
Theoretische Strukturmodellierung molekularer Clustermaterialien auf unterschiedlichen Längenskalen

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades
„Doctor rerum naturalium“
- Dr. rer. nat. -

vorgelegt dem
Fachbereich 08 Biologie und Chemie
der
Justus-Liebig-Universität Gießen

Verfasst von
SEBASTIAN SCHWAN
Gießen im April 2023

DekanIn:	Prof. Dr. Thomas Wilke
ErstgutachterIn:	Prof. Dr. Doreen Mollenhauer
ZweitgutachterIn:	Prof. Dr. Simone Sanna
Eingereicht am:	20.04.2023

*Das letzte Ziel aller wissenschaftlichen Erkenntnis besteht darin, das größtmögliche
Tatsachengebiet aus der kleinstmöglichen Anzahl von Axiomen und Hypothesen zu erhellen.*

——— **Albert Einstein** (1879-1955)

Die vorliegende Arbeit und die für ihre Erstellungen notwendigen quantenchemischen Rechnungen wurden in der Zeit von November 2019 bis Mai 2023 am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen in der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. Doreen Mollenhauer angefertigt.

Dieses Dokument wurde mit dem freien Softwarepaket $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$ ^a gesetzt. Für die Erstellung von Graphen wurde matplotlib^b (3.6.2) verwendet. Die Strukturen wurden mit dem Software Paket PyMol^c (Version 2.5.0) in der quelloffenen Variante erstellt und mit dem freien Programm Gimp^d nachbearbeitet.

^a \LaTeX : <https://www.latex-project.org/>

^b matplotlib: <https://matplotlib.org/>

^c PyMol: <https://pymol.org/2/>

^d Gimp: <https://www.gimp.org/>

Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen, den

.....

Sebastian Schwan

Danksagung

Alle, die auf fachliche oder persönliche Weise meine Arbeit beeinflusst haben, verdienen großen Dank. Die letzten 3,5 Jahren waren nicht nur wegen der Dissertation für mich und viele andere eine große Herausforderung und daher möchte ich an dieser Stelle einigen Menschen danken, die Einfluss auf mich oder diese Arbeit genommen haben.

Zuerst danke ich Frau **Prof. Dr. Doreen Mollenhauer** für die Möglichkeit, meine Arbeit in ihrer Gruppe absolvieren zu können und ihre vielseitige Unterstützung. Durch die Möglichkeit, an Forschung, Organisation und Lehre teilzuhaben habe ich viel lernen können und habe mich fachlich wie persönlich weiterentwickelt.

Besonderen Dank verdient hier auch die gesamte AG Theoretische Chemie. **Dr. Pascal Henkel, Dennis S. Pietruschka, Jannis Jung, Alix Kaczmarek, Linus Pohl, Dr. Aleksandr Zaichenko, Dr. Andreas Achazi, Dr. Kangli Wang** und viele weitere Studierende und Gäste wie **Moritz R. Schäfer** und **Markus Kremer** haben die Arbeit oft zu einer Freude gemacht. Das gemeinsame Teetrinken werde ich schmerzlich vermissen. Vor allem Pascal Henkel und Dennis Pietruschka danke ich dafür, dass sie mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Ob bei fachlichen oder persönlichen Fragen konnte ich mich an sie wenden. Auch **Jan-Matthis Waack** möchte ich in diesem Kontext für die fachliche und persönliche Konversation über die Jahre hinweg danken.

Großer Dank geht an das gesamte FOR 2824, allen voran **Prof. Dr. Stefanie Dehnen** und **Prof. Dr. Simone Sanna** für viel Anregung zu meiner Arbeit und die enge, herzliche Kooperation. Auch die anderen PIs der Gruppe **Prof. Dr. Peter R. Schreiner, Prof. Dr. Sangam Chatterjee, Prof. Dr. Kerstin Volz** und **Prof. Dr. Wolf-Christian Pilgrim** möchte ich für viel Anregung, gemeinsame Projekte und Inspiration danken. In diesem Zug möchte ich auch die Mitarbeiter des FOR nennen. **Dr. Niklas Rinn, Dr. Benjamin D. Klee, Dr. Christof Dues, Dr. Irán Rojas León, Dr. Christopher A. Hosier, Ferninand Ziese, Marius Müller, Johannes Haust, Jan Christmann** und viele Weitere haben wegen der vielen fachlichen Anregungen in regelmäßigen Besprechungen, der Einordnung meiner Arbeit in etwas Größeres und nicht zuletzt wegen dem Spaß bei der Kooperation meinen Dank verdient.

Zuletzt möchte ich meinen Freunden und Familie danken. Für die großartige Unterstützung, die ich über so lange Zeit von meinen Eltern, meiner Schwester, meinen Freunden und meiner Freundin erhalten habe kann ich kaum genug danken. Nicht nur in der Dissertation, sondern auch während des Studiums konnte ich mich immer an sie wenden und bin dafür unendlich dankbar.

Zusammenfassung

Die Entwicklung neuer, effizienter und besser einstellbarer Lichtquellen ist seit der Erfindung der Glühbirne bis heute fortlaufend. Effiziente LEDs werden von millarden Menschen genutzt, während effiziente nichtlinear-optische Materialien können die Wellenlänge des Lichts für Spezialanwendungen verändern. Eine Klasse von molekularen Cluster-Materialien mit der allgemeinen Formel $[(RT)_4S_6]$ (R = organischer Substituent; T = C, Si, Ge, Sn; E = CH₂, S, Se) mit einer adamantanartigen Kernstruktur hat außergewöhnliche nichtlineare optische Eigenschaften gezeigt. Bei Bestrahlung mit einer Infrarot-Laserquelle wird weißes Licht emittiert, wenn die Struktur amorph ist, und Frequenzverdopplung tritt auf, wenn die Struktur kristallin ist. Der zugrunde liegende Mechanismus dieser nichtlinearen Lichtumwandlung ist noch nicht vollständig verstanden. Eine der wichtigsten Fragen dabei ist, warum einige chemische Zusammensetzungen als Festkörper Kristallinität bevorzugen, während andere die Amorphizität bevorzugen.

Dichtefunktionaltheorie, semiempirische Methoden und klassische Kraftfelder wurden verwendet, um unterschiedlich große Strukturen dieser Materialien zu erzeugen und anhand dieser Strukturen verschiedene Eigenschaften zu untersuchen. Diese Vielfalt an Methoden ermöglicht eine genaue Darstellung unterschiedlich großer Systeme, die von kleinen Modellsystemen bis hin zu großen Festkörpern reichen.

Die Berechnung kleiner Modellsysteme in Form von Cluster-Dimeren führt zu dem Schluss, dass mit zunehmender Größe der Strukturen die Dispersionswechselwirkung zunimmt und sich das Verhältnis von Substituenten-Substituenten- und Kern-Kern-Wechselwirkungen ändert. Die Dominanz der Kern-Kern-Wechselwirkung führt zu amorphen Strukturen statt zu kristallinen Strukturen. Durch die Simulation von Partikeln statt periodischen Strukturen kann die inhärente Symmetrie aus den periodischen Randbedingungen vermieden werden. Daher führt ein Partikelansatz zu einer vernünftigen Beschreibung amorpher Strukturen mit Oberflächeneffekten. Eine statistische Analyse der Bindungsparameter, die Berechnung von Paarverteilungsfunktionen, eine winkelabhängige Nachbarschaftsanalyse und maschinelles Lernen führen zu dem Schluss, dass Kernstrukturen mit schwereren Elementen eine höhere Flexibilität innerhalb eines Clusterkerns mit sich bringen und damit zu mehr Amorphizität führen. Größere Substituenten erhöhen die Nahbereichsordnung und führen daher zu mehr Kristallinität. Schließlich führen molekulardynamische Simulationen einer Reihe unterschiedlich großer periodischer Systeme zu dem Schluss, dass Strukturen mit mindestens 50 bis 100 Molekülen als amorph betrachtet werden können.

Ein gutes Verständnis der Mechanismen nichtlinear optischer Materialien bietet großes Potenzial zur Verbesserung der Effizienz dieser. In dieser Arbeit wurden strukturelle Eigenschaften untersucht, welche beitragen, den Ursprung des amorphen oder kristallinen Habitus von adamantanhaltigen Clustermaterialien zu verstehen, welche Grundlage der nichtlinear-optischen Eigenschaften sind. Das bessere Verständnis wird weitere Erforschung dieser interessanten chemischen Systeme vorantreiben.

Abstract

The development of new, more efficient, and better-definable light sources has been ongoing since the invention of the light bulb. Today, efficient LEDs are already in use, and efficient nonlinear-optical materials can convert light in a well-defined manner for special applications. A class of molecular cluster materials with the general formula $[(RT)_4S_6]$ (R = organic substituent; T = C, Si, Ge, Sn; E = CH₂, S, Se) with an adamantane-based core structure has shown exceptional nonlinear-optical properties. Upon radiation with an infrared laser light source, white light is emitted if the structure is amorphous, and frequency doubling is seen, if the structure is crystalline. However, the underlying mechanism of this nonlinear light conversion is not yet fully understood. One of the main questions is why some chemical compositions prefer the crystalline solid state, while others prefer the amorphous solid state.

Density functional theory, semiempirical methods, and classical force fields were utilized to calculate structures of different size and to investigate various properties of these structures. The utilization of various methods allows for an accurate representation of systems of different sizes, ranging from small model systems to large solid state systems.

The calculation of small model systems in the form of cluster dimers suggests that with an increase in the size of the core structure, the dispersion interaction increases, and the relation between substituent-substituent and core-core interaction changes. The dominance of the core-core interaction leads to the formation of amorphous structures rather than crystalline structures. Simulating particles instead of periodic structures can avoid the inherent symmetry of periodic boundary conditions. Hence, a particle approach leads to a reasonable description of amorphous structures, but also to surface-effects. A statistical analysis of bonding parameters, the calculation of pair distribution functions, an angle-dependent neighboring analysis, and machine learning methods suggest that larger core structures enhance the flexibility within a cluster, leading to greater amorphousness. Meanwhile, larger substituents lead to increased close-range order and therefore a tendency towards crystallinity. Finally, molecular dynamics simulations of a range of differently sized periodic systems suggest that structures with at least 50 to 100 molecules can be considered amorphous.

A good understanding of the mechanisms of nonlinear-optical materials can lead to a significant improvement in the efficiency of these materials. In this work, I investigated the structural properties that help us understand the origin of the amorphous or crystalline habitus of adamantane-based cluster materials and therefore to the structural foundation of the understanding of the non-linear optical materials. This improved understanding will facilitate further research into these interesting chemical systems, ultimately contributing to the development of more efficient nonlinear-optical materials.

Publikationsliste

Die folgenden Arbeiten sind während meines Publikationsvorhabens im Zeitraum zwischen November 2019 und Mai 2023 entstanden und publiziert worden:

Publizierte Manuskripte:

- [1] K. Hanau, **S. Schwan**, M. R. Schäfer, M. J. Müller, C. Dues, N. Rinn, S. Sanna, S. Chatterjee, D. Mollenhauer, S. Dehnen, Towards Understanding the Reactivity and Optical Properties of Organosilicon Sulfide Clusters, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, 60, 1176–1186. (DOI: [10.1002/anie.202011370](https://doi.org/10.1002/anie.202011370))
- [2] K. Eberheim, C. Dues, C. Attacalite, M. J. Müller, **S. Schwan**, D. Mollenhauer, S. Chatterjee, S. Sanna, Tetraphenyl Tetrel Molecules and Molecular Crystals: From Structural Properties to Nonlinear Optics, *The Journal of Physical Chemistry C* **2022**, 126, 3713–3726. (DOI: [10.1021/acs.jpcc.1c10107](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c10107))
- [3] J. Belz, J. Haust, M. J. Müller, K. Eberheim, **S. Schwan**, S. Gowrisankar, F. Hüppe, A. Beyer, P. R. Schreiner, D. Mollenhauer, S. Sanna, S. Chatterjee, K. Volz, Adamantanes as White-Light Emitters: Controlling the Arrangement and Functionality by External Coulomb Forces, *The Journal of Physical Chemistry C* **2022**, 126, 9843–9854. (DOI: [10.1021/acs.jpcc.2c02686](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02686))
- [4] M. J. Müller, F. Ziese, J. Belz, F. Hüppe, S. Gowrisankar, B. Bernhardt, **S. Schwan**, D. Mollenhauer, P. R. Schreiner, K. Volz, S. Sanna, S. Chatterjee, Octave-spanning emission across the visible spectrum from single crystalline 1,3,5,7-tetrakis-(*p*-methoxyphenyl)adamantane *Optical Materials Express* **2022**, 12, 3517. (DOI: [10.1364/OME.461427](https://doi.org/10.1364/OME.461427))
- [5] I. Rojas-León, J. Christmann, **S. Schwan**, F. Ziese, S. Sanna, D. Mollenhauer, N. W. Rosemann, S. Dehnen, Cluster-Glass for Low-Cost White-Light Emission, *Advanced Materials* **2022**, 2203351. (DOI: [10.1002/adma.202203351](https://doi.org/10.1002/adma.202203351))
- [6] **S. Schwan**, A. Achazi, F. Ziese, P. R. Schreiner, K. Volz, S. Dehnen, S. Sanna, D. Mollenhauer, Insights into molecular cluster materials with adamantane-like core structures by considering dimer interactions, *Journal of Computational Chemistry* **2023**, 44, 843–856 (DOI: [10.1002/jcc.27047](https://doi.org/10.1002/jcc.27047))

Manuskripte in Bearbeitung:

- [7] **S. Schwan**, M. Schäfer, D. Mollenhauer, ClusterMaster: A Python module for automatic creation, calculation management, and analysis of molecular cluster materials
- [8] **S. Schwan**, D. Mollenhauer, Modelling molecular cluster materials with molecular dynamics simulations and a particle approach
- [9] **S. Schwan**, D. Mollenhauer, Amorphicity of molecular materials with respect to system size in tetraphenyl adamantane
- [10] **S. Schwan**, D. Mollenhauer, Screening-information on a wide variety of different cluster-molecules based on monomers- and dimers

Weitere Arbeiten zu anderen Forschungsthemen:

- [11] J. D. Hofmann, S. Schmalisch, **S. Schwan**, L. Hong, H. A. Wegner, D. Mollenhauer, J. Janek, D. Schröder, Tailoring Dihydroxyphthalazines to Enable Their Stable and Efficient Use in the Catholyte of Aqueous Redox Flow Batteries, *Chemistry of Materials* **2020**, 32, 3427–3438. (DOI: [10.1021/acs.chemmater.9b05077](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05077))
- [12] **S. Schwan**, D. Schröder, H. A. Wegner, J. Janek, D. Mollenhauer, Substituent Pattern Effects on the Redox Potentials of Quinone-Based Active Materials for Aqueous Redox Flow Batteries, *ChemSusChem* **2020**, 13, 5480–5488. (DOI: [10.1002/cssc.202000454](https://doi.org/10.1002/cssc.202000454))

Manuskripte in Bearbeitung:

- [13] **S. Schwan**, P. Adelhelm, D. Mollenhauer: Comparison of lithium- and sodium-diglyme Co-intercalation into Graphite

Fachkonferenzbeiträge

Die Fachkonferenzbeiträge, welche im Rahmen meines Promotionsvorhabens im Zeitraum zwischen November 2019 und Mai 2023 entstanden sind, wurden auf den nachfolgenden Konferenzen vorgestellt und diskutiert:

- [I] **S. Schwan**, D. Mollenhauer, Structure modelling of molecular cluster materials using small model systems, *Posterpräsentation, Bunsentagung, Mai 2021* (online)
- [II] **S. Schwan**, D. Mollenhauer, Structure modelling of molecular cluster materials on different length scales, *Posterpräsentation, Watoc 2020, Juli 2022* (Vancouver, British Columbia, Canada)
- [III] **S. Schwan**, D. Mollenhauer, Structure modelling of molecular cluster materials on different length scales, *Posterpräsentation, Psi-K 2022, August 2022* (Lausanne, Schweiz)
- [IV] **S. Schwan**, D. Mollenhauer, Structure modelling of molecular cluster materials on extended length scales, *Posterpräsentation, Bunsentagung, September 2022*, (Gießen, Hessen, Deutschland) Posterpreis des Fachjournals Physical Chemistry Chemical Physics

Abkürzungsverzeichnis

BOA	Born-Oppenheimer Näherung (engl. <i>Born-Oppenheimer approximation</i>)
CREST	<i>Conformer Rotamer Ensemble Sampling Tool</i>
CSP	Kristallstrukturvorhersage (engl. <i>crystal structure prediction</i>)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>density functional theory</i>)
DFTB	Dichtefunktionaltheoretische Tight-Binding Methode
EDA	Energiezerlegungsanalyse (engl. <i>energy decomposition analysis</i>)
EEQ	Elektronegativitäts-Gleichgewicht (engl. <i>electronegativity-equilibrium</i>)
FF	Kraftfeld (engl. <i>force field</i>)
FPMD	<i>first principles</i> Molekulardynamik (engl. <i>first principles molecular dynamics</i>)
GFN-FF	<i>Geometry, Frequency, Noncovalent force field</i>
GFN-xTB	<i>Geometry, Frequency, Noncovalent, extended Tight-binding</i>
GGA	generalisierte Gradientennäherung (engl. <i>generalized gradient approximation</i>)
iMTD-GC	<i>iterative meta-dynamics with generic structure crossing</i>
KS-DFT	Kohn-Sham Dichtefunktionaltheorie
LDA	lokale Dichtenäherung (engl. <i>local density approximation</i>)
LED	Leuchtdioden (engl. <i>light-emitting diode</i>)
LSDA	lokale Spin-Dichtenäherung (engl. <i>local spin density approximation</i>)
MD	Molekulardynamik (engl. <i>molecular dynamics</i>)
Me	Methylgruppe
ML	Machinelles Lernen (engl. <i>machine learning</i>)
MP2	Störungstheorie nach Møller Plesset zweiter Ordnung
MTD	Metadynamik (engl. <i>meta dynamics</i>)
Np	Naphthylgruppe
PCA	Hauptkomponentenanalyse (engl. <i>principle component analysis</i>)
PES	Energiepotentialflächen (engl. <i>potential energy surface</i>)

PDF	Paarverteilungsfunktionen (engl. <i>pair distribution function</i>)
pPDF	partielle Paarverteilungsfunktionen (engl. <i>partial pair distribution function</i>)
Ph	Phenylgruppe
PM	Parametrisierte Modellmethoden (engl. <i>parametrized model</i>)
QM/MM	Quantenmechanik / Molekularmechanik (engl. <i>quantum mechanics/molecular mechanics</i>)
rMC	reverse Monte Carlo (engl. <i>reverse monte Carlo</i>)
RMSD	Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung (engl. <i>root mean squared displacement</i>)
SCC-DFTB	selbstkonsistente-Ladung Dichtefunktionaltheoretische <i>Tight-Binding</i> Methode
SHG	zweite harmonische Anregung (engl. <i>second harmonic generation</i>)
THG	dritte harmonische Anregung (engl. <i>third harmonic generation</i>)
vdW-DF	van-der-Waals Dichtefunktionale
WLG	Weißlichterzeugung (engl. <i>white light generation</i>)
XC	Austausch Korrelation (engl. <i>exchange-correlation</i>)
xTB	<i>extended Tight-binding</i>
ZPCE	Nullpunktschwingungsenergie (engl. <i>zero point vibration energy</i>)

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	XI
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Grundlagen molekularer Clustermaterialien	4
2.1 Molekulare Clustermaterialien	4
2.1.1 Definitionen	4
2.1.2 Historischer Weg zu Organometallchalcogenid Clustern	6
2.1.3 Haptische Eigenschaften der untersuchten Clustermaterialien	8
2.1.4 Eigenschaften amorpher Strukturen	10
2.2 Grundlagen der nichtlinearen Optik	11
2.2.1 Unterschied zur linearen Optik	12
2.2.2 Frequenzverdopplung in Lithiumniobat	12
2.2.3 Superkontinuum-Generation	13
2.2.4 Nichtlineare Optik in molekularen Clustermaterialien	15
3 Grundlagen der Theorie	16
3.1 Vielteilchenproblem	16
3.2 Dichtefunktionaltheorie	18
3.2.1 Hohenberg-Kohn Theoreme	19
3.2.2 Kohn-Sham Formalismus	20
3.2.3 Austausch-Korrelations Funktional	21
3.2.4 Berücksichtigung der Dispersionswechselwirkung	22
3.3 Semiempirische Methoden	23
3.3.1 Dichtefunktionaltheoretische <i>Tight-binding</i> Methode	24
3.3.2 <i>Extended Tight-binding</i>	25
3.4 Kraftfeldmethoden	26
3.4.1 Klassische Kraftfelder	27
3.4.2 GFN-FF-Kraftfeld	29
3.5 Methoden zur dynamischen Beschreibung chemischer Systeme	30
3.5.1 Molekulardynamik Simulationen	31
3.5.2 Metadynamik Simulationen	34
3.6 Grundlagen der theoretischen Materialmodellierung	35
3.6.1 Modellierung kleiner Modellsysteme	35
3.6.2 Modellierung des Konformationsraumes	37
3.6.3 Konformations-Hyperflächen	37
3.6.4 Bestimmung molekularer Strukturen	38
3.6.5 Kristallstrukturvorhersage	40
4 Berechnungsdetails	45
4.1 Berechnungsdetails zur Modellierung kleiner Systeme	45

4.2	Berechnungsdetails des Partikelansatzes	48
4.3	Berechnungsdetails periodischer Systeme	49
4.3.1	Klassische Molekulardynamik	49
4.3.2	Kristallstrukturbestimmung mit genetischem Algorithmus	50
4.4	<i>ClusterMaster</i> Python Modul	52
5	Modellierung kleiner Modellsysteme	54
5.1	Berechnung der Monomere	54
5.1.1	Volumen der Kernstrukturen	55
5.1.2	Rotationsbarrieren der Substituenten	56
5.2	Berechnung der Dimere	57
5.2.1	Globale Minimum-Strukturen	57
5.2.2	Zerlegungsanalyse der Bindungsenergien	60
5.2.3	Betrachtung unterschiedlicher Dimer-Konformere	64
5.2.4	Energiepotentialflächen	67
5.2.5	Expansion zu Trimeren und Tetrameren	72
5.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	74
6	Modellierung ausgedehnter Systeme im Partikelansatz	77
6.1	Methoden zur Auswertung	77
6.2	Ergebnisse und Diskussion	83
6.2.1	Dichte der Materialien	83
6.2.2	Statistische Untersuchung der Strukturparameter	84
6.2.3	Paarverteilungsfunktionen	86
6.2.4	Verteilung der Moleküle	92
6.2.5	Strukturelle Ähnlichkeiten	96
6.2.6	Maschinelles Lernen	98
6.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	101
7	Modellierung ausgedehnter Systeme als Festkörper	103
7.1	DFT und genetische Algorithmen	104
7.1.1	Ergebnisse der genetischen Strukturfindung	104
7.2	Klassische MD Simulationen großer Superzellen	109
7.2.1	Auswertung	110
7.2.2	Vergleich der Strukturen	114
7.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	117
8	Zusammenfassung und Ausblick	118
	Literatur	121
	Anhang	133

Licht hat einen unschätzbaren Einfluss auf unser aller tägliches Leben [1]. Aus diesem Grund schreitet die Entwicklung von modernen Leuchtstoffen immer weiter voran, angefangen bei elektrischen Glühlampen in verschiedensten Variationen bis hin zu modernen Leuchtdioden (engl. *light-emitting diode*, LED) [2]. Einer der größten Vorteile moderner LEDs ist die Variabilität der Leuchtfarbe und Lichttemperatur, die durch die Verwendung verschiedener Emitter-Materialien, deren Konzentration und genaue Zusammensetzung, erreicht werden kann. So basieren viele der heutigen Weißlicht-LEDs auf der Emission von Schmalband-ultraviolettem Licht von Galliumnitrid [3, 4], welches durch geeignete phosphoreszierende Materialien in das sichtbare Lichtspektrum konvertiert wird [5, 6]. Eine weitere Methode, ein solches weißes Licht zu erzeugen, ist die Lichtaddition, eine Kombination aus Emittieren der Farben Grün, Rot und Blau [7], welche aktuell in modernen organischen LEDs (OLEDs) verwendet wird [8–10].

Neben den häufig eingesetzten LEDs ist eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von weißem Licht die direkte Emission weißen Lichtes durch die Erzeugung eines Superkontinuums, welches in manchen Materialien durch unterschiedliche nichtlineare optische Prozesse entstehen kann [11, 12]. Die hohe Direktionalität macht diese Art der Lichterzeugung sehr attraktiv für die Verwendung in Spezialanwendungen. Weißlichterzeugende Materialien sind durch komplexe Prozesse in der Lage, das näherungsweise monochromatische, kohärente Licht einer Laser-Lichtquelle in ein breites, kontinuierliches Spektrum kohärenten weißen Lichts umzuwandeln. Dieser Prozess ist äußerst effizient, wird allerdings für molekulare Systeme noch nicht vollständig verstanden. Bei experimentell gemessenen Spektren wird häufig die Intensität der Lichtquelle mit Filtern verringert, was zu einer Verringerung der Intensität des Kontinuums bei größeren Wellenlängen führt. Die Anregung durch kurzpulsige Treiblasere ist dabei notwendig, um die sehr große elektrische Spitzenfeldstärke zu erzeugen. Diese hohe Feldstärke wiederum wird benötigt, um jene extremen nichtlinearen Effekte hervorzurufen [13]. Die Verwendung solcher Laser führt außerdem zu kleinen, punktförmigen Emissionsbereichen. Die Vielzahl an Herausforderungen, wie Systemgröße, Preis und Energiebedarf sorgen dafür, dass nichtlinear optische Systeme zur Weißlichterzeugung zum heutigen Zeitpunkt lediglich in Labor- oder medizinischen Anwendungen zum Einsatz kommen. Beispiele für diese Einsatzgebiete sind die kohärente anti-Stokes Ramanstreuung [14] oder die optische Kohärenztomographie [15].

Ergebnisse aktueller Forschung zeigen allerdings, dass einige molekulare Festkörper extreme nichtlineare optische Eigenschaften aufweisen, die das gesamte sichtbare Spektrum abdecken und günstige Infrarot-Laserdioden als Quelle nutzen können

[16–18]. Eben jene Materialien sollen im Zuge dieser Arbeit untersucht werden. Die hier behandelten Materialien bestehen aus einer adamantan-artigen Kernstruktur, die von organischen Substituenten umgeben ist. Die adamantan-artige Kernstruktur wird einerseits von organischem Adamantan ($R_4C_{10}H_{12}$, R = organischer Rest) [19], andererseits aber auch von anorganischen Materialien ($[(RT)_4E_6]$, mit $T = Si, Ge, Sn$ und $E = O, S, Se, Te$, R = organischer Rest) gebildet [20, 21]. Zwei Beispielstrukturen sind in Abbildung 1.1 dargestellt.

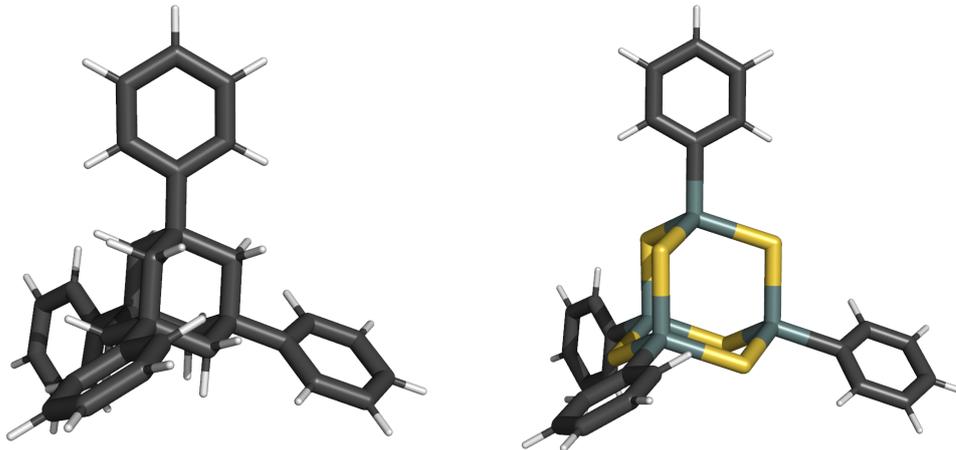


Abbildung 1.1: Beispielstrukturen der Moleküle der Clustermaterialien. Links: $AdPh_4$, rechts: $[(PhSn)_4S_6]$ (grau: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff, gelb: Schwefel, silbern: Zinn)

Innerhalb dieser adamantan-artigen molekularen Materialsysteme ist die Frage nach der mechanistischen Ursache der Weißlichterzeugung (engl. *white light generation*, WLG) unbeantwortet und dessen Aufklärung steht daher im Zentrum aktueller Forschung. Ein fundiertes Wissen des WLG-Mechanismus ist notwendig um etwaige potentielle Optimierungsmöglichkeiten zu untersuchen. Zum besseren Verständnis dieses Materials werden einerseits die nichtlinear-optischen Eigenschaften sowohl theoretisch [22], als auch experimentell [23, 24] untersucht. Da die Symmetrie und damit die geometrische Struktur eines Materials maßgeblichen Einfluss auf die optischen Prozesse hat, [24, 25] ist eine genaue Kenntnis der atomaren Struktur notwendig um diese Eigenschaften theoretisch wie experimentell näher zu charakterisieren [26–28]. Die untersuchte Gruppe adamantan-basierter Materialien können abhängig von ihrer genauen Zusammensetzung amorph oder kristallin vorliegen [16, 17, 29]. Eben jene geometrische Struktur hat großen Einfluss auf die nichtlinear-optischen Eigenschaften des Materials. So sind diejenigen Materialien, welche amorph vorliegen, sehr gut in der Lage, kohärentes Weißlicht zu erzeugen, während die kristallinen Materialien stattdessen bevorzugt die zweite harmonische Anregung *second harmonic generation*, SHG) zeigen [16–18, 29]. Neben der Erforschung des Effekts der Weißlichterzeugung ist es ebenfalls ein Ziel der aktuellen Forschung, weitere Materialien herzustellen und zu untersuchen, welche jene nichtlinear-optischen Eigenschaften besitzen [18, 23, 30, 31]. Offen ist hierbei der Grund für die Bevorzugung der amorphen oder kristallinen Phase für ein Materialsystem. Welche Phase gebildet wird, konnte bisher lediglich experimentell ermittelt werden. Eine Aufklärung der Gründe für die Bevorzugung der

einen oder anderen Phase sind Gegenstand dieser Arbeit. Es gilt daher, die haptischen Eigenschaften zu ermitteln, welche zur Bevorzugung der amorphen oder kristallinen Phase führen. So können etwa spezifische Elemente oder chemische Strukturen verantwortlich sein, oder eine Kombination beider. Es könnte auch die Dominanz einer der inter- oder intramolekularen Wechselwirkungen sein, welche den bevorzugten Habitus des Materials entscheidet [32]. Welche strukturellen Eigenschaften dabei welche Auswirkungen haben wird im Zuge dieser Arbeit behandelt und bildet neben der Modellierung atomarer Strukturen die zentrale Motivation dieser Arbeit.

Auch kann aktuell in einigen Fällen noch keine Korrelation zwischen der chemischen Zusammensetzung der Substituenten im Zusammenhang mit der Struktur und deren optischen Eigenschaften erkannt werden. So erschien es anfänglich, dass aliphatische Substituenten zu kristallinen Strukturen und damit zur Erzeugung der zweiten harmonischen Anregung beitragen, während aromatische Substituenten bevorzugt zu amorphen Strukturen und damit zu Weißlichterzeugung führen [20]. Später hat sich allerdings gezeigt, dass auch das aliphatische Cyclohexan als Substituent mit einem $\{\text{Sn}_4\text{S}_6\}$ Kern zur Erzeugung von Weißlicht führt [21].

Um eben jene Korrelationen zwischen dem chemischen Aufbau und der geometrischen Struktur der Materialien zu finden, können theoretische Methoden helfen. Die Untersuchung von sich unterscheidenden Strukturen und deren Polymorphismus, die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und deren spektroskopischen und elektronischen Eigenschaften bei unterschiedlichen Strukturen und Methoden kann bei der Beantwortung zentraler Fragen helfen und dabei die experimentellen Erkenntnisse erklären und erweitern. Im Rahmen dieser Arbeit werden Modellsysteme wie Dimere, Oligomere, sowie Festkörper als Partikel und als periodische Systeme genutzt, um die Interaktion zwischen Molekülen auf unterschiedlichen Längenskalen zu ermitteln und um verschiedene Aspekte der chemischen und physikalischen Eigenschaften zu modellieren und zu untersuchen. Jene unterschiedlichen Systeme werden abhängig von ihrer Größe mit Dichtefunktionaltheorie, semiempirischen Methoden oder reaktiven und klassischen Kraftfeldern beschrieben. Dabei ergeben sich die folgenden methodischen Fragen: Wie können geeignete Modellsysteme ausgewählt werden? Wie können kleine und/oder große Systeme dieser Materialien zuverlässig modelliert werden? Können zuverlässige Ergebnisse auf Basis kleiner Modellsysteme zur Beschreibung ausgedehnter Festkörper erhalten werden?

Auf Grundlage dieser relevanten Forschungsfragen werden die zentralen Aspekte dieser Arbeit beantwortet. Diese sind in den folgenden Fragen ausformuliert: Welche Kriterien führen zur Ausbildung einer amorphen und welche zu einer kristallinen Struktur? Welche Wechselwirkungen im Material sind dabei ausschlaggebend und wie können diese optimiert werden, um die gewünschten Eigenschaften der Materialien zu verbessern? Wie sollten etwa die intermolekularen Wechselwirkungen beschaffen sein, damit entweder die amorphe oder kristalline Phase bevorzugt wird, um damit gezielt die Erzeugung von WLG oder SHG bei Einstrahlung eines Laserlichts zu erreichen?

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen molekularer Clustermaterialien erläutert. Diese sind essenziell für das Verständnis der Begriffe sowie der nachfolgenden Analysen, welche im weiteren Verlauf der Arbeit folgen werden. Neben den wichtigsten Begriffen werden einige chemische und physikalische Eigenschaften der molekularen Clustermaterialien, sowie der historische Weg von Metallclustern zu den in dieser Arbeit untersuchten adamantan-artigen molekularen Clustermaterialien erläutert.

Wegen der hohen Relevanz der Amorphizität in den Materialien werden allgemein die Eigenschaften amorpher Materialien erläutert. Diese Erläuterungen sind allgemein gehalten und haben Gültigkeit für alle amorphen Materialien, einschließlich der untersuchten molekularen Clustermaterialien.

Die Eigenschaften, welche die untersuchten Materialien besonders interessant machen, sind ihre optischen Eigenschaften. Für das allgemeine Verständnis werden in diesem Kapitel die Grundbegriffe der nichtlinearen Optik erläutert. Da der Fokus dieser Arbeit allerdings auf der Strukturmodellierung liegt, werden diese nicht bis ins Detail erklärt, sondern nur in einem Überblick dargestellt um die nachfolgenden Analyse- und Modellierungsmethoden besser einordnen zu können.

2.1 Molekulare Clustermaterialien

Es werden zunächst Begriffe zu *molekularen Clustermaterialien* erklärt. Anschließend wird ein Überblick über die bisherige, vor allem experimentelle Forschung der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Clustermaterialien, im speziellen der in dieser Forschungsarbeit untersuchten Organometallchalcogenid Cluster gegeben. Organometallchalcogenid basierte Clustermaterialien sind vielseitig einsetzbar und zeigen viele interessante Eigenschaften, welche über jahrzehntelange Forschung entdeckt und verfeinert wurden, weshalb an dieser Stelle nicht auf alle Aspekte eingegangen werden kann. Für weitere Informationen sei auf Referenz [18] verwiesen.

2.1.1 Definitionen

Im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit untersuchten Materialien wird oft der Begriff „Cluster“ verwendet [18, 29, 30, 32]. Dieser Begriff ist zentral in dieser Arbeit und wird im Folgenden zusammen mit einigen anderen Definitionen, welche im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden, erläutert. Die IUPAC definiert einen

Cluster im chemischen Sinne als Gruppe von Metallatomen, welche sich in räumlicher Nähe zueinander befinden und direkte Metallbindungen aufweisen oder über einen Liganden miteinander verbunden sind. Im Original heißt es:

“A number of metal centres grouped close together which can have direct metal bonding interactions or interactions through a bridging ligand, but are not necessarily held together by these interactions.”[33]

In anderen Quellen, wie der oft als Referenz verwendete Hollemann-Wiberg, wird der Begriff Cluster als Synonym für sehr kleine Partikel oder Agglomerate herangezogen, ohne auf die Bindungseigenschaften oder Beschaffenheit einzugehen [34]. Bei den in dieser Arbeit untersuchten chemischen Systeme handelt es sich um Moleküle, deren Zentrum in der Regel aus Metallatomen besteht, welche von verbrückenden Atomen wie Schwefel oder Selen oder auch Gruppen, wie etwa Methylen zusammengehalten werden und von Substituenten (auch Liganden genannt) umgeben sind. Zusätzlich ist der Begriff eines Clusters in diesem Zusammenhang ein historisch gewachsener Begriff, der aus der Forschung von Zintl-Clustern (Zintl-Anionen) entspringt. Diese können aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten als direkte Vorfahren der hier beschriebenen Cluster betrachtet werden, welche auch nach der IUPAC Definition Cluster sind [35]. Die in dieser Arbeit untersuchten Moleküle sind zwar nach strenger IUPAC Definition keine Cluster, aber um den historischen Wurzeln dieser Materialien gerecht zu werden und um innerhalb dieser Arbeit konsistent zu bleiben, wird im Folgenden von *molekularen Clustermaterialien* gesprochen. Im Sinne der Konsistenz wird auch der organische Grenzfall, das substituierte Adamantan, als molekulares Clustermaterial bezeichnet. Der Begriff Cluster wird umgangssprachlich für viele unterschiedliche chemische Systeme verwendet, die nicht zwangsweise der IUPAC-Konvention entsprechen.

Die in dieser Arbeit untersuchten molekularen Cluster können in zwei unterschiedliche Strukturelemente eingeteilt werden: der *Kern* und die *Substituenten*. Der *Kern* des Clusters stellt dabei die adamantan-artige Struktur dar und die *Substituenten*, die organischen Gruppen, welche an die ternären Atome des Kerns binden, wie in Abbildung 2.1 dargestellt. Aufgrund der Modularität dieser Cluster mit Kern und Substituenten wird diese Aufteilung der Cluster in Kern und Substituenten im weiteren Verlauf dieser Arbeit noch oft in dieser Weise bezeichnet. Die Kerne und Substituenten der Moleküle unterscheiden sich in ihren Eigenschaften und in ihrem Aufbau. So besitzen die Substituenten grundsätzlich mehr Flexibilität, um etwa eine Rotation um die Kern-Substituentenbindung durchzuführen, und dadurch neue Konformationen zu erreichen, während das adamantan-artige Kerngerüst aufgrund der stark vernetzten Atome keine solchen Freiheiten hat. Wegen des starren, vernetzten Aufbaus durch kovalente Bindungen sind lediglich einige Schwingungen möglich. Bindungsbrüche oder chemische Reaktionen an den Kerngerüsten werden in dieser Arbeit nicht betrachtet. Die wichtigsten Schwingungen der Kernstrukturen werden untersucht.

Zusätzlich werden im Rahmen dieser Arbeit oft die Begriffe *Modellsystem* und *Material* verwendet. Der Begriff Modellsystem wird im Folgenden für eine beliebig große

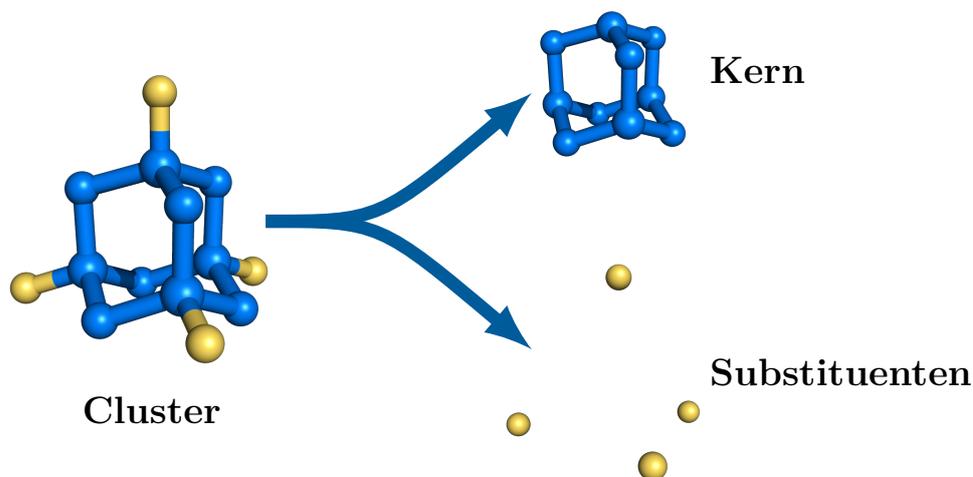


Abbildung 2.1: Strukturelle Aufteilung der einzelnen Cluster. Das in blau dargestellte Strukturfragment ist die organische oder anorganische Kernstruktur ($\{\text{Ad}\}$, $\{\text{Si}_4\text{S}_6\}$, $\{\text{Ge}_4\text{S}_6\}$, $\{\text{Sn}_4\text{S}_6\}$) und die in gelb dargestellten Strukturfragmente sind die organischen Substituenten der Strukturen (z.B. Me, Ph, Np).

Ansammlung an Atomen mit unterschiedlichen Eigenschaften verwendet. So wird sowohl ein einzelnes Molekül, als auch ein Partikel oder Festkörper als *Modellsystem* bezeichnet. Im Unterschied dazu wird der Begriff *Material* ausschließlich für die feste Phase verwendet und nicht für die kleinen Modellsysteme wie einzelne Moleküle oder Dimere. Der Begriff *Material* wird auch für Systeme verwendet, die experimentell bereits untersucht wurden, da diese in der Regel als Festkörper oder amorphes Pulver vorliegen und damit näherungsweise dem Begriff *Material* im zuvor definierten, theoretischen Sinne entsprechen.

Die Festkörper, welche in dieser Arbeit behandelt werden, besitzen entweder eine *amorphe* oder eine *kristalline* Struktur. Kristalline Strukturen haben eine Kristallsymmetrie, welche sowohl die Fernordnung, als auch die Nahordnung der Atome und Moleküle definiert. Im Gegensatz dazu haben amorphe Systeme nur eine Nahordnung und keine Fernordnung [36]. Systeme welche zwischen diesen beiden Extremen liegen, stellen *pseudoamorphe* Systeme dar. Diese werden in theoretischen Betrachtungen wie dieser verwendet, um amorphe Systeme darzustellen. Es handelt sich um periodische Systeme mit sehr großen Einheitszellen. Die Periodizität sorgt hier für eine gewisse Fernordnung, welche allerdings aufgrund der Größe der Einheitszelle zu vernachlässigen ist.

2.1.2 Historischer Weg zu Organometallchalcogenid Clustern

Wie im vorherigen Kapitel erklärt, meint der Begriff *Cluster* in seiner ursprünglichen Form definierte, molekulartige Konstrukte von Metallatomen mit oder ohne Liganden

[37, 38]. Diese Cluster können aus mehr als einem Element aufgebaut werden und auf diese Weise unterschiedlichste Eigenschaften in sich vereinen. Eine Untergruppe der Clusterverbindungen bilden die Zintl-Cluster. Eine Zintl-Phase besteht nach Definition zum einen Teil aus Alkali- oder Erdalkalimetallatomen und zu anderen Teilen aus Hauptgruppenmetallen der Gruppen 13, 14, 15 oder 16. Zintl-Cluster sind Anionen sogenannter Zintl-Salze, welche aus jenen Elementen der Zintl-Phase bestehen und Polyanionen bilden können [35]. So bilden die Zintl-Cluster ein weites Feld an unterschiedlichsten Anwendungen, etwa in der Katalyse, als klar definierte Bausteine für die Synthese einiger Festkörper und zur Funktionalisierung mit Übergangsmetallen [35, 39]. Diese Zintl-Cluster können mit organischen Substituenten abgesättigt werden, um verschiedene Eigenschaften, wie etwa die Löslichkeit und Reaktivität, zu beeinflussen [40, 41]. Solche Cluster sind mit den Substituenten in Summe ungeladen und zum Teil deutlich stabiler als die reinen, ungesättigten Zintl-Cluster. Des Weiteren sind einige der chemischen Eigenschaften dieser Zintl-Cluster mit der chemischen Zusammensetzung der Substituenten steuerbar.

Werden nun statt reiner Metallcluster auch Nichtmetalle, wie z.B. Chalkogene, in die atomare Struktur eingeführt, können weitere, ebenfalls klar definierte clusterartige Strukturen erhalten werden¹ [42–46]. Mit einem Metallatom E und einem Chalcogenidatom T können auf diese Weise Strukturen mit unterschiedlichste Geometrien synthetisiert werden. Experimentell wurden bereits einige unterschiedliche Strukturen erzeugt, wie Cuban-artige Gerüste $[E_4T_4]$ [44, 45], defekt-Cuban-artige Gerüste $[E_3T_4]$ [43], verbrückte Strukturen $[E_6T_{10}]$ [43], Ring-Strukturen $[E_2T_2]$, verbrückte Ring-Strukturen $[E_4T_5]$ und gestapelter Ring-Strukturen $[E_4T_6]$ [44, 45], innenzentrierte Würfelformen $[E_6T_8]$ [47], adamantan-artige Strukturen $[E_4T_6]$ [29] und viele weitere Strukturen in unterschiedlichsten Elementzusammensetzungen [48].

Vor allem polymorphe Strukturen von Organozinn-sulfiden unterschiedlicher Zusammensetzung konnten in unterschiedlichen Varianten synthetisiert werden [49]. Bei einigen dieser Strukturen haben sich jene markanten nichtlinear-optischen Eigenschaften gezeigt, welche die Motivation dieser Forschungsarbeit darstellen [16].

Neben diesen speziellen optischen Eigenschaften zeigen molekulare Clustermaterialien auch andere besondere Eigenschaften, welche kaum mit anderen Materialien erreichbar sind. So ist etwa die Nutzung molekularer Cluster als Bausteine für hochsymmetrische, kristalline Materialien [50, 51] eine mögliche Anwendung, wie auch die Nutzung als Elektrodenmaterial [52]. Da in dieser Arbeit aber die haptischen Eigenschaften der Clustermaterialien untersucht werden sollen, wird an dieser Stelle auf die genannte Literatur [29, 35, 43, 48, 50] verwiesen und die vielfältigen anderen Eigenschaften werden nicht weiter erläutert.

¹Ab hier wird von clusterartigen Verbindungen oder molekularen Clustern gesprochen, wie in Kapitel 2.1.1 erläutert, da keine Cluster nach IUPAC-Definition vorliegen.

2.1.3 Haptische Eigenschaften der untersuchten Clustermaterialien

Molekulare Clustermaterialien, welche nichtlinear-optische Eigenschaften aufweisen, haben einen spezifischen Aufbau, bei dem im Folgenden zwischen den Bestandteilen der organischen *Substituenten* und dem Metallchalcogeniden *Kern* unterschieden wird. Zur Ermittlung des atomaren Aufbaus der synthetisch hergestellten molekularen Clustermaterialien wurden experimentelle und theoretische Untersuchungen durchgeführt und auch eine Verknüpfung von theoretischen und experimentellen Daten in Form einer *reverse Monte Carlo* (rMC) Simulation vorgenommen [26, 27]. Die Amorphizität des Materials erschwert die Untersuchung mit klassischen Beugungsmethoden und die Erkenntnisse aus diesen Experimenten wenig aussagekräftig, weshalb computergestützte Analysen benötigt werden, um die Ergebnisse zu interpretieren. Ein Beispiel für diese Zusammenarbeit von Theorie und Experiment ist die bereits erwähnte rMC Methode, die eine Symbiose aus komplexen, hochpräzisen Beugungsexperimenten und einer theoretischen Modellierung darstellen. Ein weiteres Beispiel ist die Nutzung von molekulardynamischen Simulationen um große, pseudoamorphe Zellen zu modellieren. Die so erzeugten Strukturen können anschließend analysiert und mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden, um so Erkenntnisse über die genaue atomare Zusammensetzung der Moleküle zu erhalten. Auf diese Weise konnten etwa intramolekulare Zerfallsreaktionen in Tribromphenyladamantan untersucht und klar identifiziert werden [28].

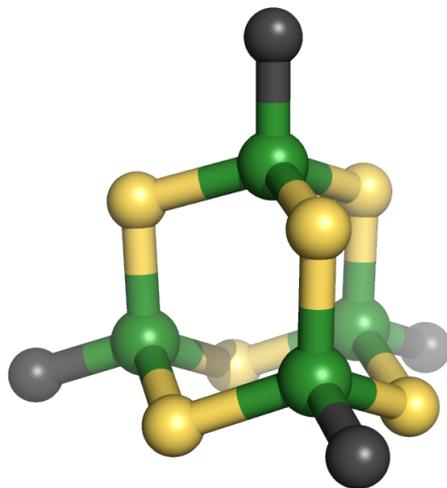


Abbildung 2.2: Beispielhaftes Clustermolekül mit Adamantan-artiger Kernstruktur (gelb und grün) und organischen Substituenten (grau). Die Atome, welche hier gelb dargestellt sind, werden im Folgenden als *verbrückend* bezeichnet und repräsentieren Chalcogene oder kleine Gruppen wie Methylen. Atome, welche hier grün dargestellt sind werden als *terminal* bezeichnet und repräsentieren Elemente der Kohlenstoffgruppe (C, Si, Ge, Sn, Pb).

Die allgemeine Struktur, welche als Grundlage der weiteren Modellierung dient, ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Den rein organischen Grenzfall bildet das organische

Adamantan. Anorganische Kerne dagegen können aus Silizium, Germanium oder Zinn auf den terminalen Positionen und Chalcogenen oder Methylen auf den verbrückenden Positionen gebildet werden. Selbst Mischungen von unterschiedlichen Elementen auf den terminalen und verbrückenden Positionen sind möglich und wurden im Laufe dieser Arbeit untersucht [30]. Die Substituenten können aus unterschiedlichsten Strukturen bestehen. So können klassische organische Substituenten, wie Methyl (Me), Phenyl (Ph) und Naphtyl (Np) und viele weitere organische Strukturen als Substituenten genutzt werden [16, 32], aber auch Komplexe [20] oder Halogene [28]. Die Nutzung unterschiedlicher Elemente im Kern, gemischte und homogene Kernstrukturen, sowie die Fülle an unterschiedlichen Möglichkeiten der Substitution führen zu einer großen Anzahl unterschiedlicher Zusammensetzungen und damit unterschiedlicher Möglichkeiten der resultierenden Materialeigenschaften.

Einige Kombinationen unterschiedlicher Kern- und Substituentenstrukturen wurden im Vorfeld und während der Erstellung dieser Arbeit bereits experimentell untersucht. Bei der Synthese und Analyse der verschiedenen chemischen Systeme hat sich gezeigt, dass einige Materialien im festen Zustand eine amorphe Struktur bevorzugen und einige eine kristalline. Die Strukturen $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ und $[(\text{NpSi})_4\text{S}_6]$ zeigen z.B. kristalline Strukturen, während $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$ und $[(\text{PhGe})_4\text{S}_6]$ amorph sind [18, 29]. $[(\text{NpSn})_4\text{S}_6]$ dagegen zeigt experimentell zwar amorphes Verhalten, jedoch konnten Kristallite und kleine Bereiche mit erhöhter Ordnung beobachtet werden, welche auf eine starke $\pi - \pi$ Wechselwirkung zwischen den großen Substituenten zurückgeführt werden können [17]. AdPh_4 kann sowohl als amorphes, als auch als kristallines Material erhalten werden. Abhängig von dem jeweiligen Habitus des Materials zeigen sich auch die optischen Eigenschaften als zweite harmonische Anregung in der kristallinen und Weißlichterzeugung in der amorphen Phase.

Tabelle 2.1: Adamantan- und Adamantan-ähnliche Strukturen, welche experimentell synthetisiert und in dieser Arbeit theoretisch untersucht werden. Dargestellt ist hier der Habitus des Materials [18].

Verbindung	Habitus	Optische Reaktion	Referenz
AdPh_4	amorph	WLG	[19]
AdPh_4	kristallin	SHG	[19]
$[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$	kristallin	SHG	[29]
$[(\text{NpSi})_4\text{S}_6]$	kristallin	keine	[29]
$[(\text{PhGe})_4\text{S}_6]$	amorph	WLG	[17]
$[(\text{MeSn})_4\text{S}_6]$	amorph	SHG	[17]
$[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$	amorph	WLG	[17]
$[(\text{NpSn})_4\text{S}_6]$	amorph	SHG	[17]

In experimentellen Publikationen der letzten Jahre haben sich zusätzlich Unterschiede zwischen unterschiedlichen amorphen Phasen gezeigt. So liegt die amorphe Phase aller Materialien in Tabelle 2.1 als amorphes Pulver vor. Werden jedoch andere, nicht-homogene molekulare Zusammensetzungen verwendet, kann sogar eine amorphe,

glasartige Phase synthetisiert werden. Dies wurde mit gemischten Kernsystemen, bei denen einzelne Atome durch andere Elemente ersetzt wurden, gezeigt [30]. Diese neue Entwicklung sei an dieser Stelle erwähnt, da ein glasartiges Material in der praktischen Anwendung und der Entwicklung von Geräten, welche die nichtlinear-optischen Eigenschaften nutzen, einfacher ist und damit dieses interessante Material einer praktischen Anwendung deutlich näher kommt. Da diese Moleküle eine erheblich höhere Komplexität besitzen, werden in dieser Arbeit aber lediglich die bereits erwähnten Modellsysteme analysiert. Für eine genauere Ausführung sei auf Quelle [30] verwiesen.

2.1.4 Eigenschaften amorpher Strukturen

Die beschriebenen Clustermaterialien liegen oft in amorphen Strukturen vor. Die Modellierung amorpher Materialien ist einer der zentralen Punkte dieser Arbeit, weshalb an dieser Stelle der Begriff der Amorphizität noch einmal genauer beleuchtet wird.

Amorphe Materialien sind Nichtgleichgewichtsmaterialien, sie bilden also im Gegensatz zu der kristallinen Struktur im Allgemeinen nicht das thermodynamische Minimum einer chemischen Verbindung [53]. Eine schematische Potentialenergiehyperfläche, welche die kristalline Phase und amorphe Phasen eines Materials beinhalten sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Amorphe Materialien sind daher nur wegen der durch Unordnung entstehenden Entropie stabil, oder aber durch kinetische Stabilität, welche einen Phasenübergang in die kristalline Phase verhindert.

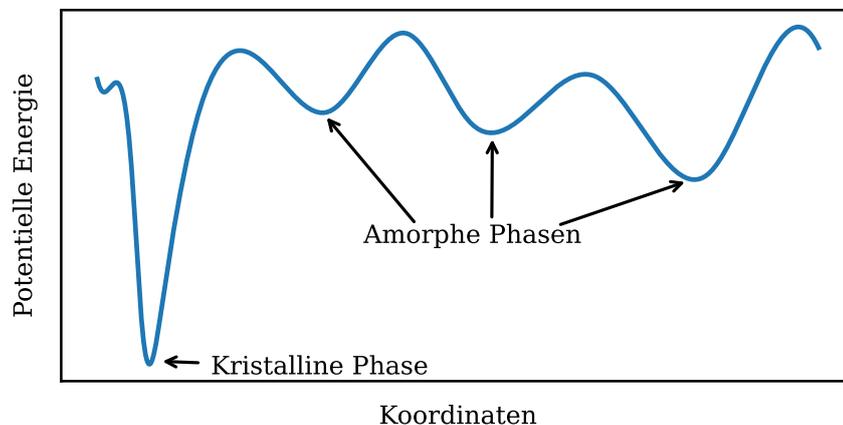


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer Potentialenergiefläche eines Materials, welches kristalline oder amorphe Phasen aufweisen kann. Das globale Minimum dieser Fläche stellt die kristalline Struktur dar, während die lokalen Minima die amorphen Phasen darstellen.

Der wesentliche Unterschied zwischen amorphen und kristallinen Strukturen ist neben der thermodynamischen Stabilität die Ordnung in dem Material. Kristalline wie amorphe Materialien besitzen eine klar definierte Nahordnung. Diese Nahordnung beschreibt die Umgebung eines einzelnen Atoms oder Moleküls und ist beispielsweise

durch die Anzahl der Bindungspartner gegeben. Anders als kristalline Materialien besitzen amorphe Materialien aber keine Fernordnung. Diese Fernordnung ist durch die Periodizität gegeben und äußert sich in Einheitszellen, die sich immer wiederholen und so einen ausgedehnten Festkörper aufbauen. Amorphe Materialien haben dagegen keine klar definierten Einheitszellen. Dieser Unterschied ist in Abbildung 2.4 am Beispiel eines einfachen 2-dimensionalen, hexagonalen Gitters gezeigt, welches einmal kristallin (links) und einmal amorph (rechts) vorliegt.

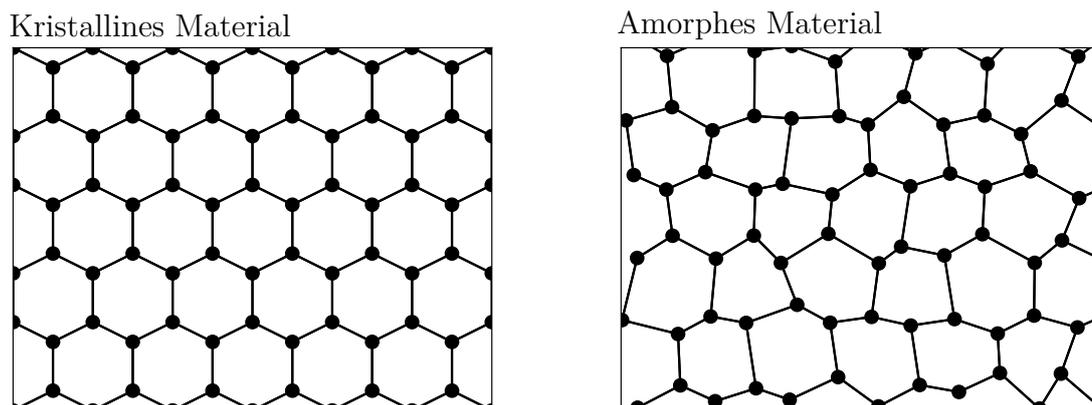


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines kristallinen Materials (links) und eines amorphen Materials (rechts) am Beispiel eines einfachen 2-dimensionalen, hexagonalen Gitters.

Wegen der Anwesenheit von Nahordnung und der gleichzeitigen Abwesenheit von Fernordnung ist die Paarverteilungsfunktion (engl. *pair distribution function*, PDF) ein geeignetes Werkzeug, um amorphe Systeme zu untersuchen. Die Funktion beschreibt, in welcher Entfernung wie viele Teilchen zu finden sind. Die Nahordnung, welche in der Regel aus klar definierten atomaren Bindungen besteht, zeigt daher klare Peaks, die den ersten Ordnungen atomarer Bindungen entsprechen. Je größer der zu untersuchende Radius ist, umso weniger Peaks zeigen sich allerdings in der PDF, da die fehlende Ordnung zu einer Verbreiterung führt und so die einzelnen Peaks nicht mehr voneinander zu unterscheiden sind [53].

2.2 Grundlagen der nichtlinearen Optik

Die besonderen nichtlinear-optischen Eigenschaften der molekularen Clustermaterialien sind ein Hauptgrund für die Untersuchung dieser Materialien und sind potentiell wichtig für Spezialanwendungen. Um diese Eigenschaften im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit modellierten Strukturen zu diskutieren, werden hier kurz die Grundlagen der nichtlinearen Optik erläutert. Dieses Kapitel soll dabei nur die Grundbegriffe im Zusammenhang der untersuchten Systeme erläutern und stellt nicht

den Anspruch, das äußerst komplexe Thema der nichtlinearen Optik erschöpfend zu diskutieren.

2.2.1 Unterschied zur linearen Optik

In der linearen Optik wird angenommen, dass sich die Lichtwellen in einem optischen Medium nicht verändern. Die Eigenschaften von Lichtwellen können in einem linearen Medium mittels einer *linearen* Wellengleichung beschrieben werden [54, 55]. Des Weiteren erfüllen die Lichtwellen in einem linearen Medium das Superpositionsprinzip. Dieses besagt, dass sich Lichtwellen innerhalb des optischen Mediums nicht gegenseitig beeinflussen. All diese Aussagen über lineare Optik sind Näherungen, die allerdings für die meisten Systeme geeignete Näherungen darstellen und die phänomenologischen Eigenschaften von Licht in einem Medium in vielen Fällen gut beschreiben. Die Kernaussage, dass sich die Frequenz und damit die Lichtwellenlänge nicht signifikant durch die Interaktion mit einem Medium verändert ist in den meisten Fällen richtig.

Experimentell konnte jedoch gezeigt werden, dass diese Prinzipien nicht immer Gültigkeit besitzen. Die Einstrahlung von kohärentem, hochenergetischem Licht, - etwa aus einem Laser - kann dazu führen, dass sich Materialien nicht immer linear in ihren optischen Eigenschaften zeigen. So kommt es z.B. zur Verletzung des Superpositionsprinzips, wenn atomare elektrische Dipole nicht mehr linear auf hohe elektrische Wechselfelder der eingestrahlten Lichtwelle antworten können. Die Einstrahlung des Lichts bewirkt einen induzierten Dipol im Material, welcher mit Lichtwellen wechselwirken kann und diese so beeinflusst. Eine solche Wechselwirkung führt je nach Materialeigenschaften des optischen Mediums zu einer Beeinflussung der Lichtwellenlänge und somit zu nichtlinear-optischen Effekten [54, 55].

2.2.2 Frequenzverdopplung in Lithiumniobat

Das Musterbeispiel für ein Material, welches nichtlineare optische Eigenschaften zeigt, ist Lithiumniobat (LiNbO_3) [56, 57]. Lithiumniobat zeigt jene Frequenzverdopplung [58–61] von eingestrahltem Licht, was auf ferroelektrische Eigenschaften zurückzuführen ist, und in unterschiedlichsten Anwendungen genutzt wird [62]. Das wohl populärste Beispiel ist ein grüner Laserpointer, der durch die Frequenzverdopplung einer roten Laserquelle seine Farbe erhält. Die ferroelektrischen Eigenschaften führen zu einer Ladungsverschiebung innerhalb des LiNbO_3 Kristalls, welche durch das einfallende Licht induziert wird. Dabei entsteht ein virtueller Zustand, der zuerst angeregt wird, bevor ein zweites einfallendes Photon das Material erneut anregt. Dieses zweifach angeregte Material emittiert bei der Relaxation in den Grundzustand nun ein Photon, welches doppelt so viel Energie und damit die doppelte Frequenz besitzt wie die beiden eingestrahlten Photonen. Dies wirkt sich in einer Halbierung der Lichtwellenlänge aus, welche als andere Lichtfarbe wahrzunehmen ist. Dieser Vorgang wird als zweite harmonische Anregung bezeichnet. Eine schematische Darstellung dieses Prozesses ist in Abbildung 2.5 zu sehen.

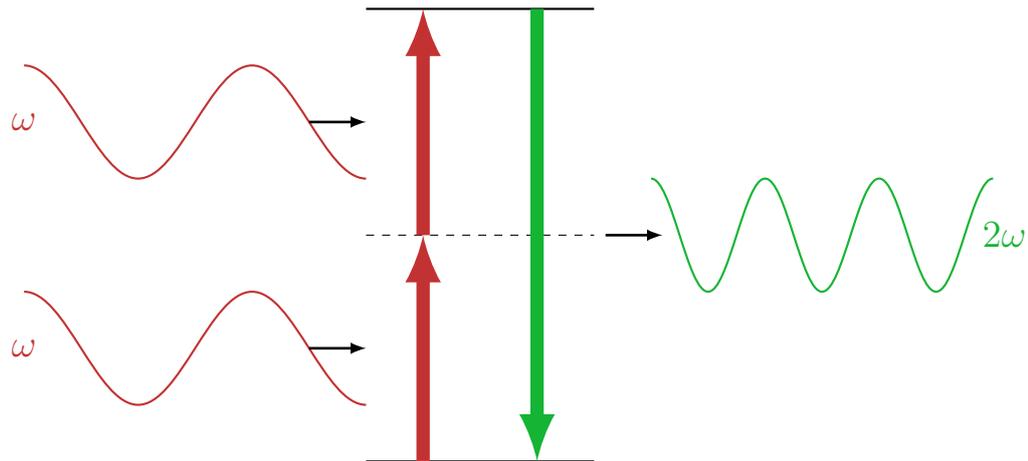


Abbildung 2.5: Prinzip der Zwei-Photonen-Resonanz in einem Zwei-Niveau-System. Die einfallende Strahlung mit der Frequenz ω (rot) wird in die zweite harmonische Anregung mit der Frequenz 2ω (grün) konvertiert.

Für dieses optische Phänomen ist es essentiell, dass das Material kein Inversionszentrum hat, da dieses die Induktion des elektrischen Dipols aus symmetrischen Gründen verhindert und so keine Polarisation des Materials stattfinden kann [63]. Da das Vorhandensein eines Inversionszentrums die Erzeugung der SHG zwingend verhindert, wird im späteren Verlauf dieser Arbeit der Symmetrie eines Kristalls oder eines molekularen Agglomerats eine besondere Rolle zugeschrieben.

Ein analoger Effekt wird auch für eine Frequenzverdreifung (*third harmonic generation*, THG) beobachtet. Diese beinhaltet die Anregung zweier virtueller Energieniveaus und ist prinzipiell in allen Materialien beobachtbar, auch in solchen mit Inversionszentrum. Allerdings ist dieser Effekt im Allgemeinen sehr schwach ausgeprägt und daher nur für manche Materialien experimentell relevant. Zusätzlich gibt es noch höhere harmonische Anregung (*high harmonic generation*, HHG), die in der Praxis oft noch schwächer ausgeprägt sind als die SHG und die THG. Auf diese höheren nichtlinear-optischen Effekte wird in dieser Arbeit allerdings nicht eingegangen.

2.2.3 Superkontinuum-Generation

Die Erzeugung eines Superkontinuums durch die Wechselwirkung von Licht mit einem optischen Medium wurde bereits 1970 von Alfano und Shapiro dokumentiert [64, 65]. Der Begriff Superkontinuum bezieht sich nicht auf einen einzigen Effekt, wie es in der SHG und der THG der Fall ist, sondern auf die Kombination mehrerer Effekte, die kombiniert ein kontinuierliches Spektrum mit deutlich verbreiterten Peaks durch die Anregung mit einer Laserquelle ergeben. Einige dieser Effekte, deren Kombination die Weißlichterzeugung ergeben, können SHG, THG und weitere höhere Anregungen sein. Aber auch andere Effekte wie Selbstphasenmodulation, Raman-Streuung, Phasen Anpassung und Solitonendynamik können eine Rolle spielen [66].

Das so entstandene Spektrum von Lichtwellen hat die besondere Charakteristik, dass es einerseits weißes Licht ist, also viele unterschiedliche Lichtwellenlängen beinhaltet, und andererseits kohärent ist, also alle Lichtwellen den gleichen Richtungsvektor besitzen. Das so emittierte Weißlicht wird als *direktional* bezeichnet. Ein schematisches Spektrum dieses Effekts ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Hier ist die Intensität des Weißlichts deutlich erhöht, damit es neben der SHG und der Lichtquelle erkennbar ist. Die tatsächliche Intensität des Weißlichts ist in der Regel deutlich geringer als in Abbildung 2.6 dargestellt.

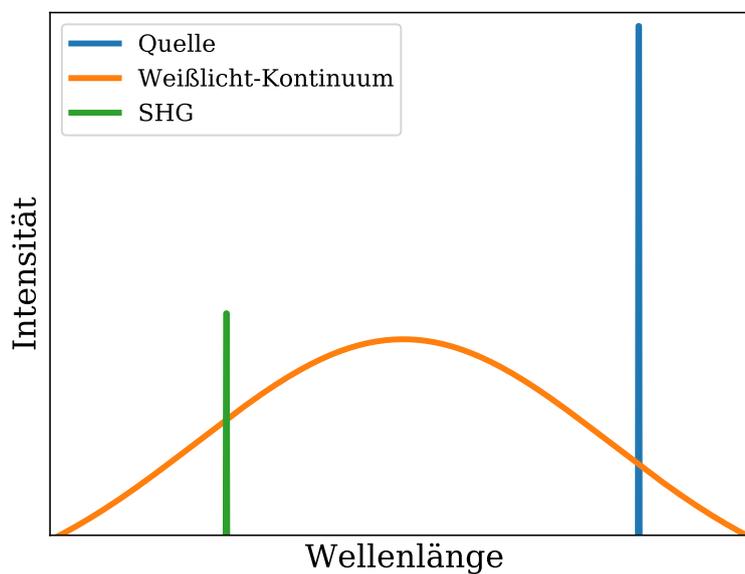


Abbildung 2.6: Schematisches Spektrum der Erzeugung eines Superkontinuums (orange) aus einer Lichtquelle (blau), wie es bei den hier untersuchten Materialien experimentell gefunden wurde. Die Erzeugung der zweiten harmonischen Anregung (SHG, grün) kann in kristallinen Clustermaterialien des in Abbildung 2.2 gezeigten Typs beobachtet werden. Die Intensität des Superkontinuums wurde gegenüber der SHG und der Lichtquelle deutlich erhöht.

Die nichtlinear-optische Erzeugung von Weißlicht aus einer monochromatischen Laserquelle findet bereits breite Anwendung in Superkontinuum-Laserquellen [66] und in optischen Leitern und Fasern [67–69]. Da die untersuchten molekularen Clustermaterialien ebenfalls ein Superkontinuum an brilliantem Weißlicht erzeugen, müssen auch diese eine Vielzahl unterschiedlicher optischer Effekte beinhalten. Diese werden im nachfolgenden Unterkapitel kurz diskutiert.

2.2.4 Nichtlineare Optik in molekularen Clustermaterialien

Je nach interner Symmetrie der kristallinen oder amorphen Phase der molekularen Clustermaterialien zeigen auch diese SHG oder WLG. Da die WLG eine Kombination aus einigen nichtlinear-optischen Effekten ist, ist die Kenntnis der wichtigsten Effekte zur Modellierung und Optimierung dieser Eigenschaften von großer Bedeutung. Welche Mechanismen in welcher Weise wirken ist zum jetzigen Zeitpunkt aber noch nicht zur Gänze erschlossen. So ist die Bedeutung von SHG und THG, welche beide in diesen Materialien wirken, nicht vollständig verstanden. Auch die Existenz möglicher Verlustkanäle ist von großer Bedeutung, da diese Weißlicht absorbieren und damit die Leistung der Weißlichterzeugung negativ beeinflussen können [24, 70, 71]. Für die Aufklärung dieser Unklarheiten werden geeignete Modellsysteme benötigt, welche die Struktur der kristallinen wie amorphen Clustermaterialien möglichst gut abbilden. Experimentelle Beobachtungen zeigen, dass WLG ausschließlich mit der amorphen Phase dieser molekularen Clustermaterialien möglich ist [16, 17, 19]. Diese Beobachtung legt nahe, dass hier ebenfalls die Symmetrie der atomaren Anordnung innerhalb des Festkörpers ein wichtiges Kriterium ist. Die nicht vorhandene Symmetrie in amorphen Materialien führt in dieser Gruppe von Materialien zu einer Überlagerung unterschiedlicher nichtlinear-optischer Effekte, welche in Summe zu einem kontinuierlichen Superkontinuum über das gesamte sichtbare Lichtspektrum führt.

Es gilt, die Wechselwirkung der unterschiedlichen optischen Effekte sowie den Einfluss der chemischen und geometrischen Struktur auf diese optischen Eigenschaften zu untersuchen.

Die Berechnungen, welche zur Erstellung dieser Arbeit durchgeführt wurden, basieren auf unterschiedlichen Ansätzen. Die Grundlagen der meisten Berechnungen bildet die Quantenmechanik. Angefangen bei dem Problem der Berechnung vieler wechselwirkender Teilchen über die Grundlagen der Berechnung von quantenchemischen Systemen bis hin zu den Annahmen und Vereinfachungen werden in diesem Kapitel die theoretischen Grundlagen der Berechnungen und Simulationen erläutert.

