene Materialien handelt [15]. Hybridmaterialien zeigen Eigenschaften, die eine Kombination aus den Eigenschaften der organischen und der anorganischen Anteile darstellen. Darüber hinaus ergeben sich oftmals verbesserte oder sogar neue Eigenschaften, die nicht von den ursprünglich kombinierten Materialien abgeleitet werden können. Diese Tatsache wurde für die Entwicklung von angepassten Hybridsystemen für eine Vielzahl an verschiedenen Anwendungsbereichen ausgenutzt. Die Bedeutung der Hybridmaterialien für die Materialchemie wurde 2011 von den Chemical Society Reviews in Form einer Spezialausgabe zu diesem Thema gewürdigt [16].

Die Hybridmaterialien werden in zwei Klassen eingeteilt: Während bei den Klasse-I-Hybridmaterialien die organische und die anorganische Komponente nur durch Verschlaufungen zusammengehalten werden und keine echten Bindungen zwischen den beiden Komponenten bestehen, zeichnen sich die Klasse-II-Hybridmaterialien durch die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen organischem und anorganischem Materialanteil aus [15]. Ein Beispiel für organisch-anorganische Hybridmaterialien der Klasse II sind die in dieser Arbeit untersuchten ORMOCER[®]e. ORMOCER[®] steht als Abkürzung für **O**rganically **M**odified **C**eramics und ist eine eingetragene Marke der Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung e.V. in Deutschland. Die kovalente Verknüpfung anorganischer und organischer Be-

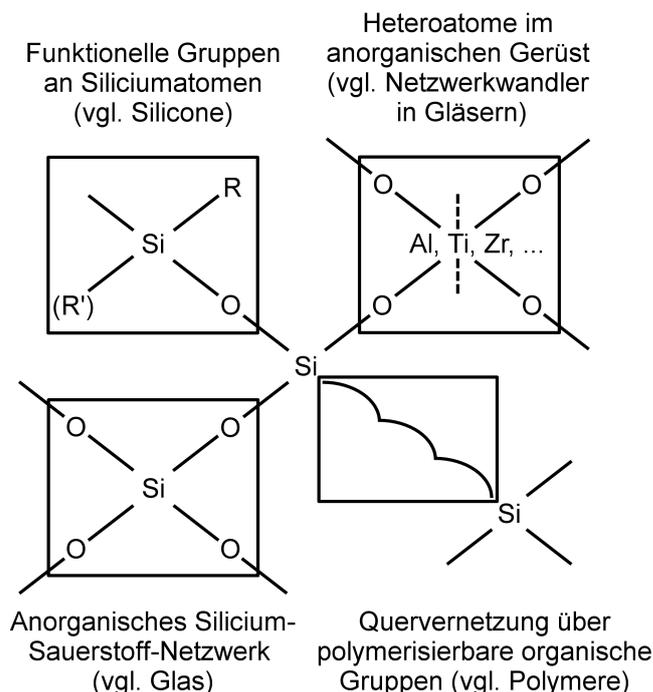


Abbildung 2: Strukturelemente in ORMOCER®en (angepasste Darstellung nach [17]).

standteile in diesen Materialien ist in Abbildung 2 schematisch gezeigt. ORMOCER®e bestehen aus einem glasähnlichen Silicium-Sauerstoffnetzwerk. Wie in Gläsern kann das Netzwerk durch andere Metallkationen (z.B. Al, Ti, Zr, ...) modifiziert sein. Die Siliciumzentren können vor der Synthese durch Einbringen von organischen Resten funktionalisiert werden und werden dann durch kontrollierte Sol-Gel-Reaktionen vernetzt. Zusätzliche Stabilität ergibt sich aus der Quervernetzung polymerisierbarer organischer Gruppen in einem nachgelagerten Syntheseschritt. Die Eigenschaften von ORMOCER®en bewegen sich aufgrund des hybriden Charakters zwischen denen von rein organischen Polymeren, Gläsern und Siliconen [17]. Der Aufbau, die Synthesen, sowie Eigenschaften und Anwendungen von ORMOCER®en werden in den Theoretischen Grundlagen (Abschnitt 2.1) ausführlicher vorgestellt.

Die ORMOCER®e sind in den 1980er Jahren [18, 19] entwickelt und seitdem experimentell ausführlich untersucht worden. Von besonderem Interesse ist die gezielte lichtinduzierte Polymerisation von organischen Gruppen in diesen Materialien. Wird dabei als Bestrahlungsquelle ein Laser einge-

setzt, können definierte dreidimensionale Strukturen im ORMOCER[®] mittels Mehrphotonenpolymerisation erzeugt werden [10]. Interessant sind die ORMOCER[®]e aufgrund ihrer gut definierten und über einen relativ großen Bereich einstellbaren optischen Eigenschaften für den Bereich der Informationstechnologie geworden. So konnten sehr kleine Lichtwellenleiter [20] realisiert und in Leiterplatten integriert werden [21]. Gerade mit Hinblick auf die fortschreitende Miniaturisierung elektronischer Bauteile und Geräte, vor allem der Handys und Smartphones, sind kleinere Leiterstrukturen von entscheidender Bedeutung.

Die Bedeutung der Erzeugung immer kleinerer Strukturen mittels der Mehrphotonenpolymerisation spiegelt sich auch in der Einrichtung des Schwerpunktprogramms (SPP) 1327 der Deutschen Forschungsgemeinschaft „Optisch erzeugte Sub-100-nm-Strukturen für biomedizinische und technische Applikationen“ wider. Die Ziele dieses Programms werden interdisziplinär in den Bereichen Optik und Lasertechnologie, Materialeigenschaften, photochemische Prozesse sowie der Analytik verfolgt. In der zweiten Förderperiode steht die technologische und biomedizinische Anwendung im Vordergrund. Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen dieses SPP in einem Projekt mit Kooperationspartnern aus dem Fraunhofer-Institut für Silicatforschung in Würzburg, aus dem Fraunhofer-Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik (IAP) und von der Friedrich-Schiller-Universität in Jena sowie aus dem Universitätsklinikum Würzburg.

Bei der Erzeugung sehr kleiner Strukturen im Sub-100-nm-Bereich wird die Fehlertoleranz für den Zweiphotonenpolymerisationsprozess sehr klein. Deshalb ist eines der zentralen Ziele des SPP-Projektes die Verbesserung der Fokussierung des zur Strukturierung verwendeten Laserlichts. Dazu wurde ein spezielles, modular aufgebautes und anpassbares Design für eine Hybridoptik mit besonders hoher numerischer Apertur entwickelt. Mit dieser Hybridoptik lassen sich besser definierte Strukturen erzeugen, da sphärische und chromatische Abbildungsfehler erheblich verringert werden konnten [22]. Ein weiteres Untersuchungsfeld beschäftigt sich mit den Photoinitiatoren [12]. Diese Moleküle werden dem zu strukturierenden Material für den Mehrphotonenpolymerisationsprozess zugesetzt. Sie absorbieren das eingestrahelte Laserlicht, zerfallen in Radikale und lösen auf diesem Weg die radikalische Poly-

merisationsreaktion im Photoresist aus. Dabei spielen für die Generierung sehr kleiner Strukturen vor allem zwei Eigenschaftsbereiche der Photoinitiatoren eine Rolle. Zum Einen ist der Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt (Two Photon Absorption- oder TPA-Querschnitt) von Bedeutung für die Effizienz der Lichtabsorption. Zum Anderen sind die Lebensdauer und der in dieser Zeit im Resist zurückgelegte Weg der Initiatorradikale wichtig für die erreichbaren Strukturgrößen.

Ein weiteres Hindernis bei der Erzeugung von Sub-100-nm-Strukturen ist die Schrumpfung des verwendeten ORMOCER[®]-Hybridmaterials während der radikalischen Polymerisation. Diese Verringerung des Volumens während des Mehrphotonenpolymerisationsprozesses führt zu einer Destabilisierung der generierten Strukturen, im Extremfall können sie reißen oder zerbrechen. In der Literatur konnte erfolgreich demonstriert werden, dass sich diese Probleme umgehen lassen, wenn das Ausmaß der Volumenabnahme bekannt ist [23]. Dann kann die Schrumpfung des Materials während der Polymerisation schon bei der Konstruktion des Computer-Modells der zu erzeugenden Struktur berücksichtigt werden, das als Vorlage für den Zweiphotonenpolymerisationsprozess dient. Die Voraussage der Volumenabnahme für die Integration in das Modell erfordert aber ein möglichst gutes Verständnis der Prozesse, die während der Polymerisation stattfinden. Die ablaufenden chemischen Reaktionen sind bereits ausführlich mit spektroskopischen Methoden, insbesondere mit NMR-, IR- und RAMAN-Spektroskopie, untersucht worden. Damit sind die auf atomarer Ebene ablaufenden Veränderungen im ORMOCER[®] gut vorherzusagen. Es finden jedoch zeitgleich auch Prozesse statt, die das Material im Nanometerbereich beeinflussen. Eine Untersuchung dieser Prozesse ist bisher kaum möglich [24, 25]. In Kleinwinkel-Streuexperimenten (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS) wurden im polymerisierten Material Hinweise auf eine einsetzende Phasenseparation gefunden, wenn das untersuchte ORMOCER[®] einen vergleichsweise hohen Anteil an anorganischen Komponenten aufwies [26]. Die schwierige Zugänglichkeit der Materialveränderungen auf der Nanometerskala im Experiment legt nahe, die Materialklasse der ORMOCER[®]e auch mit theoretischen Methoden zu untersuchen. Dabei kann zum Einen der strukturelle Aufbau dieser Materialien in den Blick genommen werden, zum Anderen können entsprechende Simulationen weitere Informationen zu den Schrumpfungs- und Phasenseparations-

vorgängen während der radikalischen Polymerisation liefern. Im Mittelpunkt des SPP 1327 steht die Erzeugung von Sub-100-nm-Strukturen. Bei diesen sehr kleinen Strukturen spielen Größe und Form der Primärpartikel eine große Rolle für Form und Stabilität der erzeugten Strukturen. Auch die Bedeutung von Oberflächenrauigkeiten für die Stabilität der erzeugten Strukturen steigt bei sinkender Strukturgröße. Die Erweiterung der Kenntnisse zu den Primärpartikeln und zu den Oberflächeneigenschaften sind weitere gute Gründe, ORMOCER[®]-Materialien mit theoretischen Methoden zu untersuchen.

Bisher gab es erst sehr wenige theoretische Untersuchungen von ORMOCER[®]en. Eine Studie von KANG und Mitarbeitern [27] hat sich mit einem Hybridpolymer aus Diphenylsilandiol (DPD) und 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) beschäftigt, das dem Referenzmaterial ORMOCER[®]-I sehr ähnlich ist. Die Verwendung von Methoden aus dem Bereich der Dichtefunktionaltheorie (DFT) führte allerdings dazu, dass in der genannten Studie nur wenige Moleküle simuliert werden konnten. Das Hauptinteresse der Studie lag allerdings auch auf der Untersuchung der Kondensationsreaktionen, die zwischen den beiden Precursoren DPD und MEMO ablaufen. Sollen aber nun Veränderungen der Materialien im Nanometer-Bereich in der Simulation erfasst werden, steigt die Modellgröße und damit verbunden die benötigte Rechenzeit sehr schnell an. Bei den von KANG und Mitarbeitern verwendeten DFT-Methoden steigt der Aufwand an Rechenzeit mit n^3 an, wobei n der Anzahl an verwendeten Basisfunktionen entspricht. Eine Modellierung von größeren Materialausschnitten lässt sich demnach bei einem akzeptablem Aufwand an Rechenzeit nur noch mit Kraftfeld-Methoden bewerkstelligen. Dieser Methodenbereich der Theoretischen Chemie wird in den Theoretischen Grundlagen (Abschnitt 2.3) vorgestellt. Bereits im Vorfeld zur Entstehung dieser Arbeit hat es erste Untersuchungen von KAHLENBERG [28] zur Modellierung von ORMOCER[®]en mit Kraftfeldmethoden gegeben. Außerdem wurden Studien durchgeführt [29, 30], die zum Einen die Eignung des verwendeten COMPASS-Kraftfeldes [31] für die Simulation von ORMOCER[®]en bestätigt haben und zum Anderen zu einer zuverlässigen Strategie zur Generierung von energetisch günstigen Konformationen – sogenannten Minima – geführt haben.

Die Schwerpunkte dieser Arbeit liegen zum Einen in der Entwicklung eines rechenbaren Modells für ORMOCER[®]e, zum Anderen in der Modellierung von ausgewählten ORMOCER[®]-Vertretern mit Kraftfeld-Methoden unter Verwendung des COMPASS-Kraftfeldes [31]. Dafür wurden exemplarisch drei Materialsysteme ausgewählt. ORMOCER[®]-I wird aus den zwei Precursorverbindungen 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO, Abbildung 3 oben links) und Diphenylsilandiol (DPD, Abb. 3 oben rechts) im Verhältnis 1:1 synthetisiert. Es wurde für die Modellierung ausgewählt, da es als Referenzsystem im Bereich der ORMOCER[®]-Materialien experimentell besonders ausführlich charakterisiert worden ist. Als zweites System wurde ORMOCER[®]-II verwendet. Dieses Material wird aus *p*-Styryltrimethoxysilan (*p*STMS, Abb. 3 unten links) und DPD im Verhältnis 1:1 synthetisiert. Für den Einsatz in den Simulationen sprechen dabei die Verwandtschaft zum ORMOCER[®]-I sowie die guten Eigenschaften dieses Materials in der Zweiphotonenpolymerisation. Als drittes System wurde das ORMOCER[®]-DIM01 ausgesucht. Es wird aus nur einer Precursorverbindung – Methacryloxymethyldimethylethoxysilan (MDES, Abb. 3 unten rechts) – synthetisiert. Für die Modellierung von ORMOCER[®]-DIM01 sprechen der einfache und definierte Aufbau des Materials sowie die Eignung dieses Systems für systemati-

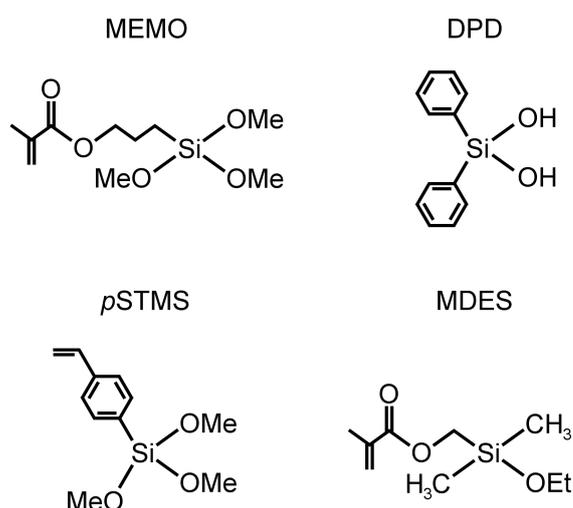


Abbildung 3: Precursormoleküle für die Synthesen der modellierten ORMOCER[®]e. Oben links: 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO, ORMOCER[®]-I). Oben rechts: Diphenylsilandiol (DPD, ORMOCER[®]-I und -II). Unten links: *p*-Styryltrimethoxysilan (*p*STMS, ORMOCER[®]-II). Unten rechts: Methacryloxymethyldimethylethoxysilan (MDES, ORMOCER[®]-DIM01).

sche Studien im Experiment. Für jedes der drei untersuchten ORMOCER[®]e wird zunächst die Entwicklung eines atomistischen Modells gezeigt. Als Basis dafür wurden Kleinwinkel-Streuexperimente durchgeführt, um Strukturgrößen in den ORMOCER[®]-Lösungen vor der organischen Polymerisation zu bestimmen. Hier werden verschiedene Experimente gezeigt, die die schrittweise Entwicklung einer geeigneten Messstrategie aufzeigen, bevor die Ergebnisse der Strukturgrößenbestimmung für die zwei Materialsysteme ORMOCER[®]-I und -II gezeigt werden. Die entwickelten Modelle werden in ausführlichen Simulationsstudien auf der Basis von Moleküldynamik-Methoden validiert. Dazu werden dreidimensionale Modelle unter Berücksichtigung von periodischen Randbedingungen – den sogenannten *Periodic Boundary Conditions* – simuliert. Als einfaches makroskopisches Vergleichskriterium wird die Dichte vor und nach der radikalischen Polymerisation hinzugezogen, für die experimentelle Werte bekannt sind. Ergänzend werden an einzelnen Beispielen Untersuchungen zum Einfluss der Modellgröße auf das Simulationsergebnis sowie zu den Diffusionseigenschaften gemacht. Hier sind vor allem die für die Mehrphotonenpolymerisation wichtigen Photoinitiatoren und Photoinhibitoren von Interesse. Die Diffusionswege dieser Moleküle und der entsprechenden Radikale beeinflusst die erreichbare Strukturgröße. Gerade bei der Generierung von Sub-100-nm-Strukturen ist deshalb die Kenntnis der Diffusionswege und deren Länge von Bedeutung.

2 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel soll zunächst eine Übersicht über die Materialklasse der ORMOCER[®]e gegeben werden. Nach einer separaten Vorstellung der tatsächlich untersuchten Systeme ORMOCER[®]-I, -II und -DIM01 soll kurz die Prozessierung dieser Materialien mittels der so genannten Mehrphotonenpolymerisation (nPP) erläutert werden. Im dritten Teil werden dann die für die Simulationen verwendeten Kraftfeldmethoden vorgestellt.

2.1 Die Materialklasse der ORMOCER[®]e

2.1.1 Einführung

Bei den ORMOCER[®]en handelt es sich um eine Substanzklasse aus dem Bereich der Hybridpolymere. ORMOCER[®] steht als Abkürzung für **O**rganically **M**odified **C**eramics und ist eine eingetragene Marke der Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der Angewandten Forschung e.V. in Deutschland. Die Entwicklung dieser Materialien begann in den 1980er Jahren am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC) in Würzburg [18, 19]. Ihre herausragenden und in weiten Bereichen einstellbaren Eigenschaften verdanken sie dem hybriden Charakter. Die ORMOCER[®]e bestehen aus einem organischen, oft polymeren Teil und einem anorganischen Teil. Das anorganische Grundgerüst verleiht diesen Hybridpolymeren Härte sowie chemische und thermische Stabilität. Die organisch-polymere Komponente liefert Elastizität und eine gute Verarbeitbarkeit. Zusätzlich bietet sich hier die Möglichkeit, funktionelle Gruppen einzubringen, mit denen das resultierende Hybridpolymer an die gewünschten Anforderungen angepasst werden kann.

Üblicherweise werden die Hybridmaterialien in zwei Klassen unterteilt [15]. Zur Klasse I gehören alle Hybridmaterialien, bei denen die anorganische und die organische Komponente ineinander eingebettet werden. Das organische und das anorganische System werden nur über schwache Wechselwirkungen miteinander verbunden. Ein Beispiel hierfür ist das Perlmutter, ein Kompo-

sitmaterial aus Calciumcarbonat (Aragonit) und einer Vielzahl an bioorganischen Polymeren in einer streng hierarchischen Anordnung [32]. Klasse-II-Hybridmaterialien zeichnen sich hingegen durch die Verknüpfung der beiden Teilsysteme über kovalente Bindungen aus. Die ORMOCER[®]e werden der zweiten Klasse zugeordnet. Sie bestehen aus einem anorganischen Silicium-Sauerstoffnetzwerk. Im Gegensatz zum Kieselglas befinden sich an den Siliciumatomen eine oder mehrere rein organische Gruppen (vgl. Abbildung 4). Ein ähnliches Strukturmuster findet man auch bei den Siliconen. Werden zusätzlich die Alkoxide anderer Metalle in der Synthese verwendet, werden Heteroatome (z.B. Aluminium, Zirconium, Titan oder Zinn) in die Struktur mit eingebaut, es ergeben sich veränderte Eigenschaften. So kann der Einbau von Zirconium die Kratzfestigkeit und die Härte des ORMOCER[®]-Materials erhöhen.

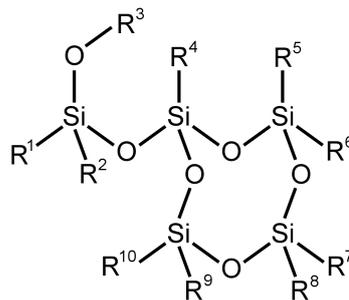


Abbildung 4: Organisch modifiziertes Kieselglasgerüst $\hat{=}$ Ausschnitt aus einer ORMOCER[®]-Struktur. R bezeichnet beliebige Reste, bei denen es sich entweder um organische Gruppen oder um die Fortsetzung des Si–O–Si-Gerüsts handeln kann. Auf den Positionen der Siliciumatome können sich bei der Verwendung entsprechender Metallalkoxide in der Synthese auch Heteroatome, wie Aluminium, Zirconium, Titan oder Zinn befinden.

Mit der Einführung von definierten organischen Gruppen können die Eigenschaften des Materials an die adressierten Anwendungen angepasst werden. Die Integration von polymerisierbaren Gruppen (z.B. Methacrylat-, Vinyl- oder Styrylgruppen) in das System ermöglicht es, diese Materialien in einem zweiten Syntheseschritt zu polymerisieren. Dadurch ergibt sich ein höherer Verknüpfungsgrad im organischen System, die Dichte im Material steigt an [17].

2.1.2 Synthese

Die Synthese von ORMOCER[®]en erfolgt durch Kondensation sogenannter Precursormoleküle in einer Sol-Gel-Reaktion. Die Precursoren werden, je nach Funktion, in vier Typen unterteilt [17]. Die Beschreibung der Typen mit entsprechenden Beispielen ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

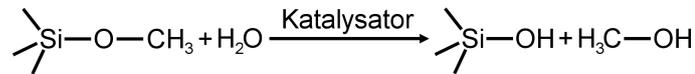
Tabelle 1: Einteilung der Precursoren für die ORMOCER[®]-Synthese in vier Typen.

Typ	Beschreibung	Beispiele
Typ I	Aufbau eines anorganischen Silicatgerüsts (Si–O–Si)	Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan
Typ II	Aufbau eines anderen oxidischen Gerüsts (M–O–M, bzw. M–O–Si)	Metallalkoxide (M(OR) _n) M = Al, Zr, Ti, Sn, ...
Typ III	Modifizierung des Netzwerks durch unreaktive organische Gruppen	Phenyltriethoxysilan, Diphenylsilandiol, Dimethyldiethoxysilan
Typ IV	Aufbau des organischen Netzwerks / Vernetzung	3-Methacryloxypropyltri- methoxysilan (MEMO), Vinyltrimethoxysilan

Der Weg von den Precursoren zum fertigen Material gliedert sich bei den ORMOCER[®]en in zwei Schritte (vgl. Abbildung 7). Zunächst wird das anorganische Netzwerk aufgebaut. Nach Mischung der Precursoren im gewünschten Verhältnis wird die Reaktion durch Zugabe eines geeigneten Katalysators gestartet. Dabei laufen die aus der Sol-Gel-Chemie bekannten Reaktionen zwischen den Silicium-, bzw. Metallalkoxiden ab. Die Moleküle werden zunächst hydrolysiert und kondensieren anschließend miteinander. Die drei wichtigsten Grundreaktionen sind in Abbildung 5 gezeigt.

Geeignete Katalysatoren für diese Reaktionen sind Säuren (z.B. Salzsäure), Laugen (z.B. Natronlauge) sowie Fluoride (z.B. Ammoniumfluorid) [33]. Am Beginn der Umsetzung findet die Hydrolyse einiger erster Precursoralkoxide statt. Bereits nach einigen wenigen Hydrolysereaktionen setzt auch die Kondensation ein. Eine Kondensation kann dabei entweder über den Weg einer Alkoxolation (Abb. 5b) oder über den Weg einer Oxolation (Abb. 5c) erfol-

a) Hydrolyse



b) Alkoxolation



c) Oxolation



Abbildung 5: Reaktionsgleichungen für Sol-Gel-Synthesen: Hydrolyse eines Methoxysilans (a), Kondensation via Alkoxolation (b) und Kondensation via Oxolation (c) (angepasste Darstellung nach [28]).

gen. Welcher der beiden Reaktionswege bevorzugt abläuft, hängt wesentlich von der im System vorhandenen Menge an Wasser ab. Ist sehr wenig Wasser anwesend ($\ll 1$ Mol Wasser pro Mol an hydrolysierbaren Gruppen), findet bevorzugt Alkoxolation statt. Ist Wasser hingegen stöchiometrisch im Reaktionsgemisch vorhanden (≥ 1 Mol Wasser pro Mol an hydrolysierbaren Gruppen), findet hauptsächlich Oxolation statt. Quantitativ können diese Zusammenhänge über den sogenannten R_W -Wert (Gleichung 1) beschrieben werden, der das Verhältnis von hydrolysierbaren Gruppen zu vorhandenen Wassermolekülen anzeigt.

$$R_W = \frac{n(\text{hydrolysierbare Gruppen})}{n(\text{H}_2\text{O-Moleküle})} \quad (1)$$

Bei hohen R_W -Werten ($R_W \gg 2$) laufen bevorzugt Kondensationsreaktionen ab, bei kleinen R_W -Werten ($R_W \ll 2$) hingegen bevorzugt Hydrolysereaktionen.

Neben dem Wassergehalt haben sterische und elektronische Eigenschaften der Precursorverbindungen einen Einfluss auf die Geschwindigkeit von Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen in der Sol-Gel-Synthese. Die Ge-

schwindigkeit der Hydrolyse sinkt, je größer die Alkoxygruppen am Siliciumatom werden. $\text{Si}(\text{OMe})_4$ hydrolysiert aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs der Methoxygruppen schneller als $\text{Si}(\text{O}^n\text{Pr})_4$ ($^n\text{Pr} = n\text{-Propyl}$). Außerdem sinkt die Hydrolysegeschwindigkeit aufgrund des großen Raumbedarfs bei stärker verzweigten Alkoxygruppen, $\text{Si}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ($^i\text{Pr} = \text{iso-Propyl}$) hydrolysiert langsamer als $\text{Si}(\text{O}^n\text{Pr})_4$. Neben dem sterischen Einfluss haben induktive Effekte der Substituenten am Siliciumatom einen großen Einfluss auf die Geschwindigkeit von Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. Dabei ist besonders die resultierende Elektronendichte am Siliciumatom von Bedeutung, da ein geladener Übergangszustand durchlaufen wird. Findet die Sol-Gel-Reaktion unter saurerer Katalyse statt, wird ein positiver Übergangszustand durchlaufen, während unter basischer Katalyse ein negativ geladener Übergangszustand auftritt. Substituenten, die die Elektronendichte am Siliciumatom erhöhen, führen zu einer Stabilisierung des positiv geladenen Übergangszustand, unter sauren Bedingungen erhöht sich die Geschwindigkeit von Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. Alkylgruppen erhöhen z.B. die Elektronendichte am Siliciumatom, deshalb reagiert $\text{RSi}(\text{OMe})_3$ ($\text{R} = \text{Alkylsubstituent}$) in sauer katalysierten Sol-Gel-Reaktionen schneller als $\text{Si}(\text{OMe})_4$. Wird die Synthese unter basischen Bedingungen durchgeführt, verringern die gleichen Substituenten die Reaktionsgeschwindigkeiten, da der negativ geladene Übergangszustand durch die höhere Elektronendichte am Siliciumatom weniger begünstigt ist [34].

Ein weiterer wichtiger Reaktionsparameter ist der pH-Wert, wie bereits die Aufführung möglicher Katalysatoren für die ORMOCER[®]-Synthese zeigt. Bei niedrigen pH-Werten ($\text{pH} < 5$) laufen Hydrolysereaktionen schneller ab als Kondensationsreaktionen (vgl. Abbildung 6). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Kondensation, es entstehen viele Monomere und kleine Oligomere. Zusätzlich findet bei der Säurekatalyse die Kondensation bevorzugt an terminalen Silanolgruppen statt. Es entsteht ein eher kettenförmiges Netzwerk. Bei höheren pH-Werten kehrt sich das Verhältnis um (vgl. Abb. 6: $5 < \text{pH} < 13$). Die Kondensation läuft deutlich schneller ab, die Hydrolyse wird zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Bei der Katalyse mit Basen findet die Kondensation außerdem bevorzugt an internen, bereits teilweise kondensierten Siliciumzentren statt. Es entstehen stärker verzweigte, dichtere Netzwerke. Bei höheren pH-Werten werden die Hydro-

xylgruppen auf den Partikeloberflächen teilweise deprotoniert. Daraus resultiert eine negative Oberflächenladung, die Partikel stoßen sich gegenseitig ab. Die Partikel werden in der Lösung stabilisiert, es können OSTWALD-Reifungsprozesse ablaufen. Das Reaktionsprodukt kann auf diesem Weg Partikelgrößen von über 100 nm erreichen.

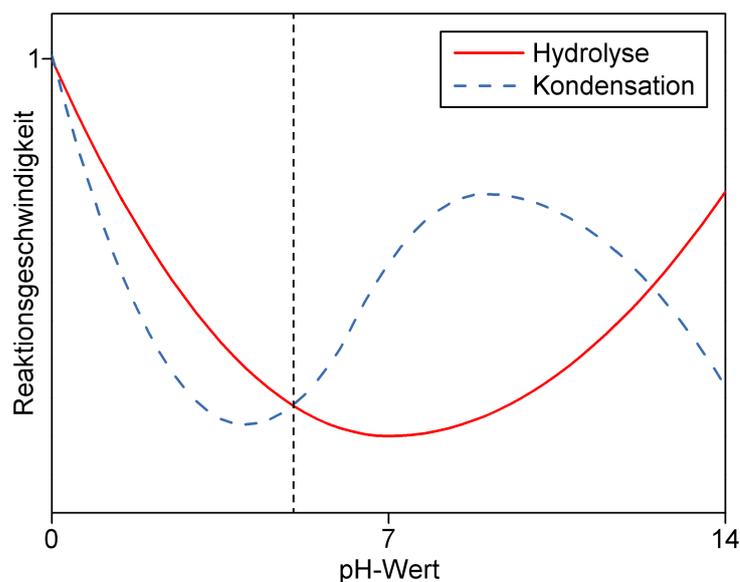


Abbildung 6: Einfluss des pH-Werts auf die relativen Geschwindigkeiten von Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen in Sol-Gel-artigen Synthesen (angepasste Darstellung nach [34]).

Die Wahl der „richtigen“ Syntheseparameter bei der ORMOCER[®]-Synthese richtet sich nach der geplanten Anwendung für das Produkt. Ist ein Bulk-Material gewünscht, sollte eine möglichst starke Kondensation stattfinden, das Reaktionsmedium darf auch gelieren. Sollen hingegen Folien oder Filme hergestellt werden, muss die Reaktion so eingestellt werden, dass das Reaktionsmedium nicht geliert, kleinere Partikelgrößen können von Vorteil sein. Nachdem das anorganische Si–O-Netzwerk erfolgreich aufgebaut wurde, werden dem Reaktionsgemisch nach Bedarf Katalysatoren für die Nachbehandlung zugesetzt. Dabei kann es sich zum Beispiel um Initiatoren für die thermische oder photokatalytische Polymerisation der organischen Gruppen handeln. Anschließend können, wie für einige Anwendungen notwendig, Filme aus dem ORMOCER[®]-Harz erzeugt werden. Dafür kommen unter anderem dip coating-, spray coating- und backfilling-Verfahren zum Einsatz [35]. Insbesondere für die Erzeugung sehr dünner Filme, wie sie

z.B. in der Mikrosystemtechnik benötigt werden, hat sich das spin coating-Verfahren besonders bewährt [17]. Es können Filme mit Dicken von einigen 100 nm bis etwa 15 μm erzeugt werden.

An dieser Stelle folgt der zweite Reaktionsschritt bei der ORMOCER[®]-Synthese, indem vorhandene polymerisierbare Gruppen vernetzt werden. Dabei schrumpft das ORMOCER[®]-Material, während Dichte und Härte zunehmen. Die Polymerisation der organischen Gruppen kann dabei thermisch oder photokatalytisch induziert werden. Bei der Anwesenheit von Styryl- oder (Meth-)acryl-Gruppen im System kann die Polymerisation photolithographisch direkt im nassen Film durchgeführt werden. Laser-Verfahren, wie z.B. die Zweiphotonenpolymerisation (2PP), können verwendet werden, um auf diesem Weg dreidimensionale Muster in das ORMOCER[®] zu schreiben [10]. Das Verfahren der Zweiphotonenpolymerisation wird im Abschnitt 2.2 näher erläutert. Nicht polymerisiertes Material bleibt löslich und kann nach erfolgreichem Schreibprozess mit einem geeigneten Lösungsmittel aus dem Gemisch herausgelöst werden, dieser Schritt wird als Entwicklung bezeichnet. Die beiden Syntheseschritte Kondensation und Polymerisation sind mit den zugehörigen Verarbeitungsschritten zusammenfassend in Abbildung 7 gezeigt. Zur weiteren Stabilisierung des Produkts wird am Schluss der Präparation oftmals eine zusätzliche thermische Aushärtung durchgeführt. Dabei wird das strukturierte Material erhitzt, auf diese Weise wird der Polymerisationsgrad thermisch induziert weiter erhöht, dieser Schritt wird auch als „bake“ bzw. „baking“ bezeichnet.

2.1.3 Eigenschaften

Das herausragende Merkmal der ORMOCER[®]e sind ihre charakteristischen und gut einstellbaren Eigenschaften. Hier zeigt sich in besonderem Maße der hybride Charakter dieser Materialien. Das anorganische Silicium-Sauerstoffnetzwerk ähnelt dem der Gläser. Durch dieses Gerüst erhalten die ORMOCER[®]e ihre Härte, chemische und thermische Stabilität und ihre hohe Transparenz. Ein Teil der Siliciumzentren ist organisch modifiziert, dieses Strukturbild ist von den Siliconen bekannt. Hier lassen sich besonders

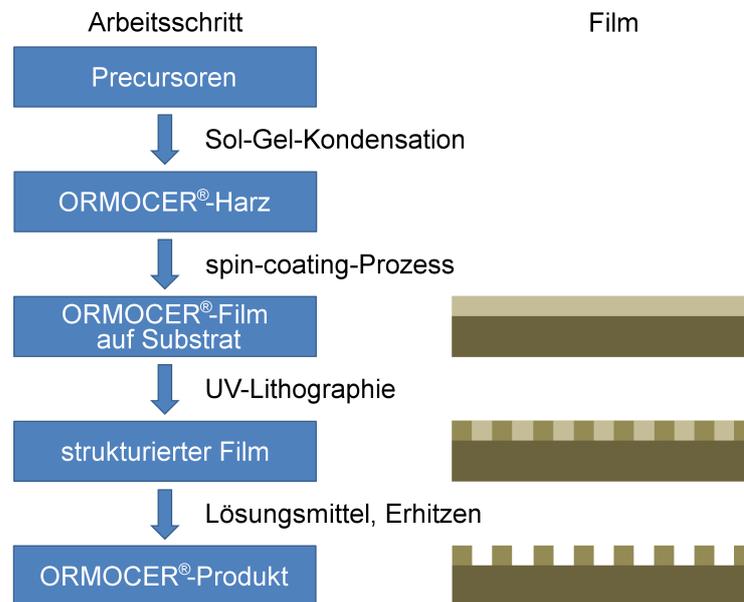


Abbildung 7: Schrittweise Verarbeitung von ORMOCER®-en zu strukturierten Materialien. Links: Fließschema der Verarbeitungsschritte, rechts: Zustand des entsprechenden ORMOCER®-Films (angepasste Darstellung nach [20]).

die Elastomer- und Grenzflächeneigenschaften beeinflussen. Außerdem ermöglichen die aus der Polymerchemie bekannten Methoden die Einführung verschiedenster funktioneller Gruppen. Der polymere Charakter der ORMOCER®-e, der durch Quervernetzung der organischen Gruppen verstärkt werden kann, sorgt für die Zähigkeit und damit für die Verarbeitbarkeit der Materialien. Dieses Eigenschaftendreieck zwischen Gläsern, Siliconen und Polymeren und die resultierenden Eigenschaften zeigt Abbildung 8 zusammenfassend.

Bei den ORMOCER®-en handelt es sich um durchgehend homogene Materialien. In elektronenmikroskopischen Aufnahmen ist keine Phasenseparation zu erkennen, röntgenographische Untersuchungen liefern nur Signale, die einer amorphen Substanz zugeordnet werden können [17]. Mit Ausnahme einiger organisch modifizierter Systeme [36] sind ORMOCER®-e nicht porös, in Sorptionsstudien werden sehr kleine BET-Oberflächen ($< 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) gefunden.

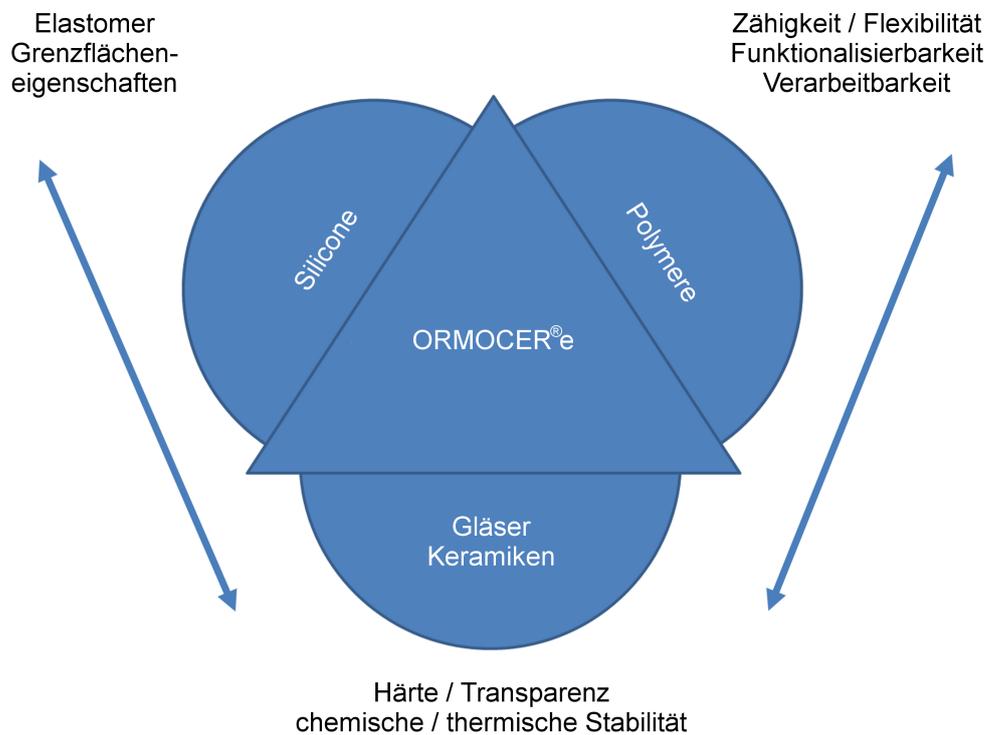


Abbildung 8: Eigenschaften von ORMOCER®-en mit der Rückführung auf verwandte Substanzklassen (angepasste Darstellung nach [17]).

Die Dichten von ORMOCER®-Materialien liegen zwischen den Werten für Polymere ($\approx 1.0 \text{ g cm}^{-3}$) und für anorganische, oxidische Materialien (z.B. SiO_2 , 2.2 g cm^{-3}) in einem Bereich von ungefähr 1.1 bis 1.6 g cm^{-3} . Die resultierende Dichte im ORMOCER® kann durch die Wahl der entsprechenden Precursorverbindungen beeinflusst werden. Generell gilt, dass Typ-III-Precursoren die Dichte im System herabsetzen, während die Verwendung von Typ-II-Precursorverbindungen in einer höheren Dichte im Material resultiert [37].

Über die Wahl der Typ-II-Precursorverbindungen, bzw. über die darin enthaltenen Heteroatome (Zr, Ti), lassen sich zusätzlich die Härte und der Brechungsindex erhöhen [38, 39]. Werden stattdessen speziell modifizierte Precursorverbindungen (z.B. mit fluorierten Arylsubstituenten) verwendet, kann der Brechungsindex im Material herabgesetzt werden [28, 40].

Auf diese Weise lassen sich Brechungsindizes im Bereich von 1.48 bis 1.68 sehr genau einstellen.

Die meisten ORMOCER[®]-Materialien weisen Widerstände im Bereich von 10^{13} bis 10^{16} Ω cm [17, 41] auf, sie wirken isolierend. Die Dielektrizitätszahl liegt im Bereich von 3. Die Wahl geeigneter Typ-II-Precursoren ermöglicht die Beeinflussung der Oberflächeneigenschaften. Die Verwendung von Fluorosilanen ermöglicht z.B. die Erzeugung von hydrophoben ORMOCER[®]-Filmen [42]. Eine hydrophile Oberfläche wird hingegen erzeugt, wenn ionische Silane verwendet werden [43, 44].

Bei der Herstellung von Materialien im Sol-Gel-Verfahren muss im Vorfeld die Volumenabnahme berücksichtigt werden, die bei diesen Materialien während der Trocknung und der Nachbehandlung beobachtet werden kann. Die Schrumpfung kann in Extremfällen bis zu 50 % des Volumens betragen. Dieser Effekt ist bereits deutlich schwächer ausgeprägt, wenn die organischen Gruppen im Material polymerisiert werden können. So beträgt die Volumenabnahme nur noch 2 bis 8 %, wenn im zweiten Verarbeitungsschritt Methacrylat-Gruppen verbunden werden. Durch den Einsatz spezieller Precursorverbindungen, z.B. auf der Basis von Spiroestern [45], können Volumenabnahmen während der Trocknung von unter 0.5 % erreicht werden. Ein ähnlicher Effekt kann durch die Zugabe von rein organischer Methacrylsäure in Kombination mit einem modifizierten Benzophenon erreicht werden. Werden zusätzlich nennenswerte Mengen (bis zu 30 %) Zirconiumprecursorverbindungen verwendet, ergibt sich ein Materialsystem, in dem mit der Zweiphotonenpolymerisation (2PP, vgl. Abschnitt 2.2) sehr stabile Strukturen erzeugt werden können, ohne die in diesem Material vernachlässigbar kleine Volumenabnahme berücksichtigen zu müssen [39].

ORMOCER[®]e bieten die Möglichkeit, Füllstoffe im Material einzubetten. Dafür können zum Beispiel rein anorganische Partikel (Silica, . . .) verwendet werden, um Härte und Dichte zu erhöhen. Gleichzeitig sinkt der thermische Ausdehnungskoeffizient, allerdings sinken auch Transparenz und Verformbarkeit des Materials. Die vorgestellten Eigenschaften von ORMOCER[®]en sind in Tabelle 2 noch einmal als Übersicht zusammengestellt.

Tabelle 2: Eigenschaften von ORMOCER[®]en (angepasste Darstellung nach [46]).

Eigenschaft	Wert	Kommentar
Dichte	1.1 – 1.6 g cm ⁻³	ohne Füllstoffe ^a
Thermischer Ausdehnungskoeffizient	50 – 200 ppm K ⁻¹ 18 – 70 ppm K ⁻¹	ohne Füllstoffe mit Füllstoffen
Thermische Stabilität	mind. bis 453 K z.T. bis 670 K	je nach ORMOCER [®] (weniger als 5 % Gewichtsverlust in TG-Messungen)
E-Modul ^b	von 0.013 GPa bis 18.6 GPa	hoher Polymeranteil hoher Anorganikanteil
Brechungsindex	von 1.45 bis 1.65	Fluorosilane Ti–O- oder Zr–O-Netzwerke
Spezifischer elektrischer Widerstand	10 ¹⁶ Ω cm 10 ⁸ Ω cm 10 ³ Ω cm 10 ² Ω cm	Passivierung Antistatik-Beschichtungen Feststoffelektrolyte Polyanilinbasierte Materialien
Dielektrizitätszahl	≥ 3.2 bei 10 kHz	Beschichtungen
Sauerstoffpermeabilität	von 10 cm ³ m ⁻² d ⁻¹ bar ⁻¹ bis 130000 cm ³ m ⁻² d ⁻¹ bar ⁻¹	Schutzbeschichtungen Kontaktlinsen

^a Spezielle, rein anorganische Partikel (z.B. Silica), die zur Erhöhung von Dichte und Härte und zur Verringerung der thermischen Ausdehnung zugesetzt werden können

^b Zugfestigkeit, Maß für den Widerstand des Materials gegen eine Verformung in einer Richtung

2.1.4 Anwendungen

Die vielfältigen Eigenschaften unterschiedlicher ORMOCER[®]-Materialien ermöglicht den Einsatz in einem vergleichsweise breiten Spektrum an tatsächlich genutzten bzw. potentiell erschließbaren Anwendungsbereichen. Je nach Einsatzbereich werden dazu Filme und Beschichtungen, Bulk-Materialien, Fasern oder Folien aus den ORMOCER[®]en generiert [17].

Monodisperse sphärische Partikel eignen sich etwa für die Einbettung in Kompositmaterialien. Dadurch kann ein mechanisch oder optisch verbessertes Material generiert werden [47]. So kann zum Beispiel die Härte verbessert oder die Absorption von Röntgen-Strahlung für medizinische Anwendungen optimiert werden.

Eine wichtige Anwendung der ORMOCER[®]e liegt in der Fasertechnologie. Sie können durch Variation der Bedingungen während der Sol-Gel-Synthesen an die komplexen Anforderungen (Viskosität, Dichte) für Spinnprozesse angepasst werden. Es lassen sich Fasern und Hohlfasern ziehen, deren mechanische Eigenschaften sich zwischen fest – eher glasähnlich – und flexibel – gummiartig – bewegen. Anwendungsgebiete sind z.B. der Aufbau von Membranen und der Materialtransport, aber auch optische Fasern zur Datenübertragung können erzeugt werden [10, 23]. ORMOCER[®]-Hohlfasern lassen sich darüber hinaus in Pyrolyse-Prozessen zur Darstellung von SiO₂-Hohlfasern mit hoher Porosität und enger Porengrößenverteilung einsetzen [3].

Viele ORMOCER[®]e sind biokompatibel. Dies ermöglicht ihren Einsatz als Bulkmaterial, z.B. in der Zahnmedizin [45, 48, 49]. Dabei bieten sie Vorteile in der Verarbeitbarkeit. Im feuchten Zustand werden Lücken im Zahn gut gefüllt, das Material zeigt eine hohe Randdichte. Durch Bestrahlung mit UV-Licht geeigneter Wellenlänge wird die Polymerisation organischer Gruppen induziert, das Material wird innerhalb sehr kurzer Zeit fest und belastbar. Außerdem zeichnen sich ORMOCER[®]-Füllungen durch eine leicht mögliche Anpassung der Farbe an den umgebenden Zahn aus. Ein weiteres Anwendungsfeld öffnet die Verarbeitbarkeit von ORMOCER[®]en in InkJet- oder Aerosol Jet[®]-Druckverfahren. Auf diesem Weg können unter anderem Kondensatoren im pF-Bereich einfach und schnell erzeugt werden [50].

Besonders vielfältige Anwendungsmöglichkeiten bieten ORMOCER[®]-Filme. In dieser Verarbeitungsform kommen die hohe Transparenz und die gute Anhaftung auf vielfältigen Substraten als herausragende Eigenschaften besonders gut zum Tragen [17]. Werden bei der Herstellung der ORMOCER[®]e für Beschichtungsanwendungen aluminiumhaltige Typ 2-Precursorverbindungen zugesetzt, ergeben sich besonders harte und kratzfeste Beschichtungen [51]. Die hohe Festigkeit wird den stabilen Al–O-Bindungen im anorgani-

schen Gerüst zugeschrieben. Auf dieser Basis konnten bereits zwei industrielle Produkte zur Erhöhung der Kratzfestigkeit entstehen [52, 53]. Auch spezielle spülmaschinenfeste Beschichtungen für Bleikristallglas ließen sich erfolgreich realisieren [35]. Ein weiterer Vorteil von ORMOCER[®]-Filmen ist die in gewissem Umfang einstellbare, geringe Sauerstoffpermeabilität. Diese Eigenschaft ermöglicht die Entwicklung von Schutzfolien für Lebensmittel [54] und von Korrosionsschutzschichten für Metalloberflächen [55] auf ORMOCER[®]-Basis.

Weitere Entwicklungsbereiche für ORMOCER[®]e liegen im Bereich der Elektrochemie und Elektronik, in der Sensorik, sowie im Bereich der Biomedizintechnik. Im Elektronikbereich eignen sie sich etwa als Dielektrikum in Dünnschichttransistoren (niedriger Leckstrom, hohe dielektrische Stärke) [56], als Protonenleiter (hohe Protonenleitfähigkeit, hohe thermische Stabilität) [57, 58] oder als Feststoffelektrolyt in Lithiumionenbatterien (hohe Lithiumionenleitfähigkeit, hohe thermische Stabilität) [59, 60]. Im Bereich der Sensorik können ORMOCER[®]e zur Gasetektion [61] eingesetzt werden, z.B. für Kohlenstoffdioxid (CO₂) (Veränderung des Brechungsindex bei Oberflächenreaktionen mit gasförmigem CO₂) [62]. In der Biomedizintechnik sind Anwendungen von ORMOCER[®]en als Mikronadeln für die subkutane Medikamentengabe [63, 64] oder als Gerüststrukturen für das Tissue Engineering [65] angedacht. Ein großes Problem vieler künstlich hergestellter Gewebeersatzmaterialien ist die ungenügende Blutversorgung. Eine Mögliche Lösung soll in der Anfang 2012 begonnenen zweiten Förderperiode des SPP-Projektes, in dem diese Arbeit entstanden ist, näher untersucht werden. Dazu wurde die Kooperation im Projekt um eine Arbeitsgruppe des Universitätsklinikums in Würzburg ergänzt [66, 67]. Durch die Generierung von Scaffoldmaterialien mit integriertem „Ader“-System in Zweiphotonenpolymerisationsprozessen soll eine effizientere Versorgung des Ersatzmaterials erreicht werden.

Im Folgenden sollen die ORMOCER[®]e vorgestellt werden, die im Rahmen dieser Arbeit mit Modellierungsmethoden untersucht wurden.

2.1.5 ORMOCER[®]-I

Das Material ORMOCER[®]-I hat mehrere Vorteile für die Modellierung, weshalb es als erstes System detailliert untersucht wurde. Es ist verhältnismäßig einfach aufgebaut, bei der Herstellung werden zwei Precursormoleküle im Verhältnis 1:1 verwendet. Zum Einsatz kommen 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) und Diphenylsilandiol (DPD) (siehe Abbildung 9). Wasser zur Hydrolyse muss nicht zugegeben werden, da DPD mit den beiden Alkoholfunktionen bereits über zwei Kondensationsstellen verfügt. MEMO kann hingegen nur über eine Alkoxolation kondensieren. Die Selbstkondensation von DPD wird durch den sterischen Anspruch der Phenylgruppen stark zurückgedrängt. Trotzdem zeigen NMR-Untersuchungen das Auftreten des cyclischen DPD-Tetramers Octaphenylcyclotetrasiloxan im ORMOCER[®]-I [68, 69].

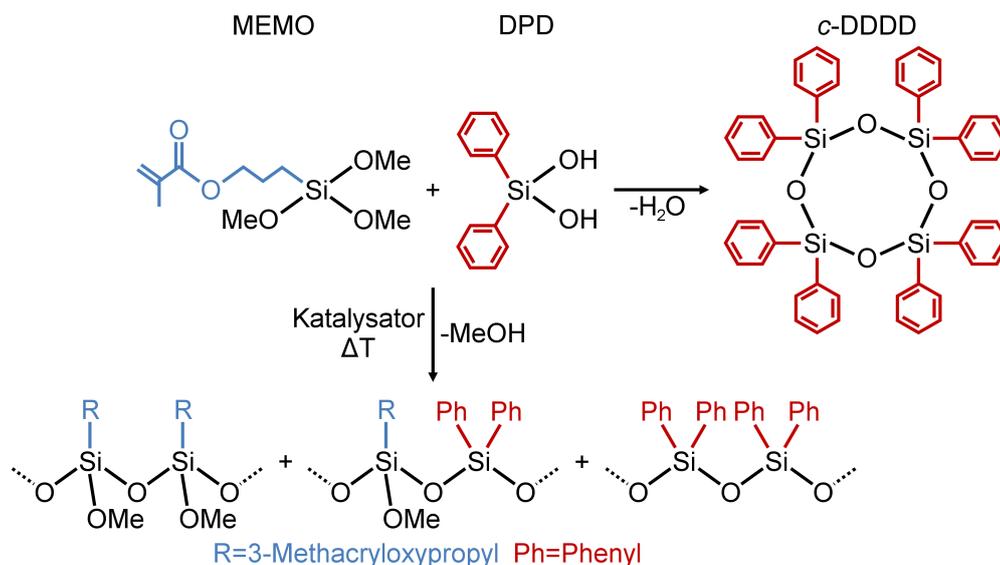


Abbildung 9: Reaktionsgleichung für die Darstellung von ORMOCER[®]-I aus den Precursoren 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) und Diphenylsilandiol DPD mit der Nebenreaktion zur Bildung des cyclischen Tetramers von DPD (c-DDDD, angepasste Darstellung nach [30]).

ORMOCER[®]-I ist ein homogenes Material, bei dem auch die Precursoren gleichmäßig und stöchiometrisch verteilt sind [20]. Die Dichte des ORMOCER[®]-I-Harzes nach der Kondensationsreaktion beträgt 1.175 g cm^{-3} [70]. Das fertige Material weist nur noch eine geringe Menge an freien Silanol-

gruppen auf [69]. Dieses Ergebnis wird der starken Bevorzugung der Alkoxylation zugeschrieben. ORMOCER[®]-I eignet sich deshalb besonders gut für den Einsatz im Bereich der optischen Wellenleiter. Wird der Kern einer optischen Faser aus ORMOCER[®]-I gefertigt (ORMOCORE[®]), kann der Verlust durch Absorption im nahen Infrarotbereich (NIR-Bereich) stark verringert werden. Die optische Verlustrate – die Differenz der Intensität zwischen dem Eingangssignal am Anfang der Faser und dem Ausgangssignal am Ende der Faser geteilt durch die Faserlänge – liegt im Bereich von 0.2 bis 0.6 dB cm⁻¹ für die im Telekommunikationsbereich verwendeten Wellenlängen (1310 nm bis 1550 nm). Damit eignet sich die ORMOCER[®]-Faser deutlich besser für die Datenübertragung als die derzeit häufig verwendeten Polymethylmethacrylat-Materialien (PMMA-Materialien), die Verluste im Bereich von 0.8 bis 1.5 dB cm⁻¹ zeigen [28].

Die von den MEMO-Precursoren mitgelieferten Methacrylatgruppen können durch UV-Lichtanregung polymerisiert werden. ORMOCER[®]-I eignet sich deshalb auch zur photolithographischen Erzeugung dreidimensionaler Strukturen, z.B. in Multiphotonenpolymerisationsprozessen (vgl. Abschnitt 2.2) [20, 23]. Nach der Polymerisationsreaktion beträgt die Dichte des ORMOCER[®]-I 1.220 g cm⁻³ bei einem Polymerisationsgrad von etwa 70 % [70]. Der Polymerisationsgrad *PD* ist dabei folgendermaßen definiert:

$$PD = \frac{n(\text{polymerisierte Gruppen})}{n(\text{polymerisierbare Gruppen})} \cdot 100\% \quad (2)$$

Das ORMOCER[®]-I ist aufgrund der möglichen Anwendungen besonders ausführlich charakterisiert worden (s. Tabelle 3).

2.1.6 ORMOCER[®]-II

Das zweite System, das für die Modellierungsstudien verwendet wurde, ist das ORMOCER[®]-II. Es ähnelt sehr stark dem bereits vorgestellten ORMOCER[®]-I. Es wird ebenfalls aus zwei Precursorverbindungen synthetisiert. Dabei werden der Typ 3-Precursor Diphenylsilandiol (DPD) und der Typ 4-

Tabelle 3: Eigenschaften von ORMOCER[®]-I ([20, 70]).

Eigenschaft	Wert ORMOCER[®]-I
Feststoffgehalt	>97 % ^a
Dichte ρ :	
nach der Kondensation	1.175 g cm ⁻³
nach der Polymerisation	1.220 g cm ⁻³
E-Modul ^b	270 GPa
Thermische Stabilität	>540 K
Permeationsrate für Wasserdampf (100 μ m Filmdicke)	120 g m ⁻² d ⁻¹
Dielektrizitätszahl:	
ϵ_r (1 kHz)	3.88
ϵ_r (10 kHz)	3.86
Dielektrische Stärke	≈ 240 V μ m ⁻¹
Spezifischer Widerstand	$\approx 4 \cdot 10^7$ Ω cm
Brechungsindex n :	
Flüssigkeit (587 nm)	≈ 1.538
post bake (635 nm) ^c	≈ 1.554
Farbe	farblos, transparent
Optischer Verlust (NIR): ^d	
bei 1310 nm	0.2 dB cm ⁻¹
bei 1550 nm	0.6 dB cm ⁻¹

^a Beim Rest handelt es sich um Reste aus der Darstellung, z.B. Photostarter, Lösungsmittel, usw.

^b Zugfestigkeit, Maß für den Widerstand des Materials gegen eine Verformung in einer Richtung

^c Nach zusätzlicher thermischer Aushärtung (vgl. Abschnitt 2.1.2)

^d Maß für die Absorption von optischen Signalen (vgl. Abschnitt 2.1.5)

Precursor *p*-Styryltrimethoxysilan (*p*STMS) im Verhältnis 1:1 gemischt und zur Kondensation gebracht (siehe Abbildung 10). Es werden sehr ähnliche Synthesebedingungen gewählt, wie beim ORMOCER[®]-I. Es sollte sich auch hier eine gleichmäßige Verteilung der Precursoren im Material ergeben. Allerdings müssen dem *p*STMS Inhibitoren zugesetzt werden, da die sehr reaktiven Styrylgruppen sonst schon während der Sol-Gel-Synthese des Harzes vernetzen [71]. Die Dichte nach der Kondensationsreaktion beträgt 1.162 g cm^{-3} [72].

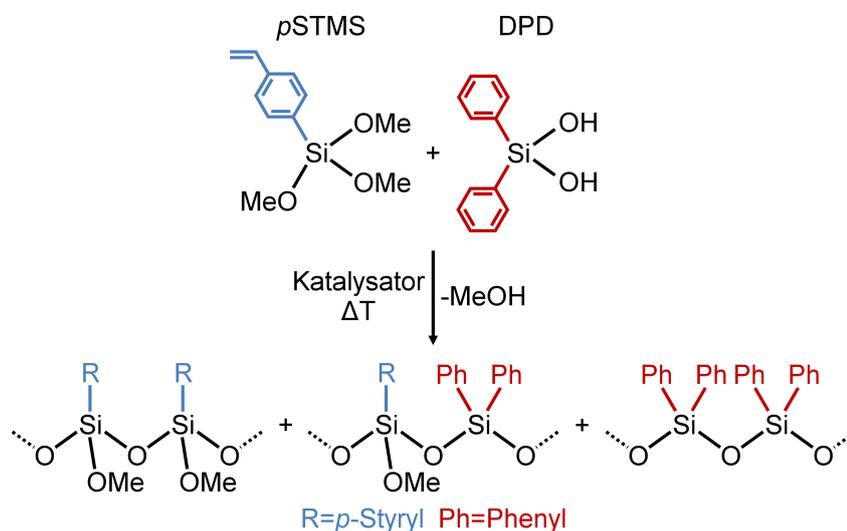


Abbildung 10: Reaktionsgleichung für die Darstellung von ORMOCER[®]-II aus den Precursoren *p*-STMS und DPD.

Anschließend werden dem ORMOCER[®]-II-Harz Photoinitiatoren zugesetzt. Diese ermöglichen die gezielte Polymerisation der Styrylgruppen. Die Dichte steigt auch hier während der Polymerisationsreaktion an und erreicht einen Wert von etwa 1.212 g cm^{-3} [72] bei einem Polymerisationsgrad von etwa 35 % [71]. Im Material können Strukturgrößen von unter 100 nm bei der Erzeugung einzelner Punkte – sogenannter Voxel – in Mehrphotonenpolymerisationsprozessen erreicht werden [12, 73]. Das Ziel im Schwerpunktprojekt, in dessen Rahmen diese Arbeit entstanden ist, ist die optische Erzeugung von dreidimensionalen Strukturen im Sub-100-nm-Bereich. Das ORMOCER[®]-II hat sich hier als möglicherweise geeignetes Material erwiesen.

2.1.7 ORMOCER[®]-DIM01

Das dritte System, das für die Modellierungsstudien verwendet wurde, ist das ORMOCER[®]-DIM01. Im Gegensatz zu den beiden bisher vorgestellten Systemen kommt hier nur eine einzelne Precursorverbindung vom Typ 4 zum Einsatz. Das verwendete Methacryloxymethyldimethylethoxysilan hat nur eine einzige hydrolysierbare Gruppe. Bei der Kondensation kann – neben verbleibendem Edukt – nur ein einziges dimeres Kondensationsprodukt entstehen (vgl. Abbildung 11).

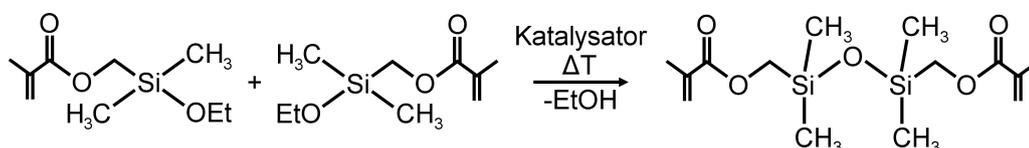


Abbildung 11: Reaktionsgleichung für die Darstellung von ORMOCER[®]-DIM01 aus Methacryloxymethyldimethylethoxysilan.

Das Verhältnis zwischen Precursor und dimerem Kondensationsprodukt beträgt 1:9, wie Silicium-NMR-Messungen zeigen. Damit eignet sich das System DIM01 besonders gut für grundlegendere Untersuchungen, da nur zwei Monomere in einem bekannten Verhältnis berücksichtigt werden müssen. Deshalb wurde es ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit mit Modellierungstechniken untersucht. Die Dichte des Harzes nach der Kondensationsreaktion beträgt 0.991 g cm^{-3} . Die Methacrylatgruppen lassen sich auch bei diesem System photochemisch vernetzen. Dabei steigt die Dichte bei einem Polymerisationsgrad von etwa 38 % auf einen Wert von 1.114 g cm^{-3} [72].

2.2 Strukturgeneration durch Mehrphotonenpolymerisation

Im Schwerpunktprogramm 1327 „Optisch erzeugte Sub-100-nm-Strukturen“, in dessen Rahmen diese Arbeit entstanden ist, wird die Mehrphotonenpolymerisation als Möglichkeit zur Erzeugung von Strukturen mit charakteristischen Größen im Sub-100-nm-Bereich untersucht. Das Verfahren der Mehrphotonenpolymerisation und die verwendeten ORMOCER[®]-Materialien werden am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung weiter entwickelt [12, 74]. Die optischen Elemente zur Fokussierung des eingesetzten Laserlichts werden an der Friedrich-Schiller-Universität Jena sowie am Fraunhofer-Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik in Jena konzipiert und hergestellt [22]. Aufgrund der zentralen Bedeutung der Mehrphotonenpolymerisation im Projekt und als Verfahren zur Strukturierung von Polymeren allgemein wird diese Methodik im folgenden Abschnitt kurz vorgestellt.

In den letzten zwei Jahrzehnten gab es enorme Fortschritte auf dem Gebiet der Lasertechnologie. Insbesondere die Pulsdauern konnten so weit verkürzt werden, dass Pulse im unteren Femtosekundenbereich möglich sind. Auf dieser Basis konnten neuartige Prozesse zur Generation von mikro- und nanometergroßen Strukturen entwickelt werden [6, 7]. Besonders gut eignet sich die Zweiphotonenpolymerisation (2PP) zur Strukturierung von Polymeren. Der zugrunde liegende Zweiphotonenabsorptionsprozess wurde bereits im Jahr 1931 theoretisch vorhergesagt [8], bis zur ersten praktischen Demonstration [9] dauerte es aber noch 66 Jahre. Bei der Zweiphotonenpolymerisation wird ein photosensitives Harz durch die Einstrahlung von ultrakurz- und Laserpulsen polymerisiert. Im Gegensatz zur Einphotonenpolymerisation (1PP) ist es möglich, direkt im Volumen des Harzes zu strukturieren. Die wesentlichen Unterschiede zwischen dem 1PP- und dem 2PP-Prozess sind in Abbildung 12 gezeigt.

Bei der Einphotonenpolymerisation wird überall dort eine Strukturierung des Harzes ausgelöst, wo ein Laserphoton auftrifft. Üblicherweise wird ultraviolettes Laserlicht verwendet. Es kann zwar nur die Oberfläche des Harzes polymerisiert werden, damit wird es aber bereits möglich zweidimensionale Strukturen zu erzeugen. Im Gegensatz dazu wird bei der Zweiphotonenpo-



Abbildung 12: Schematische Darstellung der Einphotonenpolymerisation (1PP) und der Zweiphotonenpolymerisation (2PP) im Vergleich (angepasste Darstellung nach [13]). Während bei der 1PP nur die Oberfläche des Harzes strukturiert werden kann, ermöglicht die 2PP die Strukturierung im Volumen des Harzes. Nur die 2PP erlaubt die Generierung von dreidimensionalen Strukturen in einem Prozessschritt.

lymerisation Laserlicht im nahen Infrarotbereich (NIR-Bereich, ≈ 800 nm) verwendet. Dies hat den Vorteil, dass das Laserlicht beim Auftreffen auf die Harzoberfläche keine Reaktion auslöst. Die Polymerisation wird ausschließlich dort gestartet, wo zwei Photonen auf eine reaktive Gruppe treffen, da nur im Fokus des Laserpulses die Photonendichte so groß ist, dass mit endlicher Wahrscheinlichkeit Zweiphotonenabsorption auftritt. Auf diese Weise wird es möglich, beliebige dreidimensionale Strukturen direkt in das photosensitive Harz zu schreiben, indem der Laserfokus durch die Probe bewegt wird [10]. Damit bietet der 2PP-Prozess den Vorteil, dass dreidimensionale Strukturen in einem Prozessschritt erzeugt werden können. Im Gegensatz dazu müssen bei konventionellen UV-Lithographieverfahren Layer-by-Layer-Techniken zur Erzeugung dreidimensionaler Strukturen eingesetzt werden. Ein weiterer Vorteil der Zweiphotonenpolymerisation ist der nicht-lineare Absorptionsprozess. Da es sich bei der Absorption zusätzlich um einen Schwellwertprozess handelt, kann das durch das Laserlicht vorgegebene Beugungslimit bei der Strukturierung deutlich unterschritten werden [11, 12].

Die photosensitiven Harze, auch Resists genannt, werden in zwei Klassen eingeteilt, die Negativresists und die Positivresists. Bei den Negativresists werden die Stellen im Harz polymerisiert, die erhalten bleiben sollen. Nicht polymerisiertes Material wird durch einen Entwickler aus dem Material herausgelöst. Die Mehrzahl der eingesetzten Harze sind Negativresists. Besonders verbreitet ist das Material SU-8 [14] (siehe Abbildung 13), das in diesem

Bereich oft als Referenz eingesetzt wird. SU-8 ist ein rein organisches Material, die reaktiven Struktureinheiten sind Epoxidgruppen. In neueren Arbeiten werden immer häufiger speziell angepasste Harze verwendet, hier haben sich vor allem die ORMOCER[®]e durch ihre einstellbaren Eigenschaften (vgl. Abschnitt 2.1) bewährt [12].

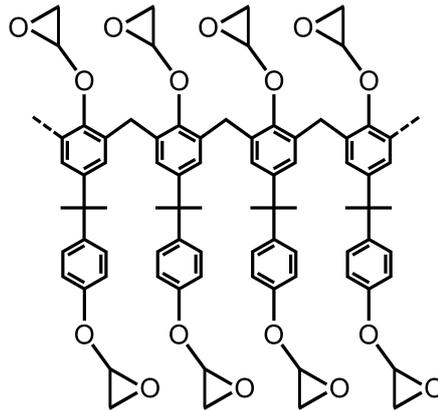


Abbildung 13: Strukturausschnitt aus dem Material SU-8 [14]. SU-8 ist das Referenzmaterial im Bereich der Negativresists für Mehrphotonenpolymerisationsprozesse, die reaktiven Struktureinheiten sind Epoxidgruppen.

Die zweite Klasse sind die Positivresists, hier bleibt das unbelichtete Material erhalten. Alle durch Laserbestrahlung aktivierten Bereiche werden durch den Entwickler aus dem Material herausgelöst. Die Positivresists finden erst seit wenigen Jahren Verwendung in Mehrphotonenpolymerisationsprozessen [75, 76]. In Abbildung 14 sind elektronenmikroskopische Aufnahmen von dreidimensionalen Strukturen zusammengestellt, die die Möglichkeiten der Zweiphotonenpolymerisation demonstrieren.

