

Theoretische Chemie 2017

Quantenchemische Untersuchungen an Funktionsmaterialien leisten Beiträge zu deren konzeptionellem Verständnis und geben Impulse für neue Experimente. Multiskalensimulationen helfen dabei, organische Solarzellen zu optimieren. Bei Moleküldynamik-Simulationen besteht heute die Herausforderung vor allem in der statistischen Analyse des resultierenden hochdimensionalen Datensatzes.

Quantenchemie für Funktionsmaterialien

◆ Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften herzustellen ist eine Aufgabe, für die Chemie, Physik und Materialwissenschaften idealerweise zusammenwirken. Dieses Materialdesign ist notwendig, um etwa gesellschaftliche Herausforderungen wie die Energiewende zu bewältigen. Detailliertes Verständnis wird weiterhin überwiegend in Studien an Modellsystemen erlangt, komplexere Systemerücken aber in den Fokus.

Fortschritte bei den Methoden und Konzepten quantenchemischer Berechnungen ermöglichen es, hochgenaue Experimente zu interpretieren und Vorhersagen zu machen. Dieser Trendbericht fokussiert auf Berechnungen der atomaren und elektronischen Struktur, die auch Startpunkt für weiterführende Untersuchungen sein können, etwa der Schwingungs- und Elektronendynamik.

Methoden

◆ Untersuchungen der elektronischen Struktur von Oberflächen und Festkörpern basieren überwiegend auf Dichtefunktionaltheorie (DFT). Die Verwendung von Superzellen und periodischen Randbedingungen hat sich gegenüber der Modellierung durch finite Cluster weitgehend durchgesetzt. Systeme mit über 1000 Atomen in

der Einheitszelle lassen sich so routinemäßig berechnen. Überwiegend kommen Ebene-Wellen-Basissätze zum Einsatz, wobei auch effiziente Implementierungen mit lokalen (atomzentrierten) Basissätzen verfügbar sind.¹⁾

DFT-Berechnungen liefern für viele Systeme zuverlässige atomare und elektronische Strukturen. Herausforderungen sind etwa sehr genaue Energieberechnungen, da sich die Dichtefunktionalnäherungen nur bedingt systematisch verbessern lassen. Die Gitterenergien in einfachen Festkörpern dagegen lassen sich bereits mit Abweichungen von $\text{sub-kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zum experimentellen Wert bestimmen. Dazu dienen rechenintensive Methoden wie Coupled-Cluster, Konfigurations-Wechselwirkung oder Quanten-Monte-Carlo; thermodynamische Korrekturen über harmonische Näherungen hinaus sind notwendig.²⁾

Berechnungen an komplexen Systemen sind meist nur mit DFT-Ansätzen möglich. Eine geschickte Wahl des Austausch-Korrelations-Funktional verbessert dann die Ergebnisse. Weiterhin werden Funktionale basierend auf der verallgemeinerten Gradientennäherung (GGA) in den meisten Studien eingesetzt. Schwächen der GGA-Funktionale sind die drastische Unterschätzung von Bandlücken

und die inkorrekte Beschreibung von Dispersions-Wechselwirkung. Der Einsatz von meta-GGA-Funktionalen oder hochparametrisierten GGA-Funktionalen erlaubt nun, Bandlücken in Halbleitermaterialien mit hoher Genauigkeit zu bestimmen.³⁾ Hybridfunktionale können Energien und Bandlücken ebenfalls genauer beschreiben – durch den nichtlokalen Hartree-Fock(HF)-Austauschterm steigt jedoch der Berechnungsaufwand. Reichweitenseparierte Dichtefunktionale mit angepasstem Parameter für das Mischen von DFT- und HF-Anteilen können dabei ein Kompromiss sein, und sie wurden zum Beispiel verwendet, um Ionisationsenergien und Elektronenaffinitäten organischer Molekülkristalle zu berechnen.⁴⁾

