

# Werkstoffe nach Wunsch?

Trotz erster Erfolge der Multiskalensimulation ist es bis zum „Materialdesign per Computer“ noch ein weiter Weg

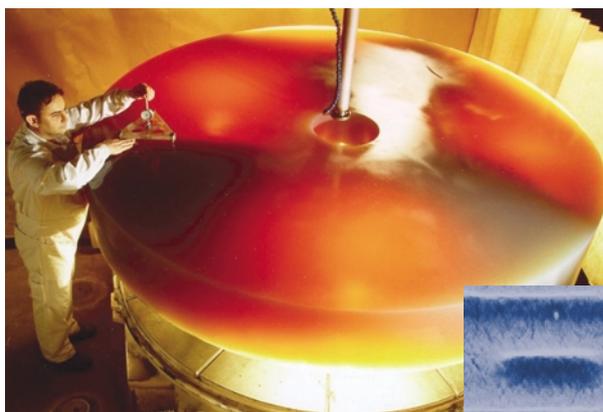
Gerhard Besold und Kurt Kremer

**Ob „High Tech“ oder „Low Tech“, für jede Anwendung gilt es, das optimale Material zu finden. Die Vorhersage und Berechnung von Materialeigenschaften führt zu den Grundlagen unserer heutigen Kenntnisse der Physik und Chemie molekularer kondensierter Materie. Lässt sich ein geeignetes Material auch mittels Modellierung und Computersimulation identifizieren oder sogar gezielt entwickeln?**

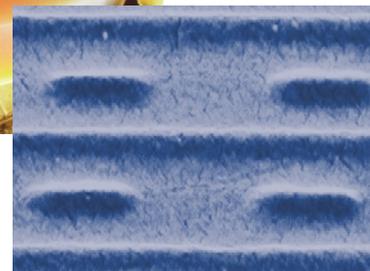
**G**esucht wird ein moderner synthetischer Werkstoff für optische Anwendungen: Er soll optisch isotrop sein (also keine Doppelbrechung zeigen), eine spezifizierte optische Dispersion aufweisen, von seinen Oberflächeneigenschaften her kompatibel mit anderen Werkstoffen sein (z. B. leicht zu kleben), eine geringe thermische Volumenausdehnung aufweisen und eine für die Anwendung geeignete Dichte und günstige elastische Eigenschaften haben, und ... er sollte billig sein.

In einem anderen Fall ist man an einem Kunststoff interessiert, der für die Produktion von Behältern für Lebensmittel geeignet ist. Dazu muss das gesuchte Material bei  $-20\text{ °C}$  stoßunempfindlich („schlagzäh“) sein, es sollte transparent und anfärbbar sein, geschmacksneutral und lebensmitteltechnisch unbedenklich, gasdicht, auf beim Hersteller vorhandenen Maschinen verarbeitbar sein, und ... es sollte billig sein.

Diese Beispiele illustrieren das breite Spektrum von Anforderungen, das beim Design moderner Werkstoffe eine Rolle spielt: Das beginnt bei grundlegenden chemischen und physikalischen Materialeigenschaften, kann – je nach Anforderungsprofil – auch biologisch und biotechnologisch relevante Eigenschaften einschließen, wird im Allgemeinen auch verfahrenstechnische und natürlich immer wirtschaftliche Gesichtspunkte umfassen. An solchen Fragen treffen grundlagenorientierte Materialforschung und anwendungsbezogene Forschung aufeinander. Zwar kann es nicht die Aufgabe der öffentlich geförderten Forschung sein, industrielle Entwicklungsarbeiten durchzuführen, jedoch wird man immer wieder mit grundlegenden Fragen und Problemen konfrontiert, die durch eine enge Beziehung der sich neuen Materialien und neuen Anwendungen zugewandten Forschung (Stichworte sind hier beispielsweise funktionale Materialien und miniaturisierte Abmessungen, Hybridmaterialien aus organischen und anorganischen Konstituenten) und Fragestellungen zu



Computersimulationen helfen zum Beispiel dabei, die Eigenschaften von Glaskeramiken für Spiegelteleskope oder von Kunststoffen für CD-Roms zu optimieren. (Fotos: Schott, Bayer)



bekanntesten Werkstoffen charakterisiert sind. Dabei kann man Methoden, die z. B. zum Studium makromolekularer Systeme entwickelt werden, auf bekannte Systeme anwenden, und das nicht nur zu Testzwecken, und dabei durchaus auch neue Entwicklungen anstoßen.

Natürlich sind komplexe Eigenschaften wie Materialbeständigkeit und Korrosion, oder das Alterungsverhalten bei thermischer oder mechanischer Dauerbelastung per Computersimulation heute noch sehr schwer zu erfassen bzw. vorauszusagen. Doch bei den „einfacheren“ physikalischen (strukturelle, mechanische, rheologische, thermische, optische und elektrische/magnetische) Eigenschaften sehen die Perspektiven deutlich besser aus.

Aber warum überhaupt Computersimulation? Könnte man nicht mittels analytischer Methoden („Stift und Papier“) auch Materialeigenschaften berechnen? Und falls das nicht möglich ist, warum greift man dann nicht auf die numerische Auswertung einfacher phänomenologischer Modelle zurück? Nur bei den wirklich denkbar einfachsten Systemen (z. B. einem isolierten Wasserstoffatom) oder in stark idealisierten Grenzfällen reichen rein analytische Methoden aus. Das trifft auch auf „einfache“ empirisch gewonnene phänomenologische Modelle zu, deren Anwendung meist eng beschränkt ist, und die sich deshalb meist nicht oder nur schwer auf veränderte Randbedingungen anpassen lassen. Reale Werkstoffe sind nun einmal wechselwirkende Vielteilchensysteme und deshalb im Allgemeinen nur mittels Computersimulationen befriedigend zu

Dr. Gerhard Besold und Prof. Dr. Kurt Kremer, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Ackermannweg 10, 55128 Mainz,

modellieren. Damit ist klar, dass unabhängig von anwendungsnahe Fragestellungen<sup>1)</sup> die Modellierung oft originäre Beiträge liefert, die ein besseres Verständnis struktureller und daraus resultierender funktionaler Eigenschaften von Materialien ermöglicht – Ergebnisse, die im Experiment oft nur sehr schwer oder im Einzelfall überhaupt nicht zugänglich sind. Die Computersimulation ermöglicht es, Materialeigenschaften von ihren physikalischen und chemischen Grundlagen her zu untersuchen!