Die Bilder a) bis d) zeigen, was technisch möglich ist. Auch komplexe Objekte mit beweglichen Komponenten – wie die Windräder in c) – können auf diesem Weg hergestellt werden [64]. Durch Verbesserungen beim Brechungsindex und bei der Strukturtreue konnten photonische Kristalle aus ORMOCER[®]en erfolgreich realisiert werden [77]. So eignet sich die Holzstapel-Struktur (*woodpile structure*) in e) und f) aufgrund ihrer Abmessungen für den Einsatz als photonischer Kristall. Die Hohladeln in g) sind für den Einsatz zur subkutanen Medikamentengabe vorgesehen [63, 78]. Darüber hinaus wurden mikromechanische Elemente, wie Zahnräder [79] und Ventile [80]

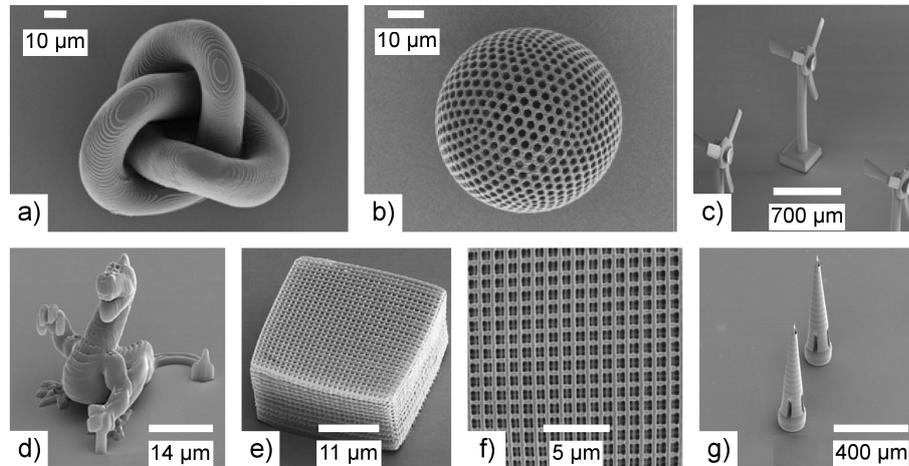


Abbildung 14: Photolithographisch mittels Zweiphotonenpolymerisation erzeugte Strukturen aus ORMOCER[®]-Materialien. a) Knotenstruktur [12], b) Poröse Hohlkugel [12], c) bewegliche Windräder [64], d) Drache [64], e) Holzstapelstruktur (wood-pile structure) [23] f) Nachansicht von e) [23], g) Mikronadeln zur subkutanen Medikamentengabe [64].

im Mikrometermaßstab in 2PP-Prozessen generiert. Auch Wellenleiter [81] und optische Phasenmasken [82] konnten erfolgreich erzeugt werden. Der Einsatz von strukturierten Hybridpolymeren im biomedizinischen Bereich [12, 83] zum Beispiel im Bereich des Tissue Engineering [39, 65] oder als strukturierte biodegradierbare Scaffold-Materialien (RENACER[®]) [84, 85] sind ebenfalls denkbar. Eine Funktionalisierung durch Einbringen biologisch aktiver Verbindungen vor der Strukturierung konnte ebenfalls erfolgreich gezeigt werden [86, 87]. Weitere Anwendungsmöglichkeiten lassen sich erschließen, wenn die Polymerstrukturen in nachfolgenden Prozessschritten funktionalisiert werden. So lassen sich metallische Abbilder von zum Beispiel photonischen Kristallstrukturen durch Chemical Vapour Deposition- (CVD) oder Electroless Plating-Verfahren herstellen [88, 89].

Bei der Verarbeitung von ORMOCER[®]-en in Multiphotonpolymerisationsprozessen spielen sogenannte Photoinitiatoren eine große Rolle. Diese Moleküle absorbieren das eingestrahlte Laserlicht, zerfallen in Radikale und initiieren auf diesem Weg die Verknüpfung der reaktiven C=C-Doppelbindungen in einer radikalischen Polymerisationsreaktion. Ein wichtiger Parameter dabei ist der sogenannte Zweiphotonenabsorptionsquerschnitt (Two Photon Absorption- oder TPA-Querschnitt). Es ist daher wenig verwunder-

lich, dass sich einige Arbeitsgruppen mit der gezielten Synthese von Initiator-molekülen mit möglichst hohen TPA-Querschnitten befassen [90–92], auch wenn der TPA-Querschnitt kommerzieller Initiatoren – wie IRGACURE[®]-369 [93] – für viele Einsatzbereiche bereits ausreicht.

Neben dem TPA-Querschnitt des Photoinitiators spielt die Lebensdauer der reaktiven Radikalspezies eine große Rolle bei der Strukturierung. Je größer die Lebensdauer ist, umso weiter können die Radikale in der gegebenen Zeit diffundieren. Die Lebensdauer der Initiatorradikale hat deshalb genauso einen Einfluss auf die Größe der zu erreichenden Strukturen, wie die Lebensdauer der während des Polymerisationsprozesses entstehenden ORMOCER[®]-Radikale. Ziel ist es aber, möglichst kleine Strukturen zu erhalten, deshalb werden den Lösungen in einigen Strukturierungsexperimenten Inhibitormoleküle zugesetzt, die die auftretenden radikalischen Spezies abfangen und so die Radikallebensdauern verkürzen können. Neben den zugesetzten Inhibitoren wirkt auch vorhandener Luftsauerstoff als Diradikal inhibierend.

Der Einfluss all dieser Diffusionseffekte auf die Licht-Materie-Wechselwirkung und auf die erreichbaren Strukturgrößen wurde experimentell bisher kaum untersucht [12], es gibt aber theoretische Betrachtungen zu den komplexen Zusammenhängen bei der Strukturierung mittels Zweiphotonenpolymerisation [94, 95].

2.3 Krauffeld-basierte Modellierungsmethoden

In den letzten Jahren wurde eine große Zahl an chemisch unterschiedlichen ORMOCER[®]en entwickelt. Die Materialien stellen für die experimentelle Analytik eine große Herausforderung dar. Dies ist zum Einen der amorphen Struktur dieser Systeme geschuldet, zum Anderen handelt es sich bei den ORMOCER[®]-Harzen um Verbindungen aus einer großen Vielfalt an möglichen Monomeren. Hier bieten Computerexperimente die Möglichkeit, die experimentell zugänglichen Daten, wie z.B. die Dichte, an einem Modell zu überprüfen. Auf diese Weise können nicht nur neue Erkenntnisse über bereits bekannte Systeme gewonnen werden, mit geeigneten Modellen kann sogar die Vorhersage von Eigenschaften experimentell noch nicht zugänglicher Systeme ermöglicht werden.

Aufgrund der Vielzahl an möglichen Monomeren, sowie der Vielfalt der zu betrachtenden Systeme kommen für die Simulation von ORMOCER[®]en nur die Kraftfeld-Methoden in Frage. In diesen Simulationen werden relativ einfache mathematische Funktionen, die sogenannten Potentialfunktionen, zur Beschreibung der interatomaren Wechselwirkungen verwendet. Mit den Potentialfunktionen lässt sich die potentielle Energie U eines beliebigen Modells als Funktion der Atompositionen berechnen. In Kraftfeldsimulationen werden zwei Gruppen von Wechselwirkungen unterschieden, die intermolekularen und die intramolekularen Wechselwirkungen. Die intermolekularen Wechselwirkungen umfassen dabei die COULOMB- und die VAN DER WAALS-Wechselwirkungen, sowie gegebenenfalls zusätzlich Wasserstoffbrückenbindungen. Die intramolekularen Wechselwirkungen werden über die Bindungen beschrieben, die im Kraftfeld optimale ("natürliche") Werte für die Länge bzw. den Winkel zugewiesen bekommen. Nehmen die Moleküle von diesem Optimalfall abweichende Konformationen ein, resultiert dies in Spannungsenergien, die mit den entsprechenden Potentialfunktionen berechnet werden können. Wird nun eine Geometrieoptimierung durchgeführt, werden die Positionen der Atome so lange gegeneinander verschoben, bis diese Spannungsenergien minimal werden. Wie gut die Ergebnisse einer solchen Geometrieoptimierung ausfallen, hängt dabei insbesondere von der Güte des verwendeten Kraftfeldes ab. Hier kommt es vor allem auf die Wahl der richtigen Potential-

funktionen und auf eine gute Parametrisierung an [96]. Nur dann werden die Kräfteverhältnisse im System so gut wiedergegeben, dass verlässliche Ergebnisse geliefert werden. Eine wichtige Limitierung von Kraftfeldsimulationen sind die berechneten potentiellen Energien, die in den allermeisten Fällen nicht mit experimentell gemessenen oder mit in *ab initio*-Simulationen berechneten Werten übereinstimmen. Oftmals ist die genaue Berechnung der Energie einer Konformation aber gar nicht von Interesse, es werden vielmehr lokale Minima oder das globale Minimum gesucht, also energetisch besonders günstige Konformationen. Durch Bestimmung der potentiellen Energie für eine Vielzahl von Konformationen lässt sich darüber hinaus die Form der Energiehyperfläche eines Moleküls modellieren [96].

2.3.1 Vorteile von Kraftfeldmethoden gegenüber *ab initio*-Methoden

Die Kraftfeldsimulationen haben sich zu einem unverzichtbaren Werkzeug für die Lösung einer Vielzahl an Problemen entwickelt, da sie gegenüber anderen theoretischen Methoden einige entscheidende Vorteile haben. Hier ist insbesondere die vergleichsweise hohe Geschwindigkeit als Vorteil gegenüber den *ab initio*- oder den semiempirischen Methoden zu nennen. Die benötigte Rechenzeit steigt in Kraftfeldsimulationen mit N^2 an, wobei N die Anzahl der modellierten Atome im System ist. Bei semiempirischen Simulationen steigt die benötigte Rechenzeit hingegen bereits mit n^2 bis n^3 , während sie im *ab initio*-Bereich sogar mit n^4 ansteigt. n entspricht dabei der Anzahl der verwendeten Basisfunktionen. Darüber hinaus ist das Konzept der Kraftfeldsimulationen dem Chemiker leicht zugänglich. Gebräuchliche Begriffe wie die Deformation von Bindungslängen und -winkeln, Torsionsspannungen oder VAN DER WAALS-Wechselwirkungen bilden die Basis für die eingesetzten Potentialfunktionen, sie lassen sich entsprechend im Kraftfeld wiederfinden. Der dritte Vorteil ist, dass mit Kraftfeldrechnungen bei entsprechend guter Parametrisierung auch sehr gute Strukturen für bisher unbekannte Moleküle erzeugt werden können. Diese Strukturvorschläge können dann z.B. als Startpunkt einer höherwertigen Simulation, etwa auf *ab initio*-Niveau, eingesetzt werden [96].

2.3.2 Methoden

In der theoretischen Chemie ist das Kernproblem, das es zu lösen gilt, die Berechnung der Energie eines Systems. Gerade im Festkörper wird diese Berechnung aber schnell sehr aufwändig, da die Positionen aller Atomkerne und aller Elektronen die Gesamtenergie eines Systems beeinflussen. In der Quantenmechanik wird dieses Problem häufig umgangen, indem der Einfluss der Elektronen zusammen mit dem Kern zu einem effektiven Atom zusammengefasst wird. Mit dieser Vereinfachung lässt sich die Gesamtenergie zerlegen. Dabei werden die Einzelenergien der Atome (1. Term) und die interatomaren Wechselwirkungen (im 2. Term zwischen Atompaaren, im 3. Term zwischen drei Atomen, ...) einzeln aufsummiert und die Gesamtenergie U dann durch Addition aller Teilsummen berechnet:

$$U = \sum_{i=1}^N U_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N U_{ij} + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N U_{ijk} + \dots \quad (3)$$

In der Quantenchemie wird zur Vereinfachung der Energieberechnung sehr häufig auf die HARTREE-FOCK-Näherung zurückgegriffen. Dabei werden die Wellenfunktionen aller Elektronen im System zu einer Gesamtwellenfunktion zusammengefasst, dem sogenannten HARTREE-Produkt. Die Elektronen wechselwirken dann nur noch mit dem gemittelten Feld der verbleibenden Elektronen, aus dem Mehrteilchenproblem wird ein Einteilchenproblem.

In Kraftfeldsimulationen werden die Elektronen gar nicht explizit berücksichtigt. Die Elektronen werden mit dem Kern als starre Kugel behandelt. Der Einfluss der Elektronen findet sich aber implizit in den Parametern der verwendeten Potentialfunktionen wieder. Der Rechenaufwand bei Kraftfeldsimulationen wird im Vergleich zu *ab initio*- oder semiempirischen Methoden deutlich verringert, da die Beiträge der Elektronen nicht mehr separat berechnet werden müssen.

2.3.3 Wechselwirkungen und ihre Beschreibung im Kraftfeld

Im Bereich der Kraftfeldrechnungen wird, wie bereits erwähnt, zwischen intermolekularen und intramolekularen Wechselwirkungen unterschieden. Bei den intermolekularen Wechselwirkungen spielen, insbesondere bei ionischen Festkörpern, die elektrostatischen COULOMB-Wechselwirkungen die wichtigste Rolle. Ihr Energiebeitrag wird über die COULOMB-Gleichung berechnet:

$$U_{ij}^{Coulomb} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (4)$$

- q_i, q_j : Ladung der Ionen i und j
 ϵ_0 : dielektrische Feldkonstante
 r_{ij} : Abstand der geladenen Teilchen

Obwohl es sich bei dieser Gleichung um eine relativ einfache mathematische Beziehung handelt, ist die Berechnung der COULOMB-Energie mit einem Problem behaftet. Für eine exakte Berechnung müsste die elektrostatische COULOMB-Wechselwirkung theoretisch bis zu unendlich großen Abständen berücksichtigt werden. Ihr Betrag nimmt zwar mit steigendem Abstand zwischen den Ionen ab, dafür steigt die Zahl an wechselwirkenden Partnern an. Dies führt zu einer deutlichen Erhöhung der benötigten Rechenzeit. Um dieses Problem zu umgehen können unterschiedliche Ansätze verfolgt werden. Eine besonders weit verbreitete Methode, um die Berechnung des COULOMB-Beitrags zur Gesamtenergie zu beschleunigen, ist die sogenannte EWALD-Näherung [97]. Unter der Voraussetzung, dass Ladungsneutralität herrscht und dass das zu berechnende System ein Gesamtdipolmoment von Null aufweist, kann der COULOMB-Term einer LAPLACE-Transformation unterworfen werden. Der resultierende Ausdruck kann in zwei Komponenten zerlegt werden. Beide Komponententerme werden als Reihe entwickelt, die eine im realen Raum, die andere im reziproken Raum, da so für jeden Einzelterm eine schnellere Konvergenz erreicht werden kann.

Zur Behandlung von Atomladungen in Kraftfeldsimulationen gibt es zwei Möglichkeiten. Auf der einen Seite können Formalladungen, also ganzzah-

lige Werte für die Ladung, zugewiesen werden. Dies geschieht unter anderem bei einatomigen Ionen, die Ladung entspricht der formalen Ladung des Ions. Ein Chlorid-Ion (Cl^-) bekommt zum Beispiel die Ladung -1 zugewiesen. Die andere Alternative ist die Vergabe von Partialladungen. Dabei bekommt jedes Atom abhängig von seiner chemischen Umgebung einen Wert für die Ladung zugewiesen, der nun nicht mehr ganzzahlig sein muss. Das Kohlenstoffatom im Methan (CH_4) bekommt zum Beispiel im COMPASS-Kraftfeld den Wert -0.212 zugewiesen. Werden in einem Ion oder einem Molekül Partialladungen zugewiesen, so muss die Addition aller Partialladungen der Formalladung des Ions oder des Moleküls entsprechen. Am Beispiel des Methans im COMPASS-Kraftfeld heißt das, dass die Protonen die Partialladung $+0.053$ zugewiesen bekommen. Die Summe entspricht dann der Formalladung 0 des Methanmoleküls ($4 \cdot 0.053 - 0.212 = 0$).

In den meisten Fällen werden Atome in Kraftfeldsimulationen mit dem sogenannten *rigid-ion*-Modell simuliert. Dabei wird das Atom als starre Kugel ohne räumliche Ausdehnung behandelt. Die Ladung des Atoms (Partial- oder Formalladung) entspricht einer Punktladung, es erfolgt keine Unterscheidung zwischen Atomkern und Elektronenhülle. Eine alternative Beschreibung ermöglicht das sogenannte *shell*-Modell nach DICK und OVERHAUSER [98]. Es wird bei einigen Kraftfeldmethoden verwendet, um die Polarisierbarkeit von größeren Ionen, wie z.B. dem Iodid-Ion, in der Simulationen beschreiben zu können. Im *shell*-Modell werden Elektronenhülle (*shell*) und Atomkern (*core*) separat behandelt. Der Atomkern beinhaltet den positiven Ladungsanteil, deshalb bekommt der *core* stets eine positive Ladung zugewiesen. Die *shell* repräsentiert die Elektronenhülle und erhält deshalb nahezu immer eine negative Ladung. Positive *shell*-Ladungen werden hingegen nur bei einigen zweiwertigen Erdalkalimetallkationen sowie bei Seltenerdmetallkationen, wie Neodym oder Europium, verwendet [99]. Die Summe der Ladungen von *core* und *shell* entspricht der Formalladung des simulierten Atoms. Die Wechselwirkung zwischen dem *core* und der *shell* erfolgt über ein harmonisches Potential (Gleichung 5), COULOMB-Wechselwirkungen zwischen den beiden Komponenten im *shell*-Modell werden nicht berücksichtigt.

$$U_{core-shell}^{Shell} = \frac{1}{2} k_{cs} r_{cs}^2 \quad (5)$$

k_{cs} : Kraftkonstante für die Verschiebung der *shell* gegenüber dem *core*

r_{cs} : Abstand zwischen *core* und *shell*

Kurzreichweitige abstoßende Wechselwirkungen gehen von den äußeren Elektronen aus, die Polarisierung einer Elektronenhülle geschieht im Wesentlichen durch eine Verschiebung der Valenzelektronen. Deshalb werden kurzreichweitige Wechselwirkungen in einem Kraftfeld, das sich des *shell*-Modells bedient, immer zwischen zwei *shells* bzw. zwischen einem *core* und einer *shell* berechnet, nicht aber zwischen zwei *cores*. Die Abbildung 15 zeigt die Aufteilung in *core* und *shell* sowie die Verbindung über eine harmonische Feder in schematischer Form.

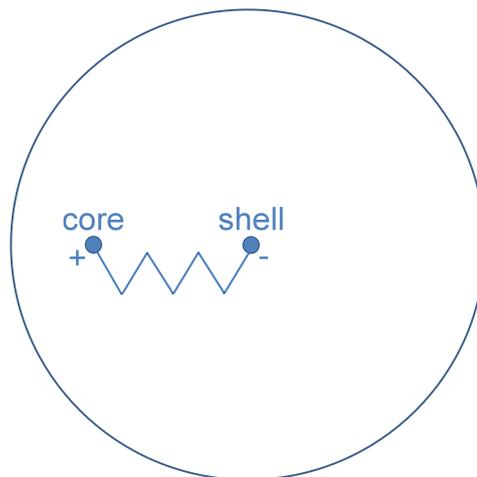


Abbildung 15: Schematische Darstellung des *shell*-Modells nach DICK und OVERHAUSER. Mit *shell* wird der Ladungsschwerpunkt der negativ geladenen Schale (durch den Kreis symbolisiert), mit *core* der des positiv geladenen Kerns bezeichnet.

Die zweite Form der intermolekularen Wechselwirkungen beinhaltet die kurzreichweitige Abstoßung der Elektronenwolken zweier Atome (PAULI-Kräfte) sowie die durch induzierte Dipole hervorgerufene Anziehung (LONDON-Kräfte). Diese beiden zusammen als VAN DER WAALS-Kräfte bezeichneten Wechselwirkungen werden im Kraftfeld wahlweise durch ein BUCKINGHAM- (Gleichung 6) [100] oder durch ein LENNARD-JONES-Potential [101] be-

schrieben. Für das LENNARD-JONES-Potential sind dabei zwei Formen geläufig, die (12-6)-Variante (Gleichung 7) und die (9-6)-Variante (Gleichung 8).

$$U_{ij}^{Buckingham} = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \left(\frac{C_6}{r_{ij}^6}\right) \quad (6)$$

$$U_{ij}^{12-6-LJ} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (7)$$

$$U_{ij}^{9-6-LJ} = \varepsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{0,ij}}{r_{ij}}\right)^9 - 3 \left(\frac{r_{0,ij}}{r_{ij}}\right)^6 \right] \quad (8)$$

- A_{ij}, C_6, ρ_{ij} : empirische Parameter im BUCKINGHAM-Potential
 A_{ij}, B_{ij} : empirische Parameter im 12-6-LENNARD-JONES-Potential
 $r_{0,ij}, \varepsilon_{ij}$: empirische Parameter im 9-6-LENNARD-JONES-Potential
 r_{ij} : Abstand zwischen den Mittelpunkten der geladenen Teilchen

Die drei genannten Potentialfunktionen bestehen dabei aus zwei Summanden. Der erste Term beschreibt die repulsiven Kräfte, die mit kleiner werdendem Abstand sehr schnell ansteigen (exponentiell bzw. mit hoher Potenz). Der zweite Term beschreibt den attraktiven Anteil, er erhält deshalb ein negatives Vorzeichen. Da der attraktive Term (sechste Potenz) weniger stark vom Abstand der Wechselwirkungspartner abhängt als der repulsive Term (9. bzw. 12. Potenz oder exponentiell), ergibt sich bei der zugehörigen Potentialfunktion ein Minimum beim Gleichgewichtsabstand r_0 (s. Abb. 16).

Die Abstoßung zwischen zwei sich überlappenden Elektronendichten steigt exponentiell mit sinkendem Abstand. Auf der Basis dieser Beobachtung sollte das BUCKINGHAM-Potential das geeignetere Potential zur Beschreibung der VAN DER WAALS-Wechselwirkungen sein. In vielen Fällen wird trotzdem auf das LENNARD-JONES-Potential zurückgegriffen, da sich das BUCKINGHAM-Potential bei sehr kurzen interatomaren Abständen (r_{ij}) umkehrt (s. Abbildung 17). In Systemen, in denen sehr kurze Abstände zwischen Wechselwirkungspartnern auftreten, kann es deshalb bei der Verwendung des BUCKINGHAM-Potentials zu einer ungewollten Fusion der beiden Ionen kommen [102]. Beim LENNARD-JONES-Potential wird das, insbesondere in der (12-6)-Form,

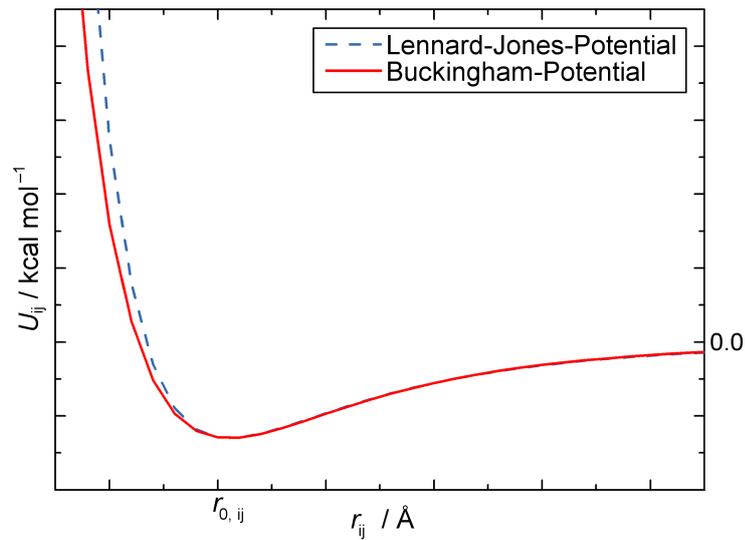


Abbildung 16: Vergleichende Darstellung des BUCKINGHAM- und des LENNARD-JONES-Potentials.

durch die eher überschätzte Abstoßung bei kürzer werdendem Abstand (r_{ij}) wirkungsvoll verhindert.

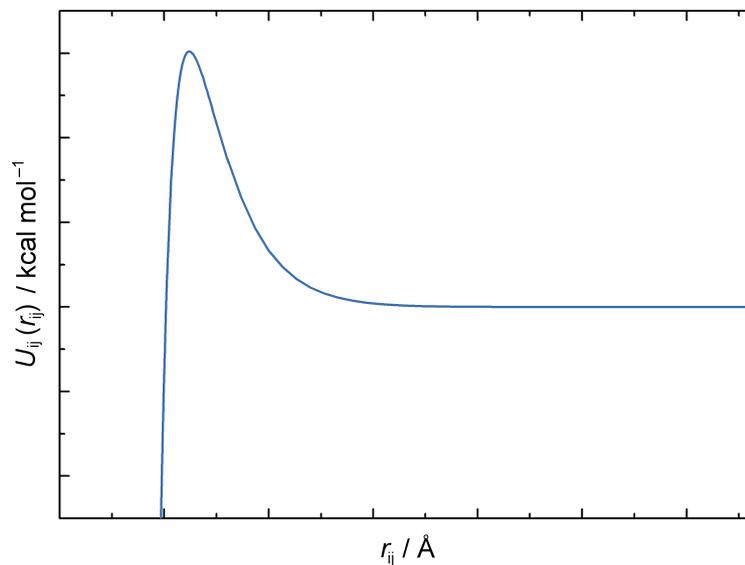


Abbildung 17: Erweiterte Darstellung des BUCKINGHAM-Potentials mit kürzeren interatomaren Abständen (angepasste Darstellung nach [103]). Der große Nachteil des BUCKINGHAM-Potentials ist, dass es bei sehr kurzen interatomaren Abständen wieder stark anziehend wird, es kann zu einer ungewollten Fusion der Wechselwirkungspartner kommen.

Eine geeignete Methode zur Beschleunigung von Kraftfeldrechnungen ist die Einführung von *cut-off*-Distanzen für die Potentialfunktionen. Steigt der Abstand zwischen zwei wechselwirkenden Atomen über den *cut-off*-Abstand, wird die Wechselwirkung nicht mehr berechnet. Werden die *cut-off*-Distanzen groß genug gewählt, hat diese Vereinfachung keinen wesentlichen Einfluss auf die berechnete Gesamtenergie mehr, die Rechenzeiten können aber deutlich reduziert werden.

Es gibt zwei grundsätzliche Methoden zur Einführung dieser Begrenzung. Bei der ersten Möglichkeit wird ein fester Abstand als *cut-off*-Abstand (r_1) definiert. Bei diesem Abstand wird die potentielle Energie der Wechselwirkung unabhängig vom Verlauf der Potentialfunktion auf Null gesetzt, bei größeren Abständen wird die Wechselwirkungsenergie nicht mehr berechnet (rote gestrichelte Kurve in Abbildung 18). Diese Methode hat den Vorteil, dass sie einfach zu implementieren ist und wenig Rechenzeit benötigt. Nachteilig ist, dass sich beim *cut-off*-Abstand eine Diskontinuität bei der potentiellen Energie ergibt. Dieser Nachteil wird bei der zweiten Methode umgangen. Dazu wird zwischen zwei Abständen r_1 und r_2 eine Abklingfunktion (*switching function*) definiert. Diese Funktion wird mit der Potentialfunktion multipliziert. Dadurch sinkt die potentielle Energie zwischen den Abständen r_1 und r_2 kontinuierlich bis auf den Wert Null (orange gestrichelt-gepunktete Kurve in Abb. 18). In manchen Fällen wird die *switching function* auch auf den gesamten Abstandsbereich angewendet [103].

Die beiden vorgestellten intermolekularen Wechselwirkungen werden aber in der Regel nur bei Atompaaaren berechnet, die mindestens drei Bindungen voneinander entfernt sind oder nicht zum gleichen Molekül gehören. Bei allen anderen Atomen werden stattdessen spezielle Potentiale zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse verwendet. So können kovalente Bindungen zwischen zwei Atomen mit einem harmonischen (Gleichung 9), mit einem kubischen (Gleichung 10) oder mit einem MORSE-Potential (Gleichung 11) beschrieben werden, die drei Potentialverläufe sind zusammenfassend in Abbildung 19 gezeigt.

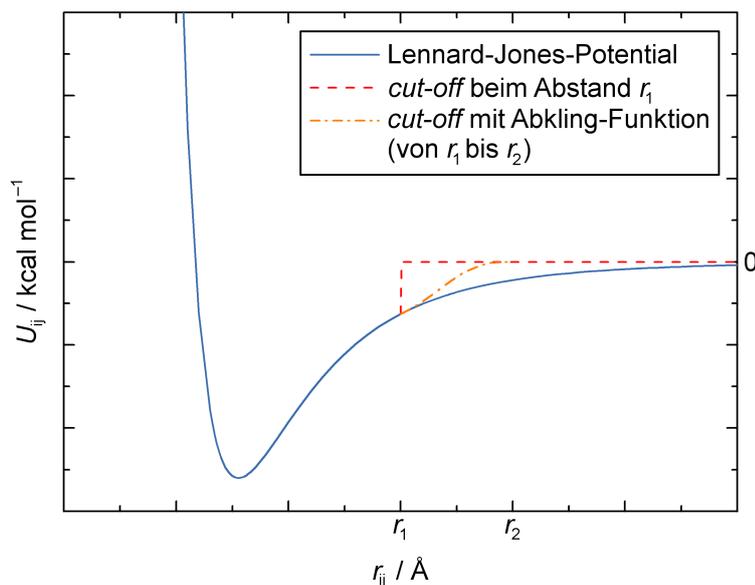


Abbildung 18: Darstellung des LENNARD-JONES-Potentials (blau) mit *cut-off*. Gezeigt sind zwei übliche Varianten zur Einführung eines *cut-off*-Abstandes. Bei der ersten Variante (rot, gestrichelt) wird die potentielle Energie am *cut-off*-Abstand r_1 auf Null gesetzt, bei größeren Abständen wird die Wechselwirkungsenergie nicht mehr berechnet. Bei der zweiten Variante wird eine Abklingfunktion (*switching function*) verwendet, durch die die potentielle Energie zwischen den Abständen r_1 und r_2 auf Null absinkt. Bei Abständen überhalb von r_2 wird auch hier die Wechselwirkungsenergie nicht mehr berechnet.

$$U_{ij}^{\text{harmonisch}} = \frac{1}{2}k(r_{ij} - r_{0,ij})^2 \quad (9)$$

$$U_{ij}^{\text{kubisch}} = \frac{1}{2}k_1(r_{ij} - r_{0,ij})^2 + \frac{1}{2}k_2(r_{ij} - r_{0,ij})^3 \quad (10)$$

$$U_{ij}^{\text{Morse}} = D_e \left[(1 - \exp(-\beta(r_{ij} - r_{0,ij})))^2 \right] \quad (11)$$

- k : Kraftkonstante im harmonischen bzw. im kubischen Potential
- D_e : MORSE-Parameter, \propto zur Dissoziationsenergie
- β : Steifeparameter, \propto zur Bindungsstärke
- $r_{0,ij}$: Gleichgewichtsbindungslänge
- r_{ij} : Abstand zwischen den Mittelpunkten der geladenen Teilchen

Das parabelförmige harmonische Potential beschreibt die Verhältnisse in der Nähe des idealen Bindungsabstandes gut, steigt aber auch zu größeren interatomaren Abständen quadratisch an. Die Dissoziation kann nicht wieder-

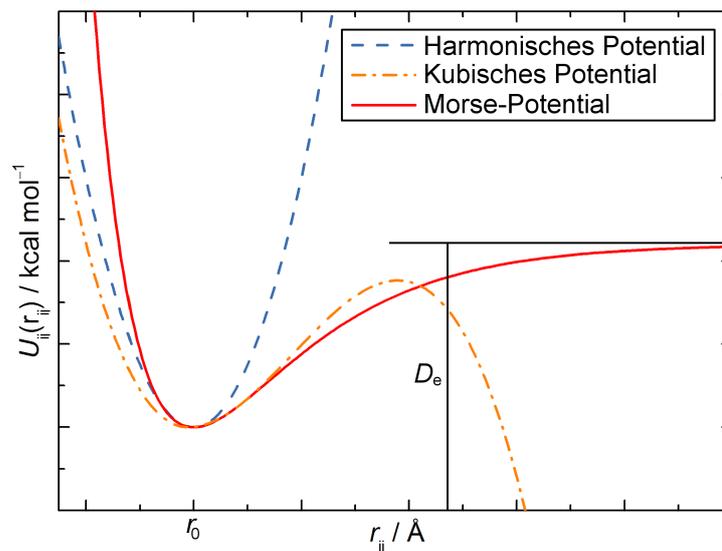


Abbildung 19: Vergleichende Darstellung des harmonischen, des kubischen und des MORSE-Potentials.

gegeben werden. Deshalb wird manchmal auf ein Potential zurückgegriffen, dass das harmonische Potential um einen kubischen Term ergänzt. Damit kann die Abweichung vom harmonischen Potentialverlauf hin zu größeren interatomaren Abständen beschrieben werden. Allerdings ergibt sich bei größeren Abständen wieder eine attraktive Wechselwirkung (vgl. Abb. 19). Die beste Beschreibung liefert hingegen das MORSE-Potential, dass bei kurzen interatomaren Abständen ähnlich verläuft, wie das harmonische oder das kubische Potential. Allerdings verläuft das MORSE-Potential bei größer werdenden interatomaren Abständen asymptotisch gegen den Wert Null, das Atompaar „dissoziiert“. Wenn es auf kurze Rechenzeiten ankommt, werden das harmonische oder das kubische Potential verwendet. Die Verwendung des MORSE-Potentials benötigt deutlich mehr Rechenzeit aufgrund des exponentiellen Anteils aus der repulsiven Wechselwirkung und wird deshalb dann bevorzugt, wenn eine möglichst genaue Beschreibung des Bindungsverhaltens erwünscht ist.

Neben den einfachen Bindungen werden auch Winkeländerungen (Abb. 20, links) zwischen zwei Bindungen berücksichtigt. Dafür kommt ein Dreikörperterm zum Einsatz, meist auf Basis des harmonischen Potentials (Gleichung 12). Die Torsionswinkel (Abb. 20, rechts) müssen mit einer periodischen Potentialfunktion berechnet werden, da nach einer Änderung des Torsionswin-

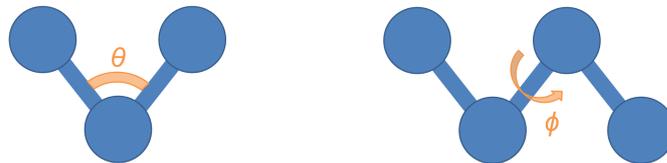


Abbildung 20: Darstellung der Drei- und der Vierkörperwechselwirkung.

kels um 360° der Ausgangszustand wieder erreicht wird. Eine häufig zu findende Variante ist die Beschreibung von Torsionen mit einem Vierkörperterm auf der Basis der Cosinusfunktion (Gleichung 13).

$$U_{ijk}^{bond-bending} = \frac{1}{2}k_2(\theta - \theta_0)^2 \quad (12)$$

$$U_{ijkl}^{Torsion} = k_4(1 + m \cos(n\phi - \phi_0)) \quad (13)$$

- k_2 : Kraftkonstante für die Änderung des Bindungswinkels
- θ_0 : Winkel zwischen den Bindungen i-j und j-k im Gleichgewichtszustand
- k_4 : Kraftkonstante für die Veränderung des Torsionswinkels
- ϕ_0 : Torsionswinkel im Gleichgewichtszustand
- n : Periodizität bezüglich der Rotation um die zentrale Bindung

2.3.4 Energieminimierung

Mit den vorgestellten Potentialfunktionen lässt sich die Innere Energie U eines Systems bei einer vorgegebenen Konformation berechnen. Dies ist in den meisten Simulationen aber nur der erste Schritt. Von größerem Interesse bei der Modellierung ist das Auffinden von energetisch günstigen Strukturen, den Energieminima. Dazu werden, ausgehend von der vorgegebenen Startstruktur, die Atome im System so lange nach definierten Algorithmen gegeneinander verschoben, bis die energetisch günstigste Anordnung erreicht wird. Das Ergebnis entspricht in den meisten Fällen einem lokalen Minimum. Eine große Herausforderung in Kraftfeldsimulationen ist aber das Auffinden des globalen Minimums, also der Konfiguration mit der günstigsten Energie (vgl. Abbildung 21).

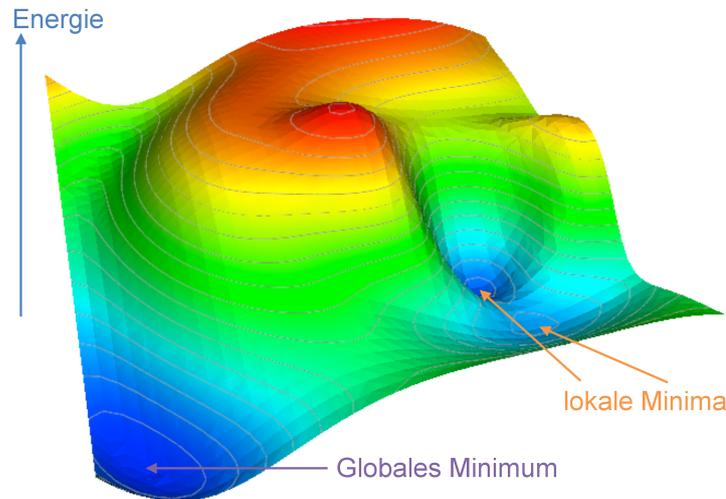


Abbildung 21: Beispiel für eine dreidimensionale Energiehyperfläche (angepasste Darstellung nach [104]).

Die gängigen Methoden, mit denen Minima auf der Potentialhyperfläche bestimmt werden können, sind in zwei Gruppen aufgeteilt:

1. *nicht-derivative Methoden* bei denen die Ableitung der Energie nicht verwendet wird und
2. *derivative Methoden* die die Ableitung der Energie mit einbeziehen.

Die bekannteste nicht-derivative Methode ist die Simplex-Methode (Abbildung 22). Dabei wird ein Polyeder mit $M + 1$ Ecken verwendet. M entspricht dabei der Anzahl an Variablen, die die Potentialhyperfläche bestimmen, der Polyeder wird als Simplex bezeichnet. Im folgenden soll zur Illustration eine Potentialhyperfläche verwendet werden, die nur von zwei Variablen (x und y) abhängt. Abbildung 22 zeigt eine derartige Potentialhyperfläche mit den ersten Minimierungsschritten nach der Simplex-Methode. M ist im Beispielfall zwei, so dass das Simplex ein Dreieck ist.

Zunächst wird das erste Simplex bestimmt (dunkelrotes Dreieck). Dazu wird die Energie der Startkonfiguration (Punkt 1) berechnet, anschließend werden die beiden weiteren Punkte des Dreiecks (2 und 3) ermittelt. Dazu werden zu den x - und y -Werten definierte Inkremente addiert und die Energie an beiden

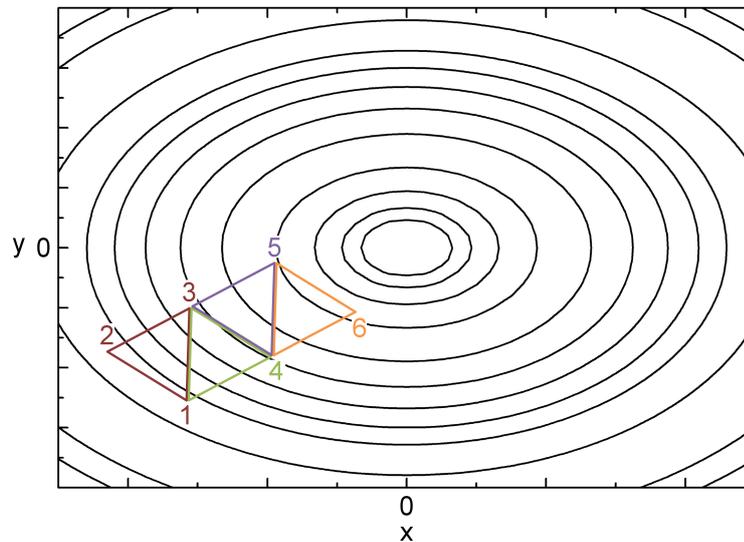


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Simplex-Methode am Beispiel einer Funktion $f = f(x, y)$ (angepasste Darstellung nach [103]).

Punkten berechnet. Der Punkt mit der höchsten Energie, im Beispiel ist das Punkt 2, wird am Schwerpunkt des ersten Simplexes gespiegelt. Dadurch ergibt sich Punkt 4 auf der Hyperfläche, die Punkte 1, 3 und 4 spannen das zweite Simplex auf (grünes Dreieck). An dieser Stelle wird wieder der Punkt mit der höchsten Energie (Punkt 1) am Schwerpunkt gespiegelt. Dadurch wird Punkt 5 auf der Hyperfläche erreicht, die Punkte 3, 4 und 5 spannen das dritte Simplex (violett) auf. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis der Energiegewinn kleiner als ein definierter Konvergenzwert wird.

Die Simplex-Methode ist besonders nützlich, wenn die Startkonfiguration einem energetisch sehr ungünstigen Punkt auf der Potentialhyperfläche entspricht. Mit ihr wird für fast jeden Startpunkt eine energetisch bessere Struktur gefunden. Die Methode ist aber sehr rechenzeitintensiv, besonders aufwändig ist dabei die Berechnung des ersten Simplexes, da hierfür $M + 1$ Energieberechnungen durchgeführt werden müssen. Ein weiterer Nachteil ist, dass bei der Verwendung von Simplexen das Minimum, abhängig von der Größe des Simplexes, nicht beliebig gut angenähert werden kann. Dieser Nachteil wird durch einige Weiterentwicklungen dieser Methode ausgeglichen, die auch ein Expandieren oder ein Kontrahieren des Simplexes erlauben.

Neben der Simplex-Methode hat sich die sogenannte sequentielle univariate Methode etabliert, bei der immer nur eine Variable freigegeben wird. Es werden neben dem Startpunkt (Punkt 1 in Abbildung 23) zwei weitere Punkte (2 und 3) auf der Potentialhyperfläche bestimmt, indem nacheinander zwei Inkremente zu der zu optimierenden Variable (hier x) addiert werden. Dann wird ein Polynom-Fit an den drei Punkten durchgeführt und das Minimum der Fitfunktion berechnet (4). Die freie Variable wird auf den Wert des Minimums der Fitfunktion gesetzt. Anschließend wird die zweite Variable (hier y) freigegeben. Auf diese Weise werden cyclisch alle Variablen nacheinander verbessert. Die sequentielle univariate Methode konvergiert in vielen Fällen schneller, als die Simplex-Methode, allerdings wird sie ineffizient, wenn es eine starke Abhängigkeit der einzelnen Variablen untereinander gibt.

Es hat sich bei der Energieminimierung als hilfreich erwiesen, wenn neben der Energie auch die ersten und zweiten Ableitungen der Energie zur Lösung des Problems verwendet werden (derivative Methoden). Eine weit verbreitete Methode, die die erste Ableitung der Energie berücksichtigt, ist die Methode des steilsten Abstiegs (*steepest descent*) [105]. Zu Beginn werden die Energie der Startstruktur und der Gradient der Energie berechnet. Die erste Annäherung an das nächstgelegene Minimum erfolgt dann in der Richtung, in der die Energie auf der Potentialhyperfläche am stärksten abnimmt (steilstes Gefälle). Entlang der gewählten Richtung wird der Punkt der niedrigsten Energie gesucht. Ausgehend vom Minimum der Linie wird die Suche in einer neuen Richtung fortgeführt, die Suchrichtung für den zweiten Schritt wird orthogonal zur ersten gewählt. Wieder wird entlang einer Linie das Minimum gesucht bevor die Suche nach dem Minimum in der dritten, wieder orthogonal zur vorherigen gewählten, Richtung fortgesetzt wird. Es wird so lange eine neue Richtung eingeschlagen, bis die vorher festgelegten Konvergenzkriterien erfüllt werden. Für eine sehr einfache Potentialhyperfläche ist die Energieminimierung mit der Methode des steilsten Abstiegs in der Abbildung 24 exemplarisch gezeigt, das Minimum wird hier bereits nach drei Schritten gefunden.

Die Minimierung in einer Suchrichtung erfolgt bei der *steepest descent*-Methode häufig mit einer sogenannten Liniensuche (*line search*, schematische Darstellung in Abb. 25). Dabei werden drei Punkte auf einer Linie entlang der

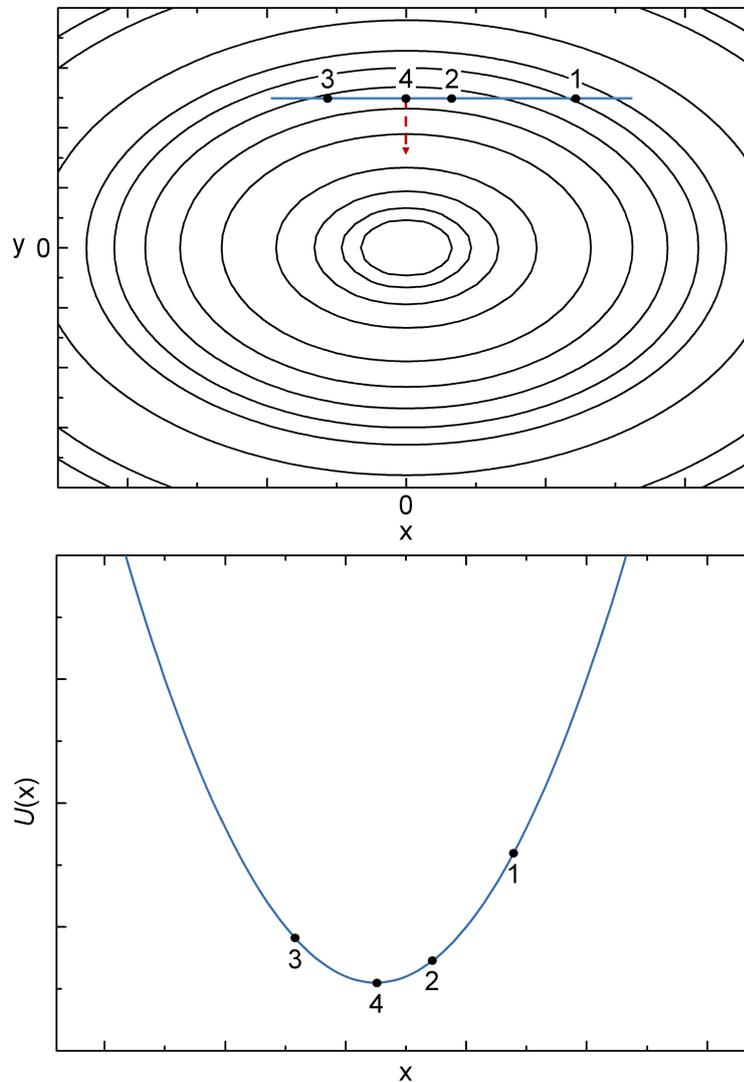


Abbildung 23: Schematische Darstellung der sequentiell univariaten Methode am Beispiel einer Funktion $f = f(x,y)$. Ausgehend von Punkt 1 wird zu einer Variablen, hier x , zwei mal das gleiche Inkrement addiert. Es ergeben sich die Punkte 2 und 3. An allen drei Punkten wird die Energie berechnet. Anschließend wird eine Fitparabel der potentiellen Energie in Abhängigkeit der x -Koordinate bestimmt, die Punkte 1 bis 3 müssen auf der Parabel liegen. Das Minimum der Parabel liefert Punkt 4. Ausgehend von Punkt 4 wird das gleiche Verfahren nun für y wiederholt (oben, durch Pfeil gekennzeichnet). Für das gezeigte einfache Beispiel würde das Minimum bereits erreicht werden.

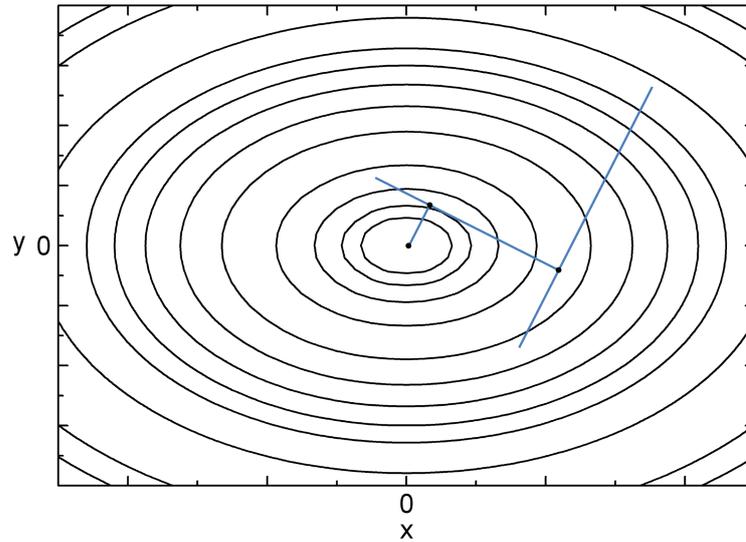


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Methode des steilsten Abstiegs (*steepest descent*, angepasste Darstellung nach [103]).

gewählten Suchrichtung bestimmt, die Energien an diesen Punkten müssen folgende Bedingung erfüllen:

$$U(2) < U(1) < U(3) \quad (14)$$

Mit den drei gewählten Punkten wird eine Parabel konstruiert und der Ursprung der Parabel (minimale Energie) aus der ersten Ableitung berechnet. Der vierte Punkt der *line search* ergibt sich dann durch Projektion des berechneten Parabelursprungs auf die Potentialhyperfläche. Nun werden die Punkte 1,2 und 4 für die Berechnung der zweiten Fitparabel verwendet. Der fünfte Punkt wird dann wieder durch Projektion des Ursprungs erhalten. Dabei wird so lange immer wieder eine neue Parabel berechnet, bis das Minimum entlang der Suchrichtung gefunden wurde. Die Berechnung der Ableitung für jede Fitparabel während der Liniensuche wird aber schnell sehr rechenzeintensiv. Deshalb wird die Schrittweite bei der *steepest descent*-Methode in manchen Fällen stattdessen „zufällig“ gewählt (Arbitrary Step Approach). Die erste Schrittweite wird vor Beginn der Simulation fest definiert, für alle weiteren Iterationen wird die Schrittweite vergrößert, wenn ein Energiegewinn erzielt wurde. Steigt die Energie hingegen an, wird die Schrittweite verkürzt und die Suchrichtung umgekehrt. Das wird so lange wiederholt, bis die Konvergenz erreicht wurde. Meistens werden beim Arbitrary Step Approach zwar mehr

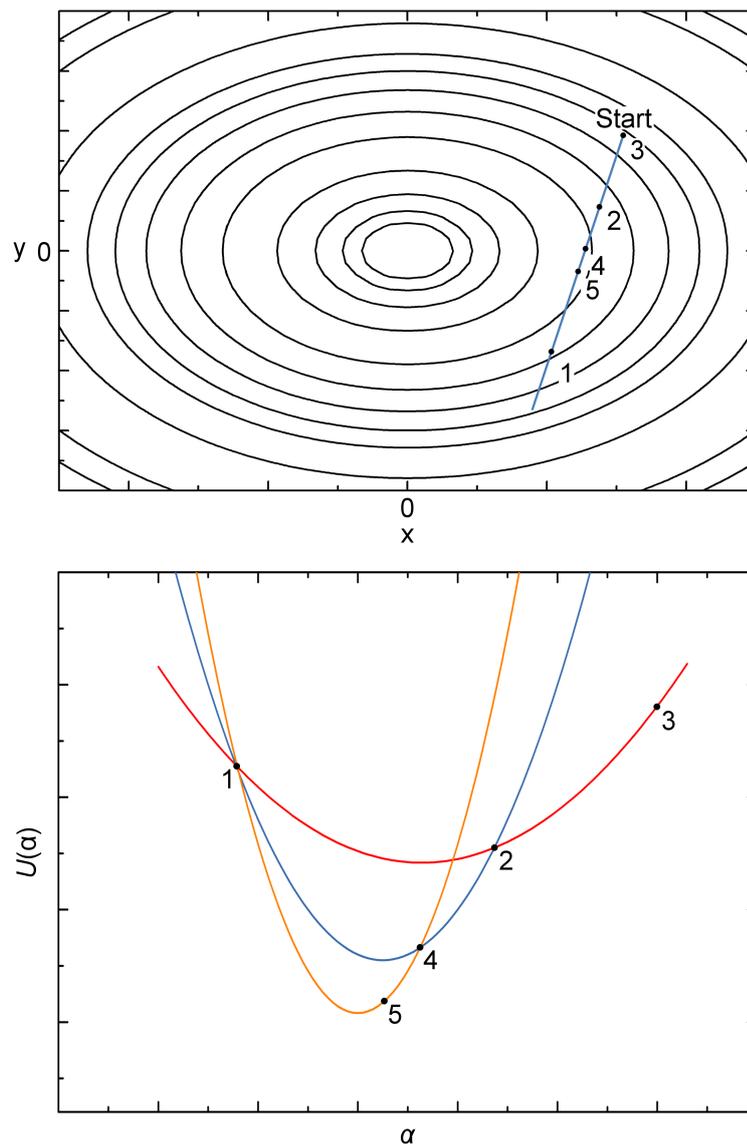


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Suche des Minimums entlang einer Linie (*line search*, angepasste Darstellung nach [103]).

Iterationen benötigt, um das Minimum entlang der Suchrichtung zu finden, für jeden einzelnen Schritt werden aber deutlich weniger Rechenoperationen benötigt, die Methode ist also wesentlich weniger rechenzeitintensiv.

Die *steepest descent*-Methode hat den Vorteil, dass sie auch in größerer Entfernung zum Minimum stabil bleibt und eine Annäherung an das nächste Minimum bereits in vergleichsweise wenigen Schritten erreicht wird. Deshalb wird sie oft zu Beginn einer Energieminimierung verwendet. Das Verfahren hat aber den Nachteil, dass die Informationen aus vorhergehenden Minimierungsschritten keinen Einfluss auf die Suchrichtung für den nächsten Minimierungsschritt haben [96]. Abhilfe schaffen hier die Methoden, die konjugierte Gradienten [106] verwenden. Eine neue Suchrichtung muss hierbei nicht mehr zwangsläufig orthogonal zur vorhergehenden Suchrichtung sein. Die neue Suchrichtung v_k (für den Minimierungsschritt k) wird stattdessen ermittelt, indem der aktuelle Gradientenvektor g_k und die Suchrichtung v_{k-1} des vorherigen Minimierungsschrittes ($k-1$) nach Gleichung 15 addiert werden.

$$v_k = -g_k + \gamma_k \cdot v_{k-1} \quad (15)$$

Auf diesem Weg kann die Entwicklung der ersten Ableitung zur Optimierung des Minimierungsverfahrens verwendet werden, es werden – vor allem in der Nähe des Minimums – weniger Rechenschritte benötigt. Für die Berechnung der skalaren Konstante γ_k gibt es zwei gebräuchliche Methoden, die nach FLETCHER und REEVES (Gleichung 16) und die nach POLAK und RIBIERE (Gleichung 17).

$$\gamma_{k,FR} = \frac{g_k \cdot g_k}{g_{k-1} \cdot g_{k-1}} \quad (16)$$

$$\gamma_{k,PR} = \frac{(g_k - g_{k-1}) \cdot g_k}{g_{k-1} \cdot g_{k-1}} \quad (17)$$

Für die Energieminimierung entlang der Suchrichtung v_k wird üblicherweise die bereits vorgestellte Liniensuche (*line search*) verwendet. Es kann aber, wie

auch bei der *steepest descent*-Methode, alternativ der Arbitrary Step Approach eingesetzt werden. Für den einfachen Fall einer quadratischen Potentialhyperfläche (vgl. Abbildung 26) wird das Minimum bei der Verwendung von Methoden mit konjugierten Gradienten bereits nach n Optimierungsschritten gefunden, wobei n der Anzahl an Variablen im System entspricht. In allen anderen Fällen steigt die Anzahl der benötigten Suchrichtungen mit der Anzahl an Atomen N im System. Die benötigte Rechenzeit pro Minimierungsschritt erhöht sich sogar mit N^2 , die Methode wird bei großen Molekülen zeitaufwändig. Ein Vergleich zwischen der Methode der konjugierten Gradienten und der Methode des steilsten Abstiegs ist in Abbildung 26 zu sehen.

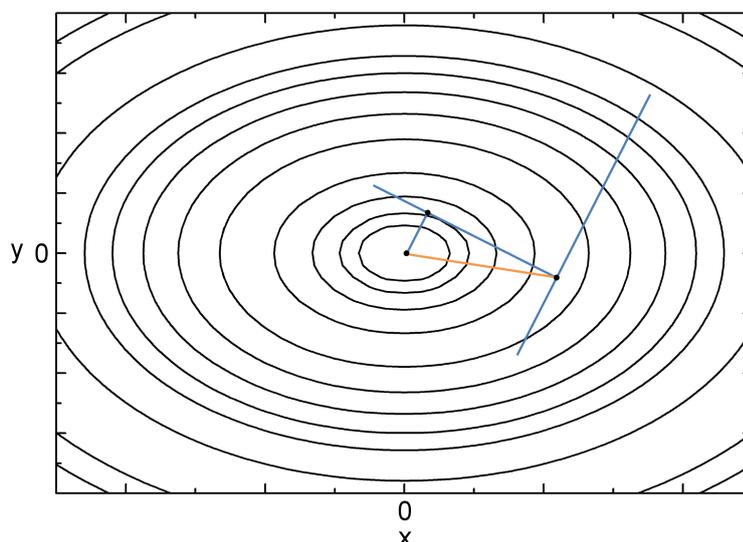


Abbildung 26: Schematische Darstellung der Methode der konjugierten Gradienten am Beispiel einer Funktion $f = f(x,y)$. Zum Vergleich ist die Methode des steilsten Abstiegs mit eingezeichnet (angepasste Darstellung nach [103]).

Als besonders effektiv haben sich Minimierungsmethoden erwiesen, die neben den Gradienten auch die zweite Ableitung der Energie zur Optimierung verwenden (Methoden zweiter Ordnung). Hier hat vor allem das NEWTON-RAPHSON-Verfahren eine weite Verbreitung gefunden. Die Basis bildet die Entwicklung der Inneren Energie U in einer TAYLOR-Reihe:

$$U(x + \delta x) = U(x) + \frac{\partial U}{\partial x} \delta x + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} (\delta x)^2 + \dots \quad (18)$$

Die Zerlegung der Inneren Energie erfolgt bis zum Glied zweiter Ordnung. Auf diese Weise kann das nächstgelegene Minimum mit Gleichung 19 in einem Schritt erreicht werden. Dabei müssen der Gradientenvektor g (aus der ersten Ableitung von Gleichung 18) und das Inverse der HESSE-Matrix bekannt sein. Als HESSE-Matrix wird die Matrix der zweiten Ableitung bezeichnet [96].

$$\Delta x = -H^{-1}g \quad (19)$$

Aufgrund der Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung in der TAYLOR-Reihe funktioniert dieses Vorgehen allerdings nur dann, wenn die Ausgangsstruktur schon sehr nahe am Minimum liegt. Ansonsten führt die genannte Vernachlässigung der Terme dritter und höherer Ordnung zu größeren Fehlern, das Minimierungsverfahren wird instabil. Im Extremfall kann die Konvergenz sogar in Richtung eines Maximums der Energie erfolgen. Deshalb wird das NEWTON-RAPHSON-Verfahren in dieser Form selten verwendet, es wird viel eher auf eine iterative Variante zurückgegriffen. Dazu wird ein skalarer Faktor α in die Gleichung 19 integriert, der dafür sorgt, dass die Minimierungsschritte kleiner werden.

$$\Delta x = -\alpha H^{-1}g \quad (20)$$

Auf diese Weise ergibt sich ein sehr stabiles aber auch sehr rechenaufwändiges Minimierungsverfahren. Der weitaus größte Anteil an benötigter Rechenzeit wird dabei für die Bestimmung der inversen HESSE-Matrix H^{-1} benötigt. Als Verbesserung wurden deshalb verschiedene Methoden entwickelt, mit denen sich H^{-1} deutlich schneller berechnen lässt. Zwei bekannte Varianten sind die nach DAVIDON-FLETCHER-POWELL (DFP) [107] und die nach BROYDEN-FLETCHER-GOLDFARB-SHANNO (BFGS) [108]. Die HESSE-Matrix wird nach dem Minimierungsschritt nicht analytisch neu berechnet, sondern numerisch aktualisiert:

$$H_{i+1}^{DFP} = H_i^{DFP} + \frac{\Delta x \otimes \Delta x}{\Delta x \otimes \Delta g} - \frac{(H_i^{DFP} \cdot \Delta g) \otimes (H_i^{DFP} \cdot \Delta g)}{\Delta g \cdot H_i^{BFGS} \cdot \Delta g} \quad (21)$$

$$H_{i+1}^{BFGS} = H_i^{BFGS} + \frac{\Delta x \otimes \Delta x}{\Delta x \cdot \Delta g} - \frac{(H_i^{BFGS} \cdot \Delta g) \otimes (H_i^{BFGS} \cdot \Delta g)}{\Delta g \cdot H_i^{BFGS} \cdot \Delta g} + \left[\Delta g \cdot H_i^{BFGS} \cdot \Delta g \right] v \otimes v \quad (22)$$

$$v = \frac{\Delta x}{\Delta x \cdot \Delta g} - \frac{H_i^{BFGS} \cdot \Delta g}{\Delta g \cdot H_i^{BFGS} \cdot \Delta g}$$

Die Aktualisierung der HESSE-Matrix mit diesen Methoden funktioniert aber nur, wenn die Änderungen der Matrix von einem Minimierungsschritt zum nächsten klein genug bleiben. Es hat sich deshalb bewährt, die Anzahl der Aktualisierungsvorgänge zu begrenzen und die HESSE-Matrix nach einer festgelegten Zahl von Minimierungsschritten vollständig neu zu berechnen. Darüber hinaus erfolgt eine komplette Neuberechnung der HESSE-Matrix auch dann, wenn die Energieänderung während des Minimierungsschritts einen Maximalwert überschreitet oder wenn entlang des aktuellen Suchgradienten kein Punkt geringerer Energie mehr gefunden wird.

Der Rechenaufwand für die Berechnung und die Inversion der HESSE-Matrix steigt mit N^3 , wobei N der Anzahl der simulierten Atome entspricht. Als Alternative gerade für größere Systeme bietet sich die *Rational Functional Optimisation* (RFO) [109] an. Mit diesem Algorithmus kann die Energieminimierung deutlich beschleunigt werden, wenn sich das System bereits im harmonischen Potentialverlauf in der Nähe des Minimums befindet. Dann kann die Anzahl der benötigten Minimierungsschritte in günstigen Fällen um eine ganze Größenordnung verringert werden [110]. Die RFO-Methode kann darüber hinaus verwendet werden, um zu überprüfen, ob bereits ein Minimum erreicht worden ist. Dazu wird das Inverse der HESSE-Matrix (H^{-1}) nach der Berechnung diagonalisiert. So können die Eigenwerte und die Eigenfunktionen der Matrix bestimmt werden. Anhand der Eigenwerte und der

Eigenfunktionen lässt sich prüfen, ob bereits ein stationärer Punkt erreicht wurde.

Alle bisher vorgestellten Verfahren für die Suche nach Minima auf der Potentialhyperfläche finden bei $T = 0 \text{ K}$ statt. Die gewählte Startstruktur hat hierbei einen sehr großen Einfluss auf das Ergebnis der Energieminimierung. Häufig werden, selbst bei der Berücksichtigung einer größeren Anzahl an Startstrukturen, nur lokale Minima gefunden. Unter anderem deshalb hat sich ein weiterer Methodenbereich entwickelt, der als Moleküldynamik (MD) bezeichnet wird. MD-Simulationen ermöglichen die Beschreibung von Systemen bei endlicher Temperatur.

2.3.5 Moleküldynamik-Simulationen

Die ersten Beschreibungen von Dynamik-Computersimulationen stammen von ALDER und WAINWRIGHT. 1957 [111] wurde von ihnen eine Simulationsstrategie veröffentlicht, in der isolierte Teilchen betrachtet werden können. Sie wurden als starre Kugeln simuliert, die untereinander vollelastische Stöße durchführten. Dabei fanden folgende Simulationsschritte statt:

1. Finde die Kugeln, die als nächstes kollidieren.
2. Berechne alle Positionen aller Teilchen zum Zeitpunkt der Kollision.
3. Bestimme die neuen Geschwindigkeiten nach der Kollision für die kollidierten Teilchen.
4. Gehe zurück zu 1.

Trotz der Einfachheit des Modells können Flüssigkeiten und Festkörper unterschieden werden (z.B. bei Edelgasen) [112]. Für die Beschreibung der voll-elastischen Stöße wird auf ein ideales oder ein square-well-Potential zurückgegriffen (Abbildung 27). Das ideale Potential hat beim Abstand Null eine unendlich hohe Energie, bei allen anderen Abständen beträgt die potenti-

elle Energie Null. Das square-well-Potential ist dem idealen Potential sehr ähnlich, allerdings wirkt es bei definierten Abständen zwischen Null (σ_1) und einem festgelegten Grenzwert (σ_2) anziehend.

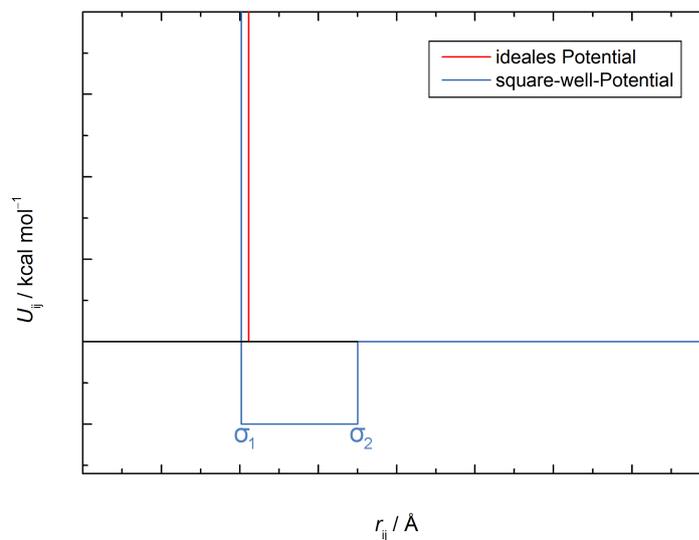


Abbildung 27: Vergleichende Darstellung des idealen und des square-well-Potentials (angepasste Darstellung nach [103]).

Mit fortschreitender Entwicklung im Bereich der Computertechnologie konnten nach und nach aufwändigere Verfahren implementiert werden. Die Basis dafür liefert die Bewegungsgleichung nach NEWTON:

$$F = m \cdot a \quad (23)$$

- F : Kraft
- m : Masse
- a : Beschleunigung

Die Beschleunigung ist physikalisch definiert als die zweite Ableitung des Ortes nach der Zeit. Unter Verwendung dieser Definition der Beschleunigung, kann das Gesetz von NEWTON auch in einer zeitabhängigen Form formuliert werden. Zum besseren Verständnis werden die entsprechenden Gleichungen hier nur für den vereinfachten Fall einer eindimensionalen Bewegung gezeigt:

$$F_{x_i} = m_i \cdot a_i \quad a_i = \frac{d^2 x_i}{dt^2} \quad \Rightarrow F_{x_i} = m_i \cdot \frac{d^2 x_i}{dt^2} \quad (24)$$

x_i : Position des Atoms i in der x -Dimension
 t : Zeit
 a : Beschleunigung

Die Lösung für ein einzelnes Atom stellt kein Problem dar. Sollen aber größere Systeme simuliert werden, muss Gleichung 24 zeitgleich für alle Atome und alle drei Raumrichtungen gelöst werden. In der genannten Gleichung sind Ort und Zeit allerdings nur in der zweiten Ableitung berücksichtigt, mathematisch handelt es sich hier also um eine Integration, die durchgeführt werden muss. Eine analytische Lösung des Problems ist nur bei sehr kleinen und sehr einfachen Systemen möglich. Um auch größere und komplexere Systeme in Moleküldynamik-Simulationen handhaben zu können, wurden numerische Algorithmen für die schrittweise Lösung entwickelt. Ein MD-Algorithmus muss dabei folgende drei Bedingungen erfüllen:

1. Energie- und Impulserhaltung müssen erfüllt werden.
2. Der Algorithmus muss zeitreversibel sein.
3. Der Simulationsschritt δt sollte möglichst groß gewählt werden können, wobei die Simulation stabil bleiben muss.

Der Simulationsschritt ist dabei in Moleküldynamik-Simulationen eine besonders kritische Größe. Bei jeder kleinen Änderung der Atompositionen ändern sich die Kräfte, die auf die Atome wirken. Deshalb müsste der Zeitschritt im Idealfall unendlich kurz gewählt und nach jedem Schritt das wirkende Kraftfeld neu berechnet werden. Um die benötigten Rechenzeiten gering zu halten, sind hingegen möglichst lange Zeitschritte erwünscht; dabei muss aber in Kauf genommen werden, dass sich der Simulationsverlauf ändern kann. Der Einfluss des gewählten Zeitschritts auf den Simulationsverlauf ist in Abbildung 28 am Beispiel der Kollision zweier starrer Kugeln gezeigt. Der ideale Fall ist in der Mitte in (2) dargestellt, die Kollision der beiden Kugeln wird erfolgreich wiedergegeben. Eine Daumenregel bei Moleküldynamik-Simulationen besagt, dass das kürzeste auftretende Ereignis ungefähr mit zehn

MD-Schritten beschrieben werden sollte. Wird hingegen ein zu kurzer Zeitschritt gewählt, findet das Ereignis während der Simulation gar nicht statt. Dies zeigt sich bei den Kugeln in (1), dort müssten noch mehrere Zeitschritte zusätzlich berechnet werden, damit die Kollision in der Simulation erfasst wird. Bei einem zu lang gewählten Zeitschritt kann es hingegen vorkommen, dass das zu beobachtende Ereignis nicht simuliert wird, da es genau zwischen zwei MD-Zeitschritten stattfinden würde. Die verpasste Kollision ist in (3) dargestellt, sie würde genau zwischen dem zweiten und dritten gezeigten Schritt stattfinden und wird deshalb „übersprungen“.