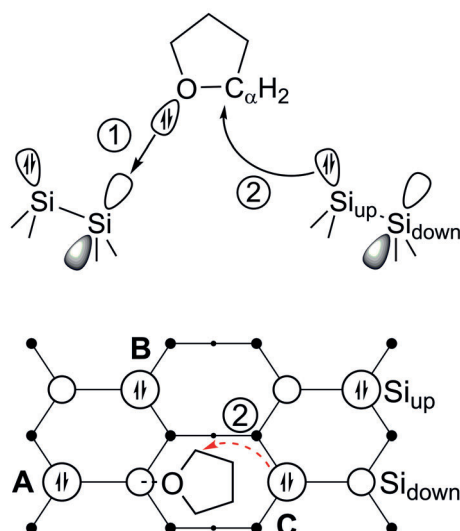
DFT-Berechnungen unter Beschränkungen durchzuführen, kann ebenfalls genauere Ergebnisse liefern. Hierbei werden Ladung oder Spin in einem Raumbereich auf einen bestimmten Wert festgelegt. Die Beschränkung von Orbitalen auf atomare Zentren kann bessere Verbindung zu chemischen Bindungskonzepten schaffen.⁵⁾ In eine ganz andere Richtung weist die Entwicklung eines neuen Korrelations-Kernels für die zeitabhängige DFT in Methoden, die auf dem Fluktuations-Dissipations-Theorem in adiabatischer Verbindung

beruhen. Diese versprechen, breit anwendbar und effizient zu sein und selbst Systeme mit Multideterminanten-Charakter für die DFT-Beschreibung zugänglich zu machen.⁶⁾ Diskussionen verursacht hat die kürzlich aufgestellte Forderung, dass die Entwicklung neuer Dichtefunktionale die Berechnung besserer Elektronendichten – statt der üblichen Energiekriterien – stärker in den Vordergrund rücken solle.⁷⁾

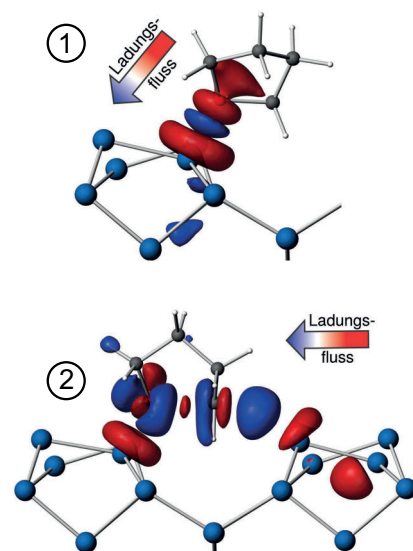
Die korrekte Beschreibung von Dispersions-Wechselwirkungen hat sich bei Berechnungen an Funktionsmaterialien als unverzichtbar herausgestellt. Am weitesten verbreitet sind aufgrund ihrer Effizienz semiempirische Ansätze auf Basis koordinationszahlhängiger Dispersionskoeffizienten. Daneben sind Methoden verfügbar, die Mehrkörpereffekte berücksichtigen und auch Dichtefunktionale, die über einen nichtlokalen Korrelationsterm Dispersions-Wechselwirkungen direkt erfassen.⁸⁾ Referenzdaten zur Beurteilung der Genauigkeit dieser Methoden wurden nun über Berechnungen mit modernen Coupled-Cluster-Ansätzen an eingebetteten Clustern erhalten.⁹⁾ Auch die (Weiter-)Entwicklung wellenfunktionsbasierter Methoden im Supercell-Ansatz ist hierfür vielversprechend. In der Molekülchemie gängige Korrelationsmethoden wie MP2 oder Coupled-Cluster wurden über eine geschickte Verbindung von lokalen und Ebene-Wellen-Basissätzen in ihrer Effizienz deutlich gesteigert.¹⁰⁾