1) Im Sinne von „Versuchsreihen auf dem Computer“ – die beispielsweise bei gefährlichen (giftigen, brennbaren, radioaktiven, etc.) Stoffen eine sinnvolle Alternative zu experimentellen Versuchsreihen sein können.

2) Für eine Übersicht zu Simulationsmethoden siehe auch [1] und [2].

### Physik auf verschiedenen Skalen

Zunächst ist es wichtig festzustellen, für welche Materialeigenschaften man sich primär interessiert. Verschiedene Eigenschaften werden durch Strukturen und Prozesse auf sehr verschiedenen Zeit- und Längenskalen „definiert“. Eine effiziente Modellierung erfordert deshalb Simulationsmethoden, die der jeweils relevanten Zeit – bzw. Längenskala angepasst sind. Im Folgenden geben wir zunächst eine Übersicht über die bei den verschiedenen Ebenen der Detailtreue angewandten Methoden<sup>2)</sup> (siehe Infokasten unten), und gehen dann auf zwei aktuelle Beispiele ein, je eines aus dem Gebiet der harten und der weichen kondensierten Materie, nämlich Glaskeramik bzw. Polycarbonat.

#### Atomistische Ebene

Beginnen wir mit der elektronischen Struktur eines Materials, deren Kenntnis uns Aufschluss über seine elektrische Leitfähigkeit gibt, über angeregte elektronische Zustände und auch über den Ablauf chemischer Reaktionen. Um all dies modellhaft zu erfassen, ist eine (sub-) atomistische Betrachtung notwendig, die die elektronischen Freiheitsgrade in geeigneter Form berücksichtigt, d. h. wir haben es mit Elektronen und Atomkernen (bzw. Valenzelektronen und Ionenrümpfen) zu tun. Dies ist traditionell die Domäne der Quantenchemie, die in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl

äußerst erfolgreicher numerischer Berechnungs- und Simulationsmethoden entwickelt hat: von „einfacher“ Dichtefunktionaltheorie über die Car-Parrinello-Molekulardynamik-Methode (CPMD) hin zu ab initio-Pfadintegralmethoden (siehe Artikel von Dominik Marx). Festzuhalten ist, dass die Strukturen und Prozesse auf dieser (sub-)atomistischen Detailebene im Wesentlichen Energie-dominiert sind, sodass eine Klassifizierung in Grund- und angeregte Zustände Sinn macht.

#### Mikroskopische Ebene

Auch die Physik auf mikroskopischen Längenskalen im Bereich einiger Å und auf einer Zeitskala von typisch  $10^{-13}$  s bis  $10^{-9}$  s ist noch entscheidend Energie-dominiert. Zwar kann man jetzt die Elektronen vernachlässigen, aber die genauen Details der chemischen „Architektur“ eines Materials sind ausschlaggebend. Bei einem Polymer beispielsweise sind das der chemische Aufbau einer Wiederholungseinheit (Monomer) und die Verknüpfung der Monomere durch kovalente chemische Bindungen. Da die thermische de-Broglie-Wellenlänge von Atomen (außer Wasserstoff- und Heliumatomen!) klein gegenüber den typischen Bindungslängen in Molekülen ist (und falls bei Festkörpern die Temperatur deutlich oberhalb der Debye-Temperatur liegt), können wir quantenmechanische Effekte vernachlässigen, und die einzelnen Atome bzw. Moleküle mit klassischen Wechselwirkungspotentialen und den daraus abgeleiteten klassischen Kraftfeldern beschreiben. Die etablierten Simulationsmethoden sind dann die Molekulardynamik-Simulation und Monte-Carlo-Techniken (siehe Artikel von Kurt Binder), mit denen man thermische Mittelwerte physikalischer Variablen (z. B. den typischen Durchmesser einer Polymerkette in einer Lösung oder Schmelze) berechnen kann.

Es bleibt noch die Frage zu klären, wie die Wechselwirkungspotentiale (Potentiale für die Länge kovalenter Bindungen, Biege- und Torsionspotentiale und Potentiale zwischen nicht kovalent gebundenen Teilchen) zwischen den Atomen/Molekülen des Systems zu definieren sind. Da elektronische Freiheitsgrade vernachlässigt wurden, kann es sich nur um effektive Wechselwirkungen handeln. Man sollte dabei insbesondere für organische Materialien (Polymere, Biomaterialien) im Auge behalten, dass diese Substanzen viele Wasserstoffatome beinhalten. Die Potentiale sind also eine spezielle Situation angepasst und lassen sich nicht ohne weiteres auf unterschiedliche Temperaturen oder Umgebungen anwenden. In der Praxis verwendet man meist einfache Modellpotentiale (z. B. Lennard-Jones-Potential). Das „Tuning“ der Parameter dieser klassischen Kraftfelder ist ein nicht unwesentlicher Bestandteil einer aussagekräftigen atomistischen Computersimulation.

#### Mesoskopische Ebene

Durch weitere Vergrößerung (coarse-graining) gelangt man schließlich in den Bereich mesoskopischer Längenskalen (10 ... 100 Å) und Zeitskalen ( $10^{-8}$  ...  $10^{-4}$  s), bis hinauf in den semi-makroskopischen Bereich (Längen bis 1000 Å bzw. charakteristische Zeiten bis über 1 s hinaus). Eine Polymerkette wird auf dieser Ebene der Detailtreue beispielsweise durch mehrere miteinander verbundene Teilchen beschrieben, oder bei weiterer Vergrößerung (semi-makroskopischer Bereich) nur durch ein einziges Teilchen, eine unscharfe „Wolke“ mit dem mittleren (Gyrations-) Radius des Polymers als typischer Längenskala. Wesentlich ist, dass auf

### Simulationsmethoden für kondensierte Materie

#### ► Atomistische Ebene:

Die *Car-Parrinello-Molekulardynamik Methode (CPMD)* erlaubt die gleichzeitige Simulation der Bewegung der Atomkerne und die Lösung des Elektronenstrukturproblems; die *ab initio-Pfadintegralmethode* kombiniert im Wesentlichen CPMD mit der Pfadintegral-Molekulardynamik (siehe Artikel von D. Marx).