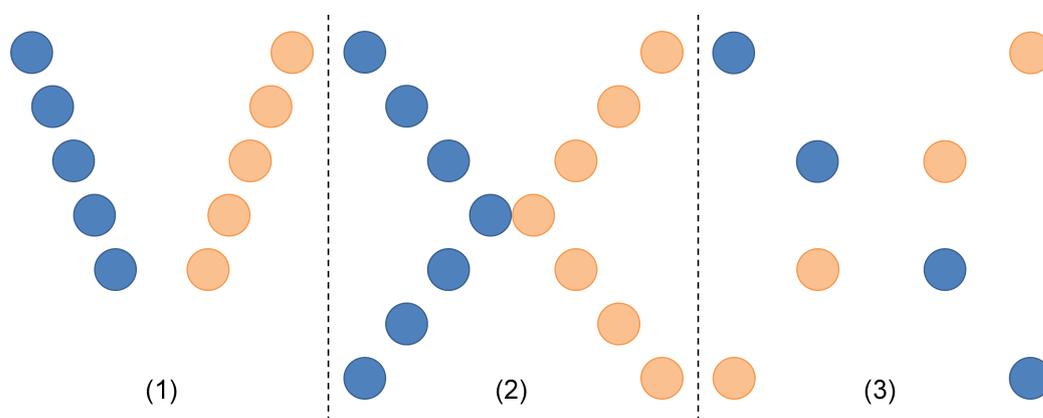


Abbildung 28: Wahl des Zeitschritts für die MD-Simulation anhand der beispielhaften Kollision zweier Kugeln (angepasste Darstellung nach [103]). (1) Bei zu kurz gewähltem Zeitschritt wird das zu beobachtende Ereignis (die Kollision) während der Simulation nicht erreicht. (2) Bei vernünftig gewähltem Zeitschritt wird das gewünschte Ereignis (die Kollision) mit etwa zehn Dynamikschritten beschrieben. (3) Bei zu lang gewähltem Zeitschritt wird das gewünschte Ereignis (die Kollision) nicht beschrieben, da der Kollisionszeitpunkt zwischen zwei Dynamikschritten liegt.

Im Verlaufe der Entwicklung haben sich drei Integrationsalgorithmen im Bereich der Moleküldynamik besonders etabliert, die hier kurz vorgestellt werden sollen: der VERLET-, der Velocity-VERLET- und der leap-frog-Algorithmus.

Der VERLET-Algorithmus [113] ist der älteste der drei genannten MD-Algorithmen. Er wird durch die folgenden drei Gleichungen beschrieben:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t \cdot v(t) + \frac{1}{2} (\delta t)^2 \cdot a(t) \quad (25)$$

$$r(t - \delta t) = r(t) - \delta t \cdot v(t) + \frac{1}{2} (\delta t)^2 a(t) \quad (26)$$

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + (\delta t)^2 a(t) \quad (27)$$

Die großen Vorteile des VERLET-Algorithmus sind der relativ groß wählbare Zeitschritt δt und der verhältnismäßig geringe Speicherverbrauch bei der Berechnung. Der große Nachteil des gezeigten Algorithmus wird in Abbildung 29 deutlich. Die Geschwindigkeiten der Atome werden nicht berechnet. Es werden zunächst aus den wirkenden Kräften (Potentialgleichungen des Kraftfelds) die Beschleunigungen berechnet ($a = \frac{F}{m}$). Anschließend lassen sich die neuen Positionen der Atome mit Gleichung 27 berechnen.

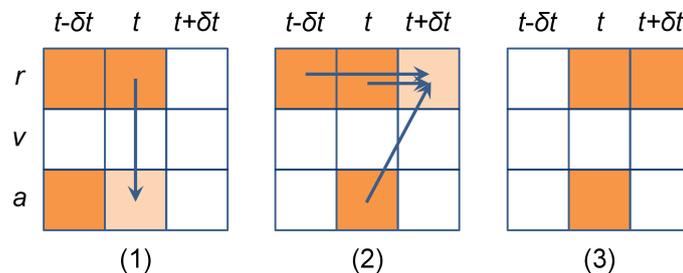


Abbildung 29: Graphische Darstellung der schrittweisen Berechnung eines MD-Zeitschritts nach dem VERLET-Algorithmus (angepasste Darstellung nach [114]). In (1) sind die Positionen (r) und die Beschleunigungen (a) aller Atome aus dem vorherigen Zeitschritt ($t - \delta t$) sowie die Atompositionen am Zeitschritt t bekannt. Mit den Kraftfeldpotentialgleichungen kann die Beschleunigung für jedes Atom zur Zeit t unter Berücksichtigung der entsprechenden Atompositionen berechnet werden (Übergang von (1) nach (2)). Anschließend können über die Gleichung 27 die Atompositionen zum Zeitpunkt $t + \delta t$ ermittelt werden (Übergang von (2) nach (3)). In (3) ist das Ausgangsbild aus (1) wieder erreicht. Die Atomgeschwindigkeiten (v) müssen bei der Verwendung des VERLET-Algorithmus' separat berechnet werden (Gleichung 28).

Die Atomgeschwindigkeiten müssen hingegen nach Gleichung 28 in einem separaten Schritt berechnet werden.

$$v(t + \delta t) = \frac{r(t + \delta t) - r(t)}{\delta t} \quad (28)$$

Dieser Nachteil führte zur Weiterentwicklung zum Velocity-VERLET-Algorithmus. Er umfasst folgende drei Grundgleichungen [115]:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t \cdot v(t) + \frac{1}{2} (\delta t)^2 \cdot a(t) \quad (29)$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + \frac{1}{2} \delta t \cdot [a(t) + a(t + \delta t)] \quad (30)$$

$$v\left(t + \frac{1}{2} \delta t\right) = v(t) + \frac{1}{2} \delta t \cdot a(t) \quad (31)$$

Wie beim VERLET-Algorithmus werden im ersten Schritt die Potentialgleichungen des Kraftfeldes verwendet, um über die wirkenden Kräfte die Beschleunigungen der Atome zu berechnen. Die Anfangsgeschwindigkeiten müssen am Start der Simulation vorgegeben werden. Dazu werden meist zufällig verteilte Geschwindigkeiten gewählt, die an eine BOLTZMANN-Verteilung für die gewählte Temperatur angepasst sind. Gleichung 29 ermöglicht die Bestimmung der Atompositionen nach dem ersten Simulationsschritt aus den Startpositionen, den Startgeschwindigkeiten und den zu Beginn wirkenden Beschleunigungen (blaue Pfeile in (1)). Zusätzlich kann die Geschwindigkeit nach einem halben Simulationsschritt ($t + \frac{1}{2} \delta t$) nach Gleichung 31 berechnet werden (rote Pfeile in (1)). Dies entspricht dem Übergang von (1) zu (2) in Abbildung 30. Für die neuen Atompositionen kann nun wieder die wirkende Beschleunigung für alle Atome mit dem Kraftfeld bestimmt werden, dies entspricht dem Übergang von (2) zu (3). Die Gleichung 30 wird schließlich benötigt, um aus den Beschleunigungen vor dem Simulationsschritt und den Beschleunigungen nach dem Simulationsschritt sowie aus den Geschwindigkeiten vor dem Simulationsschritt die neuen Geschwindigkeiten nach dem Simulationsschritt zu berechnen (Übergang von (3) zu (4)). Diese Schritte werden so lange wiederholt, bis die gewünschte Gesamtsimulationszeit erreicht ist.

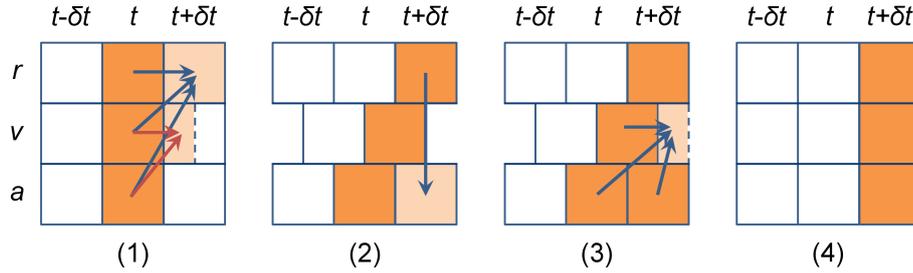


Abbildung 30: Graphische Darstellung der schrittweisen Berechnung eines MD-Zeitschritts nach dem Velocity-VERLET-Algorithmus (angepasste Darstellung nach [114]). In (1) sind die Positionen (r), die Geschwindigkeiten (v) und die Beschleunigungen (a) aller Atome bekannt. Mit Gleichung 29 lassen sich aus den genannten Daten die Positionen nach einem Zeitschritt ($t + \delta t$) bestimmen (blaue Pfeile in (1)). Zusätzlich können die Geschwindigkeiten der Atome nach einem halben Zeitschritt ($t + \frac{1}{2}\delta t$) aus $v(t)$ und $a(t)$ nach Gleichung 31 berechnet werden (rote Pfeile in (1)). Beide Schritte entsprechen dem Übergang von (1) nach (2). Mit den Potentialgleichungen des Kraftfeldes können aus den neuen Atompositionen bei $t + \delta t$ die zugehörigen neuen Beschleunigungen der Atome ermittelt werden (Übergang von (2) nach (3)). Im letzten Schritt kann mit Gleichung 30 die Geschwindigkeit aller Atome nach einem Zeitschritt bestimmt werden (Übergang von (3) nach (4)). In (4) ist das Ausgangsbild aus (1) wieder erreicht.

Als dritte Variante hat sich der Leap-Frog-Algorithmus [116] etabliert, der auf folgenden zwei Gleichungen basiert.

$$r(t + \delta t) = r(t) + \delta t \cdot v\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) \quad (32)$$

$$v\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = v\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + \delta t \cdot a(t) \quad (33)$$

Auch hier werden im ersten Schritt die Beschleunigungen der Atome unter Berücksichtigung der Potentialgleichungen berechnet (Übergang von (1) zu (2) in Abbildung 31). Anschließend wird mit Gleichung 33 aus den Geschwindigkeit bei $t - \frac{1}{2}\delta t$ und den Beschleunigungen zum Zeitpunkt t die Geschwindigkeiten bei $t + \frac{1}{2}\delta t$ bestimmt (Übergang von (2) zu (3)). Im dritten Schritt werden die neuen Atompositionen bei $t + \delta t$ nach Gleichung 32 berechnet, es ergibt sich wieder das Startbild (Übergang von (3) zu (4)). Der Nachteil

des gezeigten Leap-Frog-Algorithmus besteht darin, dass die Geschwindigkeiten asynchron zu den Positionen und den Beschleunigungen berechnet werden. Dieses Verhalten hat dem Algorithmus auch seinen Namen gegeben. Sind auch die Geschwindigkeiten zu den jeweiligen Positionen von Interesse, müssen diese, wie beim VERLET-Algorithmus, separat berechnet werden.

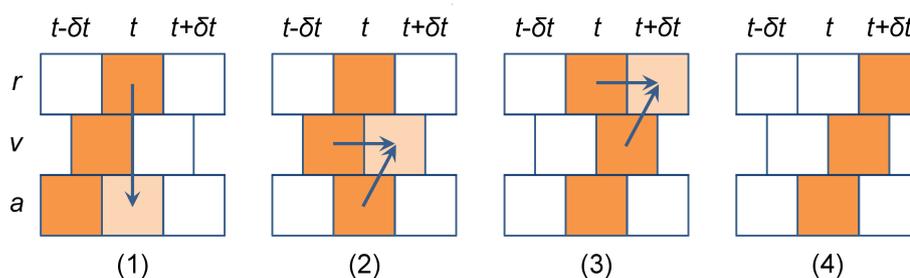


Abbildung 31: Graphische Darstellung der schrittweisen Berechnung eines MD-Zeitschritts nach dem leap-frog-Algorithmus (angepasste Darstellung nach [114]). Aus den bekannten Atompositionen (r) zum Zeitpunkt t lässt sich die Beschleunigung a aller Atome mit den Kraftfeldpotentialgleichungen berechnen (Übergang von (1) nach (2)). Gleichung 33 erlaubt im zweiten Schritt die Berechnung der Atomgeschwindigkeiten v nach einem halben Zeitschritt ($t + \frac{1}{2}\delta t$, Übergang von (2) nach (3)). Im letzten Schritt werden die neuen Positionen der Atome nach einem ganzen Zeitschritt über Gleichung 32 ermittelt (Übergang von (3) nach (4)). In (4) ist der Ausgangszustand aus (1) wieder erreicht. Das besondere beim leap-frog-Algorithmus ist, dass die Geschwindigkeiten asynchron zu den Positionen und Beschleunigungen berechnet werden.

Wenn Moleküldynamik-Simulationen durchgeführt werden sollen, so müssen Teilchenzahl oder das chemische Potential, Volumen oder Druck und Temperatur oder Energie im System festgelegt werden. Dies geschieht durch die Wahl eines Simulationsensembles, wobei die verfügbaren Ensembles den aus der physikalischen Chemie bekannten entsprechen. Tabelle 4 zeigt die vier gebräuchlichen Varianten.

Die Verwendung des großkanonischen Ensembles erfordert die Variabilität der Teilchenzahl im Verlauf der Simulation. Dies lässt sich im Kraftfeldbereich nur sehr aufwändig implementieren, deshalb findet das großkanonische Ensemble keine Verwendung im Bereich der Moleküldynamik-Simulation. Die anderen drei Ensembles werden hingegen verwendet.

Tabelle 4: Physikalische Ensembles und ihre Verwendung in MD-Simulationen.

Nr.	Name	Abkürzung
1	kanonisches Ensemble	NVE
2	mikrokanonisches Ensemble	NVT
3	isotherm-isobares Ensemble	NpT
4	großkanonisches Ensemble	μVT

Im Falle des mikrokanonischen Ensembles NVT muss die Temperatur während der Simulation konstant gehalten werden. Dafür werden verschiedene Thermostaten verwendet, die in Tabelle 5 zusammengefasst gezeigt sind.

Tabelle 5: Thermostaten für die Moleküldynamik-Simulation.

Name	„Methode“
Velocity Scaling / Velocity Scale	Skalierung der Geschwindigkeiten an der BOLTZMANN-Verteilung
BERENDSEN	Kopplung an ein externes Bad
ANDERSEN	Statistische Kollisionen
NOSE (-HOOVER)	zusätzliche Freiheitsgrade (an die Geschwindigkeiten gekoppelt)

Die einfachste Methode, für Temperaturkonstanz zu sorgen, ist das sogenannte „Velocity Scaling“. Sie beruht auf dem Zusammenhang zwischen Temperatur und Teilchenbewegung, der MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung. Vor der Simulation werden die gewünschte Temperatur und das Intervall, in dem die Temperatur gehalten werden soll, vorgegeben. Wird in einem Simulationsschritt dieses Temperaturfenster verlassen, werden die Atomgeschwindigkeiten neu an einer MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung skaliert, die einer Temperatur innerhalb des Intervalls entspricht. Diese regelmäßige Neuskalierung sorgt dafür, dass die Temperatur sehr zuverlässig und mit verhältnismäßig geringem Rechenaufwand konstant gehalten wird, allerdings wird die Bewegung der Atome bei jeder Skalierung beeinflusst, die Rechnung wird also systematisch verfälscht.

Beim BERENDSEN-Thermostaten [117] wird ein gedachtes Wärmebad ergänzt, das im Vergleich zur Simulationszelle sehr groß ist und die gewünschte Simulationstemperatur hat. Dieses Vorgehen ist modellhaft in Abbildung 32 gezeigt. Zwischen dem Wärmebad und der Simulationszelle kann Wärme ausgetauscht werden. Die Stärke der Kopplung wird als Parameter τ vor der Simulation vorgegeben.

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (T_{Bad} - T(t)) \quad (34)$$

Gleichung 34 zeigt, dass die ausgetauschte Wärmemenge von der Temperaturdifferenz zwischen Bad und Simulationszelle sowie vom Kopplungsparameter τ abhängt. Eine mögliche Beschreibung von τ ist die als Relaxationszeit, die das simulierte System benötigt, um die Badtemperatur zu erreichen.

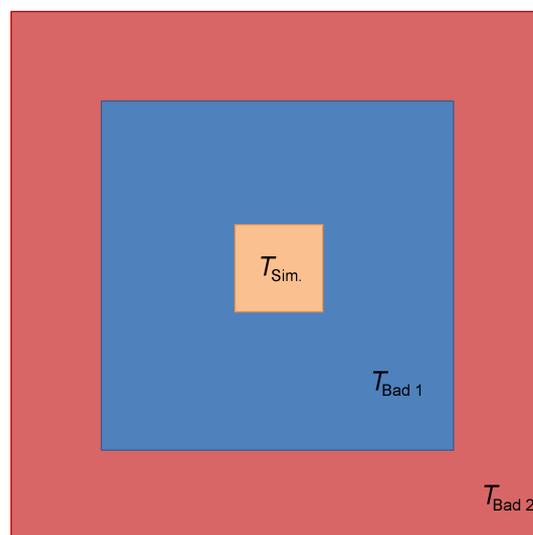


Abbildung 32: Modellvorstellung für die Kopplung der Moleküldynamik-Simulationszelle mit der Temperatur $T_{Sim.}$ an ein externes Bad der Temperatur $T_{Bad 1}$, das im Vergleich zur Simulationszelle extrem groß ist. Dieses Vorgehen wird beim BERENDSEN-Thermostaten genutzt, um eine konstante Temperatur der Simulationszelle zu erreichen. In einer Erweiterung wird das erste Bad zusätzlich an ein zweites wiederum viel größeres Bad der Temperatur $T_{Bad 2}$ gekoppelt, damit für das erste Bad die Temperaturkonstanz gewahrt bleibt.

In einer erweiterten Fassung wird das externe Wärmebad (Bad 1) an ein zweites Wärmebad (Bad 2) gekoppelt, das wiederum sehr viel größer ist als Bad 1. Damit wird sicher gestellt, dass die Simulationszelle umgebende Bad 1 bei der gewünschten Simulationstemperatur gehalten wird, auch wenn viel Wärme mit dem simulierten System ausgetauscht werden muss.

Der ANDERSEN-Thermostat [118] sorgt für Temperaturkonstanz, indem statistische Kräfte auf Atome der Zelle wirken. Dies geschieht durch eine gedachte Kollision des Atoms mit einem Wärmebad der gewünschten Simulationstemperatur. Wie oft es zu einer derartigen Kollision kommt, wird zufällig auf der Basis einer POISSON-Verteilung entschieden:

$$P(t) = \nu e^{-\nu t} \quad (35)$$

ν entspricht der Frequenz, mit der Kollisionen auftreten können, der Wert für ν wird am Beginn der Simulation vorgegeben. Unterliegt ein Atom einer Kollision mit dem Wärmebad, wird anhand einer MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung für die gewünschte Temperatur zufällig entschieden, welche kinetische Energie das betreffende Atom erhält. Für die Frequenz ν kann prinzipiell jeder Wert vergeben werden, es ergibt sich jedoch ein optimaler Wert [118]:

$$\nu = \frac{2\alpha\kappa V^{\frac{1}{3}}}{3k_B N} = \frac{2\alpha\kappa}{3k_B N \rho^{\frac{1}{3}} N^{\frac{2}{3}}} \quad (36)$$

- α : dimensionslose Konstante
- κ : Wärmeleitfähigkeit
- V : Volumen
- k_B : BOLTZMANN-Konstante
- $\rho = \frac{N}{V}$ Partikeldichte

Alternativ gibt es eine zweite Variante des ANDERSEN-Thermostaten, bei dem in definierten Zeitintervallen massive Kollisionen aller Atome ausgelöst werden. Dabei werden für alle Atome neue Geschwindigkeiten vergeben, die wieder einer MAXWELL-BOLTZMANN-Verteilung bei der Simulationstempe-

ratur entsprechen. Der ANDERSEN-Thermostat zeichnet sich durch geringen Rechenaufwand und eine hohe numerische Stabilität aus, sofern eine gute Frequenz für Kollisionsereignisse vorgegeben wird. Ein großer Nachteil ist, dass auch hier direkt in die Bewegung von Atomen eingegriffen wird. Zeitunabhängige Größen lassen sich trotzdem zuverlässig bestimmen, bei zeitabhängigen Größen stößt man mit diesem Thermostaten hingegen an Grenzen [119].

Beim NOSE-Thermostaten [120] werden zwei zusätzliche Freiheitsgrade bei der Simulation ergänzt: die Position s und die effektive „Masse“ Q eines imaginären Wärmebades. Die Bewegung der Teilchen in der Simulationszelle wird über den Impuls mit dem Wärmebad gekoppelt:

$$p_i = m_i v_i \times s \quad (37)$$

Durch diese Kopplung an das Wärmebad wird die Temperaturkonstanz in der Simulationszelle gewährleistet. Eine Simulation des Gesamtsystems aus Simulationszelle und Wärmebad im mikrokanonischen Ensemble (NVT) liefert eine Beschreibung der eigentlichen Simulationszelle im kanonischen Ensemble (NVE) [119]. Kritisch bei der Verwendung des NOSE-Ansatzes ist die Wahl des Wertes für die Masse Q . Durch Q wird die Rate bestimmt, mit der Wärme zwischen dem imaginären Wärmebad und der Simulationszelle ausgetauscht werden kann. Ebenfalls problematisch ist die Skalierung des Impulses der Partikel mit s , dessen Wert sich im Verlauf der Simulation verändern kann. Dies führt dazu, dass zeitgemittelte oder kinetische Eigenschaften ungenau berechnet werden. Diese Eigenschaften müssen auf ein Zeitintervall bezogen berechnet werden, dieses Zeitintervall wird aber durch die Skalierung variabel. Deshalb eignet sich der Ansatz von NOSE nicht so gut für Moleküldynamik-Simulationen. Um dieses Probleme zu umgehen, gibt es die Weiterentwicklung von HOOVER [121, 122]. Dabei wird ein zusätzlicher Reibungskoeffizient ξ eingeführt. Die Neuberechnung der Geschwindigkeiten folgt dann der Bewegungsgleichung von NEWTON, es wird lediglich ein Reibungsterm (ξv_i) subtrahiert:

$$\frac{dv_i}{dt} = -\frac{1}{m_i} \frac{\partial U(r^N)}{\partial r_i} - \xi v_i \quad (38)$$

Beim Übergang zum isotherm-isobaren Ensemble NpT muss auch der Druck konstant gehalten werden. Die bereits vorgestellten Konzepte für die Thermostaten lassen sich direkt auf die Barostaten übertragen. Die drei gebräuchlichsten Barostaten sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Barostaten für die Moleküldynamik-Simulation.

Name	„Methode“
Volume Scaling / Volume Scale	Skalierung des Volumens
BERENDSEN	Kopplung an ein externes Bad
ANDERSEN	zusätzliche Freiheitsgrade (an das Volumen gekoppelt)

Die einfachste Möglichkeit, Druckkonstanz zu erreichen, ist das „Volume Scaling“, bei dem der gewünschte Druck und das zu haltende Druckintervall vorgegeben werden müssen. Wird bei einem Simulationsschritt das Druckintervall verlassen, wird das Volumen der Simulationszelle neu skaliert, so dass der Druck in der Zelle wieder innerhalb des gewünschten Druckintervalls liegt. Hier gilt das Gleiche wie für das „Velocity Scaling“. Der Druck wird mit dieser Methode sehr zuverlässig und mit wenig Rechenaufwand im gewünschten Intervall gehalten, allerdings verfälscht die regelmäßige Anpassung des Volumens die Dynamiksimulation (vgl. „velocity scaling“).

Beim BERENDSEN-Barostaten [117] wird, wie beim gleichnamigen Thermostaten, ein gedachtes Druckreservoir ergänzt, das im Vergleich zur Simulationszelle sehr groß ist. Die Druckkonstanz wird nun erreicht, indem die Simulationszelle komprimiert oder expandiert werden kann. Es kommt zu einem Druckausgleich zwischen Reservoir und Simulationszelle:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{\kappa} (P_{Bad} - P(t)) \quad (39)$$

κ ist der Kopplungsparameter zwischen Druckreservoir und Simulationszelle. Dieser Parameter entspricht der Relaxationszeit für den Druckausgleich. Er wird vor der Simulation vorgegeben und korreliert mit der isothermen Kompressibilität des Systems.

Beim ANDERSEN-Barostaten [118] wird ein ähnlichen Ansatz verwendet, um Druckkonstanz zu erreichen, wie beim NOSE-HOOVER-Thermostaten. Zunächst werden die Koordinaten der Atome mit dem Volumen der Simulationszelle korreliert, es ergeben sich skalierte Koordinaten p_i :

$$p_i = \frac{r_i}{V^{\frac{1}{3}}} \quad (40)$$

Anschließend werden die Bewegungsgleichungen mit den skalierten Koordinaten neu formuliert. Außerdem wird das System mit einem imaginären Druckreservoir in Verbindung gebracht. Dies geschieht durch Einführung von zwei neuen Freiheitsgraden basierend auf dem imaginären Druckreservoir: p_0 (wirkt auf das Druckreservoir) und die effektive Masse des Reservoirs M . Auch hier ist die Wahl des geeigneten Wertes von M besonders wichtig für eine zuverlässige Arbeit des Barostaten, M muss dabei finit-positiv sein. Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn M so gewählt wird, dass Volumenfluktuationen im skalierten System (Q) ungefähr der folgenden Relation genügt, wobei c der Ausbreitungsgeschwindigkeit für Schallwellen im simulierten Medium entspricht [118, 119]:

$$Q_{scaled} \approx \frac{Q_{unscaled}^{\frac{1}{3}}}{c} \quad (41)$$

2.3.6 Kombination von Energieminimierung mit Moleküldynamikmethoden: Die Suche nach dem globalen Minimum

Ein Ziel des Molecular Modelings ist das Auffinden des globalen Minimums, also der Konformation mit der niedrigsten Energie. Zwei häufig bei der Su-

che verwendete Methoden basieren auf Moleküldynamik-Simulationen: die Quenched-Dynamics-Simulation und das *simulated annealing* (simuliertes Tempern, [123–125]).

Bei der Quenched-Dynamics-Simulation wird zunächst eine Moleküldynamik bei hoher Temperatur gerechnet. Dies geschieht üblicherweise im *NVT*-Ensemble: es werden Teilchenzahl, Zellvolumen und Temperatur konstant gehalten. Für eine möglichst effiziente Nutzung der Rechenzeit wird die Temperatur meistens mit dem sogenannten „Velocity Scaling“ konstant gehalten, da es hier nicht auf eine realistische Simulation ankommt, sondern in möglichst kurzer Zeit möglichst viele Startkonformationen gesammelt werden sollen. Durch den hohen Energieeintrag können Energiebarrieren auf der Potentialhyperfläche während der Dynamik überwunden werden. Die Konformation wird während der Dynamik in festgelegten Intervallen zwischengespeichert und im Anschluss an die Dynamik energieminiert, hierfür kommen die im Abschnitt 2.3.4 gezeigten Methoden zum Einsatz.

Der Simulationsablauf beim *simulated annealing* – dem simulierten Tempern – kann mit entsprechenden Experimenten verglichen werden. Beim Tempern von Festkörpern wird die Temperatur zunächst langsam erhöht und dann für einen relativ langen Zeitraum bei einem Wert knapp unter dem Schmelzpunkt gehalten. Die Diffusion in Festkörpern ist stark temperaturabhängig, die erhöhte Temperatur führt demnach zu erhöhten Diffusionsraten. Auf diesem Weg können mögliche Strukturdefekte ausgeglichen werden. Anschließend wird die Temperatur sehr langsam wieder bis zur gewünschten Temperatur (meistens Raumtemperatur) verringert. In ähnlicher Weise wird beim *simulated annealing* die gewählte Ausgangskonfiguration einer langsamen Erwärmung unterworfen. Die Temperaturerhöhung erfolgt dabei schrittweise ($T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_3 \rightarrow \dots$ in Abbildung 33), die Anzahl der Temperaturstufen muss vor der Simulation ausgewählt werden. Auf jeder Temperaturstufe wird eine im Vorfeld definierte Anzahl an Moleküldynamik-Schritten bei konstanter Temperatur berechnet (waagerechte Balken). Ist die gewählte Zieltemperatur erreicht, wird wieder abgekühlt. Auch hier erfolgt die Temperaturverringern wie beschrieben schrittweise ($T_9 \rightarrow T_{10} \rightarrow T_{11} \rightarrow \dots$). Ist die Ausgangstemperatur wieder erreicht, schließt sich eine Energieminimierung an.

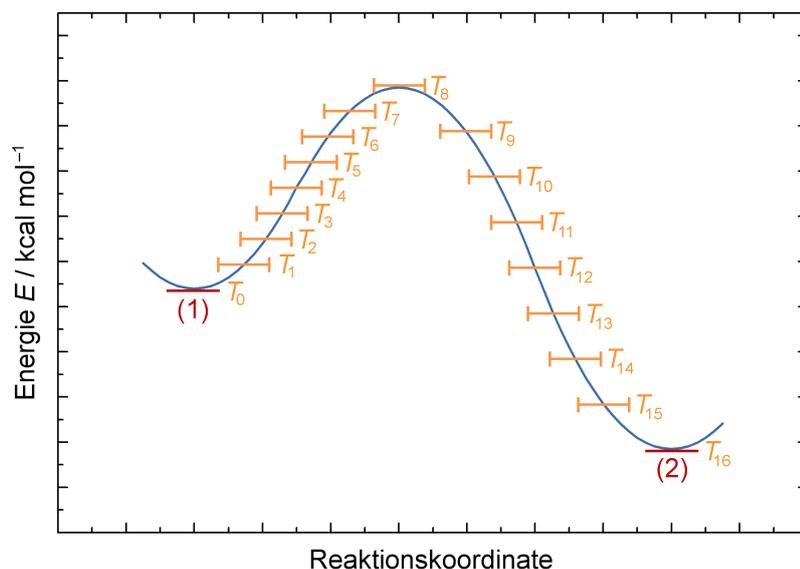


Abbildung 33: Schematische Darstellung des Simulationsablaufs beim *simulated annealing*. Die Temperatur wird zunächst schrittweise erhöht ($T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_3 \rightarrow \dots$). Bei jeder Temperatur wird eine Moleküldynamik definierter Länge berechnet (waagerechte Balken). Anschließend wird die Temperatur schrittweise wieder abgesenkt ($T_9 \rightarrow T_{10} \rightarrow T_{11} \rightarrow \dots$). Auf diese Weise kann das Minimum (1) verlassen und das energetisch günstigere Minimum (2) erreicht werden, wenn die Temperatur während der Simulation mindestens bis auf T_8 erhöht wird.

Eine Erhöhung der Temperatur entspricht einer höheren kinetischen Energie im System. Wird dem System genug Energie zugeführt, können Barrieren auf der Potentialhyperfläche überwunden werden. Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Energieminimierungsverfahren bei $T = 0 \text{ K}$ kann ein einmal erreichtes lokales Minimum ((1) in Abb. 33) durch die zusätzliche Energie (Erhöhung auf T_8) auch wieder verlassen werden. Besonders zu beachten ist beim *simulated annealing*, dass die Abkühlung langsam genug erfolgt, damit auf jeder Temperaturstufe eine möglichst günstige Konformation erreicht wird.

Als weitere Methode kommen Monte-Carlo-Suchen in Frage, um energetisch günstige Konformation zu suchen. Mit diesen wird eine Vielzahl an unterschiedlichen Startstrukturen auf der Basis von Zufallszahlen berechnet, z.B. unter Verwendung des METROPOLIS-Algorithmus [126]. Die Grundlage für Monte Carlo-Simulationen bildet die Ergoden-Hypothese. Diese Annahme besagt, dass der zeitliche Mittelwert einer Messgröße A mit dem Ensemble-

mittelwert der gleichen Messgröße übereinstimmt, wenn im Ensemble eine ausreichende Anzahl an statistisch verteilten Einzelzuständen berücksichtigt wird:

$$\bar{A}_t = \langle A \rangle \quad (42)$$

Weitere Bedingungen für die Gültigkeit der Ergoden-Hypothese sind ein stationärer Zustand und eine endliche Korrelationszeit.

Ein Beispiel für eine Wertebestimmung auf „Zufallsbasis“ ist in Abbildung 34 gezeigt. Der Wert für π lässt sich näherungsweise ermitteln, wenn statis-

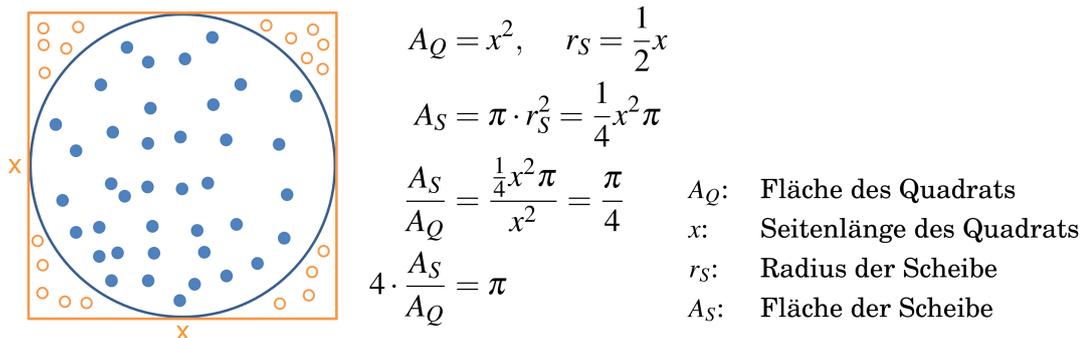


Abbildung 34: Monte Carlo-Integration am Beispiel der Bestimmung von π (angepasste Darstellung nach [103]). Die Punkte sollen im Quadrat der Kantenlänge x statistisch verteilt sein. Man könnte sich z.B. vorstellen, dass ein sehr mittelmäßiger Dartspieler Pfeile auf die Scheibe (S) wirft, dabei aber immer nur das Quadrat (Q) trifft. Der Wert für π kann dann angenähert werden, wenn die Anzahl der im Kreis liegenden Punkte (blau, ausgefüllt) durch die gesamte Anzahl an Punkten (blau und orange, nicht ausgefüllt) geteilt und der erhaltene Wert mit 4 multipliziert wird.

tisch in einem Quadrat verteilte Einzelpunkte ausgewertet werden. Dieses Vorgehen könnte z.B. erzielt werden, wenn ein sehr mittelmäßiger Dartspieler Pfeile auf die Scheibe (Kreis) wirft, dabei aber immer zufällig irgendwo im umliegenden Quadrat trifft. Der Wert für π kann dann mit der folgenden Formel angenähert werden:

$$\pi = 4 \cdot \frac{\text{\#Punkte im Kreis (blau, ausgefüllt)}}{\text{\#Punkte im Quadrat (blau und orange)}} \quad (43)$$

Der METROPOLIS-Algorithmus verwendet zur Generierung der Einzelzustände eine sogenannte MARKOV-Kette (Abbildung 35), die folgende zwei Bedingungen erfüllen muss:

1. Der generierte Zustand hängt nur vom vorherigen Zustand ab, ist aber unabhängig von allen älteren Zuständen.
2. Jeder generierte Zustand gehört zu einer finiten Sammlung an möglichen Zuständen.

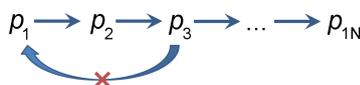


Abbildung 35: MARKOV-Kette: Der zweite Zustand p_2 wird auf der Basis des ersten Zustands p_1 generiert. Zustand p_3 ist von Zustand p_2 abhängig. p_3 ist allerdings unabhängig von p_1 , das heißt im Umkehrschluss, dass aus p_3 keine Rückschlüsse mehr auf p_1 gezogen werden können.

Jeder Zustand wird mit einem BOLTZMANN-Faktor bei der Berechnung der Messgröße gewichtet. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass viele Zustände generiert werden, die nur einen geringen Beitrag zum Ergebnis liefern. Abhilfe schafft das METROPOLIS-Importance-Sampling [127]. Dabei werden Zustände mit einem hohen Beitrag zum Gesamtensemble bevorzugt generiert. Darüber hinaus eignen sich genetische Algorithmen [128, 129] als Methode für die Suche nach globalen Minima. Dieser Methodenbereich wurde für die vorliegende Arbeit nicht verwendet und soll deshalb an dieser Stelle nicht weiter erläutert werden.

2.3.7 Interatomare Potentiale

Entscheidend für eine gute Modellierung ist die Wahl geeigneter Parametersätze. Um die Auswahl zu erleichtern, gibt es eine Reihe von Ansätzen, universelle Kraftfelder zu entwickeln. Hier ist vor allem das in der Organischen Chemie häufig angewendete MM3-Kraftfeld [130–133] zu nennen. Es erlaubt eine gute Modellierung vieler organischer Moleküle. Zur Beschreibung der intramolekularen Wechselwirkungen kommen Zwei- (Bindungslängen), Drei-

(Bindungswinkel) und Vierkörperterme (Torsionen) zum Einsatz, intermolekulare VAN DER WAALS- und COULOMB-Wechselwirkungen werden ebenfalls gut wiedergegeben. Trotz der guten Resultate mit MM3 ist es bisher nicht gelungen, ein universelles Kraftfeld zu entwickeln, das für eine sehr große Zahl an Fragestellungen Einsatz finden könnte. Mit dem *Universal Force Field* (UFF) [134], dem *Extensible Systematic Force Field* (ESFF) [135] und den *Consistent Force Fields* (CFFs, z.B. PCFF [136]) hat es zwar vielversprechende Ansätze gegeben. Letztendlich ist die Entwicklung hin zu einem wirklich universell einsetzbaren Kraftfeld aber immer an der Vielzahl an benötigten Parametern gescheitert. Eine Anpassung muss hier für alle Atome des Periodensystems und vor allem auch für möglichst viele Kombinationen (Mehrkörperwechselwirkungen) von Atomtypen durchgeführt werden. Bei universelleren Kraftfeldern bedient man sich deshalb einiger Tricks, um die tatsächlich benötigte Parameterzahl zu reduzieren. Ein Beispiel hierfür ist die Ableitung von Parametern aus intrinsischen Eigenschaften, wie z.B. der Elektronegativität. Eine Reduktion der Parameter führt aber oftmals auch zu einer Verschlechterung der Simulationsergebnisse, weshalb nach wie vor in den meisten Modellierungsstudien speziell auf das gestellte Problem angepasste Kraftfelder Verwendung finden.

Eine Anpassung der Kraftfeldparameter, auch Parametrisierung genannt, kann prinzipiell auf zwei Wegen erfolgen. Entweder werden mit höherwertigen Methoden, z.B. auf *ab initio*-Basis, Ausschnitte von Potentialhyperflächen berechnet. Die Kraftfeldparameter werden dann so angepasst, dass sie die verfügbaren Hyperflächen gut wiedergeben können. Alternativ kann eine Anpassung der Parameter unter Verwendung von experimentellen Daten, wie z.B. Kristallstrukturen, Elastizitätskonstanten oder Phononenfrequenzen, durchgeführt werden [110].

2.3.8 Das COMPASS-Kraftfeld

Für die Modellierungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, kam das COMPASS-Kraftfeld [31] zum Einsatz. Der Name COMPASS steht dabei als Abkürzung für *Condensed-phase Optimized Potentials for Atomistic Simulation Studies*. Es handelt sich hierbei um ein universelles Kraftfeld, also um

eines, dass für eine Vielzahl an Elementen bzw. Atomtypen Parametersätze enthält. Das COMPASS-Kraftfeld gehört zu der Gruppe der *Consistent Force Fields*, *CFFs*. Mit vielen Kraftfeldern wie z. B. dem CFF93 [136] und dem PCFF [137] können kondensierte Phasen nur unzureichend beschreiben werden. Hier kommen vor allem die folgenden beiden Nachteile zum Tragen:

1. Aus dem Bereich der kondensierten Phasen lassen sich lediglich Molekulkristalle zuverlässig beschreiben.
2. Bei der Simulation von Flüssigkeiten und Polymeren in Moleküldynamik-Simulationen bei endlichen Temperaturen kommen systematische Fehler, insbesondere bei der Druck-Volumen-Temperatur-Relation, zum Tragen. Dies führt dazu, dass Dichten in derartigen Simulationen häufig unterschätzt werden [31].

Die Hauptursache für die falsche Wiedergabe bei endlichen Temperaturen findet sich in der Parametrisierung. Hier wurden in vielen Fällen die Parametersätze in Simulationen bei $T = 0\text{ K}$ an experimentelle Daten angepasst, die bei Raumtemperatur bestimmt wurden. Thermische Effekte werden deshalb in MD-Simulationen zum Teil doppelt berücksichtigt, zum Einen bereits in den Parametern, zum Anderen durch die Temperatur in der Dynamik-Simulation.

Die Simulation von kondensierten Phasen ist aber auch mit *ab initio*-Methoden problematisch. Hier spielen vor allem die Dispersionskräfte eine große Rolle. Diese können aber erst ab einer Mindestsystemgröße zuverlässig beschrieben werden. Diese Mindestgröße liegt aber in einem Bereich, der viele *ab initio*-Methoden zumindest an ihre Grenzen stoßen lässt. Deshalb wurde das COMPASS-Kraftfeld entwickelt, mit dem eine zuverlässige und korrekte Beschreibung von kondensierten Phasen ermöglicht werden sollte. Das COMPASS-Kraftfeld ist eine Weiterentwicklung des CFF93, es werden die gleichen Modellvorstellungen (Abbildung 37) und die gleichen Modellgleichungen (Gleichung 44) zur Darstellung der inter- und intramolekularen Wechselwirkungen verwendet.

$$\begin{aligned}
E_{Total} = & \sum_b \left[k_2 (b - b_0)^2 + k_3 (b - b_0)^3 + k_4 (b - b_0)^4 \right] \\
& + \sum_\theta \left[k_1 (\theta - \theta_0)^2 + k_3 (\theta - \theta_0)^3 + k_4 (\theta - \theta_0)^4 \right] \\
& + \sum_\phi [k_1 (1 - \cos \phi) + k_2 (1 - \cos 2\phi) + k_3 (1 - \cos 3\phi)] \\
& + \sum_{\chi} k_2 \chi^2 + \sum_{b, b'} k (b - b_0) (b' - b'_0) \\
& + \sum_{\theta, \theta'} k (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) + \sum_{b, \theta} k (b - b_0) (\theta - \theta_0) \\
& + \sum_{b, \phi} (b - b_0) [k_1 \cos \phi + k_2 \cos 2\phi + k_3 \cos 3\phi] \\
& + \sum_{b', \phi} (b' - b'_0) [k_1 \cos \phi + k_2 \cos 2\phi + k_3 \cos 3\phi] \\
& + \sum_{\theta, \phi} (\theta - \theta_0) [k_1 \cos \phi + k_2 \cos 2\phi + k_3 \cos 3\phi] \\
& + \sum_{\theta, \theta', \phi} k (\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) \cos \phi + \sum_{i, j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \\
& + \sum_{i, j} \varepsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right]
\end{aligned} \tag{44}$$

Abbildung 36: Gleichung zu den in Consistent Force Fields verwendeten Modellkräften (angepasste Darstellung nach [31]).

Im COMPASS-Kraftfeld wird – wie bei den meisten Kraftfeldern üblich – zwischen gebundenen und nicht gebundenen Atomen, bzw. zwischen intramolekularen und intermolekularen Wechselwirkungen unterschieden. Intramolekular werden MORSE-Potentiale zur Beschreibung von Bindungen, sowie Drei- und Vierkörperterme für die Repräsentation von Bindungswinkel- bzw. Torsionswinkeländerungen verwendet. Ergänzt werden diese durch Kreuzterme, die Kombinationen der genannten Wechselwirkungen darstellen. So kann z.B. durch einen Bindungs-Bindungskreuzterm berücksichtigt werden, dass die Verkürzung einer Bindung leichter wird, wenn die benachbarte Bindung im Vergleich zum Gleichgewichtszustand verlängert ist (vgl. Abbildung 37, 2. Reihe links).

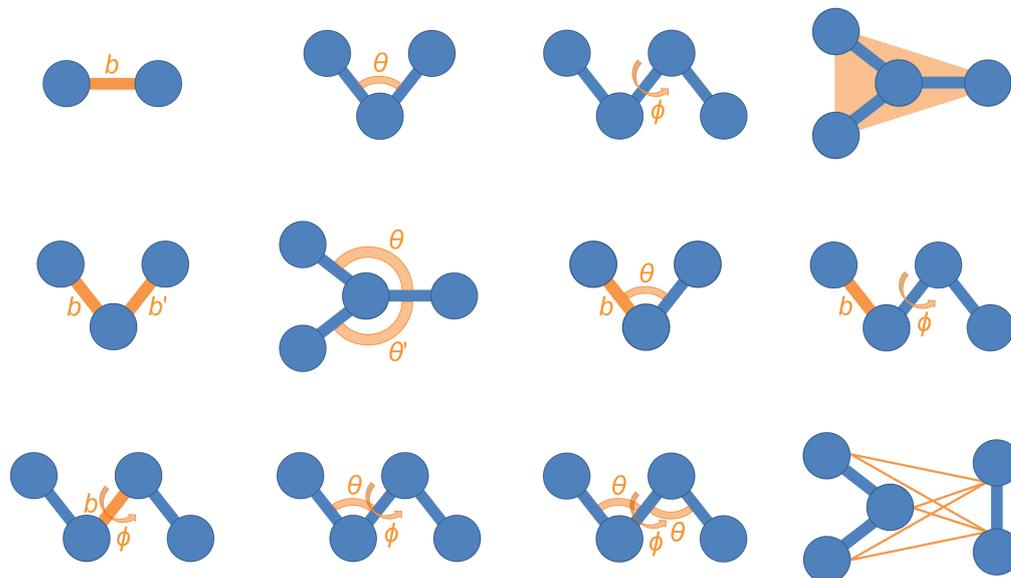


Abbildung 37: Modellvorstellung der in Consistent Force Fields verwendeten Modellkräfte (angepasste Darstellung nach [138]).

Als intermolekulare Wechselwirkungen werden die elektrostatischen Wechselwirkungen mit der COULOMB-Gleichung berechnet, für die VAN DER WAALS-Wechselwirkungen kommen LENNARD-JONES-Potentiale in der (9-6)-Form zum Einsatz. Diese Form des LENNARD-JONES-Potentials ist zur Beschreibung von kondensierten Phasen deutlich besser geeignet, als die (12-6)-Form [139], da die attraktiven Wechselwirkungen besser wiedergegeben werden. Mit dem (12-6)-LENNARD-JONES-Potential wird der repulsive Anteil bei kürzer werdenden Abständen überschätzt, die Moleküle werden zu stark voneinander abgestoßen. Das ist bei der Simulation von kondensierten Phasen problematischer als die leichte Überschätzung der attraktiven Wechselwirkung durch das LENNARD-JONES-Potential in der (9-6)-Form.

Für die LENNARD-JONES-Potentiale sind im COMPASS-Kraftfeld, wie bei vielen universellen Kraftfeldern, nur Werte für Paare gleichen Atomtyps hinterlegt. Die Potentialparameter für ein paar von unterschiedlichen Atomtypen kann dann durch folgende Kombinationsregeln [140] berechnet werden:

$$r_{ij}^0 = \left(\frac{(r_{0,i})^6 + (r_{0,j})^6}{2} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (45)$$

$$\varepsilon_{ij} = 2\sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \left(\frac{(r_{0,i})^3 \cdot (r_{0,j})^3}{(r_{0,i})^6 \cdot (r_{0,j})^6} \right) \quad (46)$$

Für die Berechnung der Ladungsverteilung wird beim COMPASS-Kraftfeld ein Inkrementsystem verwendet. Die tatsächliche Partialladung eines Atoms wird berechnet, indem die Beiträge (Inkrement) aller Nachbaratome summiert werden. Dies trägt der Beobachtung Rechnung, dass die Partialladung eines Atoms immer von der chemischen Umgebung abhängig ist. Entsprechend ergibt sich ein positives Inkrement für ein elektronegeres Nachbaratom und ein negatives Inkrement für ein weniger elektronegatives Nachbaratom.

Ein großes Problem bei universellen Kraftfeldern ist die große Anzahl an Parametern, die angepasst werden müssen. Parametersätze müssen für jedes zu simulierende Atom aus dem Periodensystem vorhanden sein. Zusätzlich sollte durch unterschiedliche Atomtypen für das gleiche Atom berücksichtigt werden, dass sich das gleiche Element in unterschiedlicher chemischer Umgebung sehr unterschiedlich verhalten kann. Ein Sauerstoffatom in einem Alkohol lässt sich aufgrund seiner Eigenschaften deutlich von einem Sauerstoffatom in einem Aldehyd oder einer Carbonsäure unterscheiden. Eine passende Wahl der Parameter ist deshalb wichtig bei der Entwicklung eines Kraftfeldes, zu viele Parameter erzeugen einen zu hohen Parametrisierungsaufwand, zu wenig Parameter lassen die Ergebnisse ungenau werden. Deshalb wurden Strategien entwickelt, um trotz der Berücksichtigung von möglichst vielen Atomtypen, die Parameteranzahl so klein wie möglich zu halten. Beim COMPASS-Kraftfeld werden dazu alle auftretenden Wechselwirkungen einer von fünf Kategorien zugeordnet (Tabelle 7).

Jedem Atom wird in Kraftfeldsimulationen ein Atomtyp zugewiesen, der von der jeweiligen chemischen Umgebung abhängig ist. Im COMPASS-Kraftfeld

Tabelle 7: Systematische Einteilung der auftretenden Wechselwirkungen in fünf Kategorien (angepasste Darstellung nach [31]).

Nr.	Name	Abkürzung	betreffende Parameter
1	Nicht-bindende WW	nonb.	LENNARD-JONES-Parameter
2	WW über eine Bindung	bond.	Bond-Parameter, Bindungsinckremente
3	WW über zwei Bindungen	angl.	Angle-, Bond-Bond- und Bond-Angle-Parameter
4	WW über drei Bindungen	tors.	Torsion-, Bond-Torsion-, Angle-Torsion- und Angle-Torsion-Angle-Parameter
5	Out-of-Plane-WW	oop	Out-of-Plane- und Angle-Angle-Parameter

werden die verwendeten Atomtypen als dreiteiliger Code dargestellt. Der erste Teil entspricht dem Kurzzeichen des beschriebenen Atoms (z.B. si für Silicium oder c für Kohlenstoff). An zweiter Stelle steht eine Zahl, die die Anzahl an möglichen Bindungen anzeigt. Man erhält somit auch einen Hinweis auf den Hybridisierungszustand des Atoms. Ein sp^3 -hybridisiertes Atom kann vier Bindungen eingehen, es erhält an zweiter Stelle eine 4, ein sp -hybridisiertes Atom kann nur noch zwei Bindungen eingehen, es erhält eine 2. An dritter Stelle befindet sich ein Hinweis auf die chemische Umgebung, z.B. ein o für einen Sauerstoff-, ein n für einen Stickstoffnachbarn oder ein z für Atome in Zeolithen oder zeolithartigen Verbindungen. Ein Siliciumatom, das sp^3 -hybridisiert ist und mindestens eine Bindung zu einem Kohlenstoffatom eingegangen ist, bekommt z.B. den Atomtyp si4c zugewiesen. Die Atomtypen sind in der sogenannten Äquivalenztabelle zusammengestellt. Die folgende Tabelle 8 beinhaltet den Ausschnitt für Silicium aus der Äquivalenztabelle, in Tabelle 34 im Anhang sind alle für die Simulation der drei in dieser Arbeit vorgestellten ORMOCER[®]e relevanten formalen Atomtypen und ihre tatsächlichen Äquivalente zusammengefasst.

In der Tabelle 8 wird deutlich, dass für unterschiedliche Atomtypen – je nach Wechselwirkung – zum Teil auf die gleichen Parameter zurückgegriffen wird.

Tabelle 8: Auszug aus der COMPASS-Äquivalenztabelle (Silicium, nach [31]).

Formaler Atomtyp	tatsächlicher Atomtyp				
	nonb.	bond.	angl.	tors.	oop
si4	si4	si4	si4	si4	si4
si4c	si4c	si4	si4	si4	si4
si4z	si4z	si4	si4	si4	si4

Die Parameter für die intramolekularen Wechselwirkungen, also für Bindungslängen, Bindungswinkel, Torsionen und Out-of-Plane-Schwingungen, sind für die unterschiedlichen Siliciumatome so ähnlich, dass sie zu einem Parametersatz zusammengefasst werden können. Dadurch ergeben sich für die Verwendung des Kraftfelds zwei Vorteile. Zum Einen müssen bei der Parametrisierung des Kraftfelds weniger Parameter angepasst werden, zum Anderen müssen während der Simulation weniger Parameter vorgehalten werden, es wird weniger Speicherplatz benötigt. Die intermolekularen Wechselwirkungen hängen hingegen viel stärker von der chemischen Umgebung ab. Hier kann eine zuverlässigere Wiedergabe der Kräfteverhältnisse im System erzielt werden, wenn für jeden Atomtyp ein eigener Parametersatz verwendet wird.

Das COMPASS-Kraftfeld wurde von der Arbeitsgruppe um H. SUN entwickelt und parametrisiert. Ihr Vorgehen lässt sich in zwei Schritte zerlegen, einen auf *ab initio*-Basis und einen auf empirischer Basis. Die Abbildung 38 beinhaltet das generelle Vorgehen bei der Parametrisierung. Senkrechte Pfeile (unausgefüllt, orange) geben dabei den Informationsfluss an, während waagerechte Pfeile (ausgefüllt, blau) den Verlauf der Parametrisierung wiedergeben.

Der erste Parametrisierungsschritt war die Anpassung der Ladungsinkremente für die Atomtypen. Dazu wurden Testsätze von Molekülen unterschiedlicher Substanzklassen zunächst energieminiert. Anschließend wurden *Electrostatic Potentials* (ESPs) auf HF/6-31G*-Niveau berechnet. Die Bindungsinkremente δ_{ij} wurden so angepasst, dass sie die Ladungsverteilungen

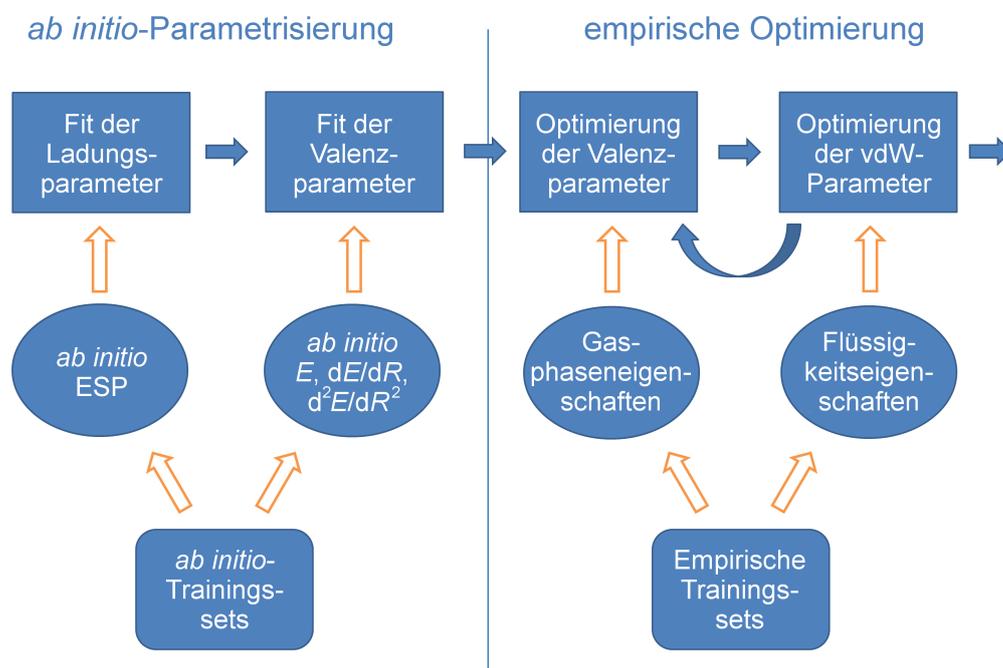


Abbildung 38: Verlauf der Parametrisierung des COMPASS-Kraftfeldes (angepasste Darstellung nach [31]). Die Parametrisierung erfolgt in zwei Stufen, die erste basiert auf Daten aus *ab initio*-Rechnungen. Es kommen berechnete Energien und elektrostatische Potentiale (**e**lectrostatic **P**otentials, ESPs) zum Einsatz, um die Ladungs- und Valenzparameter zu bestimmen. Die VAN DER WAALS-Parameter blieben dabei auf gut geschätzten Werten fixiert. Im zweiten Schritt werden die Parameter empirisch verbessert, es werden die Valenz- und die VAN DER WAALS-Parameter optimiert. In der zweiten Phase werden experimentelle Daten sowohl von der Gasphase als auch von kondensierten Phasen verwendet.

aus den ESP-Berechnungen gut wiedergeben können. Ergänzt wurde der Parametersatz durch Valenzparameter, die aus dem PCFF-Kraftfeld [137] übernommen wurden. Außerdem wurden VAN DER WAALS-Parameter ergänzt. Hierfür wurden gut geschätzte Werte vorgegeben und während der „*ab initio*-Optimierung“ der Parameter konstant gehalten.

Im zweiten Schritt wurden die Parametersätze empirisch optimiert, es kamen Methoden zum Einsatz, die sich auch bei anderen Kraftfeldern, wie dem MM3-Kraftfeld [130–132], bereits bewährt hatten. Testsätze von Gasphasen-Molekülen aus unterschiedlichen Substanzklassen wurden mit dem Kraftfeld modelliert. Die Ergebnisse wurden entweder mit guten experimentellen

Daten oder mit berechneten Ergebnissen aus hochwertigen *ab initio*- (MP2-Niveau) oder Dichtefunktionaltheorieberechnungen verglichen. Bei großen Abweichungen wurden die entsprechenden Parameter schrittweise angepasst. Anschließend wurden Testsätze für kondensierte Phasen verwendet. Mit ihnen wurden insbesondere die VAN DER WAALS-Parameter verbessert. Dazu wurden mit dem Kraftfeld berechnete Dichten und Kohäsionsenergien mit experimentellen Daten korreliert. Zur Gewährleistung einer guten empirischen Parametrisierung wurden die Optimierungen mit Gasphasentestsätzen und Testsätzen aus kondensierten Phasen mehrfach im Wechsel durchgeführt, bis für beide Bereiche gute Kraftfelderergebnisse erzielt werden konnten.

Die resultierenden Parametersätze des COMPASS-Kraftfeld wurden anschließend ausführlich validiert. Dazu wurden unter anderem Alkane und Bezolde-
derivate [31], Polyethylenoxide [141], Phosphazene [142] und Polysiloxane [143] mit dem COMPASS-Kraftfeld simuliert.

3 Experimenteller Teil

Im Experimentellen Teil soll zunächst der verwendete Aufbau für die Röntgen-Kleinwinkel-Streuexperimente (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS) vorgestellt werden. Anschließend werden die zur Strukturgrößenbestimmung durchgeführten SAXS-Experimente beschrieben. Zum Abschluss wird auf die durchgeführten Simulationen eingegangen.

3.1 Röntgen-Kleinwinkel-Streuung

Im Verlaufe der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden Röntgen-Streuexperimente im Kleinwinkelbereich durchgeführt, um eine Strukturgrößenbestimmung zu ermöglichen. Für die Messungen wurde ein Gerät der Firma Rigaku verwendet, das aus einer Mikrofokus-Röntgenquelle und einer Multischichtoptik besteht. Zur Strahlkollimation wurde ein Drei-Lochblendensystem verwendet, die Röntgen-Quelle lieferte $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1.541 Å. Das Streusignal wurde mit einem gasgefüllten Multidrahtdetektor aufgenommen. Durch Veränderung des Probenkammer-Detektor-Abstandes lassen sich mit dem verwendeten Messaufbau unterschiedliche Strukturgrößen adressieren. Die Proben wurden in Transmission vermessen, für die Auswertung kam das mitgelieferte Programm SAXSGUI von Rigaku zum Einsatz. Zu Beginn der Studien mussten sowohl ein geeignetes Verfahren zur Probenpräparation als auch ein geeigneter Messaufbau gefunden werden, um eine Strukturgrößenbestimmung von ORMOCER[®]en zu ermöglichen. Die ersten Messreihen wurden bei einem Probenkammer-Detektor-Abstand von 150 cm durchgeführt. Der genaue Abstand wurde vor jeder Messreihe mithilfe eines Silberbehenatstandards kalibriert, die Messdauer betrug dabei 2 Stunden. Zusätzlich zu den Proben wurde in jeder Messreihe das verwendete Lösungsmittel als Reinsubstanz vermessen, damit bei Messung von ORMOCER[®]-Lösungen der Streubeitrag des Lösungsmittels subtrahiert werden konnte. Die Proben wurden in runden Metallträgern zwischen Glimmerplättchen und bei evakuierter Probenkammer vermessen. Zunächst wurden die ORMOCER[®]e als Reinsubstanz verwendet, danach wur-

den Lösungen in Toluol (Verhältnis ORMOCER[®] : Toluol $\approx 1 : 1$) getestet. Als Alternative zur Messung im Metallträger wurden zusätzlich Messungen in Quarzglaskapillaren durchgeführt. Da diese Kapillaren nur mit Wachs verschlossen werden konnten, musste hier auf die Evakuierung der Probenkammer verzichtet werden.

Die zweite Gruppe Messreihen wurde dann bei einem verkürzten Probenkammer-Detektor-Abstand von 55 cm durchgeführt, bei dieser Konfiguration können sehr kleine Strukturen besser aufgelöst werden. Hier entfiel die alternative Präparation in Quarzglaskapillaren, da Messungen ohne Vakuum in der Probenkammer bei so kurzen Proben-Detektor-Abständen nicht mehr möglich sind. Die Messungen wurden deshalb ausschließlich im Metallträger zwischen Glimmerplättchen durchgeführt. Es wurden Lösungen in Toluol (Verhältnis ORMOCER[®] : Toluol $\approx 1 : 1$) und Essigsäureisobutylester (EIBE, Verhältnis ORMOCER[®] : EIBE $\approx 1 : 2$) verwendet.

Zur Auswertung von SAXS-Experimenten kann die Streuung im Kleinwinkelbereich in guter Näherung mit der folgenden Formel beschrieben werden:

$$I(q) = \left(\frac{N}{V}\right) \cdot V_{par} \cdot e^{-\left(\frac{4}{3}\right)\pi^2 q^2 \cdot R_g} \quad (47)$$

Die Gleichung (47) lässt sich durch Logarithmieren auch in der folgenden Form schreiben:

$$\ln I(q) = \ln\left(\frac{N}{V}\right) \cdot V_{par} - \left(\frac{4}{3}\right)\pi^2 q^2 \cdot R_g \quad (48)$$

Wird nun der Logarithmus der Streuintensität ($I(s)$) gegen das Quadrat des Streuvektors (s^2) aufgetragen, ergibt sich für sehr kleine Streuvektoren ein linearer Zusammenhang. Dies wird als GUINIER-Näherung [144], die dazugehörige Auftragung als GUINIER-Plot bezeichnet. Aus der Steigung einer so ermittelten linearen Näherung lässt sich der Gyrationradius R_g berechnen. R_g ist dabei ein Maß für die Ausdehnung eines Partikels im Raum, aus

dem anhand der Partikelform auf die Strukturgröße zurückgeschlossen werden kann. Für die hier beschriebenen Experimente wurde der einfachste Fall angenommen, dass es sich um sphärische Partikel handelt. Dann kann die Partikelgröße über die folgende einfache Gleichung direkt aus dem Gyrationradius R_g bestimmt werden:

$$R = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \quad (49)$$

3.2 Molecular Modelling Experimente

Die Materialklasse der ORMOCER[®]e ist experimentell bereits gut charakterisiert. Das Verständnis der Zusammenhänge auf atomarer Ebene ist aber nach wie vor eine große Herausforderung. Deshalb wurden für die Arbeiten zur vorliegenden Dissertation theoretische Modellansätze auf Kraftfeldbasis benutzt, um einen tieferen Einblick in diese vielseitige Materialklasse zu bekommen.

3.2.1 Methoden und Potentiale

Für die durchgeführten Simulationsstudien wurde das COMPASS-Kraftfeld verwendet. Ein Teil des Kraftfeldparametersatzes wurde in Simulationen von Polysiloxanen verbessert [143], darüber hinaus wurde das genannte Kraftfeld bereits für die Modellierung von komplexen Polymermodellen eingesetzt, die zusätzlich polyedrische Silsesquioxanligomere (**P**olyhedral **O**ligomeric **S**ilsesquioxanes, POSS) enthielten [145, 146]. Beide genannten Systeme sind den ORMOCER[®]en relativ ähnlich. Trotzdem wurden in unserer Arbeitsgruppe bereits im Vorfeld zu den Untersuchungen dieser Dissertation zusätzliche Validierungsexperimente durchgeführt, die die Eignung des COMPASS-Kraftfeldes speziell für ORMOCER[®]e belegen [29, 30].

Für die Modellierungsstudien wurde das Softwarepaket „Materials Studio“ der Firma Accelrys Inc. [147] verwendet. Diese Sammlung an Programm-

dulen liefert mit dem „Forcite Plus“-Paket die Kraftfeldmethoden und stellt auch das kommerzielle COMPASS-Kraftfeld zur Verfügung. In Kraftfeldsimulationen wird jedem simulierten Atom, abhängig von der chemischen Umgebung ein Atomtyp zugewiesen. Zur Veranschaulichung zeigt die Abbildung 39 das *p*-Styryltrimethoxysilan (Precursor für ORMOCER[®]-II) mit den nach den Regeln des COMPASS-Kraftfeldes vergebenen Atomtypen.

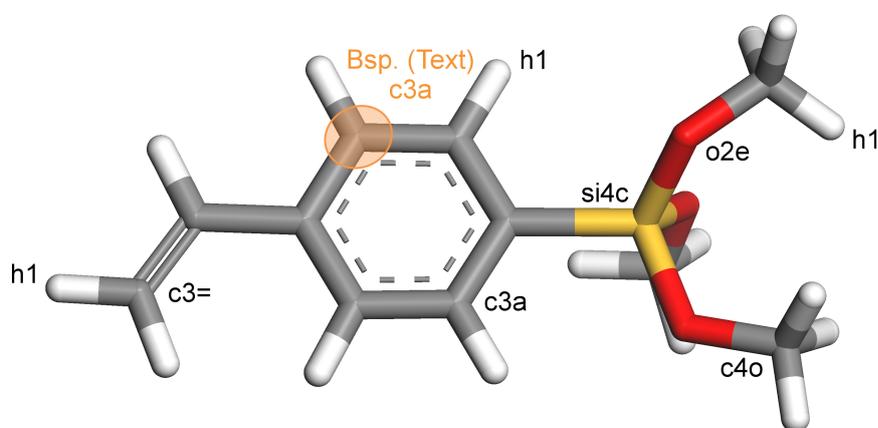
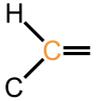
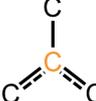
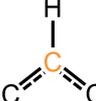
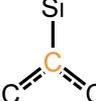
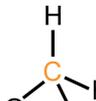
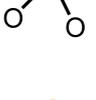
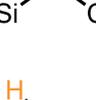
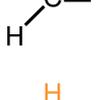


Abbildung 39: Energieminimierte Struktur von *p*-Styryltrimethoxysilan mit eingetragenen Atomtypen nach Zuweisung durch das COMPASS-Kraftfeld.

Die Partialladungen der einzelnen Atome wurden in allen Simulationen automatisch mit den im COMPASS-Kraftfeld hinterlegten Werten eines Inkrementsystems durch Summation der Beiträge aller gebundenen Nachbaratome berechnet. In einem Phenylring bekommt z.B. ein Kohlenstoffatom, das neben den Bindungen im Ring ein Proton trägt (Atomtyp *c3a*, orange markiert in Abb. 39), die Partialladung $0.0000 (c3a - c3a) + 0.0000 (c3a - c3a) + -0.1268 (c3a - h1) = -0.1268$ zugewiesen [31]. Die berechneten Partialladungen sind für *p*-Styryltrimethoxysilan exemplarisch in Tabelle 9 zusammengefasst. Die Funktionsformen zur Beschreibung der auftretenden Wechselwirkungen wurden in den Simulationen durch die Verwendung des COMPASS-Kraftfeldes vorgegeben. Bindungslängen wurden mit Hilfe von MORSE-Potentialen beschrieben, für die Bindungswinkel wurden Dreikörperterme eingesetzt, für Torsionen wurden Vierkörperterme verwendet. Zur Beschrei-

Tabelle 9: Zusammenfassung der zugewiesenen Partialladungen im *p*-Styryltrimethoxysilan.

FF-Typ	Partialladung	Atom	Hybridisierung	chemische Umgebung
c3=	-0.2536	C	sp ²	
c3=	-0.1268	C	sp ²	
c3a	+0.0000	C	sp ²	
c3a	-0.1268	C	sp ²	
c3a	-0.1170	C	sp ²	
c4o	+0.0010	C	sp ³	
si4c	+0.7845	Si	sp ³	
o2e	-0.3825	O	sp ³	
h1	+0.1268	H	s	
h1	+0.0530	H	s	

bung der intermolekularen VAN DER WAALS-Wechselwirkungen kamen LENNARD-JONES-Potentiale in der (9-6)-Form zum Einsatz. Die elektrostatischen Wechselwirkungen wurden mit der COULOMB-Gleichung berechnet. Alle verwendeten Potentialfunktionen sind im Abschnitt 2.3.3 näher beschrieben. Eine Parametrisierung für die in dieser Arbeit behandelten Fragestellungen wurde nicht durchgeführt, da es sich dabei um einen sehr aufwändigen Prozess handelt. Das COMPASS-Kraftfeld gehört zu den so genannten Consistent Forcefields (CFFs), bei denen die Potentialparameter voneinander abhängig sind, die Änderung eines Potentialparameters erfordert somit immer eine Anpassung einer Vielzahl an weiteren Parametern. Die Eignung der Parametrisierung des COMPASS-Kraftfeld zur Beschreibung von ORMOCER[®]en wurde bereits erfolgreich gezeigt [29, 30]. Die Potentialparameter für das COMPASS-Kraftfeld sind veröffentlicht worden [31, 141–143], im Anhang der Arbeit befindet sich eine Zusammenstellung der für diese Arbeit wichtigen Parameter in tabellarischer Form.