So wurden kleine Modellsysteme mit der verlässlichen und vielseitig genutzten Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnet, während Berechnungen größerer Systeme mit semiempirischen Methoden und die Berechnung sehr großer Systeme mit einigen tausend Atomen mit kraftfeldbasierten Methoden durchgeführt.

3.1 Vielteilchenproblem

Viele Probleme im Bereich der Quantenmechanik können mit der Schrödingergleichung gelöst werden [72]. Diese ist eine Differentialgleichung erster Ordnung in der Zeit und zweiter Ordnung in der räumlichen Koordination der Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ und stellt die Grundlage aller weiteren Ausführungen dar.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\vec{r}, t)\rangle = \mathcal{H} |\Psi(\vec{r}, t)\rangle \quad (3.1)$$

$|\Psi\rangle$ repräsentiert die Gesamtwellenfunktion und \mathcal{H} den Hamiltonoperator. Der Hamiltonoperator beschreibt in der Quantenmechanik sowohl die Gesamtenergie eines Systems, als auch seine zeitliche Entwicklung. In vielen Fällen kann das betrachtete System allerdings als invariant in der Zeit angenommen und der Hamiltonoperator damit ebenfalls als invariant in der Zeit angenähert werden. Mit dieser Näherung kann die Schrödingergleichung 3.1 zur sogenannten zeitunabhängigen Schrödingergleichung vereinfacht werden, die in Gleichung 3.2 dargestellt ist.¹

$$\mathcal{H} |\Psi(\vec{r})\rangle = \left[\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} + V_k(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E |\Psi(\vec{r})\rangle \quad (3.2)$$

$V_k(\vec{r})$ beschreibt ein allgemeines Potential, welches auf das betrachtete System wirkt. Der Hamiltonoperator \mathcal{H} ist in dieser zeitunabhängigen Schrödingergleichung einzig

¹Es wird die Dirac-Notation verwendet. Dabei wird die Funktion $\Psi(x)$ als Vektor im unendlich-dimensionalen Raum $|\Psi\rangle$ dargestellt [73]. Der korrespondierende duale Vektor dazu ist $\Psi^*(c) \rightarrow \langle\Psi|$. Dieser entspricht dem transponierten und komplex konjugierten Vektor $|\Psi\rangle$.

als Operator der Gesamtenergie zu betrachten. Damit ist Gleichung 3.2 lediglich die Eigenwertgleichung des Hamiltonoperators angewendet auf die Gesamtwellenfunktion $|\Psi\rangle$. Zur exakten Lösung dieser Gleichung müssen sowohl der Hamiltonoperator \mathcal{H} als auch die Gesamtwellenfunktion $|\Psi\rangle$ vollständig bekannt sein. Der Hamiltonoperator kann als Summe mehrerer unterschiedlicher Operatoren angesehen werden, die jeweils unterschiedliche Aspekte der Wechselwirkung im System beschreiben.

$$\mathcal{H} = \hat{\mathbf{T}}_k + \hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}}_{kk} + \hat{\mathbf{V}}_{ek} + \hat{\mathbf{V}}_{ee} \quad (3.3)$$

Mit

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{T}}_k &= \sum_{k=1}^{N_k} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_k} \Delta_{\vec{R}_k} \right) && \Rightarrow \text{Operator der kinetische Energie der Kerne} \\ \hat{\mathbf{T}}_e &= \sum_{j=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_{\vec{r}_j} \right) && \Rightarrow \text{Operator der kinetische Energie der Elektronen} \\ \hat{\mathbf{V}}_{kk} &= \sum_{k=1}^{N_K} \sum_{k' > k}^{N_K} \left(\frac{Z_k Z_{k'} e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k \vec{R}_{k'}|} \right) && \Rightarrow \text{Operator der Kern-Kern Wechselwirkung} \\ \hat{\mathbf{V}}_{ek} &= \sum_{k=1}^{N_K} \sum_{j=1}^{N_e} \left(-\frac{Z_k e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_j \vec{R}_{k'}|} \right) && \Rightarrow \text{Operator der Elektron-Kern Wechselwirkung} \\ \hat{\mathbf{V}}_{ee} &= \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{j' > j}^{N_e} \left(\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_j \vec{r}_{j'}|} \right) && \Rightarrow \text{Operator der Elektron-Elektron Wechselwirkung} \end{aligned}$$

Mit N_K Atomkernen der Masse M_K , der Ladung Z_K an den Positionen \vec{R}_k , sowie N_e Elektronen der Masse m_e , der Ladung der Elektronen ($-1e$) an den Positionen \vec{r}_j . Gleichung 3.3 zeigt, dass die verschiedenen einzelnen Bestandteile des Hamilton Operators bekannt sind und durch mathematische Ausdrücke beschrieben werden können. Diese beinhalten die potentiellen und kinetischen Energien der Elektronen und Atomkerne. Um nun Gleichung 3.2 analytisch lösen zu können, ist es notwendig, die Gesamtwellenfunktion zu kennen. Diese ist allerdings hoch-dimensional, sehr komplex und daher nicht analytisch lösbar, weshalb ein Ansatz zur Vereinfachung dieser erforderlich ist. Einen Ansatz, die Gesamtwellenfunktion zu vereinfachen, ist die Born-Oppenheimer Näherung (engl. *Born-Oppenheimer approximation*, BOA) [74]. Diese bietet einen Ansatz, die Anteile der Bewegung der Elektronen und der Atomkerne in der Berechnung zu separieren und einzeln zu lösen.

$$|\Psi(\vec{r}, \vec{R})\rangle \Rightarrow |\Theta(\vec{r})\rangle \cdot |\Phi(\vec{R})\rangle \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \hat{\mathbf{T}}_k(\vec{R}_I) + \hat{\mathbf{T}}_e(\vec{r}_i) + \hat{\mathbf{V}}_{kk}(\vec{R}_I, \vec{R}_J) + \hat{\mathbf{V}}_{ek}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) + \hat{\mathbf{V}}_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \\ &\Rightarrow \hat{\mathbf{T}}_e(\vec{r}_i) + \hat{\mathbf{V}}_{ek}(\vec{r}_i, \vec{R}_I) + \hat{\mathbf{V}}_{ee}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \hat{\mathbf{V}}_{kk}(\vec{R}_I, \vec{R}_J) + C_k \\ &= \mathcal{H}_e(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{R}_I) + \mathcal{H}_k(\vec{R}_I, \vec{R}_J) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Dies hat zur Folge, dass das elektronische System mit der Wellenfunktion $|\theta(\vec{r})\rangle$ und dem Hamiltonoperator $\mathcal{H}_e(\vec{r}_i, \vec{R}_I)$, sowie das Kernsystem mit der Wellenfunktion $|\Phi(\vec{R})\rangle$ und dem Hamiltonoperator $\mathcal{H}_k(\vec{R}_I, \vec{R}_J)$ unabhängig voneinander betrachtet werden können. Als Voraussetzung für diese Näherung muss eines der beiden Systeme in der Lage sein, sich instantan an das andere anpassen zu können. Da die Masse

eines Atomkerns etwa 2000 mal größer ist, als die Masse eines Elektrons, können sich Elektronen näherungsweise instantan an jede Veränderung des Kernsystems anpassen und die Voraussetzung kann als erfüllt betrachtet werden. Mit dieser Näherung vereinfacht sich der Hamiltonoperator zu Gleichung 3.6, wobei hier bereits die Terme für Coulombwechselwirkung ($V_{\text{Coulomb}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^1 q^2}{r^2}$) zwischen den einzelnen Bestandteilen des Atoms und für die kinetische Energie der Elektronen eingesetzt sind. Auch werden bereits Verallgemeinerungen für atomare Einheiten vorgenommen, welche im Folgenden für alle gezeigten Gleichungen gelten: $\hbar = m_e = e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$.

$$\mathcal{H}_e = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z_i}{\vec{r}_i \vec{R}_I} \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{\vec{r}_{ij}} \quad (3.6)$$

Im Sinne der BOA wird die kinetische Energie der Atomkerne als Null und die potentielle Energie dieser als konstant angenommen. Der zweite Summand in Gleichung 3.6 beschreibt die Wechselwirkung der Elektronen untereinander. Drei Faktoren führen hier dazu, dass keine exakte Lösung gefunden werden kann: die Doppelsumme, welche die Elektron-Elektron Wechselwirkung beschreibt, die Elektronenkorrelation und die fermionische Austauschwechselwirkung. Die Elektronenkorrelation und fermionische Austauschwechselwirkung werden an dieser Stelle noch nicht berücksichtigt. Die Koordinaten der Elektronen ergeben $3N$ Variablen ($N = \text{Anzahl der Elektronen im System}$), die aufgrund der Doppelsumme voneinander abhängig sind und nicht einzeln berechnet werden können. Somit kann keine analytische Lösung mehr gefunden werden.

Als Näherungen zur Lösung dieses Problems wurden im Laufe der Zeit unterschiedliche Methoden entwickelt. Angefangen bei der Hartree-Methode und deren Ergänzung, der Hartree-Fock Methode, welche die quantenmechanische Austauschwechselwirkung berücksichtigt, über darauf aufbauende post-Hartree-Fock-Methoden [75], die die elektronische Korrelation systematisch approximieren bis hin zur Dichtefunktionaltheorie (DFT) können heute für unterschiedliche Probleme unterschiedliche Methoden zur Lösung verwendet werden. Da bei der Erstellung dieser Arbeit keine post-Hartree-Fock-Methoden Verwendung fanden, konzentriert sich der folgende Abschnitt auf die DFT.

3.2 Dichtefunktionaltheorie

Die zugrundeliegende Idee der DFT ist die Bestimmung der Energie durch die Ladungsdichte eines Systems statt der Gesamtwellenfunktion eines Systems, welche hoch-dimensional ist und damit bedeutend mehr Rechenaufwand mit sich bringt. Die mathematischen Grundlagen für die Legitimierung dieses Ansatzes wird durch die Hohenberg-Kohn Theoreme gestellt. In der praktischen Anwendung wird der Kohn-Sham Formalismus verwendet.

3.2.1 Hohenberg-Kohn Theoreme

Die mathematische Grundlage der DFT wird von den beiden Hohenberg-Kohn Theoremen gebildet [76]:

1. Zu jeder Grundzustandsdichte existiert ein eindeutig bestimmtes externes Potenzial V_{ext} und folglich eine eindeutige Grundzustandsfunktion, die das System exakt beschreibt. Die daraus folgende *eineindeutige* Beziehung zwischen der Grundzustandsdichte und Grundzustandsfunktion ist die Legitimation für die Verwendung der Grundzustandsdichte an Stelle der Grundzustandsfunktion.
2. Wie für die Grundzustandsfunktion gilt auch für die Grundzustandsdichte, dass diejenige Grundzustandsdichte, welche das Energiefunktional minimiert, die exakte Grundzustandsdichte ist und damit das System in seinem Grundzustand exakt beschreibt. Damit gilt für die Grundzustandsdichte, wie für die Grundzustandsfunktion, das Ritz'sche Variationsprinzip.

Durch diese beiden Theoreme ist der Zusammenhang zwischen der Grundzustandsdichte und der Grundzustandsfunktion, sowie dem externen Potential hergestellt. Dies ist die Legitimation dafür, dass die Grundzustandsdichte als Eigenfunktion des Hamilton-Operators dienen kann und somit chemische wie physikalische Eigenschaften aus der Grundzustandsdichte berechnet werden können. Aus dem zweiten Hohenberg-Kohn Theorem geht außerdem die Gültigkeit des Ritz'schen Variationsprinzips hervor. Wird also das Energiefunktional $E[\rho]$ auf die Grundzustandsdichte angewendet, ist diejenige Grundzustandsdichte die Exakte, die das Energiefunktional $E[\rho]$ minimiert.

Bei der Betrachtung eines chemischen Systems kann so ein Energiefunktional formuliert werden, welches verschiedene Wechselwirkungsterme beinhaltet. Diese Energiebeiträge der DFT setzen sich folgendermaßen zusammen:

$$E[\rho(\vec{r})] = E_T[\rho(\vec{r})] + E_V[\rho(\vec{r})] + E_J[\rho(\vec{r})] + E_X[\rho(\vec{r})] + E_C[\rho(\vec{r})] \quad (3.7)$$

dabei stellt $E_T[\rho(\vec{r})]$ die kinetische Energie der Elektronen, $E_V[\rho(\vec{r})]$ die potentielle Energie der Elektronen im Feld der Kerne, $E_J[\rho(\vec{r})]$ die zwischen den Elektronen wirkende Coulombenergie, $E_X[\rho(\vec{r})]$ die Austauschenergie und $E_C[\rho(\vec{r})]$ die Korrelationsenergie dar [77]. Lediglich $E_V[\rho(\vec{r})]$ und $E_J[\rho(\vec{r})]$ können problemlos als Funktionale der Elektronendichte mittels bekannter Formeln aus der Elektrostatik dargestellt und berechnet werden. Die Ausdrücke $E_T[\rho(\vec{r})]$, $E_X[\rho(\vec{r})]$ und $E_C[\rho(\vec{r})]$ werden als nichtklassische Beiträge bezeichnet und bedürfen anderer Berechnungsmethoden, die nachfolgend im Kohn-Sham Formalismus dargestellt sind. Ausgehend davon wird ein neues Wechselwirkungsenergie-Funktional $F[\rho(\vec{r})]$ definiert, welches die Austausch- und Korrelationsenergie zu $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ zusammenfasst.

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (3.8)$$

3.2.2 Kohn-Sham Formalismus

Um das Ritz'sche Variationsverfahren anwenden zu können, werden geeignete Funktionen benötigt, da sich allgemeine Elektronendichtefunktionen mit allen Elektronen als Variablen nicht dazu eignen. In der praktischen Durchführung hat sich daher der Kohn-Sham Formalismus durchgesetzt [78], der das Einelektronenbild des Hartree-Fock Verfahrens übernimmt. Nach diesem Bild wird ein fiktives Referenzsystem aus N nicht-wechselwirkenden Elektronen erstellt. Aus diesem fiktiven Referenzsystem wird ein Potential berechnet, in welchem sich die Elektronen bewegen. Dieses Referenzsystem soll die gleiche Grundzustandsdichte besitzen, wie das originale System und kann so mit einer einzelnen Slater-Determinante beschrieben werden, welche sich aus den Grundzustandsfunktionen der einzelnen Elektronen $\Psi_k(\vec{r})$ zusammensetzt, wie in Gleichung 3.9 gezeigt.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N |\Psi_k(\vec{r})|^2 \quad (3.9)$$

Somit ergeben sich für die Berechnung der Energie Einteilchen-Gleichungen, die sogenannten Kohn-Sham Gleichungen (siehe Gleichung 3.10).

$$\varepsilon_j \psi_j(\vec{r}) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + i \underbrace{\frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}}_{V_{XC}} \right) \psi_j(\vec{r}) \quad (3.10)$$

Dabei bildet die Summe der Potentiale (das externe Potential V_{ext} und das Austausch-Korrelations Potential V_{XC}) das effektive Potential V_{eff} , welches auf ein Elektron wirkt.

Die Summe der Kohn-Sham Orbitale $\psi_j(\vec{r})$ muss zur exakten Grundzustandsladungsdichte $\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\vec{r})|^2$ führen, sodass das daraus resultierende effektive Potential V_{eff} dem realen Potential entspricht, wie im ersten Hohenberg-Kohn Theorem erläutert. Anders als die Orbitale, die in Hartree-Fock basierten Berechnungsmethoden verwendet werden, haben diese jedoch keine physikalische Bedeutung.

Um nun die Grundzustandsdichte und damit das reale effektive Potential zu erhalten, müssen die Kohn-Sham Gleichungen selbstkonsistent gelöst werden. Selbstkonsistenz bedeutet am Beispiel der Kohn-Sham Gleichungen, dass die erhaltene Ladungsdichte als Ausgangsladungsdichte wieder in die Gleichung eingesetzt wird, sodass eine neue Ladungsdichte erhalten wird. Dies wird iterativ immer wieder wiederholt, bis die Energie sich kaum noch ändert. Nach dem zweiten Hohenberg-Kohn Theorem gilt hier das Ritz'sche Variationsverfahren, wodurch diejenige Ladungsdichte, welche den niedrigsten Energiewert liefert das System am besten beschreibt. In der Praxis wird meist ein Konvergenzkriterium verwendet, welches sich auf die Gesamtenergie des Systems bezieht. Wenn sich die resultierende Energie für eine Ladungsdichte von einer Iteration zur nächsten um weniger als dieses Konvergenzkriterium ändert, wird die Rechnung als konvergiert betrachtet und beendet.

3.2.3 Austausch-Korrelations Funktional

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben, setzt sich das resultierende effektive Potential aus dem externen Potential und einem Austausch-Korrelationspotential zusammen. Das exakte Austausch-Korrelationspotential ist jedoch nicht bekannt, wodurch die Notwendigkeit entsteht, Näherungen einzuführen. Aus der Hartree-Fock Theorie ist die Austauschwechselwirkung bereits bekannt und exakt beschrieben. Diese beschreibt die Wechselwirkung zweier Elektronen mit gleichem Spin, welche zu einer energetischen Absenkung führt. Die Korrelationsenergie ist dagegen in der Hartree-Fock Methode nicht berücksichtigt. In der DFT werden daher andere Formalismen verwendet, die die Korrelationsenergie repräsentieren sollen. In den post-Hartree-Fock Methoden wird das z.B. mit der Verwendung mehrerer unterschiedlicher Slater-Determinanten verwirklicht. Dies ist im Rahmen der DFT nicht ohne weiteres möglich, daher werden andere Näherungen gebraucht. Im Laufe der Jahre wurden daher unterschiedliche Ansätze zur Berechnung der Austausch- und Korrelationsenergie vorgeschlagen, welche in den unterschiedlichen Austausch-Korrelations Funktionalen definiert sind.

Lokale Dichtenäherung (LDA)

Die einfachste Näherung zum Austausch-Korrelations Potential ist die lokale Dichtenäherung (*local density approximation*, LDA). Die Grundlagen dieser wurden von Paul Dirac auf der Basis des freien, homogenen Elektronengases entwickelt [79]. Mit der homogenen Ladungsverteilung der Elektronen als Annahme kann E_{XC} an jedem Raumpunkt \vec{r} gleichgesetzt werden und es ergibt sich eine Lösung, die analytisch exakt die Austausch-Korrelationsenergie beschreibt. Diese Lösung ist allerdings nur für das homogene Elektronengas exakt. In der Praxis können LDA Funktionale aber auch für Systeme mit einer näherungsweise homogenen Ladungsverteilung, wie Metalle und einige ionische Festkörper, mit guten Ergebnissen verwendet werden.

Generalisierte Gradientennäherung (GGA)

Aufbauend auf der LDA wurden einige Variationen der generalisierten Gradienten Näherung (*generalized gradient approximation*, GGA) entwickelt, die auch Schwankungen in der Elektronendichte gut beschreiben können [80]. Schwankungen in der Elektronendichte sind für fast alle denkbaren Systeme zu erwarten und sind vor allem bei der Beschreibung von Systemen mit kovalenten Bindungen entscheidend. Bewerkstelligt wird die Berücksichtigung von Schwankungen in der Elektronendichte durch den Einbezug des Gradienten in der Elektronendichte.

Hybrid-Funktionale

Da allerdings auch GGA Funktionale die Austausch-Wechselwirkung von Elektronen nicht exakt beschreiben können, wurden Hybrid-Funktionale entwickelt, die den

elektronischen Austausch mit dem Hartree-Fock Formalismus berechnen. Da der elektronische Austausch im Rahmen der Hartree-Fock Theorie exakt berechnet werden kann ist dieser auch in Hybrid-Funktionalen exakt vertreten.

Ein weithin genutztes Hybridfunktional, welches auch in den Berechnungen dieser Arbeit breite Anwendung findet, ist das B3LYP Funktional [81, 82]. Das B3LYP Funktional (Becke,[81] 3-Parameter,[83] Lee-Yang-Parr[82]) stellt eine Kombination aus unterschiedlichen Beiträgen dar, die in Gleichung 3.11 erläutert ist.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^B + (1 - c)E_C^{LSDA} + cE_C^{LYP} \quad (3.11)$$

Der Austauschanteil E_X wird aus der lokalen Spin-Dichtenäherung (engl. *local spin density approximation*, LSDA)[84] (E_X^{LSDA}), dem exakten Austausch nach Hartree-Fock E_X^{HF} und einem Teil des Austauschfunktionals nach Becke (E_X^B) gebildet. Dabei ist $a = 0.20$ und $b = 0.72$ für das B3LYP Funktional. Die Elektronenkorrelation wird aus den Korrelationsanteilen nach LSDA (E_C^{LSDA}) und dem Korrelationsfunktional nach Lee, Yang und Parr (E_C^{LYP}) gebildet, wobei der Faktor $c = 0.81$ gesetzt wird.

3.2.4 Berücksichtigung der Dispersionswechselwirkung

Im Formalismus der DFT wird die van-der-Waals Wechselwirkung, im speziellen die Londonsche Dispersionswechselwirkung stark unterschätzt, bzw. nicht berücksichtigt [85]. Einfache Austausch-Korrelations Funktionale, welche typischerweise in der DFT verwendet werden, sind nicht in der Lage, die genaue $-\frac{C_6}{R_6^6}$ -Abhängigkeit, wobei \vec{R} den interatomaren Abstand darstellt, der Dispersionswechselwirkung zu beschreiben [86, 87]. Diese Dispersionsinteraktion ist ein rein quantenmechanischer Korrelationseffekt und daher schwer zu modellieren.

Da diese jedoch für viele Systeme, vor allem Systeme molekularer oder auch organischer Natur einen großen Einfluss auf die Struktur und Energie haben, wurden Methoden entwickelt, welche diese Schwäche ausgleichen sollen. Besonders hervorzuheben sind dabei van-der-Waals-Dichtefunktionale (vdW-DF) und die DFT-D-Methode. Die Berechnung mit vdW-DF basiert auf der Teilchendichte des Systems, beinhaltet aber neben dem Austausch- und dem Korrelationsterm einen zusätzlichen Term, der sogenannte nicht-lokale Term, welcher die Dispersionswechselwirkung beschreibt [86–88]. Eine weitere Möglichkeit der Berücksichtigung der Dispersion ist die Parametrisierung der XC-Funktionale, sodass diese direkt die Dispersionsenergie beinhalten [86, 89].

Bei der DFT-D-Methode, welche in dieser Arbeit verwendet wurde, wird die Dispersionsenergie einzeln berechnet und additiv auf die Gesamtenergie der Kohn-Sham DFT addiert [86, 90–94]. Um die Gesamtenergie des Systems zu erhalten wird daher eine Dispersionsenergie E_D und die Energie der KS-DFT E_{DFT} benötigt, wie in Gleichung 3.12 gezeigt.

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{D}} \quad (3.12)$$

Die Energie E_{disp} wird dabei semiklassisch je nach Version der Implementierung aus paarweiser oder höherer Wechselwirkung der Atome beschrieben, wie in Gleichung 3.13 dargestellt. Dort wird die Dispersionsenergie als Summe über alle Atompaare AB berechnet.

$$E_{\text{disp}} = - \sum_{\text{AB}} \sum_{n=6,8,10\dots} C_n^{\text{AB}} \frac{s_n}{\vec{R}_{\text{AB}}^n} f_{\text{damp}}(\vec{R}_{\text{AB}}) \quad (3.13)$$

C_n^{AB} stellt den Dispersionskoeffizienten n -ter Ordnung für das Atompaar AB dar, \vec{R}_{AB} repräsentiert den Abstand zwischen den beiden Atomen und s_n ist ein Skalierungsfaktor, welcher vom verwendeten XC-Funktional abhängt. Die Dämpfungsfunktion $f_{\text{damp}}(\vec{R}_{\text{AB}})$ sorgt dafür, dass die Wechselwirkung zwischen zwei Atomen mit sehr kleinen Abständen nicht überschätzt wird, was zu Fehlern führt und die Berechnung verfälscht. Zudem hilft diese Funktion auch gegen Doppelberücksichtigung im Bereich mittlerer Abstände. Es wurden unterschiedliche Dämpfungsfunktionen vorgestellt, wobei die Becke-Johnson Dämpfung die gängigste Dämpfungsfunktion darstellt. Die Methode, welche in dieser Arbeit überwiegend verwendet wurde ist die D3-Dispersionskorrektur mit Becke-Johnson Dämpfung. Diese Dämpfungsfunktion ist in Gleichung 3.14 dargestellt.

$$f_{\text{damp}}^{(0)}(\vec{R}) = \frac{\vec{R}^n}{\vec{R}^n + (a_1 \vec{R}_0 + a_2)^n} \quad (3.14)$$

Diese Becke-Johnson Dämpfungsfunktion konvergiert für $\vec{R}_{\text{AB}} \rightarrow 0$ gegen einen kleinen konstanten Wert, während andere Funktionen, wie das ebenfalls oft verwendete Zero-damping für $\vec{R}_{\text{AB}} \rightarrow 0$ gegen 0 konvergiert.

In dieser Arbeit wurde überwiegend die D3(BJ), in einigen Fällen aber auch die neuere D4 Methode verwendet. Beide Methoden erzielen für Moleküle sowie Festkörper sehr gute Ergebnisse und sind in die meisten gängigen Software-Pakete zur quantenchemischen Berechnung mit DFT integriert, was zu einer sehr einfachen Verwendung dieser Korrekturen in der täglichen Praxis führt [95, 96].

3.3 Semiempirische Methoden

Quantenchemische Berechnungsmethoden, welche auf empirischen Näherungen verschiedener Parameter beruhen, bieten eine deutliche Reduktion des Rechenaufwandes gegenüber der DFT und ermöglichen somit die Berechnung deutlich größerer Systeme, sowie die Berechnung sehr vieler unterschiedlicher Konformationen, welche bei unterschiedlichen Gelegenheiten, etwa Screeningverfahren Anwendung finden. Daneben bietet sie eine Möglichkeit, Strukturen sehr effizient vor zu optimieren und dadurch

bei der Optimierung mit DFT Rechenzeit einzusparen. Vor allem bei Algorithmen der dichtefunktionaltheoretischen Tight-binding (DFTB) Methode sind sowohl mit Hinblick auf Rechenzeit, als auch der Genauigkeit der Beschreibung chemischer Systeme in jüngster Vergangenheit deutliche Fortschritte erreicht worden [97–109]. Ein weiterer Vorteil dieser Methoden ist die Berücksichtigung der elektronischen Struktur der Systeme, wenn auch weniger exakt als bei besseren Verfahren, wie die DFT. Dies ermöglicht neben der Beschreibung der Struktur eine Berechnung der Gesamtenergie des Systems und einiger elektronischer Eigenschaften, welche zwar deutlich ungenauer sind, als äquivalente Berechnungen im Rahmen der DFT, aber dennoch bei einigen Fragestellungen, z.B. der Sortierung verschiedener Konformere nach der Energie sehr hilfreich sind. Alternative Methoden mit noch geringerem Rechenaufwand, wie etwa klassische Kraftfelder (engl. *force field*, FF) sind dazu nicht in der Lage. Eine solche Tight-binding Methode mit semiempirischen Näherungen ist die von Grimme *et al.* entwickelte *Geometry, Frequency, Noncovalent, extended-Tight-binding* (GFN-xTB) Methode, die wegen ihrer hohen Genauigkeit und verglichen mit der DFT äußerst schnellen Berechnung in dieser Arbeit vielfach Anwendung findet [105, 106, 110]. Neben dieser GFN-xTB-Methode existieren noch die parametrisierten Modellmethoden (engl. *Parameterized Model*, PMX, X=1,2,3,4,5,6,7). Allerdings sind diese Methoden der xTB im Allgemeinen sowohl hinsichtlich der Rechenzeiten als auch der Genauigkeit unterlegen und werden hier nur der Vollständigkeit halber genannt [106, 111–113].

3.3.1 Dichtefunktionaltheoretische *Tight-binding* Methode

Der Begriff *Tight-binding* wird in der Festkörperphysik oft zur Beschreibung von z.B. Bandstrukturen verwendet. Außerdem ist für manche chemischen Systeme ein analoger Ansatz in Form der Hückel-Theorie zu finden. Dieser kann zur Berechnung von z.B. Molekülorbitalen konjugierter π -Systeme verwendet werden. Der Begriff Tight-binding beschreibt dabei die Annahme, dass Elektronen eng (engl. *tightly*) an die jeweiligen Atome gebunden sind. Damit ergeben sich eingeschränkte Interaktionen mit der chemischen Umgebung des jeweiligen Elektrons und die Wellenfunktion des Elektrons ähnelt eher der eines Atomorbitals statt eines Molekülorbitals.

Die zugrundeliegende Idee der DFTB ist die Beschreibung der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ durch die Summe der atomaren Elektronendichte $\rho_0(\vec{r})$ und einem Störfaktor $\delta\rho(\vec{r})$ [114, 115]. Die Austausch-Korrelationsenergie wird dann aus einer Taylor-Reihe erhalten (siehe Gleichung 3.15), deren Bestandteile in unterschiedlichen Modellen berechnet oder ignoriert werden.

$$\begin{aligned}
 E^{\text{DFTB}^3}[\rho_0(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r})] &= E^0[\rho_0(\vec{r})] + E^1[\rho_0(\vec{r}), \delta\rho(\vec{r})] \\
 &+ E^2[\rho_0(\vec{r}), (\delta\rho(\vec{r}))^2] + E^3[\rho_0(\vec{r}), (\delta\rho(\vec{r}))^3]
 \end{aligned}
 \tag{3.15}$$

Die unterschiedlichen Modelle innerhalb der DFTB unterscheiden sich in der Berücksichtigung der unterschiedlichen Terme in der in Gleichung 3.15 dargestellten Taylor-Reihe. So wird im Formalismus der DFTB1 lediglich $E^0[\rho_0(\vec{r})]$ und $E^1[\rho_0(\vec{r}), \delta\rho(\vec{r})]$

berücksichtigt. Zusätzlich wird die Elektronendichte im DFTB1-Formalismus durch einen LCAO-Ansatz berechnet. Die Weiterentwicklung von DFTB1 ist die DFTB2, ursprünglich selbstkonsistente-Ladung DFTB (engl. *self-consistent charge* DFTB, SCC-DFTB) genannt. Bei dieser werden auch die Energieterme $E^2[\rho_0(\vec{r}), (\delta\rho(\vec{r}))^2]$ und $E^3[\rho_0(\vec{r}), (\delta\rho(\vec{r}))^3]$ berücksichtigt. Außerdem wird die Elektronendichte iterativ berechnet. Die DFTB2 hat damit einen erheblich größeren Berechnungsaufwand als die DFTB1 Methode, ist aber gegenüber der DFT noch immer deutlich sparsamer.

Im Folgenden werden einige Vereinfachungen aufgelistet, die dem Formalismus der DFTB zugrunde gelegt wird, um Berechnungszeit gegenüber der DFT einzusparen.

1. *Berücksichtigung von nur einem Teil der Elektronen*

Durch die Zusammenfassung aller nicht-Valenzelektronen in einem effektiven Kernpotential kann die zu berechnende Anzahl der Elektronen im System erheblich verringert werden, was den Berechnungsaufwand deutlich reduziert. Alle diese, nicht explizit berechneten Elektronen, werden in einem effektivem Kern-Potential zusammengefasst.

2. *Modell unabhängiger Elektronen (MO-Modell)*

3. *Tight-binding Ansatz*

Enge Bindung der Elektronen an ein Atom

4. *Vernachlässigung der differentiellen Überlappung*

Diese ist der Beitrag, den die Überlappung zweier Atomorbitale in einem Volumenelement ∂V zum Überlappungsintegral $S_{\mu\nu}$ beiträgt.

Diese teils radikalen Vereinfachungen innerhalb semiempirischer Methoden wie der DFTB führen zu einer erheblichen Verringerung der Komplexität des Systems und ermöglichen so eine bedeutende Reduktion der Rechenzeit gegenüber genaueren Methoden wie der DFT. Eine dieser auf DFTB-basierenden Methoden ist die semiempirische GFN-xTB Methode, welche im nächsten Abschnitt diskutiert wird.

3.3.2 *Extended Tight-binding*

Im Formalismus der GFN-xTB Methode setzt sich die elektronische Energie aus verschiedenen Termen zusammen, der elektronischen Wechselwirkung (E_{el}), paarweise atomare Repulsion (E_{rep}), Dispersion (E_{disp}) und Halogen-Bindung (E_{XB}), wie in den Gleichungen 3.17 und 3.16 dargestellt [105].

$$E = E_{\text{el}} + E_{\text{rep}} + E_{\text{disp}} + E_{\text{XB}} \quad (3.16)$$

$$E_{\text{el}} = \sum_i^{\text{occ}} n_i \langle \Psi_i | \mathcal{H}_0 | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \sum_{l(A)} \sum_{l'(B)} \rho_l^A \rho_{l'}^B \gamma_{AB, ll'} + \frac{1}{3} \sum_A \Gamma_A q_A^3 - T_{\text{el}} S_{\text{el}} \quad (3.17)$$

Dabei sind Ψ_i die Molekülorbitale der Valenzelektronen mit der Besetzungszahl n_i . \mathcal{H}_0 ist der Hamiltonoperator nullter Ordnung, $T_{\text{el}} S_{\text{el}}$ beschreibt die freie elektronische

Energie des Systems und ρ_l^A und ρ_l^B beschreiben die Ladungsverteilungen der Orbitale, welche mit Gleichung 3.18 bestimmt werden.

$$\rho_l^A = \rho_l^{A_0} - \sum_{\nu}^{N_{AO}} \sum_{\mu \in A, \mu \in l} S_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \quad (3.18)$$

Dabei bildet N_{AO} die Gesamtanzahl der Atomorbitale und $\rho_l^{A_0}$ die elektronische Dichte des freien Atoms. Die Valenzelektronen werden anschließend durch einen minimalen Basissatz von Slater-Type Atomorbitalen beschrieben. Die Matrixelemente von \mathcal{H}^0 werden mittels Gleichung 3.19 beschrieben.

$$\langle \phi_{\mu} | \mathcal{H}_{\mu\nu}^0 | \phi_{\mu\nu} \rangle = K_{AB} \frac{1}{2} (k_l + k_{l'}) \frac{1}{2} (h_A^l + h_A^{l'}) S_{\mu\nu} (1 + k_{EN} \Delta E N_{AB}^2) \quad (3.19)$$

$$\Sigma(R_{AB, l'}) (\mu \in l(A), \nu \in l'(B))$$

Dabei beschreiben k_l und $k_{l'}$ die Hückel-Parameter, die durch Berechnungen im Rahmen der DFT mit einem Doppelhybridfunktional parametrisiert wurden, um eine noch schnellere Berechnung zu gewährleisten. Diese Parametrisierung hat zur Folge, dass viele Elemente (bis $Z=86$) bei einer akzeptablen Genauigkeit sehr schnell berechnet werden können und so ein recht ähnliches Ergebnis produzieren, wie eine Berechnung im Rahmen der DFT. Für eine ausführlichere Beschreibung der Methode sei auf die Referenzen [105] und [106] verwiesen.

Durch diese starke Ähnlichkeit zu DFT Berechnungen ist die GFN-xTB Methode hervorragend geeignet, um Screening-Berechnungen im Vorfeld einer DFT-Studie durchzuführen. Diese Ähnlichkeit zu DFT Berechnungen wird auch im *iterative meta-dynamics with genetic structure crossing* (iMTD-GC) Algorithmus genutzt [116]. Dieses Verfahren ist in dem Programmpaket CREST implementiert [110] und wurde auch in dieser Arbeit zur Konformeranalyse (siehe Kapitel 3.6.4) verwendet.

3.4 Kraftfeldmethoden

Ist die Berechnung noch größerer Systeme nötig, wird im allgemeinen auf Kraftfeldmethoden zurückgegriffen, da die Berechnung des Potentials zwischen Atomen mit den zuvor bereits vorgestellten quantenchemischen Methoden aufgrund des hohen Berechnungsaufwandes nicht mehr möglich ist. Selbst schnelle semiempirische Berechnungsmethoden sind bei Systemen mit mehreren tausend Atomen deutlich zu aufwendig um z.B. Molekulardynamik Simulationen durchzuführen. Klassische Kraftfelder berechnen Moleküleigenschaften auf der Grundlage der Position der Atomkerne und vordefinierter Kräfte und Winkel zwischen diesen Atomkernen. Dies führt zu einer deutlichen Reduktion des Berechnungsaufwandes, da hier die Berechnungszeit lediglich mit dem Quadrat der Atomkerne steigt. Der Berechnungsaufwand innerhalb der DFT und der DFTB steigt dagegen exponentiell mit der Anzahl der Elektronen.

Für die Berechnung amorpher Systeme, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt werden, werden möglichst große Systeme mit mehreren tausend Atomen benötigt, die nur mit solchen Kraftfeldmethoden berechenbar sind.

3.4.1 Klassische Kraftfelder

All-Atom Kraftfelder zeichnen sich dadurch aus, dass die Interaktion zwischen den Atomen durch klassische Mechanik beschrieben wird. Die mathematischen und algorithmischen Grundlagen klassischer Kraftfelder sind bereits seit Jahrzehnten in der Entwicklung und finden weite Anwendung vor allem im Bereich der Simulation von Proteinen und großen Molekülen in biologischen Systemen [117, 118]. Es existiert eine Vielzahl verschiedener Kraftfelder mit unterschiedlichen Parametrisierungen der Bindungen und Einbezug unterschiedlicher Atome. Obwohl sich die Parametrisierungen zwischen unterschiedlichen Kraftfeldern unterscheiden, sind die Potentiale im Allgemeinen recht ähnlich aufgebaut. Es sei an dieser Stelle noch auf den Unterschied zwischen reaktiven und nicht-reaktiven Kraftfeldern hingewiesen. Reaktive Kraftfelder erlauben eine dynamische Neuordnung von Bindungen während der Simulation, während nicht-reaktive Kraftfelder dies nicht zulassen. Die Nutzung reaktiver Kraftfelder ermöglicht demnach die Berücksichtigung von Bindungsbrüchen. Bei den allgemeinen, in diesem Kapitel behandelten Kraftfeldern handelt es sich um nicht-reaktive Kraftfelder. Diese sind aufgrund ihrer reduzierten Komplexität deutlich effizienter und benötigen weniger Computerressourcen.

Zunächst wird für ein Aggregat von N Atomen ein Satz von $f = 3N - 6$ ($3N - 5$ für lineare Systeme) Freiheitsgrade definiert. Für alle Freiheitsgrade des Systems muss ein Potential bekannt sein. Diese Potentiale sind:

1. $R_i \rightarrow$ Bindungsabstände zwischen 2 Atomen
2. $\alpha_k \rightarrow$ Bindungswinkel zwischen 3 Atomen
3. $\theta_l \rightarrow$ Torsionswinkel zwischen 4 Atomen
4. $\chi_j \rightarrow$ *out-of-plane* Schwingung (wird meist gesondert behandelt)
5. $R'_i \rightarrow$ Abstände nicht kovalent gebundener Atome (van-der-Waals-Wechselwirkung, elektrostatische Wechselwirkung, H-Brücken)

Ist dieses Aggregat bekannt, können die Kräfte, welche auf jedes Atom wirken, einfach aus den Gegebenheiten und dem angegebenen Potential berechnet und aufsummiert werden. Es wird hier unterschieden zwischen V_{bind} , den Interaktionen von Atomen mit direkten Bindungen und $V_{\text{nichtbind}}$, welche die Interaktionen zwischen Atomen ohne direkte Bindung und damit langreichweitige Wechselwirkung beschreiben.

$$\begin{aligned}
 V(\vec{r}) &= V(\vec{R}_1, \dots; \alpha_1, \dots; \theta_1, \dots; \chi_1, \dots) + V_{\text{nichtbind}}(\vec{R}'_1, \dots) & (3.20) \\
 &= V_{\text{bindung}}(\vec{r}) + V_{\text{winkel}}(\vec{r}) + V_{\text{torsion}}(\vec{r}) + V_{\text{oop}}(\vec{r}) + V_{\text{nichtbind}}(\vec{r}) \\
 &= V_{\text{bind}}(\vec{r}) + V_{\text{nichtbind}}(\vec{r})
 \end{aligned}$$

Dabei beschreibt das Potential $V_{\text{oop}}(\vec{r})$ die *out of plane* Schwingung einzelner Atome. Die einzelnen Anteile aus Gleichung 3.20 werden mit unterschiedlichen Termen berechnet und aufsummiert, sodass in ihrer Gesamtheit ein allgemeines Potential entsteht, welches nur noch von den Kernkoordinaten \vec{r} abhängig ist.

$$V(\vec{r}) = V_{\text{bind}}(\vec{r}) + V_{\text{nichtbind.}}(\vec{r}) \quad (3.21)$$

$$V_{\text{bind}}(\vec{r}) = \sum_{\text{Bindungen}} V_{\text{bindung}}(\vec{r}) + \sum_{\text{Winkel}} V_{\text{winkel}}(\vec{r}) + \sum_{\text{Torsion}} V_{\text{torsion}}(\vec{r}) + \sum_{\text{improper}} V_{\text{oop}}(\vec{r}) \quad (3.22)$$

Das Potential $V_{\text{bind}}(\vec{r})$ repräsentiert die Geometrie chemischer Bindungen. So werden die Bindungslängen, Winkel und Torsionswinkel mit den jeweiligen Termen beschrieben. Die sogenannten *improper* Parameter werden benötigt, um die Planarität von aromatischen und anderen konjugierten Systemen zu erzwingen. Die unterschiedlichen Potentiale V stellen Näherungen der verschiedenen Kräfte dar, welche atomare Wechselwirkungen beschreiben sollen. So ist beispielsweise das Morse-Potential eine bewährte Näherung für die Schwingung zweier kovalent gebundener Atome (siehe Gleichung 3.23). Für eine einfachere Beschreibung kann hier auch ein harmonisches Potential verwendet werden (siehe Gleichung 3.24).

$$V_{\text{bind}}^{\text{morse}} = D_e \cdot [e^{(-2\beta\delta R)} - 2 \cdot e^{(-\beta\delta R)}] \quad (3.23)$$

$$V_{\text{bind}}^{\text{harm}} = -D_e + \frac{k^0}{2}(\delta R)^2 \quad (3.24)$$

Die Gleichungen 3.23 und 3.24 sind nur zwei Beispiele von Potentialen, die zur Beschreibung von Wechselwirkungen in einem klassischen Kraftfeld verwendet werden können. In diesen beiden Beispielen werden die Konstanten D_e , welche die Tiefe des Potentials festlegt und β , welche über die Beziehung $\beta = (k^0/2D_e)^{1/2}$ mit der Kraftkonstanten gekoppelt ist, parametrisiert. Der Begriff Parametrisierung bedeutet hier, dass mit einer anderen Methode experimenteller oder theoretischer Natur die Variablen der jeweiligen Kraftkonstanten ermittelt werden. Weitere Parameter in dem zu untersuchenden System können mit unterschiedlichen Potentialen ebenfalls dargestellt und damit in der Berechnung berücksichtigt werden. Dort ergibt sich je nach spezifischem Kraftfeld eine Vielzahl unterschiedlicher Möglichkeiten. Lediglich die nichtbindenden Wechselwirkungen werden meist mit einem Lennard-Jones-artigen Potential beschrieben, wie in Gleichung 3.25 dargestellt.

$$V_{\text{nichtbind}}(\vec{r}) = \sum_{\text{nichtbind } i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}} \right) - \left(\frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}} \right) \right] \quad (3.25)$$

Die Parameter der unterschiedlichen Kraftfelder können durch vielfältige Methoden experimenteller sowie theoretischer Natur erhalten werden. Es können z.B. Bindungslängen und -winkel aus experimentellen Messungen von Kristallstrukturen ermittelt werden, aber auch mit genaueren Berechnungsmethoden, wie der DFT oder post-HF

Methoden berechnet werden. All diese unterschiedlichen Methoden der Beschreibung von Potentialen und der Ermittlung der Parameter, welche darin erhalten sind, resultieren in einer Vielzahl unterschiedlicher Kraftfelder, welche verschieden genau sind und für unterschiedliche Einsatzbereiche optimiert wurden. Das in dieser Arbeit verwendete OPLS-Kraftfeld wurde etwa für die Simulation molekularer Flüssigkeiten entwickelt [119].

3.4.2 GFN-FF-Kraftfeld

Die GFN-FF-Methode ist in der xTB-Software implementiert und stellt ein universelles, reaktives Kraftfeld dar, welches mittels DFT-Methoden parametrisiert wurde [120].

Basierend auf den bereits diskutierten semiempirischen GFN-xTB Methoden hat GFN-FF keine DFT-basierte Ladungsdichte, sondern es wird eine klassische Beschreibung mit einem Elektronegativitäts-Gleichgewicht (engl. *electronegativity-equilibrium*, EEQ) angenommen [121, 122]. Dies erlaubt eine Vereinfachung der DFT-Energie $E[\rho(\vec{r})]$ aus Gleichung 3.7 zu einer sehr einfachen Beschreibung der Elektronendichte, da deren Schwankungen fast gänzlich vernachlässigt werden können. Andere Parameter, welche interatomare Wechselwirkung beschreiben, werden durch festgesetzte Parameter ersetzt, statt sie im Rahmen der erweiterten Hückel-Theorie zu beschreiben. Die Parameter sind an Berechnungen der DFT mit einem B97-3c [123] Funktional angepasst, um eine möglichst gute Repräsentation der Struktur- und Bindungsparameter zu gewährleisten.

Ein weiterer Unterschied zu anderen Kraftfeldern ist die angenommene Potentialkurve, welche für GFN-FF keine harmonische Funktion darstellt, sondern aufgrund der Parametrisierung gefunden wurde. Auch wird nicht jede Element-Element Wechselwirkung einzeln beschrieben, sondern lediglich 18 Parameter pro Element in einer Datenbank gespeichert, auf deren Grundlage die interatomare Wechselwirkung berechnet wird. Damit können die allermeisten chemischen Systeme beschrieben werden, welche keine Elemente mit $Z > 86$ enthalten. Die Parameter der Elemente mit $Z > 86$ wurden noch nicht parametrisiert und können daher mit GFN-FF nicht verwendet werden. Die genauen Wechselwirkungsparameter werden dann aufgrund der Bindungsordnung der Elemente berechnet. Dies erfordert für einige Systeme, z.B. für konjugierte π -Systeme, die Durchführung kleiner iterativer Hückel Berechnungen, welche die Bindungsordnungen bestimmen. Auf diese Weise können die Parameter richtig gesetzt werden. Aus diesem Grund benötigt das GFN-FF-Kraftfeld keine explizite Zuordnung aller Atome und Kraftparameter, wie es bei anderen klassischen Kraftfeldprogrammen, beispielsweise der offenen Software Lammps der Fall ist. Der Nachteil dieser Vorgehensweise ist allerdings die aufwendige Erstellung einer Topologie-Datei, welche die Parameter und Bindungen zwischen allen Atomen enthält.

Allgemein wird die Energie in GFN-FF wie in Gleichung 3.26 gezeigt berechnet.

$$E_{\text{GFN-FF}} = E_{\text{cov}} + E_{\text{NCI}} \quad (3.26)$$

Diese ist analog zu Gleichung 3.20. Dabei stellt E_{cov} die Energie der kovalenten Bindungen des Systems dar und E_{NCI} die intra- und intermolekulare Wechselwirkung dar. E_{cov} wird dabei aus den potentiellen Energien der Bindungslängen, Winkel und Torsionen berechnet. Da für die Bindungslänge eine Gauss-förmige Potentialkurve verwendet wird, können auch Bindungsbrüche modelliert werden. Repulsive Terme werden für bindende und nicht-bindende Wechselwirkungen extra hinzugefügt. Außerdem wird eine Korrektur der Dreikörperwechselwirkung eingefügt, welche eine bessere Interaktion der Atome gewährleistet. Dies alles ist in Gleichung 3.27 dargestellt.

$$E_{\text{cov}} = E_{\text{bindung}} + E_{\text{winkel}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{rep}}^{\text{bind}} + E_{\text{abc}}^{\text{bind}} \quad (3.27)$$

Die Parameter E_{bindung} , E_{winkel} und E_{torsion} geben analog zu Gleichung 3.20 die Bindungslängen, Winkel und Torsionswinkel an. $E_{\text{rep}}^{\text{bind}}$ repräsentiert den repulsiven Anteil und $E_{\text{abc}}^{\text{bind}}$ ist ein Korrekturterm für die Dreikörperwechselwirkung. Elektrostatische Wechselwirkungen werden im Rahmen der EEQ beschrieben. Dabei werden auch partielle isotrope Ladungen berücksichtigt, die eine deutlich bessere Beschreibung ergeben als die festen Ladungen, welche bei anderen klassischen Kraftfeldern meist verwendet werden. Die Dispersion wird durch eine vereinfachte Version der D4-Dispersionskorrektur beschrieben [124]. Auch wurden neue Methoden entwickelt um Wasserstoffbrücken und Halogenbindungen (HB/XB) beschreiben zu können, da diese ohne quantenmechanische Informationen nur schwer zugänglich sind. Damit ergibt sich die Energie der intramolekularen Wechselwirkungen nach Gleichung 3.28.

$$E_{\text{NCI}} = E_{\text{IES}} + E_{\text{disp}} + E_{\text{HB}} + E_{\text{XB}} + E_{\text{rep}}^{\text{NCI}} \quad (3.28)$$

Dabei stellt E_{IES} die elektrostatische Wechselwirkung, E_{disp} die Dispersion, E_{HB} die nicht-kovalenten Wasserstoffbrücken, E_{XB} die nicht-kovalenten Halogenbindungen und $E_{\text{rep}}^{\text{NCI}}$ repulsive Anteile dar. All diese komplexeren Beschreibungen machen GFN-FF zu einer Methode, die in der Lage ist die Bindungen zwischen sehr vielen unterschiedlichen Elementen sehr gut zu beschreiben und damit eine sehr genaue Repräsentation der atomaren Struktur eines Systems zu simulieren. Wegen der Vielzahl unterschiedlicher Parameter ist GFN-FF aber deutlich langsamer als andere klassische Kraftfeldbasierte Methoden. Dennoch ist GFN-FF verglichen mit z.B. DFT oder auch GFN2-xTB sehr schnell und es ist möglich Systeme mit mehreren tausend Atomen zu berechnen.

3.5 Methoden zur dynamischen Beschreibung chemischer Systeme

Die Erstellung von Modellsystemen und die Simulation eines zeitlichen Verlaufs dieser ist notwendig, um eine repräsentative Beschreibung der physikalisch möglichen Strukturen zu erhalten [116, 125, 126]. Um physikalisch sinnvolle Strukturen zu erhalten, sollte der Konformationsraum des jeweiligen Systems möglichst weit

und effizient erkundet werden. Näheres dazu wird in Kapitel 3.6.2 beschrieben. In diesem Kapitel werden darauf basierend die Molekulardynamik Simulation und die Metadynamik Simulation vorgestellt und diskutiert.

3.5.1 Molekulardynamik Simulationen

Unter der Annahme, dass ein System in unendlicher Zeit und Energie alle erreichbaren Orte des Konformationsraumes einnimmt (Ergodizität), ist auch die Molekulardynamik (MD) eine sehr vielversprechende Methode zur Erkundung des Konformationsraumes. Wird von der klassischen Molekulardynamik gesprochen, so werden klassische Kraftfelder zur Beschreibung der Interaktion der Atome verwendet, während bei der *first principles* Molekulardynamik (FPMD) die Interaktion mit quantenchemischen Methoden, wie z.B. der DFT berechnet werden. Diese Interaktionen äußern sich in Kräften, welche zwischen den Atomen wirken und so zu einer Bewegung dieser führen. Damit ist die MD eine Methode, die physikalisch sinnvoll auch die zeitliche Entwicklung eines System beschreiben kann. Um eine gute Beschreibung des Systems zu gewährleisten ist zum einen das Kraftfeld an sich ein wichtiger Faktor, des Weiteren ist es notwendig, dass einige physikalische Gegebenheiten des Systems festgelegt werden. Die Bewegung der Atome wird dabei nach der klassischen Newtonschen Bewegungsgleichung beschrieben:

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i = -\nabla_i V(\vec{R}) \quad (3.29)$$

Gleichung 3.29 beschreibt mit \vec{F}_i die Kraft \vec{F} , welche auf den i -ten Kern wirkt mit der Beschleunigung \vec{a}_i und der gesamten potentiellen Energie $V(\vec{R})$. In der Praxis werden unterschiedliche Parameter, etwa die Positionen, die Kräfte und die Geschwindigkeiten der Atome in eine Datei geschrieben. Diese Strukturen bilden die sogenannte Trajektorie. Sind Kräfte, Beschleunigung und Geschwindigkeit der Kerne bekannt, so können makroskopische Materialeigenschaften berechnet werden. So sind Eigenschaften wie z.B. Druck, Energie, Temperatur, Wärmekapazität und einiges mehr mittels statistischer Physik berechenbar. Dies bedingt die Integration der Newton-Gleichung, [127] wozu verschiedene Methoden entwickelt wurden, wie der Verlet-Algorithmus [128, 129], der Geschwindigkeits-Verlet Algorithmus [130] oder auch das Leapfrog-Verfahren [131].

Zur Berechnung makroskopischer Zustände muss die potentielle Energie $V(\vec{R})$ des Systems bekannt sein. In der klassischen MD wird diese durch ein vorher definiertes und parametrisiertes Kraftfeld beschrieben, während in den genaueren FPMD-Methoden auf Berechnungen mit unterschiedlichen quantenchemischen Methoden zurückgegriffen wird, wie etwa der DFT. Die Verwendung quantenchemischer Methoden limitiert allerdings stark die berechenbare Systemgröße. Im Falle der DFT können höchstens einige hundert Atome im System berechnet werden, was z.B. für die Berechnung größer Biomoleküle, aber auch amorpher molekularer Festkörper bei weitem nicht ausreichend ist. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit klassische MD verwendet, mit der einige tausend Atome im System beschrieben werden können.

Thermodynamische Ensembles

Um zuverlässige und physikalisch sinnvolle Simulationen im Rahmen der MD oder FPMD durchführen zu können und makroskopische Eigenschaften des Systems berechnen zu können, ist es notwendig die thermodynamischen Rahmenbedingungen genau zu definieren. Diese werden entsprechend des Gibbsschen Ensemblekonzeptes in thermodynamischen Ensembles festgehalten. Es werden dabei einzelne Parameter des Systems, wie Druck (P), Temperatur (T), Teilchenanzahl (N), Volumen (V), Energie (E) oder chemisches Potential (μ) konstant gehalten, um für die Simulation genau definierte Bedingungen zu schaffen [132, 133].

Für alle in dieser Arbeit durchgeführten MD Simulationen wird ein *kanonisches Ensemble* (NVT -Ensemble) verwendet, bei dem die Teilchenanzahl N , das Volumen V und die Temperatur T konstant gehalten werden. Um die Temperatur während der MD konstant halten zu können, muss das System ein offenes System sein, welches mit der Außenwelt wechselwirken und so Energie austauschen kann. Diese Wechselwirkung wird mit einem Algorithmus verwirklicht, dem Thermostaten, welcher im nachfolgenden Kapitel genauer erläutert wird.

Neben dem NVT -Ensemble sind je nach Anwendung noch andere Ensembles in der Literatur zu finden. So findet auch das *mikrokanonische Ensemble* (NVE -Ensemble) breite Anwendung. Dieses entspricht einem geschlossenen System, welches nicht mit einem äußeren System wechselwirkt, wodurch statt der Temperatur die Gesamtenergie des Systems konstant bleibt. Dieses System entspricht damit einem abgeschlossenen System nach dem klassischen Gibbsschen Ensemble-Begriff.

Ein offenes System, bei welchem sowohl die Gesamtenergie als auch die Teilchenanzahl mit einem äußeren System koppeln und so weder die Gesamtenergie noch die Teilchenanzahl gleich bleibt, wird als *Großkanonisches Ensemble* (μVT -Ensemble) bezeichnet. Die Konstante in diesem System ist das chemische Potential μ , wodurch diese Methode im Allgemeinen nicht für klassische MD-Simulationen geeignet ist. Dieser Fall wird in dieser Arbeit allerdings nicht betrachtet.

Thermostate

In einer klassischen MD, welche streng mit dem Newtonschen Ansatzes in Gleichung 3.29 durchgeführt wird, ist die Temperatur keine Erhaltungsgröße. Stattdessen bleibt das Gesamtpotential $\hat{V}(\vec{R})$ und damit die Energie des Systems konstant. Dies ist für die meisten Systeme unter realen, experimentellen Bedingungen aber nicht der Fall. In der Regel findet durchaus ein Energietransfer statt, durch welchen die Temperatur des Systems konstant gehalten wird. Dieser Wärmeaustausch sorgt für eine näherungsweise konstante Temperatur des zu untersuchenden Systems. Dieser Wärmeaustausch kann mikroskopisch als Kollision der Teilchen im System mit der Wand des geschlossenen Systems beschrieben werden, bei dem immer etwas Energie zwischen Teilchen und der Wand des Systems ausgetauscht wird [134, 135].

Diese Beschreibung wird durch die Verwendung eines NVT -Ensembles sichergestellt.

Da in einer MD Simulation kein ausgedehntes System simuliert werden kann, wird ein Algorithmus entworfen, welcher eine Wechselwirkung mit der Außenwelt simuliert und so einen Energieaustausch ermöglicht: Der Thermostat. Die Temperatur wird dabei mit Gleichung 3.31 ermittelt [134–136].

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^2 \right\rangle \quad (3.30)$$

$$T = \frac{2}{N_{\text{F}}} \frac{1}{k_{\text{B}}} \langle E_{\text{kin}} \rangle \quad (3.31)$$

Dabei bilden N die Gesamtzahl der Teilchen, m_i die Masse des i -ten Teilchens und \vec{v}_i dessen Geschwindigkeit. k_{B} ist die Boltzmann-Konstante und N_{F} die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems, welches für ein dreidimensionales System den drei Raumrichtungen entspricht. Es gibt viele unterschiedliche Mechanismen zur Beeinflussung der Temperatur, wobei in dieser Arbeit das Berendsen-Thermostat [137] verwendet wurde, was im folgenden genauer vorgestellt wird.

Das Berendsen-Thermostat basiert auf der Neuskalierung der Geschwindigkeiten der Atomkerne des Systems. Das zu simulierende System koppelt dabei mit einem äußeren Wärmebad mit einer festgelegten Temperatur T_0 . Die Geschwindigkeiten der Atome werden dann in jedem Schritt neu skaliert, sodass die Änderung der kinetischen Energie im System proportional zur Differenz der Temperaturen sind (siehe Gleichung 3.32).

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} (T_0 - T(t)) \rightarrow \Delta T = \frac{\delta t}{\tau} (T_0 - T(t)) \quad (3.32)$$

Der Parameter τ bestimmt dabei die Kopplungskonstante und definiert somit die Frequenz der Kopplung und ΔT entspricht der Temperaturänderung des Systems. Damit ergibt sich ein Skalierungsfaktor λ , welcher in jedem Zeitschritt auf die Geschwindigkeiten aller Atome angewendet wird und so die Temperatur des Systems konstant hält (siehe Gleichung 3.33).

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau} \left\{ \frac{T_0}{T(t - \frac{\delta t}{2})} - 1 \right\} \quad (3.33)$$

Die Kopplungskonstante τ hat großen Einfluss auf das dynamische Verhalten eines Systems und sollte daher auf das zu untersuchende System und die Fragestellung des Problems angepasst werden. Ist τ zu groß gewählt, koppelt das System nicht mehr ausreichend stark mit dem Wärmebad. Für den Grenzfall $\tau \rightarrow \infty$ ist der Thermostat inaktiv und das System entspricht einem NVE-Ensemble statt dem NVT-Ensemble. Wird τ dagegen zu klein gewählt, so sind die Änderungen in der Temperatur des Systems zu klein und damit unphysikalisch. In der Praxis haben sich Werte um etwa $\tau \approx 0.1\text{ps}$ als gute Richtlinie herausgestellt und werden bei den meisten MD-Simulationen verwendet.

3.5.2 Metadynamik Simulationen

Eine Art Erweiterung der klassischen Molekulardynamik ist die Metadynamik (MTD) [138]. Im Gegensatz zur MD beschreibt die MTD nicht die zeitliche Entwicklung eines Systems physikalisch korrekt, sondern arbeitet gezielt auf die Erreichung von Bereichen des Konformationsraumes hin, welche durch hohe Energiebarrieren beschränkt sind. Dies ist zwar prinzipiell auch mit klassischer MD möglich, aber bei endlichen Simulationszeiten unwahrscheinlich. Die Ergodizität einer MD Simulation ist also, obwohl im Prinzip immer noch gültig, stark eingeschränkt.

Die Beschleunigung der Abdeckung des Konformationsraumes kann in der Metadynamik auf unterschiedlichste Arten erreicht werden [116, 139–142]. Der von Grimme vorgeschlagene Mechanismus wird im Folgenden kurz erklärt, da dieser im Rahmen des iMTD-GC-Algorithmus (**i**ntegrated **m**etadynamic **g**enetic) verwendet wird und damit auch in den Berechnungen dieser Arbeit Anwendung findet [116].

In der von Grimme vorgestellten Methode zur MTD werden weitere Energiepotentiale zur Berechnung hinzugezogen, die die Energie und damit Kräfte innerhalb des Systems beeinflussen. Diese zusätzlichen Energierterme sind $E_{\text{bias}}^{\text{RMSD}}$, ein Potential, welches auf Grundlage der Wurzel der quadratischen mittleren Abweichung (engl. *root mean squared displacement*, RMSD) die Energie beeinflusst und $E_{\text{bias}}^{\text{wand}}$, welches ein räumliches Potential darstellt das in dieser Arbeit nicht verwendet wurde und daher an dieser Stelle nicht weiter diskutiert wird. Die Berechnung der Gesamtenergie ist in Gleichung 3.34 dargestellt.

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}^{\text{el}} + E_{\text{bias}}^{\text{RMSD}} + E_{\text{bias}}^{\text{wand}} \quad (3.34)$$

Das RMSD-Potential sorgt dafür, dass ähnliche Strukturen, welche eine kleine RMSD besitzen eine höhere Energie aufweisen als Strukturen, welche den vergangenen Strukturen der MTD-Simulation unähnlich sind. Dieses Potential wird entsprechend Gleichung 3.36 berechnet.

$$E_{\text{bias}}^{\text{RMSD}} = \sum_{i=1}^n k_i e^{(-\alpha \Delta_i^2)} \quad (3.35)$$

$$\Delta_i = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (r_j - r_j^{\text{ref},i})^2} \quad (3.36)$$

Dabei bildet n die Anzahl der Referenzstrukturen, k stellt eine Kraft dar mit der das Potential beeinflusst wird, Δ_i beschreibt die eigentliche RMSD der aktuellen Struktur i , wie in Gleichung 3.36 und α definiert die Breite des Potentials, also die Ausbreitung in Raum und Zeit. Da bei dieser Methode der MTD eine MD zugrunde liegt, wird die aktuelle Struktur der Simulation mit einigen vergangenen Strukturen der Simulation verglichen und Kräfte so angelegt, dass sich die Struktur auf eine Art und Weise verändert, dass sie den vergangenen Strukturen unähnlicher wird. Auf diese Weise wird eine möglichst große Abdeckung des Konformationsraumes anhand einfacher struktureller Parameter gewährleistet. Für weitere Details bezüglich der

mathematischen Grundlagen sowie Implementierung in xTB sei auf Referenz [116] verwiesen.

Die Methode nach Grimme ist ein Beispiel für eine Molekulardynamik, welche zusätzliche Parameter beinhaltet und so nicht die physikalisch richtige zeitliche Entwicklung eines Systems abbildet, sondern einen alternativen Verlauf, welcher gezielt bereits bekannte Orte des Konformationsraumes des gegebenen Systems meidet und somit eben jenen Konformationsraum des Systems effizienter abschreiten kann. Dies ist hinderlich, wenn thermodynamische Eigenschaften des Systems berechnet werden, aber hilft beim Absuchen der Energielandschaft und der Ermittlung von energetischen Minima des Systems.

3.6 Grundlagen der theoretischen Materialmodellierung

Die Erstellung von Strukturmodellen von chemischen, biologischen und physikalischen Systemen in atomarer Auflösung ist eines der großen, fachübergreifenden Probleme moderner Naturwissenschaften. In diesem Kapitel liegt der Fokus auf der Modellierung atomarer Strukturen anhand unterschiedlicher Methoden. Im Bereich der Biologie und Pharmazie stehen Aufgaben wie die Proteinfaltung [143, 144] und die Simulation von großen biologischen Systemen wie vollständigen Viren [145] im Vordergrund, während in chemischen und physikalischen Bereichen eher die Ermittlung und Vorhersage von Kristallstrukturen im Vordergrund steht [146–148]. Beides sind ähnlich komplexe Problemstellungen, die die Entwicklung vieler unterschiedlicher Algorithmen zur Folge hatten und noch immer haben. Dabei werden je nach Aufgabe und Anforderungen an Genauigkeit unterschiedliche Methoden zur Berechnung und Validierung der atomaren Strukturen verwendet. Von eher groben kraftfeldbasierten Methoden, welche auf die Simulation von hunderttausenden Atomen ausgelegt sind, bis hin zu genauen dichtefunktionaltheoretischen Methoden, welche lediglich einige hundert Atome beschreiben können, werden in der Modellierung von Materialien unterschiedlichste Methoden verwendet.

3.6.1 Modellierung kleiner Modellsysteme

In der theoretischen Modellierung und Berechnung von Materialien ist die Systemgröße oft entscheidend, da der Berechnungsaufwand mit dieser exponentiell steigt. Um sehr große Systeme zu berechnen, müssen Näherungen angenommen werden, die die Genauigkeit der Berechnung negativ beeinflussen oder aber wichtige Aspekte außer Acht lassen [149]. Die Berechnung von Proteinen etwa, die mehrere hunderttausend Atome beinhalten können, ist nur mit Kraftfeldmethoden möglich. Diese sind nicht in der Lage, die elektronische Struktur oder quantenmechanische Effekte zu berücksichtigen, welche potenziell die chemische Reaktivität oder die Struktur beeinflussen können [150]. Werden dagegen kleinere Systeme mit einer Größe von einigen hundert

Atomen berechnet, kann bereits die quantenchemische Dichtefunktionaltheorie verwendet werden. Die DFT ist in der Lage, die elektronische Struktur eines chemischen Systems zu beschreiben und damit viele weitere Aspekte, wie etwa Charakteristika der chemischen Bindung und die chemische Reaktivität zu beschreiben. Damit können etwa die Kräfte zwischen Atomen *ab initio*, also ohne die Berücksichtigung experimenteller Messgrößen beschrieben werden. Die Formulierung der DFT selbst beinhaltet allerdings ebenfalls Näherungen, die einige quantenmechanische Effekte wie die Elektronenkorrelation und die Austauschwechselwirkung nicht korrekt darstellen können. Damit ist die DFT nicht in der Lage, Materialeigenschaften wie etwa elektronische Anregungen exakt zu berechnen.

Um die Vorteile genauerer Methoden nutzen zu können, müssen also kleinere Systeme berechnet werden. Es werden daher kleine Modellsysteme ausgewählt, welche mit genauen Methoden, wie etwa der DFT berechnet werden können. So werden mehr Informationen über das System erhalten, als mit einer Berechnung mit semiempirischen oder kraftfeldbasierten Methoden möglich wäre.

Dabei ist es essenziell, dass das Modellsystem die zu untersuchenden Eigenschaften des gesamten Systems ausreichend gut repräsentieren kann. Das Modellsystem an sich, wie auch die Methode, sollten die zu untersuchende Eigenschaft möglichst gut beschreiben können. So kann etwa ein kleines, nur wenige Moleküle beinhaltendes Modellsystem nicht die elektronischen oder strukturellen Eigenschaften eines molekularen Kristalls repräsentieren.

Modellsysteme werden in allen Teilbereichen der theoretischen Chemie und Physik verwendet, da ein reales System niemals in völliger Übereinstimmung berechnet oder simuliert werden kann. So werden Festkörper wie Kristalle aus Einheitszellen aufgebaut, die sich wiederholen um so unendlich ausgedehnte, perfekte Kristalle zu bilden [151]. Oberflächen, also äußere Grenzflächen von Festkörpern, werden aus wenigen Lagen von Atomen gebildet [152], Lösungsmittel werden mit äußeren, gemittelten Potentialen angenähert [153, 154], welche oft keine expliziten Moleküle des Lösungsmittels beinhalten, Moleküle werden in nicht periodischen Berechnungen ohne Lösungsmittelmodell als vollkommen isolierte Objekte in einem unendlichen Vakuum betrachtet. Diese sind nur einige Beispiele, die zeigen, dass die Realität und das zu berechnende Modellsystem nicht zur Gänze übereinstimmen. Viele dieser Annahmen sind dabei im Allgemeinen gerechtfertigt und etabliert und werden daher in vielen Forschungsarbeiten genutzt.

In dieser Arbeit werden Modellsysteme verwendet, um die Wechselwirkung einzelner Moleküle miteinander zu untersuchen. Um diese Wechselwirkungen ausreichend präzise beschreiben zu können, wurden Methoden verwendet, die die elektronische Struktur beschreiben können. In diesem Falle wird die detaillierte Beschreibung der Wechselwirkung mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie verwirklicht. Mit der Dichtefunktionaltheorie können mit aktueller Rechentechnik einige hundert Atome in einem System berechnet werden. Dies macht die Beschränkung auf kleine Modellsysteme notwendig und verhindert die Simulation von sehr großen Systemen mit tausenden von Atomen, welche reale Materialien besser beschreiben würden.

3.6.2 Modellierung des Konformationsraumes

Ein erster und notwendiger Schritt zur theoretischen Untersuchung realer Systeme ist die Modellierung der atomaren Struktur. Für große Systeme, wie etwa Proteine oder molekulare Kristalle und Festkörper ist die genaue Anordnung der Atome wichtig für deren Eigenschaften. Proteine erhalten ihre biologische Funktion aus eben dieser Anordnung und der Faltung der Ketten von Aminosäuren. Dies ist der Grund für die intensive Suche nach den atomaren Strukturen dieser Systeme. Angefangen bei der Berechnung von Absorptionsspektren mittels DFT und Vibrationsanalyse zur Unterstützung von experimenteller Analytik bis zur Bestimmung großer, ausgedehnter Kristallstrukturen ist die Anordnung der Atome der erste und kritischste Schritt bei der Erforschung chemischer Systeme [26, 155, 156].

Die große Vielfalt unterschiedlicher chemischer, biologischer und physikalischer Problemstellungen und die Komplexität der Aufgabe, atomare Strukturen zu finden, die die Realität möglichst gut wiedergeben, verlangt nach unterschiedlichen Methoden zur theoretischen Strukturfindung. Eine große Gemeinsamkeit aller Methoden zur theoretischen Strukturfindung ist, dass diese den Konformationsraum eines Systems möglichst schnell und effizient erfassen sollen.

Der Konformationsraum eines Moleküls ist in der Regel hoch-dimensional und sehr komplex. Dieser setzt sich zusammen aus allen möglichen Translationen, Rotationen und Vibrationen, welche die Konformation eines Moleküls verändern, ohne die Bindungsnatur zu beeinflussen. So sind bereits einfache organische Moleküle durch eine Vielzahl unterschiedlicher Konformationen repräsentiert, falls alle möglichen Schwingungen und Rotationen berücksichtigt werden. Diese riesige Anzahl möglicher Konformationen reduziert sich deutlich unter der Prämisse, dass nur strukturelle Minima erkundet werden sollen. Diese Minima repräsentieren Punkte im Konformationsraum, welcher auch als Energiepotentialflächen bezeichnet werden kann, an denen die Energie bei infinitesimaler Veränderung des Systems immer größer wird.

Da die Suche nach relevanten Konformeren, welche in der Regel die Minimumstrukturen der Moleküle sind, eine sehr hohe Relevanz hat, wurden über die Jahre unterschiedliche Methoden und Programme entwickelt, welche den Konformationsraum effizient durchsuchen und so mit möglichst geringem Rechenaufwand das Minimum des Moleküls finden sollen [157–164].

Einige Methoden, die den Konformationsraum eines Systems beschreiben sollen, sind die Molekulardynamik (MD) und die darauf basierende Metadynamik (MTD), welche in Kapitel 3.5.1 und 3.5.2 bereits beschrieben wurden.