#### ► Mikroskopische Ebene:

Die *Monte Carlo-(MC-)* und *Molekulardynamik-(MD-)Simulation mit klassischen Kraftfeldern* (die es in vielen Varianten und auch in Kombination als Hybridverfahren gibt) sind die „ältesten“ und auch heute noch am häufigsten angewandten Simulationstechniken für mikroskopische Vielteilchensysteme. Während MD die numerische Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichungen für ein Teilchensystem zum Ziel hat, und damit ein deterministisches Verfahren ist, werden durch MC (klassische) thermische Erwartungswerte mittels einer stochastischen Dynamik ermittelt (siehe Artikel von K. Binder).

#### ► Mesoskopische Ebene:

Bei der teilchenbasierten *Molekulardynamik* und *Monte Carlo mit effektiven Kraftfeldern* (Gleichgewicht/Nichtgleichgewicht) sind die elementaren „Teilchen“ nicht Atome, sondern Atomgruppen oder -cluster, deren „effektive“ Wechselwirkungen erst aus mikroskopischen Simulationen bestimmt werden müssen. Weitere teilchenbasierte Simulationsmethoden sind die *Dissipative Teilchendynamik (DPD)* (siehe Infokasten) und die *Lattice-Boltzmann-Methode* [10, 11] (und Hybrid-Varianten in Kombination mit MC oder MD). Eine Kontinuumsmethode ist die *Mean-Field-Dichtefunktionaltheorie*.

#### ► Makroskopische Ebene:

Bei *Hydrodynamik (Computational Fluid Dynamics)* und *Elastomechanik* handelt es sich um Kontinuumsmodelle für viskose/viskoelastische Fluide bzw. elastische Festkörper. In beiden Fällen werden eine Vielzahl numerischer Methoden zur Lösung der partiellen Differentialgleichungen eingesetzt, welche die Bewegungsgleichungen eines Fluids (z. B. Navier-Stokes-Gleichungen) bzw. Festkörpers darstellen.

diesen Ebenen die Entropie eine entscheidende Rolle spielt: Für makromolekulare Systeme spielen die vielen Konformationen und Möglichkeiten der gegenseitigen Packung eine entscheidende Rolle; die relevante Energieskala dafür ist die thermische Energie  $k_B T$ . Bei den teilchenbasierten Methoden wurden hier neben Molekulardynamik und Monte Carlo in den letzten Jahren neue Methoden entwickelt und angewandt, von denen wir nur die Lattice-Boltzmann-Methode und die Dissipative Teilchendynamik (dissipative particle dynamics, DPD) erwähnen wollen (zu Details siehe Infokasten „Dissipative Teilchendynamik“).

Die im Rahmen von DPD verwandten Teilchen zur Modellierung eines Lösungsmittels muss man sich beispielsweise als Cluster von vielen Lösungsmittelatomen vorstellen. Da zwei Teilchencluster durchaus am selben Ort zentriert sein können und ihre Wechselwirkungsenergie dabei trotzdem endlich bleibt, solange sich nicht zwei mikroskopische Teilchen genau am selben Ort befinden (was sehr unwahrscheinlich ist), bezeichnet man die effektiven Cluster-Wechselwirkungspotentiale als „weich“. Infolge dieser Weichheit der Potentiale können sich im Rahmen von DPD Polymerketten (modelliert durch mit „Federn“ verbundene Monomercluster) gegenseitig durchdringen, was zwar zu einer falschen Dynamik, aber zu einer relativ raschen Einstellung des thermischen Gleichgewichts führt. Die erreichbaren Zeitintervalle können dabei um Größenordnungen über dem für MD charakteristischen Bereich liegen. Neben den teilchenbasierten Simulationstechniken werden in diesem Bereich auch numerische Selbstkonsistente-Feld-Methoden angewandt.

### Makroskopische Ebene

Durch Zusammenfassung weiterer Freiheitsgrade gelangt man dann schließlich in den makroskopischen Bereich. Typische Fragen an die Materialsimulation

sind hier z. B. die Beschreibung von Domänenstrukturen in Festkörpern und wie die elastischen und thermischen Eigenschaften des Materials dadurch geprägt werden. Kontinuumsmodelle ((visko-)elastisches Kontinuum, Hydrodynamik) sind hier die Beschreibungsmodelle der Wahl, und die Computersimulationen werden mittels Finite-Element-Methoden oder anderen Verfahren der numerischen Kontinuumsmechanik oder Computational Fluid Dynamics (CFD) durchgeführt. In diesem Bereich findet man typischerweise eine enge Verzahnung mit den Ingenieurwissenschaften. Während man in der Physik und Chemie versucht, die geeigneten Parameter vorzugsweise über strukturelle/mikroskopische Parameter abzuleiten, greift man im technischen Bereich insbesondere auf makroskopische experimentelle Resultate der speziellen zu untersuchenden Substanzen zurück. Bei „harter“ kondensierter Materie (Metalle, Gläser, Keramiken), wo die für weiche Materie typischen makromolekularen Relaxationsmechanismen nicht auftreten, kann man oft direkt von einer atomistisch/mikroskopischen Ebene auf eine makroskopische Ebene der Detailtreue wechseln.

### Vergrößern – aber systematisch!

Alle vergrößerten Beschreibungsmodelle verwenden effektive Wechselwirkungen, die im Prinzip durch den Vergleich von Simulations- mit experimentellen Daten bzw. aus „first principles“-Rechnungen gewonnen werden müssen. Das ist in vielen Fällen schwierig und – hinsichtlich der Gewinnung der experimentellen Daten – oft so zeitaufwändig, dass sich dieser Weg in der Praxis verbietet. Ein vielversprechender Ansatz besteht nun darin, diese effektiven Wechselwirkungen (bzw. ihre Parametrisierung) durch eine Strategie des systematischen Vergrößerns (systematic coarse-graining) ausschließlich aus Materialsimulationen selbst zu gewinnen [3]. Die Grundzüge dieser recht neuen