Ausgehend von den gewählten Startmodellen wurde für die Generierung von energieminierten Strukturen stets die gleiche, zwei Schritte umfassende, Strategie verwendet. Als erster Schritt wurde eine Geometrieoptimierung mit dem im Forcite-Modul von Materials Studio implementierten „Smart-Algorithmus“ durchgeführt. Dabei handelt es sich um eine Algorithmen-Kaskade, bei der am Start der Energieminimierung die sehr robuste Methode des steilsten Abstiegs (*steepest descent*) [105] verwendet wird. Damit wird gewährleistet, dass auch bei Startmodellen, die weit vom globalen Minimum entfernt sind, in vergleichsweise wenig Schritten eine gute Annäherung an die Struktur des nächstgelegenen Minimums erzielt werden kann. Erreicht die Energieminimierung ein definiertes Maß an Konvergenz, wird die Minimierungsmethode noch zweimal gewechselt. Zunächst wird die Adjusted Basis Set NEWTON-RAPHSON-Methode (ABNR) [148] eingesetzt. Zum Erreichen des Minimums wird zuletzt zum Quasi-NEWTON-Algorithmus in der Variante nach BROYDEN, FLETCHER, GOLDFARB UND SHANNO (BFGS) [108] gewechselt. Die intermolekularen Wechselwirkungen, d.h. VAN DER WAALS- und COULOMB-Wechselwirkungen, wurden dabei stets atombasiert berechnet; um die Rechnungen zu beschleunigen wurde dabei eine *cut-off*-Distanz von 10 Å vorgegeben. Die maximale Anzahl an Einzelschritten wurde auf 5.000 begrenzt, die einzige Ausnahme davon bildeten die großen Modelle,

die für die ersten Diffusionsbeschreibungen verwendet wurden. Die Güte der Konvergenz wurde nach jedem Minimierungsschritt anhand der folgenden drei Kriterien bestimmt:

1. Änderung der Energie kleiner als 10^{-4} kcal mol $^{-1}$
2. Wirkende Kraft kleiner als $5 \cdot 10^{-3}$ kcal mol $^{-1}$ Å $^{-1}$
3. Maximale Atomverschiebung kleiner als $5 \cdot 10^{-5}$ Å

Die Rechnung wurde bereits vor dem Ende der 5.000 Schritte beendet, wenn alle drei Kriterien gleichzeitig erfüllt wurden. Auch wenn nach der Geometrieoptimierung noch keine Konvergenz erreicht wurde, diente die gewonnene Struktur als Startpunkt für eine Quenched-Dynamics-Simulation. Dabei wurde eine Moleküldynamiksimulation bei hoher Temperatur ($T = 800$ K) durchgeführt. Die hohe Temperatur dient der Überwindung vorhandener Energiebarrieren auf der Potentialhyperfläche. Damit wird gewährleistet, dass im Gegensatz zur reinen Energieminimierung nicht nur das nächstgelegene lokale Minimum erreicht wird. Die Temperatur wurde während der MD-Simulation durch Skalierung der Atomgeschwindigkeiten (Velocity-Scaling-Methode) konstant gehalten. Die Verwendung dieser Methode hat den Vorteil, dass die Temperatur sehr zuverlässig im gewählten Temperaturintervall ($\Delta T = \pm 10$ K) gehalten werden kann. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass die Geschwindigkeiten beim Erreichen einer der Temperaturgrenzen neu skaliert werden. Dieses Verhalten führt zwar zu einer physikalisch nicht korrekten Beschreibung der Atombewegungen, das fällt hier aber nicht so stark ins Gewicht. Das entscheidende Ergebnis ist nicht die realistische Beschreibung der Dynamik im System, sondern vielmehr die Generierung energieminimierter Strukturen. Im Verlauf der Dynamik bei hoher Temperatur wird die aktuelle Konformation alle 100 bzw. alle 1000 Schritte festgehalten, je nach Größe der Modelle und der dazu passend gewählten Simulationsdauer (10 ps od. 100 ps). Die gespeicherten Konformationen wurden im Anschluss an die Moleküldynamik energieminiert, dazu kam das aus dem ersten Minimierungsschritt bekannte Verfahren unter Einsatz des Smart-Algorithmus' zur Anwendung. Um einen Vergleich der Simulationsergebnisse mit experimen-

tellen Daten zu ermöglichen, wurde die Dichte von ORMOCER[®]-Modellen in Moleküldynamikrechnungen bestimmt. Dazu wurden MD-Simulation mit einer Schrittlänge von 0.1 fs und unter Verwendung des Velocity-VERLET-Algorithmus [115] im isotherm-isobaren Ensemble (konstant bleiben Teilchenzahl, Druck und Temperatur, NpT) durchgeführt. Für die Simulation wurden Standardbedingungen ($T = 298$ K, $p = 0.1$ MPa) gewählt, die Temperatur wurde mit dem ANDERSEN-Thermostaten [118] (Kollisionsrate 0.1) und der Druck mit dem BERENDSEN-Barostaten [117] (Abklingkonstante 0.1 ps) konstant gehalten. Die Gesamtdauer der MD-Simulation betrug im Regelfall 100 ps, wobei die ersten 50 ps der Equilibrierung des Systems dienten (vgl. Tabelle 10). Aus den zweiten 50 ps wurde die Dichte für jeden gespeicherten MD-Snapshot (jeder 100. Simulationsschritt) von Materials Studio berechnet, indem die hinterlegten Massen für alle im System vorhandenen Atome aufsummiert wurden und die Summe dann durch das Zellvolumen geteilt wurde. Die Dichte des Modells wurde dann als Mittelwert aller einzeln berechneten Dichtewerte bestimmt.

Tabelle 10: Zusammenfassung der Simulationsparameter für die Quenched-Dynamics-Simulation zur Energieminimierung und für die Moleküldynamik-Simulation zur Bestimmung der Dichte.

Parameter	Quenched-Dynamics	Moleküldynamik
Ensemble	NVT	NpT
Integrationsalgorithmus	Velocity-VERLET	Velocity-VERLET
Temperatur	800 K	298 K
Thermostat	Velocity-Scaling, ± 10 K	ANDERSEN, Kollisionsrate 0.1
Druck	–	0.1 MPa
Barostat	–	BERENDSEN, Abklingkonstante 0.1 ps
MD-Schrittweite	0.1 fs	0.1 fs
Simulationszeit	10 ps	100 ps
Speicherung alle	100 Schritte	100 Schritte

3.2.2 Simulationsstrategie: Generierung der Modelle

Für die Simulation der ORMOCER[®]e wurde eine Strategie (s. Abbildung 40) entwickelt, die sich an die Synthese der Verbindungen anlehnt. Im ersten Schritt findet dabei eine Kondensationsreaktion zwischen Precursoren statt. Die daraus resultierenden Moleküle werden als Monomere bezeichnet, da sie die Edukte für eine anschließende Polymerisation sind. Zur Validierung der Monomerstrukturen wurden jeweils vier energieminierte Moleküle zu einem Modell kombiniert (Abb. 40, oben links), damit auch intermolekulare Wechselwirkungen berücksichtigt werden konnten. Die gewählte Anzahl stellte dabei einen guten Kompromiss zwischen einer ausreichenden Modellgröße und trotzdem akzeptablen Rechenzeiten dar. Die ausgewählten Monomere wurden gemeinsam in eine Simulationszelle integriert (Schritt A, Abb. 40). Die resultierende Simulationszelle wurde unter Verwendung von *periodischen Randbedingungen* (PBCs) nach der bereits beschriebenen zweischrittigen Strategie (Geometrieoptimierung + Quenched-Dynamics-Simulation) energieminiert (Schritt B, Abb. 40). Die Konfiguration mit der kleinsten Energie wurde als Startpunkt für die Dichtebestimmung nach dem in 3.2.1 beschriebenen Verfahren verwendet. Eine Simulation der Polymerisationsreaktion ist mit Kraftfeld-basierten Modellierungsmethoden nicht möglich. Die Konnektivität der Atome wird hier zu Beginn der Simulation definiert und kann sich im Verlauf der Rechnung nicht ändern. Stattdessen wurden die Bindungen, die sich aus einer Polymerisationsreaktion ergeben könnten, manuell eingefügt. Dazu wurden die Abstände zwischen polymerisierbaren Gruppen ausgemessen und jeweils Paare mit möglichst kurzen Abständen ausgesucht (Schritt C, Abb. 40). Anschließend wurden nacheinander Bindungen zwischen nahe beieinanderliegenden polymerisierbaren Gruppen eingefügt, bis ein Polymerisationsgrad (**P**olymerization **D**egree, *PD*) in der Zelle erreicht wurde, der möglichst gut mit dem experimentell bestimmten Wert übereinstimmt (Schritt D, Abb. 40). Das so erhaltene polymerisierte Modell wurde im letzten Schritt nach dem gleichen Verfahren energieminiert, wie das unpolymersierte Modell (Schritt E, Abb. 40). Anschließend wurde ausgehend von der Konfiguration mit der kleinsten Energie die Dichte in einer MD-Simulation nach dem bereits vorgestellten Verfahren bestimmt.

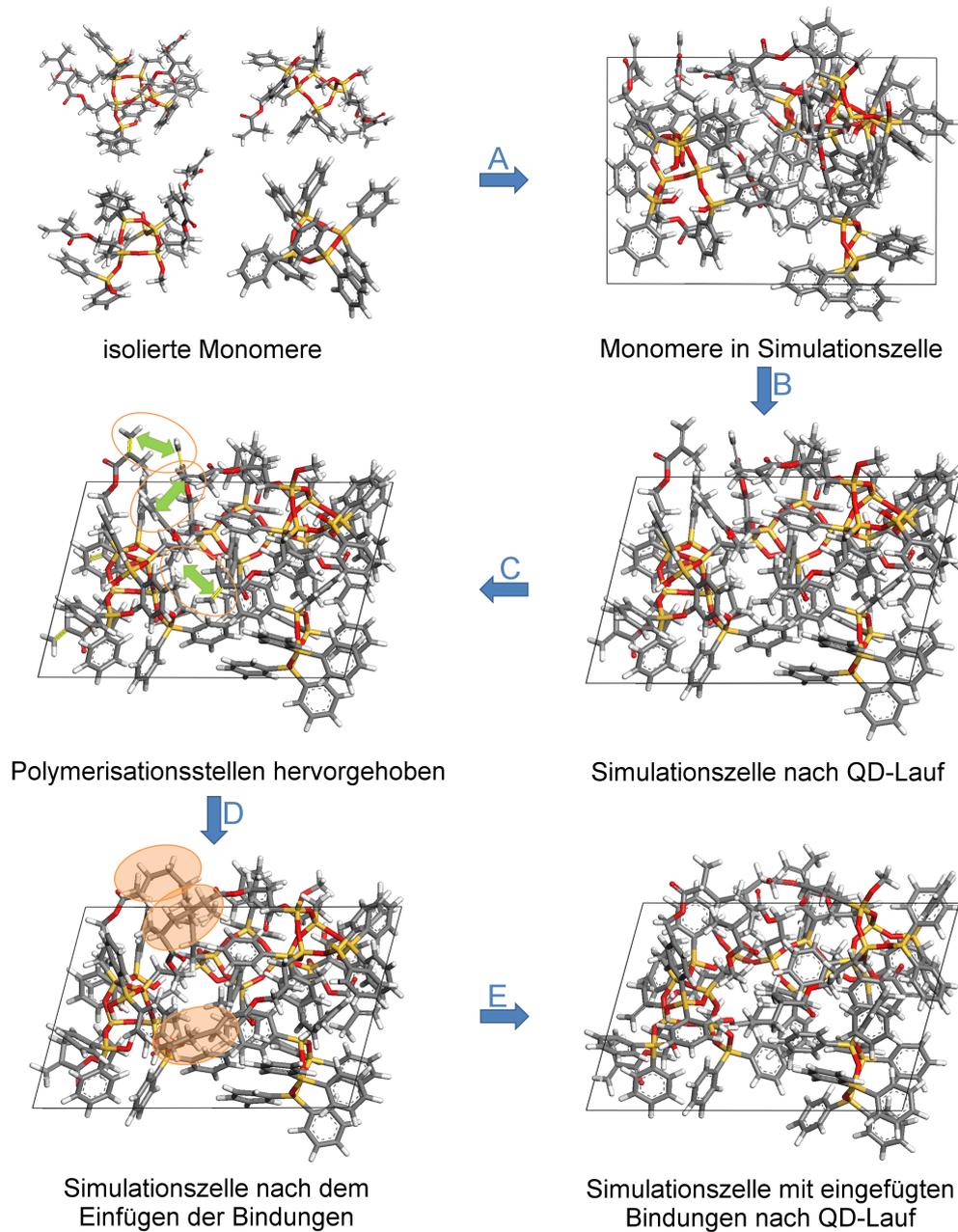


Abbildung 40: Darstellung der fünf Schritte zur Simulation von ORMOCER[®]en. Im Uhrzeigersinn betrachtet, beginnend oben links: Vier isoliert vorliegende Monomere werden verwendet, um eine Simulationszelle aufzubauen (Schritt A), die im Anschluss in einer Quenched-Dynamics-Simulation (QD-Simulation) energieminiert wird (Schritt B, NVT , $T = 800$ K). Im energieminierten Modell werden mögliche Polymerisationsstellen durch Abstandsmessung zwischen polymerisierbaren Gruppen identifiziert (Schritt C) und die Bindungen an diesen Stellen eingefügt (Schritt D). Zum Schluss wird erneut eine QD-Simulation durchgeführt, um energieminierte Strukturen des polymerisierten Materials zu erhalten (Schritt E, NVT , $T = 800$ K) (angepasste Darstellung nach [30]).

3.2.3 Polymerisationsstrategien im Vergleich

Die Polymerisationsreaktion selbst kann, wie bereits erwähnt, im Kraftfeld nicht simuliert werden, die Bindungen mussten stattdessen manuell eingefügt werden. Dazu wurden im Verlauf der Modellierungsstudien zwei unterschiedliche Strategien entwickelt und getestet. Für die ersten Versuche wurden alle Bindungen unter Berücksichtigung des gewählten Polymerisationsgrades gleichzeitig erzeugt. Dieses Vorgehen soll im weiteren Verlauf als „Einschritt-Polymerisation“ bezeichnet werden. Als Alternative zu diesem Vorgehen wurde zusätzlich eine sog. „Mehrschritt-Polymerisation“ (s. Abbildung 41) entwickelt. Hierbei wurde das energieminierte Modell des unpolymerisierten ORMOCER[®]s in einer Moleküldynamiksimulation bei Standardbedingungen ($T = 298 \text{ K}$, $p = 0.1 \text{ MPa}$) beobachtet. Die Dynamik dauerte dabei 10 ps bei einer Schrittweite von 0.1 fs (vgl. Tabelle 11).

Tabelle 11: Zusammenfassung der Simulationsparameter für die Moleküldynamik-Simulation zur Ermittlung möglicher Polymerisationsstellen.

Parameter	Moleküldynamik
Ensemble	NpT
Integrationsalgorithmus	Velocity-VERLET
Temperatur	298 K
Thermostat	ANDERSEN, Kollisionsrate 0.1
Druck	0.1 MPa
Barostat	BERENDSEN, Abklingkonstante 0.1 ps
MD-Schrittweite	0.1 fs
Simulationszeit	10 ps
Speicherung alle	100 Schritte

Die Abstände zwischen reaktiven Gruppen wurden in jedem festgehaltenen MD-Schritt (also jedem 100. Simulationsschritt) ausgemessen. Am Ende der MD-Simulation wurde der MD-Snapshot ausgewählt, in dem der kürzeste Abstand zwischen polymerisierbaren Gruppen aufgetreten ist (Schritt A,

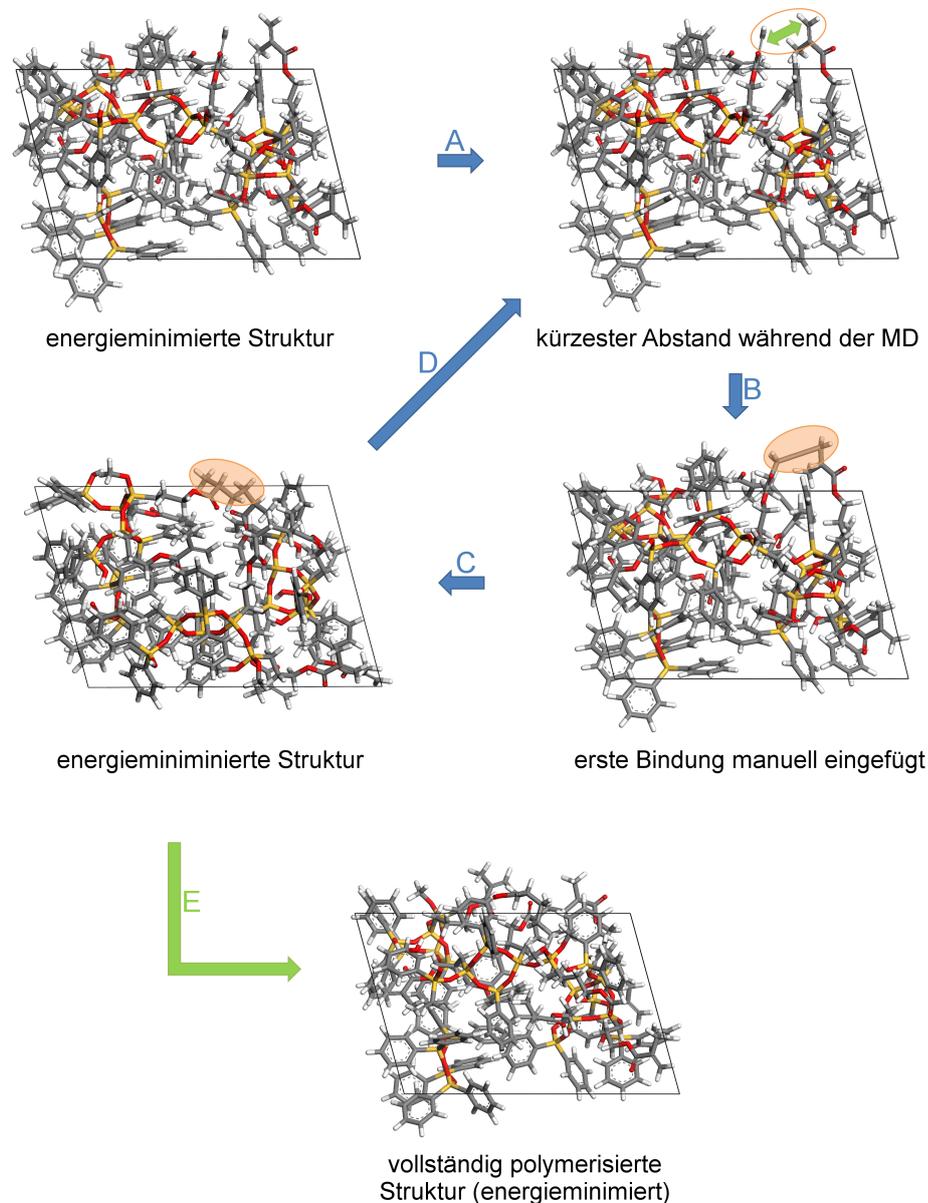


Abbildung 41: Darstellung der Mehrschrittpolymerisation von ORMOCER[®]en. Im Uhrzeigersinn, beginnend oben links: Die energieminierte Struktur des ORMOCER[®]s wird in einer Moleküldynamiksimulation unter Standardbedingungen ($T = 298 \text{ K}$, $p = 0.1 \text{ MPa}$) beobachtet (Schritt A). Die Abstände zwischen polymerisierbaren Gruppen werden während der MD-Simulation ebenfalls berechnet. Im Snapshot mit dem kürzesten auftretenden Abstand zwischen zwei möglichen Reaktionspartnern, wird eine Bindung manuell eingefügt (Schritt B). Anschließend wird die Struktur zunächst energieminiert (Schritt C), danach wird die nächste MD-Simulation bei Standardbedingungen durchgeführt (Schritt D). Wird während Schritt B der gewünschte Polymerisationsgrad (möglichst gute Übereinstimmung zum Experiment) erreicht, wird die Struktur energieminiert und anschließend eine Quenched-Dynamics-Simulation durchgeführt, um eine energieminierte Struktur des polymerisierten ORMOCER[®]s zu erhalten (Schritt E).

Abb. 41). Dort wurde der erste „Polymerisations“-Schritt durch manuelles Einfügen einer Einfachbindung und Ausgleich der Protonen durchgeführt (Schritt B, Abb. 41). Das entsprechend generierte Modell wurde anschließend durch Geometrieoptimierung (Smart-Algorithmus) energieminiert (Schritt C, Abb. 41). An dieser Stelle folgte die nächste MD-Simulation mit den bereits genannten Parametern. Wieder wurden die Abstände zwischen den reaktiven Gruppen vermessen (Schritt D, Abb. 41). Anschließend wurde die zweite Bindung im Snapshot mit dem kürzesten auftretenden Abstand zwischen polymerisierbaren Gruppen eingefügt. Diese Prozedur wurde nun so oft wiederholt, bis im Schritt B durch Einfügen einer Bindung der gewünschte Polymerisationsgrad (PD) erreicht wurde. Abschließend wurde das vollständig polymerisierte ORMOCER[®]-Modell energieminiert, diesmal wieder in zwei Schritten. Nach der Geometrieoptimierung wurde eine ergänzende Quenched-Dynamics-Simulation durchgeführt (Schritt E, Abb. 41). Für die QD-Parameter wurden dabei die bereits vorgestellten Einstellungen verwendet ($T = 800$ K, $\Delta T = \pm 10$ K, „Velocity-Scaling“, vgl. Tab. 10).

Um einen Vergleich zwischen beiden Polymerisationsmethoden zu ermöglichen, wurden sowohl für ORMOCER[®]-I als auch für ORMOCER[®]-II repräsentative Modelle ausgewählt. Anschließend wurden die selektierten Modelle nach beiden Verfahren bis zum gleichen Wert für PD polymerisiert und anschließend energieminiert. Für die so generierten Polymermodelle wurde die Dichte in MD-Simulationen bei Raumtemperatur bestimmt und vergleichend gegenübergestellt.

3.2.4 Untersuchung von Diffusionsprozessen im ORMOCER[®]-I

Wie im Abschnitt 2.2 dargelegt, spielen zugesetzte Photoinitiatoren, Photoinhibitoren und vorhandener Luftsauerstoff eine große Rolle bei der Verarbeitung von ORMOCER[®]-Lösungen in Multiphotonenpolymerisationsprozessen. Einen entscheidenden Einfluss auf die erreichbaren Strukturgrößen hat dabei die Diffusion der genannten Moleküle sowie der beim Prozess entstehenden Radikale. Um nun einen ersten Eindruck von diesen komplexen Zusammenhängen zu bekommen, wurden Simulationsstudien von unpolymerti-

siertem ORMOCER[®]-I mit zugesetzten Initiatoren bzw. Inhibitoren durchgeführt. Als diffundierende Spezies kamen Sauerstoffmoleküle, die beiden Photoinitiatoren IRGACURE[®]-369 und IRGACURE[®]-OXE01, sowie der Photoinhibitor Hydrochinonmonomethylether (HQME) zum Einsatz. Für die Simulationen wurden zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze verwendet, die im folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

Im ersten Fall wurden, ähnlich wie bei MEUNIER [149], ORMOCER[®]-I-Monomere aus der vorhandenen Datenbank zusammen mit den diffundierenden Molekülen in eine Simulationszelle überführt. Dafür kam das im Materials Studio enthaltene Modul „Amorphous Cell“ zum Einsatz. Mit diesem Algorithmus wird die Zelle unter Berücksichtigung von vorgegebenen Daten wie der Dichte und der Symmetrie der leeren Simulationszelle (z.B. kubisch, orthorhombisch, ...) automatisch befüllt. Die Konformation der einzelnen Monomere kann dabei nach Erstellung der Zelle teils deutlich von der energieminierten Konformation abweichen. Anschließend wurde eine Geometrieoptimierung (Smart-Algorithmus) durchgeführt. Um eine weitere Equilibrierung zu erreichen, wurde ein simuliertes Tempern (*simulated annealing*) durchgeführt. Dazu wurde das Modell fünf mal von 300 K auf 600 K erwärmt und dann wieder auf 300 K abgekühlt (10 Temperaturstufen pro Rampe, 1.000 MD-Schritte bei jeder Temperatur). Abschließend wurde das Modell in Moleküldynamiksimulationen equilibriert. Dazu wurden zunächst 100 ps Moleküldynamik im isotherm-isobaren Ensemble (NpT) und anschließend 50 ps Dynamik im kanonischen Ensemble (NVE) berechnet, die MD-Schrittweite betrug jeweils 0.5 fs. Für die Bestimmung der Diffusionskonstanten wurden anschließend weitere 50 ps der Dynamik (Schrittweite 0.5 fs) im NVE -Ensemble simuliert, bevor das mittlere Verschiebungsquadrat (**Mean Square Displacement**, MSD) für den Verlauf der Moleküldynamik berechnet wurde (vgl. Tabelle 12).

Der Anstieg des MSD mit der Zeit ist direkt mit dem Diffusionskoeffizienten D über folgenden Zusammenhang [150, 151] verbunden, N_α ist dabei die Anzahl der diffundierenden Atome:

Tabelle 12: Zusammenfassung der Simulationsparameter für das *simulated annealing* und für die Moleküldynamik-Simulationen zur Ermittlung der Diffusionskonstanten (Verfahren 1).

Parameter	<i>simulated annealing</i>	Moleküldynamik I
Ensemble	<i>NVT</i>	<i>NVT</i>
Integrationsalgorithmus	Velocity-VERLET	Velocity-VERLET
Temperatur	300 – 600 K	298 K
Thermostat	Velocity-Scaling, ± 10 K	ANDERSEN, Kollisionsrate 0.1
Temperaturstufen	10	–
Schritte pro Stufe	1.000	–
MD-Schrittweite	0.1 fs	0.5 fs
Simulationszeit (gesamt)	100 ps	100 ps
Speicherung alle	1.000 Schritte	2.000 Schritte
Parameter	Moleküldynamik II	Moleküldynamik III
Ensemble	<i>NVE</i>	<i>NVE</i>
Integrationsalgorithmus	Velocity-VERLET	Velocity-VERLET
Temperatur	298 K	298 K
MD-Schrittweite	0.5 fs	0.5 fs
Simulationszeit	50 ps	50 ps
Speicherung alle	500 Schritte	500 Schritte

$$D = \frac{1}{6N_\alpha} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \quad (50)$$

Nach dem eine Initiierungsphase der Dynamik abgelaufen ist, ergibt sich ein linearer Zusammenhang, die Steigung der Geraden entspricht dem sechsfachen des Diffusionskoeffizienten. Damit lässt sich D wie folgt berechnen:

$$D = \frac{a}{6} \text{Å}^2 \text{ps}^{-1} = \left(\frac{a}{6}\right) \cdot 10^{-4} \text{cm}^2 \text{s}^{-1} \quad (51)$$

Diese Berechnung wurde für die Summe aller diffundierenden Atome durchgeführt. Die Mittelung des Abstandsquadrats über alle diffundierenden Atome wurde dabei direkt von Materials Studio übernommen, dafür musste lediglich ein sog. „Set“ von Atomen definiert und für die Berechnung des *MSD* ausgewählt werden. Das mittlere Verschiebungsquadrat wurde aus der letzten MD-Simulation, d.h. nach erfolgter Equilibrierung, und nur über die ersten 25 ps der Simulation bestimmt, da die statistische Genauigkeit der *MSD*-Daten mit der Länge der berechneten Dynamik abnimmt [149]. Da sich die Dichte im Verlauf der gesamten Prozedur verändern konnte, wurde die Dichte ebenfalls bestimmt. Im Falle des Sauerstoffs war deshalb auch ein Vergleich der Diffusionskonstanten bei leicht unterschiedlichen Dichten möglich.

Im zweiten Fall wurde ein Simulationsverfahren gewählt, dass in der Literatur [152] unter anderem auch für die Untersuchung von Trenneigenschaften von Membranen Verwendung gefunden hat (Abbildung 42). Dabei wird zunächst ein ausreichend großes Modell des (Polymer-)systems erstellt. In den vorliegenden Arbeiten wurden dazu insgesamt 32 ORMOCER[®]-I-Monomere mit dem „Amorphous Cell“-Modul in einer Simulationszelle vereinigt (Dichte $\rho = 1.175 \text{ g cm}^{-3}$). Es wurden dabei die Monomere aus acht unterschiedlichen Viererzellen (vgl. Abschnitt 3.2.2) verwendet, bei denen die Dichte dieser Simulationszellen sowohl vor als auch nach der Polymerisation eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment gezeigt haben. In gleicher Weise wurden auch je eine Simulationszelle mit 40 Sauerstoffmolekülen (Dichte $\rho = 1.000 \text{ g cm}^{-3}$) und eine Zelle mit 20 Molekülen Hydrochinonmono-

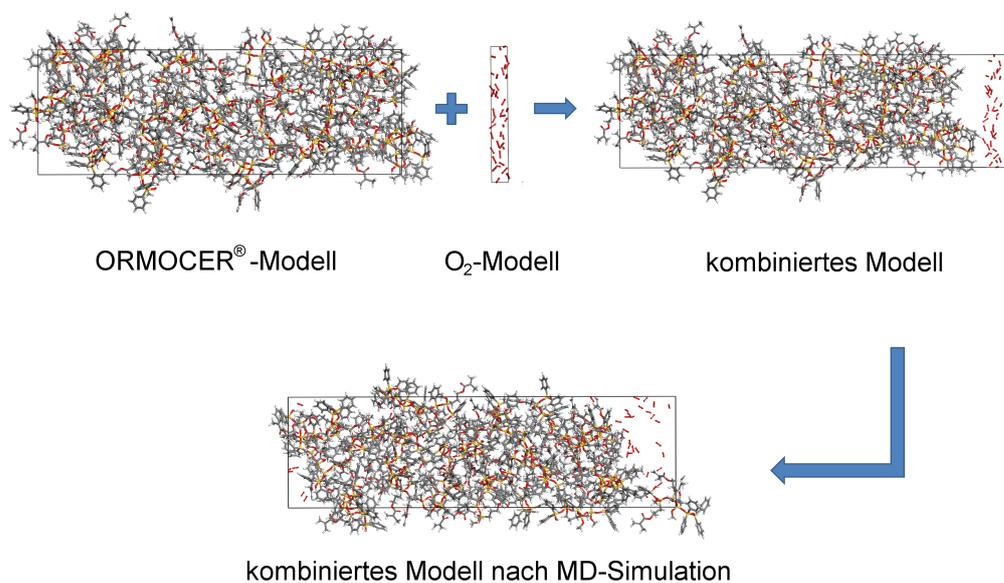


Abbildung 42: Verfahren zur Ermittlung von Diffusionseigenschaften von ORMOCER[®]en. Ein ausreichend großes ORMOCER[®]-Modell wird, ebenso wie eine Fraktion der diffundierenden Komponente, hier Sauerstoff (O₂), einzeln modelliert. Dabei ist zu beachten, dass die Begrenzungsfläche, an der das Modell vereinigt werden soll, gleich groß gewählt und gehalten wird. Anschließend werden beide Einzelmodelle kombiniert und in extensiven Moleküldynamiksimulationen bei Standardbedingungen ($T = 298 \text{ K}$, $p = 0.1 \text{ MPa}$) beobachtet (angepasste Darstellung nach [152]).

methylether (HQME, Dichte $\rho = 1.250 \text{ g cm}^{-3}$) in einem tetragonalen Gitter erstellt. Durch die Auswahl eines tetragonalen Gitters konnte die Länge der Zelle in c -Richtung frei gewählt werden, während die a, b -Grundfläche quadratisch blieb. Die Länge c wurde für alle drei Zellen so gewählt, dass sich immer die gleiche a, b -Grundfläche ergab, so dass die Zellen für den zweiten Abschnitt der Simulationsstrategie über diese Fläche kombiniert werden konnten. Die erstellten Zellen wurden zunächst in insgesamt drei MD-Simulationen equilibriert, für alle drei wurde das NVT -Ensemble gewählt, damit das Zellvolumen und die Dichte erhalten blieben, um zu gewährleisten, dass die a, b -Grundflächen aller Modelle gleich blieb. Die Temperatur wurde in den ersten beiden Simulationen durch Skalierung der Atomgeschwindigkeiten konstant ($\pm 5 \text{ K}$) auf Raumtemperatur ($T = 298 \text{ K}$) gehalten, für die dritte Simulation wurde der ANDERSEN-Thermostat (Kollisionsrate 0.1) verwendet (vgl. Tabelle 13). Die Schrittweite der Moleküldynamiksimulation wurde variiert, zunächst wurde für eine erste Annäherung an den Gleichgewichtszustand ei-

Tabelle 13: Zusammenfassung der Simulationsparameter für die Equilibrierung der Einzelmodelle (Polymer und diffundierende Spezies).

Parameter	Moleküldynamik I	Moleküldynamik II
Ensemble	<i>NVT</i>	<i>NVT</i>
Integrationsalgorithmus	Velocity-VERLET	Velocity-VERLET
Temperatur	298 K	298 K
Thermostat	Velocity-Scaling, ± 5 K	Velocity-Scaling, ± 5 K
MD-Schrittweite	0.05 fs	0.5 fs
Simulationszeit (gesamt)	20 ps	20 ps
Speicherung alle	1.000 Schritte	1.000 Schritte
Parameter	Moleküldynamik III	
Ensemble	<i>NVE</i>	
Integrationsalgorithmus	Velocity-VERLET	
Temperatur	298 K	
Thermostat	ANDERSEN, Kollisionsrate 0.1	
MD-Schrittweite	1.0 fs	
Simulationszeit	250 ps	
Speicherung alle	1.000 Schritte	

ne sehr kurze Schrittweite von 0.05 fs für insgesamt 20 ps ausgewählt, anschließend wurden weitere 20 ps bei einer Schrittweite von 0.5 fs berechnet. Die abschließende Simulation dauerte 250 ps bei einer Schrittweite von 1 fs.

Nachdem die einzelnen Modelle erfolgreich equilibriert waren, wurde das Modell mit dem ORMOCER[®]-I jeweils mit dem Modell für Sauerstoff, bzw. mit dem Modell für HQME über die gleich große a, b -Grundfläche zu einer Simulationszelle kombiniert. Das vereinigte Modell musste ebenfalls equilibriert werden, damit sich die zu diffundierenden Moleküle an das Material nähern können. Dazu wurden zwei MD-Simulationen bei Raumtemperatur und im NVT -Ensemble durchgeführt. Die erste Simulation dauerte 5 ps bei einer Schrittweite von 0.05 fs, die zweite 25 ps bei 0.5 fs Schrittweite, in beiden Fällen wurde die Temperatur wieder durch Skalierung der Atomgeschwindigkeiten konstant gehalten. Anschließend wurden MD-Simulationen mit einer Schrittweite von 1 fs und einer Gesamtdauer von 1 ns im kanonischen Ensemble (NVT) durchgeführt, die Temperatur wurde mit dem ANDERSEN-Thermostaten (Kollisionsrate 0.1) kontrolliert (vgl. Tabelle 14).

Ausgehend von dieser letzten Simulation wurde die Diffusion untersucht, in dem das mittlere Verschiebungsquadrat (MSD) für den Schwerpunkt von ausgewählten Molekülen berechnet wurde. Wie bei der ersten Simulationsstrategie auch, konnte so über die Gleichungen (50) und (51) ein Diffusionskoeffizient berechnet werden.

Tabelle 14: Zusammenfassung der Simulationsparameter für die Equilibrierung und die Beobachtung der Diffusion im kombinierten Modell (Polymer und diffundierende Spezies, Verfahren 2).

Parameter	Moleküldynamik I	Moleküldynamik II
Ensemble	<i>NVT</i>	<i>NVT</i>
Integrationsalgorithmus	Velocity-VERLET	Velocity-VERLET
Temperatur	298 K	298 K
Thermostat	Velocity-Scaling, ± 5 K	Velocity-Scaling, ± 5 K
MD-Schrittweite	0.05 fs	0.5 fs
Simulationszeit (gesamt)	5 ps	25 ps
Speicherung alle	1.000 Schritte	1.000 Schritte
Parameter	Moleküldynamik III	
Ensemble	<i>NVT</i>	
Integrationsalgorithmus	Velocity-VERLET	
Temperatur	298 K	
Thermostat	ANDERSEN, Kollisionsrate 0.1	
MD-Schrittweite	1.0 fs	
Simulationszeit	1.000 ps	
Speicherung alle	100 Schritte	

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den Röntgen-Kleinwinkel-Streuexperimenten (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS) sowie die aus den Modellierungsstudien gewonnenen Erkenntnisse zusammengestellt und diskutiert. Zunächst wird dabei die schrittweise Entwicklung einer geeigneten Messstrategie für die SAXS-Analyse vorgestellt. Anschließend werden die Ergebnisse der Streuexperimente für die zwei auch in der Modellierung verwendeten Systeme ORMOCER[®]-I und -II gezeigt. Auf die Vermessung des dritten modellierten Materials ORMOCER[®]-DIM01 wurde verzichtet, da die Strukturgröße aufgrund des definierten Aufbaus bekannt ist und diese außerdem am unteren Ende (Dimer) oder sogar unterhalb der Auflösungsgrenze der SAXS liegt. Im Hauptteil werden die Ergebnisse der Modellierungsstudien an den drei Systemen ORMOCER[®]-I, -II und -DIM01 gezeigt. Dabei wird jeweils zunächst auf die Entwicklung eines geeigneten atomistischen Modells eingegangen, bevor die Ergebnisse der Validierungsexperimente gezeigt werden.

4.1 Röntgen-Kleinwinkel-Streuung

Die ersten Messungen an reinen ORMOCER[®]-Harzen in verschraubbaren Metallträgern und bei einem Probenkammer-Detektor-Abstand von 150 cm lieferten durchgängig nicht auszuwertende Detektorsignale, zumeist wurde ausschließlich Untergrundrauschen mit sehr kleinen Streuintensitäten gemessen. Lediglich eine einzige Probe lieferte ein tatsächlich messbares Streusignal, hier war allerdings während der Messung in der evakuierten Probenkammer eines der Glimmerplättchen gebrochen, ein Teil der Probe konnte aus dem Träger herauslaufen. Eine grobe Auswertung auf Basis der GUINIER-Näherung lieferte eine Strukturgröße von etwa 50 nm. Dieser Wert liegt aber etwa um den Faktor Zehn höher als für ORMOCER[®]-Monomere zu erwarten gewesen wäre [70]. Vermutlich wurde hier ein Signal von aggregierten oder agglomerierten Monomerverbänden detektiert.

Für eine zweite Messreihe wurde dazu übergegangen, Lösungen der ORMOCER[®]-Harze in Toluol zu verwenden. Dazu wurde das zu messende ORMOCER[®]-Harz in Toluol gelöst, es wurde ein Massenverhältnis von Probensubstanz zu Lösungsmittel von etwa 1:1 eingestellt. Auch hier lieferten die Lösungen durchweg kaum zu verwertende Streusignale. Eine Vermutung hierfür war, dass die Lösungen die Röntgen-Strahlung eventuell zu stark absorbieren und deshalb am Detektor zu geringe Intensitäten gemessen wurden. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden ergänzende Messungen in Quarzglaskapillaren durchgeführt. Hier ist die zu durchstrahlende Proben- dicke geringer als bei den Metallträgern, aber auch hier konnte keine ausreichende Streuung der Röntgen-Strahlung erzielt werden. Allerdings konnte eine homogene und blasenfreie Verteilung des ORMOCER[®]-Harzes in der Kapillare einfacher erreicht werden als im verschraubbaren Metallträger.

Für die dritte Messreihe wurde die Konfiguration an der SAXS-Anlage gewechselt. Der Probenkammer-Detektor-Abstand wurde auf 55 cm verkürzt. Die Konfiguration mit verkürztem Probenkammer-Detektor-Abstand hat den Vorteil, dass die Streusignale sehr kleiner Partikel besser aufgelöst werden. Ein Nachteil ist aber, dass die Probenkammer in dieser Anordnung immer evakuiert werden muss. Eine Vermessung der Lösungen in Quarzglaskapillaren ist deshalb bei der genannten Konfiguration nicht mehr möglich, da die Kapillaren mit dem verwendeten Wachs nicht vakuumdicht verschlossen werden konnten. Nach der Veränderung der Konfiguration wurden erneut ORMOCER[®]-Lösungen in Toluol (1:1) untersucht, allerdings konnten auch hier keine verwertbaren Streusignale detektiert werden. Wird der Toluoluntergrund von der gemessenen Streuintensität subtrahiert, bleibt nur noch Untergrundrauschen übrig (vgl. Abbildung 43). Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass ORMOCER[®]-Monomere und Toluolmoleküle zu stark miteinander wechselwirken. Beide enthalten Phenylbaueinheiten, so dass vermutlich starke $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Systemen der Monomere und denen des Toluols herrschen.

Für die vierte Messreihe wurde deshalb das Lösungsmittel gewechselt. Es wurde Essigsäureisobutylester (EIBE) in stärker verdünnten Lösungen verwendet. Das jeweilige ORMOCER[®]-Harz wurde im Massenverhältnis 1:2 mit EIBE gemischt. So konnten schließlich verwertbare Streusignale gemess-

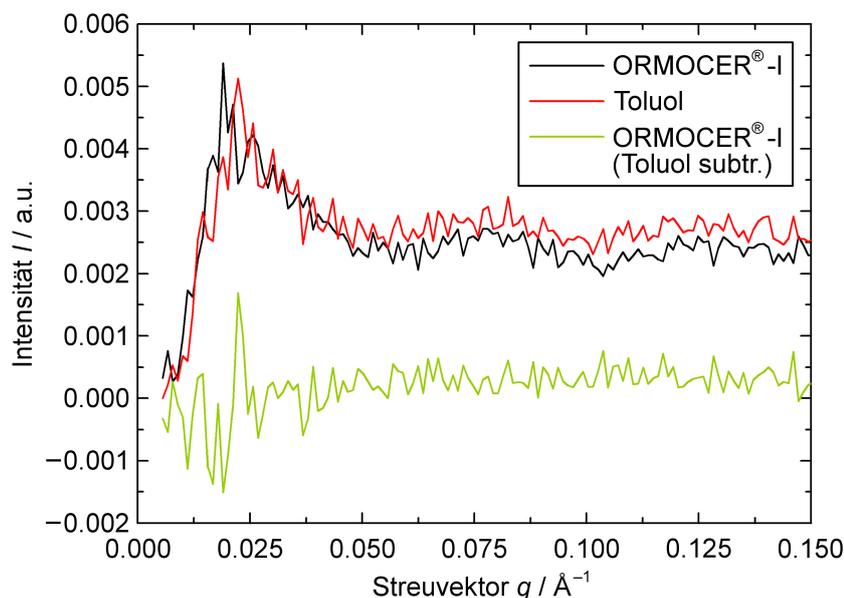


Abbildung 43: Röntgen-Kleinwinkel-Streuergebnisse für ORMOCER[®]-I in Toluol. Streukurve vor und nach Abzug des Lösungsmittelbeitrags.

sen werden. In Abbildung 44 sind die Streukurven für die beiden in dieser Arbeit relevanten Materialien ORMOCER[®]-I und -II sowie für das reine Lösungsmittel EIBE gezeigt.

Weitere Informationen über das untersuchte Material und die darin auftretenden Strukturgrößen können über eine doppelt logarithmische Auftragung der Streukurve nach Abzug des Streubeitrags des reinen Lösungsmittels EIBE ermittelt werden. Am Beginn steigt die Kurve an und durchläuft ein Maximum. Bis zu diesem Bereich beeinflusst eine erst vollständige und dann teilweise Absorption der Streustrahlung durch den Primärstrahlfänger das detektierte Signal. Anschließend ergibt sich in der doppelt logarithmischen Auftragung über einen größeren Bereich ein linearer Zusammenhang (s. Abbildung 45).

Berechnet man die Steigung einer linearen Näherung in dieser Auftragung, erhält man weitere Informationen über die Art der Probe. Bei Steigungen mit einem Betrag, der signifikant kleiner als 3 ist, handelt es sich zumeist um aggregierte oder agglomerierte Partikel. Betragsmäßig große Steigungen (größer als 3) deuten hingegen eher auf isolierte Partikel hin. Für die Gera-

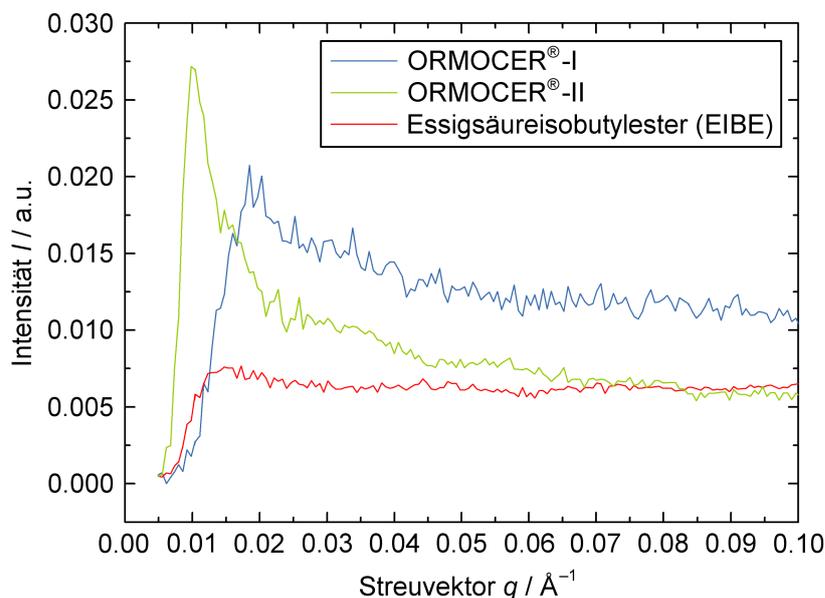


Abbildung 44: Röntgen-Kleinwinkel-Streukurven für ORMOCER[®]-I und -II in Essigsäureisobutylester (EIBE) sowie für das reine Lösungsmittel EIBE.

de in Abb. 45 wurde eine Steigung von ungefähr -0.6 berechnet. Es handelt sich bei der untersuchten Probe wahrscheinlich um agglomerierte Partikel. Aus dem q -Wert am Beginn des linearen Bereichs, der beim ORMOCER[®]-I ungefähr bei 0.02 liegt, lässt sich nach der folgenden Gleichung 52 eine ungefähre Strukturgröße berechnen.

$$R = \frac{2\pi}{q} = \frac{2\pi}{0.02} = 314.16 \text{ \AA} \approx 30 \text{ nm} \quad (52)$$

Die Partikelverbände haben einen ungefähren Radius von 30 nm , der Durchmesser liegt somit in einem Bereich um etwa 60 nm ($D = 2 \cdot R$). Aus früheren Untersuchungen ist aber bekannt, dass die Strukturgröße im ORMOCER[®]-I in einem Bereich von 0.7 bis 1 nm liegt [70]. Scheinbar wurden ORMOCER[®]-Monomere, die in der Lösung agglomeriert vorliegen, gemessen. Darauf deutet auch der flache Verlauf der doppelt logarithmischen Auftragung des Streusignals hin (s. Abb. 45). An dieser Stelle müsste untersucht werden, ob die Monomerverbände durch kräftiges Rühren oder durch die Behandlung mit Ultraschall separiert werden können.

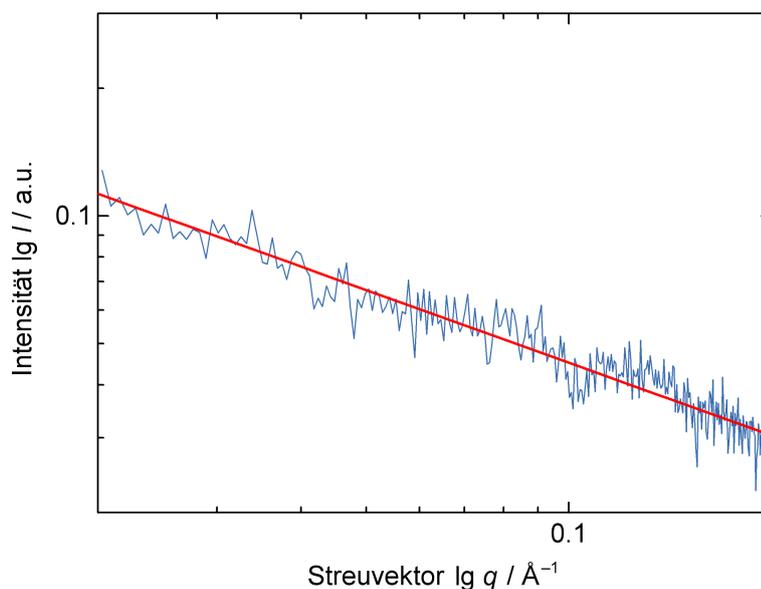


Abbildung 45: Doppelt logarithmische Auftragung der Röntgen-Kleinwinkel-Streukurve für ORMOCER[®]-I in Essigsäureisobutylester (EIBE) nach Abzug des Lösungsmittelbeitrags.

Für das ORMOCER[®]-II ergibt sich ein ähnliches Bild. Die doppeltlogarithmische Auftragung ist im Anhang in Abbildung 68 gezeigt. Im linearen Bereich wurde eine ähnlich geringe Steigung für die lineare Näherung berechnet (-1.0). Der lineare Verlauf beginnt auch hier bei einem q -Wert von etwa 0.02. Es wurden vermutlich ebenfalls Agglomerate mit einer Strukturgröße im Bereich um 60 nm gemessen. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zum ORMOCER[®]-I muss hier ebenfalls angenommen werden, dass die Strukturgröße der Monomere deutlich unterhalb dieses Wertes liegt.

Die bisherige Auswertung der Ergebnisse aus den Röntgenstreuuntersuchungen zeigt, dass wahrscheinlich nicht isolierte Monomere, sondern Agglomerate detektiert wurden. Deshalb ist eine Auswertung mit der GUINIER-Näherung (vgl. Abschnitt 3.1) eigentlich nicht zulässig. Wird dennoch ein GUINIER-Plot für das Streusignal von ORMOCER[®]-I erstellt, ergibt sich der in Abbildung 46 gezeigte Verlauf. Aufgrund der Beeinflussung des detektierten Streusignals durch den Primärstrahlfänger bei sehr kleinen Werten für q wurde nur der Bereich ab dem Intensitätsmaximum (vgl. Abb. 44) berücksichtigt.

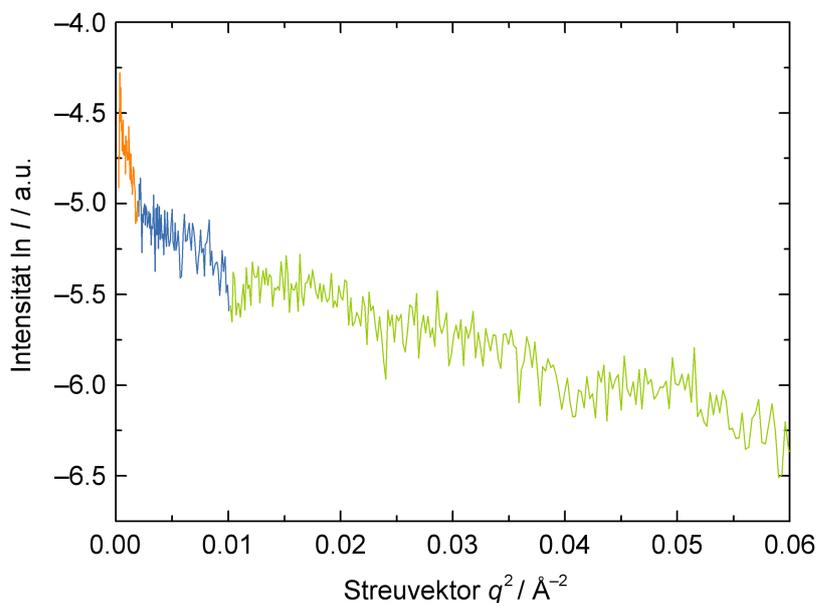


Abbildung 46: GUINIER-Plot der Röntgen-Kleinwinkel-Streukurve für ORMOCER[®]-I in Essigsäureisobutylester (EIBE) nach Abzug des Lösungsmittelbeitrags. Die Erläuterung der Farbgebung erfolgt im Text.

Nach einem zunächst näherungsweise exponentiellen Abfall (orange Kurve in Abb. 47) geht der GUINIER-Plot in einen linearen Verlauf über (blaue Kurve in Abb. 47). Durch die Auswertung dieses Bereichs können Informationen über eine innere Strukturierung der Partikel gewonnen werden. Im dritten Bereich fängt das Streusignal stärker an zu schwanken (grüne Kurve in Abb. 47). Die entsprechende Auftragung für ORMOCER[®]-II zeigt einen vergleichbaren Verlauf. In Abbildung 47 ist nur der näherungsweise linear verlaufende Bereich des GUINIER-Plots (blauer Bereich in Abb. 46) gezeigt.

Für die Gerade, mit der dieser Bereich angenähert wurde, wurde folgende Gleichung berechnet:

$$\ln I(q) = -4.9542 - 43.2609 q^2 \quad (53)$$

Auch wenn die GUINIER-Näherung hier eigentlich nicht gilt, wurde eine Auswertung nach Gleichung 48 (Abschnitt 3.1) durchgeführt und der Wert für einen Gyrationradius R_g berechnet:

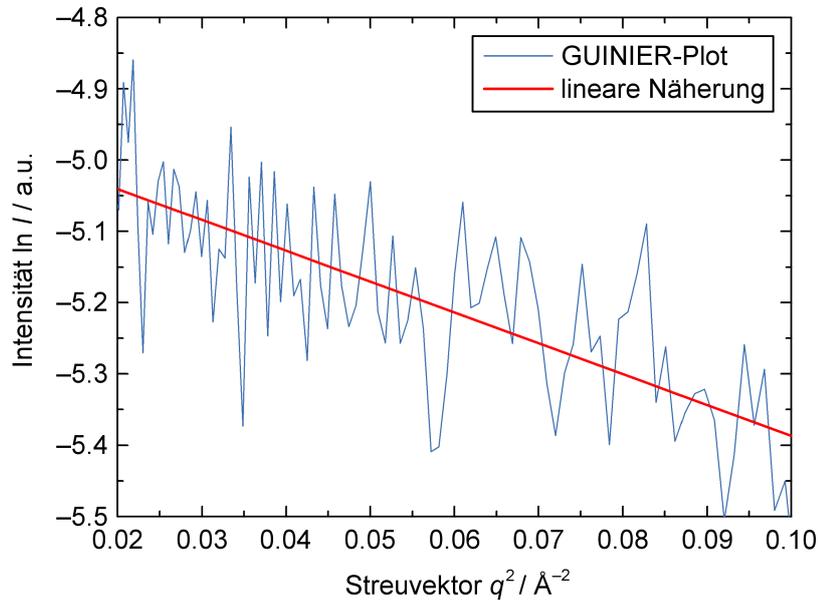


Abbildung 47: Vergrößerte Darstellung des linearen Bereichs aus dem GUINIER-Plot für die Röntgen-Kleinwinkel-Streuung von ORMOCER[®]-I in Essigsäureisobutylester (EIBE) nach Abzug des Lösungsmittelbeitrags.

$$\ln I(q) = -4.9542 - 43.2609 q^2 \quad (54)$$

$$\ln I(q) = \ln\left(\frac{N}{V}\right) \cdot V_{par} - \left(\frac{4}{3}\right) \pi^2 q^2 \cdot R_g \quad (48)$$

$$-4.9542 = \ln\left(\frac{N}{V}\right) \cdot V_{par} \quad (55)$$

$$-43.2609 q^2 = \left(-\frac{4}{3}\right) \pi^2 q^2 \cdot R_g \quad (56)$$

$$R_g = \frac{-43.2609 \cdot 3}{-4\pi^2} = 3.2874 \text{ \AA} \quad (57)$$

Unter der vereinfachenden Annahme, dass es sich um eine sphärische Strukturierung handelt, kann der ermittelte Gyrationradius direkt in den tatsächlichen Radius R der Struktur umgerechnet werden:

$$R_g = 3.2874 \text{ \AA} \quad (58)$$

$$R = \sqrt{\frac{5}{3}} \cdot R_g = \sqrt{\frac{5}{3}} \cdot 3.2874 \text{ \AA} \approx 3.80 \text{ \AA} \approx 0.38 \text{ nm} \quad (59)$$

Der Durchmesser der im linearen Bereich des GUINIER-Plots beobachteten Strukturierung ergibt sich durch Verdoppelung des Radius ($D = 2 \cdot R$). Es wird ein Wert von ungefähr 0.8 nm für D erhalten. Dieser zeigt eine gute Übereinstimmung mit früheren SAXS-Experimenten, die Strukturgrößen im Bereich 0.7 bis 1 nm ergeben hatten [70]. Dabei kann es sich allerdings um eine zufällige Deckung der Ergebnisse handeln, da die GUINIER-Näherung eigentlich an dieser Stelle nicht verwendet werden dürfte.

Für einen ersten Eindruck einer möglichen Strukturgröße im ORMOCER[®]-II wurde das gezeigte Näherungsverfahren auch auf die von diesem Material detektierte Streukurve angewendet. Der GUINIER-Plot nach Abzug des Streubeitrags vom EIBE zeigt einen vergleichbaren Verlauf, wie beim ORMOCER[®]-I (vgl. Abb. 69 im Anhang). Zunächst ist eine näherungsweise exponentielle Abnahme der Kurve zu beobachten, bevor sich in einem zweiten Bereich ein linearer Zusammenhang ergibt. In Abbildung 48 ist nur der näherungsweise linear verlaufende Bereich des GUINIER-Plots für ORMOCER[®]-II gezeigt.

Für die Gerade, mit der dieser Bereich angenähert wurde, konnte folgende Gleichung berechnet werden:

$$\ln I(q) = -4.9542 - 43.2609 q^2 \quad (60)$$

Eine Auswertung nach Gleichung 48 (Abschnitt 3.1) lieferte auch hier einen Wert für einen Gyrationradius R_g :

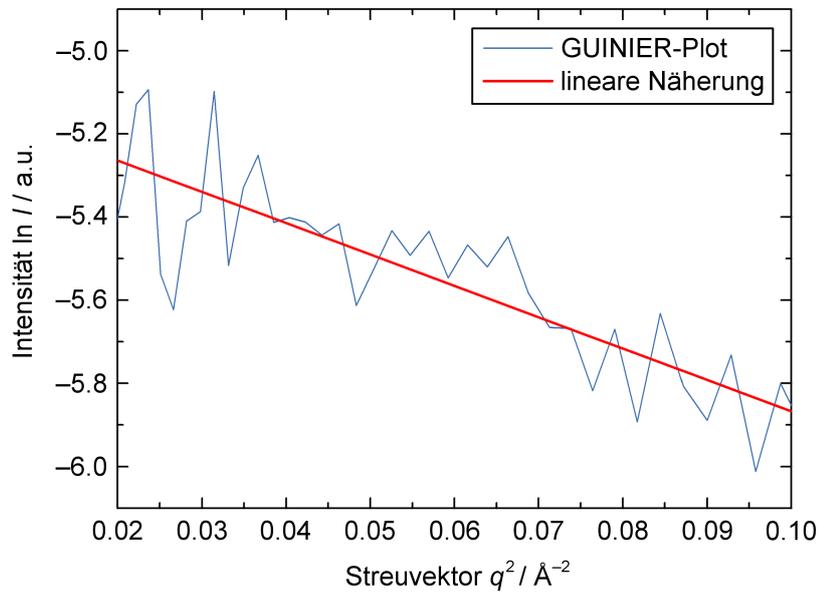


Abbildung 48: Darstellung des linearen Bereichs aus dem GUINIER-Plot für die Röntgen-Kleinwinkel-Streuung von ORMOCER[®]-II in Essigsäureisobutylester (EIBE) nach Abzug des Lösungsmittelbeitrags.

$$\ln I(q) = -5.1133 - 75.3622 q^2 \quad (61)$$

$$\ln I(q) = \ln\left(\frac{N}{V}\right) \cdot V_{par} - \left(\frac{4}{3}\right) \pi^2 q^2 \cdot R_g \quad (48)$$

$$-5.1133 = \ln\left(\frac{N}{V}\right) \cdot V_{par} \quad (62)$$

$$-75.3622 q^2 = \left(-\frac{4}{3}\right) \pi^2 q^2 \cdot R_g \quad (63)$$

$$R_g = \frac{-75.3622 \cdot 3}{-4\pi^2} = 5.5749 \text{ \AA} \quad (64)$$

Unter der vereinfachenden Annahme, dass es sich um eine sphärische Strukturierung handelt, kann der ermittelte Gyrationradius direkt in den tatsächlichen Radius R der Struktur umgerechnet werden:

$$R_g = 5.5749 \text{ \AA} \quad (65)$$

$$R = \sqrt{\frac{5}{3}} \cdot R_g = \sqrt{\frac{5}{3}} \cdot 5.5749 \text{ \AA} \approx 6.4 \text{ \AA} \approx 0.64 \text{ nm} \quad (66)$$

Der Durchmesser der im linearen Bereich des GUINIER-Plots beobachteten Strukturierung ergibt sich durch Verdoppelung des Radius ($D = 2 \cdot R$). Es wird ein Wert von ungefähr 1.2 nm für D erhalten. Aufgrund der Ähnlichkeiten in den Streuergebnissen beider untersuchten ORMOCER[®]-Materialien kann in erster Näherung angenommen werden, dass die Primärpartikelgröße im Material ORMOCER[®]-II etwas größer ist als die im ORMOCER[®]-I. Da das genannte Material außerdem vermutlich eine etwas breitere Primärpartikelgrößenverteilung aufweist, wurde als Annäherung für die Modellierung eine Monomergröße zwischen 1 und 2 nm als möglich angenommen.

Weitere Streuexperimente an neu präparierten Proben sollten aber in der näheren Zukunft durchgeführt werden, um die hier getroffene Annäherung zu bestätigen oder zu widerlegen. Dabei ist ein besonderes Augenmerk auf die Auflösung der Monomerverbünde zu legen. Dazu könnte unter anderem eine Behandlung mit Ultraschall in Betracht gezogen werden. Außerdem hat sich bei den Experimenten gezeigt, dass eine homogene und blasenfreie Verteilung der zu vermessenden Probe in der Quarzglaskapillare einfacher gelingt. Hier könnte eine Vermessung in abgeschmolzenen Kapillaren als Alternative zu den verschraubbaren Metallträgern getestet werden.

4.2 ORMOCER[®]-I

Die Modellierungsuntersuchungen wurden am Materialsystem ORMOCER[®]-I begonnen. Hier wurden erste Erfahrungen bereits im Vorfeld zur Entstehung dieser Dissertation gesammelt [29]. Für den Einsatz des ORMOCER[®]-I zur Entwicklung von Modell und Modellierungsstrategie sprachen dabei zwei Gründe. Erstens handelt es sich bei dem ORMOCER[®]-I um ein vergleichsweise einfach aufgebautes ORMOCER[®], das aus zwei Precursorverbindungen im Verhältnis 1:1 synthetisiert wird (vgl. Abschnitt 2.1.5). Zweitens ist dieses ORMOCER[®] ein Referenzmaterial der Materialklasse. Weil es sich darüber hinaus für die Herstellung von Fasern zur optischen Datenübertragung eignet [20, 28], wurde es experimentell besonders ausführlich charakterisiert. Im folgenden Abschnitt werden die Entwicklung eines atomistischen Modells für ORMOCER[®]-I und dessen Validierung in Moleküldynamik-Simulationen vorgestellt. Abschließend werden die Ergebnisse einiger weiterführender Untersuchungen gezeigt, bei denen zum Einen die Modellgröße erweitert und zum Anderen die Diffusion von Photoinitiatoren und Photoinhibitoren einbezogen wurde.

4.2.1 Entwicklung des atomistischen Modells

Die Herstellung von ORMOCER[®]-Materialien erfolgt in zwei Schritten, im ersten Schritt werden die Precursorverbindungen in Sol-Gel-Reaktionen kondensiert. Dabei entstehen kleine molekulare Verbindungen, die als Monomere bezeichnet werden. In Kleinwinkel-Streuexperimenten wurde die Größe des Silicium-Sauerstoff-Grundgerüsts dieser Moleküle bestimmt, sie liegt für ORMOCER[®]-I im Bereich um etwa 1 nm (vgl. [70] und Abschnitt 4.1). Im zweiten Schritt werden die Monomere in einer radikalischen Polymerisationsreaktion über organische Funktionen – hier Methacrylatgruppen – vernetzt.

Zunächst sollte der Zustand nach der Kondensationsreaktion im Modell für die Kraftfeld-Simulation wiedergegeben werden. Dazu wurden Modelle für die einzelnen Monomere entwickelt. Es wurden alle Moleküle akzeptiert, die

eine Größe von etwa 1 nm aufweisen, mögliche Verbindungen enthalten typischerweise vier bis sieben Siliciumatome. Bei der Synthese von ORMOCER[®]-I werden die zwei Precursorverbindungen 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) und Diphenylsilandiol (DPD) im Verhältnis 1:1 zur Reaktion gebracht. Im fertigen Material sind beide Baueinheiten gleichmäßig verteilt [20]. Deshalb wurden nur die Monomere für den Aufbau einer Datenbank berücksichtigt, die die beiden Silanbaugruppen 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilyl (M, abgeleitet vom MEMO) und Diphenylsilyloxy (D, abgeleitet vom DPD) in einem Verhältnis von genau 1:1 oder in der Nähe davon beinhalten. Ein Beispiel für eine Gruppe möglicher Monomere stellen die linearen Sechser-Ketten dar. Es gibt insgesamt zehn mögliche Precursorabfolgen für Sechser-Ketten mit einem Verhältnis von M zu D von 1:1, die in Abbildung 49 gezeigt sind.

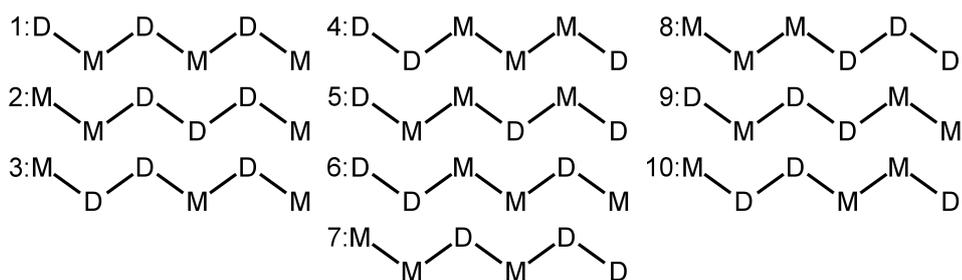


Abbildung 49: Mögliche Kondensationsprodukte für ORMOCER[®]-I. Es gibt insgesamt zehn mögliche Sechser-Ketten bei einem Verhältnis von 3-Methacryloxypropylsilyl (M) zu Diphenylsilyloxy (D) von 1:1. Die Zehn gezeigten Monomere sind Teil der Monomerdatenbank für die Simulation von ORMOCER[®]-I.

Darüber hinaus wurden lineare Vierer- und Fünfer-Ketten, verzweigte Ketten aus fünf und sechs Silaneinheiten und cyclische Vierer-Ringe mit und ohne Seitenketten berücksichtigt. Beinhalten Monomergruppen eine ungerade Anzahl an Silyleinheiten wurden sowohl die Varianten mit einem M-Baustein mehr als auch die Varianten mit einem D-Baustein mehr für die Modellierung berücksichtigt. Eine Übersicht aller entwickelten Monomermodelle ist in Tabelle 15 gegeben.

Für alle Monomermodelle wurde zunächst eine Geometrieoptimierung mittels Smart-Algorithmus durchgeführt. Dabei zeigte sich schon bei den ersten Versuchen eine starke Abhängigkeit der Ergebnisse von der gewählten Startkonformation. Die Monermoleküle sind so flexibel, dass sie eine größere

Tabelle 15: Monomerdatenbank für ORMOCER®-I. Berücksichtigt wurden Moleküle mit einem Verhältnis von 1:1 für 3-Methacryloxypropyltrimethylsilyl (M) zu Diphenylsilyloxy (D) und mit Si–O-Gerüststrukturgrößen im Bereich um 1 nm.

Gruppe	Anzahl	Beispiel
4er-Ketten	4	
5er-Ketten (lin.) ^a	12	
5er-Ketten (verzw.) ^b	7	
6er-Ketten (lin.)	10	
6er-Ketten (verzw.)	13	
4er-Ringe	2	
4er-Ringe (1 S) ^c	7	
4er-Ringe (2 S)	4	
4er-Ringe (3 S)	4	
4er-Ringe (4 S)	1	

^a lin. – linear

^b verzw. – verzweigt

^c S – Substituent(en)

Anzahl an energetisch sehr ähnlichen Konfigurationen einnehmen können, die verschiedenen lokalen Minima auf der Potentialhyperfläche entsprechen. Deshalb wurden ergänzend Quenched-Dynamics-Simulationen bei hohen Temperaturen ($T = 800$ K) durchgeführt (vgl. Tab. 10 für die vollständige Angabe der Simulationsparameter). Der Energieeintrag durch die erhöhte Temperatur ermöglicht die Überwindung vorhandener energetischer Barrieren auf der Potentialhyperfläche. Als Resultat konnten Konformationen mit zum Teil erheblich geringerer Energie erhalten werden als es mit der Geometrieoptimierung möglich war. In Abbildung 50 ist exemplarisch das Ergebnis einer Quenched-Dynamics-Simulation für die Sechser-Kette mit der Precursorfolge MDDMDM (Nr. 3 in Abb. 49) gezeigt. Die Struktur mit der laufenden Nummer 0 entspricht dem in der Geometrieoptimierung gefundenen Minimum. Im weiteren Verlauf wurden energetisch erheblich günstigere Konformationen gefunden, die günstigste Energie wurde mit -297 kcal mol⁻¹ für die Struktur 665 berechnet. Für jedes Monomer wurde die Konformation mit der günstigsten Energie – hier also die Struktur 665 – in der Monomer-Datenbank zur Simulation von ORMOCER[®]-I gespeichert, die gesamte Datenbank umfasst gut 70 Monomer-Modelle.