Alte und neue Funktionsmaterialien

◆ Die Optimierung bestehender wie auch die Synthese und Charakterisierung neuer Funktionsmaterialien erhalten zunehmend Antrieb durch theoretische Untersuchungen. Silicium ist als Halbleitermaterial etabliert; bei der Anwendung als Reinmaterial sind jedoch Grenzen in Sicht, was die Transistorminiaturisierung oder



Die Reaktivität von Adsorbaten an der Si(001)-Oberfläche lässt sich häufig mit molekülchemischen Konzepten verstehen. Analog zur Etherspaltung in Lösung bildet Tetrahydrofuran eine dative Bindung an ein Lewis-saures Oberflächenatom (Si_{down}) aus (1) und die O- C_{α} -Bindung wird anschließend regioselektiv durch einen S_N2 -artigen Angriff des Lewis-basischen Oberflächenatoms C in Nachbarschaft (Si_{up}) gebrochen (2). Die aus der Bindungsanalyse mit pEDA erhaltenen Deformationsdichten zeigen die Ladungsverschiebung von rote in blaue Raumbereiche und damit den Charakter der Bindung an.²³⁾



die Effizienzsteigerung von Solarzellen angeht. Auswege verspricht die Funktionalisierung mit organischen oder anorganischen Materialien. Die komplexen Prozesse bei der kontrollierten Synthese dieser Hybridmaterialien bieten Chancen für die Quantenchemie. Die theoretische Beschreibung der Adsorptionskinetik etwa, die häufig über die Qualität der entstehenden Schichten bestimmt, erfordert mit Korrelationsmethoden vorberechnete interatomare Potenziale. Für größere Moleküle eignen sich maschinelles Lernen oder Näherungsverfahren, die statistische und molekulare Betrachtungsweise kombinieren.¹¹⁾ Die Modellierung komplexen Wachstums in experimentellen Verfahren wie Atomlagenabscheidung oder metallorganischer Gasphasenepitaxie bietet ebenfalls noch viel Raum für theoretische Untersuchungen. In Kombination mit experimentellen In-situ- oder Ex-situ-Analysen gibt die Theorie hier wertvolle Anstöße, um Elementarreaktionen aufzuklären.¹²⁾

Neue Materialien lassen sich auch über Hochdurchsatzberechnungen einer großen Zahl von Verbindungen vorhersagen. Ein Beispiel ist die Suche nach Alternativen zu $CH_3NH_3PbI_3$ für die Anwendung in Solarzellen. Durch Sichten großer Mengen möglicher Strukturen wurden Kandidaten für die nähere Untersuchung identifiziert. Eine offen zugängliche Ablage der Daten ermöglicht weitere Verwendung. Die Suche kann auch durch die Analyse struktureller Parameter wie Ionenradien geleitet sein, unterstützt durch DFT-Berechnungen.¹³⁾ Neben Hochdurchsatzverfahren sind detaillierte Analysen einzelner vielversprechender Verbindungen eine wichtige Anwendung der Quantenchemie. Bei den intensiv untersuchten 2-D-Materialien wurde so auf Basis einer detaillierten Analyse der elektronischen Struktur das erste halbleitende Material der Form M_2X (M = Metall, X = Nichtmetall) vorgeschlagen.¹⁴⁾

Das gestiegene Interesse an der Elektrochemie hat auch hier zu einer Ausweitung der Theorie-Aktivitäten geführt. Die komplexen Interaktionen im System Elektrolyt-Elektrode bedingen einen Multiskalenansatz,

etwa über flexible Quantenmechanik/Molekülmechanik(QM/MM)-Methoden oder klassische Moleküldynamiksimulationen mit Parametern aus DFT-Rechnungen.¹⁵⁾