3.6.3 Konformations-Hyperflächen

Eine Möglichkeit, den Konformationsraum eines chemischen Systems sehr gezielt und engmaschig abzurastern ist die Erstellung einer Konformationshyperfläche. Der Begriff Hyperfläche bezeichnet dabei einen mehrdimensionalen Ausschnitt des gesamten Konformationsraumes. Um eine solche Hyperfläche zu erstellen werden die Parameter

entlang eines Freiheitsgrades des Systems gezielt in kleinen Schritten verändert und die resultierende Struktur berechnet. Ein einfaches Beispiel dafür ist die Veränderung der Bindungslänge eines zweiatomigen Moleküls. Diese Hyperfläche hat die Form einer zweidimensionalen Funktion, welche die Beziehung zwischen Bindungslänge und Energie des Moleküls beschreibt und effektiv in einer Dissoziationskurve resultiert. Werden allerdings größere Systeme mit vielen Atomen und der damit einhergehenden großen Anzahl an internen Freiheitsgraden betrachtet ($3N - 6$ [$3N - 5$ für lineare Systeme] mit $N =$ Anzahl der Atome des Systems), so ist die resultierende Hyperfläche für alle Freiheitsgrade hoch-dimensional und damit nicht nur schwer darstellbar, sondern auch mit großen Berechnungsaufwand verbunden.

Aus diesem Grund werden in der Praxis die meisten Freiheitsgrade eines Systems festgehalten. So kann beispielsweise die Hyperfläche der Rotation der C-C Bindung in einem Ethan Molekül ermittelt werden ohne gleichzeitig alle Schwingungen zu betrachten. Dies resultiert in einer zweidimensionalen Hyperfläche.

In dieser Arbeit wurden Hyperflächen erstellt, welche die Rotation und den Abstand zweier Moleküle gleichzeitig untersuchen. Dies ergibt eine dreidimensionale Hyperfläche, die noch gut darstellbar ist.

Konformationshyperflächen bieten eine gute Möglichkeit, systematisch und erschöpfend Informationen aus dem gesamten Konformationsraum oder eines Unterraums von diesem mit bekannten Variablen des Systems zu erhalten, ohne diesen vollständig in der benötigten Genauigkeit abrastern zu müssen.

3.6.4 Bestimmung molekularer Strukturen

Die energetisch günstigste Struktur von Molekülen in der Gasphase kann mit unterschiedlichen Computerprogrammen ermittelt werden. Eines dieser Programme ist CREST (**C**onformer **R**otamer **E**nsemble **S**ampling **T**ool), das mit dem iMTD-GC-Algorithmus (engl. *iterative meta-dynamics with genetic structure crossing*, iMTD-GC) Algorithmus [116] die energetisch günstigste Struktur einzelner Moleküle ermitteln soll [110]. CREST ist ein Programm zur automatisierten Analyse von möglichen Konformeren und Rotameren eines Moleküls oder chemischen Systems [110, 116, 165]. Dieses Programm ist hilfreich bei der systematischen Ermittlung möglicher Konformere eines Moleküls oder Systems mit gegebenem Bindungsmuster. CREST ermittelt die energetisch günstigsten Konformere innerhalb eines bestimmten Energiebereichs, welche als Grundlage weiterer Berechnungen herangezogen werden kann.

Mit Hilfe des iMTD-GC Algorithmus werden dabei in mehreren Schritten und mit unterschiedlichen Verfahren verschiedene Konformere erzeugt und deren Energie berechnet, um die energetisch günstigste Konformation des Systems zu finden.

Um einen ausreichend großen chemischen Phasenraum beschreiben zu können, müssen möglichst viele unterschiedliche Konformere und Rotamere erzeugt, optimiert und vor allem unterschieden werden. Die Erzeugung dieser Moleküle geschieht mit Hilfe mehrerer molekularer MTD und MD Simulationen, deren Funktionsweise in den Kapiteln 3.5.2 und 3.5.1 näher erläutert wird. Neben diesen MTD und MD

Simulationen werden Strukturen mit Hilfe eines genetischen Algorithmus erzeugt, welcher einzelne Strukturmerkmale findet und zwischen unterschiedlichen Molekülen vererbt. Es werden außerdem mit kleinen Konformationshyperflächen Rotamere erstellt. Mit diesen unterschiedlichen Ansätzen werden in mehreren Schritten viele verschiedene Konformere erzeugt und analysiert. Der Algorithmus des Programms ist im Folgenden beschrieben [110]:

1. Anhand der molekularen Eigenschaften des Systems werden mit Hilfe der geometrischen Struktur des Moleküls die Parameter bestimmt, bei der die MTD fehlerfrei laufen kann. Anschließend werden zwölf verschiedene Parametersätze erstellt und mit jedem dieser Parametersätze eine MTD Simulation mit dem Startmolekül durchgeführt.
2. Während der Simulation wird in regelmäßigen Abständen die geometrische Struktur des Moleküls herausgeschrieben und gespeichert. Da metadynamische Simulationen durchgeführt werden, kann die Energie der Strukturen von verschiedenen Trajektorien nicht miteinander verglichen werden und die Moleküle müssen ohne angelegtes Potential noch einmal optimiert werden. Dies geschieht in zwei Schritten: zunächst wird eine Strukturoptimierung mit groben Optimierungs- und Konvergenzkriterien durchgeführt, gefolgt von einer weiteren Strukturoptimierung mit exakteren Optimierungs- und Konvergenzparametern.
3. Neben den metadynamischen Simulationen werden auch molekulardynamische Simulationen ohne angelegtes Potential durchgeführt, damit sich das Molekül aus flachen, lokalen Minima herausbewegen kann und so die Struktur weiter relaxiert wird.
4. Der letzte Schritt innerhalb einer Iteration ist die Anwendung eines genetischen Algorithmus, der verschiedene Modifikationen der energetisch günstigen Strukturen miteinander kombiniert und so eventuell noch energetisch günstigere Strukturen finden kann.
5. Ist eine der durch molekular-dynamische Simulationen oder mit dem genetischen Algorithmus gefundenen Strukturen energetisch günstiger als die Ausgangsstruktur im jeweiligen Schritt, werden die Schritte 1 bis 4 mit dieser Struktur wiederholt. Dies geschieht während einer CREST-Berechnung mindestens einmal und höchstens fünfmal. Von der jeweils energetisch günstigsten Struktur werden Rotamere erzeugt, welche zusätzlich noch optimiert und in die Analyse integriert werden.
6. Alle Strukturen und deren Energien werden unabhängig von ihrer Energie gespeichert und am Ende der CREST-Berechnung miteinander verglichen. Diese Strukturen werden noch einmal mit genaueren Optimierungs- und Konvergenzkriterien optimiert und eine Auswahl der energetisch günstigsten Strukturen in einem gegebenen Energieintervall wird erstellt und ausgegeben.

Für eine detailliertere Beschreibung der Methode und des Algorithmus sei auf die Referenzen [116] und [110] verwiesen.

Da dieses Vorgehen wegen sehr vieler unterschiedlicher Molekulardynamik-Simulationen, Metadynamik-Simulationen, Rotationsscans und Optimierungsrechnungen einen sehr hohen Berechnungsaufwand erfordert, ist eine Berechnung mit DFT mit aktueller Rechentechnik zu aufwendig. Aus diesem Grund werden die Berechnungen mit der semiempirischen GFN2-xTB oder der kraftfeldbasierten GFNFF Methode durchgeführt. Für eine bessere Beschreibung sollten daher in der Anwendung DFT-Berechnungen angeschlossen werden, um die Energie der energetisch günstigsten Strukturen in einem gegebenen Energieintervall genauer zu berechnen und die globale Minimumstruktur mit größerer Sicherheit ermitteln zu können. Dies erhöht die rechentechnischen Anforderungen weiter, verbessert aber auch die Verlässlichkeit der Methode, welche bei der theoretischen Strukturbestimmung kritisch ist [166].

3.6.5 Kristallstrukturvorhersage

Methoden wie der iMTD-GC Algorithmus sind nicht in der Lage, eine periodische Struktur vorherzusagen. Für die Vorhersage oder Korrektur von Kristallstrukturen wurden einige andere Methoden und Algorithmen entwickelt. Die Vorhersage von Kristallstrukturen (engl. *crystal structure prediction*, CSP), vor allem der Kristallstrukturen von organischen Molekülen, ist keine triviale Aufgabe [156, 167]. Es ist ein sehr komplexes Problem, die thermodynamisch bevorzugte Struktur, also das globale Minimum zu finden. Da vor allem molekulare Festkörper einen sehr hochdimensionalen Konformationsraum mit mehreren lokalen Minima besitzen, ist es mit einem großen Rechenaufwand verbunden, diesen Konformationsraum mit ausreichender Genauigkeit abzubilden und mit kleiner Unsicherheit das globale Minimum zu finden.

Die Möglichkeit der Existenz mehrerer lokaler Minima führt zu einem Polymorphismus und damit zu mehreren metastabilen Phasen [168]. Diese unterschiedlichen Phasen können kinetisch von hohen energetischen Barrieren des Phasenübergangs stabilisiert sein, obwohl sie nicht das globale Minimum eines Systems darstellen und damit besteht die Möglichkeit, dass im Experiment eine Kristallstruktur beobachtet wird, die nicht dem globalen Minimum entspricht [169]. Die Übergänge von metastabilen Phasen zum globalen Minimum ist oft durch hohe Energiebarrieren beim Übergang zwischen unterschiedlichen Konformeren gehemmt. Aus diesem Grund ist die Annahme, dass ein einziges Konformer die Energielandschaft dominiert, in den meisten Fällen unzureichend, es gibt dagegen mehrere unterschiedliche Konformere, die in der Kristallstruktur vorkommen [156, 170]. Allerdings gibt es auch kristalline Materialien, bei denen nur sehr wenige Konformere, oder ein einziges Konformer vorliegt.

Um dennoch allein aus ersten Prinzipien eine theoretische Vorhersage von Kristallstrukturen treffen zu können, wurden Algorithmen entwickelt und diese in Programmpaketen zusammengefasst. Diese reichen von einer einfachen, zufälligen Strukturzeugung vieler unterschiedlicher Systeme über die Implementierung genetischer Algorithmen bis hin zu Methoden des maschinellen Lernens und künstlicher Intelligenz. All diese Methoden sind zu unterschiedlichen Graden komplex und haben ihre eigenen Vor- und Nachteile, welche durch die Vielzahl der Lösungsansätze sicht-

bar werden [166, 171–179]. Bis zum heutigen Zeitpunkt wurde noch keine Methode entwickelt, die verlässlich und mit überschaubarem Rechenaufwand die Kristallstruktur chemischer Systeme vorhersagen kann. Im Folgenden werden Algorithmen vorgestellt, deren Aufgabe die Findung von geometrischen Strukturen ist, welche energetisch nahe dem globalen Minimum sind. Wegen der Vielzahl an Möglichkeiten beschränkt sich diese Erklärung auf die Grundidee der zufälligen Struktursuche, die Nutzung von maschinellem Lernen für die CSP und das Vorgehen eines genetischen Algorithmus, welcher in dieser Arbeit verwendet wurde [176, 177].

Keine dieser Methoden können direkt und ohne Modifikation zur Modellierung amorpher Materialien genutzt werden, da diese die globale Minimumstruktur bei 0 K ermitteln. Amorphe Materialien dagegen werden erst durch die erhöhte Entropie stabil und können daher nicht ohne weiteres modelliert werden [180]. Es ist jedoch möglich, pseudoamorphe Strukturen zu ermitteln, die ein gutes Modell für amorphe Materialien darstellen.

Zufällige Struktursuche

Die Berechnung vieler zufälliger Strukturen führt zu einer sehr breiten, nicht systematischen Abdeckung des Konformationsraumes. Diese Vielfalt unterschiedlicher Konformationen kann durch systematische Methoden nicht erreicht werden [181]. Da für die vollkommen zufällige Erzeugung von Strukturen keinerlei Informationen anderer Strukturen benötigt wird, kann die Berechnung und Strukturoptimierung parallelisiert werden. Dies kann die Berechnungszeit erheblich verringern. Die Gesamtrechendauer der Berechnung in CPU-Stunden wird allerdings nicht verkürzt. Ein Nachteil dieses Ansatzes ist allerdings, dass es eher unwahrscheinlich ist, das globale Minimum eines Systems zu finden. Stattdessen werden viele unterschiedliche Strukturen gefunden, welche metastabil und eventuell kinetisch stabilisiert sind, gefunden. Dies kann in vielen Fällen ein thermodynamisches Ensemble sehr gut repräsentieren.

Genetische Algorithmen

Das Programm, welches einen genetischen Algorithmus zur CSP nutzt und wohl am weitesten verbreitet ist, ist USPEX [176, 177]. Ausgehend von einer zufälligen Strukturzeugung einiger weniger Strukturen werden die besten ermittelt und weiter durch Rotation und Translation einzelner Parameter gezielt verändert. Ein weiterer Mechanismus zur Veränderung der Struktur ist ein nicht näher beschriebener Vererbungsmechanismus, der Strukturelemente verschiedener Strukturen in einer neuen Struktur vereint. Der Deskriptor zur Quantifizierung von *guten* und *schlechten* Strukturen kann dabei von unterschiedlichen Eigenschaften, wie der mechanischen Härte, der Entropie, der Dichte und auch der Enthalpie abhängig gemacht werden. Dieser berechnete Wert wird dann in einen *fitness* Parameter übersetzt und mit diesem wird die Qualität der Struktur abgeschätzt. Da die mit USPEX erzeugten Strukturen aufeinander aufbauen, können diese Berechnungen nicht parallel durchgeführt werden.

Dies hat zur Folge, dass einzelne Rechnungen auf die Vollendung anderer Rechnungen warten müssen und die gesamte Berechnungszeit für einen USPEX-Lauf sehr lang sein kann. Eine schematische Darstellung der Funktionsweise von USPEX ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

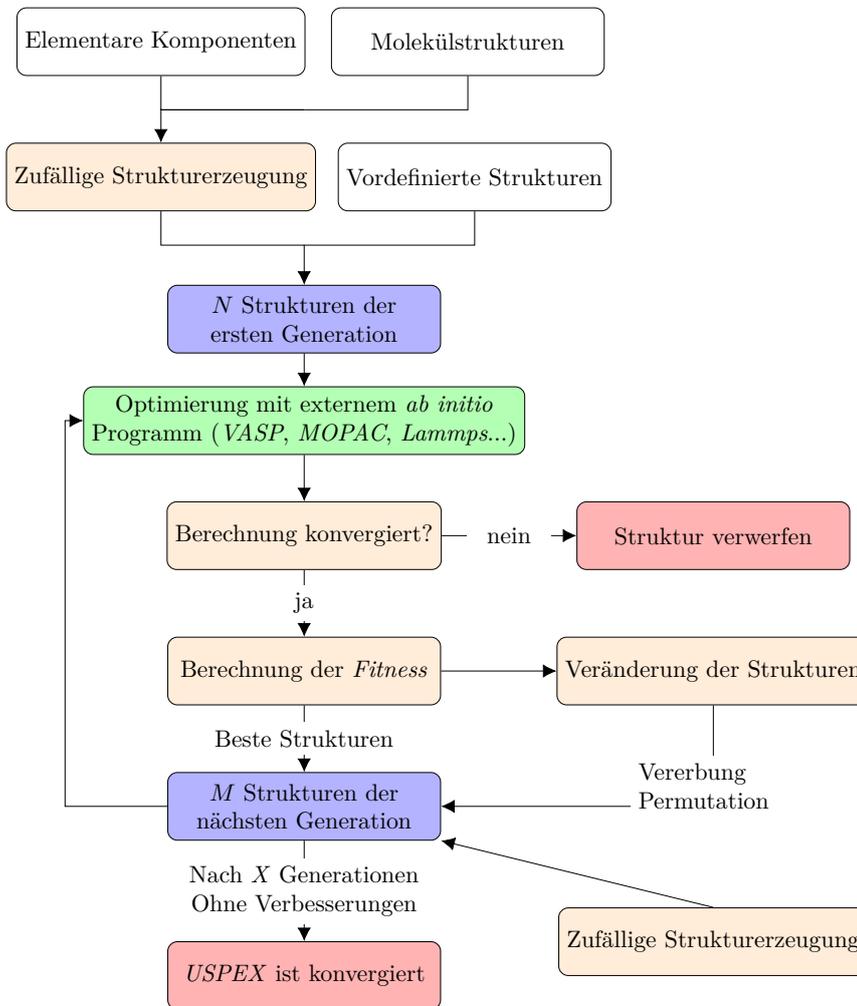


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Funktionsweise des USPEX-Programms. Weiß hinterlegte Felder bezeichnen dabei die Strukturen, welche vom Benutzer eingegeben werden müssen, blau hinterlegte Felder bilden den Satz an Strukturen ab, welcher von USPEX prozessiert wird, orange hinterlegte Felder zeigen die Arbeitsschritte von USPEX selbst, grün hinterlegte Felder die Arbeitsschritte, welche von einem externen Programm ausgeführt werden und rot hinterlegte Felder bezeichnen Sackgassen im Algorithmus oder das Ergebnis, von denen keine weitere Strukturen mehr erstellt oder berechnet werden. (In Anlehnung an die Abbildung 2.4 aus der Masterthesis von Jan-Matthis Waack [182].)

Maschinelles Lernen

Auch das maschinelle Lernen kann bei der Vorhersage von Kristallstrukturen hilfreich sein [178, 179]. Sowohl die Erzeugung von Kraftfeldern mittels maschinellem Lernen [178, 183–185], als auch die Auswertung und Analyse von strukturellen Merkmalen und Extrapolation [179] dieser können zur CSP eingesetzt werden. Die Erzeugung von Kraftfeldern wird etwa genutzt, um molekulardynamische Simulationen zu beschleunigen. So kann in einer gegebenen Zeitspanne die Anzahl der berechneten Zeitschritte deutlich erhöht werden und ein größerer Bereich des Konformationsraumes überprüft werden [185, 186]. Diese Methoden sind neu und bieten ein sehr hohes Potential bei der Erzeugung neuer, energetisch sinnvoller Strukturen, jedoch sind auch diese auf die gegebenen Daten und damit in der Regel *ab initio* Berechnungen angewiesen um gute Ergebnisse erzeugen zu können. Vor allem der Polymorphismus stellt eine große Herausforderung dar, da hier bereits eine Abweichung des Theorieniveaus zu unterschiedlichen Ergebnissen führen kann [166]. Des Weiteren ist eine molekulardynamische Simulation nicht ohne weiteres in der Lage, in akzeptablem Zeitaufwand kinetische Barrieren zu bewältigen. Somit ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass eine Struktur in einem lokalen Minimum stecken bleibt und gar nicht erst das globale Minimum erreicht.

CSP ist eine der komplexesten und am schwierigsten zu lösenden Aufgaben der modernen theoretischen Chemie. Die Erzeugung chemisch sinnvoller Strukturen, die Vorgehensweise zur effizienten Untersuchung des Konformationsraumes, die sehr große Rechenzeit, die benötigt wird, und selbst die Genauigkeit der zur Verfügung stehenden Methoden stellen Hürden dar, die die Findung von Kristallstrukturen erschweren [156, 167].

Modellierung amorpher Materialien

Amorphe Materialien sind Nichtgleichgewichtsmaterialien, wodurch die Anwendung von zufälliger Struktursuche, genetischer Algorithmen und maschinellem Lernen für die Modellierung amorpher Materialien nicht ohne Weiteres verwendbar sind. Die drei vorgestellten Methoden zur Vorhersage von Festkörpern benötigen einen festen, klar definierten Deskriptor für die Evaluation der generierten Struktur. Für kristalline Materialien ist dieser Deskriptor oft die Energie der Struktur, welche für die thermodynamisch günstigste Struktur am niedrigsten ist. So kann schnell und einfach die bevorzugte Kristallstruktur aus einer Auswahl verschiedener Strukturen gefunden werden. Da amorphe Materialien Nichtgleichgewichtsstrukturen sind, hat die Energie einer Struktur keine Aussagekraft. Ebenso sind andere Metriken, wie die Symmetrie, die Dichte und auch die Entropie allein nicht genug um eine gute amorphe Struktur als solche zu identifizieren.

Um dennoch amorphe Strukturen zu modellieren, müssen andere Methoden angewendet werden. So kann etwa ein *simulated annealing* auf der Grundlage von MD-Simulationen verwendet werden, um amorphe Strukturen zu erzeugen [187–189]. Dabei wird ein Erhitzen mit anschließendem Abkühlen simuliert, wodurch sich die

Position der Moleküle und Atome verändert. Die resultierende Struktur bildet dabei immer ein lokales Minimum, wegen der Vielzahl an Freiheitsgraden ist es allerdings äußerst unwahrscheinlich, dass das globale Minimum erzeugt wird [188, 190].

Das geläufige *simulated annealing* zur Erzeugung amorpher Strukturen kann mit weiteren Methoden verfeinert werden. So kommen etwa evolutionäre Algorithmen zum Einsatz, um eine Vielzahl unterschiedlicher Startstrukturen zu erzeugen, welche anschließend mit Molekulardynamik weiter relaxiert werden [191]. Dieser Ansatz hat den Vorteil, dass durch unterschiedliche Startstrukturen ein größerer Konformationsraum erkundet werden kann. Es besteht allerdings die Gefahr, dass sich die genetisch erzeugten Strukturen sehr ähnlich sind, da genetische Algorithmen dazu tendieren, energetisch günstige Strukturen nur noch wenig zu verändern. Dies kann dazu führen, dass auch eine MD-Simulation nur leichte Variationen der globalen Minimumstruktur erzeugt.

All diese Methoden haben jedoch den Nachteil, dass kein tatsächlich amorphes Modell erzeugt werden kann. *Simulated annealing* und die genetische Strukturierung werden normalerweise an periodischen Systemen durchgeführt, welche inhärente Translationssymmetrie beinhalten. Diese Symmetrie sollte bei amorphen Materialien gerade nicht vorhanden sein (siehe Kapitel 2.1.4). In guter Näherung können allerdings mit ausreichend großen Zellen die amorphe Strukturen modelliert werden, die überwiegend amorphe Eigenschaften zeigen und daher für die Simulation geeignet sind [192]. Die zusätzliche Erzeugung und anschließende Relaxation von Strukturen mit weiteren Methoden wie maschinellem Lernen oder der Nutzung genetischer Algorithmen kann helfen, weitere Nichtgleichgewichtszustände zu finden. Dennoch kann auch mit Nutzung dieser Methoden das grundlegende Problem der Symmetrie in Modellsystemen nicht umgangen werden.

In diesem Kapitel werden die Berechnungsdetails beschrieben, welche im weiteren Verlauf dieser Arbeit für die unterschiedlichen Berechnungen und Simulationen angewandt werden. Zur Untersuchung molekularer Cluster werden unterschiedliche Modellsysteme betrachtet. Diese beinhalten kleine Modellsysteme (siehe Kapitel 5), große Systeme ohne periodische Randbedingungen (siehe Kapitel 6) und große Systeme mit periodischen Randbedingungen (siehe Kapitel 7). Diese unterschiedlichen chemischen Systeme wurden mit unterschiedlichen Methoden und unterschiedlicher Software berechnet und simuliert. Die Details zu den jeweiligen Methoden sind in diesem Kapitel beschrieben.

Zur Organisation der Berechnungen und der Auswertungen wurde das Python-Modul *ClusterMaster* erstellt, welches ebenfalls in diesem Kapitel kurz vorgestellt wird. Eine detailliertere Beschreibung von *ClusterMaster* befindet sich in Anhang A.

4.1 Berechnungsdetails zur Modellierung kleiner Systeme

Für die Berechnung kleiner Modellsysteme, wie Monomere und Dimere, die bis zu 200 Atomen beinhalten eignet sich die DFT sehr gut. Um verschiedene Konformationen zu berücksichtigen und gleichzeitig Rechenzeit bei der Konformationsanalyse zu sparen, wurde bei der Ermittlung der Gleichgewichtsstrukturen ein dreistufiger Ansatz verwendet. Zunächst wurde eine Konformationsuche unter Verwendung des im CREST-Programmpaket implementierten Algorithmus für iterative Metadynamik mit genetischer Strukturkreuzung durchgeführt [110, 116]. Anschließend erfolgte eine strukturelle Optimierung unter Verwendung des erweiterten *Tight-Binding* Ansatzes GFN2-xTB [105, 106, 193]. Schließlich wurden die Ergebnisse mit DFT erneut optimiert, um eine vollständig relaxierte Struktur zu erhalten. Alle DFT-Berechnungen wurden mit dem Softwarepaket Turbomole, Version 7.3, durchgeführt [194, 195]. Ein Methodenvergleich ist in Anhang B dieser Arbeit zu finden.

Für alle DFT Berechnungen wurde das hybride Austausch-Korrelationsfunktional B3LYP [81, 82, 84, 196–199] mit einem m4-Gitter [200] und der *Resolution-of-Identity* (RI)-Näherung verwendet [201]. Die mittel- und langreichweitige Dispersion wurde durch Anwendung der Grimme'schen D3-Dispersionskorrektur mit Becke-Johnson-Dämpfung berücksichtigt, die im Folgenden als D3(BJ) bezeichnet wird [86, 91, 202]. Für alle Elemente außer Sn wurden korrelationskonsistente Basissätze vom Dunning-Typ (cc-pVDZ und cc-pVTZ) verwendet [203, 204]. Für Sn wurde

das energiekonsistente skalar-relativistische effektive Kernpotential ECP28MDF in Kombination mit den entsprechenden Basissätzen cc-pVDZ-PP und cc-pVTZ-PP verwendet [205, 206]. Dieses wurde von der Datensammlung *Basis Set Exchange* (<https://www.basissetexchange.org/>) erhalten [207–209].

Nach der Erzeugung und Optimierung wurden die erhaltenen Strukturen in *single-point* Berechnungen mit einem cc-pVTZ Basissatz berechnet. Der cc-pVTZ Basissatz beinhaltet mehr Basisfunktionen und erzeugt daher exaktere Ergebnisse, benötigt aber auch einen größeren Berechnungsaufwand. Somit ist die Berechnung der Energie genauer und der höhere Berechnungsaufwand ist durch die Beschränkung auf *single-point* Berechnungen vernachlässigbar.

Die Strukturen wurden durch numerische Berechnung der Schwingungsfrequenz (elektronische Konvergenz: 10^{-7} kJ/mol) als energetische Minimumstrukturen verifiziert. Die Frequenzrechnungen mit dem cc-pVDZ(-PP)-Basissatz zeigen keine imaginären Frequenzen.

Die Energiebarrieren für die Rotation eines einzelnen Substituenten eines optimierten Clustermonomers wurde in 2° -Schritten um die T-C-Bindung (mit T = C, Si, Ge, Sn) von 0° bis 180° berechnet. Dazu wurde eine eingeschränkte Optimierung durchgeführt, bei der der Flächenwinkel zwischen dem Kern und dem Substituenten (entlang der T-C-Bindung) festgehalten wurde. Alle anderen Parameter wurden frei relaxiert. Die relativen Energien dieser optimierten Strukturen wurden verwendet, um die Energiebarriere der Rotation zu bestimmen.

Die Bindungsenergien ($E_{\text{BE,Dimer}}$) wurden als Differenz der Gesamtenergien der Dimere und der Monomere berechnet, wobei die Monomere direkt aus dem Dimer extrahiert und nicht weiter relaxiert werden (siehe Gleichung 4.1):

$$E_{\text{BE,Dimer,total}} = E_{\text{Dimer,total}} - E_{\text{Monomer1,total}} - E_{\text{Monomer2,total}} \quad (4.1)$$

Es wurden die Bindungsenergien berechnet, weil diese im Gegensatz zu Dissoziationsenergien die Molekül-Molekül Wechselwirkungen in Festkörpern besser abbilden. Die Bindungsenergie ist gleich der Differenz aus der Dissoziationsenergie ($E_{\text{Diss,Dimer}}$) und der Deformationsenergie ($E_{\text{Deform,Monomere}}$) der Monomere, siehe Gleichung 4.2:

$$E_{\text{BE,Dimer,total}} = E_{\text{Diss,Dimer,total}} - E_{\text{Deform,Monomere}} \quad (4.2)$$

Die Bindungsenergien der Dimere ($E_{\text{BE,Dimer}}$) und die Dissoziationsenergien der Dimere ($E_{\text{Diss,Dimer}}$) zeigten identische Trends für die vorgestellten chemischen Systeme. Auch die Berücksichtigung der Nullpunktschwingungsenergie (engl. *zero point vibration energy*, ZPVE) änderte diesen Trend nicht [32].

Die Zerlegung der Bindungsenergien in verschiedene Beiträge wurde für die optimierten Strukturen der Clusterdimere durchgeführt. Des Weiteren wurde jeder Cluster in seinen adamantanartigen Kern und die Substituenten zerlegt. Die gebrochenen Bindungen dieser Substrukturen wurden mit Wasserstoff-Atomen abgesättigt. Die Positionen dieser Wasserstoffatome wurde relaxiert, während alle anderen Atompositionen eingefroren wurden, um die Struktur der Clustermoleküle nicht zu verändern.

Anschließend wurde die Energie der so entstandenen Fragmente mit einzelnen Berechnungen ohne Relaxation bestimmt. Unter Verwendung der Energie jedes Fragments wurde die Zerlegung der Bindungsenergien durch Subtraktion der Energie der Monomerfragmente von der Energie des entsprechenden Dimerfragments durchgeführt, wie in den Gleichungen 4.3 bis 4.5 dargestellt.

$$E_{\text{BE,Kern-Kern}} = E_{\text{Dimer,Kerne}} - E_{\text{Monomer1,Kern}} - E_{\text{Monomer2,Kern}} \quad (4.3)$$

$$E_{\text{BE,Sub-Sub}} = E_{\text{Dimer,Sub}} - E_{\text{Monomer1,Sub}} - E_{\text{Monomer2,Sub}} \quad (4.4)$$

$$E_{\text{BE,Kern-Sub}} = E_{\text{BE,Dimer}} - E_{\text{BE,Kern-Kern}} - E_{\text{BE,Sub-Sub}} \quad (4.5)$$

Zusätzlich zur Zerlegung in verschiedene strukturelle Teile wurde eine Energiezerlegungsanalyse (engl. *energy decomposition analysis*, EDA) durchgeführt, um die Bindungsenergien in die verschiedenen energetischen Beiträge zu zerlegen: Austausch-Repulsion, Orbitalrelaxation, Dispersionswechselwirkung, elektrostatische Wechselwirkung und Korrelationsenergie [210, 211].

Um einen vollständigen Überblick über die Dimerkonformationen zu erhalten, wurde mit dem Programmpaket CREST [110, 116] eine große Anzahl von Dimerstrukturen in einem Energiefenster von 84 kJ mol^{-1} erstellt. Das große Energiefenster führte zu einer Vielzahl von Dimerstrukturen und damit zu einer besseren Darstellung des Konformationsraums, während Dimerkonformationen, die energetisch sehr ungünstig sind, ausgeschlossen werden. Die 20 Konformere mit der niedrigsten Energie für jede chemische Zusammensetzung wurden ausgewählt und mit dem Theorieniveau B3LYP-D3(BJ)/cc-pVDZ(-PP) erneut optimiert.

Die Energiepotentialflächen (engl. *potential energy surface*, PES) wurden durch Strukturoptimierungen mit eingeschränkten Strukturparametern mit Hilfe des Softwarepakets xTB unter Verwendung des GFN2 Algorithmus erstellt [105, 106, 193]. Um die gewünschte Konfiguration der Moleküle zu gewährleisten wurden Kraftkonstanten von $0,5 E_{\text{h}} a_0^{-2}$ festgelegt, die auf die Koordinaten der Kernatome angewandt wurden. Dabei wurden alle Wasserstoffatome der organischen Adamantanverbindung ausgeschlossen, sodass diese im Gegensatz zu den Kohlenstoffatomen frei relaxiert werden konnten. Es wurden für jede Struktur drei unterschiedliche PES erstellt: PES A, PES B und PES C, bei denen jeweils zwei Freiheitsgrade systematisch gescannt werden. Bei PES A wurde der Abstand der beiden Cluster und der relative Winkel zueinander verändert. Bei PES B und C wurde ein Cluster in der x-y-Ebene bewegt, während der andere festgehalten wurde. Der Abstand der beiden Cluster in der z-Richtung sowie der Rotationswinkel wurden ebenfalls festgehalten. PES B und C unterscheiden sich in der relativen Rotation der beiden Cluster zueinander. Einer der Cluster wurde um 60° um die z-Achse gedreht, wodurch sich ein systematischer Unterschied zwischen PES B und C ergibt. Insgesamt wurden für jede Struktur 22943 Optimierungen mit Zwangsbedingungen durchgeführt (PES A: 9821, PES B: 6561, PES C: 6561). Die Energie der Minimumstruktur bei jedem Winkel von PES A wurde mittels *single-point*-Berechnung ohne Optimierung auf dem Theorieniveau B3LYP-D3(BJ)/cc-pVDZ(-PP) berechnet.

Die Berechnung der größeren Trimer- und Tetramer- Agglomerate erfolgte nach dem beschriebenen dreistufigen Verfahren, welches auch für die Monomer- und Dimersysteme angewandt wurde. Die aus diesen Optimierungen resultierenden Strukturen wurden dann zur Berechnung der gesamten Bindungsenergien pro Molekül verwendet. Dabei wurden die gesamten Bindungsenergien berechnet, durch die Anzahl der Cluster oder Moleküle im System geteilt und mit den entsprechenden Systemen unterschiedlicher Größe verglichen. Für die Gesamtbindungsenergien pro Cluster wurden die folgenden Formeln verwendet, um die durchschnittliche Bindungsenergie pro Cluster zu berechnen. Die Berechnung ist in den Gleichungen 4.6-4.8 angegeben.

$$E_{BE,Dimer} = (E_{Dimer} - E_{Mono1} - E_{Mono2})/2 \quad (4.6)$$

$$E_{BE,Trimer} = (E_{Trimer} - E_{Mono1} - E_{Mono2} - E_{Mono3})/3 \quad (4.7)$$

$$E_{BE,Tetramer} = (E_{Tetramer} - E_{Mono1} - E_{Mono2} - E_{Mono3} - E_{Mono4})/4 \quad (4.8)$$

4.2 Berechnungsdetails zur Modellierung ausgedehnter Systeme im Partikelansatz

Die Berechnung und Simulation von großen Systemen im Partikelansatz beinhaltet einige Herausforderungen. Aufgrund der Größe der Systeme, zwischen 2600 und 9000 Atomen, ist die Verwendung von DFT nicht mehr möglich. Selbst die Verwendung der semiempirischen GFN1 und GFN2-xTB Methoden ist deutlich zu rechenintensiv für die Berechnung molekulardynamischer Simulationen mit mehreren tausend Atomen, weshalb für die Simulation dieser Systeme die kraftfeldbasierte GFN-FF Methode verwendet wurde.

Zur Erstellung der Startsysteme für die MD Simulationen wurde Packmol verwendet [212]. Dazu ist eine direkte Einbindung in das Python-Modul *ClusterMaster* (siehe Anhang A) entwickelt worden, wodurch direkt Festkörpersysteme mit einer gegebenen Anzahl an Molekülen und einer gegebenen Dichte erstellt werden kann. Diese anfängliche Dichte ist typischerweise deutlich geringer als die Dichte des endgültig resultierenden Festkörpers, da bei Packmol bei der Erstellung von Zellen mit hohen Dichten Konvergenzschwierigkeiten auftreten. Es hat sich gezeigt, dass in solchen Fällen einige der Moleküle überlappen und das Programm dieses Problem nicht selbstständig lösen kann. Die Dichte konvergiert allerdings im Laufe der Simulation durch intermolekulare Kräfte von allein hin zu einer dichten Packung dieser Moleküle, weshalb die anfänglich geringere Dichte kein großes Problem für die Analyse darstellt.

Die Strukturen der Monomere, die zur anfänglichen Erstellung der Struktur verwendet wurden, sind ebenfalls mit *ClusterMaster* erstellt und anschließend mit GFN2-xTB nachoptimiert. Die nachfolgende Optimierung führte zu einer besseren Zuordnung der Bindungsparameter des parametrisierten Kraftfeldes zu den unterschiedlichen Atomen und damit zu einer besseren Beschreibung des Systems mit dem GFN-FF Kraftfeld. Wurden die Strukturen nicht voroptimiert, wurden Rechenartefakte beobachtet, die unphysikalische Strukturen zur Folge hatten.

Um eine gleichbleibende Auswertung mit allen unterschiedlichen Systemen zu gewährleisten, wurden bei jeder Berechnung genau 100 Moleküle in der Einheitszelle verteilt. Diese Systeme mit 100 Molekülen beinhalten je nach ihrer chemischen Zusammensetzung zwischen 2600 Atomen [(MeE)₄S₆] und 9000 Atomen (AdNp₄) im System. Für die Methoden der Auswertung, welche hier verwendet wurden, ist eine gleichbleibende Anzahl an Molekülen von wesentlicher Bedeutung, um die unterschiedlichen Systeme miteinander vergleichen zu können.

Nachdem das System aus den voroptimierten Molekülen erstellt wurden, wurde die Simulation gestartet. Für diese wird eine Temperatur von 300 K angenommen, da experimentelle Messungen an diesem Material näherungsweise in diesem Temperaturbereich vorgenommen wurden. Bei dieser festen Temperatur wurde die Simulation für einen Zeitraum von 100 ps mit einem Zeitschritt von 1 fs durchgeführt. Zusätzlich wurde die Masse von Wasserstoffatomen künstlich angehoben, um unphysikalisch starke Schwingungen aufgrund eines eventuell zu kleinen Zeitschrittes zu vermeiden. Dieses Vorgehen ist bei der Nutzung des GFN-FF Kraftfeldes gängig und wird von den Entwicklern empfohlen [193]. Alle 2 ps wurde die aktuelle Struktur gespeichert, sodass am Ende der Simulation 50 Strukturen erhalten wurden, welche die Trajektorie ergaben, die zur Auswertung verwendet wurden.

Nach der Molekulardynamik Simulation wurde die letzte Struktur aller Systeme noch einmal mit GFN-FF optimiert, welche danach ebenfalls zur gesonderten Auswertung verwendet wurde.

4.3 Berechnungsdetails zur Modellierung ausgedehnter Systeme als Festkörper

Festkörper werden im Allgemeinen mit periodischen Randbedingungen gerechnet. Dies hat den Vorteil, dass keine ungewollten Oberflächeneffekte im System vorhanden sind, die Einfluss auf die elektronische oder geometrische Struktur des Systems haben. Aus diesem Grund werden in Kapitel 7 Systeme mit periodischen Randbedingungen untersucht. Die Berechnungsdetails werden in diesem Kapitel erläutert.

4.3.1 Klassische Molekulardynamik

Für die Modellierung pseudoamorpher Systeme mit periodischen Randbedingungen ist die Größe der Zelle entscheidend. Aus diesem Grund ist selbst der Rechenaufwand des reaktiven GFN-FF Kraftfeldes zu groß. Ein klassisches Kraftfeld ohne das Potential für Bindungsbrüche ist deutlich effizienter, weshalb für diese Systeme mit einer Größe von bis zu 66000 Atomen das klassische OPLS Kraftfeld verwendet wurde [119, 213]. Die Molekulardynamik-Simulationen wurden mit dem Softwarepaket Lammmps (Version von 24. April 2020) [214] erstellt. Dazu wurden mit DFT vor-optimierte Moleküle als Grundlage verwendet, von denen eine festgelegte Anzahl regelmäßig in einer Box mit einer Kantenlänge von 5,5 Å verteilt wurde. Die so erstellte Superzelle

beinhaltete keine sich überlappenden Atome, hat aber eine deutlich zu geringe Dichte, was durch den Prozess der Molekulardynamik kompensiert wurde. Diese Superzelle wurde anschließend in verschiedenen Schritten mit Hilfe der Molekulardynamik simuliert:

- 1. Schritt:** Kompression auf eine Dichte von etwa $1,2 \text{ g cm}^{-3}$ (20000 Schritte mit 0,01 fs Zeitschritt)
- 2. Schritt:** Simulation bei 400 K (20000 Schritte mit 0,01 fs Zeitschritt)
- 3. Schritt:** Simulation bei 400 K (10000 Schritte mit 0,1 fs Zeitschritt)
- 4. Schritt:** Heizen von 400 K auf 800 K (10000 Schritte mit 0,5 fs Zeitschritt)
- 5. Schritt:** Simulation bei 800 K (1000000 Schritte mit 0,5 fs Zeitschritt)
- 6. Schritt:** PRODUKTION¹: Kühlen von 800 K auf 100 K (1000000 Schritte mit 0,5 fs Zeitschritt)
- 7. Schritt:** Optimierung der finalen Struktur

Durch die verschiedenen Schritte ergibt sich eine gesamte Simulationszeit von etwa 1,1 ns. Es wurden 16 verschiedene Systemgrößen untersucht, um die minimale Größe zu ermitteln, bei der der amorphe Charakter des Systems überwiegt und die Struktur daher als amorph angesehen werden kann. Die größte Struktur, welche mit angemessenem Berechnungsaufwand simuliert werden kann, beinhaltete 1000 Moleküle (66000 Atome) und wird im Folgenden als amorpher Grenzfall angenommen. Diese unterschiedlichen Systemgrößen sind in Tabelle 4.1 festgehalten.

4.3.2 Kristallstrukturbestimmung mit genetischem Algorithmus

Ergänzend zu den bisher vorgestellten Berechnungen mit dem klassischen OPLS Kraftfeld wurden Berechnungen mit einem evolutionären Algorithmus zur theoretischen Kristallstrukturvorhersage durchgeführt [176]. Die Wirkungsweise des genetischen Algorithmus, welcher in USPEX implementiert ist, wurde bereits in Kapitel 3.6.5 erläutert. Die quantenchemischen Berechnungen (siehe Abbildung 3.1, grünes Feld) wurden dabei mit dem Programmpaket VASP 5.4.4 [215–218] mittels einer 5-stufigen Optimierung durchgeführt. Für die DFT-Berechnung wurde ein PBE-Funktional [219, 220] mit der Grimm'schen D3(BJ) Dispersionskorrektur verwendet. Andere Rechenparameter wurden innerhalb dieser fünf Schritte angepasst und sind in Tabelle 4.2 angegeben.

Es wurde mit vier Molekülen pro Zelle gerechnet, statt der zwei Moleküle in der experimentell ermittelten Struktur. Grund dafür ist, dass mit der genetischen Strukturerstellung ein größerer chemischer Phasenraum abgedeckt werden kann und damit interne Mechanismen, wie die Vererbung von Strukturen oder auch Zellmutationen

¹Die Bezeichnung PRODUKTION bedeutet, dass in diesen Schritten alle 100000 Schritte (50 ps) die geometrische Struktur herausgeschrieben und gespeichert wurde.

Tabelle 4.1: Betrachtete Systeme, für welche MD Simulationen durchgeführt wurden. Für alle diese betrachteten Systeme wurden die selben Berechnungsparameter angenommen.

Anzahl der Moleküle in der Superzelle	Anzahl der Atome in der Superzelle	Kantenlänge der kubischen Zelle bei einer Dichte von $1,2 \text{ g cm}^{-3} / \text{Å}$
MD-4	264	13,46
MD-6	396	15,41
MD-8	528	16,96
MD-12	792	19,41
MD-18	1188	22,22
MD-27	1782	25,44
MD-36	2376	28,00
MD-48	3168	30,82
MD-64	4224	33,92
MD-80	5280	36,54
MD-125	8250	42,40
MD-216	14256	50,88
MD-343	22638	59,36
MD-512	33792	67,84
MD-729	48114	76,32
MD-1000	66000	84,80

Tabelle 4.2: Parameter der fünf-schrittigen Optimierung, welche in den USPEX Berechnungen verwendet wurde.

Schritt	Präzisions- Schlüsselwort	Ionische Relaxation	Relaxation der Zelle
Schritt 1 (Optimierung)	<i>Low</i>	10^{-2}	Nein
Schritt 2 (Optimierung)	<i>Normal</i>	10^{-3}	Nein
Schritt 3 (Optimierung)	<i>Normal</i>	10^{-3}	Ja
Schritt 4 (Optimierung)	<i>Single</i>	10^{-4}	Ja
Schritt 5 (Single Point)	<i>Accurate</i>	-	-

nicht von der Verwendung zu weniger Moleküle limitiert wird. Die Berechnung wird abgebrochen, falls nach 20 Generationen keine energetisch günstigere Struktur mehr gefunden werden kann. In jeder Generation wurden 20 Strukturen berechnet, mit Ausnahme der ersten Generation, in der 50 Strukturen erzeugt wurden. Insgesamt wurden 47 Generationen berechnet, bis die Konvergenz erreicht war. Die gesamte Berechnung dauerte etwa 9 CPU-Jahre (single-core, Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2609 v2 @ 2.50GHz). In dieser Zeit wurden 841 unterschiedliche, optimierte Kristallstrukturen erzeugt. Bei einer Generation wurden die bereits gefundenen besten Strukturen mit einbezogen und weiterhin sind einige der Berechnungen und Optimierungen

nicht konvergiert, weshalb statt der rechnerisch 970 Strukturen lediglich 841 erzeugt wurden.

Als Referenz wurde die experimentell ermittelte Kristallstruktur von AdPh_4 [19] der gleichen Optimierungsprozedur unterzogen. So ist die Vergleichbarkeit zwischen den erzeugten Strukturen und der experimentell ermittelten Struktur gegeben. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die verwendete DFT Methode und die Optimierungsprozedur zu einer deutlich höheren Dichte des Materials führen, als die nicht optimierte experimentelle Kristallstruktur. Die Kristallstruktur hatte vor der Optimierung eine Dichte von $1,24 \text{ g cm}^{-3}$ und nach der Optimierung von $1,41 \text{ g cm}^{-3}$.

4.4 *ClusterMaster* Python Modul

Zur strukturierten Untersuchung dieser unterschiedlichen Systeme molekularer Clustermaterialien wurde das Python-Modul *ClusterMaster* geschaffen. *ClusterMaster* bietet die Möglichkeit Monomere, Dimere und größere Systeme dieser Clustermoleküle automatisch zu erstellen. Dabei werden die Strukturteile (Kerne und Substituenten) in einer internen Datenbank gespeichert und mit der passenden Orientierung zusammengesetzt. Angefangen von diesen automatisch erstellten Systemen können ebenfalls automatisch unterschiedlichste Analysen durchgeführt werden und Berechnungen mit externer quantenchemischer Software vorbereitet werden.

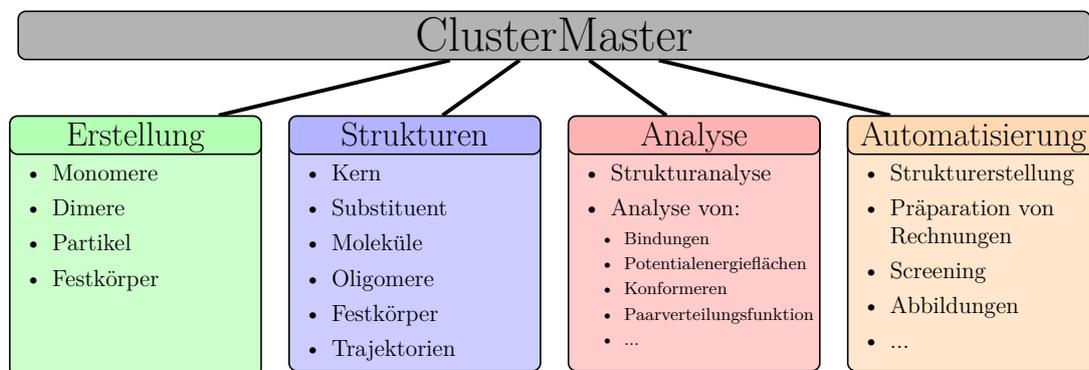


Abbildung 4.1: Veranschaulichung der verschiedenen Aufgaben des *ClusterMaster* Python-Moduls. An dieser Stelle werden die vier grundlegenden Aufgaben von *ClusterMaster* beschrieben: Erstellung der Strukturen (grün), Definition und Veränderung der Strukturen (blau), Analyse unterschiedlicher Eigenschaften (rot) und Automatisierung von Aufgaben und Analysen (orange). Eine genauere Beschreibung ist im Anhang A hinterlegt

Im Folgenden werden die mit *ClusterMaster* automatisierten Auswertemethoden vorgestellt, welche in den Kapiteln 5, 6 und 7 verwendet werden. Eine detailliertere Beschreibung zu *ClusterMaster* ist in Anhang A zu finden.

Analysen der Dimer Modellsysteme

Die Analyse der Dimer Modellsysteme ist einer der zentralen Bestandteile dieser Arbeit. Strukturelle Analysen, wie etwa die Berechnung des Kern-Kern Abstandes werden automatisch mit *ClusterMaster* durchgeführt. Auch komplexere Aufgaben, wie die Zerlegung der Dimere in deren Monomere, Kerne und Substituenten, die Absättigung mit Wasserstoff und die Vorbereitung der DFT Berechnungen mit Turbomole werden automatisch durchgeführt. Die Erstellung der Energiepotentialflächen, einschließlich der Festlegung der Einschränkungen für die Optimierungsrechnungen wurden ebenfalls mit *ClusterMaster* durchgeführt.

Analysen ausgedehnter Systeme im Partikelansatz

Anfangen bei der Erstellung großer Strukturen und Identifizierung der Oberflächenmoleküle, über die Berechnung der Dichte und der unterschiedlichen Paarverteilungsfunktionen bis hin zur winkelabhängigen Analyse benachbarter Moleküle wurde diese Arbeit fast vollständig automatisiert. Diese Automatisierung macht eine Auswertung großer Systeme mit mehreren tausend Atomen erst durchführbar und ist damit unerlässlich für eine systematische und statistische Analyse der Strukturparameter innerhalb eines solchen amorphen Partikels.

Analysen ausgedehnter Systeme als Festkörper

Die berechneten periodischen Festkörper mit sehr großen Einheitszellen wurden zum Teil analog zu den Systemen im Partikelansatz ausgewertet. Diese grundsätzlich analoge Auswertung musste allerdings auf die periodischen Randbedingungen angepasst werden. So muss etwa die Paarverteilungsfunktion leicht anders berechnet werden, sodass die periodischen Randbedingungen mit berücksichtigt werden können.

Um die strukturelle Untersuchung der molekularen Clustermaterialien systematisch zu strukturieren werden zunächst kleine Modellsysteme behandelt. Diese sind zum einen die einzelnen Moleküle, welche im Folgenden als Monomere bezeichnet werden und zum anderen das Agglomerat aus zwei Molekülen, welche im Folgenden als Dimere bezeichnet werden. Diese Untersuchungen sollen einen Überblick über die Eigenschaften der kleinsten Bausteine von amorphen oder auch kristallinen Festkörpern geben. Zu diesem Zweck werden die unterschiedlichen Analysemethoden, welche in Kapitel 4.1 vorgestellt wurden, auf zwölf unterschiedliche Modellsysteme angewandt und ausgewertet. Die zwölf unterschiedlichen Modellsysteme sind AdMe_4 , AdPh_4 , AdNp_4 , $[(\text{SiMe})_4\text{S}_6]$, $[(\text{SiPh})_4\text{S}_6]$, $[(\text{SiNp})_4\text{S}_6]$, $[(\text{GeMe})_4\text{S}_6]$, $[(\text{GePh})_4\text{S}_6]$, $[(\text{GeNp})_4\text{S}_6]$, $[(\text{SnMe})_4\text{S}_6]$, $[(\text{SnPh})_4\text{S}_6]$ und $[(\text{SnNp})_4\text{S}_6]$.

Zu Beginn werden die Monomere diskutiert, anschließend die Dimere und zuletzt größere Systeme, welche die Brücke von Dimeren zu ausgedehnten Strukturen schließen und die Anwendbarkeit des Modellsystems zeigen sollen. Weite Teile der Arbeit in diesem Kapitel wurden in der Publikation „S. Schwan, A. J. Achazi, F. Ziese, P. R. Schreiner, K. Volz, S. Dehnen, S. Sanna, D. Mollenhauer *Journal of Computational Chemistry* **2023**, 44, 843–856“, [32] sowie der Publikation „K. Hanau, S. Schwan, M. R. Schäfer, M. J. Müller, C. Dues, N. Rinn, S. Sanna, S. Chatterjee, D. Mollenhauer, S. Dehnen *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, 60, 1176–1186“ [29] veröffentlicht. Die Berechnungsdetails zu diesem Kapitel sind in 4.1 zu finden.

5.1 Berechnung der Monomere

Einzelne Clustermoleküle sind die grundlegendsten Strukturelemente der molekularen Clustermaterialien. Sie bestimmen die allgemeinen chemischen Eigenschaften der ausgedehnten Festkörpersysteme und verlangen daher besondere Aufmerksamkeit. Mit Hinblick auf die Modellierung von ausgedehnten, amorphen Materialien ist die Betrachtung der strukturellen Flexibilität hilfreich, da diese eine von vielen Stellschrauben bei der Entwicklung neuartiger Strukturen darstellt.

Den grundlegenden Aufbau der Monomere, sowie die Freiheitsgrade der Struktur der Moleküle zu verstehen, ist essentiell für die spätere Analyse von Dimeren und größeren Strukturen. Die Berechnung einiger Strukturparameter, wie das Volumen der Kernstrukturen oder die Rotationsbarriere der Substituenten wird einfach und zuverlässig an den Monomerstrukturen durchgeführt. Das Kernvolumen verändert sich in größeren Modellsystemen kaum und ist daher in allen Systemen gültig. Die

Rotationsbarriere der Substituenten dagegen ist äußerst variabel, da sie von sterischer Beeinflussung der umliegenden Clustermoleküle abhängt.

5.1.1 Volumen der Kernstrukturen

Die unterschiedlichen Kernstrukturen der Clustermoleküle unterscheiden sich in erster Linie in den Elementen aus denen sie zusammengesetzt werden. Diese Elemente bringen vor allem unterschiedliche Eigenschaften bezüglich ihrer Polarisierbarkeit und Größe. Die Polarisierbarkeit ist besonders bei der Bindung zu anderen Molekülen wichtig, welche in Kapitel 5.2.2 noch genauer behandelt wird. Die Größe dagegen wirkt sich direkt auf die Gesamtgröße des Moleküls aus und ist aus dem Monomer zu berechnen. Dazu wird der Ansatz einer konvexen Hülle verwendet [221], wie er in SciPy implementiert ist [222]. Die Verwendung dieser Methode ermöglicht einerseits eine schnelle und einfache Berechnung und macht andererseits den Vergleich der Kerngröße mit anderen chemischen Clustermaterialien möglich. Um die Vergleichbarkeit der Kernvolumina zwischen den unterschiedlichen Systemen zu erhalten werden bei der Berechnung des Volumens von Adamantan die Wasserstoffatome der Methylengruppen nicht bei der Berechnung der Volumen berücksichtigt. Die Ergebnisse zu dieser Analyse sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

Tabelle 5.1: Kern-Volumen der unterschiedlichen Clustermoleküle berechnet mittels der Convex-Hull Methode unter Ausschluss der Wasserstoffatome bei Adamantan.

Verbindung	Kernvolumen / Å ³
AdMe ₄	9,3
[(SiMe) ₄ S ₆]	26,7
[(GeMe) ₄ S ₆]	29,9
[(SnMe) ₄ S ₆]	38,0
AdPh ₄	9,4
[(SiPh) ₄ S ₆]	26,6
[(GePh) ₄ S ₆]	29,8
[(SnPh) ₄ S ₆]	37,9
AdNp ₄	9,4
[(SiNp) ₄ S ₆]	26,6
[(GeNp) ₄ S ₆]	29,8
[(SnNp) ₄ S ₆]	37,9

Die Berechnung der Kernvolumina zeigen einen klaren, proportionalen Trend zwischen der Größe der Atome in der Kernstruktur und des berechneten Volumens [$\{\text{Ad}\} (9 \text{ Å}^3) < \{\text{Si}_4\text{S}_6\} (27 \text{ Å}^3) < \{\text{Ge}_4\text{S}_6\} (30 \text{ Å}^3) < \{\text{Sn}_4\text{S}_6\} (38 \text{ Å}^3)$]. Dies ist zu erwarten, da größere Atome mehr Raum einnehmen. Des Weiteren zeigt sich, dass die Volumina der Kerne von den Substituenten unabhängig sind. Dies ist eindeutig daran zu erkennen, dass die selben Kernstrukturen mit unterschiedlichen Substituenten

lediglich um $\pm 0,1 \text{ \AA}^3$ schwanken. Die elektronische Struktur und chemische Natur der Substituenten scheint demnach kaum Einfluss auf die Bindungslänge der Atome zu haben, die den Kern der Struktur bilden.

5.1.2 Rotationsbarrieren der Substituenten

Die Berechnung der Rotationsbarrieren stellt eine einfache Quantifizierung des wichtigsten Freiheitsgrades des Monomers dar. So wird eine stetige Kurve erzeugt, aus welcher sich die energetische Differenz zwischen dem Minimum und dem Maximum abgelesen werden kann, welche die energetische Rotationsbarriere darstellt. Die Energiebarriere für die Rotation eines Substituenten ist in Tabelle 5.2 dargestellt.

Tabelle 5.2: Energiebarrieren der Rotation eines einzelnen Substituenten des Cluster-moleküls um die T-C Bindung, welche den Substituenten mit dem Kern verbindet.

Verbindung	Rotationsbarriere / kJ mol^{-1}
AdMe ₄	15
[(SiMe) ₄ S ₆]	5
[(GeMe) ₄ S ₆]	3
[(SnMe) ₄ S ₆]	1
AdPh) ₄	4
[(SiPh) ₄ S ₆]	1
[(GePh) ₄ S ₆]	1
[(SnPh) ₄ S ₆]	1
AdNp ₄	27
[(SiNp) ₄ S ₆]	16
[(GeNp) ₄ S ₆]	13
[(SnNp) ₄ S ₆]	1

Die Rotationsbarrieren, welche in Tabelle 5.2 angegeben sind, zeigen Trends, welche mit den Volumina der Kernstrukturen erklärt werden können (siehe Tabelle 5.1). Die gemeinsame Betrachtung der Kerngröße und der Rotationsbarriere zeigt, dass die Rotationsbarrieren der Cluster-Monomere mit einem größeren Volumen der Kernstruktur ($\{\text{Ad}\} < \{\text{Si}_4\text{S}_6\} < \{\text{Ge}_4\text{S}_6\} < \{\text{Sn}_4\text{S}_6\}$) im allgemeinen kleiner sind als die Barrieren der Strukturen mit kleineren Kernen. Dieser antiproportionale Trend kommt dadurch zustande, dass die Bindung zwischen dem Substituenten und den terminalen Atomen (C-T) länger wird (C-C: $1,53 \text{ \AA} < \text{Si-C: } 1,87 \text{ \AA} < \text{Ge-C: } 1,95 \text{ \AA} < \text{Sn-C: } 2,14 \text{ \AA}$) und damit der Abstand zwischen dem Substituenten und dem Kern ebenfalls größer wird. Dieser zunehmende Abstand führt zu einer Abnahme der sterischen Hinderung zwischen Substituent und Kernstruktur. Hyperkonjugation trägt ebenfalls zur Stabilisierung der Konformere, insbesondere bei den organischen Verbindungen bei, welche zu deutlich größeren Rotationsbarrieren führt. Die Ad-Kernstruktur weist aufgrund der zusätzlichen Wasserstoffatome der

CH₂-Brücken besonders große Rotationsenergiebarrieren auf. Dies ist vor allem für die Naphthyl-substituierten Strukturen ein entscheidender Faktor für deren sehr große Rotationsbarrieren.

Die Ergebnisse zeigen vernachlässigbar kleine Rotationsbarrieren für alle anorganischen Verbindungen mit Me-Substituenten und Ph-Substituenten. Die Barrieren dieser Verbindungen liegen nahe der thermischen Energie bei Raumtemperatur. Dies hat zur Konsequenz, dass bei Raumtemperatur eine freie Rotation der Substituenten zu erwarten ist. Da mit thermodynamischen Betrachtungen bei Raumtemperatur (25 °C) Energiebarrieren von bis zu $\sim 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ überwindbar sind [223], können grundsätzlich die Substituenten aller Kernstrukturen rotieren [32].

5.2 Berechnung der Dimere

Der nächste Schritt für die Berechnung molekularer Clustermaterialien ist die Betrachtung von Agglomeraten aus zwei Molekülen, den Dimeren. Diese Dimere besitzen prinzipiell die chemischen Eigenschaften einzelner Moleküle aus den Monomeren und ergänzen diese mit intermolekularer Wechselwirkung zwischen beiden Molekülen. Dies ist noch immer ein sehr kleines Modellsystem, welches allerdings bereits intermolekulare Wechselwirkungen beinhaltet und somit für die Modellierung ausgedehnter Systeme deutlich besser geeignet ist, als das Monomer. Aufgrund ihrer geringen Größe, welche sich auf weniger als 200 Atome beschränkt, können Dimer-Systeme dieser Cluster mit DFT-basierten Methoden berechnet werden.

5.2.1 Globale Minimum-Strukturen

Gemäß der in Kapitel 4.1 beschriebenen Methode wird das globale Minimum der zwölf unterschiedlichen chemischen Systeme als Dimer ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Zum besseren Verständnis werden in Abbildung 5.2 exemplarisch die optimierten Minimumstrukturen der Clustermoleküle mit dem {Si₄S₆} Kern aus unterschiedlichen Blickrichtungen dargestellt.

Die Minimumstrukturen für die Me- und Ph-substituierten Dimere sind sich bezüglich Kern- und Substituentenorientierung sehr ähnlich. Drei der vier Substituenten jedes Clustermoleküls haben eine direkte Wechselwirkung mit dem zweiten Clustermolekül des Dimers. In allen Fällen sind die beiden Clustermoleküle so orientiert, dass sich die drei Substituenten des einen Clustermoleküls exakt in den drei Lücken zwischen den Substituenten des anderen Clustermoleküls befinden. Die so entstehende Struktur wird im Folgenden gemäß chemischer Konvention als *gestaffelt* bezeichnet. Diese Struktur weist die geringsten sterischen Abstoßungen auf, während gleichzeitig der Anteil der dispersiven Wechselwirkung noch immer groß ist. Bei den Strukturen, welche mit Np substituiert sind, ist keine ideale gestaffelte Struktur mehr erkennbar. Die Strukturen der AdNp₄, [(NpSi)₄S₆] und [(NpGe)₄S₆] Dimere zeigen eine leichte Drehung der Moleküle gegeneinander. Die Dimerstruktur von [(NpSn)₄S₆] zeigt sogar vollständig übereinander liegende Substituenten, welche im Folgenden gemäß

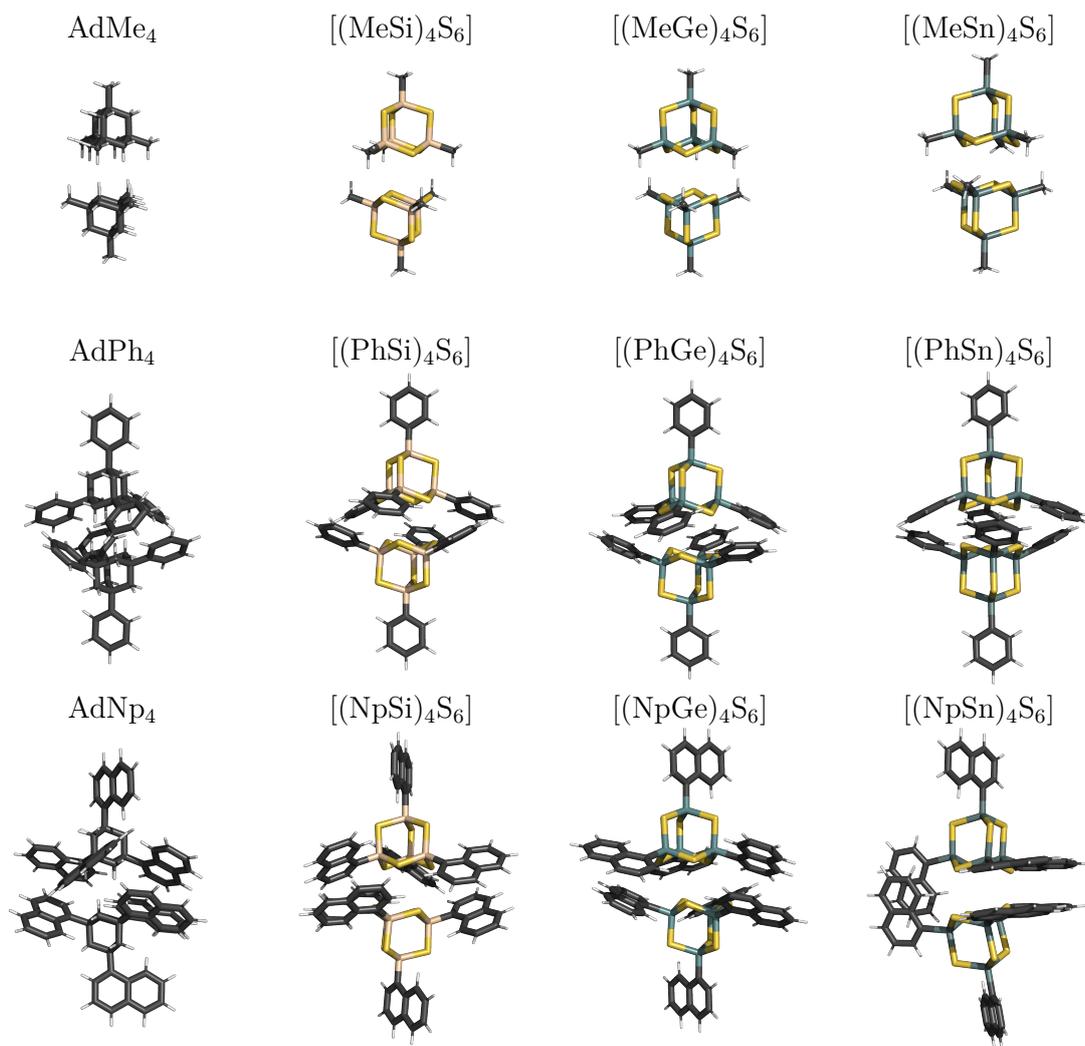


Abbildung 5.1: Ermittelte energetisch günstigste Strukturen der zwölf unterschiedlichen Systeme als Dimer.

chemischer Konvention als *ekliptisch* bezeichnet wird. Grund hierfür ist die attraktive Wechselwirkung der mittel- und langreichweitigen Dispersionswechselwirkung und der π - π Wechselwirkung für jene andere Konfiguration.

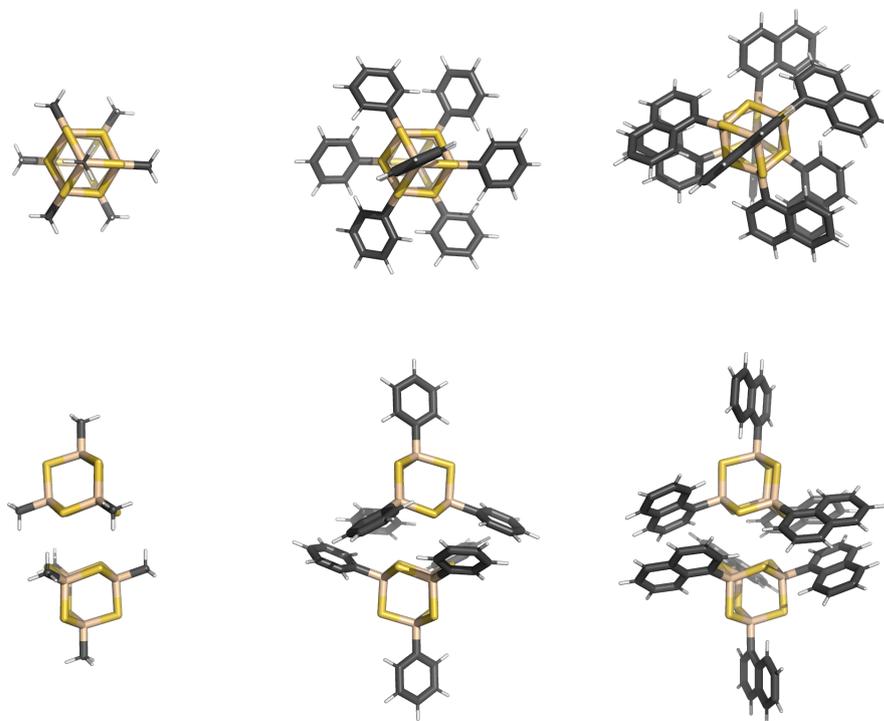


Abbildung 5.2: Optimierte Minimumstrukturen von $[(\text{RSi})_4\text{S}_6]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{Np}$).
Oben: Blickrichtung entlang der Kern-Kern Achse, unten: Blickrichtung senkrecht zur Kern-Kern Achse (aus Ref. [32], übersetzt und bearbeitet).

Zur weiteren Quantifizierung struktureller Parameter und zur späteren, ausführlicheren Analyse wird der Kern-Kern Abstand der Dimerstrukturen berechnet. Dieser berechnet sich aus dem Massenzentrum der Kernstruktur der jeweiligen Moleküle. Die Distanz zwischen den Massenzentren der beiden Kernstrukturen wird im Folgenden als *Kern-Kern Abstand* bezeichnet.

Die in Tabelle 5.3 gezeigten Kern-Kern Abstände nehmen nahezu linear mit dem Kernvolumen zu, mit Ausnahme von $[(\text{MeSn})_4\text{S}_6]$, das einen etwas kleineren Kern-Kern Abstand als $[(\text{MeSi})_4\text{S}_6]$ und $[(\text{MeGe})_4\text{S}_6]$ aufweist. Die Ph-substituierten Clustermoleküle haben einen kleineren Kern-Kern Abstand als die Me-substituierten. Dies ist auf die stärkeren Wechselwirkungen zurückzuführen, welche zwischen den Phenyl Substituenten herrschen. Diese Wechselwirkungen sind hauptsächlich dispersiver Natur und zeigen C-H- π -Wechselwirkungen. Insgesamt führt dies zu höheren Bindungsenergien zwischen den Dimeren (siehe Tabelle 5.3). Die einzige Ausnahme in diesem Vergleich sind die Sn-basierten Cluster, bei denen die Kern-Kern Abstände der Strukturen mit unterschiedlichen Substituenten sehr ähnlich sind. Im Gegensatz dazu haben die Np-substituierten Clustermoleküle eine größere sterische Hinderung als die

Tabelle 5.3: Kern-Kern Abstände und Bindungsenergien der unterschiedlichen Dimerstrukturen.

Verbindung	Kern-Kern Abstand / Å	Bindungsenergie / kJ mol^{-1}
AdMe ₄	6,16	-22
[(SiMe) ₄ S ₆]	6,21	-62
[(GeMe) ₄ S ₆]	6,24	-68
[(SnMe) ₄ S ₆]	6,18	-101
AdPh ₄	5,89	-117
[(SiPh) ₄ S ₆]	6,02	-136
[(GePh) ₄ S ₆]	6,07	-140
[(SnPh) ₄ S ₆]	6,17	-160
AdNp ₄	5,97	-152
[(SiNp) ₄ S ₆]	6,19	-169
[(GeNp) ₄ S ₆]	6,42	-178
[(SnNp) ₄ S ₆]	6,80	-200

Ph-substituierten Clustermoleüle, was in größeren Kern-Kern Abständen resultiert. Die stärkeren dispersiven Wechselwirkungen der Np-substituierten Clustermoleküle sind nicht ausreichend, um die stärkere sterische Hinderung zu überwinden.

Tabelle 5.3 zeigt außerdem, dass die gesamte Bindungsenergie von den kleinen Methyl Substituenten (durchschnittliche Bindungsenergie aller Me-substituierten Verbindungen: -63 kJ mol^{-1}) über die größeren Phenyl Substituenten (durchschnittliche Bindungsenergie: -138 kJ mol^{-1}) bis hin zu den großen Naphthyl Substituenten (durchschnittliche Bindungsenergie: -174 kJ mol^{-1}) immer weiter ansteigt. Dies ist aufgrund der dispersiven Wechselwirkungen und der zunehmenden π - π Wechselwirkung zu erwarten, welche mit zunehmender Größe des chemischen Systems, bzw. des aromatischen Systems ebenfalls zunehmen.