### Dissipative Teilchendynamik

Die *Dissipative Teilchendynamik* oder *Dissipative Particle Dynamics* (DPD) [12, 13] ist eine teilchenbasierte Simulationsmethode. Die hier behandelten *Meso-Teilchen* repräsentieren Cluster von mikroskopischen Teilchen (unbestimmter Anzahl), die mittels weicher und repulsiver konservativer Paar-Kräfte wechselwirken, und darüber hinaus noch mittels – ebenfalls paarweise wirkender – dissipativer und stochastischer Kräfte. Die dissipativen Kräfte modellieren dabei den Energietransfer von der mesoskopischen Ebene „hinunter“ in die Ebene der hier nicht explizit in Betracht gezogenen mikroskopischen Freiheitsgrade des Systems, und die stochastischen Kräfte die „Kicks“, die den Meso-Teilchen infolge Energietransfers von der mikroskopischen Ebene „hinauf“ auf die mesoskopische Ebene zugefügt werden. Dissipative und stochastische Kräfte müssen dabei so implementiert werden, dass ein wohldefiniertes Ensemble der Statistischen Physik simuliert wird. In der einfachsten Form ist das bei DPD mit dem kanonischen Ensemble (vorgegebene Teilchenzahl, Volumen, und Temperatur) zu realisieren. Für  $N$  Teilchen der gleichen Masse  $m$  mit Ko-

ordinaten  $\mathbf{r}_i$  und Geschwindigkeiten  $\mathbf{v}_i$  sind dann die konservativen (Index  $C$ ), dissipativen ( $D$ ) und stochastischen ( $R$ ) Paarkräfte, die ein Teilchen  $j$  auf ein Teilchen  $i$  ausübt, im einfachsten Fall gegeben durch

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \alpha \omega(r_{ij}) \mathbf{e}_{ij}, \quad (1)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^D = -\gamma [\omega(r_{ij})]^2 (\mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{e}_{ij}) \mathbf{e}_{ij}, \quad (2)$$

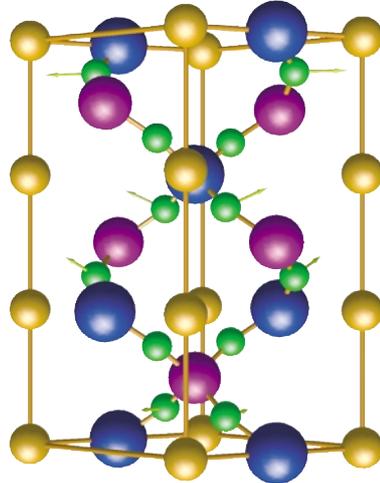
$$\mathbf{F}_{ij}^R = \sigma \omega(r_{ij}) \xi_{ij} \mathbf{e}_{ij}, \quad (3)$$

wobei  $\mathbf{r}_{ij} \equiv \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ,  $r_{ij} \equiv |\mathbf{r}_{ij}|$ ,  $\mathbf{e}_{ij} \equiv \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ , und  $\mathbf{v}_{ij} \equiv \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$ . Die Größen  $\xi_{ij}$  sind symmetrische Zufallsvariablen mit verschwindendem Mittelwert und Varianz 1. Sie sind unabhängig für verschiedene Teilchenpaare und verschiedene (in der Simulation diskrete) Zeitpunkte. Die „Gewichtsfunktion“  $\omega(r_{ij})$  (die die funktionale Form der weichen und abstoßenden konservativen Kräfte bestimmt), wird in der Standardform gewählt als  $\omega(r_{ij}) = 1 - r_{ij}/r_c$  für Abstände kleiner als ein „cut-off“-Abstand  $r_c$ . Man beschreibt genau dann das kanonische Ensemble, wenn die Beziehung  $\sigma^2 = 2\gamma k_B T$  zwischen der Kopplungskonstanten  $\gamma$  der dissipativen Kräfte und der Kopplungskonstanten  $\sigma$  der Zufallskräfte erfüllt ist, wobei  $T$  die vorgegebene Temperatur ist. Da alle

auf tretenden Kräfte *paarweise* wirken, ist der Impuls für jedes Teilchenpaar erhalten, mit der Konsequenz, dass im makroskopischen Grenzfall hydrodynamische Strömungseffekte richtig beschrieben werden. Die Kopplungskonstante  $\alpha$  der konservativen Kräfte bzw. mehrere Kopplungskonstanten  $\alpha_{\mu\nu}$  im Fall eines mehrkomponentigen Systems lassen sich im Prinzip durch einen (etwas aufwändigen) Vergleich mit experimentellen Daten für das zu beschreibende System gewinnen. Hier bietet es sich an, im Sinne der Multiskalensimulation die effektiven konservativen Paarkräfte in systematischer Weise aus einer mikroskopischen Simulation zu gewinnen. Wegen der paarweisen Impulserhaltung in Verbindung mit stochastischen Kräften ist (anders als bei Langevin-Simulation!) besondere Vorsicht bei der Wahl der Integrationsverfahren der Bewegungsgleichungen geboten [14]. Man kann den DPD-Thermostaten (implementiert durch die dissipativen und stochastischen Paarkräfte) auch als Thermostaten für klassische MD verwenden und so sehr effizient lange MD-Simulationen durchführen [15].

Strategie, die viele Charakteristika der aus der Statistischen Physik der Phasenübergänge bekannten Renormierungsgruppen-Theorie aufweist, wollen wir hier an Hand des Beispiels einer Polymerschmelze erläutern.

Wir beginnen dazu direkt auf der mikroskopischen Ebene und führen eine MD- oder MC-Simulation einer Polymerschmelze bzw. eines einzelnen isolierten Polymers unter Verwendung eines realistischen klassischen Kraftfelds durch. Aus dieser Simulation erhalten wir die Positionen aller Atome für ausreichend viele Gleich-



**Abb. 1:** Struktur der hexagonalen Einheitszelle von  $\beta$ -Eukryptit mit der „ $c$ -Achse“ in  $z$ -Richtung und den beiden dazu orthogonalen „ $a$ -Achsen“ in der  $x$ - $y$ -Ebene; braun: Lithium, violett: Aluminium, blau: Silizium, und grün: Sauerstoff. Die Pfeile an den Sauerstoffionen illustrieren die Phononeneigenvektoren für eine typische Biegeschwingung.

gewichtskonformationen. Das vergrößerte mesoskopische Modell einer Kette soll nun so konstruiert werden, dass eine genau definierte lokale Gruppe von Atomen zu einem neuen fiktiven Teilchen „kombiniert“ wird, dessen Position z. B. durch den Massenschwerpunkt des Teilchenclusters gegeben ist. Aus den Positionen aller Atome lassen sich nun Histogramme beispielsweise des gegenseitigen Abstands zweier benachbarter Cluster berechnen. Die so genannte „Boltzmann-Inversion“ (siehe Infokasten) erlaubt es dann z. B., aus diesen Histogrammen das effektive Potential für die Bindungslänge zwischen zwei Monomerclustern zu berechnen. Ähnlich geht man für Biege- und Torsionspotentiale vor. Diese effektiven Wechselwirkungen werden schließlich in der Simulation einer Polymerschmelze verwendet, bei der jede Kette durch miteinander verbundene mesoskopische „Cluster-Teilchen“ beschrieben wird.