Konzepte

◆ Verständnis, Interpretation und – darauf basierend – Vorhersage neuer Phänomene starten mit dem Ableiten tragfähiger, physikalisch und chemisch fundierter Modelle sowie Abstraktion der berechneten Zahlen. Methoden der Elektronenstrukturanalyse überführen die Komplexität und die Zahlenkolonnen quantenchemischer Rechnungen in einfacher erfassbare Ergebnisse. Das Konzept der chemischen Bindung ist dabei eines der Hauptwerkzeuge des Chemikers. Bereits das sich aus der Molekülorbital(MO)-Theorie ergebende delokalisierte Bild der elektronischen Struktur in Molekülen ist eine Herausforderung für die Ableitung intuitiver Konzepte. Für ausgedehnte Systeme ist darüber hinaus eine Beschreibung von Bloch-Funktionen notwendig. Die resultierenden Bandstrukturen lassen sich im Prinzip mit der MO-Theorie erklären.¹⁶⁾ Intuitiver erfassbar sind Partitionierungsmethoden etwa in Form der Crystal Orbital Hamilton Population (COHP), die bindende, nichtbindende und antibindende Wechselwirkungen zwischen Atompaaaren darstellt. Die Einführung einer Energiedichtefunktion (density-of-energy function, DOE) erlaubt

nun eine Aussage über einzelne Energiebeiträge zur Phasenstabilität in Festkörpern, wie kürzlich am Beispiel von $\text{Ge}_4\text{Se}_3\text{Te}$ gezeigt.¹⁷⁾ Die Partitionierung von Bindungsenergien in wohldefinierte Beiträge kann auch über Energiedekompositionsanalyse(EDA)-Methoden erfolgen, welche die Wechselwirkung zwischen zwei Fragmenten analysieren. Die erhaltenen Werte erlauben, die Bindung mit Konzepten wie Pauli-Abstoßung, elektrostatischer Wechselwirkung und kovalenten Bindungsanteilen zu interpretieren.

Die in der Molekülchemie bereits in den 1970er Jahren eingeführte EDA ist nun auch für Funktionsmaterialien durch Erweiterung auf periodische Randbedingungen verfügbar (pEDA).¹⁸⁾ Die Methode eignet sich besonders, um kovalent gebundene Adsorbate an Halbleiteroberflächen zu analysieren. Sie zeigt eine neue Perspektive auf, um zu unterscheiden, ob die Adsorption als Physisorption oder als Chemisorption verstanden werden kann.¹⁹⁾ Eine weitere Variante der EDA-Methoden, die ALMO-EDA (absolutely localized molecular orbital), wurde genutzt, um das Wasserstoffbrückennetzwerk in Wasser zu analysieren.²⁰⁾

Chemische Synthese an Oberflächen ist ein aktuelles Forschungsgebiet, das ebenfalls von konzeptionellen Arbeiten profitiert. Bei der Ullmann-Kupplung spielen aus der Übergangsmetallchemie bekannte metallorganische Intermediate eine Schlüsselrolle. Ein Beispiel für die Übertragung eines Konzepts aus der Koordinationschemie ist die experimentelle Beobachtung und theoretische Analyse, dass auch Metalloberflächen einen trans-Effekt aufweisen können. Das ungewöhnliche Adsorptionsverhalten intensiv untersuchter Porphyrin-Liganden auf Metalloberflächen wurde durch theoretische Analysen über eine unerwartete invertierte Struktur erklärt und ließ sich anschließend experimentell belegen.²¹⁾

Für das Verständnis der Adsorption und Reaktivität organischer Moleküle an Halbleiteroberflächen wurden ebenfalls erfolgreich Konzepte aus der Molekülchemie übertragen. So sind Cycloadditionen, nukleophile und elektrophile Reaktionen oder das Auftreten dativer Bindungen vielfach beschrieben.²²⁾ Eine Sequenz aus Donor-Akzeptor-Bindung für die Adsorption und einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion, in der ein benachbartes Oberflächenatom regioselektiv den Ring eines Tetrahydrofuran-Adsorbats öffnet, zeigt exemplarisch die Parallelen zwischen Molekülchemie und Oberflächenreaktivität (Abbildung S. 317).²³⁾