5.2.2 Zerlegungsanalyse der Bindungsenergien

Um die unterschiedlichen Wechselwirkungen, welche zwischen zwei Clustern wirken, zu quantifizieren und systematische Unterschiede zu erkennen, wird die einfache Bindungsenergie aus Tabelle 5.3 in ihre Bestandteile zerlegt. Diese Zerlegung geschieht zum einen energetisch mit der in Turbomole implementierten Energiezerlegungsanalyse [210, 211] und zum anderen mit einer selbst entwickelten strukturellen Zerlegung in Kern- und Substituentenstrukturen.

Die EDA ist eine Standardmethode, welche in unterschiedlichen Programmen implementiert ist. Dabei werden die energetischen Anteile einer Bindungsenergie in die einzelnen energetischen Anteile zerlegt und diese einzeln angegeben. So kann der energetische Anteil für Orbitalrelaxation, elektrostatische Interaktion, Korrela-

tionsinteraktion, dispersive Interaktion und Austauschrepulsion an der gesamten Bindungsenergie berechnet werden. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abbildung 5.3 dargestellt.

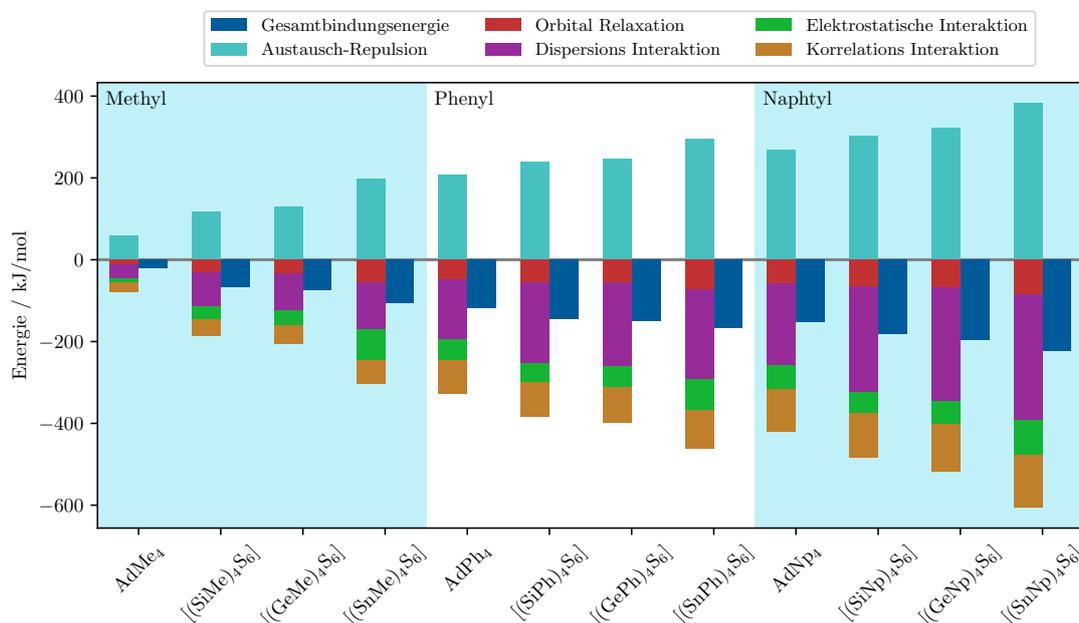


Abbildung 5.3: Energiezerlegungsanalyse der Bindungsenergien zwischen zwei Molekülen der zwölf unterschiedlichen Dimer Modellsysteme (aus Ref. [32], übersetzt und bearbeitet).

Das Ergebnis der EDA zeigt, dass der mit Abstand größte Teil der bindenden Wechselwirkung dispersiver Natur ist. Diese sind im Detail die mittel- und langreichweitigen dispersiven Wechselwirkungen, welche im Rahmen der DFT mit der Grimm'schen D3-Methode berechnet wird. Andere Beiträge wie Orbitalrelaxation, elektrostatische Wechselwirkungen und Elektron-Korrelationswechselwirkungen skalieren nahezu linear mit den Gesamtbindungsenergien in den Dimeren trotz der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung. Diese starke Korrelation führt zu vernachlässigbaren Unterschieden zwischen den einzelnen chemischen Systemen und es ist kein systematischer Trend zwischen der Kern- oder Substituentenzusammensetzung und der Bindungsnatur der Dimere erkennbar. Der einzige repulsive Energiebeitrag ist die Pauli'sche-Austausch-Repulsion. Diese ist in Abbildung 5.3 positiv und damit repulsiv. Die Dispersionsenergie kann durch die Dispersionskorrektur verlässlich abgeschätzt werden [224] und stellt auch den Energiebeitrag dar, der am meisten durch Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Kern und Substituenten modifiziert werden kann. Des Weiteren überwiegt der Anteil der Dispersion alle anderen bindenden Wechselwirkungen. Die Bindung dieser Materialien wird hauptsächlich durch die Dispersion stabilisiert und wird von dieser dominiert. Da alle energetischen Beiträge näherungsweise linear mit der gesamten Bindungsenergie skalieren, werden im Folgenden nur die Gesamtenergie und die Beiträge der dispersiven Energie ausführlich diskutiert.

Die zweite Zerlegung der Bindungsenergie ist die strukturelle Zerlegung. Die bereits

definierten Kern- und Substituentenstrukturen werden dabei einzeln betrachtet und deren jeweilige Bindungsenergie berechnet. Daraus ergeben sich klare Trends bezüglich der bindenden Anteile der Kern- und Substituentenstrukturen, welche im Zusammenhang mit den experimentellen Daten Rückschlüsse auf mögliche Gründe für Amorphizität und Kristallinität im Festkörper zulassen. Die Zerlegung erfolgt dabei automatisiert in die jeweilige Kern- und Substituentenstrukturen (illustriert in Abbildung 5.4) mit anschließender Sättigung der gebrochenen Bindungen mit Wasserstoff. Obwohl der Wasserstoff die Bindungsenergie geringfügig verändert, ist dieser dennoch notwendig, um Einflüsse von etwaigen ungepaarten Elektronen zu vermeiden. Diese Näherung ist außerdem aufgrund der Größe und Polarisierbarkeit des Wasserstoffatoms sehr klein und daher vernachlässigbar. Wie bereits bei der Diskussion der EDA erwähnt, wird hier nicht nur die gesamte Bindungsenergie der Systeme, sondern auch der rein dispersive Anteil der Bindungsenergie diskutiert. Diese beiden Energien sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

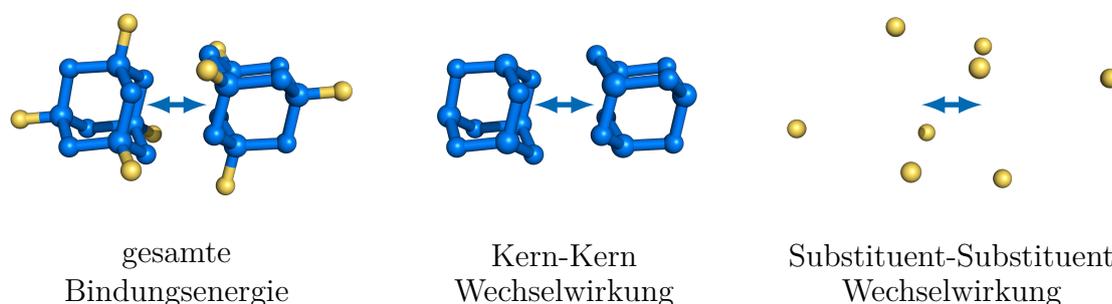


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der strukturellen Zerlegung der Clustermoleküle zur Berechnung der Bindungsenergien einzelner struktureller Teile.

Abbildung 5.5 zeigt die mittel- bis langreichweitigen Dispersionswechselwirkungen als schraffierte Balken neben der gesamten Bindungsenergie. Diese ist die dominierende Wechselwirkung zwischen den beiden Clustermolekülen, was aufgrund der Abwesenheit von Wasserstoffbrücken und starker Dipole in den einzelnen Clustermolekülen zu erwarten ist.

Die Kern-Kern Wechselwirkungen der Dimere nehmen von der kleinsten Kernstruktur (Adamantan) über die mittelgroßen Kerne ($\{\text{Si}_4\text{S}_6\}$ und $\{\text{Ge}_4\text{S}_6\}$) bis zur größten Kernstruktur ($\{\text{Sn}_4\text{S}_6\}$) zu. Die Kern-Kern Wechselwirkung für $[(\text{RSn})_4\text{S}_6]$ mit $\text{R} = \text{Me}$ oder Ph ist etwa sechs- bis siebenmal stärker als für die entsprechenden Clustermoleküle mit organischem Adamantan als Kernstruktur und etwa 50 % stärker als in den anorganischen Verbindungen mit Si und Ge als Elemente in der terminalen Position. Die Substituierung mit Naphthylgruppen führt aufgrund der größeren sterischen Abstoßung zu größeren Kern-Kern Abständen, wodurch die Stärke der Wechselwirkung abnimmt und somit der Unterschied zwischen den unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen der Kerne weniger stark ins Gewicht fällt.

Darüber hinaus nehmen die Substituent-Substituent Wechselwirkungen von Adamantan-basierten Strukturen über die $\{\text{Si}_4\text{S}_6\}$ - und $\{\text{Ge}_4\text{S}_6\}$ basierten Strukturen zu der $\{\text{Sn}_4\text{S}_6\}$ -basierten Kernstruktur ab. Dieser Trend zeigt sich besonders deutlich bei

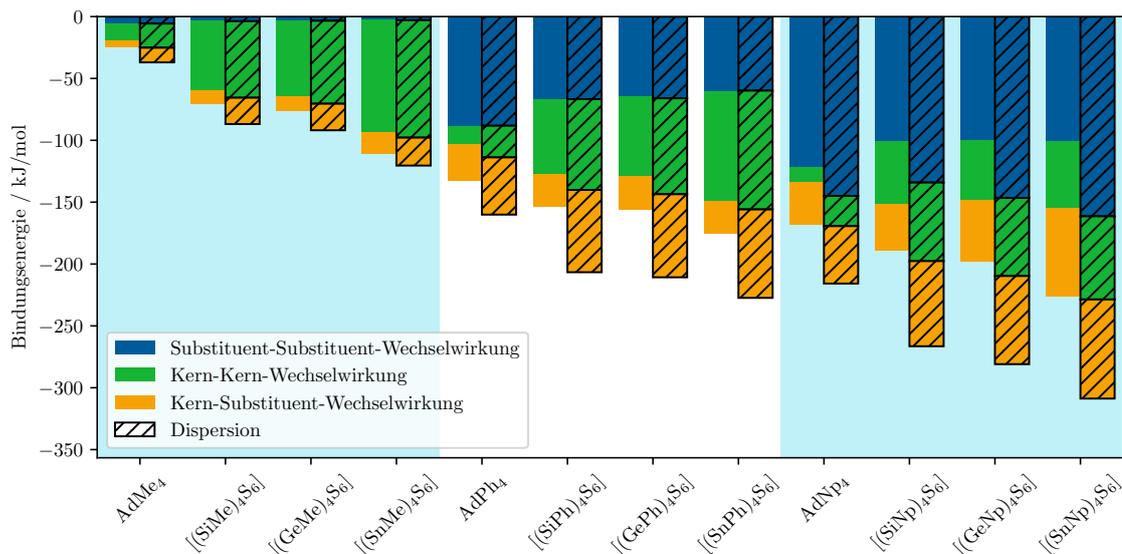


Abbildung 5.5: Strukturelle Zerlegung der Bindungsenergien zwischen zwei Molekülen der zwölf unterschiedlichen Dimer Modellsysteme. Der nicht-schraffierte Anteil repräsentiert die gesamte Bindungsenergie und der schraffierte Anteil ausschließlich die disperse Wechselwirkung, welche mit der Grimme'schen D3(BJ) Methode berechnet wird (aus Ref. [32], übersetzt und bearbeitet).

den Ph-substituierten Verbindungen. Diese Abnahme kann schlicht durch den größer werdenden Abstand zwischen den beiden Clustermolekülen des Dimers erklärt werden, welcher durch die größer werdenden Kernstrukturen gegeben ist. Dieser größere Abstand führt zu einer verminderten Wechselwirkung zwischen den Substituenten der beiden Moleküle. Da auch hier die Dispersion die dominierende Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülen ist, vermindert sich diese mit zunehmendem Abstand zwischen den Strukturen. Die Substituent-Substituent Wechselwirkungen steigen mit der Größe der Substituenten (Me < Ph < Np) aufgrund erhöhter Dispersionswechselwirkungen an. Wie auch die unterschiedlichen Kerngrößen, führt auch die sterische Hinderung der Np-Substituenten zu einem größeren Kern-Kern Abstand (Tabelle 5.3), was wiederum die Kern-Kern Wechselwirkungen reduziert. Die Zunahme der Kern-Substituent Wechselwirkungen für größere Kerne und größere Substituenten kann somit ebenfalls durch die zunehmenden Dispersionswechselwirkungen erklärt werden, welche mit den größeren Substituenten und der erhöhten Polarisierbarkeit der größeren anorganischen Elemente begründet wird.

Diese Ergebnisse zeigen, dass das Verhältnis der Substituent-Substituent Wechselwirkungen zu den Kern-Kern Wechselwirkungen systematisch für die verschiedenen chemischen Zusammensetzungen variiert. Dies führt zu Dimer-Wechselwirkungen, die entweder durch Kern-Kern Wechselwirkungen oder Substituent-Substituent Wechselwirkungen dominiert werden.

Die isotropen Kern-Kern Wechselwirkungen könnten dabei eher mit einer Tendenz zu niedrigerer Ordnung im Material in Verbindung gebracht werden. Dieser Ansatz

war beispielsweise beim Vergleich von $[(\text{NpSn}/\text{PhSn})_4\text{S}_6]$ und den $\{\text{Si}_4\text{S}_6\}$ basierten Homologen erfolgreich [29]. Im Fall von $[(\text{NpSn})_4\text{S}_6]$ ist der Energiebeitrag der Kern-Kern Wechselwirkung etwa gleich der Substituenten-Substituenten Wechselwirkung. Folglich ist eine makroskopische Struktur mit kristalliner oder amorpher Natur möglich. Dies stimmt mit den Daten aus Elektronenbeugungsexperimenten des Materials überein, die eine Mischung aus amorphen und kristallinen Bereichen zeigen. Andere Systeme jedoch sind weniger eindeutig zuzuordnen. So erscheinen beispielsweise $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ und $[(\text{PhGe})_4\text{S}_6]$ in den Berechnungen sehr ähnlich, zeigen jedoch im Experiment unterschiedliche Habiti. Ein weiteres Beispiel ist AdPh_4 , welches je nach Reaktionsbedingungen amorph oder kristallin vorliegen kann [17, 19, 29, 32]. Letztlich reicht diese Betrachtung allein nicht aus um eine Vorhersage des Habitus eines Festkörpers mit der jeweiligen chemischen Zusammensetzung treffen zu können. Es sind weitere Betrachtungen nötig.

Dennoch resultieren diese Analysen in wertvolle Erkenntnisse zur Beschaffenheit und der intermolekularen Wechselwirkung der untersuchten chemischen Strukturen. Auch kann die relative Bindungsenergie der Substituenten und der Kerne als grober Anhaltspunkt zur Vorhersage der Festkörperstruktur genutzt werden. Dominiert die Kern-Kern Wechselwirkung, so ist dies ein Anhaltspunkt für die Bildung von amorphen Festkörpern. Dominiert dagegen die Substituenten-Substituenten Wechselwirkung, so wird dieser molekulare Cluster dazu tendieren, kristalline Festkörper auszubilden.

5.2.3 Betrachtung unterschiedlicher Dimer-Konformere

Die bisher in Kapitel 5.2.2 und 5.2.1 betrachteten Untersuchungen beschränken sich einzig auf die ermittelte globale Minimumstruktur. Einige dieser Materialien zeigen aber amorphe Strukturen in der festen Phase. Die ungeordnete Struktur einer amorphen Phase führt zu einer Vielzahl unterschiedlicher Dimer-Strukturen, weshalb die Beschränkung auf die globale Minimumstruktur eine grobe Näherung darstellt, die die Realität nicht ausreichend präzise abbilden kann. Mit dem in den Berechnungsdetails beschriebenen Vorgehen (siehe Kapitel 4.1) wird ein Ensemble von 20 Dimer-Modellsystemen erhalten, welche ein vollständigeres Bild ergeben. Einige Beispielstrukturen von $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Bei den dort dargestellten Beispielstrukturen zeigt sich, dass eine Klassifizierung anhand der Anzahl der Substituenten, welche in direktem Kontakt miteinander stehen, möglich ist. Diese Anzahl ist in Abbildung 5.6 in der Beschreibung gegeben. Dort sind die Substituentenkontakte durch die Nummern hinter den angegebenen Kern-Kern Abständen gegeben [etwa „(3-3)“ oder „(2-2)“].

Die maximal mögliche Anzahl von Kontakten zwischen Substituenten ist in Abbildung 5.6 durch das Dimer mit der niedrigsten Energie mit 5.6 a) einer gestaffelten Struktur und 5.6 b) einer ekliptischen Struktur veranschaulicht. In diesen stehen drei Substituenten eines Clustermoleküls in direktem Kontakt mit drei Substituenten des anderen Clustermoleküls (3-3), was zu kleinen Kern-Kern Abständen und starken Bindungen (niedrige Bindungsenergien) führt. Die in Abbildung 5.6 c), d)

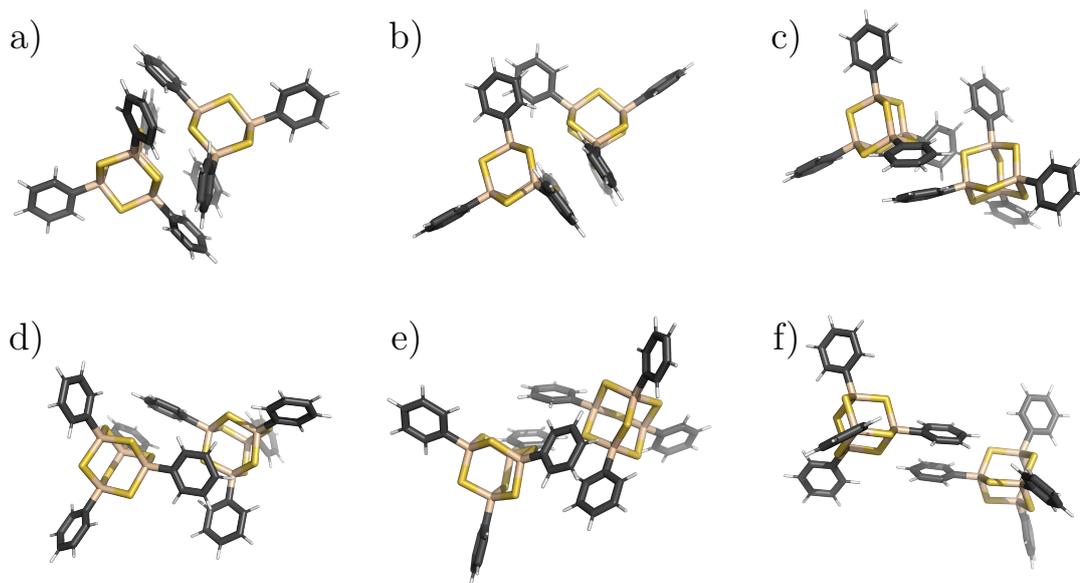


Abbildung 5.6: Beispielstrukturen von Dimer Konformeren von $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$. a) Kern-Kern Abstand: 6,02 Å (*gestaffelt*, 3-3), b) Kern-Kern Abstand: 6,49 Å (*ekliptisch*, 3-3), c) Kern-Kern Abstand: 8,13 Å (*verschoben*, 2-2), d) Kern-Kern Abstand: 8,21 Å (*verschoben*, 2-2), e) Kern-Kern Abstand: 8,29 Å (*verschoben*, 2-2), f) Kern-Kern Abstand: 11,14 Å (*Ein-Substituenten-Kontakt*, 1-1) (aus Ref. [32], übersetzt und bearbeitet).

und e) gezeigten Strukturen sind Strukturen, bei denen beide Clustermoleküle mit jeweils 2 Substituenten in Kontakt zum anderen Clustermolekül stehen. Dies führt zu größeren Kern-Kern Abständen und schwächeren Bindungsenergien im Vergleich zu den (3-3) Kontaktstrukturen. Abbildung 5.6 f) zeigt eine 1-1-Kontaktstruktur. Andere Konfigurationen und Übergänge dieser Konformere (z. B. 3-2 und 3-1) sind ebenfalls möglich.

Um ein besseres Gesamtbild der unterschiedlichen Konformere zu erhalten und damit einen amorphen Festkörper besser verstehen zu können, welcher eine Vielzahl unterschiedlicher Konformere beinhaltet, werden als nächsten Schritt die Kern-Kern Abstände und die Bindungsenergie der unterschiedlichen Konformere berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abbildung 5.7 dargestellt.

Die Kern-Kern Abstände der verschiedenen Dimer-Konformere sind bei den Strukturen mit dem niedrigsten energetischen Minimum am geringsten. Die Konformere der Dimere der verschiedenen Zusammensetzungen *gestaffelt* (siehe 5.7 a), *ekliptisch* (siehe 5.7 b), *verschoben* (siehe 5.7 c, d und e) und *Ein-Substituenten-Kontakt* (siehe 5.7 f) zeigen ein ähnliches Muster bei den Kern-Kern Abständen. Die erste Lücke in den Kern-Kern Abständen erscheint im Bereich zwischen 6,5 Å und 8 Å. Diese Lücke trennt die gestaffelten und ekliptischen Konformere, welche ähnlich niedrige Kern-Kern Abstände besitzen, von den verschobenen Konformeren (siehe Abbildung 5.6 für Beispiele). Eine zweite, größere Lücke erscheint im Bereich zwischen 8 Å und 11 Å. Bei diesen großen Kern-Kern-Abständen werden lediglich Strukturen mit (1-1)

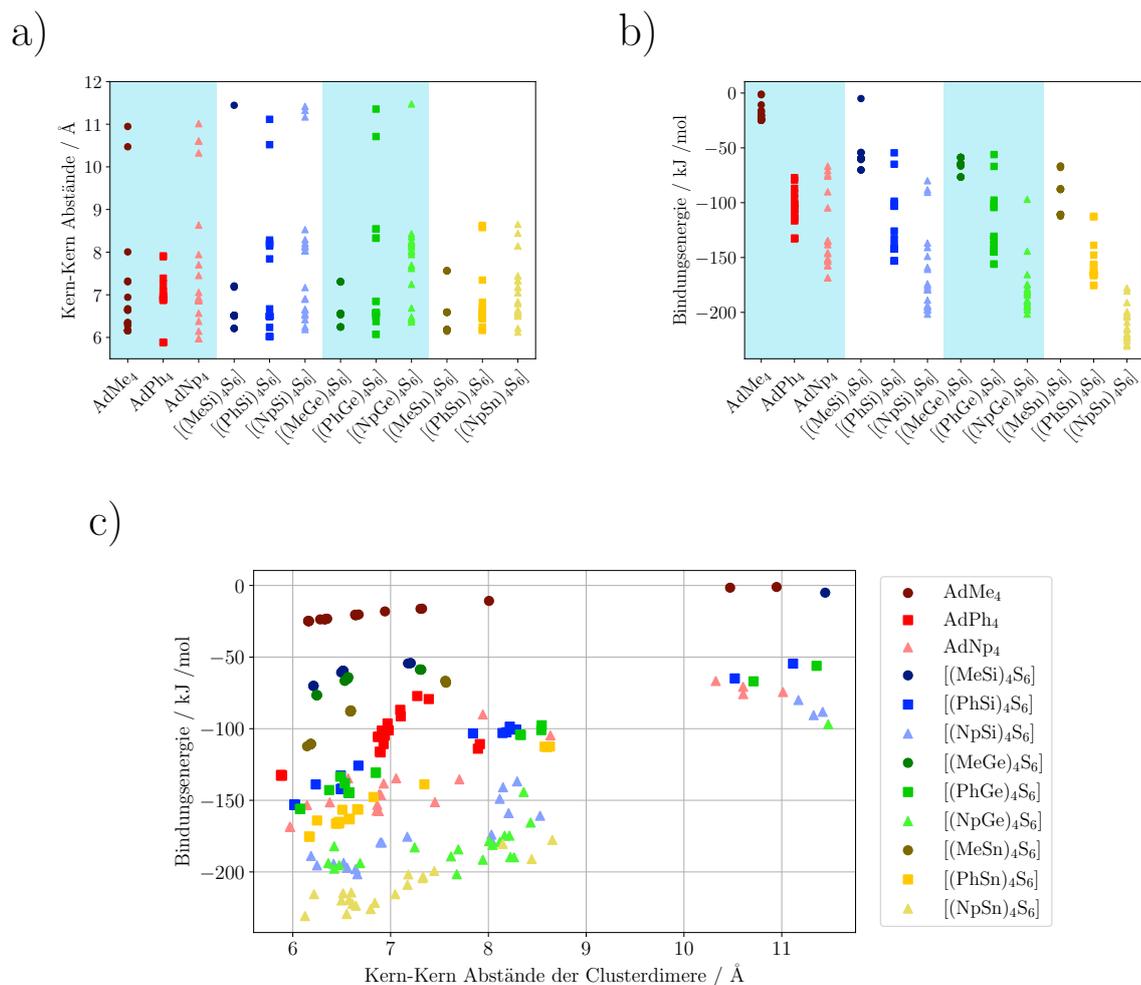


Abbildung 5.7: Ergebnisse der Analyse der Kern-Kern Abstände und der Bindungsenergien der unterschiedlichen Dimer Konformere. a) zeigt die Kern-Kern Abstände der unterschiedlichen Systeme, b) zeigt die Bindungsenergien der unterschiedlichen Systeme und in c) sind die Kern-Kern Abstände gegen die Bindungsenergien aufgetragen. (aus Ref. [32], übersetzt und bearbeitet)

Kontakt erhalten. Die von Kern-Kern Wechselwirkungen dominierten Verbindungen [(MeGe)₄S₆] und [(RSn)₄S₆] (R = Me, Ph, Np) weisen im beobachteten energetischen Bereich (84 kJ mol^{-1} oberhalb des energetischen Minimums) keine (1-1) Kontaktstrukturen auf. Dies lässt sich durch den größeren Kern-Kern Abstand in den (1-1) Strukturen erklären, der zu deutlich kleineren Bindungsenergien für diese Systeme führen würde.

Die in Abbildung 5.7 b) dargestellten Bindungsenergien folgen dem allgemeinen Trend der Kern-Kern Abstände. Die Minimumstrukturen bilden wiederum die untere Grenze. Abbildung 5.7 c) zeigt, dass die Kern-Kern Abstände und die Bindungsenergien korreliert sind.

5.2.4 Energiepotentialflächen

Um Einblicke in die Energiebarrieren und Konformere in der Nähe der bevorzugten gestaffelten und ekliptischen Dimer Strukturen zu erhalten und den unmittelbaren Konformationsraum dieser Systeme erschöpfend zu analysieren, werden Energiepotentialflächen erstellt. Dazu werden die Substituenten der idealisierten Ausgangsstrukturen in einer Ebene ausgerichtet, um eine möglichst geringe abstoßende Wechselwirkung der Substituenten während der Rotation zu gewährleisten. Es sei darauf hingewiesen, dass die energetischen Unterschiede zwischen den globalen Minimum-Dimeren und der idealisierten Struktur, die durch die PES bestimmt wird, sehr gering sind (im Durchschnitt etwa $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$). Darüber hinaus sind die beiden Strukturen gestaffelt und einander sehr ähnlich.

Die erste PES (PES A) stellt eine Variation des Kern-Kern Abstands mit einer gleichzeitigen Änderung der relativen Drehung der Monomere zueinander dar. Diese PES ist für die zwölf unterschiedlichen Strukturen in Abbildung 5.8 dargestellt. Für jeden Wert des Drehwinkels wird ein energetisches Minimum bestimmt, das mit einem bestimmten Kern-Kern Abstand verbunden ist betrachtet. Diese minimalen Werte sind in Abbildung 5.8 rot hervorgehoben und stellen den minimalen Pfad entlang der durchgeführten Drehung dar. Aus diesem minimalen Energiepfad werden die Rotationsenergiebarriere und der Rotationsabstand bestimmt (siehe Abbildung 5.9). Die Rotationsenergiebarriere ist die Energiedifferenz zwischen der höchsten und der niedrigsten Energie dieses minimalen Pfades. Der Rotationsabstand ist die Differenz zwischen dem größten und dem kleinsten Kern-Kern Abstand. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.

Für eine genauere Beschreibung des minimalen Pfades werden die Strukturen extrahiert und als single-point Berechnung mit DFT (B3LYP-D3(BJ)/cc-pVDZ) wiederholt. Der allgemeine Trend der Rotationsbarrieren ist für GFN2-xTB und B3LYP-D3(BJ) Berechnungen konsistent. Die einzige Ausnahme bildet $[(\text{NpSn})_4\text{S}_6]$. Bei Clusterdimeren mit den kleineren Methyl- und Phenyl-Substituenten steigt die Rotationsbarriere mit zunehmender Größe des Kernvolumens. Die Naphthylsubstituenten zeigen den entgegengesetzten Trend. Strukturen mit $\{\text{Si}_4\text{S}_6\}$ - und $\{\text{Ge}_4\text{S}_6\}$ -Kernen weisen im Allgemeinen sehr ähnliche Rotationsbarrieren auf.

Die Ergebnisse deuten auf eine erhöhte Mobilität der AdMe_4 -Moleküle in Bezug auf die Rotation zu anderen AdMe_4 -Molekülen hin. Alle anderen Systeme besitzen weniger Freiheiten und werden hauptsächlich nahe der Minimumstruktur bei einem Rotationswinkel von 0° erwartet. Wird die Rotationsbarriere für Dimere mit der Rotation eines einzelnen Substituenten verglichen (siehe Tabelle 5.2), so zeigt sich, dass die letzteren Werte mit Ausnahme des für AdMe_4 berechneten Wertes um etwa eine Größenordnung kleiner sind. Daraus lässt sich schließen, dass die Orientierung von zwei Clustern zueinander im Allgemeinen einen deutlich größeren Einfluss auf die Energielandschaft des Materials hat als die Orientierung der Substituenten an jedem einzelnen Cluster. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Rotation um die Substituenten auch leichter zu unterschiedlichen Konformationen im Material führen kann als die Rotation von Dimeren relativ zueinander.

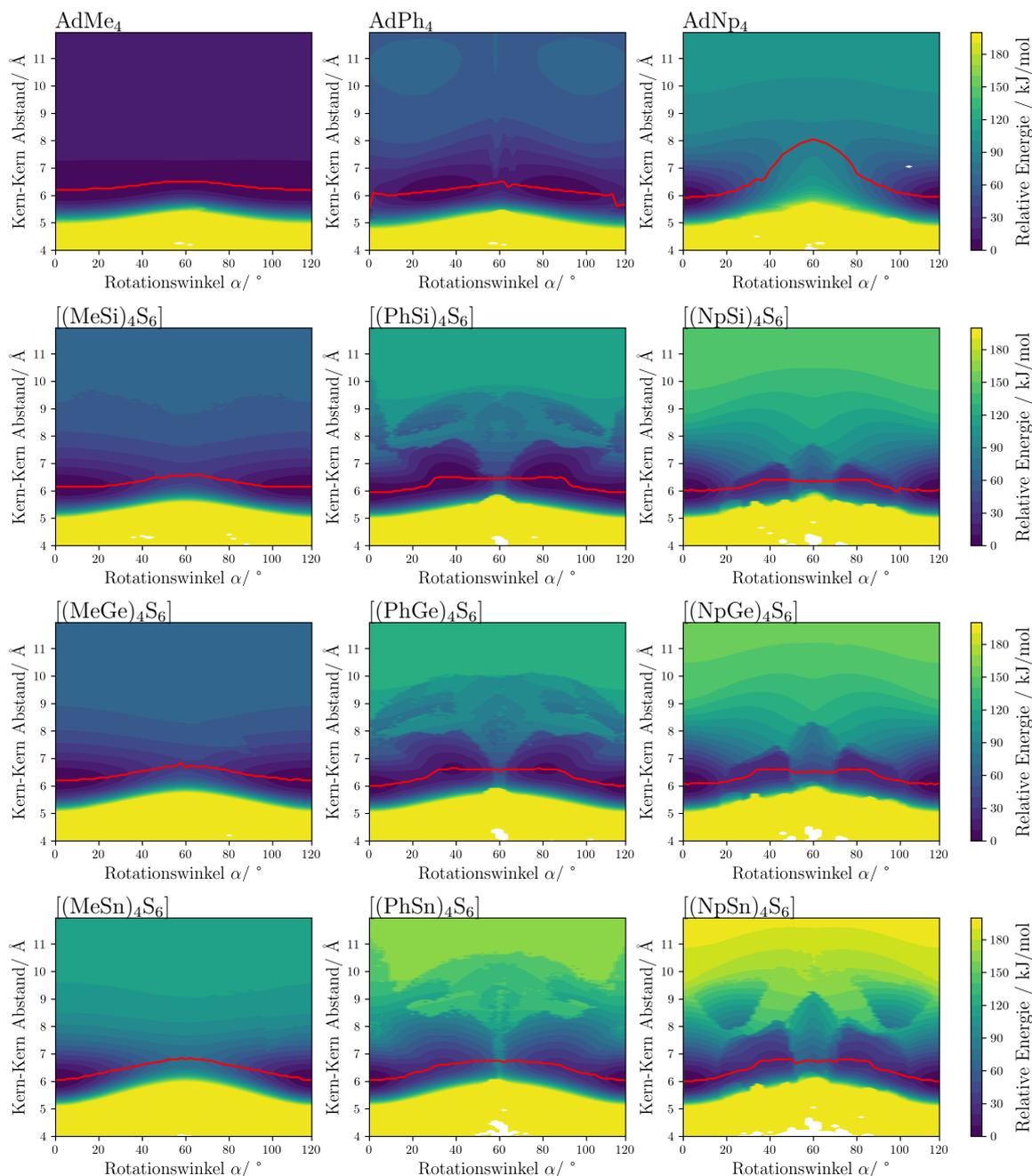


Abbildung 5.8: Potentialhyperflächen (PES A) als Funktion des Kern-Kern Abstands der Clustermoleküle und des relativen Rotationswinkels zwischen den beiden Clustermolekülen (aus Ref. [32], übersetzt und bearbeitet).

In Übereinstimmung mit der Suche nach dem globalen Minimum ist die energetisch niedrigste Struktur eine gestaffelte Anordnung mit einem Rotationswinkel von 0° (Abbildungen 5.8 und 5.9). Dieses Clusterdimer ist von seinen Konformeren mit einem Drehwinkel von 120° und 240° aufgrund der Symmetrie nicht zu unterscheiden. Die Struktur mit der höchsten Energie auf dem minimalen Energiepfad für die Drehung weist einen Drehwinkel von 60° auf und ist eine ekliptische Struktur mit direkt aufeinander ausgerichteten Substituenten. Die ekliptischen Strukturen weisen

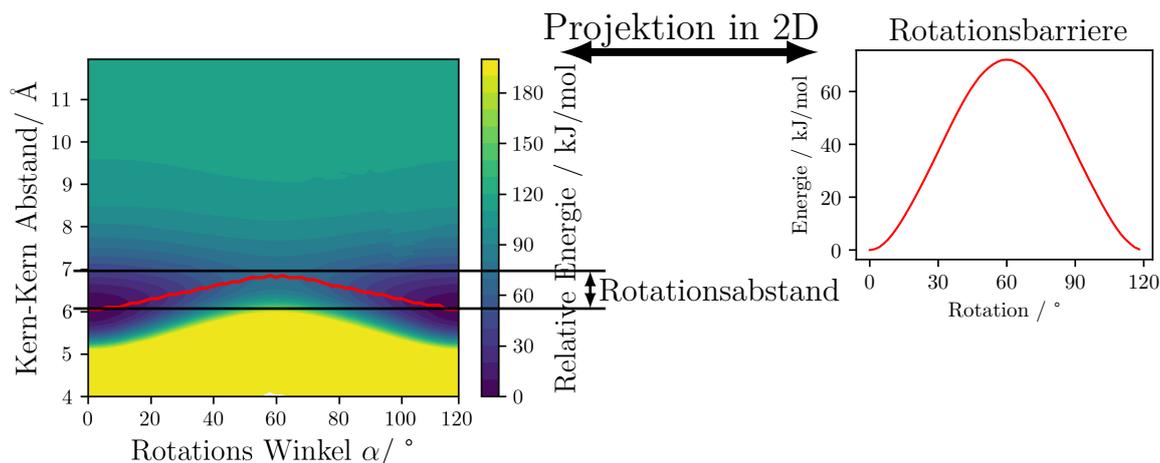


Abbildung 5.9: Visuelle Darstellung der energetischen Rotationsbarriere und des Rotationsabstandes, extrahiert aus den Potentialhyperflächen. Die rote Linie zeigt den minimalen Energiepfad für die Rotation (aus Ref. [32], übersetzt und bearbeitet).

Tabelle 5.4: Rotationsabstände und energetische Rotationsbarrieren berechnet mit GFN2-xTB und B3LYP-D3(BJ).

Verbindung	Rotationsabstand / Å	Rotationsbarriere (GFN2-xTB)/ kJ mol ⁻¹	Rotationsbarriere (B3LYP- D3(BJ))/ kJ mol ⁻¹
AdMe ₄	0,30	4	5
[(SiMe) ₄ S ₆]	0,45	35	62
[(GeMe) ₄ S ₆]	0,65	39	55
[(SnMe) ₄ S ₆]	0,80	72	69
AdPh ₄	1,00	20	49
[(SiPh) ₄ S ₆]	0,55	39	83
[(GePh) ₄ S ₆]	0,65	48	87
[(SnPh) ₄ S ₆]	0,85	82	101
AdNp ₄	2,15	87	135
[(SiNp) ₄ S ₆]	0,45	53	111
[(GeNp) ₄ S ₆]	0,55	49	99
[(SnNp) ₄ S ₆]	0,80	62	84

aufgrund der stärkeren sterischen Abstoßung der Substituenten größere Kern-Kern Abstände auf als die gestaffelten Strukturen.

Die zweite und dritte PES (PES B und PES C) stellen eine Variation der Verschiebung eines Clustermoleküls in einer Ebene senkrecht zur Kern-Kern Achse der beiden Cluster mit einem festen Drehwinkel und einer festen Höhe in Richtung der

Kern-Kern Achse dar. Diese PESs werden mit einer gestaffelten Konformation (0° Rotationswinkel) und mit einer ekliptischen Konformation (60° Rotationswinkel) berechnet, wie in Abbildung 5.10 illustriert. Diese beiden PES unterscheiden sich durch die relative Drehung des Clusters, was zu unterschiedlichen Minima auf den PES und unterschiedlicher Symmetrie führt. Die PES B aller Systeme sind in Abbildung 5.11 dargestellt und die PES C aller Systeme ist in Abbildung 5.12 dargestellt.

Das alternierende, nieder-energetische Clusterdimer (Abbildung 5.10, links) bildet eine PES mit näherungsweise D_{3h} Symmetrie. Das Minimum befindet sich genau in der Mitte des PES und stimmt mit der globalen Minimumstruktur, die mit dem iMTD-GC-Algorithmus gefunden wird, überein (Abbildung 5.1). Für das ekliptische Dimer, welches energetisch höher liegt, (Abbildung 5.10, rechts) ergibt sich eine PES mit näherungsweise C_6 Symmetrie. Die Struktur mit der niedrigsten Energie befindet sich in einem kreisförmigen Bereich um das Zentrum der PES. Die beobachtete Lage des energetischen Minimums weist darauf hin, dass sich bei einer ekliptischen Struktur die relative Ausrichtung des Clustermoleküls von direkt ausgerichteten Molekülen zu leicht gegeneinander verschobenen Molekülen verlagert, um die Abstoßungsenergie im System zu verringern, wodurch die Existenz einer Spiegelebene (senkrecht zur Bindungsachse) für diese Ausrichtung energetisch ungünstig ist.

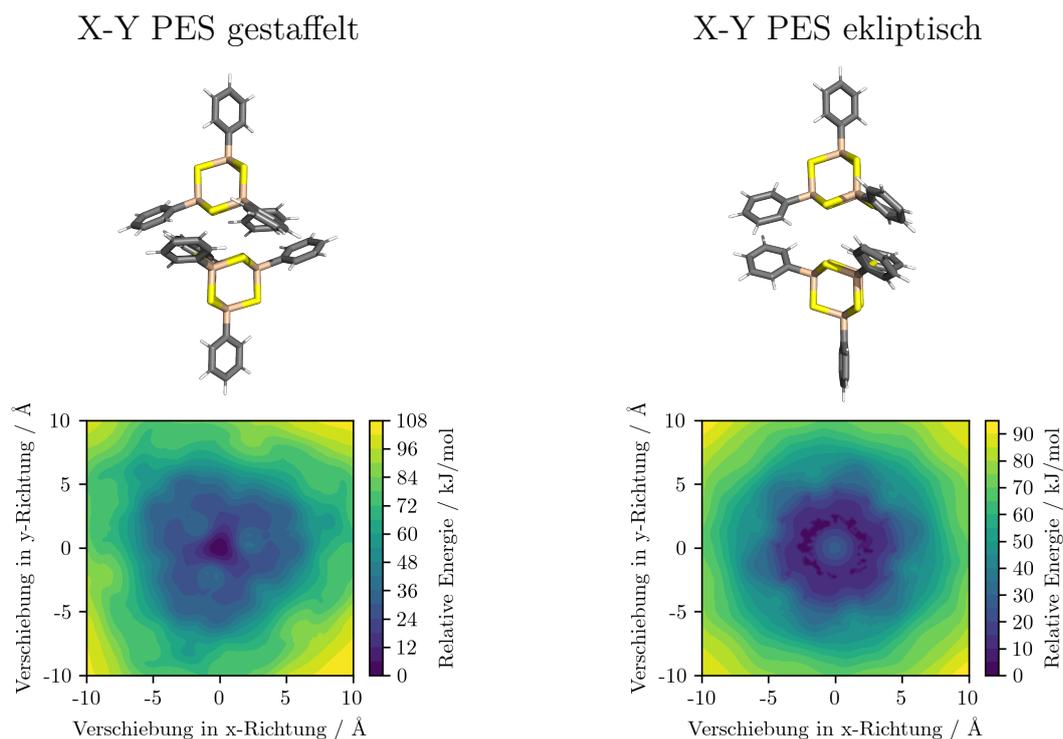


Abbildung 5.10: Potentielle Energieflächen B und C in Bezug auf eine Verschiebung der Cluster auf einer Potentialfläche senkrecht zur Bindungsachse der $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ -Verbindung. Die PES werden für zwei verschiedene relative Drehwinkel berechnet: 0° (gestaffelt, links) und 60° (ekliptisch, rechts) (aus Ref. [32], übersetzt und bearbeitet).

Folglich ist das globale Minimum für die energetisch bevorzugte gestaffelte Dimerstruktur ein Konformer mit Inversionssymmetrie, während die ekliptische Struktur

keine Inversionssymmetrie aufweist. Dies könnte ein entscheidender Faktor für die nichtlinearen optischen Eigenschaften von großen Festkörperstrukturen sein, da die Inversionssymmetrie in den Kristallstrukturen bekanntlich die hier unerwünschte SHG verhindert (siehe Kapitel 2.2), was zumindest in Einkristallen zu beobachten ist.

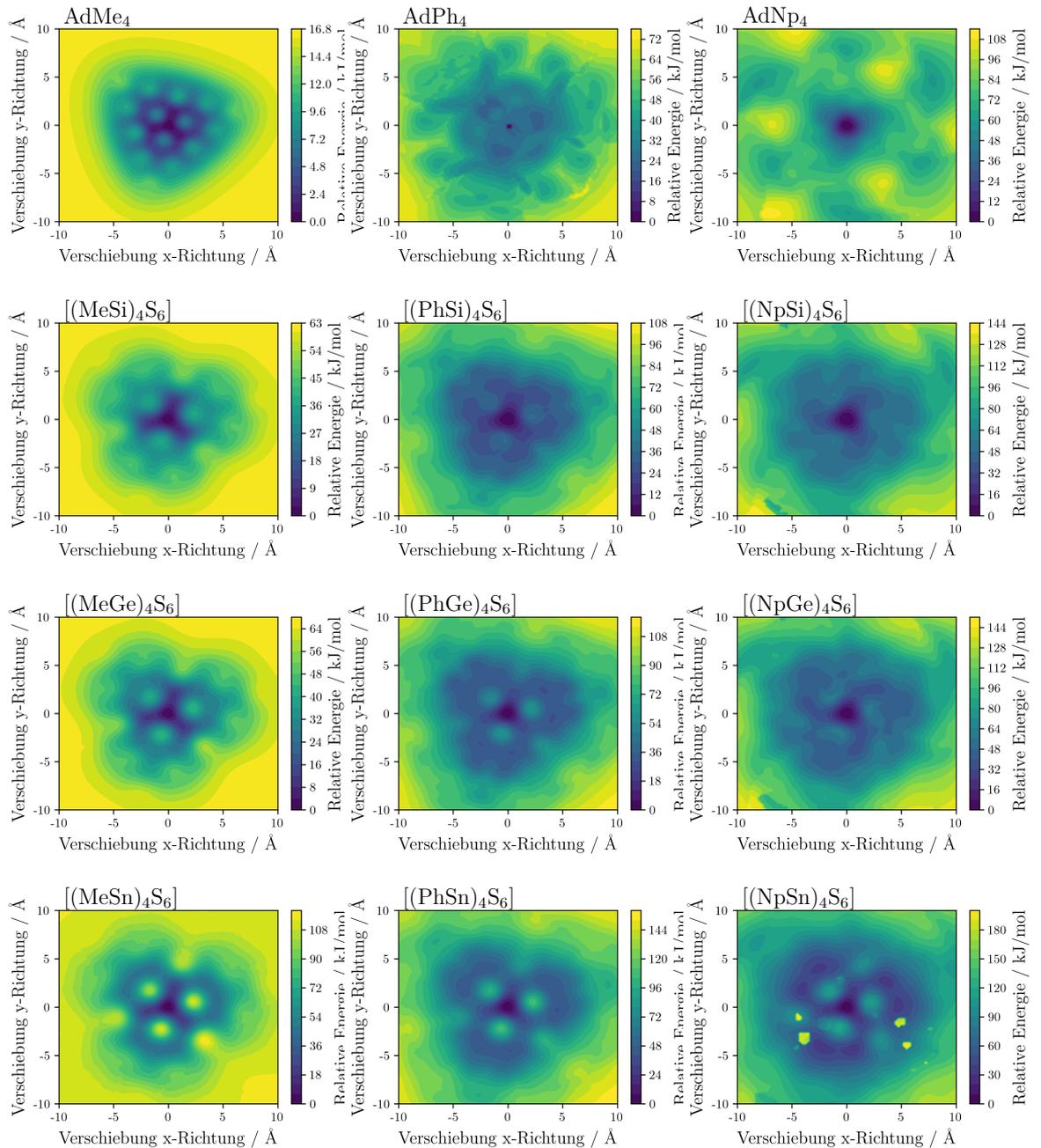


Abbildung 5.11: Energiepotentialflächen bezüglich einer Verschiebung der Moleküle in x- und y-Richtung der verschiedenen Verbindungen. Der in dieser Abbildung gezeigte Drehwinkel ist 0° , was der *gestaffelten* Konfiguration entspricht (aus Ref. [32], übersetzt und bearbeitet).

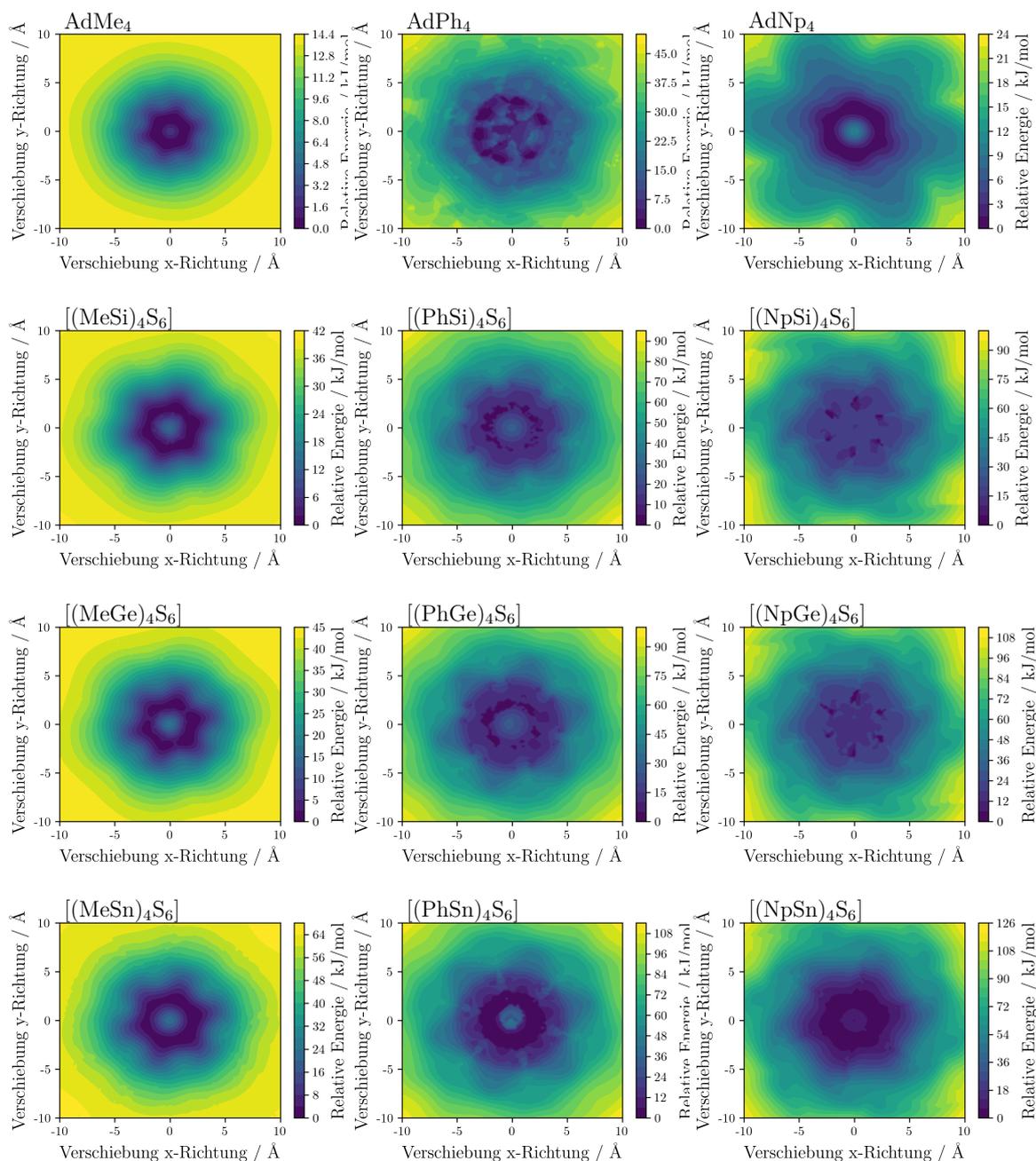


Abbildung 5.12: Energiepotentialflächen bezüglich einer Verschiebung der Moleküle in x- und y-Richtung der verschiedenen Verbindungen. Der in dieser Abbildung gezeigte Drehwinkel ist 60° , was der *ekliptischen* Konfiguration entspricht (aus Ref. [32], übersetzt und bearbeitet).

5.2.5 Expansion zu Trimeren und Tetrameren

Die Analyse von Clusterdimeren wird in diesem Kapitel auf größere Systeme mit drei Clustermolekülen (*Trimer*) und vier Clustermolekülen (*Tetramer*) erweitert. Zweck dieser Ausweitung ist die Prüfung der Skalierbarkeit der Erkenntnisse aus den

Berechnungen der Dimer Systeme auf größere Systeme. Dazu werden die Kern-Kern Abstände und die Bindungsenergien als strukturelle und energetische Deskriptoren verwendet. Falls sich diese beiden Parameter für Trimer und Tetramer Strukturen ähneln, kann die Näherung der Analyse mit dem Dimer Modellsystem als ausreichend präzise angesehen werden.

Um die Kern-Kern Abstände der Trimer- und Tetramer-Strukturen mit denen der Dimer-Strukturen vergleichen zu können, wird der kleinste Kern-Kern Abstand innerhalb der Trimer- und Tetramer-Struktur analysiert und mit dem Kern-Kern Abstand der erhaltenen minimalen Dimer-Struktur verglichen. Abbildung 5.13 zeigt, dass der Kern-Kern Abstand für $[(\text{MeSn})_4\text{S}_6]$, AdPh_4 und AdNp_4 bis zu 1 \AA variiert, während für alle anderen Strukturen eine sehr gute Übereinstimmung (innerhalb von $0,3 \text{ \AA}$) erzielt wird.

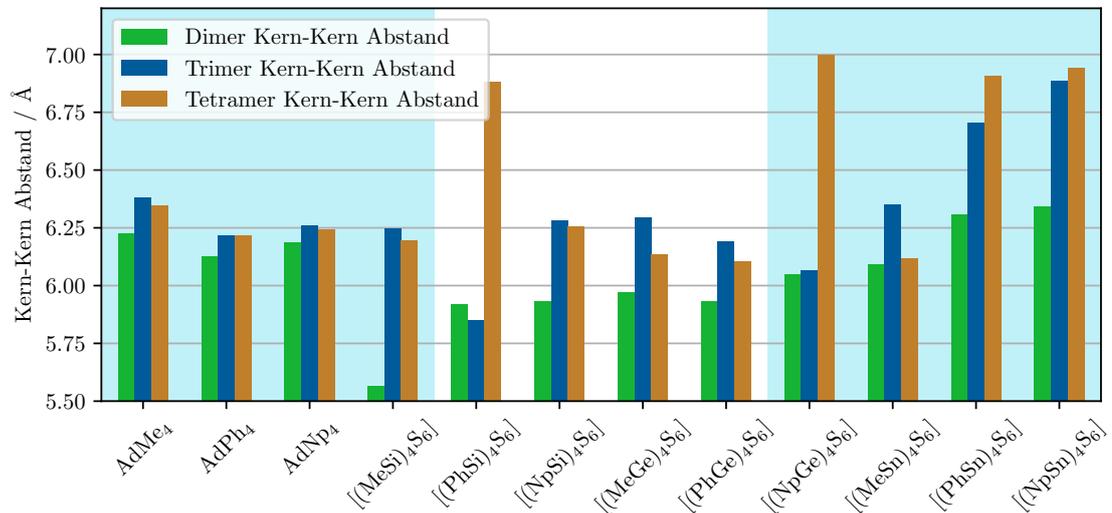


Abbildung 5.13: Vergleich der kürzesten Kern-Kern Abstände der Dimer, Trimer und Tetramer Systeme. Für alle Systeme werden die mit CREST optimierten und mit DFT nachoptimierten Strukturen verwendet (aus Ref. [32], übersetzt und bearbeitet).

Verschiedene Dimerkonfigurationen führen zu unterschiedlichen Kern-Kern Abständen. Die energetisch bevorzugte relative Ausrichtung von zwei Clustern kann sich ändern, wenn dem System weitere Clustermoleküle hinzugefügt werden. So lässt sich beispielsweise für die meisten Trimer- oder Tetramerstrukturen keine exakte Darstellung der energetisch bevorzugten gestaffelten Dimerstruktur finden, was zu größeren Kern-Kern Abständen der Dimere innerhalb dieser Agglomerate führt. Dies zeigt sich auch in der Überlagerung der Minimumstrukturen (Abbildung 5.14) der bevorzugten Dimere, Trimere und Tetramer-Agglomerate. In den größeren Agglomeraten kann eine Vielfalt mehrerer verschiedenen Arten von Cluster-Cluster Wechselwirkungen (3-3, 2-2, 3-2, 1-1, 2-1 und 3-1) erkannt werden. Um die Cluster-Cluster Wechselwirkung eines großen, ausgedehnten Systems darzustellen, erscheint daher die Berücksichtigung mehrerer Dimer Konformer vernünftig.

Für die Bindungsenergien der verschiedenen chemischen Zusammensetzungen über die verschiedenen Systemgrößen hinweg zeigt Abbildung 5.15, dass die Trends der Dimere in Bezug auf den Kerntyp (von {Ad} über {Si₄S₆} und {Ge₄S₆} zu {Sn₄S₆}) und die Substituenten (von Me über Ph zu Np) mit denen der Trimere und Tetramere übereinstimmen. Es sei darauf hingewiesen, dass die durchschnittliche Bindungsenergie pro Molekül mit der Größe des Agglomerats zunimmt (Abbildung 5.15). Dies ist zu erwarten, da der Hauptbeitrag der Bindung zur Bindungsenergie Dispersionswechselwirkungen mittlerer und langer Reichweite sind, welche mit der Gesamtgröße des Systems zunehmen.

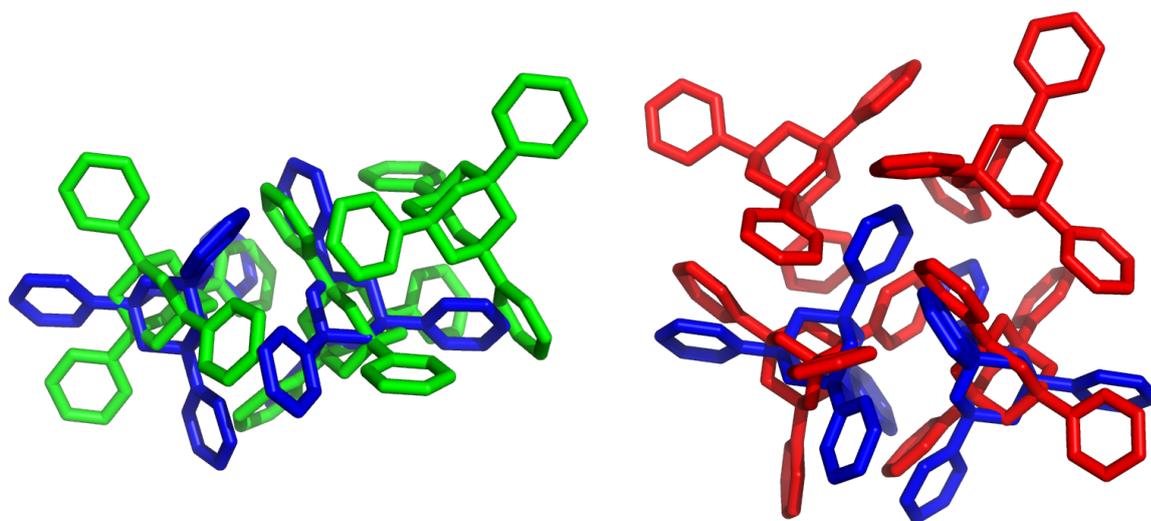


Abbildung 5.14: Überlagerung der Dimer Struktur mit der Trimer Struktur (links) und der Tetramer Struktur (rechts). Für alle Systeme werden die mit CREST optimierten und mit DFT nach-optimierten Strukturen verwendet (aus Ref. [32], übersetzt und bearbeitet).

Zusammenfassend sind die strukturellen Eigenschaften größerer Agglomerate nicht durch die niedrigste energetische Minimumstruktur des Dimers der Clustermoleküle darstellbar. Größere Agglomerate beinhalten eine Vielzahl unterschiedlicher Dimer Konformere, was die Beschränkung auf das energetisch niedrigste Dimer für die Repräsentation der Struktur unzureichend macht. Allerdings gibt die bevorzugte energetische Minimumstruktur des Clusterdimers durchaus Aufschluss darüber, ob eine Kern-Kern- oder eine Substituent-Substituent-Wechselwirkung vorherrscht. Die Tendenzen hinsichtlich der Bindungsenergien der bevorzugten Dimerstrukturen sind übertragbar auf Trimer- und Tetramer-Systeme. Daher ist die Betrachtung der energetischen Eigenschaften anhand von Dimer Modellsystemen durchaus sinnvoll.

5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es werden zwölf unterschiedliche Verbindungen als kleine Modellsysteme untersucht. Für die Strukturen wurden die Kern- und Substituentenstrukturen variiert und

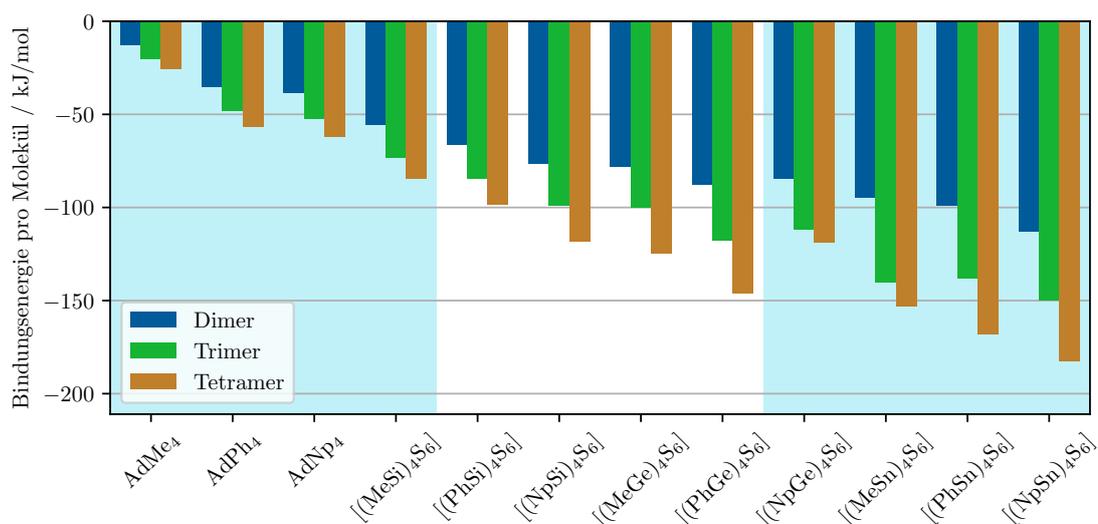


Abbildung 5.15: Vergleich der Bindungsenergien der Dimer, Trimer und Tetramer Systeme normiert auf ein einzelnes Molekül. Für alle Systeme werden die mit CREST optimierten und mit DFT nach-optimierten Strukturen verwendet (aus Ref. [32], übersetzt und bearbeitet).

so die zwölf unterschiedlichen Verbindungen AdMe₄, AdPh₄, AdNp₄, [(SiMe)₄S₆], [(SiPh)₄S₆], [(SiNp)₄S₆], [(GeMe)₄S₆], [(GePh)₄S₆], [(GeNp)₄S₆], [(SnMe)₄S₆], [(SnPh)₄S₆] und [(SnNp)₄S₆] erzeugt. Eine Konformeranalyse identifiziert typische Dimerstrukturen, bei denen sich zeigt, dass geringe Kern-Kern Abstände energetisch bevorzugt werden. Die globale Minimumstruktur ist unabhängig von der chemischen Zusammensetzung die gestaffelte, bei der drei Substituenten des einen Moleküls mit drei Substituenten des anderen Moleküls wechselwirken.

Mit zunehmender Größe des Kerns und der Substituenten nehmen auch die mittel- und langreichweitigen Dispersionswechselwirkungen zu. Die Aufteilung der Bindungsenergie in Beiträge des Kerns und der Substituenten deutet auf eine Dominanz der Kern-Kern Wechselwirkungen bei Clustern mit kleinen Substituenten oder großen Kernen und auf eine Dominanz der Substituent-Substituent Wechselwirkungen bei Clustern mit großen Substituenten oder kleinen Kernen hin. Dieser Einblick in die Cluster-Dimer-Wechselwirkungen könnte als grober Indikator für die Ordnung innerhalb der Materialien dienen, da die isotropen Kern-Kern Wechselwirkungen zu einer geringeren Tendenz zur Ordnung und die Substituent-Substituent Wechselwirkungen zu einem höheren Grad an Ordnung führen könnten. Die Rotationsbarrieren der Substituenten und die potentiellen Energieflächen der Dimerrotationen deuten darauf hin, dass die Substituentenrotationen die Konformere im Material leichter verändern könnten als die Rotation der Dimere aneinander vorbei.

Die Berechnung von Trimer- und Tetramer-Clusteragglomeraten zeigt einen übereinstimmenden Trend mit den Dimeren in Bezug auf den minimalen Kern-Kern Abstand und die Bindungsenergien der globalen Minimalstrukturen. In Bezug auf die Orientierung der Substituenten der Dimere sind die Strukturen jedoch nicht

auf Trimere und Tetramere übertragbar, da innerhalb der größeren Agglomerate eine Vielzahl von Orientierungen vorhanden ist. Die Studie macht deutlich, dass größere Längenskalen für ein detaillierteres strukturelles Verständnis des Materials erforderlich sind.

Die gewonnenen Erkenntnisse über die Wechselwirkungen der Clusterdimere sind sehr wertvoll. Auf der Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse wurde ein Screening-Verfahren entworfen, welches in Anhang C näher beschrieben wird. Der Beitrag der Bindungsenergie kann als grober Indikator für die Ordnung im Material verwendet werden, wenn Kern-Kern- oder Substituent-Substituent-Beiträge dominieren, und die Art der für verschiedene Verbindungen gefundenen Wechselwirkungen kann mit relativ geringem Rechenaufwand verglichen werden. Die in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse sind der erste Schritt zum Verständnis der strukturellen und energetischen Eigenschaften von adamantanähnlichen Clustermaterialien, die einzigartige nichtlineare optische Eigenschaften aufweisen.

Die Darstellung molekularer Clustermoleküle als kleine Dimersysteme ist eine Näherung, welche eine Berechnung der molekularen Wechselwirkungen zwischen zwei Clustern ermöglicht. Diese kann auf größere Systeme übertragen werden, wie in Kapitel 5.2.5 an den Beispielen der Trimere und Tetramere gezeigt wurde. Diese Betrachtung hat allerdings auch gezeigt, dass Dimer-Modellsysteme nicht in der Lage sind, die Strukturen größerer Agglomerate akkurat wiederzugeben. Um jene großen Strukturen zu modellieren und damit der theoretischen Modellierung amorpher Materialien näher zu kommen, werden größere Strukturen erstellt und simuliert. Um dem amorphen Charakter der Materialien gerecht zu werden und die Symmetrie der Festkörper auszuschließen, werden in diesem Kapitel Systeme ohne periodische Randbedingungen berechnet. Die Startstrukturen bestehen aus 100 Molekülen und werden im Folgenden als *Partikel* bezeichnet. Diese Systeme werden des Weiteren aufgrund ihrer Größe von etwa 0,4 nm bis 0,6 nm und des damit einhergehenden Rechenaufwandes nicht mit der DFT, sondern mit einem allgemeinen Kraftfeld, dem GFN-FF Kraftfeld, welches Parameter aller Elemente bis einschließlich Radon besitzt, berechnet [120]. Zur Analyse der Strukturen werden unterschiedliche Methoden angewandt. Einige dieser Methoden sind eigens für die Auswertung dieser Partikel entwickelt worden und werden im Kapitel 6.1 beschrieben. Die Auswertung der unterschiedlichen Aspekte bezüglich Dichte, Bindungsparameter, Winkel- und Abstandsverteilung sowie der Ähnlichkeitsanalyse erfolgt schrittweise im Anschluss an diese Erklärung der Methoden.

6.1 Methoden zur Auswertung

Alle hier vorgestellten Methoden zur Auswertung sind im *ClusterMaster* Python-Modul vorhanden. *ClusterMaster* wurde extra für dieses Forschungsprojekt entwickelt und hat sich als verlässliches Werkzeug für die vollständige Erstellung und Auswertung eben jener Adamantan-artigen Clustersysteme als äußerst nützlich erwiesen.

Durch die Erstellung der Strukturen mit *ClusterMaster* ist aufgrund der Reihenfolge der Atome immer bekannt, welche Atome zu welchem Molekül gehören, sowie deren Zuordnung zu Kern- und Substituenten. Dies ermöglicht eine sehr schnelle und präzise Prozessierung der Moleküle im System, welche als Basis für einige der nachfolgenden Analysemethoden dient.

In den in diesem Kapitel durchgeführten Berechnungen werden Partikel simuliert, welche keine periodischen Randbedingungen besitzen. Daher besitzen diese Partikel

einen hohen Oberflächenanteil. Weil vor allem die Bulk-Eigenschaften betrachtet werden, ist es notwendig, dass die Oberflächenmoleküle des Systems identifiziert und für die spätere Analyse aus dem System entfernt werden. Es werden die Massenschwerpunkte aller Moleküle ermittelt, mit einer konvexen Hülle [221, 222] die äußeren Moleküle identifiziert und aus dem zu analysierenden System entfernt. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.1 beispielhaft für AdPh_4 dargestellt.

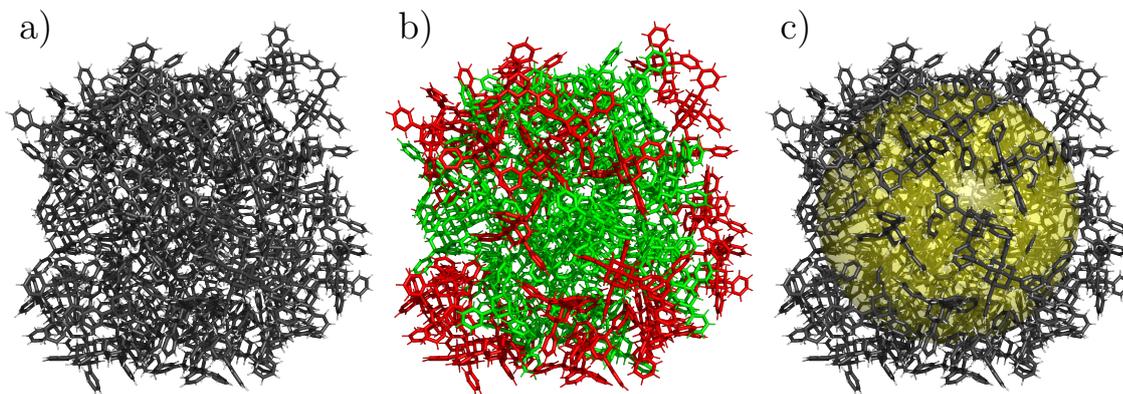


Abbildung 6.1: Ein Partikel aus 100 AdPh_4 Molekülen, welcher ohne periodische Randbedingungen simuliert wurde. a) Gesamter Partikel, direkt aus der MD Simulation erhalten; b) Grün: Bulk Moleküle, Rot: Oberflächenmoleküle. c) Gesamter Partikel mit der Kugel, welche für die Berechnung der Dichte verwendet wurde.

Ebenfalls nicht trivial ist die Ermittlung der Dichte bei nicht-periodischen Systemen. Um eine Dichte berechnen zu können, wird eine Masse und ein Volumen benötigt. Zunächst wird das Volumen ermittelt, indem die außen liegenden Moleküle des Partikels entfernt werden. Anschließend wird ein Radius bestimmt, der näherungsweise ein dichtes Bulk-System des Partikels beinhaltet. Dieser Radius hat seinen Ursprung im Massenzentrum des Partikels und sein Ende bei dem Abstand des Massenzentrums des am weitesten außen liegenden Moleküls, welches als Bulk Molekül klassifiziert wurde. Damit ist ein repräsentatives Volumen bekannt, welches möglichst groß ist, um einen statistisch relevanten Ausschnitt der Struktur zu beschreiben aber gleichzeitig keinen leeren Raum außerhalb des Partikels beinhaltet. Zur Ermittlung der Masse in diesem Volumen werden die Massen aller Atome im Inneren dieser Kugel addiert und die resultierende Masse als Masse des ermittelten Volumens angenommen. Damit kann auch von nicht-periodischen Systemen die Dichte ermittelt werden. Wird dies für alle 50 Bilder einer Trajektorie durchgeführt, wird ein Dichteverlauf wie in Abbildung 6.2 erhalten. Dort ist sehr gut zu erkennen, dass die Dichte über den gesamten Verlauf deutlichen Schwankungen unterliegt. Ab etwa 30-40 ps ändert sich das Mittel der Dichte allerdings nicht mehr stark und es kann angenommen werden, dass die Struktur ausreichend relaxiert ist. Aus diesem Grund werden für statistische Auswertungen, die über die gesamte Trajektorie berechnet, werden nur die Strukturen nach 50 ps Simulationszeit verwendet. Damit stehen 25 der 50 Bilder zur Auswertung bereit, was eine gute statistische Mittlung über ausreichend Daten ermöglicht.