Experimentelle Untersuchungen legten nahe, dass eine Kondensation von einem Diphenylsilandiol an ein D-Ende aufgrund des sterischen Raumanpruchs der Phenylgruppen benachteiligt ist [20]. Nicht zuletzt deshalb sollte am Schluss der Modellentwicklung noch untersucht werden, ob es bei den Monomeren energetisch bevorzugte Precursoranordnungen gibt. Dazu wurden zunächst Sechser-Ketten miteinander verglichen. Damit die potentielle Energie der einzelnen Monomere vergleichbar wird, müssen alle zehn möglichen Moleküle die gleiche Summenformel aufweisen. Vergleicht man aber nun die in Abb. 49 gezeigten Beispiele, so ist diese Bedingung nicht erfüllt. Die Kette 3 hat zum Beispiel die Summenformel $C_{62}H_{78}O_{16}Si_6$, während sich für die Kette 5 die Summenformel $C_{60}H_{74}O_{16}Si_6$ ergibt. Der Unterschied wird durch die verschiedenen Precursoreinheiten an den Kettenenden verursacht. Die Sechser-Ketten 7 und 9 haben z.B. jeweils ein M- und ein D-Ende, beide Moleküle haben die gleiche Summenformel $C_{61}H_{76}O_{16}Si_6$. In einer vorangegangenen Modellierungsstudie wurden die Energien der ORMOCER[®]-I-Sechser-Ketten bereits verglichen, indem die durch die unterschiedlichen Kettenenden verursachten Energieunterschiede angenähert wurden. Bereits

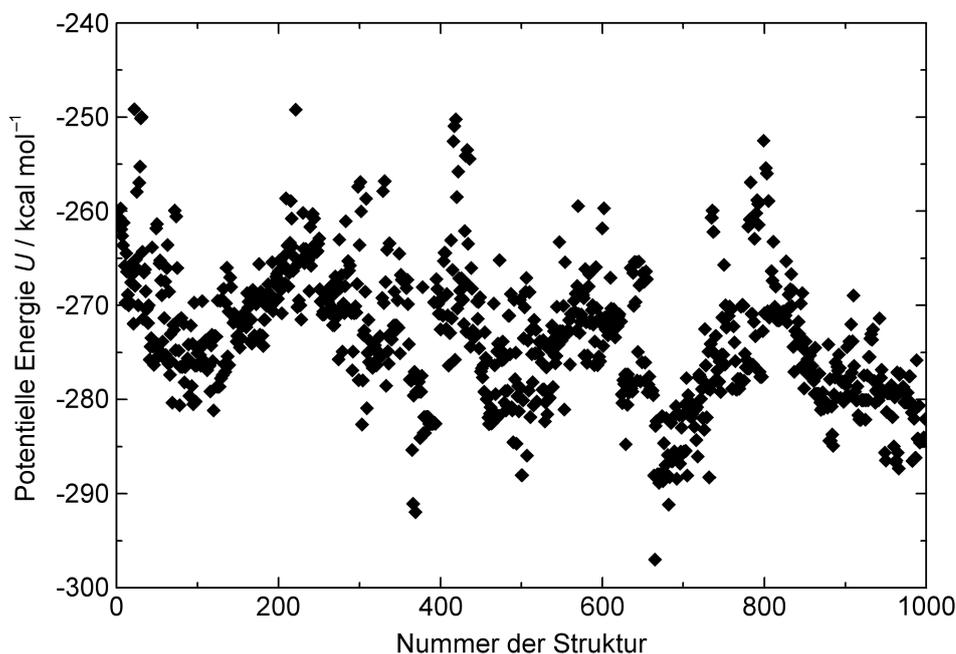


Abbildung 50: Beispielergebnis für eine Quenched-Dynamics-Simulation (NVT ensemble, $T = 800$ K) eines ORMOCER[®]-I-Monomers (hier die Sechser-Kette Nr. 3 aus Abb. 49). Das energetische Minimum wurde bei der laufenden Nummer 665 mit einer potentiellen Energie von -297 kcal mol⁻¹ gefunden. Andere Konformationen zeigen ähnlich günstige Energien.

dort wurde festgestellt, dass die potentiellen Energien der einzelnen Sechser-Ketten so ähnlich sind, dass keine bevorzugten Precursorabfolgen in den Ketten ausgemacht werden konnten [29]. Um diese Ergebnisse noch einmal zu überprüfen wurden neue Modelle für die Sechser-Ketten erstellt, bei denen alle Methoxygruppen an den MEMO-Molekülen durch Hydroxygruppen ausgetauscht wurden. Dies würde einer vollständigen Hydrolyse entsprechen, wie sie etwa durch die Zugabe von Wasser im Experiment realisiert werden könnte. Auf diesem Weg ergibt sich für alle zehn hydroxylierten Sechser-Ketten die gleiche Summenformel $C_{57}H_{68}O_{16}Si_6$. Die Ergebnisse für die Hydroxymomere nach der aus den zwei bereits vorgestellten Schritten Geometrieoptimierung und Quenched-Dynamics-Simulation bestehenden Energieminimierung sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Die gezeigten Ergebnisse decken sich im wesentlichen mit den Ergebnissen der früheren Modellierungsuntersuchung. Die Energien der meisten Sechser-Ketten sind so ähnlich, dass nicht von einer energetischen Bevorzugung der

Tabelle 16: Vergleich der Energie der ORMOCER[®]-I-Sechser-Ketten. Alle Methoxygruppen aus den 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilanprecursormolekülen wurden durch Hydroxygruppen ersetzt, damit die potentielle Energie direkt vergleichbar wird. Oberfläche und Volumen wurden nach der CONOLLY-Methode [153] bestimmt.

Nr. ^a	Precursorfolge	O / Å ²	V / Å ³	E _{min} / kcal mol ⁻¹
2	MMDDDM	952.28	1273.56	-427.87
1	DMDMDM	1014.94	1220.53	-419.81
10	MDDMMD	955.90	1265.10	-417.96
7	MMDMDD	1015.50	1234.01	-416.43
6	DDMMDM	989.42	1220.40	-416.27
3	MDDMDM	952.67	1258.56	-414.95
8	MMMDDD	930.91	1242.62	-413.87
4	DDMMMD	970.97	1228.33	-413.42
9	DMDDMM	944.16	1224.66	-413.04
5	DMMDMD	1014.71	1226.32	-402.12

^a Nr. – Laufende Nummer aus Abb. 49

einen oder anderen Precursorabfolge innerhalb der Kette ausgegangen werden kann. Die einzigen Ausnahmen sind die Kette 2 mit der Abfolge MMDDDM und die Kette 5 mit der Abfolge DMMDMD. Die energetische Bevorzugung bei Kette 2 wird erklärbar, wenn man sich die Konformation dieser Kette (Abbildung 51) einmal genauer anschaut. Die Phenylringe der Diphenylsilylbaueinheiten ordnen sich in gestaffelter Weise an, es kommt zur Ausbildung von $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen zwischen den aromatischen Systemen. Im Gegensatz dazu scheinen beim ursprünglichen Molekül mit Methoxygruppen eher C–H– π -Wechselwirkungen vorzuliegen.

Interessanterweise wird eine vergleichbare Konformation bei der Kette 8, die ebenfalls drei aufeinander folgende D-Baugruppen enthält, nicht angenommen. Das gleiche gilt für alle Ketten, die zwei aufeinander folgende D-Gruppen haben, also die Ketten 3,4,6,7,9 und 10. Auch für diese Ketten wird eine vergleichbare potentielle Energie in der Kraftfeld-Simulation berechnet. Es kann also nicht davon ausgegangen werden, dass eine Kummulation von

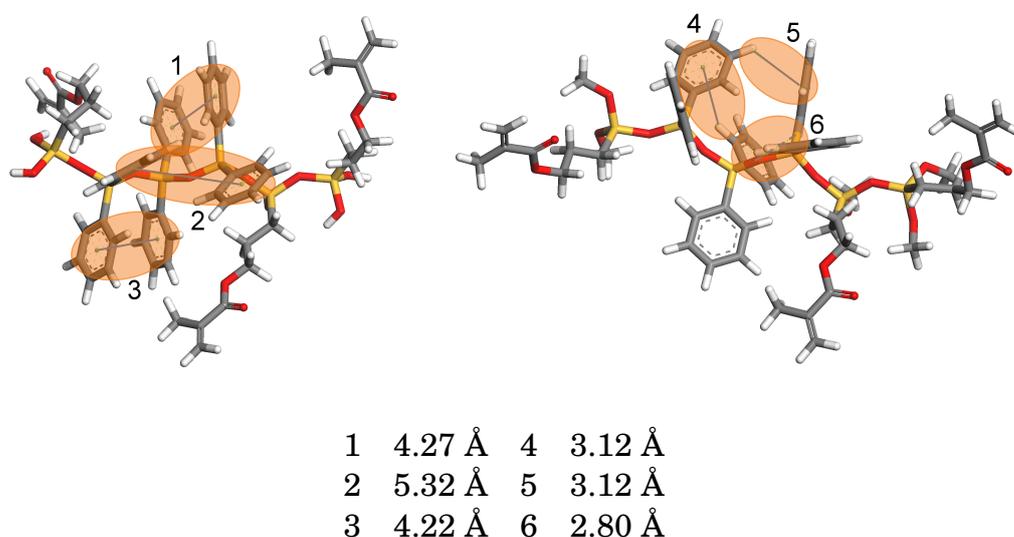


Abbildung 51: Vergleich der Konformationen der ORMOCER[®]-I-Sechser-Kette mit der Precursorfolge MMDDDM. Links: Alle Methoxygruppen wurden durch Hydroxygruppen ersetzt, damit die potentielle Energie der Sechser-Ketten untereinander vergleichbar wurden. Die Phenylringe ordnen sich in einer Konformation an, die durch $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen begünstigt wird. Rechts: Originales Molekül mit Methoxygruppen. Die Phenylringe ordnen sich in einer Konformation an, die durch C-H- π -Wechselwirkungen begünstigt wird.

Diphenylsilylgruppen energetisch tatsächlich bevorzugt wird. Die höhere potentielle Energie der Kette 5 lässt sich ebenfalls so nicht erklären. Hier muss davon ausgegangen werden, dass vielleicht noch kein ausreichendes energetisches Minimum erreicht wurde. Das gleiche Experiment wurde auch für die vier Vierer- und für alle möglichen Fünfer-Ketten durchgeführt. Die Ergebnisse sind den für die Sechser-Ketten gezeigten Ergebnissen so ähnlich, dass sie hier nicht gezeigt werden sollen, sie befinden sich im Anhang dieser Arbeit in den Tabellen 51 und 52.

Die Synthese von ORMOCER[®]-Harzen erfolgt in Sol-Gel-Reaktionen bei nur leicht erhöhter Temperatur. Es handelt sich dabei nicht um eine thermodynamisch kontrollierte Synthese, die Reaktionskontrolle erfolgt vielmehr kinetisch. Aus diesem Grund und weil alle Precursorfolgen in den untersuchten Monomeren im Kraftfeld-Modell energetisch etwa gleich begünstigt sind, wird für die weitere Modellierung angenommen, dass alle Monomermoleküle aus der Datenbank mit etwa gleich großer Wahrscheinlichkeit im ORMOCER[®]-I auftreten können.

In ^{29}Si -NMR-Untersuchungen wurde als eine molekulare Spezies das Octaphenylcyclotetrasiloxan im ORMOCER[®]-I-Harz über das charakteristische Signal bei etwa -43 ppm identifiziert [68, 69]. Beim Octaphenylcyclotetrasiloxan handelt es sich um das ringförmige Tetramer des Diphenylsilandiols. Da es offensichtlich während der Synthese von ORMOCER[®]-I zur Bildung dieser Ringe in einer Nebenreaktion des DPD kommt, wurde das genannte Molekül ebenfalls als Monomer mit in die Datenbank für die Simulation dieses Materials integriert.

4.2.2 Validierung des atomistischen Modells

Nachdem eine umfangreiche Datenbank mit gut 70 möglichen Monomermolekülen für die Simulation von ORMOCER[®]-I aufgebaut wurde, sollte getestet werden, wie gut sich die Monomermodelle zur Beschreibung von ORMOCER[®]-I eignen. Sowohl die Validierungsexperimente, die im Vorfeld durchgeführt wurden [29, 30] als auch die Energieminimierung der Monomermoleküle hatten gezeigt, dass die Modellierung von Einzelmolekülen im Vakuum eine verfälschte Konformation als Ergebnis liefern kann. Teile des Moleküls wurden in den Simulationen deutlich gegeneinander verdreht, damit intramolekulare VAN DER WAALS-Wechselwirkungen optimiert werden konnten. Um diesen Nachteil zu umgehen und um auch intermolekulare Wechselwirkungen berücksichtigen zu können, wurden im folgenden Ensemble von Monomeren simuliert. Dazu wurden jeweils vier Monomere aus der Datenbank ausgesucht und gemeinsam in eine Simulationszelle integriert. Die Modellgröße stellt dabei einen guten Kompromiss dar: Simulationszellen mit vier Monomeren ermöglichen bereits eine gute Beschreibung der Wechselwirkungen im System bei noch moderatem Aufwand an Rechenzeit. Zusätzlich wurden periodische Randbedingungen – die sogenannten *Periodic Boundary Conditions* – angenommen. Auf diese Weise konnte eine kontinuierliche Beschreibung des Materialvolumens realisiert werden. Es wurden dabei insgesamt 28 unterschiedliche Monomerkombinationen mit dem Ziel berücksichtigt, möglichst viele unterschiedliche Monomere und möglichst unterschiedliche Zusammensetzungen berücksichtigen zu können. Sieben der Modelle enthielten als eines der vier Monomere das experimentell in ^{29}Si -NMR-Untersuchungen

gefundenen Octaphenylcyclotetrasiloxan (*cyclo-DDDD*). Die insgesamt 28 Monomerkombinationen sind im Anhang in den Tabellen 53 bis 56 zusammengestellt.

Jede Simulationszelle wurde energieminiert, dazu wurde die Standardprozedur aus Geometrieoptimierung und anschließender Quenched-Dynamics-Simulation verwendet. Anschließend wurden aus Raumtemperatur-Moleküldynamik-Simulationen im NpT -Ensemble die mittleren Dichten für die Modelle berechnet (vgl. Tab. 10 in Abschnitt 3.2.1 für die vollständige Angabe der Simulationsparameter). Der erhaltene Wert konnte dann mit dem experimentellen Wert verglichen werden. Für die Simulationszellen zur Repräsentation des ORMOCER[®]-I-Harzes vor der radikalischen Polymerisation wurden Dichten zwischen 1.14 und 1.21 g cm^{-3} berechnet. Die Werte bewegen sich in einem relativ kleinen Bereich um den experimentell bestimmten Wert von 1.175 g cm^{-3} [70]. Einige Modelle zeigen hier eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment als andere Modelle (vgl. Tabelle 17).

Anschließend wurden die Moleküle in den Simulationszellen manuell polymerisiert, da die Bildung von neuen Bindungen in Kraftfeldsimulationen nicht wiedergegeben werden kann. Die Konnektivität wird bei Verwendung dieser Methoden am Beginn der Untersuchung definiert und kann sich im Verlauf der Simulation dann nicht mehr ändern. Deshalb wurde für die Simulation von ORMOCER[®]-I im polymerisierten Zustand die Mehrschritt-Polymerisation (vgl. Abschnitt 3.2.3) entwickelt und für die hier gezeigten Simulationen verwendet. Dabei werden schrittweise neue C–C-Bindungen in das Modell eingefügt, bis sich nach der Erzeugung einer neuen Bindung ein Polymerisationsgrad (*Polymerization Degree, PD*) für das entsprechende Modell ergab, der möglichst nahe am experimentell bestimmten Wert von 60 % [71] lag. Bei den 28 erstellten Modellen ergaben sich Werte für *PD* zwischen 50 und 72 %. Anschließend wurden die polymerisierten Simulationszellen nach der bereits vorgestellten, aus zwei Schritten bestehenden Prozedur energieminiert. Aus Raumtemperatur-Moleküldynamik-Simulationen wurden auch hier mittlere Werte für die Dichte berechnet. Es wurden die gleichen Parameter verwendet, wie für die Ensembles unverbundener Monomere. Für die Polymermodelle wurden Dichten zwischen 1.17 und 1.22 g cm^{-3} berechnet

Tabelle 17: Dichtebestimmung für ORMOCER®-I vor und nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen. Simulationszellen, die als ein Monomer Octaphenylcyclotetrasiloxan (*cyclo-DDDD*) enthalten, sind grau hinterlegt.

Modell	$\rho_{bp}^a / \text{g cm}^{-3}$	$\Delta\rho_{bp} / \%^b$	PD ^c	$\rho_{ap}^d / \text{g cm}^{-3}$	$\Delta\rho_{ap} / \%^e$	$\Delta\rho / \%^f$
Exp. ^g	1.175		60.0	1.220		+3.8
1	1.169	-0.5	66.7	1.192	-2.3	+2.0
2	1.163	-1.0	60.0	1.199	-1.7	+3.1
3	1.186	+0.9	66.7	1.188	-2.6	+0.2
4	1.161	-1.2	66.7	1.186	-2.8	+2.2
5	1.171	-0.3	72.2	1.188	-2.6	+1.5
6	1.146	-2.5	50.0	1.167	-4.3	+1.8
7	1.182	+0.6	66.7	1.219	-0.1	+3.1
8	1.167	-0.7	60.0	1.166	-4.4	-0.1
9	1.181	+0.5	66.7	1.184	-3.0	+0.3
10	1.206	+2.6	66.7	1.207	-1.1	+0.1
11	1.189	+1.2	50.0	1.187	-2.7	-0.2
12	1.188	+1.1	50.0	1.166	-4.4	-1.9
13	1.197	+1.9	66.7	1.186	-2.8	-0.9
14	1.163	-1.0	66.7	1.183	-3.0	+1.7
15	1.183	+0.7	66.7	1.173	-3.9	-0.8
16	1.165	-0.9	66.7	1.165	-4.5	+0.0
17	1.169	-0.5	66.7	1.187	-2.7	+1.5
18	1.151	-2.0	66.7	1.191	-2.4	+3.5
19	1.194	+1.6	66.7	1.189	-2.5	-0.4
20	1.144	-2.6	66.7	1.175	-3.7	+2.7
21	1.158	-1.4	66.7	1.195	-2.0	+3.2
22	1.169	-0.5	66.7	1.182	-3.1	+1.1
23	1.170	-0.4	60.0	1.218	-0.2	+4.1
24	1.154	-1.8	66.7	1.188	-2.6	+2.9
25	1.187	+1.0	60.0	1.207	-1.1	+1.7
26	1.176	+0.1	50.0	1.174	-3.8	-0.2
27	1.179	+0.3	50.0	1.184	-3.0	+0.4
28	1.173	-0.2	66.7	1.200	-1.6	+2.3

^a bp – vor der Polymerisation (**before polymerization**)

^b $\Delta\rho_{bp} = \rho_{bp} - \rho_{exp.,bp}$

^c PD – Polymerisationsgrad (**polymerization degree**)

^d ap – nach der Polymerisation (**after polymerization**)

^e $\Delta\rho_{ap} = \rho_{ap} - \rho_{exp.,ap}$

^f $\Delta\rho = \rho_{ap} - \rho_{bp}$

^g experimentell gemessene Werte [71, 72]

(s. Tab. 17). Diese Werte stimmen gut mit dem experimentellen Wert von 1.22 g cm^{-3} überein, auch wenn die Dichte hier von den meisten Polymermodellen etwas unterschätzt wird. Neben den Einzelwerten wurde auch der Anstieg der Dichte vom Modell des Harzes zum Modell des Polymers berechnet und mit dem Experiment verglichen. Hier fällt auf, dass dieser Anstieg der Dichte (Exp. +3.8 %), der der Schrumpfung des Materials während des Polymerisationsprozesses entspricht, in vielen Fällen auch im Modell sehr gut wiedergeben wird (Sim. -1.9 bis +4.1 %). Eine Simulationszelle, für die eine besonders hohe Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment beobachtet werden konnte, ist die mit der Nummer 23 bezeichnete. In Abbildung 52 ist Modell 23 vor und nach der Polymerisation im energieminierten Zustand gezeigt. Interessanterweise handelt es sich dabei um eines der

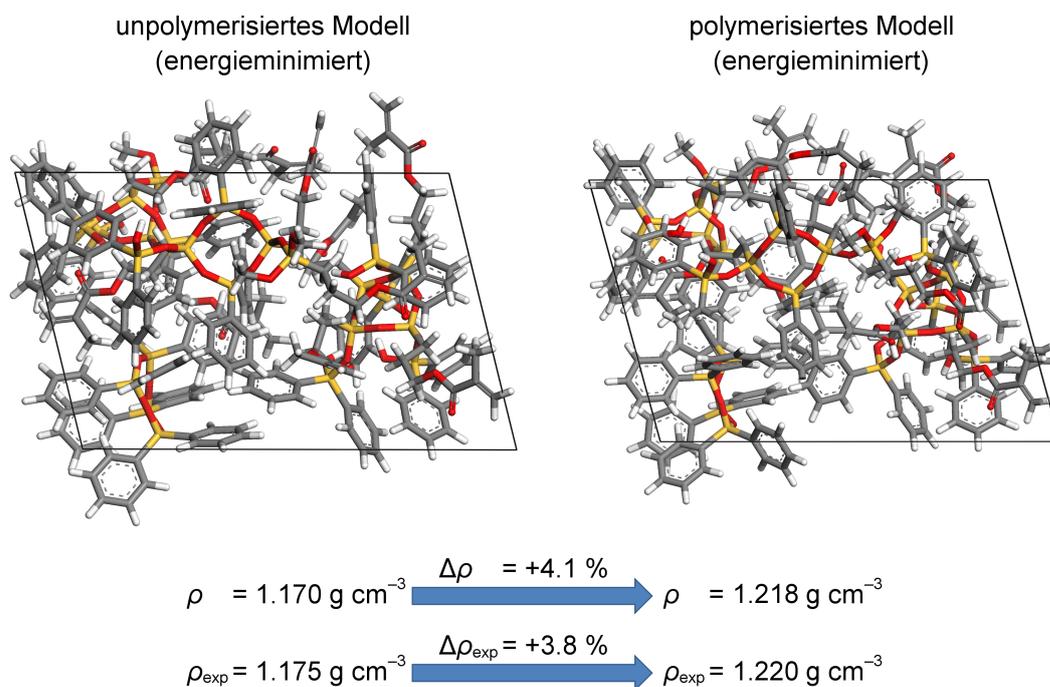


Abbildung 52: Beispiel für ein Ergebnis einer Moleküldynamik-Simulation mit vier ORMOCER[®]-I-Monomeren in einer Simulationszelle; Die Zellen wurden in einer Quenched Dynamics-Simulation energieminiert, die Dichten sind Mittelwerte aus den während der Beobachtungszeit (zweite 50 ps) bei jedem 100. MD-Schritt berechneten Werten für die Dichte. Links: Elementarzelle mit vier unvernetzten Monomeren (Modell für das Harz). Rechts: Elementarzelle mit vier vernetzten Monomeren (Modell für das strukturierte Polymer).

Modelle, das als eines von vier Monomeren das cyclische Tetramer des Diphenylsilandiols, das Octaphenylcyclotetrasiloxan (*cyclo-DDDD*) enthält (vgl. S.

118 und [68, 69]). Auch die anderen Modelle, die das *cyclo*-DDDD-Monomer enthalten, zeigen eine besonders hohe Übereinstimmung zwischen den aus der Simulation und den im Experiment bestimmten Werten für die Dichte sowohl vor als auch nach der organischen Polymerisation. Dabei handelt es sich um die Modelle 21 bis 24 und 26 bis 28. Dass die Werte für die Dichten bei den Zusammensetzungen 26 und 27 nach der Polymerisation zu gering waren, lag vermutlich am sehr kleinen Polymerisationsgrad (*PD*) von nur 50 %. Dieser Wert wurde für die genannten Modelle gewählt, da sich aufgrund der sehr geringen Anzahl an polymerisierbaren Gruppen im System als nächst höherer Wert für *PD* 75 % einstellen lassen würde. Als Überprüfung wurde der Polymerisationsgrad bei der Monomerkombination 26 auf 75 % erhöht. Die mittlere Dichte im Polymermodell stieg dabei auf einen Wert von 1.181 g cm^{-3} . Der niedrige Polymerisationsgrad ist demnach eine Ursache für die Unterschätzung der Dichte in den Modellen 26 und 27. Darüber hinaus beschreibt eine Kombination des *cyclo*-DDDD mit derartig kleinen Monomeren (Vierer-Ketten) das Material ORMOCER[®]-I offensichtlich nicht so gut. Eine bessere Wiedergabe der Dichteverhältnisse wird durch die Kombination des *cyclo*-DDDD mit weiteren Ringstrukturen (Beispiel 23, Tab. 17) oder mit längeren Ketten (Beispiel 28, Tab. 17) erzielt.

Um die Zuverlässigkeit der berechneten Dichten im Rahmen der verwendeten Methode (MD) zu überprüfen, wurde die Moleküldynamik-Simulation für einige ausgesuchte Simulationszellen auf 150 ps ausgedehnt. Die mittlere Dichte wurde einmal, wie bisher, für den Bereich von 50 bis 100 ps (ρ_1) und einmal für den Bereich von 100 bis 150 ps (ρ_2) berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 zusammengestellt. Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass sich die berechneten Dichten ρ_1 und ρ_2 um maximal 1 % voneinander unterscheiden. Der Fehler einer aus einer Moleküldynamik-Simulation berechneten Dichte lässt sich durch die Berechnung der Wurzel der quadratisch gemittelten Abstände (*root mean square displacement*, *rmsd*) annähern. Der *rmsd*-Wert einer typischen Dichteberechnung für ein ORMOCER[®]-I-Monomerensemble liegt bei etwa 0.01, das entspricht einem Fehler von etwa 1 % für die berechnete Dichte. Die Unterschiede zwischen ρ_1 und ρ_2 von maximal etwa 1 % liegen damit in der Größenordnung des Fehlers, der bei der Bestimmung der Dichte aus Moleküldynamik-Simulationen berücksichtigt werden muss. Es kann deshalb davon ausgegangen werden, dass 50 ps für die Equilibrierung der Si-

Tabelle 18: Vergleich der aus MD-Simulationen berechneten Dichten für ORMOCER[®]-I für den nicht-polymerisierten und für den polymerisierten Zustand (Variation Länge der MD-Simulation).

Modell	$\rho_1 / \text{g cm}^{-3}$ ^a	$\rho_2 / \text{g cm}^{-3}$ ^b	$\Delta\rho / \text{g cm}^{-3}$ ^c	$\Delta\rho / \%$
Exp. ^d	1.175			
3	1.186	1.194	+0.008	+0.7
4	1.161	1.157	-0.004	-0.3
11	1.189	1.177	-0.012	-1.0
1	1.169	1.162	-0.007	-0.6
20	1.144	1.132	-0.012	-1.0
Exp. ^d	1.220			
2 (poly)	1.199	1.206	+0.007	+0.6
5 (poly)	1.188	1.197	+0.009	+0.8
9 (poly)	1.184	1.177	-0.007	-0.6
12 (poly)	1.166	1.155	-0.011	-0.9
20 (poly)	1.175	1.172	-0.003	-0.3
27 (poly)	1.184	1.182	-0.002	-0.2

^a ρ_1 – 100 ps MD-Simulationszeit, Dichte gemittelt über den Bereich zwischen 50 und 100 ps

^b ρ_2 – 150 ps MD-Simulationszeit, Dichte gemittelt über den Bereich zwischen 100 und 150 ps

^c $\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1$

^d experimentell gemessene Werte [72]

mulationszellen selbst nach der manuell durchgeführten Polymerisation für dieses System ausreichend sind.

Um zum Einen die Zuverlässigkeit der aus den Simulationen berechneten Dichten und zum Anderen die Stabilität der Moleküldynamik-Simulationen beurteilen zu können, wurden die MD-Simulationszeiten für zwei Beispiele zusätzlich auf insgesamt 1 ns (1.000 ps) ausgedehnt. Auch hier zeigte sich, dass die Dichte während der Dynamik im üblichen Maße schwankte. Der Mittelwert der Dichte blieb aber in einem sehr engen Bereich um den Wert, der bereits in der MD-Simulation mit 100 ps Simulationszeit berechnet wurde

(s. Abbildung 53). Die Moleküldynamik-Simulationen laufen demnach auch über sehr lange Simulationszeiten stabil, dies war für allem für die geplanten größeren Modelle von Interesse. Darüber hinaus konnte damit noch einmal bestätigt werden, dass bereits in der relativ kurzen NpT -Moleküldynamik-Simulation mit 100 ps Simulationszeit sehr zuverlässige Werte für die Dichte bestimmt werden konnten.

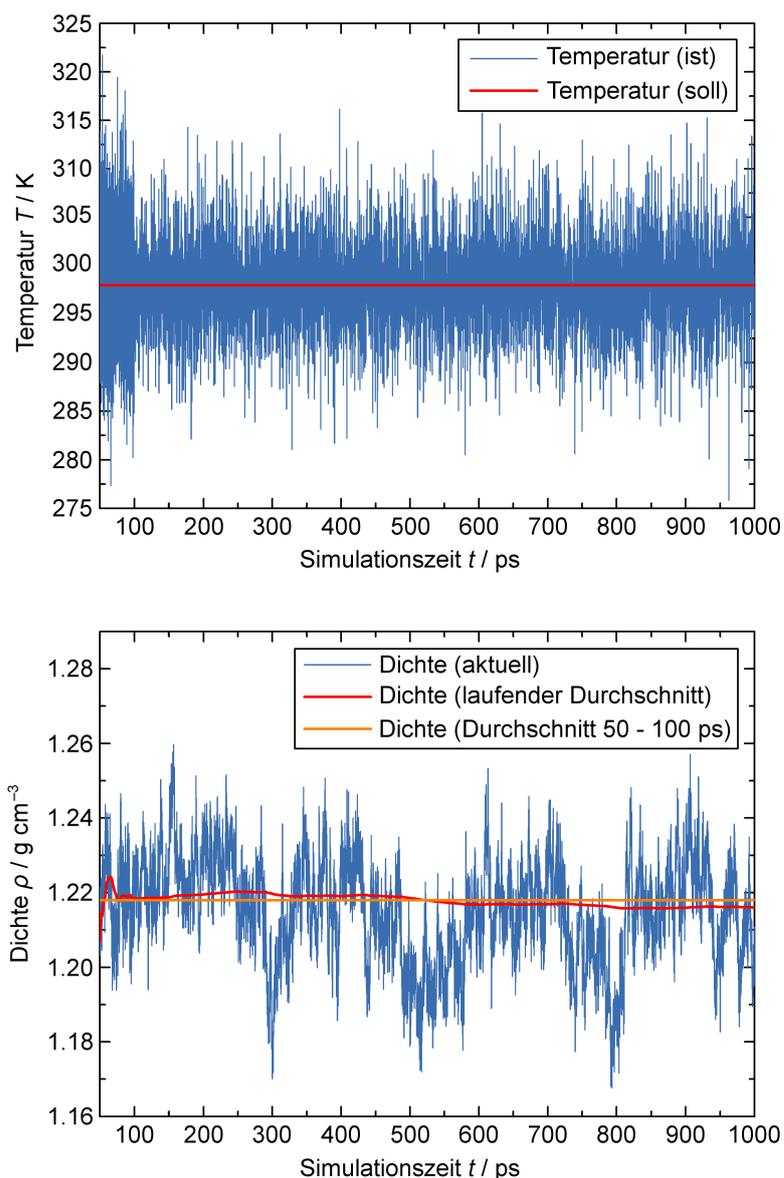


Abbildung 53: Ergebnis einer auf 1 ns ausgedehnten Moleküldynamik-Simulation mit vier vernetzten ORMOCER[®]-I-Monomeren in einer Simulationszelle (Modell für das strukturierte Polymer). Oben: Zeitliche Entwicklung der Temperatur. Unten: Zeitliche Entwicklung der Dichte.

4.2.3 Vergrößerung der Modelle

Im weiteren Verlauf der Modellierung sollte untersucht werden, welchen Einfluss die gewählte Modellgröße mit vier Monomeren auf die Ergebnisse der Modellierung in Moleküldynamik-Simulationen hat. Als einfachste Möglichkeit wurden einige energieminierte Zellen mit vier Monomeren ausgesucht. Diese wurden in alle drei Raumrichtungen verdoppelt, das Ergebnis wurde als Wiederholeinheit definiert. Auf diesem Weg wurden (2 x 2 x 2)-Supercellen generiert, das Vorgehen ist in Abbildung 54 graphisch gezeigt.

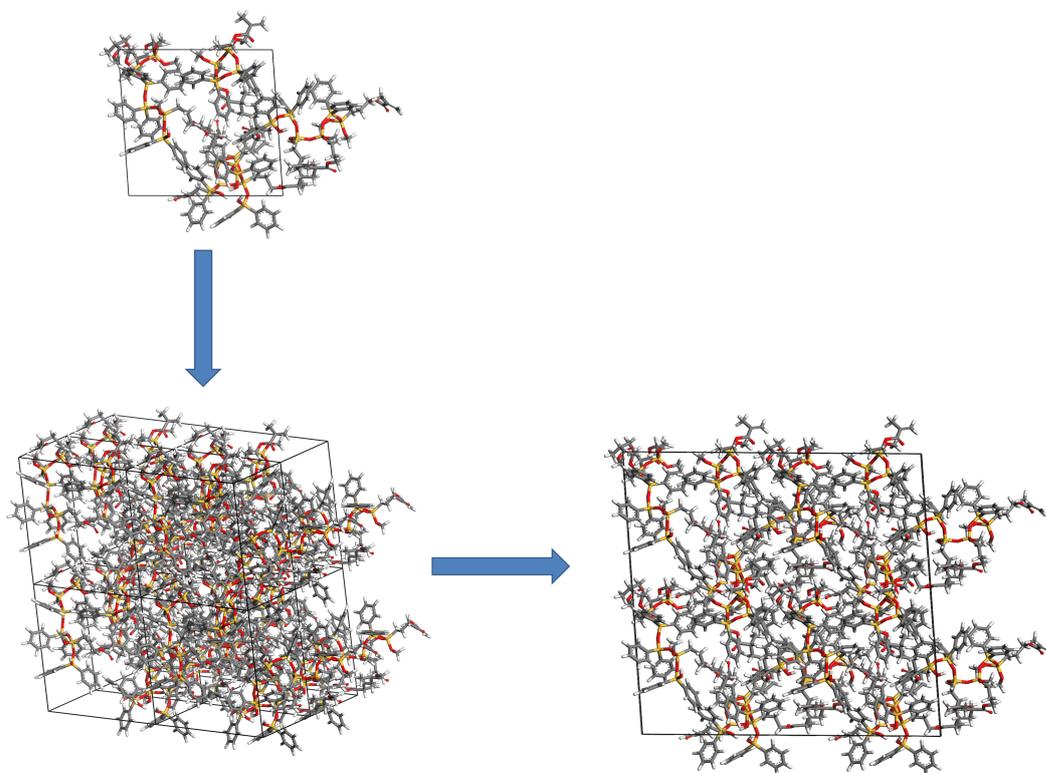


Abbildung 54: Generierung von (2 x 2 x 2)-Supercellen zur Vergrößerung der ORMOCER[®]-I-Modelle (nicht polymerisiert). Links oben: Energieminimierte Zelle mit vier Monomeren. Links unten: Verdoppelung der Simulationssimulation in alle drei Raumrichtungen. Rechts: Die in alle Richtungen verdoppelte Zelle wird als neue Wiederholeinheit (Supercelle) definiert.

Für die Erstellung von Supercellen wurden die energieminierten Simulationssimulationen 7, 21, 23, und 28 (vgl. Tab. 17 auf S. 120) verwendet, es wurden sowohl die Modelle des Harzes mit nicht verbundenen Monomeren als auch die Modelle des Polymers nach erfolgter manueller Polymerisation ein-

gesetzt. Die genannten vier Zusammensetzungen wurden ausgewählt, weil hier sowohl für das Modell vor der Polymerisation (Harz) als auch für das Modell nach der Polymerisation (Polymer) Dichten in der Simulation berechnet wurden, die besonders gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Die neuen, jetzt acht Mal so großen, Simulationszellen wurden energieminiert, indem zunächst eine Geometrieoptimierung und anschließend eine Quenched-Dynamics-Simulation durchgeführt wurde. Die Simulationsparameter entsprachen denen für die Simulationszellen mit vier Monomeren (vgl. Tab. 10 für die vollständige Angabe der Simulationsparameter). Anschließend wurden auch hier in NpT -Moleküldynamik-Simulationen bei Raumtemperatur die mittleren Dichten bestimmt. Dazu wurden 100 ps Moleküldynamik simuliert, für den Zeitraum zwischen 50 und 100 ps wurde die Dichte bei jedem hundertsten Zeitschritt berechnet. Aus den einzeln berechneten Dichten wurde der Mittelwert gebildet und als Dichte des Modells definiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind zusammenfassend in Tabelle 19 gezeigt, als Vergleich sind immer auch die Ergebnisse des kleinen Modells aus vier Monomeren angegeben.

Für zwei der Modelle – 7 und 23 (vgl. Tab. 17) – änderte sich bei der Betrachtung der (2 x 2 x 2)-Superzelle in der Moleküldynamik-Simulation relativ wenig. In diesen Fällen wurden auch vom großen Modell die Dichten sowohl vor als auch nach der Polymerisation gut wiedergegeben. Anders war dies bei den Modellen 21 und 28. Hier wurden zum Teil deutlich geringere Dichten aus der Simulation berechnet als für das vergleichbare Modell mit nur vier Monomeren. Anscheinend eignen sich tatsächlich die beiden Monomerkombinationen 7 und 23 besser für die korrekte Beschreibung des polymerisierten ORMOCER[®]-I als die Kombinationen in den Modellen 21 und 28. Der Unterschied zwischen den beiden Paaren sind die verwendeten Monomermoleküle. Während in den günstigen Zellen 7 und 23 unterschiedlich stark substituierte Vierer-Ringe und relativ lange Ketten verwendet wurden, befinden sich in den Zellen 21 und 28 abgesehen vom Octaphenylcyclotetrasiloxan (*cyclo*-DDDD) kurze Ketten aus vier bis fünf Silaneinheiten. Neben der Verwendung des *cyclo*-DDDD scheint also auch der Einsatz von anderen Vierer-Ringen und langen Ketten einen günstigen Einfluss auf die korrekte Beschreibung der Dichteverhältnisse zu haben.

Tabelle 19: Vergleich der aus MD-Simulationen berechneten Dichten für ORMOCER[®]-I für den nicht-polymerisierten und für den polymerisierten Zustand. Es sind jeweils die Ergebnisse für das Modell mit vier Monomeren und für das vergrößerte Modell (2 x 2 x 2–Superzelle) aufgeführt.

Modell	ρ_{bp} ^a / g cm^{-3}	$\Delta\rho_{bp}$ ^b / g cm^{-3}	PD ^c / %	ρ_{ap} ^d / g cm^{-3}	$\Delta\rho_{ap}$ ^e / g cm^{-3}	$\Delta\rho_p$ ^f / %
Exp. ^g	1.175		60.0	1.220		+3.8
7	1.182	+0.007	66.7	1.219	-0.001	+3.1
7 (Superzelle)	1.162	-0.013	66.7	1.207	-0.013	+3.9
21	1.158	-0.017	66.7	1.195	-0.025	+3.2
21 (Superzelle)	1.153	-0.022	66.7	1.154	-0.066	+0.1
23	1.170	-0.005	60.0	1.218	-0.002	+4.1
23 (Superzelle)	1.173	-0.002	60.0	1.210	-0.010	+3.2
28	1.173	-0.002	66.7	1.200	-0.020	+2.3
28 (Superzelle)	1.146	-0.029	66.7	1.188	-0.032	+3.7

^a bp – vor der Polymerisation (**b**efore **p**olymerization)

^b $\Delta\rho_{bp} = \rho_{bp} - \rho_{exp, bp}$

^c PD – Polymerisationsgrad (**p**olymerization **d**egree)

^d ap – nach der Polymerisation (**a**fter **p**olymerization)

^e $\Delta\rho_{ap} = \rho_{ap} - \rho_{exp, ap}$

^f $\Delta\rho_p = \rho_{ap} - \rho_{bp}$

^g experimentell gemessene Werte [70, 71]

Abgesehen von den Untersuchungen mit vergrößerten Modellen in Form von (2 x 2 x 2)-Superzellen sollten auch Oberflächen- und Grenzflächeneffekte untersucht werden. Gerade im Hinblick auf die Strukturierung in Mehrphotonenpolymerisationsprozessen sind sowohl die Materialoberfläche als auch die sich ausbildende Grenzfläche zwischen polymerisiertem und nicht polymerisiertem Material von Interesse. Deshalb wurden zwei Modelle entwickelt, eines zur Beschreibung der Oberfläche und eines zur Beschreibung der Grenzfläche zwischen ORMOCER[®]-Harz und strukturiertem Polymer.

Für die Simulation der ORMOCER[®]-Oberfläche wurde eine (8 x 4 x 4)-Superzelle als Simulationseinheit konstruiert. Im Anschluss wurde die Simulationszelle in z-Richtung und unter Erhalt der Harz-Struktur auf 10 nm ver-

längert. Als Ergebnis erhält man oberhalb der ORMOCER[®]-Struktur freien Raum in der Simulationszelle, einen sog. „Slab“. Für die Untersuchung der Grenzfläche zwischen Harz und Polymer wurden ebenfalls Superzellen – hier in der Größe (4 x 2 x 2) – verwendet. Es wurde je ein Modell vor und eines nach der Polymerisation vergrößert. Beide Teilmodelle wurden anschließend über eine gleich große Fläche miteinander in Kontakt gebracht (vgl. Abb. 55 unten).

Die Modelle zur Beschreibung der Oberfläche und der Harz-Polymer-Grenzfläche wurden zunächst nach der Standardprozedur aus Geometrieoptimierung und Quenched-Dynamics-Simulation (s. Tab. 10) energieminiert. Anschließend wurden deutlich verlängerte Moleküldynamik-Simulationen im NpT -Ensemble (einige 100 ps) durchgeführt. Allerdings erforderten diese Berechnungen aufgrund der relativ großen Modelle sehr viel Rechenzeit. Die Simulationen wurden darüber hinaus aufgrund zu starker Energieschwankungen instabil und wurden deshalb in vielen Fällen abgebrochen. Offensichtlich war die Energieminimierung mit den verwendeten Parametern für die gewählte Modellgröße noch nicht ausreichend. Deshalb wurde ergänzend probiert, zunächst *simulated annealing*-Simulationen durchzuführen, bei denen die Temperatur mehrfach auf 300 K erhöht und anschließend wieder auf 0 K erniedrigt wurde. Auf diesem Weg konnte eine verbesserte Energieminimierung erreicht werden. Anschließend durchgeführte Moleküldynamik-Simulationen blieben zumindest über kürzere Zeiträume (ca. 100 ps) und bei niedrigen Temperaturen ($T < 100$ K) stabil. Die Erhöhung der Temperatur in den Moleküldynamik-Simulationen auf Raumtemperatur führte hingegen wieder zu starken Energiefluktuationen und zum Abbruch der Simulation. Weitere Untersuchungen an diesen beiden Modellen wurden daraufhin nicht mehr durchgeführt. Der Rechenaufwand wäre im Vergleich zu den möglicherweise generierbaren Erkenntnissen zu groß gewesen. Stattdessen wurden weitere ORMOCER[®]-Systeme, sowie Diffusionseffekte in den Blick genommen.

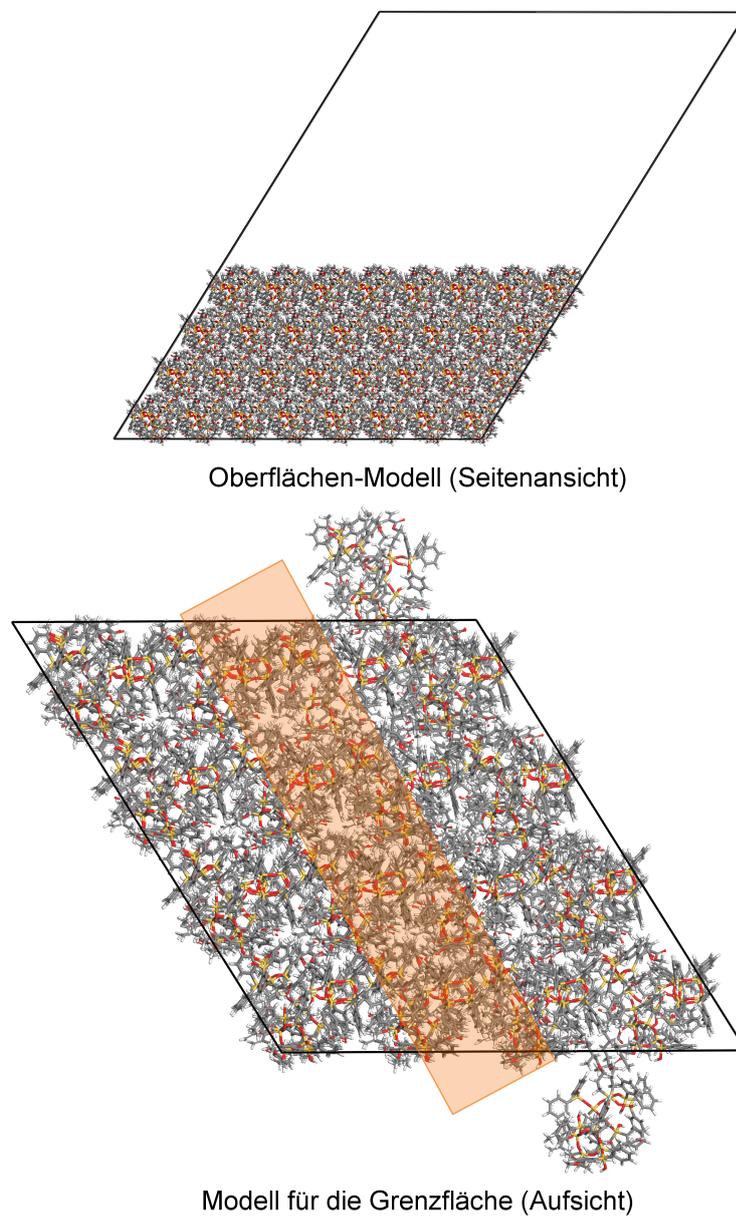


Abbildung 55: Modelle zur Beschreibung der ORMOCER[®]-I-Oberfläche (oben) und zur Beschreibung der Grenzfläche zwischen Harz (nicht vernetzte Monomere) und Polymer (unten).

4.2.4 Untersuchung von Diffusionsprozessen

Das im Projektverbund festgelegte Ziel ist die kontrollierte optische Erzeugung von dreidimensionalen Strukturen im Sub-100-nm-Bereich. Dabei spielt die organische Polymerisationsreaktion eine große Rolle. Wie im Abschnitt 2.3 gezeigt, hängt die zu erreichende Strukturgröße unter anderem von der Diffusion verschiedener Komponenten im ORMOCER[®]-Harz ab. Hier sind insbesondere die Photoinitiatormoleküle bzw. -radikale sowie Photoinhibitoren zu nennen, die für einige Strukturierungsexperimente zugesetzt werden. Auch aus der Luft aufgenommener Sauerstoff kann als Diradikal inhibierend auf die radikalische Polymerisationsreaktion wirken.

Um einen ersten Zugang zu der Diffusion dieser verschiedenen Komponenten im ORMOCER[®]-Harz zu erlangen, wurden zwei in der Literatur beschriebene Methoden zur Bestimmung von Diffusionskonstanten aus Moleküldynamik-Simulationen getestet. Dabei wird in einem Fall die Diffusion im Volumen untersucht, während im zweiten Fall das Eindiffundieren in eine membranartige Schicht beobachtet wird.

Der erste Fall ist unter anderem von MEUNIER [149] beschrieben worden, die diffundierenden Moleküle werden dabei im Volumenmodell beobachtet. Für die Bestimmung der Diffusionskonstanten wurden dazu Simulationszellen aus ORMOCER[®]-I-Monomeren und Molekülen der diffundierenden Spezies erstellt. Dafür kam das Amorphous Cell-Modul als Bestandteil der Modellierungssoftware Materials Studio [147] zum Einsatz. Dieser Algorithmus ermöglicht die Integration ausgewählter Moleküle in eine Simulationszelle in der Weise, dass eine vorher festgelegte Dichte im Modell eingestellt wird. Für die Auswahl der Monomeremodelle wurden verschiedene Simulationszellen aus vier Monomeren herangezogen, die sich als Modell zur Beschreibung von ORMOCER[®]-I bereits bewährt hatten. Die Monomere aus jeweils zwei dieser Zellen wurden in doppelter Menge mit zwei Molekülen der diffundierenden Spezies kombiniert, so dass Simulationszellen mit 16 Monomeren und zwei Molekülen generiert wurden. Auf diesem Weg wurden die beiden Photoinitiatoren IRGACURE[®]-369 und -OXE01, sowie der in einigen Strukturierungsexperimenten zugesetzte Photoinhibitor Hydrochinonmonomethyl-

ether (HQME) untersucht. Im Falle des Sauerstoffs wurden insgesamt vier Moleküle Sauerstoff mit 16 Monomeren kombiniert. Sauerstoff kann als Diradikal ebenfalls inhibierend auf die Mehrphotonenpolymerisationsreaktion wirken und wurde deshalb in diese erste Studie mit aufgenommen.

Die generierten Modelle wurden zunächst energieminiert und anschließend in mehreren Moleküldynamik-Simulation bei Raumtemperatur equilibriert und anschließend beobachtet (vgl. Tab. 12 für die vollständige Angabe der Simulationsparameter). Aus der abschließenden 50 ps langen *NVE*-Moleküldynamik-Simulation wurde die Diffusionskonstante bestimmt. Dazu wurden alle Atome von diffundierenden Molekülen als Set definiert und für das gesamte Set der gemittelte quadratische Abstand (*mean square displacement, msd*) berechnet. In Abbildung 56 ist exemplarisch der Verlauf des *msd*-Wertes für vier Moleküle Sauerstoff in ORMOCER[®]-I während der ersten 25 ps der abschließenden Moleküldynamik-Simulation gezeigt. Der Verlauf wurde linear angenähert, da sich auf diesem Weg die Diffusionskonstante bestimmen lässt.

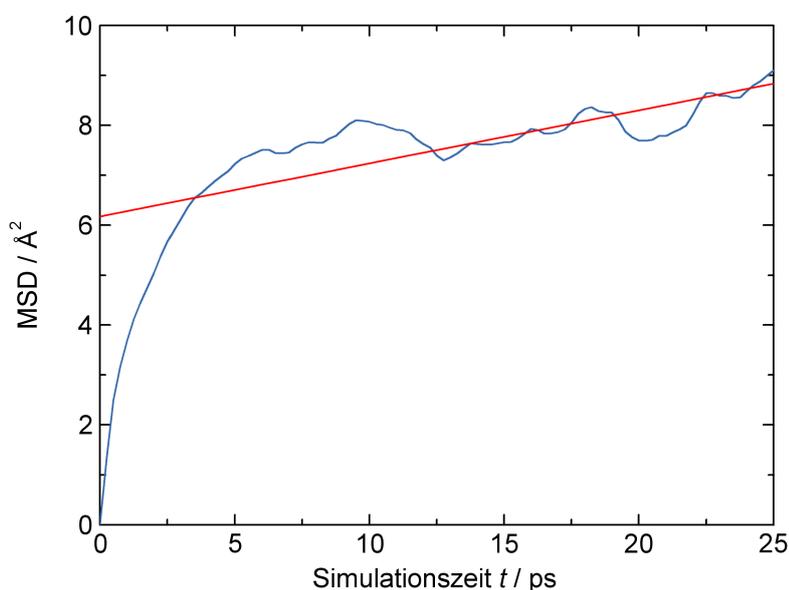


Abbildung 56: Verlauf des quadratisch gemittelten Abstandsquadrates für vier Sauerstoff-Moleküle in ORMOCER[®]-I während einer 25 ps MD-Simulation bei Raumtemperatur. Aus der Steigung des linear angenäherten *msd*-Verlaufs lässt sich die Diffusionskonstante für Sauerstoff näherungsweise bestimmen (Gleichung 51, Abschnitt 3.2.4).

Der *msd*-Wert ist nach erfolgreicher Equilibrierung des untersuchten Materialsystems näherungsweise linear von der Simulationszeit abhängig. Aus der Steigung einer linearen Annäherung der *msd*-Kurve lässt sich nach Gleichung 51 (Abschnitt 3.2.4) eine Diffusionskonstante berechnen. Die Modellierungsstudie wurde mit dem inhibierend wirkenden Sauerstoff begonnen, da die verwendete Methodik für die Untersuchung der Gasdiffusion in Polymermatrizes entwickelt wurde. Die berechneten Diffusionskonstanten für Sauerstoff in ORMOCER[®]-I sind in Tabelle 20 zusammengestellt. Bei den unterschiedlichen Startmodellen für die Monomerkombination 7 und 23 wurde zusätzlich die Dichte bestimmt, die sich in diesem Fall während der Energieminimierung ändern konnte.

Tabelle 20: Diffusionskonstante für Sauerstoff in unterschiedlichen ORMOCER[®]-I-Modellen (Methode I). Die Werte wurden nach Gleichung 51 (Abschnitt 3.2.4) berechnet. Für das Modell aus den Viererzellen 7 und 23 wurden fünf Startpunkte (V1 bis V5) verwendet.

Modell	7 und 23 V1	7 und 23 V2	7 und 23 V3	7 und 23 V4	7 und 23 V5
$D / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$3.62 \cdot 10^{-3}$	$1.09 \cdot 10^{-4}$	$9.51 \cdot 10^{-4}$	$1.13 \cdot 10^{-4}$	$8.80 \cdot 10^{-4}$
$\rho / \text{g cm}^{-3}$	0.799	1.128	1.008	1.131	0.999

Modell	5 und 27	19 und 24	20 und 21	12 und 22	15 und 28
$D / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$1.68 \cdot 10^{-6}$	$1.49 \cdot 10^{-5}$	$6.96 \cdot 10^{-6}$	$2.39 \cdot 10^{-6}$	$2.47 \cdot 10^{-6}$

Der Vergleich der unterschiedlichen Ergebnisse für die fünf verschiedenen Startmodelle der gleichen Monomerkombination 7 und 23 zeigt, dass die berechnete Diffusionskonstante im Polymerharz deutlich von der Dichte im Material abhängt. Das erste Modell mit einer sehr geringen Dichte von nur 0.8 g cm^{-3} lieferte eine Diffusionskonstante ($3.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), die eine ganze Zehnerpotenz über der des vierten Modells mit einer Dichte von immerhin gut 1.1 g cm^{-3} liegt ($1.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Alle Werte für die Kombination aus den Monomeren der Simulationszellen 7 und 23 sind zu groß, da hier die Dichte in allen Modellen deutlich unterhalb des experimentell für das ORMOCER[®]-I-

Harz bestimmten Wertes von 1.175 g cm^{-3} lag. Die zweite Gruppe mit wechselnder Monomerkombination zeigt hingegen Werte, die alle in der gleichen Größenordnung von etwa $4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ liegen. Die experimentell bestimmte Diffusionskonstante für Sauerstoff in Polydimethylsiloxan (PDMS), einem siliciumhaltigen Polymer mit einer Dichte von etwa 1 g cm^{-3} , liegt bei etwa $3.5 \cdot 10^{-5}$ [154]. Ein experimenteller Wert für ORMOCER[®]-I ist nicht verfügbar. Der in der Simulation bestimmte Wert von etwa $4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ liegt aber in einem Bereich, der für das betrachtete System möglich scheint. Er liegt etwas unterhalb des vergleichbaren Wertes für PDMS, bei dem allerdings auch die Dichte kleiner ist als die von ORMOCER[®]-I. Deshalb wurden mit dieser Methodik auch die beiden Photoinitiatoren IRGACURE[®]-369 und -OXE01 sowie der Photoinhibitor Hydrochinonmonomethylether (HQME) untersucht.

Bei der Untersuchung des Photoinitiators IRGACURE[®]-OXE01 schwanken die berechneten Diffusionskonstanten sehr stark (vgl. Tabelle 57 im Anhang). Eine genaue Betrachtung der Ergebnisse zeigte allerdings, dass in der *NVE*-Moleküldynamik-Simulation, aus der die Diffusionskonstante berechnet wurde, die Temperatur nicht wie gewünscht bei etwa Raumtemperatur geblieben ist. Vielmehr stieg die Temperatur in diesen Simulationen kontinuierlich an und erreichte Werte von fast 600 K (vgl. Abbildung 70 im Anhang). Dieses Verhalten ist vermutlich auf eine unzureichende Equilibrierung des Systems vor dem Start der *NVE*-Moleküldynamik-Simulation zurückzuführen, da die Simulationstemperatur bereits während der Equilibrierung auf über 400 K angestiegen war. Eine Überprüfung dieser These in Form von verlängerten Equilibrierungszeiten wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt. Die vorgestellten Untersuchungen zur Diffusion fanden am Schluss der Bearbeitung statt, für weitere Simulationen fehlte die benötigte Rechenzeit. Es bietet sich aber an, die gezeigten Ergebnisse als Grundlage für weitere Untersuchungen zu verwenden.

Als zweites wurde das inhibierend wirkende HQME im ORMOCER[®]-I-Volumen simuliert. Die Ergebnisse für die berechneten Diffusionskonstanten sind in Tabelle 21 zusammenfassend gezeigt. Die Werte, die für die Diffusionskonstante aus den verschiedenen Modellen erhalten wurden, liegen alle in einer vergleichbaren Größenordnung von etwa $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wer-

Tabelle 21: Diffusionskonstante für Hydrochinonmonomethylether (HQME) in unterschiedlichen ORMOCER[®]-I-Modellen (Methode I). Die Werte wurden nach Gleichung 51 (Abschnitt 3.2.4) berechnet. Für das Modell aus den Viererzellen 7 und 23 wurden fünf Startpunkte (V1 bis V5) verwendet.

Modell	7 und 23 V1	7 und 23 V2	7 und 23 V3	7 und 23 V4	7 und 23 V5
$\frac{D}{\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}}$	$2.38 \cdot 10^{-5}$	$1.30 \cdot 10^{-5}$	$5.93 \cdot 10^{-5}$	$1.55 \cdot 10^{-5}$	$1.50 \cdot 10^{-5}$

Modell	5 und 27	19 und 24	20 und 21	12 und 22	15 und 28
$\frac{D}{\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}}$	$5.00 \cdot 10^{-5}$	$4.27 \cdot 10^{-5}$	$2.44 \cdot 10^{-5}$	$1.94 \cdot 10^{-5}$	$2.17 \cdot 10^{-5}$

tebereich liegt etwa in der gleichen Größenordnung, wie die Diffusionskonstante von Sauerstoff in ORMOCER[®]-I. Das HQME ist aber ein signifikant größeres Molekül, es wäre also eine kleinere Diffusionskonstante zu erwarten gewesen. Typische Diffusionskonstanten für kleinere Kohlenwasserstoffe, wie z.B. 1-Hexen oder Cyclohexan in Polydimethylsiloxan (PDMS), liegen in einem Bereich von etwa 10^{-12} bis $10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [155, 156]. Für HQME in ORMOCER[®]-I wäre deshalb eine Diffusionskonstante zu erwarten, die zumindest näher an diesem Bereich liegt als die aus den Simulationen bestimmte Diffusionskonstante von etwa $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Die Temperatur blieb in diesen Simulationen im Gegensatz zu den Experimenten mit IRGACURE[®]-OXE01 nahezu konstant. Die Temperatur wich um maximal 10 K von der gewünschten Temperatur von 298 K (Raumtemperatur) ab. Die Simulationstemperatur ist also nicht die Ursache für die überschätzte Diffusionskonstante. Für eine weitere Überprüfung wurde zusätzlich der Photoinitiator IRGACURE[®]-369 untersucht, der aufgrund seiner guten und gut bekannten Eigenschaften häufig für Strukturierungsexperimente eingesetzt wird. Die Ergebnisse für die insgesamt zehn verwendeten Modelle sind in Tabelle 22 zusammengestellt.

Ein Vergleich der einzeln berechneten Diffusionskonstanten für IRGACURE[®]-369 in ORMOCER[®]-I zeigt, dass sich alle Werte etwa in der gleichen Größenordnung zwischen $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bewe-

Tabelle 22: Diffusionskonstante für IRGACURE[®]-369 in unterschiedlichen ORMOCER[®]-I-Modellen (Methode I). Die Werte wurden nach Gleichung 51 (Abschnitt 3.2.4) berechnet. Für das Modell aus den Viererzellen 7 und 23 wurden fünf Startpunkte (V1 bis V5) verwendet.

Modell	7 und 23 V1	7 und 23 V2	7 und 23 V3	7 und 23 V4	7 und 23 V5
$D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$9.25 \cdot 10^{-6}$	$3.56 \cdot 10^{-6}$	$1.16 \cdot 10^{-5}$	$9.73 \cdot 10^{-6}$	$1.19 \cdot 10^{-5}$

Modell	5 und 27	19 und 24	20 und 21	12 und 22	15 und 28
$D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$6.12 \cdot 10^{-6}$	$7.24 \cdot 10^{-6}$	$8.07 \cdot 10^{-6}$	$1.16 \cdot 10^{-5}$	$2.83 \cdot 10^{-6}$

gen. Die Werte für die verschiedenen Modelle schwanken allerdings stärker als beim HQME. Da das IRGACURE[®]-369-Molekül deutlich größer ist als HQME oder Sauerstoff, sollte eher ein Wert im Bereich $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ oder kleiner zu erwarten sein. Eine Überprüfung der Simulationstemperatur zeigte auch hier, dass die Temperatur konstant blieb, die Werte schwanken nur in einem Fenster von $\pm 10 \text{ K}$ um den gewünschten Wert von 298 K (Raumtemperatur). Deshalb wurde auch ein Vergleich zwischen Anfangs- und Endzustand der Simulationszelle in der *NVE*-Moleküldynamik-Simulation durchgeführt. Ein Modell aus ORMOCER[®]-I und IRGACURE[®]-369 ist exemplarisch in Abbildung 57 im Anfangs- und im Endzustand der MD-Simulation zur Bestimmung der Diffusionskonstante gezeigt.

Bei der Betrachtung der Simulationszelle vor und nach der *NVE*-Moleküldynamik-Simulation zeigt sich, dass sich die beiden Photoinitiator-Moleküle kaum bewegt haben. Sie befinden sich noch immer in den gleichen Lücken zwischen den Monomeren. Die bestimmte Diffusionskonstante scheint hier also eher eine Relaxation, bzw. eine Bewegung der IRGACURE[®]-369-Moleküle innerhalb der Monomerzwischenräume zu beschreiben. Die gezeigten Werte entsprechen also eher einer Relaxation bzw. einer Bewegung des Moleküls in der Lücke des Polymers als einer Diffusion. Die gleiche Beobachtung lässt sich auch bei den Ergebnissen für den Photoinhibitor Hydrochinonmonomethylether (HQME) machen. Für diese Modelle wurde ebenfalls keine

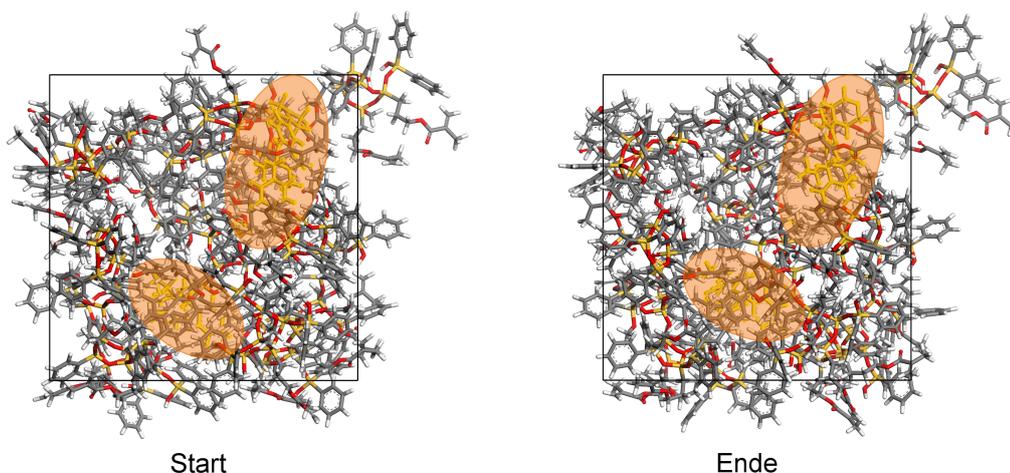


Abbildung 57: Start- und Endkonfiguration bei der Bestimmung der Diffusionskonstanten von IRGACURE[®]-369 in ORMOCER[®]-I. Die Initiator-moleküle haben die Position innerhalb der Polymerharzes nicht verändert, es wird bei den Untersuchungen also eher eine Beweglichkeit der Moleküle innerhalb der Monomerzwischenräume bestimmt.

Diffusionskonstante bestimmt, sondern eine Beschreibung der Bewegung der Moleküle in den Polymerzwischenräumen durchgeführt. Die gezeigte Methode ist mit den verwendeten Parametern demnach nicht für die Bestimmung von Diffusionswegen, bzw. Diffusionskonstanten von Photoinitiator- oder Photoinhibitormolekülen in ORMOCER[®]-Harzen geeignet. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die hier verwendeten Simulationsparameter ursprünglich für die Beschreibung der Diffusion von Gasmolekülen in Polymeren entwickelt wurden. Für den Sauerstoff wurden entsprechend Ergebnisse erzielt, die in einer Größenordnung liegen, wie sie auch für verwandte Polymersysteme gefunden wurde. An dieser Stelle könnten deutlich längere Moleküldynamik-Simulationszeiten Abhilfe schaffen. Des Weiteren müsste die Auswertung angepasst werden, um die Bewegung der Moleküle in einem Monomerzwischenraum von der Bewegung zwischen verschiedenen Monomerzwischenräumen zu separieren.

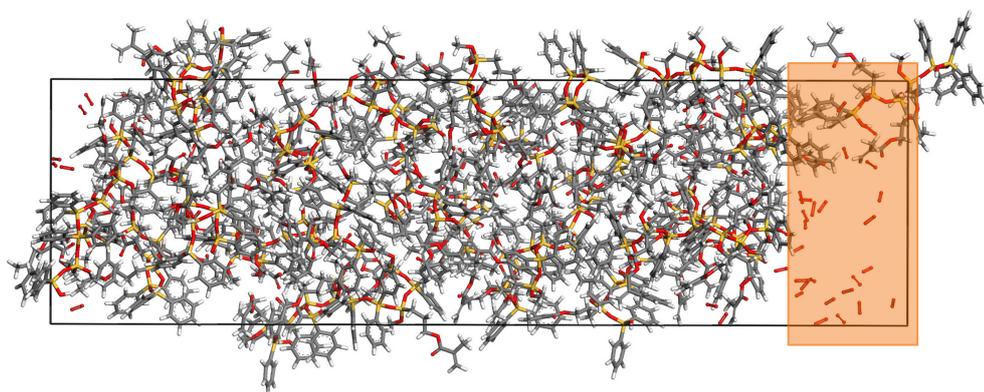
Der erste Ansatz zur Beschreibung der Diffusion von verschiedenen Molekülen im ORMOCER[®]-I-Harz in einem Volumenmodell hat sich, mit Ausnahme der Betrachtung des Sauerstoffs, nicht bewährt. Deshalb wurde eine zweite Simulationsstrategie getestet, die in der Literatur [152] unter an-

derem für die Untersuchung der Trenneigenschaften von Polymermembranen verwendet wurde. Für die ORMOCER[®]-Untersuchungen wurde ein vergleichsweise großes Modell aus insgesamt 32 ORMOCER[®]-I-Monomeren erstellt. Durch die Verwendung des Amorphous Cell-Moduls konnte in dem Modell eine Dichte von 1.175 g cm^{-3} eingestellt werden, die dem experimentell bestimmten Wert entspricht. In gleicher Weise wurden Einzelmodelle aus 20 Molekülen Hydrochinonmonomethylether (HQME) und aus 40 Molekülen Sauerstoff erstellt. In diesen Simulationszellen wurde die eingestellte Dichte ebenfalls an experimentelle Daten angepasst. Für das HQME wurde eine Dichte von 1.25 g cm^{-3} und für den Sauerstoff eine Dichte von 1.00 g cm^{-3} angenommen. Die drei Einzelmodelle wurden in mehreren Moleküldynamik-Simulationen equilibriert (vgl. Tab. 13 für die vollständige Angabe der Simulationsparameter). Anschließend wurden die Modelle für HQME und Sauerstoff jeweils mit dem Modell für das ORMOCER[®]-I über eine definierte Grenzfläche gleicher Größe kombiniert. Das vereinigte Modell wurde ebenfalls in Moleküldynamik-Simulationen equilibriert (vgl. Tab. 14 für die vollständige Angabe der Simulationsparameter). Abschließend wurden die kombinierten Modelle in zwei *NVT*-Moleküldynamik-Simulationen mit jeweils 500 ps Simulationszeit beobachtet. Auch hier wurde aus den gemittelten quadratischen Abständen (*msd*) wieder die Diffusionskonstante nach Gleichung 51 berechnet. Da es sich um zwei einzelne Simulationen handelte wurden für jede 500 ps dauernde Dynamik die Diffusionskonstanten einzeln bestimmt und anschließend der Mittelwert berechnet. Dabei wurde jeweils nur die erste Hälfte der Simulationszeit berücksichtigt, da es ab etwa 350 ps Simulationszeit zu größeren Schwankungen beim *msd*-Wert gekommen war. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 gezeigt.