In weiteren Schritten der Vergrößerung kann man im Prinzip analog vorgehen. Die innere Konsistenz einer derartigen Multiskalen-Beschreibung eines Materials lässt sich durch inverse Abbildungen (z. B. Ersetzung eines „Cluster-Teilchens“ durch die ursprünglichen mikroskopischen Teilchen; die Rückabbildung ist natürlich nicht eindeutig!) testen. Eine durchgängige Abbildung der Modelle auf verschiedenen Skalen in beiden Richtungen („von mikro zu meso zu makro, und zurück“) ist das Ziel der Multiskalensimulation. – Soweit das Prinzip.

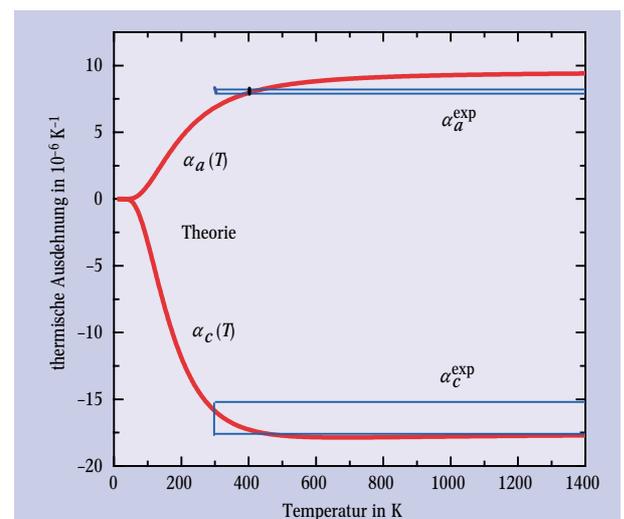
### Kochfelder und Spiegelteleskope

Wir beginnen zunächst mit einem Beispiel aus dem Bereich der „harten“ Materialien. Glaskeramik-Kochfelder bestehen aus einem polykristallinen Gefüge von Mikro-Kristalliten mit typischen Durchmessern im Mikrometer-Bereich, die zufällig orientiert sind. Damit eine Kochplatte „funktioniert“, muss die Glaskeramik über den ganzen für Kochen und Braten notwendigen Temperaturbereich, also über 200 °C hinaus, thermisch

stabil sein, und das insbesondere auch bei sehr schnellen Temperaturänderungen (thermischer Schock). Dies kann man dann erwarten, wenn der thermische Volumenausdehnungskoeffizient  $\alpha_V$  in sehr guter Näherung verschwindet. Analog müssen Glaskeramik-Substrate für Teleskopspiegel in der Astronomie vergleichbare Eigenschaften haben, damit sich die Abbildungseigenschaften des Spiegels bei Temperaturdrift nicht ändern. Zwar ist der relevante Temperaturbereich dort zu tieferen Temperaturen verschoben, und das Problem des thermischen Schocks ist hier sicher weniger relevant. Dafür sind die Anforderung an die verschwindende thermische Volumenausdehnung aber noch höher. So sind die Spiegel des Hubble-Teleskops aus einem Spezialglas der der Fa. Schott in Mainz gefertigt, die andererseits auch Glaskeramik-Kochfelder herstellt.

Wie kann man sich eine verschwindende thermische Volumenausdehnung erklären? Das am häufigsten für Kochfelder verwendete Material besteht aus  $\beta$ -Eukryptit, einem Lithium-haltigen Aluminiumsilikat mit der Bruttoformel  $\text{LiAlSiO}_4$ . Die hier relevante Hochtemperaturphase dieses Silikats hat eine hexagonale Einheitszelle und besteht aus einer Doppelhelix von  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern. In Richtung der hexagonalen  $c$ -Achse wechseln sich Schichten von  $\text{Si}^{4+}$ - bzw.  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen ab. Parallel zu dieser Richtung existieren eindimensionale Kanäle, die mit  $\text{Li}^+$ -Ionen besetzt sind (Abb. 1). Angesichts dieser anisotropen Einheitszelle, die insgesamt 21 Ionen enthält, kann man sich zunächst nur schwer vorstellen, warum ein polykristallines Gefüge aus diesem Material keine thermische Volumenausdehnung zeigt.

Die Erklärung lieferte eine atomistische Simulation [4]. Dazu wurden mittels Car-Parrinello-Dichtefunktional-Rechnungen ohne anpassbare Parameter zunächst die Gesamtenergie als Funktion der Atomkoordinaten und die elastischen Konstanten bestimmt, und durch Energieminimierung daraus die geometrische Gleichgewichtsstruktur der Einheitszelle, die sehr gut übereinstimmt mit Strukturdaten aus Neutronenbeugungsexperimenten [4]. Außerdem wurde das Schwingungsspektrum (Phononendispersion) numerisch berechnet [4, 5], und damit schließlich die linearen Ausdehnungs-



**Abb. 2:** Lineare thermische Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha_a$  und  $\alpha_c$  als Funktion der Temperatur, wie sie aus den Dichtefunktionalrechnungen erhalten wurden (rote Kurven) und die experimentellen Ergebnisse aus der Neutronenbeugung (blaue Rechtecke).

koeffizienten  $\alpha_a$  und  $\alpha_c$  entlang der kristallographischen  $a$ - bzw.  $c$ -Achse. Es erweist sich, dass die beiden Ausdehnungskoeffizienten über einen bemerkenswert großen Temperaturbereich von 300–1400 K praktisch konstant sind, aber entgegengesetztes Vorzeichen besitzen (Abb. 2):  $\alpha_a = +8,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (thermische Ausdehnung), und  $\alpha_c = -18,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (thermische Kontraktion). Der Volumenausdehnungskoeffizient  $\alpha_V$  ist die Summe der linearen Ausdehnungskoeffizienten für die drei kristallographischen Achsen,  $\alpha_V = 2\alpha_a + \alpha_c$ , und wegen  $\alpha_c \approx -2\alpha_a$  ergibt sich  $\alpha_V \approx 0$ . Obwohl also die Einheitszelle entlang der  $c$ -Achse doppelt so stark kontrahiert, wie sie entlang der beiden  $a$ -Achsen expandiert, bleibt ihr Volumen bei Temperaturänderung in sehr guter Näherung konstant. Dies gilt dann analog für einen  $\text{LiAlSiO}_4$ -Kristallit. Im Sinne der Multiskalen-Simulation wäre nun der nächste Schritt, mittels einer (semi-) makroskopischen Simulation des Gefüges nachzuweisen, dass bei geeignet gewählter Größenverteilung und zufälliger Ausrichtung aller Mikrokristallite in einer isotropen Keramik sich alle Ausdehnungen und Kontraktionen so kompensieren, dass sich die makroskopische Keramik bei Erwärmung praktisch in keine Richtung ausdehnt. Tatsächlich wurde dies aber durch die Praxis der Glaskeramikerherstellung bereits „experimentell“ verifiziert.