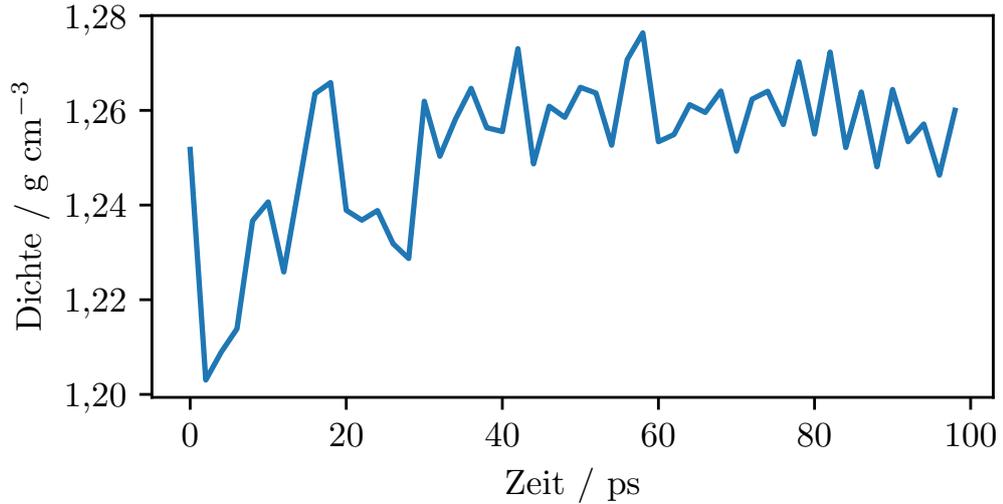


Abbildung 6.2: Dichteverlauf einer Trajektorie am Beispiel von AdPh_4 bei einer Temperatur von 300 K.

Zur statistischen Auswertung von Bindungsparametern werden die prozessierten Trajektorien verwendet. Die Zuordnung aller Atome zu genau einem Molekül bzw. dem Kern oder Substituenten dieses Moleküls ist auch hier von Nutzen, da mit recht einfachen Methoden die Bindungslängen und Winkel in Kern und Substituenten aller Moleküle berechnet und ausgewertet werden können. Zur statischen Auswertung werden die Daten der Bindungslänge und Winkel anschließend in einem Histogramm dargestellt und mit einer Normalverteilung der Formel 6.1 gefittet, wobei x die jeweilige Bindungslänge oder der Bindungswinkel ist. Die Parameter μ und σ repräsentieren den Mittelwert und die Standardabweichung, welche später ausgewertet werden und A ist ein Skalierungsfaktor, welcher in dieser Arbeit keine weitere Bedeutung hat. Dadurch kann einfach der Mittelpunkt sowie die Standardabweichung der Bindungsparameter ermittelt werden. Dieser Fit funktioniert bei der gegebenen Datenmenge sehr gut, wie in Abbildung 6.3 zu sehen und kann daher zur statistischen Auswertung der Bindungsparameter verwendet werden.

$$f(x) = A \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (6.1)$$

Eine Funktion, welche in vielerlei Hinsicht eine hohe Aussagekraft für die Analyse dieser Systeme hat, ist die Paarverteilungsfunktion. Diese Funktion beschreibt allgemein, wie viele Teilchen in welcher Entfernung zu jedem anderen Teilchen zu finden sind (siehe Gleichung 6.2).

$$g(r) = \frac{V}{4\pi r^2 N^2} \left(\sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \right) \quad (6.2)$$

Formel 6.2 stellt die PDF $g(r)$ dar, welche sich vor allem aus der delta-Funktion zwischen r und r_i berechnet. Die PDF beinhaltet noch einen Vorfaktor $\frac{V}{4\pi r^2 N^2}$, welcher das gesamte Volumen V und die Teilchenzahl N beinhaltet. Dies bedeutet, dass für

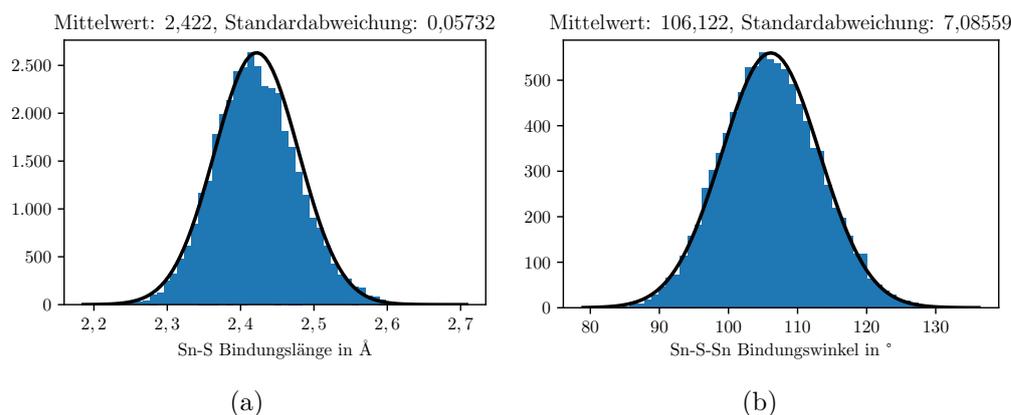


Abbildung 6.3: Statistische Ermittlung der (a) Sn-S Bindungslängen und (b) Sn-S-Sn Bindungswinkel am Beispiel der Trajektorie von $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$. Angegeben sind zusätzlich der Mittelwert und die Standardabweichung der Gaussfunktion.

jeden Wert r die Teilchenabstände gezählt werden, für die r gleich r_{ij} ist. In der Praxis wird statt einem Wert r ein kleines Intervall r bis $r + \delta r$ verwendet.

Da hier genau bekannt ist, welche Atome und Moleküle zu welchen Molekülen und zu welchen Teilen dieses Moleküls gehören, kann nicht nur die PDF für alle Atome berechnet werden, sondern auch für ausgesuchte Teile der Struktur. So werden etwa bei der Berechnung der PDF Wasserstoffatome ignoriert. Es werden aber auch die Massenschwerpunkte ganzer Moleküle oder die Schwerpunkte von Teilen dieser Moleküle als Teilchen angenommen und eine partielle PDF mit z.B. den Massenschwerpunkten ganzer Moleküle oder Substituenten berechnet werden, die wiederum Aussagen über die Verteilung und den Kontakt einzelner Moleküle zulassen.

Die PDF ist eine Methode, die zuverlässig Ergebnisse über die Verteilung der Atome in einem Festkörper zulässt, allerdings ausschließlich die radialen Anteile berücksichtigt und die winkelabhängigen Anteile vollkommen vernachlässigt. Um dennoch Aussagen über die Winkelabhängigkeit der Verteilung der Clustermoleküle treffen zu können, wurde eine weitere Analyse entwickelt. Werden Dimere aus der Trajektorie extrahiert, so kann eines der beiden Moleküle mit dem Kabsch-Algorithmus auf ein Referenzmolekül gedreht werden [225]. Wird das Massenzentrum der beiden Moleküle anschließend auf den gleichen Punkt in einem Koordinatensystem gelegt, stimmt die Position und die Orientierung dieser beiden Moleküle überein. Eines dieser beiden Moleküle kann als Referenz dienen an dem ein Koordinatensystem definiert wird [siehe Abbildung 6.4 (links)]. Nun kann mit dem Massenschwerpunkt des anderen Moleküls die relative Position des zweiten Moleküls im Raum bestimmt werden. Dies wurde für die Vielzahl an Dimersystemen der gesamten auswertbaren Trajektorie durchgeführt, was zu einer Wolken-förmigen Verteilung von Molekülen um ein Referenzmolekül führt [siehe Abbildung 6.4 (Mitte)].

Zur Ermittlung des Polar- und Azimutwinkels wird ein Koordinatensystem in das Referenzmolekül gelegt. Nun können diese Winkel in einer 2-dimensionalen Darstellung

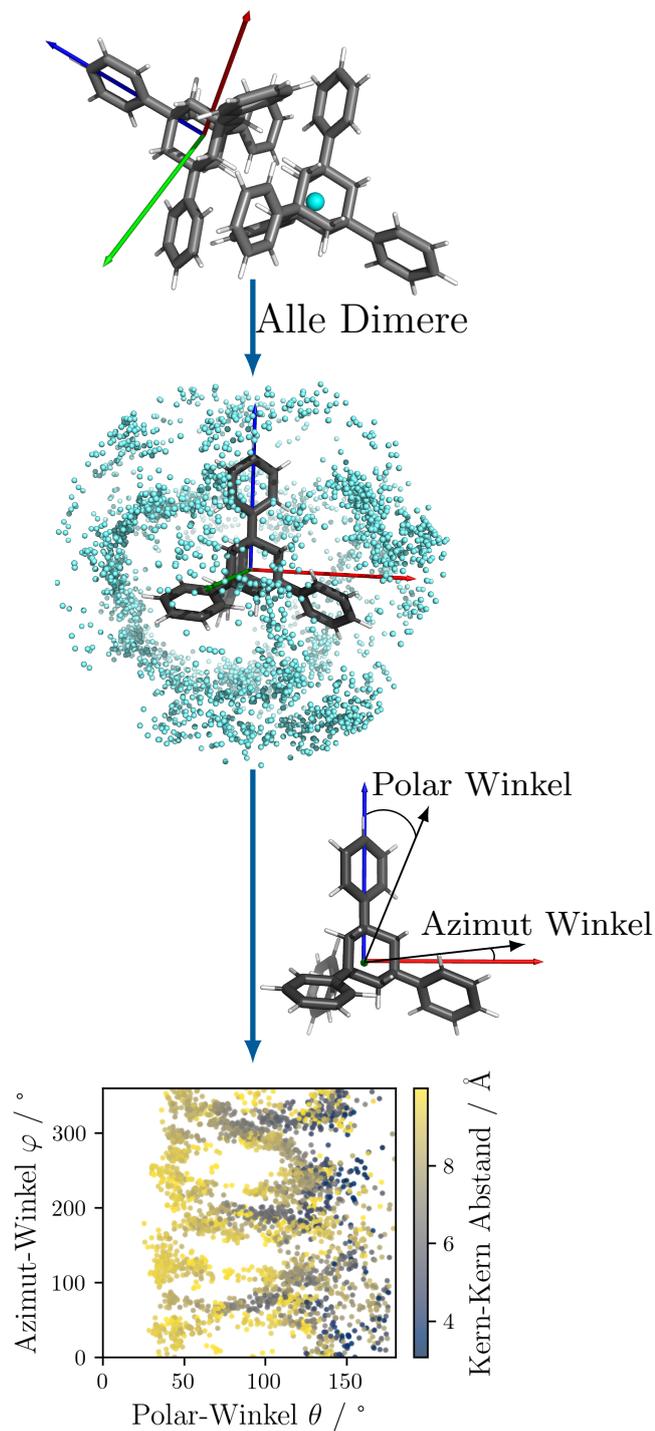


Abbildung 6.4: Verteilung der Moleküle um ein Referenzmolekül in 3D Strukturdarstellung. Links: Bestimmung des Referenzkoordinatensystems an einem Beispieldimer, Mitte: 3D Darstellung aller Massenzentren um das Referenzmolekül, Rechts: 2D Winkeldarstellung mit Abstand.

aufgetragen werden, wodurch Aussagen über die Verteilung der Moleküle zueinander im Raum durch optische Inspektion möglich wird [siehe Abbildung 6.4 (unten)].

Dieses Koordinatensystem wird so gewählt, dass eine Achse exakt durch den Massenschwerpunkt des Kerns und dem Massenschwerpunkt eines der Substituenten geht, während die zweite Achse im 90° Winkel dazu direkt über dem Massenschwerpunkt eines der anderen Substituenten ausgerichtet ist. Zusätzlich wurden die Positionen der Moleküle in Abbildung 6.4 noch entsprechend ihres Abstandes zum Massenzentrum des Referenzmoleküls eingefärbt. Damit kann einfach die Position mehrerer tausend Moleküle um ein Referenzmolekül bestimmt werden und es kann gesehen werden, in welchem Abstand und bei welchem Winkel zu einem Molekül sich besonders viele oder wenige benachbarte Moleküle befinden.

Schließlich werden die extrahierten Dimerstrukturen im Hinblick auf strukturelle Ähnlichkeit untersucht. Diese Untersuchung hat das Ziel, grundlegende Ähnlichkeiten zwischen den atomaren Strukturen der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen zu finden. Diese Analyse ist als Ergänzung der in Kapitel 5.2.3 identifizierten Dimer-Strukturen gedacht, welche nur die Kern-Kern-Abstände der unterschiedlichen Systeme quantifiziert. Zu diesem Zweck wurde die Methode der glatten Überlappung atomarer Potentiale (engl. *Smooth overlap of atomic potentials*, SOAP), wie sie im Python-Modul *DScribe* implementiert ist, verwendet, um ein Powerspektrum zu erstellen, welches ein großer Vektor ohne physikalische Bedeutung für jede Dimerstruktur ist [226–229].

Da die verschiedenen chemischen Zusammensetzungen unterschiedliche Elemente haben, werden in der SOAP-Methode unterschiedliche atomare Potentiale für die chemischen Strukturen definiert. Dies verhindert eine Vergleichbarkeit von Systemen mit unterschiedlichen Elementen. Um die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Systeme zu gewährleisten, wurden für alle schweren Atomtypen (C, S, Si, Ge, Sn) die gleichen Kernpotentiale verwendet. Die Wasserstoffatome wurden bei dieser Analyse nicht berücksichtigt. Die erhaltenen Powerspektren sind hochdimensional und daher nicht für die Darstellung in zwei Dimensionen geeignet. Aus diesem Grund wurde die Dimensionalität der Powerspektren mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse (engl. *principle component analysis*, PCA), wie sie im Python-Modul *Scikit-Learn* implementiert ist, auf zwei Dimensionen reduziert [222]. Die Darstellung als 2D-Streudiagramm ermöglicht einen einfachen Vergleich der rein geometrischen Merkmale der extrahierten Dimerstrukturen. Die 2D-Streudiagramme der Strukturen mit gleicher Zusammensetzung (Kernstruktur und Substituenten) werden verglichen, was sich auch bei Studien zum Konfigurationsraum verschiedener organischer Moleküle [227], zur Festkörperstruktur von Azaphenacenen [230], zur Bildung verschiedener Eisstrukturen [231] und zu den Festkörperstrukturen von Phenacenen [232] als nützlich erwiesen hat. Wird die chemische Zusammensetzung variiert, ändern sich die Basisfunktionen, welche von der SOAP-Methode verwendet werden. Dadurch ändern sich auch fundamentale Eigenschaften des Powerspektrums, wie etwa die Länge des komplexen Vektors und ein Vergleich ist nicht mehr möglich.

Ausgehend von den SOAP-Powerspektren können Methoden des maschinellen Lernens angewandt werden um die vielen Dimerstrukturen zu gruppieren, die aus einer molekulardynamischen Simulation erhalten werden. Als besonders geeignet für die Gruppierung chemischer Systeme hat sich die Clustering-Methode HDBSCAN (engl. *hierarchical density based clustering*) erwiesen [233]. So werden unterschiedliche

Strukturgruppen erhalten, die Dimere mit ähnlicher atomarer Struktur zusammenfassen. Da diese Daten immer noch hochdimensional sind, werden sie zur besseren Darstellung mit einer Hauptkomponentenanalyse auf zwei Dimensionen projiziert, was die Darstellung deutlich vereinfacht [234–236].

6.2 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die in Kapitel 6.1 vorgestellten Methoden für die Auswertung der MD mit 100 Molekülen der zwölf unterschiedlichen Zusammensetzungen genutzt: AdMe_4 , AdPh_4 , AdNp_4 , $[\text{MeSi}]_4\text{S}_6$, $[\text{PhSi}]_4\text{S}_6$, $[\text{NpSi}]_4\text{S}_6$, $[\text{MeGe}]_4\text{S}_6$, $[\text{PhGe}]_4\text{S}_6$, $[\text{NpGe}]_4\text{S}_6$, $[\text{MeSn}]_4\text{S}_6$, $[\text{PhSn}]_4\text{S}_6$ und $[\text{NpSn}]_4\text{S}_6$. Damit sind alle Strukturen analog zu der zuvor erfolgten Dimer Studie berechnet worden, was die Ermittlung der Korrelationen zwischen kleinen Modellsystemen und großen ausgedehnten Systemen ermöglicht.

6.2.1 Dichte der Materialien

Da das Ergebnis bei der Berechnung der Dichte mit der vorgestellten Methode einigen Schwankungen unterliegt, wird hier die gemittelte Dichte der letzten 25 Bilder der Trajektorie als endgültige Dichte der Materialien verwendet. Nachdem die Simulation 50 ps durchgeführt wurde, ist anzunehmen, dass Artefakte der anfänglichen Packung der Moleküle nicht mehr vorhanden sind und die Dichte nur noch um einen Mittelwert schwankt, wie in Abbildung 6.2 dargestellt. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Tabelle 6.1 dargestellt.

Tabelle 6.1: Ermittelte Dichte der unterschiedlichen Materialien, berechnet mit der in Kapitel 6.1 vorgestellten Methode.

Verbindung	Dichte / g cm^{-3}
AdMe_4	0,953
$[(\text{SiMe})_4\text{S}_6]$	1,644
$[(\text{GeMe})_4\text{S}_6]$	2,350
$[(\text{SnMe})_4\text{S}_6]$	2,793
AdPh_4	1,260
$[(\text{SiPh})_4\text{S}_6]$	1,566
$[(\text{GePh})_4\text{S}_6]$	1,926
$[(\text{SnPh})_4\text{S}_6]$	2,218
AdNp_4	1,269
$[(\text{SiNp})_4\text{S}_6]$	1,524
$[(\text{GeNp})_4\text{S}_6]$	1,792
$[(\text{SnNp})_4\text{S}_6]$	2,052

Experimentelle Werte zur Evaluation können nur für zwei Clustermaterialien ermittelt werden, da viele dieser Materialien als amorphes Pulver vorliegen. Diese sind AdPh_4 mit einer experimentellen Dichte von $1,235 \text{ g cm}^{-3}$ und $[(\text{SiPh})_4\text{S}_6]$ mit einer experimentellen Dichte von $1,437 \text{ g cm}^{-3}$. Diese Daten erfüllen den Trend der berechneten Werte ($1,260 \text{ g cm}^{-3}$ für AdPh_4 und $1,566 \text{ g cm}^{-3}$ für $[(\text{SiPh})_4\text{S}_6]$). Es sei jedoch erwähnt, dass die experimentelle Dichte an einem kristallinen Material gemessen wurde und daher nicht direkt vergleichbar mit den hier untersuchten nicht-periodischen Partikeln ist.

Die Dichten der Systeme in Tabelle 6.1 zeigen einen deutlich ansteigenden Trend innerhalb der jeweils gleich substituierten Verbindungen von Adamantan über $\{\text{Si}_4\text{S}_6\}$ und $\{\text{Ge}_4\text{S}_6\}$ zu $\{\text{Sn}_4\text{S}_6\}$. Dieser Trend ist zu erwarten, da die Kernsysteme alle ähnlich groß sind, aber die durchschnittliche Masse der Atome in den Kernsystemen stetig zunimmt.

Bei den Substituenten ist der Trend nicht linear. Hier scheint das Verhältnis Substituenten-Atome gegen Kern-Atome und das atomare Gewicht der Kern-Atome einen größeren Einfluss zu haben als die Unterschiede zwischen den Substituenten. So wird die Dichte der Sn-basierten Systeme von Methyl zu Naphtyl immer kleiner, da mehr und mehr Raum von den leichteren Kohlenstoff und Wasserstoffatomen eingenommen wird. Das gleiche geschieht für die $\{\text{Ge}_4\text{S}_6\}$ und $\{\text{Si}_4\text{S}_6\}$ basierten Strukturen, wenn auch deutlich schwächer ausgeprägt. Lediglich für die Adamantan basierten Strukturen wird die Dichte mit zunehmender Größe der Substituenten immer größer. Dies ist mit der bedeutend größeren dispersiven Wechselwirkung der größeren Substituenten zu erklären, welche die attraktiven Kräfte zwischen den Molekülen erhöhen und damit zu einer dichteren Packung dieser führen.

6.2.2 Statistische Untersuchung der Strukturparameter

Wie im Kapitel 6.1 erläutert, werden an dieser Stelle die Bindungslängen und Bindungswinkel der verschiedenen Verbindungen der Partikel untersucht. Dazu wurde für jede Verbindung und jede der betrachteten Bindungen ein Diagramm analog zu jenem in Abbildung 6.3 erzeugt und die unterschiedlichen Bindungslängen und Bindungswinkel der verschiedenen Systeme werden als Histogramm untersucht und mit einer Gauss-Funktion gefittet, um die mittleren Bindungslängen und deren Standardabweichungen zu ermitteln. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.2 gezeigt.

Bei den Bindungslängen in Tabelle 6.2 zeigt sich, dass sich nur solche Bindungen in ihrer Länge unterscheiden, an denen unterschiedliche Kernatome beteiligt sind. Dies sind die T-E und die T- C_{sub} Bindungen. Diese Bindungen werden mit der Größe der beteiligten Atome länger ($\text{C} < \text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn}$). Neben der Gesamtlänge der Bindung steigt auch die Standardabweichung dieser an. Dies ist mit der größeren Polarisierbarkeit der größeren Atome zu begründen, die ein flacheres Potential zur Folge haben und so größere Schwingungsamplituden ermöglichen. Allerdings ist die Standardabweichung mit weniger als 2,5 % in allen Fällen sehr gering. Dies deutet darauf hin, dass bei 300 K kaum Bindungslängenschwingungen angeregt werden.

Tabelle 6.2: Bindungslängen der verschiedenen Strukturen und deren Standardabweichungen. Es wurden die Bindungen der letzten 25 Bilder der Trajektorie für die Analyse verwendet. Dabei steht der Index *Sub* dafür, dass das Atom Teil der Substituenten ist, während der Index *Kern* die Zugehörigkeit zum Kern der Struktur markiert.

Bindung	AdMe ₄ /Å	[(SiMe) ₄ S ₆]/Å	[(GeMe) ₄ S ₆]/Å	[(SnMe) ₄ S ₆]/Å
T-E	1,562 (0,035)	2,165 (0,048)	2,225 (0,053)	2,419 (0,057)
T-C _{sub}	1,543 (0,036)	1,874 (0,040)	1,958 (0,047)	2,149 (0,050)
C _{sub} -H	1,094 (0,029)	1,090 (0,029)	1,089 (0,029)	1,090 (0,029)
C _{kern} -H	1,098 (0,029)	-/-	-/-	-/-
Bindung	AdPh ₄ /Å	[(SiPh) ₄ S ₆]/Å	[(GePh) ₄ S ₆]/Å	[(SnPh) ₄ S ₆]/Å
T-E	1,562 (0,035)	2,167 (0,047)	2,227 (0,055)	2,422 (0,057)
T-C _{sub}	1,540 (0,034)	1,858 (0,039)	1,937 (0,045)	2,104 (0,048)
C _{sub} -C _{sub}	1,386 (0,026)	1,383 (0,025)	1,383 (0,026)	1,383 (0,026)
C _{sub} -H	1,080 (0,028)	1,081 (0,028)	1,081 (0,028)	1,081 (0,027)
C _{kern} -H	1,097 (0,029)	-/-	-/-	-/-
Bindung	AdNp ₄ /Å	[(SiNp) ₄ S ₆]/Å	[(GeNp) ₄ S ₆]/Å	[(SnNp) ₄ S ₆]/Å
T-E	1,565 (0,036)	2,167 (0,049)	2,226 (0,055)	2,422 (0,058)
T-C _{sub}	1,550 (0,035)	1,863 (0,039)	1,946 (0,046)	2,105 (0,078)
C _{sub} -C _{sub}	1,399 (0,038)	1,389 (0,036)	1,388 (0,036)	1,388 (0,036)
C _{sub} -H	1,080 (0,028)	1,080 (0,028)	1,080 (0,028)	1,081 (0,028)
C _{kern} -H	1,095 (0,039)	-/-	-/-	-/-

Bei den Bindungswinkeln in Tabelle 6.3 kann ein ähnlicher Trend wie bei den Bindungslängen erkannt werden. Auch hier sind die größten Änderungen bei den unterschiedlichen Kernatomen zu erkennen, während die anderen Atome lediglich kleine Abweichungen zeigen, die auf statistisches Rauschen zurückzuführen sind. Hier ist die erhöhte Standardabweichung der Bindungsparameter für Elemente mit höherer Polarisierbarkeit noch größer. So zeigen die {Sn₄S₆} basierten Systeme mit etwa 7% eine deutlich größere Standardabweichung als alle anderen Systeme, welche eine Standardabweichung von lediglich 2,5 bis 5% vorweisen. Dies legt nahe, dass die Kernstruktur von {Sn₄S₆} deutlich flexibler ist, als die {Si₄S₆}- und {Ge₄S₆}-Kernstrukturen, wobei die Adamantan-Einheiten von den Kernverformungsschwingungen weitgehend unbeeinflusst bleiben. Eine flexiblere Molekülstruktur kann mit einer geringeren Ordnung der Moleküle im Festkörper verbunden sein, weshalb {Sn₄S₆}-basierte Strukturen eher dazu neigen, eine amorphe Struktur anzunehmen als z.B. {Si₄S₆}-basierte Strukturen. Und in der Tat konnte genau dieses Verhalten für das kristalline [(PhSi)₄S₆] und das amorphe [(PhSn)₄S₆] experimentell festgestellt werden [29].

Tabelle 6.3: Bindungswinkel der verschiedenen Strukturen und deren Standardabweichung. Es wurden alle Winkel der letzten 25 Bilder der Trajektorie für die Analyse verwendet.

Winkel	AdMe ₄ /°	[(SiMe) ₄ S ₆]/°	[(GeMe) ₄ S ₆]/°	[(SnMe) ₄ S ₆]/°
T-E-T	109,4 (3,1)	105,6 (5,1)	105,7 (4,3)	107,2 (6,7)
E-T-E	109,4 (3,1)	111,0 (6,1)	111,1 (4,6)	109,9 (8,3)
H-C _{sub} -H	107,8 (5,0)	108,9 (5,2)	109,1 (5,0)	108,7 (5,0)
C _{kern} -C _{kern} -H _{kern}	109,7 (4,3)	-/-	-/-	
Winkel	AdPh ₄ /°	[(SiPh) ₄ S ₆]/°	[(GePh) ₄ S ₆]/°	[(SnPh) ₄ S ₆]/°
T-E-T	109,4 (3,3)	105,5 (5,3)	105,4 (4,5)	106,1 (7,1)
E-T-E	109,4 (3,3)	111,0 (6,6)	111,2 (4,9)	110,3 (9,3)
H-C _{sub} -C _{sub}	119,5 (3,9)	119,7 (3,9)	119,8 (4,0)	119,8 (3,9)
C _{sub} -C _{sub} -C _{sub}	119,8 (2,9)	119,8 (2,7)	119,8 (2,7)	119,8 (2,7)
C _{kern} -C _{kern} -H _{kern}	109,5 (4,4)	-/-	-/-	
Winkel	AdNp ₄ /°	[(SiNp) ₄ S ₆]/°	[(GeNp) ₄ S ₆]/°	[(SnNp) ₄ S ₆]/°
T-E-T	109,3 (3,9)	107,0 (5,3)	106,5 (4,6)	106,8 (7,2)
E-T-E	109,3 (3,9)	110,2 (6,7)	110,7 (4,9)	109,7 (10,0)
H-C _{sub} -C _{sub}	119,3 (4,0)	119,4 (3,9)	119,4 (3,9)	119,5 (3,9)
C _{sub} -C _{sub} -C _{sub}	120,1 (3,2)	120,2 (2,9)	120,2 (2,9)	120,2 (2,9)
C _{kern} -C _{kern} -H _{kern}	109,5 (4,6)	-/-	-/-	

6.2.3 Paarverteilungsfunktionen

Die PDFs können auf verschiedene Teile der Moleküle angewendet werden. Um einen guten Überblick über verschiedene PDF zu erhalten werden hier für jedes System vier unterschiedliche PDFs untersucht. Die Abkürzung pPDF bezeichnet dabei die partielle Paarverteilungsfunktion:

PDF_{ges} Bei der gesamt PDF werden alle Atome als Grundlage zur Berechnung der PDF verwendet.

PDF_{ges/oH} Um einen besseren Überblick der Verteilung der schweren Atome zu erhalten werden hier die Wasserstoffatome nicht berücksichtigt.

pPDF_{Mol} Bei dieser pPDF wurden lediglich die Massenschwerpunkte der vollständigen Moleküle berücksichtigt.

pPDF_{Sub} Bei dieser pPDF wurden die Massenschwerpunkte der Substituenten als Grundlage der pPDF verwendet. Dies ermöglicht eine differenziertere Betrachtung der Molekülkomponenten.

Da die PDF jeweils nur aus einer Struktur berechnet werden kann, wurden hier die letzten Bilder der Trajektorien noch einmal mit GFN-FF nachoptimiert. Dies bietet im Vergleich mit den nichtoptimierten Bildern der Trajektorie eine repräsentativere PDF, da die Struktur ihrem thermodynamischen Minimum näher ist. Auslenkungen

einzelner Atome, welche nur temporär durch Bindungsschwingungen verursacht werden, sind in der optimierten Struktur nicht mehr vorhanden. Damit werden schärfere Peaks erhalten, die besser zuzuordnen sind. Zunächst wird die PDF_{ges} aller Atome der verschiedenen Strukturen im Bereich bis 5 \AA betrachtet. Bei Radien von mehr als 5 \AA können keine Peaks mehr identifiziert werden, daher ist in diesem Bereich keine Auswertung mehr möglich. Die PDF_{ges} sind in Abbildung 6.5 dargestellt.

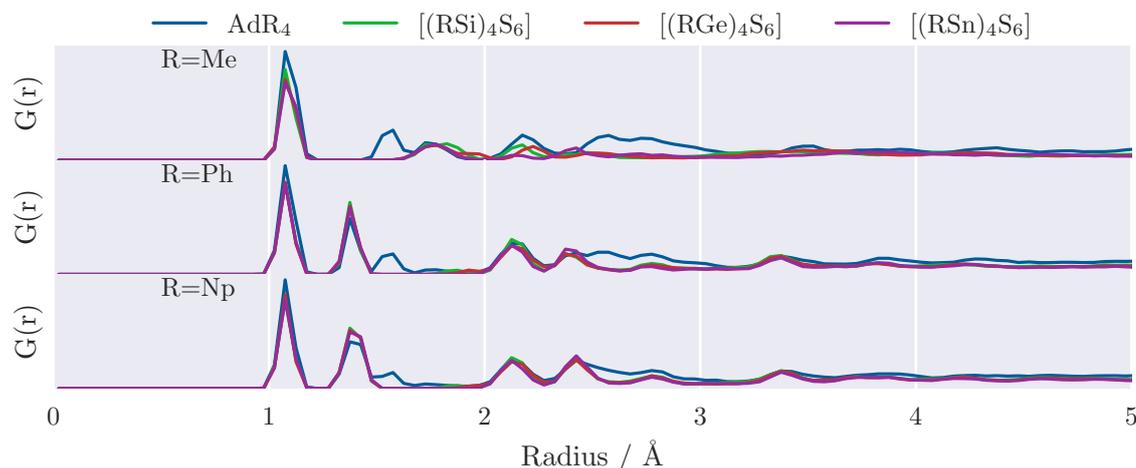


Abbildung 6.5: PDF_{ges} der unterschiedlichen chemischen Systeme, berechnet nach der Formel 6.2. Es sind jeweils alle Kernstrukturen gezeigt mit den Substituenten: Methyl (oben), Phenyl (mitte), Naphtyl (unten). Alle PDFs sind einzeln gezeigt in Anhang E (Abbildung E.1.)

Die klar definierten Peaks unterhalb von 3 \AA stellen die gut definierte atomare Struktur innerhalb der Moleküle dar. Das Fehlen solcher klar definierten Peaks jenseits von $3\text{-}4 \text{ \AA}$ in Abbildung 6.5 deutet auf eine größere Variation der Konfigurationen und damit eine größere Tendenz zur Bildung amorpher Strukturen der simulierten Partikel hin [53, 237]. Die PDF_{ges} eignet sich nicht für die Auswertung der intermolekularen Bindungen, da im Bereich ab 4 \AA bis 5 \AA keine Peaks mehr zu identifizieren sind.

Der erste Peak bei $1,2 \text{ \AA}$ repräsentiert klar eine C-H Bindung, die in allen Systemen vorkommt. Der Unterschied zwischen $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ und $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ ist vernachlässigbar klein und kann in dieser Darstellung nicht aufgelöst werden. Bei AdMe_4 ist ein großer Peak bei $1,5 \text{ \AA}$ erkennbar, der die $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-C}_{\text{sp}^3}$ -Bindungen darstellt. Ein dritter Peak ist bei etwa $2,1 \text{ \AA}$ bis $2,2 \text{ \AA}$ erkennbar. Dieser stellt eine C-C-H Bindung dar. Der vierte Peak bei etwa $2,5 \text{ \AA}$ ist die Bindung zweier C_{sp^3} -Atome zweiter Ordnung, der Peak bei 3 \AA ist die Bindung dritter Ordnung. Diese Bindungsabstände sind in Abbildung 6.6 am Beispiel von AdPh_4 verdeutlicht. Die anorganischen Strukturen haben keinen Peak bei $1,4 \text{ \AA}$, da sie keine $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-C}_{\text{sp}^3}$ -Bindungen aufweisen. Bei den anorganischen Strukturen gibt es drei Peaks im Bereich unterhalb von 3 \AA . Der erste repräsentiert analog zum AdMe_4 die C-H Bindung der Substituenten. Der zweite Peak stellt die T- C_{Sub} Bindung dar und variiert zwischen $1,87 \text{ \AA}$ für die Si-C Bindung und $2,16 \text{ \AA}$ für die Sn-C Bindung. Der dritte Peak im Bereich unterhalb von 3 \AA repräsentiert die T-E Bindung erster Ordnung. Auch diese variiert mit den unterschiedlichen anorganischen Elementen zwischen $2,17 \text{ \AA}$ für die Si-S Bindung und $2,44 \text{ \AA}$ für die

Sn-S Bindung. Die Bindungen höherer Ordnung sind erst bei einem Radius von mehr als $3,5 \text{ \AA}$ zu finden. Diese Bindungen sind allerdings bereits wegen der erhöhten Flexibilität der anorganischen Kernstrukturen deutlich abgeflacht und verbreitert und daher nur schwer erkennbar.

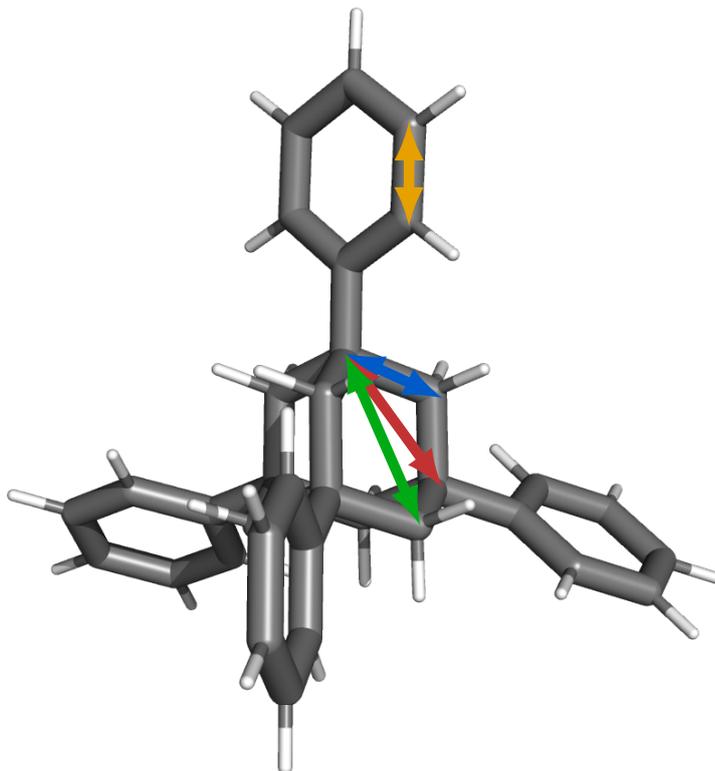


Abbildung 6.6: Es sind intramolekulare Atomabstände gezeigt, wie sie in den PDF_{ges} und $\text{PDF}_{\text{ges/oH}}$ in den Abbildungen 6.5 und 6.7 analysiert werden. Diese sind der direkte **T-E** Abstand (Bindung der Kernatome erster Ordnung, blau, $1,54 \text{ \AA}$), der **T-E-T**-Abstand (Bindung der Kernatome zweiter Ordnung, rot, $2,55 \text{ \AA}$), der **T-E-T-E**-Abstand (Bindung der Kernatome dritter Ordnung, grün, $2,95 \text{ \AA}$) und der Abstand der aromatischen Kohlenstoffe innerhalb der Ph und Np Substituenten (orange, $1,40 \text{ \AA}$).

Alle diese Peaks, welche die Kernstruktur darstellen, sind auch bei den Phenyl- und Naphthyl Strukturen zu beobachten. Zusätzlich zu diesen Peaks der Kerne zeigen die phenyl- und naphthyl-substituierten Moleküle Peaks bei etwa $1,4 \text{ \AA}$, was die $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^2}$ -Bindung erster Ordnung der Substituenten darstellt, und bei $2,4 \text{ \AA}$, welcher die $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^2}$ -Bindung zweiter Ordnung darstellt.

Die $\text{PDF}_{\text{ges/oH}}$ bietet in Kombination mit der PDF_{ges} eine etwas detailliertere Auflösung der PDF der Kernstrukturen (siehe Abbildung 6.7). Durch den Wegfall des sehr scharfen und intensiven C-H Peaks bei $1,2 \text{ \AA}$ ist die Struktur der PDF zwischen $1,5$ und 3 \AA besser erkennbar und die beschriebenen Zusammenhänge sind noch besser zuzuordnen. Bei der $\text{PDF}_{\text{ges/oH}}$ ist noch besser zu erkennen, dass die

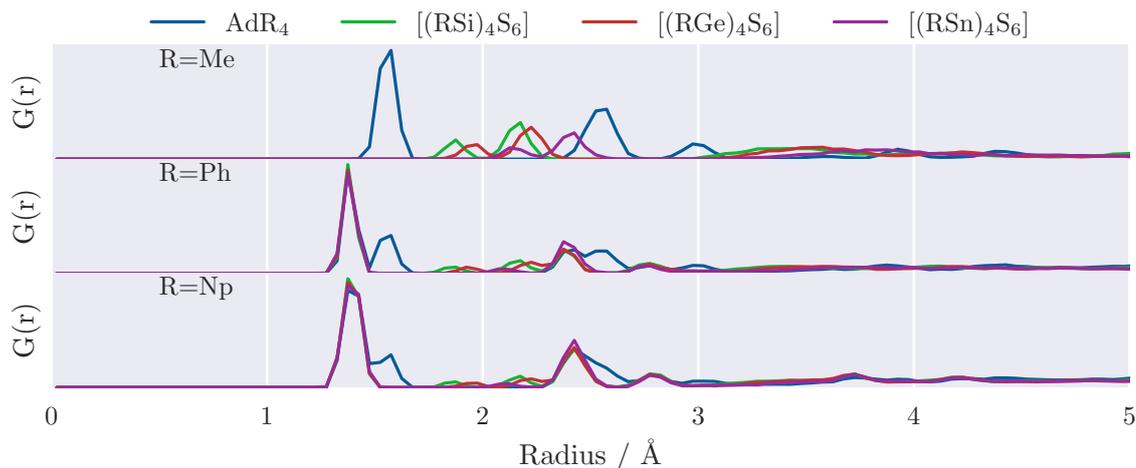


Abbildung 6.7: $\text{PDF}_{\text{ges/oH}}$ unterschiedlichen chemischen Systeme, berechnet nach der Formel 6.2. Es sind jeweils alle Kernstrukturen gezeigt mit den Substituenten: Methyl (oben), Phenyl (mitte), Naphtyl (unten). Alle PDFs sind einzeln gezeigt in Anhang E (Abbildung E.2.)

PDFs der anorganischen Systeme untereinander sehr ähnlich, jedoch aufgrund der unterschiedlichen Bindungslängen von Si-S, Ge-S und Sn-S gegeneinander verschoben sind. Die Peaks der ersten und zweiten Ordnung sind aus dem gleichen Grund mit steigender T-E Bindungslänge etwas weiter auseinander. Dies ist vor allem für die Methyl substituierten Strukturen sehr gut erkennbar. So sind für alle drei Systeme der Form $[(\text{MeT})_4\text{S}_6]$ ($T = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) zunächst ein kleiner, dann ein größerer Peak erkennbar. Dieses Muster wiederholt sich für alle drei Systeme, verschiebt sich aber, da die Atome und damit die Bindungslängen variieren. Auch für $[(\text{PhT})_4\text{S}_6]$ ($T = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) ist dieses Muster zu erkennen, wenn auch etwas weniger deutlich, da hier die ersten Peaks recht klein sind. Dies ist mit der Höhe des ersten Peaks zu erklären, der die C-C Bindungen der Phenyl Substituenten darstellt und wegen dessen hoher Intensität die Intensitäten der anderen Peaks relativ dazu kleiner sind.

Informationen über die nahen Konfigurationsschalen, in Radien kleiner als 20 \AA , werden durch die Berechnung der pPDF_{Mol} erhalten. Bei der Berechnung der pPDF_{Mol} wird ausschließlich der Koordinatenvektor des Massenzentrums ganzer Moleküle berücksichtigt und ist in Abbildung 6.8 gezeigt.

Die möglichen Peaks der pPDF_{Mol} sind in Abbildung 6.9 veranschaulicht. Die pPDF_{Mol} der methylsubstituierten Verbindungen zeigen einen deutlichen, aber sehr breiten Peak im Bereich zwischen 6 und 10 \AA , der die erste Koordinationsschale um das Molekül darstellt. Das Tal der pPDF_{Mol} bei 10 \AA deutet auf die Abwesenheit von Molekülen in diesem Abstand hin. Somit stellt dieses Tal bei 10 \AA eine Abtrennung der ersten Schale nächster Nachbarn von den weiter entfernten Schalen dar. Für die pPDF_{Mol} von Verbindungen mit Phenyl- und Naphthylsubstituenten ist mit Ausnahme von AdPh_4 keine derartige Abnahme nach der ersten Nachbarschale zu beobachten. Lediglich AdPh_4 zeigt ein leichtes Tal bei etwa 8 \AA , welches aber nicht für die anorganischen Systeme beobachtet werden kann. Somit kann für die

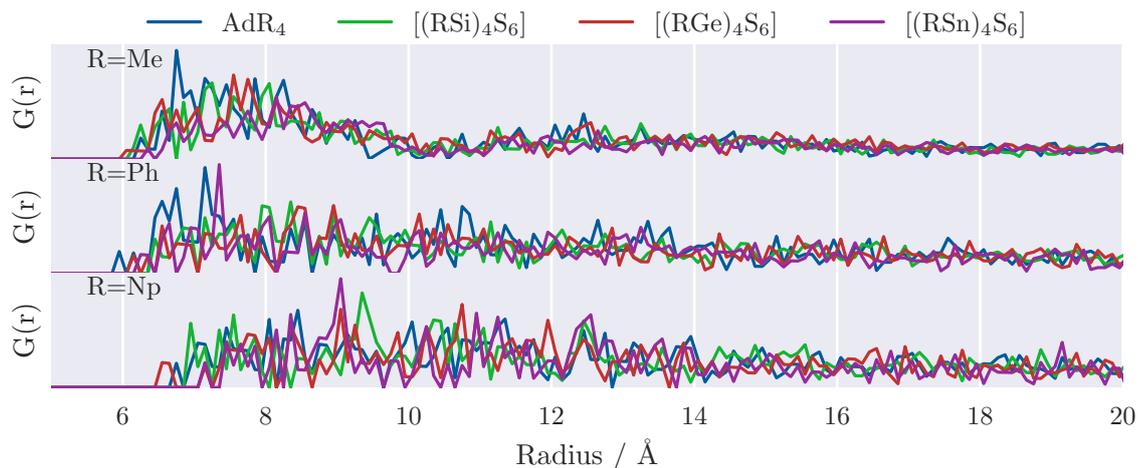


Abbildung 6.8: $pPDF_{Mol}$ der unterschiedlichen chemischen Systeme, berechnet nach der Formel 6.2. Es sind jeweils alle Kernstrukturen gezeigt mit den Substituenten: Methyl (oben), Phenyl (mitte), Naphtyl (unten). Alle PDFs sind einzeln gezeigt in Anhang E (Abbildung E.3.)

meisten Systeme keine erste Schale von benachbarten Molekülen allein anhand des radialen Abstands bestimmt werden. Dies ist in Übereinstimmung mit der Analyse unterschiedlicher Konformere der Dimer-Modellsysteme, bei denen sich eine deutlich größere Streuung der Kern-Kern Abstände bei den Ph und Np substituierten Materialien gezeigt hat. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Distanz zwischen den Massenschwerpunkten der Moleküle in guter Näherung mit dem Kern-Kern Abstand übereinstimmt. Für die Ph und Np substituierten Systeme sind die Kern-Kern Abstände von Konformeren direkter Nachbarn sehr unterschiedlich, sodass anhand der PDF und $pPDF$ nicht zwischen Nachbarn erster und zweiter Ordnung separiert werden kann.

Schließlich wird die $pPDF_{Sub}$ diskutiert, welche in Abbildung 6.10 dargestellt ist. Die $pPDF_{Sub}$ der Methylsubstituenten Clustermoleküle zeigen sehr deutliche Peaks an Radien, an denen intramolekulare Substituenten-Substituenten-Wechselwirkungen zu erwarten sind. Diese sind bei etwa 5 Å für $AdMe_4$, 6,5 Å für $[(MeSi)_4S_6]$, 6,7 Å für $[(MeGe)_4S_6]$ und 7,2 Å für $[(MeSn)_4S_6]$ lokalisiert. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit den intramolekularen Substituentenabständen der DFT-optimierten Clustermomere überein (5,04 Å für $AdMe_4$, 6,48 Å für $[(MeSi)_4S_6]$, 6,75 Å für $[(MeGe)_4S_6]$ und 7,41 Å für $[(MeSn)_4S_6]$). Diese Peaks verbreitern sich für die $\{Si_4S_6\}$ - und $\{Ge_4S_6\}$ -basierten Verbindungen und insbesondere für die $\{Sn_4S_6\}$ -basierten Verbindungen im Vergleich zu den organischen Adamantanverbindungen aufgrund der größeren Flexibilität der Kernstrukturen. Bei den Verbindungen mit den Phenylsubstituenten sind diese Peaks ebenfalls vorhanden, allerdings bei Abständen von 7,3 Å für $AdPh_4$, 8,6 Å für $[(PhSi)_4S_6]$, 9,0 Å für $[(PhGe)_4S_6]$ und 9,3 Å für $[(PhSn)_4S_6]$. Diese intramolekularen Abstände stimmen auch mit den Abständen der DFT-optimierten Clustermomere überein (7,37 Å für $AdPh_4$, 8,76 Å für $[(PhSi)_4S_6]$, 8,99 Å für $[(PhGe)_4S_6]$ und 9,60 Å für $[(PhSn)_4S_6]$). Die intramolekularen Abstände der Substituenten sind durch die atomare Struktur der Clustermoleküle definiert und daher

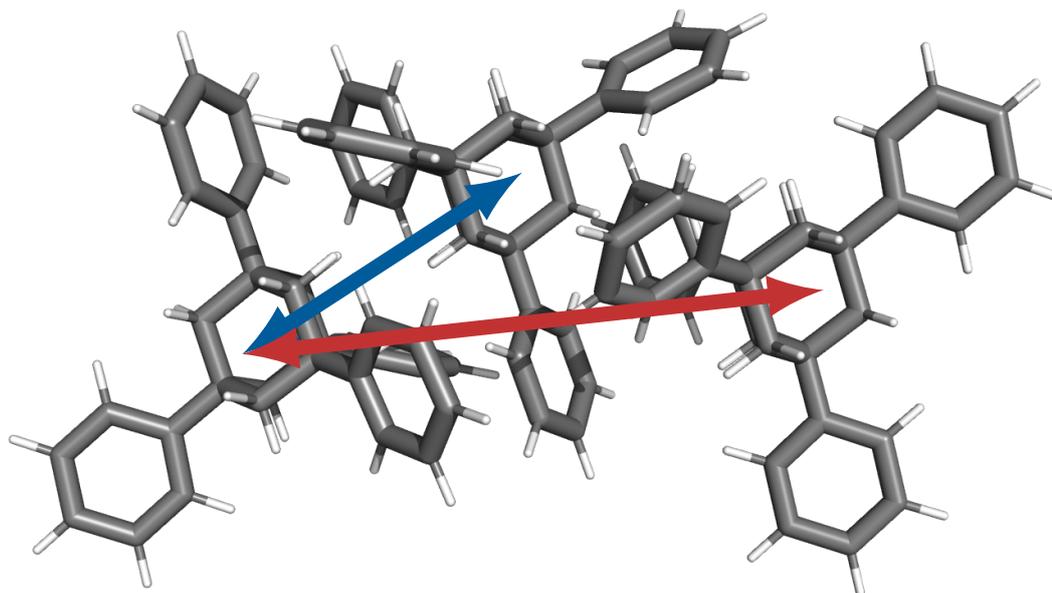


Abbildung 6.9: Es ist der Abstand der Massenzentren von Molekülen exemplarisch am Beispiel von einem Trimer von AdPh_4 gezeigt. Der blaue Pfeil stellt dabei die erste nächste-Nachbar Interaktion ($5,78 \text{ \AA}$) dar und der rote Pfeil die zweite nächste-Nachbar Interaktion ($10,95 \text{ \AA}$).

festgelegt. Die unterschiedlichen inter- und intramolekularen Substituentenabstände sind zum besseren Verständnis in Abbildung 6.11 dargestellt.

Die naphthyl-substituierten Clustermoleküle zeigen keinen derart eindeutig definierten Peak bei intramolekularen Substituent-Substituent-Abständen. Die Geometrie des Naphthylsubstituenten bewirkt, dass der Massenschwerpunkt nicht mehr direkt über einem terminalen Atom lokalisiert ist. Daher ändert sich der Massenschwerpunkt je nach der Rotation des Substituenten und damit auch die intramolekularen Abstände dieser. Ein Peak, welcher die intramolekularen Abstände darstellt, ist daher stark verschmiert und im Rauschen nicht mehr als solcher erkennbar.

Im Gegensatz zu den intramolekularen Abständen sind die intermolekularen Abstände weniger gut definiert. Für Verbindungen mit dem größten Substituenten, Naphthyl, können keine eindeutigen Peaks identifiziert werden, die zum intermolekularen Abstand der Substituenten gehören, und somit kann kein eindeutiger intermolekularer Substituent-Substituent-Abstand bestimmt werden. Dies lässt sich durch die Tatsache erklären, dass der Massenschwerpunkt des Naphthylsubstituenten nicht direkt über den T-Atomen (C, Si, Ge, Sn) der Kernstruktur liegt. Dies führt zu einer Verschiebung des Massenschwerpunkts der Naphthylsubstituenten in Abhängigkeit von ihrer Rotation und macht es unmöglich, den intermolekularen Substituentenabstand aus der pPDF_{Sub} zu ermitteln. Für alle Strukturen, unabhängig von der Kernstruktur, ist ein breiter Peak, welcher bei etwa 3 \AA beginnt und bis zu $5\text{-}6 \text{ \AA}$ reicht vorhanden. Dieser Peak stellt die intermolekulare Substituent-Substituent-Wechselwirkung dar. Die di-

rekte intermolekulare Substituent-Substituent-Wechselwirkung ist zwar aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Dimer-Konformere innerhalb des Partikels nicht sehr scharf, aber dennoch in allen Fällen eindeutig erkennbar. Die größeren, aromatischen Ph- und Np-Substituenten wechselwirken direkt in einer π - π -Wechselwirkung und binden so aneinander, was den intermolekularen Substituent-Substituent-Abstand bestimmt. Die kleineren Me-Substituenten wechselwirken zwar nicht in einer solchen Weise miteinander, aber lassen aufgrund ihrer geringen Größe nur wenig unterschiedliche Dimer-Konformere zu.

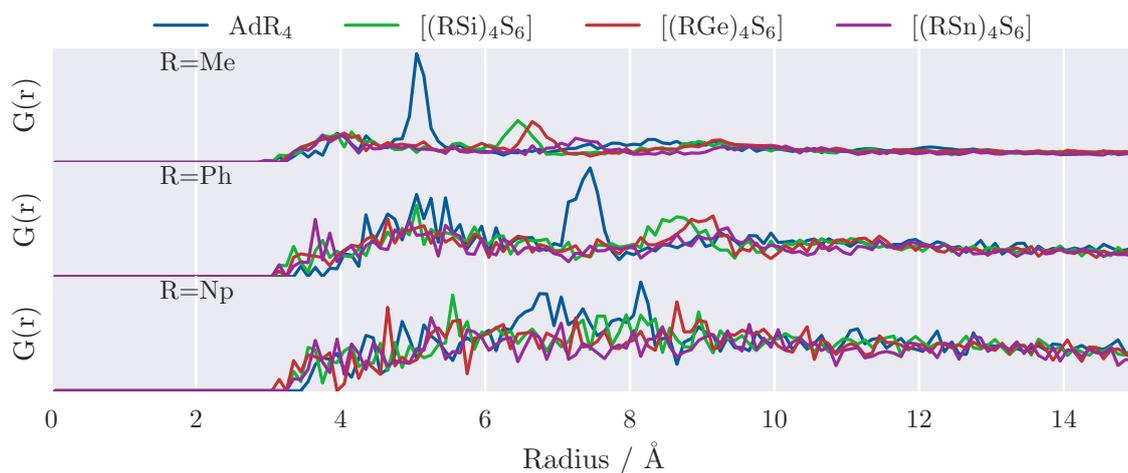


Abbildung 6.10: $pPDF_{\text{Sub}}$ aller Moleküle der unterschiedlichen chemischen Systeme, berechnet nach der Formel 6.2. Es sind jeweils alle Kernstrukturen gezeigt mit den Substituenten: Methyl (oben), Phenyl (mitte), Naphthyl (unten). Alle PDFs sind einzeln gezeigt in Anhang E (Abbildung E.4.)

6.2.4 Verteilung der Moleküle

Die Ausweitung der PDF-Analyse auf die Winkelabhängigkeit ist für diese Materialien sehr wichtig. Die zuvor betrachtete PDF ist auf die radiale Verteilung beschränkt und besitzt damit den Nachteil, dass die winkelspezifische Nahbereichsordnung der Materialien nicht berücksichtigt wird. Um dies zu berücksichtigen und die Positionierung der Moleküle zueinander im Raum, einschließlich ihres relativen Winkels, zu untersuchen, wurden Dimerstrukturen aus der Trajektorie extrahiert und ein Koordinatensystem in eines der Moleküle gelegt, sodass die Position und die Orientierung mit der eines Referenzmoleküls übereinstimmt, wie im Methodenteil in Kapitel 6.1 beschrieben. Aus diesem angepassten Dimer wurden der Winkel und der Abstand berechnet, wie in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Gesamtzahl der Dimere variiert stark in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des Molekülmaterials und reicht von 7725 extrahierten Dimeren für $[(\text{NpSn})_4\text{S}_6]$ bis zu 20671 extrahierten Dimeren für $[(\text{MeGe})_4\text{S}_6]$, da als Grenzwert für den Kern-Kern Abstand das Zweifache des Gleichgewichts-Kern-Abstands des minimalen Dimers gewählt wurde. Dieser Kern-Kern Abstand beträgt $6,16 \text{ \AA}$ für AdMe_4 , $6,21 \text{ \AA}$ für

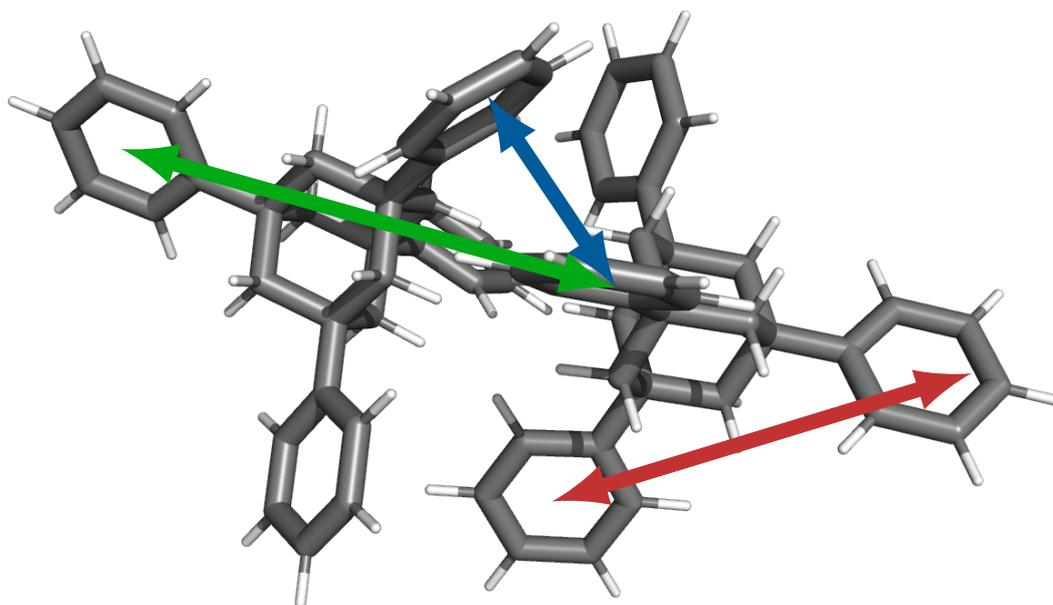


Abbildung 6.11: Es sind die drei größten Peaks der $pPDF_{\text{sub}}$ am Beispiel eines AdPh_4 Dimers dargestellt. Blau: intermolekularer Substituentenabstand (5 Å), Rot: intramolekularer Substituentenabstand (7,5 Å), Grün: mittlerer intermolekularer Substituentenabstand zweiter Ordnung (10 Å).

$[(\text{MeSi})_4\text{S}_6]$, 6,24 Å für $[(\text{MeGe})_4\text{S}_6]$, 6,18 Å für $[(\text{MeSn})_4\text{S}_6]$, 5,89 Å für AdPh_4 , 6,02 Å für $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$, 6,07 Å für $[(\text{PhGe})_4\text{S}_6]$, 6,17 Å für $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$, 5,97 Å für AdNp_4 , 6,19 Å für $[(\text{NpSi})_4\text{S}_6]$, 6,43 Å für $[(\text{NpGe})_4\text{S}_6]$ und 6,80 Å für $[(\text{NpSn})_4\text{S}_6]$ (siehe Tabelle 5.3).

Die Extraktion und Anpassung der Dimerstrukturen ermöglicht eine gründliche Untersuchung der Winkelabhängigkeit der relativen Positionen der Moleküle zueinander (siehe Abbildung 6.12). Daher wurde ein Koordinatensystem an die Struktur eines der Moleküle angepasst und die Position der anderen Moleküle relativ zu diesem Koordinatensystem bestimmt, wie in Abbildung 6.4 schematisch dargestellt. Allgemein werden zwischen Bereichen mit hoher und niedriger Dichte, sowie Löcher unterschieden. Diese Unterscheidung ist in Abbildung 6.13 für das Beispiel AdPh_4 gezeigt. Dabei gelten Bereiche als Bereiche hoher Dichte, wenn diese viele Datenpunkte nahe beieinander besitzen, bevorzugt mit einem geringen Kern-Kern-Abstand. Bereiche niedriger Dichte besitzen nur einige wenige Datenpunkte, oder aber solche mit Datenpunkten, welche einen höheren Kern-Kern Abstand besitzen. Löcher dagegen sind frei von allen Datenpunkten, was bedeutet, dass in diesem Bereich keine benachbarten Moleküle vorhanden sind.

Es werden zunächst die Methyl-substituierten Strukturen betrachtet (Abbildung 6.12, links). Bei diesen Strukturen ist eine Abnahme der Dichte benachbarter Moleküle

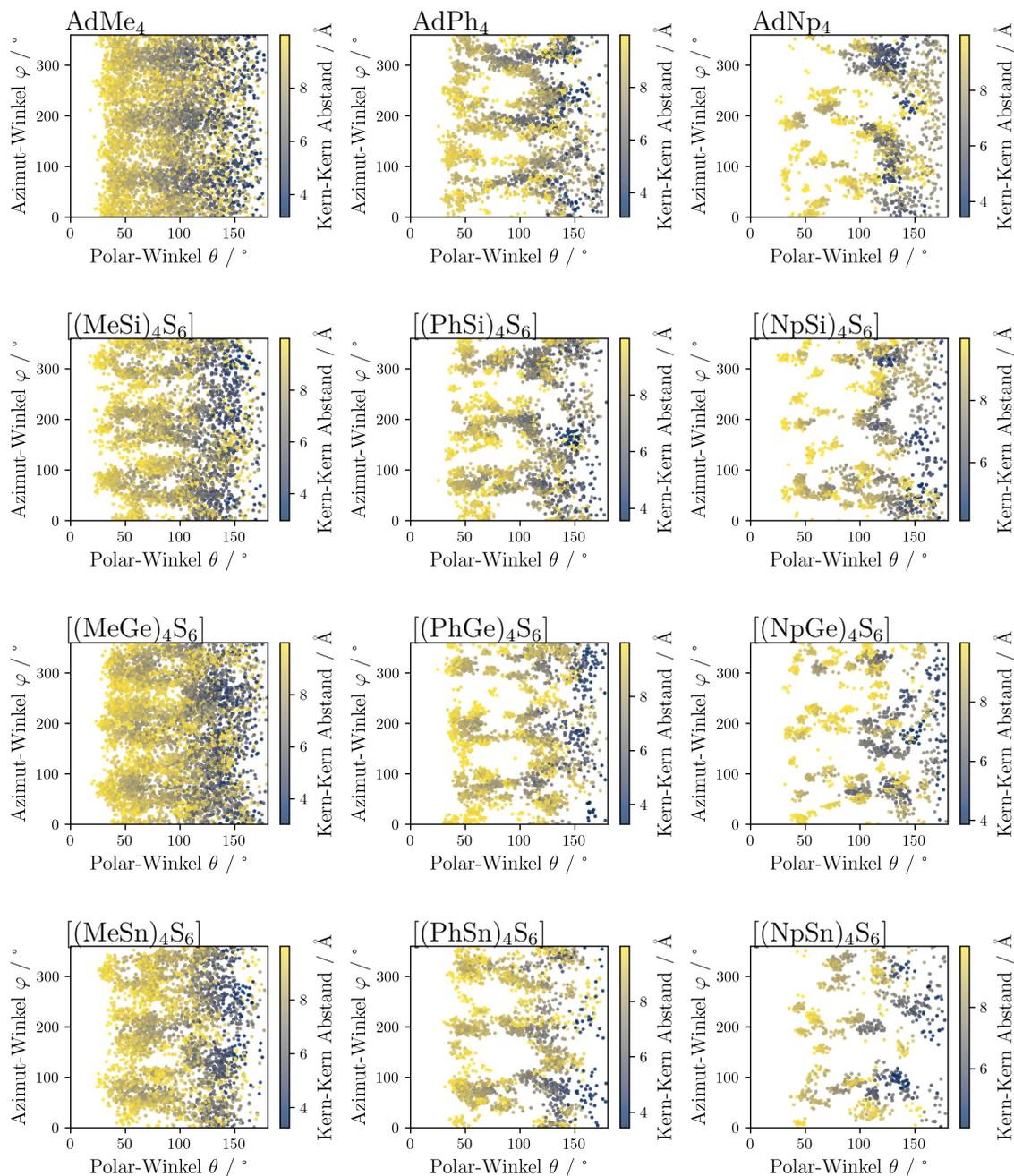


Abbildung 6.12: Winkel- und Abstandsverteilung der verschiedenen betrachteten Verbindung, modelliert als Partikel mit 100 Molekülen. Zur genaueren Erläuterung des Vorgehens wird hier auf Abbildung 6.4 in Kapitel 6.1 verwiesen.

im Bereich von $\theta = 0^\circ$ erkennbar. Bereiche mit hoher Dichte sind in Abbildung 6.14 rot markiert. Andere Bereiche mit einer geringeren Dichte benachbarter Moleküle sind die Bereiche bei $\varphi = 0^\circ$, $\varphi = 120^\circ$ und $\varphi = 240^\circ$. In diesen Bereichen befinden sich die anderen Substituenten der Clustermoleküle, was ebenfalls zu einer sterischen Hinderung und damit zu einer geringeren Dichte der anderen Moleküle führt. Wer-

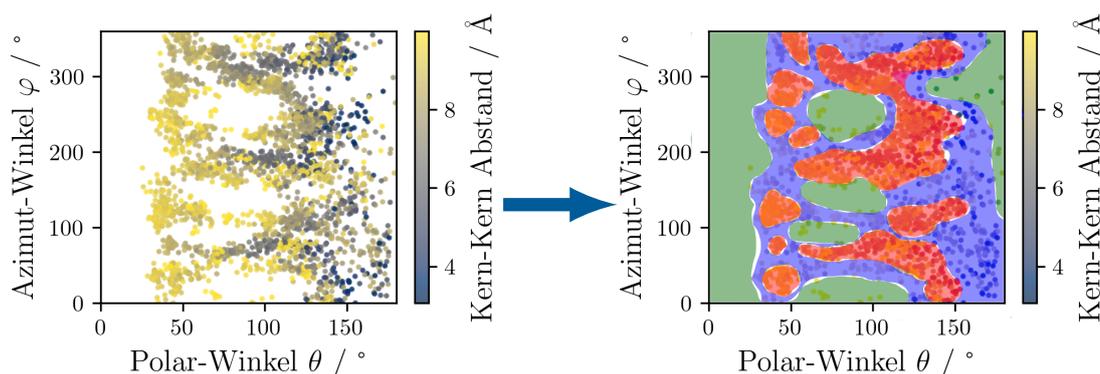


Abbildung 6.13: Zur Verdeutlichung sind für die Winkel- und Abstandsverteilung der Dimere am Beispiel von AdPh_4 die Bereiche mit hoher (rot) und niedriger (blau) Dichte, sowie Löcher (grün) eingezeichnet.

den die Kernstrukturen der mit Methyl-substituierten Systeme verglichen, sind die Bereiche mit geringerer Dichte mit zunehmender Kerngröße immer weniger definiert. Von dem geordneten AdMe_4 über die strukturierten $[(\text{MeSi})_4\text{S}_6]$ und $[(\text{MeGe})_4\text{S}_6]$ Strukturen bis hin zu den $[(\text{MeSn})_4\text{S}_6]$ -Systemen, wird das Bild weniger uniform und es sind Unregelmäßigkeiten in der Verteilung der Moleküle zu erkennen. Diese Unregelmäßigkeiten äußern sich als lokale Bereiche mit erhöhter oder erniedrigter Dichte. Dieser Effekt ist jedoch bei den mit Methyl-substituierten Strukturen sehr gering.

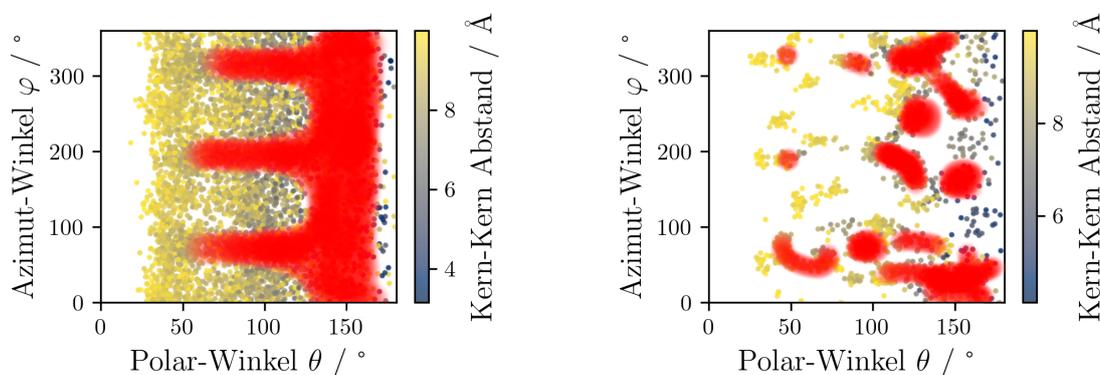


Abbildung 6.14: Winkel- und Abstandsverteilung von AdMe_4 (links) und $[\text{NpSi}]_4\text{S}_6$ (rechts), modelliert als Partikel mit 100 Molekülen. In rot markiert sind die Bereiche mit einer erhöhten Dichte.

Die gleichen Bereiche mit geringerer Dichte und Löchern bei $\varphi = 0^\circ$, $\varphi = 120^\circ$ und $\varphi = 240^\circ$ sowie $\theta = 0^\circ$ sind auch für die mit Phenyl substituierten Strukturen zu beobachten (siehe Abbildung 6.12, mittlere Reihe). Im Gegensatz zu den mit Methyl substituierten Strukturen sind jedoch bei den mit Phenyl substituierten Strukturen die Bereiche mit niedriger Dichte deutlich schwächer definiert. Es gibt dagegen viele kleine, scharf begrenzte Bereiche mit erhöhter Dichte.

Dieser Effekt ist bei den mit Naphthyl-substituierten Strukturen noch stärker ausgeprägt. Für diese Strukturen sind vor allem Löcher und sehr kleine, stark lokalisierte Bereiche mit hoher Dichte erkennbar.

Dieses allgemeine Verhalten hin zu mehr lokalen, kleinen Bereichen mit hoher Dichte benachbarter Molekülen beim Übergang von Methyl zu Phenyl und schließlich zu Naphthyl lässt sich durch eine zunehmende Nahbereichsordnung erklären, die mit zunehmender Größe der Substituenten einhergeht (Methyl < Phenyl < Naphthyl). Verbindungen mit Naphthyl-Substituenten haben durch ihre stärkere Dispersion und π - π Wechselwirkung eine deutlich ausgeprägtere Nahbereichsordnung als Verbindungen mit Phenyl- oder Methyl-Substituenten, was zu einer erhöhten Ordnung in der makroskopischen Struktur und damit zu einer höheren Tendenz zur Kristallinität führt. Diese Schlussfolgerung erweitert die Erkenntnisse der PDFs und zeigt, dass die PDF allein zur Beschreibung der strukturellen Zusammensetzung nicht ausreicht. Der Einbezug der Winkelabhängigkeit ermöglicht eine deutlich detailliertere Untersuchung der Nahbereichsordnung und führt zu ähnlichen Ergebnissen, wie sie in experimentellen Studien beobachtet wurden. Ein Beispiel dafür ist $[(\text{NpSn})_4\text{S}_6]$, welches deutlich mehr Ordnung und damit kristalline Bereiche aufweist, während $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$ vollständig amorph ist [25]. Die Betrachtung der Winkel- und Abstandsverteilung nächster Nachbarn identifiziert eine Tendenz zu höherer Kristallinität von Systemen mit größeren Substituenten, aber keinen systematischen Unterschied zwischen den unterschiedlichen Kernstrukturen der zwölf Modellsysteme.

6.2.5 Strukturelle Ähnlichkeiten

Der strukturelle Vergleich der unterschiedlichen Dimerstrukturen durch das dimensionalitätsreduzierte Powerspektrum aus der SOAP-Analyse der extrahierten Dimerstrukturen ist in Abbildung 6.15 dargestellt. Datenpunkte, welche nahe beieinander liegen, stellen an dieser Stelle Dimerstrukturen dar, welche einander ähnlich sind. Hier werden nur Verbindungen mit denselben Substituenten verglichen, da Verbindungen mit unterschiedlichen Substituenten zu grundlegend anderen Powerspektren führen und daher in dieser Analyse nicht vergleichbar sind.