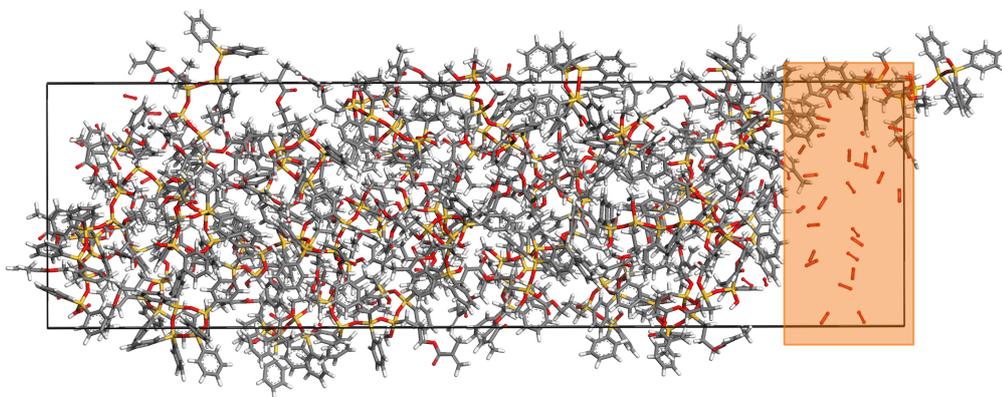
Tabelle 23: Diffusionskonstante für Sauerstoff und Hydrochinonmonomethylether (HQME) in ORMOCER[®]-I (Methode II). Die Werte wurden nach Gleichung 51 (Abschnitt 3.2.4) berechnet. Für das Modell aus den Viererzellen 7 und 23 wurden fünf Startpunkte (V1 bis V5) verwendet.

Molekül	Auswertung 0 bis 250 ps	Auswertung 500 bis 750 ps	Mittelwert
Sauerstoff	$1.76 \cdot 10^{-5}$	$4.01 \cdot 10^{-6}$	$1.08 \cdot 10^{-5}$
HQME	$9.62 \cdot 10^{-7}$	$1.58 \cdot 10^{-6}$	$9.62 \cdot 10^{-7}$

Es werden in beiden Teilsimulationen vergleichbare Diffusionskonstanten für die Komponenten bestimmt. Beim Sauerstoff liegt der ermittelte Wert bei $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und damit in der gleichen Größenordnung, wie der nach dem ersten Verfahren bestimmte Wert von ungefähr $4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Im Falle des Sauerstoffs erhält man also vergleichbare Ergebnisse aus beiden Simulationswegen. In Abbildung 58 sind zum Vergleich der Anfangs- und der Endzustand des kombinierten Sauerstoff-ORMOCER[®]-I-Modells gezeigt.



Modell nach der Equilibrierung



Modell nach 1000 ps Moleküldynamik-Simulation

Abbildung 58: Modell zur Beschreibung der Sauerstoffdiffusion in ORMOCER[®]-I (Startkonfiguration (oben) und Ergebnis nach 1000 ps MD (unten)). Der Sauerstoff bewegt sich hauptsächlich im Zwischenbereich, indem er ursprünglich ins Modell integriert wurde. Einige Sauerstoffmoleküle adsorbieren an der Polymerharzoberfläche, es diffundiert aber kein Molekül tatsächlich in das ORMOCER[®]-Harz hinein.

Der optische Vergleich zeigt, dass sich die Sauerstoffmoleküle während der insgesamt 1000 ps dauernden *NVT*-Moleküldynamik-Simulation ausschließlich im Zwischenraum bewegen. Es wurden zwar einige Sauerstoffmoleküle zwischenzeitlich an der ORMOCER[®]-Oberfläche adsorbiert, keines der Sau-

erstoffmoleküle konnte aber in das ORMOCER[®]-I-Harz hinein diffundieren. Die berechnete Diffusionskonstante beschreibt demnach eigentlich die Bewegung von Sauerstoffmolekülen im Zwischenraum zwischen zwei ORMOCER[®]-Schichten. Die Übereinstimmung mit dem ersten Simulationsexperiment könnte zufällig sein, auch wenn die berechnete Diffusionskonstante mit $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in einem Bereich liegt, wie er auch für siliciumhaltige Polymere (z.B. Polydimethylsiloxan (PDMS), $3.5 \cdot 10^{-5}$ [154]) experimentell bestimmt wurde.

Die Ergebnisse für den Photoinhibitor Hydrochinonmonomethylether (HQME) weichen hingegen etwas stärker von den vorherigen Ergebnissen ab. Während aus der Modellierung einer Simulationszelle mit integriertem HQME eine Diffusionskonstante von etwa $3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ berechnet wurde, ergab die Simulation der kombinierten Einzelmodelle eine Diffusionskonstante von etwa $1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Betrachtet man auch hier den Anfangs- und den Endzustand der Simulationszelle ist zu beobachten, dass auch bei der HQME-Simulation die Moleküle nur auf der Polymeroberfläche adsorbieren, es konnte allerdings kein Molekül in das Materialvolumen eindiffundieren (vgl. Abbildung 71 im Anhang). Die bestimmte Diffusionskonstante beschreibt im Falle des HQME ebenfalls die Bewegung der Moleküle im Zwischenraum zwischen zwei Materialschichten und nicht, wie gewünscht, die Diffusion im ORMOCER[®]-Volumen.

An dieser Stelle müsste in weiteren Modellierungsstudien untersucht werden, ob die Simulationszeit von 1000 ps vielleicht noch zu kurz gewesen ist, um eine Diffusion der Moleküle in das ORMOCER[®]-Harz hinein zu beschreiben. Außerdem wurde die Dynamik im *NVT*-Ensemble simuliert. Deshalb müsste der Einfluss des Thermostaten auf das Modellierungsergebnis untersucht werden. An dieser Stelle ist der Einsatz des verwendeten ANDERSEN-Thermostaten besonders zu hinterfragen, da bei dieser Form der Temperaturkontrolle die Dynamik im System durch die statistisch ausgelösten Kollisionen verfälscht werden kann (vgl. Abschnitt 2.3.5). Insgesamt scheint sich die Verwendung der in der Literatur [152] für die Untersuchung der Trenneigenschaften von Polymermembranen eingesetzte Strategie mit dem kombinierten Modell besser für die Simulation von Diffusionseffekten im ORMOCER[®]-Harz zu eignen als die zuerst getestete Strategie der Simulation der Diffu-

sion im Volumen ([149]). Es müssen allerdings weitere Untersuchungen zur Optimierung der Strategie durchgeführt werden. Eine Möglichkeit, um zumindest die möglichen Diffusionswege näher zu untersuchen, wäre der Einsatz einer erhöhten Triebkraft für die Diffusion der untersuchten Moleküle durch die ORMOCER[®]-Schicht. Darüber hinaus könnten weitere Untersuchungen der Photoinitiatormoleküle und -radikale ergänzt werden. Darauf wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da die sehr langen Moleküldynamik-Simulationen von vergleichsweise großer Modellgröße ziemlich viel Rechenzeit benötigten. Die *NVT*-Moleküldynamik-Simulation des kombinierten Sauerstoff-ORMOCER[®]-I-Modells mit einer Simulationsdauer von 1.000 ps hat bereits gut zwei Wochen auf acht leistungsstarken CPUs (zwei aktuelle XEON-Quadcore-Prozessoren mit je 2.4 GHz Taktfrequenz) benötigt.

4.3 ORMOCER[®]-II

Als zweites Materialsystem für die Modellierung von ORMOCER[®]-en wurde ORMOCER[®]-II ausgewählt. Dieses Material hat sich in Mehrphotonenpolymerisationsexperimenten als ein geeigneter Kandidat für die optische Erzeugung von Sub-100-nm-Strukturen erwiesen, es konnten bereits einzelne Punkte – sogenannte Voxel – mit einem Durchmesser von knapp unter 100 nm generiert werden [12, 73]. Außerdem ist es dem im vorangegangenen Abschnitt untersuchten ORMOCER[®]-I strukturell sehr ähnlich.

Im folgenden Abschnitt sollen die Ergebnisse der Modellentwicklung und der Validierung des Modells in Moleküldynamik-Simulationen bei Raumtemperatur vorgestellt werden. Ein Teil der Simulationen wurde von Thomas S. ASCHE im Rahmen seiner Bachelor-Arbeit durchgeführt [104], die entsprechenden Beiträge werden gesondert gekennzeichnet. Die Ergebnisse sollen hier noch einmal aufgegriffen werden, da sie zum Einen die eigenen Arbeiten ergänzen und zum Anderen ein Vergleich der Modellierungsergebnisse mit dem Experiment im Rahmen der Bachelorarbeit nicht möglich war: Es fehlten die Ergebnisse aus dem Experiment, die inzwischen verfügbar sind. Abschließend soll die manuell durchgeführte Polymerisation noch einmal untersucht werden. Hierzu wurden für einige Simulationszellen von ORMOCER[®]-I und -II Polymermodelle einmal mit der für die Simulation von ORMOCER[®]-I neu entwickelten Mehrschritt-Polymerisation (vgl. Abschnitt 3.2.3) und einmal mit der Einschnitt-Polymerisation generiert. Beide Methoden werden über die berechneten Dichten miteinander verglichen.

4.3.1 Entwicklung des atomistischen Modells

Das ORMOCER[®]-II besteht aus zwei Precursoren, die im Verhältnis 1:1 gemischt und zur Kondensation gebracht werden. Als ein Precursor wird das auch beim ORMOCER[®]-I verwendete Diphenylsilandiol (DPD) eingesetzt, als zweiter Precursor kommt *p*-Styryltrimethoxysilan (*p*STMS) zum Einsatz. Aufgrund der Ähnlichkeit zum ORMOCER[®]-I wurden zunächst die gleichen Monomermodelle aufgebaut. Es wurden lineare Ketten aus vier, fünf und

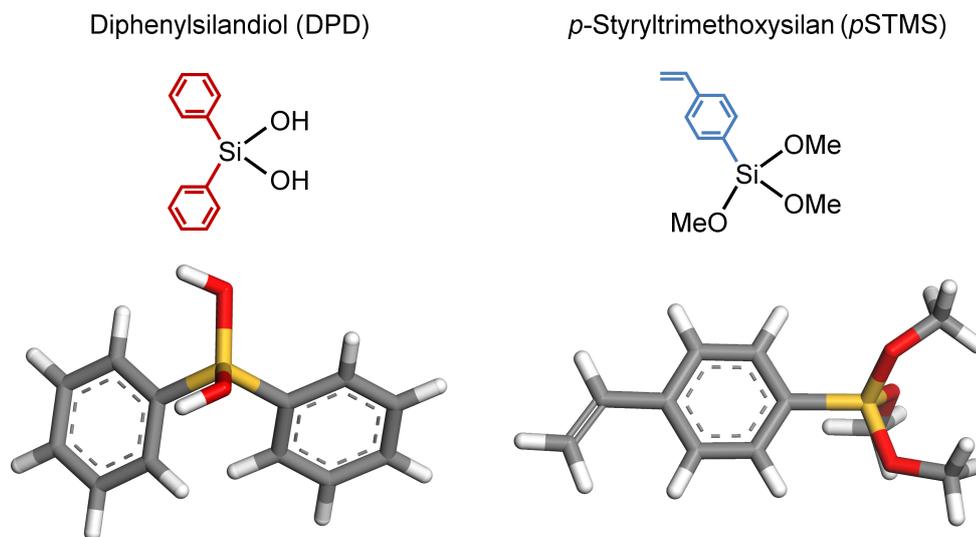


Abbildung 59: Precursorverbindungen für die Synthese von ORMOCER[®]-II. Links: Diphenylsilandiol (DPD). Rechts: *p*-Styryltrimethoxysilan (*p*STMS).

sechs Silaneinheiten, verzweigte Ketten aus sechs und sieben Silaneinheiten und unterschiedlich stark substituierte Vierer-Ringe als Monomerstrukturen angenommen. Wie beim ORMOCER[®]-I wurden nur Monomere berücksichtigt, die die beiden Silanbausteine *p*-Styryltrimethoxysilyl (P, abgeleitet vom *p*STMS) und Diphenylsilyl (D, abgeleitet vom DPD) in einem Verhältnis von 1:1 oder in der Nähe davon aufweisen. In Kleinwinkel-Streuexperimenten konnte im folgenden Verlauf der Untersuchungen die Monomergröße von ORMOCER[®]-II auf 1 bis 2 nm abgeschätzt werden (vgl. Abschnitt 4.1). Deshalb musste die Datenbank möglicher Monomermodelle erweitert werden. Es wurden zusätzlich lineare Ketten mit 7 bis 10 Silaneinheiten sowie einfach und zweifach verzweigte Ketten mit 8 und 9 Silaneinheiten ergänzt. Für die cyclischen Monomere wurden zusätzlich unterschiedlich stark substituierte Fünfer- und Sechser-Ringe mit in die Gruppe möglicher Monomere aufgenommen. Bei den linearen Ketten steigt die Anzahl an möglichen Precursorabfolgen sehr schnell an. Bei den Zehner-Ketten gibt es bereits 126 unterschiedliche Möglichkeiten fünf D- und fünf P-Bausteine auf die lineare Kette zu verteilen. Deshalb wurden bei den linearen Ketten aus 8 bis 10 Silaneinheiten, bei den verzweigten Ketten aus 8 und 9 Silaneinheiten und bei den substituierten Fünfer-Ringen nur noch eine Auswahl an Möglichkeiten berücksichtigt, es wurden vor allem Modelle mit einer großen Kumulation einer der Precursorbausteine außer Acht gelassen. Eine

Übersicht der Monomer-Datenbank ist in Tabelle 24 gezeigt, die Vierer- und die Fünfer-Ketten wurden nicht mehr berücksichtigt, da sie sich als zu klein für ORMOCER[®]-II erwiesen haben. Ihre Größe liegt unterhalb der ermittelten Mindestgröße von 1 nm.

Für alle Monomermodelle wurde nach ihrem Aufbau aus den energieminierten Precursormolekülen eine Energieminimierung durchgeführt. Dazu wurde eine Geometrieoptimierung mittels Smart-Algorithmus verwendet, bevor eine ergänzende Quenched-Dynamics-Simulation bei hoher Temperatur ($T = 800$ K) benutzt wurde (vgl. Tab. 10 für die vollständige Angabe der Simulationsparameter). Über den Energieeintrag durch die erhöhte Temperatur bei der Quenched-Dynamics-Simulation wird die Überwindung der zahlreich vorhandenen energetischen Barrieren auf der Potentialhyperfläche ermöglicht. Dieses Vorgehen zur Generierung energieminierter Monomermodelle hatte sich bereits bei der Simulation von ORMOCER[®]-I bewährt und führt zu deutlich besseren Ergebnissen als die reine Geometrieoptimierung. Für jedes Monomer wurde dann die Konformation mit der günstigsten Energie in der Monomer-Datenbank zur Simulation von ORMOCER[®]-II gespeichert. Die gesamte Datenbank umfasst inzwischen fast 190 Monomer-Modelle, ein großer Teil davon wurde im Rahmen von [104] als Modell realisiert.

4.3.2 Validierung des atomistischen Modells

Bereits bei der Modellierung von ORMOCER[®]-I hatte sich gezeigt, dass eine Simulation einzelner Moleküle im Vakuum wenig zielführend ist, um neue Informationen über den strukturellen Aufbau und das Verhalten von ORMOCER[®]-II zu erlangen. Deshalb wurden auch für dieses Materialsystem Ensembles aus vier Monomeren unter Berücksichtigung von periodischen Randbedingungen (*PBCs*) simuliert, um das Materialvolumen wiedergeben zu können. Für die Untersuchungen wurden insgesamt 29 verschiedene Monomerkombinationen zusammengestellt, um die große Vielfalt an möglichen ORMOCER[®]-II-Monomeren testen zu können. Die ersten 23 Zusammensetzungen wurden von Thomas ASCHE für die Bachelorarbeit [104] entwickelt, die weiteren 6 entstanden im Anschluss daran. Alle Simulationszellen wurden

Tabelle 24: Monomerdatenbank für ORMOCER®-II. Berücksichtigt wurden Moleküle mit einem Verhältnis von etwa 1:1 für *p*-Styryltrimethoxysilyl (P) zu Diphenylsilyloxy (D) und mit Si–O-Gerüststrukturgrößen im Bereich von etwa 1 bis 2 nm.

Gruppe	Anzahl	Beispiel
6er-Ketten (lin.) ^a	10	
6er-Ketten (verzwe.) ^b	13	
7er-Ketten (lin.)	20	
7er-Ketten (verzwe.)	3	
8er-Ketten (lin.)	19	
9er-Ketten (lin.)	10	
10er-Ketten (lin.)	15	
11er- und 12er-Ketten (lin.)	19	
4er-Ringe (ohne S) ^c	2	
4er-Ringe (mit S)	48	
5er-Ringe (mit u. ohne S)	15	
6er-Ringe (ohne S)	3	

^a lin. – linear

^b verzwe. – verzweigt

^c S – Substituent(en)

zunächst energieminiert, anschließend wurde die mittlere Dichte aus Moleküldynamik-Simulationen bei Raumtemperatur berechnet. Die Modellierungsparameter entsprachen den für die Simulation von ORMOCER[®]-I entwickelten (vgl. Tab. 10 für die vollständige Angabe der Simulationsparameter). Ein Vergleich der für die Modelle berechneten Dichten mit dem Experiment konnte bei Thomas ASCHE noch nicht durchgeführt werden, dies soll im Rahmen dieser Arbeit nachgeholt werden. Tabelle 25 zeigt die Ergebnisse für die mittlere Dichte von 16 ausgewählten Kombinationen im Vergleich zum experimentell bestimmten Wert von 1.162 g cm^{-3} [72]. Die nicht berücksichtigten Simulationszellen waren entweder mit zu kleinen Monomeren bestückt oder wurden speziell auf hohe Dichten angepasst, die zum Zeitpunkt der Erstellung noch für ORMOCER[®]-II angenommen wurden. Die aus den Simulationen bestimmten Dichten der 16 Beispiele bewegen sich im Bereich zwischen 1.16 und 1.21 g cm^{-3} . Viele Zellen geben die Dichte des ORMOCER[®]-II-Harzes gut wieder, auch wenn der Wert in den meisten Fällen überschätzt wird.

Anschließend wurde zusätzlich die Simulation des ORMOCER[®]-II-Materials nach erfolgter radikalischer Polymerisation untersucht. Aufgrund des geringeren Bedarfs an Rechenzeit wurde dazu auf die Einschnitt-Polymerisation zurückgegriffen. Bei dieser Polymerisationstrategie wurde jeweils die energetisch günstigste Konfiguration aus der Simulation unverbundener Monomere herangezogen. Die Abstände zwischen allen polymerisierbaren Styrylgruppen wurden ausgemessen. Anschließend wurde jeweils der kürzeste Abstand gesucht und an der entsprechenden Stelle eine neue C–C-Bindung eingefügt. Es wurden so lange neue Verbindungen zwischen Styrylgruppen hergestellt, bis ein Polymerisationsgrad (*Polymerization Degree, PD*) im Modell erreicht wurde, der möglichst nahe am experimentell ermittelten Wert von 35 % [71] liegt. Die auf diesem Weg erhaltenen Modelle für das ORMOCER[®]-II-Polymer wurden dann wieder in den zwei Schritten Geometrieoptimierung und Quenched-Dynamics-Simulation energieminiert. Aus abschließend durchgeführten *NpT*-Moleküldynamik-Simulationen bei Raumtemperatur wurde dann nach dem bereits vorgestellten Verfahren die mittlere Dichte der Polymer-Modelle bestimmt. Die Werte bewegen sich in einem Bereich von 1.18 bis 1.22 g cm^{-3} (vgl. Tab. 25) und stimmen damit ebenfalls recht gut mit dem experimentell bestimmten Wert von 1.212 g cm^{-3} [72] überein. Wie

Tabelle 25: Dichtebestimmung für ORMOCER[®]-II vor und nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen (angepasste Darstellung nach [104]).

Modell	$\rho_{bp}^a / \text{g cm}^{-3}$	$\Delta\rho_{bp} / \%^b$	PD ^c	$\rho_{ap}^d / \text{g cm}^{-3}$	$\Delta\rho_{ap} / \%^e$	$\Delta\rho / \%^f$
Exp. ^g	1.162		35.0	1.212	+4.3	
1	1.178	+1.4	33.3	1.217	+0.4	+3.3
2	1.181	+1.6	44.4	1.185	-2.2	+0.3
7	1.204	+3.6	40.0	1.216	+0.3	+1.0
12	1.146	-1.4	35.3	1.179	-2.7	+2.9
13	1.176	+1.2	33.3	1.201	-0.9	+2.1
14	1.179	+1.5	40.0	1.181	-2.6	+0.2
16	1.176	+1.2	37.5	1.200	-1.0	+2.0
17	1.167	+0.4	44.4	1.182	-2.5	+1.3
18	1.186	+2.1	30.8	1.205	-0.6	+1.6
19	1.211	+4.2	30.8	1.210	-0.2	-0.1
20	1.186	+2.1	40.0	1.197	-1.2	+0.9
21	1.197	+3.0	28.6	1.196	-1.3	-0.1
23	1.191	+2.5	37.5	1.217	+0.4	+2.2
24 ^h	1.174	+1.0	36.4	1.194	-1.5	+1.7
25 ^h	1.166	+0.3	33.3	1.186	-2.1	+1.7
29 ^h	1.173	+0.9	37.5	1.208	-0.3	+3.0

^a bp – vor der Polymerisation (**b**efore **p**olymerization)

^b $\Delta\rho_{bp} = \rho_{bp} - \rho_{exp.,bp}$

^c PD – Polymerisationsgrad (**p**olymerization **d**egree)

^d ap – nach der Polymerisation (**a**fter **p**olymerization)

^e $\Delta\rho_{ap} = \rho_{ap} - \rho_{exp.,ap}$

^f $\Delta\rho = \rho_{ap} - \rho_{bp}$

^g experimentell gemessene Werte [71, 72]

^h Ergebnisse sind nicht Teil von Lit. [104]

bereits beim ORMOCER[®]-I beobachtet, wird auch hier die Dichte des polymerisierten ORMOCER[®]-Materials ein wenig unterschätzt. Darüber hinaus wurde auch der Anstieg der Dichte vom Modell mit unverbundenen Monomeren (ORMOCER[®]-Harz) zum Modell des polymerisierten Materials berechnet. Im Experiment beträgt die Erhöhung der Dichte 4.3 %, dies entspricht der Schrumpfung des Materials während der Polymerisation. In nahezu allen hier gezeigten Modellen für ORMOCER[®]-II steigt die Dichte beim

Übergang von unverbundenen Monomeren zum Polymermodell ebenfalls an. Allerdings erreicht keine Monomerkombination den Wert aus dem Experiment, auch wenn es Beispiele gibt, bei denen der Anstieg der Dichte Werte um 3 % erreicht (vgl. Modelle 1, 12 und 29 in Tab. 25). Dies liegt an der leichten Überschätzung der Dichte für das Harz-Modell, während die Dichte für das Polymer etwas unterschätzt wird. Eine Monomerkombination, die auf der Basis der in der Bachelor-Arbeit [104] gemachten Erkenntnisse für diese Arbeit entwickelt wurde, ist die mit der Modell-Nummer 29. Für dieses Beispiel sind die energieminierten Modelle vor und nach der manuellen Polymerisation in Abbildung 60 gezeigt.

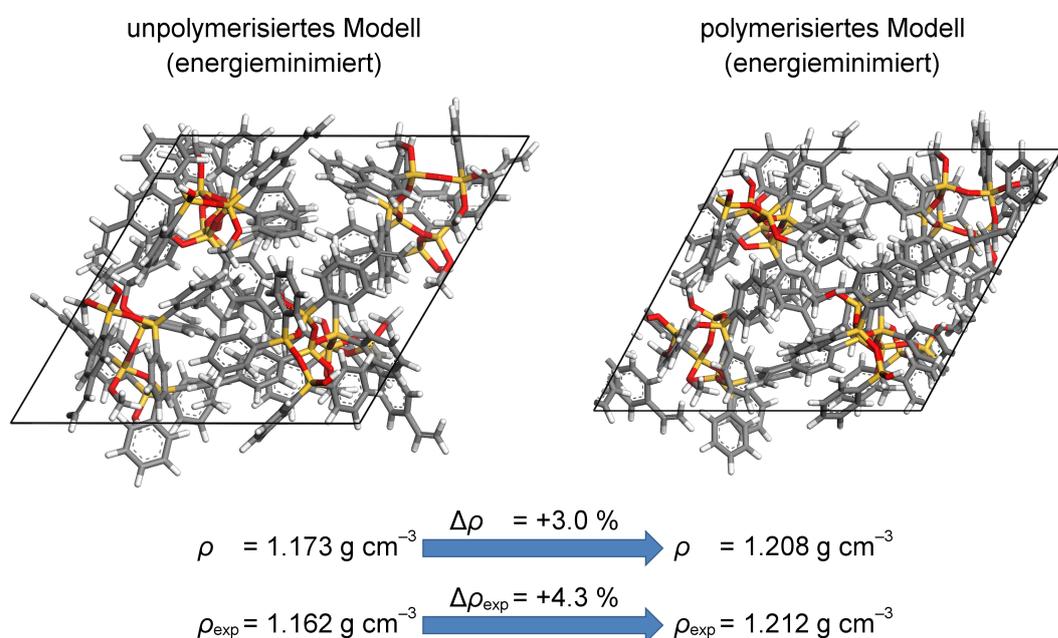


Abbildung 60: Beispiel für ein Ergebnis einer Moleküldynamik-Simulation mit vier ORMOCER[®]-II-Monomeren in einer Simulationszelle; Die Zellen wurden in einer Quenched Dynamics-Simulation energieminiert, die Dichten sind Mittelwerte aus den während der Beobachtungszeit (zweite 50 ps) bei jedem 100. MD-Schritt berechneten Werten für die Dichte. Links: Elementarzelle mit vier unvernetzten Monomeren (Modell für das Harz). Rechts: Elementarzelle mit vier vernetzten Monomeren (Modell für das strukturierte Polymer).

Das Modell 29 zeigt, abgesehen von der ersten Kombination von Monomeren, die größte Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment. Dies gilt sowohl für die Dichte vor als auch nach der Polymerisation. Dieses Modell enthält lineare Ketten aus 6 (2 St.) bzw. 8 (2 St.) Silanbaueinheiten. Für ORMOCER[®]-II wurde das beste Ergebnis mit kettenförmigen Monomeren

gemacht, wohingegen beim ORMOCER[®]-I ringförmige Moleküle bessere Resultate lieferten.

Bei der Simulation von ORMOCER[®]-I konnte die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment bezüglich der berechneten Werte für die Dichte verbessert werden, indem als eines von vier Monomeren das Octaphenylcyclotetrasiloxan, das cyclische Tetramer des Diphenylsilandiols (*cyclo*-DDDD), verwendet wurde. Ob dieser positive Einfluss auch beim ORMOCER[®]-II-Modell besteht, wurde durch die Entwicklung der Simulationszellen 7, 17 und 18 überprüft. Ein Vergleich der Ergebnisse für die genannten drei Monomerkombinationen mit den insgesamt erzielten Resultaten zeigt, dass hier kein positiver Einfluss des *cyclo*-DDDD auf das Ergebnis in der Modellierung beobachtet werden konnte. Das Modell 7 zeigt eine sehr geringe Übereinstimmung zwischen den Dichten in Simulation und Experiment. Für dieses Modell wurden allerdings vergleichsweise kleine Monomere – neben dem *cyclo*-DDDD drei Fünfer-Ketten – verwendet. Damit sind die Monomermoleküle in diesem Modell eigentlich zu klein für die korrekte Beschreibung von ORMOCER[®]-II. Diese Tatsache wäre eine mögliche Erklärung für die schlechte Wiedergabe der experimentell ermittelten Werte für die Dichte durch dieses Modell. Bei den anderen beiden genannten Modellen liegen die Monomergrößen hingegen im Bereich zwischen 1 und 2 nm, wie er aus dem Kleinwinkel-Streuexperiment vorgegeben wurde. Diese Monomerkombinationen zeigen auch eine deutlich höhere Übereinstimmung der Dichte vor der Polymerisation mit dem Experiment. Allerdings wird hier der Anstieg der Dichte während der Polymerisationsreaktion unterschätzt, die berechneten Dichten für das Polymer-Modell liegen unterhalb des experimentellen Wertes.

Neben der Zelle 29 zeigen die Monomerkombinationen 1, 13, 16 und 23 eine gute Übereinstimmung des Anstiegs der Dichte mit dem im Experiment beobachteten Wert. Die ausschließlich aus cyclischen Monomeren bestehende Simulationszelle 23 zeigt allerdings eine leichte Überschätzung beider Werte für die Dichte. Die bei ASCHE [104] gezogene Schlussfolgerung, dass die Verwendung cyclischer Monomere das Modellierungsergebnis verbessert, muss modifiziert werden. Die Verwendung cyclischer Monomere führt zu einer deutlichen Erhöhung der Dichte. Dies war auf dem Stand der damaligen experimentellen Ergebnisse eine Verbesserung, da die Dichte für das Polymer

auf etwa 1.25 g cm^{-3} bestimmt worden war [157]. Inzwischen haben weitere genauere Messungen zu einer deutlichen Korrektur geführt (1.212 g cm^{-3} , [72]), so dass inzwischen davon auszugehen ist, dass eher kettenförmige Monomere gebildet werden. Die anderen Monomerkombinationen, die eine recht gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen, beinhalten lineare Ketten aus 6 bis 10 Silanbaueinheiten und für Modell 13 – neben zwei langen Ketten – zwei Vierer-Ringe, die zusätzlich zwei Substituenten tragen und aus insgesamt acht Silanen bestehen. Im Gegensatz zum ORMOCER[®]-I scheint also hier die Verwendung längerer kettenförmiger Monomermoleküle die beste Wiedergabe des Materials in der Simulation zu ermöglichen.

Für das ORMOCER[®]-II wurden ebenfalls einige Moleküldynamik-Simulationen mit längeren Simulationszeiten von ASCHE [104] durchgeführt. Die Ergebnisse sollen hier nicht gezeigt werden, da es sich dabei nicht um eigene Arbeiten handelt. Es sei lediglich erwähnt, dass auch im Falle des ORMOCER[®]-II die Simulationszeit von 100 ps in der Moleküldynamik ausreichend ist, um einen Gleichgewichtszustand zu erreichen und zuverlässige Werte für die mittlere Dichte des Modells berechnen zu können. Ein graphisches Beispiel aus der Arbeit von ASCHE [104] ist im Anhang in Abbildung 72 gezeigt. Die anderen entsprechend untersuchten Modelle zeigten ähnlich geringe Abweichungen bei Verlängerung der Moleküldynamik-Simulation auf 150 ps Simulationszeit, wie sie auch bei der Modellierung von ORMOCER[®]-I erhalten wurden.

4.3.3 Polymerisationsstrategien im Vergleich

Für die Modellierung von ORMOCER[®]-I wurde mit der Mehrschrittpolymerisation eine Methode zur Generierung der neuen C–C-Bindungen auf der Basis von Moleküldynamik-Simulationen entwickelt. Dabei wurden die neuen Bindungen schrittweise in das Modell integriert, dazwischen wurde jeweils eine Geometrieoptimierung und eine kurze Raumtemperatur-Moleküldynamik-Simulation durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.2.3, Tab. 11 für die Angabe der vollständigen Simulationsparameter für die MD-Simulationen). Es sollte nun untersucht werden, ob diese Methode Vorteile für die Modellierung bietet, da

sie deutlich mehr Rechenzeit benötigt als die alternative Erzeugung aller Polymerbindungen in einem Schritt. Dazu wurden sowohl vom ORMOCER[®]-I als auch vom ORMOCER[®]-II ausgewählte Monomerkombinationen mit beiden Verfahren in das polymerisierte Modell überführt. Die aus den entsprechenden Simulationen berechneten Werte für die Dichte werden vergleichend gegenübergestellt.

Für das ORMOCER[®]-I wurden die Modelle 2, 4, 7, 9, 21 und 23 ausgewählt. Damit konnten unterschiedliche Monomerkombinationen abgedeckt werden, gleichzeitig handelte es sich dabei größtenteils um Modelle, die eine gute Übereinstimmung der simulierten Dichten mit den experimentell bestimmten Daten aufweisen. Ein Vergleich der energieminierten Polymer-Modelle, die mit der Einschnitt- bzw. mit der Mehrschritt-Polymerisation erstellt wurden, zeigt, dass sich durchaus unterschiedliche Verknüpfungen ergeben konnten (s. Abbildung 61).

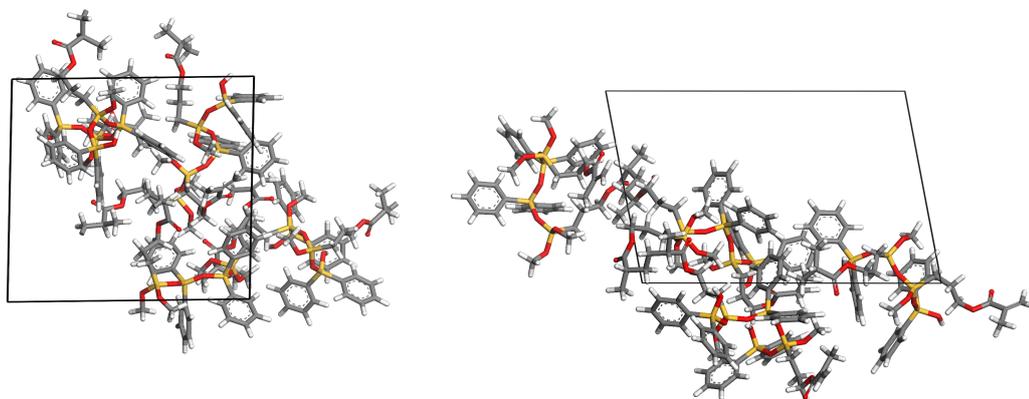


Abbildung 61: Energieminimierte Simulationsszellen von polymerisiertem ORMOCER[®]-I. Links: Polymermodell 9, für die Vernetzung wurde die Einschnitt-Polymerisation verwendet. Rechts: Polymermodell 9, für die Vernetzung wurde die Mehrschritt-Polymerisation verwendet.

Der Vergleich der beiden Polymermodelle in Abb. 61 zeigt deutliche Unterschiede. Während das Modell nach der Einschnitt-Polymerisation eher einer würfelförmigen Simulationsszelle entspricht, ergibt sich nach der Mehrschritt-Polymerisation ein einfaches Parallelepiped für die Simulationsszelle. Die C–C-Bindungen wurden offensichtlich zum Teil an anderen Stellen eingefügt. Für alle Polymer-Modelle wurden nun Raumtemperatur-Moleküldynamik-Simulationen durchgeführt (vgl. Tab. 10 für die vollständige Angabe der Si-

mulationsparameter). Durch den Vergleich der resultierenden Dichten sollte untersucht werden, ob die unterschiedliche Verknüpfung im Polymer einen Einfluss auf die berechnete mittlere Dichte des entsprechenden Modells hat. Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Tabelle 26 zusammengestellt.

Tabelle 26: Vergleich der berechneten Dichten von ORMOCER[®]-I-Simulationszellen nach der Einschnitt- ($\rho_{p,1}$) bzw. nach der Mehrschritt-Polymerisation ($\rho_{p,mult.}$).

Modell	$\rho_{p,1} / \text{g cm}^{-3}$	$\rho_{p,mult} / \text{g cm}^{-3}$	$\Delta\rho_p / \text{g cm}^{-3}$ ^a	$\Delta\rho_p / \%$
2	1.198	1.199	+0.001	+0.1
4	1.166	1.186	+0.020	+1.7
7	1.189	1.219	+0.030	+2.5
9	1.188	1.184	-0.004	-0.3
21	1.179	1.195	+0.016	+1.4
23	1.207	1.218	+0.011	+0.9

$$^a \Delta\rho_p = \rho_{p,1} - \rho_{p,mult.}$$

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass mit beiden Polymerisationsstrategien ähnliche Ergebnisse erzielt werden konnten. In den meisten Fällen liegen die Werte für die Dichte nach der Mehrschritt-Polymerisation (ρ_2) näher am experimentellen Wert als die Ergebnisse nach der Einschnitt-Polymerisation (ρ_1). Vernachlässigt man bei dieser Betrachtung das Modell Nummer 7, so sind die Unterschiede zwischen beiden Werten ($\Delta\rho$) mit Werten im Bereich bis etwa 1.5 % noch in der Größenordnung, in der sich der typische Fehler der Dichteberechnung aus Moleküldynamik-Simulationen (etwa 1%) bewegt. Bei der Monomerzusammensetzung 7 scheint die Energieminimierung nach der Einschnitt-Polymerisation nicht ausreichend gewesen zu sein. Möglicherweise wurden hier C–C-Bindungen eingefügt, die eine längere Moleküldynamik-Simulationszeit in der Quenched-Dynamics-Simulation für das Erreichen einer energetisch günstigeren Konformation nötig machten. Deshalb wurde für dieses Beispiel die Struktur des energetischen Minimums als Startkonfiguration für eine zweite Quenched-Dynamics-Simulation mit den gleichen Parametern verwendet. Dabei wurde eine energetisch etwas günstigere Struktur gefunden. Die mittlere Dichte erhöhte sich auf 1.196 g cm^{-3} . Damit verrin-

gert sich der Unterschied zwischen beiden Polymerisationswegen (Einschritt- und Mehrschritt-Polymerisation) zwar auf 1.9 %. Diese Differenz ist aber immer noch größer als der Fehler in der Simulation. In diesem einen Fall wurden tatsächlich mit der Mehrschritt-Polymerisation günstigere C–C-Bindungen eingefügt.

Bereits im Rahmen seiner Bachelor-Arbeit wurden von Thomas ASCHE [104] vergleichbare Untersuchungen am ORMOCER[®]-II durchgeführt. Hier wurden die Modelle 1,2,7,13,15 und 18 ausgesucht. Die Auswahl der untersuchten Monomierzusammensetzung erfolgte nach ähnlichen Kriterien, wie beim ORMOCER[®]-I. Da aber eine experimentell bestimmte Dichte zum Zeitpunkt der Untersuchung noch nicht verfügbar war, wurden hier Monomerkombinationen gewählt, die möglichst verschieden voneinander sind und die im Polymer-Modell eine möglichst hohe Dichte ergaben, die für das Material ORMOCER[®]-II zum entsprechenden Zeitpunkt angenommen wurde.

Tabelle 27: Vergleich der berechneten Dichten von ORMOCER[®]-II-Simulationszellen nach der Einschritt- ($\rho_{p,1}$) bzw. nach der Mehrschritt-Polymerisation ($\rho_{p,mult.}$) (angepasste Darstellung nach [104]).

Modell	$\rho_{p,1} / \text{g cm}^{-3}$	$\rho_{p,mult} / \text{g cm}^{-3}$	$\Delta\rho_p / \text{g cm}^{-3}$ ^a	$\Delta\rho_p / \%$
1	1.217	1.216	−0.001	−0.1
2	1.185	1.198	+0.013	+1.1
7	1.216	1.203	−0.013	−1.1
13	1.201	1.175	−0.026	−2.2
15	1.170	1.184	+0.014	+1.2
18	1.205	1.204	−0.001	−0.1

$$^a \Delta\rho_p = \rho_{p,1} - \rho_{p,mult.}$$

Die Simulationsergebnisse für ORMOCER[®]-II zeigen für fast alle Modelle vergleichbare Werte für die mittlere Dichte. Es kann hier kein Einfluss der Polymerisationsstrategie auf das Ergebnis der Dichteanalyse festgestellt werden. Die Abweichungen liegen – mit Ausnahme der Monomerkombination 13 – innerhalb des üblichen Fehlers der verwendeten Methode von etwa

1 %. Für die Modellierung von ORMOCER[®]-II im polymerisierten Zustand führt demnach keine der beiden verwendeten Methoden zu besseren Ergebnissen. Dass bei der Simulationszelle 13 eine deutlich größere Abweichung von -2.2 % auftritt, ist vermutlich auf eine nicht ausreichende Energieminimierung des Modells nach der Mehrschritt-Polymerisation zurückzuführen [104]. Hier wurden relativ große Monomere – Zehner-Ketten und stärker substituierte Vierer-Ringe – eingesetzt. Diese Vermutung müsste eventuell in einem weiterführenden Computereperiment überprüft werden.

Die Ergebnisse für den Vergleich der beiden vorgestellten Polymerisationsstrategien sind für ORMOCER[®]-I und -II sehr ähnlich. Bis auf vereinzelte Ausnahmen werden vergleichbare Ergebnisse erzielt. Die Unterschiede zwischen den Werten für die Dichte nach den beiden unterschiedlich durchgeführten manuellen Polymerisationen ($\Delta\rho$) liegen fast durchgängig zwischen 0 und 1.5 % und damit im Bereich des Fehlers, der bei der Berechnung der mittleren Dichte aus der Moleküldynamik-Simulation (ca. 1 %) zu berücksichtigen ist. Für weitere Modellierungsstudien ist demnach die Polymerisation in einem Schritt bevorzugt gegenüber der am ORMOCER[®]-I entwickelten Mehrschritt-Polymerisation zu verwenden. Die Verwendung dieser Methode benötigt deutlich weniger Rechenzeit, es können aber trotzdem vergleichbare Ergebnisse erzielt werden. Die Ähnlichkeit in den Ergebnissen kann aber durchaus auch mit den Simulationszeiten während der Mehrschritt-Polymerisation zusammenhängen. Zwischen der Erzeugung von zwei neuen C–C-Bindungen wurden lediglich 10 ps Moleküldynamik gerechnet. Diese Simulationszeit ist so kurz, dass keine größeren konformativen Änderungen zu erwarten sind. Hier könnten zukünftige Modellierungsexperimente ansetzen, die die Abhängigkeit der berechneten mittleren Dichte von der Dauer der Moleküldynamik-Simulation zwischen der Erzeugung der einzelnen C–C-Bindungen untersuchen.

4.4 ORMOCER[®]-DIM01

Als drittes Material wurde das ORMOCER[®]-DIM01 in Modellierungsstudien untersucht. Bei der Synthese dieses Materials wird im Gegensatz zu den Synthesen von ORMOCER[®]-I und -II nur ein Precursormolekül verwendet. Es kommt Methacryloxymethyldimethylethoxysilan zum Einsatz, dieses Molekül ist in Abbildung 62 gezeigt.

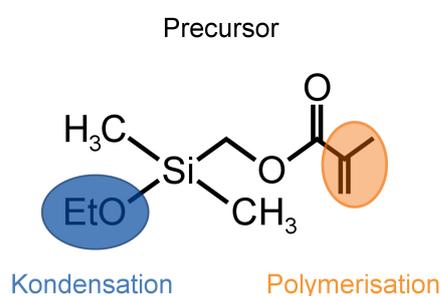


Abbildung 62: Precursormolekül für ORMOCER[®]-DIM01 (Methacryloxymethyldimethylethoxysilan). Die linke Markierung (blau) zeigt die Ethoxygruppe, an dieser Stelle findet die Kondensation statt. Auf der rechten Seite ist die C–C-Doppelbindung der Methacrylatgruppe hervorgehoben (orange), an dieser Stelle findet die Polymerisationsreaktion statt.

Bei der Synthese von ORMOCER[®]-DIM01 kann eine Kondensation nur an der in Abb. 62 auf der linken Seite markierten Ethoxygruppe stattfinden. Die einzige mögliche Reaktion ist die Verknüpfung von zwei Molekülen zu einem Dimer. Die Strukturgröße im ORMOCER[®]-DIM01 ist dementsprechend kleiner als bei den anderen beiden vorgestellten Materialien. Es wurde unter anderem entwickelt, da man sich von der kleinen und definierten Molekülgröße Vorteile bei der Strukturgeneration in Mehrphotonenpolymerisationsprozessen erhofft. Außerdem lassen sich ähnliche Materialien in einer Reihe darstellen, bei denen nur die Alkylkette zwischen dem Siliciumatom und der Methacrylatgruppe verlängert wird. Damit eignet sich diese Reihe von Verbindungen für die systematische Untersuchung des Einflusses des Abstands zwischen Siliciumatom und polymerisierbarer Methacrylatgruppe auf die Ergebnisse der Mehrphotonenpolymerisation. Aus den genannten Gründen hat dieses Material im Verlauf des Schwerpunktprojekts an Bedeutung gewonnen und wurde deshalb auch in Kraftfeldsimulationen näher untersucht.

Zunächst wird das atomistische Modell vorgestellt, im Anschluss werden die Ergebnisse von Moleküldynamik-Simulationen gezeigt. Das Modell wird durch Vergleich von aus den Simulationen berechneten Dichten mit den experimentell gemessenen Werten überprüft.

4.4.1 Entwicklung des atomistischen Modells

Aufgrund des sehr definierten Aufbaus des Materials ORMOCER[®]-DIM01 (vgl. auch Abschnitt 2.1.7) war die Modellentwicklung deutlich weniger aufwändig als bei den anderen bisher vorgestellten ORMOCER[®]en. Es wird nur ein einziges Precursormolekül, das Methacryloxymethyldimethylethoxysilan, in der Synthese von ORMOCER[®]-DIM01 eingesetzt. Im Kondensationsschritt kann nur ein weiteres Produkt – das Dimere des Methacryloxymethyldimethylethoxysilans – entstehen. Für beide Moleküle sind in Abbildung 63 die Strukturformel und der dreidimensionale Aufbau der energieminierten Struktur gezeigt. Es handelt sich dabei bereits um die vollständige Monomerdatenbank für die Simulation von ORMOCER[®]-DIM01.

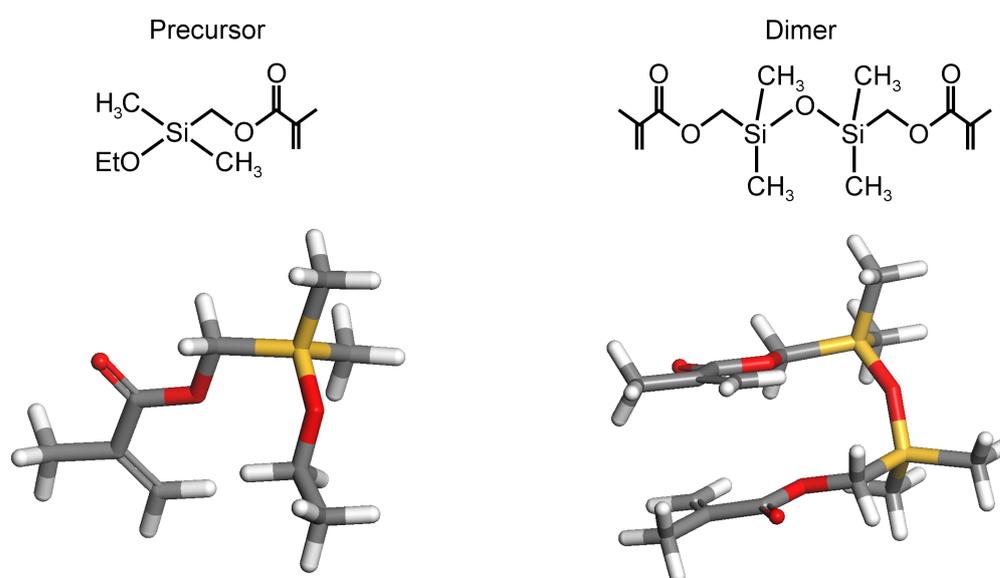


Abbildung 63: Vollständige Monomerdatenbank für das System ORMOCER[®]-DIM01 bestehend aus dem Precursormolekül Methacryloxymethyldimethylethoxysilan (Precursor, links) und dem dimeren Kondensationsprodukt (Dimer, rechts).

Aus ^{29}Si -NMR-Untersuchungen ist bekannt, dass Precursor und Dimer in einem molekularen Verhältnis von etwa 1:9 im ORMOCER[®]-DIM01-Harz vorliegen [72].

4.4.2 Validierung des atomistischen Modells

Zur Validierung des gezeigten Modells wurden periodische Modelle des ORMOCER[®]-DIM01 erstellt. Als erster Ansatz wurden dazu neun Moleküle des Dimers und ein Molekül des Edukts Methacryloxymethyldimethylethoxysilan in einer Simulationszelle vereinigt. Dies entspricht dem kleinsten Modell, das die experimentell in ^{29}Si -NMR-Untersuchungen gefundene Zusammensetzung von 9:1 wiedergeben kann. Die Simulationszelle wurde zunächst nach dem standardmäßig für die ORMOCER[®]-Simulationen verwendeten Zweischrittverfahren aus Geometrieoptimierung und Quenched-Dynamics-Simulation energieminiert. Anschließend wurde die energieminierte Simulationszelle in einer NpT -Moleküldynamik-Simulation beobachtet (vgl. Tab. 10 für die vollständige Angabe der Simulationsparameter). Aus der MD-Simulation wurde dann nach dem im experimentellen Teil vorgestellten Verfahren (s. Abschnitt 3.2.2) die mittlere Dichte für die Simulationszelle berechnet. In Abbildung 64 sind die energieminierte Struktur der Simulationszelle sowie die zeitliche Entwicklung der Dichte für das genannte Modell gezeigt. Es wurde eine mittlere Dichte von 0.994 g cm^{-3} berechnet, die sehr gut mit dem experimentellen Wert von 0.991 g cm^{-3} übereinstimmt (+0.3 % Abweichung).

In einem zweiten Schritt wurde die Modellgröße auf 20 Monomere verdoppelt. Dadurch wurde es möglich, die genaue Zusammensetzung zwischen Precursor und Dimer im simulierten ORMOCER[®]-Harz zu variieren. Dies trägt der Beobachtung Rechnung, dass sich die genaue Zusammensetzung beim ORMOCER[®]-DIM01 von Synthese zu Synthese leicht verändert, vermutlich aufgrund geringer Unterschiede der genauen Synthesebedingungen. Es wurden Modelle mit 20 Dimeren und mit 20 Precursormolekülen als Grenzzusammensetzungen erstellt. Außerdem wurden 19 Dimere und ein Precursor, 18 Dimere und zwei Precursor sowie 17 Dimere und drei Precursor kombiniert.

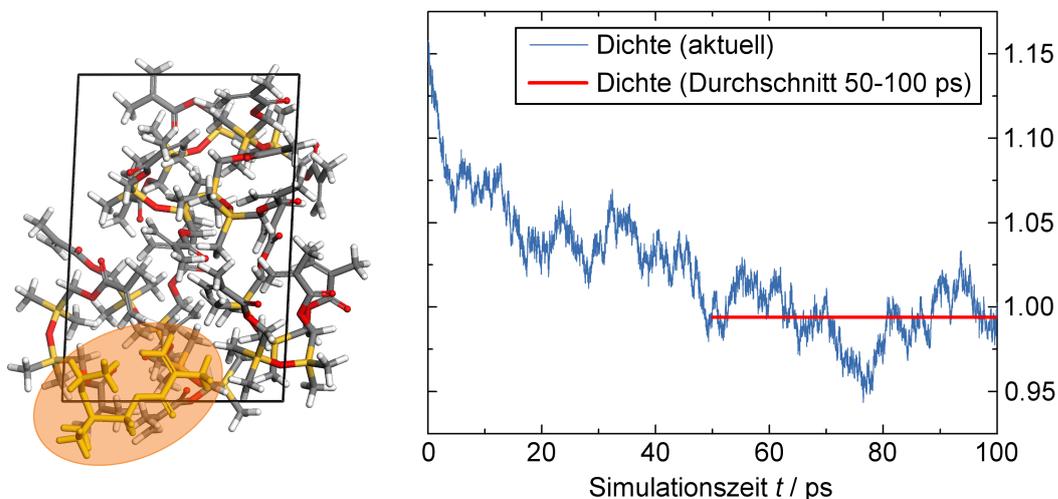


Abbildung 64: Ergebnisse für das ORMOCER®-DIM01-Modell mit 10 Monomeren, 9 Dimeren und einem Precursormolekül. Links: Struktur in der energieminierten Simulation zelle, das Precursormolekül ist gelb markiert. Rechts: Zeitliche Entwicklung der Dichte während einer NpT -Moleküldynamik-Simulation über 100 ps. Es wurde eine mittlere Dichte von 0.994 g cm^{-3} bestimmt, die sehr gut (+0.3 % Abweichung) mit dem experimentellen Wert (0.991 g cm^{-3}) übereinstimmt.

Damit wurden Zusammensetzungen in der Nähe der experimentell bestimmten Zusammensetzung von 9:1 (Dimer:Precursor) erhalten. Für die Zellen mit mehr als einem Precursor wurden jeweils zwei Startstrukturen gewählt: eine, bei der die Precursormoleküle nahe beieinander in die Simulation zelle integriert wurden und eine, bei der die Entfernung der Precursormoleküle voneinander in der Simulation zelle möglichst groß wurde. Die Startmodelle wurden dann nach dem gleichen Zwischschritt-Verfahren energieminiert wie das kleinere Modell (10 Monomere, vgl. auch Abschnitt 3.2.2). Die energieminierten Simulation zellen sind in Abbildung 65 zusammengestellt. Anschließend wurden für alle ORMOCER®-DIM01-Modelle Moleküldynamik-Simulationen bei Raumtemperatur durchgeführt, aus denen die jeweilige durchschnittliche Dichte berechnet wurde. Die Ergebnisse dazu sind Tabelle 28 zusammengestellt.

Es wurde für alle Zusammensetzungen eine Dichte in der Nähe des experimentellen Wertes gefunden, selbst für das reine Precursor-Modell. Offensichtlich führt die Variation des Verhältnisses zwischen Precursor und Dimer in den beobachteten Modellen nur zu kleineren Veränderungen der Dichte.

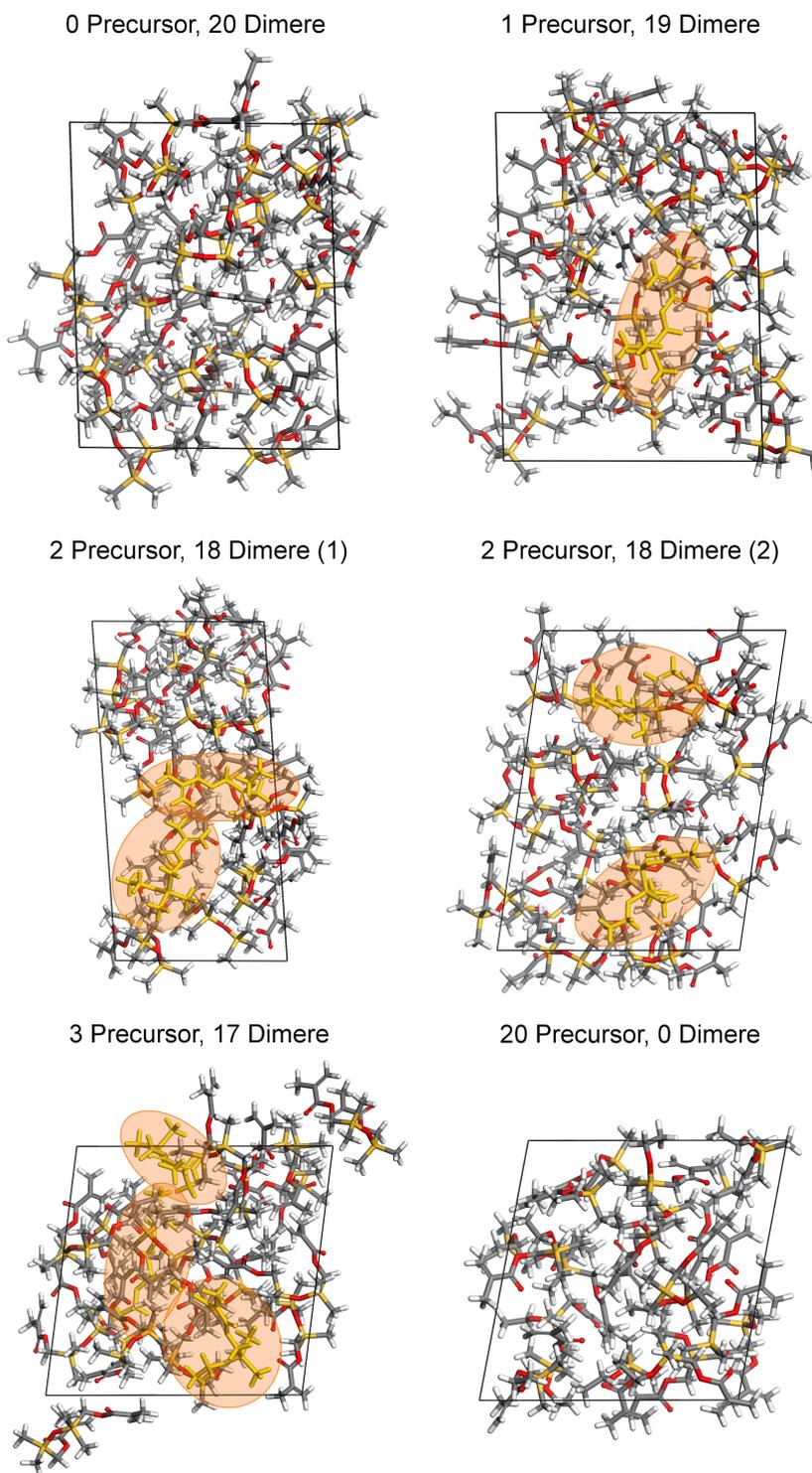


Abbildung 65: Energieminimierte Strukturen in den Simulationsezellen für ORMOCER[®]-DIM01 mit 20 Molekülen (Dimere und Precursoren), die Precursormoleküle wurden jeweils hervorgehoben, ausgenommen davon blieb das Modell, das nur Precursormoleküle enthält.

Tabelle 28: Dichtebestimmung für ORMOCER[®]-DIM01 vor der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen.

n_{Mono}	n_{Dim}	$E_{\text{min}} / \text{kcal mol}^{-1}$	$\rho_{bp} / \text{g cm}^{-3}$ ^a	$\Delta\rho / \%$ ^b
≈ 1	≈ 9	Experiment	0.991 ^c	
0	20	-2159.78	1.025	+3.4
1	19	-2061.76	0.968	-2.3
2	18	-2008.90	0.970	-2.1
2	18	-2036.95	1.022	+3.1
3	17	-1980.74	1.022	+3.1
3	17	-1974.15	1.014	+2.3
20	0	-995.17	1.008	+1.7

^a bp – vor der Polymerisation (**b**efore **p**olymerization)

^b $\Delta\rho = \rho_{bp} - \rho_{bp,exp}$

^c experimentell gemessener Wert [72]

Allerdings fallen die Abweichungen der Dichte für unterschiedliche Modelle vom experimentellen Wert etwas größer aus als zum Beispiel beim ORMOCER[®]-I. Dies ist vermutlich der größeren Modellgröße zuzuschreiben, beim ORMOCER[®]-I wurden vier Monomere kombiniert, beim ORMOCER[®]-DIM01 sind es bereits 20. Darauf deutet auch der höhere Wert der Wurzel der quadratisch gemittelten Abstände (*root mean square displacement, rmsd*) hin. Der *rmsd*-Wert gibt einen Hinweis auf die Größenordnung des Fehlers für die Dichteberechnung aus der Moleküldynamik-Simulation (vgl. auch Abschnitt 4.2.2). Für eine Simulation mit vier ORMOCER[®]-I-Monomeren lag dieser Wert zwischen 0.007 und 0.01 g cm⁻³ während er für eine Simulation mit 20 ORMOCER[®]-DIM01-Monomeren bei 0.015 bis 0.018 g cm⁻³ liegt. Die Dichteberechnung ist im Falle des ORMOCER[®]-DIM01 demnach mit einem fast doppelt so großen Fehler behaftet. Besonders deutlich zeigt sich dies bei den Ergebnissen für die Zusammensetzung 18:2 (Dimer:Precursor). Bereits in der Energieminimierung wird für das Modell mit benachbarten Precursormolekülen eine fast 30 kcal mol⁻³ größere potentielle Energie berechnet als für das Modell mit isolierten Precursormolekülen. Bei der Simulation zweier Modelle aus 17 Dimeren und drei Precursormolekülen wurde hingegen für das Modell mit isolierten Precursormolekülen eine höhere potentielle Ener-

gie berechnet. Die beiden Werte für die potentielle Energie der Modelle mit der Zusammensetzung 17:3 (Dimer:Precursor) liegen aber deutlich näher beieinander. Die Ergebnisse für die mittleren Dichten in Modellen mit der gleichen Zusammensetzung zeigen eine starke Abhängigkeit des Wertes von der potentiellen Energie der energieminierten Struktur: Je kleiner die potentielle Energie für das gefundene Minimum ist, desto größer wird die mittlere Dichte in der Moleküldynamik-Simulation.

Bevor die Modellierung des polymerisierten Zustandes begonnen wurde, musste überprüft werden, ob die Simulationszeit von 100 ps in der Moleküldynamik-Simulation auch beim ORMOCER[®]-DIM01 ausreichend ist, um zuverlässige Werte für die mittlere Dichte zu erhalten. Dazu wurde die Simulationszeit für ausgewählte Modelle auf 150 ps erhöht. Der Vergleich der mittleren Dichte für den Bereich 50 bis 100 ps mit der mittleren Dichte für 100 bis 150 ps zeigt in den meisten Fällen keine signifikanten Abweichungen. Ein Beispiel ist in Abbildung 66 gezeigt, die vollständigen Ergebnisse sind in Tabelle 66 im Anhang zusammengestellt. Die Änderung der Dichte bei Verlängerung der Simulationszeit in der Moleküldynamik ist für die nicht im Bild gezeigten Modellen zum Teil etwas größer, liegt aber in einem Bereich bis maximal 1.5 %. Der *rmsd*-Wert liegt für die berechneten Dichten in einem Bereich von etwa 0.015 g cm^{-3} , dieser Wert entspricht einem Fehler von etwa 1.5 %. Die Abweichung der bei unterschiedlichen Simulationszeiten bestimmten Dichten liegt mit maximal 1.5 % noch in der Größenordnung, in der sich der ungefähre Fehler der Dichteberechnung aus anderen MD-Simulation bewegt. Es kann also davon ausgegangen werden, dass 100 ps Moleküldynamik-Simulation auch beim ORMOCER[®]-DIM01 ausreichend sind, um eine Equilibrierung und eine zuverlässige Bestimmung der mittleren Dichte zu gewährleisten.

Anschließend wurden polymerisierte Modelle vom ORMOCER[®]-DIM01 auf der Basis der gerade gezeigten Ergebnisse erstellt. Es wurden zunächst recht große Polymerisationsgrade angenommen, da sich die C–C-Doppelbindungen der kleinen Moleküle im ORMOCER[®]-Harz gut finden sollten. Deshalb wurden zunächst Modelle mit ungefähr 60, 70 und sogar 80 % Polymerisationsgrad erstellt. Die im Anschluss von den Kooperationspartnern in Würzburg durchgeführte Bestimmung des Polymerisationsgrads im ORMOCER[®]-

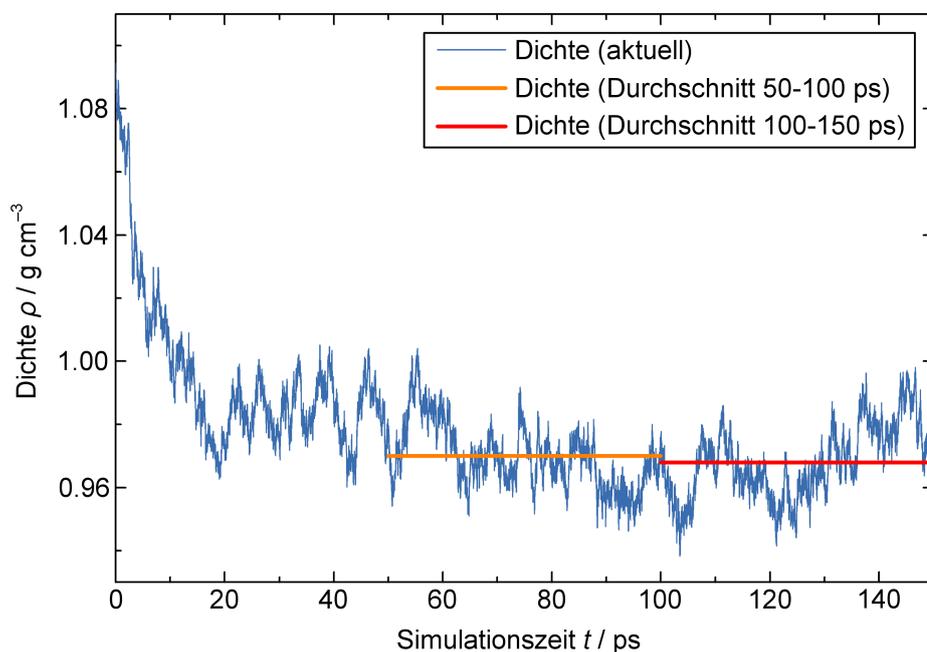


Abbildung 66: Zeitliche Entwicklung der Dichte während einer NpT -Moleküldynamik-Simulation über 150 ps. Es wurde eine mittlere Dichte von 0.970 g cm^{-3} für den Bereich 50 bis 100 ps und eine mittlere Dichte von 0.968 g cm^{-3} für den Bereich 100 bis 150 ps bestimmt. Beide Werte unterscheiden sich nicht signifikant voneinander, die Übereinstimmung mit dem Experiment ist recht gut (-2% Abweichung vom experimentellen Wert 0.991 g cm^{-3}).

DIM01-Polymer mittels RAMAN-Spektroskopie lieferte ein relativ kleinen Wert von etwa 38 % [72]. Deshalb wurden zusätzlich Modelle mit ungefähr 30, 35, 40 und 50 % Polymerisationsgrad erstellt. Für alle Zusammensetzungen und alle Polymerisationsgrade wurde aufgrund des geringeren Zeitbedarfs die Einschnitt-Polymerisation (vgl. Abschnitt 3.2.3) für die Erzeugung der zusätzlichen C–C-Bindungen verwendet. Die so erstellen Simulationszellen wurden ebenfalls zunächst in den standardmäßig verwendeten zwei Schritten Geometrieoptimierung plus Quenched-Dynamics-Simulation energieminiert. Anschließend wurden Raumtemperatur-Moleküldynamik-Simulationen durchgeführt und aus den Ergebnissen die mittlere Dichte der Modelle berechnet (vgl. Tab. 10 für die vollständige Angabe der Simulationsparameter). Tabelle 29 beinhaltet exemplarisch die Ergebnisse für das Modell aus drei Precursoren und 17 Dimeren, bei dem die Precursormoleküle nahe beieinander in die Simulationszelle eingefügt wurden. Es werden vergleichende Ergebnisse für unterschiedliche Polymerisationsgrade gezeigt.

Tabelle 29: Dichtebestimmung für ORMOCER[®]-DIM01 nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen. Vergleich unterschiedlicher Polymerisationsgrade für das Modell aus 17 Dimeren und drei benachbarten Precursormolekülen.

n_{Mono}	n_{Dim}	PD ^a	$E_{\text{min}} / \text{kcal mol}^{-1}$	$\rho_{ap} / \text{g cm}^{-3}$ ^b	$\Delta\rho / \%$ ^c
≈ 1	≈ 9	38 ^d	Experiment	1.114 ^d	
3	17	32	-1563.99	1.022	-8.3
3	17	38	-1496.00	1.020	-8.4
3	17	43	-1425.48	1.030	-7.5
3	17	49	-1359.42	1.028	-7.7
3	17	59	-1219.44	1.036	-7.0
3	17	70	-1073.23	1.050	-5.7
3	17	81	-948.47	1.032	-7.4

^a PD – Polymerisationsgrad (**p**olymerization **d**egree)

^b ap – nach der Polymerisation (**a**fter **p**olymerization)

^c $\Delta\rho = \rho_{ap} - \rho_{ap,exp}$

^d experimentell gemessener Wert [72]

Beim Vergleich der Ergebnisse ist zunächst zu erkennen, dass die potentielle Energie mit jeder neu erzeugten Bindung ansteigt. Der gleiche Effekt wurde auch schon bei den anderen beiden ORMOCER[®]en beobachtet. Die Zunahme der potentiellen Energie ist aber nicht auf die veränderte Bindungssituation zurückzuführen, frühere Modellierungsuntersuchungen haben gezeigt, dass bei der Verknüpfung von zwei Methacrylatgruppen die potentielle Energie um etwa 16 kcal mol^{-1} kleiner werden sollte [29]. Vermutlich steigt die potentielle Energie aufgrund größerer elektrostatischer Abstoßung zwischen den neu verbundenen Monomermolekülen, die nun näher beieinander liegen. Interessanter als die potentielle Energie ist aber die Dichte, da hier die Verbindung zum Experiment geschaffen wird. Die Dichte nimmt zwar bei Erhöhung des Polymerisationsgrads von 32 bis auf 43 % zu, der Dichteunterschied von 0.01 g cm^{-3} (1 %) liegt aber innerhalb des Fehlers für die Dichteberechnung aus den verwendeten Moleküldynamik-Simulationen von etwa 1.5 %. Alle anderen Werte für die mittlere Dichte liegen sehr nahe beieinander. Nur bei 70 % PD wurde eine etwas höhere mittlere Dichte berechnet. Dabei scheint es sich aber um eine Ausnahme zu handeln. Die Ergebnisse für

den gleichen Polymerisationsgrad, aber mit anderer Zusammensetzung lieferten keine signifikant größeren Dichtewerte im Vergleich zu 50 oder 60 % Polymerisationsgrad (vgl. Tab. 62 im Anhang). Die mittlere Dichte scheint bei den entwickelten ORMOCER[®]-DIM01-Modellen nicht signifikant vom Polymerisationsgrad abzuhängen.