### Ein Polymer für viele Zwecke: Polykarbonat

Der Kunststoff Bisphenol-A-Polykarbonat (BPA-PC) mit der chemischen Monomerstruktur  $[-\text{CO}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-]$  (wobei die  $\text{C}_6\text{H}_4$ -Gruppen Phenylringe sind) wird wegen guter Materialeigenschaften im glasartig erstarrten Zustand (Schlagzähigkeit, Duktilität, Glasübergangs- und Schmelztemperatur und insbesondere optische Homogenität) vielseitig angewendet. Beispielsweise werden Motorradschutzhelme, Kameragehäuse, Compact Disks und Linsen aus diesem Material durch Spritzguss gefertigt. Bei der Compact Disk werden der Polymerschmelze während der Pressung die feinen Strukturen (Pits) der digitalisierten Signale aufgeprägt. Der Durchmesser dieser Pits beträgt, je nach Anwendung etwa  $0,2 - 0,5 \mu\text{m}$  und die Tiefe etwa  $1/10$  des Durchmessers. Diese Pits gehören damit zu den

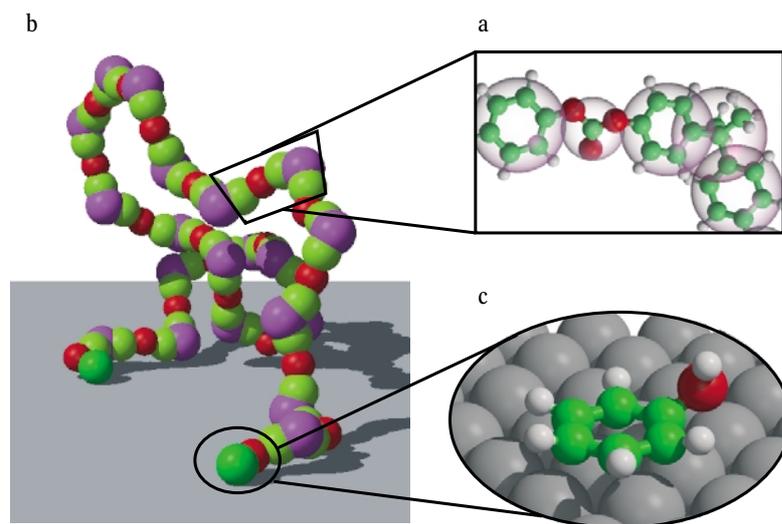
### Boltzmann-Inversion

Als Beispiel betrachten wir das mikroskopische Modell einer Polymerkette, aus dem durch Zusammenfassen einiger weniger, entlang der Kette benachbarter Atome neue fiktive Meso-Teilchen eines vergrößerten Modells konstruiert werden. Die Kraftfelder des mikroskopischen Modells (Bindungspotentiale, Biegepotentiale, Torsionspotentiale und Potentiale zwischen nicht miteinander gebundenen Atomen) sind vorgegeben; gesucht sind die effektiven Kraftfelder für das mesoskopische Modell. Aus der mikroskopischen Simulation gewinnt man z. B. die *radiale Verteilungsfunktion*  $g(r)$  der Abstände  $r$  zwischen den

*Massenschwerpunkten* entlang der Kette miteinander verbundener Meso-Teilchen. Die „Boltzmann-Inversion“ besteht nun darin, aus  $g(r)$  eine effektive Bindungsenergie  $E_b^{\text{eff}}(r)$  im Sinne eines *potential of mean force* zu berechnen nach der Vorschrift  $E_b^{\text{eff}}(r) = -k_B T \ln g(r)$ . Durch entsprechende Vorgehensweise für andere aus der mikroskopischen Simulation gewonnenen Histogramme lassen sich – unter der Annahme vernachlässigbarer Korrelationen zwischen den Freiheitsgraden des vergrößerten Modells *unabhängig* voneinander – alle benötigten effektiven Wechselwirkungen (Biegepotentiale, usw.) bestimmen.

kleinsten auf konventionelle Weise mechanisch gefertigten Strukturen. Die Güte, mit der sich diese feinen Strukturen dem Kunststoffmaterial aufprägen lassen, hängt entscheidend von den Adhäsionseigenschaften an der Grenzfläche Schmelze/Metallprägeform und von den damit einhergehenden typischen Konformationen der Polymerschmelze nahe einer Metalloberfläche ab. Damit ist es ein charakteristisches Beispiel für Probleme von Grenzflächen zwischen organischen und anorganischen Materialien.

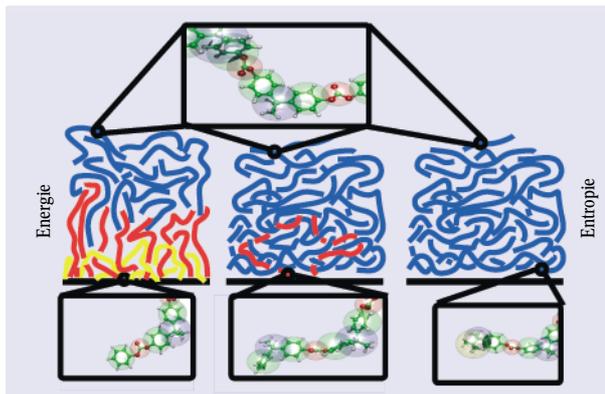
Um dieses Problem mittels Computersimulation zu studieren, wurde ein Drei-Skalen-Modell für BPA-PC entwickelt [5]. Dabei bestand der erste Schritt aus einer mikroskopischen Monte-Carlo-Simulation mit konfor-