Um weitere, grundlegende Unterschiede zwischen den Strukturen mit unterschiedlichen Kernstrukturen zu identifizieren, wird eine Ähnlichkeitsanalyse mit SOAP durchgeführt. Mit dieser Methode ist eine klare Unterscheidung der geometrischen Strukturen möglich und somit ein tieferes Verständnis der Unterschiede innerhalb der adamantan-artigen Clustermaterialien zugänglich. Auf der Grundlage der aus den MD-Simulationen extrahierten Dimerstrukturen werden mit SOAP abstrakte Vektoren für jede Struktur erstellt, die die geometrische Struktur mit einer Reihe von Zahlen repräsentieren. Mit einer geeigneten Dimensionalitätsreduktionsmethode (hier wird eine Hauptkomponentenanalyse verwendet) werden diese großen Vektoren auf zwei Dimensionen reduziert und können in einem 2D-Streudiagramm dargestellt werden.

Die Analyse mit SOAP (siehe Abbildung 6.15) zeigt eine sehr hohe Ähnlichkeit der anorganischen Verbindungen für jede Art von Substituenten. Insbesondere überschnei-

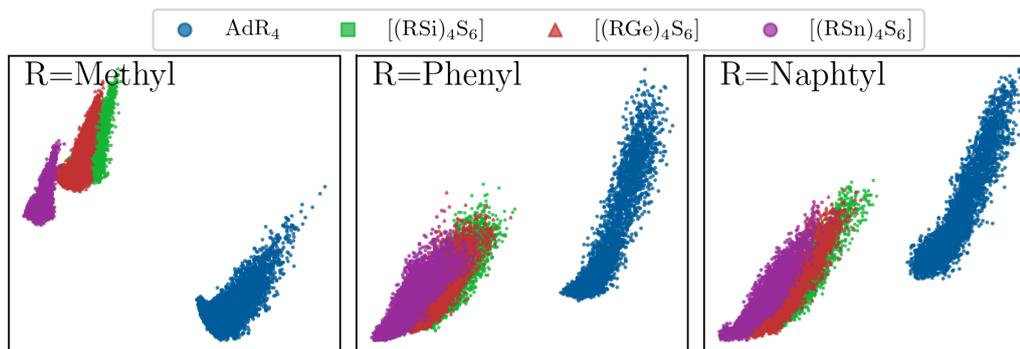


Abbildung 6.15: Dimensionalitätsreduzierte Powerspektren von SOAP-analysierten, vereinheitlichten Dimerstrukturen für die letzten 25 Strukturen der MD-Simulationen der verschiedenen Moleküle. a) Methyl substituierte Strukturen; b) Phenyl substituierte Strukturen; c) Naphthyl substituierte Strukturen. Die verschiedenen Kern-Strukturen sind zur Unterscheidung farbcodiert. Adamantan ist blau, $\{\text{Si}_4\text{S}_6\}$ ist grün, $\{\text{Ge}_4\text{S}_6\}$ ist rot und $\{\text{Sn}_4\text{S}_6\}$ ist lila.

den sich $\{\text{Si}_4\text{S}_6\}$ und $\{\text{Ge}_4\text{S}_6\}$ erheblich. Größere Abweichungen sind für $\{\text{Sn}_4\text{S}_6\}$ zu beobachten. Dabei ist zwischen $\{\text{Si}_4\text{S}_6\}$, $\{\text{Ge}_4\text{S}_6\}$ und $\{\text{Sn}_4\text{S}_6\}$ immer noch eine größere Ähnlichkeit untereinander zu erkennen, als zu dem organischen $\{\text{Ad}\}$. Diese Ähnlichkeit ist mit der chemischen Ähnlichkeit der unterschiedlichen anorganischen Systeme zu begründen, während die größere lokale Abweichung der $\{\text{Sn}_4\text{S}_6\}$ -basierten Systeme mit dem deutlich größeren Kernvolumen zu begründen ist. (Kernvolumen aus konvexer Hülle: $\{\text{Si}_4\text{S}_6\}$: 27 \AA^3 , $\{\text{Ge}_4\text{S}_6\}$: 30 \AA^3 , $\{\text{Sn}_4\text{S}_6\}$: 38 \AA^3) (siehe Tabelle 5.1. Die Adamantan-basierten Strukturen unterscheiden sich wesentlich von den anorganischen Strukturen, was angesichts ihres deutlich kleineren Kernvolumens (9 \AA^3) und ihrer organischen Natur, welche sowohl chemisch als auch geometrisch in starkem Kontrast zu den anorganischen Systemen steht, zu erwarten ist. Die leichte Verschiebung der anorganischen Strukturen von rechts nach links durch $\{\text{Si}_4\text{S}_6\}$, $\{\text{Ge}_4\text{S}_6\}$ und $\{\text{Sn}_4\text{S}_6\}$ ist eine Folge der Größe der Kernstrukturen und der größeren Kern-Kern-Abstände und der stärkeren Kern-Kern Wechselwirkung. Diese Verschiebung ist am stärksten für die mit Methyl-substituierten Strukturen und weniger ausgeprägt für die mit Phenyl- und Naphthyl-substituierten Strukturen. Bei den mit Phenyl- und mit Naphthyl substituierten Strukturen ist die Substituent-Substituent Wechselwirkung im Vergleich zur Kern-Kern Wechselwirkung dominanter und daher sind die Strukturen insgesamt ähnlicher, obwohl die Kernstrukturen unterschiedlich sind.

Aus dieser Betrachtung ist gut zu erkennen, dass Strukturen mit unterschiedlicher Kernstruktur ähnlicher werden, wenn der bindende Einfluss der Substituenten größer wird. Die immer größer werdende Überlagerung der anorganischen Systeme mit wachsender Substituentengröße (Methyl < Phenyl < Naphthyl) zeigt dies eindeutig. Es ist ebenfalls ersichtlich, dass sich die organischen, adamantanbasierten Strukturen deutlich stärker von den anorganischen Strukturen unterscheiden, als sich diese untereinander unterscheiden. Daraus kann ermittelt werden, dass ein direkter Ver-

gleich struktureller Parameter nicht immer sinnvoll ist und eventuell unterschiedliche Effekte zu einer amorphen oder kristallinen Festkörperstruktur führen können.

6.2.6 Maschinelles Lernen

Die modernen Methoden des maschinellen Lernens bieten eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungsmöglichkeiten. Unter anderem bieten diese Methoden eine Möglichkeit, viele Daten effizient und automatisch zu untersuchen. Dies wurde hier durchgeführt um anhand des Beispiels von AdPh_4 unterschiedliche Dimer Konformere zu untersuchen und Muster zu identifizieren.

Von der bereits analysierten Trajektorie werden alle Dimere von jedem Bild nach dem 25. Bild extrahiert. Es wurden nur Dimere extrahiert, welche einen Kern-Kern Abstand von weniger als 12 Å aufweisen. Dies ergibt eine Anzahl von insgesamt 5350 Dimeren. Diese Datenmenge ist ausreichend für eine Analyse mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden. Die extrahierten Dimere wurden einmal unverändert analysiert und einmal mit vor der Analyse mit GFN2-xTB optimiert. Die Ergebnisse der *Machine Learning* Analyse sind in Abbildung 6.16 dargestellt. In diesem Kapitel wurde lediglich AdPh_4 betrachtet, da die anderen chemischen Zusammensetzungen erheblich weniger eindeutige Resultate gezeigt haben. Beispiele für die Ergebnisse sind in Anhang D hinterlegt.

Wie in Abbildung 6.16 deutlich zu erkennen, sind solche Daten, welche aus der Trajektorie extrahiert und nicht nachoptimiert wurden, nicht für die Analyse mit maschinellem Lernen geeignet. Dort werden lediglich zwei Gruppen an Dimerstrukturen erhalten, bei denen sich die darin enthaltenen Clusterdimere jeweils sehr stark unterscheiden. Voraussetzung für eine sinnvolle Einteilung der Dimerstrukturen ist eine sinnvolle Extraktion dieser. Da in dieser Arbeit ausschließlich der Kern-Kern Abstand das Kriterium für die Extraktion der Dimerstrukturen darstellt, ist dieser der kritische Faktor. Jedoch ist die Auswahl dieses Abstandes nicht eindeutig zu treffen, da wie in Abbildung 6.8 ersichtlich, keine eindeutige erste Koordinationsschale nächster Nachbarn ermittelt werden kann. Da dies nicht gegeben ist, werden die Strukturen offensichtlich nach ihren Kern-Kern Abständen gruppiert. Dieses Erkenntnis entstammt der Auftragung der Kern-Kern Abstände aller Dimere in einem Histogramm, welches in Abbildung 6.17 dargestellt ist.

Im Vergleich zu den nicht-optimierten Strukturen ergibt die Analyse der optimierten Strukturen deutlich mehr Gruppen, die eine bessere Repräsentation des Konfigurationsraumes darstellt. Hier werden 9 unterschiedliche Dimerkonformationen gefunden, die auch bei manuellen Inspektion untereinander sehr ähnlich, aber dennoch klar von den anderen Gruppen zu unterscheiden sind. Als eine eindeutig zugeordnete Gruppe, welche deutlich separiert von anderen Gruppen ist, ist die als Minimum identifizierte gestaffelte Struktur (siehe Abbildung 6.18, Gruppe **A**). Diese Gruppe ist ein optimales Beispiel für die Effektivität der Methode. Die Gruppen **B** und **C** stellen leichte Abwandlungen dieser optimalen Struktur dar und sind ebenfalls recht gut durch optische Inspektion zuzuordnen.

Die so ermittelten Strukturgruppen können sehr gut anhand der in Kapitel 5.2.3

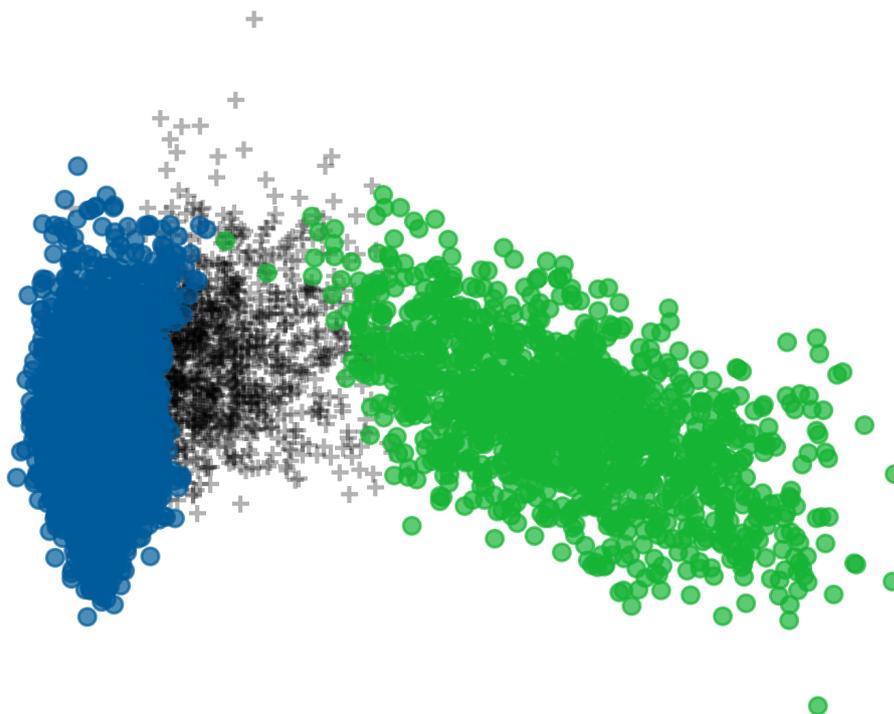


Abbildung 6.16: Projizierte und gruppierte Ergebnisse der Analyse extrahierter Dimerstrukturen mittels maschinellem Lernen. Die Strukturen wurden mittels SOAP analysiert, mit HDBSCAN gruppiert und mit einer Hauptkomponentenanalyse dargestellt. Es ergeben sich nur die beiden Gruppen 1 (blau) und 2 (grün). Die grauen Kreuze repräsentieren Strukturen, die keiner Gruppe zugeordnet sind. Die Strukturen sind direkt der MD-Simulation entnommen und nicht nachoptimiert.

eingeführten Nomenklatur der Substituentenkontakte benannt werden. Darüber hinaus sind weitere Strukturtypen erkennbar, die nicht in Kapitel 5.2.3 identifiziert wurden. Es werden einige Gruppen erkannt, die im Folgenden grob beschrieben werden. Die Gruppen **A**, **B** und **C** zeigen alle (3-3)-Kontakt und die gestaffelte Konformation. Die Unterscheidung zwischen den Gruppen **A**, **B** und **C** erfolgt durch die Orientierung der Substituenten zueinander. Die Gruppen **D**, **E**, **F** und **G** zeigen eine Struktur, bei der sich die Substituenten des einen Moleküls scherenartig in die Substituenten des anderen Moleküls legen. Auch hier unterscheiden sich die einzelnen Gruppen nur leicht voneinander. Die unterschiedlichen Gruppen zeigen verschiedene Grade der Auslenkung, wobei die Strukturen der Gruppe **D** eine nahezu perfekte Ausrichtung mit zwei senkrecht zueinander stehenden Spiegelebenen zeigen. Die Gruppen **H** und **I** sind Strukturen mit größerem Kern-Kern Abstand. **H** zeigt einen (3-2) Substituentenkontakt und **I** einen (3-1) Substituentenkontakt. Die letzte Gruppe **J** besteht ebenfalls aus Strukturen mit großem Kern-Kern Abstand. Allerdings ist der Substituentenkontakt nicht genau bestimmbar, da dort viele Strukturen gruppiert

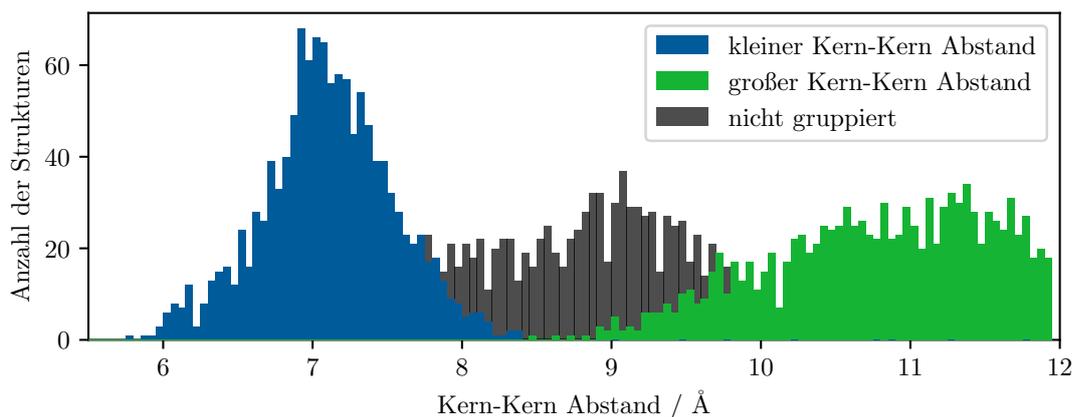


Abbildung 6.17: Histogramm der Kern-Kern Abstände der nicht optimierten Strukturen nach der Gruppierung von Abbildung 6.16.

wurden, die nach einer optischen Inspektion keine große Ähnlichkeit aufweisen. Daher wurde für diese Gruppe auf eine beispielhafte Illustration verzichtet. Neben diesen 10 Gruppen wurde eine Vielzahl weiterer Strukturen nicht zugeordnet. Diese sind mit einem grauen Kreuz dargestellt und weisen in der Regel Strukturelemente mehrerer Gruppen auf. Diese Strukturen, welche keiner Gruppe zugeordnet sind, finden keine weitere Beachtung, da diese Mischformen zwischen anderen gruppierten Strukturen darstellen.

Die 10 unterschiedlichen Gruppen, die ermittelt wurden, können in weiterer Näherung in lediglich drei unterschiedliche Strukturtypen reduziert werden: die gestaffelte Konfiguration (**A**, **B** und **C**, insgesamt 737 Strukturen), die scherenartigen Strukturen (**D**, **E**, **F** und **G**, insgesamt 1123 Strukturen) und andere Strukturtypen, die nicht weiter identifiziert werden (**H**, **I** und **J**, insgesamt 1439 Strukturen). Die Strukturen der ersten Gruppe bilden die energetisch günstigste Konfiguration ab, wie in Kapitel 5 ermittelt wurde. Trotz der energetischen Bevorzugung ist die absolute Anzahl vergleichsweise gering gegenüber den anderen beiden Gruppen von Strukturen. Dies spricht dafür, dass andere Effekte als die energetische Stabilität einer Dimerstruktur ebenfalls eine Rolle spielen, sodass nicht immer die energetisch bevorzugte Struktur die dominierende in einem Festkörper ist. Die scherenartige Konfiguration dagegen kommt deutlich häufiger vor. Diese Konfiguration ist auch diejenige, welche in der experimentell ermittelten Kristallstruktur von AdPh_4 vorkommt. Des Weiteren haben die gestaffelten Strukturen eine Inversionssymmetrie, welche keine nichtlinear optischen Eigenschaften zulassen. Die scherenartige Struktur dagegen hat keine Inversionssymmetrie, was zumindest die strukturellen, symmetrischen Voraussetzungen für nichtlinear-optische Eigenschaften erfüllt.

Die automatisierte Gruppierung vieler optimierter Konformere ist eine vielversprechende Art der Auswertung und gibt einen guten Überblick darüber, welche Varianten an Dimeren in einem großen Partikel vorkommen können. Dies bietet eine Grundlage zur Auswahl von Modellstrukturen, welche z.B. für Analysen wie in Kapitel 5 genutzt werden können.

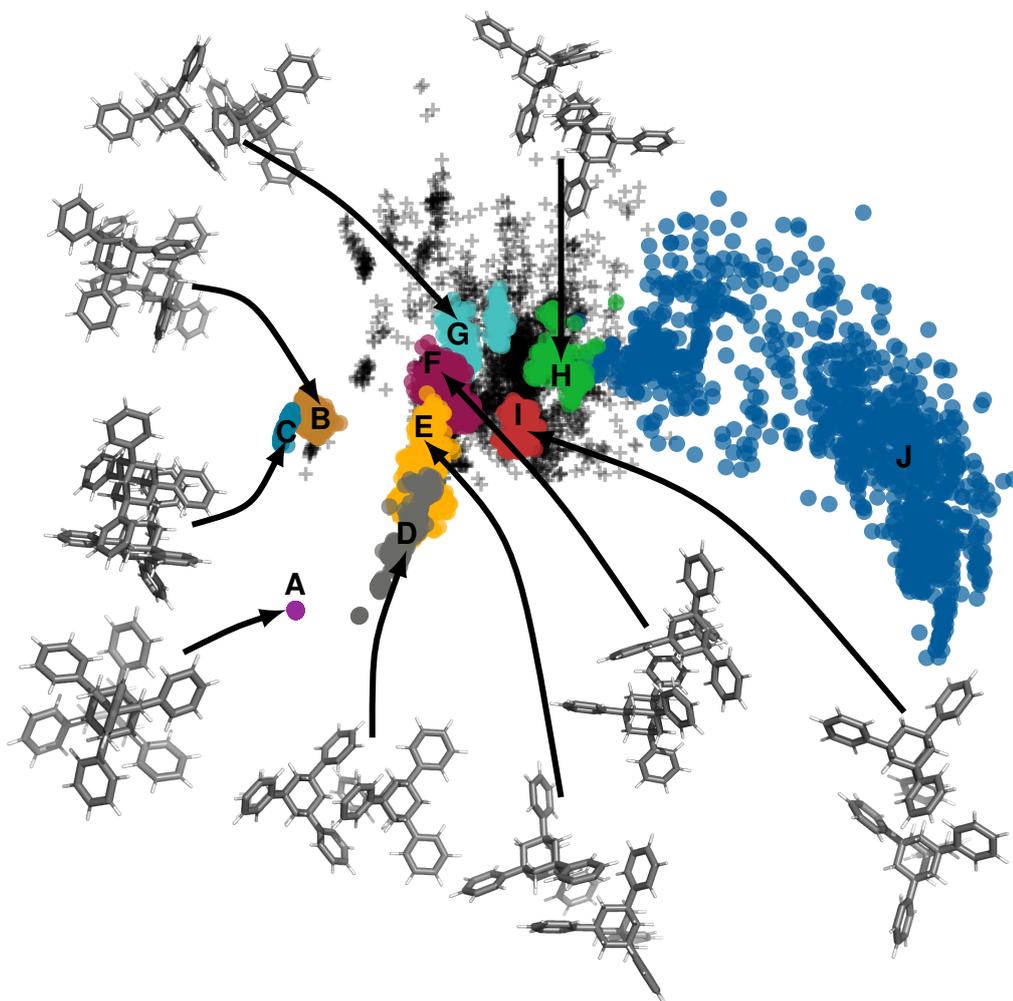


Abbildung 6.18: Projizierte und gruppierte Ergebnisse der Analyse extrahierter und optimierter Dimerstrukturen mittels maschinellem Lernen. Die komplexen Vektoren der Strukturen wurden mittels SOAP analysiert, mit HDBSCAN gruppiert und mit einer Hauptkomponentenanalyse dargestellt. Die Strukturen wurden vor der Analyse mit GFN2-xTB nachoptimiert.

6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Verwendung eines Partikelansatzes eignet sich gut zur Modellierung amorpher Strukturen molekularer Clustermaterialien. Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Dimer-Modellsystemen ist dieser Ansatz deutlich besser in der Lage, strukturelle Eigenschaften darzustellen. Die Modellierung molekularer Clustermaterialien als amorphes Material ist aufgrund der intrinsischen Translationssymmetrie schwer zugänglich. Der Partikelansatz ist daher eine gute Möglichkeit, amorphe Festkörper zu modellieren und so makroskopische Unterschiede der verschiedenen chemischen Zusammensetzungen zu identifizieren. Mit dem Partikelansatz konnten zuverlässig

amorphe Strukturen erzeugt werden, welche sich gut zur Auswertung mit statistischen Untersuchungen der Bindungslänge und -winkel, der PDF und pPDF, winkelabhängiger Nachbarschaftsanalyse, Ähnlichkeitsanalyse sowie der Identifizierung typischer Dimer-Strukturen mittels maschinellem Lernen eignen.

Bei der statistischen Analyse der Bindungsparameter und der PDF-Analyse ist erkennbar, dass die größeren Kernstrukturen ($\{\text{Ad}\} < \{\text{Si}_4\text{S}_6\} < \{\text{Ge}_4\text{S}_6\} < \{\text{Sn}_4\text{S}_6\}$) eine größere Flexibilität aufweisen. Diese Flexibilität kann die Ausbildung amorpher Strukturen unterstützen. Diese Beobachtung wurde experimentell von den Untersuchungen von dem kristallinen $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$ und dem amorphen $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$ untermauert. Die Tendenz zu kristallinen Strukturen bedingt durch größere Substituenten ($\text{Me} < \text{Ph} < \text{Np}$) kann durch die Winkelabhängige Nachbarschaftsanalyse beobachtet werden. Die klar definierten, kleinen Bereiche hoher Dichte, in denen sich die nächsten Nachbarmoleküle des Referenzmoleküls aufhalten, ist ein Indiz für die Bevorzugung bestimmter Konfigurationen, welche bei Strukturen mit größeren Substituenten eher auftritt als bei Strukturen mit kleineren Substituenten. Auch dieses Verhalten konnte experimentell beobachtet werden. Es hat sich gezeigt, dass $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$ vollständig amorph ist, während $[(\text{NpSn})_4\text{S}_6]$ zwar auch größtenteils amorph ist, aber kleine Bereiche mit kristalliner Struktur aufweist, was auf der Grundlage der winkelabhängigen Ähnlichkeitsanalyse zu erwarten ist.

Es konnten Trends bezüglich der Kristallinität und Amorphizität der zwölf untersuchten Systeme beobachtet werden, welche experimentell bereits beobachtet wurden. Damit ist die in diesem Kapitel durchgeführte Untersuchung im Einklang mit der Untersuchung von Clusterdimeren als Modellsystem und erweitern diese mit einer besseren Darstellung der relativen Positionen von Clustern in einem ausgedehnten Festkörper.

Modellierung ausgedehnter Systeme als Festkörper

Der im vorherigen Kapitel vorgestellte Partikelansatz stellt eine gute Näherung zur Beschreibung amorpher Modellsysteme dar. Ein weiterer Ansatz ist die Berechnung periodischer Festkörperstrukturen mit periodischen Randbedingungen. Gegenüber dem in Kapitel 6 vorgestellten Partikelansatz haben periodische Systeme den Vorteil, dass keine Oberflächeneffekte auftreten, da ein unendlicher Festkörper berechnet wird. Nachteil ist bei der Berechnung amorpher Festkörper, dass durch die Periodizität immer Translationssymmetrie präsent ist, die in realen amorphen Systemen nicht auftritt (siehe Kapitel 2.1.4). Diese Translationssymmetrie hat mit wachsender Zellengröße immer weniger Einfluss, weshalb die Berechnung von möglichst großen Zellen die Repräsentation amorpher Materialien verbessert.

Je nach Fragestellung eignen sich unterschiedliche Methoden zur Erstellung, Berechnung und Simulation periodischer Strukturen. So werden in dieser Arbeit zwei unterschiedliche Methoden verwendet: die periodische DFT zur Beschreibung kleiner Systeme mit vier Molekülen und klassische Molekulardynamik zur Beschreibung großer Systeme mit bis zu 1000 Molekülen pro Einheitszelle. Softwarepakete wie etwa das *Vienna ab initio simulation package* (VASP) sind für die Berechnung periodischer Strukturen erstellt worden und eignen sich gut zur genauen Berechnung periodischer Systeme mit DFT. Um die vielen Konfigurationen eines amorphen Festkörpers abzubilden und energetisch günstige Systeme zu finden, wurde mit dem Programm USPEX zur genetischen Kristallstrukturaufklärung einer Einheitszelle mit vier Molekülen AdPh₄ durchgeführt. Diese Suche benötigt sehr hohe Berechnungsressourcen. Für AdPh₄ wurden bis zur Konvergenz 841 Strukturen erzeugt, welche alle in fünf Schritten optimiert wurde. Wegen dieses hohen Berechnungsaufwandes wurde diese Kristallstrukturaufklärung nur für AdPh₄ und nicht für die anderen Systeme durchgeführt. DFT ist allerdings in Bezug auf die Systemgröße stark limitiert. Mit der DFT können bei aktueller Rechentechnik lediglich einige hundert Atome in einer Einheitszelle dargestellt werden.

Die Nutzung klassischer Kraftfelder dagegen ermöglicht die Simulation langer Trajektorien mit mehreren tausend Atomen in einer Einheitszelle und ist daher für die Darstellung großer Systeme deutlich besser geeignet. Die klassischen MD Simulationen dagegen haben das Ziel, die minimale Anzahl der Moleküle AdPh₄ zu ermitteln, welche in einer Einheitszelle vorhanden sein müssen, damit das System als amorph angesehen werden kann. Dies ist nur mit klassischer MD möglich, da ein sehr großes System als amorpher Grenzfall berechnet werden muss, um die Amorphizität der anderen Systeme abschätzen zu können. Dieser amorphe Grenzfall wird hier von einer Struktur mit 1000 Molekülen gebildet und ist damit zu groß, um mit einer anderen Methode berechnet werden zu können.

Hier wird in beiden Fällen ausschließlich AdPh_4 betrachtet, da die Berechnung aller zwölf Modellsysteme mit einem genetischen Algorithmus einen zu hohen Rechenaufwand darstellt und somit nicht durchführbar war. Die molekulardynamischen Simulationen wurden mit einem klassischen, starren Kraftfeld durchgeführt, welches für die angestrebten Systemgrößen benötigt wird. Leider sind starre Kraftfelder nicht für die Berechnung anorganischer Systeme, welche Elemente wie Silizium, Germanium und Zinn beinhalten Parametrisiert, weshalb ausschließlich organische Systeme berechnet werden konnten. Da AdPh_4 experimentell sehr gut untersucht ist, in kristalliner und amorpher Form vorkommt und eine Kristallstruktur bekannt ist, eignet es sich sehr gut als Modellsystem.

Die Kristallstrukturbestimmung mit dem genetischen Algorithmus und DFT hat das Ziel, verschiedene Polymorphen zu finden, welche energetisch nah beieinander liegen. Viele polymorphe Strukturen in einem kleinen Energiebereich können ein Indiz für die Ausbildung verschiedener Kristallstrukturen sein, oder aber ein Indiz für die Bevorzugung amorpher Strukturen sein. Gleichzeitig wird die Methode auf die Fähigkeit getestet, die bekannte Kristallstruktur von AdPh_4 zu reproduzieren.

7.1 Periodische DFT Berechnungen und Verwendung genetischer Algorithmen

Die DFT ist zwar limitiert auf die Berechnung einiger hundert Atome im System, bietet aber wegen der Berücksichtigung der elektronischen Struktur eine sehr genaue Energieberechnung und eine bessere Strukturoptimierung. Änderungen der elektronischen Struktur können mit Änderungen der Bindungen zwischen Atomen und Molekülen einhergehen, was von klassischen Kraftfeldern nicht beschrieben werden kann. In diesem Kapitel wird daher die DFT verwendet, um kleine Einheitszellen mit vier Molekülen von AdPh_4 zu berechnen. Eine Struktur mit vier Molekülen in einer Einheitszelle kann nicht als amorph bezeichnet werden, bietet aber die Möglichkeit der Erstellung vieler Strukturformen. Wegen des hohen Berechnungsaufwandes war es nicht möglich, noch größere Systeme zu berechnen. Zur Erzeugung der Strukturen wird ein genetischer Algorithmus verwendet, der im Programmpaket USPEX implementiert ist. Die Berechnungsdetails sind in Kapitel 4.3.2 beschrieben.

7.1.1 Ergebnisse der genetischen Strukturfindung

Um die unterschiedlichen polymorphen Strukturen von AdPh_4 untersuchen zu können, wird zunächst ein Vergleich der Ergebnisstruktur der genetischen Strukturfindung mit der experimentell ermittelten Kristallstruktur und der mit DFT optimierten experimentell ermittelten Kristallstruktur durchgeführt. Anschließend werden verschiedene polymorphe Strukturen betrachtet und verglichen.

Vergleich der Strukturen

Die Verteilung der Dichte der genetisch erzeugten und optimierten Strukturen ist in Abbildung 7.1 (a) dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass sich nach einigen Generationen eine maximale Dichte von etwa $1,4 \text{ g cm}^{-3}$ einstellt, die die energetisch günstigsten Strukturen hervorbringt. Diese Dichte entspricht sehr gut der Dichte der experimentell ermittelten und mit DFT nachoptimierten Struktur von $1,41 \text{ g cm}^{-3}$. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die mit DFT optimierte Struktur mit $1,41 \text{ g cm}^{-3}$ dichter ist, als die nicht optimierte Kristallstruktur von AdPh_4 mit $1,24 \text{ g cm}^{-3}$. Grund hierfür ist, dass die Kristallstruktur bei Raumtemperatur gemessen wurde und die Optimierung bei 0 K stattfindet. Des Weiteren unterschätzen GGA-Dichtefunktionale mit D3 Dispersionskorrektur das Zellvolumen molekularer Festkörper im Allgemeinen [238]. Weiterhin ist in Abbildung 7.1 (b) die Energie der verschiedenen Strukturen ohne Nullpunktkorrektur dargestellt. Die energetisch günstigste Struktur ist Struktur Nummer 570, welche in Generation 27 erzeugt wurde. In den folgenden Generationen wurde keine bessere Struktur gefunden. In Abbildung 7.1 (c) ist zuletzt noch die Dichte des Systems gegen die Energie aufgetragen. Dort ist zu erkennen, dass die energetisch günstigste Struktur nicht etwa die höchste Dichte besitzt, sondern eine etwas geringere Dichte. Bis zu dieser Dichte von etwa $1,36 \text{ g cm}^{-3}$ gilt allerdings der Trend, dass dichtere Strukturen eine geringere Energie besitzen. Dies ist hinsichtlich der Dominanz der dispersiven Wechselwirkung, welche bereits mehrfach diskutiert wurde, zu erwarten.

In Tabelle 7.1 ist die Dichte, sowie der kleinste Kern-Kern Abstand zweier Moleküle der Ergebnisstruktur des genetischen Strukturfindungsprogramms, der experimentellen Struktur und der optimierten experimentellen Struktur angegeben. Dort ist sehr gut zu erkennen, dass zwischen der experimentellen und der theoretisch erhaltenen Struktur eine gute Übereinstimmung bezüglich der Dichte und des kleinsten Kern-Kern Abstandes erhalten wird. Auch die Gitterparameter der erhaltenen Struktur sind der experimentell ermittelten und der optimierten Kristallstruktur sehr ähnlich, obwohl keine tetragonale Zelle erhalten wird, sondern eine orthorhombische Zelle. Die Unterschiede der Gittervektoren sind allerdings mit $12,57 \text{ \AA}$ und $12,40 \text{ \AA}$ sehr klein.

Tabelle 7.1: Auswertung der Strukturparameter der beiden zu vergleichenden Strukturen.

Struktur	Kern-Kern Abstand / \AA	Dichte / g cm^{-3}	Gitterparameter pro 4 Moleküle/ \AA
Ergebnisstruktur	6,89	1,36	$12,57 \cdot 12,40 \cdot 13,76$
Kristallstruktur	7,20	1,24	$12,83 \cdot 12,83 \cdot 14,20$
Kristallstruktur (DFT optimiert)	6,95	1,41	$12,20 \cdot 12,20 \cdot 13,93$

Auch ein visueller Vergleich der Strukturen in Abbildung 7.2 zeigt eindeutig die Ähnlichkeit der Strukturen. Eine Unterscheidung der Ergebnisstruktur von der ex-

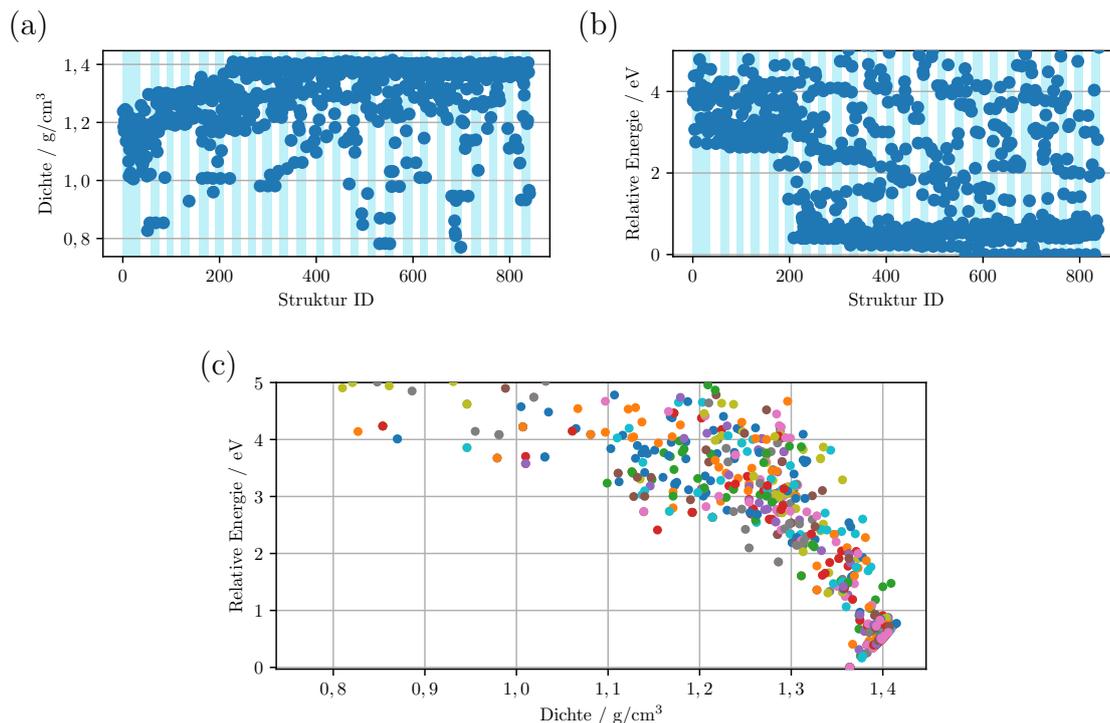


Abbildung 7.1: Betrachtung des Verlaufes der Dichte (a) und der Enthalpie (b) der genetisch modellierten Strukturen. Die blauen und weißen Balken stellen dabei je eine Generation mit 20 Strukturen dar. Die erste Generation besteht aus 50 Strukturen. Des Weiteren ist in der unteren Abbildung (c) die Dichte gegen die Enthalpie aufgetragen. Die unterschiedlichen Farben in Abbildung (c) repräsentieren die unterschiedlichen Generationen.

perimentellen Kristallstruktur und der optimierten Kristallstruktur ist, dass die Ergebnisstruktur vier Moleküle beinhaltet, statt der zwei Moleküle in den Kristallstrukturen. Dennoch sind sich die Strukturen sehr ähnlich: Alle Strukturen zeigen je ein Molekül auf den Ecken der Einheitszellen und ein zentral gelegenes Molekül, dessen Orientierung für alle Strukturen gleich ist. Der größte systematische Unterschied zwischen den Kristallstrukturen und der Ergebnisstruktur ist die Rotation eines der Substituenten am zentral gelegenen Molekül, welcher sich im Vergleich zu den Kristallstrukturen um 120° gedreht hat.

Wird das Dimer betrachtet, welches den kürzesten Kern-Kern Abstand aufweist, kann ebenfalls eine starke Ähnlichkeit zwischen den drei Strukturen festgestellt werden. Dieses Dimer ist von allen drei Systemen entnommen und in Abbildung 7.3 übereinandergelegt worden, sodass Unterschiede der strukturellen Konformation sofort auffallen. Es ist gut zu sehen, dass die experimentelle Struktur, sowie die optimierte experimentelle Struktur nur kleine, vernachlässigbare Unterschiede aufweisen. Die optimierte Struktur ist lediglich etwas komprimiert im Vergleich zur nicht optimierten Struktur, was auch zu der höheren Dichte der optimierten Struktur führt. Ein Molekül der Ergebnisstruktur der genetischen Struktursuche dagegen ist ein

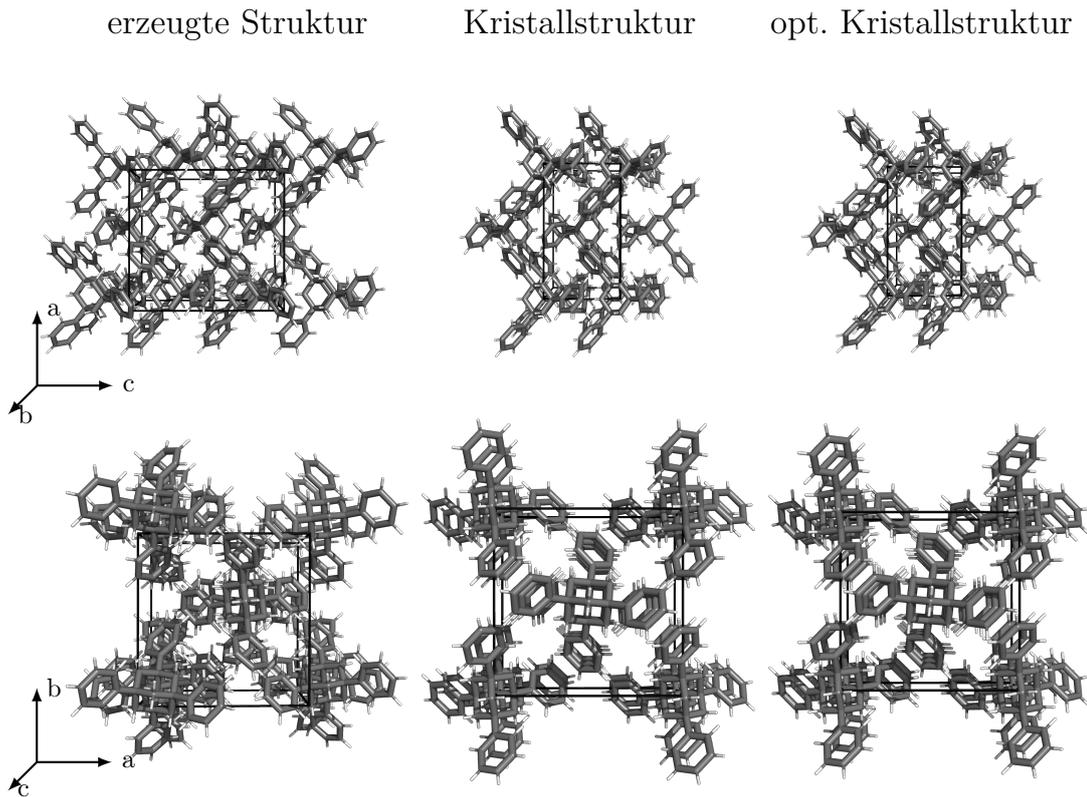


Abbildung 7.2: Die Strukturen des genetischen Algorithmus (links), der experimentell ermittelten Kristallstruktur (Mitte) und der mittels DFT optimierten experimentellen Struktur (rechts), jeweils von äquivalenten Orientierungen aus dargestellt.

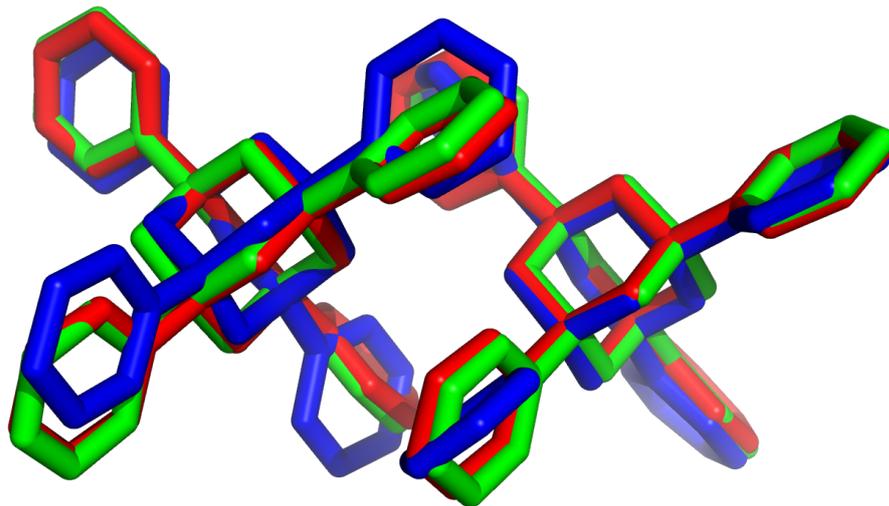


Abbildung 7.3: Dimer der mit genetischem Algorithmus ermittelten Struktur (blau), Dimer aus experimenteller Kristallstruktur (grün) und optimierte Kristallstruktur (rot). Äquivalente Dimer-Einheiten der verschiedenen Strukturen mittels *align* in PyMol [239] übereinander gelegt.

wenig verkippt und einige der Substituenten weisen einen anderen Rotationswinkel in der Kern-Substituentenverbindung auf. Dennoch ist hier eine sehr starke Ähnlichkeit zu erkennen. Diese Dimere können als äquivalent angesehen werden.

Betrachtung unterschiedlicher Kristallstrukturen

Neben der betrachteten Minimumstruktur wurden insgesamt 840 andere Strukturen mit dem genetischen Algorithmus erzeugt. Viele dieser sind sich sehr ähnlich. So sind sich die 350 Strukturen mit der niedrigsten Energie alle sehr ähnlich und unterscheiden sich lediglich in einigen Bindungswinkeln, der Rotation der Substituenten und minimal in den Gitterparametern. Erst bei einer Energiedifferenz von mehr als 0,37 eV pro Molekül werden grundlegend andere Strukturen gefunden. Diese anderen Strukturen sind ebenfalls lokale Minima von AdPh_4 . Bei noch höheren Energien werden weitere Strukturen gefunden. Eine Auswahl unterschiedlicher Strukturen, welche mit dem genetischen Algorithmus erzeugt und optimiert wurden, sind in Abbildung 7.4 gezeigt.

Die Dominanz der Strukturen, welche der Ergebnisstruktur sehr ähnlich sind zeigt, dass eine Kristallstruktur dominiert, was in der Praxis zu einer kristallinen Struktur des Materials führt. Allerdings ist der energetische Unterschied von etwa 350 meV bis 600 meV theoretisch klein genug, um bei Raumtemperatur überwunden zu werden [223]. Damit könnten auch andere Strukturen auftreten und die Existenz von anderen Kristallstrukturen ist möglich. Ob diese jedoch kinetisch stabil sind, kann mit dieser Methode nicht ermittelt werden. Die Existenz von anderen Kristallstrukturen, welche bei Raumtemperatur energetisch erreichbar sind, spricht allerdings auch für die Möglichkeit, dass AdPh_4 auch amorphe Strukturen ausbilden kann.

Diese Ambivalenz zwischen kristalliner und amorpher Festkörperstruktur wird auch experimentell beobachtet. AdPh_4 kommt sowohl in amorpher, als auch in kristalliner Form vor und bildet damit einen Grenzfall der untersuchten Materialien [19].

Die genetische Erstellung vieler Strukturen mit einem genetischen Algorithmus hat gezeigt, dass zwar eine einzige Struktur sehr häufig gefunden wurde, dennoch aber mehrere unterschiedliche Kristallstrukturen in einem vergleichsweise kleinen Energiefenster auftraten, was auf einen starken Polymorphismus in AdPh_4 hindeutet. Dieser Polymorphismus ist ein Indiz für die Diversifizierung von Strukturen, die im Experiment zu einer amorphen Phase führen kann.

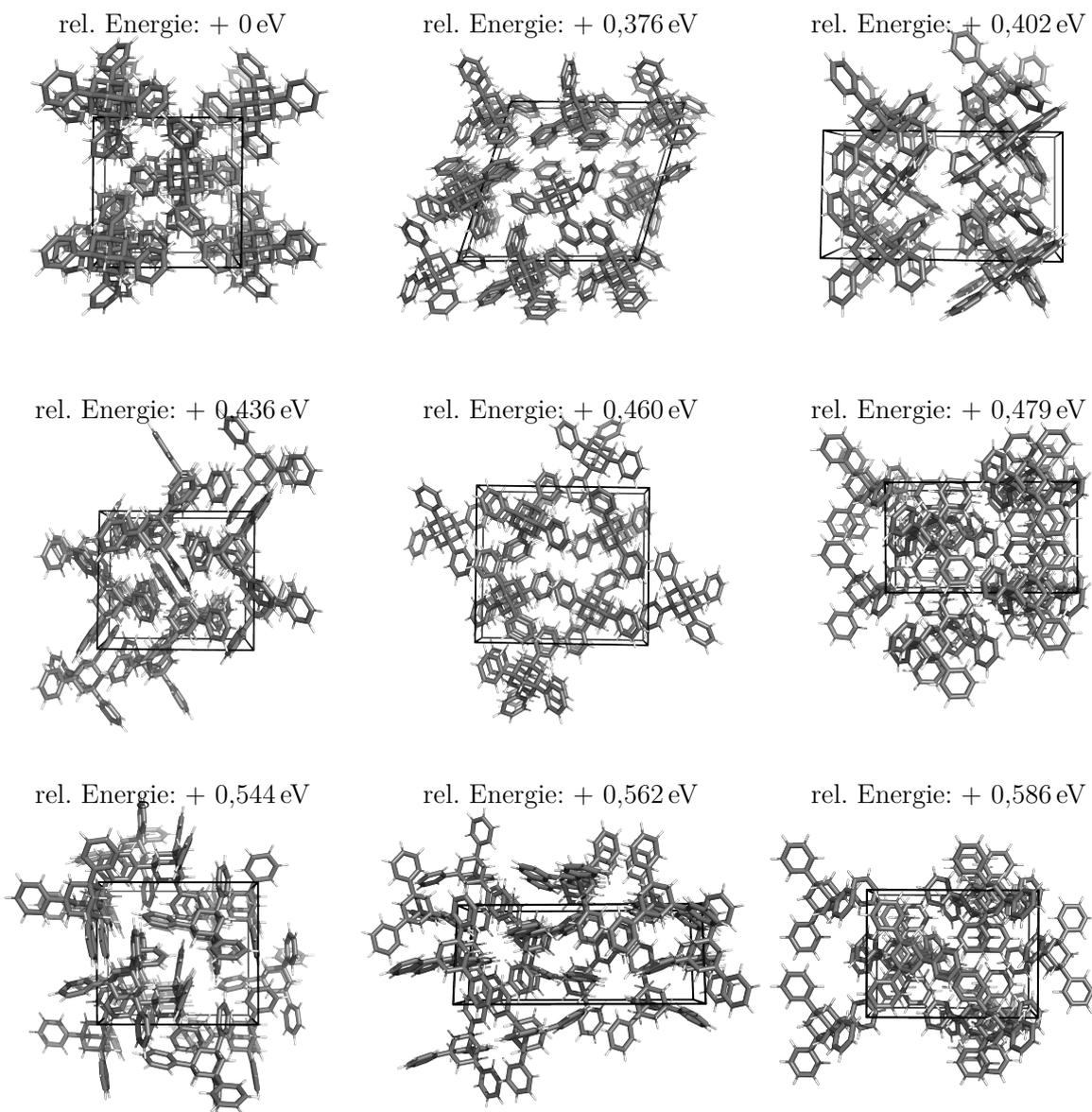


Abbildung 7.4: Einige beispielhafte Kristallstrukturen, welche genetisch erstellt und mit DFT PBE-D3/pw(PAW P) optimiert wurden. Die relative Energie ist die Differenz der ermittelten Minimumstruktur (oben links) und der jeweils gezeigten Struktur pro Molekül.

7.2 Klassische MD Simulationen großer Superzellen

Die Berechnung chemischer Systeme mit klassischen Kraftfeldmethoden hat sich bei der Simulation großer Systeme bewährt, die mit anderen Methoden, etwa der DFT aufgrund des hohen Rechenaufwandes mit aktueller Rechentechnik nicht durchführbar sind. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der klassischen MD Simulationen von AdPh_4 in unterschiedlichen Systemgrößen diskutiert. Die Berechnungsdetails werden in Kapitel 4.3 diskutiert.

7.2.1 Auswertung

Da hier mit AdPh_4 eine einzige chemische Zusammensetzung betrachtet wird und diese mit dem klassischen OPLS Kraftfeld simuliert wird, wird keine Statistik über die Bindungslängen und Bindungswinkel erstellt. Bei diesem Kraftfeld werden für jede Bindung strikte Parameter zu Bindungslänge, Bindungswinkel, Torsionswinkel und weiteren Parametern vorgegeben (siehe Kapitel 3.4.1), welche in einer statistischen Betrachtung reproduziert werden würden.

Von der Dichte der Systeme sowie der PDF und der pPDF, welche analog zu den Berechnungen der PDF nicht-periodischer Systeme durchgeführt wurde, sind Unterschiede zu erwarten. Die unterschiedlichen Systemgrößen führen zu unterschiedlicher Nah- und Fernordnung der Moleküle. Um diese Unterschiede herauszuarbeiten und systematische Unterschiede zwischen dem kristallinen und dem amorphen Grenzfall zu identifizieren werden PDF, pPDF und eine Ähnlichkeitsanalyse durchgeführt.

Dichte der Systeme

Die Dichte der verschiedenen Systemgrößen wurde, wie in Kapitel 4.3.1 erklärt berechnet und ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Die Dichte der AdPh_4 Systeme unterschiedlicher Größe ist jedoch sehr ähnlich, weist jedoch einen Unterschied zur kristallinen Struktur auf. Dies deutet darauf hin, dass alle Systeme hinreichend relaxiert sind. Die Dichte der kristallinen Struktur ist mit von $1,24 \text{ g cm}^{-3}$ etwas geringer als die Dichte der relaxierten Systeme (Durchschnitt der relaxierten Systeme: $1,26 \text{ g cm}^{-3}$). Dies ist mit der Diskrepanz zwischen realen Bindungen und der Relaxation mit dem OPLS Kraftfeld zu erklären. Die Berechnung mit klassischen Kraftfeldern ist an starke Beschränkungen gebunden und kann daher Systeme nicht zuverlässig und realitätsnah rekonstruieren. Es bleibt immer eine Diskrepanz zwischen der experimentell ermittelten Struktur und der simulierten Struktur.

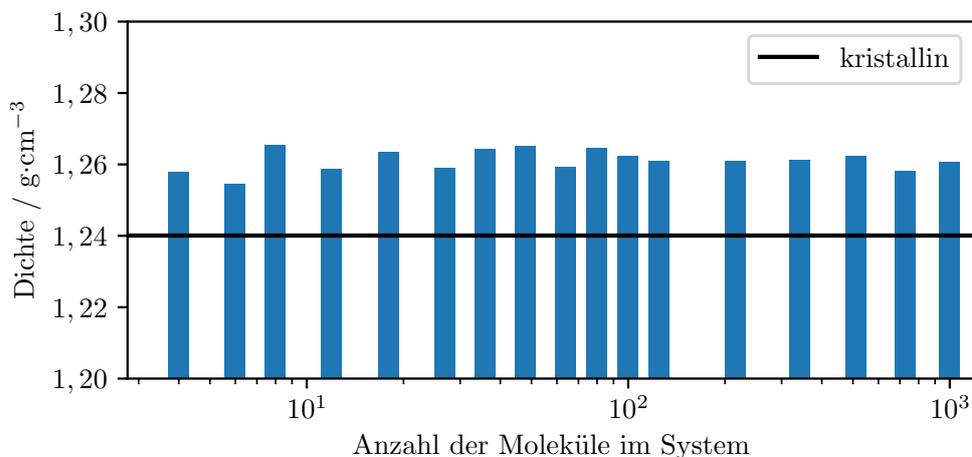


Abbildung 7.5: Dichte der unterschiedlichen Molekulardynamik-Systeme aufgetragen gegen die Systemgröße.

Die Berechnung der Dichte der Systeme zeigt keinen maßgeblichen Unterschied oder signifikanten Trend zwischen den unterschiedlichen Systemgrößen.

Paarverteilungsfunktionen

In Anlehnung an die Betrachtung der PDFs der nichtperiodischen Partikelsysteme in Kapitel 6.2.3 werden auch hier die PDFs und partiellen PDFs der unterschiedlichen Systeme untersucht. Dies identifiziert Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Systemgrößen, falls diese vorhanden sind. Es ist vor allem die Systemgröße hinsichtlich ihrer Amorphizität relevant, weshalb diese untersucht werden soll. Dabei ist insbesondere der Teil der PDF interessant, der nahezu keine Konturen mehr aufweist. Ein frühes Abflachen der PDF und die Abwesenheit großer, scharfer Peaks ist ein starkes Indiz für die Amorphizität des Systems. Zum Vergleich wird die kristalline Struktur von AdPh₄ ebenfalls betrachtet. Diese stellt den kristallinen Grenzfall dar.

Da insgesamt 16 unterschiedliche Systemgrößen (4, 6, 8, 12, 18, 27, 36, 48, 64, 80, 125, 216, 343, 512, 729 und 1000 Moleküle in der Einheitszelle) berechnet wurden, werden die PDF Verläufe mit einem kontinuierlichen Farbspektrum gekennzeichnet, statt jeweils mit einer eigenen Farbe. Dies sorgt für klar erkennbare Abbildungen und eine einfachere Auswertung. Des Weiteren können so allgemeine Trends bezüglich der Systemgröße sehr einfach abgelesen werden. Es kann allerdings dazu kommen, dass die Strukturen sich sehr ähnlich sind und daher teilweise von den PDFs der anderen Strukturen verdeckt werden. Falls die PDFs übereinander liegen, so ist lediglich die PDF der größeren Struktur zu erkennen. Zur genaueren Veranschaulichung sind die einzelnen PDFs aller einzelnen Systeme in Anhang E, Abbildungen E.5 bis E.8 gezeigt. Zusätzlich zur PDF_{ges} wird analog zu den Betrachtungen in Kapitel 6 die PDF_{ges/oH}, die pPDF_{Mol} und die pPDF_{Sub} betrachtet.

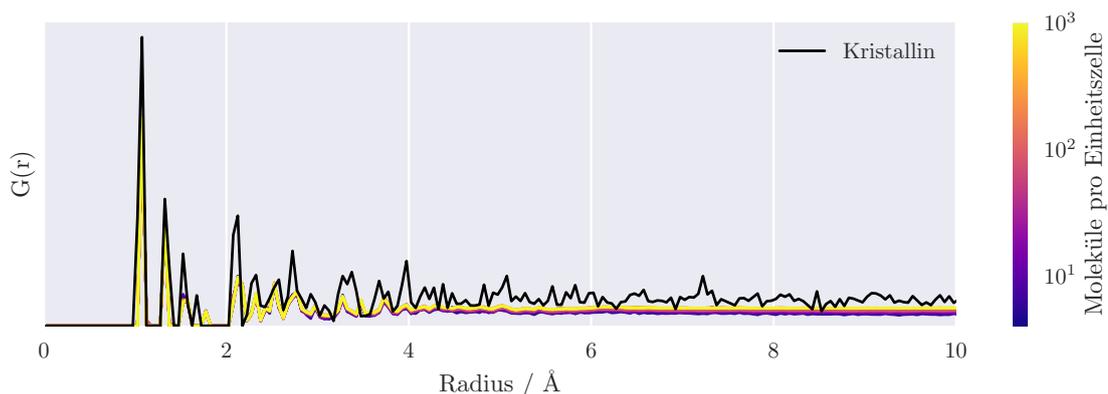


Abbildung 7.6: PDF_{ges} aller AdPh₄ Systeme unterschiedlicher Größe berechnet nach Gleichung 6.2. Alle PDFs sind einzeln gezeigt in Anhang E (Abbildung E.5).

Die PDF_{ges} zeigt sehr eindeutig, dass die gesamte Systemgröße keinen Einfluss auf die Nahordnung der Atome hat. Vor allem die PDF im Bereich bis etwa 3 Å ist in allen Fällen nahezu identisch. Dies ist genau der Bereich, welcher intramolekulare, kovalente

Bindungen zwischen zwei Atomen eines Moleküls beschreibt. Diese Bindungen, welche in den klar definierten Peaks in der PDF_{ges} und der $\text{PDF}_{\text{ges/oH}}$ erkennbar sind, sind in Abbildung 6.6 bereits genau zugeordnet worden. Es gibt lediglich einen kleinen Unterschied zwischen der kristallinen Struktur und den MD-Strukturen im vierten Peak, der die **H-C-C** Bindung darstellt. Diese **H-C-C**-Bindung ist für die MD-Strukturen etwas länger, was sich in einem leicht versetzten Peak bei etwa $1,8 \text{ \AA}$ äußert. Der kleine Unterschied bei Radien von mehr als 4 \AA ist hingegen vernachlässigbar. In diesem Bereich zeigen alle MD-Strukturen kaum noch Struktur, selbst die Strukturen mit sehr wenigen Molekülen in der Einheitszelle. Dies ist damit zu erklären, dass bei diesen Abständen bereits intramolekulare Bindungen eine Rolle spielen und bereits Systeme mit nur vier Molekülen in der Einheitszelle genug Variation aufweisen, sodass keine eindeutigen Peaks mehr erkennbar sind. Einzig die kristalline Struktur zeigt hier ein anderes Verhalten als die mit MD relaxierten Systeme. Dies ist bereits ein Indiz, dass selbst kleine Systeme, die mit einer hinreichend langen MD relaxiert wurden bereits weniger Ordnung und Symmetrie aufweisen als die kristalline Struktur.

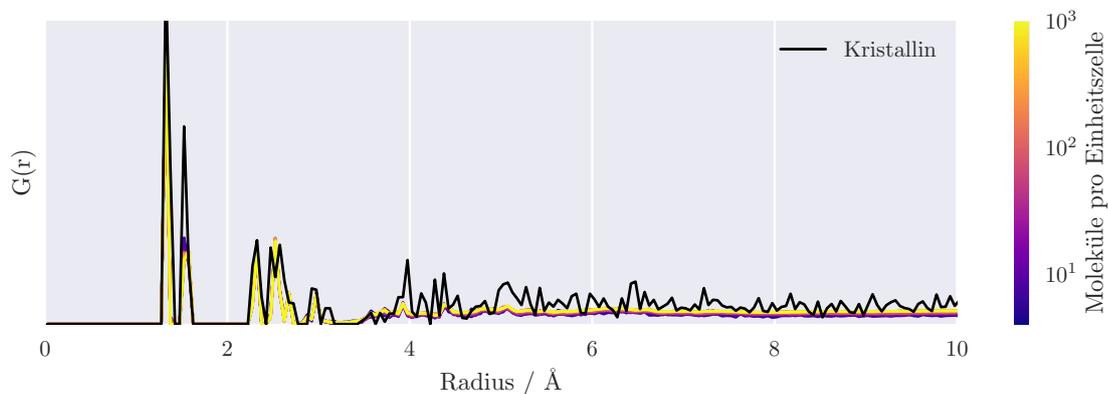


Abbildung 7.7: $\text{PDF}_{\text{ges/oH}}$ aller AdPh_4 Systeme unterschiedlicher Größe berechnet nach Gleichung 6.2. Alle PDFs sind einzeln gezeigt in Anhang E (Abbildung E.6).

Die $\text{PDF}_{\text{ges/oH}}$ zeigt ein sehr ähnliches Bild wie die PDF_{ges} . Im Bereich unterhalb von 3 \AA fehlen einige Peaks im Vergleich zur PDF_{ges} diejenigen Peaks, welche Wasserstoff beinhalten. So sind unterhalb von 2 \AA lediglich noch zwei Peaks, statt vier wie in der PDF_{ges} . Diese beiden Peaks sind die $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^2}$ -Bindung und die $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-C}_{\text{sp}^3}$ -Bindung. Im Bereich oberhalb von 2 \AA sind einige Peaks der zweiten und dritten Ordnung von C_{sp^2} - und C_{sp^3} Bindungen. Ab etwa 4 \AA sind auch hier aus den genannten Gründen keine Unterschiede zwischen den unterschiedlichen MD-Strukturen mehr erkennbar. Die pPDF_{Mol} ist im Zusammenhang zwischen Systemgröße und Amorphizität besonders interessant (siehe Abbildung 7.8). Hier ist erstmals ein klarer Unterschied zwischen den Systemen unterschiedlicher Größe zu erkennen. Dieser Unterschied äußert sich im Vorhandensein großer, scharfer Peaks für kleine Systeme und das kristalline Referenzsystem. Eben jene Peaks sind vor allem bei der kristallinen Struktur sehr gut zu erkennen bei etwa $7, 10, 13, 14$ und 15 \AA . Diese Peaks sind zu erwarten, da die Einheitszelle der Struktur die Kantenlängen $7,23 \text{ \AA}$, $12,87 \text{ \AA}$ und $12,87 \text{ \AA}$ hat. Damit sind die Peaks der Kristallsymmetrie zuzuordnen und werden durch die

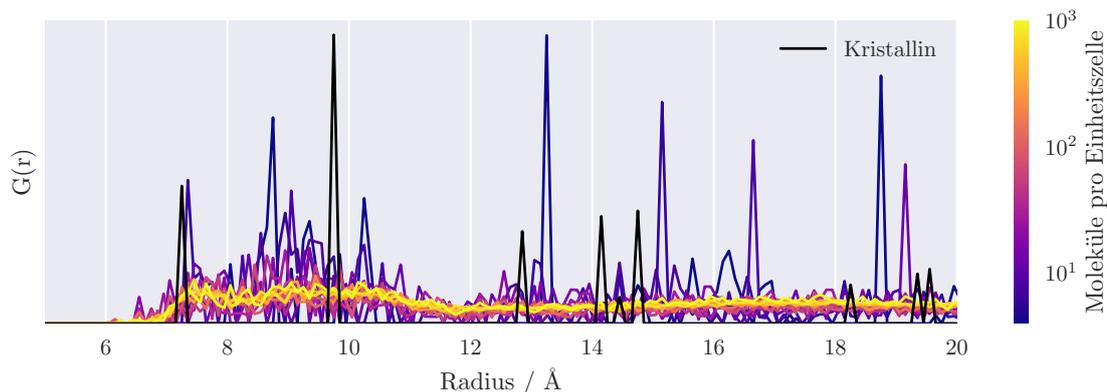


Abbildung 7.8: $pPDF_{Mol}$ aller $AdPh_4$ Systeme unterschiedlicher Größe berechnet nach Gleichung 6.2. Alle PDFs sind einzeln gezeigt in Anhang E (Abbildung E.6).

Translationssymmetrie bestimmt. Auch kleine Strukturen (< 50 Moleküle) zeigen eben solche Peaks, wenn auch in entsprechend geringerer Anzahl und schwächer ausgeprägt. Bei den MD-Strukturen mit weniger als 50 Molekülen ist ebenfalls die Translationssymmetrie noch dominierend für die Struktur und diese bestimmt die Abstände zwischen einzelnen Molekülen der Struktur. Anhand dieser $pPDFs$ ist ein kontinuierlicher Übergang von kristallinen zu amorphen Strukturen im Bereich zwischen 4 und 48 Molekülen im System zu erkennen. Mit zunehmender Größe zeigen die MD-Strukturen kaum noch Unterschiede in der $pPDF_{Mol}$. Strukturen mit mehr als 100 Molekülen sind in der $pPDF_{Mol}$ kaum noch auseinanderzuhalten. Bei diesen großen Strukturen sind die Peaks, welche durch die Translationssymmetrie erzeugt werden, bereits in ihrer Intensität so weit abgeschwächt, dass diese kaum noch erkennbar sind. Des Weiteren sind diese Peaks erst bei deutlich größeren Radien, die der Kantenlänge der Einheitszelle entspricht (43 Å für 125 Moleküle, 51 Å für 216 Moleküle, 59 Å für 343 Moleküle, 68 Å für 512 Moleküle, 76 Å für 729 Moleküle und 84 Å für 1000 Moleküle), präsent und daher nicht mehr in Abbildung 7.8 erkennbar.

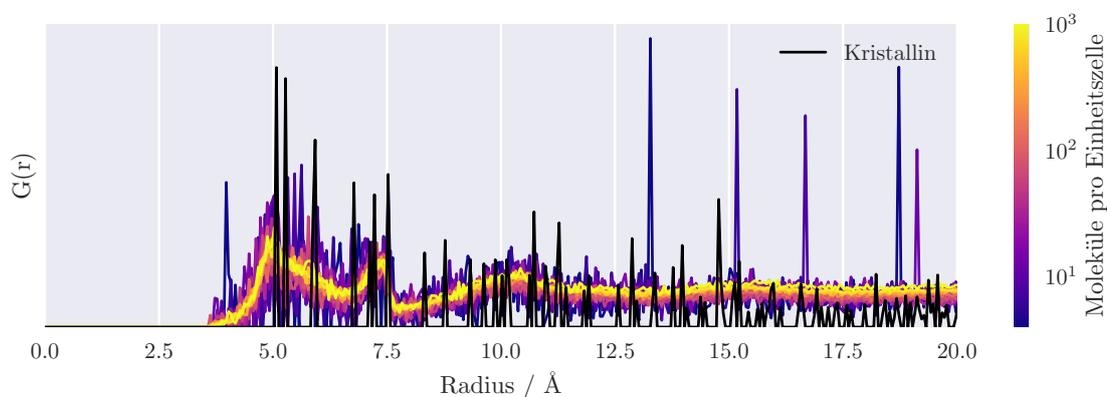


Abbildung 7.9: $pPDF_{Sub}$ aller $AdPh_4$ Systeme unterschiedlicher Größe berechnet nach Gleichung 6.2. Alle PDFs sind einzeln gezeigt in Anhang E (Abbildung E.6).

Die $pPDF_{\text{Mol}}$ lässt des Weiteren noch die Identifikation der ersten Koordinationschale eines Moleküls zu. Diese ist unabhängig von der Größe des Systems erkennbar anhand eines sehr breiten Peaks zwischen etwa 6 und 12 Å. Diese erste Koordinationschale wird von einem flachen Tal bei 11,8 Å begrenzt.

Die $pPDF$ der Substituenten in Abbildung 7.9 zeigt im Allgemeinen das gleiche Verhalten wie die $pPDF$ der Moleküle in Abbildung 7.8. Die $pPDF_{\text{Sub}}$ zeigt für Systeme < 50 Moleküle ebenfalls noch einige scharfe Peaks, die für größere Systeme nicht mehr vorhanden sind. Analog zur $pPDF_{\text{Mol}}$ sind diese sehr scharfen Peaks ein Resultat der periodischen Randbedingungen. Aufgrund der gleichen Gegebenheiten ist daher ein Rückgang dieser Peaks für große Systeme zu beobachten. Der strukturelle Aufbau des Systems kann allerdings aus der $pPDF$ der Substituenten deutlich besser abgelesen werden als aus der $pPDF$ der Moleküle. So ist bei etwa 5 Å ein deutlicher Peak erkennbar, der bei etwa 3,5 Å beginnt und den intermolekularen Substituenten-Substituenten Abstand repräsentiert. Dort, im Bereich zwischen 3 und 6 Å wechselwirken die Phenylringe zweier Moleküle miteinander, wie in Abbildung 6.11 gezeigt. Bei etwa 7,5 Å ist ein weiterer, etwas schärferer Peak zu erkennen, der den intramolekularen Substituenten-Abstand repräsentiert. Diese beiden Peaks der $pPDF$ von Substituenten ähnelt der in Kapitel 6.2.3 durchgeführten Analyse der $pPDF$, ist hier allerdings aufgrund der größeren Systeme und der periodischen Randbedingungen besser erkennbar. Es zeigt sich zusätzlich bei 10 Å ein sehr breiter Peak, der die Kombination der beiden vorher beschriebenen Peaks darstellt. Dieser Peak bei 10 Å repräsentiert den intermolekularen Substituenten-Kontakt zweiter Ordnung. Dies ist der Abstand zwischen einem Phenyl-Ring und dem intermolekularen Bindungspartner eines anderen Phenyl-Rings innerhalb derselben Moleküle. Diese drei Substituenten-Abstände sind in Abbildung 6.11 zum besseren Verständnis visualisiert.

7.2.2 Vergleich der Strukturen

Eine andere Möglichkeit, die Strukturen miteinander zu vergleichen, ist die Analyse mittels maschinellem Lernens. Dazu müssen die Strukturen in eine Zahlenfolge übersetzt werden, die die Struktureigenschaften beinhaltet und mit maschinellem Lernen auswertbar ist. Die SOAP-Methode ist gut geeignet, um chemische Systeme mit der gleichen molekularen Zusammensetzung aber unterschiedlicher Konfiguration zu analysieren und die Ergebnisse zu vergleichen. Zur Darstellung wird eine Hauptkomponentenanalyse verwendet, um den abstrakten, hochdimensionalen Vektor, welcher die Struktur darstellt, auf zwei Dimensionen zu reduzieren, sodass dieser dargestellt werden kann. Strukturen, deren Datenpunkte nah beieinander liegen, sind sich ähnlicher, als Strukturen, deren Datenpunkte weiter voneinander entfernt sind. Damit kann mit einer kristallinen und einer amorphen Referenzstruktur die Amorphizität weiterer Strukturen abgeschätzt werden. Dieses Verfahren wurde bereits von Mavračić et. al. angewandt um unterschiedliche kristalline und amorphe Phasen von TiO_2 zu untersuchen [240].

Es werden zunächst 40 Strukturen aus der Trajektorie des größten Systems mit 1000 Molekülen entnommen und ohne weitere Optimierung mit SOAP analysiert und mit der PCA-Methode in zwei Dimensionen dargestellt. Diese 40 Strukturen

werden in gleichen Zeitabständen aus dem Produktionslauf (Schritt 6 aus Kapitel 4.3.1) entnommen und haben damit eine Temperatur zwischen 100 K und 800 K (siehe Abbildung 7.10). Analog zu den Arbeiten von Mavračić et. al. kann durch diese Temperaturabhängigkeit eine Schmelze simuliert werden, welche eine höhere Amorphizität aufweist als die erstarrte Struktur [240].