Wie schon bei den Modellen für das Harz (unverbundene Monomere) schwanken die Werte zwischen den einzelnen Simulationen sehr stark. Darüber hinaus wird für alle Modelle eine mittlere Dichte berechnet, die deutlich (6 bis 8 %) unter dem experimentell bestimmten Wert liegt. Entweder sind die experimentellen Daten fehlerhaft oder das Modell für das Polymer ist noch nicht korrekt. Die Dichte des Polymers wurde in Auftriebsmessungen relativ genau bestimmt, so dass ein fehlerhafter Wert eher unwahrscheinlich ist [72]. Es könnten aber in den vermessenen Proben vorhandene Nebenbestandteile als Grund für die fehlerhafte Wiedergabe im Modell in Betracht gezogen werden. Eine fehlerhafte Bestimmung des Polymerisationsgrads in RAMAN-Messungen kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Dieser mögliche Fehler hat aber nur einen geringen Einfluss auf die Ergebnisse der Modellierung, da keines der Polymermodelle auch bei höheren oder niedrigeren Polymerisationsgraden die Dichte korrekt wiedergeben kann. Die wahrscheinlichste Ursache ist demnach ein fehlerbehaftetes Modell des Polymers. Deshalb wurden im weiteren Verlauf Veränderungen am Modell vorgenommen, um eine verbesserte Wiedergabe der Polymerdichte durch das atomistische Modell zu erreichen. Zunächst wurde dazu die Zusammensetzung zwischen Precursor und Dimer variiert, anschließend wurden verschiedene Verknüpfungsmuster für die Methacrylatgruppen getestet, bevor abschließend der Einfluss von zugesetztem Photoinitiator untersucht wurde.

Im zweiten Teil der Modellierungsstudie für ORMOCER[®]-DIM01 wurde zunächst die Abhängigkeit der Ergebnisse für die mittlere Dichte von der Zusammensetzung in den Simulationszellen untersucht. Die Modelle wurden unter Verwendung der gleichen Strategie und der gleichen Parameter simuliert, wie die Beispiele mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad. In Tabelle 30 sind die berechneten Dichten für unterschiedliche Zusammensetzungen vergleichend zusammengestellt, es wurde jeweils das Modell ausgewählt, dass einen Polymerisationsgrad möglichst nahe am experimentellen Wert von

Tabelle 30: Dichtebestimmung für ORMOCER®-DIM01 nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen. Vergleich unterschiedlicher Zusammensetzungen.

n_{Mono}	n_{Dim}	PD ^a	$E_{\text{min}} / \text{kcal mol}^{-1}$	$\rho_{ap} / \text{g cm}^{-3}$ ^b	$\Delta\rho / \%$ ^c
≈ 1	≈ 9	38 ^d	Experiment	1.114 ^d	
0	20	35	-1671.53	1.038	-6.8
1	19	36	-1602.09	1.017	-8.2
2	18	37	-1558.91	1.030	-7.5
2	18	37	-1558.66	1.029	-7.6
3	17	38	-1496.00	1.020	-8.4
3	17	38	-1505.76	1.030	-7.5
20	0	40	-718.18	1.002	-10.1

^a PD – Polymerisationsgrad (polymerization degree)

^b ap – nach der Polymerisation (after polymerization)

^c $\Delta\rho = \rho_{ap} - \rho_{ap,exp}$

^d experimentell gemessener Wert [72]

38 % aufweist ($35 \% \leq PD \leq 40 \%$).

Ein tatsächlicher Vergleich der potentiellen Energien ist nur bei gleicher Zusammensetzung möglich. Dies ist für die beiden Modelle mit zwei Precursormolekülen und 18 Dimeren genauso möglich, wie für die beiden Modelle mit der Zusammensetzung 17:3 (Dimer:Precursor). Für die beiden Modelle mit der Zusammensetzung 18:2 (Dimer:Precursor) wird eine nahezu identische potentielle Energie berechnet, sie scheint hier also nicht davon abzuhängen, ob die Precursoren im System nahe beieinander liegen oder weit voneinander entfernt sind. Die potentiellen Energien für die beiden Modelle mit drei Precursormolekülen und 17 Dimeren unterscheiden sich etwas stärker voneinander, der Unterschied ist aber nicht signifikant ($< 1 \%$). Viel interessanter ist aber der Vergleich der Dichten für die unterschiedlichen Zusammensetzungen, da hier die Verbindung zum Experiment gezogen werden kann. Während für die beiden Modelle mit der Zusammensetzung 18:2 (Dimer:Precursor) nahezu identische Werte für die mittlere Dichte bestimmt wurden, liegen die beiden Werte bei der Zusammensetzung 17:3 weiter auseinander. Der Unterschied von etwas unter 1 % liegt aber innerhalb des Fehlerbereichs für

die Bestimmung der mittleren Dichte aus der Moleküldynamik-Simulation (1.5 %). Lässt man das zum Vergleich erstellte reine Monomermodell außer Acht, liegen die Dichten alle im Bereich von 1.020 bis 1.038 g cm⁻³. Die höchsten Dichten wurden beim reinen Dimermodell und bei der Zusammensetzung 18 Dimere und 2 Precursor – entspricht der experimentell gefundenen Zusammensetzung von 9:1 – erhalten. Die Unterschiede zwischen den berechneten Dichten bei unterschiedlicher Zusammensetzung liegen aber – das reine Precursormodell ausgenommen – in einem Bereich der sich noch in etwa im Fehlerbereich der aus den MD-Simulationen berechneten mittleren Dichten von ungefähr 1.5 % befindet. Auffallend ist aber auch bei den hier gezeigten Ergebnissen, dass die berechneten Dichten für das polymerisierte ORMOCER[®]-DIM01 durchgängig unterhalb des experimentellen Wertes liegen. Geringe Abweichungen zu kleineren Dichten zeigten sich auch bei den polymerisierten Modellen für ORMOCER[®]-I. Hier wurde aber für einige Beispiele der experimentelle Wert erreicht, die meisten anderen Dichten weichen nur um maximal etwa 3 % ab. Beim ORMOCER[®]-DIM01 liegt die Dichte in den Simulationen allerdings durchgängig etwa 7.5 bis 8.5 % unterhalb des experimentellen Wertes. Die hier an zwei Beispielen gezeigten Trends finden sich auch bei den anderen Simulationsergebnissen für ORMOCER[®]-DIM01-Modelle wieder. Diese sind im Anhang in den Tabellen 60 bis 65 zusammengefasst. Die bisher gezeigten Ergebnisse sind deutliche Hinweise, dass das Modell für das ORMOCER[®]-DIM01-Polymer noch verbesserungswürdig ist. Deshalb wurde im letzten Abschnitt der Modellierungsstudie das Verknüpfungsmuster für die polymerisierbaren Methacrylatgruppen variiert.

Um den Einfluss der gewählten Polymerisationsstellen beim ORMOCER[®]-DIM01 auf das Ergebnis für die Dichte näher zu untersuchen, wurden zwei Grenzfälle für das Polymer untersucht. In einem Fall wurden 14 Dimere zu einer linearen Kette verknüpft, im anderen Fall wurden zwei Dimere verknüpft und anschließend sieben dieser verknüpften Dimer-Paare in einer Simulationszelle vereinigt. Beide Modelle sind in Abbildung 67 zu sehen.

Ergänzend wurden auch zwei Modelle mit zehn verknüpften Dimer-Paaren berechnet, da hier die Modellgröße der bisher verwendeten entspricht. Alle Polymermodelle wurden zunächst energieminiert (Geometrieoptimierung

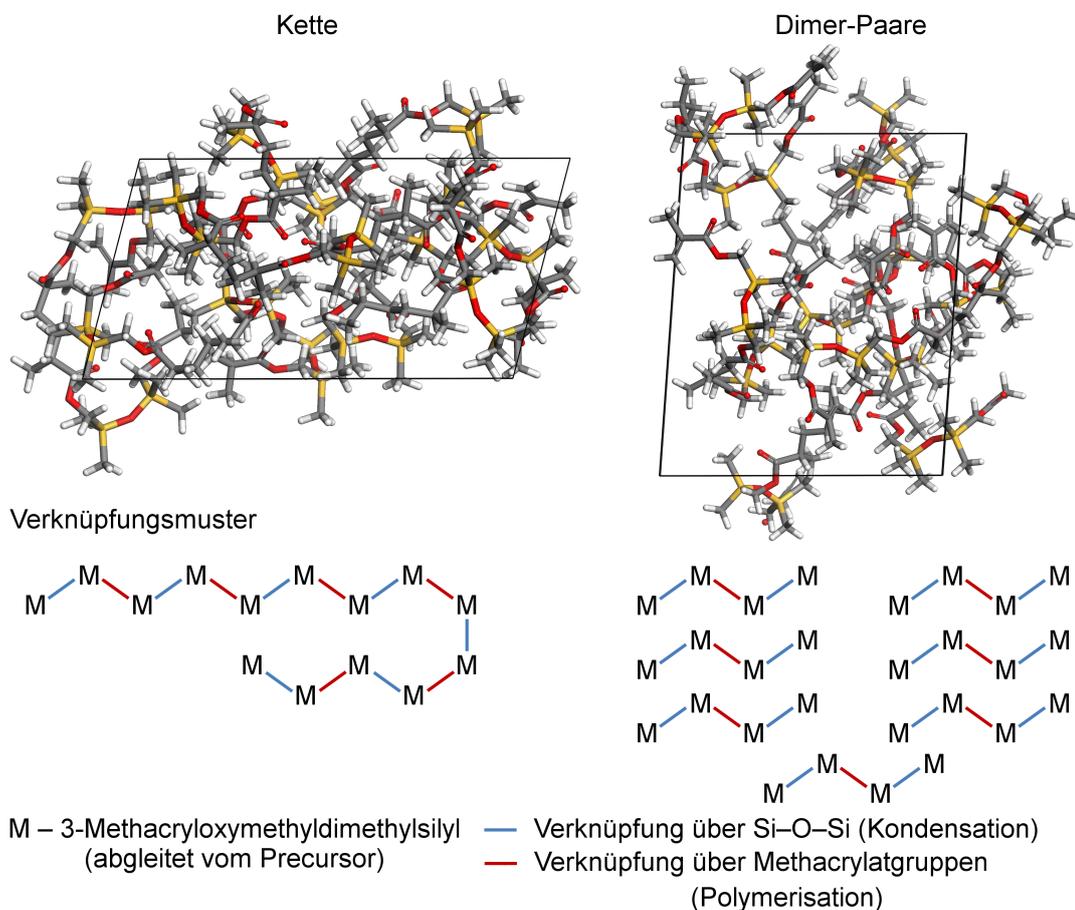


Abbildung 67: Energieminimierte Simulationszellen für polymerisiertes ORMOCER[®]-DIM01. Gezeigt sind zwei Grenzfälle für das Polymer. Links: Kette aus 14 Dimermolekülen. Rechts: 7 Paare von Dimeren, jedes Paar wurde über eine C–C-Brücke verbunden.

plus Quenched-Dynamics-Simulation, s. Abschnitt 3.2.2) und anschließend in Raumtemperatur-Moleküldynamik-Simulationen beobachtet. Die verwendeten Parameter entsprechen für die Dimer-Paare den Standardwerten (vgl. Tab. 10). Für die Kette wurde eine längere Equilibrierungszeit von 150 ps benötigt, bis sich in der Dynamik-Simulation ein Gleichgewichtszustand eingestellt hatte. Abschließend wurde die mittlere Dichte aller Modelle aus den MD-Simulationen berechnet, die Ergebnisse sind in Tabelle 31 gezeigt.

Ein Blick auf das Ergebnis für die Kette aus 14 verknüpften Dimer-Molekülen zeigt, dass hier eine viel zu kleine Dichte erreicht wird und das bei einem viel zu großen Polymerisationsgrad. Diese Erkenntnis deckt sich mit der bereits

Tabelle 31: Dichtebestimmung für ORMOCER[®]-DIM01 nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen. Vergleich unterschiedlicher Polymermodelle.

Modell	n_{Dim}	PD^a	$E_{\text{min}} / \text{kcal mol}^{-1}$	$\rho_{ap} / \text{g cm}^{-3}^b$	$\Delta\rho / \%^c$
Experiment		38 ^d		1.114 ^d	
Kette	14	93	-616.71	1.005 ^e	-9.8
Dimer-Paare	14	50	-1030.58	1.048	-5.9
Dimer-Paare	20	50	-1471.02	1.024	-8.1
Dimer-Paare	20	50	-1472.82	1.042	-6.5

^a PD – Polymerisationsgrad (**p**olymerization **d**egree)

^b ap – nach der Polymerisation (**a**fter **p**olymerization)

^c $\Delta\rho = \rho_{ap} - \rho_{ap,exp}$

^d experimentell gemessener Wert [72]

^e Relaxationszeit 150 ps

im vorangegangenen Experiment gemachten Beobachtung, dass die Dichte in ORMOCER[®]-DIM01-Simulationszellen mit sehr großen Polymerisationsgraden wieder kleiner wird. Eine lange Kette ist demnach kein gutes Modell zur Beschreibung des polymerisierten ORMOCER[®]-Materials. Die anderen Ergebnisse für die Dimer-Paare liefern sehr ähnliche Ergebnisse. Die drei berechneten Werte für die Dichte liegen alle ungefähr im gleichen Bereich bei $1.03 \pm 0.01 \text{ g cm}^{-3}$. Dieses Modell beschreibt das ORMOCER[®]-DIM01-Polymer also deutlich besser als das Kettenmodell. Die Dichte ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Simulation von Gruppen aus 20 Molekülen in unterschiedlicher Zusammensetzung. Auch dort wurden für alle untersuchten Molekülkombinationen beim gleichen Polymerisationsgrad von etwa 50 % auch vergleichbare Werte für die Dichte erhalten ($1.03 \pm 0.01 \text{ g cm}^{-3}$). Die einzige Ausnahme bildete das reine Precursormodell, das aber auch kein geeignetes Modell ist, um ORMOCER[®]-DIM01 sinnvoll zu beschreiben. Es wurde nur zu Vergleichszwecken erstellt. Die Untersuchung unterschiedlicher Polymer-Modelle lieferte somit ebenfalls keine Ergebnisse, die sich mit dem Experiment decken. Für die gezeigten Modelle wurden Dichten berechnet, die erneut etwa 7 % bei den Dimerpaaren, bzw. 10 % bei der linearen Kette aus Dimeren unterhalb der experimentell bestimmten Dichte von 1.114 g cm^{-3} liegen. In einem Einzelversuch wurde deshalb unter-

sucht, ob zugesetzter Photoinitiator einen Einfluss auf die Dichte hat. Dazu wurden zwei Modelle verwendet, eins für die Beschreibung des unpolymersierten ORMOCER[®]-Harzes und eins für die Simulation des strukturier-ten Polymers. Für die Wiedergabe des unpolymersierten Zustandes wurden 18 Dimer- und 2 Precursormoleküle mit einem Molekül des Standardphoto-
initiators IRGACURE[®]-369 in einer Simulationszelle kombiniert. Das Po-
lymermodell wurde entwickelt, indem sieben Dimer-Paare, vier einzelne Di-
mere, zwei Precursormoleküle und ein Molekül IRGACURE[®]-369 in einer
Simulationszelle vereinigt wurden. Beide Modelle enthalten 18 Dimere und
zwei Precursormoleküle, dieses Verhältnis entspricht der experimentell ge-
fundenen Zusammensetzung von 9:1. Beim Polymermodell wurde durch die
Wahl der Komponenten ein Polymerisationsgrad von 36.8 % eingestellt, der
ebenfalls gut zu den experimentellen Daten (38 %) passt. Allerdings liegt der
Massenanteil für den Photoinitiator bei der gewählten Zusammensetzung
bei 5.4 %. Dieser Wert liegt deutlich über den im Experiment verwendeten
Mengen, dort werden zumeist Massenanteile von 1 bis 2 % verwendet. Die-
ser deutlich erhöhte Wert wurde hier in Kauf genommen, da sich ein klei-
nerer Massenanteil nur über ein größeres Modell realisieren lassen würde.
Es sollte zunächst ein erster Eindruck des Einflusses des Initiators auf die
resultierende Dichte erhalten werden. Ein größeres Modell hätte den Nach-
teil, dass zu viel Rechenzeit benötigt werden würde. Außerdem ist durch
die Wahl der Modellgröße die Vergleichbarkeit zu den bisherigen ORMOCER[®]-DIM01-Simulationen gewährleistet. Beide Modelle wurden nach der
aus zwei Schritten bestehenden Standardprozedur energieminiert und an-
schließend in einer Raumtemperatur-Moleküldynamik-Simulation beobach-
tet. Aus der MD-Simulation wurde dann wieder jeweils die mittlere Dichte
bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 32 gezeigt.

Das Ergebnis für das unpolymersierte ORMOCER[®]-DIM01 zeigt eine Dich-
te, die in einem ähnlichen Bereich liegt, wie er schon bei den anderen nicht
polymerisierten Modellen gefunden wurde ($0.97 \text{ g cm}^{-3} < \rho_{bp} < 1.02 \text{ g cm}^{-3}$).
Hier scheint der Zusatz des Photoinitiators nur einen geringen Einfluss auf
die berechnete Dichte zu haben. Für das polymerisierte Modell wurde eine
Dichte berechnet, die mit 1.039 g cm^{-3} im oberen Bereich der bisher in Si-
mulationen erhaltenen Werten liegt. Der Einfluss des Photoinitiators auf die
Dichte scheint ebenfalls nur relativ gering zu sein. Auch bei der Hinzunahme

Tabelle 32: Dichtebestimmung für ORMOCER[®]-DIM01 vor und nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen mit Zusatz des Photoinitiators IRGACURE[®]-369.

Modell	$\rho_{bp} / \text{g cm}^{-3}$ ^a	$\Delta\rho_{bp} / \%$ ^b	PD ^c	$\rho_{ap} / \text{g cm}^{-3}$ ^d	$\Delta\rho_{ap} / \%$ ^e
Experiment ^f	0.991		38	1.114	
Simulation	1.018	+2.7	36.8	1.039	-6.7

^a bp – vor der Polymerisation (**b**efore **p**olymerization)

^b $\Delta\rho_{bp} = \rho_{bp} - \rho_{bp,exp}$

^c PD – Polymerisationsgrad (**p**olymerization **d**egree)

^d ap – nach der Polymerisation (**a**fter **p**olymerization)

^f $\Delta\rho_{ap} = \rho_{ap} - \rho_{ap,exp}$

^e experimentell gemessene Werte [72]

des Photoinitiators wird die Dichte für das ORMOCER[®]-DIM01-Harz etwas überschätzt, während die Dichte im Polymer um fast 7 % unterschätzt wird.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Ergebnisse für die Simulation von ORMOCER[®]-DIM01 mit Kraftfeld-Methoden unterschiedlich gute Übereinstimmungen mit dem Experiment zeigen. Für das Harz – also das Material vor der Polymerisation – werden in den untersuchten Modellen Werte für die mittlere Dichte berechnet, die bis zu 3.5 % in beide Richtungen vom experimentellen Wert von 0.991 g cm^{-3} abweichen. Berücksichtigt man die Tatsache, dass der mittlere Fehler bei der Dichteberechnung mit etwa 1.5 % ebenfalls größer ist, ist die Übereinstimmung mit dem Experiment beim Modell für das Harz schon recht gut, die Werte für die berechnete mittlere Dichte streuen allerdings stärker als es beim ORMOCER[®]-I oder -II der Fall war. Bei den Modellen für das polymerisierte Material wird ebenfalls eine starke Streuung der Ergebnisse beobachtet. Die Werte für die Dichte der einzelnen Modelle weichen um mehr als 3 % voneinander ab. Bedeutsamer aber ist, dass die Dichte von polymerisiertem ORMOCER[®]-DIM01 mit Abweichungen von -7 bis -9 % vom experimentellen Wert ($\rho_{exp.} = 1.114 \text{ g cm}^{-3}$) deutlich unterschätzt wird. Durch die Untersuchung von Modellen mit unterschiedlicher Zusammensetzung zwischen Precursor und Dimer, mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad, mit verschiedenen Polymerstrukturen und mit zugesetztem Photoinitiator konnten schon einige Einflussfaktoren als Hauptursache für die deutlich unterschätzte Dichte ausgeschlossen werden. Um die Ursachen für die unterschätzte Dichte im Polymer weiter

einzugrenzen zu können, könnte eine weitere Reihe von Moleküldynamik-Simulationen mit unterschiedlichen Polymermodellen durchgeführt werden. Dabei könnte ein Ansatz der Einbezug von partiell kristallinen Bereichen im Modell sein. Eine höhere Ordnung im ORMOCER[®]-DIM01 wäre auch eine Möglichkeit, den verhältnismäßig geringen Polymerisationsgrad von 38 % zu erklären, da die Beweglichkeit der Monomere im ORMOCER[®] eingeschränkt wäre. Für die Ausbildung partiell kristalliner Bereiche in der Synthese sprechen auch die vergleichsweise hohe Dichte des Polymers und die mechanische Stabilität des Polymers auch bei relativ kleinen Polymerisationsgraden. Ein weiterer möglicher Ansatz wäre die Variation der Modellierungsstrategie, um weitere Informationen zum ORMOCER[®]-DIM01-Polymer zu erhalten. Zu diesem Zweck könnte die experimentelle Dichte durch die Wahl einer geeigneten Simulationszelle für das Modell vorgegeben werden. Anschließend könnten Moleküldynamik-Simulationen mit fixierter Zelle und damit auch mit fixierter Dichte zeigen, welche Konformationen die Polymermodelle annehmen, um die experimentelle Dichte wiederzugeben. Daraus könnten dann Hinweise gewonnen werden, wie das Polymermodell an die experimentellen Daten angepasst werden könnte. Darüber hinaus könnten systematische Untersuchungen von unterschiedlichen Startstrukturen des gleichen Modells durchgeführt werden, um den Einfluss des gewählten Startpunkts auf das Modellierungsergebnis zu überprüfen. Als letzte Möglichkeit kann die Simulation der gleichen Startstruktur mit unterschiedlichen Quenched-Dynamics-Parametern (längere Dynamik-Simulationszeiten) einen Eindruck liefern, wie stark das gefundene energetische Minimum von den gewählten Simulationsparametern abhängt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit öffnet den Weg zu einer systematischen Untersuchung der ORMOCER[®]e auf der Basis von Kraftfeldrechnungen. Da es sich um ein sehr umfangreiches Feld handelt, kann naturgemäß nur ein kleiner Teil der experimentell gewonnenen Erkenntnisse zu den ORMOCER[®]en als Hybridpolymere durch die Modellierung mit Kraftfeldmethoden ergänzt werden. Es wurde aber ein tieferer Einblick in den strukturellen Aufbau dieser Materialien möglich. Dazu wurden zunächst anhand des Referenzsystems ORMOCER[®]-I ein Modell und eine Modellierungsstrategie entwickelt. Dabei kamen das Software-Paket „Materials Studio“ [147] von Accelrys[®] und das COMPASS-Kraftfeld [31] zum Einsatz. Unter Berücksichtigung der bekannten Strukturgröße (0.7 nm bis 1.0 nm, [70]) wurde eine Monomerdatenbank mit mehr als 70 möglichen Molekülen aufgebaut. Anhand ausgewählter Gruppen von Molekülen aus dieser Datenbank konnte gezeigt werden, dass es keine aus der berechneten potentiellen Energie abzuleitende Bevorzugung von bestimmten Precursorabfolgen innerhalb der Monomere gibt. Anschließend wurde unter Verwendung dieser Monomerdatenbank ein Modell entwickelt, von dem das Material ORMOCER[®]-I sowohl im nicht polymerisierten Zustand (Harz) als auch im polymerisierten Zustand (Polymer) gut wiedergegeben wird (vgl. Tabelle 33). Die experimentell bestimmten Werte für die Dichte konnten für beide Zustände von gut gewählten Monomerkombinationen mit Abweichungen von weniger als 1 % reproduziert werden. Neben den einzeln bestimmten Dichten wird auch der Dichteanstieg vom Monomerenensemble (Modell für das Harz) zum Polymermodell von + 3.8 % [70] gut durch das Modell beschrieben. Die besondere Berücksichtigung des cyclischen Tetramers des Diphenylsilandiols (Octaphenylcyclotetrasiloxan, *cyclo*-DDDD) führte zu verbesserten Ergebnissen. *Cyclo*-DDDD wurde zuvor in ²⁹Si-NMR-Untersuchungen [68, 69] als eine molekulare Spezies im ORMOCER[®]-I identifiziert.

Das entwickelte Modell für ORMOCER[®]-I wurde anschließend schrittweise vergrößert, um den Einfluss der gewählten Modellgröße auf die Ergebnisse der Modellierung zu untersuchen. Dabei wirkte sich besonders die Verwendung von cyclischen Monomeren positiv auf die Wiedergabe der Dichte-

Tabelle 33: Übersicht zur Modellierung von ORMOCER[®]-en. Angegeben sind die Abweichungen der aus der Simulation von guten Modellen bestimmten Dichten mit den experimentellen Werten.

	ORMOCER [®] -I	ORMOCER [®] -II ^a	ORMOCER [®] -DIM01
Monomerdatenbank	> 70 Monomere	≈ 190 Monomere	2 Monomere ^b
Beschreibung Harz^c	sehr gute Wiedergabe ($\Delta\rho \leq 1\%$)	sehr gute Wiedergabe ($\Delta\rho \leq 1\%$)	gute Wiedergabe ($\Delta\rho \leq 1.5\%$)
Beschreibung Polymer^d	sehr gute Wiedergabe ($\Delta\rho \leq 1\%$)	gute Wiedergabe ($\Delta\rho \leq 1.5\%$)	Unterschätzung der Dichte um etwa 6 bis 8 %
Vergrößerung der Modelle	(2 x 2 x 2)-Superzellen ($\Delta\rho \leq 1\%$)	—	—
Oberfläche und Grenzfläche^e	Modelle entwickelt	—	—
Diffusionsverhalten	erste Untersuchungen durchgeführt	—	—

^a Ein Teil der Ergebnisse stammt aus Lit. [104].

^b Beim ORMOCER[®]-DIM01 gibt es nur zwei mögliche Monomere (vgl. Abschnitt 4.4).

^c Harz = ORMOCER[®] nach der Kondensationsreaktion, aber vor der radikalischen Polymerisation (Monomerensemble)

^d Polymer = ORMOCER[®] nach der radikalischen Polymerisationsreaktion

^e Grenzfläche zwischen Harz und Polymer

verhältnisse im Material ORMOCER[®]-I aus. Durch eine weitere Vergrößerung der Modelle könnte dieser Einfluss in weiterführenden Simulationsstudien näher untersucht werden. Ergänzend wurden deutlich größere Modelle zur Beschreibung der Oberfläche des Materials und zur Simulation der Grenzfläche zwischen unverbundenen Monomeren und polymerisiertem Material entwickelt. Sie kamen aber im Rahmen dieser Arbeit aufgrund des hohen Bedarfs an Rechenzeit nicht mehr zum Einsatz. Für weitere Untersuchungen könnten zunächst kleinere Versionen der entwickelten Modelle für die Oberfläche und für die Grenzfläche – z.B. auf der Basis der bereits modellierten (2 x 2 x 2)-Superzellen – untersucht werden. Dabei könnte für den

Fall der Oberfläche ggf. der untere Bereich der Struktur fixiert werden, um Rechenzeit einzusparen.

Während des Mehrphotonenpolymerisationsprozesses spielen wahrscheinlich Diffusionseffekte eine große Rolle. Deshalb wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit erste Untersuchungen zu der Diffusion von Photoinitiatoren (IRGACURE[®]-369 und -OXE01) und von Photoinhibitoren (Hydrochinonmonomethylether (HQME) und Sauerstoff) in ORMOCER[®]-I durchgeführt. Dazu wurden zwei in der Literatur bekannte Strategien zur Untersuchung von Diffusionseffekten getestet. Die erste Strategie [149] basiert auf der Beobachtung der Bewegung der diffundierenden Moleküle im Materialvolumen, während die zweite Strategie [152] auf der Beobachtung des Eindiffundierens der Moleküle in das zu untersuchende Material hinein basiert. Allerdings konnte mit beiden Strategien nur die Bewegung der Moleküle in ihrem Volumenelement beobachtet werden. Eine Diffusion der beobachteten Moleküle im Material bzw. in das Material hinein konnte in den Simulationen nicht erfasst werden. Eine mögliche Ursache dafür könnten zu kurz gewählte Simulationszeiten sein. Längere Simulationszeiten konnten aufgrund des hohen Bedarfs an Rechenzeit im Rahmen dieser Arbeiten nicht mehr getestet werden, aber dies ist ein guter Ansatzpunkt für weiterführende Arbeiten. Eventuell ist zusätzlich die Ergänzung einer erhöhten Triebkraft für die Diffusion der zu beobachtenden Molekülen nötig. Hier könnte unter anderem versucht werden, die Simulationen nach SCHEPERS [152] zu wiederholen, aber jeden zweiten Zwischenraum leer zu lassen. Außerdem könnte die Dicke des ORMOCER[®]-Modells reduziert werden, um den Aufwand an Rechenzeit zu verringern.

Während die Strukturgröße beim ORMOCER[®]-I bereits im Vorfeld zu den hier gezeigten Untersuchungen bekannt gewesen ist, war die Strukturgröße im ORMOCER[®]-II bisher unbekannt. Deshalb wurden ergänzend Untersuchungen mittels Röntgen-Kleinwinkel-Streuung (SAXS) durchgeführt. Die Vermessung von ORMOCER[®]-Harzen, die in Essigsäureisobutylester (EIBE) gelöst wurden, ergab Strukturgrößen im Bereich von etwa 60 nm. Die Auswertung der Streukurven zeigte aber auch, dass die Streuung von aggregierten Partikeln ausging. Eine Auswertung nach der GUINIER-Näherung, die ursprünglich auf der Annahme von isolierten Partikeln beruht, lieferte

für das ORMOCER[®]-I eine innere Strukturierung von etwa 0.8 nm. Dies entspricht in etwa der bereits bekannten Primärpartikelgröße von ORMOCER[®]-I (0.7 bis 1.0 nm [70]). Auf die gleiche Weise konnte aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit und der ähnlich verlaufenden Streukurve die bisher nicht bekannte Strukturgröße für ORMOCER[®]-II mit einem Wert von ungefähr 1.2 nm bestimmt werden. Es könnte sich aber hier wegen der agglomerierten Partikel auch um eine zufällige Deckung mit den Ergebnissen aus früheren Untersuchungen handeln. Für die Modellierung von ORMOCER[®]-II wurden aufgrund der großen Unsicherheit der SAXS-Ergebnisse Monomergrößen zwischen 1 nm und 2 nm als plausibel angenommen. In zukünftigen SAXS-Studien könnte untersucht werden, ob die Monomerverbände durch kräftiges Rühren oder durch die Behandlung mit Ultraschall aufgelöst werden können. Außerdem sollte in Mehrfachmessungen die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse untersucht werden, da die Auswertung unter Verwendung der GUINIER-Näherung zu relativ großen Fehlern führen kann. Darüber hinaus könnten Untersuchungen an polymerisierten Filmen durchgeführt werden, um weitere Erkenntnisse über das strukturierte Material zu erhalten.

Modell und Strategie für die Simulation von ORMOCER[®]en konnten darüber hinaus auf ein weiteres Materialsystem, das ORMOCER[®]-II, übertragen werden. Die größere Strukturgröße (vgl. SAXS) erforderte eine größere Monomerdatenbank. Durch die Kombination eigener Arbeiten mit den Ergebnissen aus der Bachelorarbeit von Thomas ASCHE [104] wurden mehr als 190 mögliche Monomerstrukturen generiert und in die Datenbank integriert. Mit dem Modell für ORMOCER[®]-II konnten die Werte für die Dichte sowohl für das Harz als auch für das Polymer mit Abweichungen von weniger als 1.5 % reproduziert werden. Lediglich der größere Dichteanstieg von 4.3 % vom Harz zum vernetzten Polymer kann durch das Modell nicht ganz so gut wiedergegeben werden. Gute Modelle zeigen einen Anstieg der Dichte zwischen 3.0 % und 3.3 %. Die besten Ergebnisse konnten beim ORMOCER[®]-II in Abwesenheit von *cyclo*-DDDD und bei der Verwendung von etwas längeren linearen Ketten (7-10 Silaneinheiten) sowie von substituierten Vierer-Ringen erhalten werden. Für weitere Modellierungsstudien an ORMOCER[®]-II könnten entsprechend der Erkenntnisse weitere Monomerkombinationen getestet werden, vor allem die Kombination kleinerer Ringe (z.B Vierer-Ringe mit kurzen Substituenten) mit linearen Ketten aus sieben bis zehn Silanbausteinen.

Wenn Modelle gefunden wurden, die die Dichteverhältnisse im ORMOCER[®]-II noch etwas besser wiedergeben können, sollte auch hier die Abhängigkeit der Modellierungsergebnisse von der gewählten Modellgröße überprüft werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zusätzlich zwei unterschiedliche Strategien zur manuellen Integration der bei der radikalischen Polymerisation entstehenden C–C-Bindungen entwickelt und getestet. Bei der Einschnitt-Polymerisation wurden alle neuen C–C-Bindungen in einem Schritt in das energie-minimierte Modell eingefügt. Bei der Mehrschritt-Polymerisation wurden für jede Bindungsbildung kurze Moleküldynamik-Simulationen verwendet; danach wurden die beiden Methacrylatgruppen verbunden, die im Verlauf der Simulation den kürzesten Abstand einnahmen. Anhand ausgewählter Modelle von ORMOCER[®]-I und –II wurden beide Strategien einander gegenübergestellt. Die Simulation der Polymermodelle lieferte in den meisten Fällen vergleichbare Ergebnisse für die mittlere Dichte der unterschiedlich polymerisierten Modelle. In weiteren Studien kann deshalb bevorzugt die Einschnitt-Polymerisation verwendet werden, da sie deutlich weniger Rechen- und Arbeitszeit benötigt.

Die Ergebnisse der beiden bisher vorgestellten Modellierungsstudien bilden die Grundlage, um auch weitere ORMOCER[®]-Materialien zu untersuchen. Die Transferierbarkeit von Modell und Methodik, die anhand des ORMOCER[®]-I entwickelt wurden, konnte anhand der ORMOCER[®]-II-Studie erfolgreich demonstriert werden. Bei der Modellierung des dritten Materialsystems ORMOCER[®]-DIM01 zeigten sich dann die Grenzen der Transferierbarkeit auf, obwohl dieses Material strukturell besonders einfach aufgebaut ist. Es besteht nur aus zwei möglichen Monomeren: dem Precursor Methacryloxymethyldimethylethoxysilan und dem einzigen möglichen Kondensationsprodukt (Dimer). Das für die Simulation von ORMOCER[®]-DIM01 entwickelte Modell kann zwar die Dichte des Harzes gut wiedergeben, die Abweichung liegt mit etwa 1.5 % in der gleichen Größenordnung wie bei ORMOCER[®]-I und –II. Die Dichte des Polymers wird aber um etwa 6 % bis 8 % unterschätzt. Der Polymerisationsgrad kann als Ursache für die deutliche Unterschätzung ausgeschlossen werden. Auch Modelle mit Polymerisationsgraden deutlich oberhalb des experimentellen Wertes von 38 % [72] führten zu

einer signifikanten Unterschätzung der Polymerdichte in den Moleküldynamik-Simulationen. Möglicherweise spielen bei diesem Material andere Polymerstrukturen eine Rolle als bei ORMOCER[®]-I und -II, z.B. die Ausbildung von partiell kristallinen Bereichen. Für diesen Ansatz sprechen die relativ hohe Dichte sowie die gute mechanische Stabilität des Polymers bei dem vergleichsweise kleinen Polymerisationsgrad. Über Veränderungen bei der Modellierungsstrategie könnte ebenfalls nachgedacht werden. Eine Moleküldynamik-Simulation mit vorgegebener und fixierter Dichte könnte z.B. weitere Informationen zu den Konformationen im ORMOCER[®]-DIM01-Polymer liefern. Auch das mögliche Vorhandensein von Syntheseresten im Experiment könnte berücksichtigt werden. An dieser Stelle zeigte sich, dass bei der Übertragung von Modell und Modellierungsstrategie auf neue ORMOCER[®]-Systeme in manchen Fällen weitere Anpassungen als nur die Precursorverbindungen und die Strukturgröße notwendig werden.

Für eine weitere Verbesserung der Modelle wäre der Einbezug von Ergebnissen aus weiteren ORMOCER[®]-Analysen hilfreich. Eine Möglichkeit wäre die Untersuchung von mechanischen Eigenschaften, das Kompressionsmodul lässt sich z.B. auch mit Kraftfeldmethoden berechnen und mit den Ergebnissen aus dem Experiment vergleichen. Aus Kernmagnetischen Resonanzspektren (NMR-Spektren) und Infrarot-Spektren könnten darüber hinaus weitere Informationen zum strukturellen Aufbau der Monomere bzw. des Polymers und zum Umsatz der Reaktionsstellen im Sol-Gel-Reaktionsschritt erhalten werden. Für die Zukunft wäre es sicher interessant, wenn auch die ablaufenden Materialveränderungen während des Mehrphotonenpolymerisationsprozesses besser verstanden werden könnten. Wenn die Entwicklungen im Bereich der Computertechnik in der aktuellen Geschwindigkeit weitergehen, werden auf absehbare Zeit auch Rechner verfügbar sein, um entsprechend große ORMOCER[®]-Modelle in Computersimulationen zu verwenden. Dabei könnte z.B. die Schrumpfung des Materials beim schrittweisen Entfernen von unpolymerisiertem Material untersucht werden. Noch interessanter wäre der Einsatz von Methoden, die die Simulation der Bildung und des Bruchs von Bindungen ermöglichen. Eine Möglichkeit wäre die Verwendung von Hybridmethoden, bei denen das ORMOCER[®]-Material mit Kraftfeldmethoden berechnet wird, während die für die Polymerisation interessanten Bereiche mit höherwertigen quantenmechanischen Methoden simuliert werden.

6 Literatur

- [1] A. EINSTEIN, *Mitteilungen der Physikalischen Gesellschaft Zürich* **1916**, 18, 47.
- [2] A. EINSTEIN, *Phys. Zeitschrift* **1917**, 18, 121.
- [3] T. H. MAIMAN, *Nature* **1960**, 187, 493.
- [4] P. MOULTON, *Opt. News* **1982**, 8, 9.
- [5] P. MOULTON, *J. Opt. Soc. Am. B* **1986**, 3, 125.
- [6] B. H. CUMPSTON, S. P. ANANTHAVEL, S. BARLOW, *Nature* **1999**, 398, 51.
- [7] S. KAWATA, H. B. SUN, T. TANAKA, K. TAKADA, *Nature* **2001**, 412, 697.
- [8] M. GÖPPERT-MAYER, *Ann. Phys.* **1931**, 401, 273.
- [9] S. MARUO, O. NAKAMURA, S. KAWATA, *Opt. Lett.* **1997**, 22, 132.
- [10] J. SERBIN, A. EGBERT, A. OSTENDORF, B. N. CHICHKOV, R. HOUBERTZ, G. DOMANN, J. SCHULZ, C. CRONAUER, L. FRÖHLICH, M. POPALL, *Opt. Lett.* **2003**, 28, 301.
- [11] T. TANAKA, H.-B. SUN, S. KAWATA, *Applied Physics Letters* **2002**, 80, 312.
- [12] R. HOUBERTZ, S. STEENHUSEN, T. STICHE, G. SEXTL, in: F. DUARTE (Hg.), *Coherence and Ultrashort Pulse Laser Emission*, InTech, Rijeka **2010**, 583–604.
- [13] F. HEINROTH, *Mesoporöse Materialien: Nano-Casting und dreidimen-*

- sionale Strukturierung*, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover **2008**.
- [14] *MicroChem Corp.*, *SU-8*, http://microchem.com/Prod-SU8_KMPR.htm, September **2012**.
- [15] G. KICKELBICK (Hg.), *Hybrid Materials, Synthesis, Characterization and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim **2006**.
- [16] C. SANCHEZ, K. J. SHEA, S. KITAGAWA, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 471.
- [17] K.-H. HAAS, H. WOLTER, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1999**, *4*, 571.
- [18] G. PHILIPP, H. SCHMIDT, *J. Non-Cryst. Solids* **1984**, *63*, 283.
- [19] H. SCHMIDT, *J. Non-Cryst. Solids* **1985**, *73*, 681.
- [20] R. HOUBERTZ, G. DOMANN, C. CRONAUER, A. SCHMITT, H. MARTIN, J. U. PARK, L. FROHLICH, R. BUESTRICH, M. POPALL, U. STREPPPEL, P. DANNBERG, C. WACHTER, A. BRAUER, *Thin Solid Films* **2003**, *442*, 194.
- [21] *Presseinformation vom Fraunhofer Institut für Silicatforschung (ISC)*, http://www.isc.fraunhofer.de/fileadmin/FILES/download/highlights/PI_Fh-Preis.pdf, September **2012**.
- [22] F. BURMEISTER, U. D. ZEITNER, S. NOLTE, A. TÜNNERMANN, *Opt. Express* **2012**, *20*, 7994.
- [23] R. HOUBERTZ, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *247*, 504.
- [24] W.-S. KIM, R. HOUBERTZ, T.-H. LEE, B.-S. BAE, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2004**, *42*, 1979.
- [25] C. MOLINA, P. J. MOREIRA, R. R. GONÇALVES, R. A. SÁ FERREIRA,

- Y. MESSADDEQ, S. J. L. RIBEIRO, O. SOPPERA, A. P. LEITE, P. V. S. MARQUES, V. DE ZEA BERMUDEZ, L. D. CARLOS, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3937.
- [26] B. K. COLTRAIN, C. J. T. LANDRY, J. M. O'REILLY, A. M. CHAMBERLAIN, G. A. RAKES, J. S. SEDITA, L. W. KELTS, M. R. LANDRY, V. K. LONG, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1445.
- [27] S. KIM, S. AUGUSTINE, Y. J. EO, B. S. BAE, S. I. WOO, J. K. KANG, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9397.
- [28] F. KAHLENBERG, *Structure-Property Correlations in Fluoroaryl Functionalized Inorganic-Organic Hybrid Polymers for Telecom Applications*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **2004**.
- [29] S. FESSEL, *Strukturelle Modellierung an organisch-anorganischen Hybridsystemen*, Diplomarbeit, Leibniz Universität Hannover **2009**.
- [30] S. FESSEL, A. M. SCHNEIDER, S. STEENHUSEN, R. HOUBERTZ, P. BEHRENS, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, *63*, 356.
- [31] H. SUN, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7338.
- [32] G. MAYER, *Science* **2005**, 1144.
- [33] E. J. A. POPE, J. D. MACKENZIE, *J. Non-Cryst. Solids* **1986**, *87*, 185.
- [34] U. SCHUBERT, N. HÜSING, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH, Weinheim **2000**.
- [35] G. SCHOTTNER, J. KRON, K.-J. DEICHMANN, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 183.
- [36] A. KAISER, H. SCHMIDT, B. H., *J. Membr. Sci.* **1985**, *22*, 257.

- [37] H. SCHOLZE, P. STREHLOW, *Wiss. Z. – Friedrich-Schiller-Universität Jena, Naturwiss. Reihe* **1987**, 36, 753.
- [38] H. SCHMIDT, B. SEIFERLING, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1986**, 73, 739.
- [39] A. OVSIANIKOV, B. VIERTL, J. AND CHICHKOV, M. OUBAHA, B. MAC-CRAITH, I. SAKELLARI, A. GIAKOUMAKI, D. GRAY, M. VAMVAKAKI, M. FARSARI, C. FOTAKIS, *ACS nano* **2008**, 2, 2257.
- [40] K. ROSE, H. WOLTER, W. GLAUBITT, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 271, 731.
- [41] M. POPALL, J. KAPPEL, M. PILZ, J. SCHULZ, G. FEYDER, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, 2, 157.
- [42] K.-H. HAAS, S. AMBERG-SCHWAB, K. ROSE, G. SCHOTTNER, *Surf. Coat. Technol.* , 72.
- [43] J. KRON, S. AMBERG-SCHWAB, G. SCHOTTNER, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, 2, 189.
- [44] K.-H. HAAS, S. AMBERG-SCHWAB, K. ROSE, *Thin Solid Films* **1999**, 351, 198.
- [45] H. WOLTER, W. STORCH, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1994**, 2, 93.
- [46] K.-H. HAAS, K. ROSE, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2003**, 5, 47.
- [47] H. WOLTER, W. STORCH, C. GELLERMANN, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, 435, 67.
- [48] H. WOLTER, W. GLAUBITT, K. ROSE, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 271, 719.

- [49] *VOCO GmbH - Admira*, http://www.voco.de/de/products/_products/admira/index.html, August **2012**.
- [50] H. GIESER, D. BONFERT, H. HENGELMANN, H. WOLF, K. BOCK, V. ZOLLNER, C. WERNER, G. DOMANN, J. BAHR, I. NDIP, B. CURRAN, F. OEHLER, H. MILOSIU, in: *3rd Electronics System Integration Technology Conference ESTC*, **2010**, 1–6.
- [51] S. AMBERG-SCHWAB, E. ARPAC, W. GLAUBITT, K. ROSE, G. SCHOTTNER, U. SCHUBERT, in: P. VINCENCINI (Hg.), *Materials science monographs - High performance ceramic films and coatings*, Elsevier, Amsterdam **1991**, 203–210.
- [52] K. ROSE, in: N. AUNER, J. WEIS (Hg.), *Organosilicon chemistry – from molecules to materials*, Elsevier, Amsterdam **1995**, 649–653.
- [53] H. SCHMIDT, B. SEIFERLING, G. PHILIPP, K. DEICHMANN, in: J. D. MACKENZIE, D. R. ULRICH (Hg.), *Ultrastructure processing of advanced ceramics*, John Wiley & Sons, New York **1988**, 649–653.
- [54] S. AMBERG-SCHWAB, M. HOFFMANN, H. BADER, M. GESSLER, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, 13, 141.
- [55] K. GREIWE, *Farbe + Lack* **1991**, 97, 968.
- [56] U. HAAS, A. HAASE, V. SATZINGER, H. PICHLER, G. LEISING, G. JAKOPIC, B. STADLOBER, R. HOUBERTZ, G. DOMANN, A. SCHMITT, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 235339.
- [57] L. DEPRE, J. KAPPEL, M. POPALL, *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 1301.
- [58] L. DEPRE, M. INGRAM, C. POINSIGNON, M. POPALL, *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 1377.
- [59] M. POPALL, M. ANDREI, J. KAPPEL, J. KRON, K. OLMA, B. OLSOWSKI, *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 1155.

- [60] S. SKAARUP, K. WEST, B. ZACHAU-CHRISTIANSEN, M. POPALL, J. KAPPEL, J. KRON, G. EICHINGER, G. SEMRAU, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1589.
- [61] A. BRANDENBURG, R. EDELHÄUSER, F. HUTTER, *Sens. Actuators, B* **1993**, *11*, 361.
- [62] K. ROSE, V. MATĚJEC, M. HAYER, M. POSPIŠILOVÁ, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 729.
- [63] R. J. NARAYAN, C. JIN, A. DORAISWAMY, I. N. MIHAILESCU, M. JELINEK, A. OVSIANIKOV, B. CHICHKOV, D. B. CHRISEY, *Adv. Eng. Mater.* **2005**, *7*, 1083.
- [64] A. OSTENDORF, B. N. CHICHKOV, *Photonics Spectra* **2006**, 72.
- [65] T. STICHEL, B. HECHT, R. HOUBERTZ, G. SEXTL, *J. Laser Micro/Nanoeng.* **2010**, *5*, 209.
- [66] H. MERTSCHING, J. SCHANZ, V. STEGER, M. SCHANDAR, M. SCHENK, J. HANSMANN, I. DALLY, G. FRIEDEL, T. WALLE, *Transplantation* **2009**, *88*, 203.
- [67] H. MERTSCHING, J. HANSMANN, *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* **2009**, *112*, 29.
- [68] D. HOEBBEL, T. REINERT, H. SCHMIDT, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1996**, 217.
- [69] R. BUESTRICH, F. KAHLENBERG, M. POPALL, P. DANNBERG, R. MÜLLER-FIEDLER, O. RÖSCH, *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* **2001**, *20*, 181.
- [70] R. HOUBERTZ, *Private Mitteilungen* **2009**.
- [71] F. VON LANDGRAF, *Spektroskopische Untersuchung zur UV-*

- induzierten Vernetzung von Hybridpolymeren*, Diplomarbeit, Fraunhofer ISC, Würzburg **2010**.
- [72] S. STEENHUSEN, *Private Mitteilungen* **2012**.
- [73] F. BURMEISTER, S. STEENHUSEN, R. HOUBERTZ, U. D. ZEITNER, S. NOLTE, A. TÜNNERMANN, *J. Laser Appl.* **2012**, *24*, 042014.
- [74] S. STEENHUSEN, *Untersuchungen zur Sub-100 nm Strukturierung von Hybridpolymeren mittels Zwei-Photonen Absorption und Anwendungen*, Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena **in Vorbereitung**.
- [75] J. K. GANSEL, M. THIEL, M. S. RILL, M. DECKER, K. BADE, V. SAILE, G. VON FREYMAN, S. LINDEN, M. WEGENER, *Science* **2009**, *325*, 1513.
- [76] S. JUODKAZIS, V. MIZEIKIS, H. MISAWA, *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 051101.
- [77] R. HOUBERTZ, P. DECLERCK, S. PASSINGER, A. OVSIANIKOV, J. SERBIN, B. N. CHICHKOV, in: R. B. WEHRSPORN, H.-S. KITZEROW, K. BUSCH (Hg.), *Nanophotonic materials*, Wiley-VCH, Weinheim **2008**, 97–114.
- [78] A. OVSIANIKOV, B. CHICHKOV, P. MENTE, N. A. MONTEIRO-RIVIERE, A. DORAISWAMY, R. J. NARAYAN, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2007**, *4*, 22.
- [79] C. SCHIZAS, V. MELISSINAKI, A. GAIDUKEVICIUTE, C. REINHARDT, C. OHRT, V. DEDOISSIS, B. N. CHICHKOV, C. FOTAKIS, M. FARSARI, D. KARALEKAS, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2010**, *48*, 435.
- [80] G. BAUTISTA, M. J. ROMERO, G. TAPANG, V. R. DARIA, *Opt. Commun.* **2009**, *282*, 3746.

- [81] V. SCHMIDT, L. KUNA, V. SATZINGER, R. HOUBERTZ, G. JAKOPIC, G. LEISING, *Proc. SPIE* **2007**, 6476, P4700.
- [82] B. JIA, J. SERBIN, H. KIM, B. LEE, J. LI, M. GU, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 073503.
- [83] F. CLAEYSSENS, E. A. HASAN, A. GAIDUKEVICIUTE, D. S. ACHILLEOS, A. RANELLA, C. REINHARDT, A. OVSIANIKOV, X. SHIZHOU, C. FOTAKIS, M. VAMVAKAKI, B. N. CHICHKOV, M. FARSARI, *Langmuir* **2009**, 25, 3219.
- [84] M. BEYER, *Biodegradierbare Hybridpolymere für die Regenerative Medizin*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **in Vorbereitung**.
- [85] T. STICHEL, *Herstellung von Gerüststrukturen für die Biomedizin mittels Zwei-Photonen Polymerisation*, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg **in Vorbereitung**.
- [86] T. S. DRAKAKIS, G. PAPADAKIS, K. SAMBANI, G. FILIPPIDIS, S. GEORGIU, E. GIZELI, C. FOTAKIS, M. FARSARI, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 144108.
- [87] M. FARSARI, G. FILIPPIDIS, T. S. DRAKAKIS, K. SAMBANI, S. GEORGIU, G. PAPADAKIS, E. GIZELI, C. FOTAKIS, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 253, 8115.
- [88] Y.-S. CHEN, A. TAL, S. M. KUEBLER, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3858.
- [89] M. S. RILL, C. PLET, M. THIEL, I. STAUDE, G. VON FREYMAN, S. LINDEN, M. WEGENER, *Nature Mater.* **2008**, 7, 543.
- [90] R. INFUEHR, N. PUCHER, C. HELLER, H. LICHTENEGGER, R. LISKA, V. SCHMIDT, L. KUNA, A. HAASE, J. STAMPFL, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, 254, 836.

- [91] A. AJAMI, W. HUSINSKY, R. LISKA, N. PUCHER, *J. Opt. Soc. Am. B, Opt. Phys.* **2010**, *27*, 2290.
- [92] C. MARTINEAU, R. ANÉMIAN, C. ANDRAUD, I. WANG, M. BOURIAU, P. L. BALDECK, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 291.
- [93] IRGACURE[®]-369, <http://www.basf.com/group/corporate/de/brand/IR-GACURE>, September **2012**.
- [94] A. PIKULIN, N. BITYURIN, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 195430.
- [95] N. UPPAL, P. S. SHIAKOLAS, *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS* **2008**, *7*, 043002.
- [96] R. W. KUNZ, *Molecular Modelling für Anwender*, Teubner, Stuttgart **1997**.
- [97] P. P. EWALD, *Ann. Phys.* **1921**, *64*, 253.
- [98] B. G. DICK, A. W. OVERHAUSER, *Phys. Rev.* **1958**, *112*, 90.
- [99] T. S. BUSH, J. D. GALE, C. R. A. CATLOW, P. D. BATTLE, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 831.
- [100] A. D. BUCKINGHAM, B. D. UTTING, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1970**, *21*, 287.
- [101] J. E. JONES, *Proc. R. Soc. Lon. A* **1924**, *106*, 463.
- [102] F. JENSEN, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl. **2007**.
- [103] A. R. LEACH, *Molecular Modelling, Principles and Applications*, Pearson Education Limited, Harlow, 2. Aufl. **2001**.

-
- [104] T. S. ASCHE, *Modellierung von ORMOCER[®]-27*, Bachelorarbeit, Leibniz Universität Hannover **2011**.
- [105] K. B. WIBERG, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1070.
- [106] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING, B. P. FLANNERY, *Numerical recipes in Fortran: The art of scientific computing*, Cambridge University Press, Cambridge **1986**.
- [107] R. FLETCHER, M. J. D. POWELL, *Comput. J.* **1963**, *6*, 163.
- [108] D. F. SHANNO, *Math. Comput.* **1970**, *24*, 647.
- [109] A. BANERJEE, N. ADAMS, J. SIMONS, R. SHEPARD, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 52.
- [110] J. D. GALE, *GULP Version 3.1 Manual*, Nanochemistry Research Institute, Department of Applied Chemistry, Curtin University of Technology, Perth, Western Australia **2007**.
- [111] B. J. ALDER, T. E. WAINWRIGHT, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 1208.
- [112] B. J. ALDER, T. E. WAINWRIGHT, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 459.
- [113] L. VERLET, *Phys. Rev.* **1967**, *159*, 98.
- [114] A. M. SCHNEIDER, *Anwendung von Modellierungsmethoden zur Simulation von Wirt-Gast-Verbindungen auf Siliciumdioxidbasis*, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München **1997**.
- [115] W. C. SWOPE, H. C. ANDERSEN, P. H. BERENS, K. R. WILSON, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 637.
- [116] R. W. HOCKNEY, in: *Methods in Computational Physics. Vol. 9*, Academic Press, New York **1970**, 135–211.

-
- [117] H. J. C. BERENDSEN, J. P. M. POSTMA, W. F. VAN GUNSTEREN, A. DINOLA, J. R. HAAK, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684.
- [118] H. C. ANDERSEN, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 2384.
- [119] M. S. SHELL, *Advanced molecular dynamics techniques*, Vorlesungsskript, online verfügbar unter: http://www.engr.ucsb.edu/~shell/che210d/Advanced_molecular_dynamics.pdf **2009**.
- [120] S. NOSE, *Mol. Phys.* **1984**, *52*, 255.
- [121] W. HOOVER, *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1695.
- [122] S. NOSE, *Prog. Theor. Phys., Suppl.* **1991**, *103*, 1.
- [123] S. KIRKPATRICK, C. D. GELATT JR., M. P. VECCHI, *Science* **1983**, *220*, 671.
- [124] R. J. BALLING, *J. Struct. Eng.* **1991**, *117*, 1780.
- [125] J. S. ARORA, M. W. HUANG, C. C. HSIEH, *Struct. Optim.* **1994**, *8*, 69.
- [126] N. METROPOLIS, A. W. ROSENBLUTH, M. N. ROSENBLUTH, A. H. TELLER, E. TELLER, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087.
- [127] W. K. HASTINGS, *Biometrika* **1970**, *57*, 97.
- [128] J. H. HOLLAND, *Adaptation in Natural and Artificial Systems*, Massachusetts Institute of Technology, 5. Aufl. **1998**.
- [129] T. S. BUSH, C. R. A. CATLOW, P. D. BATTLE, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1269.
- [130] N. L. ALLINGER, Y. H. YUH, J. H. LII, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8551.

- [131] J. H. LII, N. L. ALLINGER, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8576.
- [132] J. H. LII, N. L. ALLINGER, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8566.
- [133] N. L. ALLINGER, X. F. ZHOU, J. BERGSMA, *J. Mol. Struct.* **1994**, *118*, 69.
- [134] A. K. RAPPE, C. J. CASEWIT, K. S. COLWELL, W. A. GODDARD III, W. M. SKIFF, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
- [135] S. BARLOW, A. L. ROHL, S. G. SHI, C. M. FREEMAN, D. O'HARE, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7578.
- [136] J. R. MAPLE, M.-J. HWANG, T. P. STOCKFISCH, U. DINUR, M. WALDMAN, C. S. EWIG, A. T. HAGLER, *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 162.
- [137] H. SUN, S. J. MUMBY, J. R. MAPLE, A. T. HAGLER, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2978.
- [138] *Catalysis 5.0, INSIGHT II and Discover software user manuals, Molecular Simulations Inc., San Diego, CA 1995.*
- [139] T. A. HALGREN, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7827.
- [140] M. WALDMAN, A. T. HAGLER, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1077.
- [141] D. RIGBY, H. SUN, B. E. EICHINGER, *Polym. Int.* **1997**, *44*, 311.
- [142] H. SUN, P. REN, J. R. FRIED, *Comput. Theor. Polym. Sci.* **1998**, *8*, 229.
- [143] H. SUN, D. RIGBY, *Spectrochim. Acta A* **1997**, *53*, 1301.
- [144] A. GUINIER, G. FOURNET, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley & Sons Inc., Weinheim **1955**.

- [145] R. K. BHARADWAJ, R. J. BERRY, B. L. FARMER, *Polymer* **2000**, *41*, 7209.
- [146] S. BIZET, J. GALY, J.-F. GERARD, *Polymer* **1980**, *47*, 2384.
- [147] *Materials Studio, Versionen 5.0, 5.5 und 6.0*, Accelrys Software Inc., San Diego, CA **2012**.
- [148] B. R. BROOKS, R. E. BRUCCOLERI, B. D. OLAFSON, D. J. STATES, S. SWAMINATHAN, M. KARPLUS, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 187.
- [149] M. MEUNIER, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 134906.
- [150] A. EINSTEIN, *Ann. Phys.* **1905**, *17*, 549.
- [151] J. R. FRIED, N. SADAT-AKHAVI, J. E. MARK, *J. Membr. Sci.* **1998**, *149*, 115.
- [152] C. SCHEPERS, D. HOFMANN, *Mol. Simul.* **2006**, *32*, 73.
- [153] M. L. CONOLLY, *J. Appl. Cryst.* **1983**, *16*, 548.
- [154] T. C. MERKEL, V. I. BONDAR, K. NAGAI, B. D. FREEMAN, I. PINNAU, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 415.
- [155] S. J. LUE, J. S. OU, S.-L. CHEN, W.-S. HUNG, C.-C. HU, Y. JEAN, J.-Y. LAI, *J. Membr. Sci.* **2010**, *356*, 78.
- [156] M. CHEN, J. WANG, B. JIANG, Y. YANG, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 1098.
- [157] S. STEENHUSEN, *Private Mitteilungen* **2010**.
- [158] *GAUSSIAN09, User Reference*, http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/g09help.htm, November **2012**.

- [159] P. GIANNOZZI, S. BARONI, N. BONINI, M. CALANDRA, R. CAR, C. CAVAZZONI, D. CERESOLI, G. L. CHIAROTTI, M. COCCIONI, I. DABO, A. DAL CORSO, S. DE GIRONCOLI, S. FABRIS, G. FRATESI, R. GEBAUER, U. GERSTMANN, C. GOUGOUSSIS, A. KOKALJ, M. LAZZERI, L. MARTIN-SAMOS, N. MARZARI, F. MAURI, R. MAZZARELLO, S. PAOLINI, A. PASQUARELLO, L. PAULATTO, C. SBRACCIA, S. SCANDOLO, G. SCLAUZERO, A. P. SEITSONEN, A. SMOGUNOV, P. UMARI, R. M. WENTZCOVITCH, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 395502.
- [160] *Quantum Espresso 5.0*, <http://www.quantum-espresso.org/>, September **2012**.
- [161] D. VANDERBILT, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7892.
- [162] M. SINZINGER, *Ab-initio-Untersuchungen zu den statischen und dynamischen Eigenschaften der IV-VI-Ferroelektrika GeTe und SnTe*, Dissertation, Universität Regensburg **2001**.
- [163] C. PICKARD, F. MAURI, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 245101.
- [164] M. HESSE, H. MEIER, B. ZEEH, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, 7. Aufl. **2005**.
- [165] U. SCHEIM, K. RÜHLMANN, J. W. KELLY, S. A. EVANS JR., *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 33.
- [166] F. HEATLY, G.-E. YU, M. D. DRAPER, C. BOOTH, *Eur. Polym. J.* **1991**, *27*, 471.
- [167] M. P. BESLAND, C. GUIZARD, N. HOVNANIAN, A. LARBOT, L. COT, J. SANZ, I. SOBRADOS, M. GREGORKIEWITZ, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1982.

A Abbildungsverzeichnis

1	Strukturgeneration mittels Mehrphotonenpolymerisation	2
2	Strukturelemente in ORMOCER [®] en	3
3	Precursormoleküle für die Synthesen der modellierten ORMOCER [®] e	7
4	Organisch modifiziertes Kieselglasgerüst $\hat{=}$ Ausschnitt aus einer ORMOCER [®] -Struktur	10
5	Reaktionsgleichungen für Sol-Gel-Synthesen: Hydrolyse eines Methoxysilans, Kondensation via Alkoxolation und Kondensation via Oxolation	12
6	Einfluss des pH-Werts auf die relativen Geschwindigkeiten von Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen in Sol-Gel-artigen Synthesen	14
7	Schrittweise Verarbeitung von ORMOCER [®] en zu strukturierten Materialien	16
8	Eigenschaften von ORMOCER [®] en mit der Rückführung auf verwandte Substanzklassen	17
9	Reaktionsgleichung für die Darstellung von ORMOCER [®] -I	22
10	Reaktionsgleichung für die Darstellung von ORMOCER [®] -II	25
11	Reaktionsgleichung für die Darstellung von ORMOCER [®] -DIM01	26
12	Schematische Darstellung der Einphotonenpolymerisation (1PP) und der Zweiphotonenpolymerisation (2PP) im Vergleich	28
13	Strukturausschnitt aus dem Material SU-8	29
14	Photolithographisch mittels Zweiphotonenpolymerisation erzeugte Strukturen aus ORMOCER [®] -Materialien	30
15	Schematische Darstellung des <i>shell</i> -Modells nach DICK und OVERHAUSER	37
16	Vergleichende Darstellung des BUCKINGHAM- und des LENNARD-JONES-Potentials	39
17	Erweiterte Darstellung des BUCKINGHAM-Potentials mit kürzeren interatomaren Abständen	39
18	Darstellung des LENNARD-JONES-Potentials mit <i>cut-off</i>	41
19	Vergleichende Darstellung des harmonischen, des kubischen und des MORSE-Potentials	42

20	Darstellung der Drei- und der Vierkörperwechselwirkung . . .	43
21	Beispiel für eine dreidimensionale Energiehyperfläche	44
22	Schematische Darstellung der Simplex-Methode am Beispiel einer Funktion $f = f(x,y)$	45
23	Schematische Darstellung der sequentiell univariaten Methode am Beispiel einer Funktion $f = f(x,y)$	47
24	Schematische Darstellung der Methode des steilsten Abstiegs (<i>steepest descent</i>)	48
25	Schematische Darstellung der Suche des Minimums entlang einer Linie (<i>line search</i>)	49
26	Schematische Darstellung der Methode der konjugierten Gradienten am Beispiel einer Funktion $f = f(x,y)$	51
27	Vergleichende Darstellung des idealen und des square-well-Potentials	55
28	Wahl des Zeitschritts für die MD-Simulation anhand der beispielhaften Kollision zweier Kugeln	57
29	Graphische Darstellung der schrittweisen Berechnung eines MD-Zeitschritts nach dem VERLET-Algorithmus	58
30	Graphische Darstellung der schrittweisen Berechnung eines MD-Zeitschritts nach dem Velocity-VERLET-Algorithmus	60
31	Graphische Darstellung der schrittweisen Berechnung eines MD-Zeitschritts nach dem leap-frog-Algorithmus	61
32	Modellvorstellung für die Kopplung der Moleküldynamik-Simulationszelle an ein externes Bad (BERENDSEN-Thermostat) . . .	63
33	Schematische Darstellung des Simulationsablaufs beim <i>simulated annealing</i>	69
34	Monte Carlo-Integration am Beispiel der Bestimmung von π . . .	70
35	Veranschaulichung der MARKOV-Kette	71
36	Gleichung zu den in Consistent Force Fields verwendeten Modellkräften	74
37	Modellvorstellung der in Consistent Force Fields verwendeten Modellkräfte	75
38	Verlauf der Parametrisierung des COMPASS-Kraftfeldes	79
39	Energieminimierte Struktur von <i>p</i> -Styryltrimethoxysilan mit eingetragenen Atomtypen (COMPASS)	84

40	Darstellung der fünf Schritte zur Simulation von ORMOCER [®] en	90
41	Darstellung der Mehrschrittpolymerisation von ORMOCER [®] en	92
42	Verfahren zur Ermittlung von Diffusionseigenschaften von ORMOCER [®] en	97
43	Röntgen-Kleinwinkel-Streuergebnisse für ORMOCER [®] -I in Toluol	103
44	Röntgen-Kleinwinkel-Streukurven für ORMOCER [®] -I und -II in Essigsäureisobutylester (EIBE) sowie für das reine Lösungsmittel EIBE	104
45	Doppelt logarithmische Auftragung der Röntgen-Kleinwinkel-Streukurve für ORMOCER [®] -I in Essigsäureisobutylester (EIBE) nach Abzug des Lösungsmittelbeitrags	105
46	GUINIER-Plot der Röntgen-Kleinwinkel-Streukurve für ORMOCER [®] -I in Essigsäureisobutylester (EIBE) nach Abzug des Lösungsmittelbeitrags	106
47	Vergrößerte Darstellung des linearen Bereichs aus dem GUINIER-Plot für die Röntgen-Kleinwinkel-Streuung von ORMOCER [®] -I in Essigsäureisobutylester (EIBE) nach Abzug des Lösungsmittelbeitrags	107
48	Darstellung des linearen Bereichs aus dem GUINIER-Plot für die Röntgen-Kleinwinkel-Streuung von ORMOCER [®] -II in Essigsäureisobutylester (EIBE) nach Abzug des Lösungsmittelbeitrags	109
49	Mögliche Kondensationsprodukte für ORMOCER [®] -I, hier als Beispiel die linearen Sechser-Ketten	112
50	Beispielergbnis für eine Quenched-Dynamics-Simulation (NVT Ensemble, $T = 800$ K) eines ORMOCER [®] -I-Monomers	115
51	Vergleich der Konformationen der ORMOCER [®] -I-Sechser-Kette mit der Precursorfolge MMDDDM	117
52	Ergebnis einer Moleküldynamik-Simulation mit vier ORMOCER [®] -I-Monomeren in einer Simulationszelle (Harz vs. Polymer)	121

53	Ergebnis einer auf 1 ns ausgedehnten Moleküldynamik-Simulation mit vier vernetzten ORMOCER [®] -I-Monomeren in einer Simulationszelle (Polymer)	124
54	Generierung von (2 x 2 x 2)-Superzellen zur Vergrößerung der ORMOCER [®] -I-Modelle	125
55	Modelle für die ORMOCER [®] -Oberfläche und für die Grenzfläche zwischen Harz und Polymer	129
56	Verlauf des quadratisch gemittelten Abstandsquadrates für vier Sauerstoff-Moleküle in ORMOCER [®] -I	131
57	Start- und Endkonfiguration bei der Bestimmung der Diffusionskonstanten von IRGACURE [®] -369 in ORMOCER [®] -I	136
58	Modell zur Beschreibung der Sauerstoffdiffusion in ORMOCER [®] -I (Startkonfiguration und Ergebnis nach 1000 ps MD)	138
59	Precursorverbindungen für die Synthese von ORMOCER [®] -II	142
60	Ergebnis einer Moleküldynamik-Simulation mit vier ORMOCER [®] -II-Monomeren in einer Simulationszelle (Harz vs. Polymer)	147
61	Energieminimierte Simulationszellen von polymerisiertem ORMOCER [®] -I (Vergleich unterschiedlicher Polymerisationswege)	150
62	Precursormolekül für ORMOCER [®] -DIM01	154
63	Monomerdatenbank für das System ORMOCER [®] -DIM01, Precursor und Dimer	155
64	Ergebnisse für das ORMOCER [®] -DIM01-Modell mit 10 Monomeren	157
65	Energieminimierte Strukturen in den Simulationszellen für ORMOCER [®] -DIM01 mit 20 Molekülen (Dimere und Precursoren)	158
66	Zeitliche Entwicklung der Dichte während einer NpT -Moleküldynamik-Simulation über 150 ps	161
67	Energieminimierte Simulationszellen für polymerisiertes ORMOCER [®] -DIM01	166
68	Doppelt logarithmische Auftragung der Röntgen-Kleinwinkel-Streukurve für ORMOCER [®] -II in Essigsäureisobutylester (EIBE) nach Abzug des Lösungsmittelbeitrags	213
69	GUNIER-Plot der Röntgen-Kleinwinkel-Streukurve für ORMOCER [®] -II in Essigsäureisobutylester (EIBE) nach Abzug des Lösungsmittelbeitrags	213

70	Verlauf der Simulationstemperatur für eine MD-Simulation von ORMOCER [®] -I mit zwei Molekülen IRGACURE [®] -OXE01 .	220
71	Modell zur Beschreibung der Diffusion von Hydrochinonmonomethylether (HQME) in ORMOCER [®] -I (Startkonfiguration und Ergebnis nach 1000 ps MD)	221
72	Dichteverlauf für eine polymerisierte Simulationszelle von ORMOCER [®] -II	223

B Tabellenverzeichnis

1	Einteilung der Precursoren für die ORMOCER [®] -Synthese in vier Typen	11
2	Eigenschaften von ORMOCER [®] en	19
3	Eigenschaften von ORMOCER [®] -I	24
4	Physikalische Ensembles und ihre Verwendung in MD-Simulationen	62
5	Thermostaten für die Moleküldynamik-Simulation	62
6	Barostaten für die Moleküldynamik-Simulation	66
7	Systematische Einteilung der auftretenden Wechselwirkungen in fünf Kategorien	77
8	Auszug aus der COMPASS-Äquivalenztabelle (Silicium)	78
9	Zusammenfassung der zugewiesenen Partialladungen im <i>p</i> -Styryltrimethoxysilan (COMPASS)	85
10	Simulationsparameter für die Quenched-Dynamics-Simulation zur Energieminimierung und für die Moleküldynamik-Simulation zur Bestimmung der Dichte	88
11	Simulationsparameter für die Moleküldynamik-Simulation zur Ermittlung möglicher Polymerisationsstellen	91
12	Simulationsparameter für das <i>simulated annealing</i> und für die Moleküldynamik-Simulationen zur Ermittlung der Diffusionskonstanten (Verfahren 1)	95
13	Simulationsparameter für die Equilibrierung der Einzelmodelle (Polymer und diffundierende Spezies)	98
14	Simulationsparameter für die Equilibrierung und die Beobachtung der Diffusion im kombinierten Modell (Polymer und diffundierende Spezies, Verfahren 2)	100
15	Monomerdatenbank für ORMOCER [®] -I	113
16	Vergleich der ORMOCER [®] -I Sechser-Ketten	116
17	Dichtebestimmung für ORMOCER [®] -I vor und nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen	120
18	Vergleich der aus MD-Simulationen berechneten Dichten für ORMOCER [®] -I für den nicht-polymerisierten und für den polymerisierten Zustand (Variation Länge der MD-Simulation) . .	123

19	Vergleich der aus MD-Simulationen berechneten Dichten für ORMOCER [®] -I für den nicht-polymerisierten und für den polymerisierten Zustand (Variation der Modellgröße)	127
20	Diffusionskonstante für Sauerstoff in unterschiedlichen ORMOCER [®] -I-Modellen (Methode I)	132
21	Diffusionskonstante für Hydrochinonmonomethylether (HQME) in unterschiedlichen ORMOCER [®] -I-Modellen (Methode I) . . .	134
22	Diffusionskonstante für IRGACURE [®] -369 in unterschiedlichen ORMOCER [®] -I-Modellen (Methode I)	135
23	Diffusionskonstante für Sauerstoff und HQME in unterschiedlichen ORMOCER [®] -I-Modellen (Methode II)	137
24	Monomerdatenbank für ORMOCER [®] -II	144
25	Dichtebestimmung für ORMOCER [®] -II vor und nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen	146
26	Vergleich der berechneten Dichten von ORMOCER [®] -I-Simulationen nach der Einschnitt- bzw. nach der Mehrschritt-Polymerisation	151
27	Vergleich der berechneten Dichten von ORMOCER [®] -II-Simulationen nach der Einschnitt- bzw. nach der Mehrschritt-Polymerisation	152
28	Dichtebestimmung für ORMOCER [®] -DIM01 vor der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen	159
29	Dichtebestimmung für ORMOCER [®] -DIM01 nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen (Variation Polymerisationsgrad)	162
30	Dichtebestimmung für ORMOCER [®] -DIM01 nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen (Variation Zusammensetzung)	164
31	Dichtebestimmung für ORMOCER [®] -DIM01 nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen (Variation Polymermodell)	167
32	Dichtebestimmung für ORMOCER [®] -DIM01 vor und nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen mit Zusatz von Photoinitiator	169
33	Übersicht zur Modellierung von ORMOCER [®] en	172
34	Äquivalenztabelle für das COMPASS-Kraftfeld (Ausschnitt) . . .	201

35	Bindungsinckremente	201
36	LENNARD-JONES-Parameter (9-6)	202
37	Parameter für Bindungen (Länge)	202
38	Parameter für Bindungen (Winkel)	203
39	Parameter für Torsionen	204
40	Parameter für Out-of-Plane-Schwingungen	205
41	Parameter für Bindungskreuzterme	205
42	Parameter für Kreuzterme Bindung-Winkel	206
43	Parameter für Kreuzterme Bindung-Bindung (1-3)	206
44	Parameter für Kreuzterme Winkel-Winkel	207
45	Parameter für Kreuzterme Bindung(Ende)-Torsion I	207
46	Parameter für Kreuzterme Bindung(Ende)-Torsion I	208
47	Parameter für Kreuzterme Bindung(Mitte)-Torsion	209
48	Parameter für Kreuzterme Winkel-Winkel-Torsion	209
49	Parameter für Kreuzterme Winkel-Torsion I	210
50	Parameter für Kreuzterme Winkel-Torsion II	211
51	Vergleich der ORMOCER [®] -I Vierer-Ketten	215
52	Vergleich der ORMOCER [®] -I Fünfer-Ketten	215
53	Zusammensetzung der 28 Simulationszellen für ORMOCER [®] - I mit jeweils vier Monomeren I	216
54	Zusammensetzung der 28 Simulationszellen für ORMOCER [®] - I mit jeweils vier Monomeren II	217
55	Zusammensetzung der 28 Simulationszellen für ORMOCER [®] - I mit jeweils vier Monomeren III	218
56	Zusammensetzung der 28 Simulationszellen für ORMOCER [®] - I mit jeweils vier Monomeren IV	219
57	Diffusionskontante für IRGACURE [®] -OXE01 in unterschiedli- chen ORMOCER [®] -I-Modellen	220
58	Zusammensetzung 16 ausgewählter Simulationszellen für OR- MOCER [®] -II mit jeweils vier Monomeren I	224
59	Zusammensetzung 16 ausgewählter Simulationszellen für OR- MOCER [®] -II mit jeweils vier Monomeren II	225
60	Dichtebestimmung für ORMOCER [®] -DIM01 nach der Polyme- risation in Moleküldynamik-Simulationen (Variation Polyme- risationsgrad, 20 Dimere)	227

61	Dichtebestimmung für ORMOCER [®] -DIM01 nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen (Variation Polymerisationsgrad, 19 Dimere, 1 Precursor)	228
62	Dichtebestimmung für ORMOCER [®] -DIM01 nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen (Variation Polymerisationsgrad, 18 Dimere, 2 benachbarte Precursoren)	228
63	Dichtebestimmung für ORMOCER [®] -DIM01 nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen (Variation Polymerisationsgrad, 18 Dimere und zwei voneinander entfernte Precursoren)	229
64	Dichtebestimmung für ORMOCER [®] -DIM01 nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen (Variation Polymerisationsgrad, 17 Dimere und drei voneinander entfernte Precursoren)	229
65	Dichtebestimmung für ORMOCER [®] -DIM01 nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen (Variation Polymerisationsgrad, 20 Precursoren)	230
66	Dichtebestimmung für ORMOCER [®] -DIM01 vor der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen (Variation Simulationszeit)	230
67	Ergebnisse der SCF-Energieberechnung für ein ORMOCER [®] -DIM01-Precursormolekül und für ein Dimer in Abhängigkeit des gewählten kinetischen <i>cut-off</i> für die Energie der Wellenfunktionen	232
68	Ergebnisse der Berechnung der NMR-Abschirmungen für das ORMOCER [®] -DIM01-Precursormolekül und das Dimer	234

C Potentialparameter für das COMPASS-Kraftfeld

Die Potentialparameter für das COMPASS-Kraftfeld sind veröffentlicht worden [31, 141–143], in diesem Abschnitt befindet sich eine Zusammenstellung der für diese Arbeit wichtigen Parameter in tabellarischer Form.