**Abb. 3:** Das Multi-Skalen-Modell für BPA-PC auf Nickel:  
 ▶ a) Vergrößerte Darstellung eines BPA-PC-Segments: Die vergrößerten „Beads“ sind dargestellt als transparente Kugeln, die der tatsächlichen chemischen Struktur überlagert sind (Kohlenstoff: grün, Sauerstoff: rot, und Wasserstoff: weiß).  
 ▶ b) Vergrößertes Modell einer BPA-PC-Kette mit  $N = 20$  (aus einer Simulation einer Schmelze mit insgesamt 160 Ketten), deren beide Enden an einer flachen (Metall-)Oberfläche adsorbiert ist.  
 ▶ c) Eine Phenylgruppe, adsorbiert auf einem Brückenplatz einer Ni(111)-Oberfläche, als Ergebnis einer CPMD-Simulation.

mationsabhängigen, aus quantenchemischen Rechnungen bestimmten, Intra-Kettenpotential-Funktionen. Aus den dabei gewonnenen Ketten-Konformationen werden die effektiven Wechselwirkungen für ein vergrößertes Teilchen-Feder-Modell („bead-spring“) gewonnen, bei dem ein Monomer durch nur noch vier Teilchen repräsentiert wird: jeweils ein Teilchen repräsentiert die Karbonatgruppe, die beiden Phenylgruppen und die Isopropyliden-Gruppe  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  zwischen den beiden Phenylgruppen (Abb. 3). Man kann jetzt für geeignete Untergruppen des BPA-PC-Monomers über atomistische ab initio-Car-Parrinello-Molekulardynamik-Rechnungen (CPMD) die Wechselwirkungsenergien mit einer Metalloberfläche (hier Ni(111)) bestimmen [6–9]. Zwischen der Phenylgruppe und der Metalloberfläche findet man eine starke Anziehung, während sowohl die Karbonat- als auch die Isopropyliden-Gruppe von der Metalloberfläche abgestoßen werden. Die beiden letzteren sorgen dafür, dass Phenylgruppen im Inneren der Ketten aus sterischen Gründen (Geometrie, lokale Flexibilität der Polymere) nicht an der Metalloberfläche adsorbieren. Deshalb wird die Wechselwirkung von BPA-PC mit der Ni(111)-Oberfläche durch die Kettenenden, die je nach Syntheseverfahren verschieden sein können, bestimmt. Die unterschiedlich starke Adsorpti-

on oder Abstoßung bestimmter Kettenenden hat Folgen für die typischen Konformationen der Schmelze nahe der Oberfläche (Abb. 4). In einem Fall (p-alkylphenolisch-terminierte Ketten) findet keine spezifische Adsorption der Kettenenden statt und die lokale Packung (Entropie!) bestimmt die Morphologie an der Grenzfläche. Im anderen Extremfall (Phenylgruppen-terminierte Ketten) ist bei relativ kurzen Ketten, wie sie in realen Systemen vorkommen, ein beträchtlicher Anteil der Polymerketten mit beiden Kettenenden adsorbiert und beansprucht einen signifikanten Anteil des Raums nahe der Oberfläche. Ein weiterer Anteil der Ketten ist mit nur einem Kettenende adsorbiert; diese Ketten sind aus Packungsgründen gestreckt. Ketten, die mit



**Abb. 4:** Skizzen der typischen Kettenkonformationen in einer BPA-PC-Schmelze nahe einer Nickeloberfläche im Fall Phenyl-terminierter Ketten (links), p-Kumylphenyl-terminierter Ketten (Mitte) und p-alkylphenyl-terminierter Ketten (rechts). Gelb dargestellte Ketten sind mit beiden Enden adsorbiert, rot dargestellte Ketten nur mit einem Ende, und blau dargestellte Ketten sind überhaupt nicht adsorbiert. Außerdem sind die überlagerten mikroskopischen und vergrößerten Darstellungen entsprechender Kettensegmente dargestellt.

keinem Ende adsorbiert sind, findet man kaum in unmittelbarer Nachbarschaft der Metalloberfläche. Hier dominiert also eindeutig die (Adsorptions-)Energie das Bild. Je nach Chemie und damit Wechselwirkung der Kettenenden mit der Grenzfläche kann man verschiedenen Zwischenzustände für die Morphologie nahe der Grenzfläche finden. Solche Eigenschaften sind für Probleme der Kontamination oder des „Coatings“ von Grenzflächen mit Polymerfilmen von Relevanz.

Diese Simulationen wurden alle für relativ kurze Ketten durchgeführt, doch ist gerade dieser Fall für viele Anwendungen relevant, da reale Polymerschmelzen polydispers sind und sich durch einen beträchtlichen Anteil kurzer Ketten auszeichnen. Abgesehen von möglichen Implikationen für ein industrielles Material zeigt diese Studie vor allem, wie durch Kombination von Modellen von der quantenchemisch-atomistischen über die mikroskopische bis hin zur mesoskopischen Beschreibungsebene sich Informationen über physikalische Prozesse und Eigenschaften gewinnen lassen, die durch die Beschränkung auf ein rein mikroskopisches Modell wegen des dann extrem hohen Rechenzeitbedarfs nur schwer oder gar nicht zu erhalten wären.

### Ausblick

Wie die Beispiele gezeigt haben, lassen sich durch Kombination von Modellen auf verschiedenen Ebenen der Detailtreue in vielen Fällen Informationen über die strukturellen, thermischen, mechanischen und letztlich

funktionalen Eigenschaften von Materialien gewinnen, die bei Beschränkung auf nur eine einzige Ebene gar nicht zugänglich wären. In Einzelfällen kann man Zwischenschritte „überspringen“ oder, wie das Beispiel der Glaskeramik zeigt, direkte Rückschlüsse aus den mikroskopischen Rechnungen ziehen.

Man kann (noch) nicht erwarten, alle Eigenschaften für ein gezieltes „Design“ in der industriellen Anwendung vorherzusagen. In vielen Fällen aber lassen sich grundlegende physikalische Mechanismen erklären und vorhersagen, die wertvolle qualitative und oft auch quantitative Hinweise für die Anwendung geben. Die gleiche Aussage gilt für die Wechselwirkung zwischen analytischer Theorie, Computersimulationen und Experiment im Bereich der Grundlagenforschung an komplexen molekularen Systemen. Trotz aller Erfolge bei den ersten Schritten der Kombination von Modellen für verschiedene Zeit- und Längenskalen bleibt noch ein langer Weg zu gehen, bis die Vision von der „Multi-Skalen-Simulation“ und den damit verbundenen Erwartungen an ein gezieltes Materialdesign (hoffentlich) Wirklichkeit werden wird.