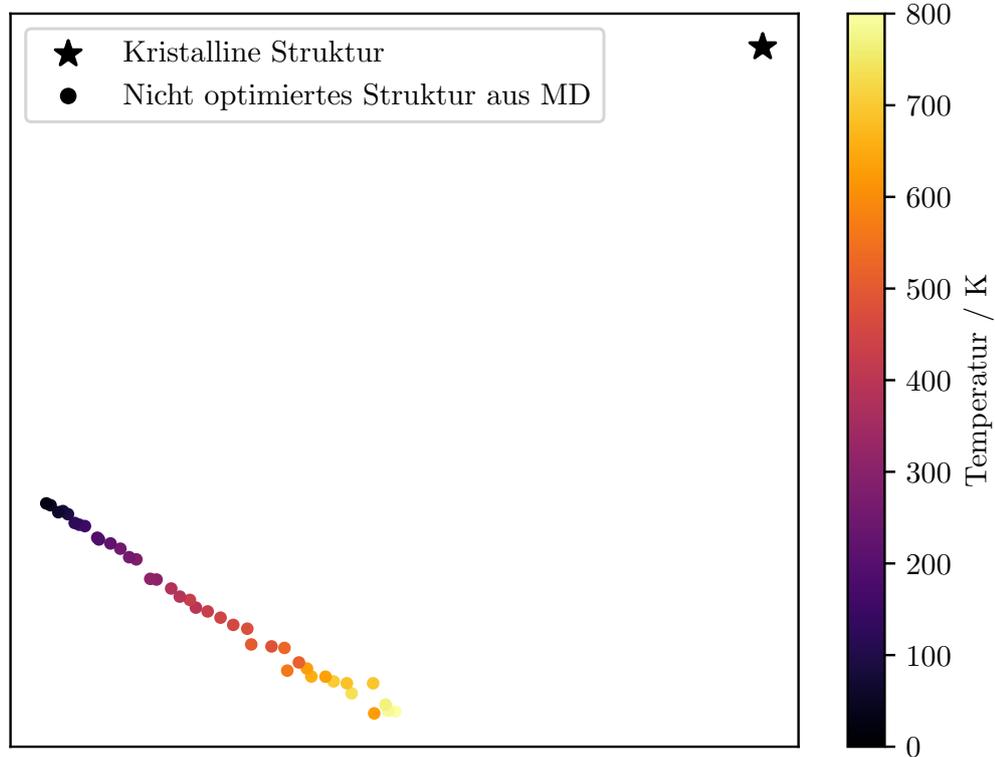


Abbildung 7.10: Ähnlichkeitsanalyse der unterschiedlichen mit MD erzeugten Strukturen mit der experimentell erhaltenen und nachoptimierten kristallinen Struktur sowie der Schmelze des Systems mit 1000 Molekülen.

Abbildung 7.10 zeigt eindeutig einen systematischen Unterschied zwischen Strukturen der Schmelze und der kristallinen Struktur. Die Strukturen des MD-1000 Systems bei unterschiedlichen Temperaturen zeigt, dass sich die Struktur je nach Temperatur zwar verändert, aber der kristallinen Struktur nicht ähnlicher wird. Dies ist zu erwarten, weil höhere Temperaturen zu einer Ausdehnung des Materials führen. Durch den Abkühlungsprozess dieser Struktur findet also keine Kristallisation in dem Material statt. Es ist allerdings auch nicht zu erwarten, dass diese Simulation zu einer Kristallisation des Materials führt, da die Simulationszeit zu klein ist und das verwendete Kraftfeld nicht für die Simulation einer Kristallisation parametrisiert ist.

Die unterschiedlich großen Systeme werden mit SOAP in einen Vektor übersetzt und anschließend genutzt, um ein ganzheitliches Abbild des strukturellen Konfigurationsraumes zu erreichen. Die dazu genutzten Strukturen sind alle optimierten 16 MD-Strukturen und die optimierte Kristallstruktur. Die Ähnlichkeitsanalyse dieser Strukturen ist in Abbildung 7.11 gezeigt.

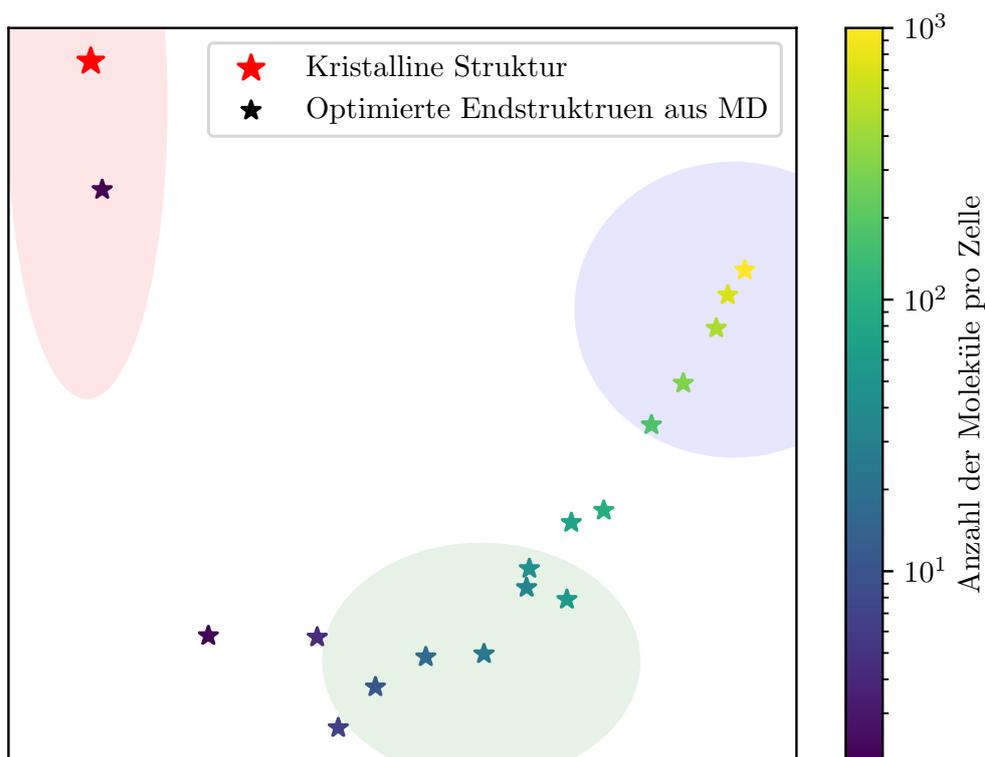


Abbildung 7.11: Ähnlichkeitsanalyse der unterschiedlichen mit MD erzeugten und optimierten Strukturen und der experimentell erhaltenen und nachoptimierten kristallinen Struktur. Die eingezeichneten Bereiche stellen dabei die kristalline Region (rot), die amorphe Region (blau) und den Übergangsbereich (grün) dar.

Abbildung 7.11 zeigt eindeutig einen systematischen Unterschied zwischen den großen Strukturen und der kristallinen Struktur. Die experimentell erhaltene Struktur ist weit oben links in der dimensionalitätsreduzierten Datstellung. Lediglich die kleinste MD-Struktur mit 4 Molekülen befindet sich in der Nähe der experimentellen Struktur. Im unteren Drittel auf der linken Hälfte der Abbildung gibt es eine Durchmischung der eher kleinen MD-Strukturen (zwischen 8 und 100 Moleküle pro Einheitszelle). Auf der rechten Hälfte befinden sich die großen Strukturen, wobei sich die Strukturen mit 212, 343, 512, 729 und 1000 Molekülen in der oberen Hälfte befinden und sich damit deutlich von den anderen Strukturen abgrenzen. Die größte Struktur mit 1000 Molekülen befindet sich am weitesten rechts oben und bildet den amorphen Grenzfall. Die etwas großen Strukturen mit 212, 343, 512 und 729 Molekülen sind der größten Struktur sehr nahe und können daher ebenfalls als amorph angenommen werden. Damit ist eine klare Separation zwischen den kristallinen Strukturen oben links (rot gekennzeichnet) und den amorphen Strukturen rechts (blau gekennzeichnet) in Abbildung 7.11 zu erkennen.

Die Strukturen im unteren Bereich von Abbildung 7.11 bilden den Übergangsbereich zwischen kristallinen und amorphen Strukturen. Dieser Übergangsbereich wird von

Strukturen mit 8 bis 80 Strukturen gebildet. Strukturen in diesem Bereich sind weder eindeutig den kristallinen, noch den amorphen Strukturen zuzuordnen. Allerdings ist auch bei diesen Strukturen eine Tendenz hin zu mehr Kristallinität für kleinere Strukturen zu beobachten und analog eine Tendenz hin zu größerer Amorphizität für größere Strukturen.

Auf Grundlage dieser Beobachtungen kann angenommen werden, dass bei Festkörpersystemen mit weniger als 50 Molekülen eindeutig der kristalline Charakter überwiegt, während bei Systemen mit mehr als 100 Molekülen der amorphe Charakter vorherrschend ist. Modellsysteme mit mindestens 100 Molekülen können daher als amorph angesehen werden.

7.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Im ersten Teil dieser Arbeit werden Strukturen mit einem genetischen Algorithmus erzeugt. Das Ergebnis dieser Strukturmodellierung ist der experimentell ermittelten Kristallstruktur sehr ähnlich, was dafür spricht, dass der genetische Algorithmus, welcher in USPEX implementiert ist, dazu geeignet ist, die Kristallstruktur dieser Clustermaterialien vorherzusagen. Neben dieser energetisch bevorzugten Struktur werden auch einige andere Kristallstrukturen erhalten. Diese anderen Kristallstrukturen liegen energetisch höher als die bevorzugte Kristallstruktur, sind aber bei Raumtemperatur noch erreichbar. Dies bestätigt die experimentell beobachtete Ambivalenz von AdPh_4 , sowohl kristalline als auch amorphe Strukturen zu bilden.

Im zweiten Teil dieses Kapitels werden MD Simulationen mit klassischen Kraftfeldern durchgeführt. Diese MD Simulationen von AdPh_4 Systemen mit unterschiedlicher Größe zeigen einen klaren Trend zu größerer Amorphizität mit wachsender Systemgröße. Dieser Trend wurde mit Hilfe der Darstellung der PDF und verschiedener pPDFs untersucht. In diesen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die intrinsische Translationssymmetrie der periodischen Randbedingungen vor allem bei kleinen Systeme eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt. Jedoch dominiert ab einer Systemgröße von etwa 50-100 Molekülen der amorphe Charakter über den kristallinen Charakter der Systeme.

Auch diese Studie von periodischen Systemen ist im Einklang mit experimentellen Studien und den in dieser Arbeit zuvor durchgeführten Untersuchungen. Es können also auch mit klassischen MD Simulationen, sowie mit periodischen DFT Berechnungen Modellsysteme erzeugt werden, die einen besseren Einblick in den molekularen Aufbau molekularer Clustermaterialien vermitteln.

Die Entwicklung neuartiger Leuchtstoffe, die weißes Licht erzeugen können, schreitet mit dem technologischen Fortschritt immer weiter voran. Eine interessante Methode zur Erzeugung gerichteten Weißlichts für Spezialanwendungen ist die nichtlineare optische Bildung von Weißlicht aus einer Laserquelle, bei der bestimmte molekularer Clustermaterialien mit einem organischen oder anorganischen Kern und organischen Substituenten mit einer Infrarot-Laserquelle bestrahlt werden. Je nach Zusammensetzung können diese Materialien amorph oder kristallin sein, was zu unterschiedlichen nichtlinearen optischen Eigenschaften führt. Amorphe Materialien zeigen die Weißlichterzeugung, während kristalline Materialien die zweite harmonische Anregung zeigen.

Es stellen sich die Fragen, welche strukturellen Eigenschaften der Moleküle dazu führen, dass ein Material bevorzugt eine amorphe oder kristalline Festkörperstruktur annimmt, wie die Interaktionen zwischen den Molekülen innerhalb des Materials beschaffen sind und wie diese gezielt und effizient beeinflusst werden können, um Weißlicht oder Frequenzverdopplung zu erzeugen. In dieser Arbeit wurden verschiedene Berechnungs- und Analysemethoden angewendet, um auf der Grundlage der chemischen Zusammensetzung die Strukturvorhersage für ein Material zu verbessern.

Zunächst wurden kleine Monomer- und Dimersysteme mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) und semiempirischen Methoden untersucht, um die Dispersion als dominierende Wechselwirkung bei der Bindung zwischen den Molekülen zu identifizieren. Es wurde festgestellt, dass ein kleinerer Kern-Kern Abstand zwischen den Molekülen energetisch bevorzugt ist und dass die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen mit der Größe der Kerne und der Substituenten zunimmt.

Die Untersuchung der Dimer-Modellsysteme zeigt an den zwölf Modellsystemen AdMe_4 , AdPh_4 , AdNp_4 , $[(\text{SiMe})_4\text{S}_6]$, $[(\text{SiPh})_4\text{S}_6]$, $[(\text{SiNp})_4\text{S}_6]$, $[(\text{GeMe})_4\text{S}_6]$, $[(\text{GePh})_4\text{S}_6]$, $[(\text{GeNp})_4\text{S}_6]$, $[(\text{SnMe})_4\text{S}_6]$, $[(\text{SnPh})_4\text{S}_6]$ und $[(\text{SnNp})_4\text{S}_6]$ zunächst, dass dispersive Wechselwirkungen bei der Bindung zwischen zwei Molekülen die dominierende Wechselwirkung darstellen. Als Folge daraus ist ein kleinerer Kern-Kern Abstand zwischen zwei Molekülen immer energetisch bevorzugt. Des Weiteren nimmt die Stärke der intermolekularen Wechselwirkung mit der Größe der Kerne ($\{\text{Ad}\} < \{\text{Si}_4\text{S}_6\} < \{\text{Ge}_4\text{S}_6\} < \{\text{Sn}_4\text{S}_6\}$) sowie mit zunehmender Substituentengröße ($\text{Me} < \text{Ph} < \text{Np}$) zu. Im Vergleich mit experimentellen Daten zeigt sich eine Korrelation zwischen einer Dominanz der Kern-Kern Wechselwirkung über Substituenten-Substituenten Wechselwirkung und der Ausbildung einer bevorzugt amorphen Festkörperstruktur gegenüber einer kristallinen. Zur Abschätzung des Skalierungsverhaltens dieser Betrachtungen auf größere Systeme wurden zusätzlich Trimer- und Tetramer-Systeme

hinsichtlich ihrer Kern-Kern Abstände und ihrer Bindungsenergie untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die energetische Betrachtung durchaus auf größere Systeme übertragen werden kann, aber andere Minimumstrukturen gebildet werden. Es sind daher andere Ansätze notwendig, um die Strukturen zu modellieren.

Ein vielversprechender Ansatz zur Modellierung amorpher Systeme ist der vorgestellte Partikelansatz. Durch die Erzeugung nicht-periodischer Partikel kann die intrinsische Translationssymmetrie periodischer Systeme umgangen werden. In dieser Studie wurden daher die zwölf unterschiedlichen Systeme als Partikel mit je 100 Molekülen modelliert, in einer Molekulardynamik-Simulation relaxiert und anschließend analysiert. Für eine sinnvolle Repräsentation der Festkörperstrukturen wurden die äußersten Oberflächenmoleküle identifiziert und in der weiteren Analyse nicht berücksichtigt. Die Betrachtung der Bindungsparameter, der PDF, der winkelabhängigen Betrachtung und der Ähnlichkeitsanalyse hatte ebenfalls zum Ergebnis, dass große Substituenten im Allgemeinen die Ordnung in einem System erhöhen. Es wurde auch eine große Flexibilität der Schwingungen in den Kernstrukturen gefunden, die schwerere Elemente wie Zinn beinhalten. Diese größeren Schwingungsamplituden verringern die Ordnung in einem ausgedehnten Festkörper.

Ergänzend zur Analyse mit dem Partikelansatz wurden auch periodische Strukturen mit klassischen MD-Simulationen untersucht und die Strukturen mit einem genetischen Algorithmus erzeugt. Hier besteht die Frage, ab welcher Systemgröße ein periodisches System als amorph angenommen werden kann. Die Betrachtung der PDF, pPDF und Ähnlichkeitsanalyse der 16 unterschiedlich großen Systeme zwischen 4 und 1000 Moleküle in der Einheitszelle hatte zum Ergebnis, dass die Strukturen als amorph angesehen werden können, wenn sie mindestens 50 bis 100 Moleküle AdPh_4 beinhalten. Die Modellierung unterschiedlichster Kristallstrukturen von AdPh_4 mit einem genetischen Algorithmus reproduziert die experimentell erhaltene Kristallstruktur, aber auch einige andere Strukturen von AdPh_4 , welche allerdings energetisch immer noch erreichbar sind.

Insgesamt liefern die Ergebnisse dieser Studien wichtige Einblicke in die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen amorpher Festkörper. Die dargestellten Untersuchungen lassen darauf schließen, dass eine erhöhte Asymmetrie in der molekularen Struktur des Kern mit einer gleichzeitigen Dominanz der attraktiven Kern-Kern Wechselwirkung zu einer Bevorzugung der amorphen Festkörperstruktur führt. Der vorgestellte Partikelansatz zur Modellierung amorpher Systeme hat sich als vielversprechend erwiesen und ermöglicht die Untersuchung nicht-periodischer Strukturen, ohne die intrinsische Translationssymmetrie periodischer Systeme. Allerdings können erst Strukturen mit mindestens 50 bis 100 Molekülen dieser Cluster als amorph bezeichnet werden.

Zusammenfassend liefert diese Studie wertvolle Erkenntnisse für das Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in amorphen Festkörpern und eröffnet neue Möglichkeiten für die Modellierung solcher Systeme. Weitere Untersuchungen sind jedoch erforderlich, um das Verhalten amorpher Festkörper unter verschiedenen Bedingungen besser zu verstehen und zu kontrollieren. Künftige Untersuchungen können auf den gewonnenen Erkenntnissen aufbauen, sodass automatisierte Screening-Methoden

basierend auf der Automatisierung in dieser Arbeit weiterentwickelt werden können. Des Weiteren kann die Untersuchungen ausgedehnter Strukturen mit fortschreitenden Methoden und besserer Rechentechnik weiter verfeinert werden. Ein wichtiger Aspekt, der in dieser Arbeit noch nicht berücksichtigt wurde ist die Rolle dynamischer Prozesse in der Struktur und deren Einfluss auf die optische Resonanz. Neben diesen rein theoretischen Aufgaben entwickelt sich das Forschungsfeld interdisziplinär weiter und die Zusammenarbeit mit unterschiedlichen Forschenden aus unterschiedlichen Fachbereichen wird immer neue Aufgaben und Rätsel hervorbringen, die es zu lösen gilt, bis funktionale Geräte und Anwendungen bis hin zur Serienreife entwickelt werden.

Literatur

- [1] E. F. Schubert, *Science* **2005**, *308*, 1274–1278.
- [2] S. Pimputkar, J. S. Speck, S. P. DenBaars, S. Nakamura, *Nature Photonics* **2009**, *3*, 180–182.
- [3] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, *Applied Physics Letters* **1994**, *64*, 1687–1689.
- [4] S. Nakamura, *Reviews of Modern Physics* **2015**, *87*, 1139–1151.
- [5] C. C. Yang, C. M. Lin, Y. J. Chen, Y. T. Wu, S. R. Chuang, R. S. Liu, S. F. Hu, *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 2005–2008.
- [6] C. C. Lin, R.-S. Liu, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2*, 1268–1277.
- [7] S. Muthu, F. Schuurmans, M. Pashley, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **2002**, *8*, 333–338.
- [8] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539–541.
- [9] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, *395*, 151–154.
- [10] N. Thejokalyani, S. Dhoble, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *32*, 448–467.
- [11] R. R. Alfano, *The Supercontinuum Laser Source*, Springer New York, New York, NY, **2016**.
- [12] J. M. Dudley, G. Genty, S. Coen, *Reviews of Modern Physics* **2006**, *78*, 1135–1184.
- [13] S. Coen, A. H. L. Chau, R. Leonhardt, J. D. Harvey, J. C. Knight, W. J. Wadsworth, P. S. J. Russell, *Optics Letters* **2001**, *26*, 1356–1358.
- [14] C. H. Camp Jr, M. T. Cicerone, *Nature Photonics* **2015**, *9*, 295–305.
- [15] B. Povazay, K. Bizheva, A. Unterhuber, B. Hermann, H. Sattmann, A. F. Fercher, W. Drexler, A. Apolonski, W. J. Wadsworth, J. C. Knight, P. S. J. Russell, M. Vetterlein, E. Scherzer, *Optics Letters* **2002**, *27*, 1800.
- [16] N. W. Rosemann, J. P. Eußner, A. Beyer, S. W. Koch, K. Volz, S. Dehnen, S. Chatterjee, *Science* **2016**, *352*, 1301–1304.
- [17] N. W. Rosemann, J. P. Eußner, E. Dornsiepen, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 16224–16227.
- [18] S. Dehnen, P. R. Schreiner, S. Chatterjee, K. Volz, N. W. Rosemann, W. Pilgrim, D. Mollenhauer, S. Sanna, *ChemPhotoChem* **2021**, *5*, 1033–1041.
- [19] N. W. Rosemann, H. Locke, P. R. Schreiner, S. Chatterjee, *Advanced Optical Materials* **2018**, *6*, 1701162.

- [20] E. Dornsiepen, F. Dobener, N. Mengel, O. Lenchuk, C. Dues, S. Sanna, D. Mollenhauer, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Advanced Optical Materials* **2019**, *7*, 1801793.
- [21] E. Dornsiepen, F. Dobener, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58*, 17041–17046.
- [22] K. Eberheim, C. Dues, C. Attacalite, M. J. Müller, S. Schwan, D. Mollenhauer, S. Chatterjee, S. Sanna, *The Journal of Physical Chemistry C* **2022**, *126*, 3713–3726.
- [23] M. J. Müller, F. Ziese, J. Belz, F. Hüppe, S. Gowrisankar, B. Bernhardt, S. Schwan, D. Mollenhauer, P. R. Schreiner, K. Volz, S. Sanna, S. Chatterjee, *Optical Materials Express* **2022**, *12*, 3517.
- [24] N. W. Rosemann, R. C. Döring, E. Dornsiepen, J. Belz, J. Haust, F. Bernhardt, F. Ziese, C. Attacalite, S. Winnerl, H. Schneider, M. Helm, S. Dehnen, K. Volz, S. Sanna, S. Chatterjee, **2022**, DOI 10.48550/arXiv.2204.14043.
- [25] J. Haust, J. Belz, M. Müller, B. Danilo Klee, J. Link Vasco, F. Hüppe, I. Rojas León, J. Christmann, A. Beyer, S. Dehnen, N. W. Rosemann, W. Pilgrim, S. Chatterjee, K. Volz, *ChemPhotoChem* **2022**, *6*, DOI 10.1002/cptc.202200071.
- [26] B. D. Klee, E. Dornsiepen, J. R. Stellohorn, B. Paulus, S. Hosokawa, S. Dehnen, W. C. Pilgrim, *Physica Status Solidi (B) Basic Research* **2018**, *255*, 1–6.
- [27] B. D. Klee, B. Paulus, S. Hosokawa, M. T. Wharmby, E. Dornsiepen, S. Dehnen, W.-C. Pilgrim, *Journal of Physics Communications* **2020**, *4*, 035004.
- [28] J. Belz, J. Haust, M. J. Müller, K. Eberheim, S. Schwan, S. Gowrisankar, F. Hüppe, A. Beyer, P. R. Schreiner, D. Mollenhauer, S. Sanna, S. Chatterjee, K. Volz, *The Journal of Physical Chemistry C* **2022**, *126*, 9843–9854.
- [29] K. Hanau, S. Schwan, M. R. Schäfer, M. J. Müller, C. Dues, N. Rinn, S. Sanna, S. Chatterjee, D. Mollenhauer, S. Dehnen, *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60*, 1176–1186.
- [30] I. Rojas-León, J. Christmann, S. Schwan, F. Ziese, S. Sanna, D. Mollenhauer, N. W. Rosemann, S. Dehnen, *Advanced Materials* **2022**, 2203351.
- [31] S. Gowrisankar, C. A. Hosier, P. R. Schreiner, S. Dehnen, *ChemPhotoChem* **2022**, *6*, DOI 10.1002/cptc.202200128.
- [32] S. Schwan, A. J. Achazi, F. Ziese, P. R. Schreiner, K. Volz, S. Dehnen, S. Sanna, D. Mollenhauer, *Journal of Computational Chemistry* **2023**, *44*, 843–856.
- [33] *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, (Hrsg.: V. Gold), International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**.
- [34] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2008**, S. 1261–1270.
- [35] R. J. Wilson, B. Weinert, S. Dehnen, *Dalton Transactions* **2018**, *47*, 14861–14869.

- [36] A. J. G. Lunt, P. Chater, A. M. Korsunsky, *Scientific Reports* **2018**, *8*, 1574.
- [37] W. A. de Heer, *Reviews of Modern Physics* **1993**, *65*, 611–676.
- [38] A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 3532–3554.
- [39] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, I. Krossing, U. Preiss, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 5404–5407.
- [40] F. Li, A. Muñoz-Castro, S. C. Sevov, *Angewandte Chemie* **2012**, *124*, 8709–8712.
- [41] F. Li, S. C. Sevov, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 12056–12063.
- [42] D. Fenske, T. Langetepe, M. M. Kappes, O. Hampe, P. Weis, *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 1857–1860.
- [43] J. P. Eußner, B. E. K. Barth, E. Leusmann, Z. You, N. Rinn, S. Dehnen, *Chemistry - A European Journal* **2013**, *19*, 13792–13802.
- [44] N. Rinn, J. P. Eußner, W. Kaschuba, X. Xie, S. Dehnen, *Chemistry - A European Journal* **2016**, *22*, 3094–3104.
- [45] N. Rinn, K. Hanau, L. Guggolz, A. Rinn, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2017**, *643*, 1508–1512.
- [46] J. F. Corrigan, O. Fuhr, D. Fenske, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 1867–1871.
- [47] N. A. Gadjeva, A. M. Champsaur, M. L. Steigerwald, X. Roy, C. Nuckolls, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2020**, *2020*, 1245–1254.
- [48] S. Santner, J. Heine, S. Dehnen, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55*, 876–893.
- [49] J. P. Eußner, S. Dehnen, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 11385–11388.
- [50] A. Pinkard, A. M. Champsaur, X. Roy, *Accounts of Chemical Research* **2018**, *51*, 919–929.
- [51] P. Feng, X. Bu, N. Zheng, *Accounts of Chemical Research* **2005**, *38*, 293–303.
- [52] Q. D. Truong, M. Kempaiah Devaraju, D. N. Nguyen, Y. Gambe, K. Nayuki, Y. Sasaki, P. D. Tran, I. Honma, *Nano Letters* **2016**, *16*, 5829–5835.
- [53] Z.-Q. Hu, A.-M. Wang, H.-F. Zhang in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier, **2017**, S. 641–667.
- [54] G. New, *Introduction to Nonlinear Optics*, Cambridge University Press, **2011**.
- [55] Y. Murti, C. Vijayan, *Essentials of Nonlinear Optics*, John Wiley Sons, Ltd, Chichester, UK, **2014**.
- [56] B. T. Matthias, J. P. Remeika, *Physical Reviews* **1949**, *76*, 1886–1887.
- [57] A. Riefer, S. Sanna, A. Schindlmayr, W. G. Schmidt, *Physical Review B* **2013**, *87*, 195208.
- [58] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Physical Review Letters* **1961**, *7*, 118–119.

- [59] D. A. Kleinman, *Physical Review* **1962**, *128*, 1761–1775.
- [60] J. A. Armstrong, N Bloembergen, J Ducuing, P. S. Pershan, *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 1918–1939.
- [61] R. S. Weis, T. K. Gaylord, *Applied Physics A Solids and Surfaces* **1985**, *37*, 191–203.
- [62] L. Arizmendi, *physica status solidi (a)* **2004**, *201*, 253–283.
- [63] D. N. Nikogosyan, *Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey*, Springer-Verlag, New York, **2005**.
- [64] R. R. Alfano, S. L. Shapiro, *Physical Review Letters* **1970**, *24*, 584–587.
- [65] R. R. Alfano, S. L. Shapiro, *Physical Review Letters* **1970**, *24*, 592–594.
- [66] N. Granzow in *Photonics and Education in Measurement Science 2019*, (Hrsg.: B. Zagar, P. Mazurek, M. Rosenberger, P.-G. Dittrich), SPIE, **2019**, S. 49.
- [67] P. B. Corkum, C. Rolland, T. Srinivasan-Rao, *Physical Review Letters* **1986**, *57*, 2268–2271.
- [68] I. Golub, *Optics Letters* **1990**, *15*, 305.
- [69] J. M. Dudley, G. Genty, S. Coen, *Reviews of Modern Physics* **2006**, *78*, 1135–1184.
- [70] B. Klee, B. Paulus, J. Link Vasco, S. Hosokawa, J. Stellhorn, S. Hayakawa, S. Dehnen, W.-C. Pilgrim, *Scripta Materialia* **2022**, *219*, 114851.
- [71] W.-C. Pilgrim, J. R. Stellhorn, B. D. Klee, J. L. Vasco, B. Paulus, A. Zeidler, S. Hosokawa, S. Hayakawa, S. Dehnen, *Journal of the Physical Society of Japan* **2022**, *91*, DOI 10.7566/JPSJ.91.091004.
- [72] E. Schrödinger, *Annalen der Physik* **1926**, *384*, 734–756.
- [73] F. Schwabl, *Quantenmechanik (QM I)*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [74] M. Born, R. Oppenheimer, *Annalen der Physik* **1927**, *389*, 457–484.
- [75] D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1928**, *24*, 111–132.
- [76] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical Review* **1964**, *136*, B864–B871.
- [77] L. Massa, *Quantal Density Functional Theory (Sahni, Virakt)*, Bd. 82, **2009**, S. 1476.
- [78] W. Kohn, L. J. Sham, *Physical Review* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [79] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1930**, *26*, 376–385.
- [80] D. C. Langreth, M. J. Mehl, *Physical Review B* **1983**, *28*, 1809–1834.
- [81] A. D. Becke, *Physical Review A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [82] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B* **1988**, *37*, 785–789.
- [83] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 11623–11627.

-
- [84] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Canadian Journal of Physics* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [85] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 3. Aufl., Wiley, **2017**.
- [86] S. Grimme, *WIREs Computational Molecular Science* **2011**, *1*, 211–228.
- [87] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, *Physical Review Letters* **2004**, *92*, 246401.
- [88] G. Román-Pérez, J. M. Soler, *Physical Review Letters* **2009**, *103*, 096102.
- [89] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Accounts of Chemical Research* **2008**, *41*, 157–167.
- [90] S. Grimme, *Journal of Computational Chemistry* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [91] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *The Journal of chemical physics* **2010**, *132*, 154104.
- [92] A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Physical Review Letters* **2009**, *102*, 073005.
- [93] T. Bučko, S. Lebègue, J. Hafner, J. G. Ángyán, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9*, 4293–4299.
- [94] T. Bučko, S. Lebègue, J. G. Ángyán, J. Hafner, *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *141*, 034114.
- [95] K. E. Yousaf, E. N. Brothers, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2010**, *6*, 864–872.
- [96] J. Moellmann, S. Grimme, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 8500.
- [97] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, *Physical Review B* **1998**, *58*, 7260–7268.
- [98] Y. Yang, H. Yu, D. York, Q. Cui, M. Elstner, *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111*, 10861–10873.
- [99] M. Gaus, Q. Cui, M. Elstner, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, *7*, 931–948.
- [100] T. A. Niehaus, S. Suhai, F. Della Sala, P. Lugli, M. Elstner, G. Seifert, T. Frauenheim, *Physical Review B* **2001**, *63*, 085108.
- [101] M. Gaus, A. Goez, M. Elstner, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9*, 338–354.
- [102] M. Gaus, X. Lu, M. Elstner, Q. Cui, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2014**, *10*, 1518–1537.
- [103] M. Kubillus, T. Kubař, M. Gaus, J. Řezáč, M. Elstner, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2015**, *11*, 332–342.
- [104] M. Gaus, H. Jin, D. Demapan, A. S. Christensen, P. Goyal, M. Elstner, Q. Cui, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2015**, *11*, 4205–4219.
- [105] S. Grimme, C. Bannwarth, P. Shushkov, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2017**, *13*, 1989–2009.

- [106] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2019**, *15*, 1652–1671.
- [107] J. J. P. Stewart, *Journal of Molecular Modeling* **2007**, *13*, 1173–1213.
- [108] M. Korth, M. Pitoňák, J. Řezáč, P. Hobza, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2010**, *6*, 344–352.
- [109] J. Řezáč, P. Hobza, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2012**, *8*, 141–151.
- [110] P. Pracht, F. Bohle, S. Grimme, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22*, 7169–7192.
- [111] M. Bursch, H. Neugebauer, S. Grimme, *Angewandte Chemie* **2019**, *131*, 11195–11204.
- [112] S. Dohm, M. Bursch, A. Hansen, S. Grimme, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2020**, *16*, 2002–2012.
- [113] H. Neugebauer, F. Bohle, M. Bursch, A. Hansen, S. Grimme, *The Journal of Physical Chemistry A* **2020**, *124*, 7166–7176.
- [114] F. Spiegelman, N. Tarrat, J. Cuny, L. Dontot, E. Posenitskiy, C. Martí, A. Simon, M. Rapacioli, *Advances in Physics: X* **2020**, *5*, 1710252.
- [115] M. Elstner, G. Seifert, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences* **2014**, *372*, 20120483.
- [116] S. Grimme, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2019**, *15*, 2847–2862.
- [117] S. Lifson, A. Warshel, *The Journal of Chemical Physics* **1968**, *49*, 5116–5129.
- [118] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, M. Karplus, *Journal of Computational Chemistry* **1983**, *4*, 187–217.
- [119] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 11225–11236.
- [120] S. Spicher, S. Grimme, *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 15665–15673.
- [121] W. J. Mortier, S. K. Ghosh, S. Shankar, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 4315–4320.
- [122] S. A. Ghasemi, A. Hofstetter, S. Saha, S. Goedecker, *Physical Review B* **2015**, *92*, 045131.
- [123] J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, S. Grimme, *The Journal of Chemical Physics* **2018**, *148*, 064104.
- [124] E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, H. Neugebauer, S. Spicher, C. Bannwarth, S. Grimme, *The Journal of Chemical Physics* **2019**, *150*, 154122.
- [125] M. Christen, W. F. van Gunsteren, *Journal of Computational Chemistry* **2008**, *29*, 157–166.
- [126] L. B. Pártay, A. P. Bartók, G. Csányi, *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 10502–10512.

-
- [127] R. Schneider, A. R. Sharma, A. Rai in **2008**, S. 3–40.
- [128] L. Verlet, *Physical Review* **1967**, *159*, 98–103.
- [129] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids, Bd. 1*, Oxford University Press, **2017**.
- [130] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, *The Journal of Chemical Physics* **1982**, *76*, 637–649.
- [131] D. Frenkel, B. Smith, *Understanding Molecular Simulation - From Algorithms to Applications*, 2. Auflage, Academic Press., San Diego, **2002**.
- [132] R. M. Dreizler, C. S. Lüdde, *Theoretische Physik 4 - Statistische Mechanik und Thermodynamik*, Springer Verlag GmbH, Berlin, Heidelberg, **2016**.
- [133] K. Lucas, *Molecular Models for Fluids*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.
- [134] D. Marx, J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics*, Cambridge University Press, Cambridge, **2009**.
- [135] J. Thijssen, *Computational Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.
- [136] P. H. Hünenberger, *Advances in Polymer Science* **2005**, *173*, 105–147.
- [137] H. J. Berendsen, J. P. Postma, W. F. Van Gunsteren, A. Dinola, J. R. Haak, *The Journal of Chemical Physics* **1984**, *81*, 3684–3690.
- [138] A. Laio, M. Parrinello, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2002**, *99*, 12562–12566.
- [139] S. Adamson, D. Kharlampidi, A. Dementiev, *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 024101.
- [140] A. Barducci, G. Bussi, M. Parrinello, *Physical Review Letters* **2008**, *100*, 020603.
- [141] H. S. Hansen, P. H. Hünenberger, *Journal of Computational Chemistry* **2010**, *31*, 1–23.
- [142] B. M. Dickson, *Physical Review E* **2011**, *84*, 037701.
- [143] C. M. Dobson, A. Šali, M. Karplus, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 868–893.
- [144] J. N. Onuchic, P. G. Wolynes, *Current Opinion in Structural Biology* **2004**, *14*, 70–75.
- [145] A. Yu, A. J. Pak, P. He, V. Monje-Galvan, L. Casalino, Z. Gaieb, A. C. Dommer, R. E. Amaro, G. A. Voth, *Biophysical Journal* **2021**, *120*, 1097–1104.
- [146] M. A. Neumann, F. J. J. Leusen, J. Kendrick, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 2461–2464.
- [147] Y. Wang, J. Lv, L. Zhu, Y. Ma, *Physical Review B* **2010**, *82*, 094116.
- [148] A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, M. Valle, *Accounts of Chemical Research* **2011**, *44*, 227–237.

- [149] S. Grimme, P. R. Schreiner, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 4170–4176.
- [150] M. P. Bernhardt, Y. Nagata, N. F. A. van der Vegt, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2022**, *13*, 3712–3717.
- [151] G. Makov, M. C. Payne, *Physical Review B* **1995**, *51*, 4014–4022.
- [152] J. Tschakert, Q. Zhong, D. Martin-Jimenez, J. Carracedo-Cosme, C. Romero-Muñiz, P. Henkel, T. Schlöder, S. Ahles, D. Mollenhauer, H. A. Wegner, P. Pou, R. Pérez, A. Schirmeisen, D. Ebeling, *Nature Communications* **2020**, *11*, 5630.
- [153] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *Journal of Computational Chemistry* **2003**, *24*, 669–681.
- [154] A. Klamt, *WIREs Computational Molecular Science* **2011**, *1*, 699–709.
- [155] M. Dorn, M. B. e Silva, L. S. Buriol, L. C. Lamb, *Computational Biology and Chemistry* **2014**, *53*, 251–276.
- [156] S. L. Price, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2098–2111.
- [157] N.-O. Friedrich, F. Flachsenberg, A. Meyder, K. Sommer, J. Kirchmair, M. Rarey, *Journal of Chemical Information and Modeling* **2019**, *59*, 731–742.
- [158] I. Kolossváry, W. C. Guida, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 5011–5019.
- [159] K. S. Watts, P. Dalal, R. B. Murphy, W. Sherman, R. A. Friesner, J. C. Shelley, *Journal of Chemical Information and Modeling* **2010**, *50*, 534–546.
- [160] R. J. Dorfman, K. M. Smith, B. B. Masek, R. D. Clark, *Journal of Computer-Aided Molecular Design* **2008**, *22*, 681–691.
- [161] K. Tai, *Biophysical Chemistry* **2004**, *107*, 213–220.
- [162] S. Riniker, G. A. Landrum, *Journal of Chemical Information and Modeling* **2015**, *55*, 2562–2574.
- [163] M. J. Vainio, M. S. Johnson, *Journal of Chemical Information and Modeling* **2007**, *47*, 2462–2474.
- [164] P. C. D. Hawkins, A. G. Skillman, G. L. Warren, B. A. Ellingson, M. T. Stahl, *Journal of Chemical Information and Modeling* **2010**, *50*, 572–584.
- [165] S. Grimme, F. Bohle, A. Hansen, P. Pracht, S. Spicher, M. Stahn, *The Journal of Physical Chemistry A* **2021**, *125*, 4039–4054.
- [166] L. Iuzzolino, P. McCabe, S. L. Price, J. G. Brandenburg, *Faraday Discussions* **2018**, *211*, 275–296.
- [167] S. L. Price, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences* **2018**, *474*, 20180351.
- [168] S. R. Chemburkar, J. Bauer, K. Deming, H. Spiwek, K. Patel, J. Morris, R. Henry, S. Spanton, W. Dziki, W. Porter, J. Quick, P. Bauer, J. Donaubaue, B. A. Narayanan, M. Soldani, D. Riley, K. McFarland, *Organic Process Research Development* **2000**, *4*, 413–417.

-
- [169] A. J. Cruz-Cabeza, S. M. Reutzel-Edens, J. Bernstein, *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 8619–8635.
- [170] S. Z. Ismail, C. L. Anderton, R. C. B. Copley, L. S. Price, S. L. Price, *Crystal Growth Design* **2013**, *13*, 2396–2406.
- [171] Y. Wang, J. Lv, L. Zhu, Y. Ma, *Computer Physics Communications* **2012**, *183*, 2063–2070.
- [172] F. Curtis, X. Li, T. Rose, Á. Vázquez-Mayagoitia, S. Bhattacharya, L. M. Ghiringhelli, N. Marom, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2018**, *14*, 2246–2264.
- [173] M. Mortazavi, J. Hoja, L. Aerts, L. Quéré, J. van de Streek, M. A. Neumann, A. Tkatchenko, *Communications Chemistry* **2019**, *2*, 70.
- [174] D. Wang, H. P. Driessen, I. J. Tickle, *Journal of Molecular Graphics* **1991**, *9*, 50.
- [175] D. C. Lonie, E. Zurek, *Computer Physics Communications* **2011**, *182*, 372–387.
- [176] C. W. Glass, A. R. Oganov, N. Hansen, *Computer Physics Communications* **2006**, *175*, 713–720.
- [177] A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes, Q. Zhu, *Computer Physics Communications* **2013**, *184*, 1172–1182.
- [178] E. V. Podryabinkin, E. V. Tikhonov, A. V. Shapeev, A. R. Oganov, *Physical Review B* **2019**, *99*, 064114.
- [179] S. Wengert, G. Csányi, K. Reuter, J. T. Margraf, *Chemical Science* **2021**, *12*, 4536–4546.
- [180] Z. H. Stachurski, *Materials* **2011**, *4*, 1564–1598.
- [181] C. J. Pickard, R. J. Needs, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2011**, *23*, 053201.
- [182] J.-M. Waack, *Theoretische Untersuchung der Struktur von Lithium Schwefel Oxynitrid*, Masterthesis (unveröffentlicht), Justus-Liebig-Universität, Giessen, **2019**.
- [183] Y. Li, H. Li, F. C. Pickard, B. Narayanan, F. G. Sen, M. K. Y. Chan, S. K. R. S. Sankaranarayanan, B. R. Brooks, B. Roux, *Journal of Chemical Theory and Computation* **2017**, *13*, 4492–4503.
- [184] V. L. Deringer, M. A. Caro, G. Csányi, *Nature Communications* **2020**, *11*, 5461.
- [185] R. Jinnouchi, F. Karsai, G. Kresse, *Physical Review B* **2019**, *100*, 014105.
- [186] X. Li, W. Paier, J. Paier, *Frontiers in Chemistry* **2020**, *8*, DOI 10.3389/fchem.2020.601029.
- [187] D. A. Drabold, P. Biswas, D. Tafen, R. Atta-Fynn, **2003**.
- [188] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi, *Science* **1983**, *220*, 671–680.
- [189] W. D. Luedtke, U. Landman, *Physical Review B* **1988**, *37*, 4656–4663.

- [190] D. Bertsimas, J. Tsitsiklis, *Statistical Science* **1993**, *8*, DOI 10.1214/ss/1177011077.
- [191] S. Sicolo, K. Albe, *Journal of Power Sources* **2016**, *331*, 382–390.
- [192] D. Igram, B. Bhattarai, P. Biswas, D. Drabold, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2018**, *492*, 27–32.
- [193] P. Pracht, E. Caldeweyher, S. Ehlert, S. Grimme, *ChemRxiv* **2019**, DOI 10.26434/chemrxiv.8326202.
- [194] V. Turbomole, *TURBOMOLE is a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe* **2018**.
- [195] F. Furche, R. Ahlrichs, C. Hättig, W. Klopper, M. Sierka, F. Weigend, *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2014**, *4*, 91–100.
- [196] P. A. M. Dirac, *Proceedings of the Royal Society (London) A* **1929**, *123*, 714–733.
- [197] V. Fock, V. V. F. Leningrad, *Zeitschrift für Physik* **1930**, *61*, 126–148.
- [198] J. C. Slater, *Physical Review* **1951**, *81*, 385–390.
- [199] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 2155–2160.
- [200] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory Computation and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* **1997**, *97*, 119–124.
- [201] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters* **1995**, *242*, 652–660.
- [202] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *Journal of Computational Chemistry* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [203] T. H. Dunning, *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [204] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 6796–6806.
- [205] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*, 2563–2569.
- [206] K. A. Peterson, *The Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 11099–11112.
- [207] B. P. Pritchard, D. Altarawy, B. Didier, T. D. Gibson, T. L. Windus, *Journal of Chemical Information and Modeling* **2019**, *59*, 4814–4820.
- [208] D. Feller, *Journal of Computational Chemistry* **1996**, *17*, 1571–1586.
- [209] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, *Journal of Chemical Information and Modeling* **2007**, *47*, 1045–1052.
- [210] P. Su, H. Li, *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *131*, 014102.
- [211] L. Pecher, R. Tonner, *WIREs Computational Molecular Science* **2019**, *9*, DOI 10.1002/wcms.1401.

- [212] L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin, J. M. Martínez, *Journal of Computational Chemistry* **2009**, *30*, 2157–2164.
- [213] J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, D. A. Case, *Journal of Computational Chemistry* **2004**, *25*, 1157–1174.
- [214] S. Plimpton, *Journal of Computational Physics* **1995**, *117*, 1–19.
- [215] G. Kresse, J. Hafner, *Physical Review B* **1993**, *47*, 558–561.
- [216] G. Kresse, J. Hafner, *Physical Review B* **1994**, *49*, 14251–14269.
- [217] G. Kresse, J. Furthmüller, *Computational Materials Science* **1996**, *6*, 15–50.
- [218] G. Kresse, J. Furthmüller, *Physical Review B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- [221] J. Sklansky, *Pattern Recognition Letters* **1982**, *1*, 79–83.
- [222] P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant, M. Haberland, T. Reddy, D. Cournapeau, E. Burovski, P. Peterson, W. Weckesser, J. Bright, S. J. van der Walt, M. Brett, J. Wilson, K. J. Millman, N. Mayorov, A. R. J. Nelson, E. Jones, R. Kern, E. Larson, C. J. Carey, Polat, Y. Feng, E. W. Moore, J. VanderPlas, D. Laxalde, J. Perktold, R. Cimrman, I. Henriksen, E. A. Quintero, C. R. Harris, A. M. Archibald, A. H. Ribeiro, F. Pedregosa, P. van Mulbregt, *Nature Methods* **2020**, *17*, 261–272.
- [223] H. Ryu, J. Park, H. K. Kim, J. Y. Park, S.-T. Kim, M.-H. Baik, *Organometallics* **2018**, *37*, 3228–3239.
- [224] P. R. Schreiner, L. V. Chernish, P. A. Gunchenko, E. Y. Tikhonchuk, H. Hausmann, M. Serafin, S. Schlecht, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. A. Fokin, *Nature* **2011**, *477*, 308–311.
- [225] W. Kabsch, *Acta Crystallographica Section A* **1976**, *A 32*, 922–923.
- [226] A. P. Bartók, R. Kondor, G. Csányi, *Physical Review B* **2013**, *87*, 184115.
- [227] S. De, A. P. Bartók, G. Csányi, M. Ceriotti, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 13754–13769.
- [228] M. O. J. Jäger, E. V. Morooka, F. Federici Canova, L. Himanen, A. S. Foster, *npj Computational Materials* **2018**, *4*, 37.
- [229] L. Himanen, M. O. Jäger, E. V. Morooka, F. Federici Canova, Y. S. Ranawat, D. Z. Gao, P. Rinke, A. S. Foster, *Computer Physics Communications* **2020**, *247*, 106949.
- [230] J. Yang, S. De, J. E. Campbell, S. Li, M. Ceriotti, G. M. Day, *Chemistry of Materials* **2018**, *30*, 4361–4371.
- [231] E. A. Engel, A. Anelli, M. Ceriotti, C. J. Pickard, R. J. Needs, *Nature Communications* **2018**, *9*, 2173.
- [232] F. Musil, S. De, J. Yang, J. E. Campbell, G. M. Day, M. Ceriotti, *Chemical Science* **2018**, *9*, 1289–1300.
- [233] L. McInnes, J. Healy, S. Astels, *The Journal of Open Source Software* **2017**, *2*, 205.
- [234] T. P. Minka, *NIPS* **2000**, 598–604.

- [235] M. E. Tipping, C. M. Bishop, *Neural Computation* **1999**, *11*, 443–482.
- [236] F Pedregosa, G Varoquaux, A Gramfort, V Michel, B Thirion, O Grisel, M Blondel, P Prettenhofer, R Weiss, V Dubourg, J Vanderplas, A Passos, D Cournapeau, M Brucher, M Perrot, E Duchesnay, *Journal of Machine Learning Research* **2011**, *12*, 2825–2830.
- [237] C. A. Young, A. L. Goodwin, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 6464.
- [238] J. Moellmann, S. Grimme, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 7615–7621.
- [239] W. L. DeLano, Others, *CCP4 Newsl. Protein Crystallogr*, *40*, 82–92.
- [240] J. Mavračić, F. C. Mocanu, V. L. Deringer, G. Csányi, S. R. Elliott, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 2985–2990.

Anhang

A	Das ClusterMaster Python-Modul	i
B	Methodenvergleich	vi
C	Weitere Forschungsprojekte I: Screening	x
D	Weitere Forschungsprojekte II: Maschinelles Lernen	xiv
E	Weitere Daten	xx
	Literatur	xxi



Das *ClusterMaster* Python Modul

Viele Aspekte dieser Arbeit wurden mit einem eigens dafür angefertigten Python-Modul durchgeführt und automatisiert. Dieses Python-Modul hat den Arbeitstitel *ClusterMaster*, was auf die Hauptfunktionalität, die Arbeit mit clusterartigen Molekülen, anspielt. Diese Clustermoleküle sind im allgemeinen aus einem Kern und mehreren Substituenten aufgebaut. Es werden in dieser Arbeit Monomere, Dimere, Oligomere (Partikel), Festkörper und Trajektorien von MD Simulationen untersucht. All diese Aspekte der Clustermaterialien finden sich auch in der Struktur von *ClusterMaster* wieder. Neben diesen Strukturen wurden viele weitere Methoden, Auswertungen und Berechnungen automatisiert. In einzelnen Funktionen dieses Programmpakets wurden unterschiedliche bereits bestehende Python-Module verwendet. Diese sind zur Berechnung von atomaren und molekularen Systemen: ASE [241] und pymatgen [242]. Für viele mathematische Berechnungen wurden Numpy [243] und SciPy [222] und zur graphischen Darstellung wird Matplotlib [244] verwendet.

ClusterMaster ist in sechs Untermodule unterteilt. Diese sind *System*, *Initilize*, *Analyze*, *IO*, *util* und *lib*. All diese Module besitzen ihre eigenen Klassen und Funktionen, welche eigene Aufgaben bei der Modellierung und Untersuchung clusterartiger Moleküle erfüllen.

A.1 Allgemeine Informationen zum Aufbau des *ClusterMaster* Moduls

ClusterMaster ist ein Python-Modul, welches mit Python3 kompatibel ist. Die Kernstruktur von *ClusterMaster* ist objektorientiert programmiert worden, das heißt chemische Systeme sind in eigenen Objektklassen organisiert, welche die Attribute und Funktionen beinhalten, die für eine effiziente Behandlung und Analyse der jeweiligen Systeme benötigt werden. Der Aufbau des Codes innerhalb von *ClusterMaster* wird im nachfolgenden Kapitel erläutert.

Es wurden gängige Standards der guten Programmierpraxis angewandt. Das *ClusterMaster* Modul lässt sich dank einer `setup.py` Datei einfach aus dem Quellcode mit `pip` oder `conda` installieren. Der Aufbau der Untermodule ist logisch, einfach zu verstehen und wird im nachfolgenden Kapitel genauer erläutert.

Zusätzlich zu dem gut dokumentierten Quellcode wurde eine web-fähige automatisierte Dokumentation mit `sphinx` erstellt. Diese verfügt neben den Erklärungen für alle Klassen und Funktionen über eine Einführungsseite, Installationsanleitung, Hinweise für Entwickler, einen Schnellstart-Guide sowie über Kontakt und Lizenz

Informationen. Die Einführungsseite erläutert die Einordnung in das Forschungsprojekt FOR 2824 und ein Inhaltsverzeichnis. Diese Dokumentation ist im Stil von *read-the-docs* gehalten und daher sehr übersichtlich und einfach zu bedienen.

Um die Funktionalität des Quellcodes einfach überprüfen zu können, wurden Testdateien zur Verwendung mit Pytest erstellt. Diese testen die Kernfunktionalitäten der unterschiedlichen Module anhand von Testfällen, die im Vorfeld erstellt und im Laufe der Entwicklung immer wieder angepasst wurden. So kann auch bei weiterer Entwicklung und Verwendung des Moduls in anderen Umgebungen und in anderen Systemen die korrekte Funktionalität der Kernkomponenten überprüft werden.

Wie es guter, aktueller Programmierpraxis entspricht wird *ClusterMaster* mit der GIT-Versionskontrolle organisiert. So wird gewährleistet, dass eventuell schädliche Änderungen des Quellcodes einfach wieder korrigiert werden können. Dies ermöglicht künftig auch eine einfache Arbeit mit mehreren Entwicklern.

Mit den Attributen Objektorientierung, einfache Installation, professionelle Dokumentation, einer Testprozedur und der Versionskontrolle entspricht *ClusterMaster* den gängigen Standards guter Programmierung.

A.2 Untermodule von *ClusterMaster*

ClusterMaster ist in sechs Untermodule unterteilt. Diese sind *System*, *Initilize*, *Analyze*, *IO*, *util* und *lib*. All diese Module besitzen ihre eigenen Klassen und Funktionen, welche eigene Aufgaben bei der Modellierung und Untersuchung clusterartiger Moleküle erfüllen.

A.2.1 Das *util* Untermodul

Das *util* Untermodul stellt eine Sammlung von sehr allgemeinen Funktionen und Konstanten dar, welche für die Erstellung und unterschiedliche Berechnungen der Strukturen benötigt werden. So sind etwa die Massen von Elementen und deren Van-der-Waals Radien in Verzeichnissen hinterlegt, die bei einigen Berechnungen zu Rate gezogen werden können. Auch ist in diesem Untermodul die eigens erstellte Anbindung an das xTB-Programmpaket hinterlegt, sowie die modifizierte *Calculator*-Klasse für Turbomole, welche selbstständig das *Define*-Programm bedienen kann. Auch die Berechnung der RMSD und allgemeine Berechnungen im Rahmen der linearen Algebra sind in diesem Unterpaket organisiert und werden an verschiedenen Stellen des Programmcodes verwendet.

A.2.2 Das *lib* Untermodul

Das *lib* Untermodul ist ausschließlich für die Verbesserung der Effizienz anderer Funktionen erstellt worden. Es werden bei der Installation einige Funktionen, etwa

die Prozessierung von periodischen Strukturen, mit Cython kompiliert, um so die Berechnungsgeschwindigkeit zu verbessern. Dadurch konnte in einigen Fällen eine bis zu 100 fache Steigerung der Berechnungsgeschwindigkeit erzielt werden. Neben diesen Funktionen mit Cython wurde die Berechnung des Strukturfaktors in reinem C geschrieben und an der geeigneten Stelle in Python eingefügt. Dies erhöht ebenfalls die Berechnungsgeschwindigkeit deutlich.

A.2.3 Das *IO* Untermodul

Dieses Modul ist ein einfaches Modul, welches Eingaben und Ausgaben molekularer Strukturen in Formaten ermöglicht, die nicht in der ASE-Bibliothek enthalten sind. Diese sind vor allem die verwendeten Ausgabeformate von Lammps. Um diese einfach und automatisiert einlesen und konvertieren zu können, wurde dieses Untermodul erstellt.

A.2.4 Das *Initilize* Untermodul

Mit dem *Initilize* Untermodul werden atomare Strukturen der Klassen *Molecule*, *Oligomer* und *Solid* automatisch generiert. Alle clusterartigen Strukturen sind aus einer Kernstruktur aufgebaut, die mit Substituenten abgesättigt wird. Die in *ClusterMaster* integrierten Strukturen haben ein aus wenigen Buchstaben bestehendes Kürzel, das diese Strukturen identifiziert und zu einer xyz-Datei in einer internen Datenbank zuordnet. Die Funktionen im Submodul *expand* von *Initilize* können hier genutzt werden, um neue Strukturen zur internen Datenbank hinzuzufügen. Diese sollten zuvor mit einem geeigneten Programm (z.B. GFN2-xTB oder Turbomole) optimiert werden um Komplikationen in späteren Berechnungen zu vermeiden.

Mit den Funktionen im Submodul *init* von *Initilize* können diese Kern- und Substituentstrukturen dann zu einem Molekül zusammengesetzt werden, welches anschließend zur Konstruktion von klar definierten Dimeren, Oligomeren und Festkörpern genutzt wird. Zur Erstellung des Moleküls werden dabei lediglich die Identifizierungsmarker des gewünschten Kerns und der gewünschten Substituenten benötigt.

Somit können sehr schnell und mit übersichtlichem Code viele unterschiedliche chemische Systeme erstellt werden.

A.2.5 Das *Analyze* Untermodul

Für ausgewählte Systeme wurden verschiedene Analysemethoden eingesetzt. Dazu gehört die Vorbereitung von Strukturen wie Molekülen, Dimeren, Oligomeren und Festkörpern zur besseren Visualisierung und Bewertung von Arbeitsabläufen aus anderen Programmen, wie USPEX [176, 177] und CREST [110, 116]. Einige Methoden konzentrieren sich auch auf die Vorbereitung von Daten, etwa die Vorbereitung von MD-Simulationen. Das *Analyze* Untermodul umfasst auch vollständig

automatisierte Arbeitsabläufe und Analysen, die beispielsweise die Zerlegung der strukturellen Bindungsanalyse, die automatische Erstellung und Plotten von Potentialflächen und mehr. Beispiele für Analysemethoden wie die strukturelle Zerlegung der Bindungsenergien, der Erstellung von Potentialhyperflächen und der Auswertung von CREST-Berechnungen sind in Kapitel 5 gezeigt. Die Auswertung von USPEX Berechnungen ist in Kapitel 7 dargestellt.

Schließlich wurde ein vollautomatischer Arbeitsablauf für ein Screeningverfahren implementiert. Damit wird vollautomatisch die Erstellung der Strukturen, unterschiedliche Berechnungen und die Analyse dieser Berechnungen für Strukturen durchgeführt, welche mit den jeweiligen Namens Kürzeln für die Kernstruktur und die Substituenten definiert werden können. Die vollständige Liste der Funktionen umfasst:

- Berechnung und Darstellung der Paarverteilungsfunktion (PDF) und verschiedener partieller PDFs für Festkörper- und Partikelsysteme (siehe Kapitel 6.2.3 und 7.2.1)
- Analyse der Bindungsenergie und Bindungsparameter für Festkörper, Partikel und Trajektorien (siehe Kapitel 6.2.2)
- Analyse und Darstellung der relativen Positionen der Moleküle zueinander in Partikeln und Trajektorien (siehe Kapitel 6.2.4)
- Präparation der Festkörperstrukturen einschließlich vollständiger Moleküle, welche sich partiell außerhalb der Einheitszelle befinden für eine bessere Repräsentation
- Diverse unterschiedliche Protokolle zur schnellen Evaluation von USPEX- und CREST-Berechnungen
- Strukturelle Zerlegung der Bindungsenergie in gesamte Bindungsenergie, Kern-Kern Wechselwirkung und Substituent-Substituent-Wechselwirkung (siehe Kapitel 5.2.2)

Dieses Screeningverfahren wird in Anhang C noch ausführlicher diskutiert.

A.2.6 Das *Structure* Untermodul

Da Clustermaterialien viele verschiedene Formen und Habiti haben können, mussten verschiedene Klassen mit molekularen Eigenschaften, atomaren Strukturen und spezifischen Methoden implementiert werden. Alle diese Strukturteile werden durch verschiedene Klassen im System-Unterpaket repräsentiert. Eine visuelle Darstellung der Klassen-Struktur- und Vererbungsbeziehungen findet sich in Abbildung A.1. Ausgehend von der bereits bestehenden Klasse *Atoms* des ASE Pakets [241], welche die Basis für alle Klassen bildet, die atomare Strukturen enthalten, wurden weitere Klassen entwickelt. Die interne Basisklasse, welche die ASE.Atoms Klasse nur um einige wenige Funktionen erweitert ist die *System* Klasse. Die Verwendung der ASE.Atoms Klasse ermöglicht eine sehr hohe Kompatibilität mit vielen Dateiforma-

ten und die Anbindung an viele verschiedene Berechnungsprogramme, wie VASP, Turbomole, Gaussian, Quantum Espresso, Lammps, DFTB+ und viele mehr, sowie die Verwendung verschiedener Methoden, die im ASE-Paket implementiert sind.

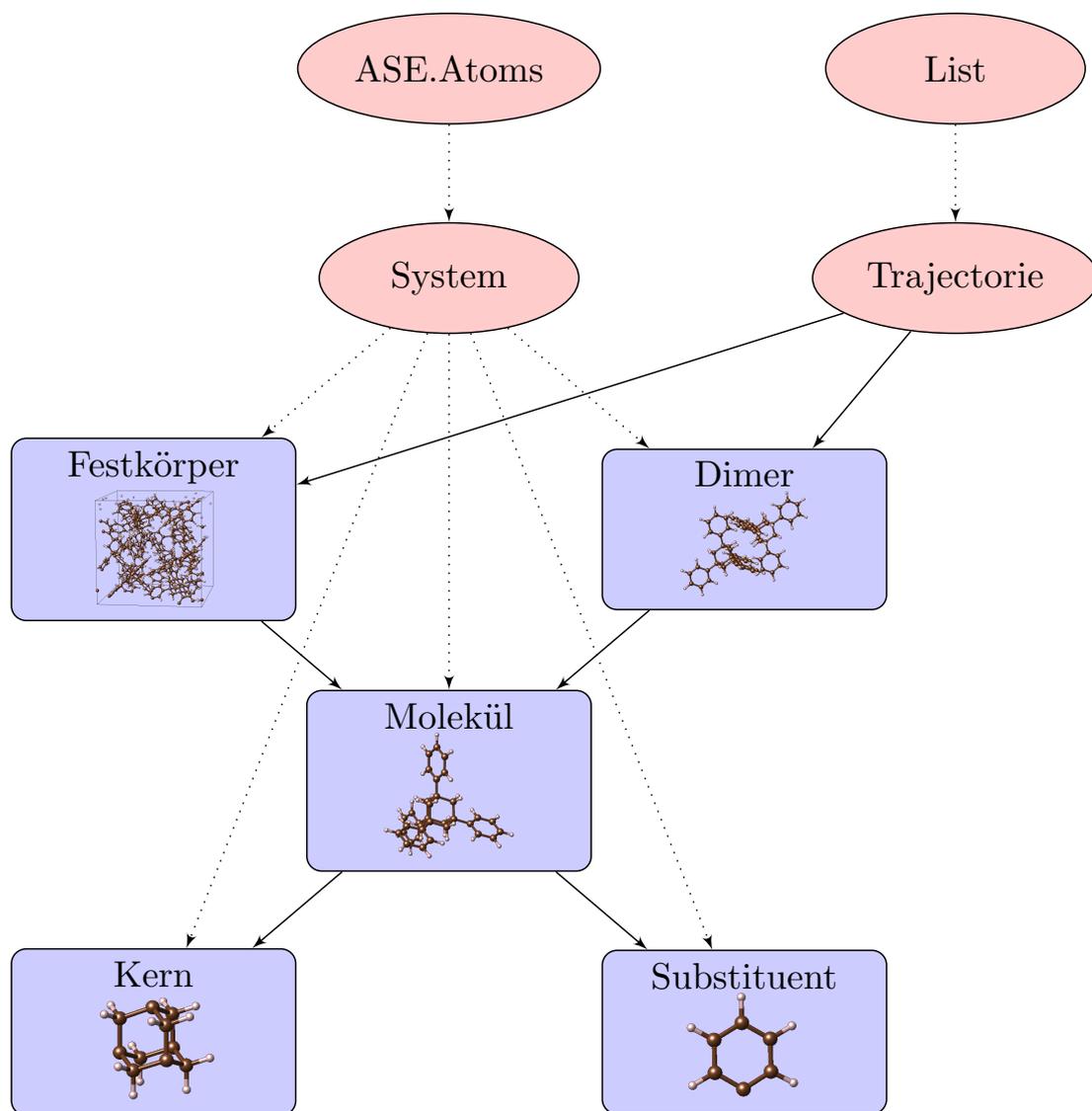


Abbildung A.1: Struktur der Objektorientierung innerhalb des *ClusterMaster*-Moduls. Ausgehend von der Klasse ASE.Atoms werden unterschiedliche Strukturen und Teile dieser durch unterschiedliche Klassen dargestellt. Für alle Klassen, die eine atomare Struktur beschreiben, gibt es eine visuelle Darstellung am Beispiel von Tetraphenyladamantan (Kern: Adamantan, Tag: „Ad“, Substituent: Phenyl, Tag: „Ph“). Gepunktete Linien stellen die Vererbung der Klassen dar. Durchgehende Linien bedeuten, dass die Objekte der Klasse, auf die der Pfeil zeigt, Attribute innerhalb der Klasse sind, von der der Pfeil ausgeht.

Ausgehend von einem einfachen Molekül-Objekt, das ein einzelnes Kern-Objekt und eine Liste von Substituenten-Objekten als Attribute enthält, können größere Strukturen gebildet werden. Ein Oligomer-Objekt enthält eine beliebig lange Liste von Molekül-Objekten, so dass ein Oligomer-Objekt im Prinzip mehr als zwei Moleküle enthalten kann. Die Einbeziehung von periodischen Randbedingungen führt zu einem Solid-Objekt, das ebenfalls eine Liste von Molekül-Objekten beliebiger Länge enthält. Die Oligomer-Klasse und die Solid-Klasse haben viele Funktionen gemeinsam, die jedoch unterschiedlich implementiert sind, um der periodischen Natur von Festkörpern Rechnung zu tragen. Zusätzlich wurde eine Trajectory-Klasse hinzugefügt, die ein *Frames*-Attribut besitzt, welches eine Anzahl von Solid- oder Oligomer-Objekten in Form einer Liste enthält. Damit können leicht die unterschiedlichen Strukturen einer Molekulardynamik-Simulation mit einigen weiteren Informationen, wie etwa der Temperatur gespeichert werden. Die Trajectory-Klasse wurde für die einfache Analyse von Molekulardynamik Simulationen von Clustermaterialien mit und ohne periodische Randbedingungen entwickelt.

In diesem Kapitel werden die unterschiedlichen verwendeten Methoden (DFT/B3LYP, Semiempirik, Kraftfeld Methodem) mit anderen Methoden wie DFT/PBE und MP2 verglichen um deren Genauigkeit bezüglich der Reproduktion von Strukturen und der Reproduktion energetischer Parameter abschätzen zu können.

B.1 Verwendete Methoden

In der Hauptarbeit werden unterschiedliche Methoden für unterschiedliche Berechnungen verwendet. Diese Methoden sind vor allem DFT mit einem B3LYP Funktional, der D3(BJ) Dispersionskorrektur und einem cc-pVDZ(-PP) Basissatz für kleine Modellsysteme von bis zu 4 Molekülen (siehe Kapitel 5) und die GFN-FF Methode für große Partikelsysteme (siehe Kapitel 6). Daneben wurden in Kapitel 5 noch weitere Berechnungen mit GFN2-xTB durchgeführt. Zur Abschätzung der Genauigkeit dieser Methoden wurden Vergleichsberechnungen mit der MP2 Methode [245–247] und DFT mit B3LYP Funktional [81, 82, 84, 196, 198, 199] und PBE Funktional [196, 198, 219, 220] mit D3 Dispersionskorrektur [91] mit Becke-Johnson Damping [86] oder D4 [248, 249] Dispersionskorrektur, sowie den semiempirischen Methoden GFN2-xTB [105, 106, 193] und GFN1-xTB [105] und der Kraftfeldmethode GFN-FF [120] durchgeführt. Des Weiteren wurde für B3LYP-D3(BJ)cc-pVDZ(-PP) die *Counterpoise* Korrektur getestet [250].

Zum Vergleich werden zunächst die strukturellen Eigenschaften der Systeme untersucht. Diese sind der Kern-Kern Abstand und die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung (RMSD). Der Kern-Kern Abstand wird vor allem durch die intermolekulare Wechselwirkung definiert und ist damit besonders wichtig bei der Beschreibung größerer Systeme mit mehreren Molekülen. Eine weitere Methode, die Struktur zu vergleichen ist die RMSD. Dabei werden die Positionen aller Atome verglichen und in einem einzigen Wert, welcher die mittlere Abweichung repräsentiert, festgehalten. Die Kombination beider Strukturparameter zum Vergleich ermöglicht einen umfassenden Überblick der Unterschiede der Methoden bezüglich der strukturellen Parameter in den vier Testsystemen.

Zur Berechnung der energetischen Eigenschaften wird die Dissoziationsenergie berechnet. Diese wird aus der Grundzustandsenergie der strukturellen Minima als die Differenz zweier Monomere und des Dimers berechnet. Dazu werden die Strukturen der mit B3LYP-D3(BJ)/cc-pVDZ optimierten Struktur verwendet und *single-point* Berechnungen durchgeführt.

Die zum Test verwendeten Methoden sind:

- MP2/cc-pVTZ(-PP)
- MP2/cc-pVDZ(-PP)
- B3LYP-D3(BJ)/cc-pVTZ(-PP)
- B3LYP-D3(BJ)/cc-pVTZ(-PP) mit *Counterpoise* Korrektur
- B3LYP-D4/cc-pVTZ(-PP)
- PBE-D3(BJ)/cc-pVDZ(-PP)
- GFN2-xTB
- GFN1-xTB
- GFNFF

Die zum Test verwendeten Verbindungen sind die Monomere und die Dimere von AdMe_4 , $[(\text{MeSi})_4\text{S}_6]$, $[(\text{MeSn})_4\text{S}_6]$ und AdPh_4 , da diese vier Verbindungen mit kleinen und großen Substituenten mit und ohne Aromatizität, organischen und anorganischen Kernen sowie der Nutzung von All-Elektronen Basissätzen und der Nutzung von Pseudopotentialen eine sehr gute Repräsentation der unterschiedlichen Strukturen abbilden.

B.2 Strukturelle Parameter

Die strukturellen Parameter werden anhand des Kern-Kern Abstandes und der RMSD der unterschiedlichen Systeme untersucht, wie in Kapitel B.1 vorgestellt. Für die Systeme AdMe_4 und $[(\text{MeSi})_4\text{S}_6]$ variiert der Kern-Kern Abstand für alle Methoden kaum ($\Delta = 0,2 \text{ \AA}$). Dabei zeigt sich, dass MP2 generell kleinere Kern-Kern Abstände aufweist als die DFT und xTB basierten Methoden. Dies ist zu erwarten, da MP2 die Dispersionswechselwirkung generell überschätzt [251–254]. Etwas höhere Abweichungen der Kern-Kern Abstände für die mit MP2 optimierten Strukturen können für AdPh_4 beobachtet werden. Dies ist ebenfalls zu erwarten, da dort die attraktiven Wechselwirkungen wegen der größeren Substituenten deutlich größer sind und kleine Unterschiede in der Beschreibung dieser daher deutlich größere Auswirkungen haben. Eine Optimierung von AdPh_4 mit MP2/cc-pVTZ hätte aufgrund der Größe des Systems mehrere Wochen gedauert und wurde daher nicht durchgeführt. Die DFT-basierten Methoden zeigen kaum Abweichungen untereinander. Die Nutzung unterschiedlicher Funktionale, unterschiedlicher Dispersionskorrekturen und sogar die Nutzung der *Counterpoise*-Korrektur führt zu vernachlässigbar kleinen Unterschieden zwischen den verschiedenen Strukturen. Auch die semiempirischen Methoden zeigen vernachlässigbare Unterschiede in den optimierten Strukturen von AdMe_4 , $[(\text{MeSi})_4\text{S}_6]$ und AdPh_4 . Lediglich $[(\text{MeSn})_4\text{S}_6]$ zeigt deutliche Unterschiede für die semiempirischen- und kraftfeldbasierten Methoden. Diese führen zu einer Unterschätzung des Kern-Kern Abstandes. Vor allem für GFN1-xTB ist dieser Un-

terschied sehr deutlich. Diese Methoden sind semiempirisch, beinhalten also zuvor optimierte Parameter, welche vor allem für organische Systeme optimiert worden sind. Daher ist davon auszugehen, dass die Parametrisierung für Systeme, welche sehr schwere Elemente beinhalten nicht ausreichend gut ist. Aus den genannten Gründen und da der Unterschied zwischen den DFT-basierten Berechnungen und den MP2-basierten Berechnungen nur klein ist, werden DFT-Berechnungen auf Grundlage dieser Testberechnungen als ausreichend präzise angesehen.