Temperatur, Druck und Lösungsmittelleffekte in quantenchemischen Berechnungen an Funktionsmaterialien zu berücksichtigen, bietet noch Raum für Entwicklung. Thermochemische Festkörpereigenschaften sind über Phononen-Dispersions-Rechnungen sehr genau zugänglich. Für den Entropieverlust bei Adsorption an Oberflächen werden häufig Methoden der statistischen Thermodynamik angewendet. Genauere Potential-of-Mean-Force(PMF)-Ansätze sind nur nach aufwändiger Parametrisierung eines Kraftfeldes zugänglich. Anharmonische Effekte können für die genaue Bestimmung von Ratenkonstanten für die Adsorption von Molekülen an Oberflächen ebenfalls wichtig sein.^{19,24)}

Zusammenfassung und Ausblick

◆ Im letzten Jahrzehnt sind hochgenaue DFT-Rechnungen experimentell realisierter Systeme zugänglich geworden. Wellenfunktionsbasierte Methoden liefern verstärkt zuverlässige Vergleichsdaten. Die Übertragung von Konzepten aus der Molekülchemie ergänzt in Kombination mit Elektronenstrukturanalyse übliche Bandstrukturuntersuchungen. Perspektiven sind etwa der zielgerichtete Einsatz maschinellen Lernens für das Materialdesign oder die Modellierung realistischer experimenteller Bedingungen und komplexer Systeme.

Ralf Tonner, Jahrgang 1978, studierte Chemie an den Universitäten Marburg und Auckland und promovierte 2007 mit der ersten Studie zu Carbonen bei Gernot Frenking. Nach einem Postdoc-Aufenthalt bei Peter Schwerdtfeger führt er seit 2010 die Forschungsgruppe „Computational chemistry for functional materials“ in Marburg. Im Jahr 2015 war er Gastwissenschaftler an der Stanford University bei Stacey Bent. 2016 habilitierte er und erhielt den Hans-G.-A.-Hellmann-Preis. tonner@chemie.uni-marburg.de