Fortschritte sind nicht nur durch schnellere Hardware, sondern in erster Linie durch die Entwicklung besserer Simulationsverfahren zu erwarten. Die notwendige systematische Methodenentwicklung betrifft sowohl die Vernetzung von Modellen verschiedener Skalen in beiden Richtungen (atomistisch  $\leftrightarrow$  mikroskopisch  $\leftrightarrow$  mesoskopisch  $\leftrightarrow$  (semi-)makroskopisch) als auch die Kombination verschiedener Simulationsmethoden innerhalb der einzelnen Skalen. Um grundlegende Wechselwirkungsenergien ab initio berechnen zu können, sind weitere Fortschritte bei quantenmechanisch-atomistischen Simulationen genügend großer Systeme nötig, die elektronische und Konformations-Freiheitsgrade koppeln. Mit den so gewonnenen Wechselwirkungsenergien müssen Methoden zur Parameteroptimierung und Validierung klassischer Kraftfelder weiter entwickelt werden. Und schließlich ist eine fortdauernde Erprobung und Weiterentwicklung von Simulationsmethoden insbesondere für den mesoskopischen und makroskopischen Bereich nötig. Dazu bedarf es der interdisziplinären Zusammenarbeit von Forschern aus Physik, Chemie, Werkstoffwissenschaften und – im Hinblick auf Anwendungen auf biologische Systeme, auf die wir hier nicht eingehen konnten – auch aus der Biologie. Aktivitäten in dieser Richtung finden in verschiedenen Forschergruppen weltweit statt, in Japan beispielsweise im Rahmen von NEDO-Projekten in Nagoya; dort steht die Entwicklung von Simulationssoftware im Vordergrund.

In Deutschland wird die Computersimulation von Materialeigenschaften – insbesondere im Hinblick auf Methodenentwicklung – z. B. im Kompetenzzentrum Werkstoffmodellierung durch das BMBF und teilweise durch die Innovationsstiftung Rheinland-Pfalz gefördert. Dem Zentrum, das vom Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz koordiniert wird, gehören Forschergruppen an der Universität Mainz (K. Binder), der International University Bremen (F. Müller-Plathe), dem Forschungszentrum Jülich (R. O. Jones), der ETH Zürich (M. Parrinello) und (bis 2002) der Universität Heidelberg (D. W. Heermann) an. Sie arbeiten an bestimmten Projekten mit Wissenschaftlern aus verschiedenen Unternehmen (zurzeit Bayer AG, BASF AG, Schott Glas und Rhodia SA) zusammen. Ihnen allen sei an dieser Stelle für die fruchtbare und offene Zusammenarbeit während der letzten Jahre gedankt.

## Literatur

- [1] *D. Frenkel* und *B. Smit*, Understanding Molecular Simulation, Academic Press, San Diego 2002
- [2] *K. Binder* (Hrsg.), Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science, Oxford University Press, New York (1995)
- [3] *K. Kremer* und *F. Müller-Plathe*, MRS Bulletin **26/3**, 205 (2001), sowie andere Beiträge in diesem Schwerpunkttheft über „Materials research by means of multiscale computer simulation“
- [4] *A. I. Lichtenstein* et al., Phys. Rev. B **58**, 6219 (1998); Phys. Rev. B **62**, 11487 (2000)
- [5] *R. Sprengard* et al., J. Non-Cryst. Solids **274**, 264 (2000)
- [6] *C. F. Abrams* und *K. Kremer*, Macromolecules **36**, 260 (2003)
- [7] *L. Delle Site* et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 156103 (2002)
- [8] *C. F. Abrams*, *L. Delle Site* und *K. Kremer*, Phys. Rev. E **67**, 021807 (2003)
- [9] *L. Delle Site*, *S. Leon* und *K. Kremer*, JACS (2004)
- [10] *D. A. Wolf-Gladrow*, Lattice-gas cellular automata and lattice Boltzmann models: An introduction (Lecture Notes in Mathematics Vol. 1725), Springer, Heidelberg (2000)
- [11] *S. Succi*, The lattice-Boltzmann-equation – For fluid dynamics and beyond, Clarendon Press, Oxford (2001)
- [12] *D. Groot* und *P. B. Warren*, J. Chem. Phys. **107**, 4423 (1997)
- [13] *P. B. Warren*, Curr. Opin. Colloid. Interf. Sci. **3**, 620 (1998)
- [14] *I. Vattulainen* et al., J. Chem. Phys. **116**, 3967 (2002)
- [15] *T. Soddemann* et al., Phys. Rev. E **68** 046702 (2003)

## Die Autoren

**Gerhard Besold** promovierte 1987 in Erlangen. Nach einer Gastprofessur an der Dänischen Technischen Universität (1994) arbeitete er dort (zuletzt als Research Associate Professor) am Institut für Chemie bzw. am Dänischen Polymerzentrum; Forschungsaufenthalte führten ihn außerdem nach Kanada. Seit 2000 ist er Koordinator des „Kompetenzzentrums für Werkstoffmodellierung“ am MPI für Polymerforschung (Mainz) und assoziiertes Mitglied des dänischen „Center for Biomembrane Physics“ (Odense). Sein besonderes Interesse gilt der Methodenentwicklung bei der Simulation weicher Materie (Polymere und Biomembranen).



**Kurt Kremer** interessiert sich schon seit seiner Diplom- und Doktorarbeit am Institut für Festkörperforschung (IFF) der damaligen Kernforschungsanlage Jülich für Polymere. Nach der Promotion (1983) folgte ein Aufenthalt bei Exxon Research and Engineering, New Jersey. Für Arbeiten zur Dynamik von Polymeren wurde er 1991 mit dem Walter Schottky Preis der DPG ausgezeichnet. Nach der Habilitation an der Universität Mainz im Jahre 1988 ging er als „Senior Scientist“ ans IFF. Kremer hatte mehrfach Gastprofessuren in den USA inne. Seit 1995 ist er Direktor am MPI für Polymerforschung und leitet dort den Arbeitsbereich „Theorie der Polymere“.