Die Betrachtung der RMSD zeigt analog dazu nur kleine Abweichungen zwischen den unterschiedlichen DFT-basierten Methoden. Die Abweichungen für die mit MP2 berechneten Strukturen ist aufgrund des größeren Kern-Kern Abstandes etwas größer. Die Abweichung des mit xTB optimierten $[(\text{MeSn})_4\text{S}_6]$ Dimers ist erheblich. Auch dies ist auf den deutlich unterschätzten Kern-Kern Abstand zurückzuführen.

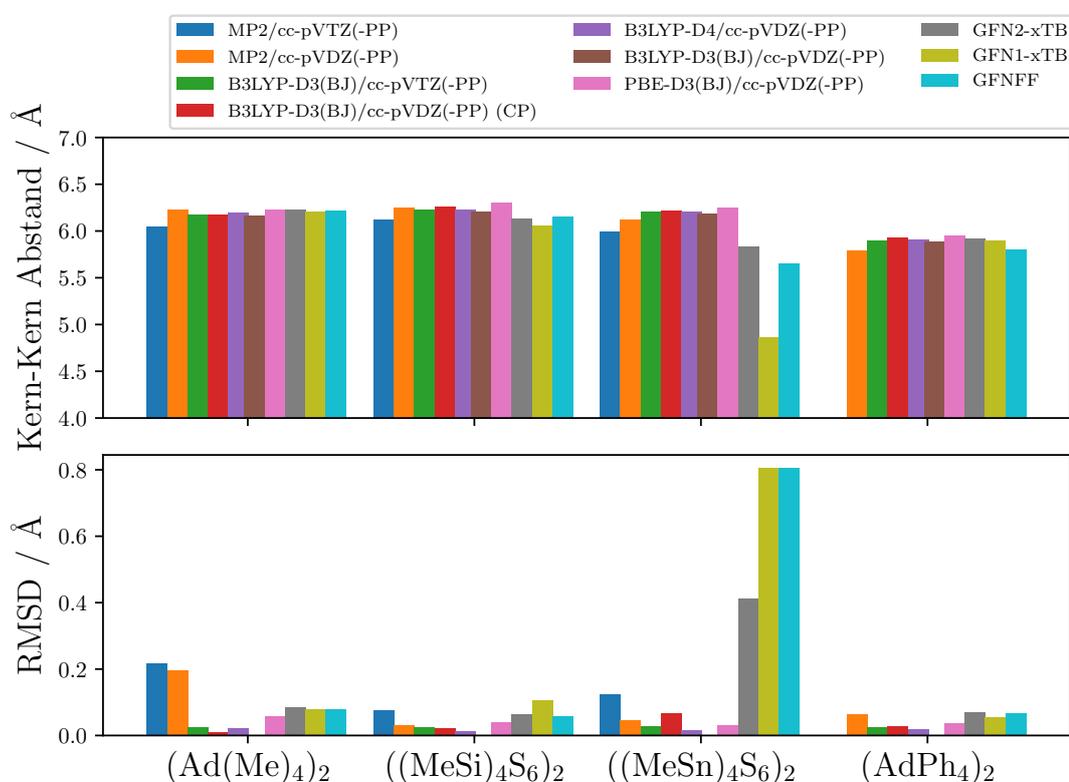


Abbildung B.1: Methodenvergleich der strukturellen Parameter von Dimer Systemen anhand der ausgewählten Modellsysteme AdMe_4 , $[(\text{MeSi})_4\text{S}_6]$, $[(\text{MeSn})_4\text{S}_6]$ und AdPh_4 für die Methoden GFNFF, GFN1-xTB, GFN2-xTB, PBE-D3(BJ)/cc-pVDZ(-PP), B3LYP-D4/cc-pVDZ(-PP), B3LYP-D3(BJ)/cc-pVDZ(-PP) mit counterpoise correction, B3LYP-D3(BJ)/cc-pVTZ(-PP), MP2/cc-pVDZ und MP2/cc-pVTZ. Es werden der Kern-Kern Abstand der beiden Moleküle innerhalb des Dimers und die RMSD des Dimers relativ zu der mit B3LYP-D4/cc-pVDZ(-PP) optimierten Struktur gezeigt.

Aufgrund des Berechnungsaufwandes der in dieser Arbeit betrachteten Systeme ist für kleine Modellsysteme (Monomere, Dimere, Trimere und Tetramere, siehe

Kapitel 5) eine Berechnung mit DFT-B3LYP-D3(BJ)/cc-pVDZ(-PP) ausreichend für eine gute Repräsentation der strukturellen Parameter. Für große Systeme, wie Partikel (siehe Kapitel 6) muss aufgrund des hohen Berechnungsaufwandes auf die Kraftfeldmethode GFN-FF zurückgegriffen werden. Diese ist allerdings ebenfalls in der Lage, die strukturellen Parameter der meisten Verbindungen ausreichend gut zu beschreiben. Lediglich die Verbindungen, welche Zinn beinhalten, können von den DFT-Berechnungen abweichen und sind daher vorsichtig zu beurteilen.

B.3 Energetische Eigenschaften

Die Berechnung der Dissoziationsenergie der unterschiedlichen Materialien zeigt allgemein ein ähnliches Bild zu den Berechnungen der strukturellen Eigenschaften. So zeigen MP2-Berechnungen eine stärkere Wechselwirkungsenergie als DFT Methoden, da diese dispersive Interaktionen überschätzen [251–254]. Die Dissoziationsenergie der unterschiedlichen DFT-basierten Methoden ist für alle Methoden sehr ähnlich. So zeigen die unterschiedlichen Dispersionskorrekturen D3(BJ) und D4 für die hier diskutierten Verbindungen vernachlässigbar kleine Unterschiede. Die xTB Methoden GFN1-xTB, GFN2-xTB und GFN-FF über- und unterschätzen die Dissoziationsenergie im Vergleich zu den DFT basierten Methoden für die unterschiedlichen Systeme, sodass kein klarer Trend erkennbar ist. Diese Unregelmäßigkeit ist für semiempirische Methoden zu erwarten, da sie konzeptionell eine deutlich niedrigere Berechnungsgenauigkeit für die Energie der berechneten Systeme aufweisen. $[(\text{MeSn})_4\text{S}_6]$ zeigt auch hier für die semiempirischen Methoden die größte Abweichung.

Die Berechnung der Energie mit DFT-B3LYP-D3(BJ)/cc-pVDZ(-PP) ist im Einklang mit den allgemeinen Trends der anderen gleichwertigen oder besseren Methoden, sowie mit den Ergebnissen der in Kapitel B.2 durchgeführten Evaluation, daher kann die Berechnung der Strukturen mit dieser Methode als ausreichend präzise angenommen werden. Für die Berechnung der energetischen Parameter ist die Nutzung eines größeren Basisatzes zu empfehlen. DFT-B3LYP-D3(BJ)/cc-pVTZ(-PP) liefert hier sehr gute Ergebnisse. DFT-B3LYP-D3(BJ) ist des Weiteren eine anerkannte Standardmethode für unterschiedlichste chemische Systeme in der Größenordnung von einigen hundert Atomen im System. Die Berechnung der Dissoziationsenergie mit GFN-basierten Methoden eignet sich dagegen nicht für eine gute Beschreibung. Aus diesem Grund werden diese Methoden in dieser Arbeit nur für die Strukturmodellierung genutzt und nicht für die Berechnung energetischer Parameter, wie etwa der Dissoziations- oder Bindungsenergie.

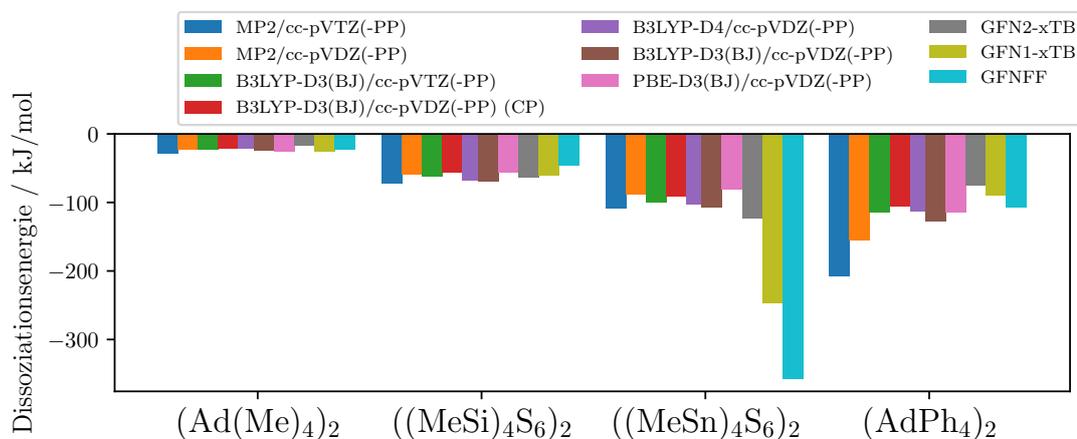


Abbildung B.2: Methodenvergleich der energetischen Parameter von Dimer Systemen anhand der ausgewählten Modellsysteme AdMe_4 , $[(\text{MeSi})_4\text{S}_6]$, $[(\text{MeSn})_4\text{S}_6]$ und AdPh_4 für die Methoden GFNFF, GFN1-xTB, GFN2-xTB, PBE-D3(BJ)/cc-pVDZ(-PP), B3LYP-D4/cc-pVDZ(-PP), B3LYP-D3(BJ)/cc-pVDZ(-PP) mit counterpoise correction, B3LYP-D3(BJ)/cc-pVTZ(-PP), MP2/cc-pVDZ and MP2/cc-pVTZ. Alle Strukturen sind mit B3LYP-D3(BJ)/cc-pVDZ(-PP) optimiert und mit der angegebenen Methode als single-point nachberechnet. Aus den so berechneten Energiewerten für Monomere und Dimere werden die Dissoziationsenergien der jeweiligen Systeme berechnet.

Das allgemeine Vorgehen zur Förderung des Verständnisses der grundlegenden Materialeigenschaften wurde im Hauptteil dieser Arbeit erläutert und ausgewertet. Um nun auf diesen Erkenntnissen aufzubauen und diese auf eine Vielzahl unterschiedlicher chemischer Verbindungen anzuwenden wurden viele der Berechnungen automatisiert und konnten so vollautomatisch durchgeführt werden. Die Eigenschaften, welche untersucht werden, wurden in Anhang A genannt. Eine genauere Beschreibung der Screening-Studie wird in diesem Kapitel gegeben.

C.1 Strukturen

Durch die Automatisierung konnten viele unterschiedliche Strukturen erstellt und berechnet werden, die nicht in den 12 Verbindungen enthalten sind. Die Screening Studie umfasst daher Berechnungen der Monomere und Dimere mit den Kernstrukturen, welche die ternären Elemente C, Si, Ge und Sn und den verbrückenden Strukturelementen CH₂, O, NH, S, Se und Te besitzen. Dies ergibt die folgenden 24 Kern-Strukturen:

- C₄(CH₂)₆, C₄(O)₆, C₄(NH)₆, C₄(S)₆, C₄(Se)₆, C₄(Te)₆
- Si₄(CH₂)₆, Si₄(O)₆, Si₄(NH)₆, Si₄(S)₆, Si₄(Se)₆, Si₄(Te)₆
- Ge₄(CH₂)₆, Ge₄(O)₆, Ge₄(NH)₆, Ge₄(S)₆, Ge₄(Se)₆, Ge₄(Te)₆
- Sn₄(CH₂)₆, Sn₄(O)₆, Sn₄(NH)₆, Sn₄(S)₆, Sn₄(Se)₆, Sn₄(Te)₆

Neben den drei Substituentenstrukturen Methyl, Phenyl und Naphtyl wurden auch die Substituenten 2-Naphtyl, Cyclopentadien, Cyclohexan, Methoxyphenyl, Styryl und tert-Butan erstellt. Die Permutation aller Kern- und Substituentenstrukturen ergibt 216 homologe chemische Verbindungen.

C.2 Berechnungsdetails

Zur Bewertung der Gleichgewichtsstrukturen der Einzelmoleküle und der Clusterdimere wurde ein zweistufiger Ansatz gewählt. Zunächst wurde eine Konformationsuche unter Verwendung des im CREST-Programmpaket implementierten Algorithmus für iterative Metadynamik mit genetischer Strukturkreuzung (*iterative meta-dynamics with genetic structure crossing*, iMTD-GC) durchgeführt [110, 116]. Anschließend

werden die Ergebnisse mit DFT auf dem Theorieniveau B3LYP-D4/cc-pVDZ erneut optimiert, um eine vollständig relaxierte Struktur zu erhalten.

Alle DFT-Berechnungen werden mit dem Softwarepaket Turbomole, Version 7.3, durchgeführt [194, 195]. Die Strukturoptimierung erfolgt mit B3LYP [81, 82, 84, 196–199] mit einem m5-Gitter [200] und der *Resolution-of-Identity* (RI)-Näherung [201]. Die mittel- und langreichweitige Dispersion wurde durch Anwendung der D4-Dispersionskorrektur von Grimme et al. berücksichtigt [124, 248, 249]. Für alle Elemente außer Sn und Te wurden korrelationskonsistente Basissätze vom Dunning-Typ (cc-pVDZ) verwendet [203, 204]. Für Sn und Te wird das energiekonsistente skalar-relativistische effektive Kernpotential ECP28MDF in Kombination mit den entsprechenden Basissätzen cc-pVDZ-PP, [205, 206] wie von *Basis Set Exchange* erhalten, verwendet [207–209]. Strukturoptimierungen werden auf dem Theorieniveau B3LYP-D4/cc-pVDZ(-PP) durchgeführt. Als elektronisches Konvergenzkriterium wurde 10^{-7} Ha (10^{-8} Ha für Frequenzrechnungen) verwendet und als Konvergenzkriterium für geometrische Optimierungen 10^{-4} a.u. (10^{-3} a.u. für *constrained* Optimierungen der Substituenten-Rotation).

C.3 Eigenschaften der Screeninganalyse

Für die 216 chemischen Verbindungen wurden die folgenden Eigenschaften berechnet:

- Energetische Minimumstruktur
- Rotationsbarriere eines Substituenten des Monomers
- HOMO- und LUMO Orbitale
- Molekülorbitaldiagramm (daraus HOMO-LUMO Lücke)
- Vibrationsspektrum
- Anregungsspektrum des Monomers
- Bindungsenergien mit struktureller Dekomposition in Anlehnung an Kapitel 5
- Ionisierungsenergie
- Elektronenaffinität

Diese unterschiedlichen Eigenschaften der Moleküle können in Zukunft zu Rate gezogen werden um strukturelle Einflüsse der Substituenten und Kerne systematisch zu untersuchen und so die experimentellen Eigenschaften der Clustermaterialien zu verbessern.

C.4 Darstellung

Das Screening-Ergebnis einer vollständigen Analyse ist in Abbildung C.1 und C.2 für das Beispiel AdMe₄ dargestellt. Dabei sind die xyz-Dateien der Strukturen in den komprimierten Daten enthalten. Die MO-Diagramme werden von dem Turbomole-Skript *eiger* berechnet und zwischen 2 und -8 eV dargestellt. Diese Darstellung ist ausreichend für die Betrachtung der HOMO-LUMO Lücke und die Änderung, welche das System vom Übergang vom Monomer zum Dimer unterläuft. Es sei hierbei erwähnt, dass die DFT eine Grundzustandsmethode ist und daher nicht ohne weiteres in der Lage ist, unbesetzte Zustände zu beschreiben. Das berechnete Vibrationsspektrum wird im Bereich von 0 cm^{-1} bis 3500 cm^{-1} dargestellt. Dieser Bereich reicht aus, um experimentelle Spektren vergleichen zu können. Des Weiteren sind bei den meisten Strukturen keine Vibrationsschwingungen im Bereich oberhalb von 3500 cm^{-1} zu finden.

Das Anregungsspektrum, welches mit TDDFT berechnet wurde, zeigt die ersten 20 Singulett Anregungen. Der Energiebereich der Darstellung wird angepasst, sodass alle 20 Anregungen dargestellt werden. Es sind allerdings nicht immer 20 Anregungspeaks zu sehen, da viele der Anregungen entartet sind, sehr nah beieinander liegen und so optisch verschmelzen, oder aber nur eine sehr geringe Intensität haben und daher nicht zu sehen sind.

Die strukturellen Anteile der Bindungsenergie sind analog zu Abbildung 5.5 dargestellt. Die HOMO- und LUMO Orbitale wurden als Cube-Dateien aus den Berechnungen exportiert und mit einer Isofläche von 0,02 dargestellt. Dabei sind diejenigen Orbitale mit positivem Vorzeichen rot und diejenigen mit negativem Vorzeichen blau dargestellt.

Zuletzt werden einige Zahlen- und Energiewerte tabellarisch angegeben. Diese sind die HOMO-LUMO-Lücke des Monomers und des Dimers, die gesamte Bindungsenergie der beiden Moleküle im Dimer, das Verhältnis zwischen den Bindungsenergien der Kerne und der Substituenten, der gesamte dispersive Anteil der Bindungsenergie, sowie das Verhältnis zwischen den dispersiven Anteilen der Bindungsenergien der Kerne und der Substituenten, die berechnete Rotationsbarriere eines Substituenten, die Ionisierungsenergie und die Elektronenaffinität und zuletzt der Kern-Kern Abstand.

All diese berechneten Daten dienen dem Zweck, mehr Informationen über eine Vielzahl unterschiedlicher Strukturen zu erhalten, ohne alle dieser hundert Berechnungen einzeln auswerten zu müssen. So soll das allgemeine Verständnis über diese adamantanbasierten Clustermaterialien möglichst effizient verbessert werden.

Alle 216 Strukturen resultieren in einem Dokument mit 432 Seiten, weshalb diese in dieser Hauptarbeit nicht abgedruckt sind. Das Dokument ist als Teil des elektronischen Anhangs in JLUPub zu finden. (<http://dx.doi.org/10.22029/jlupub-17722>)

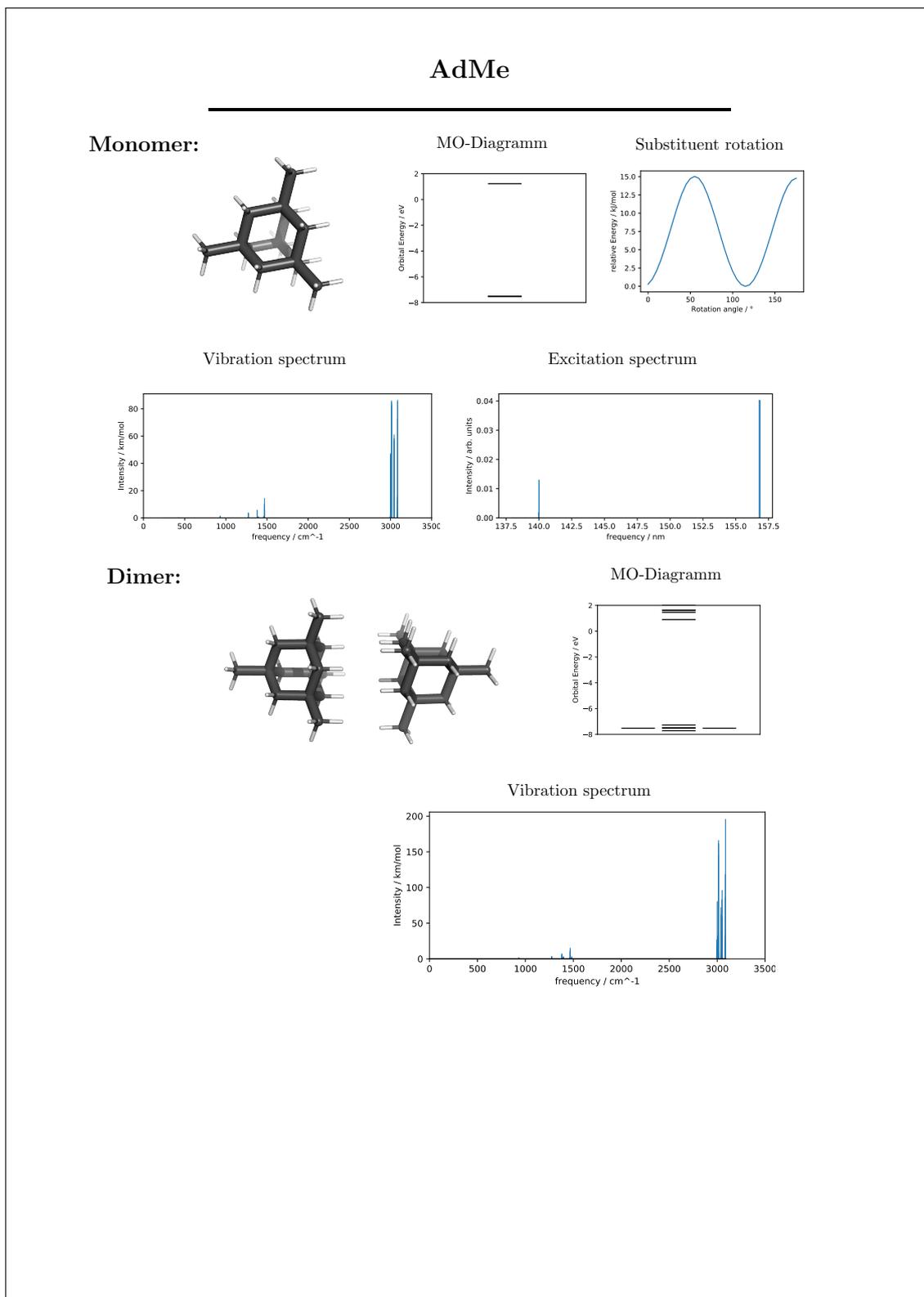
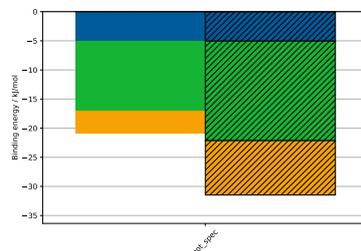
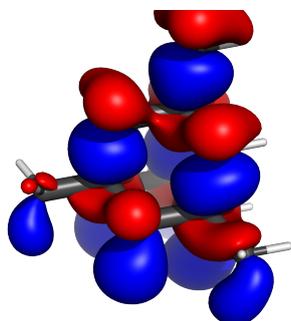


Abbildung C.1: Erste Seite der vollständigen automatisierten Analyse am Beispiel von AdMe_4 mit dem Screening-Module von *ClusterMaster*.

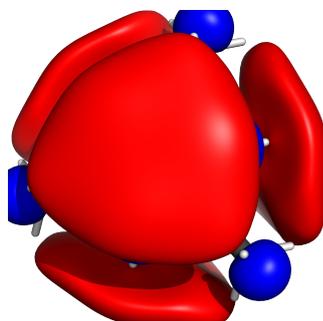
Bond shares



HOMO



LUMO



Property	Value	Unit
Monomer HOMO LUMO Gap	8.728	eV
Dimer HOMO LUMO Gap	8.176	eV
Total bond energy	-20.930	kJ/mol
$E_{bond,core}/E_{bond,sub}$	2.393	
Total dispersive bond energy	-31.480	kJ/mol
$E_{disp,core}/E_{disp,sub}$	3.383	
Substituent rotation barrier	15.032	kJ/mol
Ionization energy	890.17303	kJ/mol
Electron affinity	235.43563	kJ/mol
Core-core distance	6.211	Å

 Abbildung C.2: Zweite Seite der vollständigen automatisierten Analyse am Beispiel von AdMe_4 mit dem Screening-Module von *ClusterMaster*.

Die in Kapitel 6.2.6 diskutierte Methode zur Ermittlung typischer Dimer Konformere in einem amorphen Festkörper mit maschinellem Lernen wurde für alle 12 chemischen Zusammensetzungen durchgeführt. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dieser Analyse mit den anderen Strukturen diskutiert. Diese Ergebnisse sind deutlich weniger aussagekräftig als die Ergebnisse, welche in Kapitel 6.2.6 diskutiert wurden und werden daher an dieser Stelle der Arbeit diskutiert und nicht im Haupttext.

D.1 Berechnungsdetails

Es wurden zwölf chemische Systeme untersucht, welche in mehreren Kapiteln dieser Arbeit als Modellsysteme gedient haben: AdMe_4 , AdPh_4 , AdNp_4 , $[(\text{MeSi})_4\text{S}_6]$, $[(\text{PhSi})_4\text{S}_6]$, $[(\text{NpSi})_4\text{S}_6]$, $[(\text{MeGe})_4\text{S}_6]$, $[(\text{PhGe})_4\text{S}_6]$, $[(\text{NpGe})_4\text{S}_6]$, $[(\text{MeSn})_4\text{S}_6]$, $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$ und $[(\text{NpSn})_4\text{S}_6]$. Als Grundlage der Strukturen wurden die in Kapitel 6 durchgeführten MD Simulationen nicht-periodischer Partikel mit 100 Molekülen verwendet. Von diesen wurden die Oberflächenmoleküle identifiziert und aus der Analyse entfernt. Anschließend wurden aus den letzten 25 Bildern dieser Simulation alle Dimere extrahiert. Als Dimer werden alle Strukturen angesehen, welche einen Kern-Kern Abstand von weniger als 12 Å aufweisen. Diese Strukturen werden einmal nicht nachoptimiert verwendet und einmal nachoptimiert, analog zu der Analyse in Kapitel 6.2.6. Da es bei der Nutzung von GFN2-xTB zu erheblichen Konvergenzproblemen und unphysikalischen Strukturen bei einigen der Strukturen, vor allem den $\{\text{Sn}_4\text{S}_6\}$ -basierten Strukturen gekommen ist, musste für die Optimierung der Strukturen das ungenauere GFN-FF Kraftfeld verwendet werden. Eine Optimierung mit DFT konnte aufgrund der großen Anzahl an Strukturen nicht durchgeführt werden.

D.2 Ergebnisse und Diskussion

Nach der Optimierung wurden alle Strukturen entsprechend der in Kapitel 6.1 vorgestellten Routine des maschinellen Lernens mit einem Clustering-Algorithmus sortiert. Von den extrahierten Dimer Strukturen werden mit der SOAP-Methode Powerspektren erstellt, welche anschließend mit der HDBSCAN Clustering-Methode gruppiert wurden. Die Ergebnisse der Gruppierung sind in Abbildung D.1 und D.2 abgebildet.

Abbildung D.1 zeigt deutlich, dass die Ergebnisse der Analyse nicht-optimierter

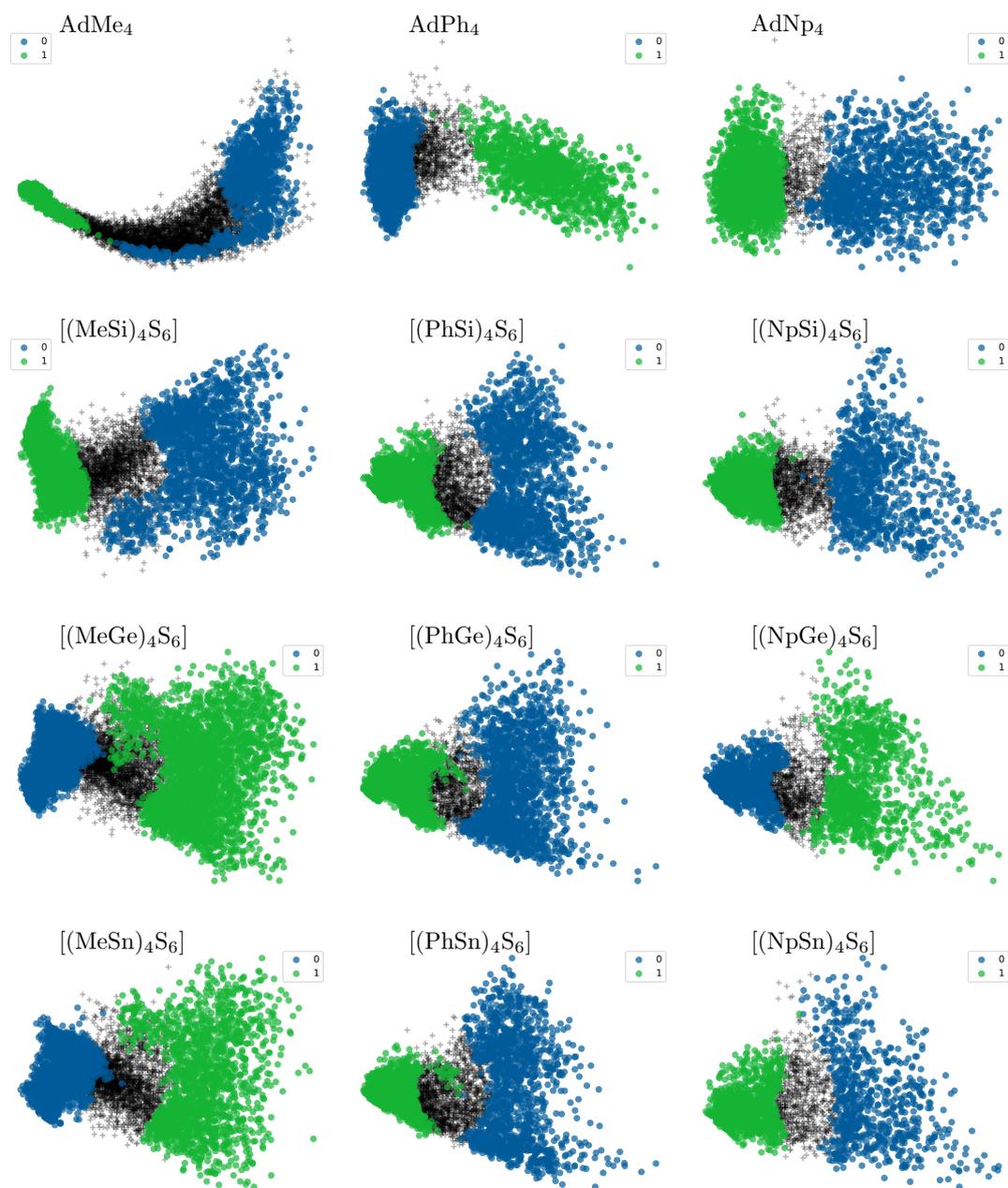


Abbildung D.1: Projizierte und gruppierte Ergebnisse der Analyse extrahierter Dimer-Strukturen mittels Machine Learning. Die Strukturen wurden aus einer nicht-periodischen MD Simulation extrahiert, mittels SOAP analysiert, mit HDBSCAN gruppiert und mit einer Hauptkomponentenanalyse dargestellt. Je nach chemischer Zusammensetzung ergeben sich unterschiedlich viele Strukturgruppen.

Dimer-Strukturen analog zur Betrachtung in Abbildung 6.16 lediglich zu zwei unterschiedlichen Gruppen führt. Diese beiden Gruppen unterschieden sich im wesentlichen aufgrund ihrer Kern-Kern Abstände und können daher nicht zur Ermittlung typischer Strukturen der unterschiedlichen Clustermaterialien herangezogen werden. Aus

diesem Grund werden im nächsten Schritt die Strukturen optimiert und noch einmal mit SOAP und HDBSCAN analysiert.

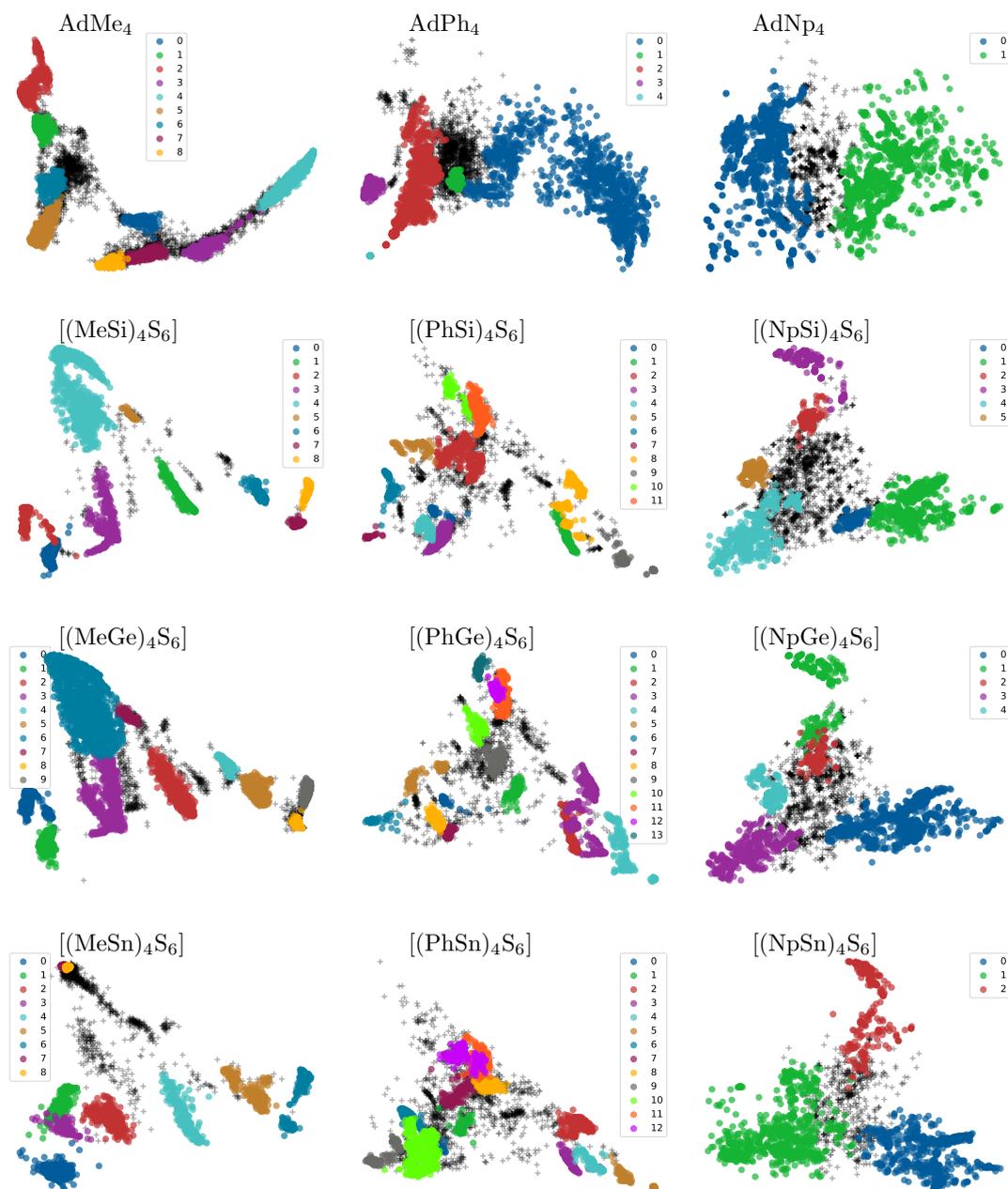


Abbildung D.2: Projizierte und gruppierte Ergebnisse der Analyse extrahierter Dimer Strukturen mittels Machine Learning. Die Strukturen wurden aus einer nicht-periodischen MD extrahiert, mit GFN-FF nachoptimiert, mittels SOAP analysiert, mit HDBSCAN gruppiert und mit einer Hauptkomponentenanalyse dargestellt. Je nach chemischer Zusammensetzung ergeben sich unterschiedlich viele Strukturgruppen.

Im Gegensatz zu Abbildung D.1 zeigt Abbildung D.2 ein sehr inkonsistentes Bild. Alle zwölf unterschiedlichen chemischen Systeme zeigen eine stark schwankende Anzahl

von Gruppen, zwischen 2 von AdNp_4 und 14 von $[(\text{PhGe})_4\text{S}_6]$. Da die Strukturen von AdPh_4 in Kapitel 6.2.6 bereits mit GFN2-xTB untersucht wurden, kann dieses System als Referenz dienen. Die Ergebnisse der Optimierungen mit GFN2-xTB und GFN-FF unterscheiden sich, was wegen des unterschiedlichen Theorieniveaus zu erwarten ist.

Leider führt die Optimierung mit GFN-FF zu einem anderen Ergebnis als die Optimierung mit GFN2-xTB. Dies und die stark variierende Anzahl der Gruppen für die unterschiedlichen chemischen Systeme ist Anlass zum Zweifel daran, dass diese Methode für alle unterschiedlichen chemischen Systeme gut funktioniert.

In Kapitel 6.2.6 wurden für AdPh_4 die Struktur-Gruppen von Hand überprüft und zugeordnet. Diese Zuordnung von Hand ist sehr zeitaufwendig und hat nur funktioniert, weil systematische Unterschiede zwischen den Strukturen deutlich zu erkennen waren. Dies ist auch anhand der abgebildeten Strukturen in Abbildung 6.18 erkennbar. Im Kontrast dazu kann bei vielen gruppierten Strukturen mit anderer elementaren Zusammensetzung kein systematischer Unterschied der verschiedenen Gruppen festgestellt werden, der eine manuelle Einordnung möglich macht. Für diese Fälle versagt die Clustering-Methode.



Zum besseren Verständnis werden hier in dieser Arbeit gezeigten PDFs noch einmal dargestellt. Die unterschiedlichen PDFs und pPDFs (gesamt PDF, PDF (ohne H), pPDF_{Mol} und pPDF_{Sub}) wurden zum einen für Festkörpersysteme im Partikelansatz (siehe Kapitel 6) mit dem GFN-FF Kraftfeld berechnet. Diese sind nicht periodisch und beinhalten daher keine Translations-symmetrie, die von den periodischen Randbedingungen herrührt. Die PDFs und pPDFs der Partikelsysteme sind in den Abbildungen E.1 bis E.4 dargestellt.

Die PDFs der periodischen Systeme wurden mit periodischen Randbedingungen (siehe Kapitel 7) mit dem OPLS Kraftfeld berechnet und sind in den Abbildungen E.5 bis E.8 dargestellt.

Alle gezeigten PDFs wurden in den jeweiligen Kapiteln bereits ausführlich diskutiert und werden an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber noch einmal einzeln abgebildet gezeigt.

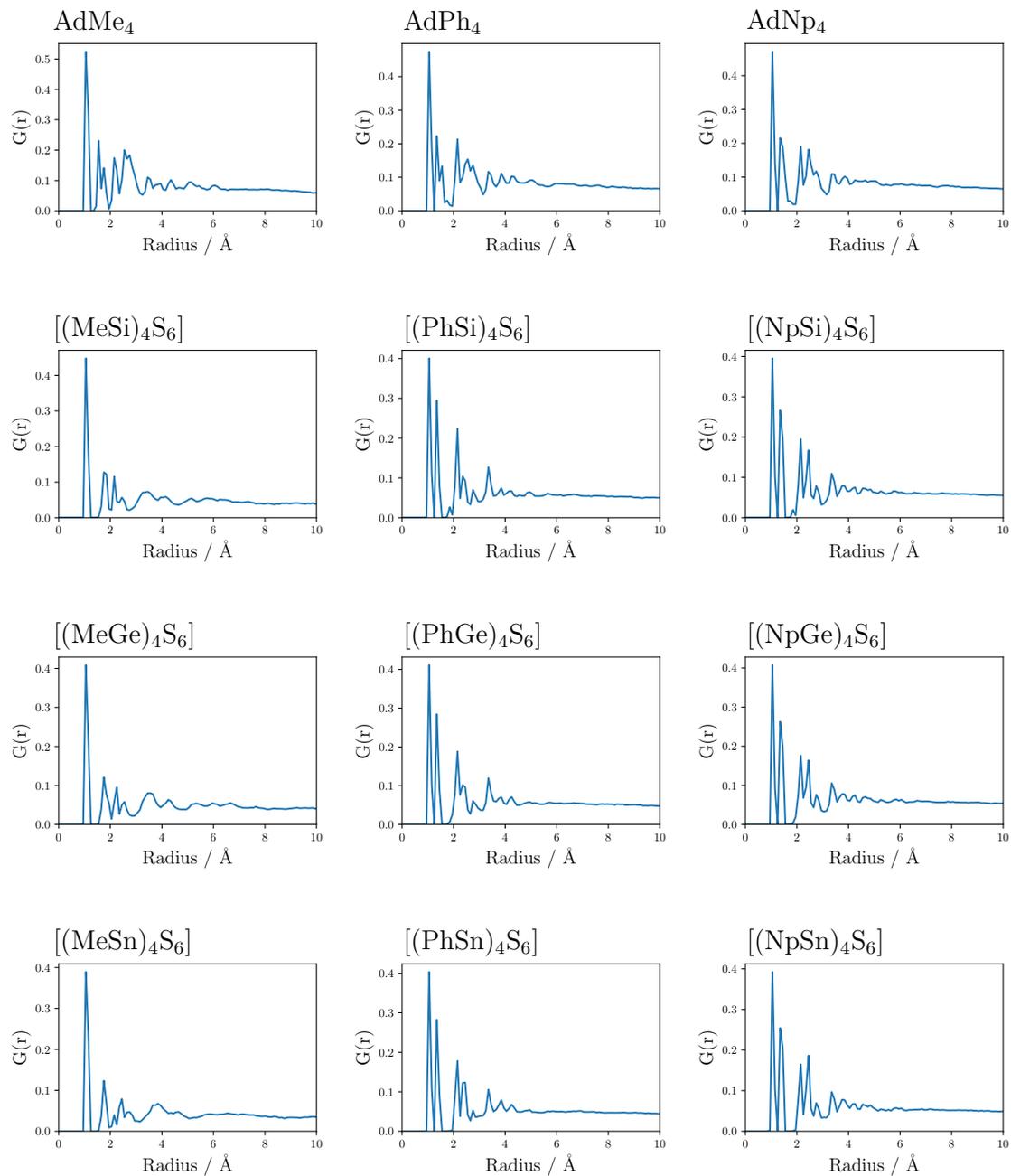


Abbildung E.1: PDF_{ges} , berechnet als Partikel mit GFN-FF der unterschiedlichen chemischen Systeme, berechnet nach der Formel 6.2 aller zwölf Modellsysteme.

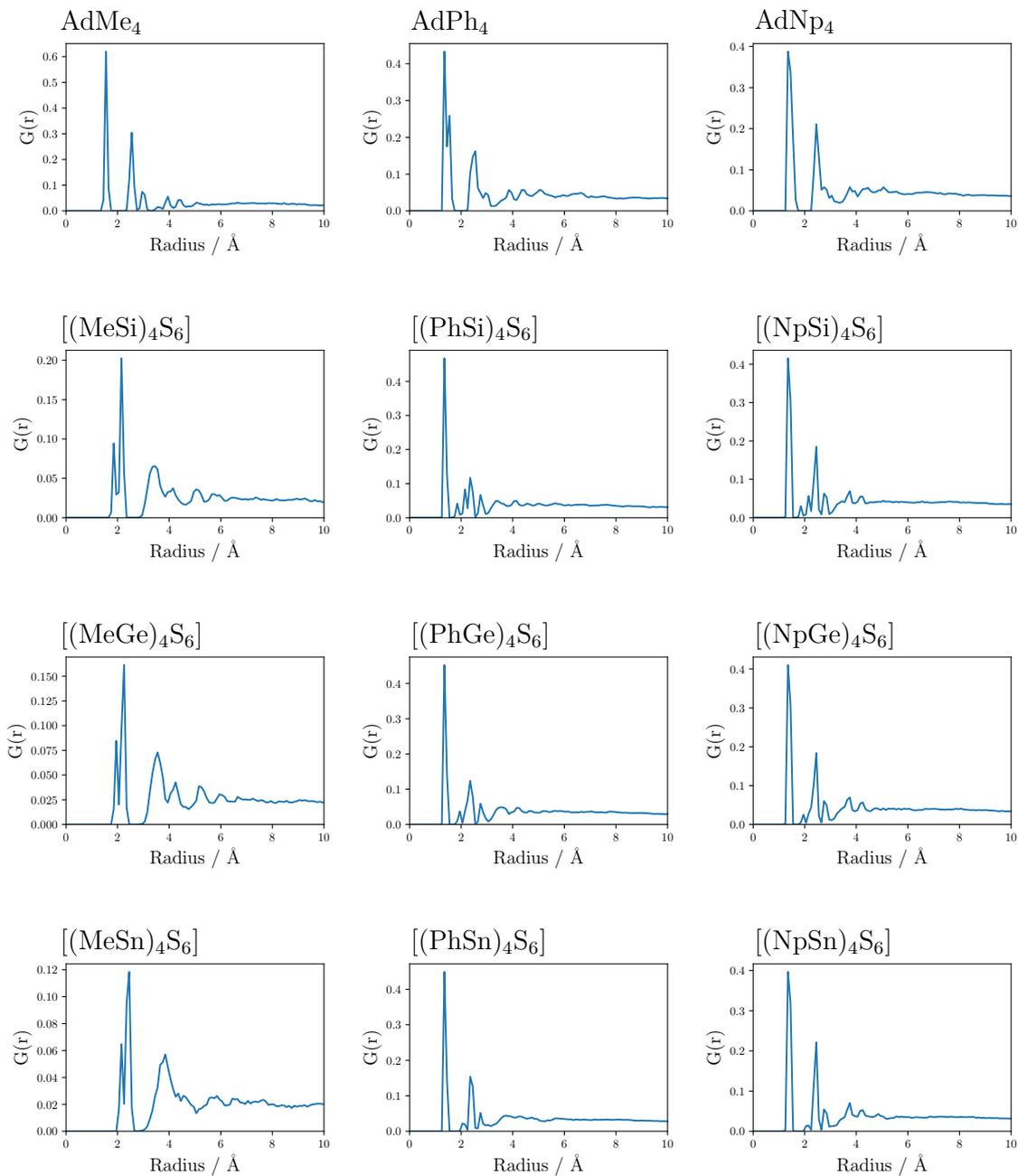


Abbildung E.2: $\text{PDF}_{\text{ges/oH}}$, berechnet als Partikel mit GFN-FF der unterschiedlichen chemischen Systeme, berechnet nach der Formel 6.2 aller zwölf Modellsysteme.

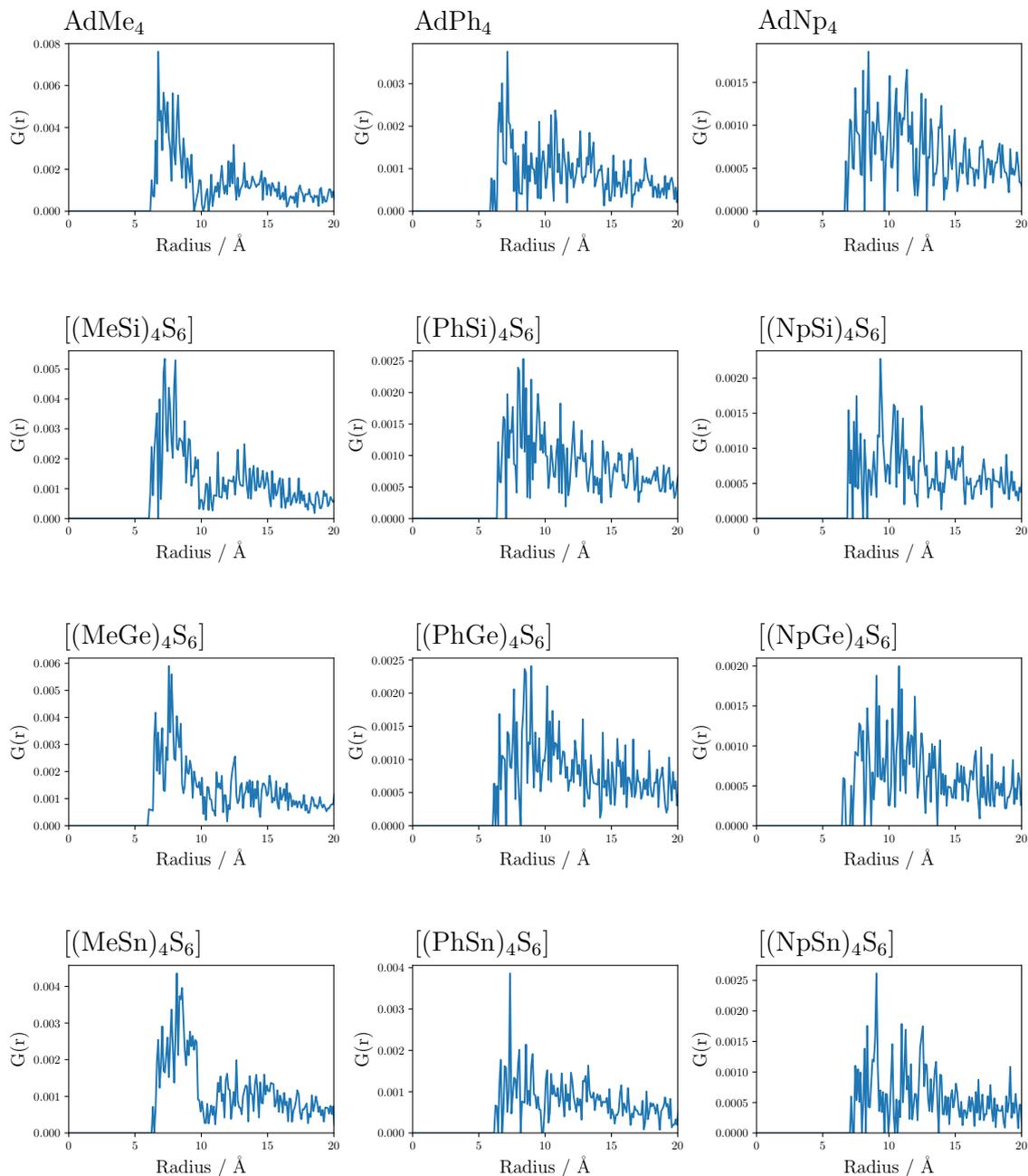


Abbildung E.3: pPDF_{Mol} , berechnet als Partikel mit GFN-FF der unterschiedlichen chemischen Systeme, berechnet nach der Formel 6.2 aller zwölf Modellsysteme.

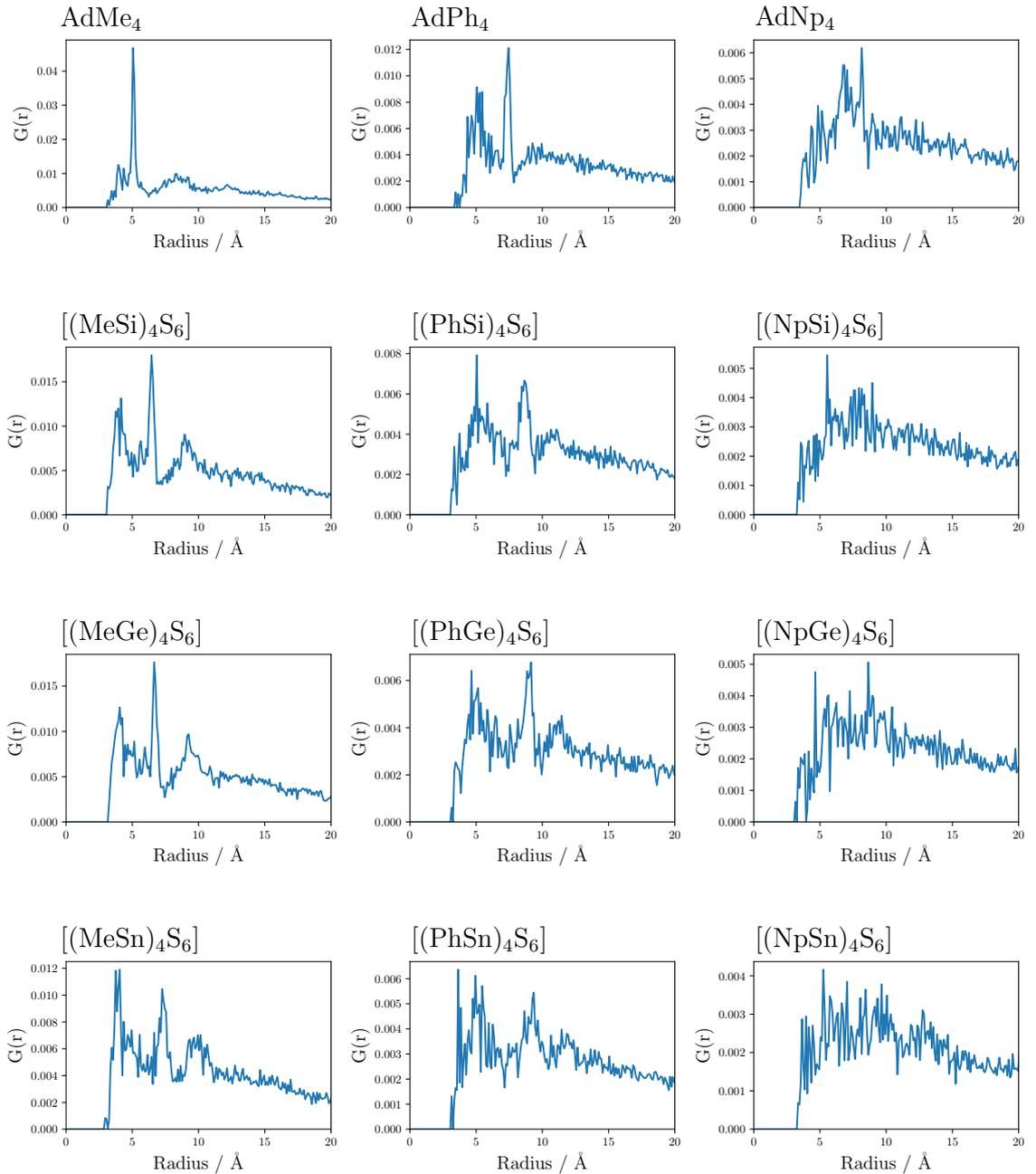


Abbildung E.4: $pPDF_{\text{Sub}}$, berechnet als Partikel mit GFN-FF der unterschiedlichen chemischen Systeme, berechnet nach der Formel 6.2 aller zwölf Modellsysteme.

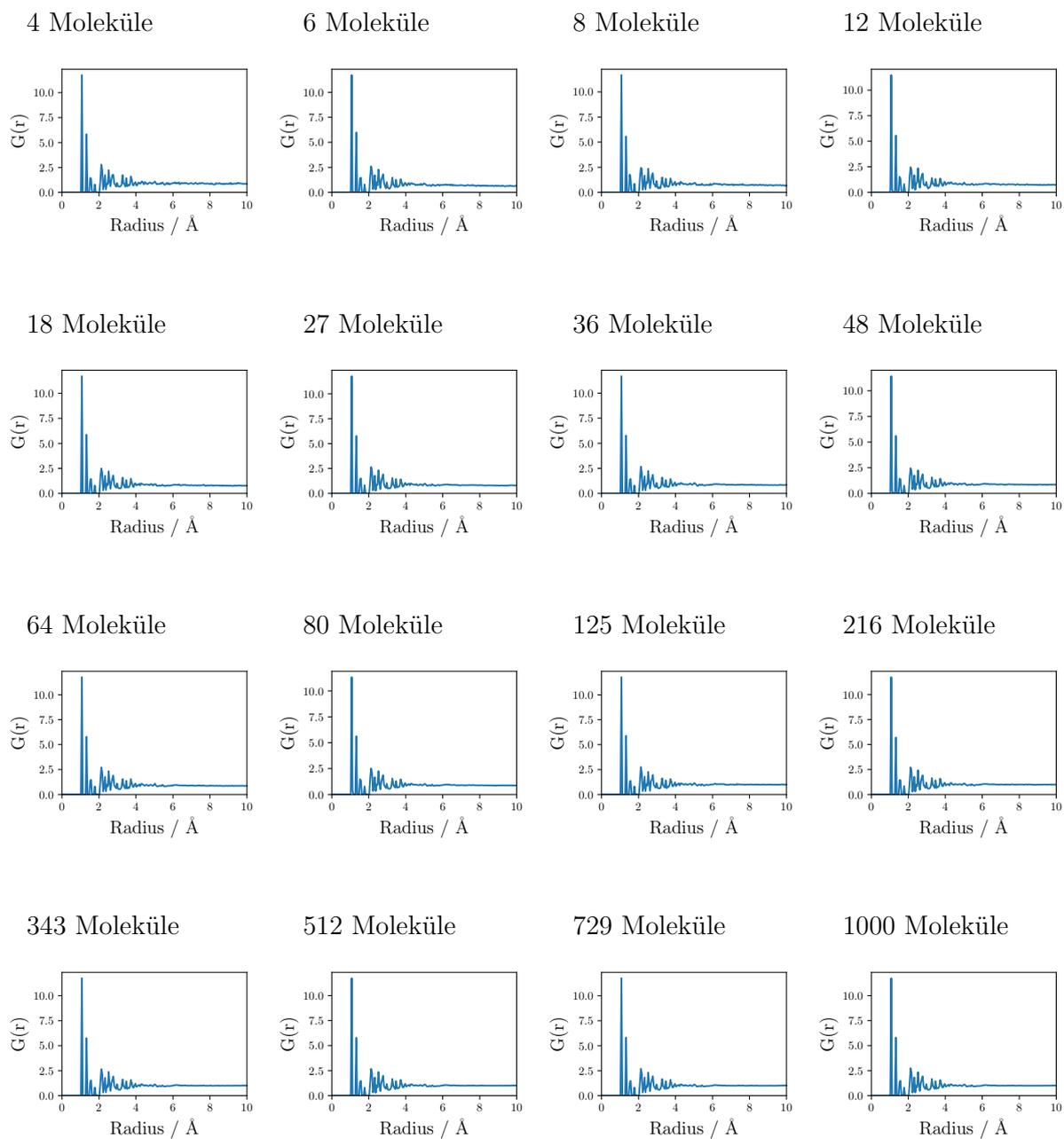


Abbildung E.5: PDF_{ges} von AdPh_4 , berechnet als Festkörper mit OPLS-Kraftfeld in den 16 unterschiedlichen Systemgrößen berechnet nach der Formel 6.2.

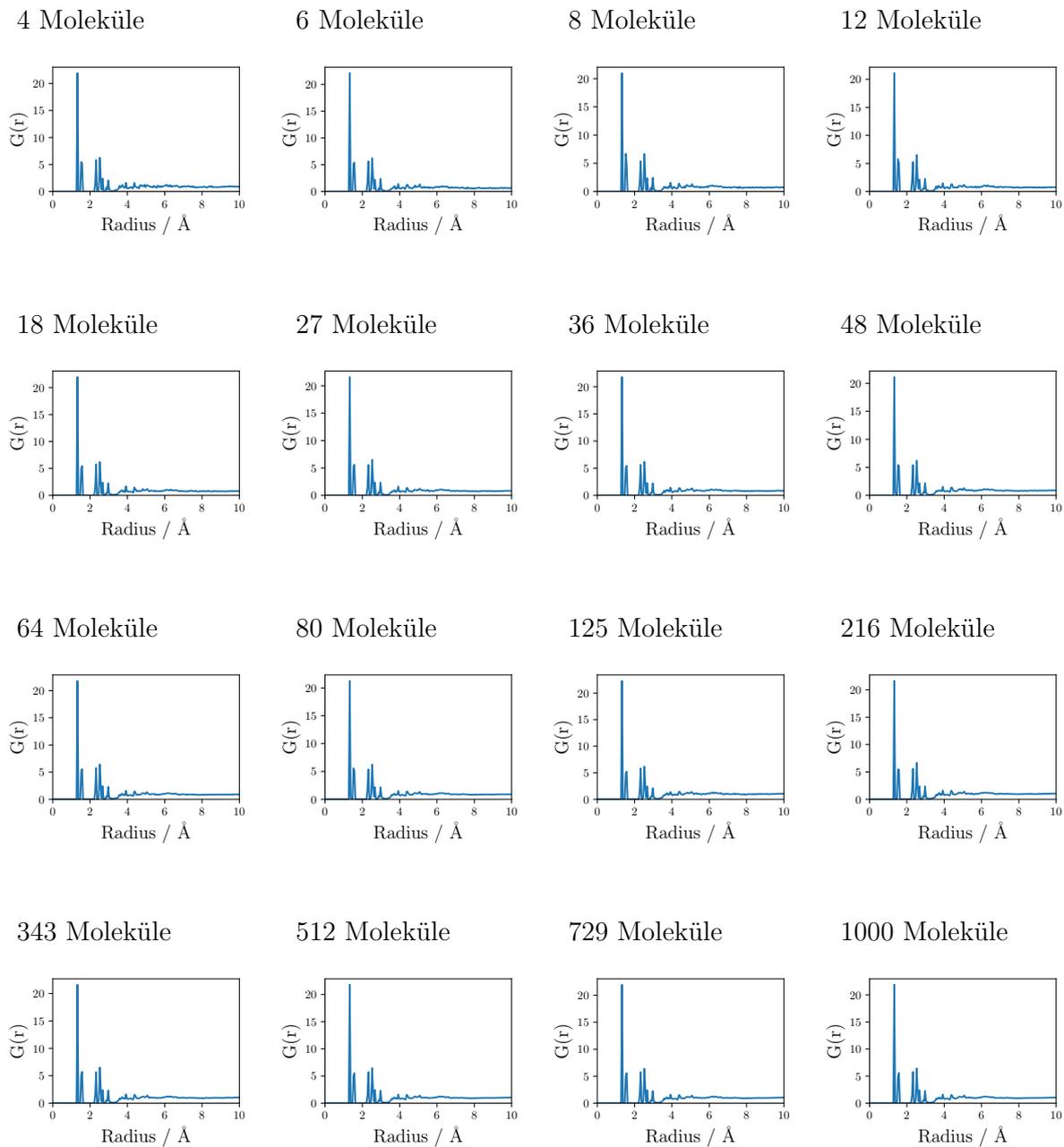


Abbildung E.6: $\text{PDF}_{\text{ges/oH}}$ von AdPh_4 , berechnet als Festkörper mit OPLS-Kraftfeld in den 16 unterschiedlichen Systemgrößen berechnet nach der Formel 6.2.

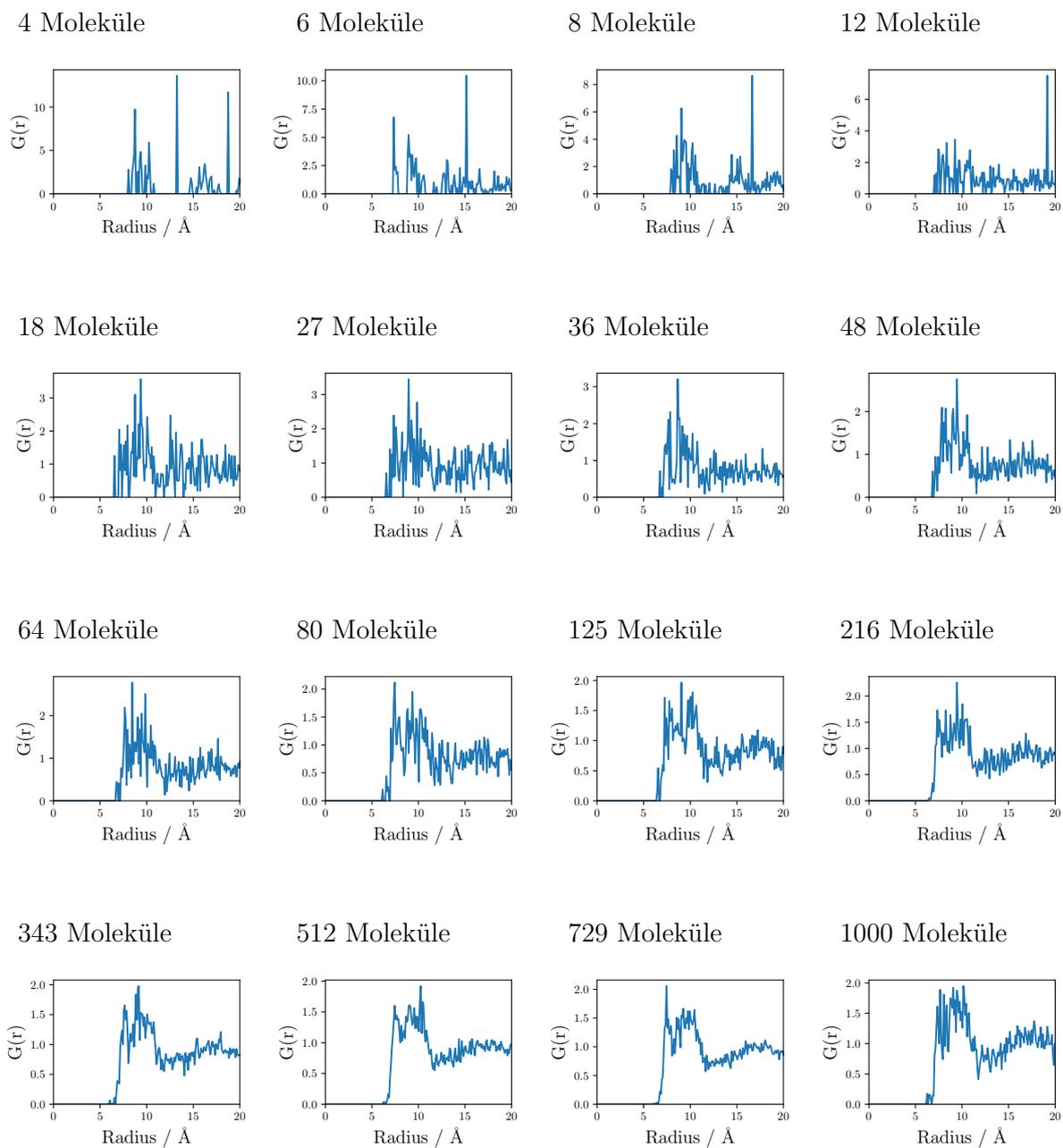


Abbildung E.7: $pPDF_{Mol}$ von $AdPh_4$, berechnet als Festkörper mit OPLS-Kraftfeld in den 16 unterschiedlichen Systemgrößen berechnet nach der Formel 6.2.

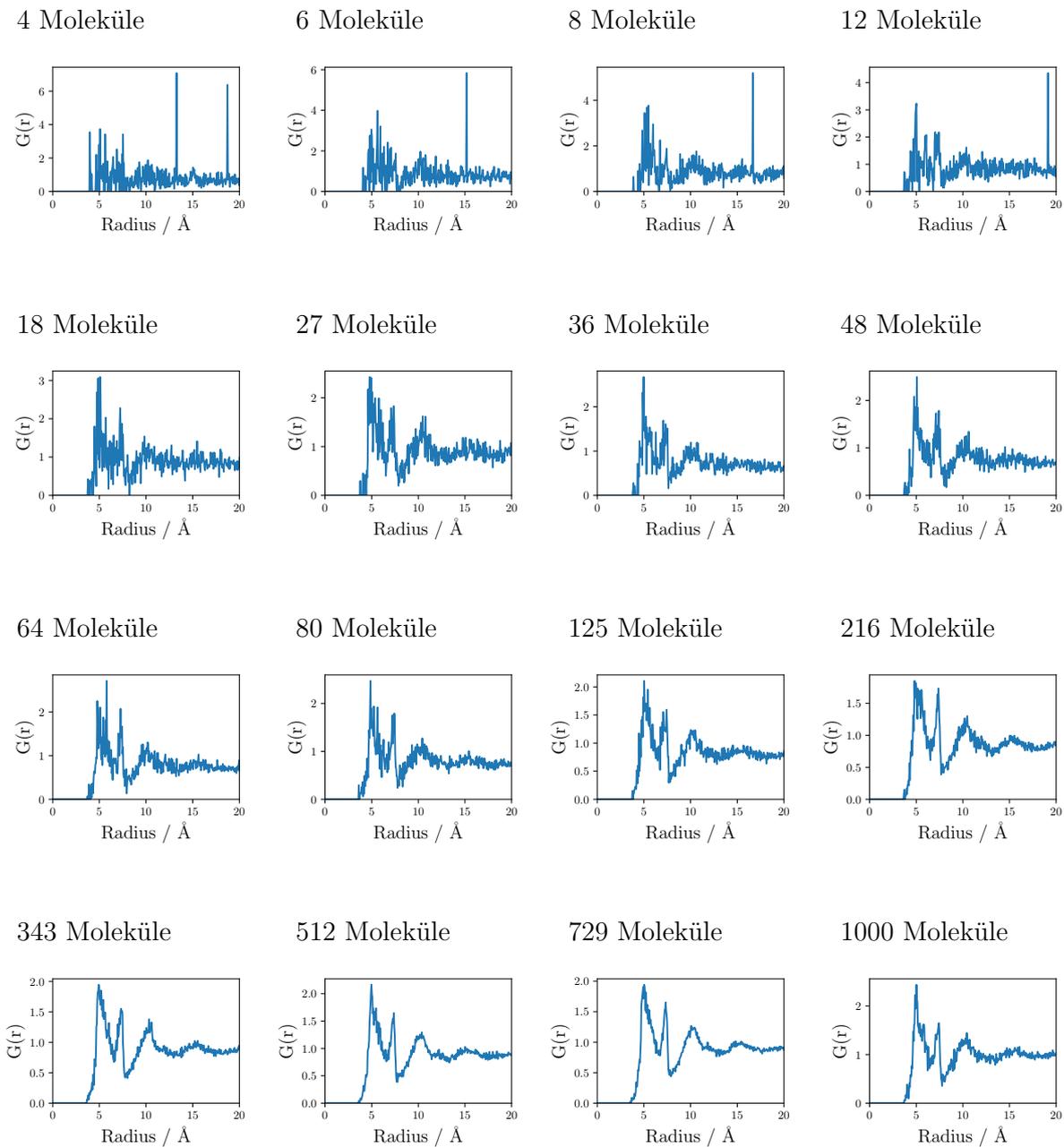


Abbildung E.8: $pPDF_{\text{Sub}}$ von AdPh_4 , berechnet als Festkörper mit OPLS-Kraftfeld in den 16 unterschiedlichen Systemgrößen berechnet nach der Formel 6.2.

- [219] J. P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B* **1992**, *45*, 13244–13249.
- [220] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [241] A. Hjorth Larsen, J. Jørgen Mortensen, J. Blomqvist, I. E. Castelli, R. Christensen, M. Dułak, J. Friis, M. N. Groves, B. Hammer, C. Hargus, E. D. Hermes, P. C. Jennings, P. Bjerre Jensen, J. Kermode, J. R. Kitchin, E. Leonhard Kolsbjerg, J. Kubal, K. Kaasbjerg, S. Lysgaard, J. Bergmann Maronsson, T. Maxson, T. Olsen, L. Pastewka, A. Peterson, C. Rostgaard, J. Schiøtz, O. Schütt, M. Strange, K. S. Thygesen, T. Vegge, L. Vilhelmsen, M. Walter, Z. Zeng, K. W. Jacobsen, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2017**, *29*, 273002.
- [242] S. P. Ong, W. D. Richards, A. Jain, G. Hautier, M. Kocher, S. Cholia, D. Gunter, V. L. Chevrier, K. A. Persson, G. Ceder, *Computational Materials Science* **2013**, *68*, 314–319.
- [243] C. R. Harris, K. J. Millman, S. J. van der Walt, R. Gommers, P. Virtanen, D. Cournapeau, E. Wieser, J. Taylor, S. Berg, N. J. Smith, R. Kern, M. Picus, S. Hoyer, M. H. van Kerkwijk, M. Brett, A. Haldane, J. F. del Río, M. Wiebe, P. Peterson, P. Gérard-Marchant, K. Sheppard, T. Reddy, W. Weckesser, H. Abbasi, C. Gohlke, T. E. Oliphant, *Nature* **2020**, *585*, 357–362.
- [244] J. D. Hunter, *Computing in Science Engineering* **2007**, *9*, 90–95.
- [245] C. Hättig, A. Hellweg, A. Köhn, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 1159–1169.
- [246] F. Weigend, M. Häser, *Theoretical Chemistry Accounts*: **1997**, *97*, 331–340.
- [247] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters* **1998**, *294*, 143–152.
- [248] E. Caldeweyher, C. Bannwarth, S. Grimme, *The Journal of Chemical Physics* **2017**, *147*, 034112.
- [249] E. Caldeweyher, J.-M. Mewes, S. Ehlert, S. Grimme, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22*, 8499–8512.
- [250] S. Boys, F. Bernardi, *Molecular Physics* **1970**, *19*, 553–566.
- [251] S. Y. Willow, X. C. Zeng, S. S. Xantheas, K. S. Kim, S. Hirata, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2016**, *7*, 680–684.
- [252] J. Kim, K. S. Kim, *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109*, 5886–5895.
- [253] S. S. Xantheas, C. J. Burnham, R. J. Harrison, *The Journal of Chemical Physics* **2002**, *116*, 1493–1499.
- [254] S. S. Xantheas, E. Aprà, *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 823–828.