Literatur

- 1) a) V. Blum, R. Gehrke, F. Hanke, P. Havu, V. Havu, X. G. Ren, K. Reuter, M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.* 2009, 180, 2175; b) R. Łazarski, A. M. Burow, M. Sierka, *J. Chem. Theory Comput.* 2015, 11, 3029.
- 2) a) G. H. Booth, A. Grüneis, G. Kresse, A. Alavi, *Nature* 2013, 493, 365; b) J. Yang, W. F. Hu, D. Usyat, D. Matthews, M. Schütz, G. K. L. Chan, *Science* 2014, 345, 640; c) P. Schwerdtfeger, R. Tonner, G. E. Moyano, E. Pahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 12200.
- 3) F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 2009, 102, 226401; P. Verma, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 380.
- 4) H. T. Sun, S. Ryno, C. Zhong, M. K. Ravva, Z. R. Sun, T. Körzdörfer, J. L. Bredas, *J. Chem. Theory Comput.* 2016, 12, 2906.
- 5) a) P. H. Dederichs, S. Blügel, R. Zeller, H. Akai, *Phys. Rev. Lett.* 1984, 53, 2512; b) C. P. Plaisance, R. A. van Santen, K. Reuter, *J. Chem. Theory Comput.* 2017, 13, 3561.
- 6) J. Erhard, P. Bleiziffer, A. Görling, *Phys. Rev. Lett.* 2016, 117, 6.
- 7) a) M. G. Medvedev, I. S. Bushmarinov, J. Sun, J. P. Perdew, K. A. Lyssenko, *Science* 2017, 355, 49; b) M. Korth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 5396.
- 8) a) M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 2004, 92, 246401; b) A. Tkatchenko, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 2009, 102, 073005; c) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 154104.
- 9) A. Kubas, D. Berger, H. Oberhofer, D. Maganas, K. Reuter, F. Neese, *J. Phys. Chem. Lett.* 2016, 7, 4207.
- 10) a) M. Del Ben, J. Hutter, J. VandeVondele, *J. Chem. Theory Comput.* 2013, 9, 2654; b) G. H. Booth, T. Tsatsoulis, G. K. Chan, A. Grüneis, *J. Chem. Phys.* 2016, 145, 084111.
- 11) a) J. Behler, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 12828; b) L. Pecher, S. Schmidt, R. Tonner, *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 26840.
- 12) a) A. Stegmüller, K. Werner, M. Reutzel, A. Beyer, P. Rosenow, U. Höfer, W. Stolz, K. Volz, M. Dürr, R. Tonner, *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 14920; b) S. D. Elliott, G. Dey, Y. Maimaiti, *J. Chem. Phys.* 2017, 146, 11.
- 13) a) M. Becker, T. Klüner, M. Wark, *Dalton Trans.* 2017, 46, 3500; b) A. A. Emery, C. Wolverton, *Scientific Data* 2017, 4, 170153.
- 14) Y. D. Ma, A. Kuc, T. Heine, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 11694.
- 15) a) S. Dohm, E. Spohr, M. Korth, *J. Comput. Chem.* 2017, 38, 51; b) A. V. Sergeev, A. V. Chertovich, D. M. Itkis, A. Sen, A. Groß, A. R. Khokhlov, *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 14463.
- 16) R. Hoffmann, *Solids and surfaces – a chemist’s view of bonding in extended structures*, VCH, New York, Weinheim, 1988.
- 17) M. Küpers, P. M. Konze, S. Maintz, S. Steinberg, A. M. Mio, O. Cojocaru-Mirédin, M. Zhu, M. Müller, M. Luysberg, J. Mayer, M. Wuttig, R. Dronskowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 10204.
- 18) a) K. Kitaura, K. Morokuma, *Int. J. Quantum Chem.* 1976, 10, 325; T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* 1977, 46, 1; b) M. Raupach, R. Tonner, *J. Chem. Phys.* 2015, 142, 194105.
- 19) J. Pecher, R. Tonner, *ChemPhysChem* 2017, 18, 34.
- 20) a) T. D. Kühne, R. Z. Khaliullin, *Nat. Commun.* 2013, 4, 1450; b) J. Thirman, M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem. A* 2017, 121, 717.
- 21) a) W. Hieringer, K. Flechtner, A. Kretschmann, K. Seufert, W. Auwärter, J. V. Barth, A. Görling, H. P. Steinrück, J. M. Gottfried, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 6206; b) M. Lepper, J. Kobl, T. Schmitt, M. Gurrath, A. de Siervo, M. A. Schneider, H. P. Steinrück, B. Meyer, H. Marbach, W. Hieringer, *Chem. Commun.* 2017, 53, 8207; c) D. Barton, H. Y. Gao, P. A. Held, A. Studer, H. Fuchs, N. L. Doltsinis, J. Neugebauer, *Chem. Eur. J.* 2017, 23, 6190.
- 22) a) R. J. Hamers, S. K. Coulter, M. D. Ellison, J. S. Hovis, D. F. Padowitz, M. P. Schwartz, C. M. Greenlief, J. N. Russell, *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, 617; b) A. V. Tepyakov, S. F. Bent, *J. Vac. Sci. Technol. A* 2013, 31, 050810.
- 23) L. Pecher, S. Laref, M. Raupach, R. Tonner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, 56, 15150.
- 24) a) R. P. Stoffel, C. Wessel, M. W. Lumey, R. Dronskowski, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 5242; b) J. Gaberle, D. Z. Gao, M. B. Watkins, A. L. Shluger, *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 3913; c) G. Piccini, M. Alessio, J. Sauer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 5235.

Nachrichten aus der Chemie

Blättern online

Die Nachrichten online: Anleitung auf der letzten Seite im Heft

www.nachrichtenausderchemie.de

Montage: NCh, Foto: Konstantin Yuganov-Fotolia