Tabelle 34: Äquivalenztabelle für das COMPASS-Kraftfeld (Ausschnitt).

Atomtyp	Nichtbin- dende WW	Bindung	Bindungs- winkel	Torsion	Out-of- Plane
si4	si4	si4	si4	si4	si4
si4c	si4c	si4	si4	si4	si4
si4z	si4z	si4	si4	si4	si4
c3	c3	c3	c3	c3	c3
c3'	c3'	c3'	c3'	c3'	c3'
c3=	c3=	c3	c3	c3	c3
c3a	c3a	c3a	c3a	c3a	c3a
c4o	c4o	c4	c4	c4	c4
c4	c4	c4	c4	c4	c4
h1	h1	h1	h1	h1	h1
h1o	h1o	h1	h1	h1	h1
o1=	o1=	o1=	o1=	o1=	o1=
o2	o2	o2	o2	o2	o2
o2e	o2e	o2e	o2	o2	o2
o2s	o2s	o2s	o2	o2	o2
o2z	o2z	o2z	o2	o2	o2

Tabelle 35: Bindungsinkremente.

i	j	δ_{ij}	i	j	δ_{ij}
c3a	c3a	0.0000	c4	h1	-0.0530
c3a	c4	0.0000	c4	o2e	0.1600
c3a	h1	-0.1268	h1	o2	0.4200
c3a	o2e	0.0420	o2	si4	-0.2225
c4	c4	0.0000			

Tabelle 36: LENNARD-JONES-Parameter (9-6).

i	r* / Å	ϵ / kcal mol⁻¹	i	r* / Å	ϵ / kcal mol⁻¹
si4	4.405	0.198	c3a	3.915	0.068
si4c	4.290	0.131	c4	3.854	0.062
o2	3.300	0.080	c4o	3.815	0.068
o2e	3.300	0.120	h1	2.878	0.023
			h1o	1.087	0.008

Tabelle 37: Parameter für Bindungen (Länge).

i	j	b₀ / Å	k₂ / kcal mol⁻¹ Å²	k₃ / kcal mol⁻¹ Å³	k₄ / kcal mol⁻¹ Å⁴
c3a	c3a	1.4170	470.8361	-627.6179	1327.6345
c3a	c4	1.5010	321.9021	-521.8208	572.1628
c3a	h1	1.0982	372.8251	-803.4526	894.3173
c3a	o2	1.3768	428.8798	-738.2350	1114.9655
c3a	o2e	1.3768	428.8798	-738.2351	1114.9655
c4	c4	1.5300	299.6700	-501.7700	679.8100
c4	h1	1.1010	345.0000	-691.8900	844.6000
c4	o2e	1.4200	400.3954	-835.1951	1313.0142
o2	si4	1.6400	350.1232	-517.3424	673.7067

Tabelle 38: Parameter für Bindungen (Winkel).

i	j	k	θ_0 / \circ	k_2 / kcal mol^{-1} rad^2	k_3 / kcal mol^{-1} rad^3	k_4 / kcal mol^{-1} rad^4
c3a	si4	o2	114.90	23.0218	-31.3993	24.9814
c3a	c3a	c3a	118.90	61.0226	-34.9931	0.0000
c3a	c3a	c4	120.05	44.7148	-22.7352	0.0000
c3a	c3a	h1	117.94	35.1558	-12.4682	0.0000
c3a	c4	c3a	111.00	44.3234	-9.4454	0.0000
c3a	c4	c4	108.40	43.9594	-8.3924	-9.3379
c3a	c4	h1	111.00	44.3234	-9.4454	0.0000
c3a	c3a	o2	123.42	73.6781	-21.6787	0.0000
c3a	o2	c4	102.97	38.9739	-6.2595	-8.1710
c3a	o2	h1	108.19	53.1250	-8.5016	0.0000
c4	si4	o2	114.90	23.0218	-31.3993	24.9814
c4	c4	c4	112.67	39.5160	-7.4430	-9.5583
c4	c4	h1	110.77	41.4530	-10.6040	5.1290
c4	c4	o2	111.27	54.5381	-8.3642	-13.0838
c4	o2	c4	104.50	35.7454	-10.0067	-6.2729
c4	o2	h1	105.80	52.7061	-12.1090	-9.8681
h1	o2	si4	122.80	23.7764	-19.8152	9.6331
h1	si4	o2	107.40	57.6643	-10.6506	4.6274
h1	c4	h1	107.66	39.6410	-12.9210	-2.4318
h1	c4	o2	108.73	58.5446	-10.8088	-12.4006
o2	si4	o2	110.70	70.3069	-6.9375	0.0000
si4	o2	si4	159.00	8.5000	-13.4188	-4.1785

Tabelle 39: Parameter für Torsionen.

i	j	k	l	k₁ / kcal mol⁻¹	k₂ / kcal mol⁻¹	k₃ / kcal mol⁻¹
*	c3a	c3a	*	0.0000	4.5000	0.0000
*	c4	c4	*	0.0000	0.0000	-0.1530
*	o2	si4	*	0.0000	0.0000	-0.0100
c3a	c3a	c3a	o2	0.0000	4.8498	0.0000
c3a	c3a	c3a	c3a	8.3667	1.2000	0.0000
c3a	c3a	c3a	c4	0.0000	4.4072	0.0000
c3a	c3a	c3a	h1	0.0000	3.9661	0.0000
c3a	c3a	c4	c3a	-0.2802	-0.0678	-0.0122
c3a	c3a	c4	c4	-0.2802	-0.0678	-0.0122
c3a	c3a	c4	h1	-0.2802	-0.0678	-0.0122
c3a	c3a	o2	c4	0.0000	1.5000	0.0000
c3a	c3a	o2	h1	-0.6900	0.5097	0.0095
c3a	c4	c4	h1	0.0000	0.0280	-0.1863
c4	c3a	c3a	h1	0.0000	1.5590	0.0000
c4	c4	c4	o2	0.7137	0.2660	-0.2545
c4	c4	c4	c4	0.0000	0.0514	-0.1430
c4	c4	c4	h1	0.0000	0.0316	-0.1681
c4	c4	o2	c4	-0.4000	-0.4028	-0.2450
c4	c4	o2	h1	-0.6732	-0.4778	-0.1670
h1	c3a	c3a	o2	0.0000	1.7234	0.0000
h1	c3a	c3a	h1	0.0000	2.3500	0.0000
h1	c4	c4	o2	-0.1435	0.2530	-0.0905
h1	c4	c4	h1	-0.1432	0.0617	-0.1530
h1	c4	o2	c3a	0.9513	0.1155	0.0720
h1	c4	o2	c4	0.5302	0.0000	-0.3966
h1	c4	o2	h1	0.1863	-0.4338	-0.2121
h1	o2	si4	c4	0.0000	0.0000	-0.0500
h1	o2	si4	h1	0.0000	0.0000	-0.0500
h1	o2	si4	o2	0.0000	0.0000	-0.0500
o2	c4	c4	o2	1.1000	-0.0500	-0.1441
si4	o2	si4	c4	0.0000	0.0000	-0.0100
si4	o2	si4	h1	0.0000	0.0000	-0.0100
si4	o2	si4	o2	-0.2250	0.0000	-0.0100

Tabelle 40: Parameter für Out-of-Plane-Schwingungen.

i	j	k	l	$k_2 / \text{kcal mol}^{-1} \text{Å}^2$
c3a	c3a	c3a	c3a	7.1794
c3a	c3a	c3a	c4	7.8153
c3a	c3a	c3a	h1	4.8912
c3a	c3a	c3a	o2	13.0421

Tabelle 41: Parameter für Bindungskreuzterme.

i	j	k	$k_{i-j j-k} / \text{kcal mol}^{-1}$	i	j	k	$k_{i-j j-k} / \text{kcal mol}^{-1}$
c3a	o2	c4	-7.1131	c4	si4	o2	5.4896
c3a	c3a	o2	48.4754	h1	c3a	o2	4.5800
c3a	c3a	c3a	68.2856	h1	c4	o2	23.1979
c3a	c3a	c4	2.5085	h1	c4	h1	5.3316
c3a	c3a	h1	1.0795	h1	o2	si4	6.3820
c3a	c4	h1	2.9168	h1	si4	o2	11.6183
c3a	o2	h1	20.6577	o2	c4	o2	8.2983
c4	c4	o2	11.4318	o2	si4	o2	41.1143
c4	c4	h1	3.3872	si4	o2	si4	41.1143
c4	o2	h1	-9.6879				

Tabelle 42: Parameter für Kreuzterme Bindung-Winkel.

i	j	k	$\mathbf{k}_{i-j \ i-j-k} /$ kcal mol⁻¹ Å rad	$\mathbf{k}_{j-k \ i-j-k} /$ kcal mol⁻¹ Å rad
c3a	c3a	c3a	28.8708	28.8708
c3a	c3a	c4	31.0771	47.0579
c3a	c3a	h1	20.0033	24.2183
c3a	c3a	o2	58.4790	107.6806
c3a	c4	h1	26.4608	11.7717
c3a	o2	h1	53.8614	23.9224
c4	c4	c4	8.0160	8.0160
c4	c4	h1	20.7540	11.4210
c4	c4	o2	2.2686	20.4033
c4	o2	c4	-2.8112	-2.8112
c4	o2	h1	28.5800	18.9277
c4	si4	o2	6.4278	20.5669
h1	c4	h1	18.1030	18.1030
h1	c4	o2	4.6189	55.3270
h1	o2	si4	18.0902	31.0726
h1	si4	o2	6.4278	20.5669
o2	si4	o2	23.4380	23.4380
si4	o2	si4	28.6866	28.6866

Tabelle 43: Parameter für Kreuzterme Bindung-Bindung (1-3).

i	j	k	l	$\mathbf{k}_{j-k \ k-l} /$ kcal mol⁻¹	i	j	k	l	$\mathbf{k}_{j-k \ k-l} /$ kcal mol⁻¹
c3a	c3a	c3a	c3a	53.0000	c3a	c3a	o2	h1	1.1590
c3a	c3a	c3a	c4	2.5085	c4	c3a	c3a	h1	0.8743
c3a	c3a	c3a	h1	-6.2741	h1	c3a	c3a	h1	-1.7077
c3a	c3a	c3a	o2	-2.2436	h1	c3a	c3a	o2	2.0517
c3a	c3a	c4	h1	-3.4826					

Tabelle 44: Parameter für Kreuzterme Winkel-Winkel.

i	j	k	l	$k_{i-j-k \ j-k-l}$ / kcal mol ⁻¹	i	j	k	l	$k_{i-j-k \ j-k-l}$ / kcal mol ⁻¹
c3a	c3a	c3a	o2	0.0000	c4	c4	h1	c4	0.1184
c3a	c3a	o2	c3a	0.0000	c4	c4	h1	h1	0.2738
c3a	c4	c4	h1	-1.8202	c4	c4	o2	c4	-3.5744
c3a	c4	h1	c4	1.0827	c4	c4	o2	h1	0.1689
c3a	c4	h1	h1	2.3794	h1	c4	c3a	h1	3.0118
c4	c4	c3a	h1	2.0403	h1	c4	c4	o2	2.5926
c4	c4	c4	o2	-0.8330	h1	c4	c4	h1	-0.4825
c4	c4	c4	c4	-0.1729	h1	c4	h1	o2	2.4259
c4	c4	c4	h1	-1.3199	h1	c4	h1	h1	-0.3157
c4	c4	h1	o2	3.9177	h1	c4	o2	h1	2.1283

Tabelle 45: Parameter für Kreuzterme Bindung(Ende)-Torsion I.

i	j	k	l	i-j i-j-k-l		
				k_1 / kcal mol ⁻¹	k_2 / kcal mol ⁻¹	k_3 / kcal mol ⁻¹
c3a	c3a	c3a	c3a	-0.1185	6.3204	0.0000
c3a	c3a	c3a	c4	0.0000	-0.6918	0.0000
c3a	c3a	c3a	h1	0.0000	-6.8958	0.0000
c3a	c3a	c3a	o2	0.0000	0.2655	0.0000
c3a	c3a	c4	c4	0.0000	0.0000	0.0000
c3a	c3a	c4	h1	-0.5835	1.1220	0.3978
c3a	c3a	o2	h1	0.9000	-1.3456	1.1900
c3a	c4	c4	h1	0.0000	0.0000	0.0000
c4	c3a	c3a	h1	0.0000	-1.7970	0.0000
c4	c4	c4	c4	-0.0732	0.0000	0.0000
c4	c4	c4	h1	0.2486	0.2422	-0.0925
c4	c4	c4	o2	-0.3190	0.4411	-0.7174
c4	c4	o2	c4	-0.2456	1.0517	-0.7795
c4	c4	o2	h1	-0.5800	0.9004	0.0000
h1	c3a	c3a	h1	0.0000	-0.6890	0.0000
h1	c3a	c3a	o2	0.0000	-1.5867	0.0000
h1	c4	c4	h1	0.2130	0.3120	0.0777
h1	c4	c4	o2	0.9681	0.9551	0.0436
h1	c4	o2	c4	-0.6054	1.3339	0.9648
h1	c4	o2	h1	-1.7554	1.3145	0.2263
o2	c4	c4	o2	1.0165	0.7553	-0.4609

Tabelle 46: Parameter für Kreuzterme Bindung(Ende)-Torsion II.

i	j	k	l	k-l i-j-k-l		
				$k_1 / \text{kcal mol}^{-1}$	$k_2 / \text{kcal mol}^{-1}$	$k_3 / \text{kcal mol}^{-1}$
c3a	c3a	c3a	c3a	-0.1185	6.3204	0.0000
c3a	c3a	c3a	c4	0.0000	0.2421	0.0000
c3a	c3a	c3a	h1	0.0000	-0.4669	0.0000
c3a	c3a	c3a	o2	0.0000	4.8905	0.0000
c3a	c3a	c4	c4	0.0000	0.0000	0.0000
c3a	c3a	c4	h1	1.3997	0.7756	0.0000
c3a	c3a	o2	h1	3.4132	0.5873	-0.1323
c3a	c4	c4	h1	0.0000	0.0000	0.0000
c4	c3a	c3a	h1	0.0000	-0.4879	0.0000
c4	c4	c4	c4	0.0000	0.0000	0.0000
c4	c4	c4	h1	0.0814	0.0591	0.2219
c4	c4	c4	o2	1.1538	0.8409	-0.9138
c4	c4	o2	c4	0.4741	1.2635	0.5576
c4	c4	o2	h1	0.0000	0.5343	0.9025
h1	c3a	c3a	h1	0.0000	-0.6890	0.0000
h1	c3a	c3a	o2	0.0000	4.2641	0.0000
h1	c4	c4	h1	0.2130	0.3120	0.0777
h1	c4	c4	o2	0.5903	0.6669	0.8584
h1	c4	o2	c4	-0.1620	0.1564	-1.1408
h1	c4	o2	h1	0.2493	0.6803	0.0000

Tabelle 47: Parameter für Kreuzterme Bindung(Mitte)-Torsion.

i	j	k	l	j-k i-j-k-l		
				$k_1 / \text{kcal mol}^{-1}$	$k_2 / \text{kcal mol}^{-1}$	$k_3 / \text{kcal mol}^{-1}$
c3a	c3a	c3a	o2	0.0000	4.8255	0.0000
c3a	c3a	c3a	c3a	27.5989	-2.3120	0.0000
c3a	c3a	c3a	c4	0.0000	9.1792	0.0000
c3a	c3a	c3a	h1	0.0000	-1.1521	0.0000
c3a	c3a	c4	c4	0.0000	0.0000	0.0000
c3a	c3a	c4	h1	-5.5679	1.4083	0.3010
c3a	c3a	o2	h1	1.1580	3.2697	3.5132
c3a	c4	c4	h1	0.0000	0.0000	0.0000
c4	c3a	c3a	h1	0.0000	3.9421	0.0000
c4	c4	c4	o2	-21.8842	-7.6764	-0.6868
c4	c4	c4	c4	-17.7870	-7.1877	0.0000
c4	c4	c4	h1	-14.8790	-3.6580	-0.3138
c4	c4	o2	c4	-5.9288	-2.7007	-0.3175
c4	c4	o2	h1	1.2472	0.0000	0.7485
h1	c3a	c3a	o2	0.0000	5.5432	0.0000
h1	c3a	c3a	h1	0.0000	4.8228	0.0000
h1	c4	c4	o2	-16.7975	-1.2296	-0.2750
h1	c4	c4	h1	-14.2610	-0.5322	-0.4864
h1	c4	o2	c4	-6.8007	-4.6546	-1.4101
h1	c4	o2	h1	0.0000	0.9241	-0.5889
o2	c4	c4	o2	-17.2585	-3.6157	-0.8364

Tabelle 48: Parameter für Kreuzterme Winkel-Winkel-Torsion.

i	j	k	l	i-j i-j-k-l j-k-l				i-j i-j-k-l j-k-l			
				$k_1 / \text{kcal mol}^{-1}$	i	j	k	l	$k_1 / \text{kcal mol}^{-1}$	i	j
c3a	c3a	c3a	c4	-14.4097	c4	c4	o2	c4	-19.0059		
c3a	c3a	c3a	h1	-4.8141	c4	c4	o2	h1	-12.1038		
c3a	c3a	c3a	o2	-21.0247	h1	c3a	c3a	h1	0.3598		
c3a	c3a	c4	h1	-5.8888	h1	c3a	c3a	o2	4.2296		
c3a	c3a	o2	h1	-4.6072	h1	c4	c4	h1	-12.5640		
c4	c3a	c3a	h1	4.4444	h1	c4	c4	o2	20.2006		
c4	c4	c4	c4	-22.0450	h1	c4	o2	c4	-16.4438		
c4	c4	c4	h1	-16.1640	h1	c4	o2	h1	-10.5093		
c4	c4	c4	o2	-29.0420	o2	c4	c4	o2	-14.0484		

Tabelle 49: Parameter für Kreuzterme Winkel-Torsion I.

i	j	k	l	i-j-k i-j-k-l		
				$k_1 / \text{kcal mol}^{-1}$	$k_2 / \text{kcal mol}^{-1}$	$k_3 / \text{kcal mol}^{-1}$
c3a	c3a	c3a	o2	0.0000	10.0155	0.0000
c3a	c3a	c3a	c3a	1.9767	1.0239	0.0000
c3a	c3a	c3a	c4	0.0000	3.8987	0.0000
c3a	c3a	c3a	h1	0.0000	2.5014	0.0000
c3a	c3a	c4	c4	0.0000	0.0000	0.0000
c3a	c3a	c4	h1	0.2251	0.6548	0.1237
c3a	c3a	o2	h1	-5.1360	-1.0122	0.0000
c3a	c4	c4	h1	0.0000	0.0000	0.0000
c4	c3a	c3a	h1	0.0000	-0.1242	0.0000
c4	c4	c4	o2	0.5623	-0.3041	-0.4015
c4	c4	c4	c4	0.3886	-0.3139	0.1389
c4	c4	c4	h1	-0.2454	0.0000	-0.1136
c4	c4	o2	c4	-2.4766	1.4877	-0.8955
c4	c4	o2	h1	-3.5903	2.5225	0.4888
h1	c3a	c3a	o2	0.0000	1.8729	0.0000
h1	c3a	c3a	h1	0.0000	2.4501	0.0000
h1	c4	c4	o2	2.3668	2.4920	-1.0122
h1	c4	c4	h1	-0.8085	0.5569	-0.2466
h1	c4	o2	c4	-1.8234	1.6393	0.5144
h1	c4	o2	h1	-3.4060	1.6396	0.0737
o2	c4	c4	o2	0.5511	0.9737	-0.6673

Tabelle 50: Parameter für Kreuzterme Winkel-Torsion II.

i	j	k	l	j-k-l i-j-k-l		
				$k_1 / \text{kcal mol}^{-1}$	$k_2 / \text{kcal mol}^{-1}$	$k_3 / \text{kcal mol}^{-1}$
c3a	c3a	c3a	o2	0.0000	1.7404	0.0000
c3a	c3a	c3a	c3a	1.9767	1.0239	0.0000
c3a	c3a	c3a	c4	0.0000	-4.4683	0.0000
c3a	c3a	c3a	h1	0.0000	2.7147	0.0000
c3a	c3a	c4	c4	0.0000	0.0000	0.0000
c3a	c3a	c4	h1	4.6266	0.1632	0.0461
c3a	c3a	o2	h1	4.6852	0.0230	-0.5980
c3a	c4	c4	h1	0.0000	0.0000	0.0000
c4	c3a	c3a	h1	0.0000	3.4601	0.0000
c4	c4	c4	o2	0.9672	-0.7566	1.2331
c4	c4	c4	c4	0.3886	-0.3139	0.1389
c4	c4	c4	h1	0.3113	0.4516	-0.1988
c4	c4	o2	c4	0.5676	0.9450	0.0703
c4	c4	o2	h1	0.8726	-0.3577	0.3888
h1	c3a	c3a	o2	0.0000	2.5706	0.0000
h1	c3a	c3a	h1	0.0000	2.4501	0.0000
h1	c4	c4	o2	-0.1892	0.4918	0.7273
h1	c4	c4	h1	-0.8085	0.5569	-0.2466
h1	c4	o2	c4	-0.7777	0.4340	-0.6653
h1	c4	o2	h1	0.0000	-0.2810	-0.5944

D Röntgen-Kleinwinkel-Streuung

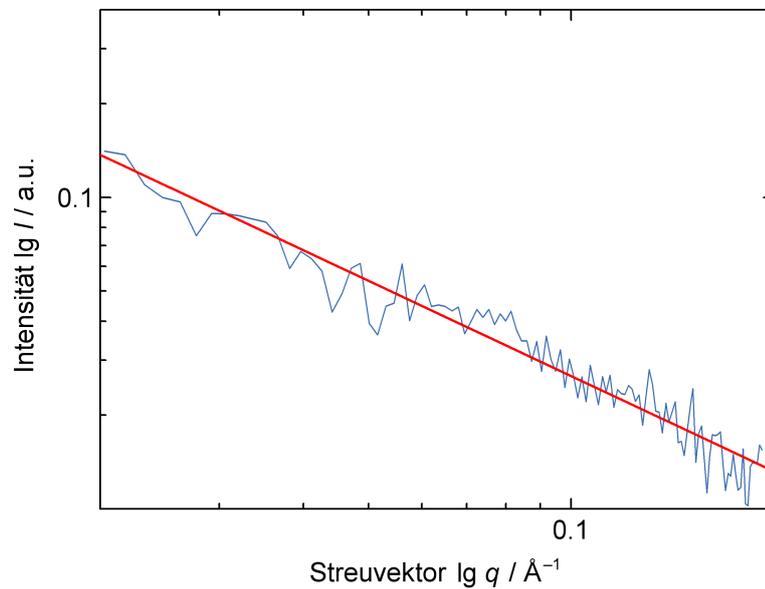


Abbildung 68: Doppelt logarithmische Auftragung der Röntgen-Kleinwinkel-Streukurve für ORMOCER[®]-II in Essigsäureisobutylester (EIBE) nach Abzug des Lösungsmittelbeitrags.

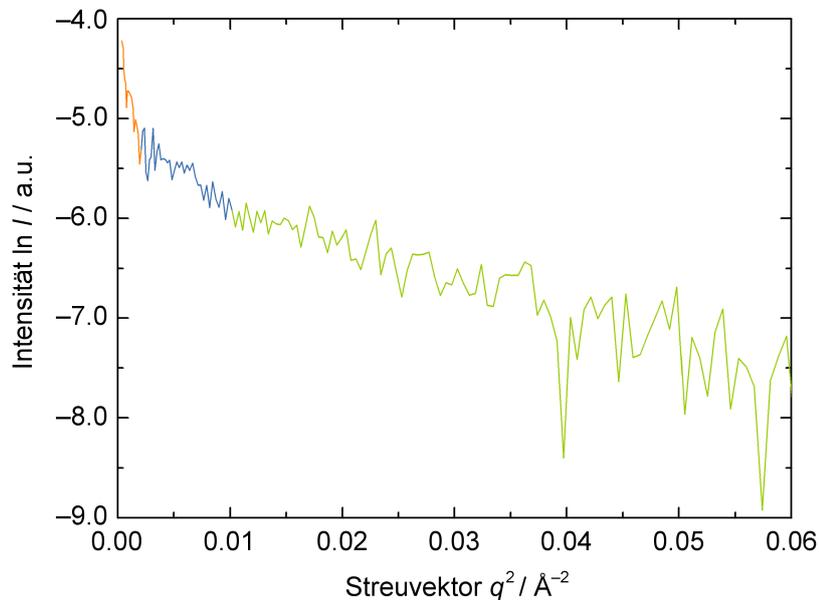


Abbildung 69: GUINIER-Plot der Röntgen-Kleinwinkel-Streukurve für ORMOCER[®]-II in Essigsäureisobutylester (EIBE) nach Abzug des Lösungsmittelbeitrags.

E ORMOCER[®]-I

Tabelle 51: Vergleich der Energie der ORMOCER[®]-I-Vierer-Ketten. Alle Methoxygruppen aus den 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilanprecursormolekülen wurden durch Hydroxygruppen ersetzt, damit die potentielle Energie direkt vergleichbar wird. Oberfläche und Volumen wurden nach der CONOLLY-Methode [153] bestimmt.

Nr.	Precursorfolge	O / Å ²	V / Å ³	E _{min} / kcal mol ⁻¹
1	MDMD	689.70	820.14	-260.48
2	DMMD	593.11	817.05	-253.19
3	MMDD	688.92	815.77	-248.60
4	MDDM	643.24	822.98	-246.89

Tabelle 52: Vergleich der Energie der ORMOCER[®]-I-Fünfer-Ketten. ^a Alle Methoxygruppen aus den 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilanprecursormolekülen wurden durch Hydroxygruppen ersetzt, damit die potentielle Energie direkt vergleichbar wird. Oberfläche und Volumen wurden nach der CONOLLY-Methode [153] bestimmt.

Nr. ^a	Precursorfolge	O / Å ²	V / Å ³	E _{min} / kcal mol ⁻¹
1	MDDDM	858.81	1016.88	-278.25
2	DDMDM	525.76	1041.06	-276.86
3	DDMM	753.52	1046.92	-274.83
4	DMDMD	816.98	1029.53	-274.62
5	DMDDM	829.27	1023.50	-271.74
6	DDMMD	802.42	1028.05	-268.52
7	MMDDM	809.29	1016.14	-394.82
8	MDMDM	880.10	1012.61	-393.96
9	MMDMD	817.22	1033.13	-388.62
10	MMMDD	886.61	1024.61	-387.08
11	DMMMD	763.24	1025.39	-385.31
12	MDMMD	837.99	1008.88	-380.38

^a Bei den Fünfer-Ketten sind zwei Zusammensetzungen möglich, 3 D und 2 M sowie 2 D und 3 M.

Tabelle 53: Zusammensetzung der 28 Simulationszellen für ORMOCER®-I mit jeweils vier Monomeren I.

Modell	Monomer 1	Monomer 2	Monomer 3	Monomer 4
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				

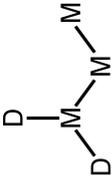
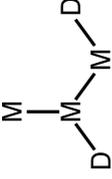
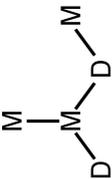
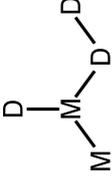
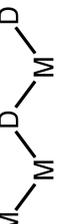
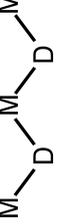
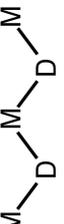
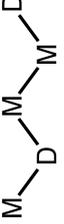
Tabelle 54: Zusammensetzung der 28 Simulationszellen für ORMOCER[®]-I mit jeweils vier Monomeren II.

Modell	Monomer 1	Monomer 2	Monomer 3	Monomer 4
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				

Tabelle 55: Zusammensetzung der 28 Simulationszellen für ORMOCER®-I mit jeweils vier Monomeren III.

Modell	Monomer 1	Monomer 2	Monomer 3	Monomer 4
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23				
24				

Tabelle 56: Zusammensetzung der 28 Simulationsezellen für ORMOCER®-I mit jeweils vier Monomeren IV.

Modell	Monomer 1	Monomer 2	Monomer 3	Monomer 4
25				
26				
27				
28				

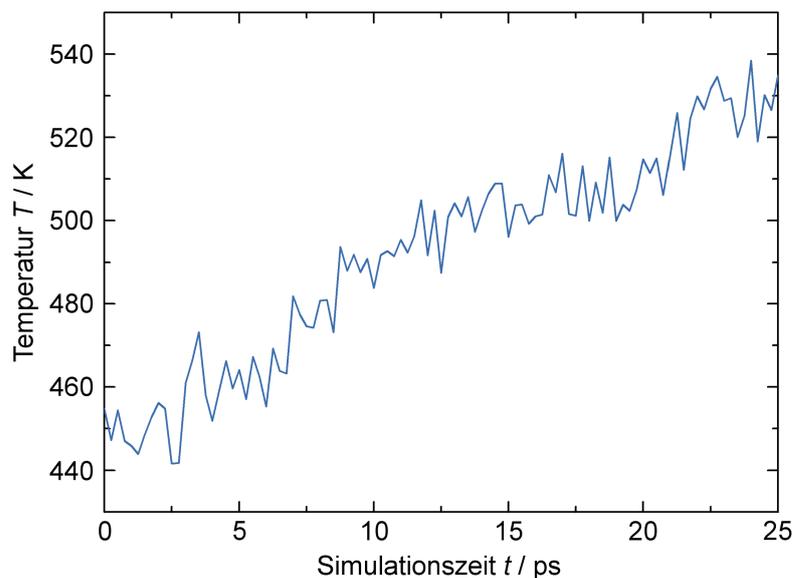
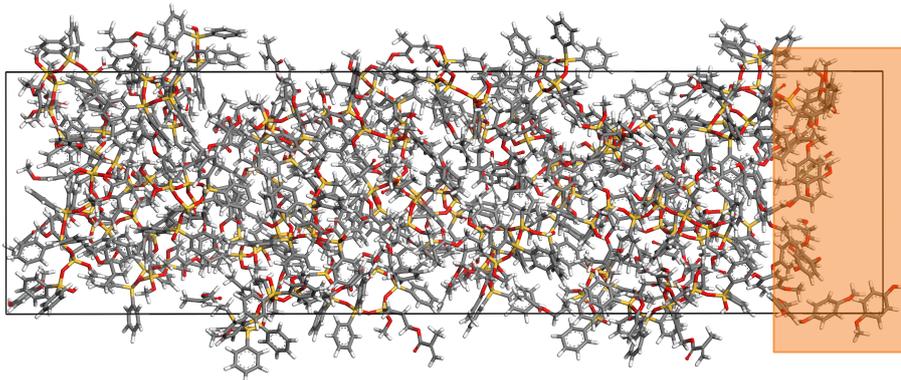


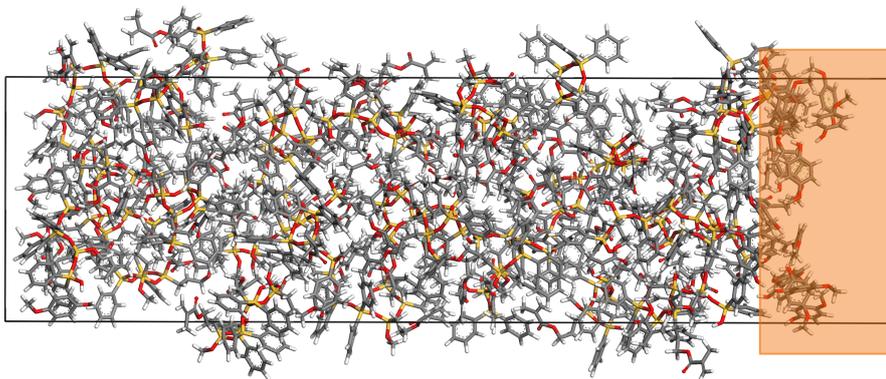
Abbildung 70: Verlauf der Simulationstemperatur für eine MD-Simulation von ORMOCER®-I mit zwei Molekülen IRGACURE®-OXE01.

Tabelle 57: Diffusionskonstante für IRGACURE®-OXE01 in unterschiedlichen ORMOCER®-I-Modellen. Die Werte wurden nach Gleichung 51 (Abschnitt 3.2.4) berechnet. Für das Modell aus den Viererzellen 7 und 23 wurden fünf Startpunkte (V1 bis V5) verwendet.

Modell	7 und 23 V1	7 und 23 V2	7 und 23 V3	7 und 23 V4	7 und 23 V5
$D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$4.54 \cdot 10^{-5}$	$9.46 \cdot 10^{-5}$	$4.29 \cdot 10^{-4}$	$8.74 \cdot 10^{-5}$	$7.62 \cdot 10^{-5}$
Modell	5 und 27	19 und 24	20 und 21	12 und 22	15 und 28
$D / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$6.74 \cdot 10^{-5}$	$4.01 \cdot 10^{-5}$	$6.95 \cdot 10^{-5}$	$8.03 \cdot 10^{-5}$	$5.18 \cdot 10^{-5}$



Modell nach der Equilibrierung



Modell nach 1000 ps Moleküldynamik-Simulation

Abbildung 71: Modell zur Beschreibung der Diffusion von Hydrochinonmonomethylether (HQME) in ORMOCER[®]-I (Startkonfiguration (oben) und Ergebnis nach 1000 ps MD (unten)). Die HQME-Moleküle bewegen sich hauptsächlich im Zwischenbereich, indem sie ursprünglich ins Modell integriert wurden. Einige Moleküle adsorbieren an der Polymerharzoberfläche, es diffundiert aber kein Molekül tatsächlich in das ORMOCER[®]-Harz hinein.

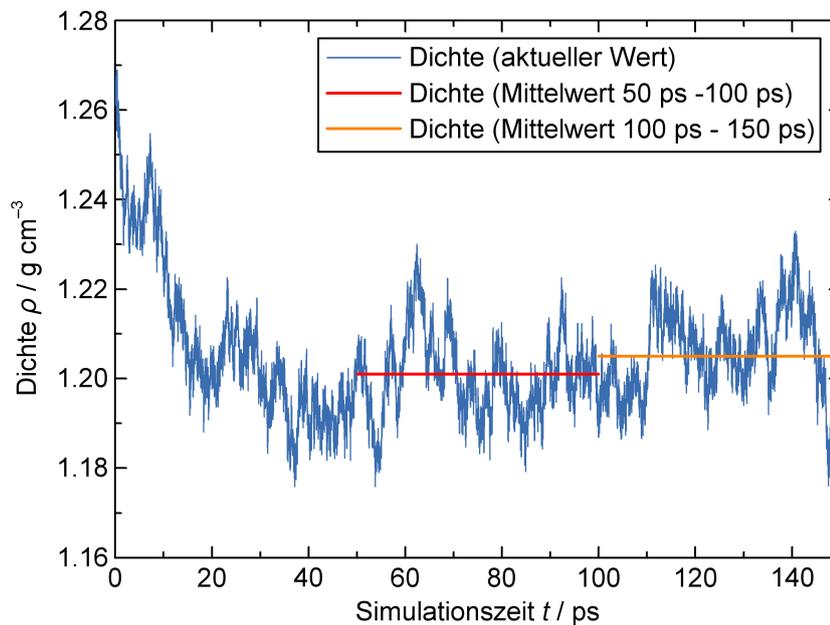
F ORMOCER[®]-II

Abbildung 72: Dichteverlauf für eine polymerisierte Simulationszelle von ORMOCER[®]-II während einer Moleküldynamik-Simulation bei Raumtemperatur und einer Simulationszeit von 150 ps (angepasste Darstellung nach [104]). Blau: Verlauf der Dichte. Rot: Mittelwert für die Dichte zwischen 50 ps und 100 ps ($\rho_1 = 1.201 \text{ g cm}^{-3}$). Orange: Mittelwert für die Dichte zwischen 100 ps und 150 ps ($\rho_2 = 1.205 \text{ g cm}^{-3}$). Der Unterschied zwischen ρ_1 und ρ_2 ist mit % deutlich kleiner als der mittlere Fehler in der Dichteberechnung aus der Moleküldynamik-Simulation von ca. 1 %. 100 ps Moleküldynamik-Simulation sind also ausreichend, um eine Equilibrierung und eine zuverlässige Bestimmung der mittleren Dichte eines ORMOCER[®]-II-Modells aus vier Monomeren zu erreichen.

Tabelle 58: Zusammensetzung 16 ausgewählter Simulationszellen für ORMOCER[®]-II mit jeweils vier Monomeren I.

Modell	Monomer 1	Monomer 2	Monomer 3	Monomer 4
1				
2				
7				
12				
13				
14				
16				
17				

Tabelle 59: Zusammensetzung 16 ausgewählter Simulationszellen für ORMOCER[®]-II mit jeweils vier Monomeren II.

Modell	Monomer 1	Monomer 2	Monomer 3	Monomer 4
18				
19				
20				
21				
23				
24				
25				
29				

G ORMOCER[®]-DIM01

G.1 Ergänzende Ergebnisse aus den Kraftfeldsimulationen

Tabelle 60: Dichtebestimmung für ORMOCER[®]-DIM01 nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen. Vergleich unterschiedlicher Polymerisationsgrade für 20 Dimere.

n_{Prec}	n_{Dim}	PD ^a	$E_{\text{min}} / \text{kcal mol}^{-1}$	$\rho_{ap} / \text{g cm}^{-3}$ ^b	$\Delta\rho / \%$ ^c
≈ 1	≈ 9	38 ^d	Experiment	1.114 ^d	
0	20	30	-1738.52	1.037	-6.9
0	20	35	-1671.53	1.038	-6.8
0	20	40	-1605.33	1.028	-7.7
0	20	50	-1469.43	1.042	-6.5
0	20	60	-1325.97	1.033	-7.3
0	20	70	-1199.22	1.042	-6.5
0	20	80	-982.14	1.051	-5.7

^a PD – Polymerisationsgrad (**p**olymerization **d**egree)

^b ap – nach der Polymerisation (**a**fter **p**olymerization)

^c $\Delta\rho = \rho_{ap} - \rho_{ap,exp}$

^d experimentell gemessener Wert [72]

Tabelle 61: Dichtebestimmung für ORMOCER[®]-DIM01 nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen. Vergleich unterschiedlicher Polymerisationsgrade für 19 Dimere und ein Monomer.

n_{Prec}	n_{Dim}	PD^{a}	$E_{\text{min}} / \text{kcal mol}^{-1}$	$\rho_{ap} / \text{g cm}^{-3}^{\text{b}}$	$\Delta\rho / \%^{\text{c}}$
≈ 1	≈ 9	38 ^d	Experiment	1.114 ^d	
1	19	31	-1683.71	1.016	-8.8
1	19	36	-1602.09	1.017	-8.7
1	19	41	-1547.78	1.040	-6.6
1	19	51	-1404.80	1.033	-7.3
1	19	61	-1338.30	1.018	-8.6
1	19	72	-960.54	1.023	-8.2
1	19	82	-996.14	1.034	-7.2

^a PD – Polymerisationsgrad (**p**olymerization **d**egree)

^b ap – nach der Polymerisation (**a**fter **p**olymerization)

^c $\Delta\rho = \rho_{ap} - \rho_{ap,exp}$

^d experimentell gemessener Wert [72]

Tabelle 62: Dichtebestimmung für ORMOCER[®]-DIM01 nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen. Vergleich unterschiedlicher Polymerisationsgrade für 18 Dimere und zwei benachbarte Precursoren.

n_{Prec}	n_{Dim}	PD^{a}	$E_{\text{min}} / \text{kcal mol}^{-1}$	$\rho_{ap} / \text{g cm}^{-3}^{\text{b}}$	$\Delta\rho / \%^{\text{c}}$
≈ 1	≈ 9	38 ^d	Experiment	1.114 ^d	
2	18	32	-1622.77	1.030	-7.5
2	18	37	-1558.91	1.030	-7.5
2	18	42	-1485.85	0.995	-10.7
2	18	53	-1349.42	1.032	-7.4
2	18	63	-1210.80	1.032	-7.4
2	18	74	-1072.70	1.040	-6.6
2	18	84	-865.45	1.047	-6.0

^a PD – Polymerisationsgrad (**p**olymerization **d**egree)

^b ap – nach der Polymerisation (**a**fter **p**olymerization)

^c $\Delta\rho = \rho_{ap} - \rho_{ap,exp}$

^d experimentell gemessener Wert [72]

Tabelle 63: Dichtebestimmung für ORMOCER[®]-DIM01 nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen. Vergleich unterschiedlicher Polymerisationsgrade für 18 Dimere und zwei voneinander entfernte Precursoren.

n_{Prec}	n_{Dim}	PD^a	$E_{\text{min}} / \text{kcal mol}^{-1}$	$\rho_{ap} / \text{g cm}^{-3}$	$\Delta\rho / \%^c$
≈ 1	≈ 9	38 ^d	Experiment	1.114 ^d	
2	18	32	-1620.62	1.017	-8.7
2	18	37	-1558.66	1.029	-7.6
2	18	42	-1478.91	1.034	-7.2
2	18	53	-1346.06	1.027	-7.8
2	18	63	-1214.06	1.027	-7.8
2	18	74	-335.04	1.041	-6.6
2	18	84	-512.61	1.037	-6.9

^a PD – Polymerisationsgrad (polymerization degree)

^b ap – nach der Polymerisation (after polymerization)

^c $\Delta\rho = \rho_{ap} - \rho_{ap,exp}$

^d experimentell gemessener Wert [72]

Tabelle 64: Dichtebestimmung für ORMOCER[®]-DIM01 nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen. Vergleich unterschiedlicher Polymerisationsgrade für 17 Dimere und drei voneinander entfernte Precursoren.

n_{Prec}	n_{Dim}	PD^a	$E_{\text{min}} / \text{kcal mol}^{-1}$	$\rho_{ap} / \text{g cm}^{-3}$	$\Delta\rho / \%^c$
≈ 1	≈ 9	38 ^d	Experiment	1.114 ^d	
3	17	32	-1565.47	1.044	-6.3
3	17	38	-1505.76	1.030	-7.5
3	17	43	-1427.48	1.010	-9.3
3	17	49	-1355.09	1.039	-6.7
3	17	59	-1220.70	1.045	-6.2
3	17	70	-1082.23	1.014	-9.0
3	17	81	-948.66	1.031	-7.5

^a PD – Polymerisationsgrad (polymerization degree)

^b ap – nach der Polymerisation (after polymerization)

^c $\Delta\rho = \rho_{ap} - \rho_{ap,exp}$

^d experimentell gemessener Wert [72]

Tabelle 65: Dichtebestimmung für ORMOCER[®]-DIM01 nach der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen. Vergleich unterschiedlicher Polymerisationsgrade für 20 Precursoren.

n_{Prec}	n_{Dim}	PD^{a}	$E_{\text{min}} / \text{kcal mol}^{-1}$	$\rho_{ap} / \text{g cm}^{-3}$ ^b	$\Delta\rho / \%$ ^c
≈ 1	≈ 9	38 ^d	Experiment	1.114 ^d	
20	0	30	-779.19	1.002	-10.1
20	0	40	-718.18	1.002	-10.1
20	0	50	-643.24	0.980	-12.0
20	0	60	-585.95	1.009	-9.4
20	0	70	-510.26	0.998	-10.4
20	0	80	-439.49	1.020	-8.4

^a PD – Polymerisationsgrad (**p**olymerization **d**egree)

^b ap – nach der Polymerisation (**a**fter **p**olymerization)

^c $\Delta\rho = \rho_{ap} - \rho_{ap,exp}$

^d experimentell gemessener Wert [72]

Tabelle 66: Dichtebestimmung für ORMOCER[®]-DIM01 vor der Polymerisation in Moleküldynamik-Simulationen. Vergleich unterschiedlich langer MD-Simulationszeiten.

n_{Prec}	n_{Dim}	$\rho_{50-100ps} / \text{g cm}^{-3}$	$\rho_{100-150ps} / \text{g cm}^{-3}$	$\Delta\rho / \%$
Experiment ^a		0.991	0.991	
0	20	1.025	1.012	-1.3
1	19	0.968	0.952	-1.7
2	18	0.970	0.968	-0.2
2	18	1.022	1.018	-0.4
3	17	1.022	1.005	-1.7
3	17	1.014	1.002	-1.2
20	0	1.008	0.999	-0.9

^a experimentell gemessener Wert [72]

G.2 Bestimmung von NMR-Daten aus DFT-Berechnungen

Eine wichtige Methode in der chemischen Analytik ist die Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (*Nuclear Magnetic Resonance, NMR*). Im Experiment wird die chemische Verschiebung δ berechnet, indem die Resonanzfrequenz gemessen und mit der Referenzfrequenz von Tetramethylsilan verglichen wird. Bei der Kernmagnetischen Resonanz handelt es sich um einen Effekt, der von der Elektronendichte um den jeweiligen Atomkern abhängt, weswegen sich NMR-Daten prinzipiell auch mit theoretischen Methoden am Rechner bestimmen lassen sollten. Bei Kraftfeldmethoden, die im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen, werden die Elektronen nicht explizit berücksichtigt (s. Kapitel 2.3.2), sie kommen deshalb nicht für die Berechnung von NMR-Daten in Frage. Stattdessen muss auf andere Methoden zurückgegriffen werden, die eine explizite Beschreibung der Elektronen ermöglichen, z.B. *ab initio*-Methoden. Diese benötigen große Mengen an Rechenzeit, so dauert eine Self-Consistent-Field-Berechnung für Dichlorfluormethan bei der Verwendung eines moderaten Basissatzes bereits etwa 30 Minuten [158]. Die Größe des Basissatzes steigt schneller an als die Anzahl an Atomen, da jedes Atom mit mehreren Funktionen beschrieben wird. Die Rechenzeit steigt mit n^4 , wobei n die Anzahl der Funktionen im Basissatz ist. So benötigen größere Moleküle schnell mehrere Tage bis hin zu einigen Wochen an Rechenzeit.

Die gleichen Moleküle lassen sich mit Methoden der Dichtefunktionaltheorie (DFT) aufgrund der getroffenen Vereinfachungen in wenigen Stunden berechnen. Deshalb sind DFT-Methoden besser geeignet, um NMR-Daten aus Simulationen zu erhalten. Eine Möglichkeit zur Berechnung von NMR-Parametern liefert das Programmpaket „Quantum Espresso“ [159], das als Open Source-Software frei verfügbar ist [160]. Zunächst muss dabei in einem Self-Consistent-Field-Verfahren (SCF) eine Einzelpunktenergieberechnung durchgeführt werden. Hier tauchten bereits die ersten Probleme dieser Methoden auf. Die berechnete Energie ist sehr stark vom gewählten kinetischen *cut-off* für die Energie der Wellenfunktionen abhängig. Dies zeigten die SCF-Energieberechnung an einem einzelnen DIM01-Precursormolekül (Methacryloxymethyldimethylethoxysilan) und an einem Dimermolekül. Die Berechnung der SCF-Energie musste für die spätere Verwendung zur Berechnung der

NMR-Daten mit sogenannten ultrasoftern Pseudopotentialen [161] und unter Berücksichtigung von periodischen Randbedingungen (PBCs) durchgeführt werden. Bei den Pseudopotentialen handelt es sich um ein Näherungsverfahren, bei dem kernnahe Valenzelektronen durch eine vereinfachte knotenfreie Wellenfunktion beschrieben werden. Dadurch kann der verwendete Basissatz an Funktionen verringert werden, der numerische Aufwand zur Lösung im SCF-Prozess wird geringer [162]. Es gibt verschiedene Varianten von Pseudopotentialen, in der ultrasoftern Näherung wird zusätzlich auf die Bedingung der Normerhaltung verzichtet, um den Basissatz klein zu halten und damit gleichzeitig den Rechenzeitaufwand zu verringern. Diese Näherung ist nötig, da sich auf der anderen Seite durch die Periodischen Randbedingungen und durch eine Vergrößerung des gewählten kinetischen *cut-off* für die Energie der Wellenfunktionen die benötigte Rechenzeit erhöht. Tabelle 67 beinhaltet die berechnete Energie und die benötigte Rechenzeit in Abhängigkeit des gewählten *cut-off*, um die genannten Zusammenhänge zu verdeutlichen.

Tabelle 67: Ergebnisse der SCF-Energieberechnung am ORMOCER[®]-DIM01-Precursormolekül und für ein kondensiertes Dimer in Abhängigkeit des gewählten kinetischen *cut-off* für die Energie der Wellenfunktionen. Die Rechenzeit entspricht der benötigten Zeit mal der Anzahl an verwendeten Prozessorkernen.

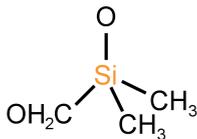
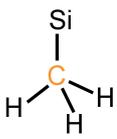
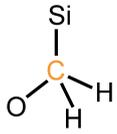
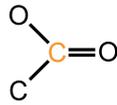
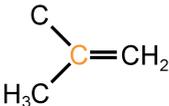
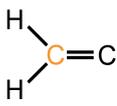
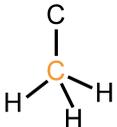
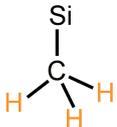
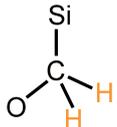
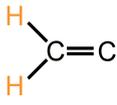
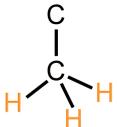
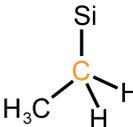
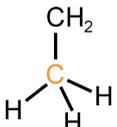
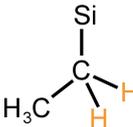
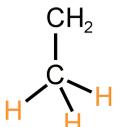
<i>cut-off</i> / Ry ^a	$E_{SCF, Mono}$ / Ry	t_{CPU} / min	$E_{SCF, Dim}$ / Ry	t_{CPU} / min
30	-225.3227	12	-362.1107	32
35	-226.3600	18	-363.8214	43
40	-226.9650	25	-364.8227	58
45	-227.2905	31	-365.3634	74
50	-227.4625	36	-365.6498	86
55	-227.5494	43	-365.7942	98
60	-227.5907	51	-365.8625	113
65	-227.6079	57	-365.8909	117
70	-227.6146	66	-365.9019	152
75	-227.6172	67	-365.9059	162
80	-227.6185	76	-365.9079	182

^a Ry – Rydberg, 1 Rydberg entspricht $2.180 \cdot 10^{-18}$ J

Die Energie konvergiert für beide Moleküle erst bei einem kinetischen *cut-off* für die Energie der Wellenfunktionen von 80 Ry. Dazu wurden für das kleinste denkbare Modell, den Precursor, schon 1.5 Stunden, für das Dimer bereits gut drei Stunden an Rechenzeit auf einer CPU benötigt. Anschließend können mit der *Gauge Including Projector Augmented Wave*-Methode (GIPAW) [163] die NMR-Abschirmungen der Atome berechnet werden. Diese Methode benötigt den Einsatz speziell angepasster ultrasofter Pseudopotentiale, die deshalb bereits für die SCF-Energieberechnung verwendet werden mussten. Die NMR-Daten wurden für das Precursor-Molekül und für das dimere Kondensationsprodukt unter Berücksichtigung der SCF-Ergebnisse mit 80 Ry *cut-off* bestimmt. Die in der Simulation berechneten Abschirmungen der Atome sind in Tabelle 68 zusammengefasst gezeigt. Bei symmetrieäquivalenten Atomen wurden die einzeln berechneten Abschirmungen gemittelt. Die Mittelung wird nötig, da die DFT-Berechnung bei einer festen Konformation erfolgt. Die berechneten Abschirmungen von symmetrieäquivalenten Atomen sind zwar sehr ähnlich aber nicht gleich. Berechnet man zum Beispiel die Abschirmungen für die vier Kohlenstoffatome, die zu den jeweils zwei direkt an die Siliciumatome gebundenen Methylgruppen gehören, erhält man folgende vier Werte: 177.96 ppm, 177.59 ppm, 177.33 ppm und 178.22 ppm. Als Mittelwert für den Vergleich mit dem in Lösung gemessenen Spektreum ergibt sich hier eine Abschirmung von 177.8 ppm.

Eine derartige Simulation mit GIPAW benötigt für das dimere Kondensationsprodukt bereits etwa 15 Stunden Rechenzeit (ca. 2 Stunden auf insgesamt 8 CPUs). Dass die vorgestellte Methode zur Berechnung von NMR-Parametern in DFT-Rechnungen generell funktioniert, zeigt der Vergleich der Ergebnisse für die Siliciumatome im Monomer und im Dimer. Der Unterschied der berechneten NMR-Abschirmungen beträgt 8 ppm, die beiden äquivalenten Siliciumatome im Dimer sind stärker abgeschirmt als das Siliciumatom im Monomer. Das Dimer sollte im ²⁹Si-NMR-Spektrum also ein Signal bei einer Verschiebung liefern, die 8 ppm kleiner ist als die des Monomers. Der Vergleich mit dem experimentell am ORMOCER[®]-DIM01 gemessenen ²⁹Si-NMR zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Das Monomer liefert ein Signal bei etwa 11.7 ppm, das Dimer ein Signal bei etwa 3.7 ppm, die Signale liegen genau die berechneten 8 ppm auseinander.

Tabelle 68: Ergebnisse der Berechnung der NMR-Abschirmungen für das ORMOCER[®]-DIM01-Precursormolekül und das Dimer. Die vorangegangene SCF-Energieberechnung wurde bei einem *cut-off* für die Energie der Wellenfunktionen von 80 Ry durchgeführt.

chemische Umgebung	$\delta_{s,Monomer}$ / ppm	$\delta_{s,Dimer}$ / ppm	chemische Umgebung	$\delta_{s,Monomer}$ / ppm	$\delta_{s,Dimer}$ / ppm
	310.6	318.8		181.2	177.8
	114.1	114.4		-5.1	-5.9
	23.5	26.6		38.0	35.2
	153.2	153.1		30.8	30.8
	27.1	27.1		24.6	24.8
	29.0	29.2		109.0	-
	156.6	-		26.8	-
	29.8	-			

Als nächstgrößeres Modell wurde eine Simulationszelle aus drei Dimeren und einem Monomer generiert. Die SCF-Berechnung an dieser Zelle hat bereits nennenswerte Zeiten in Anspruch genommen. Wird der kinetische *cut-off* für die Energie der Wellenfunktionen bei 100 Ry gesetzt, dauert die SCF-Energieberechnung hier bereits 22.5 Stunden (7 h 50 min auf 8 Prozessoren), die anschließende NMR-Datenberechnung 88 Stunden (11 h auf 8 Prozessoren). Die SCF-Energie konvergiert aber so langsam, dass 100 Ry als *cut-off* immer noch nicht ausreichend sind. Diese Versuche ergänzt um einzelne Simulationen von noch größeren Modellen, wie den ORMOCER[®]-I-Viererketten, oder gar an kleinen Simulationszellen mit vier ORMOCER[®]-I-Monomeren zeigten aber die Grenzen dieser Methodik auf. Die Modelle hätten weiter vergrößert werden müssen, damit einhergehend würde sich auch der zu verwendende *cut-off* entsprechend vergrößern. Außerdem hätte der Einfluss der gewählten Anzahl an k-Punkten für die Berechnung auf das Simulationsergebnis überprüft werden müssen, bei allen vorgestellten Simulationen wurde nur ein k-Punkt berücksichtigt. Die dafür benötigten Rechenzeiten konnten mit dem zur Verfügung stehenden Equipment nicht bereitgestellt werden. Schließlich hätten ausreichen gute Referenzwerte für die Abschirmungen gesucht oder in Simulationen generiert werden müssen, um eine Umrechnung der Ergebnisse in chemische Verschiebungen nach der folgenden Gleichung 67 zu ermöglichen. Dieses Vorgehen entspricht dem Vergleich mit dem Tetramethylsilansignalen im NMR-Experiment.

$$\delta_x = \delta_{x,ref} - \delta_{x,s} \quad (67)$$

- δ_x : chemische Verschiebung im NMR
 $\delta_{x,ref}$: Referenzwert für die chemische Verschiebung
 $\delta_{x,s}$: berechneter Wert für die NMR-Abschirmung

Die aufgeführten Gründe haben dazu geführt, dass dieser Ansatz zur weiteren Modellvalidierung über berechnete NMR-Daten im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt wurde. Stattdessen könnte für zukünftige Untersuchungen die Berechnung von NMR-Verschiebungen über Inkrement-Tabellen [164–167] eine mögliche Lösung sein.

G.3 Quelltextbeispiele für die Berechnung von NMR-Parametern

Listing 1: Beispielinput für die SCF-Energieberechnung mit PWSCF aus dem Quantum Espresso-Paket (ein Precursormolekül)

```

1 \&CONTROL
2     calculation = 'scf' ,
3     restart_mode = 'from_scratch' ,
4     pseudo_dir = './'
5     prefix = 'Monomer'
6     outdir = './'
7 /
8 \&SYSTEM
9     ibrav = 1,
10    A = 15.0000,
11    nat = 31,
12    ntyp = 4,
13    ecutwfc = 30.00,
14    nosym = .true. ,
15    occupations = 'fixed' ,
16 /
17 \&ELECTRONS
18     conv_thr = 1.D-10 ,
19 /
20 ATOMIC\_SPECIES
21     H      1.00000  H.pbe-tm-gipaw.UPF
22     C     12.00000  C.pbe-tm-gipaw.UPF
23     O     16.00000  O.pbe-tm-gipaw.UPF
24     Si    28.00000  Si.pbe-tm-gipaw.UPF
25 ATOMIC\_POSITIONS angstrom
26 C      -9.132703669    8.183792410    3.627288261
27 C      -8.262526309    7.911925030    4.835780425
28 C      -7.185242775    7.096023745    4.793799541
29 C      -8.618777804    8.578503255    6.123745271
30 O      -9.579086159    9.317775291    6.198549157
31 O      -7.853810533    8.358184203    7.253043078

```

32	C	-8.223784236	9.005611372	8.477534392
33	Si	-7.010709784	8.542577082	9.883652717
34	O	-7.151908193	6.918640632	10.264200517
35	C	-7.417448005	9.541688615	11.445774367
36	C	-5.215762073	8.880281156	9.363767766
37	C	-7.008927857	5.890775097	9.287672240
38	C	-7.129422119	4.515657995	9.934031409
39	H	-10.174878274	7.866311694	3.796861473
40	H	-8.755201834	7.630856098	2.755856646
41	H	-9.140246310	9.254495740	3.364199894
42	H	-6.869247135	6.578721946	3.888045854
43	H	-6.559551884	6.904117317	5.668145036
44	H	-9.254357149	8.729523691	8.751152760
45	H	-8.222519916	10.098511221	8.337215130
46	H	-8.443145130	9.358124884	11.800135559
47	H	-7.323987977	10.621808152	11.253695618
48	H	-6.737673109	9.296019282	12.276006786
49	H	-4.504115458	8.586341021	10.150466135
50	H	-5.062844956	9.952781352	9.166875907
51	H	-4.935372432	8.336584800	8.449148687
52	H	-6.028353479	5.992679934	8.793036898
53	H	-7.786130824	6.013860235	8.514799064
54	H	-7.023308750	3.706602342	9.195936744
55	H	-8.110387769	4.415083417	10.424077755
56	H	-6.351449065	4.391348888	10.703313234

57 K_POINTS automatic

58 1 1 1 0 0 0

Listing 2: Beispielinput für die Berechnung von NMR-Abschirmungen mit GIPAW aus dem Quantum Espresso-Paket

```
1 &inputgipaw
2     job           = 'nmr'
3     prefix      = '4erZelle'
4     tmp_dir     = './'
5     iverbosity  = 1
6     q_gipaw    = 0.01
7     spline_ps   = .true.
8     use_nmr_macroscopic_shape = .true.
9 /
```

H Publikationen

Veröffentlichungen

S. FESSEL, A. M. SCHNEIDER, S. STEENHUSEN, R. HOUBERTZ, P. BEHRENS, *Towards an Atomistic Model for ORMOCER[®]-I: Application of Forcefield Methods*, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, 63, 356.

Konferenzbeiträge

S. FESSEL, A. M. SCHNEIDER, P. BEHRENS, F. BURMEISTER, S. NOLTE, A. TÜNNERMANN, S. STEENHUSEN, R. HOUBERTZ, *Materials and technologies for the fabrication of small structures with femtosecond laser induced multi-photon polymerization*, Poster, LNQE-Nanoday, 29. September 2011, Hannover.

S. FESSEL, S. STEENHUSEN, R. HOUBERTZ, A. M. SCHNEIDER, P. BEHRENS, *Towards an Atomistic Model for ORMOCER[®]-I: Application of Forcefield Methods*, Poster, Hybrid Materials, 6. – 12. März 2011, Strasbourg, Frankreich.

A. M. SCHNEIDER, O. CZUPRAT, **S. FESSEL**, J. BREU, P. BEHRENS, *MM Simulation of Alkylammonium Monolayers Intercalated in Clays*, Poster, 14. Festkörpertagung, 24. – 26. September 2008, Bayreuth.

I Lebenslauf

Name	Sebastian Fessel
Geburtsdatum	23. März 1985
Geburtsort	Hannover
1991 – 2004	Schulbildung
1991 – 1995	Friedrich-Ebert-Grundschule in Langenhagen
1995 – 1997	Orientierungsstufe Hindenburgstraße in Langenhagen
1997 – 2004	Gymnasium Langenhagen, Abschluss mit Abitur
10 / 2004 – 07 / 2009	Studium Chemie Diplom an der Leibniz Universität Hannover Titel der Diplomarbeit: „Strukturelle Modellierung an organisch-anorganischen Hybridsystemen“
seit 08 / 2009	Arbeiten zur Promotion Institut für Anorganische Chemie, Leibniz Universität Hannover, Arbeitskreis für Festkörper- und Materialchemie, Prof. Dr. Peter Behrens Thema: „Zur Zweiphotonenpolymerisation von ORMOCER [®] en: Modellierung und strukturelle Untersuchungen“